

# 学位論文題目

$\alpha$ 線および $\gamma$ 線スペクトロメトリに基づく  
水中ラドン濃度の精密計測法の開発

平成 10 年 11 月

濱中 俊一

## 目次

	ページ
緒言	1
第1章 序論	2
1.1 本研究の背景	2
1.1.1 ラドンについて	2
1.1.2 水中のラドン計測の意義	7
1.1.3 従来の中ラドンの測定法と問題点	9
1.2 本研究の目的	11
第2章 $\gamma$ 線スペクトロメトリによる水中ラドン計測法	13
2.1 測定法の原理と装置	13
2.1.1 測定の原理	13
2.1.2 測定容器と低バックグラウンド Ge 検出器	15
2.2 直接 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法の改良	18
2.2.1 直接 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法	18
2.2.2 検出効率の改良	20
2.2.3 検出限界	22
2.3 有機溶媒抽出 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法	22
2.3.1 溶媒抽出法	22
2.3.2 点検出器モデルによる検出効率の算出	28
2.3.3 実効効率とラドン抽出率	30
2.3.4 検出限界と低ラドン濃度水道水の測定	38
2.4 再現性と地下水測定例	38
第3章 $\alpha$ 線スペクトロメトリによる水中ラドン計測法の開発	43
3.1 液体シンチレーション $\alpha$ 線スペクトロメトリの原理	43
3.2 測定装置	47
3.3 測定容器からのラドンの散逸	47

3.4	ラドン濃度の導出法	51
3.5	検出効率	53
3.6	抽出率および実効効率と最適抽出条件	55
3.7	検出限界および再現性	66
3.8	地下水測定例	66
第4章 最尤推定法と最小二乗法に基づく $\alpha$ 線スペクトル解析法の検討		69
4.1	実験データの確率分布	69
4.1.1	2項分布	69
4.1.2	ポアソン分布	69
4.1.3	正規分布	70
4.1.4	放射線計測データ	71
4.1.5	分布の再生性	71
4.2	最尤推定法と最小二乗法	73
4.2.1	最尤推定法の原理	73
4.2.2	最小二乗法	74
4.2.3	ポアソン分布に従うデータに対する最尤推定法	75
4.2.4	計数和と関数和	76
4.2.5	フィットの良さ	77
4.3	最尤推定法と最小二乗法による $\alpha$ 線スペクトル解析	77
4.3.1	実験	77
4.3.2	フィッティング関数	78
4.3.3	最尤推定法による曲線フィッティング	78
4.3.4	最小二乗法による曲線フィッティング	81
4.4	結果	81
4.5	解析法による水中ラドン濃度値の比較	92
第5章 水中ラドン測定の応用		97
5.1	ラドン分配係数の測定	97
5.1.1	分配係数とモル分率	97

5.1.2	2相分配実験	98
5.1.3	3相分配実験	102
5.1.4	結果	102
5.1.5	液相：気相間のラドンの分配について	106
5.2	地下水中のラドンと娘核種の放射非平衡	108
5.3	広島県内の地下水ラドン測定	113
第6章 総括		116
6.1	本研究で確立した水中ラドン計測法の特徴	116
6.2	最尤推定法と最小二乗法による $\alpha$ 線スペクトルの解析について	117
6.3	ラドンの分配係数について	118
6.4	地下水中のラドンと娘核種の挙動	118
6.5	広島県内の地下水ラドン濃度の分布	119
第7章 結言		123
引用文献		124
付録		129
A.1	ラドンと娘核種の放射平衡	129
A.1.1	ラドンの崩壊と Bateman の式	129
A.1.2	$^{218}\text{Po}$ の放射能の時間変化	129
A.1.3	$^{214}\text{Pb}$ の放射能の時間変化	131
A.1.4	$^{214}\text{Bi}$ の放射能の時間変化	131
A.1.5	$^{214}\text{Po}$ の放射能の時間変化	132
A.2	$^{226}\text{Ra}$ の崩壊とその娘核種 $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ の放射平衡	134
謝辞		136
本研究に関する主発表論文		138

1. 張其成：《論中國詩學之“詩言志”說》，《中國詩學研究》，2003年第1期。

2. 袁行霈：《論中國詩學之“興”說》，《中國詩學研究》，2003年第2期。

3. 袁行霈：《論中國詩學之“賦”說》，《中國詩學研究》，2003年第3期。

4. 袁行霈：《論中國詩學之“比”說》，《中國詩學研究》，2003年第4期。

5. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第5期。

6. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第6期。

7. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第7期。

8. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第8期。

9. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第9期。

10. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第10期。

11. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第11期。

12. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第12期。

13. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第13期。

14. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第14期。

15. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第15期。

16. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第16期。

17. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第17期。

18. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第18期。

19. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比”說》，《中國詩學研究》，2003年第19期。

20. 袁行霈：《論中國詩學之“興、賦、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興、比、興”說》，《中國詩學研究》，2003年第20期。

## 緒言

近年、水中のラドン濃度測定の実用分野が広がり、多くの情報が得られるようになってきている。地下水中のラドン測定は古くから行われているが、最近、水を使用する実験等において水中に含まれているラドンおよびその娘核種の放射線の影響を制御するために低レベルのラドン濃度を正確に測定することが産業、環境科学、基礎物理学等の分野で重要になっている。

ラドンは希ガスであり $\alpha$ 崩壊のみにより崩壊する放射性核種であるので、正確に定量するのは容易でない。これまで水中ラドン測定法として広く用いられているのは、泉効計法、液体シンチレーション法である。これらの測定法は、 $\alpha$ 線および $\beta$ 線のグロス計数法であり、水中のラドンについて詳細な情報を得にくい面がある。本研究では、ラドンと娘核種が密閉容器内で放射平衡になることを利用して、低バックグラウンド Ge 半導体検出器を用いて試料水を直接測定し、 $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  の  $\gamma$  線スペクトロメトリから水中ラドン濃度を求める方法を開発した。特にラドン濃度の低い水については、ラドンをキシレンに溶媒抽出し  $\gamma$  線スペクトロメトリによって測定する方法を開発した。次に、 $\alpha$  線スペクトロメトリによる方法として、高分解能液体シンチレーションスペクトロメータを用いてラドンの  $\alpha$  線を直接測定する方法を確立した。精密にラドン濃度を定量するために、検出効率の較正法を開発し、ラドン抽出と  $\alpha$  線測定最適条件を決定した。これらの方法を併用することにより、信頼性の高い水中ラドン測定を行うことが可能になった。

$\alpha$  線スペクトロメトリによる方法においてラドン濃度を正確に求めるために、ラドンの  $\alpha$  線スペクトルを最尤推定法と最小二乗法によって解析し比較、検討した。最小二乗法によるとピーク面積にずれが生じるが、最尤推定法を用いると計数和が保存されピーク面積が正確に求められることを示した。

本研究で確立した測定法を用いてラドン分配係数の測定、地下水中のラドンと娘核種の非平衡状態の研究、広島県内の地下水ラドン濃度の測定を行った。水と空気、水と有機溶媒の間のラドン分配係数を求め、文献値と比較した。また、地下水中にはラドンと娘核種が放射非平衡になっており場所によって異なる傾向があることを見出した。地下水ラドン濃度の測定については、これまで測定例が無い場所の測定を追加し、広島県内の地下水ラドン濃度分布の特徴を明らかにした。

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 ラドンについて

現在、地球上には放射性同位元素として自然放射性同位元素と人工放射性同位元素が存在している。自然放射性同位元素は発生の状況によって、地球の生成に伴って生じた成分（地球起源放射性核種）と、宇宙線によって生成されたもの（宇宙線生成放射性核種）に分けられる。

地球起源放射性核種はさらに、崩壊系列を構成する放射性核種と単独に存在する放射性核種に分けられる。前者は、親核種の崩壊後に生成する娘核種も放射性同位元素であって引き続いて崩壊が起こり最後に安定な核種になる放射性系列で、ウラン系列、トリウム系列、アクチニウム系列がある。これらの系列核種を図 1.1、1.2、1.3 に示す<sup>1-6)</sup>。ウラン系列およびトリウム系列については、親核種  $^{238}\text{U}$ （半減期  $4.47 \times 10^9$  年）および  $^{232}\text{Th}$ （ $1.41 \times 10^{10}$  年）の半減期が長いので現在でも土壤中に存在する。アクチニウム系列については、親核種  $^{235}\text{U}$ （ $7.04 \times 10^8$  年）の半減期が  $^{238}\text{U}$  および  $^{232}\text{Th}$  に比べて短いのでわずかしかな存在しない。この他に、ネプツニウム系列があるが、親核種  $^{237}\text{Np}$ （ $2.14 \times 10^6$  年）の半減期が地球年齢よりずっと短いため現在では天然に検出されない。崩壊系列を構成しない放射性核種には、 $^{40}\text{K}$ （ $1.3 \times 10^9$  年）や  $^{87}\text{Rb}$ （ $4.8 \times 10^{10}$  年）などがある。

ラドンは原子番号 86 の希ガス元素であり、質量数 200 から 226 までの 27 個の同位体が知られていて、これらはすべて放射性で安定同位体は存在しない。天然には図 1.1、1.2、1.3 に示した放射性崩壊系列に属する核種  $^{219}\text{Rn}$ （アクチニウム系列、慣用名でアクチノン An、半減期 3.96 秒）、 $^{220}\text{Rn}$ （トリウム系列、トロン Tn、半減期 55.6 秒）、 $^{222}\text{Rn}$ （ウラン系列、慣用名でもラドン Rn、半減期 3.8235 日）の 3 種の同位体が存在する。通常  $^{226}\text{Ra}$  の  $\alpha$  崩壊で生成する  $^{222}\text{Rn}$  だけをさしてラドンという。 $^{222}\text{Rn}$  の主な性質を表 1.1 に示す<sup>1,7,8)</sup>。 $^{222}\text{Rn}$  は同位体の中で最も長い半減期を持ち、 $\alpha$  線（5.4895 MeV）を放出して  $^{218}\text{Po}$ （RaA、半減期 3.10 分）となり、順次崩壊して  $^{214}\text{Pb}$ （RaB、半減期 26.8 分）、 $^{214}\text{Bi}$ （RaC、半減期 19.9 分）および  $^{214}\text{Po}$ （RaC'、半減期 164.3 マイクロ秒）となる。これらの核種は「短寿命ラドン娘核種」と呼ばれる。これらの娘核種の半減期は  $^{222}\text{Rn}$  の半減期より短いので数時間すれば放射平衡となる。

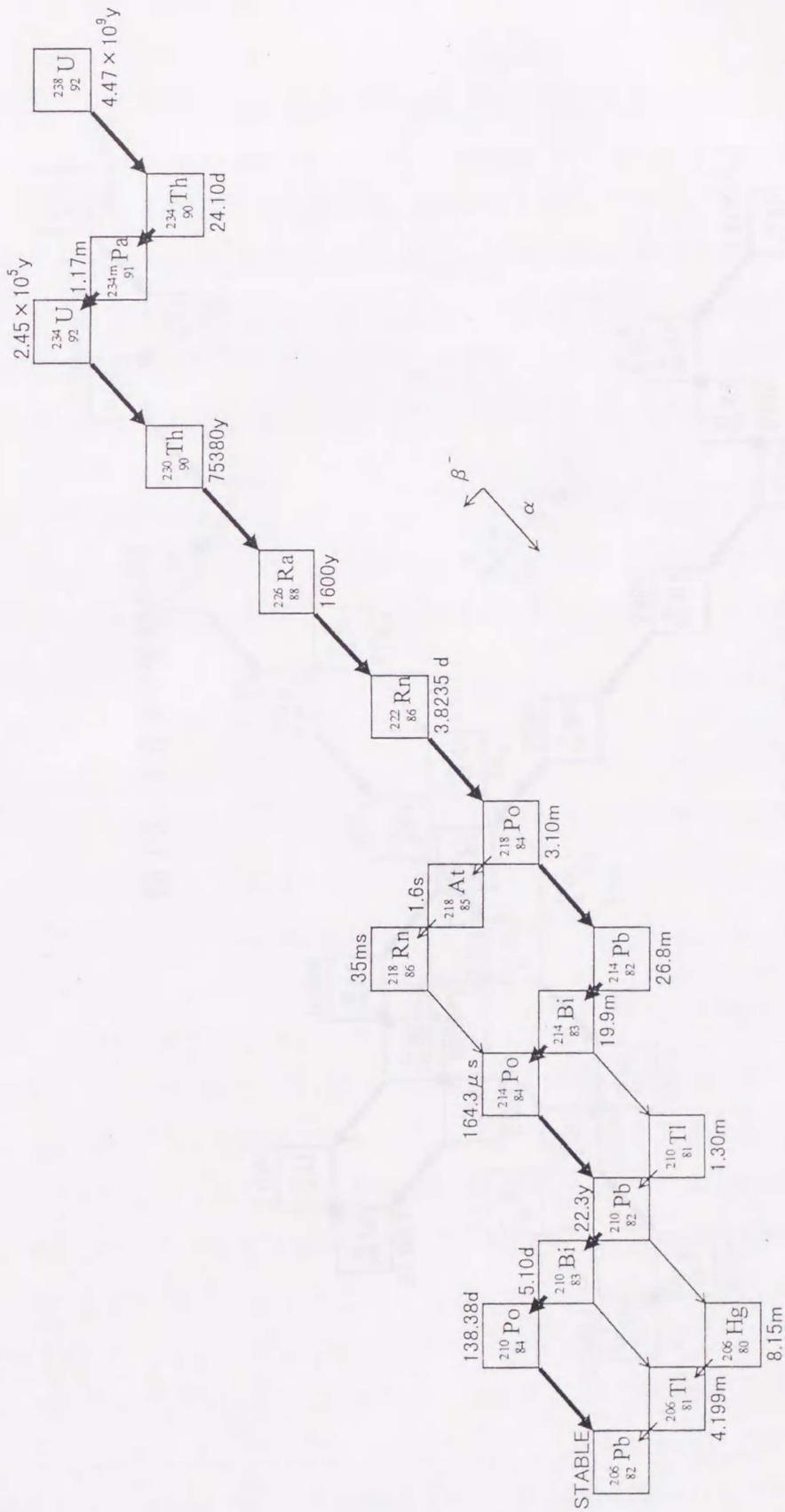


図 1.1 ウラン系列

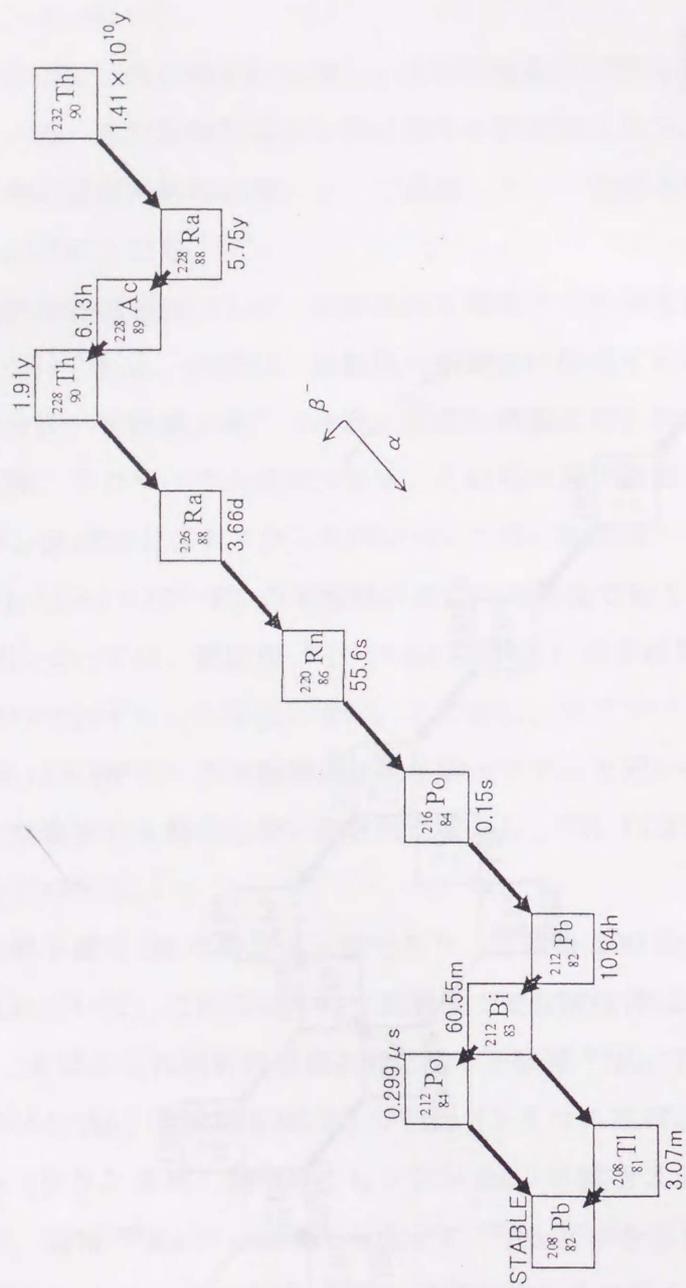


図 1.2 トリウム系列

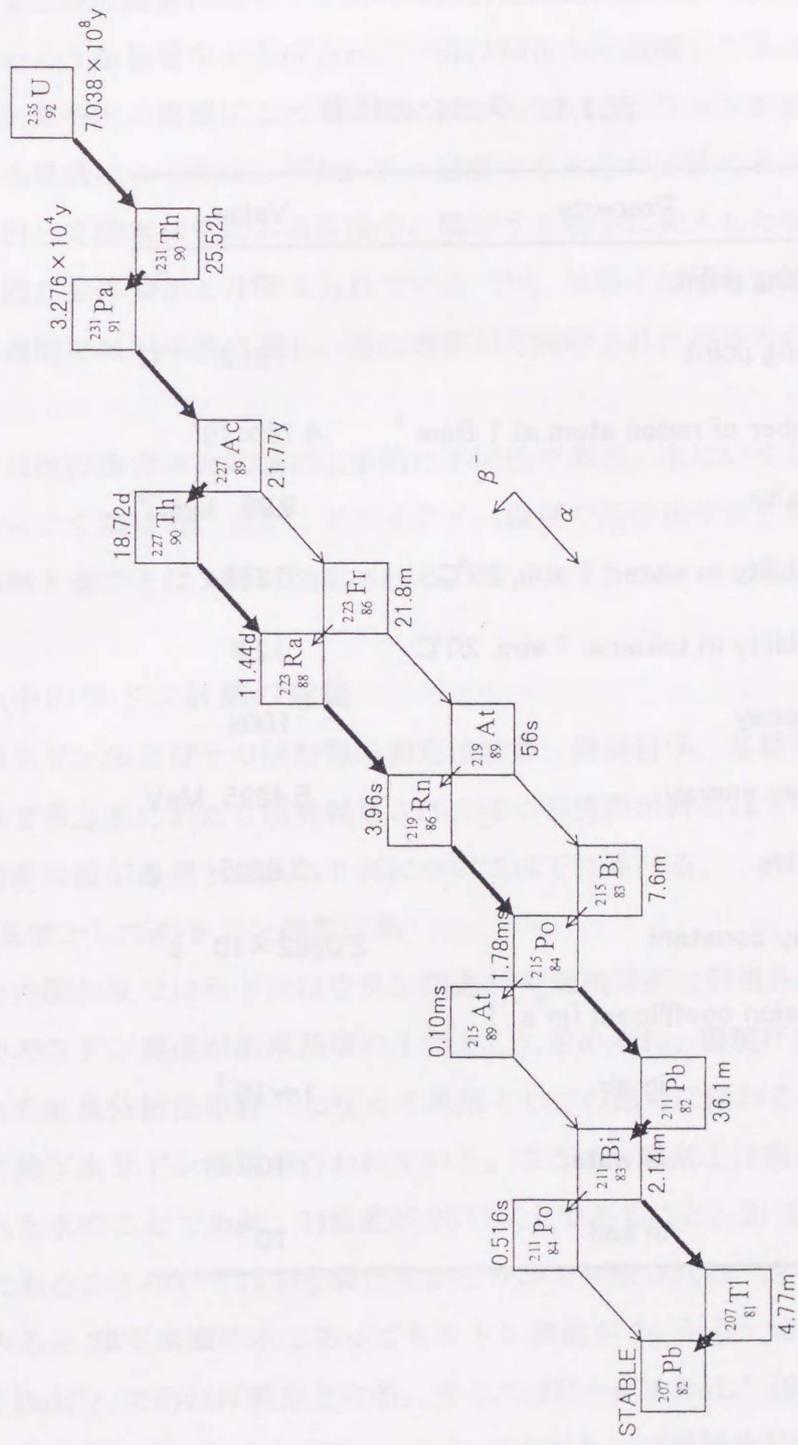


図 1.3 アクチニウム系列

表 1.1 ラドンの性質

Property	Value
Melting point	-71 °C
Boiling point	-61.8 °C
Number of radon atom at 1 Bqm <sup>-3</sup>	4.76 × 10 <sup>5</sup>
Density	9.96 kgm <sup>-3</sup>
Solubility in water: 1 atm, 20°C	0.258
Solubility in toluene: 1 atm, 20°C	12.9
α decay	100%
α-ray energy	5.4895 MeV
Half life	3.8235 d
Decay constant	2.0982 × 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>
Diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	
in air	1~10 <sup>-5</sup>
in water	10 <sup>-9</sup>
in soil	10 <sup>-6</sup>

Tn および An も自然界に存在するが、半減期が短いのでラドン測定においてはそれほど重要ではない。

花崗岩などの火成岩にはウラン系列の放射性同位元素が多く含まれているので、ラドンもこのような地層中で生成され、一部は固相から遊離して周辺の水相や気相中に移行し、大気や水の循環によって環境に拡がっている。ラドンが岩石や土壌の粒子から遊離する機構については、 $^{226}\text{Ra}$  が  $\alpha$  崩壊するときの反跳エネルギーで粒子の表面から飛び出し直接水相中に入る過程や、隣接する粒子に突入した後、飛跡に沿って溶出する過程が主体であると考えられている<sup>9-11)</sup>。地層に接触した地下水のラドン濃度は、約 3 週間で放射平衡に達し、逆に地層から隔離された地表水のラドン濃度は低下する<sup>12)</sup>。

ラドンは他の希ガスと同様に化学的に不活性である。水にいくらか溶解、有機溶媒にはさらによく溶ける。また、ドライアイス温度で活性炭やシリカゲル等によく吸着され、加熱することによって放出される。

### 1.1.2 水中のラドン計測の意義

水中のラドンおよびその娘核種の測定は産業、環境科学、基礎物理学、地球科学などの分野で多方面にわたり研究利用され、多くの情報が得られている。ここでは、ラドンの精密計測が必要とされる 5 例について以下に述べる。

#### (1) 鉱泉基準としてのラドン濃度計測

産業との関わりではラドンはウラン探査<sup>13)</sup>や温泉探査に利用されている。日本では地下水中のラドン濃度が鉱泉基準の 1 つとして定められ、環境庁自然保護局において作成された鉱泉分析法指針<sup>14)</sup>に従って温泉としての認可に係わる温泉成分の分析の 1 つとして地下水ラドン測定が行われている。ここで、鉱泉とは温泉法において常水と区別された水のことであり、1) 温度が  $25^{\circ}\text{C}$  以上であること、2) 含有物質の 1 つが基準以上であることのいずれかを満たすかどうかで判断される。含有物のうちラドンに限ってみると  $25^{\circ}\text{C}$  未満の水であってもラドン濃度が  $74 \text{ BqL}^{-1}$  (5.5 マッヘ、1 マッヘ =  $13.45 \text{ BqL}^{-1}$ ) であれば鉱泉となる。そして  $111 \sim 673 \text{ BqL}^{-1}$  (8.25 ~ 50 マッヘ) は単純弱放射能線、 $673 \text{ BqL}^{-1}$  (50 マッヘ) 以上であれば単純放射能線として区別される。鉱泉分析法指針には水中ラドン測定法として IM 泉効計および液体シンチレーション法が挙げられているが、両方法による測定結果は必ずしも一致しておらず、各測

定法間の整合性が検討されている。

## (2)飲料水中のラドン濃度基準

環境放射能測定や保健物理の分野では、近年の放射線測定の技術向上に伴い放射能の検出下限が低下し、自然環境中に存在する天然放射性核種の低レベル濃度が測定可能となり、放出管理の厳しい人工放射能に比べてそれらによるリスクが相対的に大きくなることが判明した。このことから国際放射線防護委員会<sup>15)</sup> (International Committee on Radiation Protection : ICRP) などの国際機関において、天然に存在する核種といえども制御可能なものは調査、対策など規制の対象とする方針が確立されるに伴い、この分野における研究・管理の関心が高まっている。空気中のラドンに関しては、ICRP<sup>16)</sup>が対策レベルは年間実効線量で3~10 mSvが適当であるとし、それに対応するラドン濃度は200~600 Bqm<sup>-3</sup>であると勧告している。飲料水中のラドン濃度に関しては、米国環境保護庁<sup>17)</sup>が最大汚染基準値として11 BqL<sup>-1</sup>を提案している。したがって、ラドン濃度10 BqL<sup>-1</sup>程度の試料水を正確に測定する技術を確立する必要が生じている。

## (3)ラドンによる地震予知ならびに地下水流動機構の解明

地球物理学分野においては、水中ラドンの測定は地震予知や断層・地滑りの解析に利用されてきた。地下水中のラドン濃度を連続して観察していると、地震の前兆としてラドン濃度の急激な上昇がみられることが報告されている<sup>18)</sup>。水文学においては、ラドンをトレーサとして用い地下水の流動機構の解明に役立てられている。さらに、ラドンを指標としたダム漏水診断技術はすでに実用化されている<sup>12)</sup>。地球化学の分野では、ラドン単体だけではなく他のウラン系列、トリウム系列元素との平衡関係や他の天然放射性核種とのつながりと挙動等ラドンを取り巻く周囲のあらゆる因子との関わりの中から、複雑な自然現象を解き明かす知見が追求されている<sup>19)</sup>。

## (4)核燃料廃棄物の地層処分

現在、我が国では総発電量の約30%を原子力発電に依存しており、世界的に見ても原子力発電の需要は増すものと考えられる。原子力発電に伴って生じる核燃料廃棄物は、再処理過程を通して低レベル廃棄物、高レベル廃棄物に分離され、セメント個体化体、ガラス個体化体としてドラム缶に詰められたのち、地下500~1000 mの安定な地層に作られた処分施設に収納して閉じ込める地層処分が考えられている。この地層処分においては50万年程度の隔離が必要となるので、安全上、地下水を始めとする環

境中の微量放射能の調査が必要とされる。ウラン含有物からは、その壊変係数に従いラドンが放出されるので地下水および空気中のラドン濃度の監視は将来の安全のために必要である。

#### (5)ニュートリノ崩壊実験と地下水ラドン計測

ごく最近（1998年6月）、岐阜県神岡鉱山（地下1000 m）に設置されている東京大学宇宙線研究所の神岡核子崩壊実験（KAMIOKA Nucleon Decay Experiment：カミオカンデと呼ぶ）でニュートリノの質量が0ではないことが実験的に確認されたとの報告がなされたが、これは大型水タンクを用いた太陽ニュートリノの観測から得られた結果である。この実験においては大型タンクに純水を貯めるのが望ましいが、純水の代わりに地下水が使われている。このため、バックグラウンドノイズとして地下水中のラドン濃度の精密測定が重要な意味を持っている。水槽内のラドン濃度を精度良く制御することができれば、 $^{214}\text{Bi}$ からの $\beta$ 線のバックグラウンドノイズが減少して、カミオカンデの信号とノイズの比を上げることに役立つ<sup>20)</sup>。その結果として、ニュートリノ観測の精度が上がり、素粒子物理学、宇宙物理学の発展により一層寄与することができるようになる。

#### 1.1.3 従来の水中ラドンの測定法と問題点

水中ラドン濃度測定の世界は古く、今世紀初めに Engler と Sieveking<sup>21)</sup>は泉効計による定量法を考案した。日本では飯盛<sup>22)</sup>がこの方法を改良して考案したIM泉効計が始まる。この方法は、一定量の試料水を金属製電離槽に入れて振とうすることによりラドンを空気中に放出し、ラドンとその娘核種による電離作用によって生じた飽和電流を箔検電器を用いて箔の移動速度から測定するものである。飽和電流は放射性物質の量に比例するので一定の放射能値を持った代用標準と箔との移動速度を比較することでラドンの量を算出することができる。この方法は現地ですぐ定量できる利点があるので現在でも用いられている。しかしながら、ラドン濃度の高い試料水（約250  $\text{BqL}^{-1}$ 以上）の場合、箔の移動速度が早くなるために蒸留水で希釈しなければならず、ラドン濃度が低い（約15  $\text{BqL}^{-1}$ 以下）場合には測定が困難になる。また、多数の試料を続けて測定する場合には自然漏洩が上昇する問題や代用標準として用いられている酸化ウランの検定の問題などがある。

1964年に Horrocks と Studier<sup>23)</sup>によって液体シンチレータにラドンを溶かし込む

方法が考案され、その後改良されて液体シンチレーション法（以下、液シン法という）として多く用いられている<sup>24,25)</sup>。液シン法は日本でも野口<sup>26)</sup>によって検討され、堀内<sup>27)</sup>らによって水中ラドン測定法として確立された。この方法の原理は、トルエンが水の約 50 倍のラドン溶解度をもつことと、トルエンが液体シンチレータの良い溶媒であることを利用したものである。試料水中のラドンをトルエンに溶媒抽出してシンチレータ（PPO および POPOP）を加えた後、ラドンと娘核種が放射平衡に達するまで待って、<sup>222</sup>Rn から <sup>214</sup>Po までの 5 つの核種からの 3 個の  $\alpha$  線と 2 個の  $\beta$  線をグロス測定する。そして、グロス計数値に必要な補正を行って採水時のラドン濃度を定量する。この方法の検出限界として  $0.09 \text{ BqL}^{-1}$  が報告されており<sup>28)</sup> 検出感度が高く、測定器の内部汚染もなく、繰返し測定および多数の試料を扱える利点がある。しかしながら、核種を識別して測定していないので上記の核種以外の放射性同位元素からの  $\alpha$  線または  $\beta$  線を計測していても選別することが難しいこと、分配係数の文献値を用いて算出した分配補正項によってラドン濃度を導出しているので実際の抽出操作とのずれが生じる可能性があるなどの問題がある。

以上の 2 方法はグロス計数法であるが、 $\gamma$  線スペクトロメトリで計測する方法も開発されている。この方法はラドンとその短寿命娘核種 <sup>214</sup>Pb ( $T_{1/2}=26.8 \text{ min}$ ) が密閉容器内で放射平衡に達することを利用して、試料水からの  $\gamma$  線を Ge 検出器で測定しラドン濃度を求める方法である。国内外で多量（約 2000 mL）の試料水をマリネリ型容器に採取して測定する方法が実用されたが<sup>29,30)</sup>、静間ら<sup>31)</sup>は 100 mL テフロン容器に採取した試料水を直接測定する方法を開発した。この方法の利点は、実験操作が簡便であり、水質に関係なくラドン濃度が決定できることである。しかしながら、液シン法に比べて検出限界がやや高いことや検出器周辺の <sup>222</sup>Rn や <sup>214</sup>Pb がバックグラウンドに含まれる問題がある。

その他の方法として、最近、バブリングで試料水中のラドンを追い出しルーカスチェンバ（内壁に ZnS(Ag)シンチレータを塗布したセルで、底面の透明な窓から光電子増倍管でシンチレーション光を計数する装置）に導いて測定する方法<sup>32)</sup>、PIN フォトダイオードを用いた静電捕集型ラドン検出器<sup>18)</sup>、試料水と親水性の液体シンチレータを前処理なしで混合し低バックグラウンド仕様の液体シンチレーションカウンタで測定する方法<sup>33)</sup>などが考案されている。

## 1.2 本研究の目的

前節で述べたように、水中ラドン測定は広い分野で利用されており、精度よくラドン濃度を測定する技術の開発は工学的に見ても有用である。本研究では、まず、 $\gamma$ 線スペクトロメトリによる測定法として、直接試料水を測定する方法の精度を高める改良を行う。この方法の検出下限は  $1.3 \text{ BqL}^{-1}$  であるので、水道水のように  $1 \text{ BqL}^{-1}$  以下の低ラドン濃度の測定を行うためには、さらに検出限界を下げなければならない。そこで次に、 $\gamma$ 線スペクトロメトリと溶媒抽出法を組み合わせた方法を開発する。これまで Yanokura ら<sup>34)</sup>や春名ら<sup>23)</sup>によってラドンをトルエン抽出し $\gamma$ 線スペクトロメトリによって定量する実験が行われているが、いずれも正確さの点で問題がある。前者は分配係数の文献値から計算した抽出率の理論値を用いてラドン濃度を算出しており実験とのずれが懸念される。後者は、実験操作、検出効率に改善すべき点がある。本研究では、有機溶媒としてキシレンを用い、抽出率を実験的に決定し、検出効率を正確に求めて水中ラドン濃度の精密計測法として確立する。

$\gamma$ 線スペクトロメトリ法はラドンの娘核種からの $\gamma$ 線を測定しており間接測定であり、何らかの原因で放射平衡が崩れた場合、正確なラドン濃度を求められない。そこで本研究では、 $\gamma$ 法によって求められたラドン濃度を確かにするためにもラドンの $\alpha$ 線を直接測定する方法の開発を行う。McDowell<sup>35)</sup>によって開発された高分解能液体シンチレーションスペクトロメータ ORDELA 8100 AB を用いてラドンの $\alpha$ 線エネルギースペクトルを測定し、水中ラドン濃度を直接定量する方法を確立する。この検出器は $\alpha$ 線計測を高分解能で行えるように設計されており、核廃棄物に含まれている $\alpha$ 線放出核種や環境中の試料の測定を行った例が報告されている<sup>36)</sup>。このスペクトロメータを水中のラドン濃度測定に利用するために、検出効率の較正法を開発し、ラドン抽出と $\alpha$ 線測定の最適条件を決定する。

$\alpha$ 線測定によって得られる  $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV と娘核種  $^{218}\text{Po}$  6.00 MeV のピークは互いに重なり合って観測されるので、曲線フィッティングによるピーク解析を行いラドンのピーク面積を求めることになる。ピーク解析には扱いが簡単なことから伝統的に最小二乗法が用いられてきた。一方、最近になって、最尤推定法がその正確さから次第に用いられるようになってきた。放射線計測データはポアソン分布に従うので、最小二乗法を用いて解析すると系統的なずれが生じるが、最尤推定法によると良い結果が得られることが報告されている<sup>37-40)</sup>。本研究では  $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV  $\alpha$ 線と  $^{218}\text{Po}$  6.00

MeV $\alpha$ 線の2重ピークを最小二乗法と最尤推定法を用いて解析し結果について検討する。

本研究で確立する測定法は、グロス計数法ではなく、ラドンと娘核種の核種別の濃度を決定できる方法である。この特徴を生かしてラドン分配係数の測定および地下水中のラドンと娘核種の非平衡状態の研究を行う。IM 泉効計および液シン法ではラドンの分配係数を用いてラドン濃度を算出する。しかしながら、ラドン分配係数のデータは現在でも International Critical Table<sup>41)</sup>等の古い文献から引用されており、キシレンに対しては信頼できるデータがない。そこで2相間（水相：空気相、トルエン相：空気相、混合キシレン：空気相、パラキシレン相：空気相）と3相間（水相：有機溶媒相：空気相）におけるラドン分配係数を測定する。この測定は、泉効計法および液シン法と $\gamma$ 線スペクトロメトリ法および $\alpha$ 線スペクトロメトリ法の相互比較を与える意味を持つ。

ラドンと娘核種の温泉水中での非平衡状態について阪上と小村<sup>42)</sup>が報告している。しかしながら、ラドン濃度をより正確に測定するためや種々の地下水中の非平衡状態を調べるには、もっと多くの情報が必要である。本研究では、3ヶ所の地下水中のラドンと娘核種<sup>214</sup>Pbと<sup>214</sup>Biの放射非平衡について研究し、地下水中のラドンと娘核種の挙動について考察する。

広島県内の温泉水および地下水中のラドン濃度については、これまで測定されたデータ<sup>43,44)</sup>に加えて本研究では測定例があまり無い湧水や島嶼部等の地下水を測定し、広島県内の地下水ラドン濃度分布の特徴を明らかにする。

以上をまとめると、本研究の目的は

- (1)  $\gamma$ 線スペクトロメトリおよび $\alpha$ 線スペクトロメトリによる水中ラドン濃度の精密計測法を確立すること。
  - (2) ラドン濃度を正確に求めるために、 $\alpha$ 線スペクトルを最尤推定法と最小二乗法によって解析し比較・検討を行うこと。
  - (3) 本研究の測定法を用いてラドン分配係数の測定、地下水中のラドンと娘核種の非平衡状態の研究、広島県内の地下水ラドン濃度の測定を行うこと。
- である。

## 第2章 $\gamma$ 線スペクトロメトリによる水中ラドン計測法

### 2.1 測定法の原理と装置

#### 2.1.1 測定の原理

ラドンは $\alpha$ 線放射核種であるために $\gamma$ 線測定から直接定量することはできない。しかしながら、娘核種の $^{214}\text{Pb}$  (半減期  $T_{1/2}=26.8\text{min}$ ) および $^{214}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=19.7\text{min}$ ) は $\gamma$ 線を放出するのでGe検出器を使用すれば容易に測定できる。ラドンの崩壊に伴い図1.1に示されるように娘核種が次々と生成されるが、ラドンの半減期 ( $T_{1/2}=3.8235\text{d}$ ) に比べてこれらの娘核種の半減期は短いので娘核の原子数は初め増加して一定時間後に最大に達したのち、ラドンの半減期に従って減少してゆく。このような娘核の原子数の時間変化を示す曲線を成長崩壊曲線といい、親核と娘核の崩壊数の比が一定になった状態を放射平衡と呼んでいる。ラドンは希ガスで空気中に散逸しやすいが、密閉した容器内では娘核種との間で放射平衡が成り立つ (付録 A.1 参照)。

時刻  $t=0$  でラドンのみが存在しその放射能強度が  $A_1(0)$  (Bq) であるとする、時刻  $t$  におけるラドンおよび娘核種の放射能強度は、Bateman の式<sup>45)</sup>をもとに次のように表される。

$$A_1(t) = A_1(0)e^{-\lambda_1 t}, \quad (2-1)$$

$$A_2(t) = \frac{\lambda_2 A_1(0)}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (2-2)$$

$$A_3(t) = \lambda_2 \lambda_3 A_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}, \quad (2-3)$$

$$A_4(t) = \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}. \quad (2-4)$$

ここで、 $A_1, A_2, A_3, A_4$  は順に  $^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}, ^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi}$  の放射能強度(Bq)を表し、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$  はそれぞれの崩壊定数( $\text{s}^{-1}$ )である。式(2-1)、式(2-3)、式(2-4)によって求めた $^{222}\text{Rn}$ の崩壊と $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ の成長崩壊曲線を図2.1に示す。ただし $A_1(0)=1$ とした。 $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ の放射能が最大となるまでの時間 (放射平衡に達する時

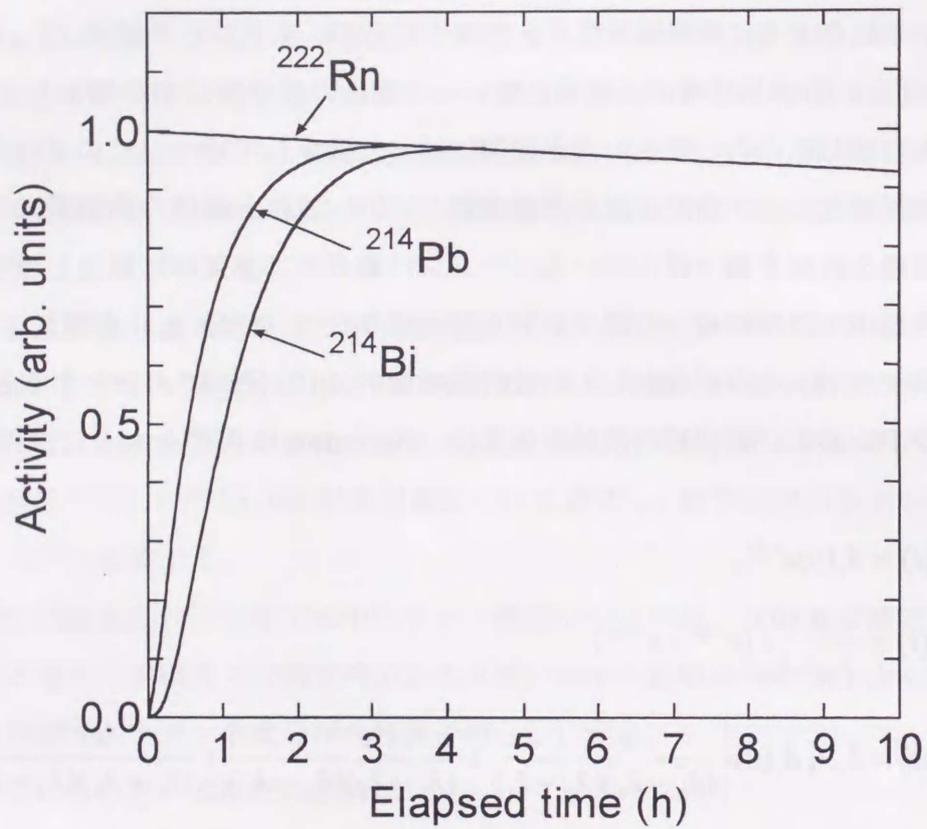


図 2.1  $^{222}\text{Rn}$  の崩壊と  $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  の成長崩壊理論曲線

