電着法によるキューリー・レベル ^{147}Pm - β 線源の調製

和田延夫, 四宮憲次

日本原子力研究所アイソトープ事業部利用開発室

茨城県東茨城郡大洗町

1976年7月29日受理

非水溶液からの電着による ^{147}Pm - β 線源調製法について実験的に検討した。溶媒にはイソプロピルアルコールが適当であり、電着基板には白金板を用いるより、アルミニウム板やステンレス鋼板を用いたほうが付着性の優れた電着層が得られた。 $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 16時間の電解で析出効率は98%であった。得られた電着層は水酸化物であるが、電着基板とともに加熱することにより酸化物となり、付着性は著しく改善された。ステンレス鋼板上に電着したSmの場合、 1000°C で1時間加熱した結果、 Sm_2O_3 として $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ (^{147}Pm 放射能換算 $0.5\text{ Ci}/\text{cm}^2$)の層が得られた。この層の上に繰り返し電着することができる。Ndを担体として $790\text{mCi}/5.1\text{cm}^2$ までの ^{147}Pm 電着を試み、薄くて一様な付着性の優れた電着層を得た。

1. はじめに

^{147}Pm は核分裂生成核種の一つである。その ^{235}U からの核分裂収率は2.6%であり、分離技術の進展により、かなり多量の ^{147}Pm を利用することができる。 ^{147}Pm の半減期は2.62年であり、最大エネルギー225 keVの β 線を放出する。したがって1 Ciの ^{147}Pm は $650\mu\text{W}$ のエネルギーを放出する。現在、 ^{147}Pm は自発光塗料の励起エネルギー源、厚さ計用 β 線源、X線吸収分析やけい光X線分析用 β -X線源として利用されているが、今後は静電気除去やガスクロマトグラフィ用のイオン化線源として、また electron-voltaic 効果に基づく原子電池用 β 線源としての利用が考えられる。

^{147}Pm - β 線源の場合、その放射能を有効に利用するには、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下の薄い線源を調製し、 β 線の自己吸収を小さくすることが重要である。操作が簡単で、原料の損失が少なく、均一で薄い線源を定量的に得るには電着法が有利である。電着法には水溶液からの電着と非水溶液からの電着がある^{1,2)}。非水溶液からの電着は電着効率高く、溶液の調製が簡単で、不純物元素の混入が避けられ、陰極となる線源支持板には酸性溶液に弱いアルミニウムのような金属を用いることができる利点をもっている^{2,3)}。しかしながら非水溶液を用いる電着では、電着機構が十分に解明されていないせい、その溶媒、溶質の選択の根拠はあいまいであり、多くの研究例⁴⁾があるにもかかわらず、統一的理解が困難で、非水溶媒それ自体の電解、非水溶液中での陰極反応など、非水溶液の電気化学に関する

基礎的研究の必要性が指摘されてきた⁵⁾。

非水溶液からの電着による ^{147}Pm 線源調製については、これまでに Gates らの報告⁶⁾、および Parker らの報告⁷⁾がある。いずれも50 mCiまでの線源調製に関する報告であり、Gates らは溶媒としてエチレンジアミンを用い、Parker らはイソプロピルアルコールを用いた。

著者らは単位面積あたり1 Ci程度の面状の ^{147}Pm - β 線源を非水溶液からの電着により調製する実験を行い、電着条件、電着層の化学的型態、電着層加熱による付着性改善などについて検討した。

2. 実験方法

2.1 装置

電解そうの構成をFig. 1に示す。この電解そうは硬質ガラス円筒(外径30 mm, 内径25.7 mm, 高さ50 mm)および陰極となるステンレス鋼板(SUS-27, 厚さ0.3 mm)をはさんだアクリル製の台(6 cm×6 cm)から構成されている。電着基板は陰極板上に直接に置いた。ガラス円筒は環状のゴムパッキング(外径30 mm, 内径25.4 mm, 厚さ1 mm)を介在させて電着基板上に置き、4本のねじを用いてしっかり固定し、電解液が漏れないようにした。このさい、ゴムパッキングはその内径に等しく電着面積(25.4 mm ϕ , 5.1 cm 2)を限定する役割を果たす。陽極は直径0.4 mmの白金線をらせん状に巻いたもので、これをガラス円筒中心線上、電着基板より1 cmの位置に配置した。電解そうに収容できる電解液の量は最大35 mlである。電解そう全体の大きさは6×6×10 cmであり、小型

Fig. 1 Detail of the electrodeposition cell.

