技術報告

ZnS(Ag) 粉末シンチレータを用いた環境試料中の ^{226}Ra の分析[†]

虻川成司, 野口正安*

(財)日本分析センター 281 千葉市山王町 295-3

*日本原子力研究所ラジオアイソトープ・原子炉研修所

113 東京都文京区本駒込 2-28-49

1985年 6月13日 受理

Key Words: radium-226, environmental radioactivity, zinc sulfide powder, radiochemical analysis

1. はじめに

ラジウムはカルシウムと化学的性質が似ており、体内に取り込まれた場合、骨への沈着による体内被ばくが問題となる。天然には、 ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra の4種類のラジウム同位体が存在するが、これら同位体のなかで体内被ばくとして問題となるのは、最も半減期の長い ^{226}Ra である。

^{226}Ra の分析法には、 ^{226}Ra およびその娘核種(^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po) から放出される α 線を測定する方法と、娘核種 (^{214}Bi , ^{214}Pb) より放出される γ 線を測定する方法がある。 α 線を測定する方法は、濃縮、精製を目的とした化学操作^{1)~4)}を必要とするが、定量下限値が γ 線測定よりはるかに低いという長所をもつ。 α 線の測定方法は、大別して、固体試料の ^{226}Ra およびその娘核種を測定する方法¹⁾と試料から分離した ^{222}Rn およびその娘核種を測定する方法^{3), 4)}がある。前者では、自己吸収による効率の低下および測定値のばらつきを防ぐため、薄く均一な測定試料を調製する必要がある。使用する担体量を少なくしなければならず、重量法による化学回収率の決定が難しいため、 ^{133}Ba トレーサを用いて回収率を求める方法がよく用いられる。後者では、測定試料が気体であり、分離精製は容易であるが、検出器への封入など取り扱いが煩雑となる。

著者らは、これらの問題に対処するために、ZnS(Ag) 粉末シンチレータと ^{226}Ra を共沈した硫酸バリウムを混合し、光電子増倍管で測定する方法^{5), 6)}に着目した。この方法は、ガスフロー比例計数管や通常の ZnS(Ag) シンチレーションカウンタを用いる方法と異なり、ZnS シンチレータを含む試料中の発光を測定するので、測定試料の作製や取り扱いが容易である。測定試料の作り方、重量法による回収率の決定、担体として使用するバリウム試薬の精製等の点において改良を加えた。以下に、測定条件の検討および本法を環境試料に適用した結果について報告する。

2. 実験

2.1 測定装置と測定試料

測定試料は、 ^{226}Ra を共沈した硫酸バリウム沈殿と ZnS シンチレータを水中で均一に混合し作製した。 α 線による試料内でのシンチレーション光は、口径 51 mm の光電子増倍管で検出され、スケーラにより計数される。Fig. 1 に本法で使用した測定装置と測定試料の形態を示す。

測定試料の作製法は、次のとおりである。内径 18 mm のフィルタホルダにはさんだメンブランフィルタ

Fig. 1 Illustrations of the measurement instruments and sample.

[†] The Determination of ^{226}Ra in Environmental Samples with Zinc Sulfide Powder. Jyouji ABUKAWA and Masayasu NOGUCHI*: Japan Chemical Analysis Center, 295-3, Sanno-cho, Chiba-shi, 281, *Radioisotope and Nuclear Engineering School, Japan Atomic Energy Research Institute, 28-49, Honkomagome 2-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113.

(TM-2, $0.45\ \mu\text{m}$) 上に, 水中で攪拌した $5\ \text{mg}$ の ZnS シンチレータをろ過した。この上に, 硫酸バリウム沈殿と ZnS シンチレータを水中で均一に混合したものをろ過し, 続いて水で10倍に薄めたエチルアルコール中に混合攪拌した $5\ \text{mg}$ の ZnS シンチレータをろ過した。すなわち, ZnS シンチレータを均一に含む硫酸バリウム沈殿を上下の ZnS シンチレータ薄層でサンドウィッチ状にした。沈殿をフィルタごとはずし, 直径 $20\ \text{mm}$ のプラスチック台上にのり付けして固定した。沈殿を乾燥後, $0.9\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 厚のマイラーフィルムをかぶせ, 内径 $20\ \text{mm}$ のテフロン製リングで固定した。