間) はそれぞれ 3.53 h, 4.34 h であり (付録 A.1 参照)、それ以降はラドンと娘核種の放射能強度が同じになっていることがわかる。

$$A_3(t) = A_1(t), (t \geq 3.5 \text{ h}). \quad (2-5)$$

$$A_4(t) = A_1(t), (t \geq 4.3 \text{ h}). \quad (2-6)$$

ラドンと娘核種が平衡に達したのち、娘核種は親核のラドンの半減期に従って減衰していく。したがって、放射平衡に達していれば、 $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  の放射能強度を求めることにより親核種であるラドンの放射能強度を求めることができる。そして、採水から測定までの経過時間に対するラドンの減衰の補正を行えば、採水時のラドンの濃度を求めることができる。

### 2.1.2 測定容器と低バックグラウンド Ge 検出器

$\gamma$  線測定のための試料用容器はマリネリ型 (検出器を外側から包み込む容器) のような特種な容器<sup>29,30)</sup>を用いずに市販の 100 mL 細口テフロン容器 (直径 4.5 cm × 長さ 6.5 cm ; 実容量 110 mL) を使用した。この容器に試料を入れ付属のねじふたで固く密栓すると、ラドンの散逸はほとんど無い<sup>31)</sup>。また、バイアルの材質としてポリエチレン製では有機溶媒を入れると壁面から散逸するために数日で容器が変形するが、テフロン製の場合にはこのような変形は起きなかった。

本研究での  $\gamma$  線測定には工学部放射線総合実験棟にある低バックグラウンド Ge 検出器を使用した。この検出器の性能を表 2-1 に、また遮蔽体の構造および検出器の外形を図 2.2 に示す。検出器の周りを 20 cm 厚の鉛で覆って、外部からの  $\gamma$  線を遮蔽した<sup>46)</sup>。また、空気中のラドン、トロン娘核種からの  $\gamma$  線によるバックグラウンドを低減するため、遮蔽体内部にデュアからの窒素を循環させて、検出器の周りの空気を窒素に置換した。

Ge 検出器からの出力パルスは、プリアンプおよびメインアンプ (ORTEC 572) を通してパルス整形・増幅され、AD コンバータ (Labo 4801A) および波高分析器 (Labo MCA48F,4k 型) によりエネルギースペクトルとして記録される。データはパソコン (NEC PC-9801/vm) に転送し、フロッピーディスクに保存した。

測定容器の Ge 検出器に対する配置は図 2.2 に示すように、容器の底を検出器前面のエンドキャップに密着させて、かつ容器の中心軸が検出器の中心軸に一致するような位置に固定した。

表 2.1 Ge 検出器の性能

Manufacturer	EG&G ORTEC
Detector type	ordinary coaxial
Cryostat	horizontal
Neck length	25 cm
Crystal size	
dia. × length	55.3 mm × 51.8 mm
volume	124 cm <sup>3</sup>
Relative efficiency	28.1% (1.33 MeV)
Resolution (FWHM)	
at 1332 keV	1.78 keV
at 122 keV	847 eV
Peak/Compton ratio	60.9 (1.33 MeV)

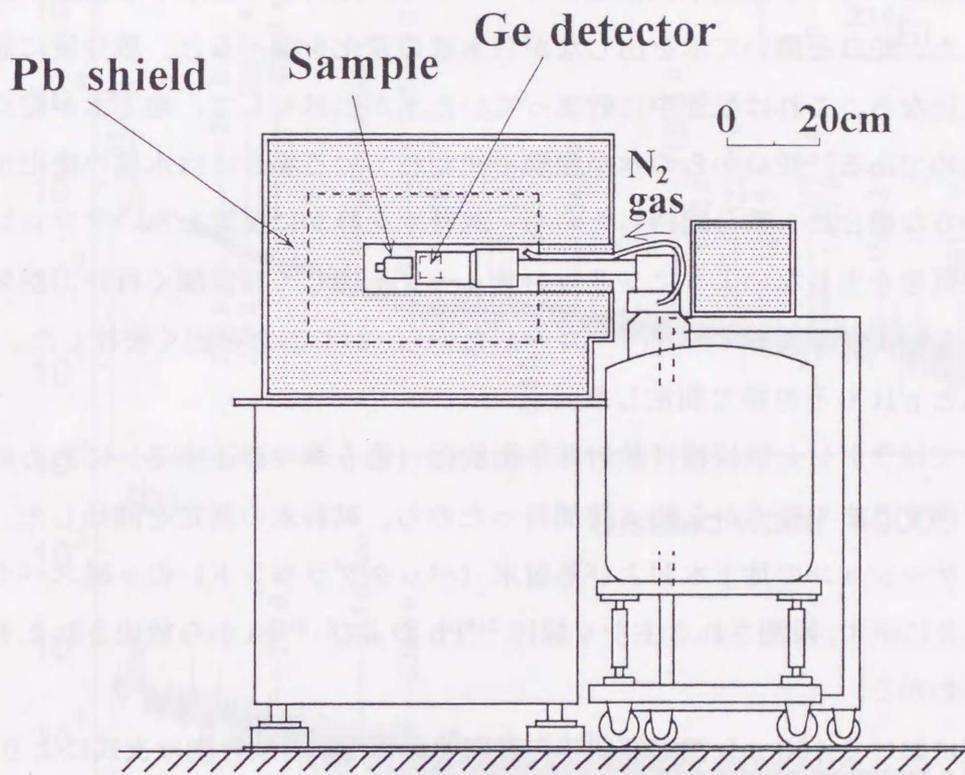


図 2.2 低バックグラウンド Ge 検出器と測定容器の配置

## 2.2 直接 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法の改良

### 2.2.1 直接 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法

本節では、100 mL テフロン容器に試料水を採取し低バックグラウンド Ge 検出器で直接 $\gamma$ 線測定を行う方法（直接 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法、以下、直接 $\gamma$ 法という）の概要を述べる。この直接 $\gamma$ 法は静間ら<sup>31)</sup>によって開発されたが、本研究において<sup>214</sup>Pb 352 keV および <sup>214</sup>Bi 609 keV  $\gamma$ 線を用いてラドン濃度を導出するように改良し測定精度を高めた<sup>47)</sup>。

ラドンは希ガスであり空気中に散逸しやすいので、蛇口から採水する場合、以下の点に注意した。蛇口を開いて水を出しながら水温の変化を調べると、数分後に急に変動して一定になる。これは配管中に貯まっていた水が出尽くして、地下水が蛇口まで出てきたためである。蛇口からの水が頻繁に使われている場合には水温の変化がないが、このような場合にも数分間待ったのち、試料水を静かに採取した。テフロン容器への採水は気泡を生じないようにシリコンチューブを通して注意深く行い、空気が容器内に残らないように充分オーバーフローしたのち、ねじふたを固く密栓した。また、水温、気温と pH もその場で測定した。

地下水中ではラドンと娘核種は放射非平衡状態（第5章で詳述する）にあるので、放射平衡に達するまで採水から約4時間待ったのち、試料水の測定を開始した。尾道トラックステーションの地下水および蒸留水（バックグラウンド）の $\gamma$ 線スペクトルの例を図2.3に示す。観測される主な $\gamma$ 線は<sup>214</sup>Pb および <sup>214</sup>Bi から放出されたものであることがわかる。

測定時刻における100 mL測定容器中の試料水の<sup>214</sup>Pbの放射能は次式により求めることができる。

$$A(^{214}\text{Pb}) = \frac{N_\gamma}{t_m \varepsilon_\gamma} \text{ (Bq)}. \quad (2-7)$$

ここで、

$N_\gamma$  : <sup>214</sup>Pb 352 keV および <sup>214</sup>Bi 609 keV  $\gamma$ 線ピークカウンットの和

$t_m$  : 測定時間 (s)

$\varepsilon_\gamma$  : 100 mL 試料水からの 352 keV および 609 keV  $\gamma$ 線の検出効率  
(cps Bq<sup>-1</sup>)

である。ただし、 $\varepsilon_\gamma$ は $\gamma$ 線の放出確率およびサム効果などの補正項を含んでいる<sup>31)</sup>。

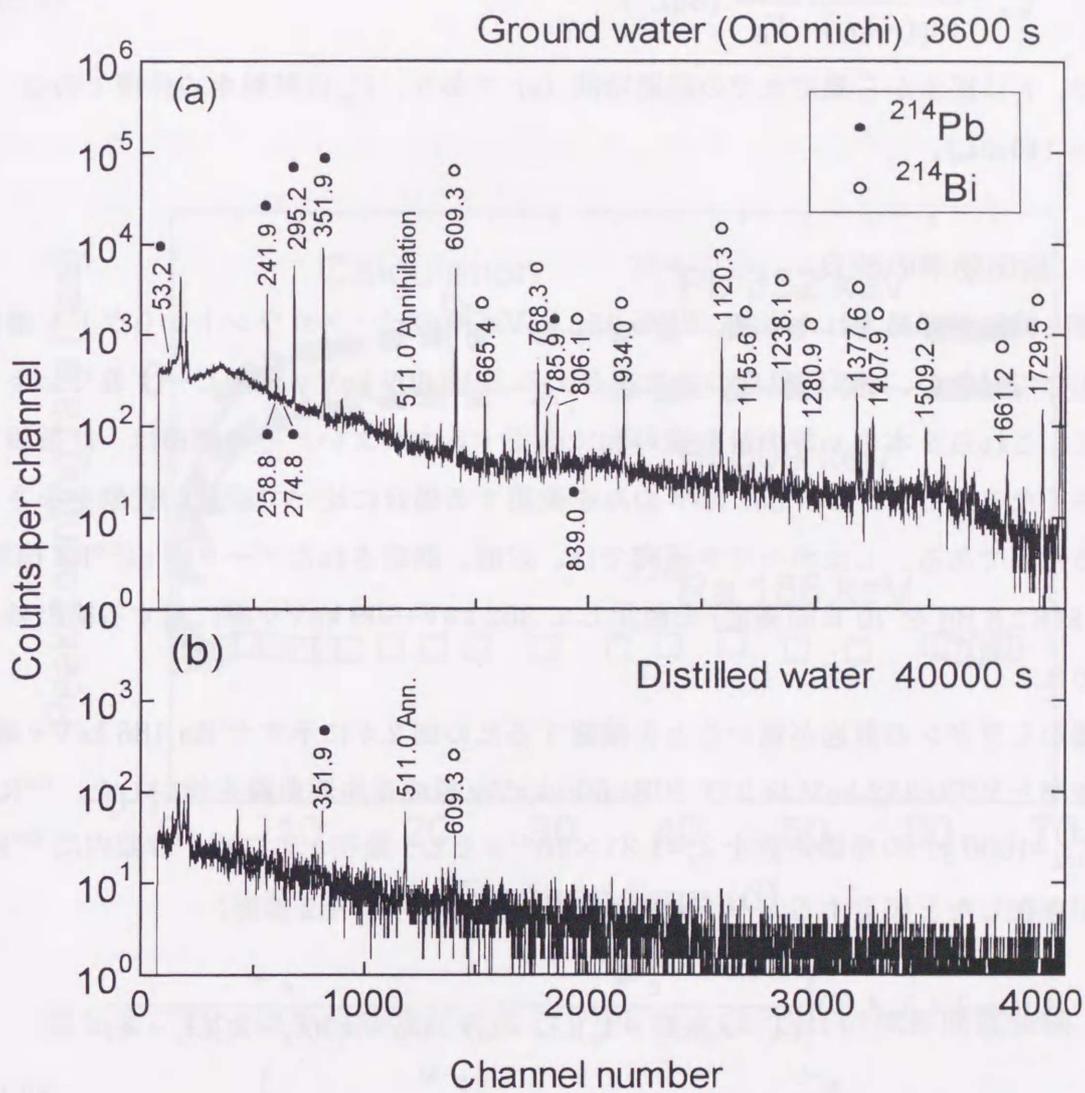


図 2.3  $\gamma$ 線スペクトルの測定例 (a)地下水 (尾道トラックステーション)  
(b)蒸留水 (バックグラウンド)

$N_\gamma$  は正味のピーク計数値で、グロスの計数値から  $\gamma$  線ピークの両側のカウント数を平均して決定した直線で表されるバックグラウンドを差し引いて求めた。ラドンと娘核種が放射平衡に達した後は  $^{214}\text{Pb}$  の放射能は  $^{222}\text{Rn}$  の放射能に等しくなる。従って、採水時の試料水のラドン濃度  $C_0$  は次式で与えられる。

$$C_0 = \frac{A(^{214}\text{Pb})}{\exp(-\lambda_1 t_e)} \cdot \frac{1000}{V_m} \text{ (BqL}^{-1}\text{)}. \quad (2-8)$$

ここで、 $t_e$  は採水から測定までの経過時間 (s) であり、 $V_m$  は試料水の体積である ( $V_m = 110\text{ mL}$ )。

### 2.2.2 検出効率の改良

直接  $\gamma$  線法が開発された当初、 $^{214}\text{Pb}$  352 keV  $\gamma$  線のピークカウントからラドン濃度を算出していたが、ほぼ同程度の計数を与える  $^{214}\text{Bi}$  609 keV  $\gamma$  線のピークカウントも求めて、これら 2 本の  $\gamma$  線の計数値の和で較正する方がよい。その理由は、計数誤差が小さくなるため、および 352 keV のみを使用する場合に比べて統計的変動を小さくできるためである。したがって本研究では、以前、測定されたデータ<sup>31)</sup> ( $^{226}\text{Ra}$  標準溶液  $218 \pm 8\text{ Bq}$  を 70 日間測定) を使用して 352 keV+609 keV  $\gamma$  線に対する検出効率を求めた。

容器からラドンの散逸が無いことを確認するため図 2.4 に示す  $^{226}\text{Ra}$  186 keV  $\gamma$  線の計数率と  $^{214}\text{Pb}$  352 keV および  $^{214}\text{Bi}$  609 keV  $\gamma$  線成長崩壊曲線を検討した。 $^{226}\text{Ra}$  の ( $T_{1/2}=1600\text{ y}$ ) の崩壊定数を  $\lambda_0=1.37 \times 10^{-11}\text{ s}$  とし、最初、テフロン容器内に  $^{226}\text{Ra}$  のみが存在したと仮定すると  $^{214}\text{Pb}$  の放射能強度は (付録 A.2 参照)

$$A_3(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 A_0(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_0 t}}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)} + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_0 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_0 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}, \quad (2-9)$$

となる。ここで、 $A_0(0)$  は  $t=0$  における  $^{226}\text{Ra}$  の放射能強度を表す。 $^{214}\text{Bi}$  の放射能強度は

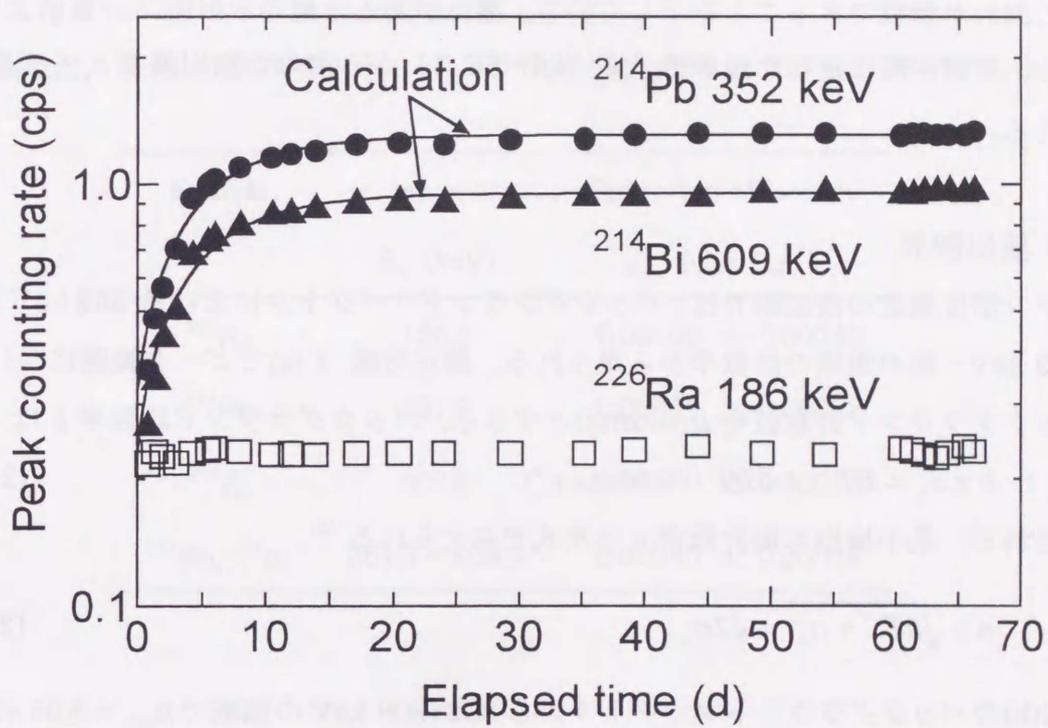


図 2.4  $^{226}\text{Ra}$  標準溶液測定による  $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  の成長崩壊曲線

$$\begin{aligned}
A_4(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_0(0) & \left\{ \frac{e^{-\lambda_0 t}}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)(\lambda_4 - \lambda_0)} \right. \\
& + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_0 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} \\
& \left. + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_0 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_0 - \lambda_4)(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}
\end{aligned}
\tag{2-10}$$

となる。図中の実線は、これらの放射能強度を4日後の実験値で規格化した理論曲線を示す。計算値と実験値がよく一致していることがわかる。このことは容器からのラドンの漏れが無視できることを示している。漏れがあると飽和放射能は計算値より低くなる。放射平衡に達した後のデータ(60~66日)から求めた検出効率 $\varepsilon_\gamma$ を表2.2に与える。

### 2.2.3 検出限界

ラドン濃度測定の検出限界は、バックグラウンドスペクトルにおける352 keVおよび609 keV  $\gamma$ 線の領域の計数率から得られる。測定時間  $T$  (s) でピーク範囲についてのバックグラウンド計数値を  $B$  (counts) とすると、バックグラウンド計数率  $b$  は

$$b \pm \sigma_b = BT^{-1} \pm \sqrt{BT^{-1}} \text{ (counts s}^{-1}\text{)}, \tag{2-11}$$

で表される。最小検出可能計数率  $n$  は次式で与えられる<sup>48)</sup>。

$$n \geq \sqrt{bT^{-1} + \sigma_b^2} = \sqrt{2}\sigma_b. \tag{2-12}$$

図2.3(b)のバックグラウンドスペクトルから352+609 keVの領域で $n_{\min} = 5.06 \times 10^{-4}$  cpsであった。 $n_{\min}$ を式(2-8)に代入して計算すると、検出限界は0.43 BqL<sup>-1</sup> (1 $\sigma$ )、1.3 BqL<sup>-1</sup> (3 $\sigma$ )であった。352 keV  $\gamma$ 線のみを利用する場合、検出限界は0.56 BqL<sup>-1</sup> (1 $\sigma$ )、1.7 BqL<sup>-1</sup> (3 $\sigma$ )であった<sup>31)</sup>。したがって、<sup>214</sup>Pb 352 keV および <sup>214</sup>Bi 609 keV  $\gamma$ 線を利用することによって精度が向上した。

## 2.3 有機溶媒抽出 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法

### 2.3.1 溶媒抽出法

直接 $\gamma$ 法によれば水中ラドン濃度を絶対測定することができるが、約1 BqL<sup>-1</sup>以下の低ラドン濃度の試料水を測定することは難しい。ラドン濃度の低い水からラドンを

表 2.2 直接  $\gamma$  線スペクトロメトリ法の検出効率 (100 mL バイアル)

Nuclide	$\gamma$ -ray energy	Detection efficiency
	$E_{\gamma}$ (keV)	$\varepsilon_{\gamma}$ (cps Bq <sup>-1</sup> )
<sup>226</sup> Ra	186.2	0.00106 ± 0.00040
<sup>214</sup> Pb	351.9	0.00602 ± 0.00022
<sup>214</sup> Bi	609.3	0.00440 ± 0.00016
<sup>214</sup> Pb, <sup>214</sup> Bi	351.9 + 609.3	0.01040 ± 0.00038

抽出し、濃縮する方法として有機溶媒抽出法がある。ラドンは水に比べてトルエンやキシレンなどの有機溶媒に約 50 倍溶解しやすいので、試料水中のラドンを容易に抽出することができる。本研究ではラドンを抽出した有機溶媒を 100 mL テフロン容器に入れラドン娘核種からの $\gamma$ 線を測定することによりラドンの定量を行う方法を開発した（有機溶媒抽出 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法、以下、抽出 $\gamma$ 法という）。春名ら<sup>49)</sup>によりトルエン抽出法が行われているが、本研究においては以下の点に留意しキシレン抽出 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法を確立した<sup>47,50)</sup>。

- ・有機溶媒としてトルエンに代えて毒性が少なくラドン抽出率が高いキシレンを使用した。
- ・ラドンの散逸を避けるため、試料水を分液ろうとに直接採取した。
- ・テフロン製分液ろうとの器壁にはラドンが吸着する<sup>51)</sup>ので、ガラス製分液ろうとを使用した。
- ・検出効率を $\gamma$ 線の自己吸収計算（点検出器モデル）に基づき正確に求めた。
- ・ $^{214}\text{Pb}$  352 keV および  $^{214}\text{Bi}$  609 keV  $\gamma$ 線のピークカウントからラドン濃度を定量した。
- ・以上の改良に伴い、本研究の測定条件における抽出率を実験的に決定した。
- ・実効効率を定義し実験的に決定して、ラドン濃度算出式を簡略化した。
- ・抽出率の温度依存性について理論的に検討した。

採水からラドン濃度導出までの流れを図 2.5 に示す。溶媒抽出は次の通りである：試料水をガラス製の 1 L 分液ろうと（実容量 1320 mL）にシリコンチューブを通して気泡を生じないように注意深く採取する。ろうと内に空気が残らないように充分オーバーフローさせたのち、付属のガラス栓で密栓して実験室へ持ち帰る。実験室では水温を 20°C に保ち、試料水を 900 mL に調整し有機溶媒 120 mL を加える（空気体積は 300 mL）。ろうとを 1 分間激しく振とうし試料水中のラドンを有機溶媒に抽出し、水相から有機溶媒相が分離するまで約 5 分間静置する。そして、有機溶媒を 100 mL テフロン容器に移し、低バックグラウンド Ge 検出器により $\gamma$ 線測定を行った。キシレン抽出した場合の  $^{214}\text{Pb}$  352 keV および  $^{214}\text{Bi}$  609 keV  $\gamma$ 線ピーク計数率の時間変化を図 2.6 に示す。実線は Bateman の式により計算した理論曲線を示す。この図から有機溶媒に抽出された放射性核種はラドンのみで、その娘核種  $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  の実測データは計算値によく一致した成長崩壊曲線を示すことがわかる。したがって、

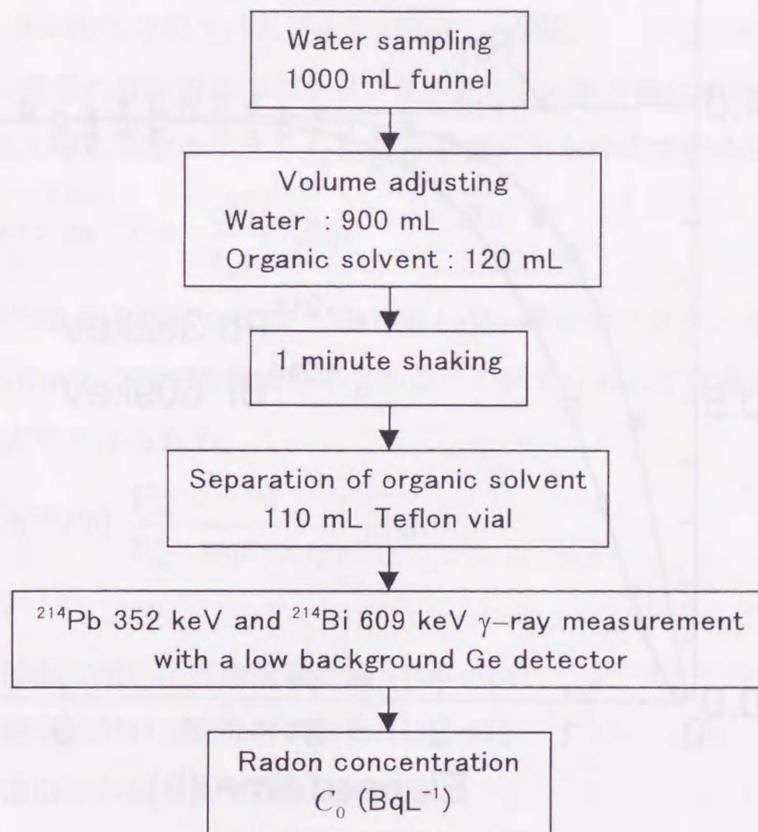


図 2.5 抽出 $\gamma$ 法による水中ラドン測定の流れ図

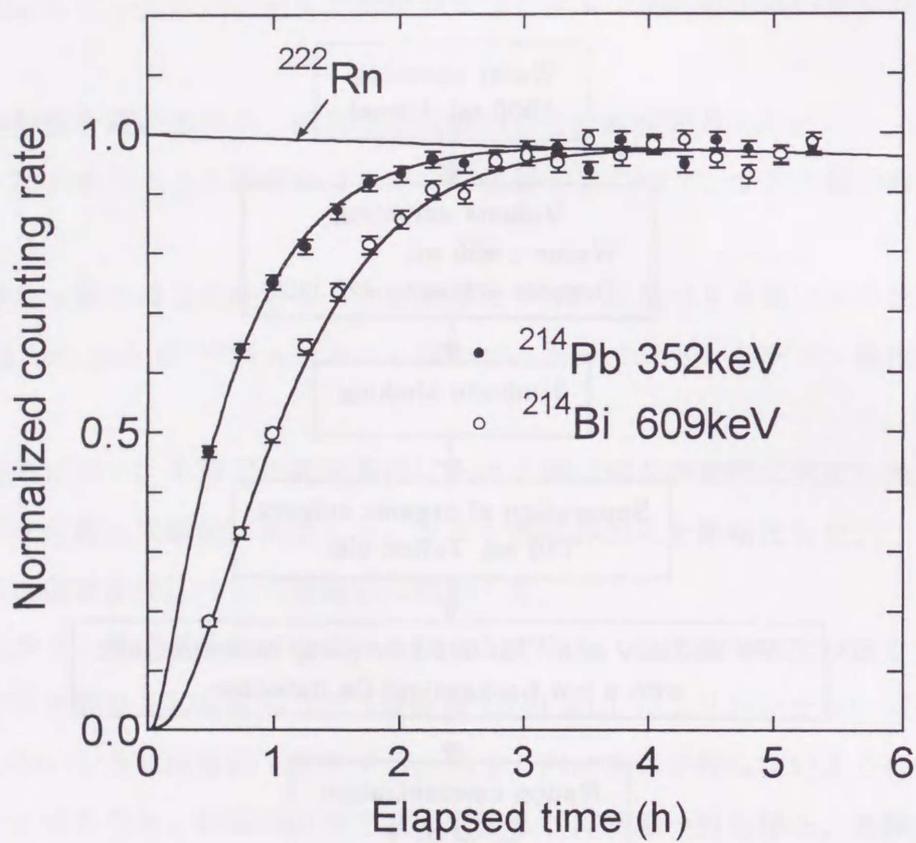


図 2.6 ラドン抽出後の  $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  の成長崩壊曲線

水中ラドン濃度測定では、抽出後放射平衡に達するまで約4時間待つてγ線測定を行った。

抽出操作によりもとの試料水900 mL中のラドンの全量 $A_0$ は、次のように3相に分配される。

$$A_0 = A_{\text{org}} + A_w + A_a \quad (\text{Bq}). \quad (2-13)$$

ここで、

$A_{\text{org}}$  : 有機溶媒に抽出されたラドン (Bq)

$A_w$  : 抽出後の水相に残ったラドン (Bq)

$A_a$  : 空気相に分配されたラドン (Bq)

である。100 mL容器的有機溶媒中のラドン放射能は、放射平衡に達した後 $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ の放射能と等しくなるので、 $t_m$ (s)のγ線測定から次式で求められる。

$$A(^{222}\text{Rn}) = A(^{214}\text{Pb}) = \frac{N_\gamma}{t_m \varepsilon_\gamma^*} \quad (\text{Bq}). \quad (2-14)$$

ここで、 $N_\gamma$ は $^{214}\text{Pb}$  352 keVおよび $^{214}\text{Bi}$  609 keV γ線ピークカウントの和であり、 $\varepsilon_\gamma^*$ は有機溶媒110 mLに対する検出効率である。このようにして有機溶媒に抽出されたラドン量は次式で与えられる。

$$A_{\text{org}} = A(^{214}\text{Pb}) \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V'_{\text{org}}} \cdot \frac{1}{\exp(-\lambda_0 t_a)} \quad (\text{Bq}). \quad (2-15)$$

ここで、

$V_{\text{org}}$  : 抽出に用いた有機溶媒の量 (120 mL)

$V'_{\text{org}}$  : 測定に用いた有機溶媒の量 (110 mL)

$t_a$  : 抽出から測定までの経過時間 (s)

である。

抽出率 $R_\gamma$ と実効効率 $F_\gamma$ を次式で定義する。

$$R_\gamma = \frac{A_{\text{org}}}{A_0}, \quad (2-16)$$

$$F_\gamma = \varepsilon_\gamma^* \cdot R_\gamma \quad (\text{cps Bq}^{-1}). \quad (2-17)$$

したがって、試料水中のラドン濃度 $C_0$ を算出する式は

$$C_0 = A_0 \cdot \frac{1000}{V_w} \cdot \frac{1}{\exp(-\lambda_0 t_b)}$$

$$= \frac{N_\lambda}{t_m F_\gamma} \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V'_{\text{org}}} \cdot \frac{1000}{V_w} \cdot \frac{1}{\exp(-\lambda_0 t_e)} \quad (\text{BqL}^{-1}), \quad (2-18)$$

で与えられる。ここで、

$t_b$  : 採水から抽出までの経過時間 (s)

$V_w$  : 抽出に用いた試料水の量 (900 mL)

$t_e$  : 採水から測定までの経過時間 (s)、( $t_e = t_a + t_b$ )

である。

### 2.3.2 点検出器モデルによる検出効率の算出

試料水中のラドン濃度を求めるには式(2-18)に示したように実効効率を決定すればよいが、第5章で述べる分配係数測定実験のように測定容器の有機溶媒中のラドン量を求めることが必要なときには式(2-14)において検出効率  $\varepsilon_\gamma^*$  を決定しなければならない。本節では、点検出器モデルを用いて  $\varepsilon_\gamma^*$  を算出する方法とモデルの正当性を確認する実験について述べる。

$^{226}\text{Ra}$  標準溶液は希塩酸溶液で作成されているため有機溶媒には溶解しない。したがって、検出効率  $\varepsilon_\gamma^*$  は  $\varepsilon_\gamma$  のようにして決定することはできない。しかしながら、 $\gamma$  線の自己吸収による補正を行って  $\varepsilon_\gamma$  の値から算出することができる。容積試料中の  $\gamma$  線の自己吸収はモンテカルロ法に基づいて計算プログラムを作成して算出できるが、検出器を点検出器で近似すれば比較的容易に求めることができる。

点検出器モデルは、検出器を点で近似し、 $\gamma$  線の自己吸収を積分計算によって求める方法である。本研究における測定容器と Ge 検出器の幾何条件を図 2.7 に示す。

Debertin と Helmer<sup>52)</sup>によると、容積線源を透過する  $\gamma$  線の割合は

$$I(\mu) = \int_0^R \int_0^R \frac{r \cdot \exp(-\mu z)}{r^2 + (x+d)^2} dr dz, \quad (2-19)$$

で表される。ここで、

$\mu$  :  $\gamma$  線の線源弱係数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

$d$  : 点検出器モデルの実効深さ (cm)

である。ただし、

$$z = \frac{x}{x+d} \sqrt{r^2 + (x+d)^2}, \quad (2-20)$$

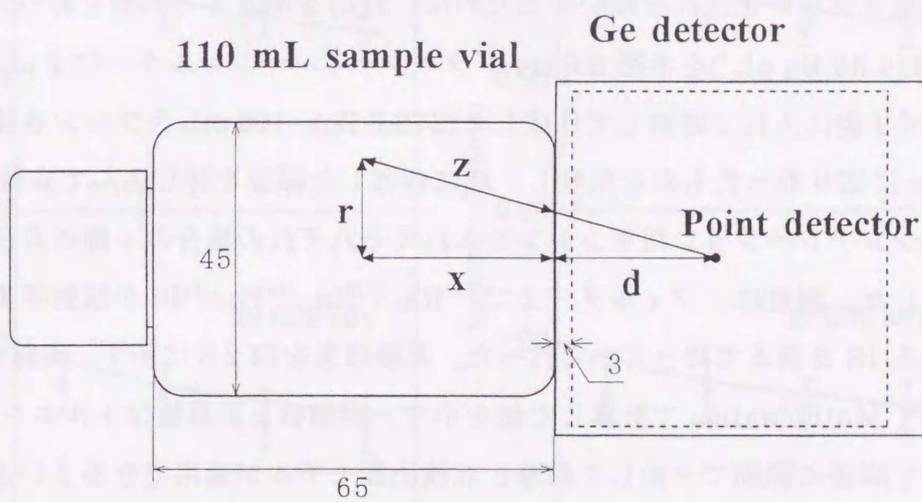


図 2.7 点検出器モデルと測定容器の幾何条件

である。その他のパラメータ  $r, x, z$  は図に示した通りである。また、 $R=4.5/2=2.25$  cm であり、 $H=6.5$  cm である。

本研究で使用した Ge 検出器の点検出器モデルの深さ  $d$  は、 $\gamma$  線源  $^{214}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{22}\text{Na}$  による検出効率の距離依存性の測定から  $2.60 \pm 0.02$  cm という結果が得られており、計算にはその値を使用した。検出効率  $\varepsilon_{\gamma}^*$  は

$$\varepsilon_{\gamma}^* = \frac{I(\mu_{\text{org}})}{I(\mu_{\text{w}})} \varepsilon_{\gamma}, \quad (2-21)$$

で与えられる。ここで  $\mu_{\text{org}}$  および  $\mu_{\text{w}}$  は有機溶媒および水に対する線源弱係数である<sup>53)</sup>。

点検出器モデルの正当性を確かめるために、 $I(\mu)$  を測定する実験を行った。線源は  $^{226}\text{Ra}$  原液 ( $4.35 \text{ Bq } \mu\text{L}^{-1}$ ) を半径 2.5 cm グラスファイバーフィルターに  $2 \mu\text{L} \times 32$  点に滴下し、ポリ袋に入れて密封して作成した ( $278.6 \text{ Bq}$ )。100 mL テフロン容器を深さ 1, 3, 5, 7 cm に切り取ったものを用意し、底に作成した線源を押し込んで容器に水、トルエン、シンチレーション用キシレンを入れてそれぞれの場合の  $\gamma$  線の自己吸収の割合を測定した。測定は、フィルター上で  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  が放射平衡に達したとみなせる 18 日後まで待ってから行った。実験結果を図 2.8 に示す。実線は式(2-19)に基づいて Mathematica で計算した値を示す。実測値と計算値はトルエンとキシレンについて誤差の範囲で一致しており、点検出器モデルが適用できるといえる。実測値ではトルエンとキシレンの差違を正確に決定できなかったため、水とトルエン、水とキシレンの自己吸収の違いは計算値を使うことにした。

$I(\mu)$  の計算結果および式(2-21)により算出した  $\varepsilon_{\gamma}^*$  の値を表 2.3 に与える。

### 2.3.3 実効効率とラドン抽出率

実効効率  $F_{\gamma}$  は次のようにして実験的に決定した。実験操作を図 2.9 に示す。試料水は湖岸園で採取した (深さ 50 m、ラドン濃度  $350 \text{ BqL}^{-1}$ )。1 L 分液ろうとに試料水を採取し、実験室へ持ち帰った。試料水 110 mL を分液ろうとからテフロン容器に分与し、原水ラドン濃度  $C_0$  を  $\gamma$  直接法によって決定した。以降の実験操作はラドン濃度測定の実験操作と同じで、試料水 900 mL からラドンを抽出し  $\gamma$  線測定を行ってピークカウント  $N_{\gamma}$  を求めた。 $C_0$ 、 $N_{\gamma}$  を式(2-16)に代入し、実効効率  $F_{\gamma}$  を決定した。測定は有機溶媒；トルエン (シンチレーション用トルエン、純度 99%、以下いずれも片山化学工業 (株) 製)、パラキシレン (特級 p-キシレン、純度 99%)、シンチレーション

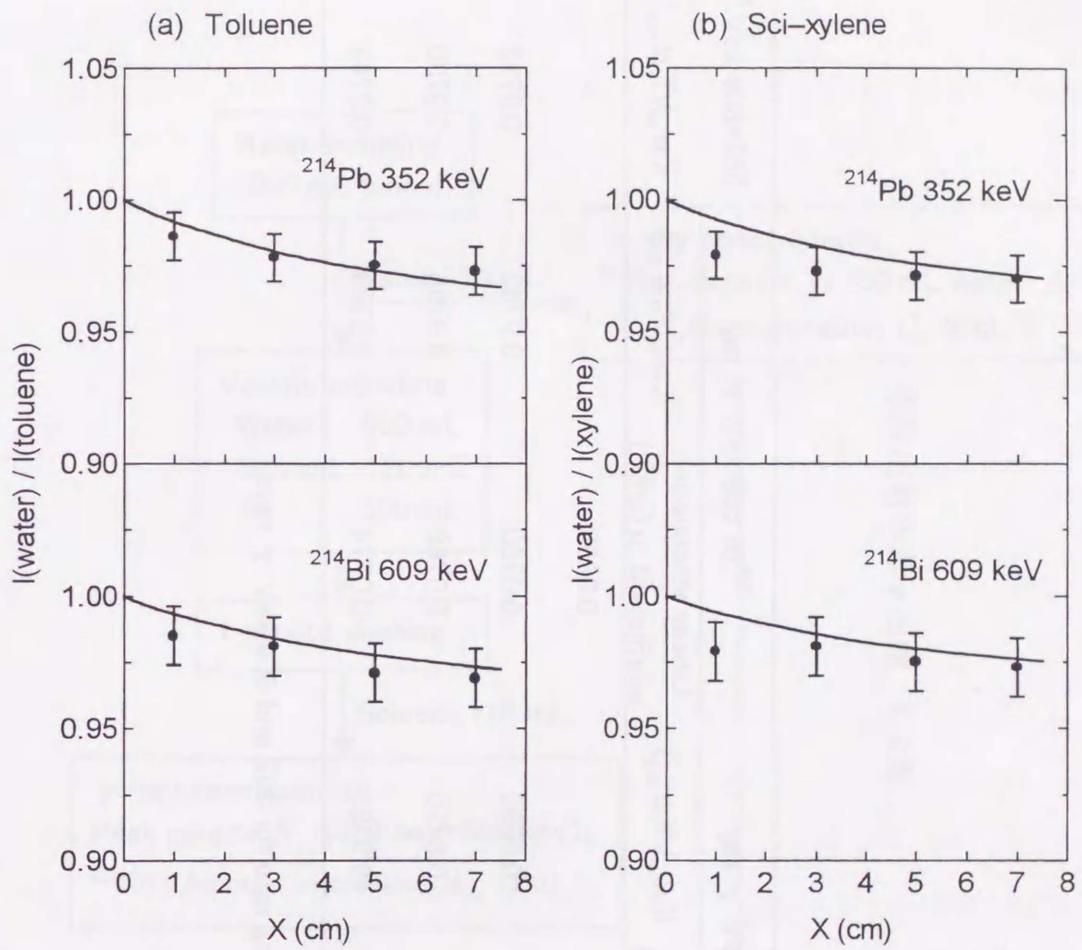


図 2.8 水と有機溶媒の $\gamma$ 線自己吸収の比

表2.3 抽出 $\gamma$ 法の検出効率

Liquid	$^{214}\text{Pb}$ 352 keV $\gamma$ ray		$^{214}\text{Bi}$ 609 keV $\gamma$ ray		352+609 keV <sup>†)</sup>		Detection efficiency $\epsilon_{\gamma}^*$ (cps Bq <sup>-1</sup> )
	Linear attenuation coefficient $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	$I(\mu_w)/I(\mu_{org})$	Linear attenuation coefficient $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	$I(\mu_w)/I(\mu_{org})$	$I(\mu_w)/I(\mu_{org})$	$I(\mu_w)/I(\mu_{org})$	
Water	0.112	-	0.0895	-	-	-	0.01040 $\pm$ 0.00038
Scintillation toluene	0.0952	0.9690	0.0760	0.9743	0.9712	0.9712	0.01071 $\pm$ 0.00039
Para-xylene	0.0963	0.9710	0.0768	0.9758	0.9730	0.9730	0.01069 $\pm$ 1.00039
Scintillation xylene	0.0970	0.9723	0.0774	0.9769	0.9743	0.9743	0.01067 $\pm$ 0.00039

<sup>†)</sup> Values are weighted average by counting rate for 352 and 609 keV  $\gamma$  rays.

