

# 伊豆半島温泉群のラドン, トロン, ラジウムの同時定量について

堀内公子\*, 石井 忠\*\*, 村上悠紀雄\*\*\*

\*都立大学理学部化学教室 \*\*日本アイソトープ協会 \*\*\*北里大学衛生学部

(昭和54年5月15日受理)

## Results on the simultaneous determination of $^{222}\text{Rn}$ , $^{220}\text{Rn}$ and $^{226}\text{Ra}$ contents in Mineral Springs of Izu Peninsula.

Kimiko HORIUCHI\*, Tadashi ISHII\*\* & Yukio MURAKAMI\*\*\*

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

\*\* The Japan Radioisotope Association.

\*\*\* School of Hygienic Sciences, Kitasato University.

### Abstract

Simultaneous determinations of  $^{222}\text{Rn}$  (radon),  $^{220}\text{Rn}$  (thoron) and  $^{226}\text{Ra}$  (radium) contents in one liter sample of mineral springs of Izu Peninsula were performed by the newly proposed method. This method consists of extraction of radon and application of integral counting method with a-liquid scintillation counter. Radon and thoron contents were given by extracting them in situ with toluene solution of liquid scintillator and by analyzing their decay curves with the Bunney plot method.

A water sample treated as above mentioned was bubbled in a glass bottle for 30 minutes with nitrogen gas to expel any residue of radon or toluene and was kept it in upside-down position after being stoppered with a teflon stopper until the establishment of radioactive equilibrium with radium originally presented in the water sample. Radon, then formed in water sample, was extracted and measured in the same way as abovementioned. Radium contents were easily calculated by the proposed formula.

The range of radon, thoron and radium concentration in 22 mineral springs were found as follows, respectively.

$\text{Rn } 0.5 \sim 230.9 \times 10^{-12} \text{ Ci/l}$ ,  $\text{Tn } 0.068 \sim 10.5 \times 10^{-8} \text{ Ci/l}$  and  $\text{Ra } 0.5 \sim 5.01 \times 10^{-12} \text{ Ci/l}$

### 1. 緒 言

水中のラドン-222(以下ラドン)をトルエン抽出後液体シンチレーションカウンター(以下LSC)で測定すると定量が迅速容易に出来<sup>1)2)</sup> また積分計数法を用いているので感度が5倍あがり $5 \times 10^{-13} \text{ Ci}$ というきわめて低レベルのラドンまで定量出来る<sup>3)4)</sup> 従来ラジウムの定量は平衡量のラドンの測定によっている。そのため通常ラジウムを  $\text{BaSO}_4$  と共沈濃縮後, EDTAで溶解後キュリー一瓶に封入し, 約一ヶ月放置してラドンの生長をまつ必要がある<sup>5)</sup> 真空系を用いて生長したラドンを追出し,  $\alpha$ カウンター<sup>6)7)</sup> 比例計数管<sup>8)</sup> 電離箱<sup>9)10)</sup> なをで測定し定量がなされて来た。

本研究室ではこの共沈分離したラジウムと平衡量のラドンを追出しアセトンドライアイスで冷却した液体シンチレーター溶液(以下LS)に捕集し, LSCにより測定する方法を用いて鉱泉中

のラジウムを定量してきた<sup>3)11)</sup>。この際試料を同時に1ℓずつ2本の瓶に採取し、1本をラドン抽出に、もう1本をラジウム用に用いて同時定量をおこなうことを報告した<sup>11)</sup>。従来鉱泉中のラジウムとラドンのデータはことなる測定器でことなる人がことなる試料で定量したものであり、そのデータにより種々の考察がなされていた。そこでこのように同一試料での同時定量された結果から $\delta Rn$ 値を提案することができ<sup>12)</sup>、白浜<sup>13)</sup>、勝浦<sup>14)</sup>温泉における湧出機構などについて $\delta Rn$ 値を用いて考察を進めることができた。

