References

- 1) S. Taniguchi, O. Toyama and T. Hayakawa, Mass Spectroscopy (Japan) 10, 91 (1962).
- 2) S. Taniguchi, O. Toyama and T. Hayakawa, Mass Spectroscopy (Japan) 10, 100 (1962).
- 3) R.T. Jamieson and G.D.L. Schreiner, "Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry", Butterworths London (1957), pp. 169.
- 4) H. Hintenberger, "Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry", Butterworths, London (1957), p.p. 177.

原子炉 (JRR-2) による稀釈法用同位体の作成

Production of Ar^{38} , Kr^{80} , Kr^{82} , and Xe^{128} Tracers
by the Neutron Irradiation in JRR-2

谷 口 薫*・岡 野 純**・高 岡 宣 雄**

KAORU TANIGUCHI, JUN OKANO, NOBUO TAKAOKA

(1962年 8月14日受理)

Abstract

Preliminary experiments has been carried out in order to produce Xe^{128} , Kr^{80} , Kr^{82} and Ar^{38} tracers from the samples of potassium iodide, ammonium bromide and sodium chloride by the neutron irradiation in the reactor (JRR-2). 0.1-5.0 grams of the samples were irradiated under the thermal neutron flux of $4.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ during 20 minutes. Gamma-rays from irradiated samples were analysed and the existences of Br^{82} , I^{128} and Na^{24} were confirmed. After two months from the irradiation procedures, 0.1 grams of the samples were heated at about 1000°C in the vacuum to extract the rare gas products. The extracted gas samples were analysed with a mass spectrometer and the quantities of Xe^{128} , Kr^{80} , Kr^{82} and Ar^{38} were roughly estimated to be 6×10^{-7} , 4×10^{-7} , 1×10^{-7} and 8×10^{-7} cc STP respectively. Using Xe^{128} gas, produced in this way, the spikes of 10^{-9} cc STP were prepared in order to measure the micro amount of Xe^{130} (double β decay product). The method for the preparation of the spikes was described.

1. 緒 言

同位体稀釈法により極微量試料の定量を行うために、スパイクとして適当な同位体が必要である。対象の試料量が極微量であれば、スパイクの量もそれに見合っ
て少い方がよい。一方、スパイクに使用する物質の同位体組成は目的とする試料のそれと大きく異なっていることが望ましい。またこのような極微分析ではほとんどすべての場合に contamination に由来する天然同位体存在比をもった成分の差引の問題がおこるが、この点を考慮すると、天然の同位体存在比とも大きく異なる同位体組成をもった物質をスパイクとして用いることが必要となる。

水素、炭素、酸素等については、高純度の同位体はかなり大量につくられてトレーサーとして使われている。また、電磁分離されたものではほとんどすべての多同位体元素について同位体が市販されている。電磁分離された同位体の中には 100% 近い同位体の純度をもつものもあるが天然同位体存在比の小さいものにつ

いては純度はよくないのが普通である。

原子炉中で物質を中性子照射すると、場合によっては同位体組成が単純で、天然のそれとは全く異なる同位体組成をもつ安定元素をつくることが出来る。このことは同位体稀釈法のスパイクとして使う場合極めて好都合である。

中性子照射によってつくられる生成核の数は、照射試料の量、照射時間、試料中のターゲット核の中性子断面積、中性子束の強さ、中性子捕獲後の核崩壊過程等によるが、いま仮に中性子捕獲を行った核が安定核である場合を考えると熱中性子断面積 1 barn の元素 (単一同位体と仮定) 1 モルを $10^{13} \text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の熱中性子束で 10 分間照射すると、中性子捕獲によって生成する核の数は 3.6×10^{15} 個である。一方高感度質量分析の検出限界は元素により異なるが稀ガス元素の場合 10^6 個、アルカリ元素の場合 $10^8 \sim 10^{10}$ 個である*から、量的にみてもこのようにしてつくられた同位体を同位体稀釈法のスパイクとして用いる可能性は十分あると考えられる。

原子力研究所において二号炉 (JRR-2) が稼動しはじめたのを機会に、 Ar^{38} , Kr^{80} , Kr^{82} , Xe^{128} 等の稀ガス同位体をつくるための予備実験を行った。またその一部を用いて極微量の Xe^{128} スパイクを作成する

* 日本原子力研究所 (茨城県那珂郡東海村)
Japan Atomic Energy Research Institute (Tokai-mura, Nakagun, Ibaraki-ken)

