

講演発表

第3日 10月5日(金)

A会場：放射能測定・熱蛍光

3A01～3A08

B会場：環境放射能

3B01～3B07

C会場：RI捕集・RI化学

3C01～3C09

光量子測定によるトリチウム計測 ー 并別的 光量子測定

(熊大工) 岸川俊明

1. 核融合炉・トリチウムプラントに関する研究・技術開発の進展に伴い、取り扱うトリチウムも大量化するものと予想され、高レベルトリチウムの計量・計測技術の開発が緊急の課題の一つとなっている。本研究は、トリチウム壊変に伴ない発生する制動放射線 (BR) および励起X線 (FXR) を検出することにより高レベルトリチウムを非破壊で連続・自動計測する技術開発を目的とする。

測定装置は (A) 光子発生部, (B) 装架部, (C) 検出部, および (D) 解析部で構成される。

その概念図を Fig. 1. に示す。

2. 装置を試作するにあたって必要な基礎データを得るため、トリチウムのモデル線源として $^3\text{H-Ti}$ を用い、計測に及ぼす窓厚, Geometry, 装架部の影響を并別の光量子測定法¹⁾によりしらべた。検出器には端窓 G-M 計数管を使用した。

3. 光量子検出によるトリチウム計量の感度は次のように表すことができる。

$$\frac{\dot{N}}{A} = f_T \int_G \int dE S(E) \epsilon(E) f_{WC}(E) f_{WD}(E) f_A(E) f_E(E) [\text{counts s}^{-1} \text{Ci}^{-1}] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $S(E)$ は壊変当りエネルギー E の光量子発生率の全確率、 G は発生部一検出器の Geometry, f_T は計数損失補正項、 $\epsilon(E)$ は検出効率、 $f_{WC}(E)$ は窓材 (C: セル, D: 検出器) による吸収補正項、 $f_A(E)$ は発生部一検出器間の雰囲気による吸収補正項、および $f_E(E)$ は測定環境成分による散乱補正項である。 $S(E)$, $f_{WC}(E)$ は発生部の構造・材質に依存し、 G , $f_A(E)$ および $f_E(E)$ は装架部の構造・材質に依存し、 f_T , $\epsilon(E)$ および $f_{WD}(E)$ は検出器に依存する。

1) 測定系の窓厚 トリチウム制動放射線・励起X線は発生部の窓、装架部の雰囲気、ディスクリミネータおよび検出器の窓を通って検出器に入射する。隔離窓材の限度厚を見積るため、Al 吸収板による透過線の測定を行った。計数率は G で規格化した。結果を Fig. 2. に示す。解析部に計数器を用いているので、限界計数率は $\dot{N}_{lim} = K\sqrt{2}\sigma_b$ で評価できる。 $K=3$ のとき信頼度水準 99.7% である。このとき $x_{Wlim} = 276 [\text{mg cm}^{-2} \text{Al}]$ であった。感度を支配する重要な因子は式 (1) で $S(E) dE$ である。光量子発生は、その発生過程から BR は内部制動放射線 IB, 外部制動放射線 (準原子過程) EB(th), および外部制動放射線 (多原

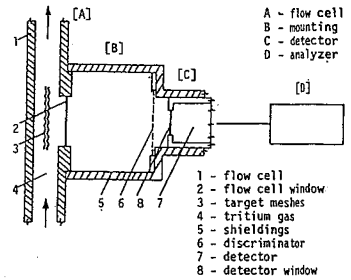


Fig. 1. Conceptual diagram of an "on-stream" gaseous tritium monitoring system

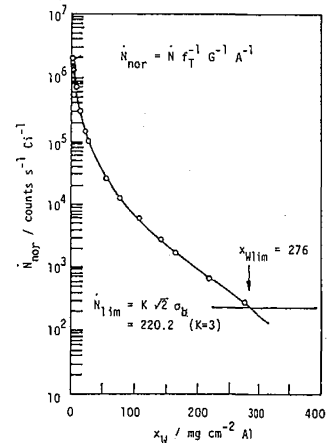


Fig. 2. Normalized counting rate vs window thickness

子過程 EB(tk) に区分される複合過程による。一般に IB 強度は EB 強度より 1 ~ 2 桁小さいこと、およびモデル実験に使用したトリチウムは厚いターゲットであるため EB(tk) が支配的と考えられる。また、FXR は $Ti K\alpha, \beta$ (4.5, 4.9 KeV) でトリチウムの $E\beta$ (18.6 keV) より十分低いエネルギーであるため αW_{lim} に寄与しない。したがって、得られた Ci 当りの限度厚 αW_{lim} は最大値とみなしうる。

2) 弁別的低エネルギー光子測定 Fig. 1. でディスクリミネータ (6) を発生部-検出器間に挿入することにより光子強度の減弱およびエネルギー弁別が可能となる。ディスクリミネータ存在下でエネルギー E の光子の計数率を $\dot{N}_D(E)$ とすると、

$$\begin{aligned} \dot{N}_D(E) &= \dot{N}(E) f_D(E) \\ &= \dot{N}(E) B(E, x_D) e^{-\mu(E) x_D} \dots (2) \end{aligned}$$

ここで $f_D(E)$ は弁別計数係数である。弁別計数比 R_d は、式(1)のエネルギー依存項を $f_j(E)$ とおくと、

$$R_d = \frac{\dot{N}_D}{\dot{N}} = \frac{A G f_T \int d(E) S(E) \prod_j f_j(E) f_D(E)}{A G f_T \int d(E) S(E) \prod_j f_j(E)} \dots (3)$$

式(3)は、 R_d がトリチウム放射能、Geometry および検出器の検出効率に依存しないことを意味している。Fig. 3. に弁別計数比の距離依存性を示す。十分にコリネートされた場合を仮定したとき、装架部の雰囲気による吸収 $f_A(E)$ は式(3)では相殺されている。一方、単色 X 線の弁別的測定の結果¹⁾ は、光子は測定雰囲気により多重インコヒーレント散乱を受けることを示し、かつ距離依存性を示しており、インコヒーレント散乱の程度はエネルギーが高いほど小さいことが明らかにされている。このことから、Fig. 2 で d が比較的短い場合に $[R_d]^{-1}$ が大きい値を示すことは制動放射線の低エネルギー成分の多重インコヒーレント散乱における散乱線の方向依存性と 1 つ説明できる。また、 d が比較的長い領域では雰囲気との散乱がしゃへい物により阻害され、かつしゃへい物による吸収のため、 $[R_d]^{-1}$ 値はしゃへい物がない場合より大きな値を示した。

Fig. 4 にディスクリミネータの有無による計数率比の変化を示す。

以上の結果、光子測定によるトリチウム計量のための測定装置の概念設計のために必要ないくつかの因子の寄与が明らかにされた。

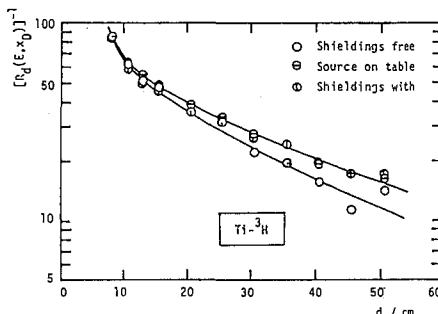


Fig. 3. Effect of source-detector distance on the discriminative counting ratio

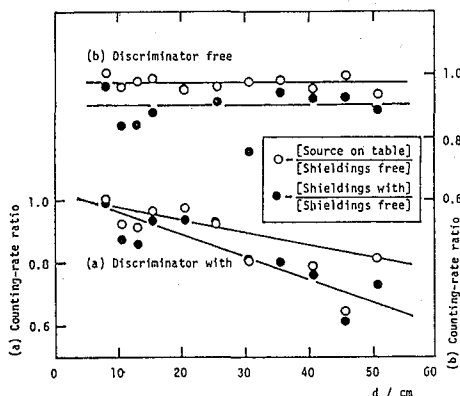


Fig. 4. Effect of the presence or absence of discriminator on counting rate ratio

1) T. Kishikawa, J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., 85, 293 (1984).

(鞠大 理) ○吉岡潤江・長谷川國彦

〈緒言〉 軟β放射線核種の液体シンチレーションによる計測の一番の難点は、クエンチングである。この為に、幾可学的計数効率 ϵ は4π計数であつても、計数効率が低下するので、放射能測定には、クエンチング補正曲線を作成し、これより計数効率を求め、未知試料中の放射能を算出してゐる。この方法は、精度、感度が良く、数多くの試料を迅速、簡便に処理出来る優れた方法である。しかし、この補正曲線に用いる標準クエンチング試料の保存性に問題がある場合(例えば、短半減期核種等)や、あるいは放射性試料が、分離、沈殿したり、コロイド状になつたりして、自己吸収が生じる場合には、放射能の量の決定が困難となる。このような条件下でクエンチング補正曲線を用いずに、放射能を決定する方法について、その基礎的な検討を試みた。

〈原理〉 実験操作に従つて、本法の原理を述べる。まず2つのシリーズを用意する。未知試料(放射能量: A_x (dpm), 重さ: x (g))を両シリーズのバイアルに等量つ入れる。1stシリーズには、さらに標準試料(A_{y_i} (dpm), y_i (g) $i=1, 2, \dots, n$)の量を連続的に変化させながら加える。[この時の比放射能は、 $(A_x + A_{y_i}) / (x + y_i)$ となる]。2ndシリーズには標準試料を加えない。[A/x]。測定時の両シリーズの計数効率を E_{x+y_i} , E_x , 計数率を $R_{A_x+A_{y_i}}$, R_{A_x} とすると、測定前後の比放射能は等しいので①②式が成り立つ。

$$1st \text{ シリーズ} ; (A_x + A_{y_i}) / (x + y_i) = R_{A_x+A_{y_i}} / [(x + y_i) \cdot E_{x+y_i}] \dots \dots \textcircled{1}$$

$$2nd \text{ シリーズ} ; A_x / x = R_{A_x} / (x \cdot E_x) \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

ところで添加する標準試料と下記の条件を満たすように操作するならば、すなわち、標準試料は i) 未知試料と同一の挙動をとるような系を選らぶ。ii) $y_i \ll x$; 未知試料の重さに対し充分少ない量にする事。iii) $V_y \ll V_x$; 未知試料の容積に対し、充分に小さくする事。i), ii), iii) の条件が満たされた時、 $E_{x+y_i} \approx E_x \equiv E$ となり、①, ②式より計数効率を消去し、③式を導く事が出来る。

$$R_{A_x+A_{y_i}} / R_{A_x} = (1/A_x) \cdot A_{y_i} + 1 \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

③式より縦軸に $R_{A_x+A_{y_i}} / R_{A_x}$, 横軸に A_{y_i} をプロットすれば、 $R_{A_x+A_{y_i}} / R_{A_x} = 2$ となる点の横軸の A_{y_i} が、未知試料中の放射能となる。③式より明らかのように、本法は計数効率を求めなくても、放射能決定が出来る。

〈実験〉 用いた合成未知試料及び標準試料には、New England Nuclear製の 1.84×10^6 dpm/ml のトリチウム水と精製蒸留水(小深製薬 K.K.)で適当な濃度に希釈調整したものをを用いた。これに20 ml バイアルに入れ、シンチレーター(シンチゾール EX-H (和光純薬))を加えて、よく振とうした後、アロカ LSC-LB1 で放射能を測定した。又クエンチング補正曲線用のクエンチャーとしては、水、四塩化炭素、メチルレッド等を用いた。

〈結果〉 本法の有用性を確かめるために、従来法と比較した。従来法によるクエンチング補正曲線は、外部標準チャンネル比法により作成した。この時の容積(V), 計数

効率(E), B.G.より Figure of Merit $(\frac{VE}{B.G.})$ を求め最適含水率 34.3% の合成試料 S_1, S_2, S_3 を調製した。未知及び標準試料の採取量は重量測定により行った。これらも原理で述べた操作手順に従って分析した。その一例を Fig. 1 に示す。又 S_1, S_2, S_3 試料について、従来法と本法で求めた結果を Table 1 に示す。この結果より、本法は従来法と同様に良好な結果が得られる分析法である事がわかった。なお、数 dpm オブの試料の分析はバラツキが大きく、測定に長時間を必要とする。

ところで、化学クエンチンガと色クエンチンガでは、補正曲線に差異が認められる事が知られている。¹⁾

そこで、クエンチヤーとして、四塩化炭素、メチルレッドを用いて、補正曲線を作成した。その結果を Fig. 2 に示す。従来法では計数効率 0.5~0.6% の誤差分分析値に 5~6% の誤差を与える。現在、このような条件下で、本法を用いて分析中である。

〈考察〉最後に従来法に対する本法の長所、短所をあげよう。長所は、i) 計数効率を求める事なしに定量出来る。ii) 標準クエンチンガ試料の保存性に関係があるような試料に適している。iii) 自己吸収の原因となる物質を含む試料や、分解、沈殿するような試料でも、添加標準試料が未知試料と同一挙動をとり限り、正確な定量が可能である。逆に本法の短所は、i) 試料数が多い時には適さない。ii) 試料が少量しかないので適さない。iii) 標準試料の放射線量は未知試料と同じオーダのものではなければならぬ等があげられる。

1) 石河寛昭、液体シンチレーション

Table 1. 本法及び従来法による水中のトリチウムの分析結果

	S_1	S_2	S_3
A_{x1}	7.27 Kdpm	7.31 dpm	70.7 dpm
A_{y1}	1.81 Kdpm	17.8 dpm	17.0 dpm
A_{y2}	3.64 Kdpm	36.5 dpm	35.3 dpm
A_{y3}	5.36 Kdpm	53.3 dpm	52.1 dpm
A_{y4}	7.34 Kdpm	73.3 dpm	70.8 dpm
A_{y5}	9.20 Kdpm	91.7 dpm	88.2 dpm

	正味計数率 (CPM)	EXT	E (%)	正味計数率 (CPM)	EXT	E (%)	正味計数率 (CPM)	EXT	E (%)
A_{x1}	1704 ± 12	7.26	22.3	173 ± 4	7.21	22.2	163 ± 0.8	7.23	22.3
A_{y1}	2117 ± 18	7.14	22.9	213 ± 4	7.09	22.8	200 ± 0.7	7.15	22.0
A_{y2}	2551 ± 18	7.26	22.3	258 ± 3	7.20	22.2	246 ± 0.8	7.25	22.3
A_{y3}	2937 ± 16	7.18	22.0	298 ± 5	7.20	22.2	282 ± 1.1	7.20	22.1
A_{y4}	3382 ± 15	7.15	22.0	341 ± 4	7.20	22.2	328 ± 1.4	7.22	22.2
A_{y5}	3825 ± 15	7.15	22.0	388 ± 4	7.20	22.2	367 ± 1.4	7.21	22.2
B.G.	13.3 ± 1.2 cpm			12.5 ± 1.5 cpm			8.9 ± 0.6 cpm		
測定時間	10 min × 10 repeat			10 min × 10 repeat			10 min × 10 repeat		

	Found (Kdpm)	Error (%)	Found (Kdpm)	Error (%)	Found (Kdpm)	Error (%)
従来法	7.31	+0.55	74.6	+2.01	-70.0	-0.99
本法	7.38	+1.51	74.3	+1.64	-70.3	-0.57

〈測定条件〉 β 測定; $Q_{aim} 0.5 (x100)$ Window LL=50 UL=750, EXT 測定; $Q_{aim} 0.3 (x10)$, Window LL=150, UL=400, Quenching level; normal, 測定時の試料の全容積 19.8 ml (=水 6.8 ml + EX-H 13 ml) B.G.水 (=精製蒸留水 6.8 ml + EX-H 13 ml)

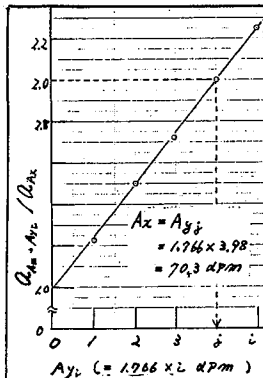


Fig. 1 本法による水中のトリチウムの分析

Token A_{x1} ; 11.28 dpm/ml × 6ml
 A_{y3} ; 176.6 dpm/ml × 0.1, 0.2, ..., 0.5 ml

測定法, p109

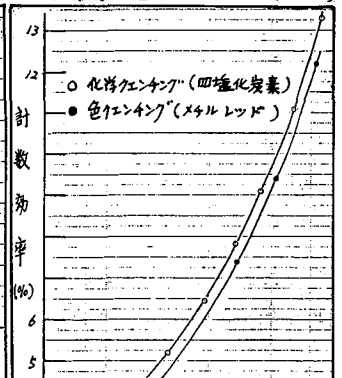


Fig. 2 化学クエンチンガと色クエンチンガによる 3H のクエンチンガ補正曲線の差異

Quenching level; High.

(名大アイソトープセンター)〇小島貞男 (名大理)古川路明

緒言

原子力利用の進展に伴い、原子力施設から放射性腐食生成物が環境に放出されるおそれがある。放射性腐食生成物として重要な核種として ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{63}Ni および ^{65}Zn などがあげられるが、 ^{63}Ni は(i)半減期が100年と長いこと、(ii)純 β 線放出核種であること、(iii) β 線の最大エネルギーが67keVと低く検出が困難であることから特に重要である。 ^{63}Ni は原子炉材料中のニッケルが中性子により放射化される中性子誘導放射性核種であり、その主な生成核反応は $^{62}\text{Ni}(n, \gamma)$ 反応である。また、 $^{63}\text{Cu}(n, p)$ 反応も可能性としてはある。環境中に放出された ^{63}Ni は天然に存在するニッケルの安定同位体により希釈される。従って比放射能の低い環境試料中の ^{63}Ni を高感度で検出するためには、微量のニッケルを含む測定試料を高い計数効率で計測できる測定法が望まれる。われわれはニッケルをアンミン錯体の水溶液とし、乳化シンチレーターを加え、液体シンチレーションカウンターにより、ニッケルを200mg以上含む試料においても50%を超える高い計数効率で ^{63}Ni を計測しえたので、ここに報告する。

実験

硝酸ニッケルの1M硝酸溶液(Niとして1~250mg)を液体シンチレーション用バイアルにとり、ホットプレート上で加熱し、あめ状になるまで蒸発濃縮した。放冷した後、残渣に0.67M硝酸を2.4ml加え、溶解した。 ^{63}Ni 標準溶液(Amersham製, 40nCi/ml)を0.1ml加えた後、氷冷しながら、25%アンモニア水を1.5ml加えた。乳化シンチレーター(同仁製EX-H)16mlを加え、よく振り、混ぜた。バックグラウンドを測定するためのブランク試料も、 ^{63}Ni 標準溶液を加えるかわりに水を加え、同様にして調製した。試料調製後、室温28°Cで約2時間放置した後、液体シンチレーションカウンター(Beckman製LS-5800型)により測定をおこなった。計数時間はブランク試料を除いて、統計誤差にもとづく標準偏差(1 σ)が1%以下となるように設定し、約2分であった。

結果および考察

調製した測定試料は青色を呈しているが、400~500nmの範囲で吸収は小さく、その吸収スペクトルとPOPOPの発光スペクトルとの重なりは少なく、色クエンチングの影響は小さいことがわかった。

測定試料の安定性を検討するため、計数値の経時変化を測定した。表1に%で表した ^{63}Ni の計数効率と経過時間との関係を示した。かっこ内はクエンチングの程度を表すH値を示した。250mgのニッケルを含む測定試料は試料調製直後から二相に分離し、計数効率も低かったためこの表から除外した。その他の試料は調製

表1. ^{63}Ni の計数効率(%)の経時変化

Ni(mg)	2 hr	11 hr	32 hr	40 hr	72 hr	81 hr	123 hr
1	72.2(104)	74.3(101)	73.9(101)	73.5(101)	71.7(100)	71.2(93)	73.7(104)
10	70.7(112)	72.1(109)	71.9(109)	70.7(110)	70.4(111)	71.9(103)	70.4(112)
50	68.0(128)	69.8(127)	69.5(128)	68.9(126)	69.1(127)	69.0(125)	68.6(128)
100	66.2(144)	66.0(142)	67.0(143)	66.9(144)	65.3(144)	65.8(140)	66.4(144)
150	60.8(168)	60.4(168)	61.9(168)	62.1(167)	60.0(165)	60.2(163)	61.0(168)
180	58.6(182)	57.4(181)	58.8(183)	59.0(181)	54.8(175)	54.4(175)	58.1(181)
200	54.3(194)	54.7(194)	53.9(195)	54.2(193)	51.4(186)	51.5(184)	54.9(193)
220	49.9(206)	50.6(205)	50.5(206)	50.9(206)	48.4(195)	47.2(193)	50.5(204)

()内はクエンチングの程度を示すH#値。

表2. バックグラウンド計数率

Ni(mg)	BG (cpm)	H#
1	35.0 ± 0.6	106
10	34.3 ± 0.6	107
50	32.2 ± 0.6	128
100	27.4 ± 0.6	144
150	23.5 ± 0.5	161
180	23.6 ± 0.5	168
200	24.1 ± 0.5	185
220	20.8 ± 0.5	200

誤差は標準偏差(1σ)

