

昭和52年9月

原 著

鉱泉中のラドンの液体シンチレーションカウンターによる新定量法とその基礎的条件の検討

東京都立大学理学部化学教室

堀内公子, 村上悠紀雄

(昭和52年2月28日受理)

Basic Studies on the New Determination Method of Radon
in Mineral Springs with a Liquid Scintillation Counter

Kimiko Horiuchi and Yukio Murakami

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

Abstract

Rn in mineral springs and natural waters is directly extracted in Situ with toluene in which afterwards PPO and POPOP will be added for liquid scintillation counting in the laboratory. The applicability of the integral counting technique was closely investigated with a special consideration on quenching which was a serious problem in practice.

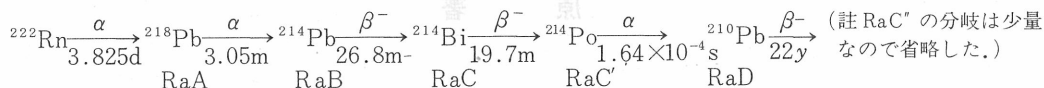
According to the results obtained, a new method for the determination of Rn is described in details. It was finally proved to be a satisfactory and rapid method compared with other ones widely used. It was found that the reproducibility was remarkably good with a coeff. of variation of 4.95% and the lowest detection limits was $0.5 \pm 0.08 \times 10^{-12} \text{Ci/l}$ under this conditions of 100min counting time and 40 cpm background activity. Thus Rn in waters can be determined within experimental error of 8%.

1. 緒 言

ラドンの測定は古くから精密ラドン計¹⁾あるいはIM泉効計²⁾、HS-1型検電器³⁾などが広く用いられてきた。ラドンがトルエンによく抽出されることにもとづき液体シンチレーションカウンター(以下LSC)による測定法を研究し⁴⁾、これによりウラン鉱床地帯におけるラドンの測定⁵⁾あるいは鉱泉中におけるラドンの定量⁷⁾などをおこなって来た。また本法により²²⁶Raと放射平衡に達せしめた²²²Rnを測定することにより²²⁶Raの定量をおこなうことが出来る⁸⁾。9) 鉱泉中のラジウムとラドンについて考察に用いられているデータは別な試料を、別の測定器を用いて、ことなる人

が測定したデータである⁹⁾。しかし本法を用いると現地でラジウム用試料を採水し、同時にラドンをトルエンで抽出して持ち帰って測定することが可能であり、すでに源泉 200 以上について測定をおこなった⁹⁾。その結果については別に報告する。

^{222}Rn は 3.825 日 ($\lambda = 1.258 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) で崩壊し、次に示すような娘核種との間に 3.17 時間で放射平衡が成立する。



LSC は α 、 β を同時に計測するため Rn, RaA, RaC' の 3 つの α 、RaB, RaC の 2 つの β^- を一度に測っていることになる。しかも積分計数法を用いているため $3\alpha + 2\beta$ の計数効率 は 100% である。いいかえると計数率 (cpm) から崩壊率 (dpm) がわかり、ただちにキュリー単位に換算出来る点がすぐれている。

最近、ラドンは従来と異なった意味で注目されはじめた。地震予知あるいは自然放射能にたいする寄与の問題などであり、地下水、河川水、井水、土中などと広く色々の試料が対象となって来つつある。それゆえに野外で容易に抽出して測定出来る本法はこの目的にもかなっていると云えよう。そこで従来検討してきたラドンを LSC で定量するための条件、その他について得られた結果を報告する。また測定面については総説¹⁰⁾成書¹¹⁾がよい参考となる。

2. 実験の部

2-1 実験法の概要

一定容 (通常 1l) の試料水を取り、これにトルエン [20~55ml (通常 25ml)] を加えて振とうしラドンを抽出した。トルエン層を測定用バイアルに移し、LSC により積分計数法を用いて測定した。測定値を後述の式に入れ、必要な補正をおこないラドンの崩壊率を求め、これよりキュリー数に換算し、ラドン濃度を算出した。以下特にことわりのない限りこの方法を用いている。

2-2 用いる装置、器具

液体シンチレーションカウンター: Tri-Carb 3320 (Packard 社製) を主として用いた。3チャンネル方式のものがよく、バックグラウンド計数率は出来る限り小さい方がよい。この点で AES 方式のものではシールドのよい状態のものがのぞましい。

液体シンチレーター (以下 LS): シンチレーション効率の高い次の組成のものを用いた。PPO 4g, POPOP 0.1g をトルエン 1l に溶解する。

測定用バイアル: 低カリウム含量・硬質ガラス製 (主としてホウケイ酸ガラス) の LSC 用のものを用いた。(Wheaton Glass Co., USA.) これに LS をバイアルの肩まで入れて、あらかじめバックグラウンド計数率を後で述べるような条件で測定しておく。LSC は多年使用しているためバックグラウンド計数率が約 40~60cpm であった。バイアルは使用後内外面にきずをつけぬよう洗剤であらって再使用し、白色キャップは取換えた。(内面のコルクとスズ箔を変えてもよい。)

トルエン: LSC 用又は特級 (蒸留せずにそのまま用いた。)

採水用器具と採水法: ロート (ϕ 7cm) にビニル管をつないだ (1m を限度)。

ラジウム標準溶液: 電子総合技術研究所検定の ^{226}Ra 2.02 $\mu\text{g} \pm 2\%$ を購入し、これを秤量により適宜希釈して $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ Ci/l}$ に調製し、キュリー瓶に入れ、 ^{222}Rn と平衡に達せしめたものを用いた。またラドン溶液と呼んでいるのは 26l 容器に一定量の ^{226}Ra 標準溶液 (約 $3.95 \times$

10⁻⁸Ci/ml を26 g) を入れて2ヶ月以上放置し、水溶液中にラドンが飽和したものを一定容づつ用いた。あるいはバブラーでRnのみを追い出し、これを蒸留水に十分通したものをラドン水とよび用いた。

2-3 トルエン中のラドンの崩壊

ラジウム溶液の入った瓶の上部の空気をピストンでとり、LS中に静かに注入し、直後から繰り返し測定した。また強放射能泉より抽出したRnの測定値を採水した時刻をt=0とし、プロットしたものが図1である。いずれも同じような生長崩壊曲線が得られ、²²²Rnの3.825日と一致した。