** 大阪大学理学部物理学教室 (大阪市北区中之島)
Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University
(Nakanoshima, Kita-ku, Osaka)

* 阪大極微試料用質量分析計における値。

Table I

ことが出来たのでこれらの結果について述べる。

2. 照射試料の選択

原子炉で中性子照射により同位体を製造する場合に問題になるのは照射物質の選択である。

Xe, Kr および Ar 同位体が熱中性子捕獲により生成される過程を Table I に示した。表からも明らかなように Xe は I, Kr は Br, Ar は Cl をターゲット核とすればよいが、 I_2 は昇華性、 Br_2 は常温で蒸気圧の高い液体、 Cl_2 は反応性にとむ気体であって、それぞれ、単体のままアンフルにつめて照射すると、万一温度上昇あるいは衝撃等によりアンフルが破損すれば、炉の照射設備を破損したり、汚染したりする等の事故を生ずるおそれがある。なお、気体では小さなアンフルに封入する程度の量では、照射原子数が少ないために生成量もわずかで好ましくない。

以上の事情により、照射物質としてはターゲット核をなるべく多量に含む化合物で、固体であり、少々の温度上昇あるいは衝撃などでは、著しい蒸気圧の増加とか爆発とかの心配のないものを選ぶ必要がある。

化合物を構成するターゲット核以外の元素は熱中性子吸収断面積が小さくて、ターゲット核の熱中性子捕獲に影響の少ないものであることが望ましい。この要求に適するものとしては炭素、酸素、水素、アルミニウム等があり窒素は断面積がいくらか大きいけれどもこれらに続く。

この実験におけるターゲット核のうち Br^{79} , Br^{81} , I^{127} は Table I から分るように、吸収断面積が大きいので、窒素を含む化合物でもよく、 NH_4Br および

NH_4I を選んだが、 NH_4I が手許になかったのでその代りに KI を選んだ。ポタシウムの断面積は窒素とほぼ同じである。ターゲット核のうち Cl^{35} と Cl^{37} では熱中性子捕獲により生成するもののうち、半減期の短い Cl^{38} からの Ar^{38} のみが目的の核となる*。しかし Cl^{37} の断面積は小さい (0.56 barn) ので化合物を構成する相手元素の選択に注意を要する。BHC ($C_6H_5Cl_6$) が適当であると考えられたが、取扱いの便と入手し易いことから $NaCl$ を用いた。ソジウムの断面積は Cl^{37} とほぼ同じである。

このように化合物を用いると、ターゲット核以外の化合物構成元素の熱中性子吸収の影響により、目的とする核の生成量が単体を用いた場合に比し小さくなることが予想される。実際には、化学分析用の試薬特級を乾燥して使用し、特に精製したり不純物を分析する等の処置は行なわなかった。

3. 中性子照射と生成量の予測

照射は JRR-2 の気送管で実施した。気送管というのは、炉心に接して炉内を貫通するアルミニウムの管であって、ブロアーにより減圧され、圧力差を利用して、炉を運転している間でも試料をつめたカプセルを自由に出し入れできるようにした短時間照射用の装置である。照射すみのカプセルは炉室地下のホットケープに導き、ここで、試料の取り出しおよびコンテナへの格納を行う。

* Cl^{36} の半減期は 3.2×10^5 年で非常に長いのでこれから出来る Ar^{36} はここでは問題にならない。

Table II Quantities of the stable isotopes produced by the neutron irradiation of one gram of potassium iodide, ammonium bromide and sodium chloride. The irradiation was carried out under the neutron flux of $4.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ during 20 minutes.

Irradiated material	Target Nuclide	Natural Abundance %	Product by n.c.	Number of Produced Atom	Gamma Ray MeV	Decay Product	Quantities of the Products*	
							Number	ccSTP
KI	I ¹²⁷	100	I ¹²⁸	1.25×10^{14}	0.455 0.54	Xe ¹²⁸ Te ¹²⁸	1.17×10^{14}	4.38×10^{-6}
NH ₄ Br	Br ⁷⁹	50.54	Br ⁸⁰ Br ^{80m}	1.36×10^{14} 3.94×10^{13}	0.062 0.049 0.037	Kr ⁸⁰ Se ⁸⁰	1.61×10^{14}	6.03×10^{-6}
	Br ⁸¹	49.46	Br ⁸²	4.85×10^{13}	0.55 1.03 0.62 1.31 0.77 1.47	Kr ⁸²	4.85×10^{13}	1.83×10^{-6}
NaCl	Cl ³⁵	75.53	Cl ³⁶	1.69×10^{15}	—	Ar ³⁶ S ³⁶	—	—
	Cl ³⁷	24.47	Cl ³⁸ Cl ^{38m}	7.3×10^{12} 6.5×10^{10}	1.80 2.15 0.66	Ar ³⁸	7.3×10^{12}	2.7×10^{-7}

* calculated values.

