

## 第2章 放射化学分析方法

(株)日本アイソトープ協会 池田長生

放射化学分析方法とは、放射性の試料物質に科学的処理を施して、試料中の対象核種を濃縮あるいは分離し、放射能計測に適するような形に測定試料を調製して、その放射能を測定することにより、試料中の放射性核種の含有量を定量する方法である。

## 2.1 放射化学分析の必要性

空気中の放射性物質の濃度については、試料の放射能レベルがある程度以上に高ければ、採取した試料をそのまま計測することができ、またスペクトロメトリにより、核種分析も可能であるが、作業環境の低レベルの放射能を効果的に測定するためには、あらかじめ測定対象の核種を濃縮したり、共存核種から分離し、精製しておくことが必要である。また最終段階で、放射能測定用の試料を調製するに当たっても、化学的な知識と技術が必要とされる。

$\gamma$ 線を放出しない放射性核種、例えば $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$ などの $\beta$ 線だけを放出する核種に対しては、 $\gamma$ 線スペクトロメトリを適用することはできない。このような核種に対しては、あらかじめ化学的処理を施して、分離、精製し、放射能測定用の試料をつくる必要がある。

以上の関係を図にまとめると、図2.1のように表わすことができる。Iは捕集した試料を直ちに全放射能の測定、またはスペクトロメトリにかけるいわゆる機器分析方法であり、IIは大量の捕集試料から測定対象核種をあらかじめ濃縮したあと、測定試料をマウントして、放射能を測定するものである。この際、他の核種が共存しても、スペクトロメトリにより、化学分離をとくに施さなくても、対象核種を定量することが可能である。III、IVは最も一般的な放射化学分析方法のパターンで、共存核種を完全に分離、除去する化学的操作を施すことにより、単

一の放射性核種を、かなり低いレベルの存在量まで定量することが可能である。放射化学分析方法の感度・精度は、機器分析方法に比べると一般にはるかに高い。

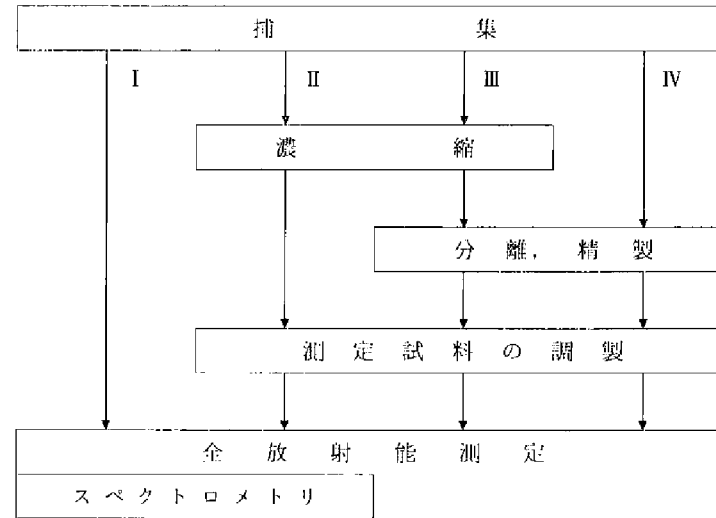


図2.1 空気中の放射性物質の濃度測定のパターン

## 2.2 放射化学分析方法の考え方

一般に作業場所において取り扱われる放射性核種の種類および数量は既知であるから、作業環境の空気中放射性物質の濃度の測定にあたっては、その計画はたて易い。放射化学分析を実施するにあたっては、個々の場合に応じて、最も適当な方法を選ぶことになるが、その方法は次の条件を満たすことが必要である。

- ①操作の全段階にわたって、対象核種の回収率がほとんど100%（少なくとも90%以上）であること。この場合は、放射能測定値に対して、回収率の補正を施す必要がない。

または②あらかじめ非放射性の担体を加えて、担体の回収率を測定することにより、放射能測定値に対して、回収率の補正を施すことができること。

または③いつも一定の回収率が得られるような方法であること。この場合には各試料について、その都度回収率を測定する必要はなく、操作は簡易化される。

- 2) 他の共存放射性核種の除去が完全であること。ただし放射能計測にスペクトロメトリが適用できる場合には、他の核種がある程度存在しても差し支えない。
- 3) 放射能測定用の試料はなるべく均質であり、再現性のよいものであること。
- 4) 多数の試料を処理できるよう、なるべく簡易、迅速な方法であること。迅速であることは、短半減期の核種を対象とする場合にとくに重要である。

## 2.3 放射化学分析のための試料採取

### 2.3.1 放射化学分析に適した試料採取方法

作業環境測定基準によれば、放射性物質取扱作業室または核燃料物質を採掘する坑内における試料採取方法は、放射性物質の状態に応じて、表2.1に示す方法をとるべきことが定められている。

表2.1 試料採取方法

放射性物質の状態	試料採取方法
粒子状	液体捕集方法またはろ過捕集方法
ガス状	液体捕集方法、固体捕集方法、直接捕集方法または冷却凝縮捕集方法

空気中の放射性物質には、ろ紙で捕集される粒子状のものや、微小な水滴に溶けたり、付着したりするもの、トリチウムの水蒸気、ヨウ素のような揮発性物質、クリプトン、ラドンのようなガス状のものなどがある。これらの放射性物質の捕集方法は、放射性物質の種類とその物理化学的性状、採取試料の分析方法とその

検出限界、電離則別表第1に掲げる空気中の放射性物質濃度の限度などを考慮に入れて、表2.1の中から適当な方法を選ぶことになる。

空気中における放射性物質の性状や挙動は、作業場所の条件や発生条件等によっても変化する。それゆえ、一概には言えないが、主な放射性核種について適当と考えられる捕集方法を示すと、表2.2に示すようになる。

表2.2 試料採取方法の例

主な核種	性状	試料採取方法	捕集材、捕集器具
$^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ その他一般	水蒸気、ミスト、 粒子状、気体状	液体捕集方法	水バブラー
$^{60}\text{Co}$ , $\text{U}$ , $\text{Pu}$ その他一般	粒子状	ろ過収集方法	ろ紙
$^{14}\text{C}$ (有機), $^{35}\text{S}$ , $^{131}\text{I}$ $^{210}\text{Po}$ など揮発性物質	気体状	固体捕集方法	活性炭含浸ろ紙
$^{131}\text{I}$ , $^{210}\text{Po}$	気体状	〃	活性炭カートリッジ
$^3\text{H}$	水蒸気	〃	シリカゲル
$^3\text{H}$	水蒸気	冷却凝縮捕集方法	コールド・トラップ

