

液体シンチレーションカウンターによる 鉱泉中の低レベルラドンの定量について

東京都立大学理学部化学教室 堀内 公子・村上悠紀雄

(昭和51年3月15日受理)

The Determination of the low level Radon content
in mineral spring with a liquid scintillation counter

Kimiko Horiuchi and Yukio Murakami

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Tokyo Metropolitan University.

Abstract

Radon dissolved in mineral springs was directly extracted by shaking with the suitable amount of toluene. The separated layer of toluene was transferred into a counting vial and make up to 20 ml with toluene. The definite amount of PPO and POPOP was dissolved as the scintillator. Then it was counted by applying the integral counting method with a liquid scintillation counter. From this results, Radon content was calculated after making the necessary correction for elapsed time after the extraction and recovery of Radon. It was found the lowest detection limit of this method 0.5×10^{-12} Ci/l which could not determined by the widely used method as mentioned. The Radon contents of mineral springs determined were changing from 0.5 to 34.4×10^{-12} Ci/l.

The lowest detection limit of IM Fontactscope, Lauritzen type KY Fontactscope and Radon ionization chamber were discussed with that of liquid scintillation counter method. A discussion on the low level content of Radon in mineral spring was given from the view-point of radiology.

1. 緒 論

鉱泉中のラドンを液体シンチレーションカウンターを用いて測定する方法は当研究室でこの数年おこなって来た¹⁾ この分析法の詳細については別に発表するが、ここでは従来測定されていないか、むずかしいような低レベルの鉱泉についての測定結果の一部を報告する。低レベルのラドンはまた自然放射能の人体への影響と関連して重要なデータを提供するものと考えている。鉱泉分析指針によれば、療養泉としてラドンは 30×10^{-10} Ci/kg (8.25 Mache) であり、常水との区別は 20×10^{-10} Ci/kg (5.5 Mache) である。これらの定量には現場においてはIM泉効計、HS泉効計、が広く用いられており、また実験室では精密ラドン計が用いられて来た²⁾ これらはいずれも定量下限においては前記の判定基準に役立っているが、測定の時間がながく、低レベルになれば一層長時間を必要としている。原理的にはIM泉効計は 3.5×10^{-12} Ciまで測れるが³⁾ 野外では自然放射能も一般に大きく且つ自然漏洩の不規則な場合が多く、また水蒸気、硫化水素などによる影響には不明な点もあり、 10^{-10} Ci以下の弱い放射能の正確な測定は困難である。これに対して感度のよいローリッツエン験電器をこのような目的に合うように改良したKY式ローリッツエン験電器も用いられている⁴⁾ しかしこれも検出可能量は 0.4×10^{-12} Ciと小さいが、用いる試水の量が小さい

ため、前者にくらべて測定時間は短かくて都合はよいが連続測定には自然放電が増大してうまくいかないと言われている⁵⁾

鉱泉中のラドンの定量は以上の如き状況であるが、著者等は湧出口においてラドンをトルエンで抽出し測定用バイアルに入れて研究室へ持ちかえり、液体シンチレーションカウンターで測定する方法をおこなっている。100分間測定すれば低レベルのラドンが定量下限 $0.5 \pm 0.08 \times 10^{-12}$ Ci/kg迄容易に測れることがわかった。

2. 実 験 法

1 l ポリビンに湧出口から直接サイフォンを用いて泡立てないよう静かに試水を採取する。しばらくオーバーフローさせた後(採水時刻を記録) 1 l とり、直ちにトルエン20mlを添加して5分間はげしく振とうする。しばらく静置した後、上層のトルエンを駒込ピペットで測定用バイアルに集め、回収量及びトルエン分離時の水温を記録する。未回収分のトルエンを補充し常に一定容(20ml)とし、発光剤PPO(4g/l)、POPOP(0.1g/l)を添加したものを測定試料として実験室に持ち帰る。測定は液体シンチレーションカウンターで積分計数法を用い、 ^{222}Rn がその娘核種と放射平衡に達する3時間10分以降に行なう。測定値よりRnの量を算出する⁶⁾ さらに数回測定し、崩壊曲線を作り、3.825日の ^{222}Rn の半減期と合致していることで確認する。得られた値を採水時に減衰の補正をして鉱泉中の ^{222}Rn の量とする。この際分離時の温度に於ける分配の補正を行なう。