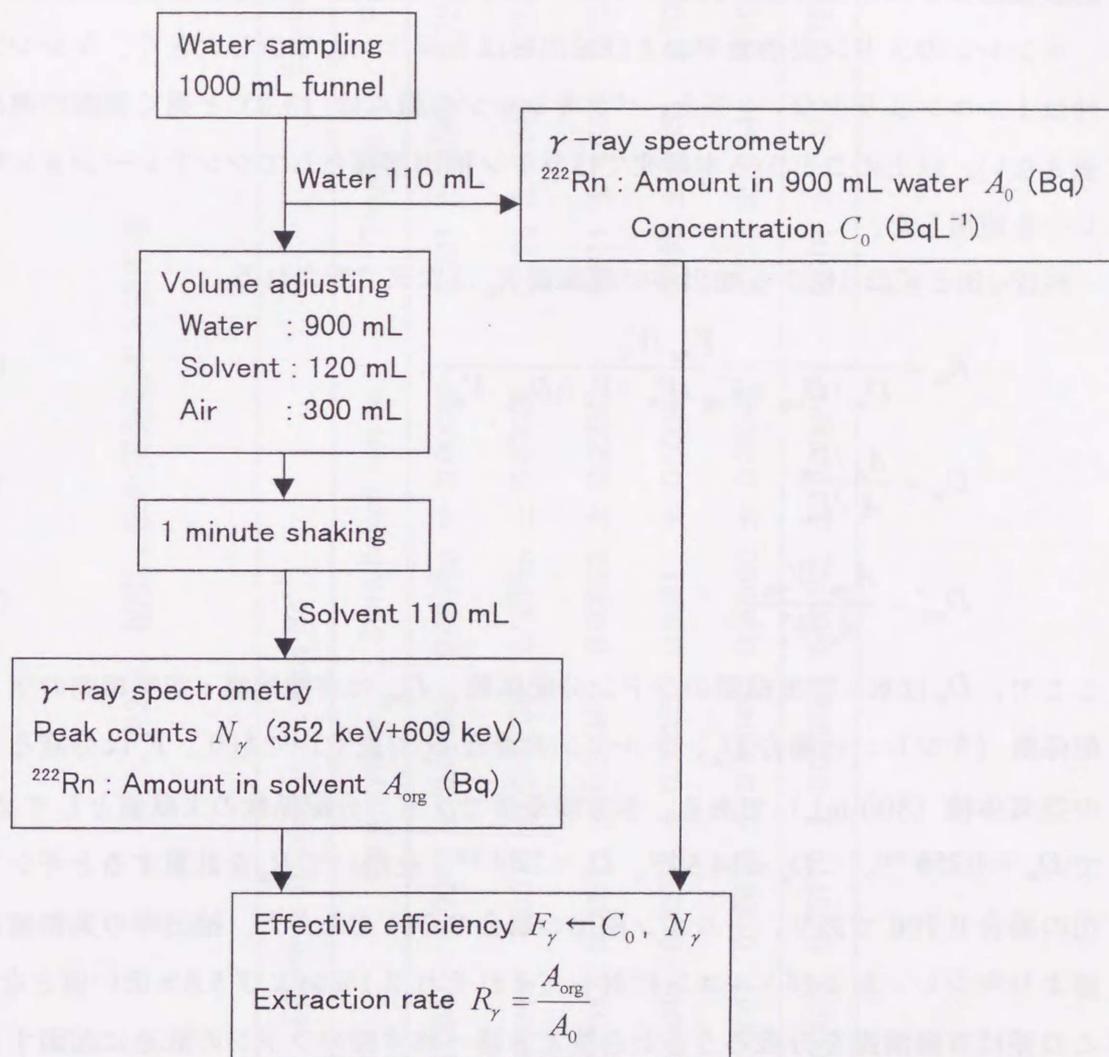


図 2.9 実効効率および抽出率測定実験操作

用キシレン（混合キシレン：メタ 45%：パラ 25%：オルソ 18%）に対してそれぞれ 5 回ずつ行った。結果を表 2.4 に与える。

有機溶媒へのラドン抽出率は、実効効率と同じ実験操作で決定することができる。有機溶媒に抽出されたラドン量は式(2-15)より求めた。3 種類の有機溶媒に対する結果を表 2.4 に与える。また、ラドン抽出後の残り水の測定も行い、振とうによって有機溶媒相および水相に分配されたラドンの割合を求めた。結果を図 2.10 に示す。

キシレンのラドン実効効率および抽出率はトルエンより少し大きく、キシレンの毒性はトルエンより少ない。また、パラキシレンの融点は 13.3℃と高く実際の使用には適さない。以上のことから本研究ではラドン抽出溶媒としてシンチレーション用キシレンを使用した。

式(2-13)と式(2-16)から抽出率の理論値  $R_{th}$  は次式で表される。

$$R_{th} = \frac{V_{org} / V_w}{D_w / D_{org} + V_{org} / V_w + V_a / (D_{org} \cdot V_w)}, \quad (2-22)$$

$$D_w = \frac{A_w / V_w}{A_a / V_a}, \quad (2-23)$$

$$D_{org} = \frac{A_{org} / V_{org}}{A_a / V_a}. \quad (2-24)$$

ここで、 $D_w$  は水：空気相間のラドン分配係数、 $D_{org}$  は有機溶媒：空気相間のラドン分配係数（キシレンの場合  $D_x$ 、トルエンの場合  $D_t$  で表す）であり、 $V_a$  は分液ろうと中の空気体積（300 mL）である。本実験条件でラドン分配係数の文献値として 20℃ で  $D_w = 0.258$ <sup>54)</sup>、 $D_x = 14.5$ <sup>55)</sup>、 $D_t = 12.9$ <sup>54)</sup>、を用いて  $R_{th}$  を計算するとキシレン抽出の場合 0.766 であり、トルエン抽出の場合 0.744 であった。抽出率の実験値は理論値よりキシレンおよびトルエンに対してそれぞれ 3.1% および 5.8% 低い値となった。この差は有機溶媒を分液ろうとから測定容器へ移す際のラドンの散逸に起因すると考えられる。したがって、理論抽出率を使用してラドン濃度を導出すると実際より低い値が求められることになる。本研究で実験的に決定したラドン実効効率および抽出率はラドンの散逸に対する補正を含んでおり、ラドン濃度を正確に決定することができる。

抽出率の温度依存性を検討するため、試料水の温度変化に対する抽出率の変化を式(2-22)より計算した。結果を表 2.5 に与える。20℃を基準にとると、10℃から 26℃ま

表2.4 抽出  $\gamma$  法の実効効率と抽出率

Run No.	Effective efficiency $F_{\gamma}$ (cps Bq <sup>-1</sup> )			Extraction rate $R_{\gamma}$		
	Toluene	Para-xylene	Scintillation xylene	Toluene	Para-xylene	Scintillation xylene
1	0.00750 ± 0.00041	0.0077 ± 0.00038	0.00780 ± 0.00039	0.701 ± 0.046	0.721 ± 0.044	0.731 ± 0.045
2	0.0078 ± 0.00043	0.0075 ± 0.00039	0.00756 ± 0.00038	0.726 ± 0.048	0.703 ± 0.045	0.708 ± 0.044
3	0.00676 ± 0.00037	0.00811 ± 0.00044	0.00813 ± 0.00041	0.631 ± 0.042	0.759 ± 0.050	0.762 ± 0.047
4	0.00824 ± 0.00045	0.00751 ± 0.00037	0.00811 ± 0.00041	0.769 ± 0.053	0.702 ± 0.046	0.760 ± 0.047
5	0.00726 ± 0.00041	0.00816 ± 0.00045	0.00800 ± 0.00040	0.678 ± 0.046	0.763 ± 0.050	0.750 ± 0.046
Average	0.00751 ± 0.00025	0.00779 ± 0.00018	0.00792 ± 0.00018	0.701 ± 0.023	0.729 ± 0.021	0.742 ± 0.020

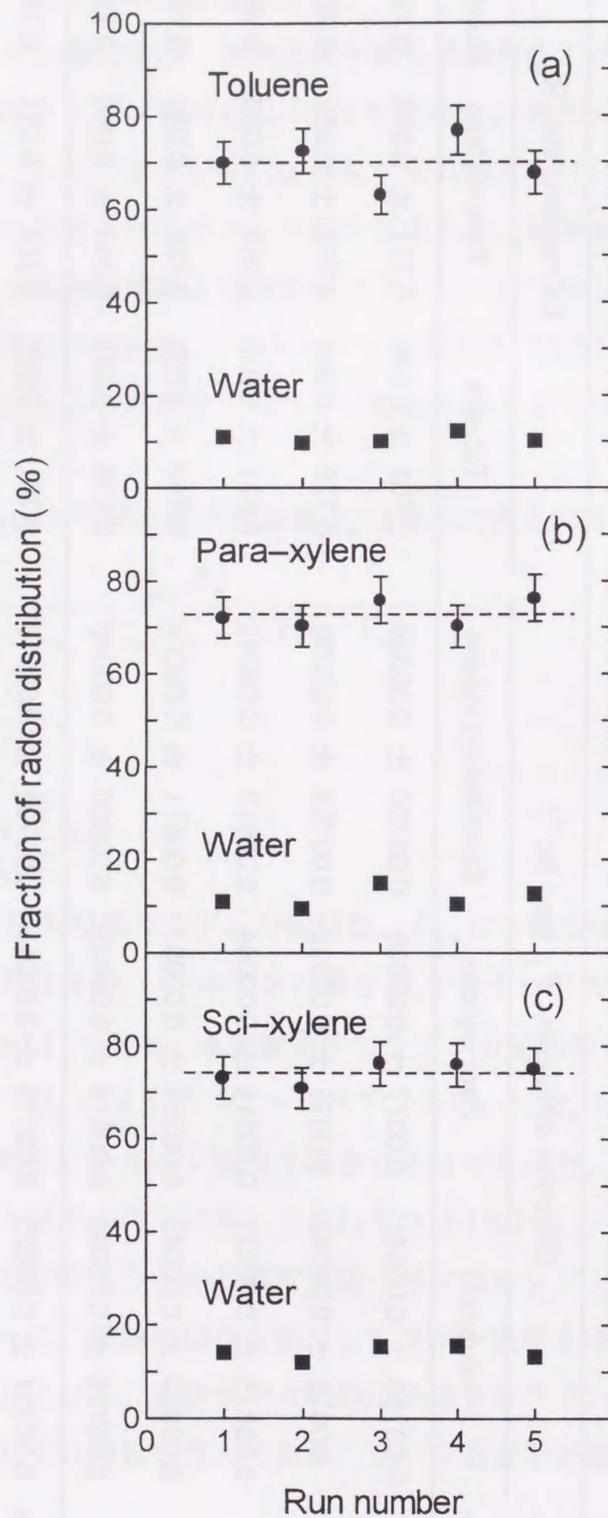


図 2.10 有機溶媒相と水相へのラドン分配の割合

表 2.5 水温変化に対する抽出率（ $\gamma$ 法）の計算値

T(°C)	D <sub>w</sub>	D <sub>x</sub>	R <sub>th</sub>
0	0.5207	19.60	0.754
5	0.4286	18.19	0.761
10	0.3569	16.89	0.765
12	0.3329	16.39	0.766
14	0.3112	15.91	0.767
16	0.2916	15.44	0.767
18	0.2738	14.99	0.767
20	0.2578	14.55	0.766
22	0.2432	14.12	0.766
24	0.2301	13.71	0.764
26	0.2182	13.30	0.763
28	0.2075	12.91	0.761
30	0.1977	12.53	0.759
40	0.1614	10.80	0.744
50	0.1394	9.30	0.724
60	0.1261	8.02	0.699

で水温が変化しても抽出率の変化は0.5%以下である。本研究で測定した通常の地下水の水温は14°C~24°Cの範囲であり、抽出率の変化は考えなくてよいことがわかった。ただし、高温の温泉水や冬場の地表水で水温が0°Cに近い試料水を測定する場合には、水温を20°C付近に調整する必要がある。

### 2.3.4 検出限界と低ラドン濃度水道水の測定

キシレン抽出 $\gamma$ 線スペクトロメトリ法の検出限界は、 $n_{\min} = 5.06 \times 10^{-4}$  cps を式(2-16)に代入して計算すると0.085 Bq L<sup>-1</sup> (1 $\sigma$ ), 0.25 Bq L<sup>-1</sup> (3 $\sigma$ )であった。

抽出 $\gamma$ 法を用いて低ラドン濃度試料水の測定として、広島大学の上水道水を1997年1月24日から2月1日にわたって測定した。毎日14:00に採水し、ラドンを有機溶媒に抽出した。抽出から4時間後にその溶媒の $\gamma$ 線測定(40000 s)を行った。原水110 mLおよびラドン抽出後のキシレン110 mLの $\gamma$ 線スペクトルの比較を図2.11に示す。原水の直接測定では<sup>214</sup>Pb 352 keVおよび<sup>214</sup>Bi 609 keV  $\gamma$ 線ピークは目立たないが、溶媒抽出法によるとはっきり観測できることがわかる。ただし、352 keVおよび609 keV  $\gamma$ 線ピークカウントが小さいので、 $N_{\gamma}$ は別に測定したバックグラウンドスペクトルの352 keVおよび609 keVピークカウントを差し引いた正味の計数値とした。8日間の測定結果を図2.12に示す。ラドン濃度は0.53から1.02 Bq L<sup>-1</sup>の範囲で平均値は $0.73 \pm 0.05$  Bq L<sup>-1</sup>であった。この結果から抽出 $\gamma$ 法によると1 Bq L<sup>-1</sup>以下の低ラドン濃度の試料水の測定が可能であることが実証された。

### 2.4 再現性と地下水測定例

直接 $\gamma$ 法および抽出 $\gamma$ 法の再現性の実験を湖粹園の地下水を用いて行った。結果を図2.13に示す。それぞれ5回の測定値は互いに誤差の範囲で一致しており、直接 $\gamma$ 法の変動係数は3.4%であり、抽出 $\gamma$ 法の変動係数は2.3%であった。また、両測定法により求めたラドン濃度は良く一致した。抽出 $\gamma$ 法の方が誤差が小さいのは、 $\gamma$ 線ピークカウントが大きくその相対誤差が小さいことによる。

$\gamma$ 線スペクトロメトリ法による地下水中ラドン濃度の測定例を表2.6に与える。直接 $\gamma$ 法および抽出 $\gamma$ 法による測定結果はほぼ一致している。No.3(因島)は蛇口の位置が低く抽出 $\gamma$ 法用の1 L分液ろうとに採水するとき、気泡が混入したためラドンの散逸が起りラドン濃度の測定値が低くなったと考えられる。

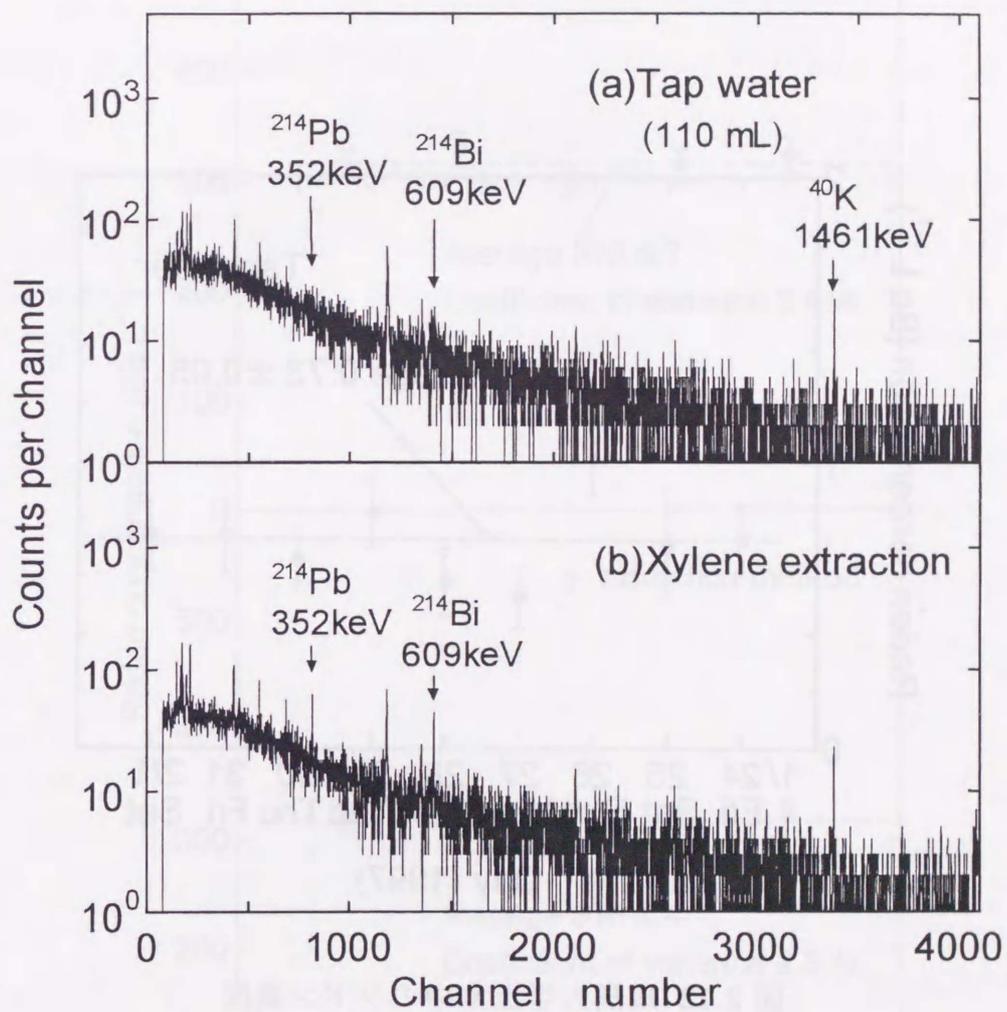


図 2.11  $\gamma$ 線スペクトルの比較 (a)水道水 110 mL (直接 $\gamma$ 法)  
 (b)キシレン 110 mL (抽出 $\gamma$ 法)

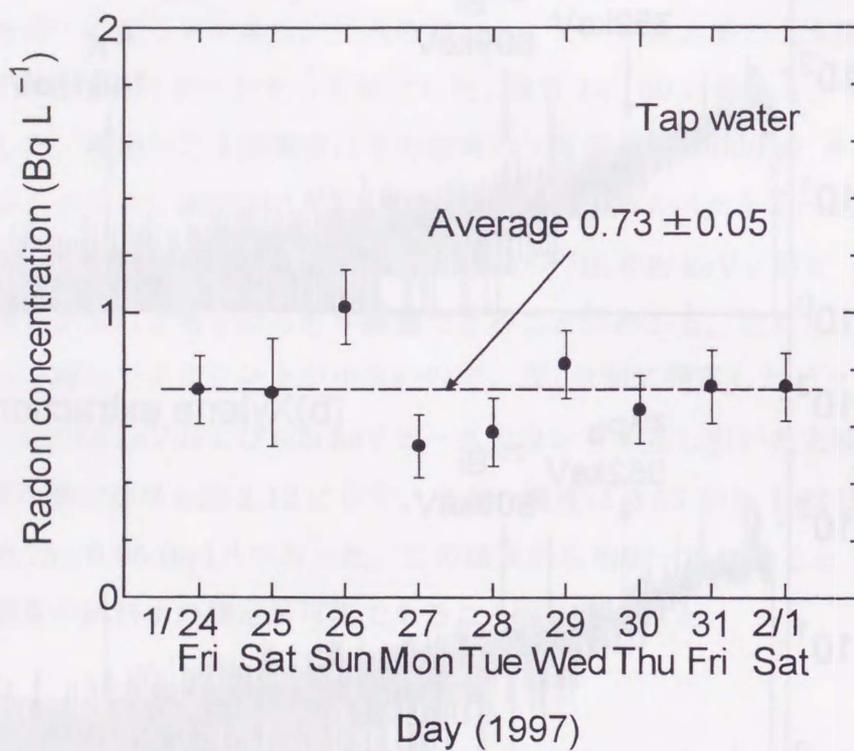


図 2.12 広島大学上水中のラドン濃度

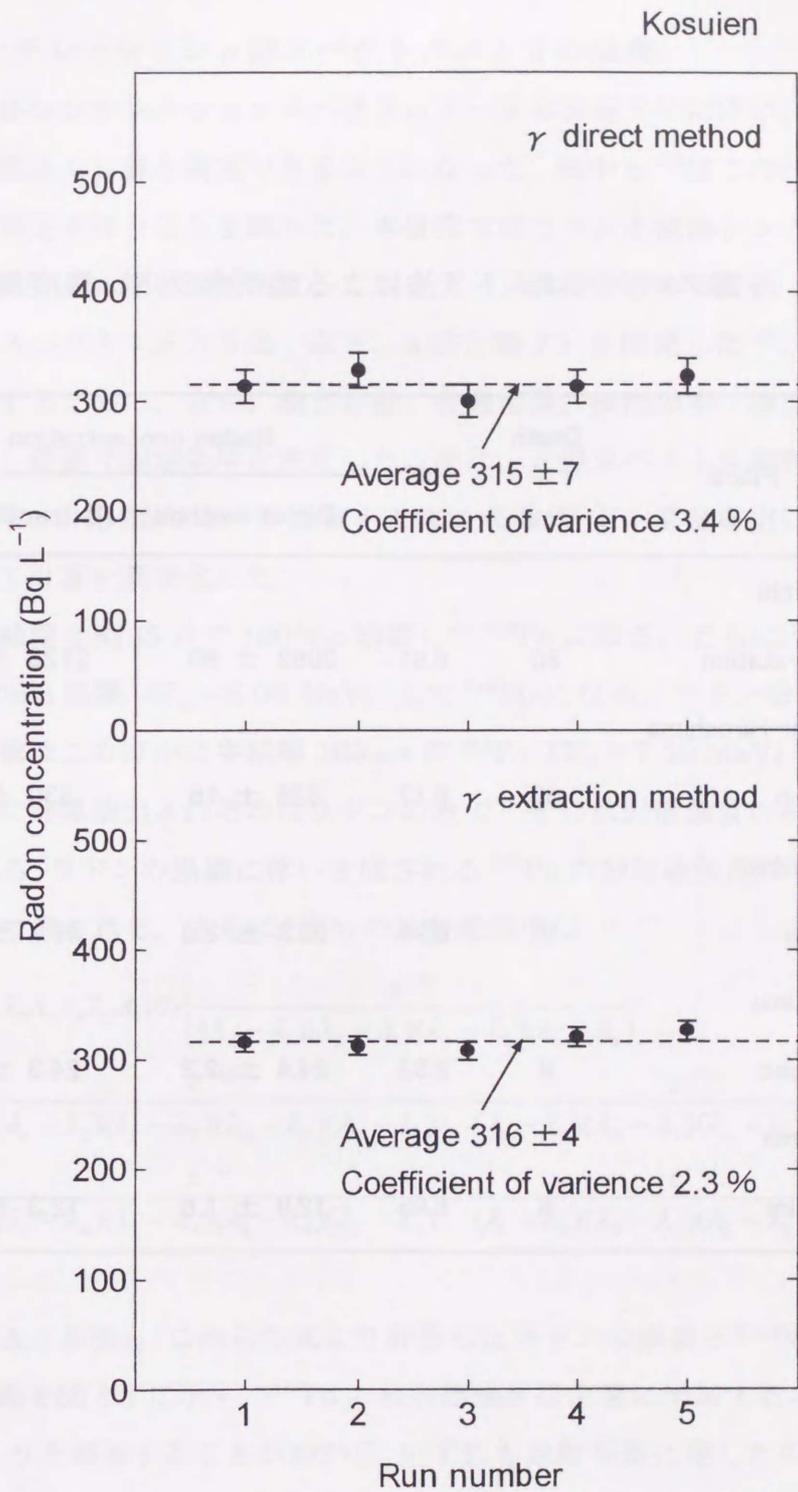


図 2.13 直接  $\gamma$  法および抽出  $\gamma$  法の再現性テスト

表 2.6  $\gamma$ 線スペクトロメトリ法による地下水ラドン濃度測定例

Sample No.	Place	Depth (m)	pH	Radon concentration (BqL <sup>-1</sup> )	
				Direct method	Extraction method
1	Onomichi Track-station	80	6.81	2082 ± 80	2129 ± 49
2	Higashi-Hiroshima Kosuien	50	6.17	328 ± 16	330 ± 9
3	Innoshima Jyodoji	10	6.94	59.8 ± 3.6	49.3 ± 1.6
4	Ikuchijima Komyobo	8	6.92	24.4 ± 2.2	24.3 ± 1.0
5	Yugejima Kushiura	6	6.95	12.9 ± 1.6	12.3 ± 0.6

### 第3章 α線スペクトロメトリによる水中ラドン計測法の開発

#### 3.1 液体シンチレーションα線スペクトロメトリの原理

高分解能液体シンチレーションスペクトロメータの発達<sup>56,57)</sup>に伴い、1本の光電子増倍管で分解能良くα線を測定できるようになった。田中ら<sup>58)</sup>はこの技術を用いて水中ラドン濃度測定を行うことを試みた。本研究ではラドンを液体シンチレータに抽出し、<sup>222</sup>Rn 5.49 MeV α線を直接測定して水中ラドン濃度を求める方法（液体シンチレーションα線スペクトロメトリ法、以下、α法と略す）を開発した<sup>59)</sup>。ラドン濃度を精度良く測定するために、まず、測定容器、有機溶媒、検出効率、抽出率、抽出条件について検討し最適な測定条件を決定した。次に、α線スペクトル解析には最尤推定法を用いて<sup>222</sup>Rn 5.49 MeV ピーク面積を正確に求め、ラドン濃度導出については実効効率を定義して計算を簡便化した。

ラドンは半減期 3.8235 日で 100% α崩壊して<sup>218</sup>Poになる。さらに<sup>218</sup>Poは半減期 3.10 分で 100% α崩壊 ( $E_\alpha = 6.00$  MeV) して<sup>214</sup>Pbになる。ラドン娘核種のうちでα崩壊する核種はこのほかに半減期 163 μs の<sup>214</sup>Po ( $E_\alpha = 7.69$  MeV) がある。前章で述べたように溶媒抽出されるのはラドンのみで、その放射能強度の時間変化は式(2-1)で表される。ラドンの崩壊に伴い生成される<sup>218</sup>Poの放射能強度はBatemanの式に従い式(2-2)で表される。さらに<sup>214</sup>Poの放射能強度は

$$A_5(t) = \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 A_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right\} \quad (3-1)$$

となる（付録 A.1 参照）。これらの式より計算したラドンの崩壊と<sup>218</sup>Poおよび<sup>214</sup>Poの成長崩壊曲線を図 3.1 に示す。<sup>218</sup>Poの放射能強度は急速に増加するのに対して、<sup>214</sup>Poはゆっくりと増加することがわかる。いずれも放射平衡に達したのちは見かけ上<sup>222</sup>Rnの半減期で崩壊してゆく。<sup>218</sup>Poおよび<sup>214</sup>Poが放射平衡に達する時間はそれぞれ 0.55 h, 4.34 h である。

α線を測定するにはこれまで、電離箱、比例計数管、ZnS(Ag)シンチレータ、半導

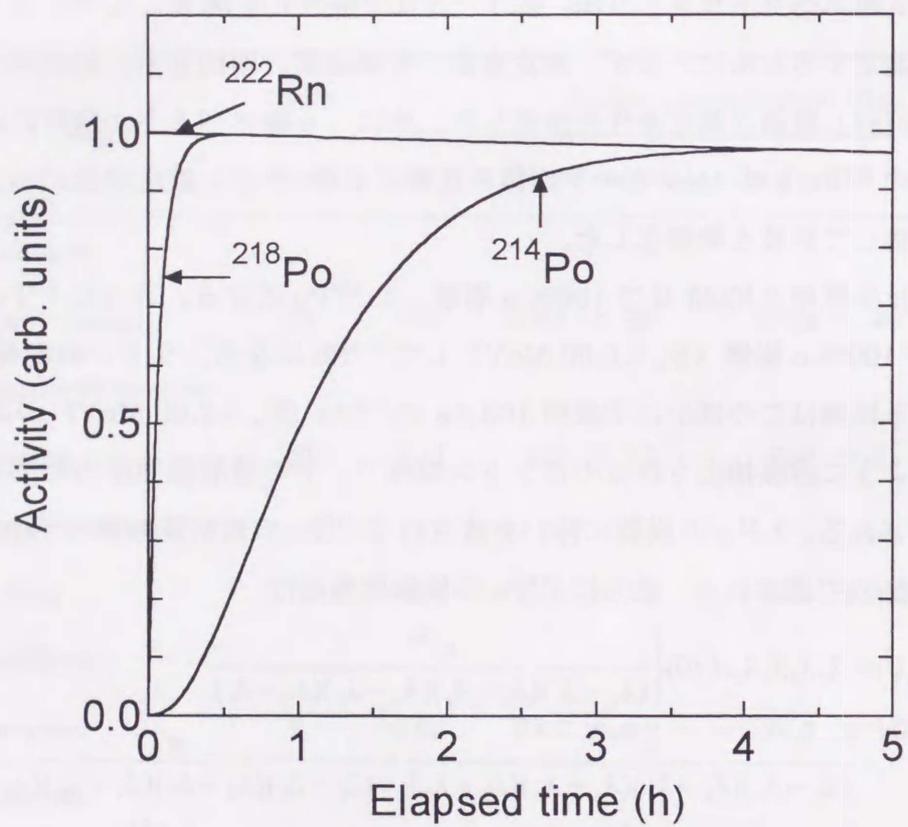


図 3.1  $^{222}\text{Rn}$  の崩壊と  $^{218}\text{Po}$  と  $^{214}\text{Po}$  の成長崩壊理論曲線

体検出器などが使用されてきた。これらの検出器による測定は外部線源法であるので、放射性試料の自己吸収、あるいは空気層や検出器の窓などによる吸収効果を受けるため $\alpha$ 線の正確な定量は容易ではない。一方、液体シンチレーション法では放射性試料をシンチレータ中に溶解させるので自己吸収や外部吸収は無視でき、試料から放出される $\alpha$ 線の効果的な定量が可能である。

液体シンチレーション測定においてもっとも考慮されるのは、クエンチング（消光作用）とよばれる現象である。クエンチングは溶媒や溶質分子の励起緩和および溶液中の物質による放射光の吸収が原因で起こり、パルス波高が低くなり計数効率の減少をまねく。しかしながら、 $\alpha$ 線測定の場合にはガウス分布形に類似のピーク状スペクトルを形成し、クエンチングを起こしてもスペクトルが低パルス波高側に変位するだけでピーク面積は不変である<sup>60)</sup>。したがって、 $\alpha$ 線の計数値はクエンチングの影響を受けない。このように、 $\alpha$ 線測定ではクエンチングについて特に考慮する必要がないので、通常の液体シンチレーション測定でクエンチング抑制のために使用されるDMPOPOPあるいはbis-MSBなどの第2溶媒は不要となる。

また、CRTディスプレイにより $\alpha$ 線スペクトルを的確にとらえることができ、 $\beta$ 線および $\gamma$ 線によるバックグラウンドの部分を差し引くことで $\alpha$ 線の計数を正確に求めることができる。

$\alpha$ 線測定のために試料水の前処理として、抽出 $\gamma$ 法と同様に有機溶媒によるラドンの溶媒抽出を行った。測定の流れを図3.2に示す：試料水を1Lガラス製フラスコに内部に気泡が発生しないようにシリコンホースを通して注意深く採取し、十分オーバーフローしたのち付属のガラス栓で密栓する。それを実験室に持ち帰り、水温を20°Cに保つ。そして、試料水の量を1Lに調整し液体シンチレータ（以下、液シンと略す）3mLをマクロピペットで静かに入れる。この水と抽出溶媒の最適な体積比については第3.6節で詳述する。使用した液シンは、シンチレーション用キシレン500mLにPPO (2,5-diphenyloxazole) を2g溶解して作成した。次にフラスコを1分間激しく振とうし、水相から液シンが分離するまで5分間静置する。そして液シン1mLをマクロピペットを用いて1mLガラス容器に移し、 $\alpha$ 線測定を行う。

<sup>222</sup>Rnと<sup>218</sup>Poの $\alpha$ 線エネルギーは近いので、エネルギー分解能が良い測定装置でないと $\alpha$ 線ピークを分解できない。本研究では高分解能液体シンチレーションスペクトロメータORDELA 8100ABによってこれら2本の $\alpha$ 線ピークを分離して測定した。

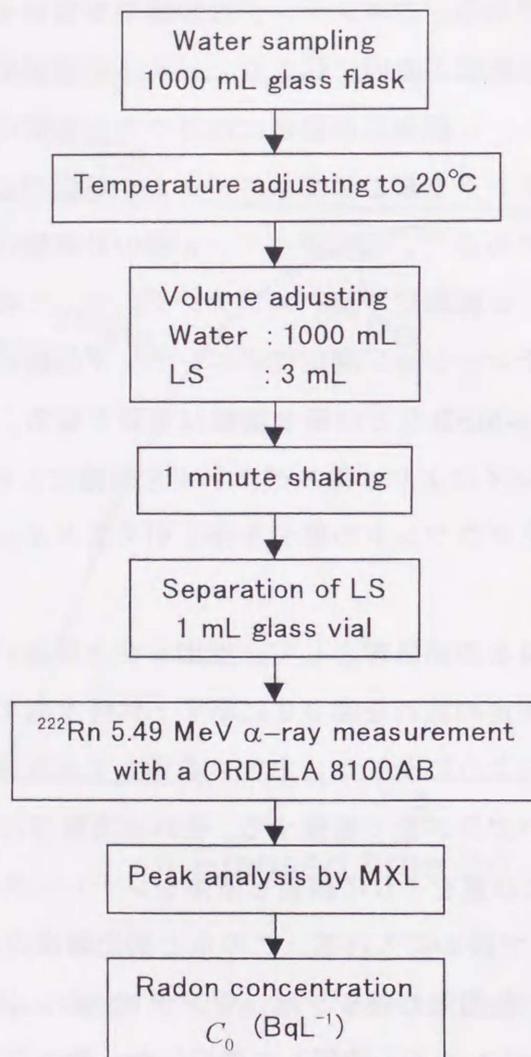


図 3.2 α法による水中ラドン測定の流れ図

$\alpha$ 線スペクトルの例を図 3.3 に示す。この図にはラドンを含まない水について同じ抽出操作を行った液シンのスペクトルも、バックグラウンドスペクトルとして比較した。 $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV と  $^{218}\text{Po}$  6.00 MeV のピークは十分分離されているが、 $^{218}\text{Po}$  の低エネルギー側のすその部分が  $^{222}\text{Rn}$  のピークに重なる。そこで、 $^{222}\text{Rn}$  と  $^{218}\text{Po}$  のスペクトルを 2 重のガウス分布関数を用いてフィッティングすることにより  $^{222}\text{Rn}$  のピークカウントを求めた。ピーク解析については第 4 章で詳述する。このようにして求めた  $^{222}\text{Rn}$  のピークカウントから、試料水中のラドン濃度を算出することができる。

### 3.2 測定装置

従来の液体シンチレーションカウンタでは光電子増倍管を 2~3 本使って同時計数をとる方法がとられており、エネルギー分解能が 15%以上と低く  $^{222}\text{Rn}$  と  $^{218}\text{Po}$  の  $\alpha$ 線ピークを分離できない。本研究で使用した高分解能液体シンチレーション  $\alpha$ 線スペクトロメータ ORDELA Model 8100AB の断面図を図 3.4 に示す。検出器前面にサンプルホルダーがあり、その中にはライトガイドとしてシリコンオイルが満たされており、半球状の反射鏡によって光を光電子増倍管に効率良く集めるように工夫されている。この装置は McDowell<sup>35,57)</sup>により開発されたもので 1 個の光電子増倍管による測定で、分解能 6.7% (カタログ値) という高分解能を示す。さらに、ORDELA 専用の液シンを使用すると  $\alpha$ 線と  $\beta$ 線および  $\gamma$ 線を波形弁別できる機能も備わっている。本研究では市販されている利用し易いシンチレータとガラス容器を用いたため、実際のエネルギー分解能はラドンの 5.49 MeV  $\alpha$ 線に対して半値幅 557 keV (10%) であった。また、 $\alpha$ 線パルス の時間分布が  $\beta$ 線および  $\gamma$ 線の分布から十分分離しなかったため、波形弁別の機能も使用しなかった。

検出器系のブロック図を図 3.5 に示す。液シン中で発生した光子 (波長 約 2800 Å) が光電子増倍管で電気パルスに変換されたのち、アンプで整形・増幅され、パルス波高が AD コンバータ (Labo MCA/PC98) を通して波高分析される。得られたエネルギースペクトルのデータをパーソナルコンピュータ (NEC PC9801M) によりフロッピーディスクに保存した。

### 3.3 測定容器からのラドンの散逸

ラドンは希ガスであるので測定用の容器のふたがないとラドンは液シン中から空気

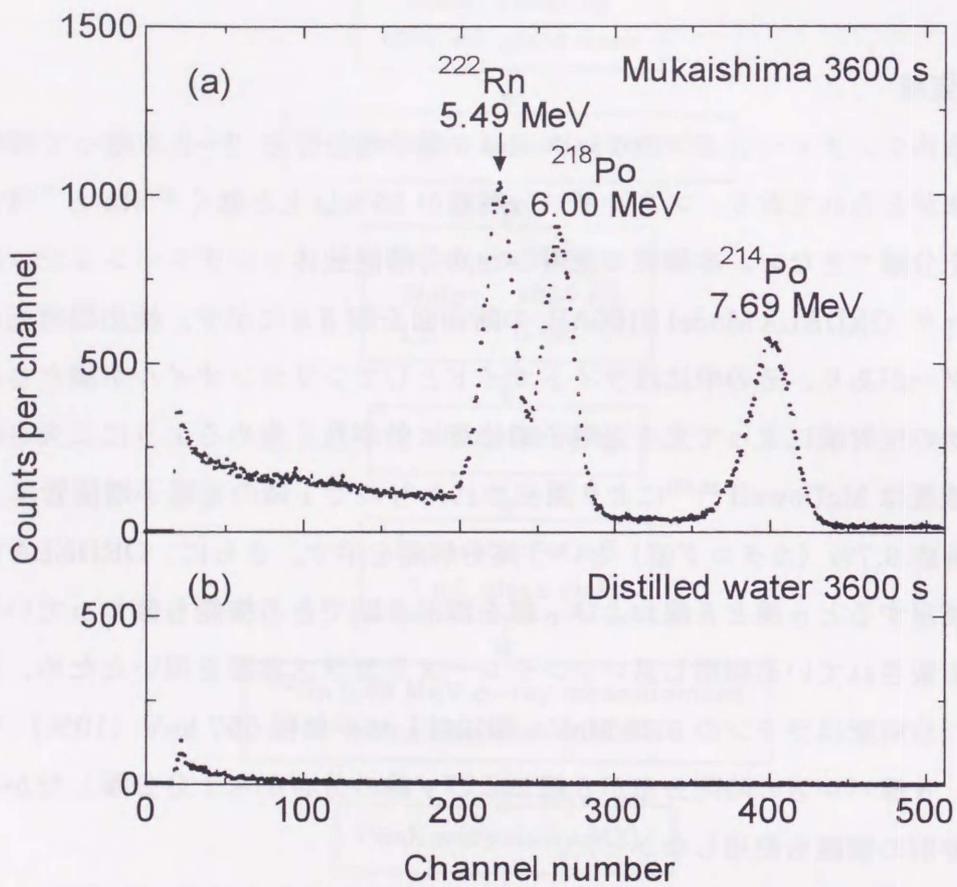


図 3.3  $\alpha$ 線スペクトルの測定例 (a)地下水 (向島)  
(b)蒸留水 (バックグラウンド)

