

核爆発実験により生じた放射性降下物の定量

雨水中の放射性核種の検出, 定量

1965 年 8 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

核爆発実験により生じた放射性降下物の定量. 雨水中の放射性核種の検出, 定量

要 旨

1961年10月から1962年11月までの雨水を採取しその中に含まれる放射能の測定をした。その結果、雨水中の放射能はソビエツト地区でおこなわれた核爆発実験により急に増加したことがわかった。

雨水中の放射性核種の検出および定量はイオン交換樹脂法と γ 線スペクトル法を併用した。前者では放射性希土類元素、アルカリ土類元素のグループ分離、定量をおこない、後者では ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{103,106}\text{Ru}$ - $^{103,106}\text{Rh}$, ^{132}Te - ^{132}I , ^{133}I , ^{140}Ba - ^{140}La などの核種の検出、および ^{95}Zr - ^{95}Nb の定量をした。また、蛍光分析法による雨水中のウラン-238の定量法、同位体希釈法によるウラン-237の定量法の開発もおこなった。

1965年6月

日本原子力研究所東海研究所

保健物理部 山岡 義人
研究部 上野 馨
皆藤 淳治* 梶山 博正*

Determination of Radioactive Fallout from Nuclear Weapon Tests. Detection and Determination of Radioactive Nuclides in Rain Water

Summary

Rain water samples were collected from Oct. 1961 to Nov. 1962; the radioactivity detected was on the increase after the series of nuclear detonations by Soviet Russia.

The detection and determination of radioactive nuclides were carried out both by the ion exchange method using Dowex 1 or 50 resin, and γ ray spectrometry. By the former method, group activities of rare-earth and alkali-earth elements were determined, and by the latter, nuclides of ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{103,106}\text{Ru}$ - $^{103,106}\text{Rh}$, ^{132}Te - ^{132}I , ^{133}I , ^{140}Ba - ^{140}La , etc., were detected and ^{95}Zr - ^{95}Nb determined.

Also, the determination methods for small amounts of ^{238}U and ^{237}U in rain water were investigated, using fluorometry and isotope dilution method, respectively.

June, 1965

Y. YAMAOKA, K. UENO

J. KAIDO*, H. KAZIYAMA*

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

* 日本原子力発電株式会社 Japan Atomic Power Co.

目 次

1. 結 言	1
2. 実 験	1
2.1 実験器具および薬品	1
2.2 放射性核種の検出および定量	1
a 雨水の採取および処理	1
b 全 γ 線放射能および γ 線エネルギースペクトル測定	2
c 化学分析	2
3. 考 察	2
a 降雨水量と蒸発残渣量	2
b 蒸発残渣の比放射能	3
c 雨水の比放射能	5
d γ 線スペクトル分析	5
e イオン交換分析	7
f ^{239}Np , ^{239}Pu の検出	8
4. 付録 3 雨水中のウランの定量	8
4.1 分析法と結果	8
a 蛍光法によるウランの検量曲線	8
b 抽出法	8
c ウランの定量	9
d 共存イオンによる影響	9
e ウラン-237 の定量	9
f 雨水中のウラン-238 の定量	10
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Instrumentation and reagent	1
2.2 Detection and determination of radioactive nuclides	1
a Sampling and treatment of rain water	1
b Measurement of total activity and γ -ray spectrum	2
c Chemical analysis	2
3. Results and Discussion	2
a Rain fall and residue	2
b Specific activity of residue	3
c Specific activity of rain water	5
d γ -ray spectrum analysis	5
e Ion exchange analysis	7
f Detection of ^{239}Np and ^{239}Pu	8
4. Appendixes ; Determination of uranium in rain water	8
4.1 Analytical procedure and results	8
a Calibration curve of uranium with fluorometry	8
b Extraction	8
c Determination of uranium-238	9
d Effect of foreign ions	9
e Determination of uranium-237	9
f Determination of uranium-238 in rain water	10
References	10

1. 緒 言

1958年に大気中における核爆発実験が中止されて以来、空气中、水中および地表面の短半減期の人工放射性核種による汚染は、次第に減少してきたが、1961年9月および1962年4月と9月におけるソビエト地区および南太平洋上の大型核爆発実験により、再度大気圏、成層圏に多量の放射性核種が飛散し、これらの核種の一部分が塵や雨水とともに降下し、地表面を著しく汚染している¹⁾。

著者らは、1961年10月より、地上約12m地点で雨水を採取し、この中に混入している人工放射性核種の、全 γ 線放射能、 γ 線スペクトルの測定および数種

の核種の化学分析をおこなった。

雨水中の γ 線放射体の量は1962年11月より12月末までは、約 $4\text{m}\mu\text{c}/\text{l}$ の値を示し、その後1962年1月より、しだいに減少していった。1962年4月、南太平洋上でおこなわれた核爆発実験による放射性降下物の増加は、ほとんどみられず、短半減期の核種の検出もできなかったが、1962年8月上旬のソビエト地区の核実験により、ふたたび放射性降下物が急増し、8月下旬より10月中旬へかけての雨水中には、短半減期の核種が多種検出された。

2. 実 験

2.1 実験器具および薬品

放射能測定には

- RCL製 3"×3" NaI シンチレーター付
256 チャンネル 波高分析器
- " 5"×4" NaI シンチレーター付
128 チャンネル 波高分析器
- Sunbick製 5"×4" NaI シンチレーター付
100 チャンネル 波高分析器
- Philips製 井戸型 1"×1½ NaI シンチレーター付 γ 線シンチレーション計数器
- 神戸工業製 GM および 2π フロー計数器

などを使用した。

追跡子に用いた核種は Oak Ridge 国立研究所製のもので、放射性標準試料は NBS 製のものをを用いた。

イオン交換樹脂は Dowex 50, X8 100~200 メッシュ、Dowx 1, X8 100~200 メッシュを使用した。

その他の試薬は市販品特級を用いた。

2.2 放射性核種の検出および定量

α 雨水の採取および処理

第3研究棟の屋上(地上約12m)に 0.33m^2 の磁製皿および 1m^2 のビニール製皿を約10m離して置き、雨水の採取をおこなった。ビニール製皿は塵による汚染がいちぢるしく清掃ができにくいので、1962年の初めより 0.22m^2 のホーロー製皿に取替えた。ビニール製皿あるいはホーロー製皿で採取した試料は予備にまわした。

