
シンポジウム

環境放射能分析

1 A 01 ~ 1 A 06

IAOI 環境放射能分析の四半世紀

(公衆衛生院) 山 県 登

はじめに 昭和29年3月1日ビキニ環礁における米国の大型核実験と才五福竜丸の被災という事件があった。それ以来およそ四半世紀が経過して 初期に活やくした環境放射能研究の先輩の多くが 第一線から退くとともに 多くの新進気鋭の研究者を迎えることとなった。第22回放射化学討論会で環境放射能シンポジウムが取上げられたこの機会に、環境放射能分析の四半世紀にわたる経過を 主として分析の目的と関連づけて 後付けてみたいと思う。この時期を かりに分けてみると ビキニ時代 フォールアウト時代 海放特時代 をして 総合時代の四つになるのではないだろうか。

1 ビキニ時代

昭和29年3月14日に まぐろ漁船才五福竜丸が 静岡県焼津市に帰港し 乗組員に原因不明の病人が数名いたことから 相当の線量の放射線に被ばくしていたことがわかり 船体や漁獲物にも放射能汚染があることが判明した。見かけ上白い粉末である汚染物について 核種分析が多くの研究者によって行なわれたが GMカウンターしか使えなかった当時では 放射化学分離の技術が不可欠であった。つづいて同年5月には 俊鷲丸(才1次)がビキニ海域に流けんされ FP以外に ^{65}Zn などが魚の内臓に発見されることとなった。また陸上では 3月6~7日に伊良湖岬に降った“チリ”に放射能が検出されたのをはじめとして 放射能雨が 各地で観測されるようになったが この時代の特徴は 簡単にいえば“核種の同定”であり 放射能は“カウント数”で評価されたということができる。

2 フォールアウト時代

昭和31年1月 総理府に原子力委員会 および原子力局が設立され 5月に科学技術庁が発足したが 同年10月に放射能調査体制が整備されることになり 翌32年には 科技庁に放射能測定基準小委員会が設けられて いわゆる マニュアルの才1号「放射能測定法」が作られた。昭和33年に放射線審議会が発足するとともに その部会の一つである「放射線測定部会」がこれを担当することとなり 現在に至っている。

また 昭和31年秋にニューヨークで開かれた 国連科学委員会(UNSCEAR)の情報にもとづき 環境放射能の評価には 全放射能だけでなく 主として ^{90}Sr と ^{137}Cs の両核種のキュリー数を求めることが必要 という判断から 全ベータ放射能および ^{90}Sr と ^{137}Cs の測定を中心とした フォールアウト調査の時代に入ることとなった。

科技庁では 一括計上の放射能調査費として 昭和32年度に3200万円がはじめて支出されたが 各省庁の分担と都道府県への委託が定められた。その後 昭和36年9月ソ連の核実験再開 翌年の米国による再開 39年の中国による南始などの経緯や 新たに ^{131}I を

やまがた のぼる

取上げるなどの拡大はあったが、核実験の影響評価を目的とした放射能調査は、今日まで”
続いている。

これとは別に、文部省科学研究費による総合研究は、ビキニ事件を契機として、昭和29
年度に開始され、のちに特定研究として、基礎から生物、農学、医学、社会など、広い分
野にわたって、放射線影響に関する調査研究が、長年にわたって行なわれた。この時代に
分析マニュアルとして制定されたのは、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、ついで ^{131}I である。

3 海放特時代

昭和41年夏、わが国最初の原子力発電所が稼働しはじめたのであるが、再処理施設の
設置計画が具体化してきたのに、かたがた、原子力委員会は、低レベル廃液の海洋放出の影
響評価に関し、必要なデータを得るため調査研究が必要であるとし、これに応じて、(財)
原子力安全研究協会に「放射性廃液の海洋放出調査特別委員会(海放特)」が設置され
5か年にわたる調査研究が行なわれた。そのため、環境放射能に関する研究者の多くは
主として海洋に関する問題に精力をそそぐことになった。

分析に関する問題としては、再処理廃液の性格から、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs のみならず、新たな核
種として、 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、あるいは ^{144}Ce が注目されることとなった。再処理とは関
係ないが、この時代に取上げられた核種として、原子力潜水艦に関連しての ^{60}Co がある。
したがって、この時代に分析マニュアルとして制定されたものに上記の核種があり、さら
にガンマ線スペクトロメトリの進歩に応じ、いわゆる棒器分析法に関するものがある。
さらに分析法の進歩、改良に応じて、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs および ^{131}I 分析法の改定が行なわれて
いる。

この時代は、契機としては再処理の安全審査であったが、主として海洋に目が向けられ
た時代といつてよいであろう。

4 総合の時代

ごく最近、始まったばかりと考えるとよい総合の時代は、自然放射線の見直しからはじま
って、原子力発電はもとより、再処理、廃棄物処分、核融合そのほか、人間環境に存在し
あるいは放出されようとする、すべての放射性物質を、総体的に把あくしようとする時代
である。あまりにも海に片よっていた目は、陸にも向けられなければならず、トリチウム
や超ウラン元素、あるいは自然放射性核種にも、見落としがないか検討されなければならな
い。このようなことから、分析マニュアルとして、すでに検討がはじまったものに、トリ
チウム分析法、プルトニウム分析法、ウラン分析法、棒器分析のための前処理法、空間ガン
マ線などがあり、今後ともますます、放射化学研究者の関与が望まれているのである。

日本分析センター 野口正安

ルーチン(定常業務)の環境試料Y線スペクトロメトリーには幾つかの問題点があり、それらは主として測定試料の多様性に原因がある。すなわち、

- a) 測定試料はそれぞれ様々な容積をもった容積試料であり、個々の試料ごとに幾何学的条件が異なる。一般には幾つかの定められた試料容器を用いて、試料の厚さ(高さ)に応じて効率の補正を行う。
- b) 測定対象核種が多く、しかも一般に放射能が低いため他核種のY線による妨害が顕著となる。例えば、 ^{54}Mn (834.8 keV)においては ^{228}Ac (830.5, 835.7, 840.3 keV)が、また、 ^{137}Cs (661.6 keV)においては ^{214}Bi (665.5 keV)が妨害核種となる。
- c) マトリックス(試料物質)の種類およびその見かけ密度が個々の試料ごとに異なるため、Y線の自己吸収がそれぞれ異なる。大まかに分類してみると次のようになる。
- イ) 土壌試料(乾燥細土): $1.1 \pm 0.4 \text{ g/cm}^3$ の範囲で広く分布
- ロ) 灰化物試料 貝貝類(ヒトデを除く)および海藻類: $0.8 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$
葉菜類および牛乳: $0.6 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ } ただし、同種のものでは
±10%程度で一致
- ハ) 化学沈殿(陸水、海水など): 沈殿物によって異なる。
- ニ) その他、水、蒸発残渣、汚紙、イオン交換樹脂など
- d) 測定容器として規格化されたものがないため、標準容積線源の入手が困難である。

(I) 現在、ルーチンとして環境試料のY線スペクトロメトリーを行っている機関のゲルマニウム半導体スペクトロメータは概ね次のような性能をもっている。

- a) 相対効率(Erel at 25 cm for 1332 keV)は10~20%のものがほとんどで、20%以上のものも使われているが、Ge結晶の直径/長さが小さく有効立体角が小さい。そのため低エネルギー領域でのピーク効率はそれほど高くない。Erelのみではなく、122 keV(^{57}Co)における効率(普通はErelの10~15倍)をも考慮すべきである。
- b) エネルギー分解能については、FWHM(for 1332 keV)はほとんどが2 keV前後であり、FWTMはFWHMのほぼ2倍弱である。ピーク形状の対称性はピーク解析の点で重要な性能であり、FWTMにおける非対称性は10%以下であることが望ましい。
- c) 測定するエネルギー範囲はほぼ50~2,000 keV、チャンネル幅は0.5 keV/chとして使用するMCAはほとんどが4 kch以上のものである。
- d) 測定システムの安定性は、増幅器およびADCとも、0.01%/h および0.01%/日 程度ののもので、長時間の高分解能測定では測定室は全測定時間中3σ以下の幅で温度がコントロールされていなければならぬ。
- e) バックグラウンド計数率はしゃへい体材料とその厚さに依存するが、検出器と同程度あるいはそれ以上の考慮が払われなければならぬ。試料中の ^{60}Co はもとより、鉛中の