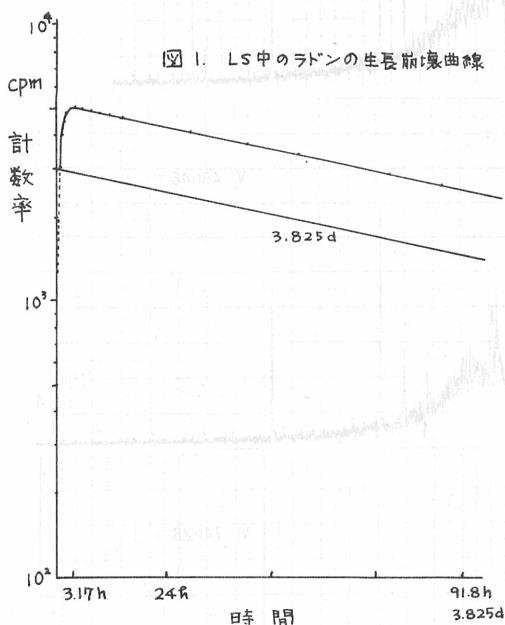


図1. LS中のラドンの生長崩壊曲線

図1. LS中のラドンの生長崩壊曲線

また3.07×10⁻⁹Ciの試料をGe(Li)検出器(40cm²)に2048チャンネル波高分析器をつなぎ、5.5KeV/10channel, LLD 030, ULD 100で測定した。分離後9m, 95m, 160m, 平衡に達した後の231m, 次いで1/2半減期, 1半減期時間, さらに4半減期時間迄測定した。

そのγ線スペクトルが図2であり、この場合γ線スペクトルの対象は²¹⁴Pb(RaB)と²¹⁴Bi(RaC)である。²¹⁴Pbの241.9, 295.2, 352.0KeV, ²¹⁴Biの609.4, 768.4, 1120.4, 1764.7KeVなどの光電ピークが目立っている。この光電ピークは計数率に比例しているので、この崩壊曲線より²²²Rnの半減期3.825dが確認出来た。

2-4 積分計数法とその特徴

LS中にラドンとその崩壊生成物があるとき、積分計数法は次のようにおこなった。

通常³H, ¹⁴C, その他の3チャンネルをいずれもゲインを90%にして、ウィンド幅の下限を100, 200, 300, 上限をそれぞれ無限大にセットする。まず各チャンネルのバックグラウンド計数率B₁, B₂, B₃をとり、ついで各試料につきd時間測定し(この中央の時刻までを採水時刻t=0からの経過時間tとする。)それぞれの計数率A₁', A₂', A₃'(cpm)を求める。これよりバックグラウンド計数率B₁, B₂, B₃を差引き、正味の計数率A₁, A₂, A₃(cpm)を出す。次いで各チャンネルのウィンド幅の下限100, 200, 300をx軸にとり、これに対応するA₁, A₂, A₃をy軸として積分バイアス曲線(図3)を描き、この曲線をx=0に外挿、N₀'(cpm)を求める。

クエンチングはLSC特有の問題点であるが、クエンチングが起ったとき積分計数法でどうなるか知らべた。有機物が入りうることを考え、最大吸収波長を380nmにもつ色素を極く少量入れて、順々に量を増していき、とったものが図3である。しかし、外挿でやはり3%以内で崩壊数を求めることができた。

2-5 ラドンの抽出に関する実験

ラドンは水よりトルエンにたいして、よくとけ20℃で約45倍とける。ラドン溶液より25mlトルエン水温15.0, 21.5, 25.5℃で抽出を3~4回くり返した結果を図4に示した。これは条件が一定ならば、一定の抽出率を示すはずであり、この関係より抽出率が求められ、通常43~58%位であった。しかし、野外で抽出を何回もくり返すことは時間がかかるので、ラドンについての長

