

## γ線スペクトロメトリーによる淡水中の 低濃度ラジウム(Ra)同位体分析法

— Powdex樹脂を用いた現地における大容量水試料の前処理及び硫酸バリウム共沈法の適用—

An Analytical Method of Low-level Radium Isotopes  
in Freshwater Sample by  $\gamma$ -ray Spectrometry

- Application of *In situ* Pre-concentration from Large Volume of Water Sample using  
Powdex Resin and Barium Sulfate Coprecipitation of Radium Isotopes -

富田 純平 阿部 琢也

Jumpei TOMITA and Takuya ABE

原子力科学研究部門

原子力科学研究所

放射線管理部

Department of Radiation Protection  
Nuclear Science Research Institute  
Sector of Nuclear Science Research

March 2017

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Institutional Repository Section,  
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,  
Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2017

γ線スペクトロメトリーによる淡水中の低濃度ラジウム (Ra) 同位体分析法  
-Powdex 樹脂を用いた現地における大容量水試料の前処理及び硫酸バリウム共沈  
法の適用-

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門  
原子力科学研究所 放射線管理部

富田 純平, 阿部 琢也

(2016年12月19日 受理)

ラジウム (Ra) 同位体濃度が非常に低い (~数 mBq L<sup>-1</sup>程度) 淡水系地下水が多数存在するため, その濃度分布及び挙動を解明するためには, 低濃度の Ra 同位体を測定できる分析法が必要である。そこで, 本研究では, 現地において大容量の淡水試料 (~170 L) から Ra 同位体を回収する前処理法と実験室における単純な共沈法を組み合わせたγ線スペクトロメトリーによる淡水試料中の低濃度 Ra 同位体分析法を開発した。運搬する試料量を減容するために, 現地における前処理法として Powdex 樹脂によるバッチ法を用い, Ra 同位体の回収に必要な樹脂量は淡水試料の電気伝導度から評価可能であることを明らかにした。また, Ra 同位体を硫酸バリウム (BaSO<sub>4</sub>) 共沈法により回収することで, バックグラウンドを上昇させるカリウム (K) を 96%以上除去できた。Ra の回収率は Ba の回収率と等しいとみなし, 回収した沈殿 (主に BaSO<sub>4</sub>) を硫酸水素アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>) 融解により Ba の回収率を求めた。電気伝導度が異なる 170 L の淡水模擬試料に既知量の Ra 同位体を添加し, 本手法により分析したところ, 計数誤差 (1σ) 範囲内で一致し, 分析法の妥当性が確認できた。この時の回収率は, 平均 98% (95~100%), <sup>226</sup>Ra 及び <sup>228</sup>Ra の検出限界値は, それぞれ約 0.3 及び 0.5 mBq L<sup>-1</sup>であった。

**An Analytical Method of Low-level Radium Isotopes in Freshwater Sample by  $\gamma$ -ray Spectrometry**  
**- Application of *In situ* Pre-concentration from Large Volume of Water Sample using Powdex Resin and Barium Sulfate Coprecipitation of Radium Isotopes -**

Jumpei TOMITA and Takuya ABE

Department of Radiation Protection, Nuclear Science Research Institute,  
Sector of Nuclear Science Research  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 19, 2016)

Sensitive analytical method of low-level radium (Ra) isotopes in freshwater sample was required to investigate the occurrence and their behavior in the fresh groundwater system because the samples with very low Ra isotope activity (- several  $\text{mBq L}^{-1}$ ) were often found. Thus, an analytical method of low-level Ra isotopes in freshwater samples with combination of *in situ* pre-concentration from large volume of water sample using Powdex resin and simple coprecipitation of Ra isotopes with barium sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ) followed by  $\gamma$ -ray spectrometry was developed. *In situ* pre-concentration of Ra isotopes was examined by batch method using Powdex resin in order to reduce the amount of water sample transported to laboratory, and it was shown that the amount of the resin required collecting Ra isotopes in water sample could be determined by the measurement of electric conductivity (EC) of water sample. It was also found that coprecipitation of Ra isotopes with  $\text{BaSO}_4$  could remove more than 96% of potassium (K) that increases the background of  $\gamma$ -ray spectrometry. The chemical recovery of Ra isotopes among the analysis was estimated from that of Ba, which was determined by fusion of precipitate obtained with ammonium hydrogen sulfate ( $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ ). The validation of this analytical method was confirmed by the analyses of 170 L of simulated water sample containing the known amount of Ra isotopes with different EC. Among the analyses, the recovery of Ra isotopes was 98% in average (95-100%) and detection limits of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  were achieved to be approximately 0.3 and 0.5  $\text{mBq L}^{-1}$ , respectively.

Keywords: Radium Isotopes, Large Volume of Freshwater, *In situ* Pre-concentration, Coprecipitation,  $\gamma$ -ray Spectrometry

目 次

1. 序論	1
2. 実験	2
2.1 化学試薬	2
2.2 装置	3
2.3 Ra 溶液の調製	3
2.4 必要な PCH 量の推定	3
2.5 本研究で提案する分析法	4
3. 結果と考察	4
3.1 必要な PCH 量の推定	4
3.2 分析法の妥当性評価	5
4. 結論	6
謝辞	7
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Chemical reagents	2
2.2 Instruments	3
2.3 Preparation of Ra solution	3
2.4 Estimation of the PCH amount required	3
2.5 Analytical procedure proposed in this study	4
3. Results and discussion	4
3.1 Estimation of the PCH amount required	4
3.2 Validation assessment of analytical method	5
4. Concluding remarks	6
Acknowledgements	7
References	7

図リスト

Fig. 2.1	本研究で検討した実験スキームの概要	9
Fig. 3.1	Powdex 樹脂への吸着実験におけるアルカリ土類元素の吸着割合と $[PCH]/[water]/[EC_0]$ の関係	10
Fig. 3.2	Powdex 樹脂へのアルカリ土類元素の吸着実験における EC と $[PCH]/[water]$ の関係	10
Fig. 2.1	Summary of the analytical procedure for water samples examined in this study	9
Fig. 3.1	Relationship between adsorption rate of alkali earth elements to Powdex resin and $[PCH]/[water]/[EC_0]$ for adsorption experiment	10
Fig. 3.2	Relationship between EC and $[PCH]/[water]$ for adsorption experiment of alkali earth elements to Powdex resin	10