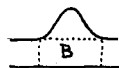
^{210}Pb は ^{210}Bi の制動X線による連続スペクトルの増加をもたらすことがある。次表はバックグラウンド計数率の代表的な値である。

エネルギー keV	511 (annih)	583 (^{208}Tl)	609 (^{214}Bi)	1461 (^{40}K)	150 (連続)	1000 (連続)
計数率 cph	10~30 cph	3~7 cph	1~3 cph	2~4 cph	5~15 cph/keV	0.2~0.6 cph/keV

(II) 測定について

- a) 測定時間: 30,000~80,000 秒/試料, $10^5 \sim 2 \times 10^5$ 秒/BG (2~5 回/月)
- b) 主な測定対象核種: ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru , $^{106}\text{Ru}(\text{Rh})$, ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{141}Ce , ^{144}Ce , (U, Th 各系列核種, ^{40}K , 他)
- c) 測定用試料容器として実際に使われているものは10種類ほどあり、その内容積は約 $100\text{ cm}^3 \sim 1000\text{ cm}^3$ のプラスチック製円筒容器である。(特殊なものとしてはマリネリービーカが使われることもある) 強度、密封性、使いやすさ、入手しやすさ等を考慮して、三種類程度の規格化された容器に統一されることが望ましい。
- d) 検出限界: 「95%の信頼度でその放射能が検出できるとする量」と定義する。

$$D(\text{pCi}) = \frac{2.7}{\epsilon_p(E) \cdot A(E) \cdot t} \times 3.28 \sqrt{2B}$$



上式において、 $\epsilon_p(E)$ はピーク効率、 $A(E)$ は γ 線放出比、 t は測定時間(秒)

B はピーク領域中のベースライン計数 ($\sigma_B = \sqrt{B}$ とする) である。

ルーチンの場合、測定条件はほぼ固定されるため、同一種類の測定においても $D(\text{pCi})$ はかなりの広がりをもった値となる。同一種類の試料に対して上限に近い放射能レベルを設定し、「ここまで検出できるようしよう」という検出目標値の設定(統一的)が望まれるところである。

(III) スペクトル解析

スペクトルの解析は、大半が小型電子計算機(16k語以上)を用いて行なわれている。データの入力から最終的な報告書の作成まで一括して電算機処理を行うものから、部分的な解析のみを行うものまでその方式は様々である。またプログラムについては、市販の解析プログラムを用いる場合と自ら作成したプログラムを用いる場合とがほぼ同じ割合である。なお、これら市販のプログラムについてはその詳しい内容には不明の点が多いが、正しい運用を行えば環境放射能分析用として十分満足できるものである。

次にルーチンの γ 線スペクトル解析の特徴点を述べる。

- a) ピークの探索について: ルーチンにおいては原則として、ピークの存在の有無にかかわらず、対象核種のピーク領域におけるデータ解析を行うものとする。すなわち、厳密

なエネルギー校正によって当該γ線エネルギーに対するピーク中心チャンネルおよび解析チャンネル領域を決定し、平滑化微分法などのピーク検出法は補助的手段として使うことが多い。

b) ピーク面積の求め方：各チャンネルの計数値を積算して求める方法（以下積算法という）が主となり、最小二乗法による関数フィッティング法（適合関数法という）は、積算法では解析不可能な場合の複合ピーク等に適用されることが多い。両者の解析手法の選択は本質的な相異をもたらすものではなく、使用する計算機の能力（メモリー数、演算速度、ソフトウェア）等によって左右される。

積算法では、解析チャンネル領域の設定が重要な問題であり、計数誤差および後述する妨害ピーク等も考慮して決められるが、ピーク領域幅とベースライン領域幅（ピーク領域の前後の和）をほぼ同じにする場合が多い。適合関数法の場合は、パラメータの数によって処理速度が大きく左右され、ピーク形状を単純ガウス形、ベースラインを一次関数とするのが一般的である。なお、ピーク中心チャンネルをエネルギー校正により、そしてピークの半値幅を対エネルギー関数より求めて使うことにより、線形パラメータのみによる（線形最小二乗法）解析が容易に適用できる。

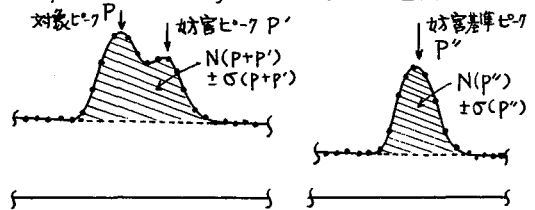
c) 妨害ピークの処理：環境試料のγ線スペクトロメトリーにおいては、一般にスペクトル中のピークは微少なため、他のγ線の混入による妨害を受けることが多い。適合関数法においてすら妨害ピークの情報も前もって入力しなければならず、ウランやトリウム系核種の核データは相当詳しく調べておく必要がある。積算法における妨害ピーク補正法の一例を次に示す。これは妨害核種に基準となる単一ピークが存在する場合に適用できる。

$$N(P) = N(P+P') - \nu \cdot N(P'')$$

$$\nu = (a'/a'')(\epsilon'/\epsilon'')$$

$$\sigma(P) = \sqrt{\sigma(P+P')^2 + \nu^2 \sigma(P'')^2}$$

ここで、 $a', a'', \epsilon', \epsilon''$ はそれぞれ妨害核種のγ線 (γ', γ'') の放出比およびピーク効率を表わす。



d) 減衰補正：試料の放射能濃度 ($\mu\text{Ci/l}$, $\mu\text{Ci/kg}$ など) は試料の採取時に換算して報告される。連続壊変を行う核種 (^{95}Zr - ^{95}Nb など) の娘核種については採取時における換算値 (初期値) を報告するが、半減期の数倍以上経過した試料についてはそのデータの信頼性は乏しい。

(IV) 標準線源とピーク効率

各種試料に対するピーク効率は標準各種線源を用いて決められることが多い。定められ

R試料容積を用いる場合、ピーク効率はγ線エネルギー(E)と試料の厚さ(H)を変数とした一つの関数 $\varepsilon(E, H)$ で表わされることが望ましい。解析対象核種が少ないときは各々の核種に対して $\varepsilon(H)$ を求める方法もあるが、一般的には次のような方法が用いられる。

Eに独立な $\varepsilon(H)$ とHに独立な $\varepsilon(E)$ を各々求めて次のように近似する。

$$\varepsilon(E, H) = \varepsilon(E) \cdot \varepsilon(H)$$

$\varepsilon(E)$ は種々のエネルギーのγ線を適当に組み合わせた混合線源(^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{113}Sn , ^{137}Cs , ^{84}Mn , ^{60}Co , ^{88}Y など)あるいは単一の核種で多くのγ線を放出するもの(^{226}Ra , ^{152}Eu など)によって求められる。ただし後者の場合、後述するサマ効果には充分注意する必要がある。 $\varepsilon(H)$ は単一γ線(基準γ線と呼ぶことにする)に対して種々の試料厚をもつ標準線源によって得られる。 $\varepsilon(E)$ と $\varepsilon(H)$ は適当な関数で表わされることが必要で、次のような例がある。

$$\varepsilon(E) = \alpha_1 E^{-\beta_1} + \alpha_2 e^{-\beta_2 E} + \alpha_3 e^{-\beta_3 E} \quad 0.08 \text{ MeV} < E < 2 \text{ MeV} \text{ の全領域に適用}$$

$$\text{または } \alpha_1 + \alpha_2 \ln E + \alpha_3 (\ln E)^2 \quad 0.3 \text{ MeV 前後で分け二領域で表す}$$

$$\varepsilon(H) = (C_1 + C_2 H + C_3 H^2)^{-1}$$

$$\text{または } A e^{-\alpha H} + B e^{-\beta H} \quad A, B \text{ を } A(E), B(E) \text{ とすることもできる}$$