A) cell base, B) backing plate,
C) rubber seal, D) platinum anode,
E) glass cell body, F) fixing plate

のグローブボックス内に容易に収容することができる。

電源には定格出力16V-1A, 32V-10A および 1500V-10mA の3つの直流安定化電源を用意し、これらのうちから適当なものを一つ選んで用いた。電流の調整は電解そう電極と並列に接続した可動抵抗器 (4.7Ω, 6A) を用いて行い、電圧および電流は可動コイル形の電圧計および電流計 (いずれも0.5級) を用いて測定した。

2.2 電着基板および前処理

電着基板には市販の良く研磨されたアルミニウム板 (厚さ0.5mm), ステンレス鋼板 (厚さ0.3mm) および白金板 (厚さ0.1mm) を用いた。いずれもその直径を29.5mmとした。電着基板はトリクロルエチレンおよび中性洗剤で油性付着物を洗浄後、十分に水洗し、処理後の基板はできるだけ空気に触れないよう電解そうに装着する直前までイソプロピルアルコール中に沈めて保存した。

2.3 電解液の調製

^{147}Pm の電着に先立ち、 Pm の模擬元素として、原子番号が Pm と隣接している非放射性的 Nd および Sm を選び、それらの電着について検討した。通常、

^{147}Pm は0.5N 塩酸溶液として入手できることを考慮して、 Nd および Sm の電解液をつぎの手順により調製した。

純度99.9%の Nd または Sm 金属のチップを0.5N 塩酸で溶解し、濃度2mg/mlの溶液をつくり、この溶液2mlを採り、ウォーター・パス上で蒸発乾固し、残留物をデシケーター中で十分に乾燥させた。乾燥した残留物を0.5N 塩酸50~100μl で溶解したうえ、これにイソプロピルアルコール20mlを加え、十分攪拌し、 Nd または Sm 濃度200μg/mlの電解液 (以下電解液Aとよぶ) を調製した。

一方、 Nd または Sm の塩酸溶液を蒸発乾固して得た塩化物に濃硝酸50~100μl を作用させて硝酸塩とし、これを蒸発乾固、乾燥して得た残留物をイソプロピルアルコール20mlで溶解した電解液 (以下電解液Bとよぶ) を調製し、電解液Aと比較検討した。

^{147}Pm 電解液は ^{147}Pm 1Ci は1.07mgであることを勘案して、その0.5N 塩酸溶液に担体として Nd 塩酸溶液 (0.5N) を加え、 $^{147}\text{Pm}+\text{Nd}$ の濃度2mg/mlの溶液をつくり、以下電解液Aと同じ方法で調製した。 ^{147}Pm を用いる操作はすべて小型グローブボックス内で行った。1Ciの ^{147}Pm 溶液 (0.7ml) を入れたペニシリンびん底部外表面における放射線量はTLDで測定した結果12R/hであった。

溶媒として無水のイソプロピルアルコールを選んだ理由は、水-アセトン-エチルアルコール混合電解液からの電着では付着性の良い電着層が得られなかったからである。

3. 実験結果および考察

3.1 電解液の電気伝導度

電解液の調製において、蒸発乾固後の残留物を塩化物とした場合、これはイソプロピルアルコールに不溶であり、50~100μlの塩酸であらかじめ溶解したのちイソプロピルアルコールと混合して電解液を調製したので、電解液Aには必然的にわずかの水が含まれている。一方、蒸発乾固後の残留物を硝酸塩とした場合、これはイソプロピルアルコールに可溶であり、電解液Bには水はほとんど含まれていない。

電解液A, Bについて、1mA (200μA/cm²) の電流を流すのに必要な電圧を、電極間距離を変えて測定した結果をFig. 2に示す。電解液Aは電解液Bに比べて電気伝導度が大きいことがわかる。これは電解液の水分の多少に起因する。しかし電解液の水分は電着層の