その後水中のラジウムの定量についてさらに検討を続け、ラジウムを分離せず生長してくるラドンを直接LSで抽出分離しLSCで測定してラジウムを定量する方法をつくった。すなわちキューリー瓶に入れて熔封放置しなくても、試料にLSを加えたのちテフロン栓にて密栓して倒立放置し、生長したラドンを抽出分離して定量する。放置日数7~10日位で水中のラジウムとして $10^{-12}$  Ciオーダーの定量が容易におこなえることがわかった<sup>15)</sup>。

即ち1ℓずつ採水し、LSを加えてラドンを現場で抽出分離した。後に実験室にてLSCで測定し、崩壊曲線の解析によりラドン及びラドン-220(以下トロン)の値を求めた。

実験室に持ち帰った試料水はガラス瓶に移し $N_2$ ガスでバブリングしたのちLSを加えて密栓倒立させ、7~10日位放置した。生長したラドンを抽出してLSCで測定し、ラジウムを定量することができた。この方法を伊豆半島の22源泉に適用した結果について報告する。

## 2. 実験法

### 2.1 採水

ラドンを逃がさぬよう注意してポリエチレン瓶一ぱいに採水し<sup>2)</sup>、定容(1ℓ)にしてLS 25mlを加え時刻を記録する。2分間はげしく振とう後静置し、二層分離してからLS層をHM式分取管<sup>1)</sup>を用いて測定用バイアルに移送する。分離時刻を記録する。

### 2.2 ラドン、トロンの測定と解析<sup>16)17)18)</sup>

LSCにて積分計数法により測定する。測定を4日以内に5回以上くり返し崩壊曲線を作る。ラドンとトロンの抽出時における濃度をバネープロット法で解析し提案した式で算出する<sup>19)</sup>。

### 2.3 ラジウムよりラドンの生長<sup>15)</sup>

LSを分離した後の試料水はガラス瓶(1100ml)に移し、窒素ガスを約30分バブリングし、残存するトルエンとラドンを追出す。バブリングにより試料水は透明になる。バブリングを止めLS 25mlを手早く加えてテフロン栓にて密栓する。この時の時刻を記録する。

ガラス瓶を室温にて倒立放置する(倒立法)。一定時間放置したのち(通常7~10日)、テフロン栓をとりHM式分取管を用い、蒸留水を注加しながら静かにLSを測定バイアルに移す。