上に述べた方法では、γ線の自己吸収は標準容積線源中の基準γ線のみが補正され、他の試料、他のエネルギーについては正しく補正されない。そこで、自己吸収の補正を含んだ式として次の式が推奨できる。この式は全てのエネルギーおよびマトリックスに適用可。

$$\varepsilon(E, H) = \frac{f(E)}{H} \left\{ \frac{A}{\alpha + \mu_L} \left\{ 1 - e^{-(\alpha + \mu_L)H} \right\} + \frac{B}{\beta + \mu_L} \left\{ 1 - e^{-(\beta + \mu_L)H} \right\} \right\} \quad \mu_L (\text{cm}^{-1}) = \rho (\text{g/cm}^3) \cdot \mu_m (\text{cm}^2/\text{g})$$

上式は検出器に入射するγ線が平行線束であると仮定したもので、実効立体角が大まいとき(低エネルギーでHが小さい)補正がやや足りない。

容積線源は、面線源や実線源の空間的積分とみなすことができるので、面あるいは実線源を用いて計算によって $\varepsilon(E, H)$ を求める方法も有効な方法である。円筒試料(面積S)に対して、

$$\varepsilon_p(E, H) = \frac{1}{SH} \int_0^H \int_0^R 2\pi r \cdot \eta(E, r, h) dr dh = \frac{1}{H} \int_0^H S(E, h) dh \quad \begin{array}{l} \eta: \text{実線源効率} \\ S: \text{面線源効率} \end{array}$$

なお ^{60}Co などカスケードγ線を放出するものでは、サマ効果が問題となってくる。

(V)分析結果の例: 日本分析センターは他の分析機関と環境試料のγ線分析のクロスチェックをしており、その方法として、実際にサンプリングした試料のγ線分析(分割試料法)と標準RIの添加によって作製される標準試料(標準試料法)を行っている。分割試料法においては、確認されるデータのうち、計数誤差の2倍と試料の偏在等による誤差 Δ (10%を予測)の和の範囲内で一致したものは全体の92%であった。標準試料法においては、低エネルギーγ線の自己吸収とカスケードγ線のサマ効果の影響が現われていた。

^{90}Sr の核分裂収率が大きく、その半減期は28年で長く、人体にとりこまれた場合リン酸カルシウムが主成分で造血器官が存在する骨に最終的には流着し、 β 線(0.54 MeV)とその娘核種の ^{90}Y (2.27 MeV)とともに照射し続け生体に障害を与える危険性がある。環境放射能調査では、長期間にわたって持続的に影響を与える重要な指標放射性核種とされている。

環境試料の ^{90}Sr の分析法は、今日まで多くの人によって検討されている。 ^{90}Sr は β 放射体のための定量に際しては必ず化学的に分離しなければならない。分析の対象となる環境試料は、降水、陸水、海水、土壌、海(川)底堆積物、農作物、牛乳、海産生物などがある。これらの試料は、そのままでは化学分析できないので、何らかの方法で試料を溶解して ^{90}Sr を溶液に移す分析試料の調製、分析操作および測定の3つに分けられる。分析試料の調製は、なお検討すべき問題が多いところであるが「放射性ストロンチウム分析法」によれば、降水、じん埃および陸水はSr担体、塩酸を加えて陽イオン交換樹脂に吸着捕集させる。海水は、昇煙硝酸およびEDTA法による場では、Sr担体を加えてアンモニア水を加えてpH 7とし、炭酸ナトリウムを加えて流殿を作る。 ^{90}Y 法による場合では、水酸化ナトリウムを加えて生成した水酸化マグネシウムの沈殿を用いる。土壌、海(川)底堆積物は、Sr担体を加え水酸化ナトリウム溶液として加熱、中和する。つぎに、塩酸溶液に変えて加熱、冷却、沈殿し、水酸化アルミニウムの流殿が溶解するまで、水酸化ナトリウムを過剰に加え、炭酸ナトリウムを加えて流殿を作る。農作物、海産生物は、灰化したのちSr担体、酸を加えて溶かし、牛乳は蒸発、炭化して灰化する。環境試料には、あらゆる元素が含まれているはずであるが、分析操作としては限定があるので原理的には困難な問題があるはずである。分析操作では、調製した試料溶液中の ^{90}Sr を共流捕集し、通常、炭酸塩を生成させて ^{90}Sr を共流捕集する。試料溶液には、種々の元素が含まれ組成が複雑なので、やや選択性は欠くが実験条件が多少変わっても結果がそれほど変わらない流殿法が用いられる。炭酸塩の流殿法によって、溶液中の ^{90}Sr は捕集、精製される。つぎに、シュウ酸塩の流殿で捕集される。 ^{90}Sr と同じ行動をするのはCaであり、試料によってはかなりCaが存在するが、Caの除去には昇煙硝酸による分離法がある。この方法は確実にCaが除去できるとされているが、強い酸である昇煙硝酸を激しい刺戟臭と浴びながら操作しなければならないので、昇煙硝酸を使わない方法が多くの人によって研究されている。 ^{90}Sr 分析法では、あらかじめ加えたSr担体を臬測して回収率を補正しているが、Caが共存していても現在では原子吸光法でSrが問題なく定量できるので、たとえCaが ^{90}Sr に共存していても差支えない。 ^{89}Sr は、 ^{90}Sr とともに SrCO_3 の形で放射能が測定されるが、 ^{90}Sr のエネルギーが低いので(β -0.54 MeV)、Caが共存すると吸収されて測定できない。 ^{89}Sr を定量する必要があるればCa除去は必要であるが、

^{89}Sr の定量の必要がなければ、Ca除去の必要はない。自然界には、ウラン系列など自然放射性核種が存在しているが、 Fe^{3+} あるいは La^{3+} などを加えて水酸化鉄の沈殿を作り、これらの核種をスカベンジングしている。 Ra 、 Ba などはクロム酸バリウムによって除去する。2週間放置し ^{90}Sr から生成する ^{90}Y をミルキングし、水酸化鉄あるいはシュウ酸塩として沈殿分離し、低バックグラウンド計数装置で計測し、計数効率、化学収率などの補正を行って ^{90}Sr を定量する。

発煙硝酸を使わない分析法 イオン交換法、沈殿法が多い。溶媒抽出法は少い。同位体交換法もある。イオン交換法では、陽イオン交換樹脂に通して ^{90}Sr を吸着させる方法が多い。 ^{90}Sr の溶出には、塩酸を用いるほかにEDTA、CyDTA、クエン酸、乳酸アンモニウムなどの特性をいかして巧みに ^{90}Sr を分離精製している。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂のカラムを連結して、牛乳にクエン酸を加えて通し陰イオン交換樹脂に吸着した ^{90}Y を塩酸で溶出して ^{90}Sr を定量している。イオン交換法では、水、牛乳、農作物および土壌などを分析しているが、交換容量に限度があり試料の量に制限がある。溶媒抽出法は、牛乳、農作物、生体試料などに適用されているが、 ^{90}Y をHDEHPあるいはTBPで抽出している。沈殿法では、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硫酸塩などの沈殿を作って ^{90}Y をミルキングしている。水、尿、海水、農作物などが分析されている。雨水中の放射性Srの迅速分離に同位体交換が利用されている。交換率は硫酸ストロンチウムで96%、シュウ酸ストロンチウムで94%である。