これらのうち、液体捕集方法ではそのまま放射性核種の溶液が得られるので便利である。この際、浮遊塵などの固体も混入するが、これは必要により、ろ別または酸処理などを施せばよい。ろ過捕集方法によるものは、捕集後、ろ紙を塩酸または硝酸などで処理して、ろ紙に付着した放射性物質を溶解させて溶液にする必要がある。活性炭によるものは、捕集効率は高いが、あとで溶液にするさい、脱着され難い核種もある。

それゆえ、放射化学分析方法を適用する場合には、まず液体捕集方法が可能であるかどうかを考えてみるのが得策である。

## 2.3.2 試料採取の時期、場所、採取上の注意

試料採取に当たっては、いずれの捕集方法による場合でも、次の諸点に留意することが必要である。

- 1) 試料採取は最も高濃度の空気汚染が起ると考えられる時間帯に行うこと。
- 2) 試料の採取は各単位作業場所ごとに1個所以上で行うこと。単位作業場所が広いときは、その広さに応じて、採取個所を増やすことが必要である。採取個所は作業場内の空気汚染の状況を的確に検出し得るような場所を選ぶようにする。
- 3) 試料採取点の高さは作業従事者の座時、立時の呼吸の位置を標準とし、床上0.5m~1.5mの範囲が望ましいが、長時間にわたり、試料採取を行う必要がある場合には、床上2.0mまでで、作業に支障のない高さで行ってもよい。
- 4) ろ過捕集方法による場合には、0.3 $\mu$ の粒子を95%以上捕集できる性能を有するろ過材を使用すること。
- 5) 試料を採取するために吸引する空気量は、直接捕集方法以外の捕集方法では、原則として次式によって得られる値以上とすること。

$$Q = \frac{g}{0.1 \times \text{濃度限度} \times \frac{\eta_c}{100}} \times 10^6$$

ここで  $Q$ : 試料空気量 (m<sup>3</sup>)

$g$ : 計測器の感度限界 (バックグラウンド、計数効率などを考慮して定める定量可能な放射能強度の下限値) (Bq)

計測器の感度限界計数率は次式により求められる値である。

$$G = 3\sqrt{2} \cdot \sigma$$

ここに  $G$  は感度限界計数率 (cpm)、 $\sigma$  はバックグラウンド計数率の変動の標準偏差 (cpm) である。

濃度限度: 電離別表第1に掲げる空気中の放射性物質の濃度に関する限度 (Bq/cm<sup>3</sup>)

$\eta_c$ : 捕集材等の捕集効率 (%)

ろ過捕集方法による場合は、捕集効率95%以上のろ過材を用いるから、 $\eta_c/100$

の項は1として差し支えない。

## 2.4 放射性核種の濃縮、分離、精製

## 2.4.1 放射化学的分離方法の特徴

作業環境に存在する放射性核種は、放射能は検知できても、その重量は通常の化学的手段では測定できない程微小なものである。このような超微量はしばしばトレーサスケールの量といわれる。トレーサスケールの濃度における元素の行動は、通常の濃度における行動とは異なる点も多く、そのままでは通常の分析方法を適用できないことも多い。一般に放射化学的分離方法は通常の化学的分離方法と比べて、つぎのような特徴を有する。

- 1) 取り扱う放射性核種が超微量である。
- 2) 対象とする放射性核種の半減期が短い場合には、時間的な制約を受ける。この2点は通常の化学的分離方法と比べて、不利益な点であるが、次の3)、4)は通常の化学分析方法にはみられない非常に便利な点である。
- 3) 非放射性的の微量不純物の混入は、後段の回収率の測定ならびに放射能の測定に影響を与えない限りは無視できる。
- 4) 定量的に分離することは必ずしも必要でないことが多い。分析の場合には、加えた担体の回収率 (化学的収率) を測定して、放射能測定値に補正を施せばよい。

一般に放射化学分析の場合には、担体 (carrier) を添加することにより、問題は簡単になる。すなわち、分析対象の放射性核種の安定同位体を担体として加え、かつ、共存する他の放射性核種に対しても、担体を加えておけば、あとの分離は全く普通の分析化学の知識、方法によって行うことができる。

## 2.4.2 基本的な考え方

放射化学分析の操作は対象とする核種や共存する核種、試料の構成成分などによって異なり、一概にまとめて言うことはできないが、次に基本的な考え方について、例をあげて説明しよう。

いま  $^{87}\text{Sr}$  (半減期 28.8y) と、その  $\beta^-$  壊変によって生成する娘核種  $^{87}\text{Y}$  (半減期 64.1h) との混合溶液から、 $^{87}\text{Y}$  を分離して測定する場合を考えよう。普通の分析

化学の知識では、イットリウムはアンモニアを加えることにより、水酸化イットリウムとなって沈殿し、ストロンチウムは沈殿しないから容易に分離できるはずである。しかし $^{90}\text{Y}$ は放射能では検知できるけれども、その重量は非常に微量で、アンモニアを加えても沈殿を生成しない。このような場合、考え得る一つの方法は、 $^{87}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ を含む溶液に適当量(10mg程度)の非放射性的のストロンチウム塩、イットリウム塩を加えることである。これらはいずれも $^{87}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Y}$ とそれぞれ同位体の関係にあるので化学的性質はまったく相等しい。このようにしておいて、アンモニアを加えれば、 $^{90}\text{Y}$ は非放射性的の水酸化イットリウムとともに沈殿する。この場合に添加される非放射性的のストロンチウムとイットリウムとは、それぞれ放射性的のストロンチウム、イットリウムと混和し、いわばこれらを乗せて分離を可能にする役をするので、担体(carrier)とよばれる。またこの分離のさい、担体として非放射性的のイットリウム塩だけ加え、ストロンチウム塩を加えなければ、 $^{90}\text{Y}$ はもちろん水酸化イットリウムとともに沈殿するが、同時に無担体の $^{87}\text{Sr}$ も水酸化イットリウムに吸着しないしは包蔵されて大部分が共沈する。 $^{87}\text{Sr}$ のこのような共沈はあらかじめ非放射性的のストロンチウムの担体を加えておくことによって防ぐことができる。この場合に加えるストロンチウムの担体は、いわば $^{87}\text{Sr}$ を溶液の方に引きとめようとする役割をするので、保持担体(holdback carrier)といわれる。