表リスト

Table 2.1	本研究で作成した Ra 溶液中の Ra 同位体濃度	11
Table 3.1	アルカリ土類元素の Powdex 樹脂への吸着実験結果	12
Table 3.2	分析法の妥当性評価実験の結果	12
Table 2.1	Radium isotope activities of Ra solutions prepared in this study	11
Table 3.1	Experimental results for adsorption of alkali earth elements to Powdex resin	12
Table 3.2	Experimental results for validating the analytical method	12

## 1. 序論

天然に存在するラジウム (Ra) 同位体には、ウラン系列の  $^{226}\text{Ra}$  (半減期: 1600 年), トリウム系列の  $^{228}\text{Ra}$  (5.75 年) 及び  $^{224}\text{Ra}$  (3.66 日), アクチニウム系列の  $^{223}\text{Ra}$  (11.43 日) がある。これらの Ra 同位体は、異なる物理的半減期及び属する系列が異なることから、地下水中の Ra 同位体濃度及びそれらの放射能比は、岩石-水反応や核種移行評価等の地球化学プロセスの解明に用いられてきた<sup>1),2)</sup>。また, Ra はアルカリ土類元素 (向骨性元素) であり, 線量係数も大きいいため, 地下水を重要な水資源とする地域においては, 地下水中の Ra 同位体経口摂取に係る公衆の内部被ばくの観点からも重要である<sup>3)</sup>。

地下水中の  $^{226}\text{Ra}$  濃度は、一義的には岩石の  $^{238}\text{U}$  濃度に依存すると考えられるが、地下水中に放出された Ra 同位体の挙動は、その水質 (塩分, pH, 酸化還元環境, 共沈) に支配されると考えられている。これまでの地下水中の Ra 同位体研究から、岩石中の  $^{238}\text{U}$  が通常の濃度範囲である場合、地下水中の  $^{226}\text{Ra}$  濃度には、一般的に塩分依存性があり、地下水の塩分が高くなるほど  $^{226}\text{Ra}$  濃度も高くなることが知られている<sup>4)-6)</sup>。一方、近年、低塩分である淡水系地下水においても  $10^2 \text{ mBq L}^{-1}$  以上の  $^{226}\text{Ra}$  を含む地下水が存在することがわかってきており<sup>3),7)</sup>、中には、WHO の定める飲料水中のガイダンスレベル ( $^{226}\text{Ra}$ :  $10^3 \text{ mBq L}^{-1}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ :  $10^2 \text{ mBq L}^{-1}$ )<sup>8)</sup> を超える地下水の存在も報告されている<sup>3)</sup>。淡水系地下水中の Ra 同位体挙動は、多数の要因に制約されるため、その挙動解明には、更なるデータの蓄積が必要である。しかしながら、Ra 同位体が非常に低濃度 (～数  $\text{mBq L}^{-1}$  程度) な淡水系地下水も多数存在する<sup>2),9),10)</sup>ため、そのような低濃度 Ra 同位体を測定することが可能な分析法が必要である。

環境試料中の Ra 同位体分析・測定法は Jia and Jia (2012)により纏められているが<sup>11)</sup>、代表的な低濃度の Ra 同位体 ( $^{226}\text{Ra}$  及び  $^{228}\text{Ra}$ ) 測定法として、 $\alpha$ 線スペクトロメトリー<sup>12)</sup>と地下測定室を利用した極低バックグラウンド $\gamma$ 線スペクトロメトリー<sup>9)</sup>が挙げられる。前者は、高感度であり、5,000 分の測定で  $^{226}\text{Ra}$  を 0.2  $\text{mBq}$  まで定量可能であるが<sup>12)</sup>、Ra 同位体を化学的・放射化学的に分離・精製するためには、高度な分析技術を必要とするとともに、 $^{225}\text{Ra}$  (半減期: 14.8 日,  $^{229}\text{Th}$  (7880 年) の娘核種) 等の化学収率補正用トレーサーを使用するため、管理区域内作業が必要となる。また、地球化学及び放射線防護の観点から重要である  $^{228}\text{Ra}$  は $\beta$ 線放出核種であるため、 $^{228}\text{Ra}$  を測定するためには、Ra 同位体を電着した線源 (電着板) を半年以上放置し、成長した  $^{228}\text{Th}$  (半減期: 1.913年) 以下の娘核種の放射能を測定し、 $^{228}\text{Ra}$  を間接的に定量するため迅速性に欠ける<sup>11)</sup>。後者については、Ge 半導体検出器を地下に設置し、宇宙線起源のバックグラウンドを低減することで、 $\gamma$ 線を放出する低濃度の放射性核種を測定する方法<sup>13)</sup>であるが、そのような地下測定室は限られている。近年、質量分析装置の高感度化が進み、Ra 同位体を二重収束型誘導結合プラズマ質量分析計 (SF-ICP-MS) や表面電離型質量分析計 (TIMS) により測定する手法も開発されている<sup>14),15)</sup>。しかしながら、多原子イオン干渉 (例えば、 $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$ ) の影響を除去するためには化学分離が必要となり<sup>11)</sup>、化学収率補正用トレーサーとして、 $^{226}\text{Ra}$  に次いで長半減期である  $^{228}\text{Ra}$  を使用せねばならず、 $^{228}\text{Ra}$  を測定することができない。Ra-228 をスパイクした  $^{226}\text{Ra}$  の定量と  $^{228}\text{Ra}$  をスパイクしない  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  比の測定を組み合わせることで、 $^{228}\text{Ra}$  濃度も定量可能であるが、半減期の短い  $^{228}\text{Ra}$  を質量分析により定量する

ためには、高価な高感度測定装置が必要である<sup>14)</sup>。このように、低濃度の<sup>226</sup>Ra及び<sup>228</sup>Raを測定するためには、地下測定室や高価な測定装置、管理区域内作業等が必要であり、汎用性に乏しく、より汎用的な手法とするためには、試料量を増やすとともに、放射性物質を使用することなく化学分離におけるRa同位体の収率を補正できる分析法が必要である。