^{224}Ra の減衰および ^{226}Ra の娘核種の成長を待つため 20 日以上放置後, 測定した。放置日数が長いと, ^{228}Ra の娘核種である ^{228}Th が成長することから, 40 日以上放置することは望ましくない。 ^{228}Ra からの ^{228}Th の成長係数は, 20 日間放置で約 0.02 である。

2・2 ZnS シンチレータと硫酸バリウムの混合比率と計数効率の関係

一定量の ^{226}Ra をバリウムとともに硫酸塩として共沈した。この沈殿に ZnS シンチレータを沈殿重量の 0.5, 1, 1.5, 2, 3 倍量を均一に混合し, 測定試料とした。

計数効率は, ZnS シンチレータが硫酸バリウム沈殿の 0.5 倍量で約 70%, 1 倍以上にすると約 80% で一定になった。ZnS シンチレータを必要以上に使用することは, バックグラウンド値を高める原因となるので, 混合する ZnS シンチレータ量は, 硫酸バリウム量とほぼ同量にした。

2・3 測定試料の重量と計数効率の関係

測定試料の重量と計数効率の関係を調べ, Fig. 2 に示した。

$25\text{--}140\ \text{mg}$ の硫酸バリウム (バリウムとして $15\text{--}80\ \text{mg}$) の範囲で計数効率は, 硫酸バリウム量に影響をうけない。本法では, 重量法による回収率決定の精度および後述するバリウム試薬中の ^{226}Ra を考慮して, バリウム担体量を $40\ \text{mg}$ とした。なお, 同じ担体量 $40\ \text{mg}$ の試料をガスフロー比例計数管で測定すると, α 線計数効率は約 10% であった。

2・4 バリウム試薬の精製

低レベルの ^{226}Ra を分析する場合, 担体として使用するバリウム試薬中の ^{226}Ra は無視できない。本法は

Fig. 2 Alpha ray counting efficiency as a function of weight of zinc sulfide-barium sulfate mixture.

^{226}Ra 含有量の比較的小さい水酸化バリウム試薬を精製し, 実験に使用した。

精製は, 陽イオン交換樹脂 (Dowex 50W-X8, 100-200メッシュ, Na^+ 型)で行った。樹脂はビーカーにとり, 水, 塩酸 (1+1), 水の順に十分洗浄し調製した。イオン交換カラムは調製した樹脂を直径 $2.5\ \text{cm}$, 高さ $15\ \text{cm}$ になるようにクロマト管につめ作製し, 2M 塩化ナトリウム溶液を $1\ \text{l}$ 流した後, 水洗することなく, バリウム試薬の精製に用いた。全操作は, 毎分 $5\ \text{ml}$ の流速で行った。水酸化バリウム試薬 $7\ \text{g}$ を, 塩酸 (1+250) $50\ \text{ml}$ に溶解し, 樹脂カラムに通した。水 $100\ \text{ml}$ でカラムを洗浄後, 分離液の塩酸 (1+5) $300\ \text{ml}$ を流し, 流出液はすてた。さらに塩酸 (1+5) $200\ \text{ml}$ を流し, 流出液を回収した。回収した分離液は, 一部をとり硫酸を加えて硫酸バリウムを沈殿させ, 重量分析法でバリウム濃度を求め, バリウム担体溶液として使用した。精製後の塩化バリウム溶液に含まれる ^{226}Ra 量は, 精製前の約 1/10 倍の $0.01\ \text{Bq}/\text{バリウム}\ 1\ \text{g}$ となった。

2・5 ^{226}Ra を共沈した硫酸バリウム沈殿からのラドンの逸脱

硫酸バリウム沈殿と共沈した ^{226}Ra とその娘核種より放出される α 線を測定する場合, 沈殿からの ^{222}Rn の逸脱が問題となる。これは無視できるとの報告¹⁾もあるが, ZnS チェンバを用いて, 逸脱の有無について調べた。