後50時間までは透明な一相であつたが、70時間経過した時点でニッケルの含有量が150mg以上の試料では二相に分離していた。これは表1で40時間経過時の計数効率と72時間経過時のそれとが、150mgNi以上の試料で1.9~4.2%低下していることと一致している。また逆にH#値は小さくなり、クエンチングが小さくなつてきていることを示している。試料調製後120時間経過した時点で測定試料をよく振り、混ぜたところ、調製直後と同様な透明な一相となつた。その後3時間放置し、再度計数した結果は、表1より、計数効率およびH#値とも試料調製直後とほぼ一致していることがわかる。従つて試料が二相に分離する前、すなわち50時間以内によく振り混ぜてやれば安定した計数効率で再現性よく測定することができると考えられる。

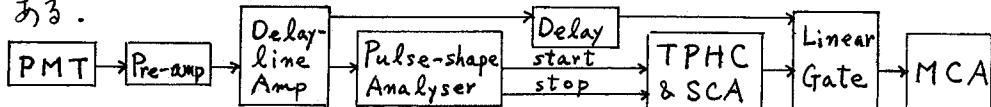
ブランク試料は調製後2.5時間経過後から30分計測を3サイクルくり返し、表2の結果を得た。表2はニッケル量が増すに従い、バックグラウンドが低くなることを示していると同時に化学劣化による影響がないことを示している。

本測定法における検出限界を1000分計測において2σと仮定すると、検出限界の比放射能は220mgNiの測定試料で、計数効率50%、バックグラウンド20.8cpmであり、1.64pCi/gNiとなる。

現在、立教大学原研のTRIGA II原子炉のRSRで12時間、中性子照射した約30mgのニッケル箔中の ^{63}Ni をジメチルグリオキシムにより化学分離した後、アンミン錯体として定量する実験も継続中であり、その結果についても報告する予定である。

1. 序 液体シンチレーション法による α 線計測は、液形弁別法(PSD法)のとり入れによる他の粒子との識別法が確立してきたことも一要因となって、次第に広く行われるようになり、実試料における α 放射体のルーチン化した定量にまで発展している。しかしこの方法による α 線のエネルギースペクトルを見ると、共存 α 放射体の個別定量を行うにはまだかなりの困難を伴う程度の分解能であり、さらにまたその発光機構から考えてより有効なシンチレーターを探し当てることはほぼ限界に達した感がある。演者はこのような限界を多少なりとも押し広げるには、可能性は小さくてもやはりシンチレーターの系統的開発を継続することが第1と認めつつも、他の面でも多少改善できることはないかと模索し、今回は反射面を持った試料ホルダーの形状と試料溶液の体積が、エネルギー分解能にどの程度影響を及ぼすかについていくつかの実験結果を報告する。

2. 実験 2.1 測定装置 反射面を持った試料ホルダーとしては、図1に示す球面のもと、図2の回転拋物面のものを作製した。それぞれに接着した光電子増倍管(PMT)はRCA社製の8575型と8850型である。PSDはこの際エネルギー分解能に大きな直接的影響はなく、また場合によってはパルスの立ち上り時間の遅い液形弁別が行えないPMTの方がエネルギー分解能のよいことを認められたが、実試料への応用ではPSD法の併用が必須と考えて、以下の結果ではPSD併用の条件下を主として考えた。使用している回路系は下記に示す方式のものである。



2.2 トレーサー 用いた核種は ^{225}Ac とその娘核種の系列($^{225}\text{Ac} \xrightarrow{\alpha; 5.83, 5.79, 5.73} \xrightarrow{\beta; 10.0d} \xrightarrow{\alpha; 6.34, 6.12} \xrightarrow{4.8m} \xrightarrow{\alpha; 7.07} \xrightarrow{0.0723s} \xrightarrow{\beta; 1.39max} \xrightarrow{47m} \xrightarrow{\alpha; 8.38} \xrightarrow{4.2 \times 10^{-5}s} \xrightarrow{\beta; 0.625max} \xrightarrow{7.30h} \xrightarrow{209}\text{Pb}$)であり、 α 線として4本のピークが期待できる。試料の6M硝酸溶液を過

塩素酸系に与えた後、pH 3~4としシンチレーター(2-(4-ビフェニル)-6-フェニルオキサザール、略称PBBO、およびTFタレン)を含む1MHDEHP(リン酸ジ(2-エチルキシル)のトルエン溶液で抽出し、ArガスをAr雰囲気下で15分間吹きこんで溶存酸素を除き、過渡平衡が十分成立するまで待つてから、この有機相を測定に供した。

2.3 測定試料の体積 図3に示すような2種の石英製の測定用試料管を作製し、試料溶液の体積を0.1ml~3mlの範囲で与えてみた。

3. 結果 まずシンチレーターとしてPBBOとTFタレンを用いているこの場合の時間スペクトルの1例を参考までに図4に示す。次に測定条件をいろいろに変えたときのエネルギー分解能を7.07MeVピーク(^{217}At)に関する半値幅および8.38MeVピーク(^{213}Po)についてのそれとして、表1にまとめて示す。

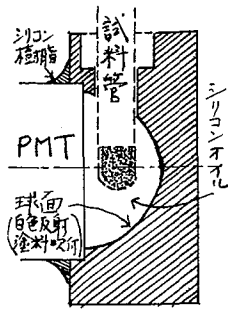


図1. 球面形試料ホルダー

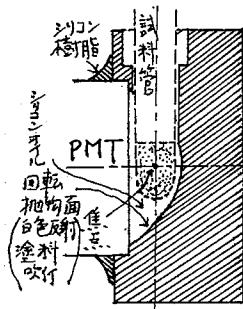


図2. 回転拋物面形試料ホルダー

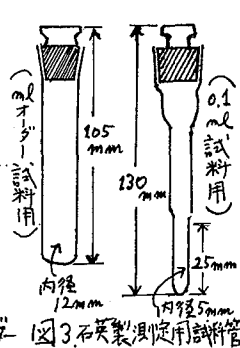


図3. 石英製測定用試験管

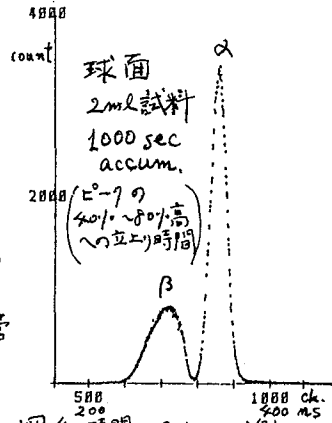


図4. 時間スペクトルの例

表1. 種々の条件下での球面分解能

時間スペクトルは球面, 回転拋物面とも差はなく, PSD可能な状態を示している。表1から見る限り, エネルギー分解能は同一体積の試料について球面の方が	反射面	PSD	試料体積	7.07 MeV E-gammaでの半値巾	8.38 MeV E-gammaでの半値巾	PMT
球面	あり	あり	1ml	0.33 ^{MeV}	0.37	RCA 8575
			2ml	0.35	0.40	
			3ml	0.36	0.44	
	なし	なし	0.1ml	0.32	0.34	RCA 8850
			1ml	0.36	0.41	
			2ml	0.53 [*]	0.73 [*]	
回転拋物面	あり	0.1ml	0.34	0.38	RCA 8850	
		1ml	0.37	0.44		

*計数効率, E-gammaの均称性とは異なる

がほんのわずがよい値を示した。また同-

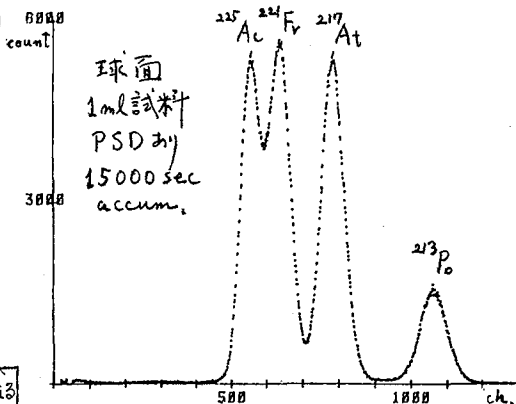


図5. ²²⁵Acとγの娘核種の系列のαスペクトル

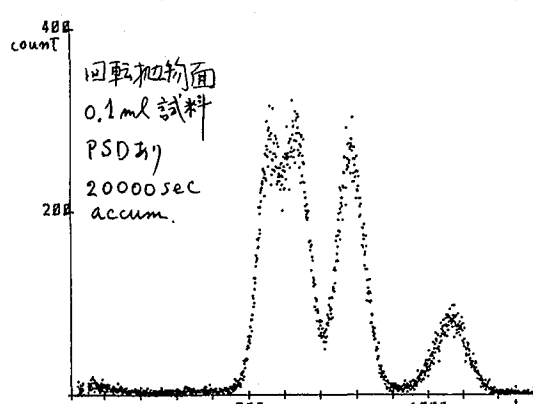


図7. ²²⁵Acとγの娘核種の系列のαスペクトル

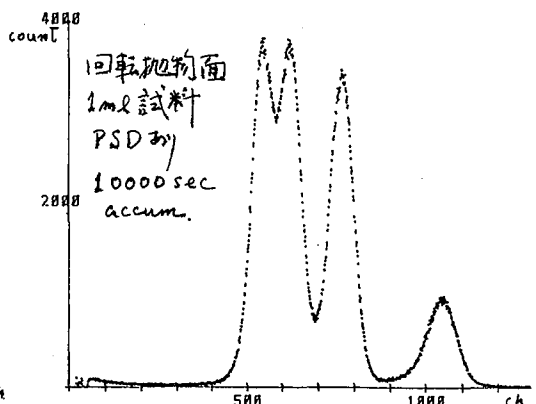


図6. ²²⁵Acとγの娘核種の系列のαスペクトル

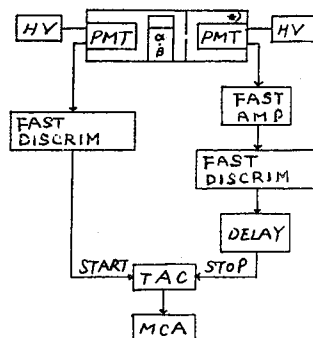
反射面については, 試料の体積を小さくするとこれもほんのわずがずつではあるが分解能が向上する傾向にある(試料の体積を変える場合, 試料液の深さの1/2のところが反射面の中心にくるように注意した)。回転拋物面ホルダーは試料2mlが反射面内に収められる限界であるが, ここですでにスペクトルに異常をきたした。回転拋物面ホルダー + RCA 8850のセットの方が, Ampの増増率一定の下では高いパルス波高を示した。²¹³Poの計数効率の低い原因は, 測定系の不感時間によるものと思われる。

波形弁別法を用いた液体シンチレーター中のα線およびβ線励起の発光機構

(都立大・理)の早さ 忠実, 吉川 英樹, 堀内 公子
 遠藤 和豊, 中原 弘道

(序)液体シンチレーターを用いたα及びβ放射体の測定法は化学の分野のみならず幅広く利用されている。これを用いた定量法の利点は測定自体が簡単であること、計数効率が良いこと、等がある。しかし測定試料の調整は化学試薬を用いているので各種のクエンチング効果が含まれることが考えられる。その中のうちでもα線とβ線に対する酸素クエンチングの効果、励起源の違いによるスパー内の生成物とそれらの反応の違いを検討するため今回はエネルギースペクトルの最高値、パルス波形の時間分布の変化に加えてシングルフォトンを観測することによりα線とβ線による溶媒中の各成分の壊変生成物の違いについても実験を行った。

(実験, 測定) α放射体には中性子照射した硝酸ピスマスより無担体分離した²¹⁰Poの希硫酸溶液(pH ~ 4.5)にトルエン-HDEHP(リン酸ジ[2-エチルヘキシル])の(1:1)混合溶液を加えて²¹⁰Poを抽出した。内部転換電子放射体には¹⁰⁹Ceの希硫酸溶液を先と同様に抽出して用いた。試料は乳化シンチレーター(Lmeta-Gel), NE-213を用いた。測定試料は空気飽和したものとAr-Gasを吹き込み十分脱気したものを種類に線源を加え、タイムスペクトルのピーク位置, シングルフォトン測定によるシンチレーター内での生成物の違いを見た。Fig.1にシングルフォトン測定のBlock diagramを示す。放射線モジュールはCANBERRA, ORTEC社製のものを使用した。



*) single photon 用フォトニル

Fig.1. Block diagram

Fig.2よりわかる。これは、α線の方が内部転換電子に比べて大きなLETを持つためスパー内での生成物及びそれらの反応が電子の場合とは異なることを示す。α線及び電子が物質中を通過する際に単位長さ当りの損失エネルギーはBetheの式によって

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z^2}{m_0 v^2} N \{ \ln \frac{2mv^2}{I} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \}$$

で与えられる。なお、α線の場合は相対論的補正項βは無視する。さらに、多成分系中での全エネルギー損失は入射粒子と相互作用する原子の数のみに関係してくることから

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \sum \frac{X_i}{P_i} \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{P_i} \quad P_i = C.N.H.O, \quad A_i = P_i \text{の原子数}\%$$

となる。

Fig. 3にトルエン中での α 線と電子のエネルギー損失の計算結果を示す。この図より、 α 線は電子に比べてはるかに大きいLETを持つため溶媒分子を容易に解離しラジカルと電子を生成しやすくする。従って、このラジカルと電子が再結合する時には量子力学的統計に従い三重項状態が電子による分子内での初起の場合に比べて多くできる。

一般に、シンチレーションの遅延成分の濃度は次の式で与えられる。

$$\frac{\partial C_T(r,t)}{\partial t} = D_T \nabla^2 C_T(r,t) - \frac{1}{T_T} C_T(r,t) - X_{TT} C_T^2(r,t)$$

右辺第一項：初起三重項の diffusion による

第二項：三重項の decay による

第三項：初起三重項同士の encounter による2分子消滅

この再結合により生じた初起三重項状態の分子が α 分子の存在によってスピン転換を起こす結果、 α 線のエネルギー波高値の減少、相対遅延時間の短い方へのシフトが起こったと考えられる。

さらに今回は α 分子が入った場合とそうでない場合の発光の差をシングルフォトン測定して確かめることを試みた。Fig. 4に空気飽和したSmata-Gelでのタイムスペクトルを示す。右側部分に $T_{1/2} \sim 48 \text{ms}$ の遅い成分が見られる。純トルエンの蛍光寿命は34msと報告されているがSmata-Gel中で今回観測された値はこの蛍光寿命に相当するものと考えられる。さらに測定例を増やして寿命成分の帰属を行う予定である。

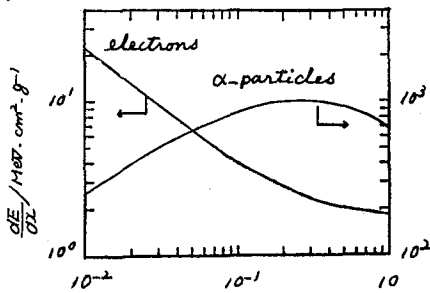


Fig. 3. Energy of electrons and alpha-particles/MeV

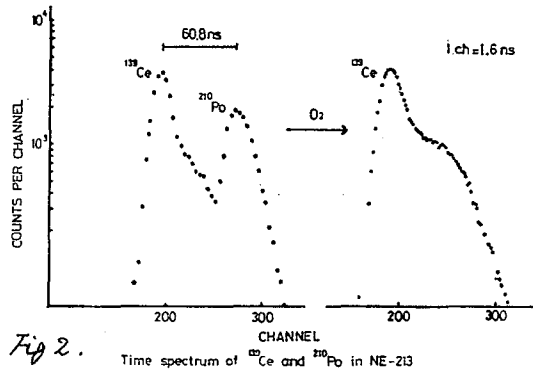


Fig. 2.

Time spectrum of ^{137}Cs and ^{210}Po in NE-213

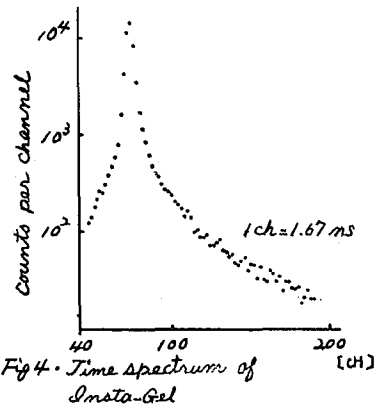


Fig. 4. Time Spectrum of Smata-Gel

*) Y. Kanda, H. Sporer, J. Chem. Phys., 28, 798 (1958),

N, N'-二置換ジチオオキサミダト銅(II) 配位高分子累積膜半導体による放射線の検出

(京大原子炉) ○笹川 薫・岩田志郎

(序文) N, N'-二置換ジチオオキサミダト銅(II) 配位高分子累積膜は、N, N'-二置換ジチオオキサミドと銅イオンとを気/水界面で反応させて得られた配位高分子の単分子膜をLangmuir-Blodgett法により固体基板に移し取ることによって得られる。この累積膜は、光電導性をもつジチオオキサミダト銅からなる層と電気絶縁性の良い飽和炭化水素からなる層とが交互に層状に重なった構造をしている。したがってもし図1に示すような構造を持つ試料を作製する事ができればエネルギー損失の検出器あるいは膜面に垂直な方向に関する位置検出器として機能させる事が可能になると考えられる。このような検出器を開発するための第一段階として我々は一对の表面電導型電極を付けた累積膜を用いて α 線の検出

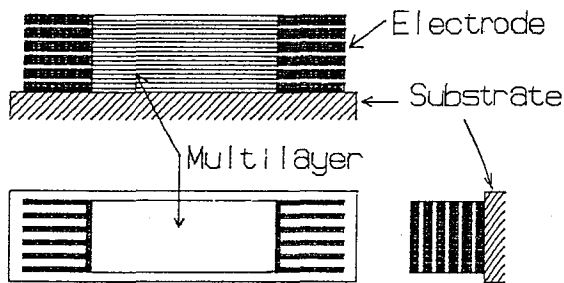


図1. 位置検出器のモデル

を試みた。以下においてその経過を報告する。

(実験) 表面を疎水化した石英板(10 x 30 x 1 mm)の上に、ビス(ラウリルオキシカルボニルメチル)ジチオオキサミダト銅錯体 [$(C_{12}H_{25}O_2COCH_2)_2dtoaCu(II)$] の単分子膜を9500枚(17 μm) 累積し、その上にT字型が向かい合う形の電極をアルミニウムの蒸着によってつけた。その電極間の距離は0.1 mmとした。試料と線源は真空中に設置し、常温または77 Kで測定した。 α 線源には、 ^{241}Am (5.48 MeV 0.75 μCi)を用いた。

パルスの計測はORTEC 142型のプリアンプとNAIG E511型リニャーアンプおよびPHAを用いて行なった。図2に測定系の概略を示す。用いた累積膜の厚さは ^{241}Am からの5.48 MeV α 線の飛程より薄いので、吸収板を併用しない場合には、累積膜を支持している石英板によるパルスへの寄与がほとんどない事を確認した。

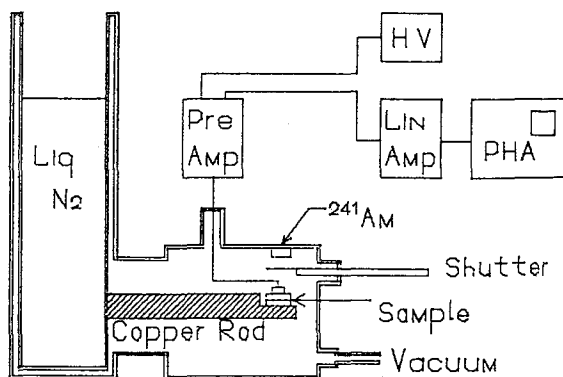


図2. 累積膜による α 線のエネルギー測定系の概略図

(結果) 0.1 mmのギャップの電極を持つ9500層の累積膜に1000 Vのバイアスをかけ、 α 線を照射して得られたパルスの波高スペクトルを図3と図4に示す。図3は299 K、図4は77 Kでの測定結果である。カウント数が少なく、パルスの波高も非常に小さいので、スペクトルの形はそれほどよくないが、いずれの温度においても α 線のエネルギースペクトルに対応するものが得られているものと考えられる。

分解能はいずれの温度においても20パーセント程度で、77 Kで得られたスペクトルのほうがピークは少し高エネルギー側にあるようである。

(序)において述べたようにこの累積膜は半導層と絶縁層が交互に積み重なった構造であるから、累積膜の上に一对の電極をつけただけでは半導層から電極への電荷の放電は起こりにくい。したがって、電荷の電極への放電を起こりやすくするためには電極対の数を増すかあるいは累積膜の断面に正しく電極を付ける事が必要だと考え、目下検討中である。また、検出系だけに限らず測定系、特にパルス増巾系の時定数についても検討中である。