大容量(100 L以上)の水試料から目的核種を分析する場合、試料の運搬量が多くなるため、一度に多地点において試料採取することが困難であり、この問題を解決するためには、現地において水試料を減容する必要がある。Inoue and Komura (2007) は、大山火山の地下水 200 L に対し、Powdex 樹脂(陽イオン交換樹脂(PCH): 150 g, 陰イオン交換樹脂(PAO): 150 g)を用いたバッチ法を適用し、水中のRaをこの樹脂に100%回収できることを示した<sup>9)</sup>。しかしながら、Raの回収に必要な樹脂量の検討はなされていない。最近、著者らは、淡水試料中の低濃度放射性Srを分析するために、Powdex樹脂を用いたバッチ法により効率的に水試料量を減容し、運搬する試料量を低減するとともに、水中のSrの回収に必要な樹脂量を電気伝導度(electric conductivity, EC)の測定値から見積もる前処理法を開発した<sup>16)</sup>。RaはSr同様アルカリ土類元素であるため、水中のRaの回収にこの手法が応用できる可能性が考えられる。

本研究では、<sup>226</sup>Ra及び<sup>228</sup>Raの同時定量が可能であるγ線スペクトロメトリーにより淡水試料中の低濃度Ra同位体を測定するために、大容量(100 L以上)の淡水試料を用いたRa同位体分析法の開発を目指し、手法の汎用性を確保するために、化学収率補正用トレーサーを使用することなく運搬する試料量を低減できる前処理法及びRa同位体分離法を検討した。前者については、現地において毒劇物等の化学物質を使用することなく水中のRa同位体を回収し、運搬する試料量を低減する方法として、著者らが開発したイオン交換樹脂を用いたバッチ法<sup>16)</sup>のRaへの適用を検討し、Powdex樹脂へのRa及び他のアルカリ土類元素の吸着特性を検証した。後者については、Raの回収率を硫酸バリウム(BaSO<sub>4</sub>)のそれと同等と見なすことができるとともに、γ線スペクトロメトリー時のバックグラウンド上昇の原因となる水中のK(<sup>40</sup>K)も低減できるBaSO<sub>4</sub>共沈法を選択し、Kの除去率やBa回収率評価法について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 化学試薬

本研究では、特級又は電子工業用の化学試薬及び超純水を使用した。また、市販のBa試薬は、Raにより汚染されている場合が多い(例えば、特級硝酸バリウム試薬中の<sup>226</sup>Ra: 91±1 mBq g<sup>-1</sup>-Ba)ため、本研究では、BaSO<sub>4</sub>共沈に用いるBa<sup>2+</sup>キャリアーは、Raの汚染がほとんど無い重晶石(BaSO<sub>4</sub>, <sup>226</sup>Ra: 0.7±0.1 mBq g<sup>-1</sup>-Ba, <sup>228</sup>Ra: 0.2±0.1 mBq g<sup>-1</sup>-Ba)を用いて調製した<sup>17)</sup>。重晶石を白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)融解により炭酸バリウムに置換し、超純水で幾度も洗浄することで硫酸イオンを除去し、塩酸(HCl)に溶解することでBa<sup>2+</sup>キャリアーを得た。得られた溶液のBa濃度は、誘導結合プラズマ発光分光分析計(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)により測定した。現地における大容量淡水試料からのRaの回収には、Graver Technologies製のPowdex樹脂(PCH, PAO)を用いた。PCH及びPAOの交換容量は、それぞれ4.8及び4.0 meq g<sup>-1</sup>-dryである。ICP-AESによる元素分析では、



SPEX 製多元素混合標準溶液 (XSTC-13) 及び和光純薬製 Ba 標準溶液を用いた。

## 2.2 装置

Ra 同位体濃度の測定には、SEIKO EG&G 製の同軸型高純度 Ge 半導体検出器 (GMX-15-70-HJ 又は GMX-40195-S) を用いた。スペクトロメータの校正には、測定試料と同一形状に調製した既知量の  $^{226}\text{Ra}$  及び  $^{228}\text{Ra}$  を含む  $\text{BaSO}_4$  沈殿を用いた。なお、この  $\text{BaSO}_4$  沈殿中の  $^{226}\text{Ra}$  及び  $^{228}\text{Ra}$  濃度は、New Brunswick Laboratory (NBL) 標準試料 No. 42-1 (4.04%-U) 及び No. 79 (1.01%-Th) との比較測定によって値付けされたものである。元素分析には、島津製作所製 ICP-AES (ICPE-9000) を使用した。また、溶液の pH 及び EC は、それぞれポータブルタイプの HORIBA 製 pH メータ (9625-10D) 及び EC メータ (9382-10D) により測定した。

## 2.3 Ra 溶液の調製

Powdex 樹脂への Ra 同位体の吸着特性及び分析法の妥当性評価のために、Ra を含む溶液を調製した。一般的に、高塩分地下水は比較的高濃度の Ra 同位体を含むため、長野県 (2 試料) 及び茨城県 (1 試料) において高塩分の温鉱泉水を採取した。長野県で採取した試料については、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) を加え、加熱後、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) で pH を 10 以上にし、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加えて炭酸塩を沈殿させた。その後、デカンテーション及び遠心分離により沈殿を回収して HCl に溶解後、ろ過により Ra 溶液 (solution-A, B) を得た。solution-A については、Powdex 樹脂への吸着実験のために希釈した (下記 2.4 参照)。茨城県で採取した試料については、ろ過後、HCl を加え、酸性とした (solution-C)。得られた Ra 溶液を分取し、 $\text{BaSO}_4$  共沈により Ra を回収し、強熱後、Rn の散逸が無視できるぐらい小さいフィルム (35 mm x 35 mm) に封入した。その後、 $^{226}\text{Ra}$  とその娘核種を放射平衡にするために 3 週間以上放置し、高純度 Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより  $^{226}\text{Ra}$  及び  $^{228}\text{Ra}$  を測定した。Ra-226 の定量には、295 keV ( $^{214}\text{Pb}$ )、352 keV ( $^{214}\text{Pb}$ ) 及び 609 keV ( $^{214}\text{Bi}$ ) の  $\gamma$ 線ピーク、 $^{228}\text{Ra}$  の定量には、338 keV ( $^{228}\text{Ac}$ ) 及び 911 keV ( $^{228}\text{Ac}$ ) の  $\gamma$ 線ピークを使用し、検出されたピークの加重平均により  $^{226}\text{Ra}$  及び  $^{228}\text{Ra}$  を定量した (Table 2.1)。

