研究論文

400. ^{231}Pa の放射化定量に関する研究 ^{232}Pa と ^{233}Pa の γ 線スペクトルの利用

阪上正信*, 高木友雄*, 阿部正男*, 大沢真澄*

Activation Analysis of ^{231}Pa *Followed by γ -ray Spectrometry of ^{232}Pa and ^{233}Pa* By Masanobu SAKANOUÉ,
Tomoo TAKAGI, Masao ABE and Masumi OOSAWA

A method for determining ^{231}Pa has been studied, through neutron irradiation, separation of protactinium by solvent extraction with di-isobutyl ketone, and γ -ray spectrometry of ^{232}Pa produced by (n, γ) reaction. Preliminary concentration of protactinium before irradiation was carried out by adsorption on quartz powder in polyethylene column. In the γ -ray spectrum, the total counts in the region of 0.78~1.09 MeV decay with a half life of ^{232}Pa , which can be used as a measure of the relative amount of this nuclide. The total chemical yield was obtained by using the total counts in the region of 0.27~0.36 MeV in that spectrum, which was attributable to the activity of ^{233}Pa added in the sample in the beginning as tracer. The applicability of this activation method for the determination of ^{231}Pa was confirmed by preparing a calibration curve for some samples containing 10^{-8} to 10^{-10} g of ^{231}Pa .

The sensitivity of the present method is discussed with respect to irradiation time and value of the neutron flux, in comparison with the α -ray counting method for this nuclide. Another method using γ -ray counting with discrimination level was examined and found to be also valid for the determination of ^{232}Pa produced in the irradiated sample.

I. 緒 言

従来天然試料等に含まれる ^{231}Pa の定量は、この核種が α 放射体であり、しかもその半減期が ^{238}U , ^{232}Th のように著しく大きくないため、その比放射能がかなり高く、直接その α 線測定によっていた^{(1)~(3)}。しかし、それには精度のよい α 線検出器を必要とするとともに、線源調製に複雑な操作を要し、また自己吸収や線源ごとのジオメトリの差に起因する誤差を伴うおそれがある。われわれは ^{231}Pa の (n, γ) 反応の放射化断面積が比較的大きなことに注目し ($\sigma_{\text{act}} \approx 200 \text{ barn}$)⁽⁴⁾、その反応により生成する ^{232}Pa を利用して放射化定量を行なう場合の基礎的条件の検討を試みた。さらに Holtzman⁽⁵⁾ は若干の重い核種についての放射化定量に

おける感度を計算により検討し、飽和値に達するまで $10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の中性子で照射し、かつ β 線測定装置のバックグラウンド(B.G.)を 0.2 dpm とし、それと同程度まで測定可能として、 ^{231}Pa については $6.3 \times 10^{-16} \text{ g}$ まで定量可能としている。しかし実際に ^{231}Pa の放射化分析法の研究は現在まで行なわれていない。われわれは Pa が各種の物質に吸着しやすいことを利用して⁽⁶⁾、Pa を吸着濃縮させ、これを照射試料とし、照射後の Pa は DIBK (Di-isobutyl Ketone) 溶媒抽出法を用いて分離精製し、その γ 線スペクトルを測定するとともに、これを利用した ^{231}Pa の定量法を考えた。また多重波高分析器を用いず、波高選別電圧の設定のみ

* 金沢大学 理学部(Faculty of Science, Kanazawa Univ.)

による γ 計測の方法を検討した。なお、以上の全操作におけるPaの化学的収率補正のため、 ^{233}Pa の一定量をトレーサとして添加する必要がある。それゆえ、この共存において実験した。以上の方法で、 ^{231}Pa の放射化定量の可能性を確認し、また感度についての条件を知り得たので、ここに報告する。

II. 実験

1. 試薬および使用容器

石英粉末：宮崎商店製 20~30 mesh, 50~80 mesh, 150~200 meshをそれぞれ使用した。

Di-isobutyl Ketone: 半井化学株式会社製化学用試薬をそのまま使用した。

Pa-231 溶液：RCC より購入の $4\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液を $6\text{NHCl}-0.1\text{NHF}$ で順次希釈してStock Soln.をつくる。これを1度 conc. H_2S_4 溶液にかえたのち、 $4\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液をつくり(L_1 溶液), これをさらに $4\text{NH}_2\text{SO}_4$ で1/10の濃度に希釈した溶液(L_2 溶液)をもつかった。

