

微量試料における放射能測定

金井 豊¹⁾

1. はじめに

私達をとりまく環境においてはウラン・トリウム・カリウム等をはじめとする天然の放射性核種が存在しており、古くから関心を集めている。環境中(自然界)には、このように地球ができた当時から存在していた放射性核種(主に地殻内部起源)の他に、現在も定常的に生成しているもの(主に大気上部, 宇宙線起源), 人間が人工的に作りだしたもの(原子炉・核実験起源)など多くの核種があり, その主なものを第1表に示した。人工的な核種は従来別枠扱いされてきたが, 近年旧ソ連の原子炉からの核廃棄物が海洋投棄されてきたことが明るみにされ, その関心は高まると同時に環境放射能の一部としてモニタリングの必要性を増してきている。今や人工放射性核種はあたかも自然界を構成する一員のようなものである。

放射能測定は, 検出器-増幅器-計数器という原理的に簡単な測定機器の組み合わせでできる手ごろな分析手法である。しかし, 厳密な核種分析や少量・低濃度の試料からの微弱な放射能を測定することは, 四方八方から飛来する宇宙線シャワーの中での測定となるため容易ではなく, 放射化学分離を行ったり多少高価な施設や機器を使用する。もっとも, 原子核物理実験のような超々微量放射線を扱うとなると, 通常の建物ではなく鉱山やトンネル内に大がかりな遮蔽された部屋を設置することから始めなければならず, 一般的でないのでここでは話題から外す。

今回, 筆者は環境試料中の微弱な γ 線を測定するシステムを構築した。そこで, 微量の試料における放射能計測技術とその応用例についての話題を, Ge(ゲルマニウム)半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリを中心にして, α 線・ β 線スペクトロ

メトリと共に幾つか紹介をしていきたいと思う。

2. 高感度な放射能計測!?

半減期 T の放射性核種の持つ放射能は, その原子数を N とすると一般に $0.693 \times N/T$ である。例えば, 質量数100で半減期が1年の核種を想定すると, 毎秒1崩壊(1ベクレル(Bq))という: 計数効率が100%と仮定すると毎分60カウント)の放射能を与える原子数は 5×10^7 個, 重量にしてわずか 8×10^{-15} グラム(8フェムトグラム)である。従って, 適当な長さの半減期を持つ核種においては放射能測定は他の化学的手法と比べはるかに高感度な分析法である。元素を放射化してその放射能を計測する放射化分析(本書 p. 43参照)が高感度分析といわれるのはこの理由による。しかし, 感度は核種の半減期に依存しているので半減期が長くなると感度が低下し, 同じ1ベクレルの放射能を与える量で比べると, Cs-137で 3×10^{-13} グラム(0.3 pg), K-40で 4×10^{-6} グラム(4 μ g), ウラン(U-238)では 8×10^{-5} グラム(80 μ g)となってしまう。

そこで環境試料中の放射能測定においては, 検出感度を高めるため以下のような項目が検討される。

- (1) 試料の濃縮・化学的処理
- (2) 効率の高い検出器の選択
- (3) バックグラウンドノイズの低減
- (4) 長い測定時間

このうち, 少量の試料を測定する話題なので(1)については除外する。もし, 微量の放射線を放出する試料でも多量に採取可能であればマリネリ型容器(検出器をすっぽりと覆う形状の容器)を用いたり, 試料を化学的に処理して濃縮し放射化学的な純度を高めることも行われる。特に, α 線や β 線のように飛程の短い放射線(物質を透過する力が弱いので検

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: 放射能測定, 微量試料, α 線, β 線, γ 線