次に立場を替えて、 $^{87}\text{Sr}$ が測定対象の核種、 $^{90}\text{Y}$ が共存する不純物の核種である場合には、上述と同じ操作により、 $^{90}\text{Y}$ を共沈した水酸化イットリウムの沈殿をろ別したろ液について、 $^{87}\text{Sr}$ を測定することができる。この場合には添加した非放射性的のストロンチウムが測定対象核種の $^{87}\text{Sr}$ を運ぶ担体であるのに対し、非放射性的のイットリウムは共存核種の $^{90}\text{Y}$ を除去する役を果たしているので、スカベンジャー(scavenger, 清掃夫の意)といわれる。このように、測定する対象がいずれであるかによって、同一操作中の同一の担体でも、保持担体とよばれたり、あるいはスカベンジャーとよばれたりする。この関係を、一般的に $A^*$ 、 $B^*$ 、2核種を分離する場合について図示すると、図2.2のようになる。

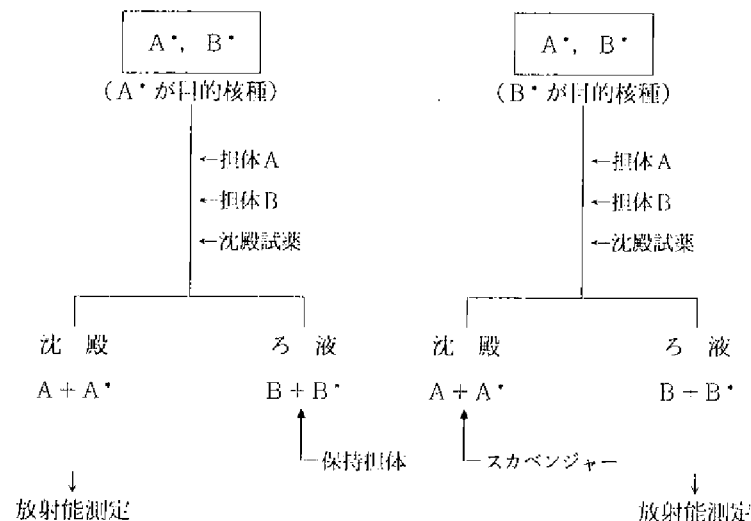


図2.2 保持担体とスカベンジャー

このように分析すべき放射性元素の安定同位体を担体として加え、かつ同時に存在する他のすべての放射性元素の担体を加えておけば、あとの分離はまったく普通の分析化学の知識、方法によって行うことができる。担体を用いる場合の注意については次節において述べることにする。

性質のよく似た2種以上の元素の分離は、沈殿による方法で往々にして煩雑で、しかも不十分なことが少なくないが、このような場合にイオン交換法、溶媒抽出法、ペーパークロマトグラフ法などにより、案外簡単に分離できることが多い。たとえば $^{226}\text{Rn}$ の壊変によって生成する $^{214}\text{Pb}$ (半減期: 26.8min)と $^{214}\text{Bi}$ (半減期: 19.7min)とは沈殿反応によって相互に分離するのは困難であるが、担体として $50\mu\text{g}$ ずつの鉛およびビスマスの塩を加え、希硝酸を加えてpHを3に調節し、ジチゾンと四塩化炭素溶液と振りまぜれば、ビスマスだけが四塩化炭素層に抽出されて、 $^{214}\text{Pb}$ と $^{214}\text{Bi}$ とが容易に分離される。またこの例のように、半減期の短い

放射性核種を対象とする場合には、時間が重要な因子となり、短時間のうちに分離、精製を完了させるような方法が必要とされる。

### 2.4.3 担体の使用上の注意

担体には目的とする放射性核種の安定同位体が最もよいことはいうまでもないが、これと化学的性質の類似した他の元素を用いることもできる。とくに微弱な低エネルギーの放射性核種を、比放射能の高い状態で得たい場合には、その放射性核種の安定同位体を担体として用いることは避けなければならない。このような場合には、化学的性質のよく似た他の元素を担体として用い、第1段で目的核種を共存する他の放射性核種からいったん共沈、分離したのち、第2段で目的核種を、加えた担体から分離する操作を施せばよい。目的核種と同位体の関係にある担体を同位体担体 (isotopic carrier)、同位体でない担体を非同位体担体 (non isotopic carrier) という。たとえば、さきに例をあげた  $^{87}\text{Sr}$  と  $^{90}\text{Y}$  の場合、 $^{90}\text{Y}$  を無担体に分離する場合には、非放射性的のイットリウム塩 (同位体担体) の代わりに、第二鉄塩 (非同位体担体) を担体として加え、同時に保持担体としてストロンチウム塩 (同位体担体) を加えておいて、アンモニアで水酸化第二鉄を沈殿させる。 $^{90}\text{Y}$  はこの沈殿に共沈して、 $^{87}\text{Sr}$  から分離される。この  $^{90}\text{Y}$  を含む水酸化第二鉄の沈殿を 6N 塩酸に溶解し、分液漏斗中でエチルエーテルまたはメチルイソブチルケトン (MIBK) と振りまぜれば、鉄だけが有機層に抽出されて、無担体の  $^{90}\text{Y}$  の塩酸酸性溶液が得られる。あるいは溶媒と振り混ぜる代わりに、6N 塩酸酸性溶液を陰イオン交換樹脂のカラムに通せば、鉄は錯陰イオンを作ってイオン交換樹脂に捕捉され、 $^{90}\text{Y}$  だけが流出する。またこのような場合に加えられる担体の第二鉄塩は共沈剤 (coprecipitator) あるいは捕集剤 (collector) とよばれることもある。

水酸化第二鉄や、硫化第二銅、炭酸バリウムなどの沈殿は微量の放射性元素を吸着または吸蔵する傾向が大きいので、しばしば大量の試料から目的とする核種を濃縮するための捕集剤として使われる。また分離操作の段階において、これらの沈殿は目的とする放射性元素を溶液に残して、他の放射性不純物を沈殿として分離、除去するのに用いられる。この場合には、担体として加えられる第二鉄、第二銅またはバリウムイオンなどは、いわば溶液中の不純物を除去して浄化

