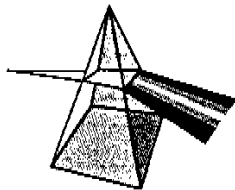


【技術報告】

環境試料中 ^{241}Pu 測定法の開発

植頭 康裕 宮河 直人 片桐 裕実
赤津 康夫

東海事業所 安全管理部

資料番号: 101-7

Development of Measuring Method for ^{241}Pu in Environmental Samples

Yasuhiro UEZU Naoto MIYAGAWA Hiromi KATAGIRI
Yasuo AKATSU
Health and Safety Division, Tokai works

環境試料中の ^{241}Pu の測定として、液体シンチレーションカウンタ (LSC) が用いられるが、シリコン半導体検出器 (SSD) と LSC における測定データの比較を行うことで回収率補正法の改善を行った。その際、 α 線測定領域に存在する β 線のバックグラウンドを下げるため、減衰時間の差を利用した α 線と β 線の弁別法について検討した。その結果、供試量 200g、バックグラウンド 4.0cpm、回収率 65%、計数効率 35%、測定時間 500 分の条件で、検出下限値は $1.4 \times 10^{-1} \text{Bq/kg-dry}$ となり、従来法に比べ約 2 倍の感度上昇が認められた。

東海事業所周辺の土壌を用いた実試料への適用では、 ^{241}Pu は、約 $5 \times 10^{-1} \text{Bq/kg-dry}$ であり、 $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ では、約 2.5 であった。この値は、大気中の核実験のフォールアウトによるものである。

An analytical method of plutonium-241 (^{241}Pu) in environmental samples using liquid scintillation counting system has been studied. The pulse shape discrimination (difference of decay time) was used for the separation of alpha-ray and beta-ray which are emitted from the Pu isotopes. The detection limit of this method was evaluated about $1.4 \times 10^{-1} \text{Bq/kgdry}$ at the condition of soil sample: 200g, background: 4.0cpm, chemical yield: 65%, counting efficiency: 35% and measuring time: 500 minutes. This detection limit was about two times lower than that of the conventional method.

The concentration of ^{241}Pu in soil samples was about $5 \times 10^{-1} \text{Bq/kgdry}$ and the radioactivity ratio of $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ was about 2.5 around PNC Tokai Works. These levels are similar to previously reported levels which is originated from atmospheric nuclear testing.

キーワード

液体シンチレーションカウンタ、シリコン表面障壁型検出器、 ^{241}Pu 、波形弁別、液高弁別、FOM 値、スピルオーバー、ナフタレン、土壌試料、フォールアウト

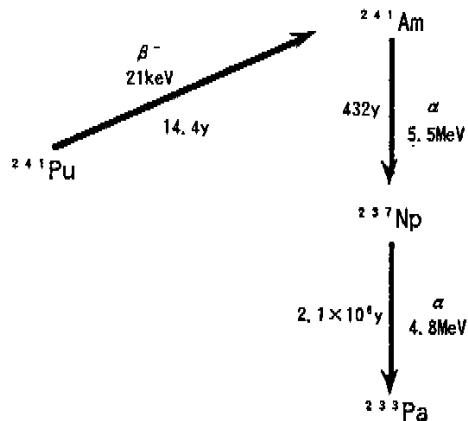
Liquid Scintillation Counter, Silicon Surface Barrier Detector, ^{241}Pu , Pulse Shape Discrimination, Pulse Height Discrimination, Figure of Merit, Spill Over, Naphthalene, Soil Sample, Fall Out

1. はじめに

^{241}Pu は、半減期が 14.4 年と他の Pu 同位体と比べ比較的短い、軟 β 線放出核種 (β 線最大エネルギー: 21keV) である。また、環境中にも過去の大気圏内核実験からの蓄積として存在し、その放射能量は Pu 同位体中最も大きい。

^{241}Pu は図 1 に示すとおり、 β^- 壊変の後、432 年の半減期を持ち、60keV の γ 線を放出する ^{241}Am となる。さらに、 ^{241}Am は α 壊変を行った後に 2.1×10^6 年という長い半減期を有する ^{237}Np となるため環境影響評価上重要な核種に位置づけられる^{1),2)}。