Pa-233 溶液：DIBK 照射トリウムよりDIBK抽出法を用いて精製し⁷⁾、それを $4\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液とした。

酢酸アンモニウム緩衝溶液：2 M 酢酸アンモニウムを $4\text{NH}_2\text{SO}_4$ で pH3.8~4.0 に調製した。

その他、吸着カラム、化学分離に用いた容器等はすべてポリエチレン製を用い、各種試薬は試薬特級品をそのまま用いた。水は蒸留水を用いた。

2. 放射能測定装置

γ 線スペクトル：NaI(Tl)3"φ×3" 結晶検出器付 TMC 製 No. 404型PHAを200チャンネルにて使用。

原研大学共同利用研究室に常置のもの。

γ 線：ウェル型 NaI(Tl)結晶検出器付 Aloka DC-5 型を電圧 1,000 V にて測定。原研大学共同利用研究室に常置のもの。

または、神戸工業 NaI(Tl)結晶付ウェル型 γ 線シンチレーションプローブ Ps-400 型を使用した。

α 線：Aloka ZD-2 型 ZnS(Ag) 付 α 線シンチレーションプローブ(測定台 Ps-11 型)を使用した。

3. 照射試料の調製

^{231}Pa を二酸化マンガン共沈法⁷⁾により捕集、あるいはスライドガラス片上に蒸発したものを照射試料とすると、 ^{55}Mn やガラス中の ^{23}Na その他から生ずる誘導放射能が強すぎ照射直後の搬出に問題があった。そのため本実験では、Paの捕集濃縮のために石英粉末による吸着を利用した。このさいの吸着条件としては、本研究に先んじて行なわれた研究結果⁽⁶⁾を適用した。

吸着カラムは Fig. 1(a)に示したように、ポリエチレン製カラム(長さ：5.5 cm, 口径：0.3 cm)の上端にスポイト(上部を切る)をセメダインで接着(石英粉末を充填後)したものである。カラムの下端は吸着剤の石英粉末が落ちぬよう加圧により一部分を狭めてある。

吸着剤の3種類の石英粉末は水で洗浄し、約100°Cで乾燥したのち、Fig. 1に示すように粗いものから詰め、最上部は細粒のものを中粒と混合し、水とともに吸引しながら流し込む。

Fig. 1 Adsorption Method

上記のように調製した吸着カラムに、まず水を通して、つぎに酢酸アンモニウム緩衝液5 mlを吸引しながら通過させる。つぎに、試料溶液(^{231}Pa と一定量の ^{233}Pa トレーサを含む酢酸アンモニウム溶液)5 ml, 水5 mlを流して洗浄し、最後にエチルアルコール5 mlを吸引しながら流し、カラム内の石英粉末の乾燥を容易にする。充分乾燥後、カラムの長さを適当に切断し、両端にポリエチレンの小栓をし、各試料カラムを一括して照射カプセルに入れて照射する。

照射試料としては、 ^{231}Pa の L_1 溶液1 mlまたは0.2 mlをそれぞれ加えた試料溶液5 mlをつくり、それから吸着させたものをそれぞれA, Bとし、その1/10濃度の L_2 溶液1 mlまたは0.2 mlを含む試料溶液より

吸着させたものをC, Dとする。なお試料 T は, ^{233}Pa トレーサのみの溶液から吸着調製したもの, 試料 P は ^{231}Pa のみの溶液(L_1 溶液 0.2 ml を含む)から吸着調製したものである。A, B, C, D の ^{231}Pa 量は, L_1 および L_2 溶液 0.2 ml を金張銅板上につけた線源の α 計数が 289.5, 26.7 cpm であることと, α 計数装置の効率より計算して, $10^{-10} \sim 10^{-8}$ g の範囲である。

A, B, C, D および T 溶液から石英粉末への吸着率は, 通過した各溶液 (5 ml) 中の ^{233}Pa の γ 計数値から算出したものを Fig. 1(b) に示した。この図よりわかるとおり, 吸着率はいろいろであるが, これは石英粉末のつまりぐあによって自然流下の流速(同図下に示す)が異なることも一因であると考えられる。