する役割をするので、スカベンジャーになるわけである。したがって、捕集剤、スカベンジャーの別は、目的とする放射性核種を運ぶか、不純物の放射性核種を運ぶかによってきまるものに過ぎない。

放射性核種を分離する場合に、単に目的とする放射性核種だけの担体を加えただけでは不十分なことが多く、既知あるいは存在の推定されるすべての放射性核種の担体をも同時に加えておく必要があることは上述の通りであるが、必ずしも各放射性元素の非放射性同位体を全部加える必要はなく、化学的性質の似かよった元素の放射性同位体に対しては、そのうちの1種類を代表として加えてやればこと足りる場合も多い。例えば銅、スズ、アンチモン、カドミニウム、ビスマスなどの放射性同位体に対しては、非放射性的の銅の塩類を代表の担体として加えれば、いずれも酸性溶液より硫化第二銅に共沈する。

次に加える担体の量であるが、沈殿反応を利用する場合には、通常10~50mg程度を加えるのが操作に便利である。多量の試料を取り扱う場合とか、大きい容積の溶液を取り扱う場合には、担体の量を100mg以上に増やした方が好都合の場合もある。イオン交換法や溶媒抽出法などによる分離の場合には、mg量では却って多過ぎ、もっと遥かに少量の場合が好ましい場合も多い。例えば亜鉛、銀、水銀、鉛、ビスマスなどの重金属をシチゾンの四塩化炭素溶液 (またはクロロホルム溶液) で抽出、分離する場合には、用いる担体は10~50 $\mu\text{g}$ 、あるいはもっと少なくても、1 $\mu\text{g}$ 程度でもよい。また加えた担体の回収率を測定する必要のある場合には、担体の添加量は、操作の最終段階において、担体の定量に差し支えない量でなければならない。担体を用いる場合に、もう一つ重要な点は、担体の化学形である。一般に添加される安定同位体が放射性同位体の担体として役立つには、両者の化学形が同一であることが必要である。例えば放射性的のヨウ素酸イオン  $\text{I}^{\text{O}_3}$  に対して、非放射性的のヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  を加えても、担体としては役に立たない。ただ作業環境における放射性核種の化学形に関しては、分かっていることが多いから、これと同一の化学形の担体を加えればよいわけである。もし分離しようとする放射性核種の化学形に不明な点がある場合に最も着実な方法は、一応考え得るすべての化学形の担体を全部加えておいて、酸化、還元により、これらを一つの化学形に持って行くような処理を施すことである。

## 2.4.4 おもな分離方法

放射性核種の分離には、いろいろな方法が開発されているが、分析の目的で用いられる主なものは沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換法などであり、このほか、放射能測定試料の調製の目的に電着法などが用いられる。

## (1) 沈殿法

沈殿法は分離すべき放射性核種の溶液に適切な担体（共沈剤）を加え、沈殿反応を利用して分離する方法で、目的とする放射性核種を沈殿の方に集める共沈法と、不要の放射性核種の方を沈殿の方に入れてスカベンジする方法とに大別される。

共沈法は雨水、海水などに含まれる<sup>238</sup>U<sup>酸</sup>などの放射化学分析に際し、大量の試料溶液から微量の放射性核種を分離するのにしばしば用いられるが、同様の方法は、作業環境分析においても、放射性核種の濃縮、分離に適用することができる。表 2.3 には共沈に用いられる例を示した。

表 2.3 共沈に用いられる沈殿の例

沈 殿	共沈する元素	備 考
Fe(OH) <sub>3</sub>	P, As, Zr, Ru, In, Ga, Ti, 希土類元素,	Zn, Co などは NH <sub>4</sub> OH では沈殿せず、 NaOH で沈殿する。
La(OH) <sub>3</sub>	Hg, Tl(III), Pb, Bi, Th など	
CuS	Se, Te, Cd, Ag, As, Sb, Hg, Pb, Bi, Tl(I) など	弱酸性溶液から沈殿
BaCO <sub>3</sub>	Be, Ga, In, Zr, Ag, Pb, Ra, Th など	弱アルカリ性溶液から沈殿

環境空気中に含まれる放射性核種が単一または少種類の場合には、共沈法で捕集したのち、沈殿を図 2.3 に示すようなろ過装置でろ過し、乾燥後、直接放射能測定またはスペクトロメトリにかけることができて、便利である。

## (2) 溶媒抽出法

ある種の放射性核種は水とは混合しない溶媒と振りまぜるとき、溶媒の方に抽出されて、ほかの不純物から容易に分離することができる。この方法は適当な条件のもとにおいては特定の元素に対して高い選択性を示し、放射性核種の定量や無担体分離の目的にしばしば用いられる。また操作に要する時間も短くてすむので、短寿命の放射性核種の分離にも好適である。

溶媒抽出に用いられる器具や操作は普通の濃度範囲の場合と大差はない。短寿命の放射性核種を手早く抽出するには普通の分液漏斗で十分であり、また分配係数のあまり大きくない元素に対しては、いろいろな連続抽出装置が考案されている。

抽出に用いられる溶媒はいろいろなものが検討されているが、よく利用されるものの例を表 2.4 に示した。

表 2.4 抽出に用いられる溶媒の例

溶 媒	抽出される元素
エーテル	Fe, Ga, Sn, U, Np, Pu, Am など
四塩化炭素	I, Br など
酢酸エチル	Mo, Au, U など
リン酸トリブチル (TBP)	Se, Ce, Zr, Po, Np, Pu など
メチルイソブチルケトン (MIBK)	Ce, Nb, Ta, Po, Np, Pu など

溶媒を単独に用いるほかに、適当な有機試薬を加えて放射性核種と抽出されやすい形の錯化合物を生成させ、これを溶媒で抽出することもよく行われる。ジチゾン、オキシソ、クペロンなどは比較的古くから使われている有機試薬であるが、

近年この種の試薬は性能のすぐれたものが多数開発され、溶媒抽出法の適用できる範囲はますます広くなり、核分裂生成物や超ウラン元素の分離にも応用されている。表 2.5 には溶媒抽出に用いられる有機試薬の例を示した。