^{241}Pu 測定においては、その試料に含まれる β

図1 ^{241}Pu の変遷スキーム

線放出核種の ^{241}Pu と α 線放出核種である $^{239,240}\text{Pu}$ 等同位体（以下 $\text{Pu}(\alpha)$ と略す）の混在が考えられる。それら混在下で測定を行うには、低エネルギー β 線の計数効率が高い液体シンチレーションカウンタ(Liquid Scintillation Counter; 以下LSCと略す)を用いる必要がある。一方、試料に含まれる $\text{Pu}(\alpha)$ の測定には、エネルギー分解能の観点からSi半導体検出器(Silicon surface barrier Detector; 以下SSDと略す)が用いられる³⁾。

これまでの分析法²⁾を図2に示す。ここでは、 ^{241}Pu の分析回収率補正と、 $\text{Pu}(\alpha)$ α 線測定用に試料を分割するため2種類のトレーサを用いる必要があった。その結果、比較的高いレベルの環境試料については適用できるが、環境中の挙動評価のための測定には適用できない等の問題があった。さらに、 ^{241}Pu 測定領域における α 線由来のバックグラウンド(Background; 以下B.G.と略す)のパルス弁別も考慮していないため、誤差が比較的大きな計数値となる可能性もあった。

本報告では、これら問題点を解決する分析法の開発を行ったので、その原理および実環境試料への適用結果について述べる。

2. 原理

2.1 α/β 弁別法

^{241}Pu の β 線測定のためには、低エネルギーでの計数効率が高いLSC測定法が有効であるが、同法は、 α 線どうしを弁別することができないため、トレーサと目的核種を弁別できない短所もある。

一方、LSC測定における α 線のパルス減衰時間は、図3に示すように、 β 線に対し長いことが知られている⁴⁾。本法では、このような特性を利

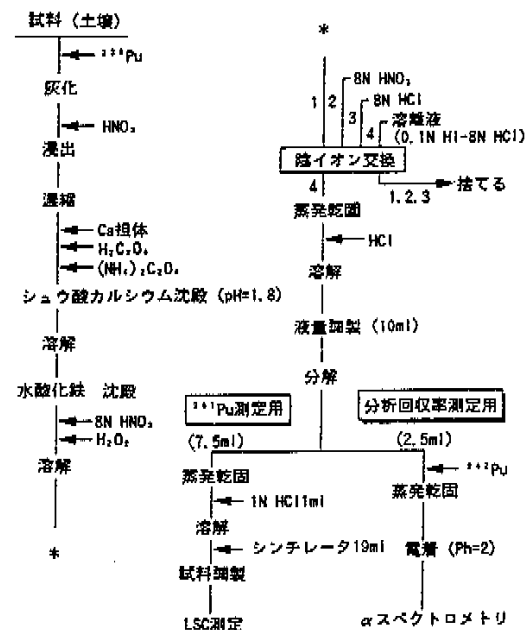
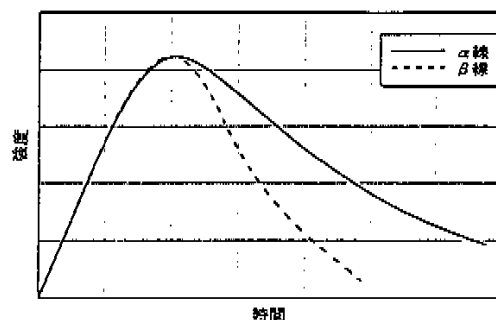


図2 従来の環境試料中のPu分析フロー

用して、 α 線と β 線を弁別しバックグラウンドを低下させる。さらに、SSD試料をはく離後LSC試料として再利用することで、供試量を分割せず、全試料を使用するため、検出下限値を改善することが可能となる。

β 線放出核種である ^{241}Pu と α 線放出核種である $\text{Pu}(\alpha)$ とのLSC測定における波高弁別の例を図4に示す。ここでは、LSC測定における α 線の発光強度は約1/10程度であることがわかる。