4. 照射と化学分離

照射は JRR-2 気送管にて 20 min 行なった。中性子束は約 $4 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ とのことであり, 照射直後でもカプセルの表面は 5 R/hr (5 cm Pb 遮蔽で 10 mR/hr) で, MnO_2 またはガラス片を用いた予備実験の場合と異なり, 全試料を直ちに実験室に運搬して化学分離の操作を行ないえた。カプセル中の各カラムから石英粉末をそれぞれポリエチレン管(口径: 1 cm, 長さ: 10.5 cm, 蓋付)に移し, Fig. 2 に示す Pa の分離精製操作を行なって 2 ml の測定溶液を調製した。

Pa の化学的分離精製がこの方法で充分であることは, 石英粉末のみを照射したものからつくった測定溶

Fig. 2 Pa Separation Scheme

液の γ 計数値およびその γ 線スペクトルが, Fig. 3 の (c), (d) にも示したように, バックグラウンドのものと相違していないことから判断できる。

5. 測定

Fig. 3(a) に ^{231}Pa のみを照射した場合の γ 線スペクトル (8.85 keV/ch.) を示すが, この場合, ^{231}Pa の γ 線スペクトルの寄与は, 用いた試料溶液中の ^{231}Pa 量が少ないので, ほとんど影響がない (^{231}Pa を α 計数値で 300 cpm 相当量含む場合でも γ 計数は正味 120 cpm (B.G. 592 cpm) しかない)。それゆえ, このスペクトルは ^{232}Pa の γ 線スペクトルと考えられる。一方, ^{233}Pa のみの試料 T について, 照射後の測定溶液のスペクトルは Fig. 3(b) に示すように, 既存の ^{233}Pa のスペクトルとかわらないので, トレーサとして加えた ^{233}Pa よりの生成核種は問題にならない。(a), (b) 両スペクトルを比較すれば, 中性子照射により生成した ^{232}Pa を領域 I (0.78~1.09 MeV, 80~115 ch.) で測定し (この間の自然計数を差し引いた総計数値を S_I とする。), トレーサとしての ^{233}Pa を領域 II (0.27~0.36 MeV, 22~33 ch.) で測定しうることがわかる。ただし後者の場合, ^{233}Pa

(a) : ^{232}Pa (Pa fraction of irradi. ^{233}Pa)
 (a') : (a) - (c)
 (b) : ^{233}Pa (Pa fraction of irradi. ^{233}Pa)
 (c) : Back ground (bearing ^{137}Cs tracer)
 (d) : Pa fraction of irradi. blank silica

Fig. 3 γ -ray Spectra

の正確な相対量(SY)は、この領域の総計数値からこの間の自然計数を差し引いた値(S_1)から、さらに ^{232}Pa の γ 線スペクトルにおける領域Ⅱへの寄与($r \times S_1$)を差し引く必要がある。この r は ^{231}Pa のみを照射した ^{232}Pa のスペクトルから実験的に求めうる。この r を P_1, P_2, P_3 などそれぞれの測定結果から計算して 0.45 ± 0.03 の値を得た。

なお、 ^{232}Pa のスペクトルについては、0.66 MeV 付近については自然計数を差し引いたスペクトルを (a') で示した。 ^{232}Pa の NaI (TI) 結晶による γ 線スペクトルについては、いまだで詳細なスペクトル図の報告がないが、これまでに報告されたこの核種についての磁気スペクトロメータによる内部転換電子エネルギーの測定結果⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾と比較して対応を見出しうるものであった。

Fig. 4 の左側には、 γ 線スペクトルの時間的変化を試料Aを例にとり示した。また Fig. 4 の右側には、スペクトル図をせまくとった場合 (16.7 keV/ch.) の γ 線スペクトルを試料D, P について示している。この場合、前記の領域Ⅱは 8~14 ch. (領域Ⅱ'), 領域Ⅰは 38~57 ch. (領域Ⅰ') となる。

なお、生成した ^{232}Pa の相対的な量(S_1)をあらわす

Fig. 4 Transformation of γ -ray Spectra with Time

領域Ⅰ(またはⅠ')の総カウント数の減衰をみると Fig. 5 に示すとおりとなり、この減衰が ^{232}Pa の半減期 31.7 hr⁽¹¹⁾を示す直線になることが確認できた。また、領域Ⅱの部分から求めた ^{233}Pa の相対量をあらわす計数値(SY)の減衰を示すと、Fig. 5(A)~(D) のようになり、 S_1 に比して減衰がきわめて少なく、 ^{233}Pa の半減期 27.0 d より考えてはほぼ妥当である。

