

## 論文

## バックグラウンド計測を必要としない電解濃縮トリチウム水測定法

齋藤 正明<sup>\*1)</sup> 今泉 洋<sup>\*2)</sup> 加藤 徳雄<sup>\*3)</sup>石井 吉之<sup>\*4)</sup> 高橋 優太<sup>\*2)</sup> 齋藤 圭一<sup>\*5)</sup>Tritium measurement without background counting  
for water sample treated by electrolysis enrichmentMasaaki Saito<sup>\*1)</sup>, Hiroshi Imaizumi<sup>\*2)</sup>, Norio Kato<sup>\*3)</sup>,  
Yoshiyuki Ishii<sup>\*4)</sup>, Yuta Takahashi<sup>\*2)</sup>, Keiichi Saito<sup>\*5)</sup>

The difference of count rate between an enriched tritium sample and the non-enriched sample is the product of the net count rate and (enrichment factor - 1). This relationship gives a net count rate without background deduction. This method was applied to tritium water treated by electrolysis enrichment and the result was verified. The reliability and error of the measurement were comparable with the conventional measurement. This measurement was found to be useful for tritium enrichment analysis.

キーワード：バックグラウンド計数，濃縮倍率，トリチウム水，測定，電解濃縮

Keywords : background count, enrichment factor, tritium water, measurement, electrolysis enrichment

## 1. はじめに

放射能測定で正味の計数率を得るために，一般にバックグラウンド計測値の減算が必要である。液体シンチレーションカウンタによる天然水トリチウム水測定では，とりわけ，無トリチウム水の実測がバックグラウンド計測として不可欠であった。対象とする試料水のトリチウム濃度が極めて低く，濃縮操作を経ても，測定器の検出限界に近い地下水や深層海水試料が少なくない。トリチウムの線最大エネルギーが18.6 keVと低く，低エネルギー領域での計測は種々の妨害を受けやすい<sup>(1)(2)</sup>。このような理由から，沸騰を極力避け蒸留するなどして精製にも気を遣い，試料水，標準水，及び無トリチウム水の三者を可能な限り同一の条件で計測するよう努めなければならない。

環境トリチウム測定を開始するにあたって，最初に必要となるのが無トリチウム水の入手である。著者の知る範囲では無トリチウム水は販売されていない。一般には大気循環しにくいと期待される大深度地下水をねらって無トリチウム水を探す例が多いようである。また，無トリチウム水を得るために，天然ガスなど化石燃料の燃焼，水電解ガスの再結合など<sup>(3)-(6)</sup>の努力がなされてきた。

著者は東京近郊の数十カ所の地下水調査の上で，150倍濃

縮してもトリチウムが検出できなかった地下水を選定し，無トリチウム水として採用してきた。数百リットル分をタンクに保管，使用してきたが，残量も少なくなってきた。同一の井戸から再度採取，補充する際にもトリチウムが検出できないことを再確認しなければならない。自然環境水は流動しているため，何年か後の採取の際に濃度が変わっていないという保証はない。また，採取時に他の地層の地下水が混入するおそれもある。さらに，水源の管理者，所有者に許可を得る手続きにしても，放射能という説明が入るだけになにかと面倒である。以上のように無トリチウム水の確保は一般に容易でない。

さらに，無トリチウム水を使用した同一パイアルの計測でさえ万全とは言えず，1回目，2回目，3回目の計測値で理論的な計数誤差を超える変動も出現する<sup>(2)</sup>。近年，環境水濃度の低レベル化に伴い，分析精度に及ぼすバックグラウンドの寄与はますます増大しているにもかかわらず，化学発光，静電気，空気中ラドンなど影響要因の除去も極限レベルにおいては限界がある。

以上述べてきたように，無トリチウム水の利用は入手，保存，調製及び汚染に気を遣うだけでなく，無トリチウム水計測自体が理想的なバックグラウンド計測として必ずしも完全ではない，というのが実情である。本報告も，各地の降水トリチウムの同時観測を行うクロスチェックの過程で，バックグラウンド信頼性の確認を行ったことがこの研究の契機であった。

