

固体表面の放射能汚染とその除去  
に関する界面化学的研究

---

1968 年 9 月

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果の報告のため、つぎの3種の研究報告書を、それぞれの通しナンバーを付して、不定期に公刊しております。

- |         |                                  |                 |
|---------|----------------------------------|-----------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告   | JAERI 1001-3999 |
| 2. 調査報告 | 総説、展望、紹介などを含め、研究の成果、調査の結果をまとめたもの | JAERI 4001-5999 |
| 3. 資料   | 研究成果の普及、開発状況の紹介、施設共同利用の手引など      | JAERI 6001-6999 |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「原研びおりお」でその都度紹介しています。これらの研究報告書に関する頒布、版權、複写のお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あてお申し越しください。

---

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. **JAERI 1001-3999** Research reports,
2. **JAERI 4001-5999** Survey reports and reviews,
3. **JAERI 6001-6999** Information and Guiding Booklets.

Any inquiries concerning distribution copyright and reprint of the above reports should be directed to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

## 固体表面の放射能汚染とその除去に関する界面化学的研究

## 要 旨

固体表面の RI 水溶液による放射能汚染とその除去の機構を界面化学的に研究した。すなわち、RI 水溶液汚染に対し、固体表面を浸透性固体表面（綿布）と非浸透性固体表面（金属、塗料、プラスチック）とに分け、それに応じて汚染機構を汚染除去の観点から分類する一方、除去機構を除去剤の作用と関連させて分類した。以上の分類にもとづき、RI 汚染面を水、界面活性剤、あるいはいろいろな除去剤で除去する方法によって、固体表面の汚染および除去の機構の解明を系統的に行なった。さらに、浸透性、非浸透性のどちらにも分類し難い固体表面（活性炭粉末）についても、同様な方法で汚染および除去の機構の解明を行なった。

1968 年 5 月

日本原子力研究所 東海研究所  
保健物理安全管理部

和 達 嘉 樹

Surface Chemical Studies on Radioactive Contamination  
and Decontamination of Solid Surfaces

## Summary

The mechanisms of RI aqueous solution contamination and its decontamination of solid surfaces were studied surface chemically. Solid surfaces were classified into permeable (cotton cloth) and impermeable (metal, paint, plastic) surfaces, concerning RI aqueous contamination, and the mechanisms of contamination were classified considering also their decontamination. The mechanisms of decontamination were classified according to the actions of decontaminants.

Based on these classifications, the mechanisms of solid surface radioactive contamination and decontamination were studied systematically by means of the washing of RI contaminated surfaces with water, surfactants and decontaminants. In addition, studies were carried out on the mechanisms of the contamination and decontamination of solid surface (active carbon powder) which is difficult to classify into permeable or impermeable surface.

May 1968

YOSHIKI WADACHI

Division of Health Physics and Safety  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute



## 目 次

1. 緒言	1
2. 汚染と汚染除去の一般論	2
2.1 固体表面と汚染機構の分類	2
2.2 汚染除去機構と除去剤の関係	3
3. 実験方法	4
3.1 非浸透性固体表面	4
3.1.1 各種金属表面の RI 水溶液汚染とその除去の実験	4
3.1.2 塗料表面の RI 水溶液汚染とその除去の実験	4
3.1.3 プラスチック表面の RI 水溶液による汚染とその除去の実験	4
3.2 浸透性固体表面	5
3.2.1 RI 水溶液による汚染とその除去の実験	5
3.2.2 油脂共存下における RI 水溶液汚染とその除去の実験	5
3.2.3 放射化分析による汚染とその除去の実験	5
3.2.4 ペーパークロマトグラフィによる実験	6
3.3 活性炭に収着した RI の除去実験	6
4. 実験結果と考察	7
4.1 予備実験	7
4.2 非浸透性固体表面の RI 汚染とその除去	8
4.2.1 各種金属表面の RI 水溶液汚染とその除去	8
4.2.2 塗料表面の RI 水溶液による汚染とその除去	10
4.2.3 プラスチック表面の RI 水溶液汚染とその除去	11
4.3 浸透性固体表面の RI 汚染とその除去	16
4.3.1 $H^+$ および $OH^-$ による除去効果	16
4.3.2 各種のキレート形成剤水溶液による除去効果	19
4.3.3 各種の界面活性剤水溶液による除去効果	20
4.3.4 油性汚染と共存する RI 汚染の除去	25
4.4 活性炭の RI 水溶液による汚染とその除去	27
5. 結論	30
文献	31

## Contents

1. Introduction .....	1
2. General Concepts of Radioactive Contamination and Decontamination .....	2
2.1 Classification of Solid Surfaces, and Contamination Mechanisms .....	2
2.2 Relationship between Decontamination Mechanisms and Decontaminants .....	3
3. Experimental .....	4
3.1 Impermeable Solid Surfaces .....	4
3.1.1 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Metal Surfaces .....	4
3.1.2 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Paint Surfaces.....	4
3.1.3 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Plastic Surfaces .....	4
3.2 Permeable Solid Surfaces .....	5
3.2.1 RI Aqueous Contamination and Decontamination .....	5
3.2.2 RI Aqueous Contamination and Decontamination, Involving Oily Soils .....	5
3.2.3 Study of RI Aqueous Contamination and Decontamination by Activation Analysis .....	5
3.2.4 Study of RI Aqueous Contamination and Decontamination by Paper Chromatography.....	6
3.3 Decontamination of RI Adsorbed on Charcoal .....	6
4. Experimental Results and Discussion .....	7
4.1 Preliminary Experiments .....	7
4.2 RI Contamination and Decontamination of Impermeable Solid Surfaces .....	8
4.2.1 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Metal Surfaces .....	8
4.2.2 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Paint Surfaces .....	10
4.2.3 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Plastic Surfaces .....	11
4.3 RI Contamination and Decontamination of Permeable Solid Surfaces .....	16
4.3.1 Decontamination Effects of H <sup>+</sup> and OH <sup>-</sup> .....	16
4.3.2 Decontamination Effects of Chelating Agents .....	19
4.3.3 Decontamination Effects of Surface Active Agents.....	20
4.3.4 Decontamination of RI, Involving Oily Soils .....	25
4.4 RI Aqueous Contamination and Decontamination of Charcoal .....	27
5. Conclusion .....	30
References .....	31

## 1. 緒 言

1934年にF. JoliotとI. Curieが人工放射能を発見してから30年を経た今日、原子炉や加速器により製造される放射性同位体(RI)が、科学の基礎的、および応用的研究面のみならず、医学や産業の分野にも盛んに用いられており<sup>1)~3)</sup>、今後その利用度はますます増加するものと考えられる。しかし、これにともないRIによる放射能汚染の可能性も必然的に増加してきており、健康管理上はもとより、実験精度の確保の立場からも、その除去は重要な問題になってきた。

放射能汚染の除去は、原理的には汚染の機構が判明していれば決められるもので、この点一般の汚れの場合と変らないが、とくに区別して取扱われる理由は、いくつかの特殊性を持っているからであり、それらは次の5点に帰せられるものである<sup>4)</sup>。

(1) 極微量の汚染でも健康上、または各種の放射能測

定上問題になること。

- (2) 全汚染核種のうちRIのみが問題となり、非放射性核種の除去は問題とならないこと。
- (3) 汚染成分が比較的簡単な化合物であること。
- (4) 汚染量が自然に時間的変化をすること。
- (5) 除去した汚染の後始末がさらに問題になること。

上記のような特殊性を考えると、放射能汚染とその除去の問題は、いわゆる洗濯の問題とはかなり異った面を持つ。

放射能汚染とその除去について問題の本質的解決を得るためには、汚染ならびに除去の機構を明らかにすることが必要である。本論文は、放射能汚染除去の実際的見地より多くの研究に対し<sup>5)~10)</sup>、固体表面のRI水溶液による放射能汚染とその除去機構の解明に寄与することを主な目的とするものである。

## 2. 汚染と汚染除去の一般論

### 2.1 固体表面と汚染機構の分類

汚染除去の観点から固体表面の RI 汚染機構を検討すると、固体表面は次のように分類されることが従来指摘されている<sup>4)</sup>。

- (1) 非浸透性固体表面——汚染が固体表面にとどまり固体内部にまで入らないもの。
- (2) 浸透性固体表面——汚染が固体表面にとどまらず固体内部に入るもの。
- (3) (1) および (2) のどちらにも分類し難い固体表面。

したがって、金属、ガラス、合成樹脂、塗料などが (1) に属し、(2) にはせんい、木材、皮膚などが属することになる。多孔質な活性炭粉末などのように個々の粉末をマクロ的に見ると、内部に入っているように見えるが、ミクロ的に見ると、表面の細隙や細孔の中の空間に入っているだけで、汚染が固体の実質部へは入っていない場合、(3) の分類に入る。

一方、汚染機構は、汚染される固体表面と汚染除去の観点から、次のように分類される。

- (1) 表面汚染
  - (a) 表面物理的汚染——物理的吸着や付着による汚染で、水洗、その他の比較的簡単な除去操作で除去される。
  - (b) 表面化学的汚染——化学的吸着、表面化学反応などで固体表面にかたく付いている汚染で、除去剤でとれるものととれにくいものがある。
- (2) 内部汚染
  - (a) 固体内部に入った汚染が固体内で基質に固定されていないもの。
  - (b) 固体内部に入った汚染が固体の実質との特殊な相互作用のために、固体内で何らかの意味で固定されているもの。

実際上の立場からいうと、(1)-(a) は拭きとり、水洗などの簡単な物理的な操作だけで固体表面に変化を与えることなしに除去できるもので、これを易除汚染と称するならば、(1)-(b) および (2) の汚染は、大なり小なり化学的処理ないし強力な物理的処理をほどこさなければとれないもので、難除汚染と称することができる。以上、これらの汚染の形態を除去過程から考察すると、Fig. 1 のように表わすことができる。