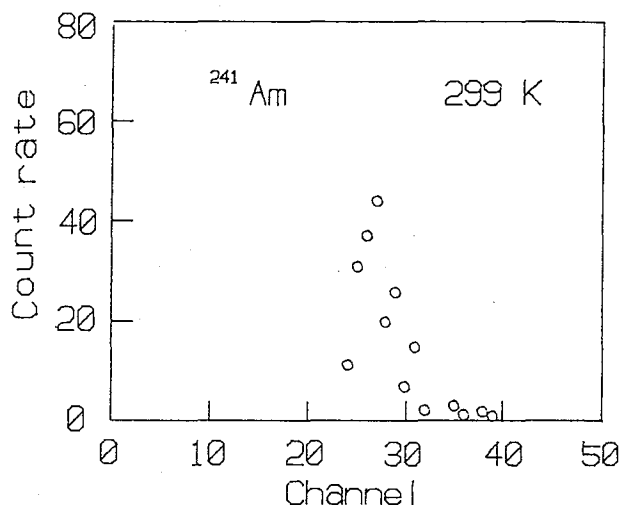


図3. 299 Kにおける α 線のエネルギースペクトル

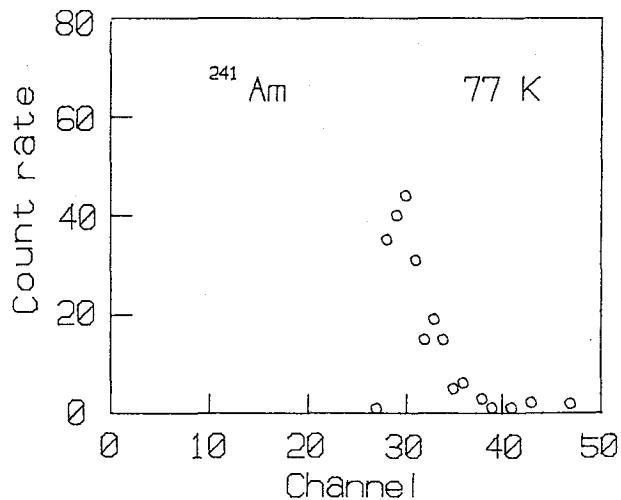


図4. 77 Kにおける α 線のエネルギースペクトル

(新潟大理) 橋本哲夫・小柳 章・川村幸生
外林 武

1 放射線照射を受けた絶縁性結晶を加熱する時に観察される熱蛍光現象は、照射線量と熱蛍光量に比例関係のあることから、TLDなどとして線量測定に利用されて来ている。また考古学分野においては、年代測定法として利用されつつあり、¹⁴C法やフェッショントラック法では、測定不可能とされる時代の年代決定にも用いられている。天然鉱物を使った熱蛍光観察実験中、我々は、白色の鉱物間で異なる蛍光色を示し、石英の場合特異的な青色、赤色の二色の蛍光を持つことを見出し、この現象の地球化学方面での応用を試みて来ている。²⁾このように、熱蛍光は、さまざまな分野への幅広い応用が、今後期待される。ここでは、いくつかの熱蛍光観察に関連した結果を報告する。

2 我々の研究室では、高感度の熱蛍光測定装置を複製し、年代測定への利用を行って来た。この時の測定には、HF溶液でエッチング処理された、さらによく洗浄された石英粒子のみを試料としたので、有機物の燃焼に伴う蛍光は無視できた。しかし、有機物を含有する試料に対しては、測定を窒素ガス雰囲気で行うなどして、燃焼を防ぐ必要がある。今回は、このために装置の改良を行った。すなわち、加熱部分をガラス容器などで密閉し、窒素ガスを流すようにし、窒素ガスを流した時と流さない時のグローカーブの違いを調べてみた。火山灰中に含まれる石英を試料として得た結果を図1に示す。窒素ガスを流さないで測定した場合、高温側で有機物の燃焼に由来すると考えられる蛍光のために、ピークの分離が悪くなっている。さらに燃焼による蛍光が蛍光にプラスされて測定されるため、真の蛍光量のみを評価できないことがわかる。従って天然物そのままの試料の場合は、窒素ガスを流して測定することが、不可欠となる。

3 熱蛍光カラー写真(TLCI)観察の結果より、同じ石英でありながら産地や生成条件の違いにより、蛍光色が異なることを見出した。²⁾今回は、ユーラシア大陸へ北米プレートが衝突したと考えられている北海道日高山中の同一地層を選び、衝突個所からの距離を変えて採集したいくつかの花崗石を用い、⁶⁰Coγ線照射後T

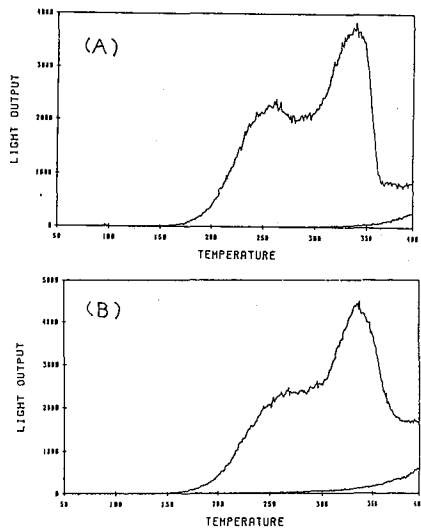


図1 A. 窒素ガスを流した時
B. 窒素ガスを流さない時のグローカーブの変化

TLCIを観察した。その結果、圧力変化に依存した白色鉱物からのTLCIが、青色から黄緑色に変化することが確認された。断層の活動による熱的な履歴を利用して熱発光量で地層の活動状態に関する情報を得ようとする試みも見られるが、ここで見出した発光色の变化そのものも、断層などの地殻の变成作用や活動状態を知る手がかりになると期待される。

4 T L C I 観察より得られたパターンは、発光色の二次元分布を鮮明に写し出すが、定量的な取り扱いには、必ずしも向かない。発光色変化を利用して、断層の活動状態の情報を得るためには、より定量的な取り扱いが必要となる。そこで、分光器により熱発光発光スペクトルを得て、定量的データとする試みを行った。手始めに、分光器を使用したスペクトル測定装置の作製を行っている。その概略図を図3に示す。発光スペクトルは、試料を任意の温度で一定に保ち、発光を続けさせその間にスペクトルを測定する方法をここでは使用した。この目的のため発光量が多く、しかも長い時間でもできるだけ一定量の発光を続ける温度を求めた必要があった。試料に福島県石川町産の石英を選び予備実験を行った所、150°Cが最適となった。この時の発光量の変化を図2に示す。実際にスペクトル測定を行った試料は、同じ石川町産の石英で、γ線で 1.05×10^6 R照射した粉末石英である。得られたスペクトルを図4に示す。360、470 nm にピークを持つことは、青色に近い発光であることを示し、これは、TLCIで観察された色と一致している。以上、スペクトル測定装置を作製したが、まだ検出感度が非常に低いため、これを向上させる試みを行いつつある。

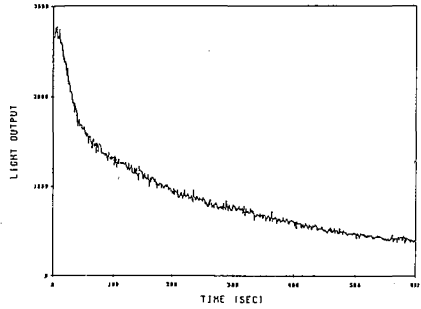


図2 発光量の時間変化
150°C で一定に保つ

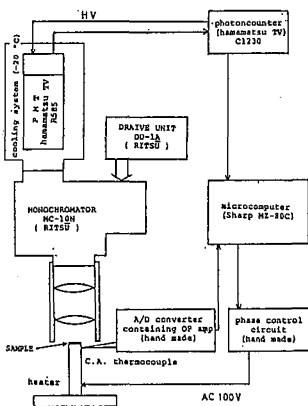


図3 スペクトル測定装置の概略図

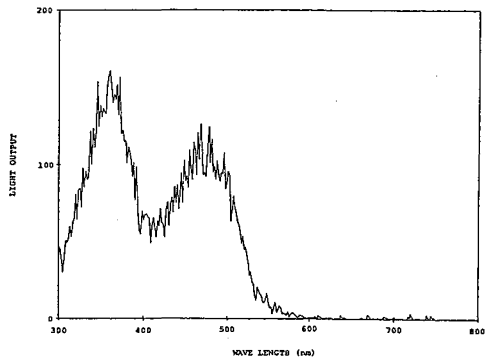


図4 熱発光発光スペクトル
石川町産石英粉末試料を ^{60}Co γ線
で 1.05×10^6 R照射後2ヶ月後測定

- 1) Radiol isotopes Vol. 32 (1983) 525 ~ 532
- 2) 第27回放射化学討論会要旨集 1C/4 (1983) 名古屋大学

(新潟大理) 橋本哲夫, 〇林 泰夫, 外林 武

1. 照射固体有機物質の溶解に伴う発光現象である溶解ルミネッセンス (Lyoluminescence, LL) は, 試料の吸収線量と発光量とが広い線量範囲において比例関係にあることから, 線量計としての利用が可能であり, 特に糖, その他生体物質の使用は, 組織等価線量計として注目される。この LL の現象は, 陰極線にさらされたアルカリハライドの水への溶解により始めに観測され, その後, 糖, アミノ酸, DNA, タンパク質, 酵素は多くの物質から観測されている。これは, 放射線相互作用により生成したラジカルが試料固体中にトラップされ, その後の溶解によりラジカルがラジカル化学反応を起し, その際エネルギーを化学ケイ光として放射するためである。また, γ 線, X線, 中性子線, 重イオンなどあらゆる放射線により LL の現象が観測され, これらの放射線が生体物質に与える影響を光学的方法により直接的に観測することが出来る。そこで今回は, LL 測定装置を作成し, 人工的に γ 線照射した7種の糖類試料を用いて, LL に関する基礎的実験を行い, 線量計としての可能性を調べたので以下に報告する。

2. フォトン計数法を基本とする LL 測定システムのブロック図を Fig. 1 に示す。放射された光子は, フォトマルにより感受され, そのからのパルスは, フォトンカウンターに送られ計数される。そのデータは, 0.1 秒間隔でマイコンに送られ, 試料の溶解時より 10 秒間計数した。試料は, 水への高い溶解性, LL 応答性の良さ, 元素組成が人体組織の組成に近い事などの理由により糖類を選び, 京都大学原子炉実験所の ^{60}Co γ 線照射装置を用いて $10^2 \sim 10^6$ R 照射したものをを使用した。溶媒は, 強い化学ケイ光を示すこと知られるルミール水溶液 (125 mg/l, Na_2CO_3 1.25 g/l, クロロアミン 2.5 mg/l) を使用した。これにより水のみによる LL と比較して 4×10^4 倍 発光量の増加が見られた。

3. Fig. 2 に単糖類における線量応答曲線を示す。各試料とも線量までは,

吸収線量と発光量とが比例する。この比例領域は, アドウ糖, ガラクトース, トレハロースでは, $\sim 10^5$ rad まで続き, TL (熱ケイ光) のような Supralinearity の現象は見られない。そのためこの領域において測定された線量は, 信頼度が高い。

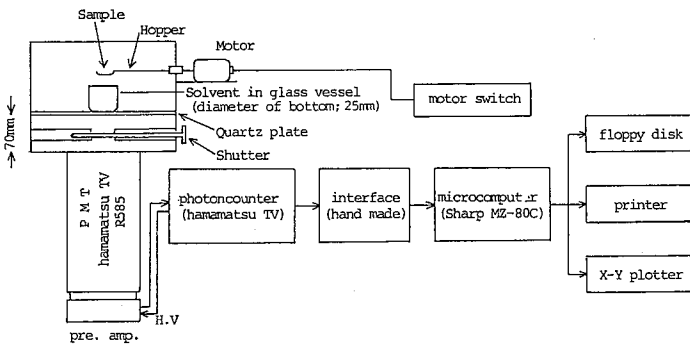


Fig.1 A block diagram of the lyoluminescence measurement system.

この実験により, LLは $10^2 \sim 10^5$ radの線量を充分な精度で測定できることが分かった。

次に, 照射試料の保存の際の熱の影響を調べるために, 80°C, 60分間, アニール処理を行った試料を用意し LLの測定を行った。アニール処理は, マイコンによるマイクロプロセッサ

による位相制御回路により加熱体に流れる電流を調節でき, 約1°C以内の温度範囲で長時間一定温度を保つことができる装置を用いて行った。その結果をTable. 1に示す。これより, 発光量の多い試料ほどアニールに伴う発光量の減少割合も多いという結果が得られた。このことは, 発光量の多い試料ほど多くのラジカルが生成していることとよく対応している。つまり, アニールに伴う発光量の減少が, 熱運動によるラジカルの再結合に由来していると考えれば, ラジカル密度が大きくなるほどアニールの影響も大きいと解釈されるためである。このことより試料の保存は, 出来るだけ低温保存が望ましいことが分かる。

現在, 低線量域へのLLの適用のため検出感度の向上を目指し, 自己発光が少なく, 量子効率の高い溶媒について研究中であるが, まずルミノールの異性体であるイソルミノールを用いてLLの測定を行った。Fig. 3にルミノール水溶液との比較において, イソルミノール水溶液と溶媒として用いた時の線量応答曲線を示す。ここで, 濃度, pH, その他の条件は統一させてある。その結果, 高線量域においては発光量が少いが, 低線量域では発光量が増加している。(これについては, 今後実験を重ねていきたいと考えている。) 更に, Bis(2,4-dinitrophenyl) Oxalate (DNPO), Bis(2,4,6-trichlorophenyl) Oxalate (TCPO) を化学発光試薬として含む溶媒を用いて実験中である。

Table.1 Effects of thermal annealing on LL-yields of saccharides.

Sample	Non annealing	80°C, 60min annealing	
	LL-Yield/mg	LL-Yield/mg	Reduction percentage
galactose	3.03×10^5	1.86×10^5	38.62%
trehalose	2.24×10^5	1.78×10^5	20.54%
glucose	1.51×10^5	1.29×10^5	14.57%
sucrose	8.45×10^4	7.55×10^4	10.65%
mannose	8.21×10^4	7.42×10^4	9.62%
levulose	4.08×10^4	3.87×10^4	5.15%

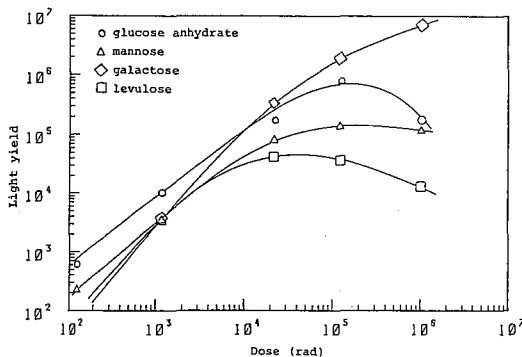


Fig. 2 Dose response curves for monosaccharides in aqueous solution of luminol. The samples were irradiated with gamma-rays of ^{60}Co .

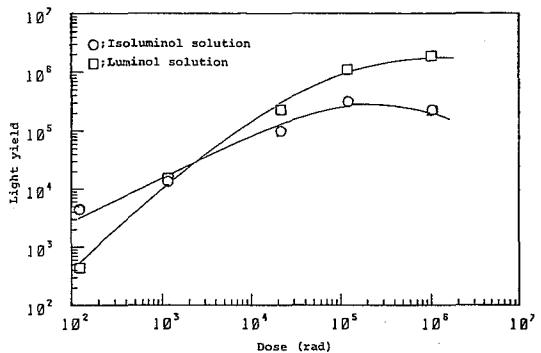


Fig. 3 Dose response curves for trehalose dihydrate in aqueous luminol and isoluminol solutions. The samples were irradiated with gamma-rays of ^{60}Co .

- 1) 橋本哲夫, 林泰夫, 他; Radioisotopes 印刷中
- 2) 橋本哲夫, 他; 第21回理工学における同位元素研究発表会要旨集 2P-III-10 (1984)

ポータブル液体シンクレーション測定器による
火山ガス中のトリオン・ラドンの定量
(都立大理) ○吉川 英樹, 山下 京子, 矢永 誠人,
遠藤 知豊, 中原 弘道。

〈緒言〉 前回、温泉ガス中のトリオン (^{220}Rn)・ラドン (^{222}Rn) を測定する目的として、気-液系でのトルエン抽出-液体シンクレーション測定法を用いた新定量法を報告した。半減期が55秒と短いトリオン測定のために、ガス採取地点へ持ち運べるポータブル液体シンクレーション測定器を試作し、天然に存在するトリオンを抽出した事と、迅速なガス採取法、トルエンを用いたトリオン、ラドンの迅速な抽出法を報告した。しかし前回の方法は、温泉ガスのように、水相が湧出点に存在しないとガスが採取できない一種の水上置換法であった。自然環境中のこれら核種を議論する上では、火山ガスを対象とする目的で、今回、噴気ガス、温泉ガスを含め広く、多くの地点で測定する必要が有ると考え、噴気ガスの迅速な採取法とその計算法を考えたので報告する。

〈実験、結果〉 噴気孔ガスの分取は、fig-1 に示したように噴気孔にステンレスパイプを埋めこむ。さらに高温な噴気ガスの採取操作を迅速かつ安全に行えるように、内径の1/3より細いステンレスのパイプを別に用意し、2口の注射筒と接続した。採取操作は以下のように行った。(1) 細い方のパイプを、前もって埋めこんだ噴気孔のパイプにはめ込み、ガスを注射器中に採取した。このガスはトリオン測定用のもので、共存するラドンとの比 (T_n/R_n) だけを求めればよいので、抽出率の補正は必要としない。(2) 抽出を、細いパイプを抜き取ってから、注射筒の中でトルエン系液体シンクレーターを用いてすばやく行った。(3) シンクレーターをバイアルに移し、ポータブル液体シンクレーションカウンターで放射能を測定した。(4) カンパリング時中のトリオン減衰、ラドン娘核種の build-up を考慮し、 T_n/R_n を算出した。(5) 別に、2口の注射筒と細いパイプとの間に冷却装置をつけたものを用意した。(1) と同様にガスを採取するが、このガスはラドン測定用で、ゆっくりと採取できるので、噴気中の水蒸気は凝縮して気-液分離した。トリオン測定にはこのガスは用いられないが、ガス温度も低く、一定体積のガス量を採取できる利点がある。(6) (3) と同様にガス中のラドンを抽出する。このガスのラドンを定量する為、抽出率及びラドン濃度は次のようにして求まる。抽出操作を連続2回行う。この2回の操作は同一温度下で行えるので、抽出率を等しいと仮定し次の式でラドン濃度が求まる。

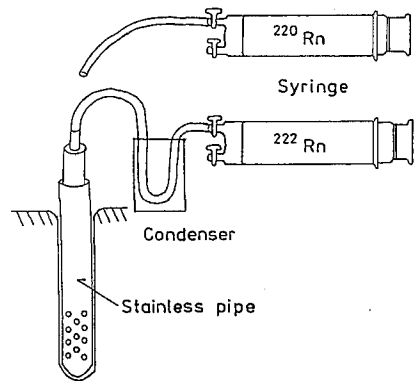


Fig-1
Sampling Method of Fumarole Gas

$$A_{total}^{Rn} = A_{1.0}^{Rn} + A_{2.0}^{Rn} \left\{ 1 + \frac{A_{2.0}^{Rn} V_{2.0}}{A_{1.0}^{Rn} V_{1.0} - A_{2.0}^{Rn} V_{2.0}} \right\}$$

A_{110}^{Rn} , A_{210}^{Rn} は1回め2回め各抽出試料の放射能値で、 $V_{1,2}$ $V_{2,2}$ は抽出後の残りのガス体積である。トロン濃度は、このラドン濃度と(4)で求めた Tn/Rn との積で表まる。

サンプリング地点は今年度は、九州九重地方、那須の茶臼岳及び東北地方の八幡平で、温泉ガス、噴気ガスを採取した。結果を以下に示す。トロンは検出限界 ($0.1 \text{ nCi}/100 \text{ ml-gas}$) 以下の所から、最高は五川温泉d地点の $230 \text{ nCi}/100 \text{ ml-gas}$ まで検出された。ラドンは $0.07 \sim 4.3 \text{ nCi}/100 \text{ ml-gas}$ の範囲内にあり、両者の比は、 $0.4 \sim 330$ にまで及んだ。

DETERMINATION OF ^{220}Rn AND ^{222}Rn CONCENTRATION IN VOLCANIC GASES

No.	Location	Temp. (°C)	Sampling time (sec)	Concentration (nCi/100ml-gas)		Tn/Rn			
				Tn	Rn				
1	KOMATSU-JIGOKU	1984	I	Apr. 12	82.0	32	17	2.7	6
						25	19	2.8	7
			II	Apr. 12	39.0	15	44	2.0	22
						10	59	2.5	24
			III	Apr. 13	97.5	34	5	1.8	3
IV	Apr. 13	92.5	56	5	2.3	2			
			19	8	3.1	3			
V	Apr. 13	-	59	10	4.3	2			
			69	<	1.1	-			
2	OTAKE-JIGOKU	1984	I	Apr. 13	89.0	16	2	4.7	0.5
						16	2	4.8	0.4
			II	Apr. 13	98.0	10	<	1.9	-
3	HATCHOBARU -KANNO-JIGOKU	1984	Apr. 13	10.0		9	<	0.07	-
						11	0.1	0.13	0.5
4	MIYOUBAN-JIGOKU	1984	Apr. 15	96.0	25	<	1.0	-	
5	NASU-CHAUSUDAKE	1984	I	June 07	90.0	45	2	0.26	6
						90.0	43	1	0.27
			II	June 07	64	0.8	0.30	3	
					85	1	0.33	4	
			III	June 07	91.0	50	1	0.33	4
6	KUROYU-ONSEN	1984	I-a	Aug. 01	55.6	17	3	2.2	1
						33	5		2
			I-b	Aug. 01	48.0	34	7		3
						8	5	2.5	2
						8	4		1
			I-c	Aug. 01	54.0	9	4		1
						10	4	2.3	2
			I-d	Aug. 01	56.5	8	2		1
						55	11	2.9	4
			II	Aug. 01	73.5	60	9		3
10	4	2.0				2			
9	3					2			
7	TAMAGAWA-ONSEN	1984	a	Aug. 02	97.0	60	26	0.21	120
						53	14		70
			b	Aug. 02	94.5	34	8	0.09	80
						31	5		60
			c	Aug. 02	91.0	110	120	0.4	300
						101	120		300
			d	Aug. 02	97.0	144	230	0.78	300
						87	180	0.57	320
			e	Aug. 02	96.0	105	190		330
						20	6	0.22	30
HIGASHIMORI	Aug. 02	99.0	73	4		20			
8	FUKENOYU-ONSEN	1984	Aug. 03	92.0		70	26	8.2	3
						23	17		2