表 2.5 抽出に用いられる溶媒の例

試薬と溶媒	抽出される元素
ジチゾン <sup>*1</sup> + 四塩化炭素	Cu, Zn, Pb, Bi, Po など
オキシシン <sup>*2</sup> + クロロホルム	Sc, Ga, In, Pb, Bi など
クペロン <sup>*3</sup> + クロロホルム またはエチルエーテル	Cu, Zr, Nb, Sb, U など
テノイルトリフルオロアセトン (TTA) + ベンゼン	Be, Ca, Sc, Zr アクチノイド など
テトラフェニルアルソニウム (TAP) + クロロホルム	Tc など

- \* 1) ジフェニルチオカルバゾン
- \* 2) 8-キノリノール
- \* 3) N-ニトロフェニルヒドロキシラミンアンモニウム

(3) イオン交換法

イオン交換樹脂による分離方法は、簡単な操作で性質のよく似た元素に対してもすぐれた分離効果を与え、かつ遠隔操作にも適しているので、放射性核種の分離、精製の目的にも広く用いられている。たとえば、希土類元素はたがいに性質が非常によく似ているので、ふつうの化学的方法では相互の分離がなかなか困難であるが、イオン交換樹脂の出現により、はるかに容易になった。また核分裂生成物の相互分離、バークリウム、カリホルニウム、アインスタイニウム、フェルミウム、メンデレビウム、ノーベリウムなどの新元素の発見にも、イオン交換樹脂は大きな役割を果たした。

イオン交換樹脂による分離には、各元素の単純なイオンの性質の違いを利用するほか、適当な錯形成剤を加えて錯イオンを生成させ、この錯イオンの安定度に

もとづく樹脂に対する吸着性の差を利用する手法がよく用いられる。

表 2.6 に代表的な錯形成剤を示したが、これらの錯形成剤の濃度や酸性度を変えて溶離を行うことにより、表中に記した各元素を分別的に溶出させることができる。

表 2.6 溶離に用いられるおもな錯形成剤

錯形成剤	樹脂	適用できる元素
オキシカルボン酸 (クエン酸, 酒石酸, 乳酸など)	陽イオン交換樹脂	希土類元素, 超プルトニウム元素, アルカリ土類元素など
ポリアミノカルボン酸 (EDTA など)	"	"
シュウ酸	"	Zr, Hf, Nb, Th, Np (IV), U (IV) など
酢酸	"	希土類元素, Cu(II), Pb(II), Mn(II), アルカリ土類元素など
塩酸	陰イオン交換樹脂	アルカリ元素, アルカリ土類元素, 希土類元素などを除く多くの金属元素

2.5 放射能測定試料の調製と回収率の測定

大量の共存物質から分離、濃縮したり、他の放射性核種から分離、精製した対象核種は、化学的処理の最終段階として、放射能の測定に適した測定試料に調製される。その方法には蒸発乾固法、沈殿法、電着法などがあるが、どの方法を選ぶかは、対象とする核種 (放出する放射線の種類、エネルギー、化学的性質)、使用する放射能測定器の種類および性能などを考慮してきめることになる。いずれの方法によるにしても、次の諸点に注意を払う。

- 1) 再現性のよい方法であること。
- 2) 一連の測定試料について、相互に測定値を比較できるような方法であること。

と。

3) 回収率を測定する必要がある場合には、それが容易であること。

### 2.5.1 液体のまま測定する方法

一般に測定試料を液体または気体の形に調製することは、これらの試料が容器の形に従うので、比較的1)の再現性のある試料を得やすい。また固体試料として測定する場合に比して、蒸発、沈殿などの操作に伴う試料の損失とか、測定試料の厚さ、大きさなどの不均一の心配がなく、また測定試料の調製に要する時間、労力もはるかに少ない利点がある。現在、最も一般的には、 $\gamma$ 放出体に対しては井戸型NaI(Tl)シンチレーション計数装置が、 $\beta$ 放出体に対しては液体シンチレーション計数装置が用いられる。

#### (1) NaI(Tl)シンチレーション計数装置を使用する方法

井戸型のNaI(Tl)クリスタルをつけたシンチレーション計数装置を用いることにより、少量の溶液試料で、高い計数効率で $\gamma$ 線の計測が可能である。また波高分析器に接続することにより $\gamma$ 線のエネルギー分布を調べたり、特定のエネルギー範囲の $\gamma$ 線だけを計測することも可能である。

粉末試料または沈殿試料もそのまま井戸型シンチレーション計数装置で測定できるが、なるべく溶液または懸濁液の形で測定したほうが再現性のよい結果が得られる。

井戸型NaI(Tl)シンチレーション計数装置によって測定する場合、試料溶液はふた付きのポリエチレン試料管に入れて測定するのが普通であるが、有機溶媒の場合には、試料管が膨潤することがあるから、長期の測定、保存には適しない。この場合には、低カリウムガラス製の試料管を用いる。

#### (2) 液体シンチレーション計数装置を使用する方法

液体シンチレーション計数法においては、試料をPPO\*<sup>1)</sup>、TP\*<sup>2)</sup>などのけい光剤やPOPOP\*<sup>3)</sup>などの波長シフト剤を含む適当な溶媒(トルエン、キシレン、ジオ

\* 1) 2,5-ジフェニルオキサゾール

\* 2) p-ターフェニル

\* 3) 1,4-ビス-2-(5-フェニルオキサゾール)-ベンゼン

キサンなど)に溶解して測定するので、自己吸収の影響がほとんどなく、高い計数効率で $\beta$ 放出体を測定することが可能であり、とくに $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{35}\text{S}$ などの軟 $\beta$ 線の測定に適している。液体シンチレータについては、試料の種類によって、いろいろの処方が開発されているが、その選択に当たっては、(1)試料の溶解度の大きいこと、(2)試料の溶解量と計数効率の積(この積をメリット数という)の大きいこと、(3)溶解が容易で安定性の高いことなどを基準にする。共存物質によってはシンチレータの発光効率を低下させるいわゆるクエンチングの現象を起こすものが多いので、考慮を払う必要がある。とくにケトン、アルデヒド、ハロゲン化合物などはクエンチングの作用が大きい。水もクエンチングの大きい部類に属し、水溶液試料の測定を不便にしている。水溶液試料に対しては、多量のアアルコールまたはナフタリンなどを含むジオキサンが溶媒としてよく用いられ、また近年は水溶液に直接添加できるインスタゲル、アクアゾルIIなどのシンチレータが開発されている。