以上のような固体表面 および RI 汚染機構の分類に

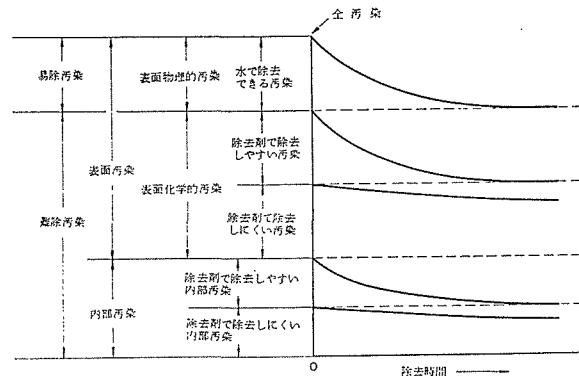


Fig. 1 汚染を水または除去剤で除去したときの汚染量と除去時間との関係

よると、汚染の成分は次のようになる。

- (1) 非浸透性固体表面の場合

$$\begin{aligned} \text{全汚染} &= (\text{表面汚染}) \\ &= (\text{表面物理的汚染}) + (\text{表面化学的汚染}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

- (2) 浸透性固体表面の場合

$$\begin{aligned} \text{全汚染} &= (\text{易除汚染}) + (\text{難除汚染}) \\ &= (\text{表面物理的汚染}) + \{(\text{表面化学的汚染}) \\ &\quad + (\text{内部汚染})\} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

- (3) 浸透性とも非浸透性とも分類し難い固体表面に対しては、その表面をマクロ的に見るかミクロ的に見るかで、汚染に対して (1) あるいは (2) のどちらの取扱いをうけるかがきまってくる。

汚染時間と汚染量の関係については、一般に固体表面の種類によらず、汚染時間が長くなると汚染量が増加し、ある時間後は増加速度はおそくなるか飽和値に達する。この場合、浸透性固体表面は拡散や浸透でおこる内部汚染をとまなうので、非浸透性固体表面より汚染量が飽和値に達するのには時間がかかるものである<sup>11)</sup>。一方汚染時間と除去量の関係は、汚染時間が短いほどいわゆるとれにくい汚染が少いので除去率は大きく、汚染時間が長くなるほど除去率は小さくなるものである<sup>12)</sup>。

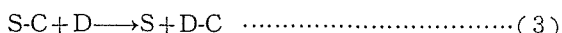
汚染面を水洗、あるいはいろいろな除去剤による除去を行なうことは、これら汚染機構を解明する上に極めて重要なことであり、このような見地よりなる研究もいくつかあげられるが<sup>13)</sup>、本研究においてはこの方法を非浸透性、浸透性、その他のいろいろな固体面に適用し、これら表面汚染の機構の解明を行なうための手段とした。



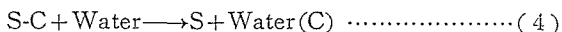
2.2 汚染除去機構と除去剤の関係

RI 汚染をうけている固体表面の汚染除去とは、RI 汚染を固体表面から分離し、かくして遊離した汚染が固体表面を再汚染させないようにすることである。したがって、汚染と表面との結合の形によって適当な除去法が選ばれるべきである。汚染の機構が判明すれば汚染除去法が決められるのも以上の理由からである。

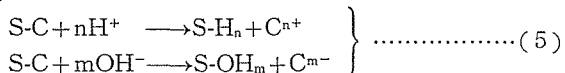
いま、除去剤を用いて汚染除去をする場合について考えてみる。RI 汚染を C、固体表面を S、除去剤を D で表わすと、汚染除去は一般に (3) 式のように書き表わされる。



まず表面物理的汚染の場合、S-C の結合は分子間力のような物理的なものであり、水が D として働いて (4) 式に示すように C が水中に除去される。ただし、C は水に可溶性なものと不溶性なものがある。

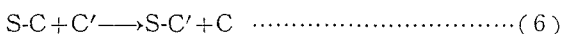


次に表面化学的汚染の場合、S-C の結合の形はいろいろあり、それによって用いられる除去剤が決ってくる。S-C の結合がイオン吸着やイオン交換にもとづく場合には、(5) 式に示すように酸の H<sup>+</sup>、あるいは塩基の OH<sup>-</sup> によるイオン置換反応やイオン交換反応で除去が行なえる。



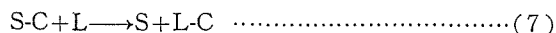
イオン吸着体やイオン交換体を用いる場合も同様であって、C が陽イオンならば H<sup>+</sup> や Na<sup>+</sup> 型イオン交換体で、陰イオンならば OH<sup>-</sup> や Cl<sup>-</sup> 型イオン交換体などを用いて汚染イオンを置換えて除去できる。またさらに、イオンの RI 汚染の除去機構として無機塩による同様な除去も効果的であり、これらについてはいくつかの報告<sup>14), 15)</sup> がなされている。

表面化学的汚染のうちイオン結合でない化学結合汚染の場合は、比較的除去し難いものであるが、同位体交換反応速度の大きいものであれば、(6) 式のように C の非放射性同位体 C' を用いて交換反応によって C を除去しうる。

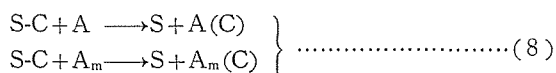


RI 汚染の除去にはキレート形成剤(L) は有効な除去剤として知られているが<sup>16), 17)</sup> ((7) 式)、使用にあ

っては、C に対してキレートの安定度定数の大きいものを使用することが望ましい。とくに、C が遷移金属の場合にキレート形成剤で効果的に除去されることが期待される。



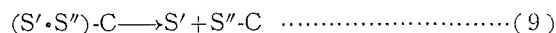
合成洗剤は種類も多く、適用範囲の広い除去剤である。一般の汚れは合成洗剤のミセル(A<sub>m</sub>) の働きで効果的に除去されるものであるが、RI 汚染の場合もミセルの働きで除去される場合が多い<sup>18), 19)</sup>。また時としては、合成洗剤のモノマー(A) が RI 汚染の除去に効果的な場合もある<sup>20)</sup> ((8) 式)。



さらに、RI 汚染と油脂質の汚れが共存している場合とか<sup>19)</sup>、ラジコロイドや加水分解生成物の形で汚染が不溶性のものになっている場合の除去にも、合成洗剤が有効なことがある。

界面活性剤はそれ自身が汚染除去剤として作用する場合のほか、固体内部への強い浸透性により、共存する除去剤の除去効果を高めることがある。例えば、キレート形成剤によるせんの汚染除去効果が、ドデシル硫酸ナトリウムの添加により増加することが知られている<sup>21)</sup>。この観点からキレート形成基を分子内に持った合成洗剤\*を合成し、その除去効果を調べた例もある<sup>22)</sup>。

ペーストを除去剤に用いた固体表面の RI 汚染の除去については今までいくつかの報告<sup>23), 24), 25)</sup> がなされているが、その汚染除去機構はペースト自体の RI 吸着能、あるいはペーストに含まれる酸やキレート形成剤の作用により除去される場合は、今まで述べた汚染除去機構で表わすことができるが、実際にはペーストの研磨作用による汚染表面の機械的剝離をとまうことが多い。この場合の汚染除去機構は上に述べた形のほかに、(9) 式に示すように固体表面層の一部 S'' の剝離によるものが含まれることになる。



以上に述べた点から汚染およびその除去過程を考えると、これら 2 つを併せて研究することが、それぞれの機構の解明に寄与することは明らかである。

\* N-dodecyl benzyl diethylene triamine triacetic acid.

### 3. 実験方法

#### 3.1 非浸透性固体表面

##### 3.1.1 各種金属表面の RI 水溶液汚染とその除去の実験

直径 23mm, 厚さ 1mm の金属円板 (鉄, 銅, 鉛, 真鍮, ステンレススチール (18-8)) の表面を酸化クロム粉末を研磨剤として十分に研磨し, これを 0.1N 水酸化ナトリウムと 95% エチルアルコールの等量混合液に約 1 日浸漬し, 十分水洗したものを試料として実験に供した. ミクロ容量ピペットで  $\text{CoCl}_2$  ( $^{60}\text{Co}$  標識, 中性) については 0.13 ml, 核分裂生成物 (F. P), 硝酸酸性  $\text{pH} \leq 1$ ) については 0.14 ml を試料の清浄面に滴下して直径約 1cm にひろげ, 赤外ランプの下で乾燥後, 汚染放射能を GM 計数装置で計数して汚染量とした<sup>\*1</sup>.

汚染した試料は, 標準洗浄試験機 (昭和機械製ラバードメータ F-I 型) で洗浄を行なった. すなわち, 容量 500ml の試験びん中に 200 ml の除去剤水溶液を入れ, それに 1 枚の汚染試料を入れて, 液温  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , 回転数 42 rpm で 10 分間洗浄した. 洗浄した試料は赤外ランプで乾燥後, 残存汚染放射能を前と同様にして計数し, それから残存汚染量を求めた.

##### 3.1.2 塗料表面の RI 水溶液汚染とその除去の実験

鉄板 (3.5 cm  $\times$  5.0 cm, 厚さ 1~2 mm) に塗料を塗布したものを試料とし, 塗料表面を Tween 80 の 1% 水溶液で洗浄, 水洗後室温で乾燥させた. 試料の清浄表面にミクロ容量ピペットで  $^{60}\text{CoCl}_2$  (無担体,  $\text{pH} 5$ ) については 0.13 ml, F. P (硝酸酸性  $\text{pH} 2$ ) については 0.12 ml 滴下して直径約 1 cm にひろげ, 室温で 1 日自然乾燥した. 汚染放射能を測定後<sup>\*2</sup>, 汚染試料を標準洗浄試験機で水洗した. 洗浄条件は, 洗浄びん (容量 500 ml) ごとに 1 枚の汚染試料を入れ, 200 ml の水とスチールボール (18-8 ステンレススチール, 1/4" 径) を 10 個加えて, 液温  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , 回転数 42 rpm で 10 分間洗浄し

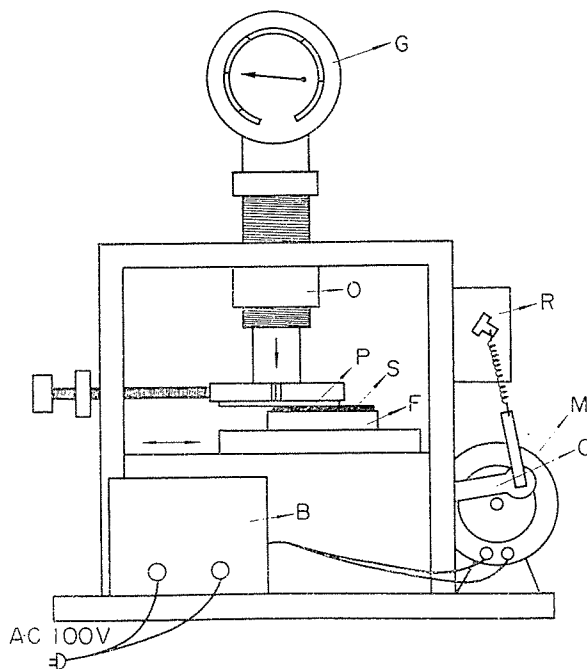
た. 乾燥後, 試料の残存汚染放射能を測定した. 水洗よりさらに 1 ヶ月後, 前と同様な操作で今度は除去剤水溶液を用いて同一試料を再び洗浄し, 残存汚染放射能を測定した.