### 2.4 ラジウムの測定と算出<sup>3)11)</sup>

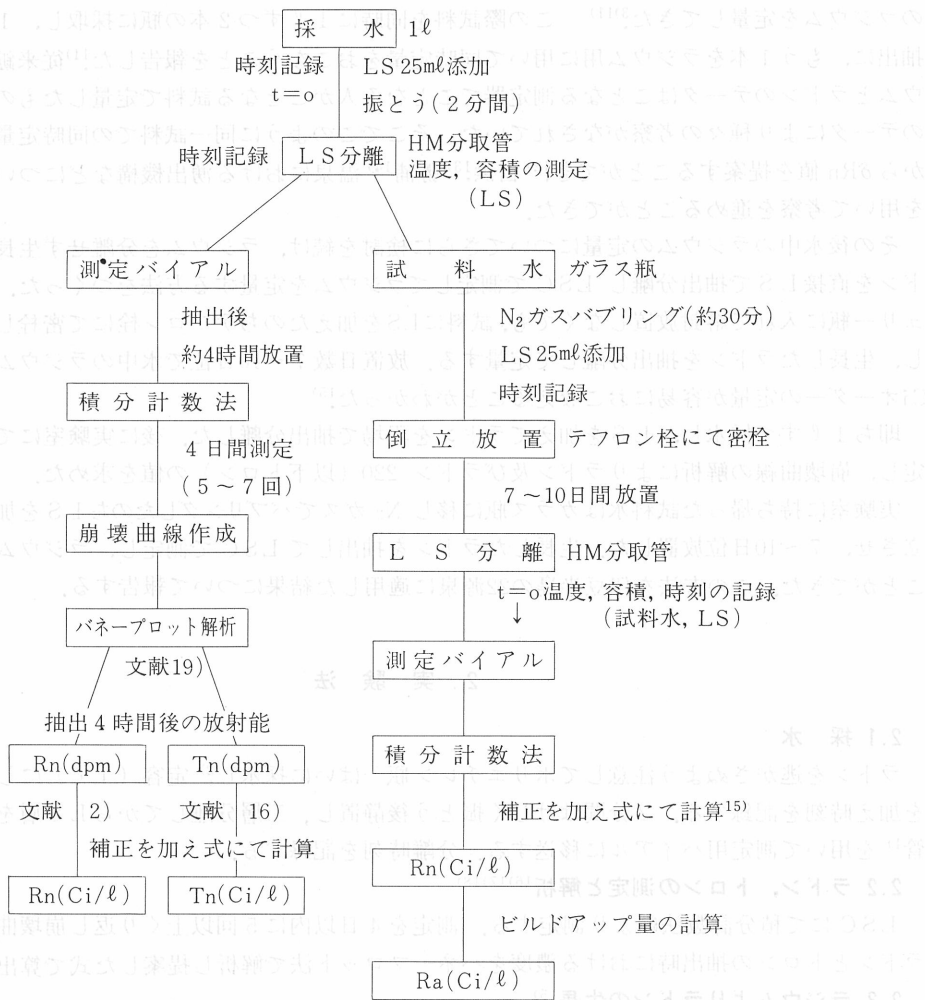
ラドンはLSCにより積分計数法で測定し、測定値に対し必要な補正をほどこし、まずラドン(Ci)を出す。ついでこれから、試料水を放置する時間に応じビルドアップしてくるラドンの量はことなるので次の式により計算しラジウム量を算出する。

$$\text{生長したラドン(Ci)} = \text{存在したラジウム(Ci)}(1 - e^{-\lambda t})$$

$\lambda$ : ラドンの崩壊定数( $0.1812d^{-1}$ ),  
 $t$ : 放置時間(d)

計算上平衡になるには35日以上を必要とするが、4日で51.6%、7日で71.9%、10日で83.3%生長してくるのでそれ以上放置しても計数率の増加はわずかである。

実験の詳細は別に報告<sup>15)</sup>するがその大要を次に示す(図1)。



第1図 ラドン、トロン、ラジウム同時定量法のスキーム

### 3. 結 果

この方法を伊豆地方の22源泉(図2)に適用し、ラドン、トロン及びラジウムを定量した結果を次に示す(表1)。

### 4. 結果にたいする考察

採取した試料水のラドン及びトロンは瓶内で水層と空気層に分配する。本実験系についてこれを算出してみた(表2)。LSのないとき(A欄)にくらべLSを加えると(B欄)ラドンのトルエン中の溶解度は水の約50倍であるため、空気中のラドンの割合が半分以下になるのでラドンの逸散のおそれがLSの添加により減少すると予想される。