(都立大理, 大阪教育大, 北里大) ○堀内公子, 小林正雄
村上悠紀雄

〔緒言〕

琵琶湖の湖底から地下水が湧き出ていることが水収支の面から報告されているがその地下水がどのような経路を通して来ているのか、どの位の時間を経過して来た水かという実態がよくわかっていない。湖底漏出水中に含まれる ^{222}Rn を追跡子として琵琶湖流入地下水の移動経路を知ることを目的とした。

〔実験〕

湖西岸一帯に図2に示した21地点を調査地点と定め、その中の志賀町南浜(St.4)と同松の浦浜(St.5)を重点に選定し、各地点の湖岸帯直下の水深1~2mの湖底にシーパージメータを設置した。1983年7月から10月迄全地元の巡回観測を原則として月1回実施し、重点観測は同7月から通常月1~2回行なっている。調査地元の選定理由は、まずこれらの地元が既往の調査資料により、その周辺の水理地質、地層、土質あるいは地下水の性状などが比較的よくわかっている地域であること、また重点については志賀町南浜が狭い範囲内で漏出量とその水質に局所的変化を示していたこと、そして松の浦浜が全測定地元中最も漏出量が多かったことなどによる。

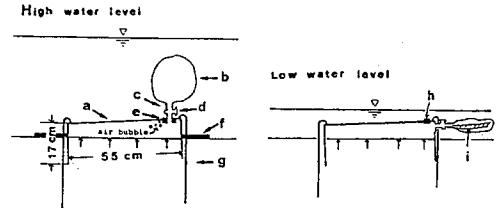


図1 漏出計の構造

a: ドラム缶, または鉄角槽, b: 採水袋(漏出量の多い場所では厚めの6リポリ袋, 少ない所ではコンドーム袋, 溶存ガス採取用としてはテドラーバップが適す), c: 採水袋と二方栓接続用シリコン管(外径 $\phi=1.2\text{cm}$), d: ポリエチレン二方栓(外径 $\phi=1.2\text{cm}$), e: ゴム栓(8号), f: 沈下防止用スカート, g: 漏出計固定用鉄線($\phi=1.0\text{cm}$), h: 漏出計内の気泡抜き用の穴($\phi=3\sim4\text{cm}$)で通常はゴム栓で閉じる, i: 袋のねじれ防止用フィルム, 又は綱。

今回用いた漏出計(シーパージメータ)は図1に示したように、ドラム缶を輪切にしたものと、鉄板(厚さ2mm)で作った弁型の鉄の角槽である。この漏出計を湖底に埋込み、上面の穴から出て来る地下水を採水袋に集めた。任意の地元の漏出量を求めるには先ず湖底に設置された漏出計の吐出口に採水袋を取り付け、1~24時間の適当な時間が経過した後、その袋を取り外し、袋内に溜った水をユウウにとりつけてパイプからラドン測定用ホリビンに静かに移した。しばらくオーバフローさせた後、1ℓを残し、直ちに20~40mlの液体シンチレーター(LS)により ^{222}Rn を抽出し液体シンチレーションカウンタにより積分計数法で測定した。

漏出水の全量はメスシリンダーにて測定し、次式により漏出速度(Seepage flux)、または積算漏出量(Seepage flow rate)を求めた。

$$\text{漏出速度}(\text{cm}^3/\text{sec}) = \frac{\text{貯溜液体積}(\text{cm}^3) \times K \times 10^{-4}}{\text{経過時間}(\text{min}) \times \text{漏出計底面積}(\text{cm}^2)}$$

$$\text{積算漏出量}(\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{day}) = (\text{漏出速度}) \times K'$$

但しK, K'は漏出計が湖底を覆う面積により変る定数で、直径55cmのドラム缶の場合K=0.07, K'=86.57である。

同時に漏出水の温度、pH、電気伝導率等を測定した。
 [結果及び考察]

図2及び3に各調査地点の漏水量及び含有 ^{222}Rn 量を示した。その時同時に採取したSt.4,5における湖水中の ^{222}Rn 量は各3.0及び5.2pCi/lであった。

二のように各調査地点により漏出水中の ^{222}Rn 含量に差はあるが、湖水とは異なる性格をもつてい

ること明白である。また同地域の湧水、自噴水中の ^{222}Rn 含量を測定したところ1,000~1,700pCi/lと云う大きな値が得られ、湖水とは異なり、関連地域におけるラドン含量の高い地下水の存在することかわかった。図2にみられるように全般に漏水量が多く、また後背地の周辺に断層や、段丘礫層がある比良山系沿いの湖岸一帯のRn含量が多く、最大値が約400pCi/lと浅層地下水としてはかなり高い値がこの地区で得られた。

漏水量が少くない安曇川デルタ地域と北湖の北端地域の大浦(St.19)、飯浦(St.21)などが少ない値を示した。

一方是等の結果において ^{222}Rn 含量最大値を示したSt.5ではほとんど場所的変動を示さなかったが、St.4では漏出水の調査地点が、 $50 \times 100\text{m}^2$ の狭い範囲内にありながら、漏出量の多いSM1,2において他の4点にくらべ大きい ^{222}Rn 含量を示した。

以上のように湖西岸一帯の湖底漏出水中の ^{222}Rn 含量は広域的にも、局所的にも地域によりかなり大きな変化を示した。是等(St.5)における漏出水、及び湧水の全項目の測定値の一部を降雨量(北小松雨量観測所)と共に図4に示した。 ^{222}Rn 含量は時期によりやや大きく変動しているが、夏期から冬期に向い全体に放射線的に増大している。この傾向

は同地区における湧水についても同様であり、浅層地下水と湖底漏出水が密接な関係のあることを暗示している。詳細の検討は今後データの集積を待つことにならざるを得ない。

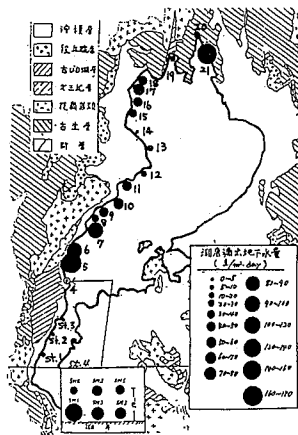


図2.びわ湖西岸地帯における調査地点及び湖底漏出地下水量の分布図

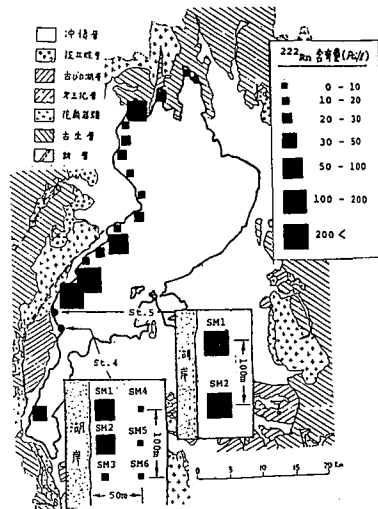


図3. ラドン含量地域分布図

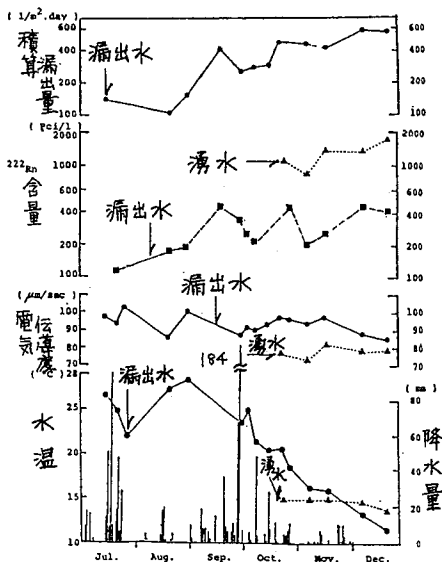


図4. 松の浦(St.5)の各調査項目の季節変化

(九大工) 岡井富雄 (九大理) ○井上満穂, 高島良正

〔はじめに〕

1960年代の核実験以後、環境中へ放出されたトリチウムは、現在ではかなりそのレベルは低くなっている。しかし原子力施設から環境に放出されるトリチウムはかなり増大しており、今後核融合の発展に伴い、大量のトリチウムが放出されると予想される。そこで現在の環境中のバックグラウンドレベルを知っておくことが必要である。我々は大気中のトリチウムに注目し、大気中トリチウム化合物を化学形別(HTO・HT・CH₃T)に濃度を測定している。昨年度はこれらを分別捕集するための基礎実験及びその結果をもとに確立した測定法について報告した。今年度はその測定法に基づき環境におけるいくつかの測定結果を得たので報告する。

〔実験〕

(1) サンプルニング……1983年2月から毎週1回九州大学構内(1983年10月まではRエセンタ一敷地内)で、それ以後は理学部2号館横)行っている。また1983年6月より1984年5月までの1年間毎月1回、トリチウムが放出される可能性のある地点として、佐賀県玄海町の玄海原子力発電所周辺で行った。

(2) 装置……昨年度製作したサンプラー⁽¹⁾に、夏場の多湿期に除湿するため、電子冷却式除湿器をHTOカラムの前段に取り付けた。

(3) 試料水の回収……各カラムをマニトルヒータで400°Cに加熱し、乾燥したN₂ガスを流し、コールドトラップで回収した。

(4) 測定……HTOは試料水40mlとシンチレータ(アクアゾールII)60mlを100mlのテフロンバイアルに入れ、またHT及びCH₃Tは試料水8mlとシンチレータ12mlを20mlのテフロンバイアルに入れ調製した。各バイアルは液体シンチレーションカウンター(Aloka, LSC-LB1)中で3日以上冷却した後、20分間の50回測定を行った。

〔結果及び考察〕

九州大学構内(1)で採取した試料のトリチウム濃度をFig. 1に示す。年間を通してHTOは夏場の多湿期に高く、冬場の乾燥期に低い値を示している。HT及びCH₃Tは季節変動が見られず、だいたい一定の値を示している。HTOの場合Rエセンタ一敷地内(1983年2月~1983年5月の平均で147.3pCi/l)と理学部2号館横(1984年2月~1984年5月の平均で53.1pCi/l)のトリチウム濃度を比較すると、約3倍程度違いが見られるが、これは施設の影響があると思われる。HT及びCH₃Tについてはだいたい同様の値となっている。理学部2号館横における値をバックグラウンドとすると、また年間を通しての値は得られていないが、HTOは0.2~1.7pCi/m³, 30~80pCi/lである。

HT及びCH₃Tは平均でそれぞれ1.20 pCi/m³, 0.42 pCi/m³となっている。

当研究室では雨水のトリチウム濃度も理学部2号館横で採水し測定しているが、全体的に大気中のトリチウムの方が高い値を示している。

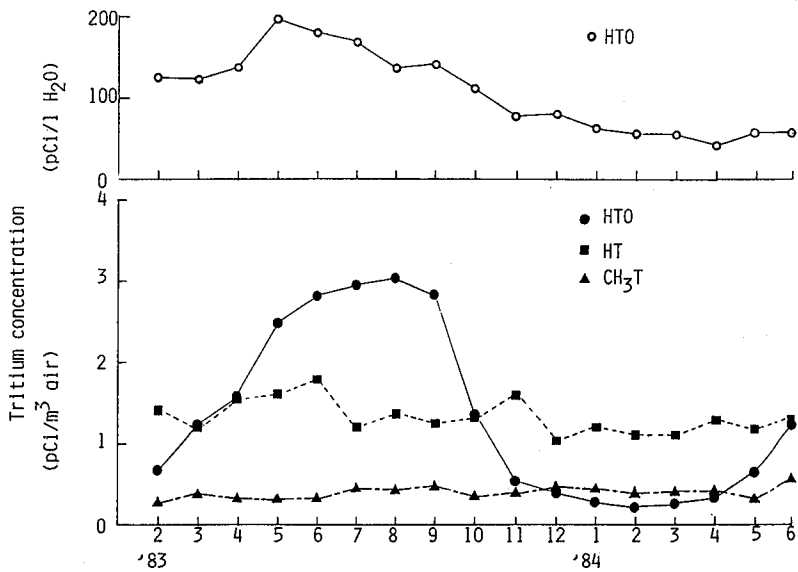


Fig.1 Tritium concentration in air at Kyushu University

玄海原子力発電所周辺で採取した試料のトリチウム濃度をFig.2に示す。HTOはやはり夏場高く冬場が低くなっている。HT及びCH₃Tは季節変動もなくほぼ一定の値を示している。これらの年平均濃度は、HTOが0.79 pCi/m³, 73.8 pCi/lであり、HT及びCH₃Tはそれぞれ1.27 pCi/m³, 0.37 pCi/m³となる。これらと丸大構内のバックグラウンドと比較するとほぼ同様の値を示しており、発電所の影響は見られなかった。

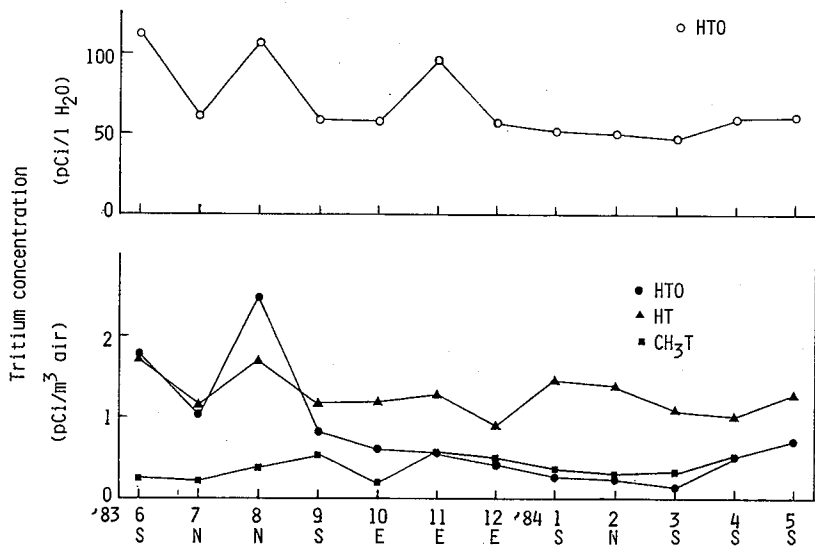


Fig.2 Tritium concentration in air around Genkal nuclear power station

(九大理) ○百島則幸, 中村恭典, 井上満稔, 高島良正

日本における環境トリチウムのバックグラウンドレベルを把握するため、全国的にサンプリングを行い種々の環境試料についてトリチウム濃度を測定したので報告する。サンプリングは1982年秋と1983年秋の2回行ったが、1982年の試料の分析結果は第27回放射化学討論会ですでに報告した。本報告では1983年の分析結果を中心に、1982年の結果と比較しながら報告する。

〔実験〕

1982年は沿岸表面海水(29ヶ所)、湖水(7ヶ所)、河川水(5ヶ所)について分析したが、1983年は沿岸表面海水(20ヶ所)、湖水(16ヶ所)、松葉(21ヶ所)を分析した。サンプリング地点を図1に示す。松葉は枝ごと採取後、実験室で真空凍結乾燥法により松葉の含有水を回収した。水試料及び含有水は完全蒸留を行い精製した。ただし、含有水は回収中に混入してくる揮発性の有機物を分解するため、過酸化ナトリウムと過マンガン酸カリウムを加え蒸留した。測定は試料水40mlとアクアゾールII 60mlをテフロンバイアル中で混合後、アロカLB-1で1000分向行した。

〔結果と考察〕

沿岸表面海水の分析結果を表1に示す。平均は 19.1 ± 5.6 pCi/l (cv. 29.3%)であり、1982年の平均値 20.1 ± 3.5 pCi/l (cv. 17.4%)とよい一致を示した。採取地点は河川水の流入による直接的な影響のない場所を選んでいるが、日本から遠く離れた太平洋の表面海水のトリチウム濃度がこれらの値の約半分であることを考えれば、陸水の影響をかなり受けていることがわかる。値の範囲は1983年11.3~29.1 pCi/lであり、1982年は13.5~26.9 pCi/lであった。このように沿岸表面海水のトリチウム濃度が2~3倍のばらつきを持つのは、気象状況(雨の影響の有無)や地理的状況(陸水の流入や海水の流れ具合)の違いによるものと思われる。

湖水の分析結果を表2に示す。平均は、 63.1 ± 31.9 pCi/l (cv. 50.6%)である。今回の結果は1982年の平均値 99.3 ± 26.3 pCi/l (cv. 26.5%)と比較すると濃度が低く、ばらつきが大きい。これは、1982年は北に位置する比較的大きな湖のみを分析したのに対し、1983年は全国の代表的な

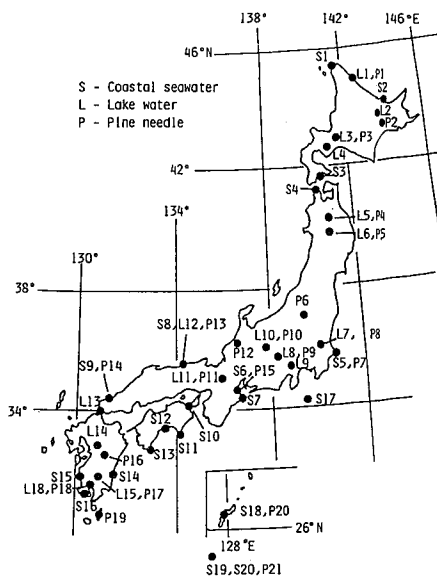


Fig. 1 Sampling locations in 1983

湖を分析したためである。今回の結果のうち、北に位置する湖、L-2屈斜路湖、L-3支笏湖、L-4洞爺湖、L-5十和田湖及びL-6田沢湖（L-1クッチャロ湖は塩分が検出され海水の混入が考えられたので除いた）について平均を求めると、 101.8 ± 18.7 pCi/L (cv. 18.4%)となり、1982年とよい一致を示している。トリチウム濃度は北に位置する湖が南の湖より高い傾向を示している。これは、トリチウム濃度の緯度による違い（北が高く南が低い）を反映しているためとも考えられるが、沿岸表面海水に緯度による差が見られないことより、湖水の滞留時間の違いと考えるほうが妥当である。つまり、北に位置する湖は比較的大きくて深いので長い滞留時間を持つと予想されるのに対して、南に位置する湖は比較的小さいので滞留時間が短いことが予想される。そのため、南の小さな湖はトリチウム濃度の低い最近の水（特に雨水）の影響を大きく受けていると考えられる。

松葉の含有水の分析結果を表3に示す。平均は 45.1 ± 14.5 pCi/L (cv. 32.2%)である。この値は、最近の雨の平均値（30 pCi/L, 福岡）より少し高い値である。

なお、原子力発電所周辺のトリチウムのモニタリングの結果についても、全国サンプリングの結果と合わせて報告する予定である。

Table 1. Tritium concentrations in coastal seawater in 1983

Location	(pCi/L)
S-1 Cape Noshappu, Hokkaido	29.1 ± 7.5
S-2 Abashiri, Hokkaido	21.1 ± 7.4
S-3 Hakodate, Hokkaido	27.9 ± 7.9
S-4 Cape Taapli, Aomori	20.0 ± 7.1
S-5 Cape Inubo, Chiba	21.8 ± 7.7
S-6 Toba, Mie	23.8 ± 7.5
S-7 Futamitaura, Mie	16.2 ± 8.3
S-8 Nagaobana, Tottori	11.7 ± 5.7
S-9 Nagato, Yamaguchi	12.3 ± 6.6
S-10 Naruto, Tokushima	25.7 ± 7.4
S-11 Cape Muroto, Kochi	16.1 ± 7.8
S-12 Katsurahama, Kochi	16.5 ± 7.3
S-13 Cape Ashizuri, Kochi	19.6 ± 7.6
S-14 Totoro, Miyazaki	24.0 ± 7.7
S-15 Sendai, Kagoshima	23.7 ± 7.2
S-16 Nagasaki-bana, Kagoshima	21.5 ± 7.5
S-17 Miyake Island, Tokyo	13.0 ± 6.9
S-18 Ibubu, Okinawa	11.3 ± 5.7
S-19 Ishigaki Island, Okinawa	12.1 ± 7.1
S-20 Taketomi Island, Okinawa	14.8 ± 7.0