1. 垣花 秀武「ストロンチウムの分析」 稀元素の化学分析
木材 健二郎, 植村 琢(編) p31 山海堂(1953).
2. 橋橋 勝子, 坪田 博行「降水中の人工放射性核種の分析」化学の領域16, 512(1962)
3. 山縣 登「ストロンチウム ^{89}Sr および ^{90}Sr 」環境放射能測定法 p121
共立出版(1969).
4. 放射線審議会測定部会「放射性ストロンチウム分析法」 放射能測定法シリーズ2, 科学技術庁(1974).
5. 河村 正一「環境試料処理に関連する問題; 乾式灰化と発煙硝酸を使わない放射性ストロンチウムの定量」分析化学 23 305(1974).
6. 日本化学会(編)「ストロンチウム-90」放射性物質 環境汚染物質シリーズ, p78 丸善(1976).
7. 山縣 登, 西村 耕一「放射化学分析(3) ^{90}Sr および ^{137}Cs 」原子力工業 23 (3) 65 (1977)

8 "Methods of Radiochemical Analysis", Tokyo University International Edition 23, The University of Tokyo Press (1967).

9 Yasuo Miyake, ed., "Geochemical Study of the Ocean and the Atmosphere" Geochemical Laboratory Meteorological Research Institute, Tokyo (1978).

(電力中研) 高木伸司

(1) はじめに

環境中の放射性ヨウ素の発生源としては、1940年代の主として核爆発実験によるものととも、近年原子力平和利用に伴う原子力施設による放射性ヨウ素の発生についても考慮が求められるようになってきた。このような状況の変化に伴い、フォールアウト中の放射性ヨウ素のみならず、平和利用に係るものについても分析の必要が生じている。

核分裂によって生成する放射性ヨウ素の主なものは表-1に示す。これらのうち¹³²I以降は半減期が短く、事故時を除いては被曝評価上の寄与は少ない。また¹²⁹Iは半減期が 1.2×10^7 yrで非常に長く、被曝を主とする過程も他の放射性ヨウ素と異なり長が多く、また環境中に下ける蓄積量は現時点では多くない。したがって平常時の公衆の被曝評価に際しては¹³¹Iの寄与が主であると考えられ、本報告に於ては¹³¹Iについて述べることにする。なお将来は¹³¹Iとともに¹²⁹Iによる寄与についても考慮する必要があることにならう。

他の核種の場合と同じように、環境中の¹³¹Iについて各地におけるフォールアウト中の¹³¹I測定データの蓄積とともに、分析法の統一化が求められるようになった。この結果として1966年3月「放射性ヨウ素測定法」(以下旧マニュアルと記す)が放射線審議会測定部会により承認された。この旧マニュアルは主として核実験による¹³¹Iを測定対象としたものであり、必要測定レベルも核実験に関する緊急時対策レベル(夫水で3,000 pCi/l, 牛乳で6,000 pCi/l)を念頭において定められた。

旧マニュアルは1973年改訂作業に着手された。改訂作業中の1974年10月の原子力委員会環境・安全専門部会報告書の答申その他の事情も勘案して、フォールアウトのみでなく軽水型原子力発電所周辺環境における¹³¹Iに際して、線量目標値15 mrem/yrを念頭において¹³¹I測定方法をも示し、測定目標に応じて方法の選択ができるようにした。この15 mrem/yrの測定濃度への換算は、被曝線量評価モデルによって異なり、ひとつのめやすとして表-2に示すようである。

これは上述のフォールアウトによる緊急時対策レベルと比較すれば明らかのように、必要検出レベルの大幅な引き下げを旨とすることを意味する。このため、NaI(Tl)シンチ

表-2 線量目標値(15 mrem/yr)を与える環境試料中の¹³¹I濃度レベル

環境試料	成人	幼児	乳児	検出レベル
空気(pCi/m ³)	1.4	0.69	0.92	0.5
野菜(pCi/kg)	212	85	—	10
牛乳(pCi/l)	210	17	4.2	0.2~50

たかぎ しんじ

レーシオン検出器および Ge(Li) 半導体検出器などの放射線検出器の進歩も考慮して¹³¹I 測定の新方法(以下新マニュアルと称す)が1977年11月に発行された。以下新マニュアルを中心に環境試料中の¹³¹I 分析法について紹介することとした。

(2) 新マニュアルの概要

表-3 に新マニュアルの主要点を、表-4 に検出下限と試料量を示す。検量評価上重要な「牛乳」、「空気中じん埃」については必要検出レベルに応じて分析方法が選択できるように2種類以上の方法が記されている。

¹³¹I の放射化学分析の精度については新マニュアルでは言及していないが、他核種の測定マニュアルの考え方を参考にして測定下限が検出された。すなわち計数値を $N \pm \Delta N$ としたとき $N \geq 3 \Delta N$ の場合に測定値は有意であると考へる考へ方である。これから測定下限における変動係数は約30%となる。

放射線計測法は、計測器の進歩に伴い、化学分離を要する GM 管による β 線計測から可能限り γ -スペクトル分析 (NaI(Tl) シンチレーシオン検出器または Ge(Li) 半導体検出器) によることに改められた。しかし「牛乳」の場合のように γ -スペクトル分析では必要検出レベルの測定ができないときは β 線計測によることとした。 γ -スペクトル分析については別に講義があるのでここでは主として β 線計測法について述べる。

環境レベルの¹³¹I を β 線計測によって分析する場合は、通常低バックグラウンド GM 計数装置または比例計数管を用いる方法より行う。しゃへいおよび反同時計数回路によりバックグラウンドを 1 cpm 以下にしないと、「牛乳」の場合の茅子の分析レベル(検出下限 0.2 pCi/l) の分析は困難である。このような低レベルの β 線計測の場合バックグラウンドの計数値は、宇宙線強度の変動、電源ノイズ、ケーブルが拾う電磁誘導ノイズ、反同時計数回路のノイズ、ガスフロー型 GM 管の場合は使用ガスによる変動、また計数装置の汚染等の事由により変動することが経験されている。バックグラウンド計数値が急変したときは原因説明が必要である。

¹³¹I の β 線エネルギーはあまり大きくない ($\beta_{max} = 610 \text{ keV}$) ので、計測試料の厚みの変化による自己吸収の影響が大きい。したがって予測される試料厚み範囲の標準試料を調製して、試料厚みと計数効率の関係を求めることが必要である。図-1 に試料形をヨウ化パラジウムとして、2 π ガスフロー型 GM 計数装置により測定した場合の例を示す。

(3) 分析試料と前処理方法

空気中じん埃：本試料の場合は活性炭濾紙(カートリッジ)に空気中の¹³¹I を捕集し、

表-3 放射性ヨウ素分析法新マニュアルの主要点

主対象	原子力施設放出物およびフォールアウト
分析レベル	下限は検量目標値(15 mrem/yr)相当レベル
前処理	可能な限り省略
計測法	γ -スペクトル分析を主とし GM 管計数法を併用
試料	空気中じん埃, 降水, 海水, 野菜, 牛乳, 海藻

表-4 検出下限と試料量

試料	検出下限	試料量
空気中じん埃	0.5 pCi/m ³	20m ³ 程度
降水	10 [*] ~100 ^{**} pCi/l	1l
海水	1 [*] ~10 ^{**} pCi/l	5l
野菜	10 pCi/kg [*]	1~数 kg
牛乳	1) 5~50 pCi/l 2) 1~4 pCi/l 3) 0.2 pCi/l	2l 4l 4l
海藻	10~100 pCi/kg	1~3 kg