すべての放射能測定は, 同一条件下で GM 計数装置を用いて行なったもので, 塗料一種類につき 2~3 枚の試料の測定値の平均をとって除去率を求めた.

##### 3.1.3 プラスチック表面の RI 水溶液による汚染とその除去の実験

###### (1) $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ による各種プラスチック表面の汚染とその除去

いろいろなプラスチック板を 2.4 cm  $\times$  2.4 cm に切り, 裏面と側面にパラフィンを塗布し, 表面を石けん水, ついで水洗し, 室温で乾燥したものを試料とした.  $^{90}\text{Y}$  と放射平衡にある  $^{90}\text{Sr}$  を含む  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l の  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (比放射能 50 mCi/mol) 水溶液 300 ml を



G: 圧力計 (0~4 kg/cm<sup>2</sup>), O: 油圧装置  
P: 試料研磨面 (固定), S: 試料  
F: 試料固定台 (可動), R: レジスター  
C: クランク, M: モーター, B: スイッチボックス

Fig. 2. 研磨式汚染除去試験機

\*1  $\text{CoCl}_2$  ( $^{60}\text{Co}$  標識) については  $1.3 \times 10^{-6}$  mol (約  $1.0 \times 10^4$  cpm), F. P については冷却期間 1 年半のもので約  $1.3 \times 10^4$  cpm を試料あたり汚染.

\*2  $^{60}\text{CoCl}_2$  については  $1.1 \sim 1.3 \times 10^4$  cpm, F. P については冷却期間 2 年のもので  $4.0 \sim 4.8 \times 10^3$  cpm を試料あたり汚染.

8 cm×17 cm×5 cm のプラスチック製直方体容器に入れ、その中にパラフィンを塗布していない面を上に向けて試料をならべ、浸漬汚染させた。

所定の時間後に試料をとり出し、水中に1分間浸した後、流水、蒸留水でおおの1分間洗浄し、沷紙で水を吸い取り、乾燥後汚染放射能をGM計数装置で計数し、この値を汚染量とした。次に汚染面を流水、1%の石けん水、流水、蒸留水によりこの順で1分間ガーゼでこすり洗った後、前と同様にして残存汚染放射能を計数し、この値を残存汚染量とした。

この際、試料表面の擦傷による影響を調べるために、試料面をNo. 80のエメリー紙で8~10回こすって擦傷試料を作り、これと平滑試料とについての比較実験も行なった。また、固体試料の組成の影響を調べるために、厚さ約2 mmの塩化ビニル樹脂の上に、TABLE 8に示すような組成をもった厚さ0.3 mmの表面層を密着させた試料について実験を行なったが、これらはすべて平

滑面を用いて行なわれた。

### (2) プラスチックのRI水溶液汚染の各種ペーストによる除去

3.0 cm×3.0 cmのプラスチック(塩化ビニル系)の表面をアセトンで拭き、冷却期間半年以上のF.P水溶液(硝酸酸性pH 0.5~1.0)をマイクロ容量ピペットで0.14 ml滴下し<sup>\*1</sup>、赤外ランプで乾燥後、GM計数装置で汚染放射能を計数した。次に一定量(0.5 g)の除去剤ペースト<sup>\*2</sup>を汚染面に塗り、研磨式汚染除去試験機(Fig. 2, 試作品, 研磨圧力が調節可能なもので、種々の研磨回数で測定できる)にかけて、研磨圧力1.5 kg/cm<sup>2</sup>、研磨回数100回、ペースト塗り換えなしの条件で汚染を除去した後、流水で約2分間洗浄し、乾燥後その残存汚染放射能を計数した。ただし、ペーストで汚染除去を行なうとき、汚染除去試験機の研磨面にガーゼを張り、試料ごとにそれを取り換えることで再汚染を防止した。

## 3.2 浸透性固体表面

### 3.2.1 RI水溶液による汚染とその除去の実験

標準綿布<sup>\*3</sup>、ブロード40番綿布等の浸透性固体試料を、直径2.4 cmないし2.5 cm(4.3.2では3.0 cm)に裁断し、マイクロ容量ピペットで一定量のRI水溶液を滴下汚染し<sup>\*4</sup>、赤外ランプで乾燥後、おおの汚染放射能をGM計数装置で計数して汚染量を求めた。次に標準洗浄試験機によって汚染試料の洗浄を行なった。すなわち、容量500 mlの試験びんに200 mlの除去剤水溶液を入れ、スチールボールを10個加えて、液温30±1°C、回転数42 rpmで10分間洗浄した<sup>\*5</sup>。洗浄後、水切りした試料を赤外ランプで乾燥し、残存汚染放射能を前と同じ条件で計数し、それから残存汚染量を求めた。使用した試薬は、とくにことわらない限り市販の特級品である。

### 3.2.2 油脂共存下におけるRI水溶液汚染とその除去の実験

汚染および除去の方法は3.2.1と同じであるが、試料(標準綿布)にRI水溶液を滴下する前、あるいは後

に、各種の油脂の2%四塩化炭素溶液を0.2 ml滴下し、赤外ランプで乾燥することにより、油脂共存下における汚染試料を作った。その際、RI水溶液だけで汚染したもの(RI試料)、先に油脂を滴下乾燥し、後にRI水溶液を滴下乾燥したもの(O-RI試料)、その逆に先にRI水溶液を、後に油脂を滴下乾燥したもの(RI-O試料)の3種類を、いろいろな油脂ごとに作成した。

### 3.2.3 放射化分析による汚染とその除去の実験

木綿せいのウランによる汚染とその除去の実験(4.3.1(3))においては、汚染剤としてウラニルイオンを用いた。このような場合、ウランそのものの比放射能が低いので、汚染量をウラン自身の放射能として求めるよりも、放射化分析で定量した方が精度よく求められる。このため、汚染溶液中のウランの濃度をあらかじめ重量法で求め、洗浄後の試料のウランの残存量は中性子放射化分析によって求めた。

試料<sup>\*6</sup>に汚染液として硝酸ウラニル水溶液(硝酸酸性pH 2)をマイクロ容量ピペットで0.1 ml、ウランとして1.00 mgを滴下、清浄気流中で室温で約1日自然乾燥させたもの、または10 mgU/mlの硝酸ウラニル水溶液(硝酸酸性pH 2)に30±0.5°Cで20分間浸漬の後、とり出して水切りをしたものを標準洗浄試験機で洗浄した。すなわち、試験びん(容量500 ml)に1枚の汚染試料を入れ、スチールボールを10個加え、除去剤水溶液200 ml、液温30±1°C、回転数42 rpmで10分間洗浄した。これを乾燥後、JRR-1<sup>\*7</sup>中で、4×10<sup>11</sup> n/sec/cm<sup>2</sup>の中性子束で1時間照射した後、5時間冷却し、

\*1 2.2×10<sup>4</sup> cpm/試料の量で汚染。

\*2 ペーストの基材は、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>, アナタス型)、ベントナイト、およびアルギン酸ナトリウムである。

\*3 日本油化学協会洗浄力試験法委員会作成の洗浄力試験法に定められた用布。

\*4 汚染液量は実験によって異なるが0.1 ml前後。汚染核種、汚染放射能、および担体の有無は4.3参照。

\*5 実験に応じて、試験びんに入れる汚染試料の枚数や洗浄液温を変えたものがある(4.3参照)。

\*6 純木綿布、直径2.4 cm、平均重量74 mg。

\*7 日本原子力研究所研究用第1号原子炉。

波高分析器 (RCA 製, 256 チャンネル,  $1\frac{3}{4}'' \times 2''$  NaI (TI)) で生じた  $^{239}\text{Np}$  の 0.22 MeV のピークを求め, その点の放射能と汚染量の直線関係が成立つことから, ウランの残存汚染量を求めた.

### 3.2.4 ペーパークロマトグラフィによる実験

沓紙 (東洋沓紙 No. 50, 2 cm  $\times$  40 cm) の下端に RI 水溶液 (無担体の  $^{45}\text{CaCl}_2$ , および  $^{60}\text{CoCl}_2$ ) をスポットで付け\*, 赤外ランプで乾燥後, 除去剤としての界面活性剤水溶液で, 室温にて 1.5 時間展開した. 展開後, 用いた界面活性剤の沓紙上の分布を染料による蛍光法<sup>26)</sup>

で求めた. すなわち, 陰イオン界面活性剤の Sodium dodecyl sulfate の場合には 0.05% の Rhodamine 6G を, 陽イオン界面活性剤の Dodecyl benzyl dimethyl ammonium chloride と Cetyl pyridinium bromide の場合には 0.05% の Eosine (reddish) を用いて, 展開直後の沓紙に染料溶液を噴霧し呈色させた. そして界面活性剤のミセル生成の有無を, 染料添加後の蛍光の有無によって検出した. そののちこれを乾燥し, 沓紙を 1cm づつの間隔に切り, 各片の放射能を GM 計数装置で計数し, RI 汚染の沓紙上の分布を求めた.