第 1 表 環境における主な放射性核種

核 種	半減期	壊変形式
(a) 系列を構成する核種		
ウラン系列 (U-238→Pb-206)	4.468 x 10 ⁹ 年	8α + 6β
トリウム系列 (Th-232→Pb-208)	1.41 x 10 ¹⁰ 年	6α + 4β
アクチニウム系列 (U-235→Pb-207)	7.038 x 10 ⁸ 年	7α + 4β
(ネプツニウム系列)	(2.14 x 10 ⁶ 年)	7α + 4β
(b) 系列を構成しない核種		
K-40	1.28 x 10 ⁹ 年	β ⁻ , EC, (β ⁺)
Rb-87	4.8 x 10 ¹⁰ 年	β ⁻
Nb-92	3.2 x 10 ⁷ 年	EC
Cd-113	9 x 10 ¹⁵ 年	β ⁻
In-115	5.1 x 10 ¹⁴ 年	β ⁻
La-138	1.1 x 10 ¹¹ 年	β ⁻ , EC
Nd-144	2.1 x 10 ¹⁵ 年	α
Sm-146	1.03 x 10 ⁸ 年	α
Sm-147	1.06 x 10 ¹¹ 年	α
Sm-148	8 x 10 ¹⁵ 年	α
Gd-152	1.1 x 10 ¹⁴ 年	α
Lu-176	3.6 x 10 ¹⁰ 年	β ⁻
Hf-174	2.0 x 10 ¹⁵ 年	α
Re-187	4 x 10 ¹⁰ 年	β ⁻
Os-186	2 x 10 ¹⁵ 年	α
Pt-190	6 x 10 ¹¹ 年	α
(c) 宇宙線との核反応によって生成する核種		
H-3	1.23 x 10 年	β ⁻
Be-7	53.3 日	EC
Be-10	1.6 x 10 ⁶ 年	β ⁻
C-14	5.73 x 10 ³ 年	β ⁻
Na-22	2.602 年	β ⁺ , EC
Al-26	7.2 x 10 ⁵ 年	β ⁺ , EC
Si-32	6.5 x 10 ² 年	β ⁻
P-32	14.26 日	β ⁻
S-35	87.5 日	β ⁻
Cl-36	3.01 x 10 ⁵ 年	β ⁻ , EC
(d) 核実験・原子炉に由来する核種		
H-3	1.23 x 10 年	β ⁻
C-14	5.73 x 10 ³ 年	β ⁻
Co-60	5.271 年	β ⁻
Sr-90	2.88 x 10 年	β ⁻
Tc-99	2.14 x 10 ⁵ 年	β ⁻
Ru-103	39.4 日	β ⁻
Ru-106	367 日	β ⁻
Cs-137	3.02 x 10 年	β ⁻
Ce-144	284 日	β ⁻
Pu-239	2.41 x 10 ⁴ 年	α
Pu-240	6.57 x 10 ³ 年	α
Am-241	4.33 x 10 ² 年	α
等		

出器まで届きにくい)の場合には化学的な分離は不可欠である。また、放射能の計数誤差は測定時間の平方根の逆数に比例しているので、(4)の測定時間を長くとるほど精度が高くなる。しかし、実際には測定時間に限度があり、測定目的に最適な時間を設定しているのが実状であろうからここではふれない。従って、検討すべき事柄は(2)の検出器の選択と(3)の如何にしてバックグラウンドを下げるかにかかっている。

3. γ 線スペクトロメトリ

第2表に α 線・ β 線・ γ 線の検出方法を示した。

この中で γ 線は物質の透過力が最も強いので、試料を非破壊で測定できる利点を有している。

γ 線スペクトロメトリにはNaI(Tl)シンチレーションカウンタやGe半導体検出器が使用されている。検出効率の点では前者の方が一般に高いが、エネルギー分解能の点ではGe半導体検出器の方がはるかに優れているため、非破壊・多核種同時測定という観点からGe検出器が重宝される。Ge検出器にもいろいろな種類があるが、少量試料の場合にどれが有利であろうか。可能な限り多くの放射線を捕らえた方がよいので、通常良く使用されている同軸型の検出器よりも試料を検出器が囲む形である井戸型検出器の方が微弱な放射能の測定に有効である。実際、同軸型の検出器と井戸型の検出器との検出効率の比較を第1図に示したが、井戸型検出器の場合には試料が少量で良く、効率も1桁以上高くなっているのが読み取れる。

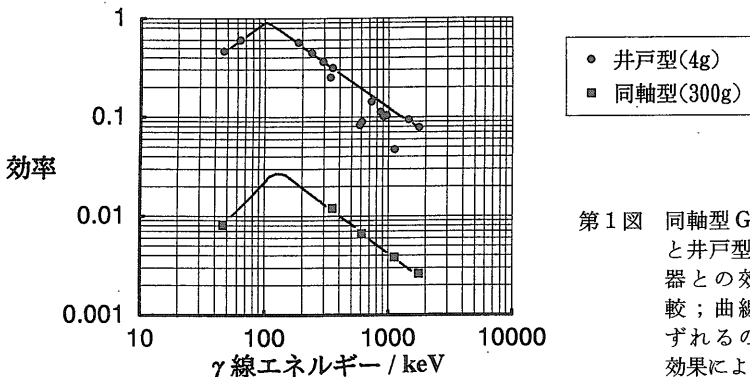
ところで、放射能計測においては計数値の平方根に相当する大きさの計数誤差を伴っている。従っ