* Ge(Li)検出器, ** NaI(Tl)検出器

γ-スペクトル分析を行うのを原則とする。
 空気吸引速度を $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$ 、測定器の検出
 下限を 10 pCi とすると必要検出しレベル 0.5
 pCi/m^3 の ^{131}I を定量するため吸引時間は

$$\frac{10 \text{ pCi}}{0.1 \text{ m}^3/\text{min} \times 0.5 \text{ pCi}/\text{m}^3} = 200 \text{ min}$$

を要する。集じん効率の異なる吸引時間
 沖紙で 1 hr, カートリッジで 24 hr 以内が
 望ましく、このため場合によってはγ-スペ
 クトル分析は困難となる。この場合には担
 体としてヨウ化ナトリウムを加え、水酸化
 ナトリウムで ^{131}I を抽出し、化学分離により最終的にはヨウ化銀として ^{131}I 量を求める。

降水: ヨウ化ナトリウムを担体として加え、ヨウ化銀として分離し、γ-スペクトル分析
 を行う。検出下限は Ge(Li) 検出器で $10 \text{ pCi}/\ell$ 程度, NaI(Tl) 検出器で $100 \text{ pCi}/\ell$ 程度で
 ある。

海水: 海水にはヨウ素が溶存しているので担体は加えない。また ^{131}I 回収にはクエン酸
 銀を用いる。この方法により海水中の塩素イオンをごく少量 (0.35%) 沈殿させるだけで、
 ヨウ素をほとんど (99%以上) 回収することができる。検出下限は Ge(Li) 検出器で $1 \text{ pCi}/\ell$
 のオーダー, NaI(Tl) 検出器で $10 \text{ pCi}/\ell$ 程度である。

野菜: 野菜中の ^{131}I は化学分離することなく、新鮮野菜をホモジナイザーで直接法動液
 にする方法 (直接法), または乾燥後粉砕均一化する。流動液化しや多い汁質野菜試料
 で試料保存が必要でない場合を除いては乾燥粉砕法がよい。検出下限は $10 \text{ pCi}/\text{kg}$ である。

海藻: 海産生物の指標生物として海藻が選定された。試料処理法は野菜の場合に準じる。
 検出下限は $10 \sim 100 \text{ pCi}/\text{kg}$ である。

(4) 牛乳試料中の ^{131}I 分析法

一般に ^{131}I の場合は他核種と比較すると必要検出しレベル ($15 \text{ mrem}/\text{yr}$ 相当) と測定器
 の検出下限が逆接しており、 $15 \text{ mrem}/\text{yr}$ 相当濃度レベル分析の場合は分析条件の選定に
 考慮を要することが多い。とくに決定経路に牛乳が関与する場合には $15 \text{ mrem}/\text{yr}$ に相当す
 る濃度 ($0.69 \text{ pCi}/\ell$) はγ-スペクトル分析で
 直接計測することはできない。したがって牛
 乳中の ^{131}I 分析法としては分析目標レベルに
 応じた複数の方法が必要となり、新マニュアル
 での3種類の方法が示してある (表-5 参照)。

フォールアウト対象の場合など検出感度が
 よくなくても済む場合には直接測定法で十分
 である。牛乳経路の場合の $15 \text{ mrem}/\text{yr}$ 相当濃
 度を分析するためには、イオン交換樹脂を用
 いて牛乳中の遊離ヨウ素を分離し、さらに化
 学分析法により濃縮する方法である。操作法
 の概略を図-2 に示す。本方法の検出下限は約

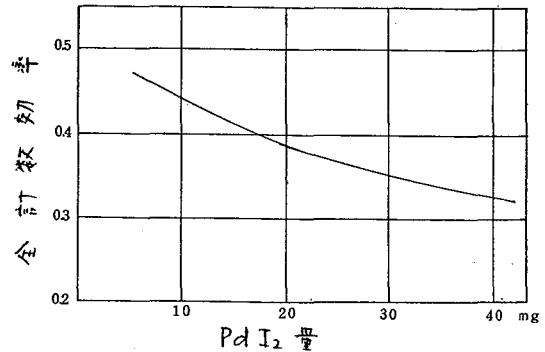


図-1 PdI₂ 量と全計数効率の関係の一例

表-5 牛乳中の ^{131}I 分析法と検出下限

分析方法	放射線検出器	試料量 (ℓ)	検出下限 (pCi/ℓ)
直接測定法	Ge(Li)	2	5~10
	NaI(Tl)	2	30~50
イオン交換樹脂計測法	Ge(Li)	4	1~2
	NaI(Tl)	4	2~4
イオン交換樹脂・化学分離-β線計測法	低バックグラウンドβ線検出器	4	0.2

0.2 pCi/l で直接測定法の 100 倍の感度を示し、また検出下限における計数値の変動係数は 20% 以下で、検出下限に於ても定量可能であることが示されている¹⁾。以下前二着の中間濃度レベルの¹³¹I 分析法として、イオン交換濃縮後 γ スペクトル分析を行う方法は、検出下限は直接測定法の約 1/10 である。

イオン交換樹脂を用いる¹³¹I 濃縮方法の場合には、鮮度の低下した牛乳は¹³¹I のイオン交換樹脂への吸着性能が低下しやすいことは考慮されなくてはならない。このために添加するホルマリンの影響、担体濃度と回収率の関係など、より精度を高める必要が生じた場合のいくつかの検討事項が残されている。新分析法報告は行われていない²⁾。

(5) まとめ—環境中の放射性ヨウ素の存在量

現時点で日本においては 15 mrem/yr 相当の¹³¹I 濃度を検出した例はない¹⁾。多くの報告値は表 6 に一例を示すようにフェールアウトによると思われるものである。今後 15 mrem/yr 相当レベルの¹³¹I の実測が必要な場合には前述の測定方法が活用されるものと考えられる。またより高精度、より迅速性の高い¹³¹I 分析法の開発は今後必要に応じてなされるべきものである。

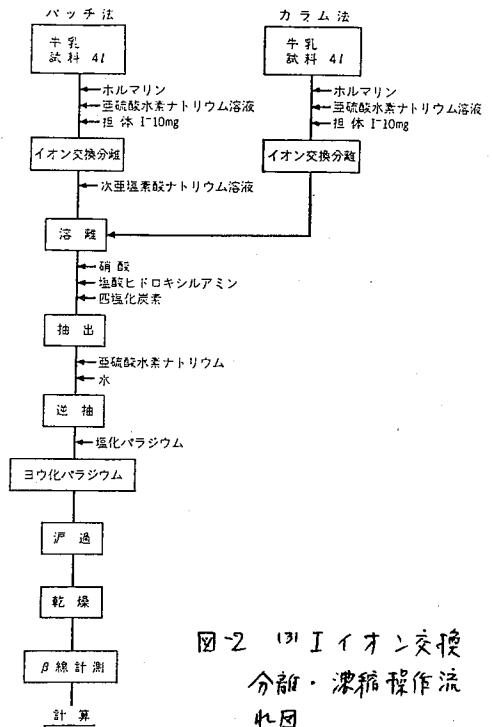


図-2 ¹³¹I イオン交換分離・濃縮操作流れ図

表-6 第19回中国核実験後の牛乳中の¹³¹I 濃度測定例³⁾

Station	Date	(pCi/l)														
		Sep. 28	29	30	Oct. 1	2	3	4	5	6	7	8	19	10	11	12
Sapporo, HOKKAIDO		ND	ND	ND	ND	ND						ND				
Aomori, AOMORI							95			91.3	ND					
Akita, AKITA						95.1			ND	ND						
Sendai, MIYAGI		ND	ND	80	115	120	113	98	60.7	58.4						
Okuma, FUKUSHIMA				100.5	123.7	117.0	100.5	74.9	74.1	133.4	117.2	109.6	104.8	57.9	63.8	
Mito, Katsuta, Oarai, IBARAKI				(Mito) ND	(Mito) ND		(Mito) ND	(Katsuta) ND		(Oarai) 150			(Oarai) 59			
Shizuoka, SHIZUOKA					ND	51.4		ND								
Fukui, FUKUI (Ge(Li))			23	8	10											
Tottori, TOTTORI				ND	ND	ND		ND								
Matsue, SHIMANE		ND	ND		ND	ND				ND						
Dazaifu, FUKUOKA		ND	ND	ND	ND	ND		82.5	51.4	ND						
Saga, SAGA		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND						
Okayama, OKAYAMA		ND		ND	ND			ND								

Note: Detectable limit 50 pCi/l.