### 3.3 活性炭に収着した RI の除去実験

活性炭 2g を 100 ml の RI 水溶液 (無担体の  $^{60}\text{CoCl}_2$ ,  $^{144}\text{CeCl}_3$ , および  $^{147}\text{PmCl}_3$ ) に加えて, 室温で 1 時間攪拌し, 活性炭に RI を収着させた (以下 Fig. 3 参照). RI 水溶液は塩酸, あるいは水酸化ナトリウムで酸性度を調節したものであり, 各 RI について 1 ml あたりの放射能は  $10^4$  cpm になるようにしておいた.

RI 水溶液中にけん濁している活性炭をガラスフィルター (3 G) で吸引沓過し, 活性炭と沓液の放射能をそれぞれ測定した (Step O). RI 汚染した活性炭を各 50 ml のイオン交換水で 4 回洗浄 (Step W1—W4), さらに各 20 ml の所定の濃度のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液で 4 回洗浄した (Step S1—S4).

放射能測定は各 Step ごとに活性炭と沓液のそれぞれについて GM 計数装置で行なったが, 活性炭の場合は

赤外ランプで乾燥してから, 沓液の場合は蒸発乾涸してから, 一定の条件で放射能を測定した.

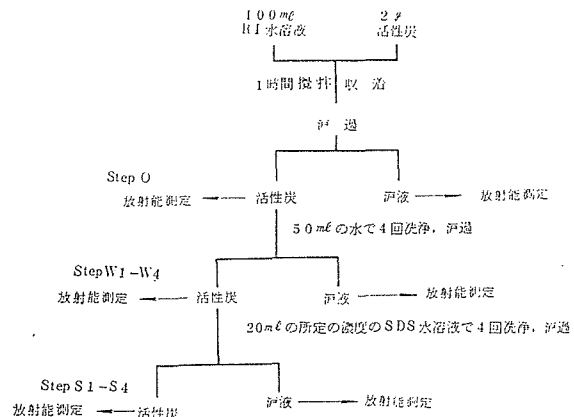


Fig. 3. 実験操作図

\* 各 RI について約  $10^4$  cpm 汚染.

### 4. 実験結果と考察

固体表面のRI汚染とその除去の機構を調べるために、無担体の RI 水溶液、あるいは RI をトレーサーとした無機塩水溶液で固体表面を汚染し、種々の除去剤を用い

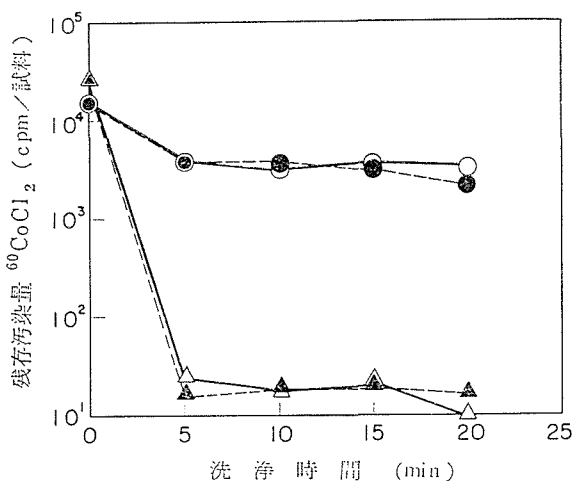
て汚染を除去したが、その際、固体表面の分類 (2.1 参照) に従って、非浸透性固体表面と浸透性固体表面とに大別して実験を行なった。

#### 4.1 予備実験

非浸透性固体としてステンレススチール板(18-8)、および浸透性固体として綿布(さらし)を用い、おのおの 3.1.1 および 3.2.1 の実験方法に従って測定を行なった(ただし、洗浄時間は 10 分とせず、いろいろ変化した)。これらの水洗除去における洗浄効果に対する洗浄時間、および洗浄条件の影響を調べたところ、Fig. 4 のようになった。スチールボールの有無にかかわらず単なる水洗では、両試料とも 10 分間の洗浄で大体除去限界に達していることがわかる。このように、最初の短時間

TABLE 1  $1.5 \times 10^{-6}$  mol/試料の  $\text{CoCl}_2$  ( $^{60}\text{Co}$  標識) 汚染布の除去後の残存量におよぼす洗浄液温の影響 (汚染条件および除去条件は 3.2.1)

除去剤 残存 汚染量	1.0 wt. % エチレンジアミン 四酢酸ナトリウム (pH 10.8)	1.0 wt. % ドデシル硫酸ナト リウム (pH 5.8)
	$\text{CoCl}_2$ ( $10^{-8}$ mol/試料)	$\text{CoCl}_2$ ( $10^{-8}$ mol/試料)
洗浄液温		
16 °C	3.3	26.5
24 "	0.5	2.1
47 "	2.1	7.1



綿布(さらし); 汚染および除去条件は 3.2.1 による。  
○: スチールボールなし, ●: スチールボール10個  
ステンレススチール(18-8); 汚染および除去条件は  
3.1.1 による。  
△: スチールボールなし, ▲: スチールボール10個  
Fig. 4 水洗による除去限界と機械的攪拌効果 (30°C)

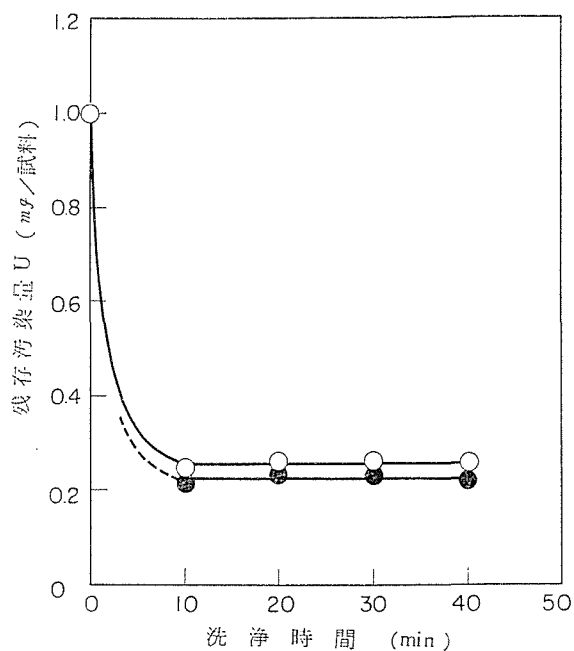
で除去が停止する結果は、一般に RI の水などによる固体表面からの除去によく見られる現象である<sup>19), 27)</sup>。

次に、洗浄温度については、TABLE 1 に見られるごとく、除去剤は高温の方が除去効果は大きい、ある温度以上では、除去効果は飽和するようである。

これらの事情を考え、以後の実験では、30°C で 10 分間洗浄という除去条件を用いた。

次に、汚染後、試料を乾燥した場合と乾燥しない場合とについて、除去しやすさを比較した。硝酸ウラニル水

溶液を滴下汚染してから室温で 1 日自然乾燥して得た乾燥汚染綿布試料と、同溶液に浸漬汚染させて得た非乾燥汚染綿布試料 (3.2.3 参照) とについて、洗浄時間が残存



汚染および除去条件: 3.2.3  
○: 乾燥汚染綿布試料  
●: 非乾燥汚染綿布試料

Fig. 5 ウラン汚染における乾燥汚染綿布試料と非乾燥汚染綿布試料の水洗による除去効果の比較 (30°C)

汚染量におよぼす効果を示したものが Fig. 5 である\*1. Fig. 4 の場合と同様、洗浄時間は 10 分で十分であるこ

とが Fig. 5 でも示されている. この際、乾燥試料と非乾燥試料との残存汚染量は誤差の範囲ではほぼ一致している.

## 4.2 非浸透性固体表面の RI 汚染とその除去

### 4.2.1 各種金属表面の RI 水溶液汚染とその除去

金属表面は非浸透性固体表面の代表的なものであるが、RI 水溶液による汚染とその除去の問題を、鉄、銅、鉛、真鍮、およびステンレススチールを選んで調べた. 実験はそれら金属の清浄な表面を、 $^{60}\text{Co}$  で標識した  $\text{CoCl}_2$  水溶液、あるいは冷却期間 1 年半の核分裂生成物 (F.P)\*2 水溶液で汚染させ、種々の条件下の洗浄により行なわれた\*3. (実験方法は 3.1.1 参照)

Fig. 6 に、 $\text{CoCl}_2$  ( $^{60}\text{Co}$  標識、中性) 水溶液で汚染した各種金属表面を、塩酸と水酸化ナトリウムで pH を調

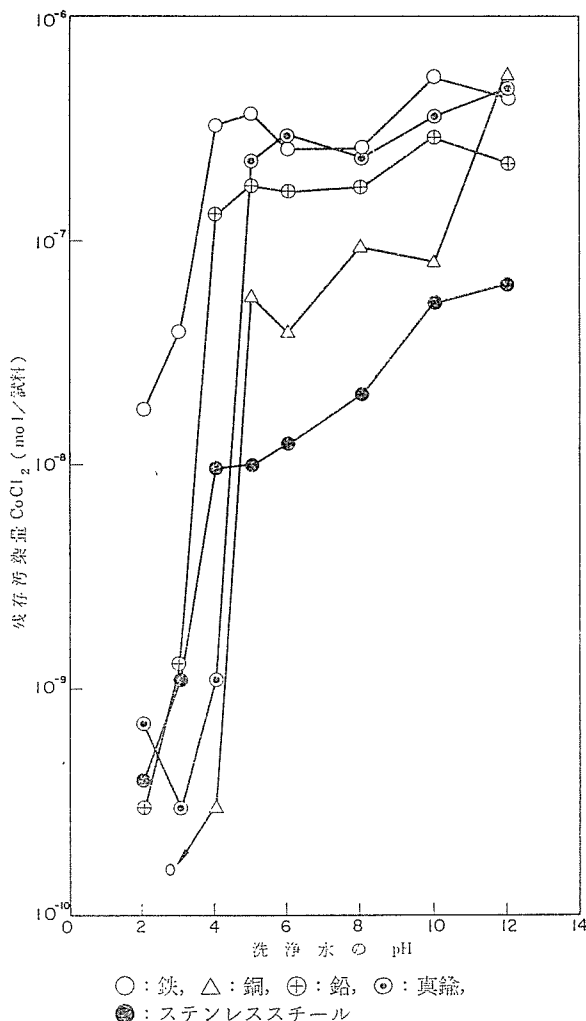


Fig. 6  $^{60}\text{CoCl}_2$  の除去における pH の影響 (10min, 30°C)

節した水で 10 分間洗浄したときの洗浄結果を示す. 同様に、F.P (硝酸酸性 pH $\leq$ 1) 水溶液で汚染した各種金属表面の水洗における pH 効果を図示すると Fig. 7 のようになる.