試料は透明石英で作ったアンプルに減圧封入し、更にポリエチレン製のカプセルに入れ、炉が 1MW で運転されている時に20分間照射した。照射の直後は表面における線量率が非常に大きく 10~100r/hr にも及ぶので、試料はケーブ内に保存しておき、十分に減衰するのを待ってから取出してγスペクトルを測定した。

照射試料の量は JRR-2 の利用が始ったばかりの時機であったので少量から少しずつ増すこととし、最初は 0.1gr. を照射して異常のないことを確かめた後、段階的に増量し 5gr まで実施した。また照射時間は20分間としたが、これはポリエチレンカプセルの放射線損傷を考慮して安全を期したことによる。ポリエチレンカプセルは $10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 程度の熱中性子束のもとでは20分程度が使用の限界であると云われていた*。

目的とする同位体の生成量を求めるため、気送管内の熱中性子束の値を知る必要がある。気送管内の熱中性子束の概略値はすでに測定してあるが、熱中性子束の大きさは、制御棒の状態や実験孔の状態、すなわち、実験孔が空虚であるかグラファイトあるいは各種の実験装置が挿入されているか等の炉の状態によって変わるので、照射のたびにカプセル中に熱中性子束測定用のターゲットを入れておかねばならない。

* この照射の後、ポリエチレンカプセルの照射実験を行い、 $10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ で1時間程度使用できそうであることを知った。

ここで述べている照射の場合には、重さが40mg、厚さが 40μ の金箔を入れておき、その誘導放射能を較正ずみの 4π 型電離箱で測定し、20分間の平均値として $4.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ という値を得た。

求める Xe, Kr 及び Ar 同位体は、それぞれ熱中性子捕獲によって生成する I, Br および Cl の放射性同位体の崩壊生成物であるから、照射後、これらの放射性同位体の半減期に比し十分長い時間経過すれば、これらの同位体は Table I に示した過程を経て、Xe, Kr および Ar の安定同位体になると考えられる。したがって Xe¹²⁸, Kr⁸², Kr⁸⁰ および Ar³⁸ の生成量は中性子捕獲による I¹²⁸, Br⁸², Br⁸⁰ および Cl³⁸ の生成量に β 崩壊の分枝比を乗じたものに等しいと考えられる。

このように考えて、熱中性子束 $4.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、照射時間20分の場合の照射 1gr についての生成量を求めると Table II が得られる。この計算では照射物質に不純物は含まれていないとしており、化合物を構成するターゲット核以外の元素からの影響は考えていない。なお、計算に用いた数値はすべて W. H. Sullivan の Trilinear Chart of Nuclides によった。

4. スペクトルによる生成の確認

求める同位体は安定なものであるから、その生成を知るには質量分析計によらねばならないが、これらの親である I, Br および Cl の放射性同位体の一部に

については、その生成を試料の γ スペクトルを測定して確認した。

スペクトルの測定には、NaI シンチレーション検出器をつけた 256 チャンネル波高分析計を用い、照射後数日を経た各試料の γ スペクトルをとった結果を Fig. 1~3 に示す。なお、これらの生成核種を知るため各核種の放出する γ のエネルギーを Table II にあげた。

Fig. 1. γ spectrum of the irradiated ammonium bromide

Fig. 2. γ spectrum of the irradiated potassium iodide

Fig. 1 の NH_4Br の場合、 Br^{80} 、 Br^{80m} および Br^{82} からの γ 線があるはずであるが、 Br^{80} および Br^{80m} の γ 線はいずれも 0.1 MeV 以下でエネルギーが小さいので、 Br^{82} からのものにかくれて認めにくく、図には Br^{82} の 1.48, 1.33, 1.04, 0.78 および 0.55 MeV のピークがあらわれている。