図5に、LSC測定において α 線と β 線を同時に測定した際の、弁別状況を示す。

図3 α 線と β 線における減衰時間スペクトル

任意プロット

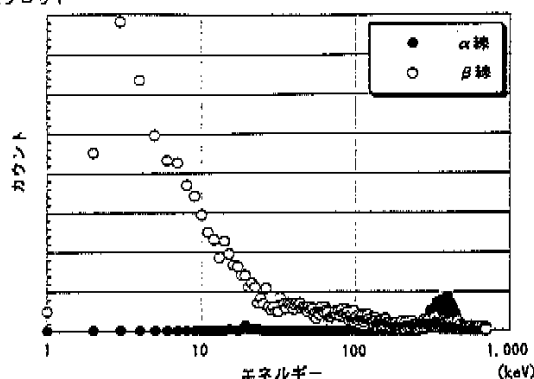


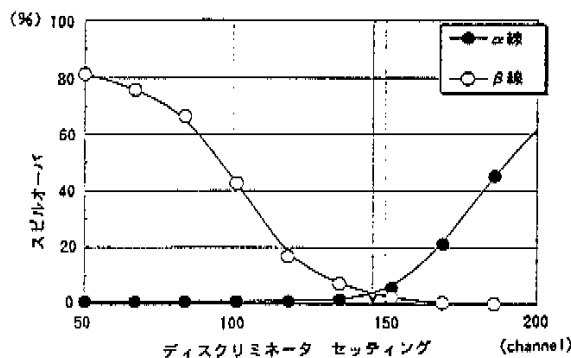
図4 LSC測定における波高弁別の例

このグラフにおいて、横軸は入射パルスの減衰時間の設定 (discriminator setting) を表しており、縦軸はスピルオーバー (Spill over) を示している。スピルオーバーとは、本来 α 線 (β 線) でありながら本来パルスの持つ減衰時間によって β 線 (α 線) と測定器が認識する割合を示している。

この弁別法では、弁別に用いる減衰時間の設定を長く取った場合、入射パルスが β 線として計測されず、 α 線として計数されてしまう。一方、減衰時間の設定を短く取った場合、 β 線として計数されてしまうことを示している。

測定試料中に α 線放出核種と β 線放出核種が共存する場合、このスピルオーバーの割合の少ないものが、 α 線および β 線の弁別状態がよいといえる。

よって、本研究のように ^{241}Pu と $^{239,240}\text{Pu}$ 等 β 線と α 線を同時に測定する必要がある場合では、双方のスピルオーバーを減少させることによってB.G.を低下させることが必要となる。

図5 α 線と β 線のスピルオーバー図

任意プロット

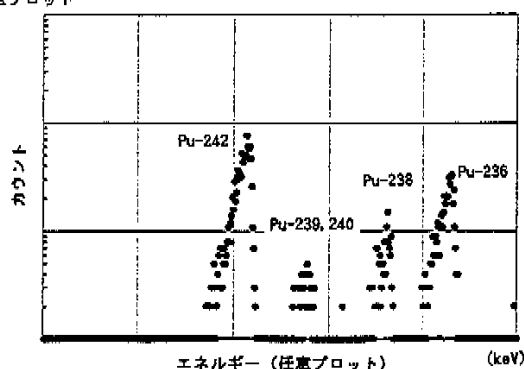


図6 SSDにおけるPu同位体のスペクトル

2.2 回収率補正法

^{241}Pu 分析における回収率の補正には、Pu同位体である ^{242}Pu もしくは ^{238}Pu をトレーサとして用いる。しかし、LSC測定においては、 α 線の分解能が悪いため、トレーサとPu(α)同位体を弁別することができない。そのため ^{241}Pu 測定における回収率を求めるためには、他の検出器としてSSD等を用い、あらかじめトレーサによるPu(α)を定量する必要がある。ここで、図6に環境試料をSSDにて測定した場合のPu同位体のスペクトルを示す。低エネルギー側からトレーサである ^{242}Pu 、次に $^{239,240}\text{Pu}$ 、さらに高エネルギー側には ^{238}Pu のスペクトルが示される。

今回、検討した回収率補正法は、図7の定量フローに基づいた。まず分析工程の回収率を求めるため、分析の開始段階で、トレーサとして既知量の α 線放射体である ^{242}Pu を添加し、陰イオン交換法を用いて試料を精製する。精製後試料を電着し、SSDによりPu(α)の放射能を求める。