^{226}Ra を共沈した硫酸バリウム沈殿を乾燥し, ガラスアンプル中に封じ込めた。1 か月以上放置後, アンプル内の空気を ZnS チェンバ内に導き, ^{222}Rn を測定した。その結果, 沈殿からの ^{222}Rn の逸脱は, 約 3% であった。なお, 本法における定量法では, 標準試料

との同一条件における比較測定で行うので、また試料はマイラーで被覆されているので、この程度のラドンの逸脱はあまり影響を与えない。

3. 環境試料への応用

土壌、茶、大気浮遊塵、たばこの葉、たばこの煙について分析を行った。たばこの煙は、吸う煙と、吸わずに紫煙として漂っている煙に分けられるが、ここでは体内被ばくを考え、吸う煙を捕集し分析した。

3.1 土壌の分析手順

粉碎した土壌約1gを秤量し、テフロン製ビーカーに取り、バリウム担体40mgを添加した。硝酸とフッ化水素酸を5mlずつ加え蒸発乾固を2回繰り返した。乾固物に硝酸5mlを加え加熱溶解後、過酸化水素水2mlを3-4回にわけて加えた。さらに過塩素酸2mlを加え蒸発乾固し有機物を分解後、硝酸(1+2)30mlを加え加熱溶解した。

この溶液に硫酸(1+3)5mlを加え、 ^{226}Ra を硫酸バリウムと共沈した。遠心分離後、沈殿をアンモニア(1+1)5mlと0.5M EDTA-4Na溶液10mlで加温溶解した。遠心分離により上澄み液と残渣にわけ、残渣はEDTA溶液による溶解操作を2回繰り返した。上澄み液を合わせて、1M硫酸アンモニウム溶液を1ml加え、酢酸でpH4.5とし沈殿を生成した。遠心分離後、沈殿をふたたび溶解し、酢酸を加えpH4.5で再沈殿させ、鉛・カルシウム等と分離した。沈殿を硝酸と水で順次洗浄しポロニウムを除去した。

この沈殿をメンブランフィルタ(TM-2, 0.45 μm)上にろ別した。沈殿を乾燥後、秤量しフィルタのみの重量を差し引いて、バリウム担体の回収量を求めた。沈殿には水と、沈殿と同量のZnSシンチレータを加えて混合し、2.1に示した手順で測定試料を作製した。20日間以上放置後、 α 線を測定した。

3.2 茶、たばこの葉の分析手順

茶は、市販の煎茶を分析試料とした。たばこ(ハイライト)は、フィルタ部分を除いて分析試料とした。試料は、電気炉(450°C, 48時間)で灰化した。灰化後、0.5-1gを秤量してコニカルビーカーに取り、バリウム担体40mgを加えた。硝酸10mlを加え加熱溶解後、過酸化水素水5mlを4-5回にわけて加えた。硝酸5mlと過塩素酸3mlを加え、蒸発乾固した。乾固物に硝酸(1+3)30mlを加え、加熱溶解後3.1に従って測定試料を調製した。

3.3 大気浮遊塵の分析手順

大気浮遊塵は、エアフィルタに捕集されたものを試料とした。エアフィルタは地上高約1mに設置し、空気約40000 m^3 を吸引させた。

ビーカーにエアフィルタ10gを入れ、バリウム担体40mgを加えた。硝酸30ml、過酸化水素水10ml、水30mlを加え、加熱分解した。分解液とエアフィルタをろ別し、エアフィルタは温水50mlで数回洗浄した。ろ液と洗浄液を合わせ、5mlまで加熱濃縮後、過塩素酸3mlを加え、蒸発乾固した。硝酸(1+3)30mlを加え加熱溶解後3.1に従って測定試料を調製した。

3.4 たばこの煙の分析手順

煙捕集用の器具は、内径1.5cm、管長10cmのガラス管内に、捕集剤としてろ紙パルプ1.5gを7cmの長さにつめたもの2本を用意した。この捕集器具2本を直列につなぎ、最後尾に吸引ポンプを付けた。たばこおよび各器具の接続には内径5mmのガラス管とテフロンゴム栓を使用した。

