研究論文

392. 中性子放射化によるカリウムの同位体分析法の研究

品川 睦明*, 大吉 昭*, 大吉 債美子*

*On the Determination of the Isotopic Composition of Potassium
by Neutron Activation*

By Mutsuaki SHINAGAWA, Akira ŌYOSHI and Emiko ŌYOSHI

The isotopic ratio of $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ was determined by neutron activation analysis. About 100 mg of potassium nitrate sample was treated in fused state with zirconyl phosphate as ion exchanger to separate the isotope, and irradiated for 10 min in JRR-1. Potassium nitrate was taken as standard reference sample possessing the natural isotopic ratio and irradiated in the same manner. After irradiation, the activity of ^{42}K produced by the $^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$ reaction was measured with a 256 channel pulse height analyzer. The isotopic ratio of unknown samples were calculated from the specific activities of the unknown and standard samples. The separation ratio E is defined as follows: $E = [^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_{\text{unknown}}/[^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_{\text{std.}} = S_b/S_a$, where S_a and S_b are specific activities of the unknown and the standard samples, respectively. The result of neutron activation was slightly affected by the irradiation geometry of the samples, but the ununiformity of neutron flux could be calibrated by parallel tests using standard samples. While the results obtained, were not quite as accurate as mass-spectrometrical data, they were fairly correct, and the proposed method could be used in many ways as a convenient technique where a number of samples must be analyzed at the same time.

I. 緒 言

現在同位体比の測定法としては、質量分析法が最も一般的であり、かつ確実な方法として知られている。しかし簡便のため、他の方法による同位体比測定法の場合によっては考慮せねばならない。その1つとして原子核反応を利用し、同位体の核特性の差に基づく分析法がある。この方法については、 (n, α) , (n, f) 反応による Li, B, U⁽¹⁾, (n, γ) 反応による Hf, Os, W⁽²⁾, (n, γ) , (n, f) 反応による U⁽³⁾ の同位体分析に関する報文がある。さらに $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ 反応のような2次的に起る反応を利用した Li の同位体分析⁽⁴⁾, または $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$, $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ なる反応によって生じた ^{56}Mn の放射能を測定して、 ^{10}B の量を相対的に測定する方法⁽⁵⁾なども報告されている。

本研究は同位体分離を行なったカリウム(硝酸カリウム)の同位体組成を定めるため、 $^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$ 反応

を利用し、 ^{42}K の放射能測定値の比較により、カリウムの同位体組成の相対的測定を行ない、質量分析の結果と比較して、その適否の検討を行なったものである。

II. 試料と装置

1. 試料

- (1) 岸田化学(株)製特級試薬硝酸カリウムを用い、文献値⁽⁶⁾, ^{39}K : 93.08%, ^{40}K : 0.0119%, ^{41}K : 6.91% の組成をもつ標準試料として取り扱った。
- (2) 融解硝酸カリウムとリン酸ジルコニルとのイオン交換反応で同位体分離を行なった硝酸カリウム⁽⁷⁾⁽⁸⁾を、カリウム同位体存在比未知の試料として用いた。

2. 装置

- (1) 中性子照射は JRR-1 の気送管を用いて行なっ

* 大阪大学工学部(Faculty of Eng., Osaka Univ.)

た。照射位置における熱中性子束は $1 \sim 5 \times 10^{11}$ n/cm²/sec と想定される。

- (2) 放射能測定は、3"×3"の NaI(Tl)シンチレータを検出部とする T.M.C 製 256 チャンネル波高分析器により、⁴²K の崩壊に伴う γ 線 (1.51 MeV) のスペクトロメトリを行なった。
- (3) 質量分析は、(株)日立製作所 RMU 6 D 型質量分析計 (表面電離型イオン源、シングルフィラメント方式) によった。
- (4) 発光分光分析は、島津中型水晶写真器 QF-60 分光度計によった。

Ⅲ. 同位体比と分離率の算出法

天然のカリウム中には ³⁹K, ⁴⁰K, ⁴¹K の 3 核種が存在するが、このうち ⁴⁰K の存在百分率は 0.0119% で、他の 2 核種に比較して非常に小さいので、ここではこれを無視し、³⁹K と ⁴¹K の 2 核種からなるものとして考える。