## 2.4 必要な PCH 量の推定

水中の Ra 同位体の回収に必要な樹脂 (PCH) 量を見積もるために、樹脂への吸着実験を行い、EC ( $\text{mS m}^{-1}$ )、PCH (g) と水量 (L) の比 ( $[\text{PCH}]/[\text{water}]$ ) 及び上澄み液中のアルカリ土類元素 (Ca, Sr, Ba, Ra) 濃度の関係を調べた。なお、本吸着実験では、効率よく Ra 濃度測定を実施するために、3 日程度で娘核種 ( $^{228}\text{Ac}$ , 半減期 6.13 時間) と放射平衡となる  $^{228}\text{Ra}$  濃度のみ測定した。

最初に、solution-A を超純水で希釈し、EC の異なる 2 種類 (solution-A1, A2) の試料溶液を作成した。試料溶液の pH は、HCl 及び NaOH 溶液で概ね中性に調整し、pH 及び EC ( $\text{EC}_0$ ) を測定した。次に、solution-A1 及び A2 をそれぞれ約 2 L 及び 1.5 L ずつビーカーに分取し、異なる  $[\text{PCH}]/[\text{water}]$  となるように PCH を加えた。この際、上澄み液を中性に維持するため、1.2 倍量の PAO も同時に加えた。試料溶液を室温で一時間攪拌後、一晩放置し、上澄み液の pH 及び

EC ( $EC_{sup}$ ) を測定した。その後、ろ過により樹脂と上澄み液を分離した。上澄み液の一部を分取して 1 M  $HNO_3$  溶液に調製し、ICP-AES により Ca, Sr 及び Ba 濃度を測定した。残りの上澄み液については、 $HNO_3$  を加えて加熱し、アンモニア水 ( $NH_4OH$ ) で pH を 2 に調整後、 $BaSO_4$  共沈により Ra を回収した。その後、上記 2.3 と同様に、得られた沈殿をフィルムに封入し、3 日間以上放置後、Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより  $^{228}Ra$  を測定した。

## 2.5 本研究で提案する分析法

本研究で検討した実験スキームを Fig. 2.1 に示す。淡水試料 (通常 170 L) を 200 L 容器に入れ、水試料の pH 及び  $EC_0$  を測定する。その後、Powdex 樹脂 (PCH, PAO) を Ra 同位体の回収に必要な量 (下記 3.1 参照) 加え、一時間攪拌後、樹脂が沈降するまで放置する。デカンテーションにより上澄み液を廃棄し、Ra を吸着した樹脂を実験室に持ち帰り、ブフナー漏斗を用いて No. 5A ろ紙によりろ過し、樹脂を蒸発皿に移す。樹脂を乾燥機内において 80 度で乾燥させた後、電気炉内において、600 度で灰化する。得られた灰試料を、蒸発皿のまま 10 M  $HNO_3$  及び過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) により加熱分解し、溶液を不溶物も含めてビーカーに移す。超純水を加え、溶液量を 2 L 程度とし、 $NH_4OH$  により pH を 2 に調整後、 $Ba^{2+}$  キャリアー及び飽和硫酸アンモニウム ( $(NH_4)_2SO_4$ ) を加え、Ra 同位体を  $BaSO_4$  共沈法により回収する。沈殿を 0.45  $\mu m$  孔メンブレンフィルターによりろ過し、電気炉内において 600 度で強熱後、得られた沈殿をメノウ乳鉢で均一化し、上記 2.3 と同様に沈殿をフィルムに封入する。3 週間以上放置後、高純度 Ge 半導体検出器を用いた  $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより  $^{226}Ra$  及び  $^{228}Ra$  を測定する。

Ra の回収率を評価するために、Ra の回収率を Ba の回収率と等しいと見なし、後述のように、沈殿中の Ba 濃度をアンモニウム塩融解法<sup>18)</sup>により測定する。Ra 同位体濃度測定後、ガラス製の試験管に沈殿 2~5 mg と硫酸水素アンモニウム ( $(NH_4)HSO_4$ ) を 1 g 入れ、試験管下部を透明になるまでバーナーで熱し、その後さらに 5 分間加熱し続けた後、放冷する。その後、試験管に 0.05 M エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) -3.5 M  $NH_4OH$  溶液 15 mL を加え、湯せんにより融解物を溶解し、No. 5C のフィルターを用いてろ過後、ICP-AES により Ba 濃度を測定し、Ba の回収率を求める。なお、ICP-AES 測定における Ba 標準溶液は、 $(NH_4)HSO_4$  及び 0.05 M EDTA-3.5 M  $NH_4OH$  溶液を用いて、測定試料溶液とのマトリックスマッチングを行う。

## 3. 結果と考察

### 3.1 必要な PCH 量の推定

Solution-A1 及び A2 を用いた PCH へのアルカリ土類元素の吸着実験結果を Table 3.1 に示す。また、アルカリ土類元素の PCH への吸着割合と  $[PCH]/[water]/[EC_0]$  の関係を Fig. 3.1 に示す。なお、各元素の Powdex 樹脂への吸着割合を solution-A1 と A2 で比較可能にするため、横軸は  $EC_0$  で規格化している。Fig. 3.1 に示すように、PCH への吸着割合は、Ra ( $^{228}Ra$ )、Ba、Sr、Ca の順に高かった。また、いずれの元素においても  $[PCH]/[water]/[EC_0]$  の増加に伴い、その吸着割合は高くなった。Ra の吸着割合は、Ba のそれと概ね等しく、これは、Ra と Ba の化学的性質の類似性によるものと考えられた。つまり、Ba が定量的に回収されている場合は、Ra も同様