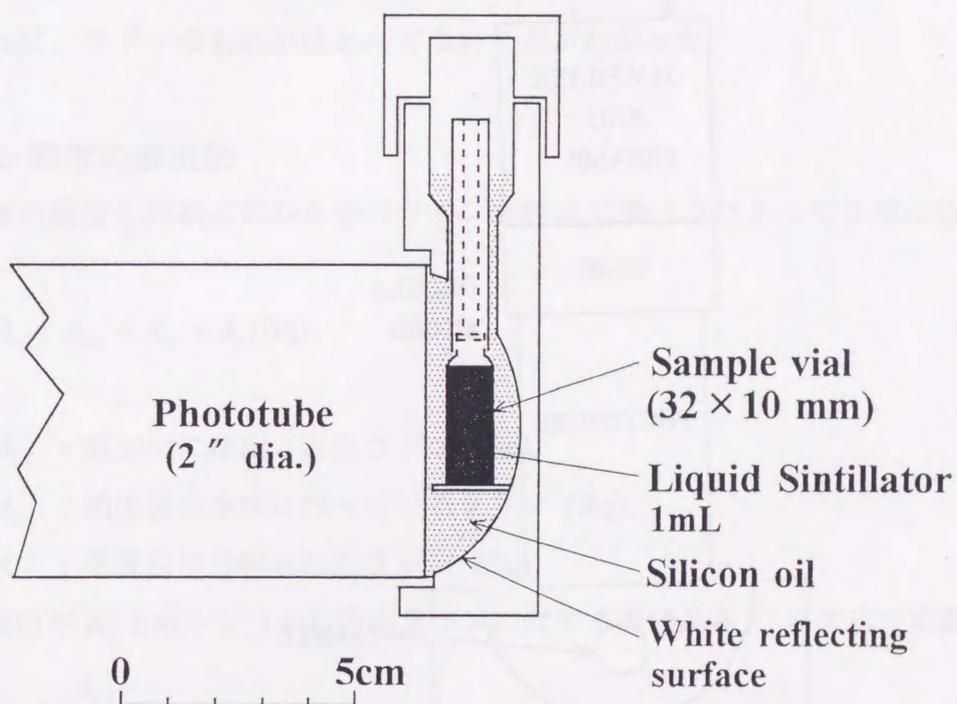


図 3.4 ORDELA 8100AB 検出器断面図

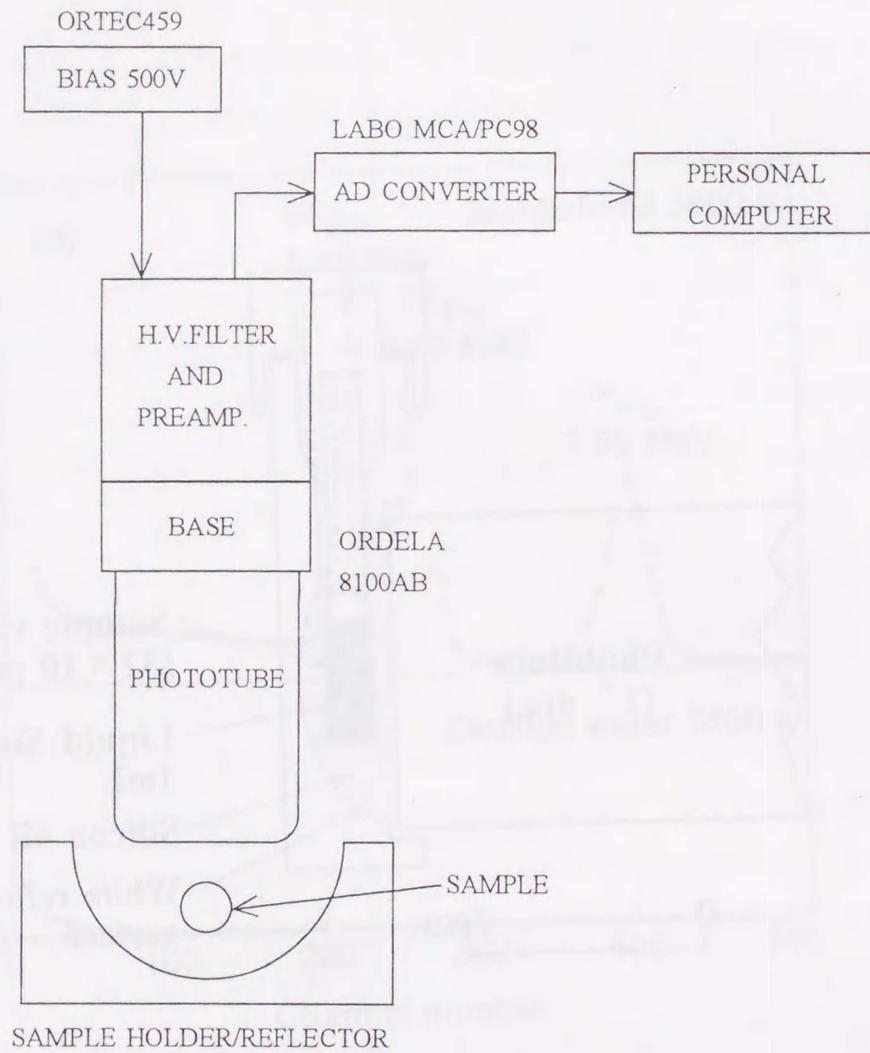


図 3.5 液シン $\alpha$ 線検出器系のブロック図

中に散逸していく。ORDELA Model 8100AB では通常、培養試験管（直径 10mm × 高さ 75mm、ガラス製、シリコンキャップ付き）が使われる。この培養試験管の他に、マイクロチューブ（直径 10mm × 高さ 50mm、ガラス製）を付属のポリエチレンキャップで密栓したものと 1mL 用マイティバイアル（直径 10mm × 高さ 25mm、ガラス製）にプラスチックふたを作成しエポキシ系接着剤で密栓したものについて検討した。これらの測定容器を図 3.6 に示す。ラドンを抽出した液シンをそれぞれの容器に入れて数日間測定し、 $^{222}\text{Rn}$  5.489 MeV  $\alpha$  線計数の時間変化を測定した。その結果を図 3.7 に示す。ラドン本来の半減期 3.8235 日より短いものはふたからラドンが散逸していることを示す。この結果から、1mL マイティバイアルを使いふたをエポキシ系接着剤で固定すれば、ラドンのもれがほとんどないことがわかった。

### 3.4 ラドン濃度の導出法

抽出  $\gamma$  法の場合と同様に試料水中のラドン全量  $A_0$  は振とうによって 3 相に分配される。

$$A_0 = A_{LS} + A_w + A_a \text{ (Bq)}. \quad (3-2)$$

ここで、

$A_{LS}$  : 液シンに抽出されたラドン (Bq),

$A_w$  : 抽出後の水相に残っているラドン (Bq),

$A_a$  : 空気相に分配されたラドン (Bq)

である。抽出率  $R_\alpha$  と液シン 1 mL 中のラドンに対する実効効率  $F_\alpha$  を次式で定義する。

$$R_\alpha = \frac{A_{LS}}{A_0}, \quad (3-3)$$

$$F_\alpha = \varepsilon_\alpha \cdot R_\alpha \text{ (cps Bq}^{-1}\text{)}. \quad (3-4)$$

ここで、 $\varepsilon_\alpha$  (cps Bq $^{-1}$ ) は液シン 1 mL 中の 5.49 MeV  $\alpha$  線に対する検出効率である。

抽出時刻における液シン 1 mL 中のラドン量  $a_0$  は、 $\alpha$  線測定から次式で求められる。

$$a_0 = \frac{N_\alpha}{t_m \varepsilon_\alpha} \cdot \frac{1}{\exp(-\lambda_0 t_m)}. \quad (3-5)$$

ここで、

$N_\alpha$  :  $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV  $\alpha$  線のピークカウント

$t_m$  : 測定時間 (s),

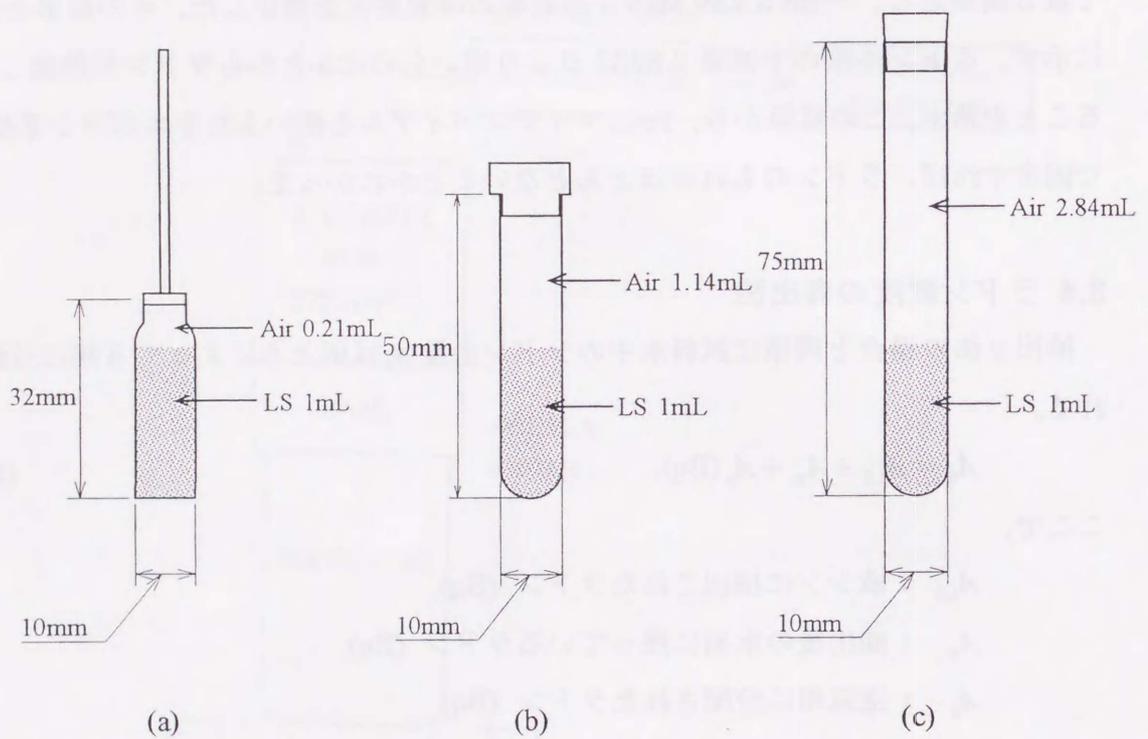


図 3.6 液シン  $\alpha$  線測定容器 (a) マイティバイアル  
 (b) ミクロチューブ  
 (c) 培養試験管

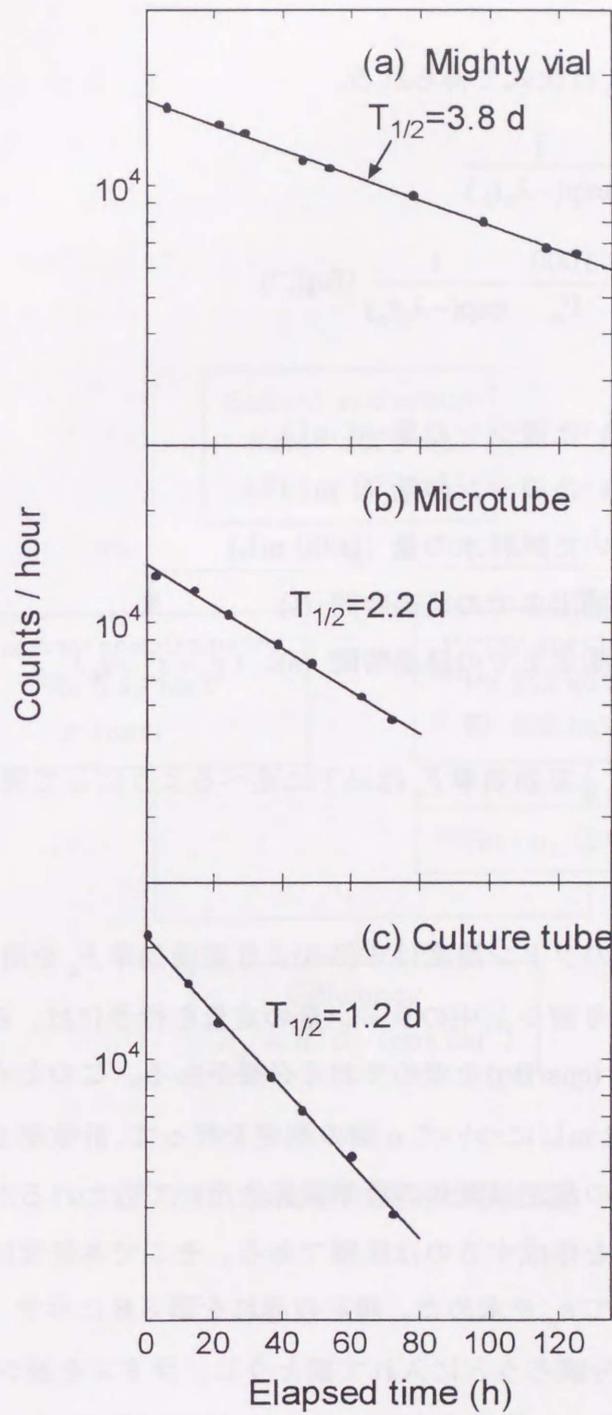


図 3.7 測定容器からのラドン散逸テスト

$\lambda_0$  : ラドンの崩壊定数 ( $2.0982 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )

$t_a$  : 抽出から測定までの経過時間 (s)

である。

試料水のラドン濃度  $C_0$  は次式で得られる。

$$C_0 = A_0 \cdot \frac{1000}{V_w} \cdot \frac{1}{\exp(-\lambda_0 t_b)}$$
$$= \frac{N_\alpha}{t_m F_\alpha} \cdot \frac{V_{LS}}{V'_{LS}} \cdot \frac{1000}{V_w} \cdot \frac{1}{\exp(-\lambda_0 t_e)} \text{ (BqL}^{-1}\text{)} \quad (3-6)$$

ここで、

$V_{LS}$  : 抽出に用いた液シンの量 (3 mL)

$V'_{LS}$  : 測定に用いた液シンの量 (1 mL)

$V_w$  : 抽出に用いた試料水の量 (1000 mL)

$t_b$  : 採水から抽出までの経過時間 (s)

$t_e$  : 採水から測定までの経過時間 (s)、( $t_e = t_a + t_b$ )

である。

検出効率  $\varepsilon_\alpha$ 、抽出率  $R_\alpha$ 、実効効率  $F_\alpha$  は以下に述べるようにして実験的に決定した。

### 3.5 検出効率

本研究では、試料水中のラドン濃度は式(3-6)より実効効率  $F_\alpha$  を用いて算出した。しかしながら、式(3-5)より液シン中のラドン量の定量を行うには、液シン 1mL あたりのラドンの検出効率  $\varepsilon_\alpha$  (cps/Bq) を求めておく必要がある。このためには、既知量の  $^{222}\text{Rn}$  が含まれた液シン 1 mL について  $\alpha$  線の測定を行って、計数率を求めなくてはならない。通常、検出効率の測定は既知の標準線源を用いて行われるが、有機溶媒に溶解するラドンの標準溶液を作成するのは困難である。そこで本研究においては、前章で述べた抽出  $\gamma$  法を用いて  $\varepsilon_\alpha$  を求めた。測定の流れを図 3.8 に示す：まず、原水 900 mL と液シン 120 mL を分液ろうとに入れて振とうし、ラドンを液シンに抽出する。その液シンから 1mL をとり  $\alpha$  線測定を行って 5.49 MeV  $\alpha$  線のピーク計数率  $n$  (cps) を求める。一方、残りの液シンからシリコンチューブを通してラドンの空気中への散逸を防ぐように注意深く 110 mL をテフロン容器に取り、 $\gamma$  線スペクトロメトリ法により液シン中のラドン濃度  $a_0$  (Bq mL $^{-1}$ ) を求める。こうして  $\alpha$  線と  $\gamma$  線の測定結果か

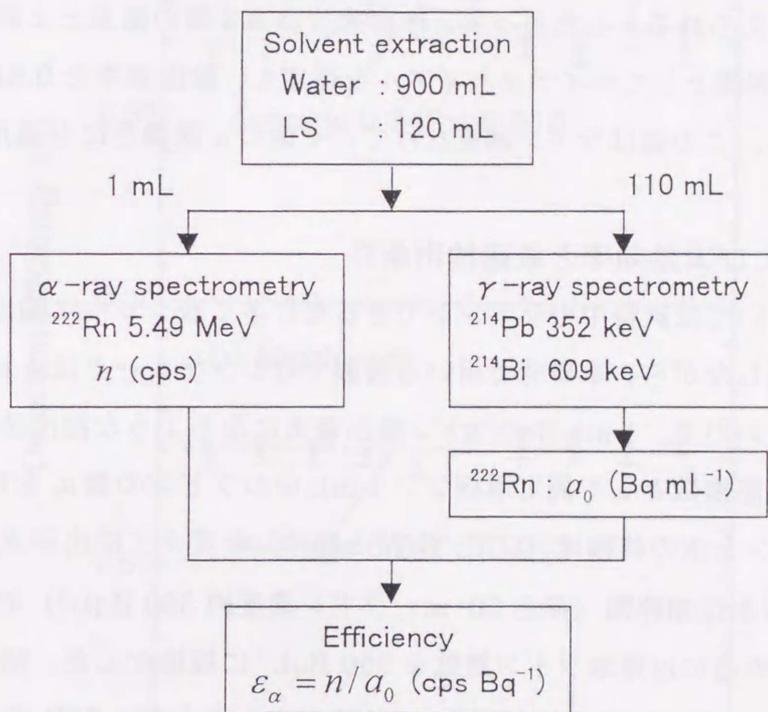


図 3.8 検出効率測定の流れ図

から検出効率  $\varepsilon_\alpha$  を

$$\varepsilon_\alpha = \frac{n}{a_0}, \quad (3-7)$$

と決定できる。検出効率測定にはマイティバイアルと培養試験管を用いた。それぞれの容器に対して 10 回繰り返した結果を図 3.9 に示す。この結果から培養試験管よりもマイティバイアルを使った方が検出効率が高いことがわかる。また、培養試験管では測定値のばらつきが大きくなった。これらのことは、培養試験管の方が空气体積が大きいので、ラドンが容器内で液シン相と空気相に分配される影響が大きいことに起因していると考えられる。したがって、本研究では 3.2 節の結果と上記の結果から 1 mL ガラス測定容器としてマイティバイアルを選定し、検出効率を  $0.810 \pm 0.012$  (cps Bq<sup>-1</sup>) と決定した。この値はラドン測定だけでなく他の  $\alpha$  線測定にも適用できる。

### 3.6 抽出率および実効効率と最適抽出条件

溶媒抽出においては試料中のラドンができるだけ多く液シン中に抽出されることが望ましい。しかしながら、本研究で用いる装置ではシンチレータは 1 mL しか測定することができないので、1 mL 中のラドン量が最大になるような抽出法が最適といえる。そこで、性能指数として測定用液シン 1 mL 中のラドンの量  $a_0$  を利用した； $FM = a_0$ 。液シンと水の体積比（以下、S/W と略す）を変えて抽出率  $R_\alpha$  と FM 値を測定した<sup>44)</sup>。試料水は湖粹園（深さ 50 m、ラドン濃度約 350 BqL<sup>-1</sup>）の地下水を使用し、FM 値を求めるには原水ラドン濃度を 350 BqL<sup>-1</sup> に規格化した。結果を図 3.10 に示す。実線は分配係数を用いて計算した理論抽出率を示す<sup>61)</sup>。S/W が 10% を超えると抽出率は約 0.6 であり、S/W を 0.3% に減少すると抽出率は約 0.1 に減少することがわかった。FM 値は逆の傾向を示し、S/W が 0.3% のとき最大になる。したがって、実際的水中ラドン測定では試料水 1 L に対して液シン 3 mL でラドン抽出することにした。

ラドン濃度測定における抽出率  $R_\alpha$  と実効効率  $F_\alpha$  は次のようにして実験的に決定した。実験操作を図 3.11 に示す：まず、試料水中のラドン濃度  $C_0$  を直接  $\gamma$  法により求める。次に、前述したようにラドンを抽出し、液シン 1 mL を  $\alpha$  線スペクトロメータで 1 時間測定して  $N_\alpha$  を求める。抽出率は式(3-3)に  $A_{Ls} = 3a_0$  を代入して決定できる。また、式(3-4)に  $C_0$ 、 $N_\alpha$  を代入して  $F_\alpha$  を決定した。

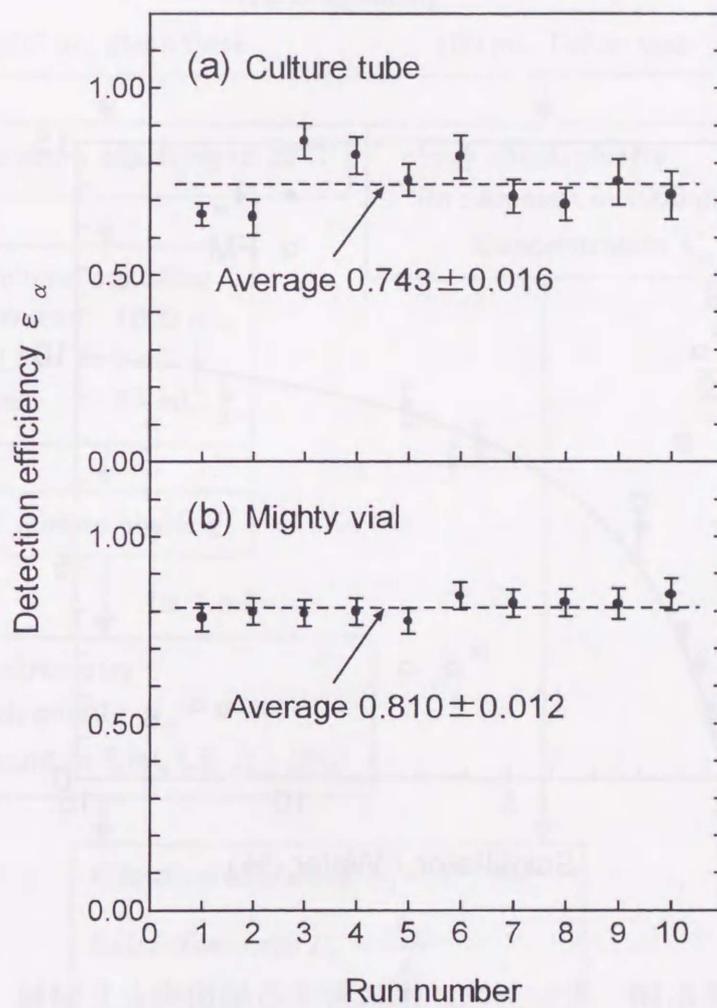


図 3.9 検出効率 (a)培養試験管  
(b)マイティバイアル

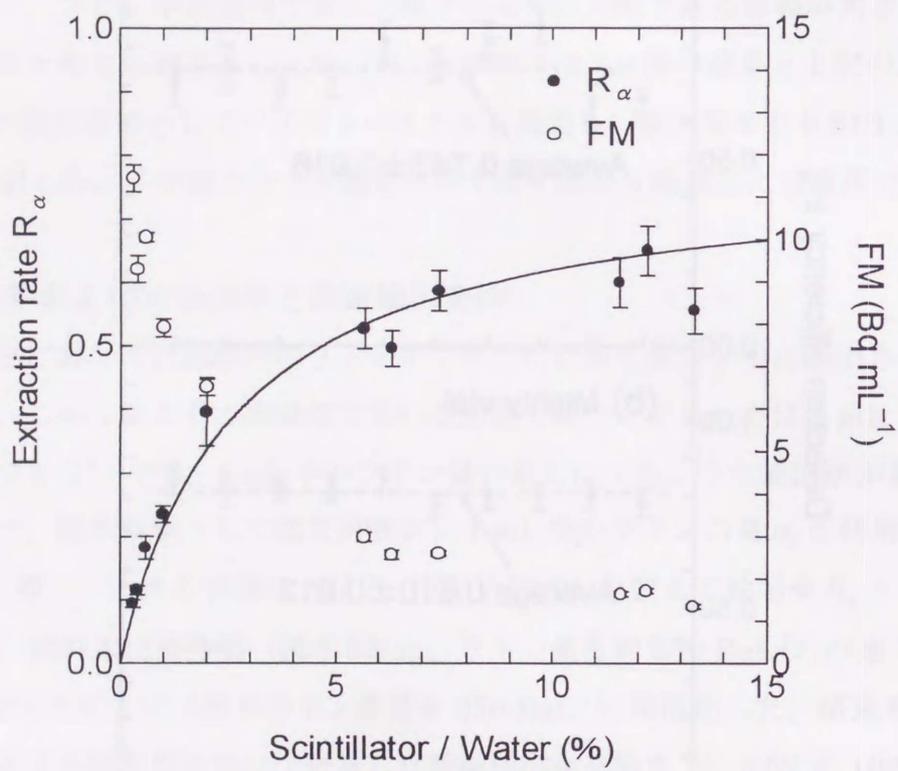


図 3.10 キシレン／水に対する抽出率と FM 値

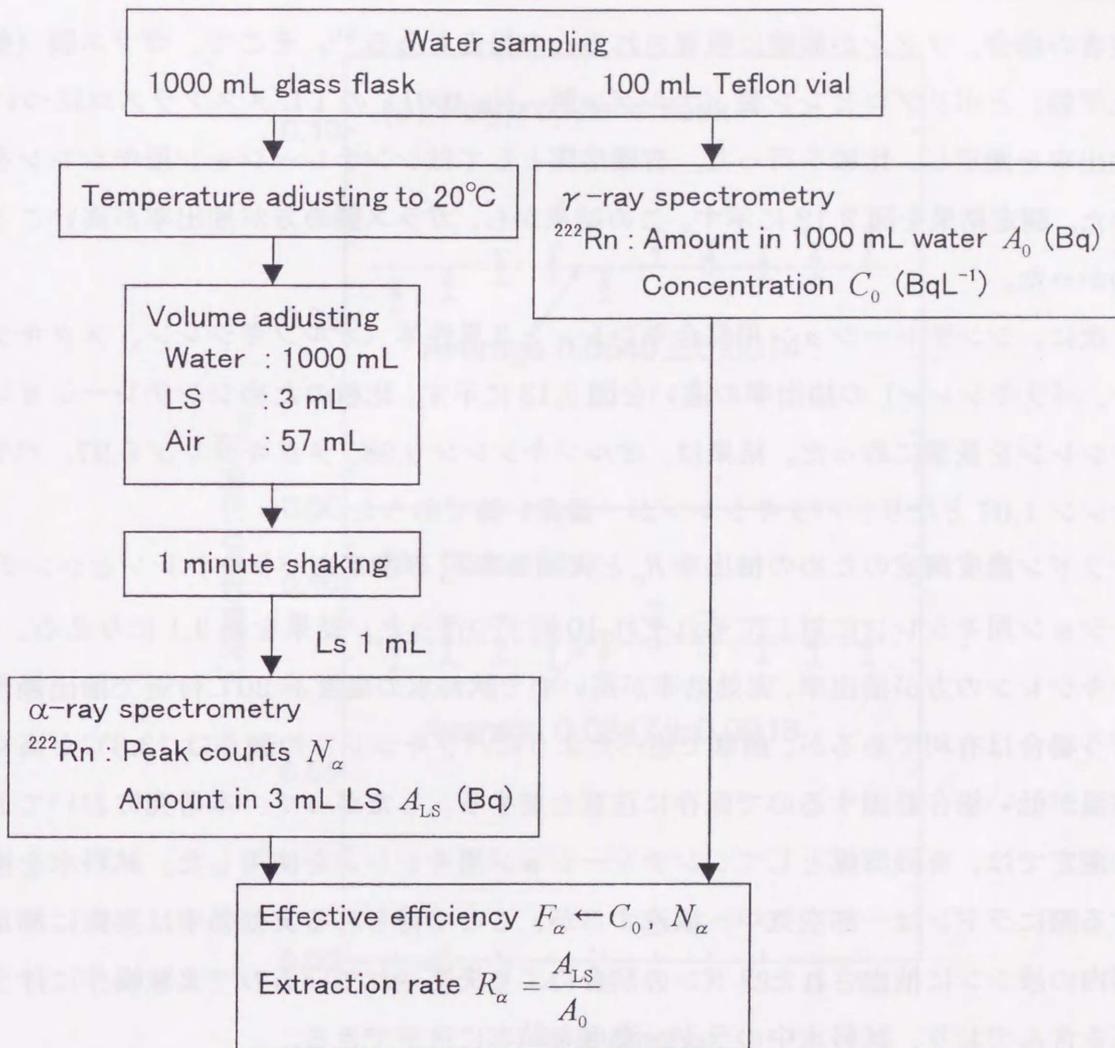


図 3.11 実効効率および抽出率測定実験操作

抽出に用いる有機溶媒の量が多い場合には振とう容器として分液ろうとが適しているが、上で述べたように本研究ではラドンの抽出に 3 mL の液シンを使用した。このため、液シンの回収を容易にするために容器の上部が細くなっているメスフラスコを振とう用の容器として使用した。振とうに用いるメスフラスコは取り扱い上の破損の防止のためにはガラス製よりポリエチレン製などの方が適している。しかしながら、後者の場合、ラドンが器壁に吸着されるとの報告もある<sup>51)</sup>。そこで、ガラス製（柴田化学製）とポリプロピレン製（ナルゲン製、No.4001）の 1 L メスフラスコについて抽出率を測定し、比較を行った。有機溶媒としてはシンチレーション用キシレンを用いた。測定結果を図 3.12 に示す。この結果から、ガラス製の方が抽出率が高いことがわかった。

次に、シンチレーション用混合キシレンと 3 異性体（オルソキシレン、メタキシレン、パラキシレン）の抽出率の違いを図 3.13 に示す。比較のためシンチレーション用キシレンを基準に取った。結果は、オルソキシレン 0.98、メタキシレン 0.97、パラキシレン 1.07 となり、パラキシレンが一番高い値であった。

ラドン濃度測定のための抽出率  $R_{\alpha}$  と実効効率  $F_{\alpha}$  の測定をパラキシレンとシンチレーション用キシレンに対してそれぞれ 10 回ずつ行った。結果を表 3.1 に与える。パラキシレンの方が抽出率、実効効率が高いので試料水の温度が 20°C 付近で抽出操作を行う場合は有利であるが、前章で述べたようにパラキシレンの融点は 13.3°C と高く、室温が低い場合凝固するので保存に注意を要する。したがって、本研究において通常の測定では、有機溶媒としてシンチレーション用キシレンを使用した。試料水を操作する際にラドンは一部空気中へ散逸するが、ここで得られる実効効率は実際に測定容器内の液シンに抽出されたラドンの割合により決定されているので実験操作に伴う補正を含んでおり、試料水中のラドン濃度を精密に決定できる。

以上に述べた  $\alpha$  法の最適測定条件を表 3.2 にまとめた。

抽出  $\gamma$  法と同じように抽出率の温度依存性を検討した。ラドン抽出率の理論式は、抽出  $\gamma$  法と同じ式(2-20)で表される。そこで、 $V_w = 1000$  mL,  $V_{org} = 3$  mL,  $V_a = 57$  mL として式(2-20)より試料水の温度変化に対する抽出率 ( $\alpha$  法) の変化を計算した。結果を表 3.3 に与える。20°C 付近で理論抽出率の変化は小さいものの抽出  $\gamma$  法の場合と比較すると、 $\alpha$  法ではラドンを抽出する有機溶媒の量が少なく抽出率が小さいので、水温の変化の影響が無視できない。したがって、実験室の室温を 20°C に保ち、試料

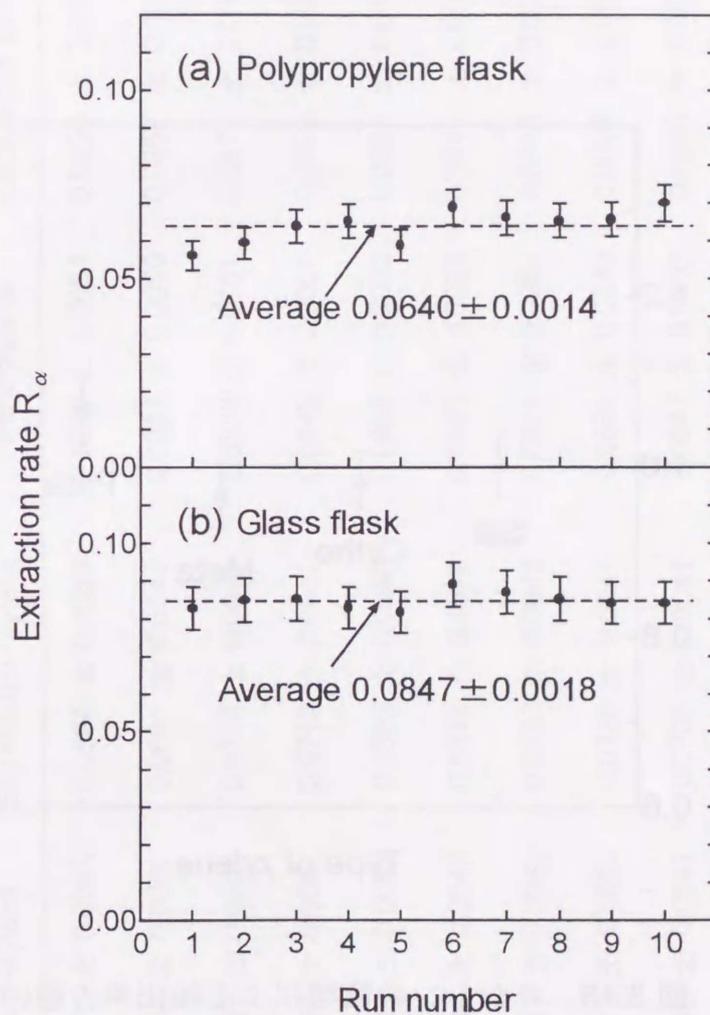


図 3.12 ガラス製およびポリプロピレン製フラスコに対する抽出率

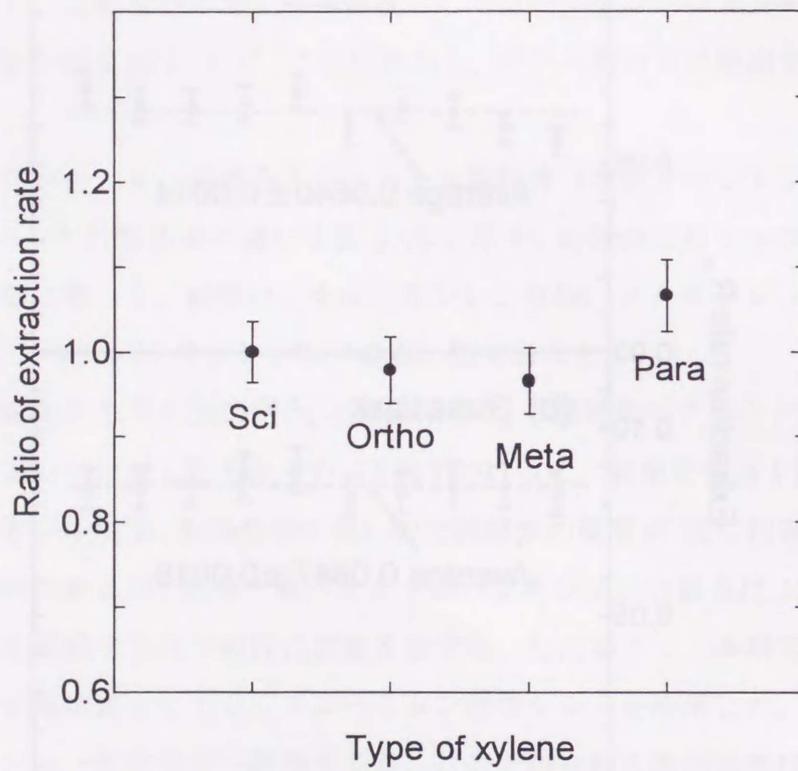


図 3.13 キシレンの種類による抽出率の違い

表3.1  $\alpha$  法の実効効率および抽出率

Run No.	Effective efficiency $F_{\alpha}$ (cps Bq <sup>-1</sup> )		Extraction rate $R_{\alpha}$	
	Para-xylene	Scintillation xylene	Para-xylene	Scintillation xylene
1	0.0818 ± 0.0043	0.0694 ± 0.0039	0.1009 ± 0.0054	0.0855 ± 0.0039
2	0.0751 ± 0.0040	0.0691 ± 0.0040	0.0927 ± 0.0050	0.0852 ± 0.0040
3	0.0761 ± 0.0041	0.0710 ± 0.0041	0.0939 ± 0.0051	0.0874 ± 0.0041
4	0.0769 ± 0.0041	0.0712 ± 0.0041	0.0945 ± 0.0051	0.0878 ± 0.0041
5	0.0799 ± 0.0043	0.0693 ± 0.0040	0.0982 ± 0.0053	0.0854 ± 0.0040
6	0.0800 ± 0.0043	0.0676 ± 0.0038	0.0980 ± 0.0053	0.0842 ± 0.0038
7	0.0757 ± 0.0040	0.0740 ± 0.0043	0.0931 ± 0.0051	0.0915 ± 0.0043
8	0.0716 ± 0.0039	0.0720 ± 0.0041	0.0881 ± 0.0049	0.0894 ± 0.0041
9	0.0770 ± 0.0042	0.0705 ± 0.0041	0.0947 ± 0.0052	0.0885 ± 0.0041
10	0.0759 ± 0.0040	0.0703 ± 0.0040	0.0933 ± 0.0051	0.0865 ± 0.0040
Average	0.0770 ± 0.0013	0.0704 ± 0.0012	0.0948 ± 0.0016	0.0871 ± 0.0016

表 3.2  $\alpha$  法の最適測定条件

Optimum conditions of the radon measurement by $\alpha$ LS method.	
Sampling vessel	: 1000-mL glass flask
Measurement vial	: 1-mL mighty vial
LS	: scintillation xylene 500 mL + PPO 2 g
Extraction	: water sample 1000 mL + LS 3 mL
Extraction temperature	: 20°C
Effective efficiency	: $F_{\alpha} = 0.0704 \pm 0.0012$
Detection efficiency	: $\varepsilon_{\alpha} = 0.810 \pm 0.012$
Extraction rate	: $R_{\alpha} = 0.0871 \pm 0.0016$

表 3.3 水温変化に対する抽出率（ $\alpha$ 法）の計算値

T(°C)	D <sub>w</sub>	D <sub>x</sub>	R <sub>th</sub>
0	0.5207	19.60	0.092
5	0.4286	18.19	0.101
10	0.3569	16.89	0.109
12	0.3329	16.39	0.112
14	0.3112	15.91	0.115
16	0.2916	15.44	0.117
18	0.2738	14.99	0.120
20	0.2578	14.55	0.122
22	0.2432	14.12	0.124
24	0.2301	13.71	0.125
26	0.2182	13.30	0.127
28	0.2075	12.91	0.128
30	0.1977	12.53	0.129
40	0.1614	10.80	0.129
50	0.1394	9.30	0.124
60	0.1261	8.02	0.116

水をしばらく放置して水温が 20°C 付近になったのち抽出操作を行うとラドン濃度をより正確に決定できることがわかった。通常の地下水の水温は 14°C~24°C の範囲であり、実験室へ運搬中に試料水の水温が 20°C 付近になる場合が多かったが、室温 20°C の中で約 1 時間静置するようにした。

### 3.7 検出限界および再現性

検出限界の計算原理は  $\gamma$  法と同じである。ラドン濃度が無視できる水からラドン抽出と同じ操作を行ってバックグラウンド測定用の試料を作成し、1 時間測定を行った。そして、得られたスペクトル図 3.3(b) から  $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV ピーク領域 (4.9–6.1 MeV) におけるバックグラウンド計数率を求めた。最小検出可能計数率は、式(2-10)より  $n_{\min} = 0.0053$  cps ( $1\sigma$ ) であった。これから式(3-6)により水中ラドン濃度測定の検出限界は  $C_{\min} = 0.23$  BqL<sup>-1</sup> ( $1\sigma$ )、 $0.68$  BqL<sup>-1</sup> ( $3\sigma$ ) であった。

再現性の実験を  $\gamma$  法と同じ湖粹園の地下水を用いて行った。結果を図 3.14 に示す。 $\alpha$  法は検出効率が大きいのでラドン濃度の誤差は、抽出  $\gamma$  法の場合とほぼ同じ程度であった。それぞれ 5 回の測定値は互いに誤差の範囲で一致しており、変動係数は 1.4% であった。また、直接  $\gamma$  法による測定を行った結果  $350 \pm 19$  BqL<sup>-1</sup> であった。両測定法の結果は良く一致しており矛盾がないといえる。

### 3.8 地下水測定例

$\alpha$  法によって表 3.4 に示す 6 ヶ所の地下水測定を行った。No.2, 3, 6 は地下水で他は湧水である。試料水は 1 L ガラスフラスコに直接採取し、実験室に持ち帰ってラドン抽出を行った。また、試料水を 100 mL テフロン容器にも採取し、低バックグラウンド Ge 検出器で  $\gamma$  線測定を行ってラドン濃度を求めた。両測定法による測定結果を表 3.4 に与える。ラドン濃度は互いに良く一致した。