Table 3. Tritium concentrations in pine needles in 1983

Location	(pCi/L)
P-1 Lake Kutcharo, Hokkaido	51.1 ± 5.7
P-2 Lake Akan, Hokkaido	80.8 ± 6.0
P-3 Lake Shikotsu, Hokkaido	68.9 ± 6.9
P-4 Lake Towada, Akita	45.3 ± 7.0
P-5 Lake Tazawa, Akita	37.0 ± 7.4
P-6 Lake Inawashiro, Fukushima	48.7 ± 6.7
P-7 Choshi, Chiba	30.7 ± 6.8
P-8 Tsuchiura, Ibaragi	58.6 ± 6.2
P-9 Lake Kawaguchi, Yamanashi	41.2 ± 6.9
P-10 Lake Suwa, Nagano	36.8 ± 6.8
P-11 Lake Biwa, Shiga	30.4 ± 7.6
P-12 Kanazawa, Ishikawa	61.0 ± 6.0
P-13 Tottori Univ., Tottori	54.8 ± 6.0
P-14 Nagato, Yamaguchi	33.5 ± 6.1
P-15 Toba, Mie	43.2 ± 5.9
P-16 Takachiho, Miyazaki	—
P-17 Pond Rokkannon, Miyazaki	49.1 ± 6.0
P-18 Lake Ikeda, Kagoshima	42.0 ± 6.5
P-19 Tanegashima, Kagoshima	38.1 ± 6.0
P-20 Ibubu, Okinawa	31.2 ± 5.8
P-21 Ishigaki Island, Okinawa	20.3 ± 7.2

Table 2. Tritium concentrations in lake water in 1983

Location	(pCi/L)
L-1 Lake Kutcharo	63.3 ± 7.3
L-2 Lake Kussharo	113.1 ± 8.1
L-3 Lake Shikotsu	76.1 ± 8.5
L-4 Lake Toya	115.7 ± 8.1
L-5 Lake Towada	116.6 ± 7.9
L-6 Lake Tazawa	87.5 ± 7.9
L-7 Kasumigaura	37.9 ± 7.0
L-8 Lake Kawaguchi	53.5 ± 7.4
L-9 Lake Yamanaka	68.3 ± 7.4
L-10 Lake Suwa	70.8 ± 7.4
L-11 Lake Biwa	51.6 ± 7.9
L-12 Pond Koyama	36.5 ± 7.6
L-13 Lake Toyoda	31.6 ± 7.0
L-14 Lake Ezu	40.0 ± 6.9
L-15 Pond Rokkannon	20.5 ± 6.9
L-16 Lake Ikeda	26.4 ± 6.7

(九大理)〇加治俊夫・百島則幸・伊集直哉・高島良正

〔緒言〕

環境中のトリチウムの挙動を明らかにする場合、微妙な濃度変化に対応する精度のよい測定が必要となってくる。例えば、海水や湖水等におけるトリチウムの深度分布を精度よく測定することができれば、天然水中のトリチウムの挙動を従来の表層水のみによる判断からさらに一步前進させることができ、滞留時間の推定等に重要な情報を得ることができる。電解濃縮法と低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによる測定法を組み合わせることによってこのことは可能であり、我々は第27回の本討論会において、北太平洋深海水のトリチウム濃度の興味ある深度プロフィールについて報告した¹⁾。

今回は、深海水と異なりトリチウム濃度自体は低くはないが変化が微小と考えられる湖水に着目し、支笏湖の2ヶ所において採水を行った。採取した深度別湖水について、トリチウム濃度と電気伝導度の測定を行い、微小な変化の追跡を試みたので、その結果について報告する。

〔方法〕

1. 試料採取

1984年5月上旬、支笏湖の中央部2ヶ所 (Fig. 1) において、離合社のバンドン採水器 (採水量2ℓ) を用いて採水を行った。

2. 電解濃縮

電解濃縮装置は、前回報告したもの¹⁾と同じである。本装置の特徴は、最終的に液体シンチレーションカウンターによる測定を100mlバイアルで行うため、容積濃縮比で最大20まで可能な大容量(1ℓ以上)を持たせたセルを用いていることである。電極は、陽極にニッケル、陰極に鉄を用いた。

電解用ガラスセルに、完全蒸留を行った試料水約550 mlを入札、過酸化ナトリウムを適量加え、この電解液が約0.8%の水酸化ナトリウム溶液となるようにした。この後、2.0℃の恒温槽中で8本のセルを直列に連結し、電流密度100 mA/cm²で、電解液が約 $\frac{1}{10}$ 量になるまで連続電解を行った。なお、8本のセルのうち2本は、濃縮率

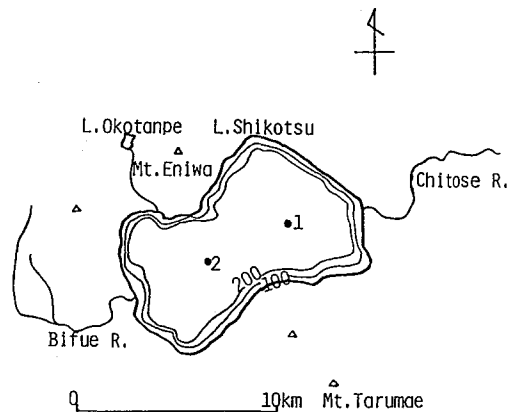


Fig. 1. Sampling points in Lake Shikotsu.

を求めるための対照セルとし、バックグラウンド水に既知濃度のトリチウム水を加えた。

電解終了後、無水塩化鉛を適量加え中和して再び完全蒸留を行い、100mlのテフロンバイアルにこの試料水40mlとNEN社製の乳化シンチレーター、Aguasol II 60mlを加え、放射能測定用試料とした。測定は、Aloka製の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター、LB-1で行った。

3. 電気伝導度測定

湖水に異質の水が流入しているかどうかを把握するために、電気伝導度の測定を行った。測定は、採水後未蒸留の試料水について、柳木製電気伝導度測定装置、MY-8型を用いた。

[結果および考察]

支笏湖は、最深部で363mと本邦では田沢湖につぐ深い湖である。また生産から見れば貧栄養湖に属し、地理的には温帯湖に属する。従って、夏季には水温成層が形成され、本実験における採水時期の春季循環期には上下等温になって完全に湖水は循環するはずである。水温成層のプロフィールがそのままトリチウム濃度のプロフィールと一致するかどうかは明らかでないが、本実験結果(Figs. 2-3)では、誤差を考慮すれば100m以深ではトリチウム濃度はほぼ一定であると考えられる。また、両採取地点の表面湖水のトリチウム濃度がやや大きな変化を示しているのは、ポイント1については、電気伝導度の変化からも明らかのように、温泉排水や地下水等の異質な高濃度のトリチウムを含む水が混入してきているためと思われる。しかし、ポイント2に関しては、位置的に美留川やオコタンパ川的主要流入河川からの影響があるのかがどうかは明らかでない。

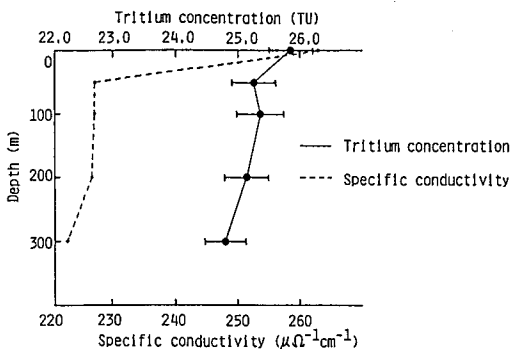


Fig. 2. Vertical profiles of tritium concentration and specific conductivity at sampling point 1.

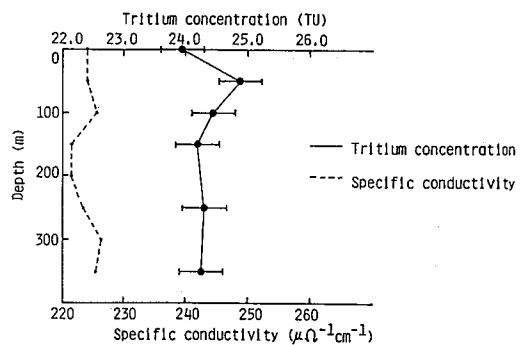


Fig. 3. Vertical profiles of tritium concentration and specific conductivity at sampling point 2.

[参考文献]

- 1) 加治・百島・中村・松田・高島 第27回放射化学討論会予稿集 p150(1983)

(新潟大理) 橋本哲夫、樋口 靖、高橋 育、外林 武

1、トリチウム(以下、Tと記す。)は、自然界中では主にHTOという水型またはHTの水素型で存在し、その発生源により多くが成層圏中に浮遊している。発生源としては、(1)大気中成分と宇宙線の反応による自然発生、(2)核爆発実験由来、(3)原子力発電、核燃料再処理に伴う廃棄物からによるもの の三群に大別される。このうち(1)のものが常に定量存在し、(2)のものが減少していく傾向にあるのに対し(3)のものは近年の原子力産業の発展及び放射性物質の利用増加に伴い、増える傾向を示している。新潟県でも昭和60年を境に柏崎原子力発電が始業され、Tによる大気汚染が心配される。我々の研究室ではT汚染に対するBG値として、新潟大学において1982年12月より大気中のT試料を捕集し測定を行ってきた。また雨水についても同様に1983年7月より測定し、その結果が得られたので以下報告する。また今後の実験において、地下水等低濃度の試料を測定するにあたり、試料の濃縮が不可欠であり、その装置の試作を行ったので合わせて報告する*。

2、大気中の試料の捕集には、動力炉・核燃料開発事業団(動燃)において開発された装置を利用した。この装置で大気中の水蒸気と水素が別々に水型試料として捕集される。まず、大気中水蒸気をモレキュラシーブで捕集、水蒸気捕集後の大気には、その後低T水の電気分解によって発生させた水素を添加し、Pd触媒により大気中水素を酸化、水型としてモレキュラシーブで捕集する。捕集後、各モレキュラシーブを電気炉で加熱し水蒸気を空素で追い出しコールドトラップして試料を採集する。装置は地上からの塵の舞い上がりによるフィルターの劣化と、蒸発地下水の混入を避けるため、新潟大学理学部棟の地上約25mに位置され月又〜3回の割合で運転を行った。また湿度の季節変化に伴い捕集ポンプの流速を変化させ、常に一定量のHTO試料を得るようにした。(多湿期3日間運転1.0 l/min, 乾燥期7日間運転1.5 l/min) 雨水試料は総面積約280cm²のロート付ポリタンクを新潟大学理学部屋上に設置し、一ヶ月の降水を連続して捕集した。捕集雨水はゴミを除去後、Na₂O₂、KMnO₄を加え蒸留を行い、その後一定量を試料とした。大気中、雨

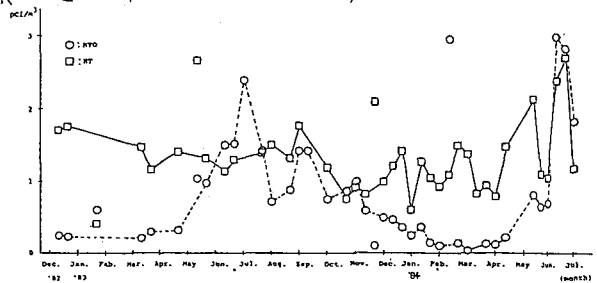


図1 大気中のT濃度

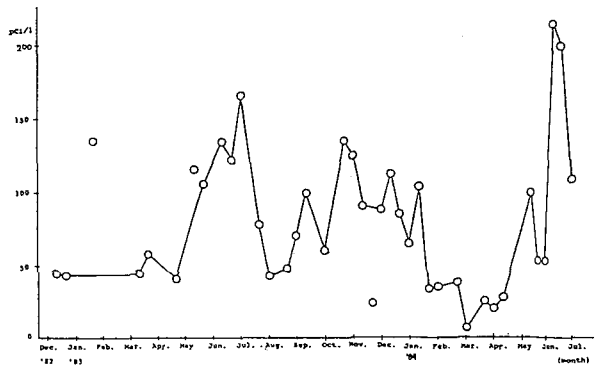


図2 大気水蒸気中のT濃度

* 橋本哲夫、樋口 靖他;新潟大災害研年報, 6 印刷中

水試料とも各40 mlずつ取り、Aquasol-II 60 mlを加え、100 mlのテフロン製バイアルで低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (Aloka LSC-LB1) を用いて測定を行った。

3、1982年12月から1984年6月までの大気中のHTO及びHT濃度の測定結果を図1に示す。これよりHTは年間を通じほぼ1〜2 pCi/m³と値の変動が少いのに対し、HTOは冬期は低く、6〜8月の夏期付近で極大を示し値の季節変動が激しいことが分かる。このHTOの変動についてはその値が極大の時期がちょうど多湿期にあたり、大気単位体積中の水蒸気量が多くなるためではないかと考え、捕集したHTO試料の一定量を取りそのT濃度を測定した。結果を図2に示す。若干の変動はあるものの、ほぼ図1のHTO濃度と同じ変動パターンが得られた。これより大気単位体積あたりのHTO濃度が極大を示すのは湿度の影響によるものではなく、大気中水分に酸化され取り込まれているT量が増加していることが分かる。この時期にHTO濃度の高い成層圏と対流圏の混合が激しいと考えられる。一方、この傾向がHTOによく見られ、HTに見られないことについて、両者の拡散速度等の違い等の原因によるものと考えている。

雨水についての測定結果を表1に示す。月別変化は図2に示される変動、濃度値と類似しており、雨水の濃度は大気中水蒸気のT濃度をほぼ反映していることが分かった。値の変動はあるものの40〜200 pCi/lを示している。

年 月	降水量 (mm)	降水中のトリチウム濃度 (pCi/l)
'83 7	271.0	90.0 ± 13.4
8	89.5	30.1 ± 12.7
9	172.5	87.7 ± 13.2
10	136.0	66.1 ± 13.1
11	205.5	116.0 ± 14.0
12	120.5	46.1 ± 7.9
'84 1	231.5	51.8 ± 8.0
2	101.5	38.3 ± 7.8
3	116.5	47.3 ± 7.9
4	70.5	49.1 ± 7.9
5	74.0	46.6 ± 7.9
6	89.5	214.8 ± 10.6

表1 降水中のT濃度

が少量になっても一定条件(定電流かつ定電流密度)で濃縮が行えるという特徴がある。性能的には同位体分別係数値βの大きさが問題となってくるが、これは現在比較検討中である。

1) 近藤裕一、佐々木将博、木村捷二郎:多重電極セルによるトリチウム濃縮と環境水中トリチウムの定量への適用、Radioisotopes, 33, 357-362 (1984)。

4、深層地下水などの低レベル試料のためのHTO電解濃縮装置の試作を行った。今回はその概略を図3に示す。

図3に示す。構造的には従来の正負極一對の長尺型電極と比べ、電解総面積を変えることなく電極を小体積内に納め試料

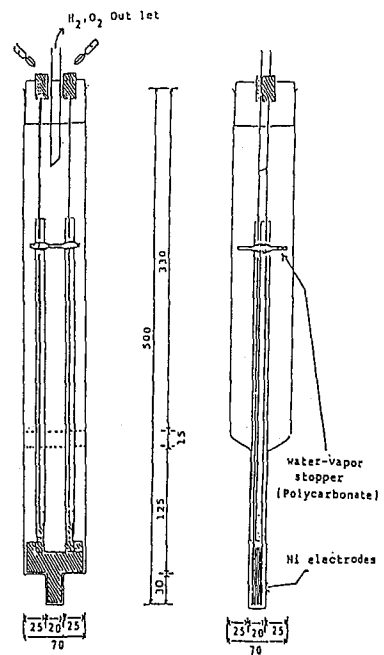


図3 電解槽と電極断面図

茨城県東海村新川沿岸の地下水中

トリチウムと化学成分濃度について

放医研・環境衛生 ○宮本霧子 井上義和 五十嵐裕子 岩倉哲男

茨城大・教育 高瀬一男 五島浩一

〔緒言〕 茨城県東海村には、原研に重水減速型研究炉が、動燃に再処理施設が稼働しており、隣接的那珂町には核融合炉研究施設が建設されている。そのため、この付近へのトリチウムの放出量は多く、また今後も増加することが予想されている。空气中に放出されたトリチウムは、降水を通じて地下水、河川水に移行し、作物の涵養水や、飲料水になるため、住民の被曝線量評価の上からも、環境モニタリングが重要である。またそればかりでなく、環境水中の現在のトリチウム濃度を測定して地下水や河川水への移行パラメータを調べておくことが、今後の放出量増大に備えて重要なことである。

演者らは、3年前より東海村の約10数ヶ所の月間降水を始め、松葉中水分、土壌中水分のトリチウム濃度の月変化を追跡し、試料中の³H濃度の放出源からの距離・方向依存性などを明らかにしてきた。① また対応する地域において地下水を10数ヶ所採取し、トリチウム濃度が河川水の濃度の変化幅を越える範囲の高い値を示していること(図1)、また降水と同様に地下水のトリチウム濃度も、施設からの距離依存性があることを見出した(図2)。② そこで今回は、その濃度の高い地域の地下水の各種の化学成分濃度を測定して、地下水への降水涵養機構について検討し、放出されたトリチウムの

地下水への移行パラメータ解析に資する考察を行なったので報告する。

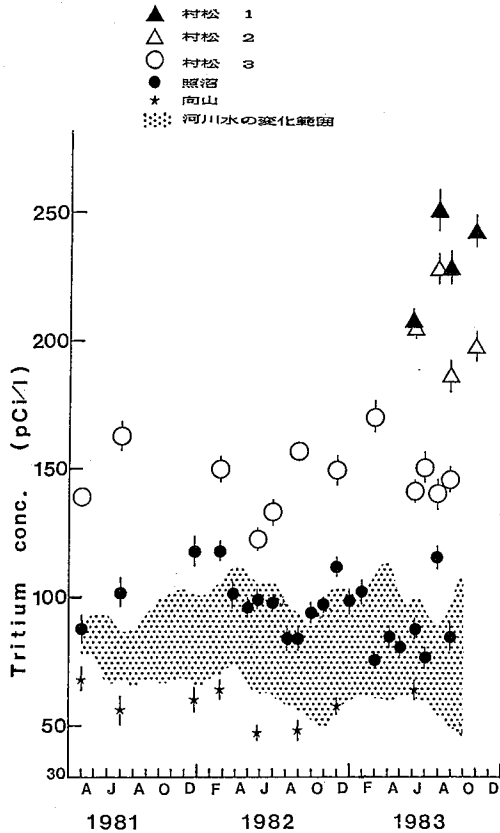


図1 東海村地下水のトリチウム濃度の変化 (±2σ)

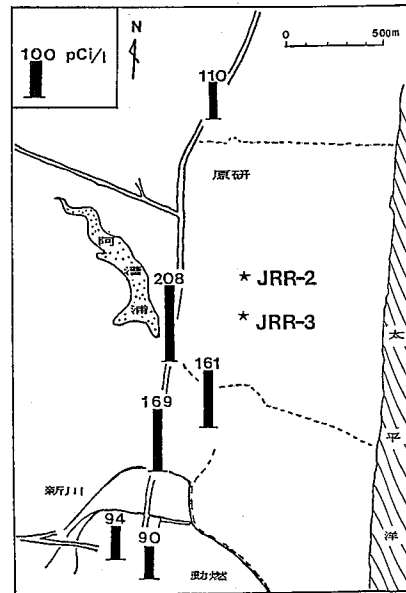


図2 東海村村松地区地下水のトリチウム濃度 (1983年6月)

【方法】 図3に示した約10数ヶ所の井戸水を、1983年11月と1984年8月に採水した。トリチウム濃度は電解濃縮後ALOKA600LB液体シンチレーションカウンターで計測した。Na⁺とK⁺はフレイム分析法、Ca²⁺、Mg²⁺は原子吸光法、HCO₃⁻は滴定法、Cl⁻はモール法、SO₄²⁻はトリン法により分析を行った。

【結果と考察】 結果の一部を表1に示した。試料Aは各成分濃度が高く、特にSO₄²⁻やHCO₃⁻が高いことは、涵養源の地層が若く、また、地表とは隔絶されていないことを示すもので、表面からの汚染を受け易いことを示している。Cl⁻濃度からは、海水の直接の混入はほとんどないことが考察される。

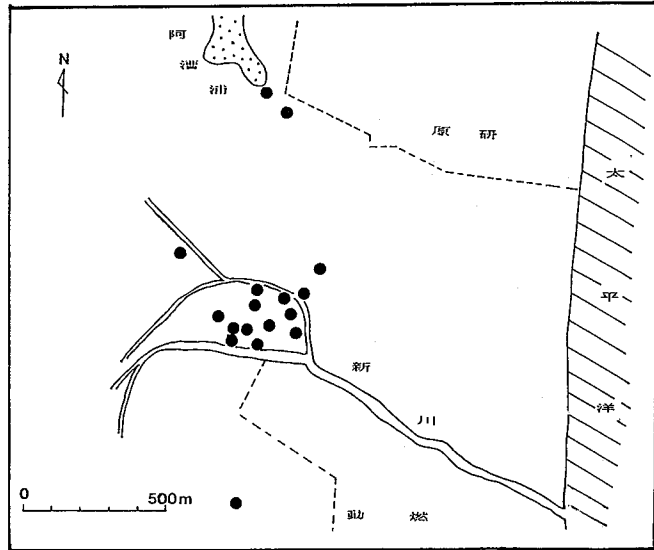


図3 東海村地下水の採水地点 (1983年11月, 1984年8月)

表1 東海村地下水の溶存主成分濃度 (1983年11月, ppm)

試料名	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	トリチウム濃度 (pCi/l)
A	90.5	110.6	188.8	56.7	27.4	51.5	15.6	133±5
B	48.2	58.9	95.4	39.6	33.9	28.5	9.2	139±4
C	26.2	23.0	30.5	16.1	7.9	9.8	5.2	179±6
D	34.8	29.7	59.3	21.2	9.7	15.2	8.8	108±5
E	23.2	31.8	43.3	22.3	5.3	10.1	5.9	198±6
F	53.6	17.2	42.9	30.7	3.2	11.8	6.2	243±6

1) Inoue, Y., Tanaka, K. and Iwakura, T.: Ecological Aspects of Atmospheric Discharged Tritium in the Vicinity of Nuclear Facilities in Japan. Proc. 6th Inter. Conc. IRPA., Radiation-Risk-Protection. Kaul A., Neider, R., Pensko, J., Stieve, F.-E. and Brunner, H. eds., Vol.1 pp.180-184, Fachverband für Strahlenschutz e.v., Jülich 1984

岩倉、井上、田中：エネルギー特別研究（核融合）環境トリチウムの測定に関する研究資料要覧（阪上正信編）、40-41, 1984.