3. 結果及び考察

本法により広く鉱泉中のラジウムとラドンの同時定量をおこなって来たが、その中で低レベルのラドン量を示した9ヶ所の鉱泉37種についての結果を表1にまとめた。

表1 鉱泉中の低レベルラドンの測定値

泉名	泉温(°C)	pH	$\times 10^{-12}$ Ci/l	Mache	備考
湯ヶ島 一 号 泉	47.0	7.75	31.1 \pm 0.7	0.086	含石膏芒硝泉
東 流	32.5	6.86	0.87 \pm 0.49	0.002	"
志 げ の 湯	22.0	7.10	19.2 \pm 0.8	0.053	"
湯ヶ島館鶴 亀	37.5	7.30	21.5 \pm 0.3	0.059	"
" 世古山吉野	47.7	8.10	34.4 \pm 0.7	0.095	"
船 原 鱒 池 の 湯	93.5	7.60	12.4 \pm 0.96	0.034	含食塩芒硝泉
昭 和 の 湯	37.5	7.40	<0.5	<0.001	"
別 所 樋 之 詰	20.4	8.95	25.7 \pm 0.7	0.071	湧 水
大 滝	42.4	8.80	5.24 \pm 0.6	0.014	単 純 硫 黄 泉
3 号 自 噴	45.0	8.95	5.90 \pm 0.5	0.016	"
大 師 の 湯	37.4	8.90	9.89 \pm .6	0.027	"
石 湯	38.0	8.80	10.2 \pm 0.6	0.028	"
白 浜 垣 谷	31.7	9.20	2.45 \pm 0.97	0.007	食 塩 泉
垣 谷 2 号	54.0	6.30	4.30 \pm 0.84	0.012	"

泉名	泉温(°C)	pH	$\times 10^{-12}\text{Ci}/\ell$	Mache	備考
白浜垣谷3号	64.0	6.45	4.87 ± 0.82	0.013	食塩泉
甘露の湯	87.0	8.17	1.99 ± 0.78	0.006	重曹泉
若葉・古賀の井	64.3	7.00	2.52 ± 0.79	0.007	〃
東谷	57.0	6.80	3.33 ± 0.74	0.009	〃
礦湯	66.5	7.00	2.68 ± 0.82	0.007	食塩泉
水晶	58.5	6.85	4.70 ± 0.77	0.013	〃
生絹	67.5	6.90	2.77 ± 0.71	0.008	〃
文珠	57.0	7.15	2.45 ± 8.82	0.007	弱食塩泉
東亜一號	58.5	6.86	2.16 ± 0.77	0.006	重曹泉
みゆき2号	83.0	7.30	0.68 ± 0.89	0.002	〃
〃3号	81.0	6.86	0.50 ± 0.89	0.001	弱食塩泉
長生	78.5	7.25	<0.5	<0.001	重曹泉
椿源泉	31.7	9.20	4.35 ± 0.95	0.012	単純温泉
勝浦宮本周三氏の湯	34.0	6.45	7.91 ± 0.64	0.022	弱食塩泉
大桑	24.0	6.2	7.19 ± 0.64	0.020	〃
一の滝	38.4	6.0	8.78 ± 0.64	0.024	〃
なぎさや4号	43.0	8.0	13.1 ± 0.6	0.036	単純硫黄泉
〃2号	41.2	6.4	13.7 ± 0.6	0.038	〃
喜代門	40.1	8.8	8.32 ± 0.91	0.023	単純泉
網代静洋閣	56.5	7.7	<0.5	<0.001	食塩泉
白銅商店	55.0	7.4	<0.5	<0.001	〃
和田木1号	50.0	6.6	<0.5	<0.001	〃
三宅島阿古源泉	52.5	5.7	<0.5	<0.001	ボーリング
大路池	20.4	5.8	<0.5	<0.001	池水(湧出)
茨城小川町湧水	20.0	—	7.38 ± 1.41	0.020	湧水
増富本谷川不老閣脇上	11.0	7.38	18.6 ± 0.9	0.051	河川水
〃吾妻橋下	11.0	7.38	7.5 ± 0.5	0.021	〃