#### (3) 回収率の測定

担体の回収率の測定は、放射能の測定後、測定済みの試料について行うか、または放射能測定用の溶液試料から一部分を分取して、これについて行う。とくに液体シンチレーション計数装置で放射能を測定する場合には、後者が便利である。回収率の測定は必ずしも重量分析による必要はなく、比色法、分光光度法など、重量に比例する物理量を測定すればよい。

### 2.5.2 固体試料の作り方

放射能の測定を固体試料の形で行うことは、GM計数装置やシンチレーション計数装置の使用に適しているので、広く用いられる方法である。測定試料の調製方法は対象とする放射性核種や、もとの試料の状態などに応じて、いろいろ工夫されている。

#### (1) 粉末試料を一定の形に整える方法

よく粉砕した試料の一定量を試料皿にとり、皿の縁辺を外側から軽くたたいたり、先を平らにしたガラス棒などで軽く試料を押しつけて表面を一様にする事により、粉末試料を比較的一定の形に整えることができる。また試料皿に入れた粉末に少量のエチルアルコールを加えてかゆ状にうるおし、軽くかきまぜて平ら



にしてから自然乾燥させると、ある程度固着した保存に適する試料が得られる。この際、乾燥は40℃前後の比較的低温で行う。固体試料の放射能を手軽に測定するにはこの方法が適しているが、薄い均一な試料を得ることは困難である。

### (2) 溶液を蒸発乾固する方法

溶液の放射能を測定したい場合、溶液が少量であるか、あるいはかなり多量でも溶存する固形成分が少量である場合には、直接測定試料皿中で蒸発乾固して測定試料をつくることができる。溶液中に多量の固形成分が含まれていたり、しかもその量が各試料について異なる場合にはこの方法は不適当であり、後述の沈殿法などによって処理するのがよい。また回収率を測定する必要がある場合には、本法は適当でない。

溶液を蒸発乾固する際の熱源には、ウォーターバス、熱板、赤外線電球などが用いられるが、これらのうち赤外線電球は試料を上方から加熱する方式であるので、もっとも適当である。ふつう250Wのものが広く用いられるが、その加熱温度は電球より10cmのところでは105~110℃、15cmのところでは約90℃、20cmのところでは約75℃である。スタンドを用いて電球を机上より20cm前後の高さに支え、机上にアスベスト板を敷き、その上に白紙を重ね、試料をこの上に置いて加熱を行う。発泡するほど強く熱することは禁物で、周囲を汚染させることが多く、かつ飛沫が電球の表面にはお散ると、電球を破損することがあるから注意を要する。

蒸発法によって固体試料を作る場合に重要なことは、(1)一定の面積に蒸発乾固すること、(2)乾燥皮膜が均一でむらのないこと、(3)溶液が試料皿の縁にはい上がらないようにすること、すなわちクリーピングの防止である。これらの諸点はいずれも再現性のある測定試料を得るために必要なことであり、この目的で以下に述べるようないろいろの手法が考案されている。

(i) 少量の液体試料の蒸発方法 蒸発すべき溶液が少量の場合には、シガレットペーパーあるいは薄手のろ紙などを、試料をひろげるべき面積に切り、これを測定皿の中央に置いて、この上に試料溶液を滴下して蒸発すればよい。この方法は乾燥が早く、多数の試料を扱う場合に都合がよいが、再現性はあまりよくなく、5%程度の誤差を伴う。

シガレットペーパーなどを用いる代わりに、測定皿のワックスやラッカー

で、蒸発すべき面積に輪郭を描いておいて用いるのも手軽な方法である。

やや誤差は大きくなるが、小型の時計皿を用い、この上に試料溶液を滴下して蒸発するのも多数の試料の処理に適している。

(ii) 均一に蒸発乾固する方法 市販の測定皿をあらかじめアセトン、洗剤などでよく洗って油脂分を除いておく。測定皿の中央に表面活性剤（インシュリン、高級アルコールエステルなど）の0.1%水溶液を1滴落としておき、これに試料溶液を入れて蒸発を行う。あるいは表面活性剤の水溶液をあらかじめ試料溶液に添加しておいて蒸発を行ってもよい。測定皿の底面に表面活性剤の水溶液を塗布し、いったん乾燥してから試料溶液を入れて蒸発するのも一法である。

均一な薄い試料を得る目的には回転板を用い、この上に試料溶液を入れた測定皿を置いて、回転させながら蒸発乾固する方法がとられる。

また試料溶液に少量のテトラエチレングリコール（TEG）を添加して蒸発し、乾固後、750℃ぐらいの温度でTEGを除去すれば、比較的厚い試料の場合にも均一性のよい測定試料が得られる。

(iii) クリーピングの防止法 溶液を蒸発していくとき溶液が容器の壁をはい上がる現象をクリーピングという。クリーピングの程度は溶液の表面張力や溶存成分、容器の材質などによって左右されるが、クリーピングは計測値に大きな影響を及ぼすから、これを防止するようにつとめなくてはならない。この目的には測定皿の縁辺にザボンラッカー、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂などの疎水性樹脂溶液を塗布して乾燥しておけばよい。

試料溶液を蒸発する場合には、たとえば直径25mmの皿の場合には1回に蒸発する溶液は0.2mlぐらいまでとし、溶液がそれよりも多量にある場合には、何回かに分けて0.2mlぐらいずつ蒸発するようにする。

(iv) ひびわれ（亀裂）やはがれ（はく離）を防ぐ方法 試料溶液にコロジオン、セメダイン（アセトン溶液）、アラビアゴム（水溶液）、ザボンラッカー、デュコセメントなどの結合剤を少量添加して蒸発する。

### (3) 沈殿による方法

測定しようとする放射性核種が多量の溶液中に含まれている場合、あるいは溶液中に多量の非放射性塩類が溶存しているような場合には、溶液に適当な共沈剤を加えて目的の放射性核種をこれとともに沈殿させ、ろ過あるいは遠心分離して溶液から分離する方法がよく用いられる。