硝酸カリウム (KNO₃) を中性子照射した場合、生成する放射性核種にはつぎの 5 核種が考えられる。

生成核種	半減期	核反応	放射化断面積
⁴⁰ K	1.2×10^9 y	³⁹ K(n, γ)	3 ± 2 b
⁴² K	12.51 hr	⁴¹ K(n, γ)	1.0 ± 0.2 b
¹⁶ N	7.38 sec	¹⁵ N(n, γ)	24 ± 8 μ b
¹⁴ C	5,570 y	¹⁷ O(n, α)	0.5 ± 0.1 b
¹⁹ O	29.4 sec	¹⁸ O(n, γ)	0.21 ± 0.04 mb

このうち ⁴⁰K と ¹⁴C は長い半減期をもち、しかも ¹⁴C は β 放射体であるから、⁴²K の放射能測定に際しては問題にならない。¹⁶N, ¹⁹O は中性子照射後短時間で消滅するから、結局 ⁴²K の放射能だけを計測することができる。

同位体存在比未知の硝酸カリウムの重量と誘導放射能を、同時に同条件で照射した標準試料の重量および誘導放射能と比較することにより、つぎのように同位体比を算出することができる。

同位体存在比既知の標準試料中のカリウムの同位体比は次式によって示される。

$$[^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_a = \frac{R_{41}/A_{41}}{(1-R_{41})/A_{39}} \quad (1)$$

存在比未知の試料中の ⁴¹K のモル分率を x とすれば、同位体比は次式によって示される。

$$[^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_b = \frac{x}{(1-x)} \quad (2)$$

未知試料の KNO₃ の b mg 中の ⁴¹K の重量を D mg とすれば、

$$D = \frac{a \cdot A \cdot R_{41} \cdot C_b}{M_{\text{KNO}_3} \cdot C_a} = \frac{A \cdot R_{41} \cdot S_b \cdot b}{M_{\text{KNO}_3} \cdot S_a} \quad (3)$$

が得られる。 x は次式によって示すことができる。

$$\frac{A_{41} \cdot x}{A_{41} \cdot x + A_{39}(1-x) + M_{\text{NO}_3}} = \frac{D}{b} \quad (4)$$

$$x = \frac{(A_{39} + M_{\text{NO}_3}) \cdot D/b}{A_{41} - (A_{41} - A_{39}) \cdot D/b} \quad (5)$$

(2), (3), (5) 式から未知試料の同位体比は次式により求めることができる。

$$\begin{aligned} [^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_b &= \frac{A_{39}(1 + M_{\text{NO}_3}/A_{39}) \cdot A \cdot R_{41} \cdot S_b/S_a}{A_{41} \cdot \{M_{\text{KNO}_3} - A \cdot R_{41} \cdot S_b/S_a \cdot (1 + M_{\text{NO}_3}/A_{41})\}} \\ &= \frac{A_{39}(1 + M_{\text{NO}_3}/A_{39}) \cdot A \cdot R_{41} \cdot S_b/S_a}{A_{41} \cdot \{A \cdot (1 - R_{41} \cdot S_b/S_a) + M_{\text{NO}_3}(1 - A \cdot R_{41}/A_{41} \cdot S_b/S_a)\}} \quad (6) \end{aligned}$$

ここで $S_b/S_a \approx 1$ であるときは、 $R_{41} = 0.069$ であることを考慮すれば、(6) 式の分母で $S_b/S_a = 1^*$ と考えて差支えない。また

$$1 - A \cdot R_{41}/A_{41} = A \cdot (1 - R_{41})/A_{39}$$

であるから、(6) 式はつぎようになる。

$$\begin{aligned} [^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_b &= \frac{A_{39} \cdot A \cdot R_{41} \cdot S_b/S_a \cdot (1 + M_{\text{NO}_3}/A_{39})}{A_{41} \cdot A \cdot (1 - R_{41}) \cdot (1 + M_{\text{NO}_3}/A_{39})} \\ &= \frac{S_b/S_a \cdot R_{41}/A_{41}}{(1 - R_{41})/A_{39}} \\ &= [^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_a \cdot \frac{S_b}{S_a} \quad (7) \end{aligned}$$