本報の手法は測定者間でバックグラウンド計数をチェックするための方法であったが，異常計数値の判定としても

<sup>\*1)</sup> ライフサイエンスグループ

<sup>\*2)</sup> 新潟大学自然科学系(工学部)

<sup>\*3)</sup> 愛媛県立医療技術大学保健科学部

<sup>\*4)</sup> 北海道大学低温科学研究所

<sup>\*5)</sup> 北海道大学薬学部

役立つものである。また、前述したように多くの研究者が無トリチウム水の入手と管理に苦労してきたが、バックグラウンド計測自体を不要とする測定法としても有用であるので報告する。

濃縮試料の計数率から未濃縮試料の計数率を差し引いたものは、正味の計数率に(濃縮倍率 - 1)を乗じたものである。この関係を利用すれば、バックグラウンド計数率を使用せずに正味の計数率を得ることができることになる。トリチウムの電解濃縮測定法に適用し、トリチウム測定及び誤差について、バックグラウンド計数を使用する従来の手法と比較検証した。

本報ではバックグラウンドを使用しない方法をBG-lessと表し、特に区別するとき従来法をBG-useと表示した。

## 2. 理論

本報告の理論を箱に入った玉の質量測定に例えてみる。バックグラウンド計数率を空箱だけの質量、試料水の正味の計数率を1個の玉の質量、濃縮倍率を玉の個数と考える。10個の玉の入った箱の質量から1個の玉の入った箱の質量を差し引いたものは9個分の玉の質量ということになる。従って10個の玉の入った箱及び1個の玉の入った箱をそれぞれ計量すれば、空箱の計量なしに玉1個の質量を算出することができる。

以上の仕組みをトリチウム水電解濃縮測定に記述し直すと、試料水正味計数を正味計数、バックグラウンド計数をBGと表示して、濃縮水の計数は

$$(\text{正味計数} \times \text{濃縮倍率} + \text{BG})$$

未濃縮水計数は

$$(\text{正味計数} + \text{BG})$$

濃縮水計数から試料水計数を差し引くと、BGが除去され、正味計数  

$$= (\text{濃縮水計数} - \text{未濃縮水計数}) / (\text{濃縮倍率} - 1)$$
 となる。

濃縮水と未濃縮水の両者の計数を実測すれば、バックグラウンドを測定することなく、試料水の正味計数を算出することが可能となる。

本手法の測定で生じる計数誤差について述べる。計数誤差は総計数の平方根、独立変数の誤差の加減演算は2乗和の平方根、乗除演算は相対誤差の2乗和の平方根と数値乗除値との積、という一般に知られた誤差式を以下に記述する濃縮倍率算出式(1)、従来法トリチウム壊変数算出式(3)および、BG-less トリチウム壊変数算出式(5)に適用し、それぞれ理論的な誤差式(2)、(4)および(6)を誘導した。

濃縮倍率  $Z$  及び相対誤差  $_{Z}/Z$  .

$$Z = [N_I/t - N_b/t]/E_I / [(N_0/t - N_b/t)/E_0] \quad \dots (1)$$

$$\begin{aligned} (_{Z}/Z)^2 &= (N_I/t^2 + N_b/t^2) / (N_I/t - N_b/t)^2 \\ &\quad + (N_0/t^2 + N_b/t^2) / (N_0/t - N_b/t)^2 \\ &\quad + (E_I/E_I)^2 + (E_0/E_0)^2 \quad \dots (2) \end{aligned}$$

この濃縮倍率は電解濃縮装置固有の装置定数であって、確認のために年一回程度測定されるもので、未知試料の測定の都度決定されるものではない。濃縮倍率の決定に際しては、(1)式のようにバックグラウンド測定が必要となる。ここで使用されるトリチウム標準水は未濃縮でも十分計測可能な高濃度であるので、使用される  $N_b$  は厳密な無トリチウム水のものでなくても決定値に大きな影響は与えない。