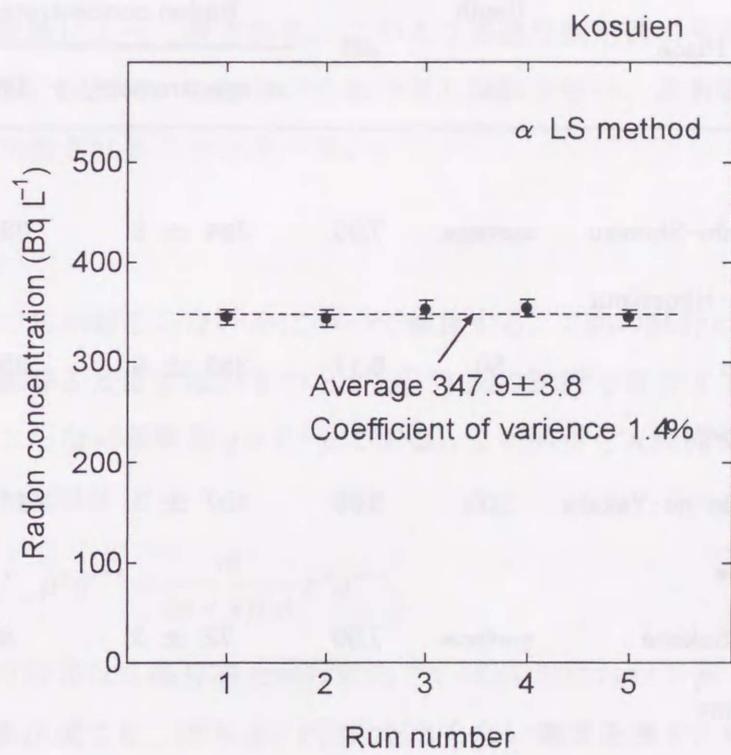


図 3.14 α法の再現性テスト

表 3.4  $\alpha$  法および直接  $\gamma$  法による地下水ラドン濃度測定例

Sample No.	Place	Depth (m)	pH	Radon concentration (BqL <sup>-1</sup> )	
				$\alpha$ spectrometry	$\gamma$ direct method
1	Kure				
	Shinnashi-Shimizu	surface	7.00	384 ± 8	395 ± 11
2	Higashi-Hiroshima				
	Kosuien	50	6.17	353 ± 9	350 ± 19
3	Kamagari				
	Kagayaki-no-Yakata	500	6.80	107 ± 3	118 ± 7
4	Shimane				
	Izumo-Sakane	surface	7.50	72 ± 3	63 ± 5
5	Hiroshima				
	Shinsensui	surface	7.26	23 ± 2	26 ± 3
6	Hiro				
	White House	20	6.92	14 ± 1	15 ± 3

## 第4章 最尤推定法と最小二乗法に基づく

### $\alpha$ 線スペクトル解析法の検討

#### 4.1 実験データの確率分布

実験によって測定されたデータは、母集団（無限回の測定データの集合）の確率分布に従ってばらつく。計数実験においては、測定データはデジタル量であり、離散的確率変数によって表される。このようなどびとびの測定値の分布の代表的なものに2項分布とポアソン分布がある。計量実験においては、測定データはアナログ量であり、連続的確率変数によって表される。このよう連続な測定値の分布の代表的なものに正規分布がある。以下に、これらの分布の相互関係を述べ、放射線計測データがポアソン分布により表されることを述べる。

##### 4.1.1 2項分布

ある事象が起こるか起こらないかについて着目する。1回の試行は独立試行、即ち、その後の試行に影響を及ぼさないものとする。1回の試行で着目する事象が起こる確率を  $p$  とし、起こらない確率を  $q=1-p$  とする。この試行を  $n$  回繰り返すとき、その事象が  $x$  回起こる確率は

$$P(x) = {}_n C_x p^x q^{n-x} = \frac{n!}{(n-x)! x!} p^x q^{n-x}, \quad (4-1)$$

で表される。この分布は2項分布と呼ばれる<sup>62)</sup>。式(4-1)において  $p^x q^{n-x}$  は、 $n$  回の試行で  $x$  回その事象が起こり、残り  $n-x$  回は起こらない確率を表す。そして、 $n$  回のうち  $x$  回にその事象が起こる組み合わせの総数が  ${}_n C_x$  で表される。2項分布の平均値は  $m=np$ 、分散は  $\sigma^2=npq$  である。

##### 4.1.2 ポアソン分布

時間の関数としてランダムに起こる事象について、その事象が次の条件のもとで起こる場合について考える。

(1) それぞれの事象は互いに独立に起こる。

(2) その事象について一定時間内の平均値  $m$  が存在する。

一定時間を  $n$  等分し、一つの区間に二つ以上の事象が起こらないように分割数  $n$  を十

分大きくする。一つの区間で個の事象が起こる確率は  $p = m/n$  である。 $n$  個の区分のうち  $x$  個でこの事象が起こる確率は、式(4-1)の 2 項分布で表される。式(4-1)において試行の回数  $n \rightarrow \infty$  (このとき  $p \rightarrow 0$ 、 $q \rightarrow 1$ ) のとき

$$P(x) = \frac{n!}{(n-x)!x!} \left(\frac{m}{n}\right)^x \left(1 - \frac{m}{n}\right)^{n-x}$$

$$= \frac{m^x}{x!} \cdot \frac{n}{n} \cdot \frac{n-1}{n} \cdots \frac{n-x+1}{n} \left(1 - \frac{m}{n}\right)^n \left(1 - \frac{m}{n}\right)^{-x}, \quad (4-2)$$

となる。 $e$  の定義より  $n \rightarrow \infty$  のとき

$$\frac{n-x+1}{n} \rightarrow 1, \quad \left(1 - \frac{m}{n}\right)^x \rightarrow e^{-m}, \quad \left(1 - \frac{m}{n}\right)^{-x} \rightarrow 1, \quad (4-3)$$

であるから、 $m = np$  を一定として  $P(x)$  の極限

$$P(x; m) = \frac{m^x}{x!} e^{-m}, \quad (x = 0, 1, 2, \dots, m > 0) \quad (4-4)$$

を得る。この分布はポアソン分布と呼ばれる<sup>62)</sup>。ここで、平均値  $m = np$ 、分散  $\sigma^2 = m$  である。ポアソン分布の確立変数は 0 以上の整数値をとり、平均値と分散が等しいことが分布の特徴である。

ポアソン分布の例<sup>62,63)</sup>としては、一定の区画に一定の時間内に落ちる雨滴の数、一定時間にかかってくる電話の回数、宇宙線が検出器に毎秒飛来する個数、放射性核種の崩壊数などがある。このような時間的現象の他に、一定規格のもとで生産される織物のキズやガラス内の泡の数のような空間的な現象においてもポアソン分布に従うとみなされる場合がある。

### 4.1.3 正規分布

正規分布の確率密度関数は

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (4-5)$$

で表される。ここで、平均値  $m$ 、分散  $\sigma^2$  であり、数理統計学ではこの正規分布を  $N(m, \sigma^2)$  と書く。正規分布では確率変数は  $-\infty$  から  $+\infty$  までの実数を取り、ポアソン分布と違って平均値と分散は独立である。

正規分布では確率変数  $x$  が  $m \pm \sigma$  の範囲に含まれる確率は 68.3%、 $m \pm 2\sigma$  の範囲に

含まれる確率は 95.5%、 $m \pm 3\sigma$  の範囲に含まれる確率は 99.7%となる。また、中心の高さの半分を表す幅は半値幅 (full-width at half-maximum 略して FWHM) と呼ばれ  $\Gamma$  で表される。正規分布では  $\sigma$  と  $\Gamma$  の間に次の関係がある。

$$\Gamma = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma. \quad (4-6)$$

正規分布の重要な例は、誤差の分布である。連続量の測定誤差 (偶然誤差) が正規分布  $N(0, \sigma^2)$  に従うことをガウスが誤差の 3 公理の下で数学的に導き出したので、ガウス分布とも呼ばれる。特に平均値 0、分散 1 の正規分布を標準正規分布と呼び、 $N(0,1)$  と書く。

#### 4.1.4 放射線計測データ

放射性核種の崩壊は、原子核物理学により次のような性質を持つことがわかっている。

(1) 個々の原子核の崩壊は独立に起こる。即ち、1 つの原子核が崩壊しても他の原子核にはまったく影響を与えない。

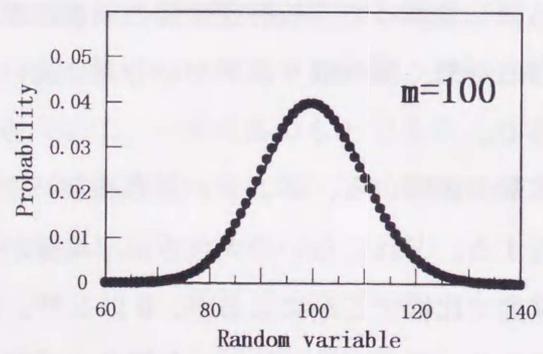
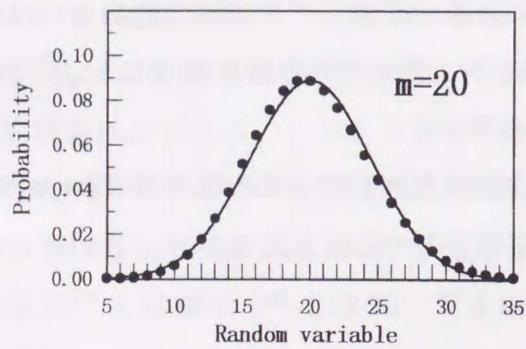
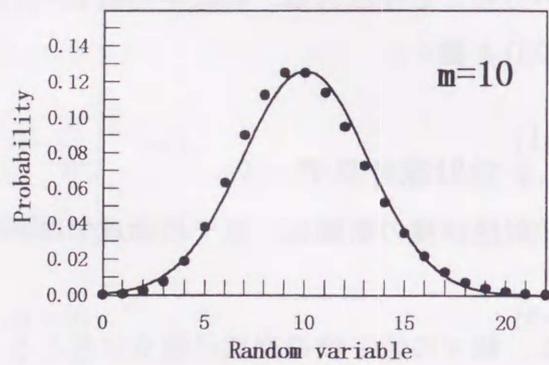
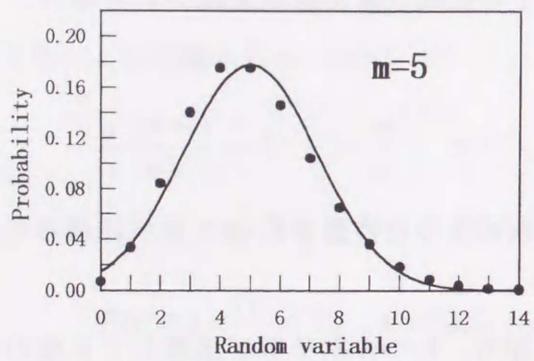
(2) 放射性核種は固有の崩壊確率を持つ。

このことから、一定時間内の放射性核種の崩壊数はポアソン分布に従うと考えられている。したがって、放射性核種の崩壊に伴う放射線の計測データは測定器あるいは測定方法が悪くない限りポアソン分布に従い、カウント数  $y$  のとき統計誤差は  $\pm\sqrt{y}$  で表される。

大数の法則から、ポアソン分布において平均値が大きくなると正規分布  $N(m, m)$  に漸近する。どれくらいの大きさの平均値から正規分布で近似されるかは、どのくらいの精度で比較するかによるが、5 以上<sup>64)</sup>、10 以上<sup>65)</sup>、20 以上<sup>66)</sup>、100 以上<sup>62)</sup>などの例がある。図 4.1 にこれらの各場合のポアソン分布と正規分布の比較を示す。正規分布は平均値を中心として左右対称な分布であり、ポアソン分布は平均値が小さくなるほど非対称性が大きくなっている。

#### 4.1.5 分布の再生性

正規分布に従う量どうしの線形結合はまた正規分布になる。このような性質を再生性という。数理統計学では次のように表現される<sup>62)</sup>。



- ポアソン分布 (平均値  $m$ , 分散  $m$ )
- 正規分布 (平均値  $m$ , 分散  $m$ )

図 4.1 ポアソン分布と正規分布の比較

—<正規分布の再現性>—

確率変数  $x_1$ 、 $x_2$  が独立でそれぞれ正規分布  $N(m_1, \sigma_1^2)$ 、 $N(m_2, \sigma_2^2)$  に従うとき、 $a_1$ 、 $a_2$  を定数として

$$x = a_1 x_1 + a_2 x_2$$

とおくと、 $x$  は正規分布

$$N(a_1 m_1 + a_2 m_2, a_1^2 \sigma_1^2 + a_2^2 \sigma_2^2)$$

に従う。

したがって、測定データが正規分布に従うと考えられる場合、生のデータの和、差、定数倍のデータも正規分布に従うことになり、非常に扱いやすい。

ポアソン分布の場合は次のようになる。確率変数  $x_1$ 、 $x_2$  がそれぞれ平均値  $m_1$ 、分散  $m_1$  および平均値  $m_2$ 、分散  $m_2$  ポアソン分布に従うとき、その単純な和  $x_1 + x_2$  は平均値  $m_1 + m_2$ 、分散  $m_1 + m_2$  のポアソン分布に従うが、差および定数倍はポアソン分布に従わない<sup>63)</sup>。ただし、放射性核種の崩壊数が平均値  $m$ 、分散  $m$  のポアソン分布をしていて、その  $1/k$  の数の放射線が観測されるなら、観測される放射線の数はデータの抽出と考えられるので平均値  $m/k$ 、分散  $m/k$  のポアソン分布になる。

このことから、2種類以上の放射性核種から来る放射線を一緒にカウントしても、そのカウント数はポアソン分布に従う。しかしながら、目的とする放射性核種とバックグラウンドを一緒に測定したときのグロス計数値からバックグラウンド計数値を差し引いて得られる正味の計数値は、ポアソン分布に従わない。また、計数値を測定時間で割って得られる計数率のデータもポアソン分布にはならない。以上のように、生のデータがポアソン分布をする場合でも、データ処理の段階でポアソン分布に従わないデータになってしまうことがあるので、注意を要する。

## 4.2 最尤推定法と最小二乗法

### 4.2.1 最尤推定法の原理

データ解析は、得られた有限個のデータから母集団のパラメータを推定することである。間接測定では実験によって得られた測定データを処理してパラメータを推定するのに曲線フィッティングが必要な場合がある。これらの最適パラメータを推定する方法として最尤推定法が用いられる。

最尤推定法は、現実起こった事象が確率最大となるようにパラメータの値を推定する（最尤原理）方法である。母集団の確率分布に従って変数  $x_i$  に対して測定値  $y_i$  が実現する確率を  $p(y_i; a)$  とすると、 $n$  個の測定データ  $(y_1, y_2, \dots, y_n)$  が得られる確率は

$$L = \prod_{i=1}^n p(y_i; a), \quad (4-7)$$

で与えられる。ここで、 $a$  はパラメータであり、複数個のパラメータの場合は  $a = (a_1, a_2, \dots, a_m)$  とする。 $L$  は尤度関数 (likelihood function) と呼ばれる。また、尤度関数の対数をとった  $\ln L$  を対数尤度という。 $e$  を底とする対数関数は単調増加関数であるから、 $L$  を最大にする  $a$  の値は

$$\frac{\partial \ln L}{\partial a} = 0, \quad (4-8)$$

で決定される。式(4-8)を尤度方程式といい、求められた  $a$  の値を最尤推定値という。

#### 4.2.2 最小二乗法

$n$  個の測定データ  $(y_1, y_2, \dots, y_n)$  に理論曲線  $f(x_i; a)$  (以下、 $f(x_i)$  と書く) をフィッティングすることを考える。

最小二乗法は、データ  $y_i$  と関数値  $f(x_i)$  との残差の二乗和

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i [y_i - f(x_i)]^2, \quad (4-9)$$

を最小にするようにパラメータ  $a$  の値を決める (最小二乗条件)。ここで、 $w_i$  はデータ  $y_i$  に対する重みである。重み  $w_i$  は通常

$$w_i = 1/\sigma_i^2, \quad (4-10)$$

とする。最小二乗条件より、パラメータ  $a$  を決定する式として

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} \quad (j=1, \dots, m), \quad (4-11)$$

を得る。式(4-11)を正規方程式という。

重み  $w_i$  を式(4-10)のようにとると、最小二乗法は母確率密度関数が正規分布である場合の最尤推定法と等価である。このことを以下に示す。この場合尤度関数は

$$L = \prod_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left\{-\frac{[y_i - f(x_i)]^2}{2\sigma_i^2}\right\}, \quad (4-12)$$

となる。対数尤度は

$$\ln L = \sum_{i=1}^n \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{[y_i - f(x_i)]^2}{\sigma_i^2}, \quad (4-13)$$

となる。右辺の第1項は関数のパラメータ  $a$  を含まないので、対数尤度  $\ln L$  を最大にすることは式(4-9)の  $\chi^2$  を最小にすること、即ち最小二乗法と同等である。

放射線計測データはポアソン分布に従うので、放射線計測データを最小二乗法で処理する場合、前述したようにポアソン分布が正規分布で近似できることを前提としている。放射線計測データ  $y_i$  の誤差は

$$\sigma_i = \sqrt{y_i}, \quad (4-14)$$

で与えられるので、重みは

$$w_i = \frac{1}{y_i}, \quad (4-15)$$

となる。

このように重みをとってフィッティングすると、フィッティング曲線より下にあるデータに対する重みは大きくなり、逆にフィッティング曲線より上にあるデータに対する重みは小さくなる。したがって、ポアソン分布に従うデータに対して最小二乗法を適用すると、フィッティング曲線が下へ引っ張られる効果が生じる<sup>37)</sup> (以下、pull-down 効果という)。

式(4-9)、式(4-14)を式(4-11)に代入すると、正規方程式は

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i - f(x_i)}{y_i} \frac{\partial f(x_i)}{\partial a_j} = 0, \quad (j=1, \dots, m), \quad (4-16)$$

となる。

ここで、測定値  $y_i$  は  $f(x_i)$  のまわりで  $\sqrt{y_i}$  程度のばらつきを示す。したがって、 $\chi^2 \approx n$  (データ数) となる。

#### 4.2.3 ポアソン分布に従うデータに対する最尤推定法

母集団の分布がポアソン分布である場合、正規分布で近似せずにポアソン分布の確率分布式(4-4)を使って最尤推定法を適用する方法について述べる。ポアソン分布に対する尤度関数は

$$L = \prod_{i=1}^n \frac{\{f(x_i)\}^{y_i}}{y_i!} \exp\{-f(x_i)\}, \quad (4-17)$$

で与えられる。対数尤度は

$$\ln L = \sum_{i=1}^n \{y_i \ln f(x_i) - f(x_i) - \ln(y_i!)\}, \quad (4-18)$$

となる。

式(4-18)を尤度方程式(4-8)に代入すると

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i - f(x_i)}{f(x_i)} \frac{\partial f(x_i)}{\partial a_j} = 0, \quad (j = 1, \dots, m), \quad (4-19)$$

となる。式(4-19)を基本方程式という。式(4-19)は、式(4-16)と良く似ており、一見すると  $1/y_i$  を  $1/f(x_i)$  で置き換えただけのように見える。形式的には確かにそうになっているが、最小二乗法で重みを  $1/f(x_i)$  にしたければ、式(4-9)に代入して式(4-11)を計算しなければならない<sup>67)</sup>。それでは式(4-19)は出てこない。式(4-19)はあくまでもデータがポアソン分布をするものと考えて最尤推定法を適用したもので、最小二乗法の重みを置き換えたものではない。

本研究ではポアソン分布に対する最尤推定法を単に最尤推定法と呼ぶことにする。

#### 4.2.4 計数和と関数和

曲線フィッティングにより決定されたパラメータの最適値を用いて計算した関数の総和  $\sum_{i=1}^n f(x_i)$  と測定データの総和  $\sum_{i=1}^n y_i$  (計数和という) は一致することが望ましい。

最尤推定法では、

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n f(x_i), \quad (4-20)$$

となり、計数和と関数和は一致する<sup>68)</sup>。このことを計数和の保存という。

最小二乗法では、pull-down 効果のため、関数和は計数和より小さくなり

$$\sum_{i=1}^n y_i \approx \sum_{i=1}^n f(x_i) + \chi^2, \quad (3-21)$$

となる<sup>67)</sup>。

#### 4.2.5 フィットの良さ

フィッティングを行って式(4-9)の  $\chi^2$  が最小値  $\chi_0^2$  に収束したとする。このとき、測定データが平均  $f(x_i)$ 、分散  $\sigma^2$  の正規分布に従うならば、 $\chi_0^2$  は自由度  $\nu = n - m$  の  $\chi^2$  分布に従う<sup>65)</sup>。 $\chi^2$  分布は次式で表される。

$$g_\nu(\chi^2) = \frac{1}{2^{\nu/2} \Gamma(\nu/2)} (\chi^2)^{\nu/2-1} \exp(-\chi^2/\nu), \quad \chi^2 > 0, \quad (4-22)$$

$\chi^2$  分布の平均値は  $\nu$ 、分散は  $2\nu$  である。

数理統計学では、フィッティングの結果の妥当性を検討するには  $\chi^2$  検定が用いられる<sup>62)</sup>。有意水準  $\alpha$  を設定し（通常  $\alpha = 0.05$  とされる）、自由度  $\nu$  と  $\alpha$  に対する  $\chi^2$  値  $\lambda$  を

$$\alpha = \int_\lambda^\infty \chi^2(\nu) d\chi^2, \quad (4-23)$$

と定め、

$$\chi_0^2 \leq \lambda, \quad (4-24)$$

を満たしていれば、結果は妥当と判断する（片側検定）。なお、両側検定を行うこともある。

フィッティングが妥当であったかどうか簡単に判断するのに換算  $\chi^2$  分布を用いる。換算  $\chi^2$  分布は  $\chi^2$  を自由度で割った分布  $\chi_\nu^2 = \chi^2/\nu$  で、平均値 1、分散  $2/\nu$  である。前述したようにフィッティングが良ければ  $\chi^2 \approx n$  となるので、データ数が多ければ ( $n > 30$ )、 $\chi_\nu^2 \sim 1$  となることがフィットの良さの目安となる。

最尤推定法の場合にも母集団を正規分布近似できると考えて  $\chi_\nu^2$  値をフィッティングの妥当性の目安とした。

### 4.3 最尤推定法と最小二乗法による $\alpha$ 線スペクトル解析

#### 4.3.1 実験

最小二乗法と最尤推定法による  $\alpha$  線スペクトル解析のための実験データを次のようにして測定した：試料水は、鏡山公園で採取した。ラドン濃度は  $27.4 \text{ BqL}^{-1}$  であった。第3章で述べたようにして試料水からラドンを抽出し、液シン 1 mL をマイティバイアルに密閉したものを、20 日間にわたって毎日 1 時間測定を行った。得られた 20 個のスペクトルを実測データとした。

### 4.3.2 フィッティング関数

本研究で使用した検出器系で得られる $\alpha$ 線のピークは左右対称性が良くガウス関数で表される<sup>35)</sup>。 $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeVと $^{218}\text{Po}$  6.00 MeVのピークは図3.3に示したように接近しており、同じ半値幅を持つ2重のガウス関数で表すことができる。 $\beta$ 線および $\gamma$ 線によるバックグラウンドは $^{222}\text{Rn}$ の $\alpha$ 線のピーク領域では直線で表すことができる。したがって、 $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeVと $^{218}\text{Po}$  6.00 MeVの2重ピークに対するフィッティング関数を次式のように2重のガウス関数と一次関数の和で表した。

$$f(x_i) = a_1 \exp\{-a_2(x_i - a_3)^2\} + a_4 \{-a_2(x_i - a_5)^2\} + a_6 + a_7(x_i - x_1). \quad (4-25)$$

ここで、 $x_i$  ( $i = 1, \dots, n$ )はエネルギースペクトルのチャンネル数である。第1項および第2項はそれぞれ $^{222}\text{Rn}$ と $^{218}\text{Po}$ のピークを表す。後半の一次関数はバックグラウンドを表す。 $a_1$ と $a_4$ は $^{222}\text{Rn}$ と $^{218}\text{Po}$ のピークの高さを表す。 $a_3$ と $a_5$ はそれぞれ $^{222}\text{Rn}$ と $^{218}\text{Po}$ のピークの位置を表す。 $a_2$ は次式で表されるように半値幅 $\Gamma$ に関係したパラメータである。

$$\Gamma = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{a_2}}. \quad (4-26)$$

$a_6$ と $a_7$ はバックグラウンド部分の定数と傾きを表す。ラドンのピーク面積 $S$ は次式で求められる。

$$S = a_1 \sqrt{\frac{\pi}{a_2}}. \quad (4-27)$$

以上の7個のパラメータ $a_1, \dots, a_7$ を曲線フィッティングにより決定した。

なお、 $^{222}\text{Rn}$ と $^{218}\text{Po}$ は液シン中に均一に溶解しているが、 $^{218}\text{Po}$ 崩壊後の娘核種 $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ がいくらか器壁に吸着するので壁効果が生じ $^{214}\text{Po}$  7.69 MeVのピークは、わずかに低エネルギー側が広がっている<sup>23)</sup>。

### 4.3.3 最尤推定法による曲線フィッティング

式(3-22)のフィッティング関数はパラメータに関して非線形である。非線形関数の曲線フィッティングは、関数をテイラー展開して2次以上の項を無視して線形化しフィットを反復してパラメータの最適値を求める方法で行う。

まず、パラメータ $a_1, \dots, a_7$ に初期値 $a_{10}, \dots, a_{70}$ を与え

$$a_j = a_{j0} + \delta a_{j0}, \quad (j=1, \dots, 7), \quad (4-28)$$

とする。フィッティング関数  $f(x) = f(x; a_1, \dots, a_7)$  を点  $(a_{10}, \dots, a_{70})$  の付近でテイラー展開し 1 次の項までとする。

$$\begin{aligned} f(x; a_1, \dots, a_7) &= f(x; a_{10}, \dots, a_{70}) + \sum_{k=1}^7 \frac{\partial f(x; a_{10}, \dots, a_{70})}{\partial a_k} \delta a_k \\ &\equiv f_0(x) + \sum_{k=1}^7 \frac{\partial f_0(x)}{\partial a_k} \delta a_k. \end{aligned} \quad (4-29)$$

表現を簡単にするため  $f(x; a_{10}, \dots, a_{70})$  を  $f_0(x)$  とした。式(4-29)を式(4-19)に代入する。ただし、式(4-19)の分母にも  $f(x_i)$  が入っているが、それは  $f_0(x_i)$  で置き換えるだけで、分子の  $f(x_i)$  に式(4-29)を代入して近似する。このようにして近似を高める方法が計算を簡単にするときによく用いられる<sup>68)</sup>。

その結果、次式が得られる。

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i - f_0(x_i)}{f_0(x_i)} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_j} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{f_0(x_i)} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_j} \sum_{k=1}^7 \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_k} \delta a_k, \quad (j=1, \dots, 7). \quad (4-30)$$

式(4-30)は次のように行列の形で書ける。

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ B_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & \cdot & \cdot & A_{17} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{71} & \cdot & \cdot & A_{77} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \delta a_7 \end{bmatrix} \quad (4-31)$$

行列の成分は

$$B_j = \sum_{i=1}^n \frac{y_i - f_0(x_i)}{f_0(x_i)} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_j}, \quad (j=1, \dots, 7), \quad (4-32)$$

$$A_{jk} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{f_0(x_i)} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_j} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_k}, \quad (j, k=1, \dots, 7), \quad (4-33)$$

である。各行列を順に B, A, C で表すと式(4-31)は

$$B = AC, \quad (4-34)$$

と書ける。

各微分係数は次のようになる。

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_1} = \exp\{-a_2(x - a_3)^2\}, \quad (4-35)$$

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_2} = -a_1(x-a_3)^2 \exp\{-a_2(x-a_3)^2\} - a_4(x-a_5)^2 \exp\{-a_2(x-a_5)^2\}, \quad (4-36)$$

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_3} = 2a_1a_2 \exp\{-a_2(x-a_3)^2\}, \quad (4-37)$$

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_4} = \exp\{-a_2(x-a_5)^2\}, \quad (4-38)$$

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_5} = 2a_1a_2 \exp\{-a_2(x-a_5)^2\}, \quad (4-39)$$

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_6} = x - x_1, \quad (4-40)$$

$$\frac{\partial f(x)}{\partial a_7} = 1. \quad (4-41)$$

式(4-34)から

$$C = A^{-1}B, \quad (4-42)$$

となる。成分で書くと

$$\delta a_j = \sum_{k=1}^7 (A^{-1})_{jk} B_k, \quad (j=1, \dots, 7), \quad (4-43)$$

となる。式(4-43)から  $\delta a_1, \dots, \delta a_7$  を求め、さらに式(4-28)から  $a_1, \dots, a_7$  を求める。このようにして求められたパラメータを新しい  $a_{10}, \dots, a_{70}$  とみなして同じ計算を繰り返す。式(4-18)の  $\ln L$  が極大になり、 $\delta a_1, \dots, \delta a_7$  が十分小さくなるまで繰り返して最適なパラメータ値  $a_1, \dots, a_7$  を求める。

パラメータの初期値の取り方によっては、収束が遅くなることや偽の極値に収束することが起こる。本研究では MCA ディスプレイの画面上で  $^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV と  $^{218}\text{Po}$  6.00 MeV の 2 重ピークを確認しながら、パラメータの初期値を設定した。

最終的に求められたパラメータ  $a_1, \dots, a_7$  の誤差は、誤差伝播の法則を使って計算することができる。まず、初期値  $a_{j0}$  は定数で誤差はないものと考え、 $y_i$  による  $a_j$  の偏微分係数は

$$\frac{\partial a_j}{\partial y_i} = \frac{\partial \delta a_j}{\partial y_i}, \quad (i=1, \dots, n), (j=1, \dots, 7), \quad (4-44)$$

となる。式(4-43)から

$$\frac{\partial \delta a_j}{\partial y_i} = \sum_{k=1}^7 (A^{-1})_{jk} \frac{\partial B_k}{\partial y_i} = \sum_{k=1}^7 (A^{-1})_{jk} \frac{1}{f_0(x_i)} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_k}, \quad (4-45)$$

となる。測定データ  $y_i$  の誤差の推定値を  $\sigma_i = \sqrt{f_0(x_i)}$  とすると、誤差の伝播法則から  $a_j$  の誤差は

$$\begin{aligned} \sigma_{a_j}^2 &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \delta a_j}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_i^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{f_0(x_i)} \sum_{k,r=1}^7 (A^{-1})_{jk} (A^{-1})_{jr} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_k} \frac{\partial f_0(x_i)}{\partial a_r} \\ &= (A^{-1})_{jj}, \end{aligned} \quad (4-46)$$

となる。したがって、最終パラメータの誤差は係数行列  $A$  の逆行列（誤差行列）の対角成分の平方根で与えられる<sup>69)</sup>。

以下、この方法を MXL と略す。

#### 4.3.4 最小二乗法による曲線フィッティング

フィッティング関数(4-25)による  $\chi^2$  関数はパラメータ  $a_j$  に関して非線形であるので、最小二乗法による曲線フィッティングも最尤推定法と同様に繰り返し法によって最適パラメータを求めた（非線形最小二乗法）。本研究では pull-down 効果を考慮に入れて、下記の 2 通りの方法でフィッティングを行った。

1つの方法として、 $\alpha$  線スペクトルデータからバックグラウンドを差し引いた後 2 重のガウス関数でピークフィッティングを行った。この場合バックグラウンドを、<sup>222</sup>Rn 5.49 MeV と <sup>218</sup>Po の 2 重ピークの低エネルギー側および高エネルギー側の領域でカウント数を平均して決定した直線で表した。したがって、曲線フィッティングによって  $a_1, \dots, a_5$  の 5 個のパラメータを決定した。以下、この方法を LSQ1 と略す。

もう 1つの方法として、フィッティング関数(4-25)をそのまま用いて  $\alpha$  線スペクトルデータに直接フィッティングを行った。以下、この方法を LSQ2 と略す。

いずれの方法でも重みは生のデータの逆数を用いた。

#### 4.4 結果

20 日間にわたって測定した  $\alpha$  線スペクトルを最尤推定法と最小二乗法により解析したが、20 日目のスペクトルデータはピークが見えず解析不可能であったので、19 日間のスペクトル解析を行った結果について述べる。

フィッティング例を図 4.2 および 4.3 に示す。それぞれ図(a)は 3 日目のスペクトル、

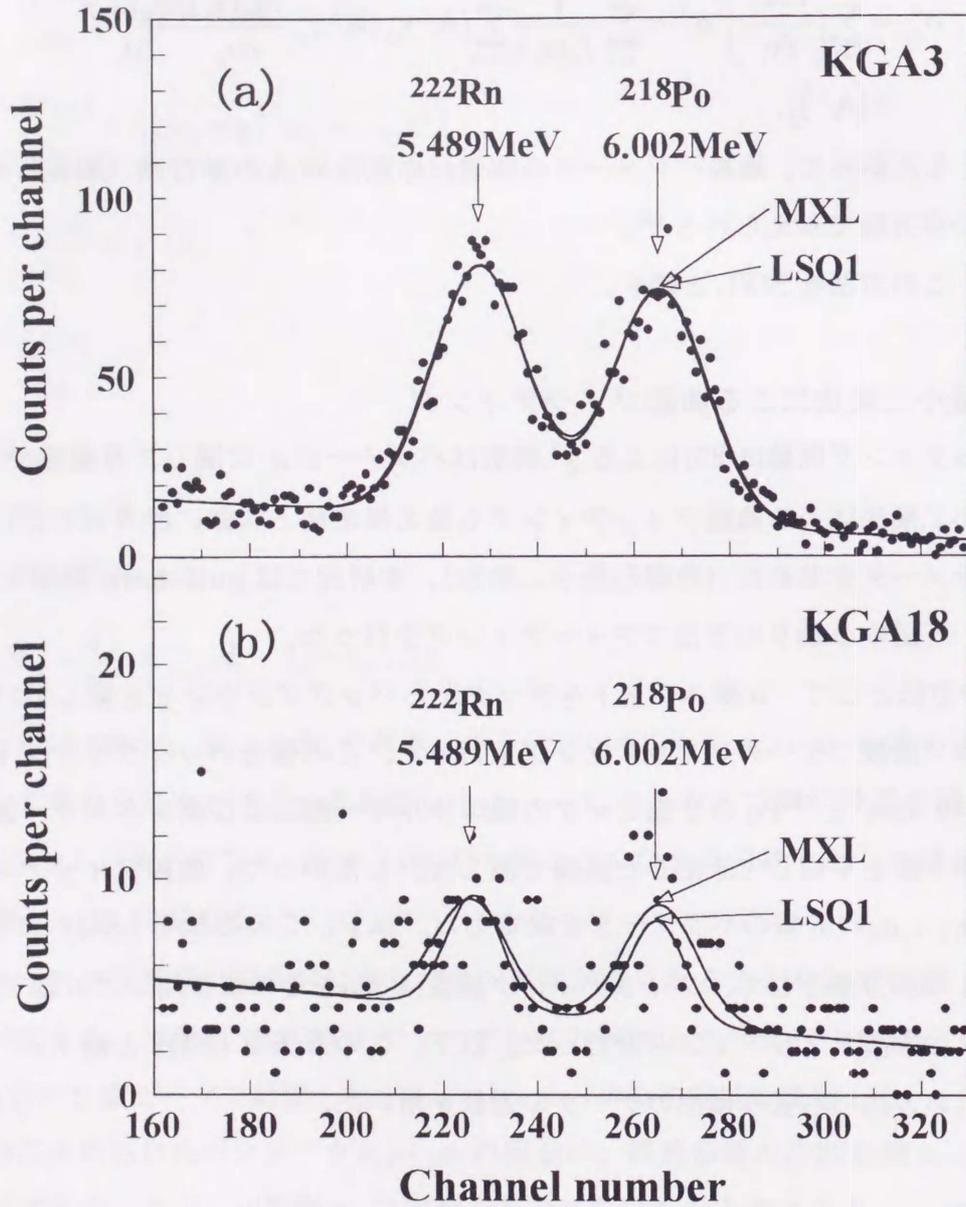


図 4.2 MXL と LSQ1 による  $\alpha$  線スペクトル解析例

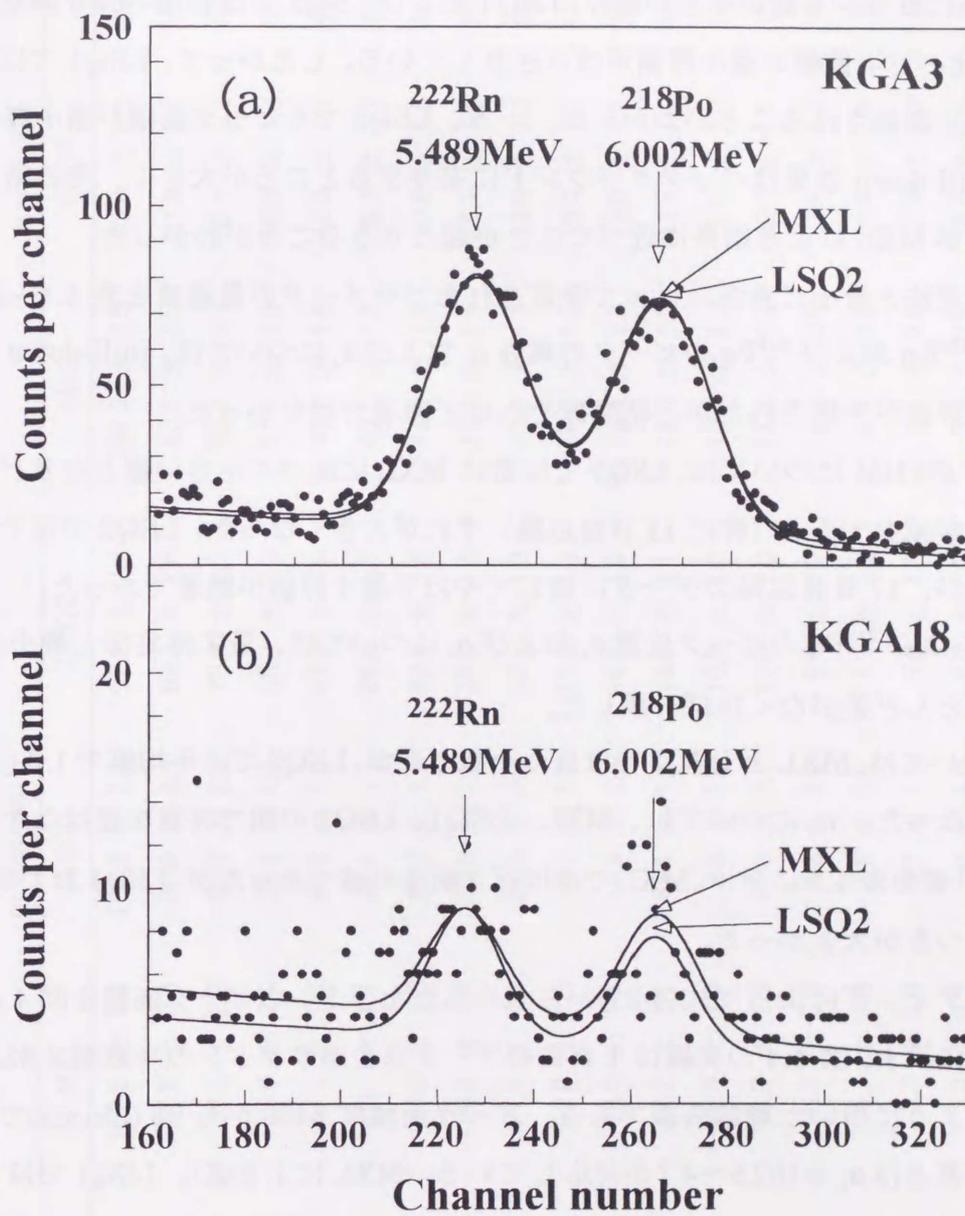


図 4.3 MXL と LSQ2 による  $\alpha$  線スペクトル解析例

図(b)は 18 日目のスペクトルの解析例である。

図(a)のようにカウント数が大きい場合、MXL と LSQ1, LSQ2 によって求められたピークフィッティング関数は良く一致している。しかしながら、LSQ2 では pull-down 効果のため MXL に比べてバックグラウンドが過小評価されていることがわかる。図(b)のようにカウント数が小さい場合、LSQ1 および LSQ2 では pull-down 効果のため MXL に比べて半値幅の過小評価がはっきりしている。したがって、LSQ1 ではピーク面積が過小評価されることがわかった。一方、LSQ2 でもピーク面積が過小評価されるが、pull-down 効果はバックグラウンドに寄与するところが大きく、その結果、ピーク面積が MXL による結果に近づくことが起こりうることがわかった。

最尤推定法と最小二乗法によって決定されたパラメータの最適値を表 4.1～表 4.4 に示す。 $^{222}\text{Rn}$  および  $^{218}\text{Po}$  のピークの高さ  $a_1$  および  $a_4$  については、pull-down 効果による過小評価が予想されたが、結果はそれほど顕著ではなかった。

半値幅 FWHM については、LSQ1 では常に MXL に比べて小さい値となりピークカウント数が減少すると（特に 11 日目以降）ずれが大きくなった。LSQ2 ではその傾向は小さいが、17 日目以降のデータに対してやはり過小評価が顕著であった。

$^{222}\text{Rn}$  および  $^{218}\text{Po}$  のピーク位置  $a_3$  および  $a_5$  については、最尤推定法と最小二乗法の間でほとんど差がなくほぼ一致した。

$a_6$  については、MXL と LSQ1 では良く一致したが、LSQ2 では平均値で 1.3 (counts) 低い値となった。 $a_7$  については、MXL、LSQ1、LSQ2 の間で有意な差はなかった。