$1 \times 10^{-12}\text{Ci}/\ell$ を0.00275マッヘ*として換算した値を第5欄に示してある。これらはいずれも採水、抽出、分離後、即日あるいは一、二日後測定した値より採水時に補正した値であり、 $0.5 \sim 34.4 \times 10^{-12}\text{Ci}/\ell$ 、0.0014~0.0946マッヘを示した。このほか池水及び放射能泉として知られている増富鉱泉の本谷川の二ヶ所でも測定した。このような低レベルの測定値は調べた文献の範囲ではあまり多くなかったが、その中の若干例を表2^{7),8),9),10)}にまとめた。マッヘ単位のみのは脚註1にしたがいキュリー単位に、あるいはこの逆を換算した。本報告にくらべいずれも大きい値を示しているが、参考にあげた博多湾海底水の例は実験室に持ち帰り、採水後2.5時間から4時間にわたり精密ラドン計で定量した珍しい例¹⁰⁾で相対誤差は30%弱である。このほか低レベルの報告としては地表水につき Baden-Wurttemberg の8つの河川におけるラドンが $10 \sim 35 \times 10^{-12}\text{Ci}/\ell$ で、平均は $20 \times 10^{-12}\text{Ci}$ であり地下水に起固していると云うデータが対応する。独仏の鉱泉はいずれも

表2 低濃度鉱泉中のラドン測定例と測定器

泉名	温泉(°C)	pH	Mache	$\times 10^{-12}\text{Ci/l}$	測定器	測定者
下賀茂加納共同湯	98.1	6.9~7.0	0.058	21	I M 泉効計	岩崎 ⁷⁾
下賀茂慈雲寺の前の湯	86.2	7.3	0.058	21	"	"
峰温泉田島吉兵衛氏の湯	75.5	8.0	0.025	9	"	"
小鍋温泉共同湯	44.5	7.0	0.025	9	"	"
中山平温泉吹上泉	79.8	8.8	0.04	14	"	有井他 ⁸⁾
別府鉄輪鬼山	97.0	—	0.019	7	H S-1泉効計	古賀他 ⁹⁾
別府鉄輪血の池	60.0	2.1	0.041	15	"	"
別府観海寺北田井	57.5	7.0	0.050	18	"	"
別府竹瓦(男湯)	60.0	7.2	0.050	18	"	"
別府松原	54.2	7.1	0.030	11	"	"
箱崎表面海水	—	—	0.006	2.1 ± 0.4	精密ラドン計	岩崎他 ¹⁰⁾
博多港, 海底水	—	—	0.002	0.7 ± 0.2	"	"

はるかに高い¹¹⁾

鉱泉の定量に広く用いられて来た I M 泉効計,¹²⁾ K Y ローリッツェン 驗電器⁴⁾ あるいは精密ラドン計¹⁰⁾ の文献にあらわれた定数を用いて自然漏洩 (Natural Leak) の $\frac{1}{10}$ を定量下限とした時の試水 1 l 中のラドン量を算出して表 3 に示した。本法では他になら 10^{-10}Ci のラドンを測る時の計数率を引用したが 1110 カウント/分である。液体シンチレーションカウンターの自然計数率を 45 cpm として 5 cpm を定量下限にし、100 分測定するならば $0.5 \pm 0.08 \times 10^{-12}\text{Ci/l}$ となりこの時の相対誤差は 16% である。トルエンでラドンを抽出するのであるから試料の量を増やすことは容易であり、I M 泉効計などのように試水の量の制限はないので事情によってはさらに定量下限をさげることが出来る。しかし測定用バイアルの容量が 20 ml であり、2 l を用いるのを最大量と考えれば、 $0.25 \times 10^{-12}\text{Ci}$ を下限とすることが出来る。

本法を用いた再現性について述べる。表 1 に示した標準偏差は測定の際の統計誤差を示している。東京都文京区のある井戸水についての定量例を示すと $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-12}\text{Ci/l}$ でありこれは採水からの全誤差を含んでいるもので相対誤差 20% 以内で定量可能であった。用いている液体シンチレーションカウンターはプレセットタイム 100 分が上限であり、通常これを用いているが、低レベルの場合にはマニュアル方式で更に測定時間を長くする必要がある。又カウンターの自然計数