従来法による試料の壊変数  $A$  及び相対誤差  $_{A}/A$  .

$$A = (N_I/t - N_b/t) / E_I / Z \quad \dots (3)$$

$$\begin{aligned} (_{A}/A)^2 &= (N_I/t^2 + N_b/t^2) / (N_I/t - N_b/t)^2 \\ &\quad + (E_I/E_I)^2 + (Z/Z)^2 \quad \dots (4) \end{aligned}$$

本法(BG-less)による試料の壊変数  $A$  及び相対誤差  $_{A}/A$  .

$$A = (N_I/t - N_0/t) / (ZE_I - E_0) \quad \dots (5)$$

$$\begin{aligned} (_{A}/A)^2 &= (N_I/t^2 + N_0/t^2) / (N_I/t - N_0/t)^2 \\ &\quad + (E_I/E_I)^2 + (E_0/E_0)^2 + (Z/Z)^2 \quad \dots (6) \end{aligned}$$

ただし、

$N$	: 計数
$E$	: 計数効率
$t$	: 計数時間
$Z$	: 電解濃縮倍率
$I$	: 濃縮水
$0$	: 未濃縮水
$b$	: 無トリチウム水

## 3. 実験

試料水を蒸留し 1200.0 g を固体高分子電解質型自動トリチウム濃縮装置(ペルメレック電極社)で電解濃縮した。濃縮水を再度蒸留し、液体シンチレーションカウンタで計測した<sup>(7)-(12)</sup>。

計測条件は次の通りである。

計測水量: 40.00 g

計数バイアル: POLYVIALS 145 SLD; (ZINSSER ANALYTIC 社)

シンチレータ: ULTIMA GOLD LLT (Perkin Elmer 社) 60 ml, 静電気除去バイアル表面被覆剤: SB-8 (尚和化工社)

トリチウム標準試料: JRI9911, 130 Bq g<sup>-1</sup> ± 1%

液体シンチレーションカウンタ: LB-5 (Aloka社), 外部標準線源自動効率校正。バイアルコンペア庫内にラドン除去用活性炭を配置。計数時間: 100分間 × 11回 (この内初回計数を無条件破棄), 検出限界値: 40 mBq kg<sup>-1</sup> (BGの3 から算出<sup>(7)</sup>)

バイアル試料を調製し、約一週間暗所放置後、BG - 濃縮水 - 未濃縮水 - BGのバイアル順で計測を繰り返した。

バックグラウンド計数値を(3)式に適用し、未濃縮計数値を(5)式に適用して各々トリチウム濃度を算出し、比較した。

使用した各試料水は当所の測定業務に関わる降水など天然試料が主であったが，濃度  $0.3 \text{ Bq kg}^{-1}$  以下の試料水はトリチウム標準試料を無トリチウム水で希釈して調製した。

#### 4. 結果

標準トリチウム水(未濃縮)の実測値  $N_0/t = 37$  (cpm)，及び濃縮水  $N_1/t = 400$  (cpm) から濃縮倍率  $Z = 12.8$ ，計数誤差から相対誤差  $\sigma_z = 0.007$  (0.7%) が算出された。実測値の統計的な標準偏差から算出して，計数効率の相対誤差は  $\sigma_e = 0.003$  (0.3%) であった。

当方の典型的な測定例，濃縮倍率12.8，計数効率 0.22，計測試料水量 40.00 g について，上記の誤差をほぼ一定とみなし，計数値を式(4)及び式(6)に適用した。X軸のトリチウム濃度に対して，Y軸に計数誤差から生じる相対誤差  $1 - A/A$  を描いたものが図1である。

図中で，実線はバックグラウンド計数を使用しないBG-less法による計数誤差(6)式の算出結果を，破線がバックグラウンド計数を使用した従来法による計数誤差(4)式の算出結果を示している。