換算  $\chi^2$  値を表 4.5 に示す。MXL ではほぼ 1 前後の値であったが、LSQ1 および LSQ2 ではばらつきが大きかった。

フィッティングによって式(4-27)から求められたラドンのピーク面積を図 4.4 および表 4.6 に示す。図 4.4 の実線は 1 日目のデータ点を通りラドンの半減期 3.8235 d で減少するように引いた理論曲線である。ピーク面積は 2486 から 96 (counts) であり、ピークの高さは  $a_1 = 102.5 \sim 4.7$  が対応している (MXL による値)。LSQ1 では pull-down 効果により常にピーク面積が過小評価され、12 日以降 (ピーク面積 322 (counts) 以下、ピークの高さ  $a_1 \leq 13.2$ ) では誤差の範囲外にずれることがわかった<sup>70)</sup>。LSQ2 では見かけ上 MXL の結果に近いが、これはバックグラウンドが低く決定されているのでピーク面積としてはその分だけ大きい方に戻されるためであり、フィッティングとしてはバックグラウンドの過小評価の問題を内包している。

表4.1 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 ( $a_1$ および $a_4$ )

day	$a_1$ (counts)			$a_4$ (counts)		
	MXL	LSQ1	LSQ2	MXL	LSQ1	LSQ2
1	102.5 ± 2.6	104.3 ± 2.7	102.2 ± 2.6	94.3 ± 2.5	93.8 ± 2.5	94.6 ± 2.5
2	88.8 ± 2.6	88.2 ± 2.6	89.2 ± 2.6	82.4 ± 2.5	81.6 ± 2.5	82.4 ± 2.4
3	69.8 ± 2.2	69.7 ± 2.3	70.4 ± 2.2	65.7 ± 2.1	65.1 ± 2.1	66.4 ± 2.1
4	55.6 ± 2.0	55.1 ± 2.0	55.3 ± 2.0	51.1 ± 1.9	50.9 ± 1.9	51.9 ± 1.9
5	47.1 ± 1.9	46.3 ± 1.9	47.3 ± 1.8	43.7 ± 1.8	42.0 ± 1.7	43.4 ± 1.7
6	39.5 ± 1.7	39.1 ± 1.7	39.8 ± 1.7	40.2 ± 1.7	39.2 ± 1.7	40.3 ± 1.7
7	34.0 ± 1.6	32.7 ± 1.6	33.6 ± 1.6	31.4 ± 1.5	30.6 ± 1.5	31.5 ± 1.5
8	26.3 ± 1.5	25.6 ± 1.4	27.5 ± 1.4	24.4 ± 1.4	24.1 ± 1.4	25.3 ± 1.3
9	21.1 ± 1.3	21.0 ± 1.3	22.1 ± 1.3	19.6 ± 1.3	19.0 ± 1.2	20.3 ± 1.2
10	19.9 ± 1.3	19.7 ± 1.3	19.8 ± 1.3	18.8 ± 1.2	18.3 ± 1.2	18.8 ± 1.2
11	18.8 ± 1.3	18.8 ± 1.3	19.8 ± 1.3	16.8 ± 1.2	16.0 ± 1.2	17.0 ± 1.1
12	13.2 ± 1.1	13.1 ± 1.1	13.9 ± 1.1	13.6 ± 1.1	11.5 ± 1.1	12.1 ± 1.0
13	10.9 ± 1.0	9.6 ± 1.0	10.9 ± 1.0	10.7 ± 1.0	9.0 ± 1.0	10.1 ± 0.9
14	10.7 ± 1.0	10.0 ± 1.1	10.8 ± 1.0	11.3 ± 1.0	10.7 ± 1.1	11.6 ± 1.0
15	8.7 ± 0.9	8.2 ± 1.0	8.6 ± 0.9	8.2 ± 0.9	7.9 ± 0.9	8.5 ± 0.9
16	6.1 ± 0.9	3.6 ± 0.8	4.7 ± 0.8	4.9 ± 0.8	3.9 ± 0.8	4.8 ± 0.7
17	5.7 ± 0.9	5.3 ± 1.1	5.6 ± 1.0	5.5 ± 0.9	5.6 ± 1.0	5.8 ± 0.9
18	5.0 ± 0.9	5.2 ± 1.0	6.0 ± 0.9	5.5 ± 0.9	4.7 ± 0.9	5.2 ± 0.8
19	4.7 ± 0.8	5.2 ± 1.1	5.7 ± 0.9	3.9 ± 0.7	3.8 ± 1.0	4.2 ± 0.8
Average	31.0 ± 0.4	30.6 ± 0.4	31.2 ± 0.4	29.0 ± 0.3	28.3 ± 0.3	29.2 ± 0.3

表 4.2 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 (FWHM)

day	FWHM (channels)		
	MXL	LSQ1	LSQ2
1	22.8 ± 0.4	22.5 ± 0.3	22.9 ± 0.4
2	21.5 ± 0.4	21.3 ± 0.4	21.7 ± 0.4
3	23.6 ± 0.5	23.2 ± 0.4	23.9 ± 0.5
4	23.2 ± 0.5	22.6 ± 0.5	23.2 ± 0.5
5	23.1 ± 0.6	22.6 ± 0.5	23.5 ± 0.6
6	23.6 ± 0.6	22.9 ± 0.6	23.8 ± 0.6
7	23.0 ± 0.7	21.9 ± 0.6	23.0 ± 0.7
8	23.1 ± 0.8	21.8 ± 0.8	23.5 ± 0.8
9	23.3 ± 1.0	22.1 ± 0.9	23.6 ± 0.9
10	22.5 ± 1.0	21.4 ± 0.9	22.3 ± 1.0
11	21.0 ± 1.0	19.2 ± 0.8	21.0 ± 0.9
12	22.9 ± 1.2	19.8 ± 1.1	21.9 ± 1.2
13	22.6 ± 1.4	18.6 ± 1.3	21.9 ± 1.3
14	21.2 ± 1.4	18.3 ± 1.3	21.1 ± 1.3
15	22.2 ± 1.7	18.7 ± 1.5	20.3 ± 1.5
16	25.0 ± 2.7	21.6 ± 3.0	26.0 ± 3.0
17	18.3 ± 2.3	11.9 ± 1.7	14.5 ± 1.8
18	18.0 ± 2.4	13.7 ± 2.0	17.3 ± 2.0
19	19.5 ± 2.6	10.2 ± 1.8	13.9 ± 1.8
Average	22.1 ± 0.4	19.7 ± 0.9	21.5 ± 0.7

表4.3 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 ( $a_3$ および $a_5$ )

day	$a_3$ (channels)			$a_5$ (channels)		
	MXL	LSQ1	LSQ2	MXL	LSQ1	LSQ2
1	222.2 ± 0.3	222.3 ± 0.3	222.2 ± 0.3	260.0 ± 0.3	259.9 ± 0.3	260.0 ± 0.3
2	221.1 ± 0.3	221.3 ± 0.3	221.2 ± 0.3	258.3 ± 0.3	258.2 ± 0.3	258.3 ± 0.3
3	227.7 ± 0.3	227.8 ± 0.3	227.7 ± 0.3	265.4 ± 0.3	265.2 ± 0.3	265.5 ± 0.3
4	230.4 ± 0.4	230.3 ± 0.4	230.3 ± 0.4	269.2 ± 0.4	269.1 ± 0.4	269.3 ± 0.4
5	228.0 ± 0.4	228.0 ± 0.4	227.9 ± 0.4	267.0 ± 0.4	266.8 ± 0.4	267.0 ± 0.4
6	224.6 ± 0.5	224.7 ± 0.5	224.6 ± 0.5	262.5 ± 0.4	262.3 ± 0.4	262.6 ± 0.4
7	226.8 ± 0.5	226.7 ± 0.5	226.5 ± 0.5	264.4 ± 0.5	264.4 ± 0.5	264.6 ± 0.5
8	227.9 ± 0.6	228.1 ± 0.6	227.7 ± 0.6	266.7 ± 0.6	266.4 ± 0.6	266.6 ± 0.6
9	229.8 ± 0.7	230.1 ± 0.6	229.9 ± 0.6	267.6 ± 0.7	267.7 ± 0.7	267.9 ± 0.7
10	231.0 ± 0.7	230.9 ± 0.6	230.9 ± 0.7	267.9 ± 0.7	267.0 ± 0.7	267.3 ± 0.7
11	224.5 ± 0.7	224.4 ± 0.6	224.0 ± 0.6	262.5 ± 0.7	261.5 ± 0.7	261.6 ± 0.6
12	223.6 ± 0.9	224.2 ± 0.8	223.9 ± 0.8	262.7 ± 0.8	261.2 ± 0.8	261.0 ± 0.8
13	224.9 ± 1.0	225.8 ± 0.9	225.2 ± 0.9	264.4 ± 0.9	263.2 ± 1.0	263.2 ± 0.9
14	228.7 ± 1.0	228.5 ± 0.9	228.4 ± 0.9	268.9 ± 0.9	268.2 ± 0.9	268.6 ± 0.8
15	226.6 ± 1.1	227.3 ± 1.1	227.1 ± 1.1	267.3 ± 1.1	267.6 ± 1.1	267.9 ± 1.0
16	223.3 ± 1.7	222.6 ± 1.2	222.2 ± 2.1	260.5 ± 1.9	256.5 ± 2.0	257.7 ± 1.9
17	229.1 ± 1.4	228.1 ± 1.1	228.4 ± 1.1	269.3 ± 1.3	268.9 ± 1.1	269.3 ± 1.1
18	225.7 ± 1.5	226.4 ± 1.3	225.8 ± 1.2	265.4 ± 1.3	264.8 ± 1.3	264.9 ± 1.2
19	224.5 ± 1.6	225.6 ± 1.1	226.0 ± 1.0	261.9 ± 1.8	262.5 ± 1.3	262.1 ± 1.2
Average	226.3 ± 0.6	226.5 ± 0.6	226.3 ± 0.6	264.8 ± 0.8	264.3 ± 0.8	264.5 ± 0.8

表4.4 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 ( $a_6$ および $a_7$ )

day	$a_6$ (counts)			$a_7$ (counts/channel)		
	MXL	LSQ1	LSQ2	MXL	LSQ1	LSQ2
1	14.9 ± 0.7	15.1 ± 0.6	13.4 ± 0.7	-0.0637 ± 0.0058	-0.0630 ± 0.0045	-0.0588 ± 0.0055
2	17.5 ± 0.8	17.2 ± 0.7	15.8 ± 0.7	-0.0672 ± 0.0065	-0.0656 ± 0.0049	-0.0617 ± 0.0062
3	15.6 ± 0.7	15.5 ± 0.6	14.4 ± 0.7	-0.0695 ± 0.0060	-0.0680 ± 0.0045	-0.0750 ± 0.0054
4	13.7 ± 0.7	13.0 ± 0.6	13.0 ± 0.7	-0.0546 ± 0.0056	-0.0472 ± 0.0042	-0.0582 ± 0.0054
5	11.4 ± 0.6	11.1 ± 0.5	9.7 ± 0.6	-0.0475 ± 0.0051	-0.0413 ± 0.0039	-0.0438 ± 0.0047
6	10.5 ± 0.6	10.6 ± 0.5	9.8 ± 0.6	-0.0434 ± 0.0050	-0.0412 ± 0.0038	-0.0477 ± 0.0046
7	8.7 ± 0.6	8.8 ± 0.5	7.4 ± 0.5	-0.0341 ± 0.0046	-0.0340 ± 0.0035	-0.0324 ± 0.0040
8	8.7 ± 0.6	8.9 ± 0.5	6.0 ± 0.5	-0.0329 ± 0.0045	-0.0347 ± 0.0034	-0.0225 ± 0.0039
9	8.0 ± 0.6	8.0 ± 0.4	6.6 ± 0.5	-0.0282 ± 0.0045	-0.0286 ± 0.0034	-0.0283 ± 0.0041
10	8.1 ± 0.5	7.2 ± 0.4	7.1 ± 0.5	-0.0339 ± 0.0043	-0.0286 ± 0.0031	-0.0346 ± 0.0039
11	6.8 ± 0.5	6.6 ± 0.4	5.1 ± 0.4	-0.0246 ± 0.0040	-0.0236 ± 0.0030	-0.0205 ± 0.0034
12	6.5 ± 0.5	6.5 ± 0.4	5.5 ± 0.4	-0.0271 ± 0.0038	-0.0258 ± 0.0029	-0.0247 ± 0.0034
13	5.2 ± 0.4	5.9 ± 0.4	3.9 ± 0.4	-0.0198 ± 0.0035	-0.0229 ± 0.0028	-0.0157 ± 0.0030
14	5.9 ± 0.4	6.1 ± 0.4	4.9 ± 0.4	-0.0224 ± 0.0036	-0.0223 ± 0.0029	-0.0220 ± 0.0033
15	5.7 ± 0.4	5.3 ± 0.4	5.1 ± 0.4	-0.0235 ± 0.0035	-0.0200 ± 0.0027	-0.0236 ± 0.0032
16	5.8 ± 0.5	6.0 ± 0.4	4.7 ± 0.4	-0.0219 ± 0.0038	-0.0228 ± 0.0029	-0.0208 ± 0.0035
17	5.2 ± 0.4	4.8 ± 0.3	4.2 ± 0.3	-0.0182 ± 0.0034	-0.0165 ± 0.0026	-0.0165 ± 0.0029
18	5.3 ± 0.4	5.2 ± 0.4	3.9 ± 0.3	-0.0196 ± 0.0034	-0.0189 ± 0.0027	-0.0143 ± 0.0030
19	3.9 ± 0.4	4.0 ± 0.3	2.9 ± 0.3	-0.0096 ± 0.0032	-0.0119 ± 0.0024	-0.0092 ± 0.0026
Average	8.8 ± 0.1	8.7 ± 0.1	7.5 ± 0.9	-0.0348 ± 0.0010	-0.0335 ± 0.0008	-0.0332 ± 0.0009

表 4.5 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 (換算  $\chi^2$  値)

day	Reduced- $\chi^2$			lnL
	MXL	LSQ1	LSQ2	MXL
1	0.916	0.902	1.052	-469.53
2	0.911	0.868	1.056	-471.77
3	1.025	0.838	1.472	-467.66
4	1.006	1.022	1.230	-457.22
5	1.050	0.945	1.363	-446.58
6	0.784	0.738	1.073	-416.64
7	1.205	1.374	1.662	-430.32
8	1.101	0.974	1.778	-421.11
9	0.997	0.878	1.567	-403.50
10	0.989	1.073	1.379	-393.90
11	0.973	1.085	1.631	-383.82
12	0.952	1.422	1.232	-374.25
13	1.069	1.564	1.327	-368.16
14	0.994	1.031	0.957	-364.18
15	0.773	1.045	0.880	-341.38
16	1.107	1.441	1.789	-357.61
17	1.041	1.514	1.819	-348.00
18	0.964	1.006	1.499	-336.16
19	1.139	1.586	1.354	-340.84
Average	1.000	1.121	1.375	-399.61

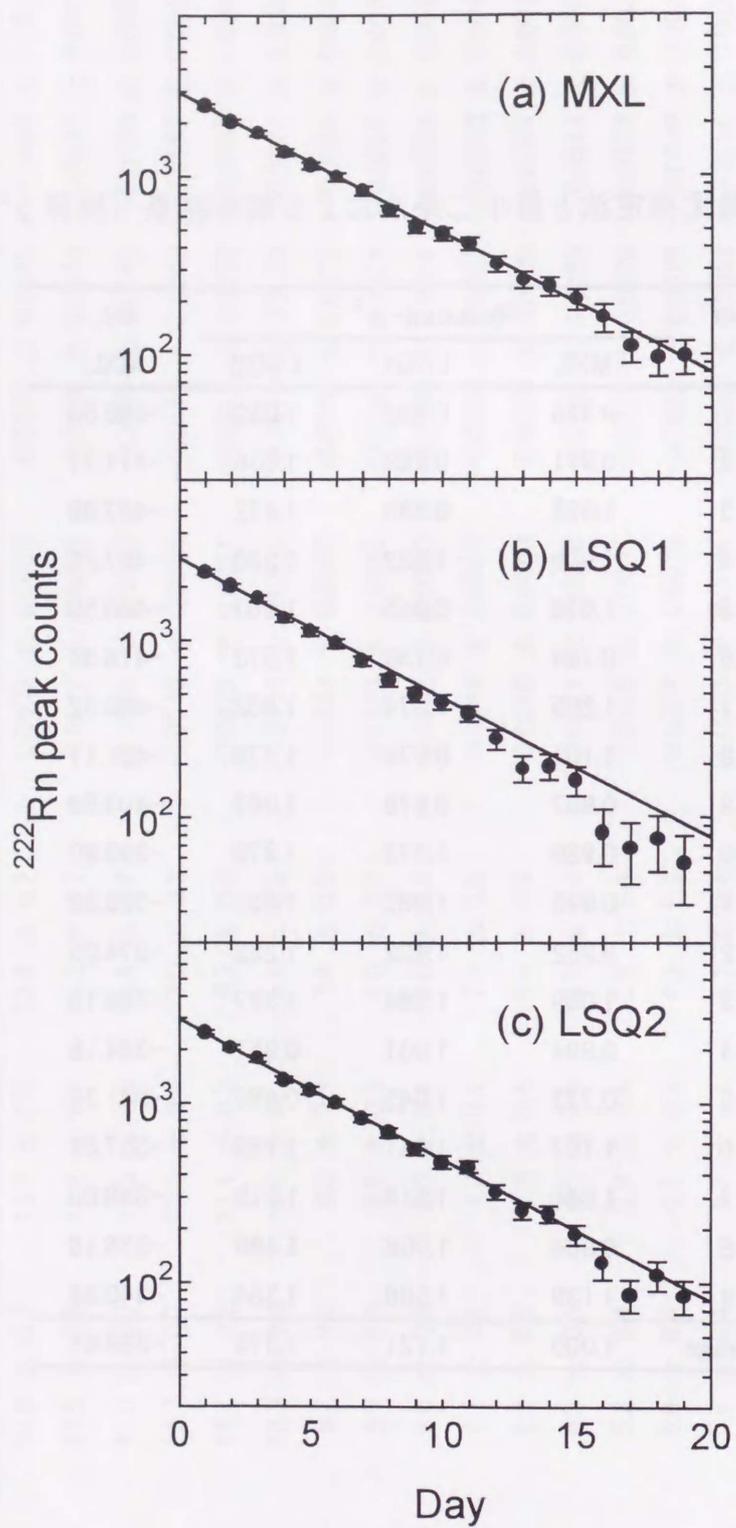


図 4.4 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 (ラドンピーク面積)

表 4.6 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 (ラドンピーク面積)

day	<sup>222</sup> Rn peak area ( counts)		
	MXL	LSQ1	LSQ2
1	2486 ± 75	2425 ± 79	2494 ± 75
2	2035 ± 70	2004 ± 75	2060 ± 69
3	1756 ± 67	1719 ± 72	1792 ± 67
4	1374 ± 59	1326 ± 64	1363 ± 59
5	1158 ± 54	1112 ± 59	1185 ± 54
6	994 ± 51	951 ± 55	1010 ± 50
7	833 ± 47	761 ± 49	824 ± 45
8	645 ± 43	595 ± 46	686 ± 42
9	523 ± 40	493 ± 44	555 ± 40
10	475 ± 38	448 ± 41	470 ± 37
11	419 ± 35	384 ± 38	442 ± 33
12	322 ± 32	276 ± 35	323 ± 30
13	263 ± 29	190 ± 32	254 ± 27
14	241 ± 28	195 ± 32	243 ± 27
15	204 ± 27	163 ± 30	186 ± 24
16	162 ± 29	83 ± 29	130 ± 26
17	111 ± 22	68 ± 24	86 ± 18
18	96 ± 21	76 ± 26	111 ± 21
19	98 ± 21	56 ± 23	85 ± 18
Average	747 ± 10	701 ± 11	753 ± 10

$^{222}\text{Rn}$  ピークのバックグラウンドの解析法による比較を図 4.5 に示す。バックグラウンドを  $^{222}\text{Rn}$  ピーク中心  $\pm 3\sigma$  ( $\pm 28\text{ch}$ ) の範囲で積算し 1 チャンネル当たりのカウント数の平均値で比較した。この結果から、LSQ1 と MXL によるバックグラウンドはほぼ一致すること、LSQ2 によるバックグラウンドは平均値が  $13.4-3.4$  (counts/channel) であるにもかかわらず MXL の場合との差はほぼ一定で  $1.16 \pm 0.07$  (counts/channel) 小さい値になることがわかった。この結果は Y. Jading と K. Riisager<sup>71)</sup> の報告に一致している。

$^{222}\text{Rn}$  5.49 MeV と  $^{218}\text{Po}$  の 2 重ピーク領域での計数値と関数値の比を表 4.7 に示す。MXL ではこの比が常に 1 となり、フィッティング域で計数値が保存されることが実証された。LSQ1 および LSQ2 では pull-down 効果により比は常に 1 より小さく、カウント数が減少するほど関数値の割合も減少することがわかった。

最小二乗法において計数値と関数値の差と  $\chi^2$  値の比較を図 4.6 に示す。式(4-21)からこれらの値は一致することが予想される。LSQ1 ではカウント数が小さい場合を除いてほぼ一致したが、LSQ2 ではカウント数がそれほど小さくない場合でもずれることがあった。これは次のように考えられる。式(4-9)および式(4-15)から  $\chi^2$  値として

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[y_i - f(x_i)]^2}{y_i}, \quad (4-46)$$

を計算している。式(4-46)は厳密には  $\chi^2$  分布に従わない。また、式(4-21)自体が近似式であり、本研究のようにパラメータが多いと必ずしも成立しない。したがって、式(4-21)で関数値を補正することは適当でない<sup>67)</sup>。

#### 4.5 解析法による水中ラドン濃度値の比較

$\alpha$  法による水中ラドン測定例を表 4.8 に示す。No.1、No.2、No.3 の例では、解析法による差はほとんどないという結果が得られた。No.4 および No.5 の例では、LSQ1 および LSQ2 では pull-down 効果のため MXL より低いラドン濃度の値になった。最尤推定法によると解析法によるずれが無く、信頼性の高いラドン濃度を求めることができる。したがって本研究では最尤推定法を用いて  $^{222}\text{Rn}$   $\alpha$  線スペクトルを解析することにした。

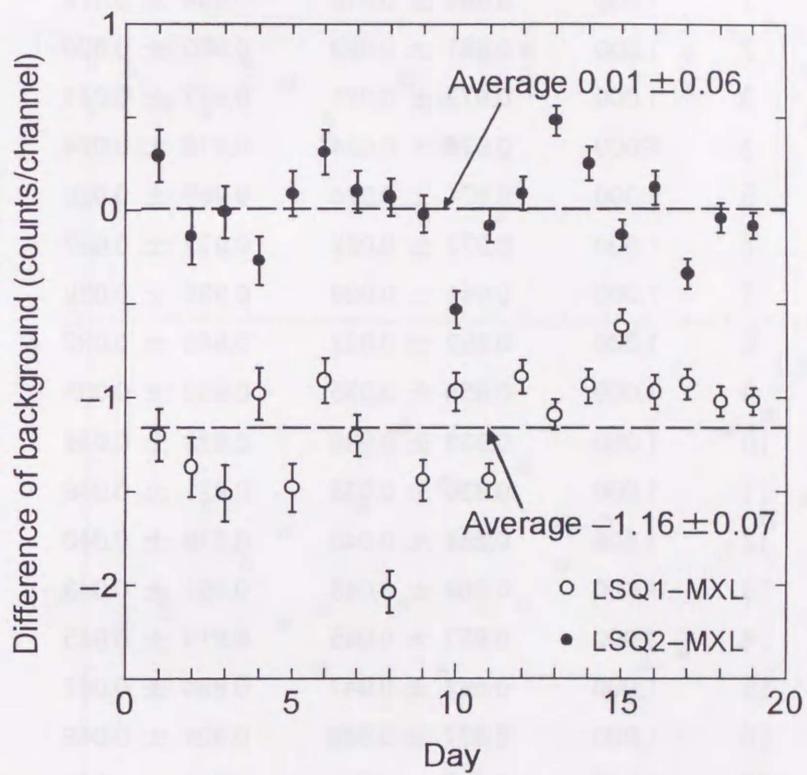


図 4.5 最尤推定法と最小二乗法による解析結果 (バックグラウンド)

表 4.7 計数和と関数和

day	$\Sigma f(x_i) / \Sigma y_i$		
	MXL	LSQ1	LSQ2
1	1.000	0.984 ± 0.019	0.984 ± 0.019
2	1.000	0.981 ± 0.020	0.980 ± 0.020
3	1.000	0.977 ± 0.021	0.977 ± 0.021
4	1.000	0.976 ± 0.024	0.976 ± 0.024
5	1.000	0.971 ± 0.026	0.969 ± 0.025
6	1.000	0.973 ± 0.027	0.972 ± 0.027
7	1.000	0.941 ± 0.029	0.939 ± 0.029
8	1.000	0.952 ± 0.032	0.946 ± 0.032
9	1.000	0.958 ± 0.035	0.952 ± 0.035
10	1.000	0.933 ± 0.036	0.933 ± 0.036
11	1.000	0.930 ± 0.038	0.921 ± 0.038
12	1.000	0.884 ± 0.040	0.879 ± 0.040
13	1.000	0.869 ± 0.043	0.851 ± 0.043
14	1.000	0.927 ± 0.045	0.913 ± 0.045
15	1.000	0.892 ± 0.047	0.884 ± 0.047
16	1.000	0.837 ± 0.049	0.824 ± 0.048
17	1.000	0.812 ± 0.050	0.779 ± 0.049
18	1.000	0.873 ± 0.054	0.835 ± 0.052
19	1.000	0.797 ± 0.055	0.729 ± 0.051
Average	1.000	0.919 ± 0.009	0.907 ± 0.009

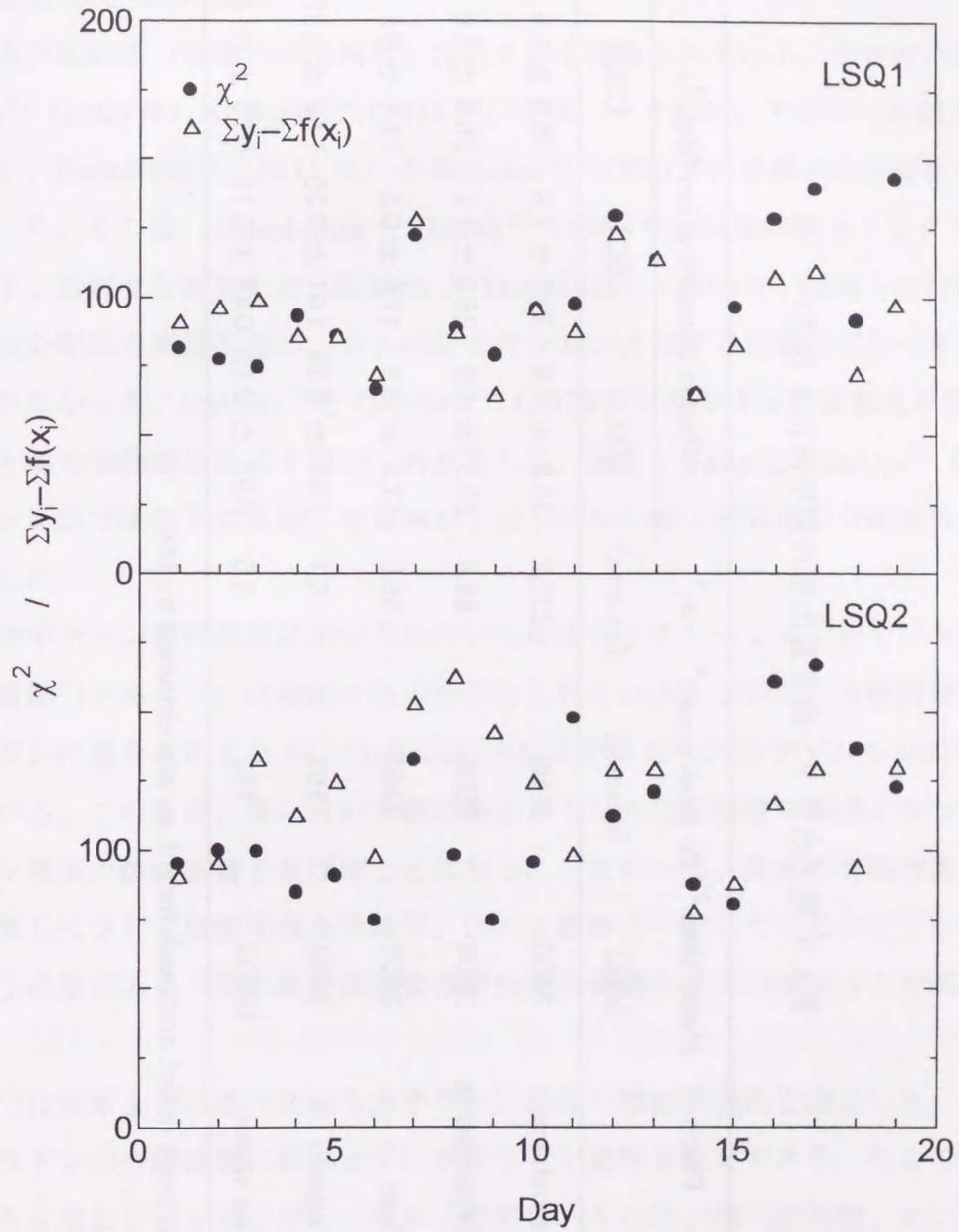


図 4.6 最小二乗法による計数和と関数和の差と  $\chi^2$  値の比較

表4.8 地下水ラドン濃度算出値の解析法による違い

No.	Place	Meas. time (sec)	$^{222}\text{Rn}$ peak count* (counts)	$a_1^*$ (counts)	Radon concentration ( $\text{BqL}^{-1}$ )		
					LSQ1	MXL	LSQ2
1	Innoshima	3600	5998	232.2	$75.3 \pm 1.9$	$75.2 \pm 1.9$	$75.6 \pm 1.9$
2	Kagamiyama	3600	2035	88.8	$26.3 \pm 1.0$	$26.0 \pm 1.1$	$26.6 \pm 1.0$
3	Yuge	3600	1393	56.5	$17.9 \pm 0.8$	$17.3 \pm 0.8$	$18.1 \pm 0.8$
4	Taguchi	3600	162	6.1	$1.98 \pm 0.36$	$1.01 \pm 0.35$	$1.59 \pm 0.32$
5	Tap water	10000	152	6.5	$0.67 \pm 0.15$	$0.28 \pm 0.16$	$0.55 \pm 0.14$

\*)  $^{222}\text{Rn}$  peak count and peak height  $a_1$  are obtained by MXL.

## 第5章 水中ラドン測定の実用

### 5.1 ラドン分配係数の測定

#### 5.1.1 分配係数とモル分率

ラドンの分配係数（液相への溶解度）は古くから測定されている。今世紀の初めに Hofmann<sup>72)</sup>（1905年）や Boyle<sup>73)</sup>（1911年）が水、トルエン、アルコール相の溶解度を測定し、Ramstedt<sup>74)</sup>（1911年）や Schulze<sup>75)</sup>（1920年）は種々の溶媒相の溶解度を測定した。その後、Nussbaum と Hursh<sup>76)</sup>（1958年）は脂肪酸とトリグリセリドへのラドン溶解度を測定した。Sekine と Yamasaki<sup>77)</sup>（1965年）は種々の有機溶媒と水との間の分配比を測定したが、トルエンとキシレンに対する結果はばらつきが大きく再現性がなかった。Battino<sup>78)</sup>と Gerrard<sup>79)</sup>（1979年）はラドンの溶解度をまとめ、モル分率と熱力学的溶解度式を用いて再計算した。最近、Saito と Tanaka<sup>54)</sup>（1992年）は液シン法で使用する水相：空気相およびトルエン相：空気相の分配係数の近似式を改良した。

従来の水中ラドン濃度測定に用いられている液体シンチレーション法では水中ラドンを有機溶媒（トルエン）に抽出する方法がとられている。この時、有機溶媒に抽出されたラドンの量を求めるために Hofmann らにより決められたラドンの分配係数が使われている。このため、仮に古い文献にあるラドンの分配係数が誤差を含む場合には、ラドン濃度の値に影響を及ぼすことになる。したがって、最近の有機溶媒、実験器具を使用してラドン分配係数を決めて、古い文献値と一致しているかどうかのチェックを行う必要がある（東京都立産業技術研究所の斎藤らはこのチェックを試みている）。

本研究では前章までに述べた通り水中ラドン濃度の精密計測法を確立した。この方法では、ラドンの分配係数に依存せずに水中ラドン濃度を決定できる。そこで本研究で確立した  $\alpha$  法および  $\gamma$  法を用いて水相：空気相、トルエン相：空気相、シンチレーション用混合キシレン相：空気相、パラキシレン相：空気相間の分配係数の測定を行った<sup>80)</sup>。

ラドン分配係数は、気液平衡状態の2つの相において次式で定義される<sup>81)</sup>。

$$D = \frac{\text{the concentration of radon in the liquid}}{\text{the concentration of radon in air at 1 atm}} \quad (5-1)$$

ここで、ラドン濃度は  $\text{BqL}^{-1}$  の単位で表す。水相：空気相、トルエン相：空気相、シンチレーション用混合キシレン相：空気相、パラキシレン相：空気相間のラドン分配係数をそれぞれ  $D_w$ ,  $D_t$ ,  $D_{sx}$ ,  $D_{px}$  で表す。

Saitoら<sup>82)</sup>によると、分配係数は溶解量をモル分率（溶液1モル当りに溶解しているラドンのモル数）で扱った方が適当であり、液シン法において正確にラドン濃度を算出できることが報告されている。モル分率  $X$  を以下の通りに計算した。水に含まれるラドンのモル分率  $X_w$  は、

$$X_w = \frac{kA_w}{(V_w \cdot 0.9982/18.02 + kA_w)}, \quad (5-2)$$

となる。ここで、水の分子量を 18.02 とし、 $20^\circ\text{C}$ における密度を  $0.9982 \text{ (kg L}^{-1}\text{)}$  とした<sup>54)</sup>。  $k$  は  $\text{Bq}$  を  $\text{mol}$  に変換する定数で

$$k = \frac{3.8235 \times 1440 \times 60}{\ln(2) \times 6.0221367 \times 10^{23}} = 7.9405 \times 10^{-19} \text{ (mol Bq}^{-1}\text{)}, \quad (5.3)$$

である。トルエン、シンチレーション用キシレンおよびパラキシレンに含まれるラドンのモル分率  $X_t$ ,  $X_{sx}$ ,  $X_{px}$  についても同様にして求めた。ただし、トルエンの場合密度  $0.867 \text{ (kg L}^{-1}\text{)}$ 、分子量 92.14、シンチレーション用キシレンの場合密度  $0.868 \text{ (kg L}^{-1}\text{)}$ 、分子量 106.17、パラキシレンの場合密度  $0.861 \text{ (kg L}^{-1}\text{)}$ 、分子量 106.17 とした<sup>54,83)</sup>。  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) において空気中に含まれるラドンのモル分率  $X_a$  は

$$X_a = \frac{kA_a}{V_a \{273.15/(273.15+T)\} / 22400 + kA_a}, \quad (5-4)$$

となる。それぞれの液相に含まれるラドンのモル分率を  $X_{\text{liq}}$  とし、ラドン 1 気圧の場合の値を  $X_{\text{liq1}}$  とすると、ネルンストの分配律から分配係数をモル分率で表すと

$$\frac{X_{\text{liq}}}{X_a} = \frac{X_{\text{liq1}}}{X_{a1}}, \quad (5-5)$$

となる。ただし、定義から  $X_{a1} = 1$  である。

### 5.1.2 2相分配実験

ラドン分配係数は式(5-1)のように気液平衡状態の2相の間で定義される。そこで、水相と空気相および有機溶媒相と空気相についてラドン分配係数を求めた。

本研究で用いた地下水は尾道トラックステーションで採取した。水質は透明で

pH=6.8、広島県保健環境センターの分析によると含有イオンは;  $\text{Na}^+$  :  $126 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  :  $299 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  :  $24.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  :  $705 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $165 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  :  $18.0 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、蒸発残留物は  $1390 \text{ mg kg}^{-1}$ である。ラドン濃度は約  $2000 \text{ BqL}^{-1}$ である。試料水を  $1 \text{ L}$  分液ろうとに満杯に採取して実験室へ持ち帰り、室温を  $20^\circ\text{C}$  に保ち約  $2$  時間放置して水温を  $20^\circ\text{C}$  に調整した。

予備実験として、ラドンを有機溶媒に抽出し  $500 \text{ mL}$  分液ろうとに移し有機溶媒相 : 空気相の  $2$  相分配のための振とう時間のテストを行った。結果を図 5.1 に示す。この結果からラドンの分配のためには  $1$  分間の振とうで十分であることがわかった。

水相 : 空気相間の分配係数の測定は次の通りに行った : 最初に、 $1 \text{ L}$  分液ろうとに採取した試料水から  $100 \text{ mL}$  テフロン容器にテフロンチューブを使って気泡が混入しないように注意して分与した (sample 1)。そして、残りの試料水を分液ろうとのコックを開いて  $900 \text{ mL}$  または  $500 \text{ mL}$  に調整した。空気相の体積は  $420 \text{ mL}$  または  $820 \text{ mL}$  である。次に、ラドンを水相と空気相に分配するために  $1$  分間振とうした。 $5$  分間静置したのち、試料水を sample 1 と同じようにして  $100 \text{ mL}$  テフロン容器に採取した (sample 2)。Sample 1 と 2 を低バックグラウンド Ge 検出器で測定し、分配前後の試料水中のラドン量を求めた。空気相に分配されたラドン量は分配前後の試料水中のラドン量の差から決定した。測定は試料水  $900 \text{ mL}$  および  $500 \text{ mL}$  に対して  $10$  回ずつ行った。

有機溶媒相 : 空気相間の分配係数の測定の手順を図 5.2 に示す : 最初に、 $1 \text{ L}$  分液ろうとに採取した試料水を  $900 \text{ mL}$  に調整し液シン  $120 \text{ mL}$  を加えて  $1$  分間振とうしラドンを抽出した。有機溶媒としてトルエン、シンチレーション用混合キシレン、パラキシレンを使用した。次に、ラドンを含んだ液シンを  $500 \text{ mL}$  分液ろうとにテフロンチューブを使って泡立てないように静かに移した。すぐに液シン  $1 \text{ mL}$  をマクロピペットを使って  $1 \text{ mL}$  マイティバイアルに分与した (sample 3)。そして、ラドンを有機溶媒相と空気相に分配するために  $1$  分間振とうした。 $5$  分間静置したのち、液シン  $1 \text{ mL}$  を  $1 \text{ mL}$  ガラス容器に分与した (sample 4)。液シンの重さを電子天秤で測定し、体積を正確に求めた。Sample 3 と 4 を ORDELA 8100AB スペクトロメータで  $30$  分測定し、 $\alpha$  法により分配前後の有機溶媒中のラドン量を求めた。空気相に分配されたラドン量は分配前後の有機溶媒中のラドン量の差から決定した。測定はトルエン、混合キシレン、パラキシレンに対して  $5$  回ずつ行った。