井上、田中、岩倉：第26回放射線影響学会、京都、1983. 12月

2) 田中、高瀬、井上、岩倉、五十嵐：第26回放射線影響学会、京都、1983. 12月

アクリル繊維(フェロシアン化コバルトカリウム塩) による海中の放射性核種の捕集

(日本分析社) 野中信博・池内嘉宏・樋口英雄
(原子力環境整備社) 清水茂行・倉林美積

1. 緒言

海水中に存在する放射性核種の迅速捕集法として、前回には、 ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{144}Ce 等の核種を捕集するためのニ酸マンガン付アクリル繊維を報告した。今回は ^{137}Cs を対象として作成したフェロシアン化コバルトカリウム付アクリル繊維について、吸着特性等を検討したので、報告する。

2. 実験

2・1 アクリル繊維(フェロシアン化コバルトカリウム塩)の作成方法

アクリル繊維100gを10%フェロシアン化カリウム溶液中で3時間加熱する。取り出した後、10%硝酸コバルト溶液中で3時間加熱する。水洗後60°C~70°Cで10時間乾燥する。この操作を3回繰り返して、アクリル繊維上にフェロシアン化コバルトカリウムを付加させる。〔以下、繊維(KCFC)と略す。〕

2・2 トレーサー添加海水の調製

使用したトレーサーの種類を、表-1に示した。なおこれらのトレーサー溶液を希釈調整後、海水に添加した。海水(千葉県勝浦市で採水)は、メンブランフィルター(0.45 μm)でろ過したものを使用し、トレーサー溶液を添加後pHを8.0 \pm 0.5に調整した。また捕集実験は、トレーサー添加直後に行い粗体の添加は行わなかった。

表-1 使用核種

^{54}Mn	MnCl_2 (0.5M HCl)	無粗体
^{59}Fe	FeCl_3 (0.5M HCl)	11mCi/mg Fe
^{60}Co	CoCl_2 (0.1M HCl)	136mCi/mg Co
^{65}Zn	ZnCl_2 (0.5M HCl)	2.8mCi/mg Zn
^{88}Sr	SrCl_2 (0.5M HCl)	7.4mCi/mg Sr
^{106}Ru	塩化物 (4 M HCl)	7.7mCi/mg Ru
^{137}Cs	CsCl (0.5M HCl)	9.0mCi/mg Cs
^{144}Ce	CeCl_3 (1 M HCl)	250mCi/mg Ce

2・3 バッチ法による攪拌時間と捕集率

海水200mlずつに各種のトレーサー溶液を添加する。これに繊維(KCFC)1gを加え攪拌時間を、2分、5分、10分、20分とし、捕集率を求めた。放射能測定は、44 ϕ ×51mm井戸型NaI(TL)検出器をAlaka社製ユニバーサルスクーラ(モデルTDC-501)に接続して行った。

2・4 カラム法による流速と捕集率

内径15mm ϕ のガラス製捕集カラムに繊維(KCFC)1gを詰め、これにトレーサー溶液を添加した海水200mlを、流速を変えて流し、通過液の放射能を測定

し捕集率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 アクリル繊維(KCFC)の特性

作成した繊維(KCFC)はカッ赤色であり, KCFCを付加した後は綿状であった。カラム法で交換容量を求めた結果, 0.25 meq/g, 繊維(KCFC)であった。繊維中のカリウム, 鉄, コバルトは, それぞれ1g繊維当り, 9.8mg, 12mg, 25mgであった。

3.2 バッチ法による攪拌時間と捕集率

結果を図-1に示した。 ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{144}Ce は10分間の攪拌で一定となり, その捕集率は90%以上でよく捕集された。 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co は一部捕集されたが, ^{85}Sr は全く捕集されなかった。

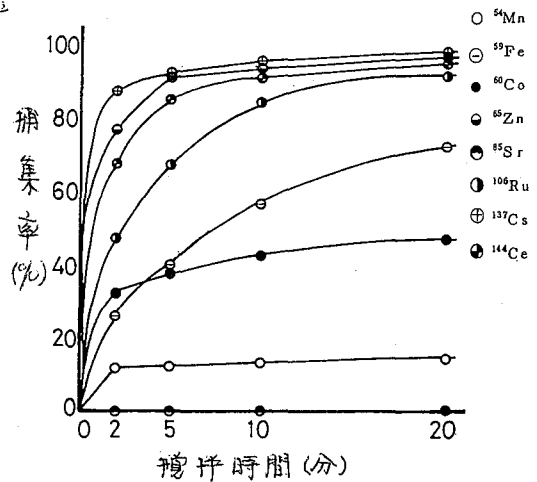


図-1 攪拌時間と捕集率

3.3 カラム法による流速と捕集率

結果を図-2に示した。流速が20 ml/min程度において, ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{144}Ce の捕集率は90%以上であり, 流速を180 ml/min程度に増加しても, ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{144}Ce の捕集率はほとんど変化しなかった。この結果より, ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{144}Ce は大型カラムでも十分適用できることがわかった。

引き続き, 大型カラム(内径50mmφ~100mmφ)により, 大量海水の処理を行い放射性核種の捕集率を求める実験と, 各核種に対する捕集率とpHの関係の実験を行っているので, この結果についても発表する予定である。

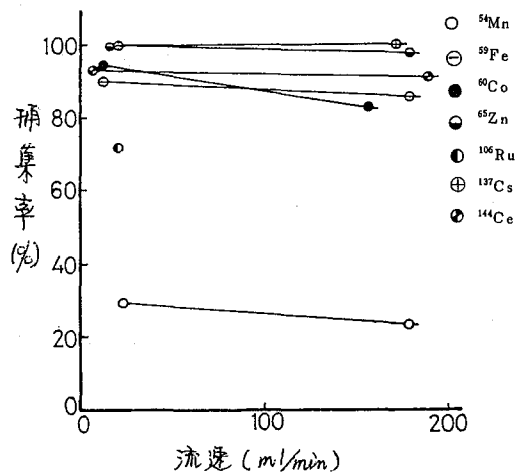


図-2 流速と捕集率

(放医研) 〇河村 正一, 竹下 洋, 柴田 貞夫, 黒滝 克己
古瀬 雅子

抽出に用いられる試薬を付加した吸着体を作り, 放射性核種に対する吸着特性を現在までに調べている。 ^{60}Co に対しては, 1ニトロソ2ナフトール, 0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルを艾葉に付加して吸着特性を調べた。その結果, これらの吸着体は, バッチ法として用いる場合は優れた吸着特性を有しているが, カラム法の吸着体としては限界があるように思われた。

今回は, 柴田²⁻⁵⁾らが開発したコバルトに対する高感度呈色試薬 5-Br-PADABを艾葉ならびに XAD-2 に付加または加えて, カラム法のコバルトに対する吸着体として用いることができるか調べた。5-Br-PADABはコバルトに対する高感度呈色試薬なので, 吸着と同時にコバルトの吸光光度法による定量もできるかどうかの検討も目標とした。

実 験

1 5-Br-PADAB付加艾葉による実験

(1) 付加艾葉の調製 5-Br-PADAB 2.93g (10^{-2}M) をトルエンに溶解し, 精製艾葉に均一に付加できるように配慮しながら固乾して調製した。

(2) 吸着率の測定 放射性核種を含む溶液 30 ml に付加艾葉 1 g を加え, 一定時間振とうして溶液 10 ml の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し, はじめの溶液の放射能から吸着率を計算により求めた。

2 XAD-2 に 5-Br-PADAB を加えた実験 放射性核種を含む金属イオン(主にコバルト)溶液 30 ml に, 精製した XAD-2 1g, 5-Br-PADAB 一定量を加え, 一定時間, 振とうし, 溶液 10 ml の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し, はじめの溶液の放射能から吸着率を計算により求めた。

3 Universal buffer mixture の調製 7エン酸 6.008g, リン酸ニ木素カリウム 3.893g, ホウ酸 1.769g, ジエチルバルビツール酸 5.266g を水に溶かして 1 l にした溶液と, 0.2N 木酸化ナトリウム溶液を混合し所定の pH とした。

結 果

1 5-Br-PADAB 付加艾葉および XAD-2 による吸着の比較 Universal buffer mixture (pH 2.6, 5.2, 8.2) に, ^{60}Co を含む Co^{2+} を加え 0.005 mg/ml に調製した溶液 30 ml に, 付加艾葉ならびに XAD-2, 5-Br-PADAB を加えて振とうしコバルトの吸着率を測定した。その結果, 全体として付加艾葉の吸着率は XAD-2 より低く, 5時間の振とうでは, pH 2.6, 5.2, 8.2 の緩衝液中の吸着率は, それぞれ 75, 92, 93% で 24時間振とうしてもほとんど変わらなかった。

これに対し XAD-2, 5-Br-PADAB の系の吸着率は, 5時間の振とうで, どの pH の緩衝液でも, 吸着率はほとんど 100% であった。そこで吸着の早い XAD-2 5-Br-PADAB の系について詳細に検討することとした。

XAD-2 は、カラム法の吸着体としても使用できる特長がある。この系が、 Co^{2+} に対し吸着平衡に達するのは4~5時間あれば十分である。pH 2.6, 5.2, 8.2 の緩衝液のうち pH 8.2 の吸着速度が最も早かった。

2 XAD-2 5-Br-PADAB 系でのコバルト量とコバルト吸着率の関係

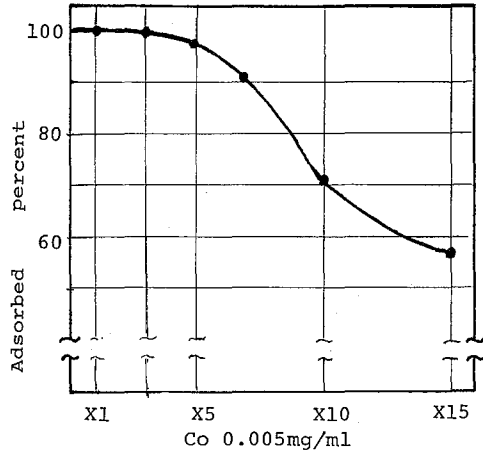


図1 コバルト量と吸着率の関係

種々の濃度のコバルトイオンを含む 30 ml の溶液を、吸着平衡が成立する 5 時間の振とうで、コバルト量と吸着率の関係を調べた (pH 5.2)。

その結果、図1に示すようにコバルト濃度が $(1\sim3) \times 0.005 \text{ mg/ml}$ の間では、ほとんど 100% 吸着し、コバルト濃度を $5 \times 0.005 \text{ mg/ml}$ に増すと、吸着率は低くなりはじめ、 $15 \times 0.005 \text{ mg/ml}$ では、約 50% に低下した。

3 XAD-2, 5-Br-PADAB 系での 5-Br-PADAB 量とコバルト吸着率の関係

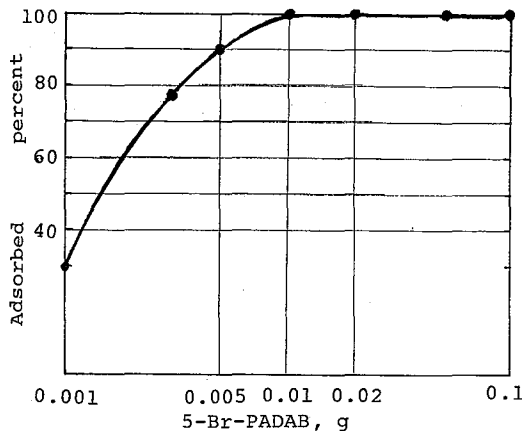


図2 5-Br-PADAB 量とコバルト吸着率

コバルト濃度を一定 (0.005 mg/ml) とした pH 5.2 の緩衝液 30 ml に、種々の量の 5-Br-PADAB を加えてコバルト吸着率を調べた。

その結果、図2に示すように 5-Br-PADAB の少ないところでのコバルト吸着率は低く、5-Br-PADAB が多く次第に吸着率が高くなり、 0.01 g を越えたと、ほとんど 100% 吸着することが分かった。

- 1) 河村, 竹下, 黒滝, 柴田, 古瀬, 27 回放射化学討論会要旨集 2B05 (1983)
- 2) S. Shibata, M. Furukawa, Y. Ishiguro and S. Sasaki, Anal. Chim. Acta, 55, 231 (1971)
- 3) E. Kiss, Anal. Chim. Acta, 66, 385 (1973)
- 4) S. Shibata, M. Furukawa and K. Goto, Anal. Chim. Acta, 71, 85 (1974)
- 5) 柴田正三, 古川正道, 分析化学, 23, 1412 (1974)

チオシアン酸錯陰イオンの生成による放射性核種のXAD樹脂
およびポリウレタンフォームへの選択的吸着
(放医研) ○今井靖子 渡利一夫 柴田貞夫
(原電) 伊澤正賢

緒言

水溶液中の有機物の吸着剤として有用である非イオン性MR樹脂を放射性核種の捕集に用いる場合、オキシム、ジチゾンのような有機試薬を共存させる方法がふつうである。〈Loaded method〉

一方、有機試薬が存在しなくとも、ある種の無機錯陰イオン——たとえば ^{59}Fe 、 ^{198}Au の塩素錯陰イオンはXAD-2、XAD-7に特異的に吸着することが、最近、あきらかにされた。〈Unloaded method〉このような無機錯陰イオンの吸着現象はXAD樹脂のほか、ポリウレタンフォームや活性炭について認められており、水溶液中の重金属元素の分離分析への利用が検討されている。

本実験では、放射性核種の錯陰イオン——主として ^{59}Fe 、 ^{60}Co のチオシアン酸錯陰イオンのXAD樹脂への吸着挙動について調べた。同時にポリウレタンフォームについても比較検討し、放射化学分析への利用の基礎データを集めた。

実験および結果

^{59}Fe あるいは ^{60}Co を含む各種濃度のチオシアン酸ナトリウム溶液10mlをXAD-7(50~100メッシュ)あるいは、ポリウレタンフォーム(ホリエーテル型, 5mm立方体)0.1gと振り混ぜ、一定時間経過後の水溶液相の放射能を測定して吸着の程度を調べた。

結果の一部を略記する。

チオシアン酸ナトリウム溶液からの ^{60}Co および ^{59}Fe の吸着挙動を、図-1、-2に示す。比較のために塩酸溶液中からの吸着挙動も示した。

図1. ^{60}Co のXAD-7への吸着

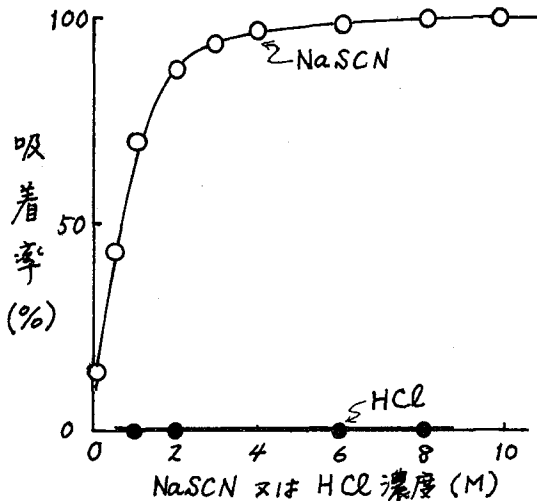
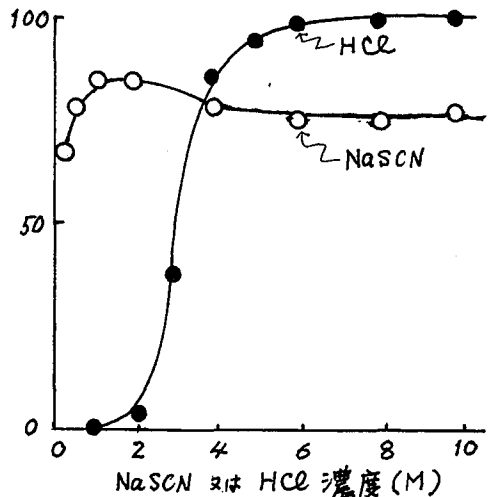


図2. ^{59}Fe のXAD-7への吸着



^{60}Co は、塩酸溶液中からはXAD-7に全く吸着されないが、チオシアン酸ナトリウム溶液からは効果的に吸着されるようになる。その吸着率は、チオシアン酸ナトリウム濃度の増加とともに増大し、広い濃度範囲にわたって高い値が得られた。

一方、 ^{59}Fe は6M以上の塩酸溶液中からXAD-7に定量的に吸着されるのに対し、チオシアン酸ナトリウム溶液からは広い濃度範囲にわたって70%から80%の吸着率が得られた。

ポリウレタンフォームへの吸着はXAD-7に比べて高く、 ^{60}Co は1M以上の、 ^{59}Fe は2M以上のチオシアン酸ナトリウム溶液から定量的に吸着される。

このほか、振とう時間、陽イオン、陰イオン、塩酸濃度等の影響についても検討した。さらに ^{106}Ru についても同様の実験を行った。

考察

鉄、コバルトなどは過剰のチオシアン酸塩が存在すると安定な錯陰イオンを形成することが古くから知られており、比色法に利用されている。数μgの鉄およびコバルトの担体を用いて同様の吸着実験を行った時、XAD-7はそれぞれ赤色、青色のチオシアン酸錯イオンに特有な色を呈することから、 ^{59}Fe 、 ^{60}Co のXAD-7への吸着もそれぞれの核種のチオシアン酸錯陰イオンの形での吸着と思われる。ポリウレタンフォームへの吸着も同様と考えられる。

無機の錯陰イオンの特異な吸着現象は古くから知られていた。たとえば、遷移金属元素の多くは塩酸中で塩素錯陰イオンの形で存在するが、これらの中で、Fe(III)、Au(III)、Ga(III)が陽イオン交換樹脂Dowex 50Wにも吸着を示すことが報告されている。陰イオン種が陽イオン交換樹脂にも吸着されるということから多くの議論がなされてきたが、著者らは先に同様の現象が、イオン交換能を保有しないXAD樹脂の場合にもおこることをあきらかにした。このほか、活性炭やポリウレタンフォームの場合にも同様の現象が認められることが報告されている。

これら錯陰イオンの吸着機構は未だ明きらかにされていないが、塩素錯陰イオンの場合は、いずれも塩酸溶液中からエーテル等に抽出されやすい元素で、吸着性と抽出性の塩酸濃度依存性もきわめて類似している。

一方、コバルト、鉄のチオシアン酸錯陰イオンの場合はエーテルによる抽出性は小さく、かならずしも密接な関連があるとはいえない。ポリウレタンフォームへのチオシアン酸錯陰イオンの吸着に関しては、最近いくつかの興味ある知見が示されているが未だ明快ではない。

著者らはさきに、塩素錯陰イオンのXAD-7への吸着現象を利用して、海洋の放射能汚染を考える時重要な核種の中から ^{59}Fe の選択的捕集が可能であることを報告したが、同様にチオシアン酸錯陰イオンの吸着現象を利用すれば、放射化学分析における分離の選択性を高めることが期待できる。

参考文献 ・渡利：Radioisotopes (総説) 32, 567 (1983)

・渡利, 今井, 柴田, 三浦：日本原子力学会誌(解説) 26, 384 (1984)

II 放射性腐食生成物中の ^{55}Fe の分析

(原研 東海)

○ 米沢 仲四郎, 星 三千男, 立川 円造

1 まえがき 原子力発電所で問題となっている放射性腐食生成物(クラッド)の主要成分はFeであり,その挙動を研究する上でFeの放射性核種である ^{55}Fe の比放射能を測定する必要がある。演者らは昨年の本討論会で ^{55}Fe のバトフェナントロリン(BPT)錯体のキシレンによる抽出法,とその吸光度定量法および液体シンチレーション測定法について発表した¹⁾。本実験では ^{55}Fe -BPT錯体を液体シンチレーター(PP0-キシレン)で直接抽出し,そのまま液体シンチレーションと吸光度を測定する事により操作が簡単になり,抽出液の安定性が増す事を見出した。また ^{60}Co との分離条件,吸光度測定および液体シンチレーション測定における共存元素および,共存核種の影響について詳しく検討して,クラッドの分析に適用したので報告する。