1) S. Takagi, M. Fukushima and H. Kōyama: J. Nucl. Sci. Tech. 15, 145 (1978)
 2) たとえば Š. Palágyi and R. Markušová: Radiochem. Radioanal. Letters 32, 301 (1978), 相田博史, 本多哲太郎, 木村敏正, 洪口博: 保健物理, 12, 191 (1977)
 3) Radioactivity Survey Data in Japan, No. 42 p.26 (1977)

IAO5 環境放射能分析 — ルテニウム

茨城県公害技術センター 森田 茂樹

1. 放射性ルテニウム分析法の現状と基準化

原子力施設から排出される放射性廃棄物による環境汚染の状況を的確に把握するためには、環境で問題となる放射性核種に関して、信頼性のある分析測定法が確立していることが必要である。環境試料中の放射性核種の分析測定値について、その信頼性を検討する試みが種々行なわれているが近年 IAEA 海洋研究所が主催して行なった Intercalibration の結果、および、その後、我國の主要な分析測定機関が参加して行なった比較測定の結果によると、 ^{106}Ru の分析精度が、他の核種の分析精度に較べ著しく悪い。(表 1)

表 1.

核種	IAEA Intercalibration							国内比較測定			
	^{106}Ru				^{90}Sr		^{137}Cs		^{106}Ru	^{90}Sr	^{137}Cs
試料名	海水1	海水2	海藻	海底土	海水	海藻	海水	海底土	海底土	海底土	海底土
データ数	22	24	34	34	33	21	39	38	23	4	27
平均値	2.20	33.5	139	697×10^3	4.95	9.71	14.8	36.5	55	26	188
標準偏差	0.97	17.4	21	183×10^3	0.95	1.06	2.6	5.4	17	3	29
変動係数(%)	44	52	15	26	15	11	18	15	31	12	16
放射能単位	海水: pCi/kg				海藻: pCi/g 灰		海底土: pCi/kg 乾土				

放射性ルテニウム、特に ^{106}Ru は核燃料再処理工場から排出される放射性廃棄物の主成分をなし、しかも、環境での挙動が複雑であるなど放射線安全の見地から問題の多い核種である。

^{106}Ru は、その娘が β 線放出核種であり、放射能レベルが高ければ、 β 線スペクトロメトリが可能である。しかし、環境試料で問題とするレベルは比較的低いので、直接 β 線スペクトロメトリより定量することは困難であり、通常、捕集濃縮など何らかの前処理を必要とする。また、フルピークの位置の関係から、共存する他核種の妨害の補正が難しく、分析値の分布幅を広げる要因が多い。

一方、化学分離、 β 線計測による分析法は、WHO、HASL 等の信頼のおける分析法がほぼ確立されている。それにも拘らず測定値にばらつきが認められるのは、各分析機関に適切な分析法が、まだ十分に採用されていないことを示している。

このような現状に対処するため、科学技術庁編の放射能測定シリーズ「放射性ルテニウム分析法」が新たに追加されたので、その概要について紹介する。

2. 分析法の概要

(1) 対象試料、分析目標レベル：原子力施設から放出される放射性ルテニウムは、主として排水と共に沿岸海洋に放出される。従って問題となる対象試料は、海水、海産生物、海底堆積物である。作成された分析法では、これらの環境試料を対象に、ルテニウムを

化学的に分離し、その核種種のβ線を計測して定量する方法を採った。なお、必要とされる分析目標レベルと試料の量に応じて適用の選択できるように2方法が採られている。表2に分析法の概要と分析目標レベルを示す。

表2. 分析法概要・分析目標レベル (計数装置: 861cpm, 計数効率 50%, 60分計測, 計数雑音 3σ)

試料		前処理	分離法	測定試料形	試料量	分析目標レベル
海水	第1法	酸化還元 $Mg(OH)_2$ 共沈	酸化蒸留 → NaOH吸収	ルテチウム酸化物	20ℓ	0.05 pCi/ℓ
"	第2法	アルカリ性酸化→酸性	四塩化炭素抽出 → 還元・HCl抽出	ルテチウム金属	1.5ℓ	0.6 pCi/ℓ
海産生物	第1法	灰化・アルカリ融解・水沈	酸化蒸留 → NaOH吸収	ルテチウム酸化物	10g	0.1 pCi/g(灰分)
"	第2法	灰化・硝酸浸出	酸化蒸留 → NaOH吸収	ルテチウム酸化物	10~20g	0.1~0.05 pCi/g(灰分)
海底堆積物	第1法	硝酸浸出・沈澱	酸化蒸留 → NaOH吸収	ルテチウム金属	50g	20 pCi/kg
"	第2法	強リソ酸分解	酸化蒸留 → HCl吸収	ルテチウム金属	1~5g	1000~200 pCi/kg
海水ポリエチレンフィルム法		酸化ハロゲン化炭素	酸化蒸留 → ポリエチレンフィルム	ルテチウム酸化物 - ポリエチレンフィルム	4ℓ	0.25 pCi/ℓ

(2) 前処理法: 概要を図1に示す。

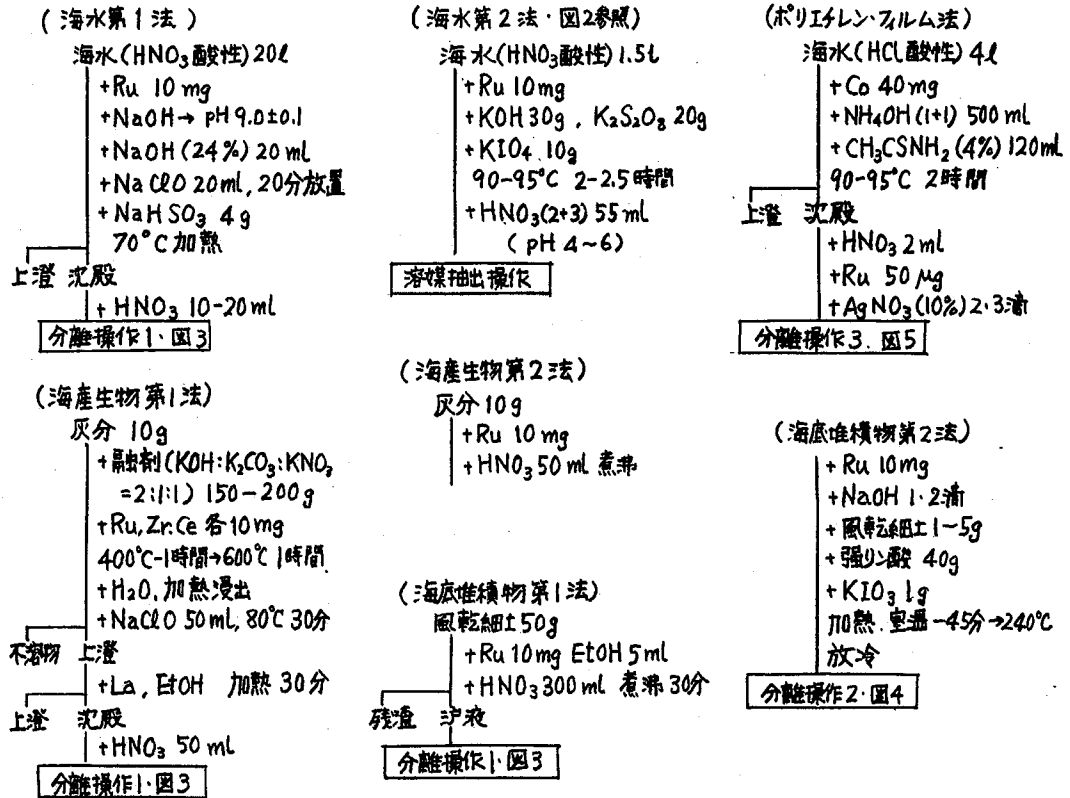


図1. 前処理法概要

(a)海水：一度酸化して原子価をそろえた後、還元し水酸化マグネシウムと共に捕集する方法、および硫化コバルトと共に捕集する方法の間差により、大容量の海水からルテニウムを効率よく捕集濃縮することが可能となり、海水中の低レベルの放射性ルテニウムの定量が容易になった。また、比較的レベルの高い海水については、直接酸化して、分離操作に移る方法が操作が簡単で、データの再現性もよい。