に回収されることから、水中の Ra を回収するためには、Ba の定量的な回収が期待できる PCH 量の推定法を確立すれば良いことを意味している。

EC<sub>sup.</sub> と [PCH]/[water] の関係を Fig. 3.2 に示す。Fig. 3.2 に示すように、EC<sub>sup.</sub> は EC<sub>0</sub> を切片として [PCH]/[water] が大きくなるとともに直線的に減少した。また、solution-A1 と A2 の減少の傾きは等しく、以下の式 (1) で表すことができる。

$$EC_{sup.} = EC_0 - 23 \times ([PCH]/[water]) \quad \dots (1)$$

本研究で得られた関係は、筆者らの先行研究<sup>16)</sup>で得られた関係 (EC<sub>sup.</sub> = EC<sub>0</sub> - 22 x ([PCH]/[water])) と誤差範囲内で等しい。全ての元素が吸着した場合、EC<sub>sup.</sub> = 0 と仮定すると、式 (1) は以下のように書き換えることができる。

$$[PCH] = EC_0 \times [water] / 23 \quad \dots (2)$$

著者らは、先行研究において、式 (2) で求められた PCH 量を水試料に加えれば、水中の Sr を定量的に回収できることを示した<sup>16)</sup>。PCH への吸着割合は、Ra>Ba>Sr であることから、水中の Ba 及び Ra は、式 (2) で求められた PCH 量により定量的に回収できると考えられる。つまり、Ra (Ba) の回収に必要な PCH 量は、Sr と同様に、経験的に水試料の EC<sub>0</sub> と水量のみで決定できることを示唆している。上記の式 (2) を用いると、solution-A1 (2 L) 及び A2 (1.5 L) の Ra を回収するために必要な PCH 量は、それぞれ約 27 g 及び 22 g と計算される。Table 3.1 に示すように、見積もられた PCH 量よりも少ない量においても、Ra 及び Ba は 100%回収されており、式 (2) で見積もられる PCH 量は十分量であることが示唆された。以上のことから、水中の Ra 同位体を回収するために必要な樹脂量は、式 (2) により見積もることができ、現地において EC を測定するのみで、その量を決定できることが明らかとなった。

また、Table 3.1 に示すように、いずれの試料についても、上澄み液は概ね中性であり、上澄み液を現地において廃棄可能である。つまり、本前処理法により、水中の Ra を樹脂に吸着させることで、現地において劇毒物を使用することなく試料量を減容でき、運搬する試料量の低減が可能となった。

### 3.2 分析法の妥当性評価

本研究で提案した分析の妥当性を検証するために、170 L の精製水 (共栄製薬製) が入った 200 L 容器を 6 つ用意した。最初の 3 試料に solution-B (B1, B2, B3), 残りの 3 試料には solution-C (C1, C2, C3) を一定量添加した。また、Ra 同位体のγ線スペクトロメトリーにおけるバックグラウンド上昇の原因となる K の除去率を検討するために、試料 B1~3 には KCl を加えた。その後、HCl 及び NaOH 溶液を用いて pH を概ね中性とし、EC<sub>0</sub> を測定後、上記の式 (2) を用いて PCH 量を見積もり、PCH 及び PAO を必要量加えた (Table 3.2)。以下の手順は、分析法 (上記 2.5) の通りである。

Table 3.2 に示すように、Powdex 樹脂投入後の上澄み液の pH は概ね中性であった。また、水試料中の Sr 及び Ba は PCH に 99%以上回収されており、Ra も PCH に回収されていることが示唆された。この結果から、著者らの開発した前処理法<sup>16)</sup>が Ra についても適用できることが明らかとなり、Powdex 樹脂を用いたバッチ法により現地において Ra を回収するとともに、試料量の減容により運搬する試料量を低減でき、一度に多地点における試料採取を可能とする前処

理法を確立できた。

BaSO<sub>4</sub> 共沈による Ra 回収率は、一般的に BaSO<sub>4</sub> の回収率と等しいと見なし、重量法により求められる場合が多い。しかしながら、本研究で検討した手法では、分析過程における Ra 損失を限りなく少なくすることを目的として、灰化試料を HNO<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で分解した際の残渣も含めて分析しているため、不純物により計算上見積もられる重量以上の沈殿が回収されている (Table 3.2)。そこで、(NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> 融解法<sup>18)</sup>により、得られた沈殿中の BaSO<sub>4</sub> 回収率を Ba の回収率から評価した。その結果、Ba の回収率は、平均 98% (95-100%) であり、高い回収率で Ba が回収されていることが示された。

γ線スペクトロメトリーによる低濃度 Ra 同位体測定では、高エネルギー (1461 keV) の γ 線を放出する <sup>40</sup>K の除去が重要となる<sup>9)</sup>。試料 C1, C2 及び C3 は、水試料中の K が低濃度であること、得られた沈殿中の K が検出限界以下であったことから、詳細な議論はできないが、水試料 B1, B2 及び B3 については、Table 3.2 に示すように、本手法により 96% 以上の K が除去されており (除染係数 DF > 24)、効率的に水試料中の K が除去できていることがわかる。

本研究で提案した分析法により得られた <sup>226</sup>Ra 及び <sup>228</sup>Ra 放射能は、添加したそれらの放射能と計数誤差 (1σ) 範囲内で一致しており、分析法の妥当性が確認できた。淡水試料 170 L を用いて分析し、試料を約 9 万秒、バックグラウンド (ブランク) を約 33 万秒測定した場合、<sup>226</sup>Ra (352 keV) 及び <sup>228</sup>Ra (911 keV) の検出限界値は、それぞれ 0.3 及び 0.5 mBq L<sup>-1</sup> 程度であった。

Ra 同位体濃度を γ 線スペクトロメトリーにより定量する場合、標準試料と試料形状・組成を同一にする必要がある。得られる沈殿量が不純物の混入により多くなった場合、試料形状を統一するため、測定する試料量を減らす必要があり、大容量分析を行う価値が半減する。今後、得られる沈殿中の不純物の分離法を検討し、より普遍的な分析法に改善する予定である。