密栓する栓について種々の品質のものをテストしたがテフロン栓がトルエンに対し安定である

第1表 伊豆源泉の  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  の定量結果

試料名	泉温	pH	$^{220}\text{Rn}(\times 10^{-8}\text{Ci}/\ell)$	$^{222}\text{Rn}(\times 10^{-12}\text{Ci}/\ell)$	$^{226}\text{Ra}(\times 10^{-12}\text{Ci}/\ell)$	Tn/Rn	Rn/Ra
赤沢第一	42.0	8.2	0.19 ± 0.08	11.32 ± 0.11	1.30 ± 0.28	0.02	8.71
赤沢第一水道水	15.5	7.4	10.5 ± 2.50	205.0 ± 3.0	1.70 ± 0.46	0.05	120.6
赤沢第六	43.5	7.3	0.068以下	32.9 ± 0.7	2.14 ± 0.46	0.002	15.4
道灌の湯	42.0	6.9	8.62 ± 3.17	111.6 ± 6.7	1.82 ± 0.37	0.08	61.3
熱川館南横上	89.5	7.8	0.068以下	4.71 ± 0.06	1.40 ± 0.40	0.01	3.36
片瀬(森田)	102.0	8.5	0.32 ± 0.08	0.52 ± 0.14	3.19 ± 0.11	0.62	0.16
片瀬東豆館	85.5	8.2	0.068以下	3.10 ± 0.21	1.50 ± 0.40	0.02	2.07
大滝	40.0	7.7	"	8.44 ± 0.31	2.67 ± 0.38	0.01	3.16
峰(玉峰館)	100.0	8.6	"	0.50以下	2.00 ± 0.37	0.14	0.25
玉峰館一号	91.3	8.5	"	0.93 ± 0.19	1.30 ± 0.71	0.74	0.72
谷津(養魚場)	99.2	8.6	0.46 ± 0.05	2.46 ± 0.05	2.16 ± 0.75	0.19	1.14
加納共同湯	100.2	7.5	0.43 ± 0.20	1.35 ± 0.28	5.01 ± 0.41	0.32	0.27
一色	32.0	8.6	2.79 ± 0.55	167.0 ± 2.0	1.85 ± 0.45	0.02	90.3
掛橋	64.0	7.6	5.10 ± 1.55	230.9 ± 6.6	3.03 ± 0.38	0.02	76.2
相玉三号	83.7	7.9	1.44 ± 0.02	37.0 ± 0.6	1.63 ± 0.42	0.04	22.7
松崎四号泉	61.1	7.2	3.14 ± 0.48	90.2 ± 1.4	1.27 ± 0.41	0.03	71.0
松崎六号泉	62.4	8.2	0.27 ± 0.08	41.0 ± 0.4	4.49 ± 0.98	0.01	9.13
小土肥	46.0	7.2	0.068以下	4.23 ± 0.48	0.91 ± 0.56	0.02	4.65
土肥山の神	50.2	7.4	0.47 ± 0.10	2.44 ± 0.29	0.5 以下	0.19	4.88
土肥三脈	48.2	7.3	0.61 ± 0.22	13.7 ± 0.6	1.68 ± 0.42	0.04	8.15
水口洞	62.4	8.4	0.17 ± 0.03	0.68 ± 0.12	1.58 ± 0.46	0.25	0.43
水口	59.8	7.6	0.068以下	2.85 ± 0.20	1.72 ± 0.45	0.02	1.66

採水：昭和54年1月28日～30日

第2表 ラドンの水, 空気, トルエン中の分配の割合

抽出時水温℃		10	15	20	25
分配係数 <sup>1)</sup> 水/空気		0.353	0.306	0.263	0.235
A	水 1000ml	77.9%	75.4%	72.5%	70.2%
	空気 100	22.1	24.6	27.5	29.8
B	水 1000	44.3	43.1	41.5	40.8
	空気 75	9.1	10.5	11.8	13.0
	L S 25	46.3	46.4	46.7	46.2