ここで、標準試料の同位体比に対する未知試料の同位体比を分離率とすれば、分離率 E は次式で示すことができる。

$$E = [^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_b / [^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_a = \frac{S_b}{S_a} \quad (8)$$

分離係数を求める場合は (7) 式で R_{41} は消去されているから、同位体存在比が既知の標準試料は不要となる。すなわち、存在比が未知の試料間の比放射能の比が 1 に近いものであれば、分離率を求めることができる。たとえば、イオン交換樹脂を用いて同位体分離を行なった場合、樹脂相と溶液相とから得た試料に関する分離率すなわち分離係数を求めることができる。

もし、比放射能の比が 1 からいじむしくずれる場合**には標準試料を用い、(6) 式によって同位体比を計算することができる。

* たとえば S_b/S_a の相対誤差が 1% であれば、 $S_b/S_a \leq 1 \pm 0.06$ の範囲では $S_b/S_a = 1$ とおくことができる。

** 比放射能の比の相対誤差が 1% であれば、比放射能の比 $> 1 \pm 0.006$ の場合

IV. 実 験

標準試料および未知試料の硝酸カリウムはいずれも 110°C で 1 hr 乾燥して定量としたのち、約 100 mg を精秤し、パラフィン紙で包装して未知試料を標準試料の間にはさみ、照射用ポリエチレン製カプセルにつめた。

中性子照射は JRR-1 の気送管を用いて 10 min 行なった。照射後各試料をポリエチレン製棒ビンに入れ、試料の偏在を防ぐため 5 ml の水を加えて溶液とし、 γ 線スペクトロメトリを行なった。

^{42}K の放射能はスペクトログラムの ^{42}K の光電ピークの面積積分によって求めた。面積積分の方法としては、(1)半値幅と波高値との積を求める方法、(2)光電ピークの全カウント数を加算する方法、について行なった。その結果(2)の方法で得た値の方が(1)の方法で得た値より ^{42}K の崩壊曲線上でのバラツキが少なく、(1)の方法では波高値および半値幅に伴う誤差がかなり大きいものであると思われる。

測定は時刻 t を変えて 3 度行ない、崩壊の式 ($N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$) を用いて一定時点に補外し、各試料について 3 個の測定値を得た。これらの測定値間の偏差の原因としてはつぎのようなものが考えられる。

(1) 放射能計数に伴う統計誤差：これは計数時間が一定であれば、計数率の大小に伴い精度を異にする。

(2) 測定条件による誤差：試料の幾何学的位置や測定器に供給される電圧の変動による。

(3) 波高分析に伴う誤差：測定試料の放射化学的純度に関係する。高エネルギーの γ 放射体の不純物として共存するときは、その Compton 効果が ^{42}K の光電ピークに影響を与え、不純物の半減期が ^{42}K のそれよりも小であれば、中性子照射後比較的早い時期の測定値を、また半減期が長いものを含む場合には、測定時期の遅い場合の測定値をそれぞれ増加させ、実際の値より大きな値を示すことになる。したがってこの場合には、測定時期により精度が異なるものと考えられるが、ここでは便宜上各測定値とも同等の精度であるとして計算した。

一般に、測定値間の偏差は標準試料には少なく、未知試料では大きいことが認められ、不純物による誤差であることを示している。以上の考慮から平均値を求める場合、偏差の程度が計数誤差の範囲内にあるものは、(1)が主要因子であると考えて軽重率付平均値をとり、計数誤差の範囲を超えるものについては、(2)ないし(3)が主要因子であると考えて算術平均値を求めた。

V. 実験結果と考察

第 1 表は標準試料と未知試料の比放射能の値を示したものである。この表が示すように、標準試料の比放射能値の相互間にはかなり大きい差があり、これから直ちに一定の標準値を定めることはできない。その原因としては、原子炉内の試料の照射位置における中性子束の不均一性と試料の自己吸収効果などが考えられる。これらの検討を行なうために、試料の配列順序と比放射能の関係を調べた。