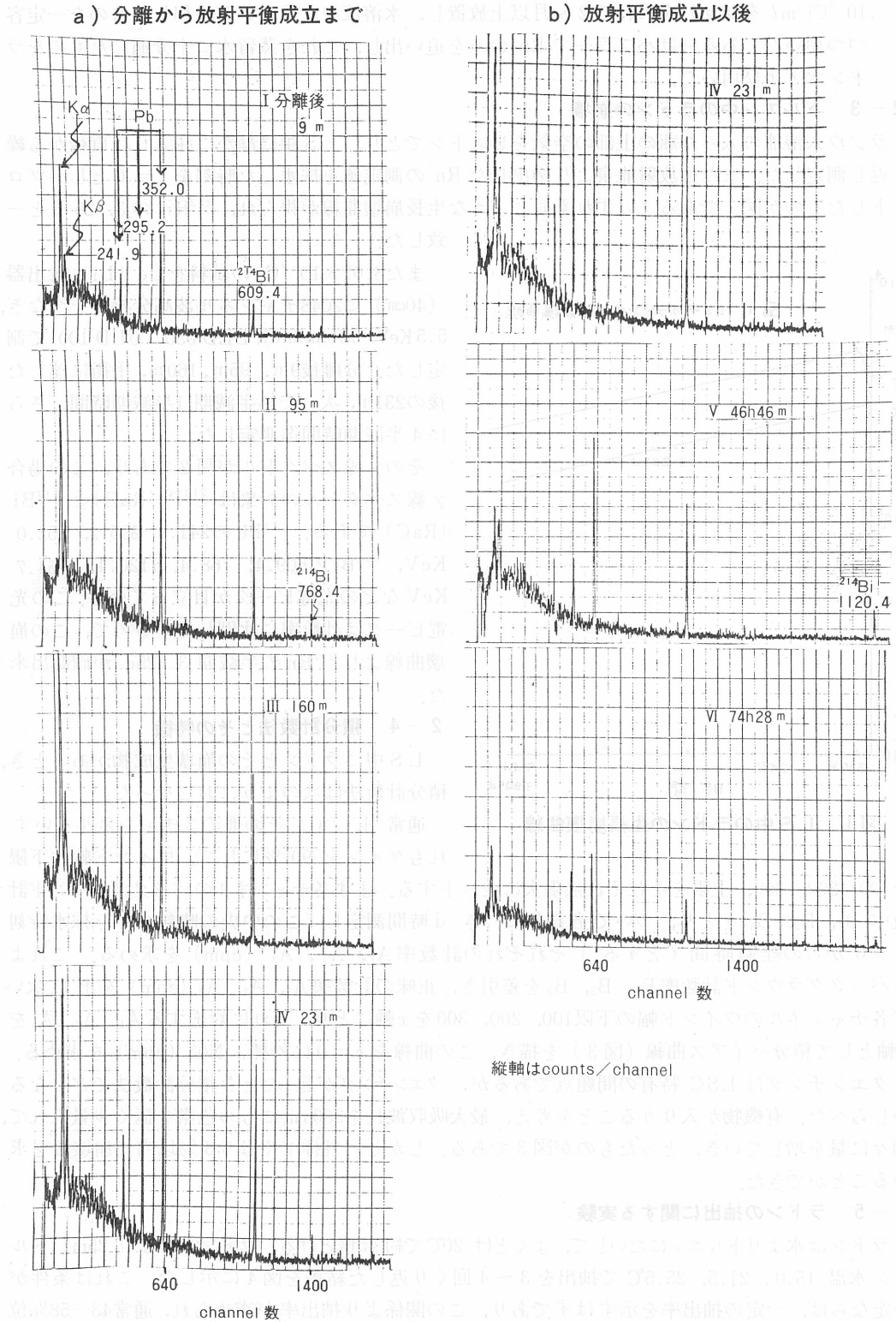


図 2. LS 中の ^{222}Rn の崩壊のさいの γ 線スペクトルの時間経過

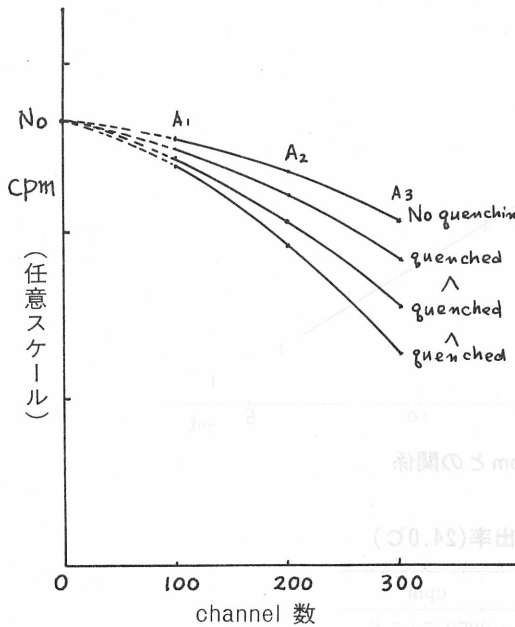


図3. 積分バイアス曲線とクエンチング

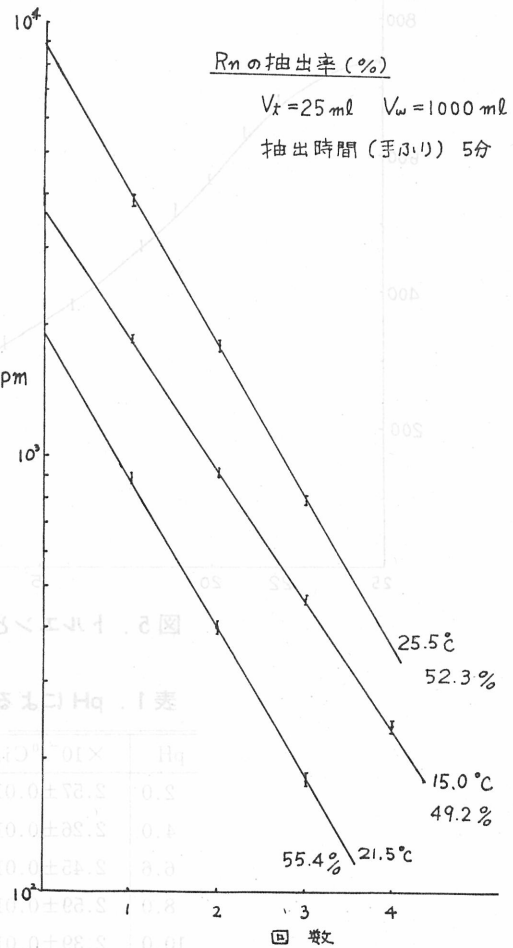


図4. 抽出の繰り返し

い経験と、充分なる検討を経ている、分離時の温度、容積比などを用いる補正方式をとった。

次にバイアル中のLSの量を色々にかえた時の計数率の変化を求めた結果が図5である。22mlはバイアルの肩のところであり、17mlをさかいにして計数率に差があらわれた。通常20ml位の回収量であるが、泡立ちがおり二層の分離困難な場合には10ml位の時がある。物差し(mm目盛)ではかり回収した量を出し回収率Aを出す。トルエンを加え常に一定容22mlで測定した(ジオメトリーを一定にするため)。

又抽出に用いるトルエン量を20~55mlとしたが、測定結果は回収率Aのみを正確にはかれば誤差範囲内であった。よって通常25ml位を用い、20~22ml回収する方式をとった。

抽出に及ぼすpHの影響をしらべたがほとんどその影響はない(表1)。HCl酸性又はNaOH性でも試みたが、分離の状態が少し異なるが、定量値には影響なかった。HNO₃ではLSが青味を帯びて低い定量値(-15%)となった。

浅層地下水などが入る場合二層分離が困難であった。泡立ちが大きい為で、その影響をみるためクレンザー-200mgを入れて抽出した。泡立ちが起り、10mlしかLSが回収出来ず分離に時間がかかった。また他の有機物の例として池水(緑藻類、魚類)を加えて定量をおこなった。いずれ