日中に雨が降っていないときは17時にこれらの試料採取容器を洗滌し、また、日中に雨が降ったときは17時の容器洗浄はせず、翌朝9時に大型ポリエチレン製瓶中に採水する。雨水量を測り大型磁製皿で蒸発乾固し、残渣を 110°C で乾燥したのちガラス棒でこすり取り秤量する。この試料を放射能測定用ポリエチレン製棒瓶に入れる。他方、蒸発皿に残った少量の残渣は、約 20ml の蒸留水で洗い流し、小型蒸発皿に移す。この操作を2~3回くりかえし、残渣をほとんど完全に小型蒸発皿に移したのち液量が約 1ml になるまで濃縮し、別の放射能測定用棒瓶へ移す。棒瓶中の液量が 2ml になるまで水で蒸発皿を洗う。このようにして得た試料を放射能測定へまわす。

b 全 γ 線放射能および γ 線エネルギースペクトルの測定

採取した試料の γ 線放射能をシンチレーション計数器を用いて測定した。この測定値より放射性核種の量を知るために、まず使用したシンチレーターの γ 線エネルギーに対する特性を調べた。Fig. 1 にその特性を示す。図からも明らかなように、0.6MeV以下のエネルギーを持つ γ 線に対しては30%以上の効率で測定ができることがわかった。

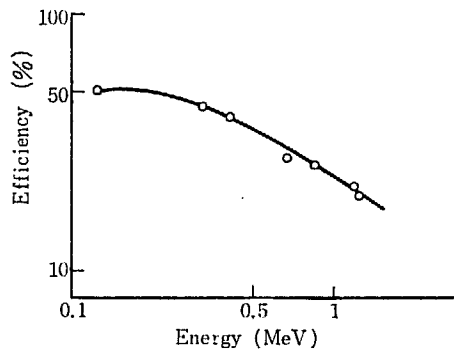


Fig. 1 The efficiency curve of γ -ray energy for NaI well type crystal

核分裂により生じた核種の組成は、分裂してからの経過時間によりいじりくく変るが、核分裂を起してから1ヶ月後より1年までの間で、また核分裂を起したままの組成で浮遊しているものと仮定すれば Hunter²⁾らの表より、放射性降下物中に含まれる γ 線放射体の γ 線のエネルギーは0.8MeVより小さいのが大部分をしめていて、その平均のエネルギーは0.6MeVとなる。またその期間の β/γ 線の比 β/γ が約1.7となるので、これらの仮定を入れて γ 線の測定結果より、全放射能 ($m\mu c$)、比放射能 ($m\mu c/l$ rain-water, $m\mu c/g$ residue) を算出した。

つぎに、あらかじめ標準 γ 線放射体を用いてエネルギー特性を調べておいた波高分析器を用いて、大部分

の試料の γ 線スペクトルの測定をし2~3の核種の検出や定量をした。

c 化学分析

1. 試料の分解

γ 線放射能の測定をした試料を小型白金皿に移し、6N 塩酸 30ml、ストロンチウム、バリウム、ランタンおよびジルコニウムのキャリアおのおの1.5mgを加え、温浴上で加熱分解する。つぎにフッ化水素酸 10~20ml を加え分解を続ける。フッ化水素酸がほとんど蒸発したのち、ふたたびフッ化水素酸を加え温浴上で加熱しほとんど乾固する。そのうち60% 過塩素酸 5ml を加え、赤外線ランプの下で過塩素酸をほとんど完全に蒸発させる。過塩素酸処理をくりかえしたのち試料を希塩酸に溶解し口過する。口液を25mlにして原液として保存し、その一部を化学分析にまわす。このようにして処理した試料中の不溶性残渣にはほとんど放射能は検出されず、試料は完全に分解したものとみなした。

2. イオン交換分析³⁾

原液より5~10mlの一定量を取りほとんど乾固するまで濃縮する。蒸発残渣を0.2N 塩酸の少量に溶かし、あらかじめ塩酸で処理しておいた陽イオン交換樹脂柱 (Dowex 50, X8, 100~200メッシュ $\phi=1$ cm, $h=5$ cm) を0.5ml/minの流速で通す。つぎに数種の溶離液を樹脂中に通し、溶離液をメスシリンダーで取り、各2mlをすでに自然放射能を測定しておいたガラス製放射能測定用皿に移し、赤外線ランプで乾燥したのち放射能の測定をする。

溶離には、塩酸 0.2N 30ml、シウ酸 0.5% 60ml、クエン酸アンモニウム 5%, pH=3.5 80ml, pH=4.9 40ml, pH=5.4 40ml および塩酸 1.5N, 3N, 10ml を使用する。1試料の分析に約150皿を使用した。

3. 結果と考察

a 降雨水量と蒸発残渣量

採水した試料を前述のように処理し、残渣を秤量して降雨水量との関係を調べた。各雨ごとに測定した雨量と残渣量より降雨量3mm以上およびそれ以下の雨の月平均残渣量を算出し、Fig. 2 に示す。各点は月平

均値であるが3mm以下の雨量の4月の点は1回の試料について得た値を図示している。2本の点線はそれぞれ9ヶ月間の3mm以上および3mm以下の雨量の蒸発残渣の平均値を示している。この図からも明らかなように、蒸発残渣量は季節的あるいは月的にいち

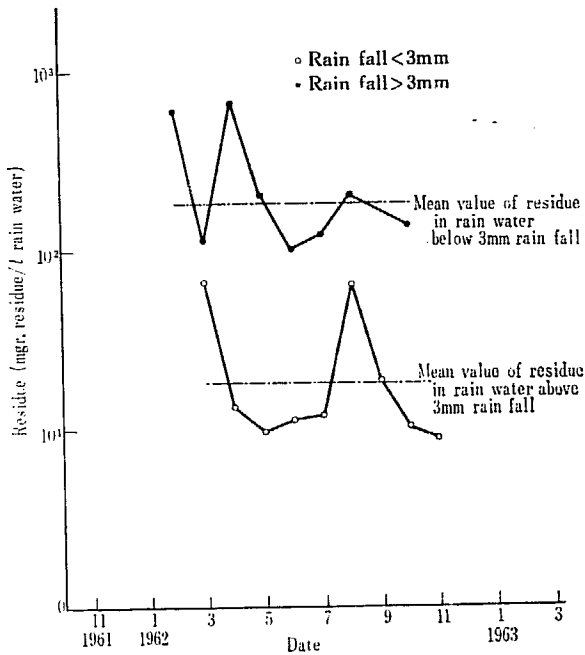


Fig. 2 Rainfall vs residue

おもしろく異なるが、平均的にみれば、3mm以下の雨量の時に含まれている蒸発残渣量は3mm以上の雨量の時のそれに比較して、ほぼ10倍であることがわかった。このことは、降り始めの雨は空気中に浮遊している多量の塵を洗浄していることを示している。