2 分析方法 ^{55}Fe を含む溶液(Feとして 0~30 μg , ^{55}Fe として 0.5~5000 Bq)をビーカーにとり,L-アスコルビン酸溶液(10 g/100 ml) 4 ml,酢酸ナトリウム溶液(10 g/100 ml) 5 mlを加え,アンモニア水で pH を 4~5 に調節する。溶液を分液ロートに移し水で50 mlとした後,過塩素酸アンモニウム溶液(10 g/100 ml) 10 ml,BPTのエタノール溶液(0.1 g/100 ml) 10 mlを加え約10分間放置する。液体シンチレーター(PP0 5 g/l キシレン) 10 ml を加え,3分間振り混ぜて ^{55}Fe -BBT錯体を抽出する。水相は捨て,分液ロートに pH=6.0 の 0.005 M EDTA溶液 10 ml,エタノール 2 ml を加え 10分間振り混ぜ ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{54}Mn を逆抽出する。水相は捨て有機相を液体シンチレーション用バイアルにとり,液体シンチレーションカウンター(Packard 製 TRI-CARB 4530型)で液体シンチレーションを測定する。さらに抽出液を 1 cm セルに移しキシレンを対照に 535 nm の吸光度を分光光度計(日立 200-20 型)で測定する。

3 検討結果 溶媒抽出法の検討 ^{59}Fe をトレーサーとして用い抽出法の検討をした。液体シンチレーター中の PP0 は Fe の抽出には影響せず,キシレンだけによる抽出の場合と同様, pH 3~8.5, Fe量 0~30 μg の範囲でFeは定量的に抽出された。クラッド中に ^{55}Fe と共に最も多く含まれる ^{60}Co もFeと同じように抽出された。このためEDTA溶液による ^{60}Co の逆抽出の検討をした。抽出液を pH=6.0 の 0.005 M EDTA と振り混ぜる事により, ^{60}Co だけを逆抽出出来る事を見つけた。有機相中の ^{59}Fe と ^{60}Co の回収率は 99 % と 0.7 % であった。抽出液の安定性について 535 nm の吸光度測定と液体シンチレーションの測定から調べた結果,少くとも 6日間は安定であった。キシレンだけによる抽出法の場合,その液体シンチレーション測定は抽出液に液体シンチレーターを加えてから行うため,時々その計数値の減少が見られたが,シンチレーターによる直接抽出法ではこの様な事はなかった。

吸光度法の検討 抽出液の吸収極大は 535 nm であり,Fe量 2~30 μg の範囲で 535 nm の吸光度と直線関係が得られ,そのモル吸光係数は 2.2×10^4 であった。これはクロロホルム,イソアミルアルコール等の場合と同じ値であった。共存元素

の影響を調べた結果 Al, Cr, Mn, Zn は10倍量まで, Co, Ni, Mo は等量まで, Cuは 1/10量まで共存しても $\pm 2\%$ 以内の誤差で定量出来た。

液体シンチレーション測定法の検討 クラッド中に含まれる $^{58,60}\text{Co}$, ^{51}Cr , ^{54}Mn ,

^{63}Ni , ^{59}Fe 存在下での ^{55}Fe の液体シンチレーション測定法の検討をした。シンチレーションカウンターのウインドウ巾を 0~15 keV (β^- 線エネルギー相当) に設定し各核種についてのクエンチング補正曲線を測定した。 ^{55}Fe , ^{54}Mn , ^{63}Ni , $^{58,60}\text{Co}$, ^{59}Fe について各々の標準溶液を一定量とり、抽出操作を行い、クエンチャーとしてエタノールを加え一連のクエンチング標準を作り、その液体シンチレーション

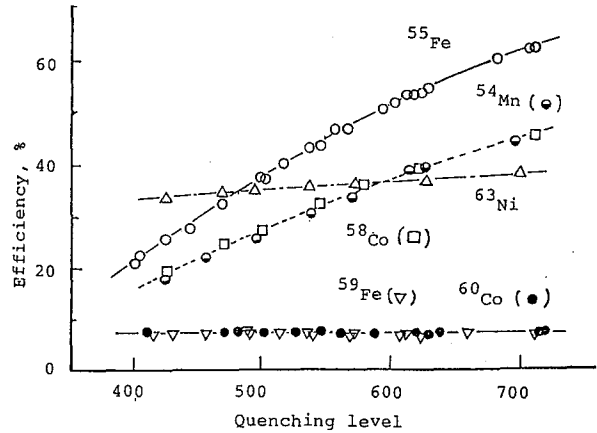


Fig. 1 Quenching correction curves

を測定した。 ^{226}Ra を外部線源とする方法により求めたクエンチングレベルと計数効率の関係を Fig. 1 に示す。またこれらの核種について、一回目の抽出液をそのまま測定した場合と逆抽出を行った液を測定した場合の、各核種の回収率と、 ^{55}Fe の計数効率に対する各核種の計数効率の比(Relative efficiency)を Table 1 に示す。 ^{54}Mn , ^{63}Ni , ^{58}Co は計数効率は高いが、 ^{54}Mn , ^{58}Co は逆抽出によって徐ぞかれ、 ^{63}Ni , ^{59}Fe のみが影響する事が分かった。これら二核種は ^{55}Fe よりエネルギーが高く、0~15 keV と 15~2000 keV の二チャンネルの放射能測定により補正した。

4 クラッドの分析結果 本法を BWR, PWR および ATR 型原子炉の燃料被覆管より採取したクラッド、および JMTR OWL-1, 2 ループ水中のクラッドの分析に適用した。 ^{55}Fe は ^{60}Co と同等かそれ以上存在し、その比放射能は実機の炉で 2.2~15 GBq/g Fe であった。

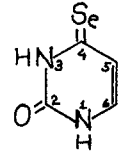
文献 1) 米沢, 星, 立川; 第27回放射化学討論会講演要旨集, 3810 (1983)。

Table I Effect of foreign radionuclides on liquid scintillation counting of ^{55}Fe

Nuclide	Taken		After first extn.		After back extn.	
	(Bq)	(μg)	Found(%)	Relative efficiency (%)	Found(%)	Relative efficiency (%)
^{51}Cr	10092	14	0.12 ± 0.04	0.02 ± 0.01	<0.02	0.008 ± 0.002
^{54}Mn	1786	0.95	61 ± 1	42 ± 0.5	0.06 ± 0.04	0.005 ± 0.005
^{59}Fe	584~1369	0.65~6.5	99 ± 3	13 ± 2	99 ± 4	12 ± 1
^{58}Co	1135	<0.02	100 ± 2	73 ± 1	1.2 ± 0.2	0.2 ± 0.1
^{60}Co	1271	0.0060	97 ± 2	13 ± 0.7	1.0 ± 0.2	0.03 ± 0.02
^{63}Ni	1150	0.035	99.6 ± 0.5	71 ± 4	100 ± 0	68 ± 0.9

1. 緒言

セレンは生体にとって必須微量元素であり、セレン有機化合物の生体内での挙動について興味をもっている。我々はセレン有機化合物のセレン原子を放射性同位体 (^{73}Se , ^{75}Se 等) で標識するための合成法の研究を行っている。核酸塩基の一種であるウラシルの2位の酸素をセレンに置換した2-セロウラシルは放射性単体セレンとの同位体交換により容易に標識することが出来ることを以前報告した¹⁾。2-セロウラシルを ^{75}Se -単体セレンとピリジン- CS_2 混合溶媒中、 130°C で加熱することにより ^{75}Se -2-セロウラシルを得た。



今回はウラシルの4位の酸素をセレンに置換した4-セロウラシルと ^{75}Se -単体セレンとの同位体交換により ^{75}Se -4-セロウラシル-4-セロウラシルの合成を行った。また2-セロウラシルと単体セレンとの同位体交換速度を比較するために、2-及び4-セロウラシル混合物と ^{75}Se -単体セレンとの反応も行ったので報告する。

2. 実験

2-セロウラシルは H. G. Mautner の方法²⁾ に従いセロ尿素と ethyl formylacetate との縮合反応により合成した。4-セロウラシルは C. Y. Shine の方法³⁾ に従いシトシンと H_2Se との反応により合成した。 ^{75}Se -単体セレンは $^{75}\text{Se}-\text{NaSeO}_3$ をヒドラジン塩酸塩で red-selenium に還元した後、トルエンで抽出し、トルエン溶液として調製した。単体セレンは Na_2SeO_3 をヒドラジン塩酸塩で red-selenium に還元したものを使用した。他の試薬は常法に従い精製したものをを用いた。

反応は封管中で行った。封管に一定量の ^{75}Se -単体セレントルエン溶液と単体セレン- CS_2 溶液を入れ、真空ラインを用いてトルエン、 CS_2 を除いた後、セレンの残った封管にセロウラシル-ピリジン溶液を入れ、十分脱気した後密封する。加熱することにより反応を開始させた。反応終了後ただちに冷却し、封管を開封し、少量のピリジンを用いて反応溶液をフラスコに移す。減圧下で溶媒を除去した後、残渣を $0.01\text{N}-\text{NaOH}$ で溶かし、不溶部を分別する。得られた溶液中のセロウラシルは液体クロマトグラフにより分離・定量された。分離されたセロウラシルは分取され、ウエル型 $\text{NaI}(\text{Tl})$ -シンチレーション検出器により放射能測定された。

液体クロマトグラフィーの条件は、カラム: Finpak SIL C₁₈ ID 4.6×250mm (日本分光), 溶出液: $0.01\text{M}-\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 4.25), 検出部: UV ($\lambda = 254\text{nm}$), Flow: $2\text{ml}/\text{min}$, で行った。

3. 結果

4-セロウラシルと ^{75}Se -単体セレンの反応

4-セロウラシル ($2.8 \times 10^{-3}\text{M}$) と ^{75}Se -単体セレン ($1.2 \times 10^{-4}\text{M}$) をピリジン

ン中、50°Cで30分間反応後の液体クロマトグラムを図-1に示す。この図に示されている Radioactivity は留出液を 20 drops (1 drop/sec) ごとに分取し、各々の放射能を測定して得た放射能分布曲線と、UV 検出器での 4-セレノウラシルのピークと放射能分布のピークは一致した。4-セレノウラシルは ^{75}Se -単体セレンとの同位体交換で標識することができることが確認された。この反応における ^{75}Se -4-セレノウラシルの収率は、50°C、30分間で約75%であった。

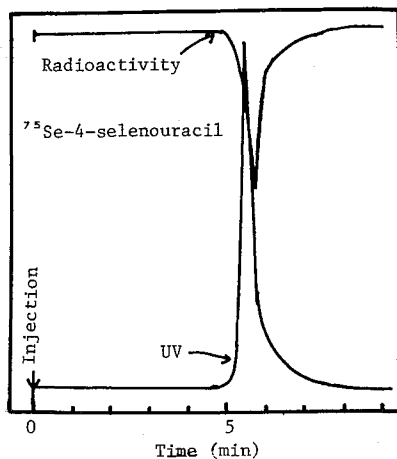


図-1 ^{75}Se -4-セレノウラシルの液体クロマトグラム

一方、2-セレノウラシルを ^{75}Se -単体セレンとの交換反応を 50°Cで行った結果、3時間反応させたが ^{75}Se -2-セレノウラシルの生成は確認できなかった。

2-及び4-セレノウラシル混合物と ^{75}Se -単体セレンの反応

4-セレノウラシルの交換反応を 2-セレノウラシルの反応と比較するために、両者の等モル混合物と ^{75}Se -単体セレンとを 130°C、ピリジン中で反応させた時の経時変化を図-2に示す。4-セレノウラシルの反応が 2-セレノウラシルの反応に比べて非常に速いので、反応初期に ^{75}Se -単体セレンの放射能のほとんどが 4-セレノウラシルに取り込まれてしまい、その後 2-セレノウラシルに放射能が移行していくことがわかった。両者の比放射能を比較すると、反応初期で、 ^{75}Se -4-セレノウラシルの比放射能は ^{75}Se -2-セレノウラシルの30倍であった。

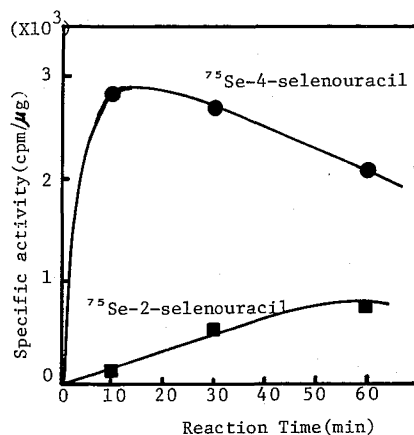


Fig. 2 The reaction of the mixture of 2- and 4-selenouracil with ^{75}Se -elemental selenium.

2-, 4-selenouracil; 5.7×10^{-3} m mol
 elemental selenium; 4.6×10^{-4} m mol
 solvent; pyridine 2 ml
 Temp; 130 °C

4-セレノウラシルと ^{75}Se -単体セレンの交換反応は 2-セレノウラシルの反応よりも非常に速く、しかも低温でも十分反応が進行する。反応には加温することなく、室温(28°C)、1時間放置で、 ^{75}Se -4-セレノウラシルを 19%の収率で得た。

1) 小川幸次, 瀧幸, 野崎正 第26回放射化学討論会要旨集, 84 (1982)

2) H. G. Mautner, J. Am. Chem. Soc. 78 5292 (1956) 3) C.-Y. Shiue, et al. J. Org. Chem. 42 2971 (1975)

クリプトメラン型含水酸化マンガン(IV)にイオン交換した
2価遷移金属イオンの状態。

(東工大理) 〇辻 正道・阿部光雄・鳥山 保

1. 序

酸化マンガン(IV)は、湿式法で合成した場合、不定比の水を含むことが多いため一定組成の含水量をもつものが得られにくい。室温・大気中で安定な酸化マンガン(IV)として、 α 、 β 、 γ および δ 型などが知られている。これらの熱分解を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で調べた結果、 α 型は 561°C 、 β 型は 580°C 、 γ 型は 530°C 、 δ 型は 488°C で、それぞれ Bixbyite (Mn_2O_3) へ転移した¹⁾。これら酸化マンガン(IV)のうち、 α 型(クリプトメラン型)は、C軸方向に走るトンネル状構造をもっており、この中に存在するプロトンがアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンと化学量論的なイオン交換反応に与かることが考えられる²⁾。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンに対するクリプトメラン型含水酸化マンガン(IV) (CRYMO) のイオン交換反応の選択性は、有効イオン半径 (EIR)³⁾ が約 4 \AA のイオンに対して極大を示した²⁾。すなわち、アルカリ金属イオンに対し、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$ 、 K^+ 、アルカリ土類金属イオンに対し、 $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ の順にその選択性が増大した。

本研究では、2価遷移金属イオンに対する CRYMO の選択性ならびにその吸着状態についてさらに検討を加えた。

2. 実験方法

CRYMOの調製法 既に報告した方法^{2, 4)}に従って合成した。すなわち、 $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ と 0.5 M KMnO_4 の混合溶液を、 $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ と 1 M MnSO_4 の混合溶液に $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$ の添加モル比 $0.33 \sim 0.75$ で 60°C においてよくかきまぜながら徐々に添加した。得られた沈殿は、母液中で一夜熟成したのち、上澄液中に K^+ および SO_4^{2-} イオンが認められなくなるまで遠心分離器を用いて 6 M HNO_3 で洗浄し、水洗した。これを約 70°C で3日乾燥し、所定の粒度に篩分けしたのち、カラムに充填し、 13 M HNO_3 を溶出液中の K^+ 濃度が 10^{-4} M 以下となるまで連続的にカラム上部より流すことによりコンディショニングを行なった。最後に、水洗、風乾して実験試料とした。得られた試料は、X線回折、ESR および熱分析(TG-DTA)によりキャラクタリゼーションを行なった。

イオン交換の選択性 バッチ法により調べた。すなわち、遷移金属イオンの初濃度を 10^{-4} M とし、 HNO_3 濃度を種々変化させた硝酸塩溶液 10 ml を試料 0.100 g に添加し、時々ふりまぜながら 30°C に保った。上澄液の金属イオン濃度が一定となったのち、吸着率(%)より次式を用いて分布係数(K_d)を求めた。

$$K_d = \frac{\text{吸着率}}{100 - \text{吸着率}} \times \frac{\text{溶液の体積}}{\text{固体の質量}} \quad (\text{ml/g})$$

金属イオンの定量は、原子吸光光度法で行なった。

吸着状態の検討 遷移金属イオンを吸着したCRYMOのX線回折、ESRおよびメスバウア分光法により検討した。メスバウア分光は、CRYMOペレット(1 cm 中 × 0.05 cm²)にキャリアフリー⁵⁷Co(II)をイオン交換吸着させた試料を線源として用いる発光法と通常用いられる吸収法により行なった。

3. 結果と考察

Mn(VII)/Mn(II)の添加モル比0.5以下で調製した試料は、コンディショニングされない場合、未反応のMn²⁺によると考えられるESRスペクトルを示した(Fig. 1上)が、コンディショニングを行なうとMn²⁺による明瞭なピークは消失した(Fig. 1下)。一方、添加モル比0.75以上で調製した試料では、コンディショニングしない場合でもFig. 1下の様なスペクトルが観察された。

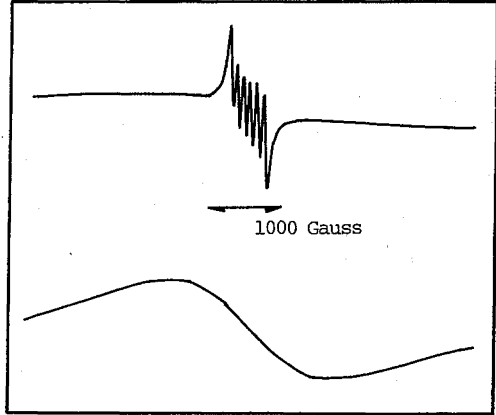


Fig.1 ESR spectra of CRYMOs before conditioning (Top) and after conditioning (Bottom) with 1.3M HNO₃

H⁺形試料における遷移金属イオンのlog K_dをlog [HNO₃]に対してプロットすると傾き-2の直線関係が得られ、アルカリヤアルカリ土類金属イオンと同様のゆるいイオン交換反応に従っていることが分った。その選択性の順序は、Ni²⁺ < Zn²⁺ < Cd²⁺ < Cu²⁺ < Co²⁺ < Pb²⁺の順に増大した。得られたK_d値をEIRに対してプロットした(Fig. 2)。アルカリヤアルカリ土類金属イオンでは、CRYMOのトンネル状構造の平均半径に近いサイズをもつイオンが選択的に吸着されると推定される。しかし、遷移金属イオンはPb²⁺, Cd²⁺を除いてほぼ同じEIR(0.73 Å)をもつにもかかわらず、大きな選択性の差が観察される。含水酸化チタン(IV)や含水酸化スズ(IV)など他の4価金属の含水酸化物への2価遷移金属イオンの選択性の順序は、加水分解定数の大きさの順とparallelになっていることが知られている⁵⁾が、上の結果はこれで説明することができない。その吸着状態の分析を行ない、さらに検討を加えた。

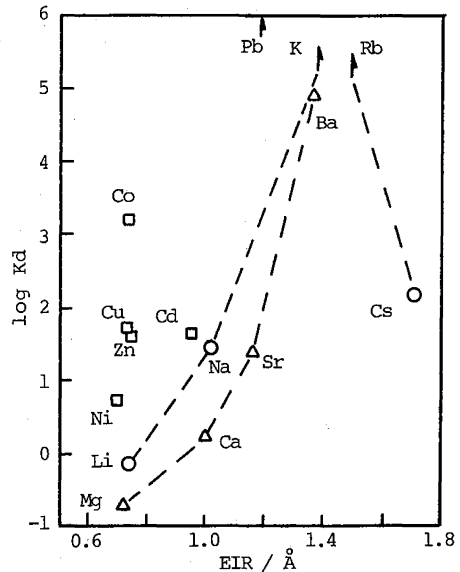


Fig.2 log K_d in 0.1M HNO₃ as a function of EIR*
Dotted lines: Ref.2. *: Ref.3.

文献 1) 辻, 阿部: 第49日化春季年会, 東京, 4Q28 (1984). 2) Tsuji, Abe: *Solv. Extr. Ion Exchange*, 2, 253 (1984). 3) Shannon, et al.: *Acta Crystallogr.*, B25, 925 (1969). 4) 辻, 阿部: 第45日化春季年会, 東京, 2W31 (1982). 5) Abe, et al.: *Chromatogr.*, 13, 626 (1980).