#### 4. 結論

化学収率補正用トレーサーとして放射性物質を使用することなく、淡水系地下水中の低濃度 (~数 mBq L<sup>-1</sup> 程度) の Ra 同位体を測定するために、現地において大容量の淡水試料 (~170 L) から Ra 同位体を回収する前処理法と実験室における単純な共沈法を組み合わせた γ 線スペクトロメトリーによる淡水試料中の低濃度 Ra 同位体分析法を開発した。バッチ法によるアルカリ土類元素 (Ca, Sr, Ba, Ra) の Powdex 樹脂への吸着特性及び水試料の EC と [PCH]/[water] の関係を検討した結果、Ra 同位体の回収に必要な樹脂量は淡水試料の電気伝導度から評価可能であることが明らかとなった。また、水中の元素を Powdex 樹脂に吸着させた後の上澄み液の pH は、概ね中性であることから、この上澄み液は現地において廃棄可能であり、現地において劇毒物を使用することなく試料量を減容でき、運搬する試料量の低減も可能となった。水中の Ra を吸着した樹脂を灰化後、BaSO<sub>4</sub> 共沈法により Ra 同位体を回収することで、バックグラウンドを上昇させる K を 96% 以上除去できた。Ra の回収率は Ba の回収率と等しいとみなし、回収した沈殿 (主に BaSO<sub>4</sub>) を (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> 融解により分解し、Ba の回収率を求めた。電気伝導度が異なる 170 L の淡水模擬試料に既知量の Ra 同位体を添加し、本手法により分析したところ、計数誤差 (1σ) 範囲内で一致し、分析法の妥当性が確認できた。この時の回収率は、平均 98% (95

～100%),  $^{226}\text{Ra}$  及び  $^{228}\text{Ra}$  の検出限界値は, それぞれ約 0.3 及び 0.5  $\text{mBq L}^{-1}$  であった。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり, 温鉱泉水試料を提供いただきました泉源所有者の方々に感謝いたします。なお, 本研究は, JSPS 科研費 26740021 の助成を受け実施した。

#### 参考文献

- 1) Krishnaswami, S., Graustein, W. C., Turekian, K. K., Dowd, J. F., Radium, thorium and Radioactive lead isotopes in groundwaters: Application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors, *Water Resources Research*, vol. 18, 1982, pp. 1633-1675.
- 2) Tricca, A., Wasserburg, G. J., Porcelli, D., Baskaran, M., The transport of U- and Th-series nuclides in sandy unconfined aquifers, *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 65, 2001, pp. 1187-1210.
- 3) Vengosh, A., Hirschfeld, D., Vinson, D., Dwyer, G., Raanan, H., Rimawi, O., Al-Zoubi, A., Akkawi, E., Marie, A., Haquin, G., Zaarur, S., Ganor, J., High naturally occurring radioactivity in fossil groundwater from the Middle East, *Environmental Science and Technology*, vol. 43, 2009, pp. 1769-1775.
- 4) Kraemer, T. F., Reid, D. F., The occurrence and behavior of radium in saline formation water of the U.S. Gulf Coast Region, *Chemical Geology (Isotope Geoscience)*, vol. 2, 1984, pp. 153-174.
- 5) Sturchio, N. C., Banner, J. L., Binz, C. M., Heraty, L. B., Musgrove, M., Radium Geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA, *Applied Geochemistry*, vol. 16, 2001, pp. 109-122.
- 6) Tomita, J., Zhang, J., Yamamoto, M., Radium isotopes ( $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$ ) in Na-Cl type groundwaters from Tohoku District (Aomori, Akita and Yamagata Prefectures) in Japan, *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 137, 2014, pp. 204-212.
- 7) Vinson, D., Lundy, J., Dwyer, G., Vengosh, A., Implications of carbonate-like geochemical signatures in a sandstone aquifer: Radium and strontium isotopes in the Cambrian Jordan aquifer (Minnesota, USA), *Chemical Geology*, vol. 334, 2012, pp. 280-294.
- 8) World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality (Fourth Edition)*, 2011, pp.203-218.
- 9) Inoue, M. and Komura, K., Preliminary application of low-background gamma-spectrometry to volcanic ground water –Low-levels of  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and radium isotopes as new Geochemical tracers in a ground water system-, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 273, 2007, pp. 177-181.
- 10) Zheng, M. J., Murad, A., Zhou, X. D., Yi, P., Alshamsi, D., Hussein, S., Chen, L., Hou, X., L., Aldahan, A., Yu, Z. B., Distribution and sources of  $^{226}\text{Ra}$  in groundwater of arid region, *Journal of*

Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 309, 2016, pp. 667-675.

- 11) Jia, G. and Jia, J., Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology, *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 106, 2012, pp. 98-119.
- 12) Yamamoto, M., Komura, K., Ueno, K., Determination of low-level  $^{226}\text{Ra}$  in environmental water samples by alpha-ray spectrometry, *Radiochimica Acta*, vol. 46, 1989, pp. 137-142.
- 13) Hamajima, Y., Komura, K., Background components of Ge detector in Ogoya underground laboratory, *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 61, 2004, pp. 179-183.
- 14) Hsieh, Y. T., Henderson, G. M., Precise measurement of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ratios and Ra concentrations in seawater samples by multi-collector ICP mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, 2011, pp. 1338-1346.
- 15) Cohen, A. S., O’Nions, R. K., Precise determination of femtogram quantities of radium by thermal ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, vol. 63, 1991, pp. 2705-2708.
- 16) Tomita, J., Yamamoto, M., Nozaki, T., Tanimura, Y., Oishi, T., Determination of low-level radiostrontium, with emphasis on *in situ* pre-concentration of Sr from large volume of freshwater sample using Powdex resin, *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 146, 2015, pp. 88-93.
- 17) Inoue, M., Komura, K., Determination of radionuclides in chemical reagents by low-background  $\gamma$ -ray spectrometry and application of the coprecipitation method to seawater sample, *Radioisotopes*, vol. 56, 2007, pp. 77-82.
- 18) 松本 健, 小浦利弘, アンモニウム塩融解による難溶性硫酸バリウムの迅速分解・分析, *分析化学*, vol. 50, 2001, pp. 807-811.