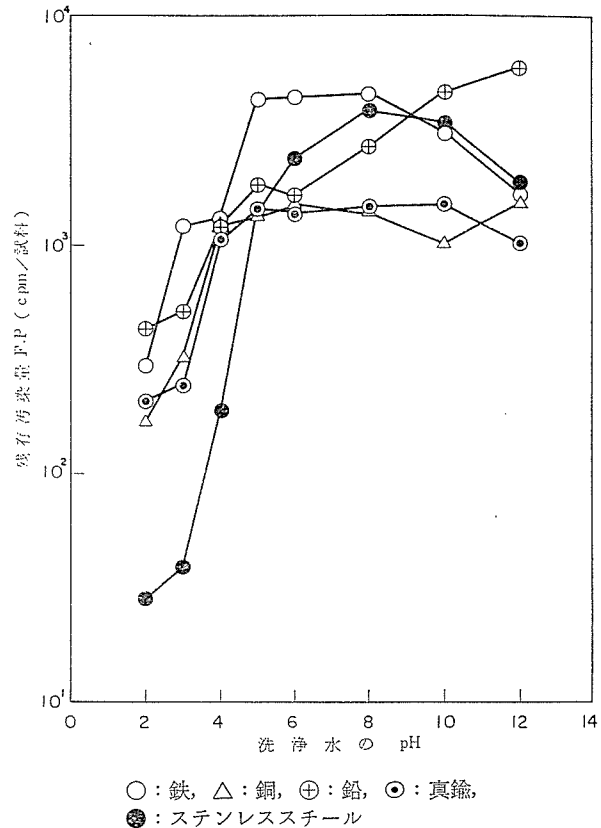


Fig. 7 F.P の除去における pH の影響 (10min, 30°C)

いま Fig. 6 および Fig. 7 において、pH 6 の水で洗って除去される汚染を表面物理的汚染、残存する分を表面化学的汚染と定義するならば、それぞれの図についてこれらの値、およびその全汚染に対する百分率は、TABLE 2 および TABLE 3 のようになる.

各金属表面に共通して、表面物理的汚染量が水洗で除去されない表面化学的汚染量より多く、表面化学的汚染量の占める比が多い順序は、Co 汚染では真鍮>鉛>鉄>銅>ステンレススチール、F.P 汚染では鉄>ステンレススチール>銅>鉛、真鍮となっている. Co 汚染と F.P 汚染でこのような差が出てくるのは汚染核種の違いによることと、汚染液の酸性度の違いによることとが大きな原因と考えられる. このほか、F.P 間の吸着量の違いがあり、cpm では吸着が表わせないことにもよる. このよう

\*1 この場合、10分ごとの洗浄で、洗浄水を新たなものと交換して実験を行なった.

\*2 放射能計数率としては、 $^{144}\text{Ce}$  が多いことが認められている. (文献 28) 参照

TABLE 2 各種金属表面の表面物理的汚染量と表面化学的汚染量. CoCl<sub>2</sub> 汚染 (pH 6 の水で洗浄, 10min, 30°C)

金属表面	表面物理的汚染量 CoCl <sub>2</sub> (mol/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)	表面化学的汚染量 CoCl <sub>2</sub> (mol/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)
鉄	1.10×10 <sup>-6</sup>	85	1.99×10 <sup>-7</sup>	15
銅	1.27×10 <sup>-6</sup>	98	3.38×10 <sup>-8</sup>	2
鉛	1.09×10 <sup>-6</sup>	84	2.10×10 <sup>-7</sup>	16
真 鍮	1.03×10 <sup>-6</sup>	79	2.70×10 <sup>-7</sup>	21
ステンレススチール	1.29×10 <sup>-6</sup>	99	1.18×10 <sup>-8</sup>	1

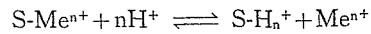
TABLE 3 各種金属表面の表面物理的汚染量と表面化学的汚染量. F. P 汚染 (pH 6 の水で洗浄, 10 min, 30°C)

金属表面	表面物理的汚染量 F. P (cpm/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)	表面化学的汚染量 F. P (cpm/試料)	全汚染量に対する百分率 (%)
鉄	9490	68	4390	32
銅	11610	88	1520	12
鉛	14720	90	1650	10
真 鍮	12220	90	1380	10
ステンレススチール	9940	81	2400	19

な例は, ガラス<sup>291, 301</sup> や塗料<sup>311</sup> の表面についても報告されている.

Fig. 6 および Fig. 7 を見ると, 一般に pH が小さいところ, とくに pH<4 で除去効果が著しい. これら金属イオンは, pH が十分小さいときは Co<sup>2+</sup> のように単純な形のイオンとして存在するが, pH の増大とともに次第に複雑な形の oligomer, あるいは polymer に成長することが知られている<sup>321</sup>. このような重合体形のイオンは, ほかの物質表面に吸着しやすい傾向があることも従来知られている<sup>331</sup>. したがって, 洗浄水の pH が小さい

ほど単純な形のイオンとして固体表面から脱離することになり, このために除去効果が大きくなると考えられる. さらに, pH 減少は H<sup>+</sup> の増大をもたらすから, 固体表面における



のイオン交換が, 液の酸性度増大で右へ移行することも重要な因子と考えられる.

上記 2 つの理由のほかに, 汚染金属面の除去液中への溶解の可能性もある. この効果は, 除去液の pH の減少とともに著しいと考えられる. この汚染面の溶出が実際におきているかどうかを確認するために, 試料金属を JRR-1 原子炉で中性子照射 (中性子束 3×10<sup>11</sup>n/sec/cm<sup>2</sup>) したのち, pH2 の塩酸水溶液で 10 分間洗浄したときの金属の溶出量を求めた. 溶出量は洗浄による試料の放射能の減少に比例するので, 洗浄前の試料の重量に洗浄液と洗浄前の試料の放射能比をかけて求めた. さらに, 各金属について, 簡単に原子が立方体として充填しているとみなして, 溶出量と密度から溶出原子層数を求めた. なお放射能は 5"×4" の NaI (TI) のクリスタルを有する波高分析器 (TMC 製, 400 チャンネル) を用い, 鉄については <sup>59</sup>Fe (1.29, 1.10 MeV), 銅については <sup>64</sup>Cu (0.51 MeV), 鉛については <sup>132</sup>Sb (0.57 MeV), 真鍮については <sup>64</sup>Cu (0.51 MeV), ステンレススチールについては <sup>51</sup>Cr (0.32 MeV) について測定した.

以上の結果を TABLE 4 にまとめて記す. TABLE 4 から, 一般にこれらの金属を pH 2 の水で洗浄 (30°C で 10 分間) すると, たしかに溶解していることがわかる. 溶出原子層数については, これら試料の真の表面積および溶解の均一性の点に問題があるが, いずれにしても Fig. 6 および Fig. 7 の酸性側 (pH<4) における著しい除去効果は, このような金属表面の溶出にもとづくものが与っていることは確かである.

TABLE 4 各種金属を pH 2 の水で洗浄したときの重量減少 (10 min, 30°C)

試 料	照射方法	中性子束 (n/sec/cm <sup>2</sup> )	照射時間 (min)	洗浄前試料重量 (g)	試料放射能計数率 (cpm)	洗浄液放射能計数率 (cpm)	放射能比 (洗浄液/試料)	試料溶出量 (mg/9.0cm <sup>2</sup> (試料))	溶出原子層数
鉄	JRR-1 気送管	3×10 <sup>11</sup>	120	3.1600	2.35×10 <sup>6</sup>	5.00×10 <sup>2</sup>	2.12×10 <sup>-4</sup>	6.7×10 <sup>-1</sup>	4.1×10 <sup>2</sup>
				3.1504	2.62×10 <sup>6</sup>	4.75×10 <sup>2</sup>	1.81×10 <sup>-4</sup>	5.7×10 <sup>-1</sup>	3.5×10 <sup>2</sup>
銅	"	"	10	3.7739	9.20×10 <sup>5</sup>	9.75×10 <sup>4</sup>	1.06×10 <sup>-4</sup>	4.0×10 <sup>-1</sup>	2.1×10 <sup>2</sup>
				3.7508	9.52×10 <sup>5</sup>	8.02×10 <sup>4</sup>	8.42×10 <sup>-5</sup>	3.2×10 <sup>-1</sup>	1.7×10 <sup>2</sup>
鉛	"	"	120	4.5085	1.14×10 <sup>6</sup>	7.28×10 <sup>3</sup>	6.39×10 <sup>-3</sup>	2.9×10 <sup>-2</sup>	9.4
				4.3032	1.41×10 <sup>6</sup>	7.58×10 <sup>3</sup>	5.37×10 <sup>-3</sup>	2.3×10 <sup>-2</sup>	7.4
真 鍮	"	"	10	3.5352	8.65×10 <sup>5</sup>	5.55×10 <sup>3</sup>	6.41×10 <sup>-6</sup>	2.3×10 <sup>-2</sup>	1.3×10
				3.5562	6.75×10 <sup>5</sup>	6.78×10 <sup>3</sup>	1.00×10 <sup>-5</sup>	3.6×10 <sup>-2</sup>	2.0×10
ステンレススチール	"	"	120	3.1761	1.54×10 <sup>7</sup>	9.75×10	6.33×10 <sup>-6</sup>	2.0×10 <sup>-2</sup>	1.3×10
				3.2514	1.64×10 <sup>7</sup>	1.27×10 <sup>2</sup>	7.75×10 <sup>-6</sup>	2.5×10 <sup>-2</sup>	1.5×10

\* 放射能計数率は, 半減期および幾何学的位置の補正をしてある.