第 1 表 標準試料および未知試料の比放射能
(試料番号はカプセル中の試料の配列順序を示すものではない)

標準試料 No.	比放射能 (cpm/mg)	未知試料 No.	比放射能 (cpm/mg)
1	90.6 $\pm$ 0.5	1	90.9 $\pm$ 0.6
2	90.3 $\pm$ 0.4	2	89.0 $\pm$ 1.0
3	89.5 $\pm$ 0.5	3	88.5 $\pm$ 0.7
4	88.9 $\pm$ 0.5	4	86.6 $\pm$ 0.4
5	88.6 $\pm$ 0.5	5	86.7 $\pm$ 0.7
6	86.2 $\pm$ 0.8	6	92.6 $\pm$ 1.8
7	85.7 $\pm$ 0.4	7	89.0 $\pm$ 0.8
8	86.3 $\pm$ 0.6	8	87.6 $\pm$ 0.6
9	87.5 $\pm$ 0.4	9	87.3 $\pm$ 0.4
10	89.6 $\pm$ 0.5	10	86.3 $\pm$ 0.7
11	85.5 $\pm$ 0.4	11	85.8 $\pm$ 0.8

試料をパラフィン紙に包み、標準試料の間に未知試料をはさみ、第 1 図のように炉心方向端より他方向端に配列した。このような配列群を A, B 2 群、並列に 1 つのカプセル中につめて照射した。A, B 群の配列の序数と比放射能との関係を第 2 図および第 3 図に示した。これらの図から明らかなように、いずれの場合にも試料の配列順序に従って、わずかながら比放射能の値が減少していることがわかる。この事実から、これらの図において標準試料の比放射能の値を直線で結び、未知試料の位置における標準値をこの線上に求めた。この値のもつ標準偏差については、これをさむ 2 つの標準試料のもつ標準偏差の中の大きい値をもつ

第 1 図 照射カプセル中の試料の配置

第2図 照射試料の相対位置と比放射能との関係(A列)

第3図 照射試料の相対位置と比放射能との関係(B列)

て示した。このようにして、各未知試料位置におけるそれぞれの標準値を定め、これによって補正した値を用いて(8)式により* 分離率を計算した。第2表はこのようにして得た結果と質量分析の結果とを比較対照

第3表 標準試料と未知試料中の不純物の発光分光分析の結果(数値は重量百分率を示す)

試料名 \ 元素種	Mg	Cu	Si	Al	Ca	Na
標準試料(特級試薬)	7×10^{-4}	0	5×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-3}	0
標準試料(特級試薬を再結晶したもの)	$< 5 \times 10^{-5}$	0	5×10^{-5}	$< 5 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	0
未知試料 No.6	5×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	$< 5 \times 10^{-5}$	3×10^{-4}	1×10^{-3}
未知試料 No.7	$< 5 \times 10^{-5}$	0	5×10^{-5}	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}

な考慮をすれば、さらに精度を上げることができると思われる。第2に試料の秤量に及ぼす不純物の影響があるが、第3表によれば、不純物の寄与は無視しうる程度であることがわかる。

したものである。質量分析の結果は $[^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]$ で与えられるから、次式によって分離率 E を求めた。

$$E = \frac{[^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_{\text{未知試料}}}{[^{41}\text{K}/^{39}\text{K}]_{\text{標準試料}}}$$

第2表 放射化分析と質量分析から求めた分離率の比較

試料 No.	分離率	
	放射化分析値	質量分析値
1	1.005 ± 0.013	—
2	0.991 ± 0.014	—
3	0.992 ± 0.014	0.999 ± 0.004
4	0.977 ± 0.010	0.983 ± 0.005
5	0.991 ± 0.018	—
6	1.04 ± 0.02	1.025 ± 0.003
7	1.008 ± 0.016	0.996 ± 0.004
8	1.004 ± 0.014	—
9	1.004 ± 0.012	—
10	0.996 ± 0.017	—
11	0.999 ± 0.015	—