脚註 1

* マッヘは鉱泉について歴史的によく用いられて来たが、この単位は H. Mache, [Wien Ber. 113 1324 (1904)] により、 ^{222}Rn の濃度を表わすために水 1 l 中に含まれるラドンによる電離箱での飽和電流が 10^{-3}esu のとき 1 マッヘと定められた。1 キュリーの飽和電流は $2.75 \times 10^6\text{esu}$ であるから 1 キュリーは 2.75×10^9 マッヘにあたる。しかし 1961 年以来 I U P A P により放射能の単位としてキュリー単位が導入され 1966 年計量法で我国でもこの採用がきめられた。これは基本的な単位なので本研究ではキュリー単位を用いる。 10^{-12}Ci は誘導単位としては pCi と云うのがよい。しかし鉱泉法では前述の如く $20 \times 10^{-10}\text{Ci}$ (即ち 2nCi) とあるので 10^{-10} 又は 10^{-12}Ci の方を用いていくことにする。なお、 10^{-12}Ci のラドンは半減期を 3.825 日とするとその量は $0.51 \times 10^{-18}\text{g}$ である。従って 10^{-12}Ci/l のラドンは $6.51 \times 10^{-18}\text{g/l}$ のものを定量していることになる。

表3 ラトン用各測定器の定量下限

測定器	定数 10 ⁻¹⁰ Ci/Div/Min	自然漏洩 Div/Min(N.L.)	$\frac{N_L}{10}$ を定量可能とした時の 定量下限×10 ⁻¹² ci/l
科研精密ラドン計	0.39	0.03	0.12
I M 泉効計	1.74	0.20	3.5
K Y式 ローリッシェン験電器	0.69	0.06	0.41
液体シンチレーションカウンター	1110cpm	B.G. 45cpm	0.5

率は古いためか高く、45cpmとしたが、最近市販のものでは15~20cpmが通常である。このような低いものを用いればさらに測定の精度をあげることは可能である。

つぎにこのような低レベルのラドンを含む温泉水が浴室にある場合に放出されるラドンの量を求めてみる。本谷川（増富）の例でみると放射能泉が使用後川に放流されているが、放流点近くとそれから約700m下方の川水中のラドン量を測ってみると $18.6 \times 10^{-12} \rightarrow 7.5 \times 10^{-12}$ Ci/lと減っている。この間、特に流入する川はないので特に水量の増加はなく、流下に伴う混合攪拌によるだけでこのようにラドンが放出されて減少したとみられる。故に入浴などの機械的な混合攪拌があるとやはりラドンの浴室内への放出は相当におこなわれる筈である。

浴室内のラドンをNaIシンチレーションカウンター（自然放射能20~30カウント）で測定した例によれば¹³⁾、湧出口及び浴槽内給湯口附近で7.24マッへの鉱泉（29℃を45℃に加温）の浴槽の湯面は静止状態で40カウント、攪拌状態で60カウント即ち3~5マッへを示した。この結果から2~4マッへが空气中に逃れたと推定される。この研究例にならい浴槽の湯量を70m³、浴室の大きさを4.5×8.0×4.0m³として 5×10^{-12} Ci/lのラドン泉につき次のような考察をおこなった。Rnの浴存全量は 0.35×10^{-6} Ciであり攪拌はなく、単にラドンが分配係数（45℃、0.148）に従って空气中に逸散したとすると空气中のラドン量は 0.27×10^{-6} Ciとなる。浴室内にラドンが均一に分散したと仮定すると浴室内のラドンの濃度は 2.27×10^{-9} μCi/cm³である。

一方²²²Rnの最大許容空气中濃度*はICRP（1959）の勧告によれば¹⁴⁾ 職業人については168時間で 10^{-8} μCi/cm³である。したがって一般公衆に対してはその $\frac{1}{10}$ の 10^{-9} μCi/cm³となる。上記の計算によれば、浴室内の濃度は、公衆に対する最大許容空气中濃度と同程度である。したがって 5×10^{-12} Ci/l（0.0137マッへ）以上になるとこのような浴室ではラドンは最大許容空气中濃度に達することもありうる。実際には入浴に伴う攪拌もあり、また浴室構造、換気その他でもっと複雑となる。前記の研究によれば、浴室内にラドンは蓄積されその結果浴室内は7~9マッへになり、最高10マッへにも達する場所があった。これらの見地から実際にあたっては低レベル含有の鉱泉でも詳しく調らべる必要があることを本研究の結果は示唆すると考える。