## 4.2.2 塗料表面の RI 水溶液による汚染とその除去

非浸透性固体表面を有するとみなされる塗料表面について、無担体の RI 水溶液による汚染とその除去を、塗料の種類を変えて調べた<sup>\*)</sup>。なお塗料の塗布が十分になされていれば下の材質には RI 汚染やその除去は影響されないで、鉄板に塗料を塗布し、数ヶ月経ったものを試料として実験に用いた (実験方法は 3.1.2 参照)。

使用した塗料の組成とブリネル硬度<sup>\*)</sup>を TABLE 5 に示す。これら塗料塗布表面の <sup>60</sup>CoCl<sub>2</sub> 汚染、および F.P

汚染を 1 日後水で洗浄した場合、ならびに、それをさらに 1 ヶ月経ってから、0.018 mol/l のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) で pH3 で洗浄した場合の除去効果を、除去指数 D.I.<sup>\*\*)</sup> で表わすと TABLE 6 のようになる。

<sup>60</sup>CoCl<sub>2</sub> 汚染の水による除去で 1.0 以上の D.I を示すものは、塩化ビニル系樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、ならびにポリウレタン塗料である。

一般に、水洗により汚染がよく除去されるような塗料の表面は、肉眼で見ても滑らかで緻密なものであった。金属表面とは異なり、塗料表面は非浸透性とは言っても

TABLE 5 各種塗料の組成とブリネル硬度測定値

塗料番号	組	成	ブリネル 硬 度	塗料番号	組	成	ブリネル 硬 度
1	塩化ビニル・酢酸ビニル重合体		0.33	15	ポリウレタン		7.95
2	塩化ビニル樹脂		0.68	16	"		1.93
3	塩化ビニル・酢酸ビニル重合体		1.57	17	"		3.48
4	"	"	0.83	18	エポキシ樹脂		1.11
5	塩化ビニル樹脂		1.65	19	"		63.7
6	不飽和ポリエステル樹脂		6.06	20	"		2.46
7	"		7.23	21	ポリエチレン樹脂		2.89
8	"		12.7	22	合成ゴム		0.63
9	ポリエステル樹脂		11.6	23	ポリアミド樹脂		1.38
10	"		1.21	24	塩化ゴム		1.30
11	"		11.6	25	ポリエステル・コーティング		18.2
12	ポリウレタン-A		1.23	26	エポキシ・コーティング		10.6
13	ポリウレタン-B		5.79	27	エポキシ樹脂		14.8
14	ポリウレタン		1.30	—	—		—

TABLE 6 各種塗料の RI 汚染の除去指数 D.I (10 min, 30°C)

塗料番 号	<sup>60</sup> CoCl <sub>2</sub> 汚染に対する D.I		F.P 汚染に対する D.I		塗料番 号	<sup>60</sup> CoCl <sub>2</sub> 汚染に対する D.I		F.P 汚染に対する D.I	
	水 洗	SDS 洗浄	水 洗	SDS 洗浄		水 洗	SDS 洗浄	水 洗	SDS 洗浄
1	1.65	2.42	1.63	2.15	15	1.40	2.31	1.38	1.92
2	1.27	2.45	1.57	2.17	16	0.73	2.07	1.54	2.42
3	1.49	2.34	1.42	1.71	17	0.57	2.39	1.41	2.48
4	1.29	2.09	1.35	1.92	18	0.08	0.12	0.28	0.79
5	1.17	2.12	0.54	1.01	19	0.60	1.00	0.81	1.50
6	1.03	2.06	1.19	2.23	20	0.64	1.98	1.33	2.09
7	0.63	0.88	1.07	1.86	21	0.70	2.07	1.20	1.99
8	1.33	2.16	1.18	2.24	22	0.54	1.94	1.20	1.75
9	0.75	1.14	1.00	2.20	23	0.76	2.16	1.17	2.17
10	0.28	0.65	1.32	1.52	24	0.31	1.11	0.99	1.40
11	0.60	0.64	1.18	1.63	25	0.31	0.77	1.00	1.40
12	0.87	1.60	0.80	1.77	26	0.76	1.30	1.05	1.97
13	0.26	0.81	0.45	0.93	27	0.35	0.68	0.84	1.37
14	1.14	1.90	1.42	2.28	—	—	—	—	—

<sup>\*)</sup> 所定機械を用い、所定規格のスチールボールを、圧力  $P$  (kg) で試料表面へおしつけた時の表面のくぼみ直径  $d$  (mm) を測定する。ボールの直径を  $D$  (mm) とすると、ブリネル硬度は、

$$H = \frac{P}{\frac{\pi}{2} D (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ で表わされる。}$$

<sup>\*\*)</sup> 除去指数  $D.I = \log \left\{ \frac{\text{除去前汚染放射能 (cpm/試料)}}{\text{除去後残存汚染放射能 (cpm/試料)}} \right\}$

以下、文中および図表中の D.I は、すべてこれを指すことにする。



一般に多孔性なものがあると思われるが、同じ組成の塗料でも D. I に差があったり、ポリウレタン塗料 (No. 13) やエポキシ樹脂塗料 (No. 18) が小さい D. I 値を与えているのは、このような表面の多孔性に起因するものと考えられる。

水洗後 1 ヶ月経ってから行なった 0.018mol/l の SDS (pH 3) による洗浄結果は、一般に水洗の結果と平行している。この場合にも、塗料表面の粗密性が影響するものかも知れない。SDS 水溶液の高い浸透性を考えると、表面の粗密性にもとづく D. I 値は、水の場合よりもむしろ増大することが考えられるが、事実、TABLE 6 の結果はその傾向を示している。

なお、ブリネル硬度と RI 汚染の除去指数 D. I の間には、はっきりした関係は見いだせなかった。

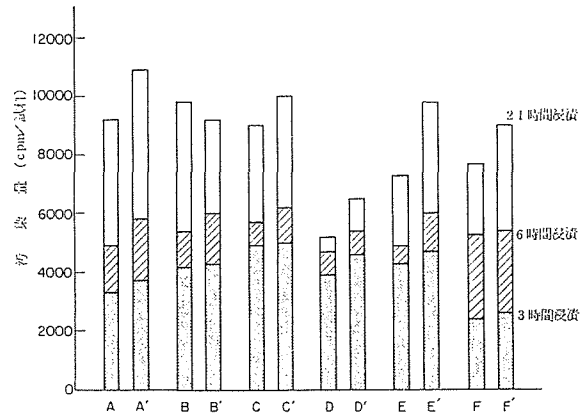
4.2.3 プラスチック表面の RI 水溶液汚染とその除去

(1) <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y による各種プラスチック表面の汚染とその除去<sup>31)</sup>

TABLE 7 に実験 (実験方法は 3.1.3-(1) 参照) に用いた市販品の各種プラスチックの主要成分、機械的性質、および表面状態を示す。

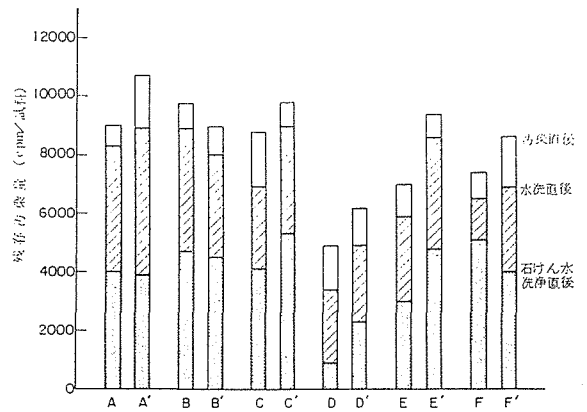
これらの試料の平滑表面試料と擦傷表面試料を、おのおの 1.0×10<sup>-2</sup> mol/l の Sr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (<sup>90</sup>Sr 標識) 水溶液中に浸漬し、所定の時間ごとにとり出したときの汚染量を調べると Fig. 8 のごとくなり、ほとんどすべての試料について、平滑表面試料 (A, B, C, ……) より擦傷表面試料 (A', B', C', ……) の方が汚染量が多いことがわかる。

これらの汚染試料を水洗し、ついで石けん洗ったのちの残存汚染量は、Fig. 9 のようになる。平滑表面試料と擦傷表面試料とをこの図について比較すると、水洗直後の値については、一般に後者の方が残存量が多い傾向にある。換言すれば、擦傷した試料の方が汚染されやすく、水でとれにくいということになる。擦傷にもとづく差は、表面における微孔や細隙、その他のおうとつが原因していると考えられる。ただし、石けん水で洗ったものは概してよく除去されていて、表面状態で有意の差



† A, B, C, ……は、TABLE 7 のそれであり、プライムを付した A', B', C', ……は、それぞれを 3.1.3 記載の方法で表面擦傷したものを表す。

Fig. 8 市販プラスチック試料の汚染量と浸漬時間との関係



A, B, C, …… および A', B', C', …… については、Fig. 8 の † を参照。

Fig. 9 市販プラスチック試料の残存汚染量の除去過程における変化

が認めがたい。

試料の組成の影響を調べるために、TABLE 8 に示す組成のプラスチック板\* (厚さ 0.3 mm) を、所定時間汚染液に浸して浸漬時間と汚染量との関係を求めたところ Fig. 10 のようになった。

PVC と DOP のみで作った試料 G のみは著しい汚染が認められるが、それ以外の試料では見掛け上あまり差

TABLE 7 市販プラスチック試料

記号	主要成分	厚さ (mm)	機械的性質	表面状態
A	クマロン系樹脂	3	かなり固いがもろい	やや粗
B	塩化ビニル系樹脂 I	2	折れやすく、折曲げるとすじ割れを生じる	平滑
C	” ” II	3	Aと同じ	やや粗
D	” ” III	2.2	弾性大、折曲げてもすじ割れを生じない	平滑
E	” ” IV	2.5	DとBとの中間の弾性	”
F	テフロン	1.8	Dと大体同じ	”