さらに、電着試料をはく離し、陰イオン交換法を用いて試料精製後、LSCにてPu(α)と ^{241}Pu を同時に測定する。

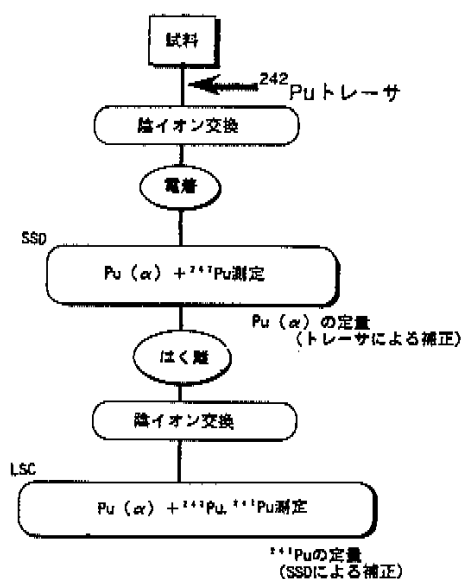
ここで ^{241}Pu の放射能を求めるため、測定データから以下の式に従って計算を行う。

$$\text{測定器効率比 (R)} = \frac{\text{全Pu}(\alpha)_{\text{LSC}}}{\text{全Pu}(\alpha)_{\text{SSD}}} \quad \text{.....①}$$

$$^{241}\text{Pu放射能 (A)} = \frac{1}{R} \times ^{241}\text{Pu LSC} \quad \text{.....②}$$

全Pu(α)_{SSD} : SSDで求められたトレーサおよび試料中Pu(α)の放射能

全Pu(α)_{LSC} : LSCで求められたトレーサお

図7 α/β 弁別法を用いた ^{241}Pu の定量フロー

および試料中 $\text{Pu}(\alpha)$ の放射能

^{241}Pu LSC : LSCで求められた ^{241}Pu の放射能

まず、トレーサを添加した試料を SSD により測定し、トレーサの回収率を求め、試料中の $\text{Pu}(\alpha)$ の放射能を決定する。さらに、測定から得られたトレーサの放射能を加算し、全 $\text{Pu}(\alpha)_{\text{SSD}}$ とする。続いて LSC を用いてトレーサおよび試料中の $\text{Pu}(\alpha)$ 計数率全 $\text{Pu}(\alpha)$ と ^{241}Pu を求める。LSC での測定結果は、外部標準線源の照射によりそのクエンチングの割合から定量が可能である。

そこで、全 $\text{Pu}(\alpha)_{\text{SSD}}$ と全 $\text{Pu}(\alpha)_{\text{LSC}}$ の比を取り、これが SSD と LSC の測定器間における測定効率の比となる。本法では、(1)式にて測定器効率比を導くため電着・剥離に伴う回収率の補正もこの式から一括処理できる。この式にて測定器間の測定効率の比が求められるため、LSC にて求められた ^{241}Pu にこの逆数を掛けたものが ^{241}Pu の放射能となる。

3. 実験

3.1 基礎条件

2.1 で示したように、 α 線と β 線の弁別の最適条件の設定および B.G. の低減化の検討が必要であり、このため以下の実験を行った。環境試料中の ^{241}Pu を測定するにあたり、試料測定における

表1 使用測定器および器具

機種・部材	機種名・部材名
測定器	Packard 2550 TR/AB
バイアル	Weston 低カリウムガラス
バイアル蓋	Weston 白色 プラスチック
シンチレータ	Packard Ultima Gold (ナフタレンベース)
	Packard Ultima Gold XR (#)
	New England Aquasol-II (オキレンベース)
	同仁化学シンチゾール EX-H (#)