b 蒸発残渣の比放射能

前述したようにして求めた、蒸発残渣の比放射能をTABLE 1. 8行およびFig. 3に示す。Fig. 3では雨量3mm以上および以下の試料について表示法を変えている。蒸発残渣量の測定は1962年2月以降に始めたのでそれ以前の試料についての比放射能は不明であるが、試料の比放射能は1962年3月から6月上旬にかけてしだいに大きくなり、6月上旬を頂点に8月上旬にかけて急に小さくなっている。この傾向は、雨量にはほとんど影響されないが、3mm以上の雨量について幾分か大きい。1962年4月の超高空における核実験の影響は、比放射能にはみられないが、8月中旬の核実験により、またいちぢるしく比放射能は大きくなった。

1962年2月から8月までの降雨量と残渣の比放射能との間にはFig. 3に示すように、雨量3mm以上の雨のときが蒸発残渣の比放射能が幾分か大きいことが認められるが、雨量と蒸発残渣量との間に見られたような大きな差はない。6月下旬から7月上旬にかけて、比較的多数の試料を得たので、これらの試料について雨量と残渣の比放射能を調べてみると、雨の日が続いている時は、その雨量にかかわらず残渣の比放射能は比較的によく一致しているが、3mm以上およ

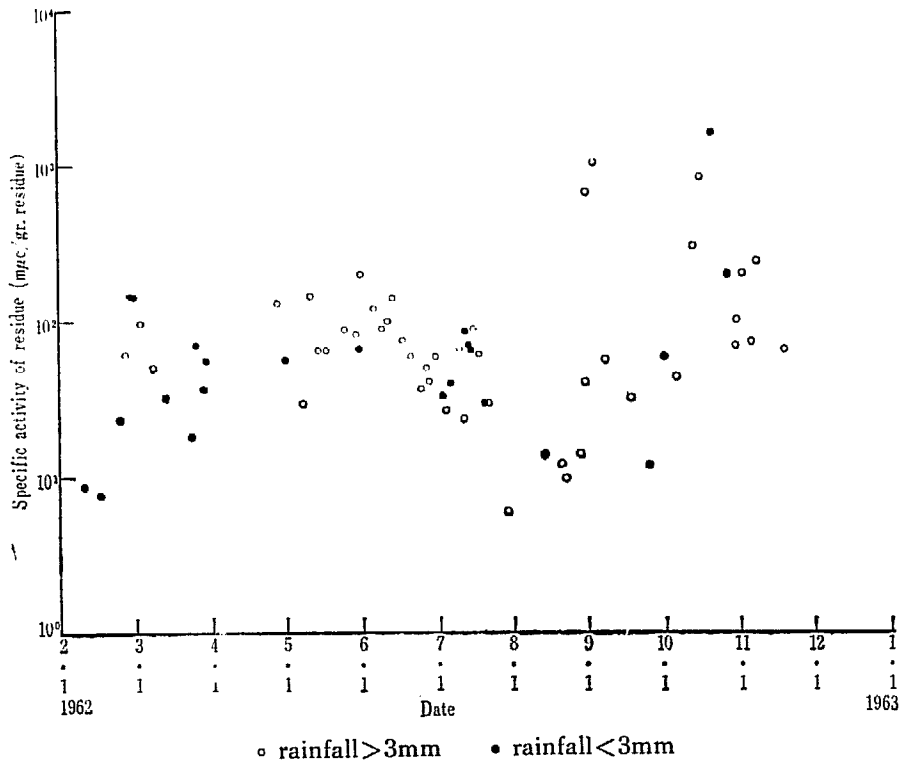


Fig. 3 Annual variations of specific activities of rain water residue

TABLE 1. Radioactivities of rain water

Sampling date			Rain water l	Residue g	Total radio activities		Specific activities of rain water m ² c/l	Specific activities of residue m ² c/g	% Activities			
Y	m	d			Meas. cpm	Calc. m ² c			⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb	Total re- ar earth elements	Total al- kali earth elements	
1961	11.	18	4.0		7,350	17	4.2			24	20	
		20	3.0		5,460	13	4.4			28	26	
		21	15.9		27,300	65	4.1			28	24	
		29	0.4		660	1.7	4.1					
	12.	2	3.4		3,800	9.2	2.7					
		5	3.3		2,350	5.6	1.7					
1962	1.	1	4.9		4,012	9.5	1.9			31	18	
		11	2.6		4,019	9.5	3.7			32	15	
		19	3.7		4,408	10.5	2.9					
		23	11.9		829	1.7	0.1					
	2.	10		0.50	1,766	4.3		8.5				
		16	0.04	0.14	460	1.0	26	7.7				
		24	0.8	0.36	3,642	8.7	11	24	40	30	12	
		26	5.1	0.42	10,851	26.0	5.1	61	37	31	13	
		27	1.9		4,028	9.7	5.1					
	3.	2	1.0	0.07	2,912	7.0	7	97				
		7	4.0	0.58	12,300	29.0	7.3	51	40	28	9	
		12		0.28	3,585	8.5		33				
		16	6.8	0.13	5,147	12.4	1.8	95	35	30	8	
		22	1.0	0.10	762	1.9	1.8	19				
		24	0.8	0.06	1,765	4.3	5.3	70				
		27		0.10	1,555	3.7		37				
		28	0.13	0.10	2,300	5.6	43	56				
	4.	27	4.7	0.06	3,219	7.6	1.7	130	33	32	6	
		30	0.3	0.20	4,677	11.2	3.7	56	28	30	9	
	5.	2	2.0		1,558	3.7	1.9					
		7	9.0	0.08	1,035	2.5	0.3	30				
		10	6.7	0.06	3,669	8.8	1.4	145	32			
		14	4.3	0.04	1,081	2.5	0.7	65	36			
		16	7.0	0.07	1,915	4.6	0.7	66	31			
		24	4.7	0.04	1,489	3.6	0.8	88	33	35	7	
		28	9.0	0.08	2,604	6.5	0.7	82	29			
		29	0.1	0.02	551	1.4	13.3	66				
		30	1.5	0.02	1,709	4.1	2.7	202	33			
		6.	5	6.5	0.07	3,591	8.7	1.4	120	26		
	8		3.7	0.08	3,077	7.3	2.0	92	33			
	11		12.0	0.04	1,656	3.9	0.3	100				
	12		3.5	0.007	416	1.0	0.3	140				
	13		1.9		754	1.9	1.0					
	14		2.1		812	1.9	0.9					
	16		1.3	0.04	1,333	3	2.3	75				
	19		2.6	0.05	1,335	3	1.1	60		30	5	
	23		1.7	0.10	1,554	3.7	2.2	37				
	25		3.3	0.05	1,040	2.4	0.7	50	35	27	4	
	26		3.5	0.03	528	1.2	0.3	41				
	28		0.4	0.04	984	2.3	0.7	59				
	7.		2	0.8	0.11	1,493	3.6	4.4	33			
			3	2.6	0.03	350	0.5	0.2	27		30	7