\* TABLE 8 所載の各種試料を調整、提供して下さった第一プラスチック工業株式会社に感謝する。

TABLE 8 プラスチックス板試料の組成 (%)

記号	PVC <sup>a)</sup>	DOP <sup>b)</sup>	COP <sup>c)</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub>	Pb Stearate	Ba Stearate	Stearic acid	CaCO <sub>3</sub>	PAE <sup>d)</sup>	顔料
G	66.2	33.1	0	0	0	0	7.0	0	0	0
H	63.7	"	"	2.6	"	"	0.6	"	"	"
I	65.0	33.8	"	0	1.2	"	0	"	"	"
J	58.5	21.7	16.4	1.3	"	"	"	"	"	"
K	52.4	19.4	14.7	2.1	1.0	"	"	10.5	"	"
L	56.9	22.0	15.5	2.2	1.1	0.06	"	"	"	2.31(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
M	"	22.4	"	"	"	"	"	"	"	1.94(TiO <sub>2</sub> )
N	"	22.0	"	"	"	"	"	"	"	2.31(PbCrO <sub>4</sub> )
O	56.8	23.7	"	"	"	"	"	"	"	0.79(Carbon black)
P	57.3	23.8	"	"	"	"	"	"	"	1.16(Cyanine blue)
Q	56.9	"	"	"	"	"	"	"	"	1.54(Cyanine green)
R	52.4	19.4	"	"	"	0	"	"	5.5	0

a) Polyvinyl chloride    b) Di-2-ethylhexyl phthalate    c) Pentachlorodiphenyl    d) Polyethyleneglycol alkyl ester

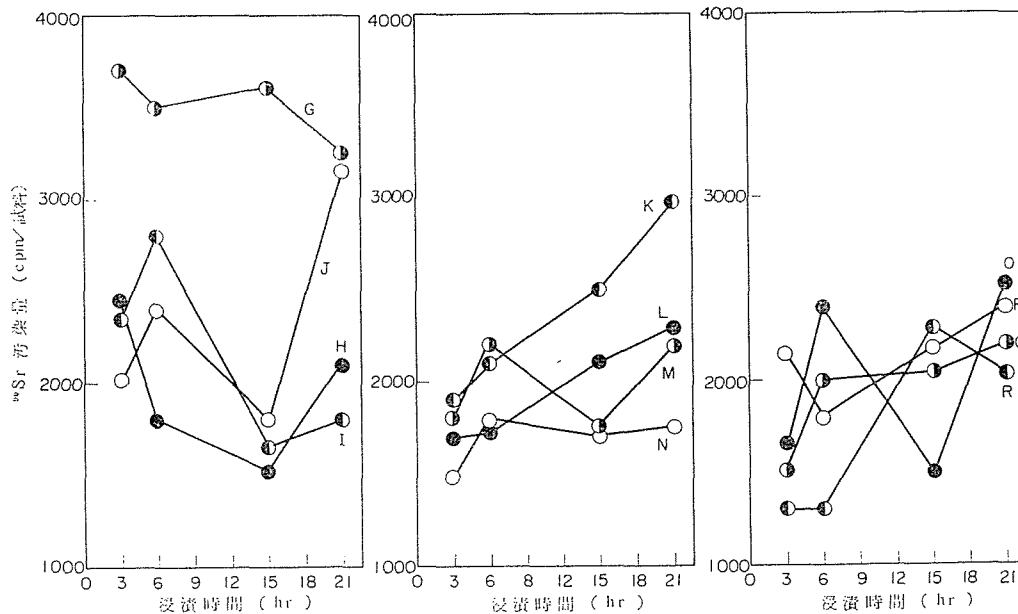


Fig. 10 プラスチックス板試料の <sup>90</sup>Sr 水溶液による汚染量と浸漬時間との関係 (図中の記号は TABLE 8 参照)

がないようである。すなわち、塩化ビニル系の樹脂試料において、主剤の PVC+DOP に対する種々の混和剤の添加は、一般に汚染を少なくすることが Fig. 10 から知られる。混和剤は PbCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> などのように一般にイオン性の化合物であるが、その添加による材質のイオン交換性の増大よりも、それによる表面層の物理的性質の変化の方が大きい影響を与えるためとして説明される。すなわち、混和剤の添加は試料表面を滑らかにし、4.2.2 で述べたような細隙や微孔を少なくするので、溶液がこれらの裂目に浸み込んで汚染（内部汚染）を増加させるのを抑えるためと考えられる。拡散過程を伴うような汚染のおこる表面を用いた場合、固体表面の化学的性質と同様に、固体自身の物理的構造も汚染量や汚染速度に大きい影響を与えることは、<sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> によるゼラチン膜の汚染<sup>11)</sup> について示されている。Fig. 8 で同じ塩化ビニル系でも、機械的にもろいもの（試料B）より滑らかで弾力

性のあるもの（試料D）の方が汚染が少ないことは、このような推定を支持する。

汚染除去した各試料を2ヶ月放置し、十分放射平衡に達してから放射能を計数し、標準試料\* のそれと比較すると、試料表面に付着した Sr の量を求めることができる。イオン半径が 1.13Å<sup>35)</sup> の Sr イオンが試料表面に最密充填していると仮定した原子層数でこの Sr 付着量を表わすと、市販プラスチック試料については TABLE 9 のようであり、同様な操作をプラスチック板試料について行なったのが Fig. 11 である。

TABLE 9 において、試料 F または F'（いずれもテフロン）の放射能が、除去直後と放射平衡時とで著しい差があることは興味がある。定性的にいて、除去直後における放射能計数値の大部分が <sup>90</sup>Y にもとづくことは確か

\* 汚染液 (3.1.3 参照) の一定量を取り、2.4cm×2.4cm のインデアン紙にしみ込ませたものを標準試料とした。

TABLE 9 21 時間汚染試料（市販プラスチック試料）の汚染除去後における  
残存汚染放射能計数値と Sr 付着量

試料号	残存汚染放射能計数値 (cpm)		Sr 付着量 (原子層数)	試料号	残存汚染放射能計数値 (cpm)		Sr 付着量 (原子層数)
	除去直後	放射平衡時			除去直後	放射平衡時	
A	3931	76	3.2	D	1040	55	2.4
A'	3320	527	23.2	D'	2509	39	1.7
B	4642	59	2.6	E	3209	21	0.9
B'	4437	141	6.2	E'	4533	477	2.1
C	4170	52	2.3	F	5378	4	0.2
C'	3992	1342	59.0	F'	4375	2	0.1

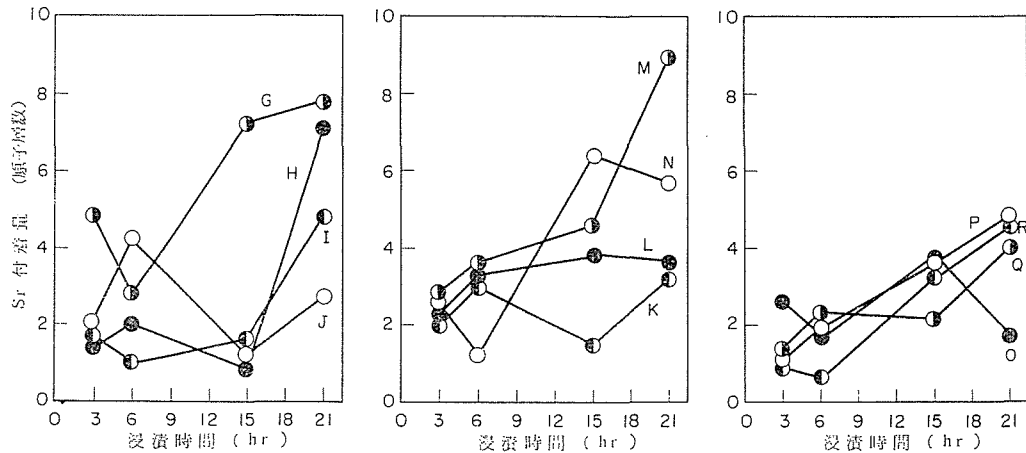


Fig. 11 プラスチック板試料の汚染除去後における Sr 付着量と汚染時間との関係  
(図中の記号は TABLE 8 参照)

である。本実験とほぼ同じ条件のもとで <sup>90</sup>Y のラジコロイドが生成されることが示されているが<sup>36)</sup>、おそらくこの場合も、テフロンの表面に <sup>90</sup>Y のラジコロイドが付着（または吸着）しているのであろう。この際、完全に無極性なテフロンと <sup>90</sup>Y のラジコロイドとは、おそらく分子間力的な力で相互作用を示すのであろう。

表面の平滑度が汚染機構に関与するこのような効果は、Fig. 11 においても混和剤の添加による Sr の付着量の減少として現われている。すなわち、除去のちでも固体表面に固く付いている Sr の量は、二、三の例外を除き PbCO<sub>3</sub> や CaCO<sub>3</sub> などの固形物を加えて表面を滑らかにした試料の方が、基材 (PVC や DOP) だけの試料よりもずっと少い。（これが Sr の汚染が少かったためなのか、それとも Sr の汚染除去がしやすかったためなのかはこのままでは不明であるが。）

Fig. 10 で、試料 M (TiO<sub>2</sub> 含有) と N (PbCrO<sub>4</sub> 含有) が <sup>90</sup>Sr と <sup>90</sup>Y の付着量がとくに多くないのに、Fig. 11 では <sup>90</sup>Sr については、対照試料 J に比べて極めて多量の付着を示している。これが汚染除去後の値であるとしても、長時間の浸漬における顕著な Sr 付着量の増大は、これら顔料による Sr<sup>2+</sup> の吸着、またはイオン交換などによるものと解釈される。ただし、顔料粒子は試料表面よりはむしろ内部に多く存在していると考えられるか