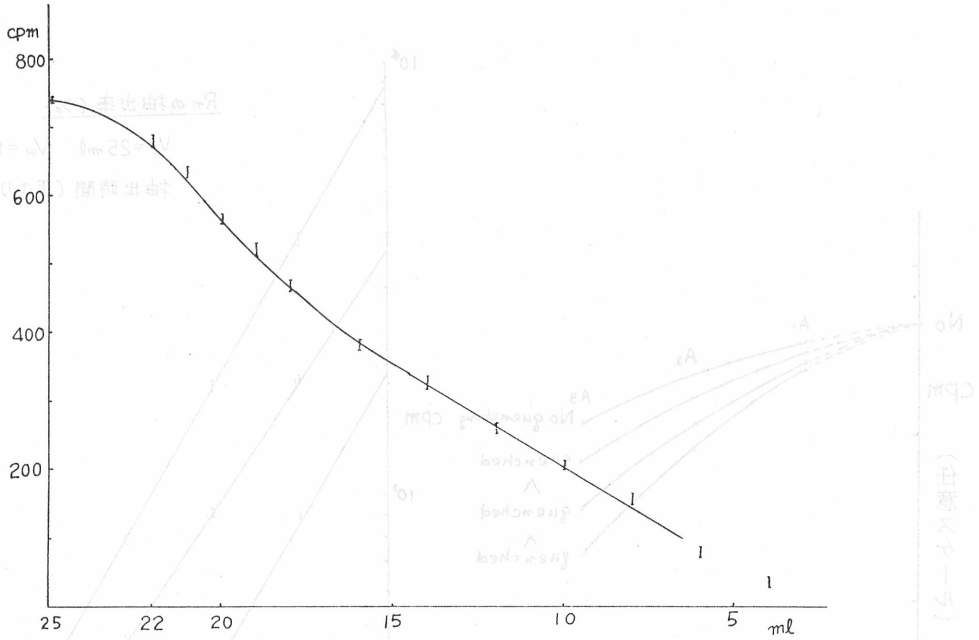


図 5 . トルエンと cpm との関係

表 1 . pH による抽出率(24.0℃)

pH	$\times 10^{-10} \text{Ci/l}$	cpm
2.0	2.57±0.01	2852.7±7.6
4.0	2.26±0.01	2508.6±7.1
6.6	2.45±0.01	2719.5±7.4
8.0	2.59±0.01	2874.9±7.6
10.0	2.39±0.01	2655.6±7.3
12.0	2.44±0.01	2723.0±7.4

表 2 . 有機物のラドン抽出への影響($\times 10^{-10} \text{Ci/lRn}$)

試料水	pH	分離時 温度	定量値	備考
温泉(i) 1 l	6.03	22.5℃	1.60±0.03	分離よし
温泉(i) 1 l + クレンザー 200mg	5.80	22.5	1.54±0.03	分離ややわるし トルエン 10ml 回収
水980ml + ラドン水20ml	6.50	25.0	2.98±0.02	正常
水780ml + ラドン水20ml 池の水 200ml	6.45	26.0	3.02±0.02	分離正常
池の水	6.45	26.0	2.05±0.02	ろ過分離に時間を要す
水580ml + ラドン水20ml 池の水 400ml	7.00	26.0	1.88±0.02	泡立ち分離に時間かかる

表3. LSの口過によるラドンのロス(5B口紙)

放射能単位	A. そのまま測定	B. 口過後測定	口過時間
cpm ×10 ⁻¹⁰ Ci/l	3308.6±18.6 2.98±0.02	2345.7±15.6 2.11±0.02	2 min
cpm ×10 ⁻¹⁰ Ci/l	3348.3±18.2 3.02±0.02	2277.9±17.4 2.05±0.02	2 min
cpm ×10 ⁻¹⁰ Ci/l	2698.4±24.0 2.43±0.02	629.0±29.7 0.57±0.03	12min

* 抽出したものをA, Bにわけて測定

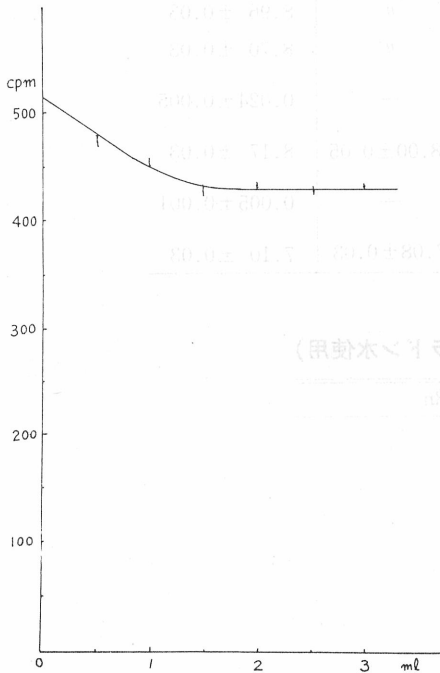


図6. 水の混入による影響

も分離に長時間かかり、ピペットで少量づつ採取したため表2の如く定量値が低く出た。

泡立つ場合ろ過をおこなったが、時間がかかる程定量値は低くなった(表3)。遠心分離もまた同じように低い結果を与えた。また一度とったLSを他のバイアルに移すとき、室温(23℃)で一回に5~8%位のロスがおこった。

また分離の際水が入ることがあるので、水による影響をみたものが図6である。もちろん実際にはこれ程の水は入ることはない。

積分計数法を用いているため、トルエン中に混入している目にみえない位の水の影響はまったくない。

抽出の際共存塩分の影響をみるため、単純泉、重曹泉、弱食塩泉と強食塩泉の変わりに海水を用いて、ラドンの抽出を行ない表4のような結果を得た。ここで用いた試

料は出来る限りラドン含量の少ない試料を選らび、ラドン溶液を添加しておこなったもので十分に満足出来る結果である。海水については高い2つの値が出た。これは海水をろ過していないためラジウムを含む微粒子やその他が何らかの理由で高い値の原因となったと考えた。しかしこれも約8%の誤差を許容すればその範囲内に入る値である。

炭酸や硫化水素の含有量の多い場合には、LSにて抽出の際発泡があり、ガスの発生と共にラドンが逸散するおそれがある。採水抽出に用いているポリエチレン瓶の胴がふくれるほどである。このときは急に開栓しないでしばらくしてからあけないとラドンの値は低くなる。試料水1l中CO₂1000mgの場合、すぐ開栓すると20%も低い値になった。