Fig. 2 Applied voltage required for a current of 1 mA ($200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) as a function of distance between electrodes.

curve A: for solution prepared from the chloride of samarium

curve B: for solution prepared from the nitrate of samarium

付着性に影響し、水分が少ないほど、付着性の良い電着層が得られる傾向があり、電気伝導度を犠牲にしても電解液の水分をなるべく少なくする必要がある。

3.2 電流密度の影響

電着基板上でのガスの発生および液温の上昇は電流密度が小さいほど少なく、良質の電着層が得られることから、電流密度と電着状況との関係を調べた。電解時間はそれぞれの電流密度において飽和電着量を与える電気量となるよう設定した。電着基板にアルミニウム板を用いた場合の結果を Fig. 3 に示す。電流密度 $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($600 \mu\text{A}$) 以下では、均一な電着層は得られず、付着度は良くなかった。この結果は電解液 A および B について、また電着基板にステンレス鋼板を

Fig. 3 Effect of the current density on the quantity of the electrodeposited layer of neodymium and samarium on aluminium plate.

用いた場合も同様であった。

電流密度 $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上では、電着基板がアルミニウムの場合、 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ までの範囲にわたり、電解液 A、B について、均一で緻密な電着層が得られた。電着基板がステンレス鋼板の場合、電解液 A では電流密度が小さいほど付着性の良い電着層が得られる傾向があり、 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上ではもはや良好な電着層は得られなかった。一方電解液 B では、 $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の範囲にわたり、均一で緻密な電着層が得られた。

電着基板に白金板を用いた場合には、電解液 A、B、電流密度のいかにかわからず、得られた電着層は粉状で付着性は良くなかった。

以上の結果から電着基板にはアルミニウム板またはステンレス鋼板を用い、電解液 A の場合は $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上成るべく低電流密度で、電解液 B の場合は $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の範囲で電着するのが良いことがわかった。

3.3 電解時間の影響

電解液 A を用い、電流密度を $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ としたときの、アルミニウム板およびステンレス鋼板上への Nd または Sm 電着量と電解時間の関係を Fig. 4 に示す。電着は室温で行い、電解液の pH は電着前後においてほとんど変わらず、およそ 2 であった。

Fig. 4 Electrodeposition of neodymium and samarium as a function of time during the electrolysis.

電着基板の種類にかかわらず、Nd および Sm はほぼ同様の傾向で析出し、電着量はおよそ 15 時間で飽和することがわかる。飽和電着量の平均値は 6.2 mg であり、この値は電解液に初めから含まれていた Nd または Sm の重量 (4 mg) の 1.6 倍になる。このことは Nd または Sm は金属として析出せず、化合物として析出していることを示している。

3.4 電着層の同定

電着層組成をけい光X線分析により分析した。100 mCi の ^{241}Am - γ 線源から放出される60 keV の γ 線で電着層を励起し、このとき発生する特性X線を Si 半導体検出器で測定した。Sm および Nd 電着層について、それぞれのK系列のX線スペクトルが認められ、原料組成の純度と電着層が Sm または Nd を含む化合物であることを確認した。

一方、Sm 電着層を電着基板より剥ぎ取り、熱分析を行った。Fig. 5 に示した示差熱分析曲線において、100°C で脱水、300°C で酸化を示すピークが認められる。また重量減少曲線から、Sm に関して H_2O の分離はつぎの反応によるものであり、

Fig. 5 DTA and TGA of electrodeposited layer of samarium.

結局、電着層は Sm の水酸化物であることがわかった。このことは非水溶液からのアクチノイド元素の電着に関する Ramaniah らの研究結果⁹⁾ から類推できる。

3.5 付着度および均一性

電解液Aを用い、 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、16時間の電解により、ステンレス鋼板上に電着した Sm 電着層の写真を Fig. 6 に示す。得られた電着層は均一で緻密であることがわかる。電着層の重量は $6.2 \text{ mg}/5.1 \text{ cm}^2$ であった。この電着層は洗浄びんによる強い水洗、機械的衝撃、浸漬試験（水中50°C—7時間）にも耐え、かつイソプロピルアルコールおよびエチルアルコールに不溶であ