Fig. 3. γ spectrum of the irradiated sodium chloride

Fig. 2 の KI の場合、 I^{128} のほかに、 K^{40} および K^{42} からの γ 線があるはずであるが、最も生成量の多い K^{40} は半減期が 1.3×10^9 年と非常に長く、これからの γ 線は弱くて認めにくい。また K^{42} は K^{41} の天然存在比が小さいので生成量が少くこれからの γ 線も弱い。このような事情から、結局、KI の γ スペクトルのうち観測できるのは I^{128} からのものだけと考えてよく、実際に Fig. 2 では I^{128} の 0.455 MeV のピークがはっきり認められる。

Fig. 3 の NaCl では、 Cl^{35} 、 Cl^{38} および Cl^{38m} のほかに Na^{24} ができるが、最も生成量の多い Cl^{36} は半減期が 3×10^5 年と非常に長くかつ γ 線を出さないし、 Cl^{38m} は半減期が 1 秒で短いのですぐに Cl^{38} になる。したがって照射後数日では Cl^{38} と Na^{24} の γ 線が認められるはずであるが、 Cl^{38} の生成量は Na^{24} の $1/4$ 程度にすぎない上に半減期が 37 分で Na^{24} の 15 時間に比し $1/25$ なので、スペクトルを測定した際にはかなり減衰してしまい、Fig. 3 には Na^{24} の γ 線だけが認められた。

5. 質量分析の結果

照射された KI、 NH_4Br および NaCl の放射能は照射後 10~20 日経過すると表面で 10mr/h 以下となり実験操作にはほぼ安全となった。実際には約 2 ヶ月放置してから 0.1gr の照射試料について安定生成核(稀ガス)の質量分析を行った。照射試料入りの石英アンブルの一部を欠いてそのまま抽出用の石英管の中にそっくり入れ、真空中で約 1000°C 1 時間の加熱により稀ガスの抽出を行った。抽出ガス中の不純物を除くた

めドライアイストラップ、カルシウムおよびチタニウムゲッターにより精製した後活性炭を利用して用意したアンブル中に捕集しチップオフした。

このアンブルを質量分析計の計料導入部にとりつけた後ブレーカブルジョイントをこわし、ガス試料を可変ガスリークを通して質量分析計に導入した。可変リークは導入部および分析管部の圧力が平衡に達した後閉じられた。質量分析計の作動は静作動により、イオン電流測定は振動容量型電位計のみを使用し、二次電子増倍管は用いなかった。この実験における質量分析計の感度は Ar^{40} に対し、分析管内分圧 $1 \times 10^{-5} \text{mmHg}$ につき、コレクターイオン電流 $3 \times 10^{-11} \text{amp.}$ であった。また、導入部および分析管部の体積はそれぞれ 0.51 および 1.51 であった。

静作動によりとられた各試料ガスのマスペクトルを Fig. 4~6 に示した。Xe および Kr については予想通り Xe^{128} , Kr^{80} , Kr^{82} のピークのみが認められその生成が確認された。Xe, Kr 領域ではバックグラウンドは増巾器のノイズレベル以下で問題にならないが Ar については contamination によるものと分析計のバックグラウンドが試料 Ar^{38} の量に比べて大きく、満足な結果は得られなかった。しかし天然 Ar では $\text{Ar}^{36}/\text{Ar}^{38} \sim 5.5$ であるに反し、Fig. 6 では明かに Ar^{36} より Ar^{38} の方がピークが大きく Ar^{38} 生成は確認された。

Fig. 4. Mass spectrum of the xenon gas

Fig. 5 Mass spectrum of the krypton gas

Fig. 6 Mass spectrum of the argon gas. Major parts of the peaks 40 and 36 were due to the back ground of the analyzer tube.

抽出されたガス試料の量は、同位体稀釈法を用いれば、かなりの精度で測定することができる。しかしここでは同位体稀釈法による定量は行わず、質量分析計の Ar^{40} に対する感度と導入部および分析管部の体積から、試料ガス量の粗い推定を行うにとどめた。その結果を Table III に示した。したがって Table III に示した値には抽出精製装置におけるガス試料の損失、元素の違いによる質量分析計の感度の違い等からくる誤差は含まれている。

Table III Comparison between calculated and measured values of the produced quantities per 0.1 grams of the irradiated materials

Isotope	produced quantities (ccSTP)	
	calculated	measured*
Xe^{128}	4.4×10^{-7}	6×10^{-7}
Kr^{80}	6.0×10^{-7}	4×10^{-7}
Kr^{82}	1.8×10^{-7}	1×10^{-7}
Ar^{38}	2.7×10^{-8}	8×10^{-9}