第2表 放射線の主な検出器

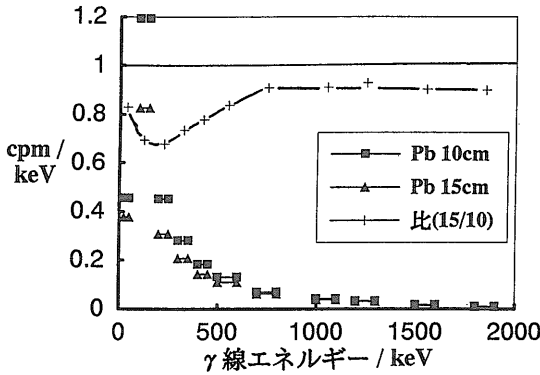
放射線	主な検出器
α 線	Si表面障壁型半導体検出器(SSB) ZnSシンチレーション検出器 窓なしガスフロー計数管検出器 液体シンチレーション検出器
β 線	GM計数管検出器 ガスフロー比例計数管検出器 液体シンチレーション検出器(H-3, C-14に有効) プラスチックシンチレーション検出器 Si表面障壁型半導体検出器(SSB)
γ 線	NaI(Tl)シンチレーション検出器 Ge半導体検出器 Ge(Li), Si(Li)半導体検出器

て、バックグラウンドノイズが大きいと計数誤差が大きくなり、微弱なピークは検出されにくくなる。(3)のバックグラウンドを如何に低くするかという問題である。 α 線・ β 線の場合にはバックグラウンドノイズはかなり小さいが、 γ 線の場合は比較的大きい。

一般に検出器の遮蔽には鉛ブロックが使用され、10 cmの鉛遮蔽体でかなりのノイズが低減できる。遮蔽体の厚みは厚いほど良いが、第2図のように15 cm厚でさらに約1割減少する。低エネルギー領域で遮蔽体の効果が大きく、15 cm厚で3割、20 cm厚で5割の低下が認められている(金井, 1993; 静間ら, 1985)。ここで注意しなければならないことは、鉛の中にも放射性核種が不純物として含まれていることがあり、その使用に当たっては十分に検討することが必要で、古い鉛ほど重用される理由はここにある。また、環境中のラドンの娘核種からの放射線もバックグラウンドを高める一因となっている。これは目に見えないラドンだけにうっかり見落



第1図 同軸型Ge検出器と井戸型Ge検出器との効率の比較；曲線からはずれるのはサンプル効果による



第2図 鉛遮蔽体の厚みが10 cm と15 cm の場合のバックグラウンドノイズの比較

とし易い。検出器の冷却に用いる液体窒素 Dewar 瓶からの気化窒素ガスを遮蔽体内に循環してラドンの追い出しをはかり、ノイズの低減化をはかっている。まさに廃物利用である。更に、検出器の回りを別の検出器で囲み、アンチコインシデンス回路を使用して宇宙線起源のバックグラウンドを除去する試みもなされている(静間ら, 1991)。

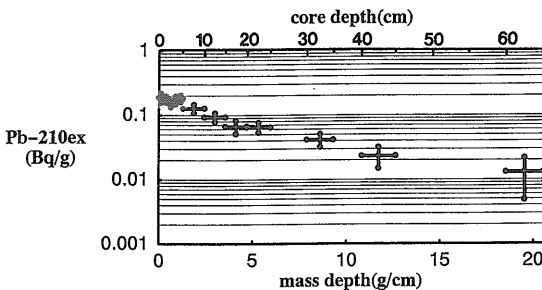
こうして当所にも井戸型 Ge 検出器を備えた微量環境試料測定用のγ線測定装置が導入された。従来、数10グラムから数100グラムの試料を要していたものがわずか数グラムで測定ができるようになった。その一応用例を次に示そう。

湖底堆積物や海底堆積物の堆積年代は、過去の堆積状況を復元する上で不可欠な情報である。放射性核種は時計を持っている(残存量が時間の関数である)ので、堆積物中の放射性核種を定量することで堆積年代を算出することが可能である。しかし、多くの場合ボーリングコアは貴重であり、分割して得られる試料量は僅かである。このため少量試料に適