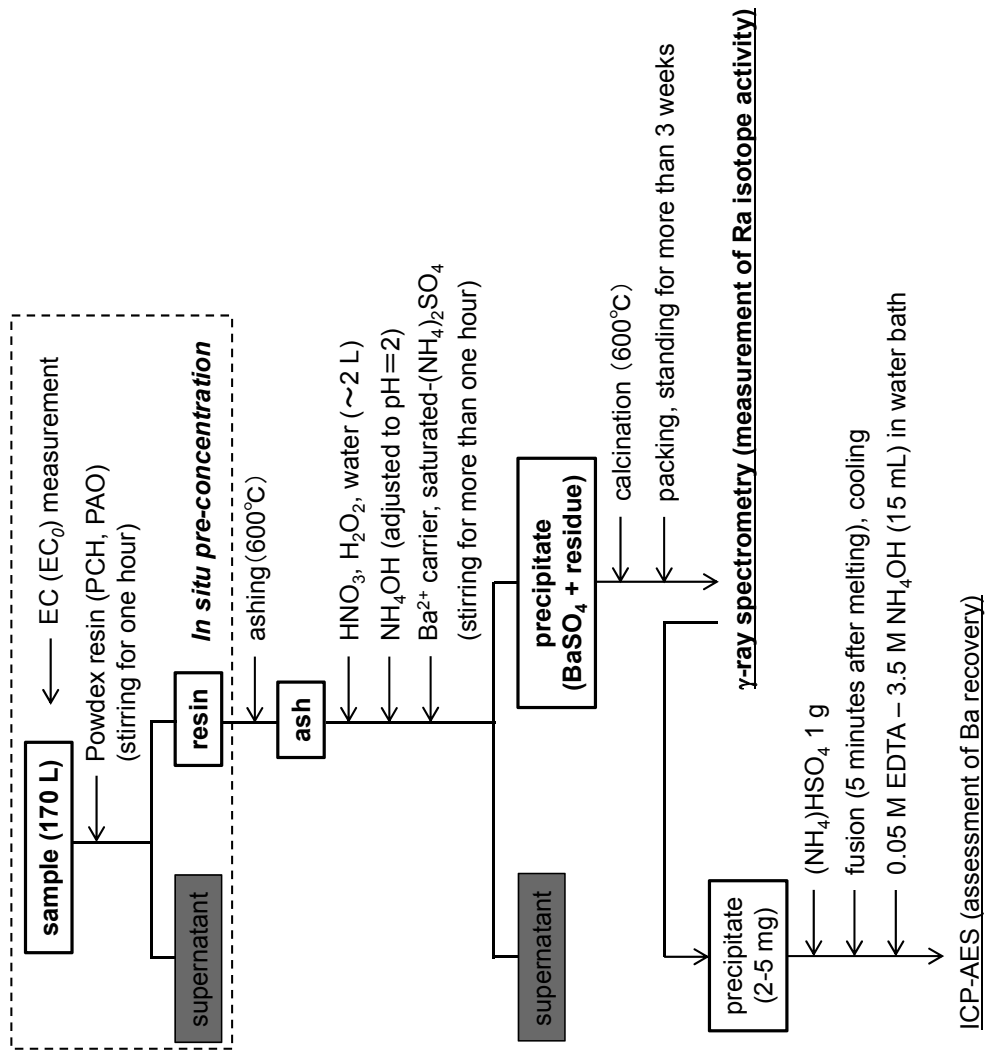


Figure 2.1 Summary of the analytical procedure for water samples examined in this study

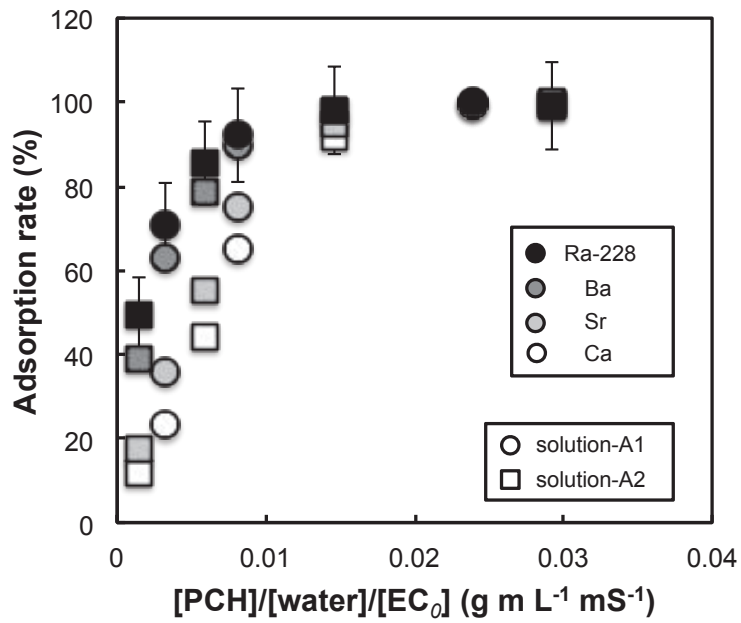


Figure 3.1 Relationship between adsorption rate of alkali earth elements to Powdex resin and  $[PCH]/[water]/[EC_0]$  for adsorption experiment