Fig. 6 Electrodeposited layer of samarium hydroxide on a stainless steel plate. The layer of 6.2 mg per 5.1 cm^2 (25.4 mm in diameter) was obtained after the electrolysis for 16 hours at a current density of $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

った。しかしエチルアルコールを湿したガーゼで強く拭き取ると剥げる程度の付着度であった。

3.6 加熱による付着度改善および繰返し電着

電着基板とともに電着層を加熱することにより、付着度が改善されるかどうか検討した。電着層をデシケーター中で十分乾燥したのち、電気炉を用い空气中で1時間加熱した。ステンレス鋼を基板とする Sm 電着層を1000°Cまでのいろいろの温度で加熱後、エチルアルコールを湿したガーゼで強く、繰返し拭き取ったのちの残留 Sm 量を加熱・拭き取り前の電着 Sm 量に対

Fig. 7 Effect of heating temperature on the adherence of the electrodeposited layer of samarium on stainless steel plate.

する割合で示した値を Fig. 7 に示す。加熱・拭き取り後の Sm 量は加熱温度が高くなるほど、しだいに多くなり、加熱温度1000°Cでは、電着 Sm の60%が Sm_2O_3 の形で強固に付着することがわかった。なお Fig. 7 において各点はそれぞれ3つの試料から求めた平均値である。加熱・拭き取り後の Sm 電着層の顕微鏡写真を Fig. 8 に示す。電着層はステンレス鋼板の引っかき傷が認められるほど薄く、均一でその厚さは $3 \text{ mg}/5.1 \text{ cm}^2$ である。そのうち Sm の量は 2.6 mg である。仮に

Fig. 8 Electrodeposited layer of samarium oxide on stainless steel plate, after heating for 1 hour at $1,000^{\circ}\text{C}$ and wiping. (78 $\times$)

このSmを全部 ^{147}Pm で置き換えると、放射能換算で $0.5\text{Ci}/\text{cm}^2$ になる。 ^{147}Pm - β 線の質量吸収係数は $150\text{cm}^2/\text{g}$ であるから、放射能利用効率は98%になる。

使用目的により、さらに単位面積あたりの放射能が大きい線源を必要とするが、その場合には、加熱・拭き取り後の電着層の上に繰返し電着することができる。

3.7 ^{147}Pm の電着および析出効率

Nd および Smを用いて得られた実験結果をもとに、 ^{147}Pm の電着を試みた。最初に $137\mu\text{Ci}$ の ^{147}Pm をアルミニウム板およびステンレス鋼板上へ電着した。電解液の調製は2.3において述べたとおりであるが、担体として Nd 4 mg を加えた。電解は $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で16時間行った。得られた電着層および電着終了後の電解液を蒸発乾固したものの放射能を測定して求めた ^{147}Pm の析出効率は98%であった。得れた電着層は十分乾燥後、 600°C で1時間加熱した。拭き取り操作は省略して、安全のため電着層に $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ のアルミニウム蒸着膜をかぶせた。

Fig. 9 $137\mu\text{Ci}$ ^{147}Pm beta-ray sources co-electrodeposited with neodymium on aluminium plate (left) and on stainless steel plate (right). These sources were heated at 600°C for 1 hour, and coated with aluminium by means of vapourization.

Fig. 10 Autoradiogram of $137\mu\text{Ci}$ ^{147}Pm beta-ray source co-electrodeposited with neodymium on stainless steel plate.

ウム蒸着膜をかぶせた。蒸着膜としてアルミニウムを選んだ理由は、 β 線の吸収と制動放射線の発生をできるだけ避けるためである。このようにして調製した ^{147}Pm 線源の写真を Fig. 9 に示す。Fig. 10 はステンレス鋼板を電着基板とした ^{147}Pm 線源のオートラジオグラムである。 ^{147}Pm 分布は多少不均一であるが、ほぼ一様な線源が得られたことを示している。 ^{147}Pm 電着線源の β 線スペクトルをこれと放射能がほぼ同じ ^{147}Pm をステンレス試料皿に均一に滴下乾燥して得た薄い裸線源と比較したところ、 β 線スペクトルの崩れは認められなかった。