吸着操作および照射後の化学的分離精製操作を通じての Pa の総収率(Y_t)は、添加したトレーサ ^{233}Pa 溶液の γ 線スペクトルと各試料について求められた SY との比から求めうる。

Fig. 5 Decay Curves

6. 検量線と定量

縦軸に S_1 値をとり、横軸に ^{231}Pa の α -cpm をとれば、Fig. 6 の検量線が得られる。むろんこの場合、横軸には最初の各試料の α -cpm にそれぞれの総収率(Y_t)を乗じた点を求め、これを各試料の位置とした。Fig. 6 の測定点を見ると、試料A, B, C について照射後の時間が異なる場合も、それぞれ 1, 2, 3, 4 に示すように傾

* 0.66 MeV 付近に以前の実験者による ^{137}Cs の汚染が見られ、自然計数はすべてこれを伴うものであったが、これは本研究には差支えない。

斜45°の直線上にある。両対数図上であるから、このことは S_1 が ^{231}Pa 量に比例することを示し、 ^{231}Pa の放射化定量が、生成した ^{232}Pa の γ 線スペクトルを用いる上記の方法が可能である。定量の1例として、 P^{233}a を入れないため総収率のわからない試料Pについて、生成した ^{232}Pa の γ 線スペクトルの領域Iの各時期の測定値と、それと同時期のA, B, Cの測定をもとにしてつくった検量線との交点を求め、横軸についてのその位置を求めると、Fig. 6に矢印で示すPの位置となった。なお、 ^{231}Pa が最少量である試料Dについては測定誤差が大きく、上記検量線にのるかどうかの判断が困難であるが、この場合スペクトル図をせまく、(16.7 keV/ch.)、測定時間を長くすればいくぶん測定誤差を減少しようと考えられるので、この方法も行なった。この場合、自然計数も同様に長時間測定し、Fig. 5にBG'で示す。この方法によるスペクトル図はそれぞれFig. 4右に示してある。試料Pについても同様の方法を実施し、さきに求めたPの位置にもとづいて45°の傾斜の検量線(3', 4')をつくると(D, Pとも測定時間を100 minにして測定値を換算)、この方法によるDの測定値はほぼその上にと判断できた。

Fig. 6 Calibration Curves

7. 波高選別のみによる方法

照射後、分離精製した測定溶液について γ 線スペクトルをとらなくとも、 ^{233}Pa の γ 線が測定にかからないほど高い選別電圧によって γ 線測定を行なえば、

^{232}Pa のみに関係した計数を得ると考え、その方法を検討した。Fig. 7(a)に示すように選別レベル (discr.level) 30にとれば、このような条件に設定できることを確かめた。この条件で測定した各試料の γ 計数の減衰を表わした図がFig. 7(b)である。この図からわかるように、この測定値も ^{232}Pa の半減期を示す直線上にのっている。なお、総収率(Y_d)の計算に必要な測定溶液中の ^{233}Pa の相対量は、 ^{232}Pa が充分減衰したのち(実例では照射後 485 hr で測定)、 ^{233}Pa の γ 線も測定にかかりうるような低い選別電圧で γ 計測を行ない、その測定値にもとづいて求めることにした。この値は Fig. 7(c)右端に示してある。なお(c)には、標準としたもののトレーサ溶液についての同時期の測定値とともに、参考のため、前述した吸着操作のみの収率にもとづいた計算値もかかげた。

Fig. 7 Discrimination Method

このような測定値を用い、 γ 線スペクトル利用法と同じようにして検量線をつくと、Fig. 6の2''に示すように45°の傾斜の直線上に測定点がり、定量の可能なことがわかる。この方法は、時間的に ^{232}Pa の減衰をまつ必要があるという欠点を有するが、その点を除けば、 γ 線スペクトルを利用する方法に代わりうる。

Ⅲ. 考 察

以上のように、 ^{231}Pa の放射化定量が可能なことを確認したが、その感度について考えると、かなり信頼できる測定値を得るには、今回の実験のような照射

条件ではせいぜい ^{231}Pa 量 10^{-9}g が限度であり、この程度の試料では α 計数値がかなり多く、 α 計測も容易なので、放射化分析法がまさるとはいえない。しかし、照射時間をさらに長く、熱中性子束の値の高い炉を用いれば、さらに感度を高めることができると考えられる。たとえば、照射時間を30 hr(ほぼ ^{232}Pa の半減期)、中性子束 $10^{14}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ とした場合は、感度は100倍向上することとなるので、このような照射を行えば、精度のよい α 計測のかかなり困難な1 dpm以下の ^{231}Pa の定量も放射化分析法で簡単に実施できることとなる。