2-6 再現性に関する実験

ラドン水を用いて再現性について行なった結果は表5の如くで標準偏差は±5%以内に入り、変動係数は4.95%である。

またラドン溶液について3回づつ繰り返し、10⁻¹²~10⁻⁹Ci/lの濃度で行なった結果が表6で

表4. ラドンの抽出に及ぼす可溶性塩分の影響($\times 10^{-10}\text{Ci/l}$)

試料溶液	ラドン溶液	定量値
重曹泉：甘露の湯 500ml pH7.18, 87.0°C	—	0.026 \pm 0.006
〃	11.29 \pm 0.04	11.51 \pm 0.04
海水(与論島沖) 500ml pH8.3, 21.3°C	—	(\sim 0.001)
〃	8.68 \pm 0.03	9.27 \pm 0.03
〃	〃	8.28 \pm 0.03
〃	〃	9.17 \pm 0.03
〃	〃	8.96 \pm 0.03
〃	〃	8.70 \pm 0.03
弱食塩泉：二子山 500ml pH7.5, 9.5°C	—	0.024 \pm 0.005
〃	8.00 \pm 0.05	8.17 \pm 0.03
単純泉：伊東ニューハトヤ 500ml pH8.5, 39.5°C	—	0.005 \pm 0.001
〃	7.08 \pm 0.03	7.10 \pm 0.03

表5. 再現性テスト(ラドン水使用)

回数	$\times 10^{-10}\text{Ci/l Rn}$
1	13.2 \pm 0.04
2	14.0 \pm 0.05
3	14.0 \pm 0.07
4	13.5 \pm 0.06
5	14.7 \pm 0.07
6	14.9 \pm 0.07
7	13.0 \pm 0.01
8	14.4 \pm 0.07
平均	13.96 \pm 0.69
	標準偏差
	変動係数4.95%

ある。自然放射能レベルの井戸水、河川水、池水などについても定量したが、 10^{-12}Ci/l のオーダーでは $\pm 10\%$ 以内であった。その他では強放射能泉の増富鉱泉の源泉ではいずれも6~8%以内で一致している。

中11水株短、るつ)用前、くマとひなはあはア)る11)アひなひ管開)念おそくの

類実るす開)抄登再 8-2

、0入)内)収)る)と)お)登)謝)華)謝)つ)取)の)る)表)お)果)辞)の)お)計)つ)の)の)抄)登)再)の)用)水)を)イ)て

る)お)ひ)な)は)あ)は)ア)る)1)1)ア)ひ)な)ひ)管)開)念)お)そ)の)の)中)1)1)水)株)短)る)つ)用)前)く)マ)と)ひ)な)は)あ)は)ア)る)1)1)ア)ひ)な)ひ)管)開)念)お)そ)の)の)

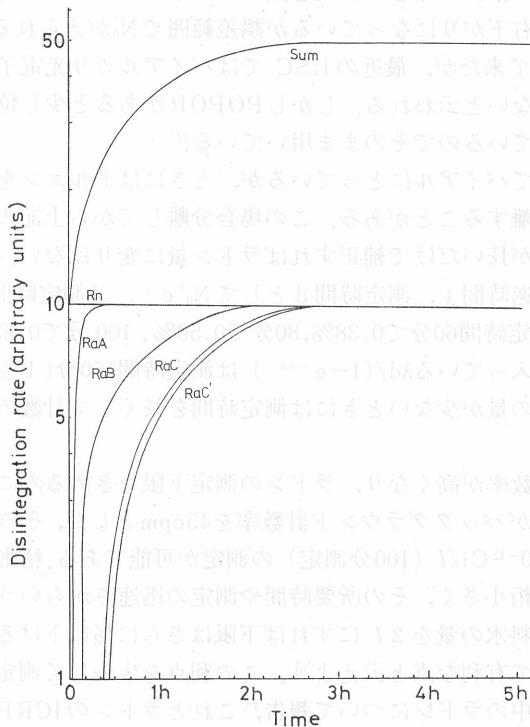
表6. 再現性テスト($\times 10^{-10}\text{Ci/lRn}$)

試料水	I	II	III
水1l(+ラドン水a)	0.028 \pm 0.005	0.025 \pm 0.005	0.021 \pm 0.004
水1l(+ラドン水b)	14.0 \pm 0.05	14.0 \pm 0.07	13.9 \pm 0.06
水1l(+ラドン水c)+NaOH性	16.7 \pm 0.06	16.3 \pm 0.06	16.5 \pm 0.06
水1l(+ラドン水d)+HCl性	14.6 \pm 0.06	15.1 \pm 0.06	—
増富源泉No.1 1l	334.0 \pm 0.3 ₄	341.7 \pm 0.3 ₆	344.8 \pm 0.3 ₆
No.2 1l	286.1 \pm 0.3 ₀	290.5 \pm 0.3 ₁	270.0 \pm 0.2 ₅
No.3 1l	22.2 \pm 0.06	23.1 \pm 0.06	20.8 \pm 0.06
No.4 1l	24.7 \pm 0.03	23.8 \pm 0.03	19.7 \pm 0.03
井水(精工試) 1l	1.44 \pm 0.01	1.47 \pm 0.01	1.33 \pm 0.01

3. 結果に対する考察

本法がすぐれているのは計数率(cpm)より崩壊数(dpm)が得られること、すなわち絶対測定の出れることである。LSCでは、試料をLSにとかしてあり、従って4 π ジオメトリーの測定が可能になり、自己吸収、散乱などの問題がない点もすぐれている。このことによりまず β 放射体につき絶対測定がおこなわれた¹³⁾Rnについては α 、 β 線を同時にはかり、やはり積分計数法を用いるとき絶対測定が出来ることが示された。⁸⁾

Batemanの式で崩壊生成物の生長状況を計算して図示したものが図7である。RaA(α 線)は



すぐ極大となり、RaB(β 線)は約2hrで極大となりついでRaC(β 線)は3hr弱で極大となる。これらと一緒に示されたものはsumとして示されている。この状況は実測した崩壊曲線(図1)とよく一致し、3.17時間で極大になり、3.825日で減衰することがわかった。

また γ 線スペクトルをとった図2とてらしてみると γ 線を出すRaB、RaCの生長と、3.825日で減衰の状況がよくわかる。またLS中の α 、 β 線スペクトルについてはすでに示した如くで⁸⁾²²²Rnの崩壊がおこり事実上この崩壊はRaDで終わっていることが示されている。したがってLS中の²²²Rnが $3\alpha + 2\beta$ を出して、これらがいずれも100%の計数効率で測定されていることがわかった。鉱泉よりトルエンで抽出したものは、²²²Rnであり、しかも3.17時間以降測る必要が示された。

つぎに正確な一定量のラドン溶液をつくり抽出、定量が出来ればよいが、定量的に

図7.