従来法との比較において，誤差の違いの主要部は，濃縮水計数値との2乗和を取る相手がバックグラウンド計数値であるか，あるいは未濃縮試料計数値であるか，という違いであるから，試料水濃度が低ければバックグラウンドに近いことになり，両者の違いが小さくなっていく。また，試料水濃度が高ければ，両者共に相対誤差が低下し，誤差自体が問題とならなくなる。

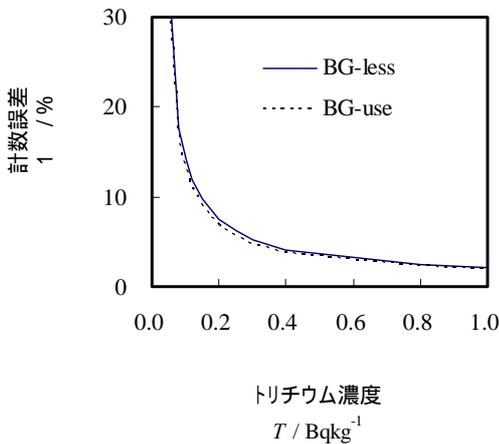


図1. 電解濃縮における計数誤差から生じる

トリチウム濃度相対誤差の比較

BG-less : バックグラウンド計数を使用しない新測定法

BG-use : 従来法

相対計数誤差1 の数値を例示すれば，降水の最低レベル  $0.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  試料では従来法 13% に対して BG-less法 14%，また降水の最高レベル  $1.0 \text{ Bq kg}^{-1}$  試料では従来法 2% に対して BG-less法 2%，と数値的にはほとんど違いがなかった。

BG-less法は従来法より計数誤差が大きくなることは式からも明らかであるが，算出された誤差量の違いは従来法と区別できなかった。

従来法の(3)式によるトリチウム濃度算出値をX軸に，BG-less法の(5)式から得られたトリチウム濃度算出値をY軸にプロットし，図2 に示した。図中の直線は  $Y = X$  である。この結果における相関係数は0.999であった。

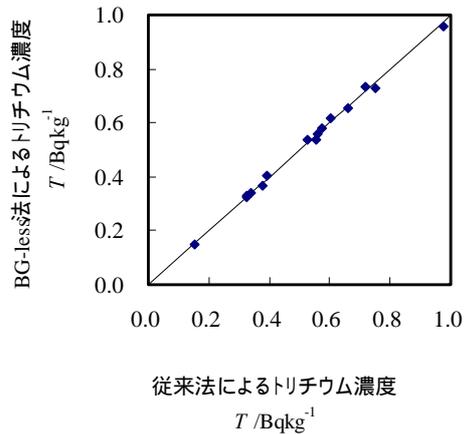


図2. 従来法による濃度算出値  $T_{BG-use}$  とBG-less法による濃度算出値  $T_{BG-less}$  の関係  
相関係数  $R=0.999$ .

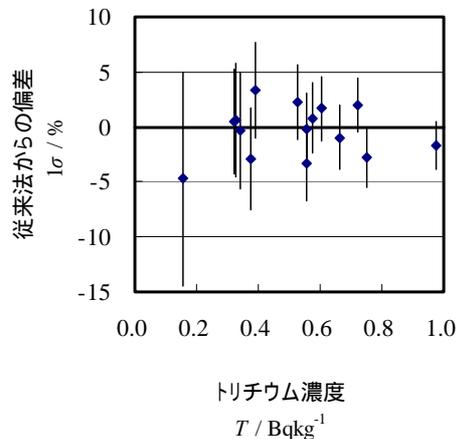


図3. BG-less法による濃度算出値の従来法からの

相対偏差

エラーバーは計数誤差  $\pm 1$

この図2 に示した関係を詳細に示すために，BG-less法による濃度  $T_{BG-less}$  を従来法による濃度  $T_{BG-use}$  からの相対偏差，

$$Y = 100 \times (T_{BG-less} - T_{BG-use}) / (T_{BG-use})$$

として，図3にプロットした。図中のエラーバーは各濃度における計数誤差を示している。以上からBG-less法と従来法のトリチウム測定結果について，次のことが言える。