ガラス瓶全容 1100ml

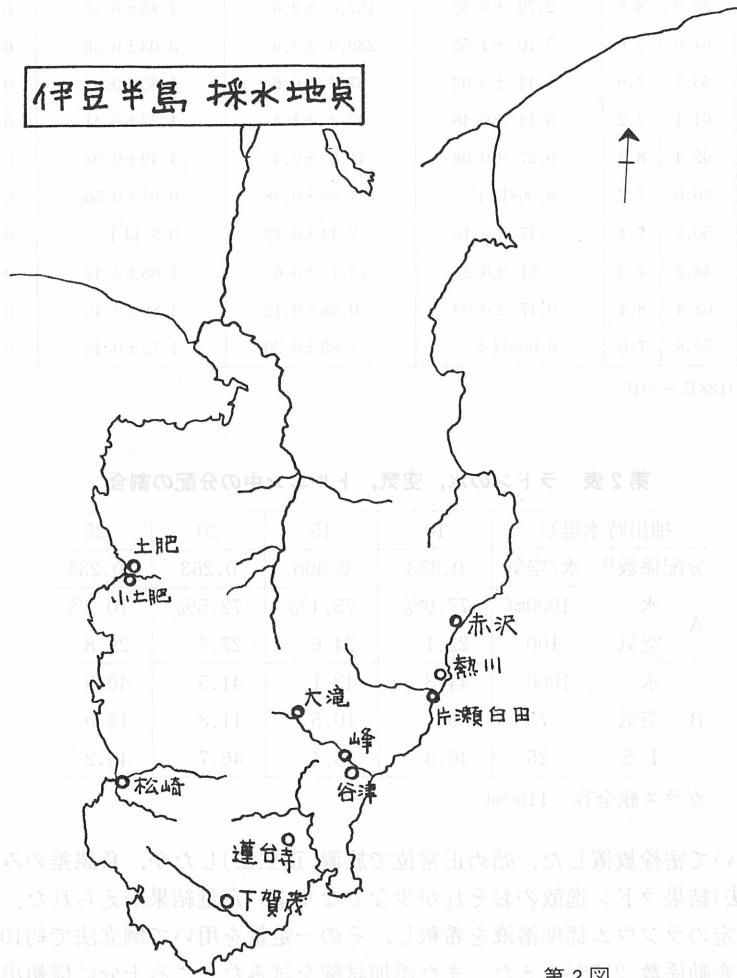
ので、これを用いて密栓放置した。始め正常位で放置(正立法)したが、負誤差のみ生じたので、倒立した(倒立法)結果ラドン逸散のおそれが少なくなりよい定量結果がえられた。そこで電子技術総合研究所検定のラジウム標準溶液を希釈し、その一定量を用いて倒立法で約10日間放置した結果、回収率の変動係数 2.5%をえた。また添加試験を試みたところ十分に信頼出来る結果を得た。即ち共存塩分の多い試料でも本法の適用の可能なことがわかった<sup>15)</sup>

本法では  $\text{BaSO}_4$  などと共沈分離しておらず試料水を放置してラドンの生長をまってラドン抽出測定している。  $\text{N}_2$  ガスのバブリングにより残存するラドンもトルエンも追出すことができる。したがってまた一定期間放置すると溶存しているラジウムからラドンが生長してくる。

したがって1ℓの試料水の採取でラジウムの定量がくり返し出来ることが大きな特徴である。既に報告した如くラジウムとラドンの同時定量法<sup>11)</sup>では同一条件で1ℓを2本同時に採水し、それぞれラドンとラジウムを定量した。今回は1ℓを採取して同一試料で同一人が同一の測定器により定量が出来たことを示している。このことは野外における試料採取の労をへらすのみならず従来の定量値とことなり、ラドン、トロン、ラジウムの同時定量ができるのでこれらの地球化学的行動を推測する上できわめて重要な情報を提供することになる。

ラドンのLSCによる測定下限は  $5 \times 10^{-13}$  Ci である。<sup>3)4)</sup> 本実験ではラドンを測定してラジウムを定量している。ラドンの生長をまつ期間によりその定量下限は若干ことなるが同じように  $5 \times 10^{-13}$  Ci とすることができる。鉱泉法でいう常水と鉱泉の区別は  $10^{-8} \text{mg} (10^{-11} \text{Ci/kg})$ <sup>20)</sup> であり、飲料水の基準は我国には設定されていないが、WHO (世界保健機構) では  $10^{-11}$  Ci/ℓ を与えている。<sup>21)</sup> これより一桁小さいラジウムの定量が本法で容易におこなえることがわかった。

### 伊豆半島 採水地泉



第2図

表1のデータよりラジウム, ラドン, トロンについて考察を試みる. ラドンとラジウムが平衡量にあるならラドン/ラジウム比は1となるべきである. 得られた結果より比を求め温度との関係を見ると, 80°C以上では1に近いが温度が低くなるにつれて大きな値となり, 70倍以上に達するもの(赤沢第一水道水, 一色, 松崎4号泉, 掛橋)などがある. これはラドンがラジウムの平衡量をはるかに上廻っているものが低温泉に多いことを示している.