作るのは難かしいのでやめた。しかし図示された装置で、²²⁶Ra 標準溶液より生じたラドンの定量を本法と同じように行なうと、統計誤差±2%で²²²Rnが積分計数法で測定出来た。この結果からみて絶対測定法なのでラドンの一定量が測定のための統計誤差やLSをあつかうための誤差など極めてわずかで、よい精度で定量されていることを示している。これは本法の信頼度が高い一つの証左とみてよい。

ここでトリウム系列の²²⁰Rn (Tn) の問題がある。地球化学的にはトリウムはウランの3~4倍あり、当然Tnがある筈であるが半減期54.5秒と短かいため、そのデータはきわめて少ない。すでにその例について報告したが、⁶⁰計数値に影響するものはThB (²¹²Pb半減期10.64時間)とのかねあいになり崩壊曲線を解析して両者を区別しなければならない。ThBの影響をなくするためには100時間以降でおこなう。このThBの10倍半減期時間たっても、²²²Rnの1半減期時間程でありラドンは半減するにすぎない。よって強放射能泉あるいはTnの多いとおもわれる場合は分離後4.5日以降にはかる。Tnの影響を無視して²²²Rnのみの計数率として減衰の補正を行わないと²²²Rnの値としては高い計数率となる。

さて積分計数法をおこなうために3チャンネルについて計数率 A_1, A_2, A_3 を出し積分バイアス曲線の外挿で崩壊数 N_0' (dpm)を求めている(図3)。ゲインをあげるに従がい積分バイアス曲線が平らになり、外挿しやすくなる。このためゲインは90%でおこなった。100チャンネルとしたのは低エネルギーのところでは微小パルスの影響を受けないとおもわれる所にバイアスレベルをとったためである。

3チャンネルにつきそれぞれの計数率I, II, III (cpm)から式により N_0' (dpm)を出す提案もあるが、¹⁰⁾プロットして出すことにしている。それは試料がクエンチングを起こしているかいないかを調らべられるからである。黄色色素の量を次第にふやした状況を図3に示したがクエンチングが大きくなるにつれて、積分バイアス曲線は右下がりになっているが誤差範囲で N_0' がえられる。

また歴史的にPOPOPを入れて研究をはじめて来たが、最近のLSCではバイアルカリ光電子増倍管のため感光領域が広くなり、その必要はないと云われる。しかしPOPOPがあると少し位の黄色のクエンチングには有効であると云われているのでそのまま用いている。¹¹⁾

トルエンを加えてから通常10~30分で分離してバイアルにとっているが、ときにはトルエンを入れたまま種々の理由で放置して長時間後に分離することがある。この場合分離してから上記の生長崩壊曲線が観測される。しかし経過時間 t が長いだけで補正すればラドン量に変わりはない。

さてこれらの時間にたいする補正としては経過時間 t 、測定時間 d として $N_0'e^{\lambda t}$ 、又測定時間 d にたいしては $\lambda d/(1-e^{-\lambda d})$ の補正がある。測定時間60分で0.38%, 80分で0.50%, 100分で0.63%の減衰にすぎない。したがって補正項として入っている $\lambda d/(1-e^{-\lambda d})$ は測定時間150分(1%以下)までほとんど1とみなしてよい。ラドンの量が少ないときには測定時間を長くして計数の統計誤差を小さくする必要がある。

積分計数法を用いることにより、みかけの計数率が高くなり、ラドンの測定下限をきめるのに本法の極わめて有利な点になる。すでに述べたがバックグラウンド計数率を45cpmとして、その $1/10$ まで有意の測定が出来るとして $0.5 \pm 0.08 \times 10^{-12}$ Ci/l (100分測定)の測定が可能である。精密ラドン計よりは大きい、IM泉効計よりは1桁小さく、その所要時間や測定の迅速さからいうと極わめてすぐれていると云える。もちろん試料水の量を2lにすれば下限はさらに $1/2$ に下げることができる。これもIM泉効計などくらべて有利な点と云えよう。この利点を生かして測定の対象をひろげており、すでに低レベルの鉱泉中のラドンについて報告、⁷⁾これとラドンのICRP勧告による最大許容濃度との関係について考慮があることを述べた。また、このように定量下限の小さいことは、いわゆる環境放射能レベルのものもはかれるわけで、1lのサンプルサイズで十

分であり、本法の有利さを示している。

もう一つの優れている点は測定器の内部汚染がないと云うことである。一試料ごとに一個のバイアルを使っている。IM泉効計ではラドン量が多ければ多い程内部に残留する崩壊生成物が多く、自然漏洩（バックグランド計数値）が増加するため繰り返し測定が出来にくい点があるがこの場合にはそれがない。また放射能の多いところでは、IM泉効計は自然漏洩が大きくて測定しにくく、また場所によりたえず変動するものであるが、本法では実験室へ持ち帰り、バックグランド計数率が一定のところまで測定出来る。しかし持ち帰ることは本質的な弱点でもある。反面多くの試料を相ついでではかれることにもつながり、多数の定量値をすみやかに出すことが出来る利点でもある。

ラドンの抽出において、本法では容積、温度その他のファクターを一括した抽出率による方法も適用出来ることは図4で示したが、あえて温度 t 、溶解度、容積などの補正をおこなう方法をとった。それは永年にわたって十分に検討されており、根拠とすべきデータの古い点はあるが、算出したデータに従来とのつながりを求める意味でおこなった。LSを加えて抽出、分離するときの水層、トルエン層、空気層の容積を V_w 、 V_t 、 V_a とし、温度 t におけるラドンの水に対する溶解度係数を b 、トルエンに対するそれを a 、LS中のラドン濃度を x とすると t° において試料水 V_w に含まれているラドン濃度 X は次式で算出される。

$$X = B \cdot x = x \left(1 + \frac{V_w}{V_t} \cdot \frac{b}{a} + \frac{V_a}{V_t} \cdot \frac{1}{a} \right)$$