第2表に示すように、放射化分析によって得られた結果の精度は質量分析の場合の約 $1/10$ である。この原因として、第1に試料の放射化学的純度の問題が考えられる。第3表は標準試料および一部の未知試料についての発光分光分析の結果であり、標準試料に比べて未知試料の純度は低い。これは同位体分離の過程で混入し、照射前の精製の際に除去することができなかったものと思われる。たとえば、第2表の未知試料No.6に見られる質量分析値との差異は、中性子照射の際、 $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ 反応で生じた半減期15 hrの ^{24}Na や、その他微量な長寿命 γ 放射体などによる ^{42}K の光電ビークに対する寄与の結果であろうと思われる。したがって、不純物の核種を知り、放射能測定に際して適当

* 第2表に示すように S_0/S_a の相対誤差は約1%程度である。一方、 S_0/S_a の最大値は1.04であり、これは 1 ± 0.06 より小さい。したがって(8)式を用いて計算することができる。

VI. 結 語

放射化分析により同位体比または分離率を求める場合、同時に多数の試料を取り扱うことができ、測定も比較的簡単であるが、試料の化学形が一定で安定なものを必要とし、目的とする同位体の放射化断面積と生成する核種の放射能の半減期が適当なものでなければならぬため、対象は限定される。さらに誤差を生ずる機会が多く、精度は質量分析法に劣る。しかし、多数の試料を簡便にある程度の見通しをつけるような場合には、充分目的にかなうものと考えられる。

最後に、本研究は日本原子力研究所の大学共同利用の一環の研究として行なったものであり、深く感謝するとともに、質量分析を快く引き受けて下さった(株)日立製作所中央研究所の岡本潤一氏と研究室の方々、また発光分光分析をして下さった松下電子工業(株)研究所の分析課の方々に厚く感謝するものである。

(1964年 9月4日 受理)

〔記 号〕

A: カリウムの原子量

A_{39} : ^{39}K の質量, A_{41} : ^{41}K の質量

a : 中性子照射した標準試料の重量 (mg)

b : 中性子照射した未知試料の重量 (mg)

C_a : 標準試料中に生成した ^{42}K の放射能 (cpm)

C_b : 未知試料中に生成した ^{42}K の放射能 (cpm)

M_{KNO_3} : KNO_3 の分子量

M_{NO_3} : NO_3 の分子量

R_{41} : 標準試料中の ^{41}K の同位体存在比(重量)

S_a : 標準試料の比放射能 (cpm/mg)

S_b : 未知試料の比放射能 (cpm/mg)

— 参 考 文 献 —

- (1) H. WÄNKE, E. U. MONSE: *Z. Naturforsch.*, **16a**, 667 (1955).
- (2) E. MERZ, W. HERR: *A/Conf.*, P/984, (1958).
- (3) T. ISHIMORI, T. FUJINO: 本 誌, **4**, [1], 16 (1962).
- (4) L. P. BILIBIN, A. A. LBOV, I. I. NAUMOVA: *At. Energ.*, **10**, 528 (1961).
- (5) M. MOHNKE: *Kernenergie*, **5**, 436 (1962).
- (6) 木村健二郎: 放射線データブック, (1958), 地人書館。
- (7) 品川睦明, 大吉 昭, 大吉儀美子: 第1回化学・化学工学分科会予稿集, p. 7, (1963).
- (8) M. SHINAGAWA, A. ŌYOSHI, E. ŌYOSHI: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **1**, 362 (1964).

研究論文

393. 原子力発電所災害防止施設の放射能放出抑制機能の検討

田 上 嵩*

Considerations on Fission Product Release Reduction Factors of Post Incident Devices for Nuclear Power Plants

By Takashi TAGAMI

It is shown that in a loss of coolant accident of a nuclear power plant the amount of a specified nuclide among fission products released to atmosphere from the post incident device system consisting of an N-fold multiple barrier can be approximately estimated by the simple formula

$$Q_L = \alpha_m Q_0 K_0 K_1 K_2 \cdots K_N,$$

where

$$K_n = \frac{\alpha_n \beta_n}{\lambda + \beta_n + \xi_n} \quad (n=0, 1, 2, \cdots, N)$$

is a F.P. release reduction factor associated with the n -th barrier, Q_0 represents core

* (株)日立製作所中央研究所(Hitachi Central Res. Lab., Hitachi, Ltd.)