最適条件を求め、それらを利用して実試料の定量を行なうこととした。表1に実験に使用する測定器および器具を示す。

これらのシンチレータでのスピルオーバーを求めするために、 α 線源として ^{241}Am を用い、 β 線源として ^{90}Sr を用いた。

また、 ^{241}Pu 領域における B.G. の測定には、最大エネルギーが近接している ^3H の影響を受けやすいため、これを低く抑える必要がある。

そこで、低トリチウム水を用いた。この低トリチウム水を用いた場合、 ^3H 領域の B.G. はガラスバイアルにて約 4 cpm 程度であった。

一方、計数効率を求めるにあたっては、 ^{241}Pu と最大エネルギーの近接している ^3H を用いた。

なお、最適条件を求めるにあたり、各シンチレータに Pu 溶液を添加し、測定試料と同じように 1 mol 塩酸 1 ml を添加しよく混合させ、試料の安定のために、試料の入ったバイアルビンに 12 時間以上冷却した。ここでは、測定レンジや測定時間、試料混合後の安定等の条件を実際の測定に合わせた。

3.2 環境試料分析

環境試料の分析にあたっては、動燃事業団東海事業所標準分析作業法⁵⁾を参考にした。分析フローを図8に示す。

従来の方法と異なるのは、陰イオン交換による精製の後、全試料を SSD 測定試料として電着を行う部分である。

測定終了後、電着板に少量の硝酸と過酸化水素水を加え、約 30 分加熱することによって Pu 成分を電着板から剥離し、再度陰イオン交換樹脂に通し溶液を精製する。

この溶液をシンチレータと混合させ、 ^{241}Pu 測定試料とする。ただし、陰イオン交換後の溶液は、クエンチングの強い硝酸系溶液のため、塩酸系へと液性を変える。

調整した測定試料を液体シンチレーションカウンタ Packard 2550 TR/AB を用いて α 線と β 線

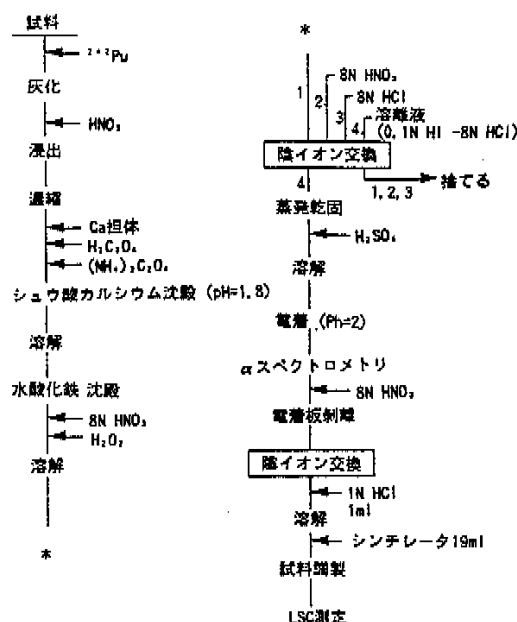


図8 環境試料中 ^{241}Pu の分析手順

を弁別測定する。測定に際しては、 α 線および β 線をパルスの波形から弁別することとする。

4. 結果

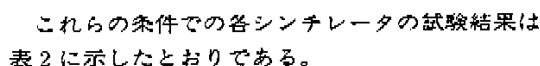
4.1 最適条件

各シンチレータは、A, B, C, Dの順にそれぞれ Ultima Gold, Ultima Gold XR, Aquasol-II および同仁化学シンチゾール EX-H である。それぞれの ^{241}Pu と $\text{Pu}(\alpha)$ の測定における効率およびB.G.を考慮した最適レンジは表2に示すとおりである。なお、 $\text{Pu}(\alpha)$ は各シンチレータともに150~350keVで、 ^{241}Pu は、A, C, Dにおいては、1.5~7.0keV、Bでは1.5~7.5keVの測定領域にて測定した。

表2 シンチレータ試験

Scintillator		Spillover(%)		Background(cpm)		Efficiency η(%)	figure of merit M ³	
		α	β	α #1	β #2		α	β
KNO ₃	A	4.28	3.64	0.3	4.6	20.9	3.1 × 10 ⁴	95
	B	3.18	3.84	0.1	5.1	31.5	9.4 × 10 ⁴	190
V ₂ O ₅	C	11.82	12.35	0.3	4.3	32.0	2.6 × 10 ⁴	240
	D	12.00	12.38	0.2	3.4	35.4	3.9 × 10 ⁴	370
	D ¹⁸ #4	4.90	5.42	0.1	4.0	34.6	9.0 × 10 ⁴	300