- (1) トリチウム濃度  $0.1 - 1.0 \text{ Bq kg}^{-1}$  の環境水レベルの範囲において、傾向的な偏りは認められない。
- (2) 計数誤差が 2 - 10 % であったのに対し、相対標準偏差(変動係数)は 2 % と算出された。従来値との違いは計数誤差の範囲であり、実測上の違いは認められない。

BG-less法はこれまで述べてきたように、無トリチウム水を必要としないことが、最大のメリットである。さらに、BG-less法では濃縮水バイアルと未濃縮バイアルとを続けて計測することが可能で、計数時刻や溶液状態などを類似の状態に近づけやすい。また、一つのバックグラウンド計数値が全てのバイアルの測定値に影響してしまう、という従来法でのリスクを分散できるメリットも期待できる。

前述の、理論的な計数誤差を超える計測値の変動<sup>(2)</sup>に対して、バックグラウンド計測及び未濃縮水計測の両者とも行って結果を比較することで、繰り返し計測を待たずに異常計数値を検知することができ、測定の信頼性が高まる。

## 5. まとめ

外部放射線の影響を避けがたい低レベル放射能測定では、これまでバックグラウンド計測が不可欠であった。本報において、バックグラウンド計測を必要としないBG-less法を報告した。このBG-less法による測定誤差を見積もり、トリチウム濃度算出値を従来法の算出値と比較した。

その結果、環境試料濃度範囲において、測定値及び測定誤差の違いは認められず、本方法は有効であることが確認できた。

環境トリチウム測定にBG-less法を採用すれば、無トリチウム水に関わる労力を節減できる。あるいは、無トリチウム水及び未濃縮水の両方とも計測しておけば、再実験が困難な環境測定値に疑問が生じた際に、測定データの検証に役立てることができ、信頼性の向上が期待できよう。

(平成 19 年 7 月 9 日受付, 平成 19 年 8 月 9 日再受付)

## 文 献

- (1) 井上義和, 岩倉哲男, *Radioisotopes*, **33**,431-436(1984)
- (2) 佐藤兼章, 小野容子, 新田済, 前山健司, 磯貝啓介, 樋口英雄: *Radioisotopes*, **46**,135-143(1997)
- (3) 森嶋彌重, 古賀妙子, 丹羽健夫, 河合廣, *Radioisotopes*, **36**,126-128(1987)
- (4) 水口義則, 池辺幸正, 佐久間洋一, 天野忍, 大林治夫: 保健物理,**24**,31-37(1989)
- (5) 木村捷二郎, 宮村知宇, 松並忠男, 保健物理, **26**,355-360(1991)
- (6) 佐久間洋一, 山西弘城, 小平純一, 大林治夫, 金田英彦, 手塚真知子: 保健物理, **30**,127-132 (1995)
- (7) 「放射能測定法シリ - ズ 9 トリチウム分析法」 文部科学省, p.68, 日本分析センター (2002年7月)
- (8) 斎藤正明, 今泉 洋, 高篠静香: 地下水技術, **43**, 1-6(2001)
- (9) 斎藤正明, 高田茂, 島宗孝之, 錦 善則, 清水秀人, 林 貴信: *Radioisotopes*, **45**, 285-292 (1996)
- (10) 斎藤正明, 高田茂: *Radioisotopes*, **45**, 483-490 (1996)
- (11) 斎藤正明, 磯貝啓介, 佐藤兼章, 今泉 洋: *Radioisotopes*, **49**,333-338(2000)
- (12) 今泉 洋, 高篠静香, 斎藤正明, 山口 貢, 福井 聡, 佐藤孝雄: *Radioisotopes*, **51**, 101-108(2002)
- (13) 斎藤正明, 今泉 洋, 加藤徳雄, 石井吉之, 高橋優太, 斎藤圭一: *Radioisotopes*, **56**, 1-6(2007)