		5	0.5	0.06	1,013	2.4	5	40	25			
		9	6.0	0.12	3,342	8	14	66	34	35	3	
		10	1.6	0.07	1,130	2.7	1.7	24	29			
		11	0.2	0.02	728	1.7	8.7	85	20			
		12	0.1	0.02	707	1.7	17	70				
		13	0.1	0.02	443	1.0	10	66				
		14	10.7	0.06	2,397	5.2	0.5	88	26	40	4	
		16	1.0	0.05	1,194	2.8	2.8	61	40			
		19	1.0	0.09	1,217	2.8	2.8	30	23			
		20	1.0	0.02	254	0.6	0.6	30				
		28	2.0	0.05	157	0.3	0.1	6				
		8.	13		0.09	530	1.4		14	19	40	3
	20		8.2	0.39	1,964	4.8	0.5	12	23	33	4	
	21		2.6	0.31	1,290	3.0	1.2	10	28			
	27		1.7	0.16	880	2.0	1.2	14				
	29		0.4	0.08	1,360	3.2	8.1	41	21			
	31		1.4	0.05	12,530	30	21.5	670	4*	32	26	

Sampling date			Raim water l	Residue g	Total radio activities		Specific activities of rain water m c/l	Specific activities of residue m c/g	% Activities		
					Meas. cpm	Calc. m c			⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb	Total re-ear earth elements	Total alkali earth elements
1962	9.	3	7.6	0.04	17,958	43	5.6	1060	5 *	31	13
		7	5.0	0.06	1,385	3.4	0.7	56			
		17	1.1	0.15	1,971	4.8	4.3	32			
		24		0.40	2,154	5.1		12			
10.	1		0.09	2,359	5.4		59	12	35	12	
	5	2.0	0.05	932	2.2	1.1	44				
	12	11.5	0.04	4,778	11.5	1.0	300				
	15	5.0	0.02	6,862	16.4	3.3	815				
	16	0.7	0.006	33,810	81	115	13400				
	20		0.01	8,916	21.4		1640				
	26	0.3	0.02	1,593	3.8	12.7	200				
	29	1.2	0.11	3,279	7.9	6.5	69				
	30	4.0	0.03	1,026	2.4	0.6	99				
	11.	2	2.3	0.02	1,832	4.4	1.9				200
5		4.5	0.03	777	1.9	0.4	71				
9		2.0	0.02	1,702	4.1	2.0	240				
19		2.3	0.03	810	1.9	0.9	65				

Remarks * values with ion exchange method

び 3mm 以下の雨量に対する蒸発残渣量には、明らかに差がある。この事は、雨滴の核になる、比較的高い所に浮遊している塵も、雨水により洗浄される程度の高さにある塵も、その比放射能には大差がないことを示している。

以上のように核実験が終わって数ヶ月後は、大気はほぼ均一に汚染されていると思はれるが、核実験後約1ヶ月の間は汚染は均一ではなく、大気の流れの影響を受ける。このことは 1962 年 10 月 16 日の雨のように非常に比放射能の大きい塵を含んだ雨が短期間降り、その雨の前後の塵は比較的に比放射能が小さいことから推定される。

c 雨水の比放射能

雨量 3 mm 以上のときの降雨量と放射能との関係を Fig. 4 に示す。図からも明らかなように、1961 年 11 月より雨水の比放射能は次第に減少し、2 月にまた大きくなり、ふたたび 7 月にかけて小さくなっている。5~7 月の雨水の比放射能は、ほとんど一定であるが、8 月に核爆発実験の再開にともない、また大きくなったが、9 月をピークにまた下降している。これらの値には蒸発残渣の比放射能に見られたように、季節的な変化がみられる。なお各雨の比放射能は TABLE 1 第 7 行に示している。

d γ線スペクトル分析

初期の放射性降下物のγ線スペクトルは非常に多数のフォトピークを示すが、Fig. 5 に示すようにγ線のエネルギーは 0.14, 0.3, 0.5, 0.76 および 1.6MeV で代表される。このことは Hunter ら²¹ の報告にもあるように、⁹⁹Mo-^{99m}Tc, ^{131,132}I, ¹⁴⁷Nd, ¹⁴⁰Ba-¹⁴⁰La などのγ線放射体の存在比が、比較的大きいためである。これらの核分裂生成物は短半減期のものも多く、核分裂を起した日からの経過日数により、γ線スペクトルに現われるγ線放射体の数がしだいに少なくなり、150 日以上経過した。1962 年 4~8 月の試料のγ線スペクトルは Fig. 6, 7 に示すように、比較的単純なスペクトルになり、0.14, 0.5 および 0.76 MeV の 3 フォトピークを示すにすぎない。これらのフォトピークはそれぞれ中半減期γ線放射体 ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr, ¹⁰³Ru-¹⁰³Rh, ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Ru および ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb のγ線のエネルギーに相当する。