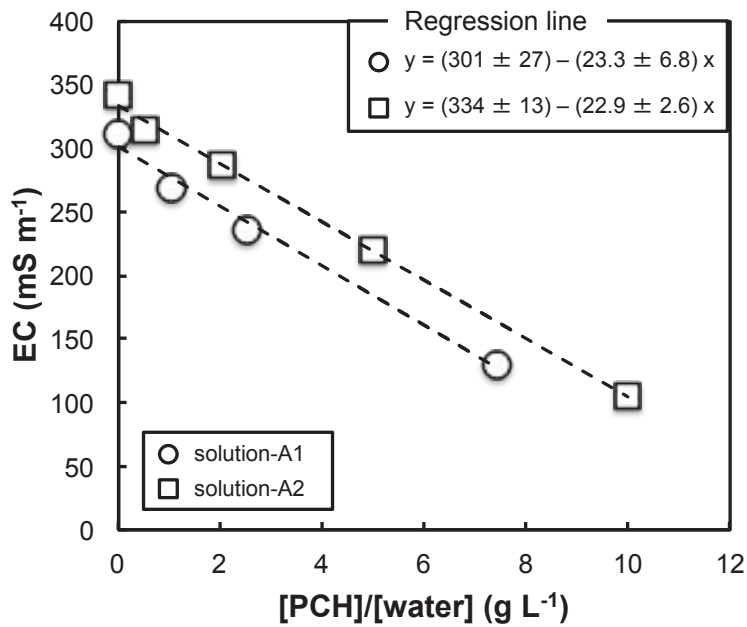


Figure 3.2 Relationship between EC and  $[PCH]/[water]$  for adsorption experiment of alkali earth elements to Powdex resin



Table 2.1 Radium isotope activities of Ra solutions prepared in this study

solution	unit	$^{226}\text{Ra}^{*1}$	$^{228}\text{Ra}^{*1}$
A1	mBq L <sup>-1</sup>	-	1483 ± 99
A2	mBq L <sup>-1</sup>	-	1746 ± 100
B	Bq L <sup>-1</sup>	17.9 ± 1.3	114 ± 8
C	mBq g <sup>-1</sup>	0.42 ± 0.02	1.84 ± 0.12

\*1 Error shows 1 $\sigma$  standard deviation from counting statistics.

Table 3.1 Experimental results for adsorption of alkali earth elements to Powdex resin

Sample type	volume (L)	Powdex resin (g)		pH	EC (mS m <sup>-1</sup> )	content <sub>supernatant</sub>			adsorption (%)				
		PCH	PAO			PCH/water (g L <sup>-1</sup> )	<sup>228</sup> Ra <sup>-1</sup> (mBq)	Ba (mg)	Sr (mg)	Ca (mg)	<sup>223</sup> Ra <sup>-1</sup>	Ba	Sr
solution-A1													
				8.3	311	1497 ± 122 (mBq L <sup>-1</sup> )	12.3 (mg L <sup>-1</sup> )	31.8 (mg L <sup>-1</sup> )	121 (mg L <sup>-1</sup> )				
	1.95	2.0	2.4	7.3	270	857 ± 64	8.87	39.9	181	71 ± 10	63	36	23
	1.97	5.0	6.0	2.5	7.6	229 ± 49	2.54	15.7	83.2	92 ± 11	90	75	65
	2.02	15.0	18.0	7.4	8.3	n.d.	0.05	0.22	1.49	100	100	100	99
solution-A2													
				6.8	342	1749 ± 129 (mBq L <sup>-1</sup> )	16.1 (mg L <sup>-1</sup> )	42.2 (mg L <sup>-1</sup> )	154 (mg L <sup>-1</sup> )				
	1.51	0.78	0.94	0.5	7.3	1344 ± 102	14.9	52.8	205	49 ± 9	39	17	12
	1.48	3.0	3.6	2.0	7.5	378 ± 27	5.09	28.0	127	85 ± 10	79	55	44
	1.50	7.5	9.0	5.0	7.6	53 ± 8	0.47	3.23	18.7	98 ± 10	98	95	92
	1.48	1.48	17.8	10.0	8.0	22 ± 5	0.02	0.09	0.66	99 ± 10	100	100	100

\*1 Error shows 1σ standard deviation from counting statistics.

Table 3.2 Experimental results for validating the analytical method

sample	volume (L)	initial			precipitate (BaSO <sub>4</sub> )			supernatant			K <sup>-4</sup> (mg)	DF <sup>-5</sup>	<sup>226</sup> Ra <sub>measured</sub> <sup>-2</sup> (mBq)	<sup>228</sup> Ra <sub>measured</sub> <sup>-2</sup> (mBq)				
		pH	EC (mS m <sup>-1</sup> )	PCH <sub>cal</sub> <sup>-1</sup> (g)	PAO <sub>added</sub> (g)	K (mg L <sup>-1</sup> )	Sr (mg L <sup>-1</sup> )	Ba (mg L <sup>-1</sup> )	<sup>226</sup> Ra <sub>added</sub> <sup>-2</sup> (mBq)	<sup>228</sup> Ra <sub>added</sub> <sup>-2</sup> (mBq)					pH	EC (mS m <sup>-1</sup> )	recovery	weight (g)
B1	170	7.1	2.33	17	24	29	1.30	0.28	0.09	179 ± 13	1144 ± 84	8.2	0.196	0.99	1.46	1.68	182 ± 12	1102 ± 78
B2	170	7.3	5.24	39	50	60	7.15	0.29	0.10	179 ± 13	1144 ± 84	6.7	0.069	1	1.46	1.69	196 ± 15	1076 ± 90
B3	170	8.2	9.07	67	80	96	14.8	0.28	0.09	179 ± 13	1144 ± 84	6.4	0.068	1	1.46	1.62	183 ± 15	1039 ± 87
C1	170	6.5	26.8	198	220	280	0.14	0.14	0.0033	250 ± 9	1100 ± 70	8.5	0.329	1	1.34	1.50	262 ± 17	1183 ± 93
C2	170	6.7	24.1	178	200	250	0.12	0.14	0.0036	250 ± 9	1099 ± 70	8.6	0.316	1	1.34	1.43	244 ± 13	1059 ± 72
C3	170	7.0	24.8	183	221	239	0.14	0.14	0.0035	251 ± 9	1105 ± 70	8.4	0.534	1	1.34	1.43	239 ± 13	1138 ± 80

\*1 PCH<sub>cal</sub> was estimated from eq. (2) (see text).

\*2 Error shows 1σ standard deviation from counting statistics.

\*3 Error shows 1σ standard deviation from repeated analyses of (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fusion.

\*4 Potassium contents were calculated from the natural abundance of <sup>40</sup>K and its activity determined by γ-ray spectrometry.

\*5 'DF' denotes 'decontamination factor'.