※1 150～350keV
 ※2 A、C、D、Eは1.5～7.0keV、Bは1.5～7.5keV
 ※3 $FOM=E^2/B.G.$
 ※4 DはDにナフタレンを添加したもの



なお、合わせて、性能を表す指数 Figure of Merit (以下 FOM 値と略す) を示す。

α 領域のバックグラウンドは0.1~0.3cpmで、波高弁別のみを施した場合には9cpm存在していたため、約1/30に減少し、また、 ^{241}Pu (β 線)のバックグラウンドに関しては、ナフタレンベースのシンチレータよりキシレンベースのシンチレータの方が若干低いことが示された。その際のスピルオーバーは、ナフタレンベースのシンチレータのものがキシレンベースのものに比べ1/4程度に小さいことがわかる。

一方、各シンチレータの計数効率 ϵ は、 ^{241}Pu の計数効率で比較したところ、ナフタレンベースのシンチレータよりキシレンベースのシンチレータの方が計数効率が若干高かった。

バックグラウンドと計数効率から算出される FOM 値は、 α 線領域では、バックグラウンドが低い、ナフタレンベースの A、B が大きかった。一方 β 線領域においては、測定効率の面からキシレンベースの C、D が大きかった。

そこで、 ^{241}Pu 領域の計数効率が高いキシレンベースシンチレータの中で FOM 値が良い D のシンチゾール EX-H に、 α 線に関する波長シフトであるナフタレンを溶かし、スピルオーバー性能を向上させ、弁別能を上げることとした。ナフタレンの添加量とスピルオーバーの関係は図 9 に示す。

ここでは、ナフトレノの添加量を大きくすることでスピロオーバが減少する傾向にあるが、20 mg/ml を超えると濃度クエンチングが生じスピロオーバが増加することがわかる。

これらの結果から、本実験にはシンチゾール EX-H シンチレータにナフタレン溶液を20mg/ml

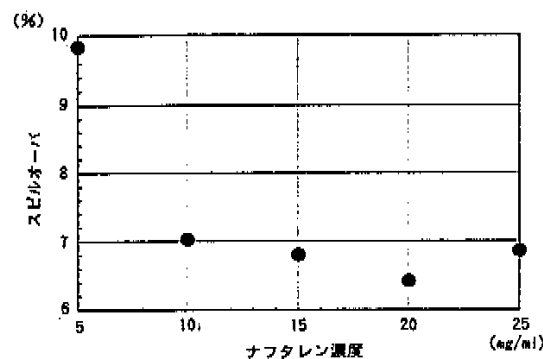


図 9 ナフタレン濃度とスピルオーバーの関係

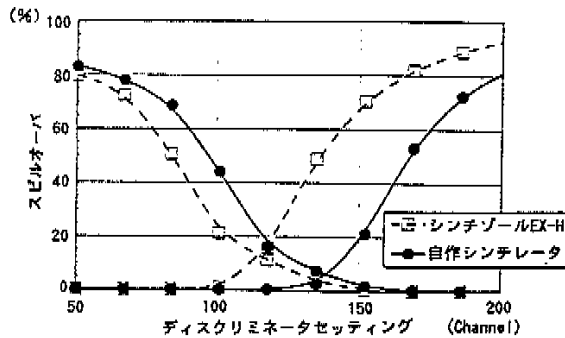


図10 既製シンチレータと自作シンチレータの比較

添加し、 α/β 弁別用シンチレータとした。このシンチレータを使用したスピルオーバーの変化を図10に示す。

このグラフからは、既製のシンチレータシンチゾール EX-H に波長シフターであるナフタレンを加えることによって、 α 線と β 線の弁別がよくなり、そのためスピルオーバーが約12%から約6%に減少したことがわかる。

この様な諸条件の検討結果に基づいた最適条件での ^{241}Pu の検出下限値を求めると、供試量200g、測定時間500分、バックグラウンド4.0cpm、回収率65%、計数効率35%、で $1.4 \times 10^{-1} \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ となり、従来の分析法の $2.2 \times 10^{-1} \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ に比べ約2倍に改善された。このレベルは、環境試料中の濃度を把握するのに十分なレベルであると考えられる。