通常は $V_w + V_t + V_a = V$ が1100mlのポリエチレン瓶（あまり側壁が硬くないもの）を野外では用い、標準的な条件は各 $V_w = 1000$ 、 $V_t = 25$ 、 $V_a = 75\text{ml}$ であった。

表7. ラドンの溶解と抽出に関するデータ

温度	水に対する溶解度(0°換算値) [ml/ml]	t° における溶解度 b	トルエンに対する溶解度 a	水1000ml, トルエン25ml, 空気75mlの時 B
0°C	0.508	0.508	18.5 ₀	2.26
5	0.41	0.418	16.4 ₉	2.20
10	0.34	0.353	14.7 ₆	2.16
15	0.29	0.306	13.1 ₈	2.16
20	0.245	0.263	11.8 ₃	2.14
25	0.215	0.235	10.6 ₃	2.17
30	0.195	0.216	9.5 ₅	2.22
40	0.16	0.183	7.8 ₁	2.32
50	0.10	0.118	6.4 ₂	2.20
60	0.085	0.104	5.2 ₆	2.36

この条件でBをブンゼンの吸収係数¹⁵⁾ラドンのトルエンへの溶解度 α のデータに基づいて計算した結果が表7である。ここで注意すべきことは19.0°C附近に比較的幅広いフラットな極小部がある点である。また50°C附近にもそれより少し高い極小があるが抽出分離には17.5~22.5°Cぐらゐが温度の影響の小さいことがわかった。従って温度の高い温泉は採水後トルエンを加えてそのまま静かに放置して気温位になってから抽出することにした。抽出率を求める場合には2回あるいは3回の抽出をおこなう必要があり、その間に冷却しこの附近の温度を経過し、変化する恐れがある。

もう一つの大きな理由は野外で3個のバイアルを使ってもラドンのデータは一個であるがこの補正方式をとれば3個の源泉のラドンのデータ、又はくり返しのデータを求めることが出来るからである。

バイアル中のLSの量と計数効率との問題がある。計数値はバイアルとLSCの光電子増倍管とのジオメトリーが関係しており、液量が少ないときにはジオメトリーが悪くなり、計数率は低くなる(図4)。バイアルには約25ml入るが、22mlで液面がバイアルの肩の位置になり、22mlで最高値を示し、25mlのときは逆に低くなっている。外挿してみると25mlのとき約800~820cpmとなり、これが実測では765cpmとなった。これはキャップにかくれ、実際上は測定にかかる分はごくわずかなためと考えられる。

従がって少なくとも、21mlないとラドンに対して負の誤差を与える。そこでトルエンの回収の少ない場合には別にトルエンを加えて22mlにしてジオメトリーを一定にする。

抽出時における試料水のpHを2.0~12.0迄検討し調べたがほとんど差異はない(表2)。酸性泉、アルカリ性泉を考えてHCl酸性、NaOH性のものについても調べたが差異はない。HNO₃酸性はLSが青色を帯び、値が低くてた。他の酸、アルカリ分解をした試料(例えば土壌、骨などのRaの定量のため)HCl、NaOHなどを過剰に含む場合、白濁を生じたりして計数率が10~20%低くなる。一般的に温鉱泉ではまずそのようなことがなく抽出出来ることがわかった。

温泉を採水した場合、60℃以上ではトルエンの蒸発が多い。温度上昇と共にトルエンにたいするラドンの溶解度が小さくなり、60℃では20℃のときの半分以下にさがり抽出には不利である。トルエンの沸点は110.8℃であるが蒸気圧は69.5℃で200mmHg、40.3℃で60mmHgになるので¹⁵⁾少なくとも50℃くらいまで放冷してトルエンを加える必要がある。放冷のさい水中よりのラドンのロスはない。また温度が高いと水とトルエンの相互溶解度はあきらかに大きくなり二層分離に時間がかかる傾向がみられる。又LSの回収量は減少する。

抽出の際、源泉の温度が高すぎたり(冷却する時間的余裕のない時)あるいは気泡を生じて分離が難しく、少量しか透明なトルエンがバイアルにとれないような場合には抽出に用いるトルエンの量を増やすとよい。しかしバイアルには22mlを入れるだけであり、このような場合液量の換算が正確でないと大きな誤差を生ずるものとなる。25~55mlまで添加するトルエン量を変えて検討してみた結果この点に十分に注意すれば測定結果はよい一致をしめた。

水は化学クエンチャーの一種でLSCにとって厄介な問題である。図5に示した値はラドンを含むLSに水の一定量を加えて測定したデータである。しかし、実際には積分計数法をつかい、しかもゲインを90%と最高にしており、クエンチングの影響はないとみてよい。すなわちトルエン-水の相互溶解度は10℃で0.035、20℃0.0451¹⁵⁾であり、したがってトルエン22ml中には8.6mgの水が混入するにすぎないからである。

二層分離の際どうしても水をとまう場合がある。特に分離が困難なほどそうした状況が起きる。その時にはバイアル中に入った水を出来るだけ除去して、測定する。それには先端を引き伸した手製の毛細管ピペットで出来得る限り水滴をとる。とくにエマルジョンをつくる場合や水の混入量が多い場合である。この水分を除くため遠心分離法あるいは口紙を用いてる過も考えたがる過によるロスは顕著である。低濃度ではそのロスはこの他の誤差はかくれることに気付いたので 10^{-10} Ci/l オードのものを用いた結果が表4である。当然のことながら過時間の長いほどその影響は大きい。

二層分離がきれいにいかないことの原因については複雑でよくわからないが、ある種の有機物によるとみられるが浅層地下水がある場合、また冷鉱泉などの試料の時起った。この影響を実験室的に再現するために庭の緑藻類、金魚などのいる池水にラドン溶液を加えて行なった結果が表

3であり、このような場合正しい定量結果を得ることの難かしいことはL S Cの欠点である。本法の変動係数は4.95%であることがしめされた(表5)。 $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{Ci/l}$ の実際の試料については、表6の如く標準偏差6%以内に大体は入るが、 10^{-10}Ci/l オーダーでは8%以内とみている。