(城西大・薬) 丸山芳明・○山足安子

(目的)

最近では、多くの元素が極低濃度溶液中、色々な物質に吸着したり、コロイド的挙動を示すことが知られている。我々は、第26回、第27回放射化学討論会で、無担体^{125m}Te(IV)について次の事を報告した。

- 1) 0.9% NaCl 溶液中の無担体^{125m}Te(IV)は中性付近でろ紙に吸着したり、遠心分離や限外ろ過でコロイド的な挙動を示し、溶液が酸性、アルカリ性の場合にはこれらの傾向がみられない。
- 2) ろ紙への吸着は、NaCl濃度を変えても変化がみられない。
- 3) Te(IV)の担体を加えた場合は、Te濃度が 10^{-10} M以下の時はろ紙への吸着は無担体の場合と同じ傾向だが、それ以上のTe濃度になるとろ紙への吸着は著しく減少する。

今回は更に担体を加えた場合のTe(IV)の挙動について、限外ろ過法により、検討した。また、無担体^{125m}Te(IV)溶液のNaCl濃度の影響について、遠心分離法及び限外ろ過法により調べた。

(実験)

- 1) 溶液の調製 ¹²⁵Sb-^{125m}Teジェネレーターより1N HClで^{125m}Teを分離し、前報と同様な方法で調製した。
- 2) Te(IV)の担体を加えた場合 Te(IV)の濃度が 1.3×10^{-4} M, 1.2×10^{-10} Mの溶液(NaCl濃度0.9%)を用いて、pHと限外ろ過されるTe(IV)量との関係を調べた。その結果をFig. 1に示す。限外ろ過の装置はアミコン社8050型セルを用い、フィルターはXM300メンブランフィルターを使った。
- 3) NaClの濃度を変えた場合 NaClの濃度が0.3%~20%の^{125m}Te(IV)を含んだ溶液を用いた。まず、NaClの濃度が0.9%と20%の溶液(pH 6.9)を用いて、遠心分離時間と分離される^{125m}Te(IV)の量との関係を調べた。その結果をFig. 2に示す。Fig. 2から明らかなように、両者共に30分で分離される^{125m}Te(IV)の量はほぼ一定になっているので、以後の実験では遠心分離時間は30分とした。次にNaCl濃度と遠心分離される^{125m}Te(IV)量との関係を調べ、その結果をFig. 3に示す。また、同じ溶液を用いて限外ろ過した場合に得られた、NaCl濃度と限外ろ過された^{125m}Te(IV)量との関係をFig. 4に示す。

(結果)

Fig. 1の曲線は、ろ紙への吸着及び遠心分離の結果と同じ傾向を示しており、NaCl溶液中のTe(IV)は無担体の状態だけでなく、 10^{-10} M程度の低濃度でもコロイド的挙動を示すことがわかった。また、限外ろ過されるTe(IV)の割合が最大となるpHは、Te(IV)濃度が高い程少し酸性側にずれている。Fig. 3とFig. 4に見られるように、遠心分離や限外ろ過される^{125m}Te(IV)の量は、NaCl濃度が増加してもそ

れ程大きく変化しない。

以上の実験結果より、次の事が結論される。

NaCl 溶液中の約 10^{-10} M 以下の Te(IV) は、中性付近でろ紙に吸着し、またコロイド的挙動を示す。

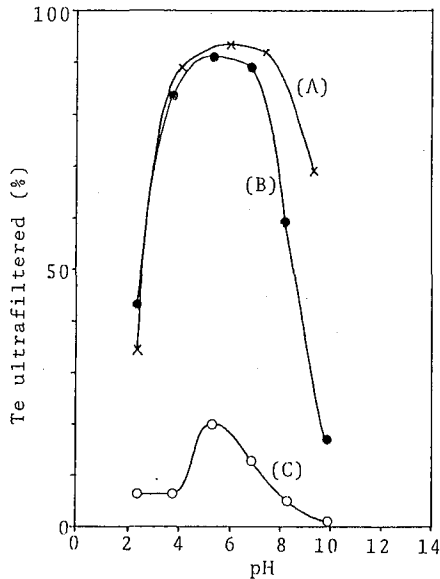


Fig. 1 Ultrafiltration of Te(IV) from 0.9% NaCl solutions as a function of pH.

Curve A : Carrier-free $^{125m}\text{Te(IV)}$

Curve B : 1.2×10^{-10} M Te(IV)

Curve C : 1.3×10^{-4} M Te(IV)

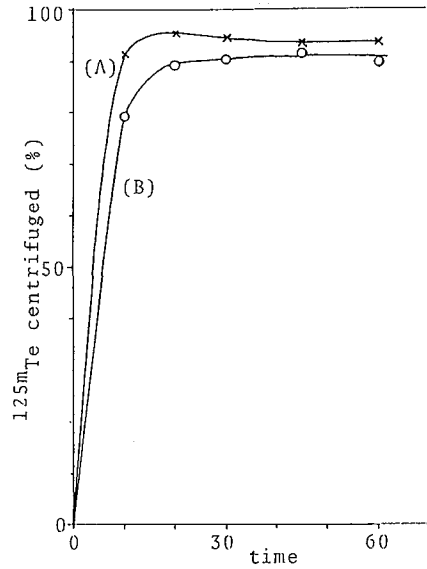


Fig. 2 Centrifugation of $^{125m}\text{Te(IV)}$ at 15000rpm as a function of time.

Curve A : 0.9% NaCl solution

Curve B : 20% NaCl solution

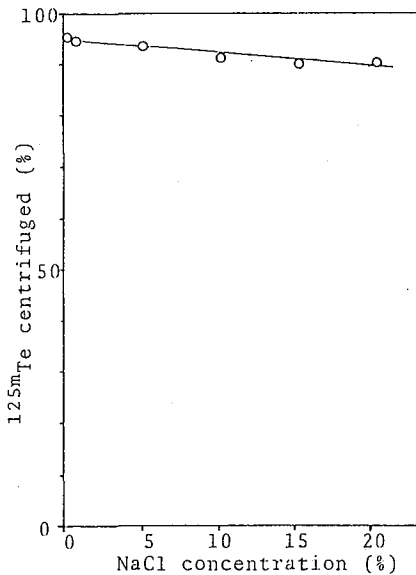


Fig. 3 Centrifugation of $^{125m}\text{Te(IV)}$ as a function of NaCl concentration.

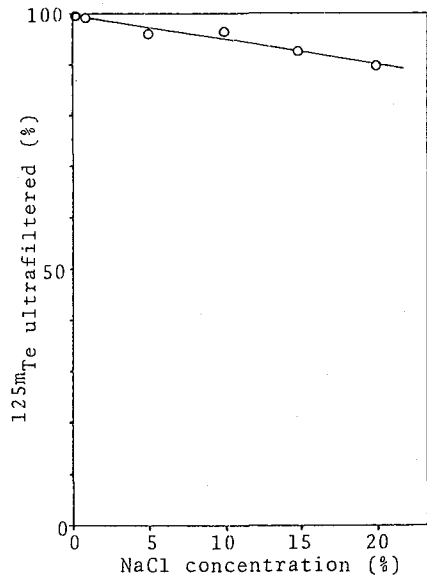


Fig. 4 Ultrafiltration of $^{125m}\text{Te(IV)}$ as a function of NaCl concentration.

Np(V)の無機錯体の安定度定数の決定

(東北大・工) 井上 泰・〇栢山 修

核燃料工学上非常に重要であるU, Np, Puは周期表上独特の一群を形成しており、溶液中では種々の原子価状態をとり、その状態に応じて異なった化学的性質を示す。このうちNpはU, Puに比べてその研究が遅れていたが、最近、放射性廃棄物中の ^{237}Np (α ; 2.14×10^6 年)の重大性が認められるようになり、より注目されるようになった。NpはU, Puが主として3, 4, 6 価状態(U^{4+} , UO_2^{2+} ; Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+})をとるのに対して、5価状態が安定で NpO_2^+ として水溶液中に存在する。このイオンは二個の酸素をもつ、アクチノイドに特有の“yl”イオンであり、この型のイオンとして5価が安定なものはNpのみであるので、周期表上他に類をみない独特のものである。このような特異性にもかかわらずNp(V)の錯生成に関してはこれまであまり研究がなされてこなかった。これは NpO_2^+ イオンの形式荷電が小さくサイズが大きいため、その錯生成の程度が小さく、錯生成定数決定の為のよい系が見出せなかったことによる。これに対し、濱者らは、TTAと1,10-フェナントロリンを用いる溶媒抽出法によって十分高いNpの分配比が得られることを見出し、これを利用してNp(V)と種々の有機配位子との錯生成定数を求めた。¹⁾この結果 NpO_2^+ はその形式荷電が小さいにもかかわらず、かなり安定な錯体を形成することがわかった。このことはNp(V)の水溶液中の挙動を評価する際、他のイオンとの錯生成が決して無視しえないことを示唆している。そこで濱者らは今回、同じ方法を用いて、Np(V)と無機陰イオンとの錯生成定数を求めることとした。代表的な陰イオンとしては、ハロゲン化物、 NO_3^- , SO_4^{2-} , 炭酸塩、リン酸塩などが考えられるが、ここではこのうち NpO_2^+ とかなり安定な錯体を形成すると予想される SO_4^{2-} , F^- , 炭酸塩、リン酸塩について検討した。

(実験) Np(V)は ^{243}Am からミルキングして得た ^{239}Np を5価に整えて用いた。この ^{239}Np をド-タイトMESとTrisによってpH約7.6とした水溶液から、TTAとphenを含むn-ペンチルアルコールまたは CH_2Cl_2 溶液に抽出して有機相を調製した。一方水相としてpHをMESとTrisにより整え、 NaClO_4 1Mと種々濃度の配位子を共存させたものを用意し、各相4mlをふた付試験管中で15分振とうし、各相の γ 放射能より分配比を求めた。

(結果) 溶液中の錯生成陰イオンが SO_4^{2-} や F^- のようにただ一種類しかない時には、Npの分配比は錯生成陰イオン(X)の存在下で

$$D_0/D = 1 + \sum \beta_n [\text{X}]^n \quad (1)$$

(D_0 はXの存在しない時のNpの分配比)で示され、 $[\text{X}]$ の増加に伴う分配比の減少を解析することにより β_n を求めることができる。しかしながらリン酸塩や炭酸塩のような多塩基酸については異なる解離段における陰イオン(HCO_3^- , CO_3^{2-} ;

$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} が共に錯生成をする可能性があるので (1) 式は

$$D_0/D = 1 + \sum \beta_n' [HL]^n + \sum \beta_n [L]^n \quad (2)$$

のように書き直す必要がある。上式において [HL] と [L] はその段の解離定数

$$K_a = [H][L]/[HL] \quad (3)$$

よって関係づけられるので (2) 式は

$$D_0/D = 1 + \sum B_n [L]^n \quad (4)$$

$$B_n = \beta_n' [H]^n / K_a^n + \beta_n \quad (5)$$

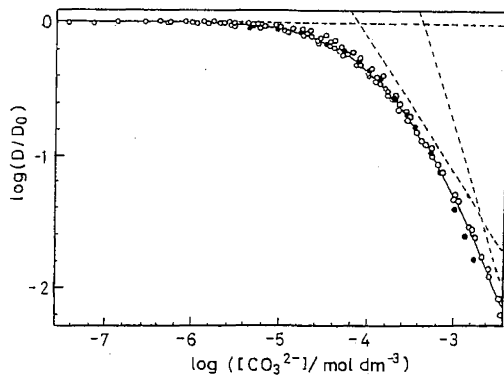
と書き改めることができる。pH を一定として実験するとみかけの定数 B_n を求めることができる。もしも複数の配位子が関与していれば、この B_n は pH に対して (5) 式のように変化する。従っていくつかの pH において B_n を求め、この pH 依存性を調べれば β_n, β_n' を得ることができる。

図には炭酸塩、リン酸塩についての結果が示してある。炭酸塩については pH 6.5 ~ 8.3 におけるデータは $[CO_3^{2-}]$ に対してプロットすると全て同じ曲線上にのる。これより CO_3^{2-} との錯体のみが形成され HCO_3^- との錯体は形成されないと考えられる。一方リン酸塩では $[HPO_4^{2-}]$ および $[H_2PO_4^-]$ のいずれに対してプロットしても B_n 値は変化することが見出された。オ3図は B_n 値の pH 依存性を示したものであり、これを解析することにより、 $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 各配位子に対する錯生成定数を得た。

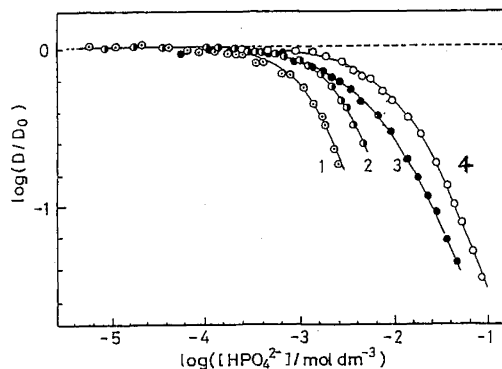
得られた結果を下表に示す。

表1 $Np(V)$ の錯生成定数

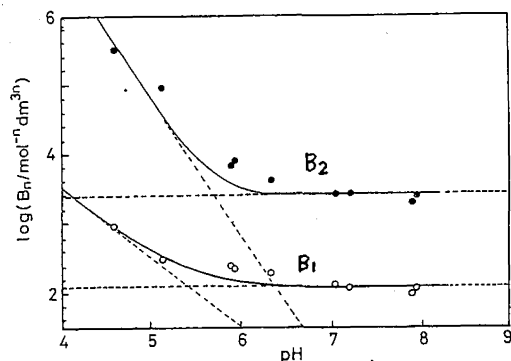
配位子	$\log(\beta_1/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)$	$\log(\beta_2/\text{mol}^{-2}\text{dm}^6)$
SO_4^{2-}	0.71 ± 0.01	
F^-	1.36 ± 0.02	2.00 ± 0.02
$H_2PO_4^-$	1.05 ± 0.21	1.88 ± 0.31
HPO_4^{2-}	2.07 ± 0.11	3.40 ± 0.17
CO_3^{2-}	4.14 ± 0.01	6.78 ± 0.01



オ1図 $Np(V)$ の分配に対する $[CO_3^{2-}]$ の効果
pH 6.5 ~ 8.3



オ2図 $Np(V)$ の分配に対する $[HPO_4^{2-}]$ の効果
pH (1) 4.60 (2) 5.14 (3) 5.90 (4) 7.20



オ3図 HPO_4^{2-} に対するみかけの生成定数の pH 変化

1) Y. Inoue and O. Tochiyama, Polyhedron, 2, 627 (1983)

(静岡大 理)

菅沼英夫 ○清水格 波多江一八郎

【緒言】 これまでに溶媒抽出法およびイオン交換法等により、過塩素酸塩系硝酸塩系、塩化物系溶液中のポロニウムの溶存状態が調べられている。またこれらの水溶液中で大部分のポロニウムの酸化数は+4であると考えられている。ジチゾン四塩化炭素溶液を用いたジチゾン抽出法では天然水において ^{210}Po と放射平衡にある ^{210}Bi が共抽出されるので抽出定数がポロニウムとビスマスの中間にある銅ジチゾン塩-四塩化炭素溶液を用いた交換抽出を行えば、ポロニウムとビスマスを分離する事ができる。(第14回討論会)そこで本研究では、銅ジチゾン塩による硝酸溶液中のポロニウムの交換抽出および ^{210}Po - ^{210}Bi - ^{210}Pb 混合物からの各核種の分離について検討を行った。なおポロニウムの交換抽出を検討する前に、ジチゾン抽出法により硝酸溶液中の銅の溶存状態を調べてポロニウムの交換抽出の機構解明に役立てた。

【実験】

水……Milli-QTM超純水装置により精製した水を用いた。

ジチゾン…E.B.Sandellの方法により精製したジチゾン-四塩化炭素溶液を用いた ^{210}Po ……RCCの1.1mCi/5mlのものを希釈して用いた

銅……99.99%銅片(和光純薬製)を硝酸に溶解した後希釈して用いた。

試薬……特級試薬をさらに精製することなく(ただし四塩化炭素は特級試薬をさらに1回蒸留して)用いた。

銅の抽出には、50ml分液漏斗にジチゾン溶液10ml、銅-1M(H,Na)NO₃溶液10mlを加え抽出後、分光光度法により分配比を求めた。またポロニウムの交換抽出では銅ジチゾン塩溶液2ml、硝酸塩溶液20ml、銅溶液500 μ l、 ^{210}Po 溶液100 μ lを加え抽出後GM管にて放射能を測定し分配比を求めた。

【結果】 <1> 銅の溶存状態

(1) 銅の抽出化学種……平衡移動法により抽出される化学種はCu(HDz)₂であると推定される。

(2) 銅濃度の影響……1M(H,Na)NO₃溶液(pH 1.3, 3.8-4.2)において、[Cu] > 4 $\times 10^{-6}$ Mの領域で分配比が減少した。一般には銅の活量変化が分配比減少の原因となるが、本実験では銅濃度が希薄であり活量係数を変化させる濃度でないで4 $\times 10^{-6}$ M以上で銅は多量体として存在していると考えられる。(Fig.1)

(3) 水素イオン濃度の影響……Fig.2に見られるように、pH>3で分配比は一定であるが、pH<3で傾きを持った曲線になる。この原因として

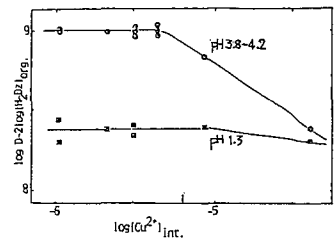


Fig. 1

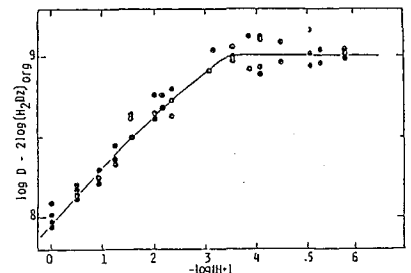


Fig. 2

銅が加水分解を受けているか或いは共存する硝酸イオンとの錯形成が考えられる。

(4) 硝酸イオンの影響・・・1M(H,Na)NO₃溶液に1M NaClO₄溶液を加え(pH=1)その影響を調べたところ硝酸イオンのモル分率を変化させても分配比はほぼ一定であった。これよりpH=1において銅は硝酸イオンと錯形成しないと考えられる。

(5) 銅の溶存状態・・・(3)(4)よりpH=1以外においても加水分解の影響のみを考慮して、水素イオン濃度に対する銅の加水分解化学種の存在度を調べるとFig3のようになる。

< 2 > ポロニウム の 交換抽出 および ²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb 混合物 の 分離

(1) ポロニウムの抽出化学種・・・平衡移動法によりPo(OH)₂(HDz)₂なる抽出化学種と推定される。

(2) 共存銅濃度の影響・・・水相(pH1)に共存させる銅濃度が1×10⁻⁶M以上になると分配比は減少する。

(3) 水素イオン濃度の影響・・・Fig.4に見られるように振とう時間15分で0.3<pH<1.5の領域に、分配比の最大が現れ、それ以上で分配比が減少する。この原因として、i)ポロニウムの器壁への吸着、ii)抽出平衡に達していない、iii)水相中でのポロニウムの加水分解速度が遅いため等が考えられる。pH2.42において振とう時間6時間で平衡に達する。また溶液調製後の放置により分配比が増加し、かつ振とう時間の短縮が見られた(pH2.42で2時間)。詳細は現在検討中である。

(4) ²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb混合物からの各核種の分離・・・Fig.5にその手順を示す。各相の放射能の減衰を調べたところFig.6の結果を得た。これより銅ジチゾン塩相には²¹⁰Po、ジチゾン相には²¹⁰Bi、水相には²¹⁰Pbが存在していると考えられる。

以上のように銅ジチゾン塩-四塩化炭素溶液を用いたポロニウムの交換抽出法についての基礎的なデータを得、またこの方法が²¹⁰Po-²¹⁰Bi-²¹⁰Pb混合物の分離に良好であるということが、わかった。

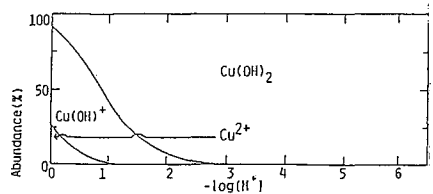


Fig. 3

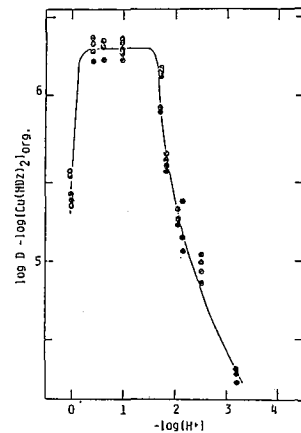


Fig. 4

SEPARATION PROCEDURE OF Ra-EDP MIXTURE

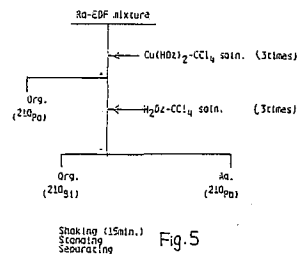


Fig. 5

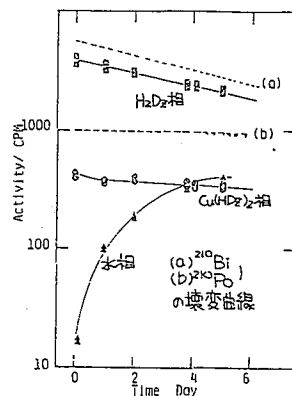


Fig. 6