ろ過にはいろいろなろ過器具が考案されているが、もっとも広く用いられるものは図2.3に示す分離型フィルターといわれるものである。これをろ過鐘または耐圧ビンにつなぎ、沈殿を静かに吸引ろ過する。最後に沈殿をエチルアルコールで洗浄すると、分離型フィルターの壁にクランプした少量の沈殿を洗い落とすことができ、かつ乾燥も早くできるので能率的である。回収率を測定する必要がある場合には、あらかじめろ紙を乾燥して、その重量をはかっておく。沈殿をろ過、洗浄後、注意深く沈殿のついたろ紙をはずし、沈殿を飛散させないように注意して乾燥後、ろ紙にのせたまま重量をはかって、回収率を求める。沈殿をのせたろ紙を測定皿にマウントする。この際、コロジオンのアルコール溶液、セメダインのアセトン溶液などを合着剤に用いて、ろ紙を測定皿に固定するとよい。また測定皿にマウントする代わりに、厚紙または金属板の上にもろ紙をのせ、ポリビニリデンフィルム（サラフィルム）などで覆って包み込むのもよい。

回収率の測定は必ずしも重量分析によらなくてもよい。すなわち、放射能を測定後、沈殿を適当な試薬に溶解し、これについて容量分析、比色分析などを行ってもよい。この方が多試料分析の際には簡易、迅速であり、かつ誤差も小さい。

### (4) 電着による方法

コバルト、亜鉛、銀など、電解によって電極に析出し易い元素に対しては、電着法がしばしば用いられる。この方法は金属元素が微量の場合にも、すぐれた一

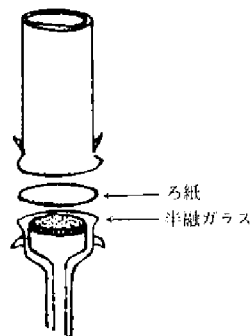


図2.3 分離型フィルター

様性をもつ測定試料が得られる特長を有する。 $^{210}\text{Po}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ などの $\alpha$ 放出体に対しても、電着法はすぐれている。低レベル放射能の測定に際し、低バックグラウンドガスフローカウンタで測定するときの試料調製法として、しばしば用いられている。

電解装置もいろいろのものが考案されており、また市販もされているが、図2.4にその一例を示した。ふつう陽極には白金を用い、かきまぜ器の役割をも兼ねるようにしてある。また陰極には銅板、銀板または白金板などの試料調製用円板をそのまま容器の底部にしめつけ、密着させて用いるような方法がとられている。電源は6~8V程度の乾電池あるいは蓄電池でもよい。

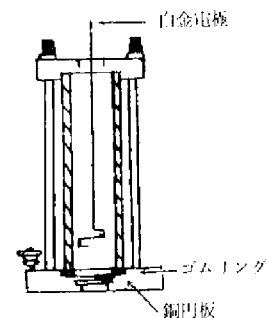


図2.4 電解装置の一例

### 2.6 空气中濃度の計算

測定試料について得られた放射能測定値（バックグラウンドを差し引いた正味の計数率） $n$  (cpm) より、次式により、空气中の対象核種の濃度  $C$  (Bq/cm<sup>3</sup>) を求める。

$$C = \frac{n}{60 \times 10^3 \times F \times t_c \times \frac{\eta_c}{100} \times E \times \frac{Y}{100}}$$

- ここに  $F$  : 平均流量 (l/min)  
 $t_c$  : 捕集時間 (min)  
 $\eta_c$  : ろ過材の捕集効率 (%)  
 $E$  : 放射能測定器の計数効率 (cpm/dpm)  
 $Y$  : 放射化学分析における回収率 (%)

## 第3章 けい光光度分析方法

(株)日本アイソトープ協会 池田長生

けい光光度分析方法は、試料に紫外線を照射したとき、二次的に発するけい光の強度を測定することにより、定量を行う方法である。

この方法は空気中のウランの濃度を測定する場合、放射能測定に依らない方法として認められているもので、天然同位体組成のウラン、 $^{235}\text{U}$ または劣化ウランの定量にだけ適用される。

けい光光度分析方法はウランの定量に対して最も感度の高い分析方法で、放射化分析法に比して約10倍高く、0.1ng オーダーのウランを定量することが可能である。ただ再現性がやや悪い難点がある。

作業環境におけるウランのけい光光度分析方法については、“作業環境測定ガイドブック(2)”(厚生労働省労働基準局安全衛生部環境改善室編)に詳述されているので、ここではその要点を整理して記すに止める。

### 3.1 けい光光度分析法の原理

ウランの少量を含むフッ化ナトリウムを溶融し、固化した溶融体に紫外線を照射すると、ウランが活性剤となって、ウランに特有な黄緑色のけい光を発する。このけい光の強度は、広い範囲にわたって、溶融体中に含まれるウランの量に比例する。従って、あらかじめ一定の既知量のウランを含む溶融体について、ウラン含有量とけい光の強度との関係を示す検量線を作っておくことにより、未知量のウランを定量することが可能である。

溶融剤としてはフッ化ナトリウムを単独で用いるときが最も鋭敏であるが、フッ化ナトリウムは融点が高く(992°C)、かつ潮解性があるのが難点である。それで通常はフッ化ナトリウムと、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムの混合融剤(例えば重量百分率で $\text{Na}_2\text{CO}_3$  45.5%、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  45.5%、 $\text{NaF}$  9.0%)がよく用いられる。

試料中に鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などが含まれると、これが溶融体の中に入って、ウランによるけい光を減光させ、マイナスの誤差を与える。また、ジルコニウム、トリウムなどの共存はそのけい光作用により、プラスの誤差を与える。それゆえ、実試料の分析に当たっては、あらかじめ妨害になる元素を除去しておかなければならない。この目的に、ウランを酢酸エチルで抽出して、妨害となる元素から分離したり、けい光光度計を用いて、ウランだけによるけい光を選別、測定するような工夫が施される。

### 3.2 けい光の強度の測定方法の原理

ウランを含む溶融体のけい光の強度の測定には通常透過型のけい光光度計が用いられる。この装置の原理図を図3.1に示す。高級なけい光分析装置では、光源にキセノランプ、一次、二次の波長選別部に回折格子またはプリズムを用い、光路に対する角度を変えることによって、任意の波長を選べるようにしたけい光分光光度計があり、ウランの定量にももちろん使用することができる。ウランだけを定量するのが目的ならば、ウラン定量専用設計されたけい光光度計が市販されているから、これを用いるのが便利である。