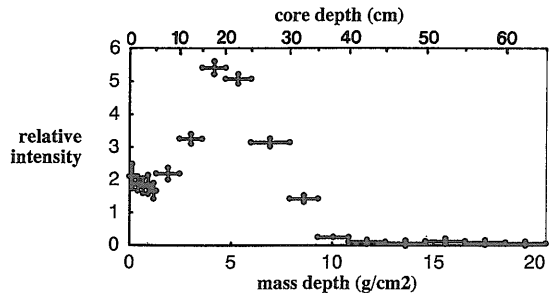
用可能な放射能測定法の確立が待たれていた。そこで本法をコアを分割した少量試料に適用した。試料はわずか1グラム弱から数グラムであり、しかも非破壊で測定がなされるため、測定後に更に同じ試料を他の分析や化学分析にまわすことも可能である。

堆積速度を求めるために、鉛-210とセシウム-137の核種が選ばれた。ウラン系列の鉛-210の放射能から堆積速度を求める方法は、大気中に拡散しているラドン-222から壊変して生じた鉛-210が湖水に供給されて堆積物に入り、埋積後は閉じた系となり鉛-210の半減期(22.3年)で減少していくことを仮定している。コア試料で計測された鉛-210の放射能から試料中のラジウム-226に起因する鉛-210の寄与分を差し引いた過剰鉛-210放射能(Pb-210ex)を片対数グラフにプロットして、その傾きから平均堆積速度を求めた。その一例が第3図で、これから年約7 mm と算出された。

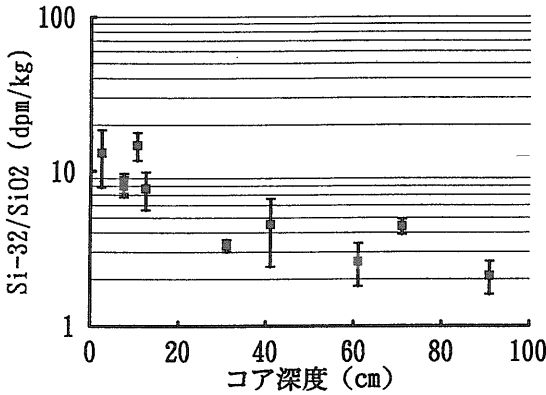
一方、人工放射性核種であるセシウム-137を用いる方法は、それが核実験によって大気圏内に大量に放出され、大気中の鉛-210と同様に堆積物に取り込まれてきたことに基づいている。セシウム-137法は大気への放出が1954年に始まり1963年にピークとなっていることを利用して年代の目盛りを入れており、放射壊変で時間と共に減少していくのを測定する鉛-210法とは異なっている。第3図に示したものと同一コア試料についてセシウム-137法の測定結果を第4図に示した。これから得られた平均堆積速度は年約5-9 mm であり、鉛-210法と比較的良く一致している。



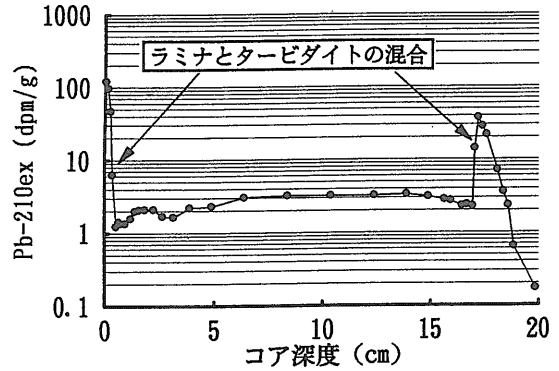
第3図 湖底ボーリングコアにおける過剰鉛-210(Pb-210ex)放射能の変化



第4図 湖底ボーリングコアにおけるセシウム-137の放射能の変化



第5図 Pavin湖におけるSi-32の放射能変化 (Martinら(1992)による)



第6図 黒海のボーリングコアにおける過剰鉛-210(Pb-210ex)放射能の変化(Crusius and Anderson (1991)による)

4. β線スペクトロメトリ

β線は物質を透過する力がそれほど強くなく、また、γ線スペクトロメトリのようなエネルギー分別が困難なので、多くの場合化学的に前処理しβ線核種を分離してから計測する。測定装置は、バックグラウンド低減のためアンチコインシデンス回路を組み込んでいる場合が多い。検出器にガスフロー型プロポーションカウンタを使用した場合、バックグラウンドノイズが1cpm以下の装置が市販されている。

第1表に示したように、宇宙線起源の核種はβ崩壊するものが多い。湖底堆積物の堆積速度を求めるため、Si-32を用いた研究例をここで紹介しよう。Martinら(1992)は、フランスのPavin湖で得られたボーリングコア中のSi-32を、その娘核種であるP-32のβ線を計数して求めた。その結果を第5図に示したが、鉛-210法に類似する濃度変化をしている。