続いて、79mCi および790mCi の ^{147}Pm 電着線源を $137\mu\text{Ci}$ の場合と同様に調製し、良好な結果を得た。ただし加えた Nd 担体量は79mCi の場合 4 mg, 790mCi の場合 3 mg であった。

4. 結 び

電着による ^{147}Pm - β 線源調製法について検討し、Nd を担体として薄くて一様な ^{147}Pm 電着層を得た。この電着層は緻密で付着性も良く、適当なカプセルに収容すれば実用線源として十分利用できる。また電着層を加熱すれば、裸でも十分実用に供しうるほど、物理的に安定な線源とすることができる。この報告で述べた方法を他のランタノイド元素やアクチノイド元素に適用し得るかどうか今後の課題である。

本実験の遂行にあたり、便宜と惜しみない支援を寄せられた原研、榎本茂正博士、けい光X線分析に協力を寄せられた富永洋博士、熱分析に協力を寄せられた下岡謙司氏に対し、心から謝意を表します。

文 献

- 1) L. Yaffe: *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **12**, 153 (1962)
- 2) W. Parker, H. Stätis: *Alpha-, beta-, and gamma-ray spectroscopy*, Ed. K. Siegbahn,

- North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, (1966)
- 3) D.C. Aumann, G. Mullen: *Nucl. Instr. and Meth.*, **115**, 75 (1974)
 - 4) W. van der EIJK, W. Oldenhof, W. Zehner: *ibid.*, **112**, 343 (1973)
 - 5) 田村英雄, 岩倉千秋: 化学, **25**, (1) 87 (1970)
 - 6) J.E. Gates, D.F. Edwards: *Nucleonics*, **13**, (12) 57 (1955)
 - 7) W.C. Parker, A. Sy Ong, E. Schall: *Radiochem. Radioanal. Letters*, **13**, (2) 89 (1973)
 - 8) M.V. Ramaniah, R.J. Singh, S.K. Awasthi, Satya Prakash: *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **26**, 648 (1975)

Abstract

Preparation of Promethium-147 Beta-ray Sources with Curie Level Intensities by Means of Electrodeposition

Nobuo WADA and Kenji SHINOMIYA

Application and Development Section, Radioisotope Center,
Japan Atomic Energy Research Institute

The preparation of promethium-147 beta-ray sources with curie level intensities by electrodeposition from non-aqueous solutions is described. As the elements chemically analogous to promethium, samarium and neodymium were used to find the best conditions for producing uniform and adhering layers.

Experience has shown that isopropyl alcohol was favourable as a organic solvent because of the absence of its moisture. Layers electrodeposited from alcohol with a high water content were very powdery and had poor adhesion to the backing. Therefore, the solution for electrodeposition was prepared by adding about 100 μ l of aqueous solution of the chloride of neodymium or samarium to 20 ml of isopropyl alcohol, or by dissolving those nitrates with same volume of isopropyl alcohol. The concentrations of the materials to be electrodeposited were 200 μ g/ml. After shaking well all volume of the solution was put in an electrodeposition cell. A platinum wire in the form of a spiral was used as anode. As backing materials, aluminium and stainless steel plates were found to be more favourable than platinum plate from the point of view of the adhesion of electrodeposited layer to those materials. It was desirable to arrange the current density as low as possible because excess current resulted in a less adherent layer. However, current density of more than 120 μ A/cm² was required for producing uniform and adhering layers. From the data of thermal analysis, it was concluded that the chemical form of electrodeposited layer was hydroxide. This layer was converted to oxide by heating the backing with the layer at temperatures above 600°C, and hence, more excellent adhesion of the layer was realized in the form of oxide. In case of samarium, a deposited layer of 0.6 mg/cm² (0.5 Ci/cm² calculated in terms of the radioactivity of promethium-147) was obtained in the form of Sm₂O₃ at a time. Thicker layer can be produced by repeating the electrodeposition after heating the backing with the layer. Similarly, promethium of activity 790 mCi per 5.1 cm² was also electrodeposited successfully with a carrier of neodymium of 3.0 mg. The yield of electroposition was 98% for the electrolysis of 16 hours at a current density of 200 μ A/cm². The sources prepared in this manner are suitable for a wide range of applications.

(Received July 29, 1976)