たばこのフィルタの1.5cm手前まで、約1分間で灰になるようにポンプで吸引した。たばこ80本分の煙を捕集後、ろ紙パルプを450°Cで灰化した。使用器具を硝酸で洗浄し、灰化物と洗浄液を合わせ、3.2に従って測定試料を調製した。

本法で使用した煙の捕集器具は、 ^{226}Ra 標準溶液をしみ込ませ乾燥したたばこについて同様な実験をし、煙中の ^{226}Ra を十分に捕集することを確認した。

3.5 環境試料の分析結果と考察

環境試料について分析した結果をTable 1に示す。

NBS Standard Reference Material 4353 (Rocky Flats Soil)の分析は、分析法の信頼性を確認するために行った。結果は保証値とよく一致し、3回の分析によるばらつきも計数誤差内に含まれた。

土壌と茶については、本法により分析した結果と、従来から行われているガスフロー比例計数管による方法で分析した結果とを比較し、2方法による値の差はみられなかった。本法の化学分離操作は、鉛との分離を目的とし、EDTA溶液中から硫酸バリウムを沈殿させる方法をもとにしている。この方法を推奨しているGoldin¹⁾によると、ウラン、 ^{234}Th 、 ^{210}Po とのdecontamination factorは4000以上である。また、未公表ではあるが、本法と液体シンチレーション法によるラドンの測定、 γ 線スペクトロメトリにより分析した ^{226}Ra の結果を比較するとよく一致する。Table 1の結

Table 1 Results for determination of ^{226}Ra in environmental samples

Sample	This method	Conventional method* ¹	NBS certified value
NBS standard reference material (Rocky Flats Soil) (Bq/g)	$(4.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ $(4.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ $(4.5 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	—	4.30×10^{-2} (6.6%)* ²
Soil (Bq/g dry)	$(5.6 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ $(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ $(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	$(5.6 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	—
Tea (Bq/g ash)	$(3.6 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ $(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ $(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(3.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	—
Air dust (Bq/m ³)	$(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	—	—
Cigaret (Bq/one cigaret)	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ $(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ $(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	—	—
Smoke —main smoke stream— (Bq/smoke of one cigaret)	$(0.6 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	—	—

*¹ Gas flow proportional counter*² Total uncertaintyThe others are counting errors (1σ)

果とこれらを考え合わせると、環境試料中の他の α 線放出核種との分離は、十分行われていると考えられる。

大気浮遊塵については、分析結果より考えて本法の検出下限値以上の分析値を得るために、フィルタの捕集効率にもよるが、1000 m³ 以上の大気をフィルタに通す必要があると思われる。

たばこについては、1 本当たり約0.02 Bq の ^{226}Ra を含み、煙にはたばこに含まれる量の約0.03%が検出された。

4. 結 論

本法は、他の方法にくらべて次のような長所をもつ。① α 線放射体とシンチレータが均一に混合されているので幾何学的効率がよい。② 試料中での発光を測定するので、自己吸収が少ない。また、測定試料の厚さのかたよりは、分析値のばらつきの原因とはならない。それゆえ、試料調製の最終ステップ（沈殿を均一にマウントすること等）がきわめて容易になり、多試

料の分析に有利である。③ 重量法によって化学回収率を求められるので、 ^{133}Ba トレーサを使用する必要がない。④ マイラーをかけることが可能であり、検出器の汚染を防ぐことができる。⑤ バックグラウンド値が低い。

これらを考え合わせると、低レベルの ^{226}Ra 分析に適していると思われる。本法の検出下限値は24時間測定で、計数誤差の3倍をとると 0.2×10^{-3} Bq (0.004 pCi) であった。

文 献

- 1) Goldin, A.S.: *Anal. Chem.*, **33**, 406 (1961)
- 2) 野口正安: *Radioisotopes*, **13**, 362 (1964)
- 3) 亀谷勝昭, 戸村加代子: *ibid.*, **25**, 7 (1976)
- 4) Percival, D.R. and Martin, D.B.: *Anal. Chem.*, **46**, 1742 (1974)
- 5) Morken, D.A.: *Health Physics*, **2**, 77 (1959)
- 6) Rosholt, J.N.: *Anal. Chem.*, **29**, 1398 (1957)