5. α線スペクトロメトリ

α線はエネルギーの大きな割には物質を透過する力はかなり弱いため、β線と同様に化学分離し電着操作などによって薄い線源を作成する必要がある。しかし、核種固有のエネルギーを持っており、検出器もエネルギー分別して検出可能なので、エネルギーが近接していなければいくつかの核種を同時に測定できる利点を有している。バックグラウンドも汚染にさえ注意すればそれほど気にすることは無い。

「化学操作」を嫌がらなければ、装置その他の面で比較的容易な分析手法ともいえよう。

Crusius and Anderson (1991)は黒海の底質コア中の鉛-210をミリメータスケールで調べた。測定は鉛-210そのものではなく、孫娘核種のPo-210(α崩壊核種、半減期138.38日)を用いている。その結果、第6図のように0.5cmあたりから17cm付近までバックグラウンドレベルの過剰Pb-210となっており、ラミナの状態からもそこはタービダイトと結論された。彼らは、17cm付近で急峻な立ち上がりを見せている過剰Pb-210のプロファイルとシミュレーションモデルとの比較から、鉛の拡散係数の上限値を 5×10^{-13} と見積もっている。このような微細な研究は、深海堆積物のタービダイトについてColley and Thomson (1990)によって初めてなされ、高レベル放射性廃棄物の地層処分絡む核種の拡散・移行に関するナチュラルアナログ研究として高く評価できる。

6. 放射地球化学のルネッサンス？ 放射能測定に代わる新しい手法 — 加速器質量分析法, アイオニウム質量分析法, ICP質量分析法 —

最初に述べたように、半減期の短い核種は放射能計測で高感度測定が可能であるが、長寿命核種についてはあまり感度が良くない。そこで、長寿命核種はその放射能という特質でなく、原子として質量分析計で計測しようとする手法が幾つか応用されつつ

第3表 放射能測定における検出限界の一例

	検出器	バックグラウンド	有意レベル ^{b)}	検出効率	検出限界 (Bq)
		cps	cps		
α 線	S S B	2.0×10^{-5}	3.7×10^{-5}	0.4	9.3×10^{-5}
β 線 ^{a)}	ガスフロー型 比例計数管	1.2×10^{-2}	9.1×10^{-4}	0.4	2.3×10^{-3}
γ 線	井戸型Ge	2.7×10^{-2}	1.4×10^{-3}	0.3	4.6×10^{-3}

a): Canberra社カタログによる。

b): 測定時間を3日と仮定。正味の計数値が計数誤差の3倍となる計数率。

あるので、ここでは話題として簡単にふれておこう。

その一つが加速器質量分析法(AMS)で、C-14やBe-10の定量に適用されている。C-14をイオン化し、タンデム加速器で加速した後質量分析を行い検出する。地球化学的試料の年代測定に応用され、本法によれば5-20 mgの炭素量で十分であり(中村・中井, 1988)、放射能測定法での数グラムと比べると格段の差である。筆者らは中国タクラマカン砂漠の砂質堆積物の調査も行っている。その堆積物中には微細な炭酸カルシウムが混入しているが、これがまわりの古い基盤岩に由来するものなのか、それとも二次的なものなのか検討課題となっており、その生成年代が決め手となっていた(金井ら, 1993)。Tanaka(1993)のグループによってこの少量の炭酸カルシウムの年代測定が行われ、意外と若い年代であることが判明したのも、微量試料のAMSを用いた年代測定法によっている。

また、アイオニウム質量分析法というのは、従来 α スペクトロメトリで測定していたU-238, U-234やTh-232, Th-230の核種を表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法で求めて年代測定を行う方法で、Edwardsら(1986/87; 1987)によって始められた。本法によると、従来の手法で10gを要した珊瑚試料がわずか200mgの量でよく、更に測定の精度も高いという利点を有していることが報告されている。

では、質量分析計を用いるこれらの新しい手法は、すべて放射能測定に取って代わるだろうか。答は否である。質量分析法から得られる情報は貴重なものであり、少量の貴重な試料を対象として今後そ

の利用は増大していくものと期待されるが、そのための設備や装置はかなり大がかりかつ高価なものであるため、今のところその利用は限定されている。一方、同じ質量分析計でもICP-MS(本書p.7参照)はこれらと比較すると比較的安価であり、装置の普及の度合いも高いので、長寿命核種の定量においてはICP-MSを使用する測定が次第に増えていくことであろう。しかし、全ての核種の測定法がそれに置き代わることはないであろう。従来の放射能測定法は簡便であり、確立した手法としてその有効性は引き継がれていくものと考えられる。