4.2 環境試料への適用

茨城県東海村内の畑土を用いて、環境試料への適用を試みた。

繰り返し分析による精度の確認は、供試量200gを用いて行った。結果は表3に示すとおり ^{241}Pu 測定における繰り返し測定結果は16%であり、環境試料のサンプリング誤差等を考慮すると十分なものと言える。

表3 繰り返し分析結果

試料No.	$^{239,240}\text{Pu}$ (Bq/kg乾)	^{241}Pu (Bq/kg乾)
1	$1.6 \times 10^{-1} \pm 1.9 \times 10^{-2}$	$8.5 \times 10^{-1} \pm 1.1 \times 10^{-1}$
2	$1.6 \times 10^{-1} \pm 1.0 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-1} \pm 7.0 \times 10^{-2}$
3	$1.4 \times 10^{-1} \pm 8.7 \times 10^{-2}$	$6.7 \times 10^{-1} \pm 5.8 \times 10^{-2}$
4	$1.4 \times 10^{-1} \pm 1.0 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-1} \pm 8.8 \times 10^{-2}$
平均	1.5×10^{-1}	7.0×10^{-1}
標準偏差	1.1×10^{-2}	1.1×10^{-1}
変動係数	7.1%	16%

表4 実試料への適用結果

採取地点	$^{239,240}\text{Pu}$ (Bq/kg乾)	^{241}Pu (Bq/kg乾)	$^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$
1	2.0×10^{-1}	5.5×10^{-1}	2.8
2	3.4×10^{-1}	8.0×10^{-1}	2.3
3	2.5×10^{-1}	6.9×10^{-1}	2.8
4	6.4×10^{-2}	1.8×10^{-1}	2.8

また、異なる4つの地点から表土を採取し、分析した結果、表4に示すように $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度は、 $6.4 \times 10^{-2} \sim 3.4 \times 10^{-1} \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ であり、 ^{241}Pu は $1.8 \times 10^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-1} \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ であった。

また、これらの放射能比 $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ を算出したところ、2.3~2.8であり、1988年に報告された4.37倍⁶⁾、4.2倍²⁾と比較しても、 ^{241}Pu の半減期(14.4年)を考慮に入れ、減衰補正を行った結果から、これら報告値と同レベルであり、フォールアウトの寄与によるものであることが確認できた。

5. おわりに

今回は、環境試料中の ^{241}Pu について、 α 線と β 線を同時に測定し、その波形から弁別を行う分析法について検討した。

その結果、 α 線と β 線を同時に測定する必要がある場合には、計数効率の高いキシレン成分と α 線/ β 線の弁別のよいナフタレンを適度に混合させることで、測定における性能の向上が図られることがわかった。これによって、 α 領域のバックグラウンドの低下と β 領域の計数効率の向上が図られ、従来の分析法に比較し、検出下限値では約2倍の改善が認められた。

また、実環境試料測定への適用を試みた結果、 $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ の放射能比は2.3~2.8であり、これまで報告されているデータから、検出されたPuは、フォールアウト由来のものであることが確認できた。

参考文献

- 1) 松岡理：「プルトニウムの安全性評価」，日利工業新聞社，(1993)。
- 2) 住谷秀一他：「環境試料中の ^{241}Pu 測定法の開発」，動燃技報，66，92-96，(1988)。
- 3) Yu-fu Yu：Determination of Plutonium-239+Plutonium-240 and Plutonium-241 in Environmental Samples Using Low-level Liquid Scintillation Spectrometry, Analyst., 117, 439-442, (1992)。
- 4) Charles Passo et al.：The essential of Alpha/Beta Discrimination, Packard Instrument Company., (1992)。
- 5) 動燃事業団：「標準分析作業法，周辺環境管理編」，PNC TN8520，89-004。
- 6) 金沢大学理学部付属 低レベル放射能実験施設研究概要・年次報告：三方五湖の湖底堆積物試料中の超ウラン元素 (Np, Pu, Am), (1987-1988)。