* Roughly estimated values from the sensitivity of the mass spectrometer

Table III には比較のため、Table II の予測値（中性子照射の諸条件から求められた値）を質量分析の値と比較するために、照射試料が 0.1gr の場合になおして示した。両者はこのような粗い比較では、 Ar^{38} を除いて大体一致していると云える。

Ar^{38} の不一致の原因は質量分析からの値が、前述のような理由で誤差が大きいくと、 Cl^{35} の熱中性子吸収断面積が大きく、(42 barn) Cl^{37} が中性子束からある程度遮蔽されることに原因があるように思われる。

6. 極微量 Xe^{128} スパイクの作成

われわれは極微量の Xe^{130*} を同位体稀釈法により定量することを目的とし、中性子照射によりつくられた Xe^{128} をその際のスパイクとして使うこととした。この場合目的とする Xe^{130} 試料の量は $\sim 2 \times 10^{-11}$ cc STP であると考えられるので、スパイクの量もその程度のものであることが存在比測定精度の点から望ましい。しかしまた、スパイクとして用いるには気体量の測定を予め行っておく必要があり、気体量があまり少いとその測定精度が低下する恐れがある。われわれは、つぎのような方法で $\sim 2 \times 10^{-9}$ cc STP のスパイクを作成した。

(i) 高感度クヌードセンゲージ*の校正

微量の気体量を測るには高感度の真空計が必要である。かつ、われわれの場合圧力の絶対値を知る必要がある。また真空計自身がガスの放出吸収を行わないことが必要である。このような点から、マクレオドゲージまたはクヌードセンゲージがこの場合の真空計として適当であるが、マクレオドゲージは低圧では測定誤差が大きくなるので、われわれはつぎのような方法でクヌードセンゲージを、マクレオドゲージおよび質量分析計により校正して、使用することとした。

標準マクレオドゲージ (500cc) と高感度クヌードセンゲージを質量分析計の試料導入部にとりつけ、高純度アルゴンを 10^{-2} mmHg 程度入れる。一定のガスリークを通して導入部から質量分析計のイオン源へアルゴンを流し、マクレオドゲージで測った導入部の圧力と Ar^{40} のピーク高の関係を求める。両者は直線関係にあると考え、これを導入部圧力の低い方へ外挿し 10^{-4} mmHg 附近では逆に質量分析計のピーク高が導入部の圧力を示すと考える。われわれの高感度クヌードセンゲージの作動範囲は 3×10^{-4} mmHg $\sim 1 \times 10^{-6}$ mmHg であるから、質量分析計のピーク高を用いて圧力とクヌードセンゲージのランプスケール上のふれの関係を求めた。

(ii) natural Xe のスパイクの作成

予め体積を測定した数ccのアンブルを導入部にとりつけておき、natural Xe を導入部に入れ、質量分析計でその同位体存在比を測定する一方、導入部の圧力をクヌードセンゲージで測定しアンブルをチップオフした。このようにして 8.5×10^{-7} cc STP の natural Xe のスパイクを作成した。

この程度のスパイクはいわゆる大容積へのガス拡散による方法でつくってもよいと思われるが、われわれは実験装置の便宜上、上述の方法をとった。

(iii) 同位体稀釈法による Xe^{128} スパイクの定量

中性子照射した 5gr の KI から Xe^{128} を抽出し、その一部を 1 $\sim$ 2 cc のアンブル 4 個にとった。前述のようにしてつくられた natural Xe のスパイク (8.5×10^{-7} cc STP) を使い、4 個のアンブルのうち 1 個につき、 Xe^{128} の量を同位体稀釈法で求めた。アンブルは予め体積が測ってあるので、アンブル中の Xe^{128} の圧力は直ちに求められる。その結果 Xe^{128} の圧力は 8.5×10^{-7} mmHg であることが分った。他のアンブルについてもこれと同時にチップオフしたものであるから Xe^{128} の圧力は同一であると考えて、この圧力に各アンブルの体積を乗じて、それぞれの Xe^{128} 量を求めた。このようにしてつくられた Xe^{128} のスパイク量は

* 二重ベータ崩壊生成物、これについては別に報告の予定

* 京都大学化学教室佐々木研究室（現在は小寺研究室）でつくられたものである。