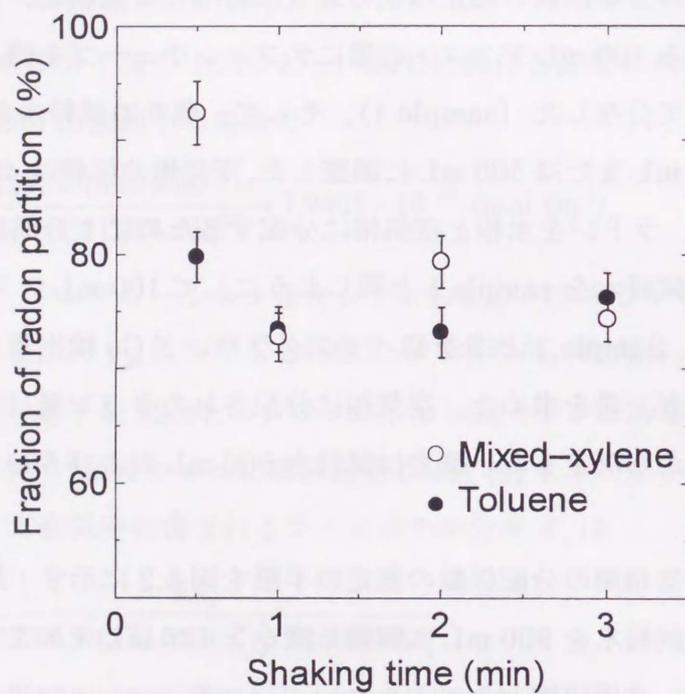


図 5.1 2 相分配の振とう時間テスト

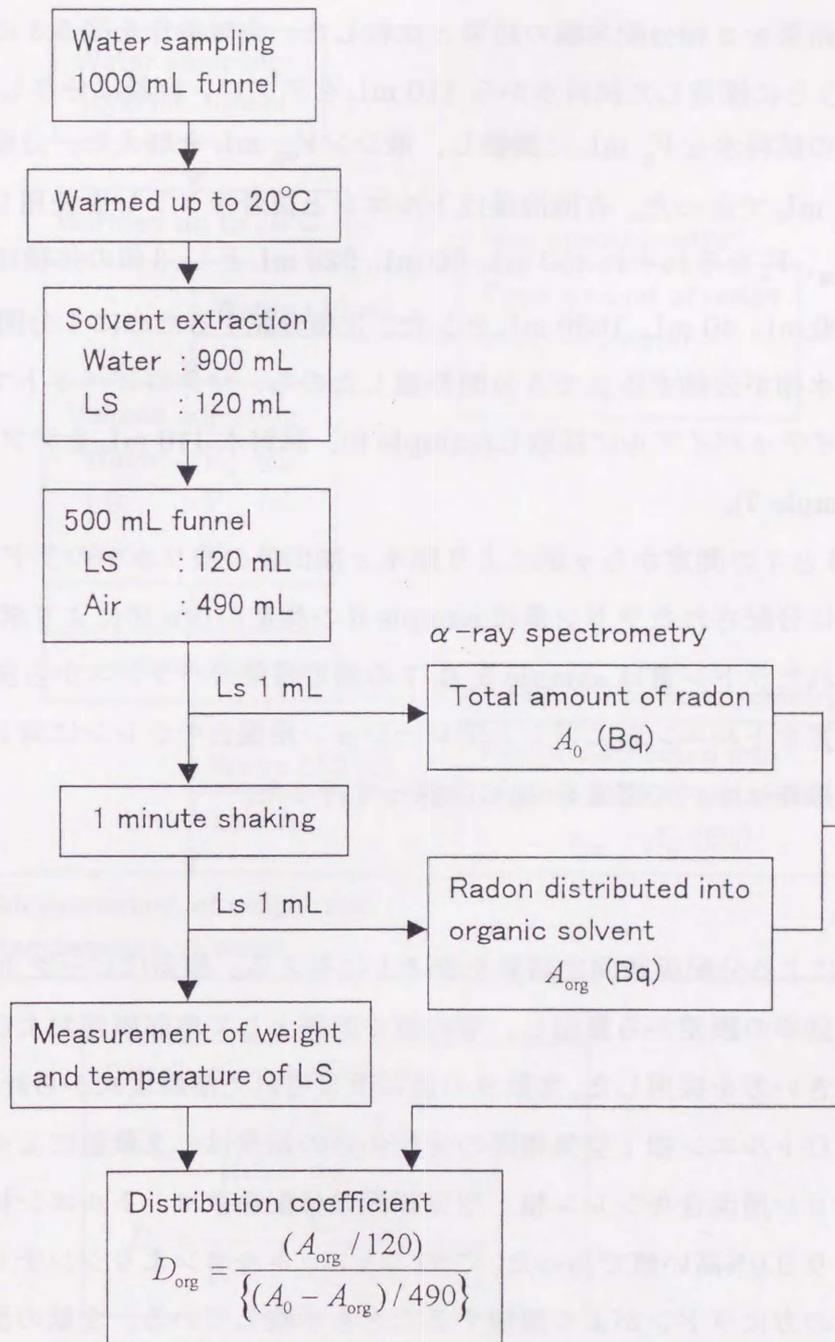


図 5.2 2 相（有機溶媒相：空気相）分配による分配係数測定手順

### 5.1.3 3相分配実験

水中ラドン測定において試料水からラドンを有機溶媒に抽出する場合、実際には水相、有機溶媒相、空気相への3相分配となる。そこで、3相分配実験を行って分配係数を求め、結果を2相分配実験の結果と比較した。実験操作を図5.3に示す：まず、1 L分液ろうとに採取した試料水から110 mLをテフロン容器に分与した。次に、分液ろうと中の試料水を $V_w$  mLに調整し、液シン $V_{org}$  mLを加えた。分液ろうと中の空気体積は $V_a$  mLであった。有機溶媒はトルエンと混合キシレンを使用した。case 1として $V_w$ ,  $V_{org}$ ,  $V_a$ をそれぞれ350 mL, 50 mL, 920 mLとし、3相の体積比を変えてcase 2として200 mL, 40 mL, 1080 mLとした。3相分配するために1分間振とうした。液シン相と水相が分離するまで5分間静置したのち、マクロピペットで液シン1 mLを1 mLマイティバイアルに採取し(sample 6)、試料水110 mLをテフロン容器に採取した(sample 7)。

Sample 5と7の測定から $\gamma$ 法により原水と抽出後の残り水中のラドン量を求めた。有機溶媒相に分配されたラドン量はsample 6の測定から $\alpha$ 法により求めた。空気相中に分配されたラドン量はsample 5, 6, 7の測定結果のバランスから決定した。以上の通りの測定をトルエンおよびシンチレーション用混合キシレンに対して2回ずつ行った。実験操作はすべて室温を20°Cに保って行った。

### 5.1.4 結果

2相分配による分配係数測定結果を表5.1に与える。誤差はピークカウンターの計数誤差と検出効率の誤差から算出し、平均値の誤差として内部誤差および外部誤差を計算しての大きい方を採用した。文献9の値は改良された溶解度式から計算した。水相：空気相およびトルエン相：空気相間の分配係数の結果は、文献値によく一致した。シンチレーション用混合キシレン相：空気相間の分配係数は、トルエン相：空気相間の分配係数より9.0%高い値であった。このことは、トルエンよりシンチレーション用混合キシレンの方にラドンがよく溶解することを示唆している。文献の混合キシレンの組成が正確にわからないので、シンチレーション用混合キシレン相：空気相間の分配係数の結果を文献値と比較することは困難である。パラキシレン相：空気相間の分配係数は、本研究で一番高い値を示した。

3相分配実験から求めたラドン分配係数の結果を表5.2に与える。本研究の3相分

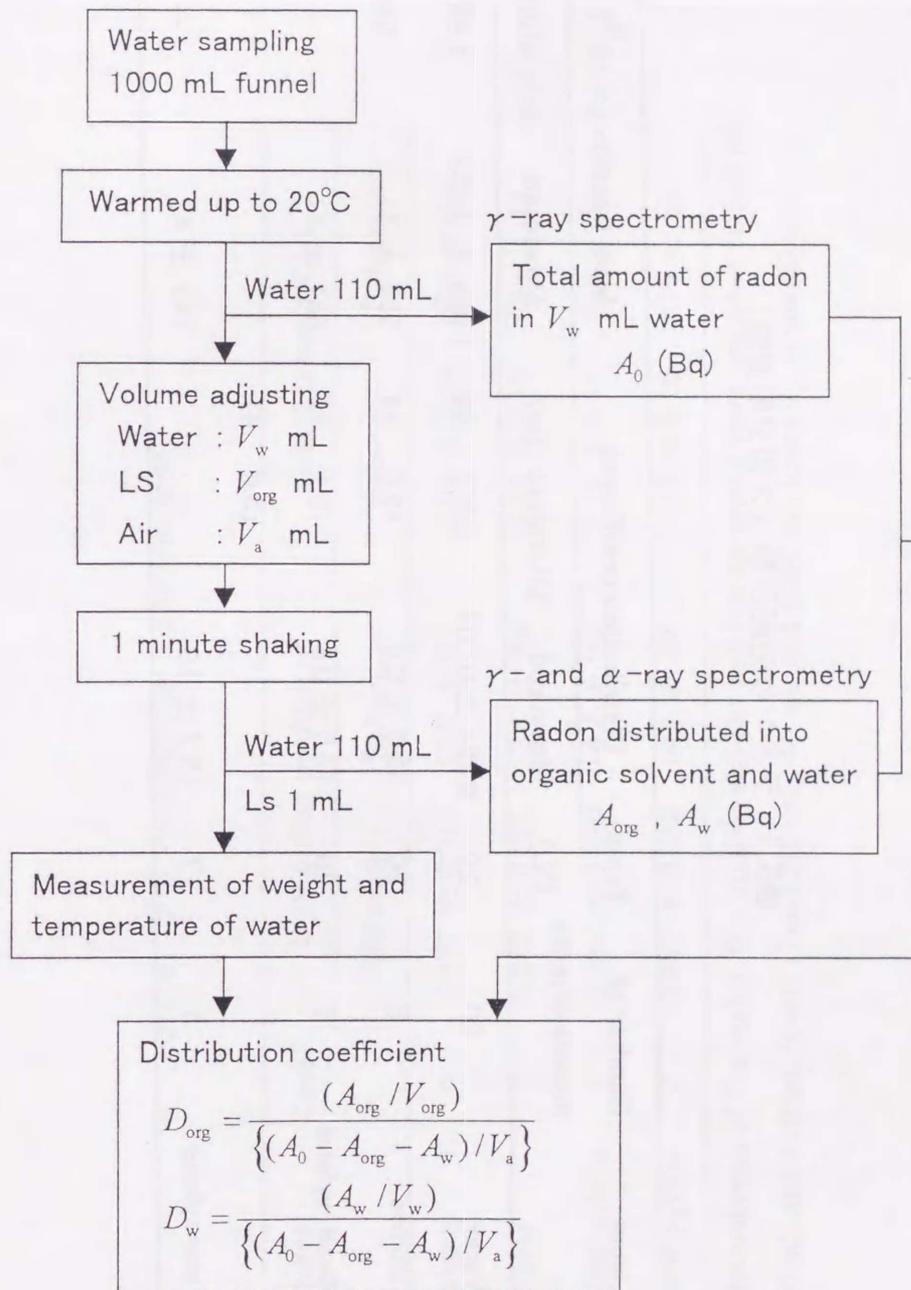


図 5.3 3相分配による分配係数測定手順

表5.1 ラドンの分配係数 (2相分配実験)

Liquid	Number of measurements	Temp. (°C)	Distribution coefficient		Mole fraction ( $\times 10^{-4}$ )	
			Measured	Literature Ref.	Measured	Literature Ref.
Water	20	20	$0.264 \pm 0.007$	0.258 84	$1.984 \pm 0.053$	1.945 78
Toluene	5	20	$13.3 \pm 0.8$	12.9 84	$555 \pm 31$	540 79
Mixed-xylene	5	20	$14.5 \pm 0.8$	15.1 79	$687 \pm 37$	—
				13.6 41		
Para-xylene	5	17	$15.7 \pm 0.9$	—	$745 \pm 42$	—

表5.2 ラドンの分配係数 (3相分配実験)

Solvent	Case*	Distribution coefficient		Mole fraction ( $\times 10^{-4}$ )	
		Water:air	Solvent:air	Water:air	Solvent:air
Toluene	1	0.277 $\pm$ 0.019	13.3 $\pm$ 0.7	2.08 $\pm$ 0.14	555 $\pm$ 27
Toluene	2	0.283 $\pm$ 0.021	13.4 $\pm$ 0.8	2.13 $\pm$ 0.15	559 $\pm$ 31
Mixed-xylene	1	0.284 $\pm$ 0.020	14.2 $\pm$ 0.7	2.14 $\pm$ 0.15	674 $\pm$ 34
Mixed-xylene	2	0.283 $\pm$ 0.022	14.2 $\pm$ 0.8	2.13 $\pm$ 0.16	676 $\pm$ 36

\*)The volumes of the water, the organic solvent and the air phase were adjusted to 350 mL, 50 mL and 920 mL (case 1) and 200 mL, 40 mL and 1080 mL (case 2), respectively.

配実験では水中に溶解した有機溶媒の補正を行うのが難しいので、結果の値は厳密な意味では正確でない。しかしながら、トルエン相：空気相間とシンチレーション用混合キシレン相：空気相間の分配係数の値は2相分配の結果に誤差の範囲で一致した。一方、水相：空気相の分配係数の値は2相分配の結果より4.9から7.6%高い結果となった。これは抽出後の水に有機溶媒がわずかに残っていたことに起因すると考えられる。

### 5.1.5 液相：気相間のラドンの分配について

表5.1に示したように2相分配実験から求めた20°Cにおける $D_w$ ,  $D_v$ ,  $D_{sx}$ はそれぞれ20回および5回の測定結果を平均して得た値で文献値とも良く一致している。このことは、 $\alpha$ 法および $\gamma$ 法と液シン法が整合することを示唆している。

3相分配実験の測定結果から求めたラドンの分配の割合を図5.4に示す。また、2相分配実験から得られた分配係数の値を用いて理論的にラドンの分配の割合を計算した結果も図5.4に示す。有機溶媒相へのラドン分配の割合は式(2-22)から算出し、水相へのラドン分配の割合は次式から算出した。

$$R_{th}^l = \frac{V_w / V_{org}}{D_{org} / D_w + V_{org} / V_w + V_a / (D_w \cdot V_{org})} \quad (5-6)$$

空気相へのラドン分配の割合は100%から差し引いて算出した。図5.4からわかるように実験値と計算値はよく一致した。したがって、2相分配実験と3相分配実験の間に矛盾が無く、3相分配によるラドン濃度導出の正当性を支持する結果である。ただし、本研究の抽出 $\gamma$ 法においては、ラドンを3相分配した後、分液ろうとのコックを開いて水を捨ててから有機溶媒を採取するので、ラドンが分液ろうと内の空気相に再分配される。したがって、ラドン濃度を正確に求めるために、実際の実験操作によって実行効率および抽出率を実験的に決定した。

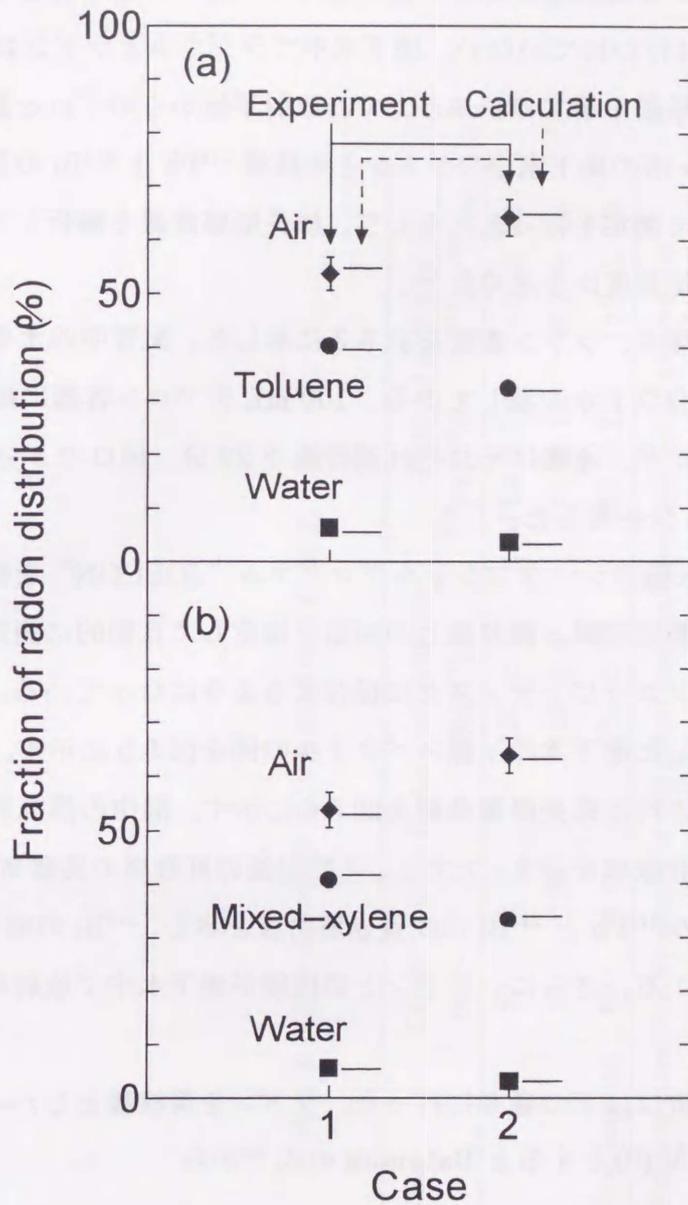


図 5.4 3 相へのラドン分配の割合

(a)水相、トルエン相、空気相 (b) 水相、キシレン相、空気相

Case 1 : 水 350 mL、有機溶媒 50 mL、空気 920 mL

Case 2 : 水 200 mL、有機溶媒 40 mL、空気 1080 mL

黒印は 3 相分配による実験値を示し、実線は 2 相分配実験によって求めた分配係数を用いた計算値を示す。

## 5.2 地下水中のラドンと娘核種の放射非平衡

地下水ではラドンと娘核種は放射平衡になっていないことが報告されているが<sup>42,34)</sup>、定量的な解析は行われていない。地下水でラジウムとラドンおよびラドンと娘核種がどのような挙動を示すのか知る上で、放射平衡からのずれを調べる必要がある。本研究では、3ヶ所の地下水中のラドンと娘核種<sup>214</sup>Pbと<sup>214</sup>Biの放射非平衡について直接γ法を用いて測定を行った。そして、成長崩壊曲線を解析して地下水中のラドンと娘核種の放射能強度比を求めた<sup>85)</sup>。

試料水採取場所、深さ、ラドン濃度を表5.3に示した。配管中の水を排除し地下水を採取するために5分以上水を流してから、100 mLテフロン容器に採水した。急いで実験室に持ち帰ったが、運搬にそれぞれ湖岸園で27分、田口で5分、尾道トラックステーションで63分を要した。

γ線測定はLabo社製のシーケンシャルプログラム“JOBCON”を使用して行った。このプログラムは、測定時間と繰り返しの回数を指定して自動的に測定を繰り返し、スペクトルデータをフロッピーディスクに保存するようになっている。尾道トラックステーションで採取した地下水のγ線スペクトルの例を図5.5に示す。

地下水試料で観測された成長崩壊曲線を図5.6に示す。図中の黒丸および白丸は<sup>214</sup>Pbおよび<sup>214</sup>Biの計数率を示す。ただし、4時間後の計数率の実験値で規格化した。図5.6から試料水中の<sup>214</sup>Pbと<sup>214</sup>Biは成長崩壊曲線を示し、<sup>214</sup>Biの成長は<sup>214</sup>Pbより数分遅れることがわかる。さらに、ラドンと娘核種が地下水で放射非平衡にあることがわかった。

成長崩壊曲線の解析は以下の通りに行った。ラドンを親核種とし $t=0$ における $i$ 番目の核種の原子数を $N_i(0)$ とするとBatemanの式<sup>45)</sup>から

$$N_i(t) = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{i-1} N_1(0) \sum_{j=1}^i \frac{\exp(-\lambda_j t)}{\prod_{k=j, k \neq i} (\lambda_k - \lambda_j)} + \lambda_2 \lambda_3 \cdots \lambda_{i-1} N_2(0) \sum_{j=2}^i \frac{\exp(-\lambda_j t)}{\prod_{k=j, k \geq 2} (\lambda_k - \lambda_j)} + \cdots + N_i(0) \exp(-\lambda_i t), (i=2,3,\dots), \quad (5-7)$$

となる。本研究では、 $N_1(0)$ は $t=0$ （採水時刻）における地下水中のラドン原子数を表す。<sup>214</sup>Pbおよび<sup>214</sup>Biの放射能強度（ $A_3$ および $A_4$ ）の成長崩壊曲線は、それぞれ次のように表される。

表5.3 地下水中のラドンと娘核種の存在比

Sample No.	Place	Depth (m)	pH	Radon concentration* (BqL <sup>-1</sup> )	Ratio of activities (%)	
					<sup>214</sup> Pb/ <sup>222</sup> Rn	<sup>214</sup> Bi/ <sup>222</sup> Rn
1	Kosuien	50	6.17	330 ± 15	14.5 ± 2.9	0.5 ± 2.5
2	Taguchi	30	6.29	169 ± 6	32.1 ± 1.5	28.7 ± 1.8
3	Onomichi Trackstation	80	6.81	2059 ± 28	38.5 ± 2.2	15.2 ± 2.8

\*Typical radon concentrations measured by means of the direct measurement method of gamma-ray spectrometry.

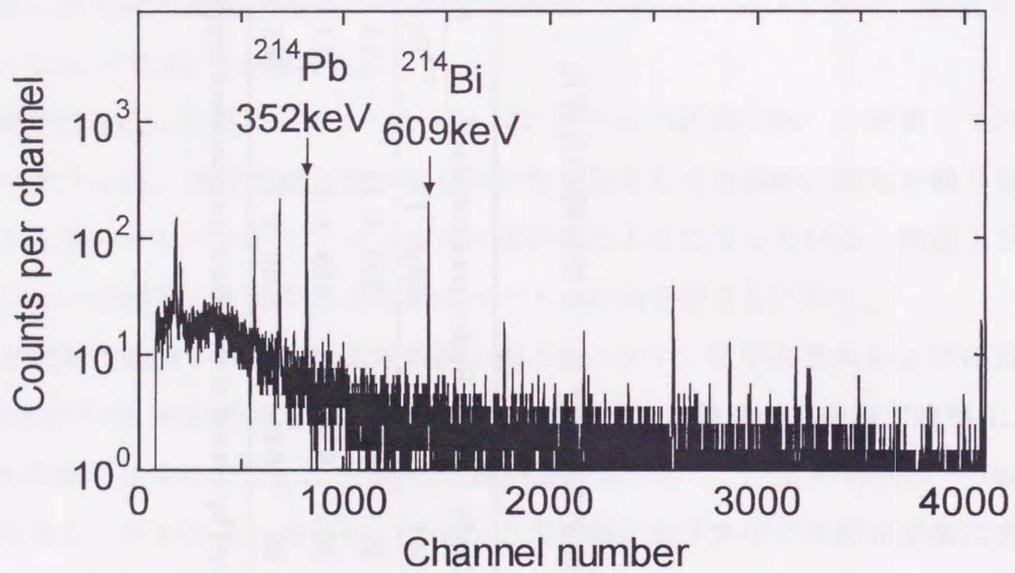


図 5.5 非平衡状態の $\gamma$ 線スペクトルの測定例  
 (尾道トラックステーション：採水から 85 分後、15 分測定)

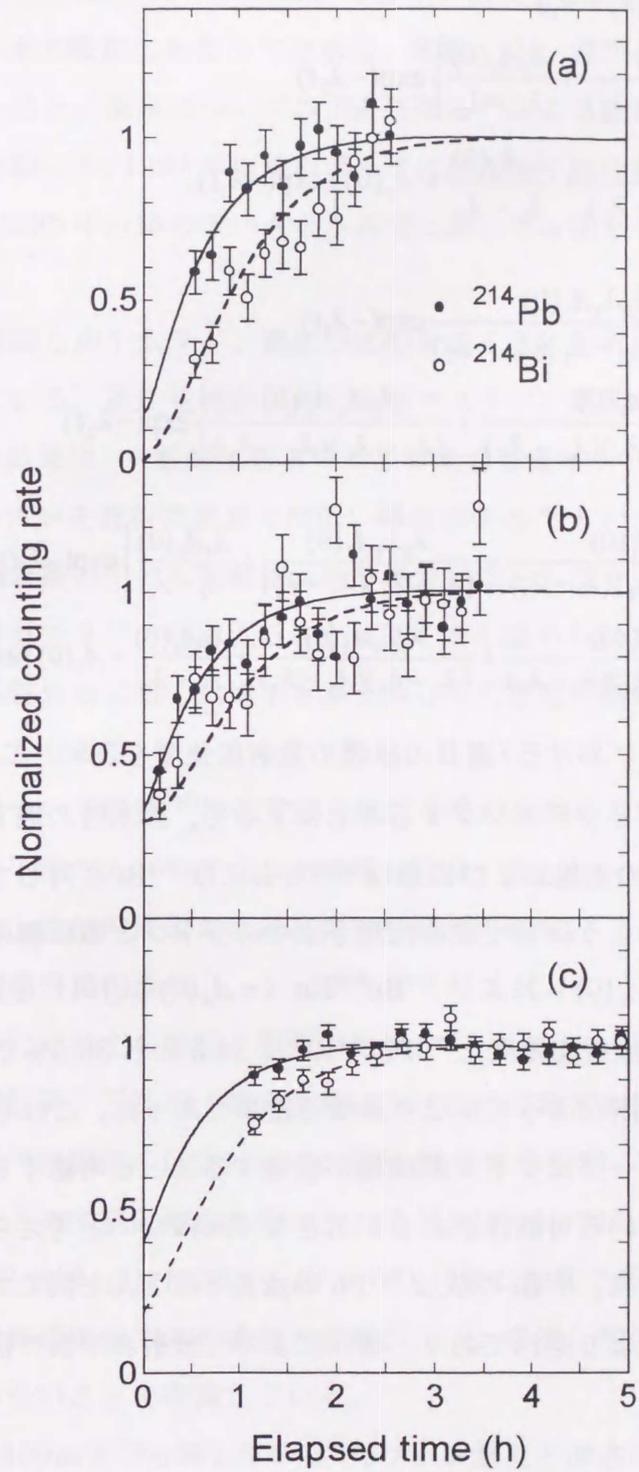


図 5.6 地下水採取後のラドン娘核種の成長崩壊曲線  
 (a)湖粹園, (b)田口, (c) 尾道トラックステーション

$$\begin{aligned}
A_3(t) &= \frac{\lambda_2 \lambda_3 A_1(0)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \exp(-\lambda_1 t) \\
&+ \left\{ \frac{\lambda_2 \lambda_3 A_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\lambda_3 A_2(0)}{\lambda_3 - \lambda_2} \right\} \exp(-\lambda_2 t) \\
&+ \left\{ \frac{\lambda_2 \lambda_3 A_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{\lambda_3 A_2(0)}{\lambda_2 - \lambda_3} + A_3(0) \right\} \exp(-\lambda_3 t), \quad (5-8)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_4(t) &= \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_1(0)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} \exp(-\lambda_1 t) \\
&+ \left\{ \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{\lambda_3 \lambda_4 A_2(0)}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} \right\} \exp(-\lambda_2 t) \\
&+ \left\{ \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{\lambda_3 \lambda_4 A_2(0)}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{\lambda_4 A_3(0)}{\lambda_4 - \lambda_3} \right\} \exp(-\lambda_3 t) \\
&+ \left\{ \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_1(0)}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} + \frac{\lambda_3 \lambda_4 A_2(0)}{(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} + \frac{\lambda_4 A_3(0)}{\lambda_3 - \lambda_4} + A_4(0) \right\} \exp(-\lambda_4 t), \quad (5-9)
\end{aligned}$$

ここで、 $A_i(0)$  は  $t=0$  における  $i$  番目の核種の放射能強度を表す。これらの成長崩壊曲線を実測データにフィッティングすることによって、採水時の地下水中の娘核種の濃度を求めた。図 5.6 の実線および点線は  $^{214}\text{Pb}$  および  $^{214}\text{Bi}$  に対してフィッティングした結果を表す。このようにして求めた地下水中のラドンと娘核種の放射能強度比  $^{214}\text{Pb}/^{222}\text{Rn}$  ( $= A_3(0)/A_1(0)$ ) および  $^{214}\text{Bi}/^{222}\text{Rn}$  ( $= A_4(0)/A_1(0)$ ) を表 5.3 に与える。

3ヶ所の地下水中の放射能強度比  $^{214}\text{Pb}/^{222}\text{Rn}$  は 14.5 から 38.5% であり、 $^{214}\text{Bi}/^{222}\text{Rn}$  は 0.5 から 28.7% と場所によってかなり異なる結果であった。これらの比は、採水に使用したシリコンチューブにラドン娘核種が吸着することを考慮すると、厳密にはわずかに過小評価されている可能性があるが大きなずれはないと考えられる。また、田口で採水した地下水では、 $^{214}\text{Bi}$  の成は  $^{214}\text{Pb}$  の成長とほとんど同じであるが、他の 2ヶ所の場合前者は後者より遅れており、場所によって放射非平衡の傾向が異なることがわかった。

### 5.3 広島県内の地下水ラドン測定

広島県内およびその周辺 75 ヶ所においてラドン濃度分布を測定した。測定結果を表 5.4 に与える。水の採取にあたっては水温、気温、pH、井戸の深さについてもできるだけ測定した。また、温泉については IM 泉効法<sup>86)</sup>による測定値（文献値）があるのでその値とも比較した。1994 年以前のデータは応用原子核物理学研究室において測定されたもので、1995 年以降のデータが本研究において  $\alpha$  法と  $\gamma$  法を併用して測定したものである。

広島県内の地質図と地下水ラドン濃度の比較を図 5.7 に示す。ほとんどの鉱泉は花崗岩帯に分布している。逆に花崗岩以外の地層ではラドン濃度の高い鉱泉はほとんど見られない。この結果は、一般的に岩石中の放射能含有量はシリカ質火成岩（花崗岩）に高く、鉄、マンガンを含む玄武岩では低い傾向がある<sup>87)</sup>ということに一致している。さらに、広島花崗岩帯の中でも断層帯がある場合にはさらにラドン濃度の高い地下水が存在する。断層上でラドンが増えることは早くから認められており<sup>88)</sup>、断層を經由して地下深部の基盤岩石に接した地下水が上昇してくるため断層帯で地下水のラドン濃度が高いと考えられる。

広島県の鉱泉について調技<sup>89)</sup>は化学成分組成をその湧出地の地質的特性に照らして解析した結果、下記の A-D の 4 つの地域に区分した。

- A) 県西部の湯来、佐伯町周辺の広島花崗岩断層谷の地域、
- B) 県南西部の花崗岩風化地域、
- C) 尾道から福山にかけての海岸小平野の地域、
- D) 県北東部の甲奴郡、三次市、島根県境にかけての広島花崗岩以外の地域

また、中村と中富<sup>84)</sup>は調技の区分に従い、昭和 31 年から昭和 61 年までの広島県内の鉱泉分析結果をまとめて統計解析を行った。ラドンについては、ラドン濃度の高い鉱泉としては 1) A, C 地域、2)  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  型の鉱泉で高いことを挙げている。その理由としては堆積層中での有機物の分解がラドン濃度と関係すること、雨水による希釈が進んでいないことを指摘している。

井戸の深さは 1300m まで分布しているが、ラドン濃度と深さについては相関は見られなかった。むしろ、ラドン濃度の高い地下水は浅い井戸に多い。pH は 6~9 に分布していたがラドン濃度と pH との間にも相関は見られなかった。21 ヶ所について文献値と本研究の測定値との比の平均値は  $1.16 \pm 0.08$  となった。このことから IM 泉効

表 5.4 広島県内の地下水ラドン濃度分布 (その 1)

番号	場所	採水日時	温度(°C)		pH	井戸の深さ (m)	ラドン濃度		文献値 (マツヘ kg <sup>-1</sup> )	文献値 測定値
			水温	気温			(Bq L <sup>-1</sup> )	(マツヘ kg <sup>-1</sup> )		
1	志和町志和掘	92.11.5	15.0	18.8	7.07	30	156 ± 17	12		
2	志和町 並滝寺湖岸園-1	92.11.11	16.0	10.5	6.47	110	459 ± 22	34	29	0.85
3	志和町 並滝寺湖岸園-2	92.11.11	14.6	11.0	6.17	50	348 ± 19	26		
		95.8.19	18.4	21.0	6.40	50	348 ± 4	26		
4	八本松町 篠	92.11.14	14.2	15.7	6.50	25	162 ± 14	12		
5	八本松町 原	92.11.6	15.0	17.3	5.90	30	143 ± 12	11		
6	西条町 田口	92.11.5	16.2	15.9	6.27	35	259 ± 22	19		
7	西条町 御園宇	92.11.25	13.4	13.0	6.50	25	234 ± 13	17		
8	高屋町 杵原	92.11.9	15.0	11.9	6.54	8	187 ± 11	14		
9	高屋町 白市	92.11.6	13.0	15.7	6.22	25	176 ± 11	13		
10	竹原市 加茂川荘-1	92.11.14	19.0	20.0	7.10	80	78 ± 7	5.8		
11	竹原市 加茂川荘-2	92.11.14	17.5	20.0	6.66	40	84 ± 7	6.2		
12	河内町 賀茂の里	92.11.13	14.5	13.8	6.01	50	191 ± 12	14		
13	本郷町 長寿閣	92.11.14	16.5	15.8	6.55	70	313 ± 18	23		
14	白木町 三田	92.11.10	13.5	12.0	7.00	100	359 ± 20	27	29	1.09
15	向原町 アクア向原	92.11.26	18.5	6.7	9.20	1200	163 ± 9	12	12	0.99
16	向原町 千日湯跡	92.11.26	11.5	3.1	8.14	0	56 ± 6	4.2		
17	尾道市 トラックステーション	92.11.28	16.9	13.6	6.81	80	2033 ± 87	151	153	1.01
		96.11.5	16.0	15.5	6.37	80	2085 ± 41	155		
18	尾道市 養老温泉	92.11.28	15.2	9.5	6.83	42	359 ± 19	27		
19	上下町 あやめ荘	92.11.28	24.8	13.0	8.71	500	128 ± 12	10	11	1.16
20	佐伯町 岩倉ロッジ	92.12.5	14.0	12.0	7.13	60	59 ± 6	4.4	10	2.21
21	佐伯町 津田	92.12.5		12.0	7.06	0	302 ± 18	22		
22	佐伯町 津田(湯ノ山)	92.12.5		12.0	7.23	0	245 ± 16	18		
23	佐伯町 小瀬川温泉	92.12.5	15.5	9.9	7.31	221	1373 ± 61	102	128	1.25
24	佐伯町 小瀬川温泉	92.12.5	11.0	9.0	7.28	0	427 ± 24	32		
25	佐伯町 新羅漢温泉-1	92.12.5	13.6	9.2	7.12	50	1470 ± 64	109	100	0.91
26	佐伯町 新羅漢温泉-2	93.4.30	17.0	17.3	7.80	100	1376 ± 57	102	82	0.80
27	吉和村 潮原温泉	92.12.5	18.8	8.1	7.25	0	956 ± 44	71	114	1.60
28	湯来町 湯来ロッジ	92.12.5	27.2	6.8	7.91	0	343 ± 19	26		
29	湯来町 湯ノ山温泉	92.12.5	23.0	7.1	7.28	0	230 ± 14	17	17	0.99
30	戸河内町 三段峡ホテル	92.12.12	12.3	5.5	7.12	0	202 ± 14	15	16	1.07
31	大朝町 大朝温泉スタンド	92.12.12	15.0	2.8	7.50	600	624 ± 32	46	68.2	1.47
32	千代田町 養老温泉	92.12.12	12.0	4.5	7.17	0	100 ± 8	7.4		
33	比和町 あげぼの荘	92.12.12	14.2	1.2	8.05	250	42 ± 5	3.1	4.7	1.51
34	甲奴町 甲奴温泉スタンド	92.4.3	21.0	19.0	8.37	800	120 ± 7	8.9	8.8	0.99
35	庄原市 庄原温泉スタンド	92.4.3	36.0	20.0	8.02	1300	152 ± 7	11	15	1.28
36	佐伯町 羅漢温泉	93.4.30	27.0	15.0	8.53	0	237 ± 10	18		
37	池田ラジウム鉱泉(島根)	93.5.4	14.0	12.0	7.13	0	3314 ± 125	246		
38	三瓶温泉 延命水(島根)	93.5.4		12.0	6.30	0	6.6 ± 0.8	0.5		
39	筒賀村 天井山湧水	93.5.14	11.0	12.0	7.12	0	913 ± 37	68		
40	吉田町 多治比一	94.2.24	16.1	4.0	8.42	130	188 ± 12	14		

表 5.4 広島県内の地下水ラドン濃度分布 (その 2)

番号	場所	採水日時	温度(°C)		pH	井戸の深さ (m)	ラドン濃度		文献値 (マツヘ kg <sup>-1</sup> )	文献値 測定値
			水温	気温			(BqL <sup>-1</sup> )	(マツヘ kg <sup>-1</sup> )		
41	吉田町 多治比一2	94. 2.24	13.6	4.0	6.40	30	99 ± 8	7.4		
42	府中町 出会清水	94. 2.24	13.6	9.2	7.14	0	127 ± 9	9.4		
43	海田町 貞福寺跡壺泉	94. 2.24	17.0	17.3	7.81	0	51 ± 6	3.8		
44	遥照山ラジウム壺泉(岡山)	94. 4. 9		15.0	6.60	0	123 ± 9	9.1	12	1.29
45	遥照山保養センター(岡山)	94. 4. 9	12.2	16.2	6.80	8	18 ± 3	1.3		
46	可部町 福王寺加持水	94. 4.10	18.8	8.1	7.25	0	49 ± 3	3.6		
47	広島市田方 壺泉寺	94.11.28	12.2	11.0	6.41	0	55 ± 7	4.1		
		94. 6.11	17.4	18.0	6.52	20	132 ± 10	10		
48	広島市 三滝寺	94.12. 1	10.2	15.0	6.64	20	134 ± 21	10		
		94. 6.11	18.9	18.0	7.00	0	306 ± 17	23		
49	大朝町 天恵水	94.11.28	16.2	14.0	6.57	70	142 ± 9	11	13	1.23
		94.11.28	19.2	13.0	6.58	0	26 ± 10	1.9		
50	海田町 安芸トンネル湧水	94.11.28	19.2	13.0	6.58	0	26 ± 10	1.9		
51	湯来町 しあわせの水	94.12. 1	12.2	14.2	6.57	0	195 ± 10	14		
52	湯来町 鍋石神社	94.12. 1	16.0	14.2	6.67	0	269 ± 15	20		
53	広島市段原 扇屋醴泉	94.12. 1	17.6	22.0	6.96	70	231 ± 18	17	25	1.43
54	広島市 黄金山名水	94.12. 1	11.0	14.3	6.53		160 ± 11	12		
55	海田町 日浦山名水	94.12. 1	11.0	14.3	6.53	0	23 ± 2	1.7		
56	呉市 東郷名水	94.12. 8	18.0	17.0	7.00	0	10 ± 3	0.7		
57	呉市 真梨清水	94.12. 8	14.6	15.1	6.58	0	388 ± 23	29		
58	呉市 二河稲荷	95. 8.23	17.3	31.0	7.00	0	399 ± 21	30		
		94.12. 8	20.3	15.9	6.26	20	15 ± 4	1.1		
59	呉市 望地名水	94.12. 8	15.4	16.5	6.39	0	64 ± 5	4.8		
60	呉市 呉越名水	94.12. 8	15.9	13.2	6.38	0	165 ± 18	12		
61	呉市広 真光寺名水	94.12. 8	15.2	13.2	6.43	0	35 ± 4	2.6		
62	竹原市 長寿の清水	95. 6.13	14.3	22.2	6.16	0	22 ± 4	1.6		
63	呉市広 ホワイトハウス	95. 8.23	17.8	29.0	6.80	0	31 ± 5	2.3		
		95. 8.23	21.9	33.0	6.92	20	15 ± 3	1.1		
64	蒲刈町 桂の滝	95. 8.23	18.3	28.0	6.80	0	18 ± 4	1.3		
65	蒲刈町 輝きの館(浴室)	95. 8.23	17.8	29.0	6.80	500	117 ± 9	8.7	27.7(泉源)	
66	千代田町 よみがえりの水	95. 9.24	14.3	25.7	6.72	0	104 ± 8	7.7	7	0.88
67	安佐町 神仙水	95.10.15	14.6	23.0	7.26	0	26 ± 4	1.9		
出雲坂根(島根県)										
68	延命水-1(フラットホーム)	95.10.14	13.0	18.0	7.50	0	65 ± 2	4.8		
69	延命水-2(フラットホーム奥)	95.10.14	12.7	18.0	7.40	0	71 ± 2	5.3		
70	延命水-3(道の下)	95.10.14	15.3	18.0	7.00	0	30 ± 5	2.2		
71	尾道市 正念寺	95.12. 5	15.5	5.1	6.95	8	190 ± 5	14	6.82	0.48
72	因島 浄土寺	97. 7.25	18.6	27.8	6.94	10	60 ± 4	4.4		
73	生口島 光明坊	97. 7.25	20.2	28.4	6.92	8	25 ± 2	1.9		
74	向島 神宮寺	97. 7.25	19.2	30.4	6.93	5	479 ± 19	36		
75	弓削島 久司浦(愛媛県)	97. 7.25	20.5	26.0	6.95	6	13 ± 2	1.0		



図 5.7 広島県内の地質と地下水ラドン濃度分布

計法による値のほうが高い傾向にあるといえる。この原因としては、IM 泉効計の較正に使用されている代用標準の酸化ウランが最近検定されていないので標準線源としての値に誤差が生じている可能性があること<sup>90)</sup>、および文献値が古いために温泉の汲み上げによる経年変化（別の地下水の流入など）が起きていることが考えられる。

## 第6章 総括

### 6.1 本研究で確立した水中ラドン計測法の特徴

本研究において、水中のラドンの測定法として直接 $\gamma$ 法、抽出 $\gamma$ 法および $\alpha$ 法を確立した。

直接 $\gamma$ 法は、試料水の前処理の過程が不要なので簡便で正確な方法である。また、水質や水温の影響を受けることも無く、検出効率を $^{226}\text{Ra}$ から決定している所以他の2方法の基準となる測定法である。直接 $\gamma$ 法による水中ラドン測定はあまり報告されていないが、Michihiroら<sup>30)</sup>は測定容器として2000 mLの試料水を採取するマリネリ型容器を用いている。本研究では性能の良い低バックグラウンドGe検出器を使用することにより100 mLテフロン容器を測定容器として用いたので、一度に多数の試料水を実験室に持ち帰り測定することが可能である。さらに、本研究では $^{214}\text{Pb}$  352 keV  $\gamma$ 線および $^{214}\text{Bi}$  609 keV  $\gamma$ 線からラドン濃度を定量するように改良したので、検出限界を $1.3\text{BqL}^{-1}$  ( $3\sigma$ )まで下げることができた。全国の湧水、地下水タイプのラドン濃度は平均 $13\text{BqL}^{-1}$ であるので<sup>91)</sup>、直接 $\gamma$ 法は通常の地下水ラドン濃度測定を精度良く測定することができる方法であるといえる。

