球形のイオン交換樹脂からの計数率†

³²P が樹脂中に均一に分布する場合

田口洋治, 酒井信之

新潟大学工学部化学工学科

長岡市学校町1丁目

1973年7月6日受理

1. 緒言

イオン交換樹脂中への拡散問題を取り扱う場合に¹⁾放射性同位元素で置換されたイオンの挙動から考察する例が多く見られる。ことに同位体交換反応を利用した自己拡散の問題では、放射性同位元素は有力な武器となっている。この場合、自己吸収の補正を避ける意味から溶液側の濃度変化を追跡するのがつねで、樹脂側から直接定量化する例は少ない。

樹脂側から吸着量をあえて定量化する場合には、 γ 線を放出する形の陽イオンを使い定量するほうが容易である。その理由は、 γ 線源の場合の吸収はイオン交換樹脂の密度が小さいこと、イオン交換樹脂の径がたかだか1~2 mm程度であることからほとんど無視しうるからである。これに反し、陰イオンを扱う場合にはイオンの中に β 線源となる核種がはいる場合が多いので、イオン交換樹脂による吸収の補正が必要である。それゆえ、この現象は陰イオンの取扱いを敬遠させてきた理由の1つとなっている。

著者らはあえて、 β 線を伴う陰イオンがイオン交換樹脂に取り込まれる場合の吸収を考え、樹脂表面での放射能強度の算出を試みた。すなわち、樹脂の形状を球形と考え、平均的な相対強度を定義することにより球面での計数率を推定した。結果的には γ 線の場合をも包含する一般的なものとなった。理論式の信頼性を判定するために、 $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ を使い実験的に確かめたところ、満足すべき結果を得たので報告する。

2. 理 論

2・1 球内の1点からの相対強度の定義

厚さ計などの原理にもなっているごとく、入射放射線の強度を I_0 とし、厚さ x の物体を透過したのちの

放射線の強度を I とすれば、放射線の吸収による減衰は近似的に、

$$I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (1)$$

で表わせる。 μ は吸収係数である。

そこで、球の場合に(1)式を適用するために、 x に相当する距離を決めておく必要がある。イオン交換樹脂のみならず、一般に球形の固体粒子内の任意の1点をFig.1 (a)の O' のごとく考え、 OO' 軸を y 軸に選び、 $OO' = r$ 、球の半径を R とする。(1)式の x に相当する距離 l は $O'P$ となり、 $R-r$ から $R+r$ まで変化し、 r, θ, φ の関係として表示しうる。したがって球内の

(a) sphere (b) disk
Fig. 1 Distances in a sphere and a disk.

任意の1点 O' からの相対強度 $\langle \exp(-\mu l) \rangle_{av}$ を次式のごとく定義する。

$$\langle \exp(-\mu l) \rangle_{av} = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\{-\mu l(r, \theta, \varphi)\} d\theta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\varphi} \quad (2)$$

† Counting Rate from a Spherical Ion Exchange Resin Containing ^{32}P Homogeneously. Yoji TAGUCHI and Nobuyuki SAKAI: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, Gakkocho, Nagaoka.

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\{-\mu l(r, \theta, \varphi)\} d\theta d\varphi \quad (3)$$

$l(r, \theta, \varphi)$ を決めるためにまず Fig.1(b)に示す平面の場合を考え, 任意の1点 O' を通るように x 軸を設定する。球の場合と同じく, $O'(r, 0)$ から円周までの距離は $R-r$ から $R+r$ まで変化し次式で表わせる。すなわち,

$$O'P = l(r, \alpha) = \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \alpha} - r \cos \alpha \quad (4)$$

上式で $r \cos \alpha$ の符号は正, 負いずれを取っても良い。つぎに, 平面での OO' と球座標の OO' の軸とを重ね, 方向余弦を考えると, $\cos \alpha = \sin \theta \cdot \sin \varphi$ の関係が成り立つので, (4)式は球の場合に次式のごとく変形される。

$$l(r, \theta, \varphi) = \sqrt{R^2 - r^2(1 - \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi)} - r \sin \theta \cdot \sin \varphi \quad (5)$$

(5)式を(3)式に入れ, θ, φ について積分すればよいが, 解析的に解けないので数値積分に任ねる。ただし, $r=0$ の場合に(3)式は $\exp(-\mu R)$ となる。Simpsonの近似により(3)式の二重積分を実行した結果の一例を Fig. 2 に示す。粒子内の任意1点(原点 O より r だけ離れた点)から球面までの平均的な相対強度の関係を表わす。

Fig. 2 Average relative intensity from an arbitrary point in a sphere.

2.2 球面上での計数率

イオン交換樹脂に β 線放出の核種が取り込まれる場合も含め, 一般に標識化合物が粒子内に均一に分布す

る場合, 粒子表面における β 放出率 N を考えると,

$$N = \int_0^R 4\pi r^2 \lambda q \langle \exp(-\mu l) \rangle_{av} dr \quad (\text{dps}) \quad (6)$$

を得る。 q は単位体積中に取り込まれる核種の個数であり, λ は崩壊定数である。また, 計数効率 f を入れると,

$$N = 4\pi \cdot 60 f \lambda \int_0^R q r^2 \langle e^{-\mu l} \rangle_{av} dr \quad (\text{cpm}) \quad (7)$$

したがって q を実験的に決めれば, (7)式により計数率を算出できる。さらに一般的に, 球の r 方向に分布が存在する場合には, q を r の関数 $q(r)$ として(7)式に与えれば(7)式はそのまま使える。