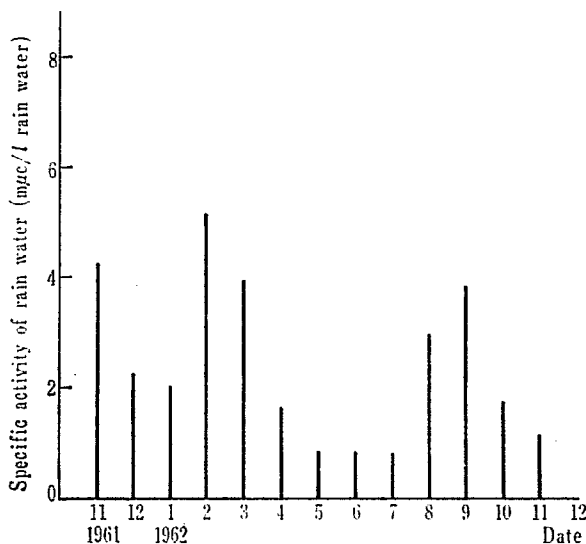


Fig. 4 Monthly values of specific activities of rain water

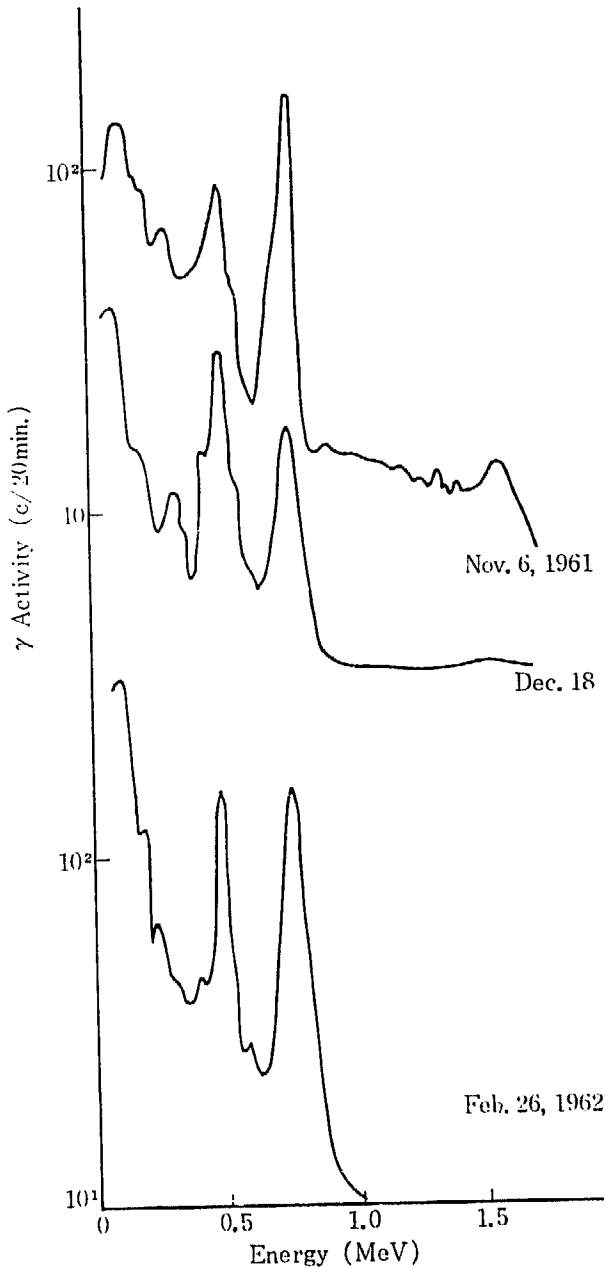


Fig. 5 Annual variations of γ -ray spectra of the rain sample

Fig. 8 は1962年9月3日に採取した雨水を5A口紙でろ過し、口液および口紙上の塵のそれぞれの γ 線スペクトルを示している。この図から明らかなように口液と口紙に付いた塵中の放射性物質の存在量には大差はないが、核種の存在比には、かなり大きな差が認められる。これは放射性降下物の粒子が口紙の目を通る程度の微粒子であるだけでなく、かなり多種類の核種が雨水に溶解していることを示している。Fig. 8からは、 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 ^{132}Te 、 ^{140}Ba - ^{140}La などの核種は比較的水に溶け易い型で空気中を浮遊していることが

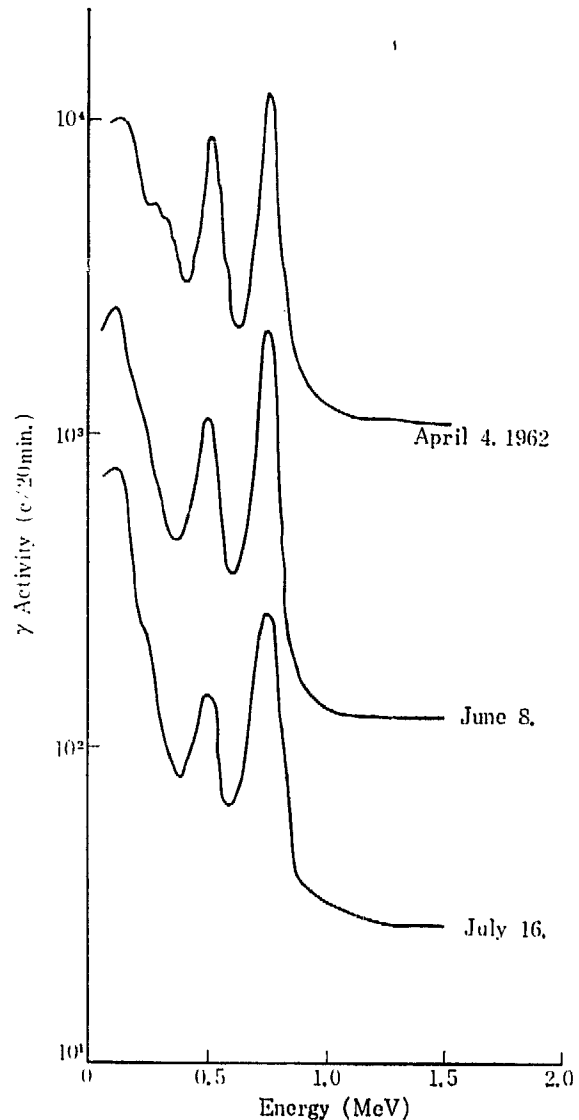


Fig. 6 Annual variations of γ -ray spectra of the rain sample

推定される。

核分裂したのち、約150日以上経過した試料では、前述したように γ 線のスペクトルが比較的単純な型となり、混在する核種の種類もその数を減じるので、スペクトルより直接 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb の量を定量した⁷⁾。結果はTABLE 1第9行に、全体に対する割合として示している。試料の全 γ 線放射能の測定と γ 線スペクトルの測定との間に、日数があるときは、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb が放射平衡にあるものとして補正し、 γ 線放射能を測定した日の ^{95}Zr 、 ^{95}Nb の量を算出し、その割合を求めた。この値から明らかなように、試料中の ^{95}Zr 、 ^{95}Nb の全体の放射能に対する割合は、1962年2月から6月まで、ほぼ30~40%で、それ以後8月下旬まで、