直接 $\gamma$ 法で測定が困難な低ラドン濃度の試料水を測定するために抽出 $\gamma$ 法を開発した。抽出 $\gamma$ 法は試料水中のラドンをキシレンに抽出することによりラドンを濃縮して測定する方法であるが、同じように有機溶媒抽出を用いる液シン法と比較して液シンを用いないので測定試料作成のためのPPO等を扱った工程が一つ少ないこと、検出するのが $\gamma$ 線であるためにクエンチングの影響を受けることが無い等の利点を備えた測定法である。さらに、直接 $\gamma$ 法に比べて $\gamma$ 線ピーク計数値が約6倍になり実効効率の誤差を計算に入れてもラドン濃度の誤差としては抽出 $\gamma$ 法では直接 $\gamma$ 法の約1/2の誤差になる。本研究の抽出 $\gamma$ 法の検出限界は $0.25\text{BqL}^{-1}$  ( $3\sigma$ )であり、水道水や地表水などの低レベルラドンの測定が可能になった。

$\gamma$ 法（直接 $\gamma$ 法、抽出 $\gamma$ 法）ではラドンと娘核種の放射平衡を仮定しているのでラドンが容器から散逸すると予期せぬ誤差が生じる。そこで、 $\gamma$ 法によって求められたラドン濃度を確かにするために、ラドンの $\alpha$ 線を直接測定する必要がある。本研究で開発した $\alpha$ 法はMCAの画面上で $^{222}\text{Rn}$ の $\alpha$ 線ピークを視覚で観測しながら測定できる直接測定法で、ラドンと娘核種が放射平衡に達するまで待つ必要がないという利点

がある。また、ラドン抽出に用いる有機溶媒の量も1回の測定につき3 mLと少量で環境保全の面から廃液が少なくすむ利点もある。この方法の検出限界は $0.68 \text{ BqL}^{-1}$  ( $3\sigma$ )であり、直接 $\gamma$ 法または抽出 $\gamma$ 法と併用してより信頼性の高いラドン濃度測定を行うことができる。

これまで、ラドンを有機溶媒抽出して測定する場合、文献値から引用した分配係数を用いて分配補正項を計算し測定容器内のラドン再分配の補正を行ってラドン濃度を算出しているので<sup>27,34</sup>、実際の抽出操作とのずれが起こる可能性がある。本研究の抽出 $\gamma$ 法および $\alpha$ 法ではラドン実効効率および抽出率を実験的に決定したので、ラドン濃度を正確に決定することができるといえる。

また、本研究で確立した方法は核種を識別して測定する方法であるので、水中のラドンおよび娘核種の挙動に関する研究等に応用することができる利点もある。

## 6.2 最尤推定法と最小二乗法による $\alpha$ 線スペクトルの解析について

放射線計測データのようにポアソン分布に従う実験データには最尤推定法を適用すべきで、最小二乗法は本来データが正規分布に従う場合に適用される解析法である。しかしながら、最尤推定法は生のデータおよびその和のデータに対してのみ適用でき、バックグラウンドを引いたデータや計数率データには用いることができないという制限がある。一方、最小二乗法にはそのような制限も無く扱いやすく、大数の法則によってどのような分布もカウント数が大きくなると正規分布に従うということに基づいて広く用いられている。

本研究では、ラドンの $\alpha$ 線スペクトルを最尤推定法と最小二乗法によって解析し比較した。その結果、MXLでは計数和と関数和が一致し、ラドンのピーク面積を正確に求めることができた。LSQ1ではpull-down効果によりラドンのピーク面積は常に過小評価され、ピーク面積約300以下(ピークの高さ約13(counts)以下)ではずれが顕著になることがわかった。LSQ2ではpull-down効果によってバックグラウンドがMXLに比べて $1.16 \pm 0.07$  (counts/channel) 小さい値になる結果となり、ピーク面積はその分だけ大きい方に戻される傾向があることがわかった。このことが、統計が悪い場合でも最小二乗法が使用され、ピーク面積を求める際にあまり問題が表面化していないことの原因と考えられる。したがって、本研究では $\alpha$ 線スペクトルの解析に最尤推定法を用いることにした。

### 6.3 ラドンの分配係数について

ラドンの溶解度については、古い文献では Ostwald の溶解度係数と Bunsen の吸収係数の区別があいまいで、液シン法において混乱して用いられラドン濃度算出の際の誤差の一因になっている<sup>80)</sup>。本研究で確立した $\alpha$ 法および $\gamma$ 法によると水中または有機溶媒中のラドン濃度を分配係数を使わずに決定することができるので、実測データから分配係数を求めた。

その結果、2相分配実験においては水相と有機溶媒相についてラドンの分配係数を精度よく決定することができた(表 5.1)。有機溶媒としてトルエンと混合キシレンについて文献値とよく一致することが示された。また、パラキシレンについてはこれまで報告値がなく本研究で初めて得ることができた。

3相分配実験によるラドン分配の割合は、2相分配実験の結果から計算した値とよく一致した(図 5.4)。しかしながら、これは空気相の体積を大きくとっており、試料を測定容器に採取するときの空気相へのラドンの散逸の影響を小さくした場合の結果である。実際のラドン濃度測定においてラドンを有機溶媒抽出する場合には空气体積が小さいことが多く、有機溶媒を測定容器に移す際のラドンの散逸および分液ろうと内での再分配の影響が無視できず、実験結果から得られる分配係数は小さい値となり正確な値を求めることはできなかった。

### 6.4 地下水中のラドンと娘核種の挙動

本研究において液体中のラドンと娘核種の挙動に関して以下に述べる知見が得られた。

ラドンを有機溶媒に抽出するとき、ラドンのみが抽出され娘核種は試料水中に残ることが知られているが、本研究の抽出 $\gamma$ 法において図 2.6 に示した成長崩壊曲線からこのことが確認できた。ラドンと水の間相互作用は双極子-双極子相互作用で説明されているが、有機溶媒の双極子モーメントは小さいのでなぜ大きな溶解度をもつかは明らかではない<sup>77)</sup>。

ラドンの器壁への吸着については、斎藤<sup>51)</sup>がガラス壁には吸着せずポリエチレン壁に物理吸着することを報告している。本研究の $\alpha$ 法においてポリプロピレン製のメスフラスコによる抽出率が低いことは器壁への吸着に起因していると考えられる。また、

ガラス製のマイティバイアルを用いて観測したラドンの $\alpha$ 線ピーク形状の左右対称性がよいことから壁効果が無く（ガラス壁に吸着していない）、ラドンは液シンに均一に溶解していると考えられる。これらの結果は斎藤の実験結果に一致している。

直接 $\gamma$ 法で測定した地下水の $\gamma$ 線スペクトルにおいて、図 2.3 に示したように  $^{226}\text{Ra}$  186.2 keV のピークはほとんど見えなかった。このことは、地下水中の  $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$  は 1 より遥かに大きいことを示唆している。これは次のように説明することができる。ラドンの親核種としての  $^{226}\text{Ra}$  は固相として地殻に存在しており、固相から気水相への分配は無視できるほど小さい。一方、ラドンは  $^{226}\text{Ra}$  の  $\alpha$  崩壊の反跳エネルギーによって造岩鉱物から飛び出したり、反跳原子の飛跡に沿って溶解したりするので、気水相へ分配される割合が多い<sup>11)</sup>。さらに、半減期が比較的長い  $^{226}\text{Ra}$  は花崗岩の岩石などが地下水に接している部分に少し溶け出すが、粘土鉱物の OH の入っている部分に吸着される。したがって、地下水中には  $^{226}\text{Ra}$  とその娘核種であるラドンとが平衡状態ではなく、ラドンの濃度が遥かに過剰になると考えられる。

地下水中のラドンと娘核種の放射非平衡については 5.2 で示したように、ラドン娘核種はラドンとの平衡量に比較して少なく、場所によって異なる傾向を示すことがわかった。このことは、地下水中にはラドンは均一に存在し娘核種は地質や水の湧出状況によって沈殿および吸着が起こっていると解釈できる。また、田口では  $^{214}\text{Pb}$  と  $^{214}\text{Bi}$  の沈澱率が他の 2ヶ所といくらか異なっていると考えられる。最近、ラドン娘核種がプラスチック壁に吸着することによって放射非平衡状態が生じるという報告があり<sup>92)</sup>、本研究の結果は地下水中でも吸着や沈澱が起こっていて非平衡状態が異なることを示唆している。

## 6.5 広島県内の地下水ラドン濃度の分布について

広島県内には多くの温泉が存在し、しかもそのほとんどは水温が低い放射能泉という特殊な事情がある。このことは、地質と密接に結びついている。広島県の地質の特徴は、日本でも一番大きい花崗岩の基盤があることである。これは古生代末期に中国地方に大量の花崗岩が貫入してできたもので、広島花崗岩と呼ばれている<sup>93)</sup>。また、断層も多く存在し特に広島県西部には東北～西南方向の平行な断層群が走っている。

今回の地下水中のラドン濃度の測定においては、第 5.3 節で述べたように広島花崗岩帯で高く、中でも湯来町、佐伯町にかけての断層帯と尾道付近の断層帯において特

に高いことがわかった。また、県北東部の広島花崗岩帯以外の地域ではラドン濃度は低かった。島嶼部の地下水のラドン濃度は、これまでほとんど測定例が無いが、やはり花崗岩帯において高い結果となった。尾道および島嶼部の水質は  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$  型であり海水の混入があると考えられるが、尾道トラックステーションのラドン濃度が広島県内では一番高かった。このことから、ラドンに関しては第 5.3 節で述べたような A-D の区別よりは広島花崗岩地帯とそれ以外とに大別するほうが適当と思われる。

広島県内の地下水でこれまでにラドン濃度が測定されているものはほとんど温泉として営業を目的としている。したがって、測定個所の数はそれほど多くはない。また、広島県内には銘水として飲用されている多くの湧水（表 5.4 参照）があるが、これまで湧水中のラドン濃度はほとんど測定されていなかった。本研究で開発した  $\gamma$  法、 $\alpha$  法により地下水だけでなく湧水についても多数の地点についてラドン濃度を測定することができた。

ラドン濃度が高い地下水の生成機構について、岩崎<sup>94)</sup>はラドンが温泉中に入る機構と温泉中の他の成分が温泉に入る機構とは一般に関係がなく、地下水中のラドンは比較的浅い湧出口付近の放射性沈澱物層を通った地下水によるとしている。堀内<sup>20)</sup>はさらに深いところにある高濃度のラドンを含む地下水の混入も想定している。本研究で得られた広島県内の地下水ラドン濃度の分布においても、近距離にありながらラドン濃度が大きく異なる値を示す場合があることを考えると、今後さらに測定を行ってラドン濃度分布について詳細に検討することが必要である。

## 第7章 結言

本研究では、水中ラドン濃度の精密計測法として $\gamma$ 線スペクトロメトリおよび $\alpha$ 線スペクトロメトリによる方法を確立した。次に、これらの方法を使用してラドン分配係数の測定、地下水中のラドンと娘核種の非平衡状態の研究、広島県内の地下水ラドン濃度の測定を行った。以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

(1)  $\gamma$ 線スペクトロメトリおよび $\alpha$ 線スペクトロメトリによる水中ラドン濃度の精密計測法を確立した。 $\gamma$ 線スペクトロメトリによる方法として、直接試料水を測定する方法を改良し、低ラドン濃度測定のためにラドンをキシレン抽出して測定する方法を開発した。検出限界は直接 $\gamma$ 法で  $1.3 \text{ Bq L}^{-1}$ 、抽出 $\gamma$ 法で  $0.25 \text{ Bq L}^{-1}$ である。 $\alpha$ 線スペクトロメトリによる方法として、高分解能液体シンチレーションスペクトロメータ ORDELA 8100 AB を用いてラドンの $\alpha$ 線を直接測定する方法を確立した。検出限界は  $0.68 \text{ Bq L}^{-1}$ である。これらの方法を、併用することにより信頼性の高い水中ラドン測定を行うことができる。

(2)  $\alpha$ 線スペクトロメトリによる方法においてラドン濃度を正確に求めるために、ラドンの $\alpha$ 線スペクトルを最尤推定法と最小二乗法によって解析し比較・検討した。最小二乗法によるとピーク面積が過小評価され解析法によるずれが生じるが、最尤推定法を用いると計数和が保存されピーク面積を正確に求められることがわかった。

(3) 本研究で確立した測定法を用いて、2相分配実験および3相分配実験からラドン分配係数を求めた。本研究で得られた結果は文献値と一致することを確かめた。特に、パラキシレンの値はこれまで報告されておらず、本研究で初めて決められた。また、地下水中にはラドンと娘核種が放射非平衡になっており場所によって異なる傾向があることを見出した。地下水ラドン濃度の測定については、これまで測定例が無い場所の測定を追加し、広島県内の地下水ラドン濃度分布の特徴を明らかにした。

## 引用文献

- 1) Y.A. Akovali : Nuclear Data Sheets 77 (1996) 275.
- 2) A. Artna-Cohen : Nuclear Data Sheets 80 (1997) 157.
- 3) E. Browne : Nuclear Data Sheets 65 (1992) 669.
- 4) Y.A. Akovali : Nuclear Data Sheets 76 (1995) 457.
- 5) E. Browne : Nuclear Data Sheets 65 (1992) 209.
- 6) Y.A. Akovali : Nuclear Data Sheets 77 (1995) 127.
- 7) CRC Handbook of Chemistry and Physics 70th edition ed. by R.C. Weast (CRC Press Inc. Florida 1989) B-31.
- 8) 岡部 茂 : "続 大気中のラドンと環境放射能" ラドン族調査委員会編 (日本原子力学会、1990) p.4.
- 9) L. Tomasino, G. Furlan, H. A. Klan and M. Monnin : "*Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Science*" (World Scientific, Singapore, 1990) p.200.
- 10) R. L. Fleischer : Health. Phys. 52 (1987) 797.
- 11) 橋本哲夫、丸田文之、斎藤 仁、外林 武 : Radioisotopes 33 (1984) 1.
- 12) 小前隆美 : Radioisotopes 44 (1995) 714.
- 13) 村上悠紀雄、野口正安、大橋収司 : 日本原子力学会誌 7 (1965) 105.
- 14) 鉱泉分析法指針 (改訂) , 温泉工学会誌 13 (1978) 17.
- 15) ICRP : Annals of the ICRP 14 No.1 (1984).
- 16) ICRP : Annals of the ICRP 23 No.2 (1993).
- 17) USEPA, Washington, D.C., US Government Printing Office, EPA/570/9-91/200 (1991).
- 18) G. Igarashi, S. Saeki, N. Takahata, K. Sumikawa, S. Tasaka, Y. Sasakai, M. Takahashi and Y. Sano : Science 269 (1995) 60.
- 19) 堀内公子 : "環境ラドン" 下 道国、辻本忠編 (電子化学研究所、1991) 104.
- 20) 田坂茂樹、佐々木嘉三、岡澤裕子、中川雅人 : Radioisotopes 43 (1994) 125.
- 21) C. Engler and H. Sieveking : Phys. Z. 6 (1905) 700.
- 22) 飯盛里安 : 理化学研究所彙報 10 (1931) 1105.

- 23) D.L. Horrocks and M.H. Studier : Anal. Chem. 36 (1964) 2077.
- 24) H.M. Prichard and T.F. Gesell : Health Phys. 33 (1977) 577.
- 25) P.H. Jenkins : An overview US. DOE Report (1986) 38.
- 26) 野口正安 : Radioisotopes 13 (1964) 362.
- 27) 堀内公子 : 温泉工学会誌 13 (1978) 95.
- 28) 森嶋弥重、古賀妙子、河合 宏、近藤宗平、御船政明、白井千晶 : "環境ラドン" 下道国、辻本忠編 (電子化学研究所、1991) 428.
- 29) R.J. Counters : Health Phys. 34 (1976) 390.
- 30) K. Michihiro, H. Sugiyama, T. Kataoka, M. Shimizu, E. Yunoki and T. Mori : Radioisotopes 40 (1991) 38.
- 31) 静間 清、春名芳郎、岩谷和夫、葉佐井博巳 : 広島大学工学部研究報告 43 (1994) 1.
- 32) M.E. Kitto, M.K. Kuhland and R.E. Dansereaus : Health Phys. 70 (1996) 358.
- 33) 仲川隆夫、佐藤修、橋本哲夫 : Radioisotopes 38 (1989) 20.
- 34) M. Yanokura, K. Horiuchi, Y. Homma and Y. Murakami : Chem. Letters (1978) 1134.
- 35) W.J. McDowell, B.L. McDowell : "LIQUID SCINTILLATION ALPHA SPECTROMETRY" (CRC Press, Boca Raton, 1994).
- 36) J.R. Cadieux : Nucl. Instr. and Meth. A299 (1990) 119.
- 37) S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani : Mem. Fac. Eng. Hiroshima Univ. 45 (1996) 1.
- 38) T. Awaya : Nucl. Instr. and Meth. 165 (1979) 317.
- 39) 藤田 博 : 第六回放射線計測研究会論文集 (1995) 89.
- 40) K.E. Gregorich : Nucl. Instr. and Meth. A302 (1991) 135.
- 41) A.G. Loomis : International Critical Table 3 ed. by E.W. Washburn (McGraw-Hill Book Co. Inc. New York 1928) pp.257-263.
- 42) 阪上正信、小村和久 : 温泉科学 29 (1978) 19.
- 43) 静間 清、春名芳郎、 深見健司、岩谷和夫、葉佐井博巳 : 広島大学工学部研究報告 41 (1993) 7.
- 44) 静間 清、浜中俊一、田中聡、岩谷和夫、葉佐井博巳 : 広島大学工学部研究報告 44

- (1995) 1.
- 45) H. Bateman : Proc. Cambridge Philos. Soc., 15 (1910) 423.
- 46) K. Shizuma, K. Fukami, K. Iwatani and H. Hasai : Nucl. Instr. and Meth. B62 (1992) 459.
- 47) K. Shizuma, S. Hamanaka, X.Q. Wen, K. Iwatani and H. Hasai : Nucl. Instr. and Meth. A410 (1998) 309.
- 48) ニコラス ツルファニデス著, 阪井英次訳 : "放射線計測の理論と演習 上巻" (現代工学社、1983) p.69.
- 49) 春名芳郎 : 広島大学工学研究科修士論文 (1993).
- 50) S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 705.
- 51) M. Saito : Radioisotopes 32 (1983) 109.
- 52) K. Debertin and R.G. Helmer : "GAMMA- AND X-RAY SPECTROMETRY WITH SEMICONDUCTOR DETECTORS" (North-Holland, Elsevier, 1988) p.286.
- 53) J.H. Hubble : Photon Cross Sections, Attenuation Coefficients and Energy Absorption Coefficients from 10 keV to 100 GeV, NSRDS-NBS29 (1969).
- 54) M. Saito and S. Tanaka: Radioisotopes 41 (1992) 391.
- 55) 高島良正、百島則幸、有定裕雄 : Radioisotopes 27 (1978) 8.
- 56) D. L. Horrocks : Int. J. App. Rad. Isotop., 17 (1966) 441.
- 57) W. J. McDowell : Radioactivity and Radiochemistry, 3 (1992) 26.
- 58) 田中 総、静間 清、岩谷和夫、葉佐井博巳 : 第六回放射線計測研究会論文集 (1995) 143.
- 59) S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen, K. Iwatani and H. Hasai : Nucl. Instr. and Meth. A410 (1998) 314.
- 60) 石河寛昭 : "最新液体シンチレーション測定法" (南山堂、1992) p.47.
- 61) 浜中俊一、静間 清、温 小瓊、田中 聡、岩谷和夫 : 弓削商船高専紀要 19 (1997) 67.
- 62) 吉沢康和 : "新しい誤差論 実験データ解析法" (共立出版、1989) .
- 63) 栗屋 隆 : "データ解析 アナログとデジタル (改訂版)" (学会出版センター、

- 1991).
- 64) L. Lyons : " *Statistics for Nuclear and Particle Physics*" (Cambridge University Press, 1986) p.45.
  - 65) 早野龍五、高橋忠幸 : "計算物理" (共立出版、1995) .
  - 66) 文献 48) p.46.
  - 67) T. Awaya : Nucl. Instr. and Meth. 165 (1979) 317.
  - 68) S. Baker and R.D. Cousins : Nucl. Instr. and Meth. 221 (1984) 437.
  - 69) T. Awaya : Nucl. Instr. and Meth. 212 (1983) 311.
  - 70) 浜中俊一、静間 清、温 小瓊、小池洋毅、田中 尚、岩谷和夫 : 第 34 回 理工学における同位元素発表会要旨集 (1997) p.144.
  - 71) Y. Jading and K. Riisager : Nucl. Instr. and Meth. A372 (1996) 289.
  - 72) R. Hofmann : Z. Phys. 6 (1905) 337.
  - 73) R.W. Boyle : Phil. Mag. 22 (1911) 840.
  - 74) E. Ramstedt : Le Radium 8 (1911) 253.
  - 75) A. Schulze : Z. Physik. Chem. 95 (1920) 272.
  - 76) E. Nussbaum and J.B. Hursh : J. Phys. Chem. 62 (1958) 81.
  - 77) T. Sekine and A. Yamasaki : Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 1110.
  - 78) R. Battino : Solubility Data Ser.2 (1979) pp.227-234.
  - 79) W. Gerrard : Solubility Data Ser.2 (1979) pp.265-269.
  - 80) S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani : Radioisotopes 47 (1998) 617-622.
  - 81) N.A. Bonner and M. Kahn : Radioactivity Applied to Chemistry ed. by A.C. Wahl and N.A. Bonner, (Jhon Wiley and Sons Inc. New York 1951) p.157.
  - 82) M. Saito, S. Tanaka and Y. Masuda : Radioisotopes 42 (1993) 330.
  - 83) CRC Handbook of Chemistry and Physics 70th edition ed. by R.C. Weast (CRC Press Inc. Florida 1989) C-550.
  - 84) M. Saito and S. Tanaka : Radioisotopes 41 (1992) 391.
  - 85) S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani : Radioisotopes 47 (1998) 686.
  - 86) 中村寿夫、中富美津江 : 広島県衛生研究所研究報告 35 (1988) 225.

- 87) 福井正美：日本原子力学会誌 37 (1995) 1017.
- 88) T. Ochiai : Geophys. Explo 4 (1951) 78.
- 89) 調枝勝幸：広島県衛研・公害研・研究報告 21 (1974) 1.
- 90) 長谷川圀彦：”「天然水ラドン」専門研究会 報告書” 福井正美、堀内公子編（京都大学原子炉研究所、1997） p.1.
- 91) 石井 忠、堀内公子：”環境ラドン” 下 道国、辻本忠編（電子化学研究所、1991） p.160.
- 92) 斎藤正明、高田茂：Radioisotopes 43 (1994) 515.
- 93) 猪木幸男、村上充英、大久保雅弘 編：”日本の地質 7 中国地方”（共立出版、1987） p.63.
- 94) 岩崎岩次：温泉工学会誌 7 (1969) 109.

## 付 録

### A.1 ラドンと娘核種の放射平衡

#### A.1.1 ラドンの崩壊と Bateman の式

崩壊系列を構成するラドンと短寿命娘核種の崩壊定数、原子数、放射能を次のように表す。

核種	$^{222}\text{Rn}$	$^{218}\text{Po}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$	$^{214}\text{Po}$
崩壊形式	$\alpha$ 100%	$\alpha$ 100%	$\beta$ 100%	$\beta$ 100%	$\alpha$ 100%
半減期 $T_{1/2}$	3.8235 d	3.10 m	28.6 m	19.9 m	164.3 $\mu\text{s}$
崩壊定数 ( $\text{s}^{-1}$ )	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$
原子数 (個)	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$
放射能 (Bq)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$

ただし、 $\lambda = \ln 2 / T$  であり、 $\lambda_1 = 2.10 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、 $\lambda_2 = 3.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $\lambda_3 = 4.31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $\lambda_4 = 5.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $\lambda_5 = 5.81 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  である。時刻  $t = 0$  で親核種の  $^{222}\text{Rn}$  だけが存在する場合、その数を  $N_1(0)$  とすれば、時刻  $t$  における  $^{222}\text{Rn}$  の原子数は

$$N_1(t) = N_1(0)e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{A-1})$$

と表され、放射能強度は

$$A_1(t) = A_1(0)e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{A-2})$$

となる。そして、親核種の崩壊に伴い娘核種が次々と生成され、時刻  $t$  における  $i$  番目の核種の原子数は次のような Bateman の式<sup>1)</sup>によって表される。

$$N_i(t) = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{i-1} N_1(0) \sum_{j=1}^i \frac{\exp(-\lambda_j t)}{\prod_{k \neq j} (\lambda_k - \lambda_j)}. \quad (\text{A-3})$$

#### A.1.2 $^{218}\text{Po}$ の放射能の時間変化

時刻  $t$  における  $^{218}\text{Po}$  の原子数は Bateman の式より

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1 N_1(0)}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (\text{A-4})$$

と表され、 $^{218}\text{Po}$  の半減期はラドンの半減期より短いので、この式は成長崩壊曲線になる。また、放射能強度は

$$A_2(t) = \lambda_2 N_2(t) = \frac{\lambda_2 A_1(0)}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (\text{A-5})$$

と表される。原子数  $N_2$  が最大となる時間  $t_{\max}$  (放射平衡に達するまでの時間) は、式(A-4)を時間で微分し、 $dN_2(t)/dt=0$  とおくことにより、次式のように求められる。

$$t_{\max} = \frac{\ln(\lambda_2 / \lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} = 0.55 \text{ h}. \quad (\text{A-6})$$

式(A-4)において、 $\lambda_2 > \lambda_1$  であるので充分時間が経過したのちには  $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_2 t}$  とみなせ

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1 N_1(0)}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{A-7})$$

となる。したがって、原子数の比は

$$\frac{N_2(t)}{N_1(t)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (\text{A-8})$$

と表されるので、放射能強度の比は

$$\frac{A_2(t)}{A_1(t)} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (\text{A-9})$$

となる。このように娘核種が親核種に対して一定の割合で存在し、見かけ上親核種の半減期で減衰するような状態を過渡平衡という。

さらに、 $\lambda_2 \gg \lambda_1$  とみなせるとき、 $\lambda_1 / \lambda_2 \sim 0$  と近似すれば

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1(0) e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{A-10})$$

と表されるので原子数の比は

$$\frac{N_2(t)}{N_1(t)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad (\text{A-11})$$

となる。また、放射能強度の比は

$$A_2(t) = A_1(t), \quad (\text{A-12})$$

となる。このように各核種の原子数が崩壊定数に逆比例し、放射能が同じ強さになるような状態を永続平衡という。

$^{222}\text{Rn}$  と  $^{218}\text{Po}$  について、過渡平衡を仮定した場合の式(A-9)の値を計算すると 1.0005 となり、充分時間が経過したのちには式(A-12)が成り立つとみなすことができる。し

たがって、両核種の間には永続平衡が成り立つといえる。

### A.1.3 $^{214}\text{Pb}$ の放射能の時間変化

時刻  $t$  における  $^{214}\text{Pb}$  の原子数についても Bateman の式より

$$N_3(t) = \lambda_1 \lambda_2 N_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}, \quad (\text{A-13})$$

と表される。 $^{214}\text{Pb}$  の半減期もラドンの半減期より短いので、この式も成長崩壊曲線になる。放射能強度は

$$A_3(t) = \lambda_3 N_3(t) = \lambda_2 \lambda_3 A_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}, \quad (\text{A-14})$$

と表される。原子数  $N_3$  が最大となる時間  $t_{\max}$  は、 $dN_3(t)/dt=0$  の解として求められるが、この式は超越方程式となり解析的に解けないので、数式計算プログラムソフト Mathematica を使用して計算した結果  $t_{\max}=3.53 \text{ h}$  であった。

今の場合、 $\lambda_2 > \lambda_1$ ,  $\lambda_3 > \lambda_1$  の関係があるので、充分時間が経過したのちには  $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_2 t}$ ,  $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_3 t}$  とみなせ

$$N_3(t) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} N_1(0) e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{A-15})$$

となる。したがって、原子数の比は

$$\frac{N_3(t)}{N_1(t)} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}, \quad (\text{A-16})$$

と表されるので、放射能強度の比は

$$\frac{A_3(t)}{A_1(t)} = \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}, \quad (\text{A-17})$$

となる。この比は実際には 1.0047 となる。したがって、 $^{222}\text{Rn}$  と  $^{214}\text{Pb}$  の間についても充分時間が経過したのちには永続平衡が成り立つとみなすことができる。

### A.1.4 $^{214}\text{Bi}$ の放射能の時間変化

時刻  $t$  における  $^{214}\text{Bi}$  の原子数についても Bateman の式より求めると

$$N_4(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 N_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}, \quad (\text{A-13})$$

と表される。 $^{214}\text{Bi}$  の半減期もラドンの半減期より短いので、この式も成長崩壊曲線を示す。放射能強度は

$$A_4(t) = \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}, \quad (\text{A-14})$$

となる。原子数  $N_4$  が最大となる時間  $t_{\max}$  は、 $^{214}\text{Pb}$  の場合と同様に Mathematica を使用して計算した結果  $t_{\max} = 4.34 \text{ h}$  であった。

今、 $\lambda_2 > \lambda_1$ ,  $\lambda_3 > \lambda_1$ ,  $\lambda_4 > \lambda_1$  の関係があるので、充分時間が経過したのちには  $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_2 t}$ ,  $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_3 t}$ ,  $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_4 t}$  とみなせ

$$N_4(t) = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} N_1(0) e^{-\lambda_1 t}, \quad (\text{A-15})$$

となる。したがって、原子数の比は

$$\frac{N_4(t)}{N_1(t)} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)}, \quad (\text{A-16})$$

と表されるので、放射能強度の比は

$$\frac{A_4(t)}{A_1(t)} = \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)}, \quad (\text{A-17})$$

となる。この比は実際には 1.0081 となる。したがって、 $^{222}\text{Rn}$  と  $^{214}\text{Bi}$  の間についても充分時間が経過したのちには永続平衡が成り立つとみなすことができる。

### A.1.5 $^{214}\text{Po}$ の放射能の時間変化

時刻  $t$  における  $^{214}\text{Po}$  の原子数についても Bateman の式より

$$N_5(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 N_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right\}, \quad (\text{A-18})$$

と表される。 $^{214}\text{Po}$ の半減期もラドンの半減期より短いので、この式も成長崩壊曲線を示す。放射能強度は

$$A_5(t) = \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 A_1(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_5 t}}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} \right\}, \quad (\text{A-19})$$

となる。原子数  $N_5$  が最大となる時間  $t_{\max}$ 、原子数の比、放射能強度の比は  $^{214}\text{Po}$  の半減期が非常に短い ( $T_{1/2} = 164.3 \mu\text{s}$ ) ので  $^{214}\text{Bi}$  の場合にほぼ等しいとみなせる。また、 $^{214}\text{Po}$  が  $\alpha$  崩壊してできる  $^{210}\text{Pb}$  の半減期は 22.3 y であるので、ラドン測定において放射平衡はここで終了したとみなしてよい。

## A.2 $^{226}\text{Ra}$ の崩壊とその娘核種 $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ の放射平衡

$^{226}\text{Ra}$  を親核種として崩壊系列を考える。 $^{226}\text{Ra}$  の半減期 ( $T_{1/2}=1600$  y) は、娘核種の半減期より非常に長いので A.1 と同じように放射平衡 (永続平衡) が成り立つ。ここで、A.1 と整合性を保つため、 $^{226}\text{Ra}$  の崩壊定数を  $\lambda_0=1.37\times 10^{-11}$  s とする。

直接  $\gamma$  法の検出効率測定実験において  $^{226}\text{Ra}$  標準溶液をテフロン容器に入れて密封した際 ( $t=0$  とする)  $^{226}\text{Ra}$  のみが存在すると仮定すると、その数を  $N_0(0)$  とすれば、時刻  $t$  における  $^{226}\text{Ra}$  の原子数は

$$N_0(t) = N_0(0)e^{-\lambda_0 t}, \quad (\text{A-20})$$

と表され、放射能強度は

$$A_0(t) = A_0(0)e^{-\lambda_0 t}, \quad (\text{A-21})$$

となる。そして、親核種の崩壊に伴い娘核種が次々と生成され、時刻  $t$  における  $i$  番目の核種の原子数は A.1 と同様に Bateman の式によって表される。

したがって、時刻  $t$  における  $^{214}\text{Pb}$  の原子数は

$$N_3(t) = \lambda_0 \lambda_1 \lambda_2 N_0(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_0 t}}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)} + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_0 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_0 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}, \quad (\text{A-22})$$

と表される。この式は成長崩壊曲線を示す。放射能強度は

$$A_3(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 A_0(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_0 t}}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)} + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_0 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_0 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}, \quad (\text{A-23})$$

となる。原子数  $N_3$  が最大となる時間  $t_{\max}$  は、原子数  $N_4$  が最大となる時間  $t_{\max}$  は、Mathematica を使用して計算した結果  $t_{\max}=65.84$  d であった。充分時間が経過したのち  $^{226}\text{Ra}$  と  $^{214}\text{Pb}$  の原子数の比は

$$\frac{N_3(t)}{N_0(t)} = \frac{\lambda_0 \lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)} \approx \frac{\lambda_0}{\lambda_3} = 3.18 \times 10^{-8}, \quad (\text{A-24})$$

と表されるので、放射能強度の比は

$$A_3(t) = A_0(t), \quad (\text{A-25})$$

となる。したがって、 $^{226}\text{Ra}$  と  $^{214}\text{Pb}$  の間で永続平衡が成り立つ。

時刻  $t$  における  $^{214}\text{Bi}$  の原子数についても Bateman の式より求めると

$$N_4(t) = \lambda_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 N_0(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_0 t}}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)(\lambda_4 - \lambda_0)} + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_0 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_0 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_0 - \lambda_4)(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}, \quad (\text{A-26})$$

と表される。この式も成長崩壊曲線を示す。放射能強度は次式で表される。

$$A_4(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 A_0(0) \left\{ \frac{e^{-\lambda_0 t}}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)(\lambda_4 - \lambda_0)} + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_0 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_0 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_0 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_0 - \lambda_4)(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}, \quad (\text{A-27})$$

原子数  $N_4$  が最大となる時間  $t_{\max}$  は、Mathematica を使用して計算した結果  $t_{\max} = 65.86$  d であり、 $^{214}\text{Pb}$  とほとんど変わらない。充分時間が経過したのち  $^{226}\text{Ra}$  と  $^{214}\text{Bi}$  の原子数の比は

$$\frac{N_4(t)}{N_0(t)} = \frac{\lambda_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_2 - \lambda_0)(\lambda_3 - \lambda_0)(\lambda_4 - \lambda_0)} \approx \frac{\lambda_0}{\lambda_4} = 2.36 \times 10^{-8}, \quad (\text{A-28})$$

と表されるので、放射能強度の比は

$$A_4(t) = A_0(t), \quad (\text{A-25})$$

となる。したがって、 $^{226}\text{Ra}$  と  $^{214}\text{Bi}$  の間でも永続平衡が成り立つ。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始御指導を賜りました広島大学工学部教授 静間 清先生に心より感謝致します。また、本論文を審査して頂き貴重な御助言、御激励を賜りました広島大学工学部教授 下村義治先生、同教授 尾田年充先生、同教授 井藤壯太郎先生、同教授 廣川 健先生に厚くお礼申し上げます。

筆者が平成8年度文部省内地研究員として広島大学工学部で研究生活を送った際に有益な御助言および御配慮を頂いた岩谷和夫先生（現 広島県立保健福祉短期大学教授）に深く感謝致します。

東京都立産業技術研究所の斎藤正明先生には、分配係数測定実験に関して適切な御助言および文献の提供を頂きました。ここに深く感謝致します。

本研究を進めるにあたって、様々な形で御助力、御指導を頂きました広島大学工学部共通講座応用理化学の各先生方にお礼申し上げます。

実験の準備、補助および討論に加わって頂いた広島大学工学部応用原子核物理学研究室の温小瓊さん、吉田英治さん、小林孝成さんに感謝致します。

試料水の収集にあたって地下水を御提供下さいました方々に深く感謝致します。

## 発表論文

- 1) A method for measuring the low-level carbon concentration in water by means of gamma spectrometry  
E. Haraoka, K. Shimizu, X. Q. Wen and K. Iwama  
*Japanese Journal of Applied Physics* 37(2) (1998) 702-704
- 2) A method for measuring carbon concentration in water by means of gamma spectrometry  
K. Shimizu, E. Haraoka, X. Q. Wen and K. Iwama  
*Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A* 410 (1998) 308-313
- 3) Radioisotope measurement in water by means of a liquid-scintillation spectrometry with a PVT-BL2 spectrometer  
E. Haraoka, K. Shimizu, X. Q. Wen and K. Iwama  
*Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A* 410 (1998) 314-318
- 4) Investigation of carbon distribution coefficient in water and organic solvents by means of alpha and gamma-ray spectrometry  
E. Haraoka, K. Shimizu, X. Q. Wen and K. Iwama  
*Radiography* 47(3) (1998) 617-621
- 5) Radioactive disequilibrium between  $^{222}\text{Rn}$  and its daughter nuclides in ground water  
E. Haraoka, K. Shimizu, X. Q. Wen and K. Iwama

## 本研究に関する主発表論文

- 1) Radioactivity data analyses based on the least-squares method and the maximum likelihood method : An application to the half-life measurement of the 336 keV isomeric level of  $^{115m}\text{In}$   
S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani  
Memoirs of the Faculty of Engineering, Hiroshima University **45**(1)(1996) 1-6.
- 2) Accurate determination of low-level radon concentration in water by means of  $\gamma$ -ray spectrometry  
S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani  
Japanese Journal of Applied Physics **37**(2) (1998) 705-708.
- 3) A method for measuring accurate radon concentration in water by means of  $\gamma$ -ray spectrometry  
K. Shizuma, S. Hamanaka, X.Q. Wen and K. Iwatani  
Nuclear Instruments and Methods in Physical Research **A410** (1998) 309-313.
- 4) Radon concentration measurement in water by means of  $\alpha$  liquid-scintillation spectrometry with a PERALS spectrometer  
S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani  
Nuclear Instruments and Methods in Physical Research **A410** (1998) 314-318.
- 5) Investigation of radon distribution coefficients in water and organic solvents by means of alpha- and gamma-ray spectrometry  
S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani  
Radioisotopes **47**(8) (1998) 617-622.
- 6) Radioactive disequilibrium between  $^{222}\text{Rn}$  and its daughter nuclides in ground water  
S. Hamanaka, K. Shizuma, X.Q. Wen and K. Iwatani

Radioisotopes 47(9) (1998) 686-690.

- 7) Airborne  $^{222}\text{Rn}$  measurement by active sampling with charcoal adsorption and gamma-ray spectrometry

K. Shizuma, S. Hamanaka, X.Q. Wen, K. Fukami and K. Iwatani

Journal of Nuclear Science and Technology (1998) in press.

## 参考論文

- 1) Continuous radiation spectra of positron annihilation in flight  
K. Shizuma, S. Hamanaka and Y. Yoshizawa  
Journal of Physical Society of Japan **49** (1980) 847-851.
- 2) ガンマ線を用いた一様乱数の発生法  
浜中俊一  
弓削商船高専紀要 **3** (1981) 97-102.
- 3) 内殻電子との陽電子消滅  
浜中俊一  
弓削商船高専紀要 **5** (1983) 197-202.
- 4) 広島県内の地下水ラドン濃度分布Ⅲ：液体シンチレーション $\alpha$ 線スペクトロメトリによる湧水中ラドン濃度の測定  
静間 清、浜中俊一、田中聡、岩谷和夫、葉佐井博巳  
広島大学工学部研究報告 **44**(1) (1995) 1-10.
- 5) 液体シンチレーション $\alpha$ 線スペクトロメトリによる水中ラドンの測定法と分配係数の決定  
浜中俊一、静間 清、温 小瓊、田中 聡、岩谷和夫  
弓削商船高専紀要 **19** (1997) 67-72.
- 6) PIXE analysis of gallstones : trace element analysis and millibeam scanning of stone sections  
K. Shizuma, K. Iwatani, H. Hasai, S. Hamanaka, X.Q. Wen, I. Horiuchi and G. Kajiyama  
Nuclear Instruments and Methods in Physical Research **B129** (1997) 401-409.
- 7) Half-lives of isomeric levels of  $^{87m}\text{Sr}$ ,  $^{111m}\text{Cd}$ ,  $^{113m}\text{In}$  and  $^{115m}\text{In}$  activated by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray

irradiation

X.Q. Wen, K. Shizuma, S. Hamanaka and K. Iwatani

Nuclear Instruments and Methods in Physical Research **A397** (1997) 478-482 .

- 8) Performance of a NaI(Tl)-Ge Compton-suppression spectrometer and its application to the measurement of concentration of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^7\text{Be}$  in the surface soil

X.Q. Wen, K. Shizuma, S. Hamanaka, H. Tanaka and K. Iwatani

Memoirs of the Faculty of Engineering, Hiroshima University **45**(1) (1997) 1-9.