4. L S Cによる鉱泉中のラドンの定量法

以上の実験結果より野外にて鉱泉中のラドンをL S Cにより定量する方法として次の方法を提案する。

試料は出来る限り源泉で自然に湧出して来る状態で採取する。ゴム管(あまり長いと途中Rnが散逸する恐れがあるから通常は1mを限度とする)をつけたロートを湧出口にあてて、気泡が入らない状態で湧水が自然にゴム管内を流下して来るのを確かめ、しばらく放流してから、他端を1lの標線を付したポリびんの底まで入れ、静かに流入させる。

十分にオーバーフローさせた後、1lの標線目盛のところまで採取し、採水時刻と採水時の水温を記録する。直ちにトルエン(20~55ml、野外で用いる場合直射太陽光線を当てないように充分注意する。)を加え、密栓して5ないし10分間はげしく振とうする。しばらく静置した後、上層のトルエンをあらかじめ自然計数率の測定してある測定用バイアルに集める。トルエンを分離した時刻及び分離した時の試料水の温度($^{\circ}\text{C}$)を記録する。トルエンの採取はポリびんの腹を手で押すようにし、液面を口の方へ押し上げ出来るだけトルエン層を厚くし、取りやすい状態にし無駄なく集めるようにする。ポリびんが固くて液面が容易にあがって来ないような場合には、蒸留水(現地で得た水ではラドンがあるので)をしずかに追加しつつ行う。バイアルに集めたトルエン量を物差し(mm目盛)で計り回収率Aを求める。トルエン22mlにたいしてPPO 88mg, POPOP 2.2mgを加えた後22mlの液面高に至らない場合はそこまでトルエンを補充する。キャップをして蛍光剤が完全にとけるまでよく振りまぜてとかし、測定する。この時水が混じっていると蛍光物質もとけにくく、測定の際はクエンチングを起こす原因となるからトルエン採取は水層をとらないよう注意深く行なう。もし底部に水滴をみとめたらガラス管を細く引き伸ばしたスポイトで水滴を取り除く。L S分離後、試料水はメスシリンダーではかり、記録する。泉温が高い時はトルエンをバイアルに移す操作の時ロスが大きくなるから、試料を出来るだけ冷やして分離する。(少なくとも 50°C 以下………気温位迄)。

L S Cのゲインを90%にし独立した三つのチャンネルのウインド幅を100~、200~、300~に設定する。L Sを入れたバイアルを3チャンネルでバックグランド計数率 B_1, B_2, B_3 を求めておく。このバイアルにRnを抽出したL Sを入れ、同様に3チャンネルにつきd時間測定し、それぞれの計数率 A'_1, A'_2, A'_3 (cpm)を求め、これよりバックグランド計数率 B_1, B_2, B_3 をそれぞれ差引き、正味の計数率 A_1, A_2, A_3 (cpm)を出す。

ウインド幅の下限100, 200, 300とより積分バイアス曲線を描き、この曲線を $x=0$ に外挿し外挿値 No' を求める。経過時間t, 測定時間d, ラドンの三相分配の補正項, ラドンの回収率A, 計数効率 $\text{Eff} \equiv 1$ を入れ、 No' の $1/5$ をとると(1)式より ^{222}Rn の $t=0$ のdpmとなり、これをCiになおすため(2)式により Ci/l を得る。

$$No \text{ (dpm)} = No'e^{\lambda t} \frac{\lambda d}{5(1 - e^{-\lambda d})\text{Eff} \cdot A \cdot B} \dots\dots(1)$$

$$^{222}\text{Rn} \text{ (Ci)} = \frac{No \text{ (dpm)}}{60 \times 3.7 \times 10^{10} \times C} \dots\dots(2)$$

測定は3.17時間以降、 T_n のある場合には4.5日以降測定し、少なくとも3点とり、 ^{222}Rn の半

減期となることを確かめる。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり種々御助言を賜った本間義夫博士に厚く感謝いたします。また研究費の一部は文部省科学研究費によるものであり慈に謝意を表します。

文 献

- 1) 岩崎, 実験化学講座12 放射化学, 219頁 (1961) 丸善
- 2) 飯盛, 理研彙報, 10 1105 (1931)
- 3) 初田, 地学, No. 4 26 (1951)
- 4) 野口, 村上, 第17回日本化学会年会講演番号 2 E07 (1964); 久保, 留目, 野口, 村上, 第17回日本温泉科学会大会 講演番号 33 (1964), 第18回同大会, 講演番号1 (1965)
- 5) 野口, Radioisotopes, 13 362 (1964)
- 6) 大橋, 野口, 村上, 原子力誌, 7 105 (1965)
- 7) 堀内, 村上, 温泉科学, 27 23 (1976)
- 8) 本間, 村上, J. Radioanal. Chem., 36 No.1 173 (1976)
- 9) 堀内, 村上, 第26回日本温泉科学会 講演番号20 (1973), 第27回同大会, 講演番号1 (1974), 第36回分析化学討論会 講演番号22B11 (1975)
- 10) 野口, Radioisotopes, 24 741, 745 (1975)
- 11) 石河, 液体シンチレーション測定法, (1977) 南山堂
- 12) E. Ramstadt, Radium, 8 253 (1911)
- 13) J. Styn, Proc. Phys. Soc. 69 A, 865 (1956); D. L. Horrocks, M. H. Studier, Anal. Chem., 33 616 (1961)
- 14) International Critical Table, 3 263 (1928), McGraw-Hill Book co.
- 15) 化学便覧基礎編II, 723, 770, 837P (1975) 丸善
- 16) 堀内, 本間, 村上, 第28回日本温泉科学会大会 講演番号28 (1975), 第19回放射化学討論会 20C09 (1975), 第37回分析化学討論会20C09 (1976)

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} + \frac{N_0 \lambda}{\lambda - \lambda'} e^{-\lambda' t} - \frac{N_0 \lambda'}{\lambda - \lambda'} e^{-\lambda t}$$

$$\ln \left(\frac{N(t) - N_0}{N_0} \right) = -\lambda t + \frac{\lambda'}{\lambda - \lambda'} \left(e^{-\lambda' t} - 1 \right)$$

半減期を求めると、 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 4.2$ 日と算出される。