表2に従来測定された低レベルのものをあげたが実際にはこのような低レベルのものは定量されても鉱泉の判定からはずれるのでデータとしては捨てられてきたのではないかと推定される。しかし、数値の示されている鉱泉についての次の統計¹⁵⁾を引用してみる。鳥取県を中心として池田、湯抱、恵那、増富の源泉162ヶを対象とした中で低レベルのものとしては0.05~0.141 マッ

脚註 2

*IAEA and WHO: Safe handling of radionuclides 1973 ed. IAEA Safety Standard Series NO. 1によると最近は最大許容濃度の代りにDCL derived concentration limit誘導濃度限度と称される傾向があるが、数値としては同じである。

へは1ヶ, 0.141~0.355マッへは4ヶ, 0.355~0.891:7ヶ, 0.891~2.2:29ヶである。したがって1マッへ以下をとってもその定量例は12%を大きく越えていないと推定される。上述の意味において低レベルの鉱泉中のラドンも自然放射能あるいは最大許容濃度と関連して調らべることは意義があると考えられる。

従来ラドンは現場において測定する必要があるわけでやむをえず実験室に持ちかえった時は運搬途上でラドンの逸出のため低くでる¹⁶⁾。このためIM泉効計を主体として、又はHS-1型検電器⁸⁾(シュミット型改良)あるいはKY式検電器⁴⁾が用いられている(表2参照)。実際にあたってこのような低レベルの測定には次のような問題点がある。IM泉効計の致命的な欠点は電離槽に直接試水をいれるため放射性沈積物がのこったり、つづいて測定する場合など自然漏洩がどうしても上昇すること、また外気のしめりにより自然漏洩の値が変動しがちで測定値に誤差をまねきやすいことである。またこれらの欠点をさけるためHS-1型検電器¹⁷⁾は循環式をとっているがしかし両者ともやはり温度の急変による変動は、構造的にさげがたい。

本法は、温度に対応したラドンの分配係数を用いており、実験室へ持ちかえり測定する欠点はあるが、自然計数率を一定にした条件ではかれる利点をもつ。他方塩類効果による抽出率の変化、H₂Sによる影響などの問題に対しては検討すべき点がある。これらの詳細は別の報告にゆずる。表1には泉質よりみてこれらの影響の少ない場合についての例のみをまとめたものである。本法により、鉱泉中の低レベルのラドンと共にラジウムの定量をすすめている。

文 献

- 1) 第17回日本化学会年会 講演番号2 E07(1964), 第17回日本温泉科学会大会 講演番号33(1964), 第18回日本温泉科学会大会 講演番号25, 27(1965), 第26回日本温泉科学大会 講演番号20(1973), 第27回日本温泉科学会大会 講演番号1(1974)
- 2) 岩崎, 実験化学講座 12巻放射化学 219頁(1961) 丸善
- 3) 中井, 化学実験学第一部 12. 地球化学 149 河出書房(1941)
- 4) 木村, 黒田, 横山, 日化誌, **69** 33 (1948)
- 5) 岡部, 西尾, 日化誌, **74** 923 (1953)
- 6) Homma, Y., Murakami Y., J. Radioanal. Chem., **36** No.1 (1977) in press.
- 7) 岩崎, 日化誌, **59** 1019 (1938)
- 8) 有井, 瀬戸, 日化誌, **69** 127 (1948)
- 9) 古賀, 野崎, 川上, 日化誌, **78** 642 (1957)
- 10) 岩崎, 石森, 日化誌, **72** 14 (1951)
- 11) Haberer, k., Radionuclide im Wasser, S110, Verlag Karl Thiernig, München (1969)
- 12) 中井, 日化誌, **58** 292 (1937)
- 13) 上治, 温泉科学, **9** 52 (1958)
- 14) 仁科記念財団, 体内放射線の許容線量, P107 日本アイソトープ協会(1960)
- 15) 杉原, 日化誌, **81** 1064 (1960)
- 16) 中井, 日化誌, **59** 1181 (1938)
- 17) 初田, 地学, No.4 26 (1951)