なお、既報の放射化断面積の値 $^{(4)}(\sigma=200\text{ b.})$ を用い、 $f=4\times 10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ 、 $t_{\text{ir.}}=1/2\text{ hr}$ とし、A試料($1.3\times 10^{-9}\text{g}^{231}\text{Pa}^*$)の照射終了後8 hr経過したときの γ 線スペクトルの領域Iの測定値 $1.8\times 10^3\text{cpm}$ により、この測定の効率 ϵ を次式により計算すると、

$$\frac{1.8\times 10^3\cdot e^{2\lambda}}{60\cdot\epsilon} = f\cdot\sigma\cdot\frac{1.3\times 10^{-9}}{231}\cdot 6\times 10^{23}(1-e^{-\lambda\cdot t_{\text{ir.}}})$$

ただし、 $\lambda=0.693/31.7$

γ 線スペクトルの領域Iにおける測定効率 ϵ として2%の値を得る。この値はオーダにおいてはさほど不当なものではないので、本実験に大きな誤りがないものと考えられる。

さらに、緒言に述べたように Holtzman はこの放射化断面積の値を用い、 β 測定による ^{231}Pa の放射化分

析の感度を計算しているが、これは極端に放射能の少ないところまでを検出限界としている上、化学収率の補正の手段等の考慮がなされていない。後者を行なうためには ^{233}Pa を添加することが好都合であるが、この核種の β 放射能の存在のもとで ^{232}Pa の β 放射能を正確に求めることは困難である。すなわち、Fig. 8に測定結果を示した両核種それぞれの β 線吸収曲線から見ても、単に吸収板を用いては不適当である。このことは、 ^{233}Pa の β 壊変の約74%が0.260 MeVの最大エネルギーをもち、一方、 ^{232}Pa の β 壊変の約58%がそれとほぼ同じ0.257 MeVの最大エネルギーをもつことから想像できる。このような点からみて、Holtzmanの検出限度は実際上は実現困難な、単なる計算値にすぎないと考ええる。本研究に述べたような、 γ 線スペクトルを利用する方法は、 ^{233}Pa 添加の場合でも実施可能な ^{231}Pa の放射化分析法である。

なお、天然試料等についての ^{231}Pa の放射化分析を行なうには、照射試料を調製するまでの他の不純物の分離の程度とPaの吸着条件の検討がさらに必要であるが、これらは後日の研究にまたねばならない。

(1964年 11月21日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 阪上正信, 小村和久: 第8回放射化学討論会(於大阪), 1-B-6, (1964).
- (2) 阪上正信, 大西敏一: 日化第17年会, 2E06, (1964).
- (3) 阪上正信, 橋本哲夫, 石田宏二: 日化地球化学討論会(於都立大), No. 23, (1963).
- (4) A.H. JAFFEY, Q. VAN WINKLE: ANL-4193; ANL-4283 (1948); NNES(W) 17 B.
- (5) R.B. HOLTZMAN: ANL-6474; Nucl. Sci. Abst., 16, No. 30183, (1962).
- (6) 阪上正信, 高木友雄, 前田 守: 第7回放射化学討論会(於東北大), 2B14, (1963).
- (7) 阪上正信, 大沢真澄, 酒井 孝, 石田宏二: 本誌, 6, [9], 503 (1964).
- (8) C. BROWN, D. HOFFMANN, H. SMITH, M. BUNKER, et al.: Phys. Rev., 96, 827 (1954).
- (9) ONG PING HOK, G.T. SIZOO: Physica, 20, 77 (1954).
- (10) S.A. BARANOV, P.S. SAMOILOV, YU.F. RODIONOV, S.N. BELENKY, S.V. PIROZHKOV: Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. (USSR), 41, 1740 (1961).
- (11) A.H. JAFFEY, E.K. HYDE: Phys. Rev., 79, 280 (1950).

Fig. 8 Absorption Curve

* α 測定の効率を40%とし、
1 dpm $^{231}\text{Pa} \div 10^{-11}\text{g}^{231}\text{Pa}$ により算出。