3. 実験による検討

(7)式の信頼性を実測される計数値から検討するために, まず q の値を実験的に求めた。陰イオン交換樹脂には Amberlite IRA-425 を使い, 吸着される ^{32}P は PO_4^{3-} (K_2HPO_4 を carrier として加えた)の陰イオンの形で用いた。樹脂側で OH^- から PO_4^{3-} の交換反応を 300ml のフラスコ中で行なわせた。樹脂に吸着されるイオンの個数を求めるのに, 溶液濃度の減少量と樹脂の個数およびその平均径より算出した。濃度変化を比色分析⁹⁾ と比放射能の測定より求めて q を算出した。

4. 実験結果

実験値とその計算結果の一例を Table 1 に示す。 R, R' は樹脂の膨潤時と乾燥時における平均半径を表わす。仕込液濃度 C_0 , イオン交換終了時の濃度 C_i はそれぞれ 5 回の比色分析の平均値である。それらよ

Fig. 3 Comparison of calculated and observed values.

Table 1 Experimental and calculated values

$\bar{R}'$ (cm)	$\bar{R}$ (cm)	$C_0 - C_t$ (ppm)	$N_0 - N_t$ (cpm/ml)	$N_{cal(1)}$ (cpm)	$N_{cal(2)}$ (cpm)	N_{obs} (cpm)
0.06461	0.05195	0.5036	949	2235	3518	3111
0.07063	0.05552	1.1564	2644	7891	9766	9739
0.07260	0.05730	0.4558	741	8717	8266	12347
0.07557	0.05097	0.8745	3027	9190	13129	14354
0.06961	0.05863	1.1281	3325	20000	18351	22532
0.07033	0.05802	—	6119	—	27729	27360
0.07478	0.05997	1.3223	3864	23222	21084	29223

り q を求め(7)式を使い半減期の補正を施し, $N_{cal(1)}$ を求めた。また, N_0, N_t は吸着前後の溶液の比放能で, $N_0 - N_t$ より q を算出し, さらに(7)式を使って $N_{cal(2)}$ を求めた。 N_{obs} は 4π ガスフローカウンタにより計数^{3),4)}して得たもので, 樹脂1個あたりの平均的な計数率である。

つぎに N_{cal} を横軸に, N_{obs} を縦軸にプロットすることにより Fig. 3 を得た。

5. 考 察

Fig. 3 で多少バラツキが見られるが, 平均的な相対強度より求めた(7)式は十分粒子表面での β 放出率を表わしているものと思われる。バラツキの原因は主として吸収曲線からくる誤差で, Fig. 4 に示すごとく, 計算に採用した関係²⁾ (Fig. 4 では実線) は実測した値と異なる。イオン交換樹脂の直径を1 mm ぐらいと仮定すれば, アルミニウムの厚さにして 0.17 g/cm^2 と

なり, 今回の実験範囲で N_{cal} をやや増加させる。したがってこれを解決するにはより正確な吸収曲線のカーブを数式化して, (1)式を変形する必要がある。

$N_{cal(2)}$ 算出時に実験的に与えねばならない q , すなわち N_0, N_t の自己吸収による誤差はほとんど無視しうる程度であった。また, carrier 中の ^{40}K の計数率への影響はほとんどなかった。

Fig. 2 に図示した相対強度は r が大きくなるにしたがい大きくなっている。この理由は半径 R の球内の1点が中心より球面に移行するにしたがい, 同一半径 R で描いた円と球面で交わる円の O' に対しては立体角が 2π より大きくなり, $R-r$ 側の寄与が大きくなり相対強度が大きくなる。すなわち, Fig. 1 (b) の平板の場合でいい換えると, $\angle AO'C + \angle CO'B \geq \pi$ となり, 相対強度を大きくしている。

分布が均一になっているかどうかについては, XMA によって観察したところほぼ一様な分布になっていることを確認した。また, 樹脂は球形に近く, 実験の対象としてふさわしいことも確認した。

6. 結 語

粒子内に放射性同位元素が均一に分布する場合に, 球面上で観測される計数率を, 粒子内の任意の1点から球面までの相対強度を定義することにより(7)式で与えた。そこでイオン交換樹脂を使い実験的に確かめたところ, ほぼ満足すべき結果を得た。

吸収曲線のより確かなデータに基づけば, β 線放出の核種の場合も含め, γ 線放出の核種が粒子内に存在する場合にも本計算手法を利用しうる。粒子内に分布が存在する場合には, q を r の関数として与えれば(7)式はそのまま使える。

実験にご協力下さいました横田優君 (現在石川島播磨重工業 K K) および本学部学生江川一雄, 宮川真, 望

Fig. 4 Absorption curves.

月修, 辻隆諸君に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) Hering, B. and Bliss, H.: *A.I.Ch.E.J.*, **9**, 495 (1963)
 - 2) 日本アイソトープ協会編: アイソトープ便覧, p.75, 丸善株式会社 (1970)
 - 3) Pate, B. D. and Yaffe: *Can. J. Chem.*, **33**, 610, 929 (1955)
 - 4) Seliger, H. H. and Carvalho, L.: *Natl. Bur. Stad. J. Research*, **47**, 41 (1951)
 - 5) Snell, F.D. and Snell, C.T.: *Colorimetric Methods of Analysis*, 3rd Ed., vol. II, p. 660~71, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey (1967)
-