次にトロンはラドンが $10^{-12}$  Ci 単位であるのに対し $10^{-8}$  Ci単位で示した. これはトロンとラドンが同一量, 即ち同数の原子例えば $10^5$ 個あれば, 半減期の差からそれぞれ $3.44 \times 10^{-8}$  及び $5.67 \times 10^{-12}$  Ci になるので便宜上この単位を用いた<sup>17)</sup>この場合, トロン/ラドン比は $0.61 \times 10^4$ である. 測定した結果からこの比を求めてみると,  $0.61 \times 10^4$ 以上のものは温度の高い源泉であり, これらではトロンがラドンよりその存在量がずっと多いことを示している. しかも温度の低いものほどこの値は小さく0.1以下であり, ラドンの量がぐんと大きいかあるいはトロンがラドンの存在量の十分の一以下ということを示している. なお温度の高い50°C以上の源泉に0.2以上のものが7ヶ(約半数)みられた点は注目される.

従来ラジウム, ラドン, トロンなどについては採取日時, 測定器, 測定者の異なる定量結果により地球化学的考察を試みざるを得なかった. しかし本法は1ℓの試料からこれら三成分の定量が出来る故, それらの地球化学的行動の考察にきわめて有効な情報を与えうるものである.

現在放射能泉地帯, 深層地下水などについて, ラドン, トロン, ラジウムの定量を行ないつつあり, これらをまとめて詳細なラドン, トロン, ラジウムの地球化学的行動を考察をする予定である.

## 文 献

- 1) 堀内, 村上: 温泉科学, **28**, 39(1977); 堀内, 温泉工学会誌, **13**, No2 95(1978)
- 2) 野口, 村上: 第17回日本化学会年会講演番号2E07(1964); 大橋, 野口, 村上, 原子力誌, **7**, 105(1965)
- 3) Y. Homma, Y. Murakami: J. Radioanal. Chem., **36**, 173(1977)
- 4) 堀内, 村上: 温泉科学, **27**, 23(1976)
- 5) Manual of Standard Procedures NYO-4700, 2nd ed. E-Ra-01-01 USAEC (1967)
- 6) H.W. Kraner, G.L. Schroeder, A.R. Lewis, R.D. Evans: Rev. Sci. Instr., **35**, 1259(1964)
- 7) WHO: International Standards for Drinking-Water, p190 2nd ed. (1963) WHO, Geneva.
- 8) M.L. Curtiss, H.L. Rook: Anal. Chem., **36**, 2047(1964)
- 9) K. Kuroda, Y. Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Japan, **21**, 52(1948)
- 10) J.E. Pearson, G.E. Jones: Tellus, **18**, 655(1966)
- 11) 堀内, 村上: 温泉科学, **29**, 68(1978)
- 12) 堀内, 村上: 地球化学, **12**, 59(1979)
- 13) 堀内, 甘露寺, 村上: 温泉科学, **29**, 175(1979)
- 14) 甘露寺, 堀内, 村上: 温泉科学, **29**, 183(1979)
- 15) 堀内, 村上: Chem. Letters, 投稿予定
- 16) 堀内, 村上: Chem. Letters, 449(1979)
- 17) 堀内, 村上: 分析化学, **28**, 661 (1979)
- 18) Y. Murakami, K. Horiuchi, J. Radioanal. Chem., **52**, 275(1979)
- 19) 堀内, 村上: Radioisotopes, **28**, 508(1979)
- 20) 環境庁自然保護局: 鉱泉分析法指針(温泉工学会誌, **13**, 1(1978))
- 21) WHO: International Standards for Drinking-Water, p36, 2nd ed. (1963) WHO, Geneva.