その一例として、ここで鉛-210を例にとろう。鉛-210を定量するのに、(i)鉛-210の γ 線計測、(ii)娘核種のビスマス-210の β 線計測、(iii)孫娘核種のポロニウム-210の α 線計測の3通りが考えられる。第3表に通常の測定における検出限界を示した。放射平衡では3者の放射能は同じであるから(但し、 γ 線の場合放出比が4%であるため感度が低下する)、(iii)>(ii)>(i)の順に感度が高く、3者の放射能測定法の中では α 線計測が最も有効であることが解る。ところで、これを質量分析計で計測することを考えよう。ICP-MSの検出限界を0.8 ppt(宮崎ら, 1992)とすると、 2.3×10^9 atom/gとなる。 α 線計測の検出限界における鉛-210の原子数は 9.5×10^4 atomであるから、計数時間を問題にしなれば α 線計測法はICP-MSよりもはるかに優れているといえよう。

7. おわりに

1世紀弱前に発見された α, β, γ 線に関する研究

は核物理・核化学を中心に発展し、放射線の性質、核種、人体に対する効果等、その実態が次第に明らかにされてきた。地球化学分野でも、幾つか例を示したように放射性核種の持つ性質を利用してトレーサー実験、ナチュラルアナログ研究、年代測定、分析技術、公衆の被曝研究等がなされており、その中で放射能測定は重要な地位を占めている。

また、はじめにも述べたが旧ソ連では1959年から現在まで230万キュリーの固形放射性廃棄物と2万キュリーの液体状放射性廃棄物を海洋投棄してきており、液体廃棄物は今後も数年たれ流し状態が続くという。軍需用の核弾頭の処理も今後の課題となっている。私達のまわりの環境における放射性核種に対する関心は高まるばかりである。

このように環境試料の放射能測定は、自然放射線のみならず人工放射線にまでその範囲を拡大しつつあり、今後ますますその重要性を増大していくことはあっても、減少することはないものと考えている。

参考文献

- Colley, S. and Thomson, J. (1990): Limited diffusion of U-series radionuclides at depth in deep-sea sediments. *Nature*, **346**, 260-263.
- Crusius, J. and Anderson, R. F. (1991): Immobility of ^{210}Pb in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 327-333.
- Edwards, R. L., Chen, J. H., Ku, T.-L. and Wasserburg, G. J. (1987): Precise timing of the last Interglacial Period from mass spectrometric determination of Thorium-230 in corals. *Science*, **236**, 1547-1553.
- Edwards, R. L., Chen, J. H. and Wasserburg, G. J. (1986/87): ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **81**, 175-192.
- 金井 豊(1993): 微量環境試料測定用井戸型 Ge 検出器の効率特性. *Radioisotopes*, **42**, 169-172.
- 金井 豊・寺島 滋・石井武政・宮田雄一郎・水野 清秀・磯部一洋・銭 赤兵(1993): 砂漠堆積物の化学組成と風化機構についての一考察 —中国タクラマカン砂漠の一例—. *応用地質*, **33**, 322-331.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., Nijampurkar, V. N. and Samayajulu, B. L. K. (1992): ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{32}Si in Pavin lake (Massif Central, France). *Chem. Geol.*, **94**, 173-181.
- 宮崎 章・田尾博明・今川 隆(1992): ICP-AES 及び ICP-MS による海水中の鉛の定量と同位体比測定. 第18回分析・応用計測研究総合推進会議研究発表会, 要旨集, 35-36.
- 中村俊夫・中井信之(1988): 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点を置いて—. *地質学論集*, 第29号, 83-106.
- 静間 清・岩谷和夫・葉佐井博巳(1985): 広島大学工学部の低バックグラウンド γ 線スペクトロメータ. *Radioisotopes*, **34**, 682-685.
- 静間 清・深見健司・岩谷和夫・葉佐井博巳(1991): 井戸型 Ge 検出器における宇宙線バックグラウンドの低減化. *Radioisotopes*, **40**, 248-251.
- Tanaka, T. (1993): Desert as a potential sink of CO_2 . Japan-China international symposium on the study of the mechanism of desertification, (4-7).

KANAI Yutaka (1993): Measurement of radioactivity using small amount of environmental sample.

〈受付: 1993年5月31日〉