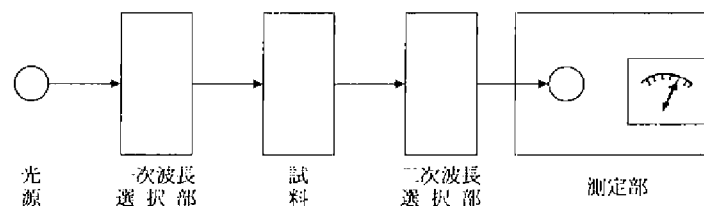


図3.1 けい光分析装置の原理図

ウラン定量専用のけい光光度計は光源に水銀ランプを用い、一次波長選別部にフィルタを使用して365nm付近の紫外線をフッ化ナトリウム溶融体に照射し、こ

れにより発生する556nmのけい光を、二次波長選別用のフィルタを通して光電子増倍管に導き、増幅してメータに指示、直読できるようにしたものである。これによれば $10^{-9}$ ~ $10^{-10}$ gの広い範囲のウランを定量することができる。

### 3.3 ウランの分析方法の概要

採取試料からウランを化学的に分離して、けい光光度測定用の溶融体を作る処理方法は、いろいろ報告されているが、ここでは“作業環境測定ガイドブック(2)”ののっとり、試料処理の考え方を記すことにする。

#### 3.3.1 試料採取方法

試料の採取にはろ過式ダストサンブラを用い、通常の作業環境測定用の試料採取の場合と同様に行えばよい。

ウラン濃度により数10lから数10m<sup>3</sup>の空気を吸引する必要があるので、吸引量に応じてハイボリウムまたはローボリウムのダストサンブラを使用する。また、ろ紙はメンブランフィルタ（ミリポアフィルタAAまたは同等品）を用いる。

#### 3.3.2 採取試料の処理

ろ紙上に捕集した試料は、ろ紙と共に300mlまたは500mlのビーカーに入れ、濃硝酸を加え、ホットプレート上で加熱して、湿式灰化する。この際、過酸化水素水を滴下し、溶液が無色になるまで灰化をつづける。灰化完了後、50mlのビーカーに移し、蒸発乾固する。

#### 3.3.3 ウランの抽出

50mlのビーカー中の残留物を5mlの硝酸（15：85）に溶解し、硝酸アルミニウム9.5gを加え、ホットプレート上で加熱溶解する。完全に溶解したのち、ビーカーの内容物を温時分液漏斗に移し、放冷する。冷却後、分液漏斗に酢酸エチル10mlを正確に加え、1分間振りまぜる。この操作により、ウランは酢酸エチル層に抽出される。分液漏斗を静置し、水層を除去し、酢酸エチル層はNo.5 Bろ紙でろ過して水分を除去し、共栓つき試験管に保存する。

#### 3.3.4 溶融体の作成

共栓つき試験管に保存した酢酸エチル溶液より1mlを正確に採取し、白金皿に入れ、酢酸エチルに点火して酢酸エチルを燃焼、除去する。（この際白金皿は

水でぬらした布などの上に置いて冷却しておく。白金皿を冷却しないと、クレーピングによってウランが失われるおそれがある。）酢酸エチルを除去したのち、白金皿の内容物を赤外線ランプで乾燥し、溶融剤\*<sup>1)</sup> 2gを加え、700℃の電気炉で5分間溶融する。その間2.5分経過したときに、白金皿を30秒間静かにゆり動かして、内容物をよく混合する。溶融完了後冷却し、固化した溶融体を取り出して、デシケータ中で冷却する。

なお、この際用いる白金皿は底面の直径3cm、深さ5mm位のものが適当である。

#### 3.3.5 けい光光度測定

デシケータ中で冷却した溶融体は、作成後30分経過したときに透過型けい光光度計を用いて、そのけい光光度を測定する。

#### 3.3.6 ウランの定量

得られた光度指示値を、あらかじめ求めた検量線にあてはめ、溶融体中のウランの量を求める。

#### 3.3.7 検量線の作成方法

ウラン標準溶液\*<sup>2)</sup>の一定量を白金皿にとり、赤外線ランプで乾燥後、溶融剤2gを加え、700℃の電気炉で5分間溶融する。その間2.5分経過したときに、30秒間白金皿を静かにゆり動かして、内容物をよく混合する。溶融完了後冷却し、固化した溶融体を取り出し、デシケータ中で30分放冷したのち、けい光光度計でけい光光度を測定し、標準溶液中のウラン量に対するけい光光度を両対数方眼紙にプロットして検量線とする。

\* 1) 溶融剤の調製方法：炭酸ナトリウム（無水）45.5g、炭酸カリウム（無水）45.5g、フッ化ナトリウム9gをよく混合したのち、白金皿に入れ、700℃の電気炉で15分間溶融する。この間12分経過したときに、1分間白金皿を静かにゆり動かして、内容物をよく混合する。溶融終了後、直ちに冷却し、固化した溶融物を乳鉢で粉砕して微粉末とし、密栓して保存する。

\* 2) ウラン標準溶液の調製方法：純粋な八酸化三ウラン（U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>）0.5896gを300mlのビーカーにはかり取る。塩酸10mlを加え、加熱、溶解し、冷却後正確に500mlにする。この溶液1mlは1.00mgのウランを含む。この溶液を1,000-10,000倍に希釈して使用する。

### 3.4 空气中ウラン濃度の計算

空气中ウラン濃度は次の式から計算される。

$$C = \frac{1.2 \times 10^{-3} \times m}{10^3 \times F \times t_s}$$

ここに  $C$  : 空气中ウラン濃度 (Bq/cm<sup>3</sup>)  
 $m$  : 溶融体中のウランの量 (μg)  
 $F$  : 平均流量 (l/min)  
 $t_s$  : 捕集時間 (min)

医師 五十嵐俊彦  
新潟県厚生連病理センター  
〒940-0864 長岡市川崎1丁目2520-1  
TEL. 0258-32-7530  
FAX. 0258-32-7574  
E-mail byori@abeam.ocn.ne.jp

作業環境測定士講習テキスト  
放射性物質の分析の実務  
—機器取扱など放射性物質分析上の留意事項—

1980年 6月15日 初版 発行  
1988年 9月 1日 改訂版1刷発行  
1991年10月 1日 改訂版1刷発行  
2001年 5月 1日 改訂版3刷発行  
2002年 5月 1日 改訂版4刷発行

編集  
発行 社団法人 日本アイソトープ協会  
東京都文京区本駒込二丁目28番45号  
電話 (03) 5395-8083 研修課

禁複製・転載 印刷・製本 有限会社 誠総合企画