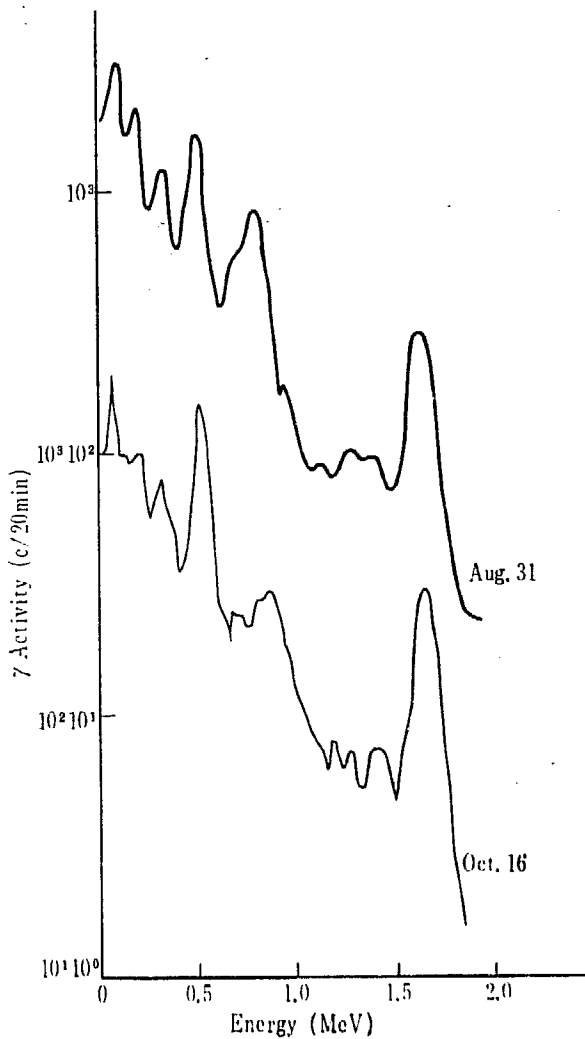


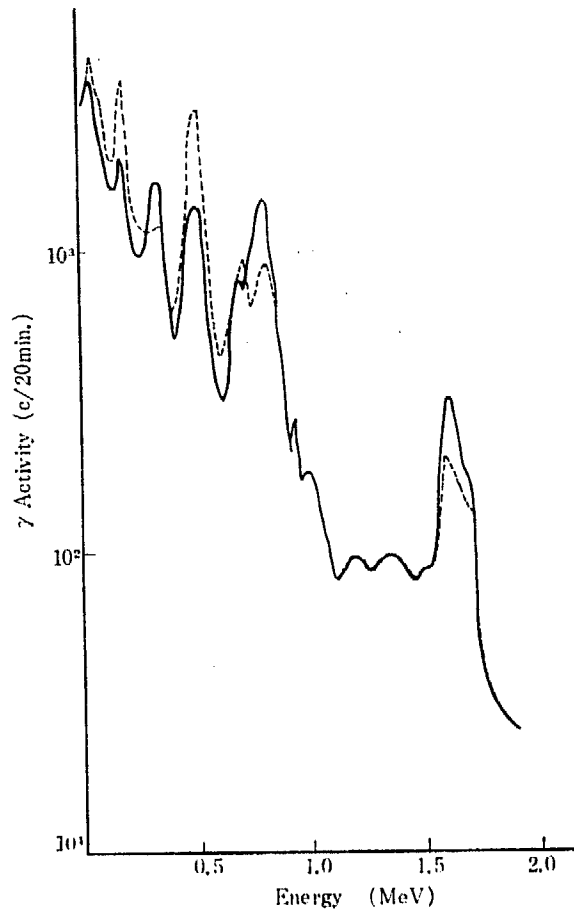
Fig. 7 Annual variations of γ -ray spectra of the rain sample

ほぼ 30~25% であるが、試料によりその存在比には測定誤差以上の差がある。

e. イオン交換分析

使用するカラムとほぼ同じ大きさのカラムを作り、あらかじめ ^{86}Sr , ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{103}Ru - ^{103}Rh , ^{137}Cs および ^{237}U の諸核種を用いて、溶離剤および pH による核種の溶離位置を調べ、つぎに試料のグループ分離を前に述べたようにおこなった。

初期の核分裂生成物には Fig. 6, 7 にも示すように ^{140}Ba - ^{140}La をかなり多量含んでいる。これを前述の方法により分離すれば、 ^{140}La は ^{91}Y (半減期 57.5日) ^{147}Nd (11.3d) などの核種とともに pH=3.5 の 5% クエン酸アンモニウムで溶離され、また ^{140}Ba は pH=4.9 の同溶離剤で溶離される。 ^{140}La は半減期 40.7 時間であり、分離より β 線の測定までかなり時間を



Sampling Spst. 3. 1962
 — γ -ray spectrum of the filterpaper
 γ -ray spectrum of the filtrate
 Detectable Radioactive nuclides
 ^{92}Mo - ^{99m}Tc , ^{132}Te , ^{132}I , ^{133}I , ^{140}Ba , ^{140}La , etc.