(b)海産生物：アルカリ融解する方法は、あらゆる試料に適用できる。融剤に炭酸塩を加えておくと、水分蒸発によるふきこぼれを抑制できる。通常海産生物の灰分は硝酸によく溶解するので、操作の簡便な熱硝酸浸出法が定常調査には利用しやすい。

(c)海底堆積物：フ化水素酸で分解する方法は、比較的少量の試料を処理しなければならぬ低レベル放射能調査のための分析には適さないし、データの再現性も必ずしもよくはないので、採用していない。熱硝酸で浸出する方法は、操作が簡便で、また、測定値の再現性もかなりよい。これは、ルテニウムが堆積物粒子の表面に捕捉されているためと考えられる。強リン酸で分解する方法は、火成岩構成物は溶解しませんが、ケイ酸、ケイ酸塩は分解し、ほぼ全分解に近いので、精度良い分析を必要とする場合に有用である。

(3)分離法概要：ルテニウムの分離は、強酸化剤を用いて、四酸化ルテニウムに酸化し、これを、蒸留または、四塩化炭素のような耐酸化性溶媒で抽出することにより分離することができる。分離の操作は、試料によって若干異なるが、基本的には同じ原理によっている。(図3.4.5)

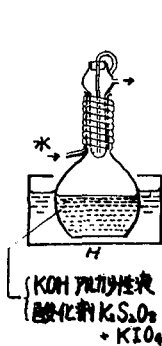


図2. 前処理海水2法

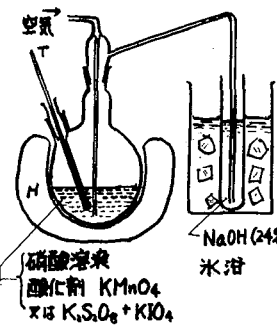


図3. 分離操作1

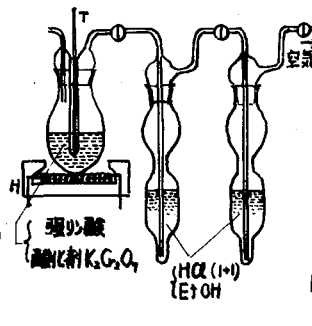


図4. 分離操作2

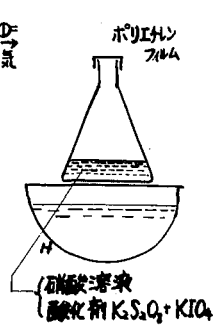


図5. 分離操作3.

(4)測定試料の調製、収率の測定：分離したルテニウムは、水酸化ナトリウム溶液の場合はエタノールで還元し、ルテニウム酸化物とし、塩酸溶液の場合は金属マグネシウム粉末で還元し、金属ルテニウムとし、それぞれろ過、マウントする。前者の収率測定は、水酸化ナトリウム溶液の一部を分取し吸光度測定により、後者では金属ルテニウムの秤量により行う。特殊な方法として、酸化生成し揮発した四酸化ルテニウムを直接ポリエチレンフィルム上に固定し、測定試料とする方法がある。この方法は収率の補正はできない。

(5)器具器杖について：担体調製に用いるルテニウム化合物に僅かながら放射能が検出されることがある。また、放射能測定の際に用いるアルミニウム吸収板も通常微弱な放射

能を持っているので、予めチェックしておく必要がある。高原子価のルテニウム化合物は、ガラス壁上の、主として有機性の汚染物質により還元され、黒色の酸化ルテニウムをいし金属ルテニウムの微粒子になって沈着損失しやすい。これを防ぐには、取り扱うガラス容器を、予め、フ化水素アンモニウム溶液に一定時間浸漬した後水洗して用いるとよい。

3. クロスチェック

作成された分析法の信頼性を検討するために、国内の9分析測定機関に試料を配布し、クロスチェックを行なった。結果を表3に示す。

表3. 「放射性ルテニウム分析法」のためのクロスチェック結果

試料名	海水A	海水B	海産生物A	海産生物B	海底堆積物A	海底堆積物B	ホウシホシ法(海水)
供試量	20L	1.5L	灰分1g	灰分10g	100g	1g	2.09±0.43
平均値(pCi/試料)	2.48	2.44	0.10	8.19	10.67	6.94	(A)
標準偏差(pCi/試料)	0.36	0.07	0.04	1.81	1.79	1.25	2.93±0.65
変動係数(%)	14	2.9	40	22	17	18	(B)

海産生物Aを除けば、変動係数約20%以下で、環境試料中の¹⁰⁶Ru濃度を把握するに、十分な精度を持っていると考えられる。海産生物Aは、試料の放射能が低すぎ、低バックグラウンド計数装置の検出限界を割っており、信頼性判断の資料としては不適である。

4.

ルテニウムを化学的に分離し、測定する操作過程は、ほぼ確立し問題は少ない。測定値がばらつく要因があるのは、試料採取と前処理の段階であると考えられる。

海水は注意して処理すれば、正しい測定値を得やすい。注意点としては、試料採水と同時に指定量の酸を加え器壁等への吸着を防ぐことと、使い古しの容器は使わないこと、できるだけ速かに分析に入ることである。

海産生物で誤差がでる可能性の大きいのは、灰化の段階であろう。表4に、乾燥、灰化によるルテニウム揮散に関する研究例を示す。灰化温度が550°Cを超えると急激に揮散率が上昇するので、灰化は450~500°Cで行なう必要がある。電気炉で灰化する場合、試料位置の温度と、熱電対の示す温度にずれがある点注意しなければならない。

表4. 乾式灰化時の放射性ルテニウムの回収率(%) (in vivo labeling)

研究者 試料	岩 島				中村, 鈴木, 河内, 上田									
	110°C		550°C		450°C			550°C			800°C			
	3時間	5時間	3時間	18時間	12時間	24時間	48時間	12時間	24時間	48時間	12時間	24時間	48時間	
玉突きがい	99±1	99±1	98±1	96±2	あり	104±9	95±9	106±6	99±5	80±4	78±9	18±2	21±2	3
チチホシ	99±1	98±1	98±1	95±2	あり	93±11	98±12	99±8	72±6	70±3	65±7	35±4	20±1	14±1

海底堆積物の場合、浸出率に対する疑問が常につきまわっている。今後の検討課題であろう。

最後に、本報告を行なうに当たり、「放射性ルテニウム分析法」原案作成委員ならびにルテニウム研究会の方々の協力を得たことを付記し謝意を表す。なお、引用した基礎研究の成果文献については紙面の都合で逐一記さなかった点各位の御諒承を願いたい。