Fig. 8 The γ -ray Spectra of the filtrate and residue remain in the filterpaper

要するので、溶離された ^{140}La の放射能は、分離より測定されるまでの時間により、かなり減衰する。他方 ^{140}Ba (半減期 12.8 日) の放射能測定値は ^{140}La の増量によって増大する。

このように短半減期核種の減衰などによる誤差がかなり含まれているが、その補正は全希土類元素では分離された混合放射体の減衰を数日間測定して、その値より、分離された日における放射能を算出した。全アルカリ土類元素の値は補正していない。この結果を TABLE 1. 10, 11 行に示す。

これらの結果をみれば、放射性希土類元素およびアルカリ土類元素の初期核分裂物質中の存在比は、それぞれほぼ全放射能の 30 および 20% であり、希土類元素の存在比は約 1 年の間は 30% を上下する。他方アルカリ土類元素のそれは、約 1 年で 3% に急落す

るようである。ただしこの結果も ^{95}Zr , ^{95}Nb にみられたように測定の誤差以上に、各試料により存在比が違って、このことから、核分裂を起してから試料の採取をするまでの間に、多少なりとも組成の変化が起ることが推定される。

f ^{239}Np , ^{239}Pu の検出^{4,5)}

^{239}Np , ^{239}Pu の検出はつぎのようにおこなった。

試料溶液(原液)の一定量を取り、ほとんど乾固するまで濃縮する。そのうち濃塩酸 1ml を加え、ふたたび乾固し、蒸発残渣を 2ml の 1N 塩酸に溶解する。アスコロビン酸の少量を加え、この溶液をほとんど乾固するまで濃縮する。蒸発残渣を 7.5N 硝酸 5ml に

溶解したのち、7.5N 硝酸で前処理しておいた陰イオン交換樹脂柱 (Dowex 1X8, 100~200メッシュ $\phi=1\text{cm}$, $h=6\text{cm}$) を 0.5ml/min の速度で通す。そのうち約 100 ml の 7.5N 硝酸で樹脂を洗う。 ^{239}Pu の分離ではさらに 3N 硝酸 30 ml で洗う。このようにして核分裂生成物より分離したのち、希硝酸 (^{239}Np の溶離には 0.7N 硝酸, ^{239}Pu の分離には 5% の塩酸ヒドロキシルアミンを含む 0.3N 硝酸) で ^{239}Np あるいは ^{239}Pu の溶離をする。溶離液を濃縮し、白金板上に焼付けたのち、放射能の測定をする。核爆発実験がおこなわれた初期の試料から ^{239}Np は多量検出されたが、 ^{239}Pu はかろうじて検出できた程度である。

4. 付録、雨水中のウランの定量

雨水試料中に含まれているウランの定量をおこなった。これは TBP によるウランの分離と、蛍光法による定量を併用した方法で 20 m μg 以上のウランの分離定量に利用できる。また、初期の放射性降下物中に見られる ^{237}U の分析法として、同位元素希釈法を検討し、比較的簡単に ^{237}U の定量ができることがわかった。以下に分離定量法を述べる。

4.1 分析法

a 蛍光法によるウランの検量曲線⁶⁾

0.02~0.08 μg の範囲の既知量のウラン (VI) を直径 2.4 cm の白金皿に取り、赤外線ランプ下で蒸発乾

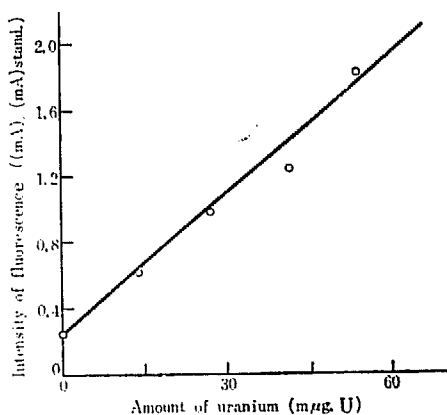


Fig. 9 Calibration curve of uranium

固する。その後、混合溶剤 (NaF, NaKCO₂ 混合) 0.2 g を加え、約 1000°C で 2 分間熔融する。熔融した後、10 分間デシケータの中で放冷し、蛍光強度測定器を使用して、試料の蛍光の強度を測定する。蛍光の強さとウランの量は Fig. 9 に示すように、直線関係になり、この範囲内のウランの量では測定値の誤差は、約 ±5% である。

b 抽出法⁶⁾

13~60 m μg のウランを含む 6N 硝酸溶液 2ml を 5ml の有柱付メスシリンダーに取り、あらかじめ 6N 硝酸で振っておいた 20% TBP 溶液 2ml を加え、約 1 分間激しく振騰する。その後、両層が完全に分離するまで放置し、水層を取り去り、ふたたび 6N 硝酸 2ml を加え有機層を洗う。放置後、水層を取り去り、さらに 6N 硝酸 2ml で有機層を洗う。

約 10 分間放置した後、水層を除去する。5ml のトルエンを入れておいた 100 ml の分液ロートに有機層を移し、シリンダー内を 2ml のトルエンで 2~4 回洗う。洗液は分液ロートに移す。トルエンの全量を 25 ml にし、これに 3 ml の純水を入れて、約 1 分間激しく振騰し、放置する。抽出液を小型ビーカーへ移す。純水による抽出を 3 回くりかえし、抽出水の全量を 10ml とする。この抽出水溶液をほとんど乾固し、その後、抽出物を少量の希硝酸に溶解して、直径 2.4 cm の白金皿に移し、乾固する。

c ウランの定量法

上述のようにして分離した試料を含む白金皿に、混合溶剤 0.2g を加え、約 1000 °C で 2 分間熔融する。約 10 分間放置した後、蛍光の強度を測定する。あらかじめ作っておいた検量線より、ウランの量を求める。この結果を TABLE 2 に示す。

表からも明かなように、抽出、測定による誤差は、約 ±10% である。

TABLE 2. Determination of uranium with fluorometry

Taken U m μ g	Found U m μ g	Error	
		U m μ g	%
13.8	15.0	+1.2	+8.6
13.8	14.2	+0.4	+2.9
27.6	25.5	-2.1	-7.6
27.6	25.5	-2.1	-7.6
41.4	36.8	-3.6	-8.7
41.4	40.2	-1.2	-2.9
55.2	53.6	-1.6	-2.9
55.2	55.8	+0.6	+1.1

d 共存イオンによる影響

蛍光測定法によるウランの定量では、鉄、銅などの元素の共存による妨害作用が知られている⁹⁾。鉄、ニッケル、銅、コバルト、カルシウム、ストロンチウムバリウムなどのイオンと共存するウランを b の抽出法により分離し、定量した結果を TABLE 3 に示す。この結果より、これらのイオンの共存は、ウランの定量にほとんど影響を与えないことがわかった。

とくに鉄は蛍光の消光作用が強いで、⁵⁹Fe を用いて 6N 硝酸の洗浄の回数による ⁵⁹Fe の有機層の濃度を調べたが、その結果は、最初水層に、約 20,000cpm 加えた ⁵⁹Fe はほとんど有機層に移らず、鉄 (II, III) イオンはほとんど完全にウランより分離されることが

TABLE 3. Effect of foreign ions for the determination of uranium

Taken U m μ g	Foreign ion mg	Found U m μ g	Error	
			U m μ g	%
69	Fe (III) 5	65	-4	-6
69	10	69	0	0
69	Ni (II) 3	70	+1	+1
69	Co (II) 2	65	-4	-6
69	Cu (II) 2	64	-5	-7
69	Ca, Sr, Ba (II) 5	68	-1	-1
69	Ca, Sr, Ba (II) 10	65	-4	-6

わかった。

e ウラン-237 の定量

ウラン-237 を含有する試料溶液を小型ビーカーにとり、これに既知量 (0.1~0.5mg ウラン) のウランを加える。この溶液を静かに赤外線ランプの下で加熱し、ほとんど蒸発したとき、1ml の 6N 硝酸を加え、内容物を完全に溶解する。その後、有柱付 5ml メスシリンダーへ移し、さらにビーカーを 0.3ml の 6N 硝酸で数回洗い、洗液をふたたびメスシリンダーへ移す。6N 硝酸溶液の容量が 2~3ml になったとき、6N 硝酸で前処理をしておいた 20% TBP (トルエン溶媒) 2ml を加える。約 1 分間激しく振盪したあとで 3 分間放置する。両層が完全に分離したのち水層を取り去る。ウラン-238 の定量と同様に 6N 硝酸 2ml で 2 回、その後、2~3N 硝酸で 3 回有機層を洗う。有機層の洗浄を終ったあとで、前述の方法にしたがってウランを水層に逆抽出する。

このようにして得たウラン抽出液を、赤外線ランプの下でほとんど蒸発乾固したのち、10% 過塩素酸 1ml を加え、硝酸を完全に飛ばす。そののち 3ml の 1N 塩酸を加える。この溶液の 1ml を 10ml の有柱付メスシリンダーへ移し、既知量の 1N 水酸化ナトリウムで中和したのち、10% 炭酸ナトリウム 2ml, 3% 過酸化水素 0.8ml を加え、水で全量を 10ml にして、370m μ における水に対する吸光度¹⁰⁾ を測定する。この測定値から、あらかじめ作っておいた検量線よりウラン-238 の量を求め、この抽出系における回収率を算出する。残りのウラン溶液 2ml をガラス製試料皿に移し、放射能を測定する。この値に回収率を乗じてウラン-237 の量を求める。これらの結果を TABLE 4 に示す。

表に示すように、ウランの回収率はほぼ 70~90 %

TABLE 4. Determination of uranium-237 with isotope dilution method

Taken ²³⁷ U	Added ²³⁸ U	Found ²³⁸ U		Found ²³⁷ U with β counting	Calcu- lated ²³⁷ U	% Error
		with colormetry	% Re- covery			
cpm	μ g	μ g	%	cpm	cpm	%
824	108	93	86	688	800	-3
824	216	175	81	670	828	0
824	325	275	85	666	790	-4
824	433	309	72	595	832	1
824	542	475	88	695	790	-4

* Remarks: The specific activity of uranium-237 in kept about 1cpm/1m μ g.

であるが、 ^{237}U の定量値は ^{237}U の試料とほとんどよく一致している。希釈に加えたウランの量は0.1~0.5 mgであり、またこの分離時間は短かいので、 ^{238}U の崩壊生成物による ^{237}U の β 測定への影響は少ないので、100 dpm程度の ^{237}U は定量できるであろう。

e 雨水中のウラン-238の定量

全 γ 線放射能を測定したのち、酸処理をし、一定の容量の溶液とした雨試料より、正確に2 mlあるいは5 mlを小型ビーカーに取り、赤外線ランプの下で約半量になるまで濃縮する。この濃縮液を有柱付10 mlのメスシリンダーに移し、ビーカーを濃硝酸で洗い、洗浄液と濃縮液の全量が、最初の原液の量と同じ2 mlあるいは5 mlになるまで濃硝酸を加える。この溶液

TABLE 5. Determination of uranium in the rain water

Sampling date	Rain water l	Residue in rain water		Quantity of uranium-238	
		g	Radioactivity μC	m μg	$\mu\text{g/g}$ residue
1962. 2. 10		0.5	4.3	230	0.5
6. 5	6.5	0.07	8.7	70	1.0
8	3.7	0.08	7.3	80	1.0
11	12.0	0.04	3.9	70	1.7
19	2.6	0.05	3.0	110	2.2
25	3.3	0.05	2.4	105	2.0
7. 3	2.6	0.03	0.5	85	2.8
8. 13		0.09	1.4	220	2.5
9. 24		0.4		310	0.8
10. 15	5.0	0.02	16.4	75	3.7

から前述の方法にしたがって TBP による抽出、水により逆抽出、蛍光法による測定をおこない、ウランの定量をする。このようにして得られた結果を TABLE 5 に示す。

このようにして得られたウランの雨水中の量は、雨量や雨水中に含まれていた放射性降下物の量との間には、ほとんど相互関係がみられず、わずかに蒸発残渣量との間に比例関係が認められる。

参 考 文 献

- 1) W. H. LANGHAM; *Health Phys.* 1, 105 (1958)
その他多数
- 2) H. F. HUNTER, N. E. BALLOU; *Nucleonics* 9, No. 11, C-2 (1951)
- 3) 木村健二郎, その他; *分析化学* 3, 335 (1954)
その他多数
- 4) F. ICHIKAWA; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 713 (1959)
- 5) K. WATANABE; *J. Atom. Energy Soc. Japan*, 3, 497 (1961)
- 6) L. E. GLENDENIN; *The Fission Products*, Mc. Graw-Hill (1951)
- 7) 坂岸昇吉, 上野馨, 南賢太郎; *Radioisotopes*, 12, 11 (1963)
- 8) J. AKAIISHI; *J. Atom. Energy Soc. Japan*, 7, 379 (1960)
- 9) E. AKATSU, et al.; *Radiochimica Acta* 2, 11 (1963)
- 10) 重松恒信; *分析化学講座* 3-A, 137 (共立出版)