IAO6 環境放射能分析 — プルトニウム

(金沢大・理) 阪上 正信

長寿命放射能を主とするプルトニウムの環境における存在とその測定は、将来この元素の人工的取扱量および蓄積量の増加が予想される一方、その放射線医学生物学的な意味での重大性におんがみ、現代の大きな関心事である。ここでは環境試料中のプルトニウム分析のあゆみと現況を概観する。

(i) プルトニウム発見後まもなく、G.T. Seaborg と M.L. Perlmann は 1941 年から 1942 年初頭にかけてこの元素の天然における存在に期待をかけて分析し、含ウラン鉱石中に $10^{-11} \sim 10^{-10} \mu\text{g/g}$ (Pu/U 原子数比 $10^{-14} \sim 10^{-13}$) 存在することを認めた。このさいの分析法は SO_2 による Pu(IV) への還元、 LaF_3 との共沈、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ による Pu(IV) への酸化、 LaF_3 沈殿による La との分離の繰返しを用い、当時のこの元素についての分析化学の状況を反映している。

(ii) 第二次世界大戦終るまじわりの Pu 原爆も含む数々の原水爆実験により、 ^{239}Pu が生成した ^{239}Pu 等による世界的環境汚染は環境 Pu 分析を一つの課題として進展させた。わが国でも長崎西山地収束とい中の土砂についての Pu の確認 (1951)、ビキニの灰についての Pu の検出半定量の初期の研究があり、後者の場合は Ag_2O_2 による酸化、 HNO_3 溶液からのエーテル抽出、原子核乾板による α トラツフが分離測定に用いられた。

(iii) しかしその後 20 年間の経過の中で、分離法についてもイオン交換樹脂や種々の有機溶媒による有効な分離が適用されるようになり、測定も電着線源を伴った、格子付電離箱さらに金障壁型シリコン半導体検出器と進歩の著しい多重波高分析器の組合せによる高分解能レベルのスペクトロメトリーが広く用いられるようになった。また正確な定量のために化学収率トレーサーを添加するか、それについても初期の場合は ^{238}Pu が用いられていたが、SNAP-9A 事故 (1964 年 11 月 洋上約 46 km) で ^{238}Pu 汚染が広がったこともあり、 ^{236}Pu の使用が一般的となった。

(iv) このように各研究者による種々の分析法を用いた環境プルトニウム測定研究は進展したが、1970 年代になって国際的な規模でのクロスエツク [IAEA により 87 国 17 研究室が参加]、各機関における標準作業分析法の設定 [HASL-300 (1972)、動燃 (1975) 等]、IAEA Tech. Rep. Series No. 169 (1975) の刊行などが行われるようになった。クロスエツクも "Monitoring Level" のものから、全世界的汚染バックグラウンドの "Research Level" のものについても実施することが望まれるとともに、環境 Pu の広範な測定が各県の研修を含めて実施される必要性となったわが国では、信頼しうる基準分析法設定が重要な課題となった。そこで昭和 51 年度より放射能測定法基準化委員会の存かに、プルトニウム分析法作成のための分科会が組織され、国内 8 機関が参集して、海産物、海砂、ヒトゲ、カジメなどの海産物、浮遊塵埃 さらに高温硬結難溶性 Pu 酸化物 擬似試料 (Pu トレーサーを添加した ThO_2)

サカイウエ マサヒフ

についての適切な分析法の検討、妥当な方法の提案を行うようにした。以下この結果も参照しつつ、環境プルトニウム分析についての諸重要項目と問題点に言及しよう。

① 収率モニター (トレーサー) : ^{239}Pu を含まぬ放射化学的純度のよい ^{236}Pu トレーサー製法 [$^{237}\text{Np}(\beta, n)$ 反応の利用], ^{236}Pu 中には ^{232}U , ^{228}Th の生長 (^{236}Pu 測定妨害) に注意, ^{236}Pu の正確な量評価補正のために用いる半減期, ^{242}Pu の利用とその放射化学的純度のよいものの製法、分析法の検討 (収率向上) のためのトレーサー ^{239}Pu (EC) の有効な調製。

② 試料の処理、分解溶出 : 濃 HNO_3 (3+2) 溶液による試料処理の有効性 [フオルフクトなどにはこれです], 難溶解性高温凝結 Pu を含む試料 [Pu トレーサー含有 1000°C および 1600°C 凝結 ThO_2 試料を海砂、土壌に加えよく攪拌した模擬環境試料] についての検討結果 (I) HNO_3 (3+2) のみでは不十分, (II) HF , HNO_3 処理後 $\text{H}_2\text{NO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ 処理の方法は有効, (III) HF 処理 HNO_3 処理の繰返しの方法は不十分, (IV) $10\text{M HNO}_3 + 1\text{M HF}$ 煮沸処理も不十分 (V) $10\text{M HNO}_3 + 0.1\text{M HF}$ 煮沸処理は有効。ついで行う化学分離での H_3BO_3 妨害除去の必要性も考え (VI) 法を妥当とした。浮遊塵埃フィルターについても処理法を検討。

③ 放射化学分離 : HNO_3 (3+2) または HCl (5+1) 溶液中で Pu (IV) は陰イオン錯体を形成することを利用し、陰イオン交換樹脂カラムまたは陰イオン交換性有機溶媒 TOA (Tri-octylamine) による捕集または抽出, $\text{NH}_4\text{I} + 8\text{HCl}$ による Pu (III) にしての溶離または逆抽出法を基準化法では併記したが、前者は多数試料の同時併行分析では便利だが微量 Pu の精製に有効であり、後者は少数試料の急を要する分析などに便利である。

④ 測定線源の調製 : 電着収率の良好な $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液よりのステンレス板への電着が有効である (メスバクトロメトリーを行う場合)。液シン法では化学分離後直接測定へ。

⑤ 測定 : 測定効率が 50% 近い格子付電離箱の利用も考えられが、かなり大面積のものも市販されるようになった半導体検出器による測定が分解能がよく簡便、反跳核とその影響による検出器汚染など微量測定のエラーはバックグラウンドに注意。 ^{238}Pu と ^{232}Th , ^{241}Am の α 線エネルギーが近いので、 ^{238}Th 核種核種の高エネルギー α 線ピークや、 ^{241}Pu からの ^{241}Am の生長にも配慮を要す。今後の課題として液体シンチレーション法による測定は有望で、 Pu 抽出可能な有機溶媒 HDEHP をシンチレーターに添加抽出を行い測定したり、 α 線による発光と β 線による発光の波長弁別 (PSD) による区別も加えた、液高分析 (PHA) 測定は α 放射体のメスバクトロメトリー、 β 放射体 ^{241}Pu 測定とも関連して研究進捗が望まれる。

このほか Pu 同位体 とくにメスバクトルでは弁別が主め ^{239}Pu と ^{240}Pu の弁別測定等が環境 Pu 汚染源の考察等にも望ましいが、これには微量分析器による測定のほか、両核種の増養核成分比のさがいに着目しての α 線計数に対する ULX 線計数 (LEPS) により測定) の割合による弁別は興味ある方法であり、また両核種の熱中性子による核分裂反応断面積のさがい (^{239}Pu 742バース, ^{240}Pu 0.1バース以下) に着目したフイニオントラップ法の適用も考えられる。なお他核種として長寿命 α 放射体 ^{241}Am をもつ半減期 14.89 年の β 放射体 ^{241}Am の定量も重要で、これには精製 Pu からの一定期間での ^{241}Am 成長量の測定 (60 KeV γ 線の LEPS による測定や、 ^{148}Gd をトレーサーとする ^{241}Am のミルオング、メスバクトル測定) が利用できる。

なお環境 Pu の *In Situ* 測定や、非破壊環境測定には、 Pu 事故のさいの ^{241}Am γ 線を利用したのサーベイヤ、 Pu 同位体からの ULX 線の面積または組合せ (L) γ 線検出器や純 Ge 半導体検出器による高感度測定の利用が着目される。

- 125 -