ら、これらと Sr<sup>2+</sup> との反応が汚染に対して大きな寄与を持つのは、浸漬時間の長くなるということになる。

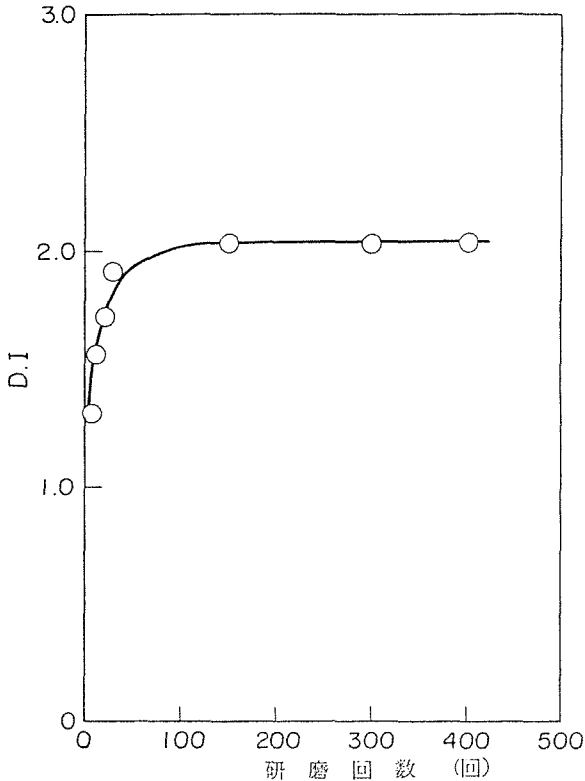
(2) プラスチック表面における RI 水溶液汚染の各種ペーストによる除去

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>, アナタス型)<sup>\*1</sup>、ベントナイト、およびアルギン酸ナトリウムをおのおの基材として、それに界面活性剤やキレート形成剤を加えて RI 汚染除去剤としてのペーストを作り、研磨式汚染除去試験機を用いて、プラスチック (塩化ビニル系) 表面の F. P 汚染の除去を行なった<sup>24)</sup> (実験方法は 3.1.3-(2) 参照)。

予備実験として、汚染除去条件を決めるため、酸化チタンペースト<sup>\*2</sup> を用いて D. I におよぼす研磨圧力、研磨回数、およびペーストの塗りかえ回数の影響を調べた結果、それぞれ Fig. 12~Fig. 14 の結果を得た。これらの結果から、測定値の再現性を考慮して汚染除去条件は、研磨圧力 1.5 kg、研磨回数 100 回、ペーストの塗りかえ

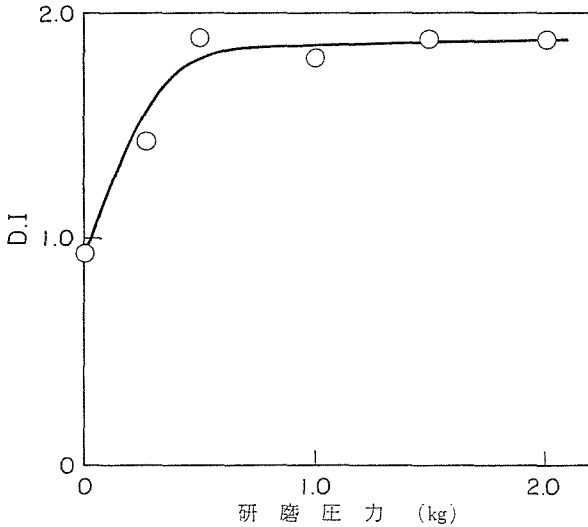
\*1 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) はアナタス型のものが RI 汚染の除去に効果があるので<sup>25)</sup>、本実験にはアナタス型のものを用いている。

\*2 酸化チタンペーストの混合組成; 酸化チタン …… 25 g  
 ( 1 wt. % SDS …… 8 ml )  
 ( 25 wt. % ヘキサメタリン酸ナトリウム 6 ml ) 20 ml  
 水 …… 6 ml



試料：プラスチック (塩化ビニル系)  
除去剤：酸化チタンペースト

Fig. 12 研磨回数の変化が F.P 汚染の D.I. におよぼす影響 (研磨圧力：1.0 kg, 室温)



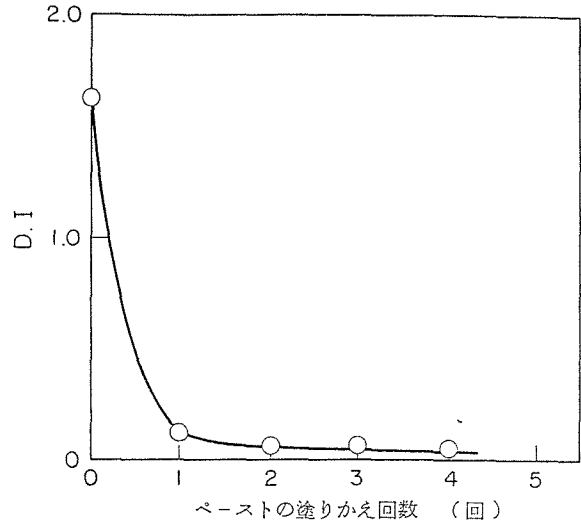
試料：プラスチック (塩化ビニル系)  
除去剤：酸化チタンペースト

Fig. 13 研磨圧力の変化が F.P 汚染の D.I. におよぼす影響 (研磨回数：50 回, 室温)

なしの条件のもとに実験を行なった。

(a) 酸化チタンペースト

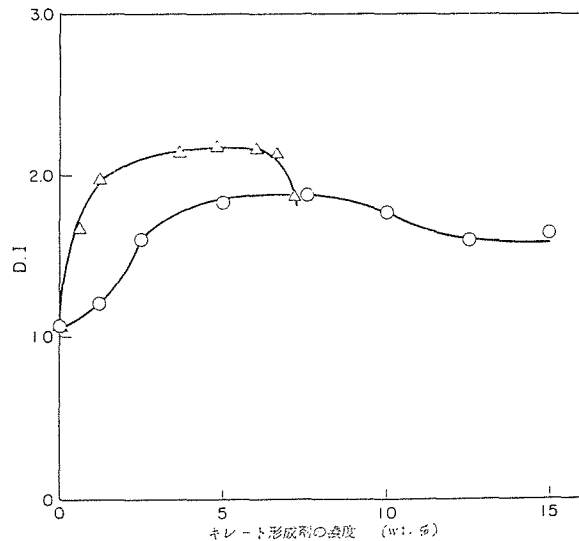
酸化チタンペーストによる F.P 汚染の除去について行なった Fig. 12 および Fig. 13 の結果を見ると、研磨圧力 0 における D.I. ≒ 1 に対し、圧力を加えて研磨した場合には約 2 を示し、研磨圧力が大きな役割を占めている



試料：プラスチック (塩化ビニル系)  
除去剤：酸化チタンペースト  
ただし、各回の D.I. は、おのおの前の値に対してのものである。

Fig. 14 ペーストの塗りかえ回数による F.P 汚染の D.I. の変化 (研磨圧力：0.5 kg, 研磨回数：20 回, 室温)

ことがわかる。すなわち、酸化チタンによるイオン吸着、ヘキサメタリン酸ナトリウムによるキレート形成、および SDS のミセル効果等によって除去されなかった汚染の大部分が、酸化チタンの研磨作用によって効果的に除去されるのである。このような酸化チタンペーストの研磨作用による除去効果は皮膚の RI 汚染の除去においても見られている<sup>37)</sup>。ペーストに添加するキレート形成剤の量と除去能との関係を示すと、Fig. 15 のようになる。キレート形成剤の添加量の増加とともに一般に除去能も増加するが、あまり添加するとかえって低下する傾向が



○：ヘキサメタリン酸ナトリウム  
△：エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

Fig. 15 酸化チタンペースト (酸化チタン 25g : 液量 20ml, 0.4 wt. % の SDS を含む) 中のキレート形成剤の F.P 汚染の D.I. におよぼす影響 (室温)

ある。これはおそらく、汚染面に対するペーストの密着性の低下など二次的因子によるものと考えられる。事実、キレート形成剤を過度に加えると、ペーストの離漿現象や汚染面に対する付着性の低下などが見られた。

これらの結果を総合すると、次のような混合組成のペーストが実用上もっとも便利であることが知られた。

酸化チタン……………25 g  
 SDS; 0.4 wt. %  
 ヘキサメタリン酸ナトリウム; 7.5 wt. % } …20 ml  
 水

および、

酸化チタン……………25 g  
 SDS; 0.4 wt. %  
 エチレンジアミン四酢酸ナトリウム; 6 wt. % } 20 ml  
 水

(b) ベントナイトペースト

ベントナイトペーストについて、ベントナイト：水の比を変えて D.I の変化を調べると、Fig. 16 のようにな

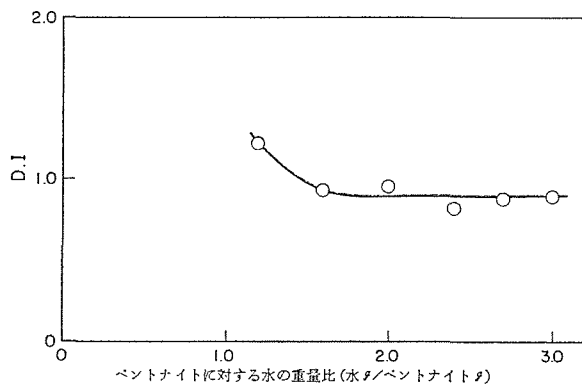


Fig. 16 ベントナイトペーストの F.P 汚染の D.I に対するペースト組成の影響 (室温)

り、固いペーストほど高い D.I を示すことがわかるが、これは、酸化チタンペーストの場合と同様、この場合研磨作用が汚染の除去に大きく寄与しているためと考えられる。ベントナイトはその構造上水和により膨潤するので、ペースト\* を作ってからの経過時間も大きな因子になると予想される。Fig. 17 は D.I に対する経過時間の影響を調べたものであるが、作ってから 2 日経ったものの D.I が高いことがこの図からわかる。このことはベントナイトの水和にもとづく構造変化が原因になっているものと考えられる。

ベントナイトペースト中の SDS、あるいはヘキサメタリン酸ナトリウムの量を変えた場合の D.I は、それぞれ Fig. 18 および Fig. 19 となる。前者の効果がほとんど見られないのは、SDS の除去作用がミセル形成にもとづく

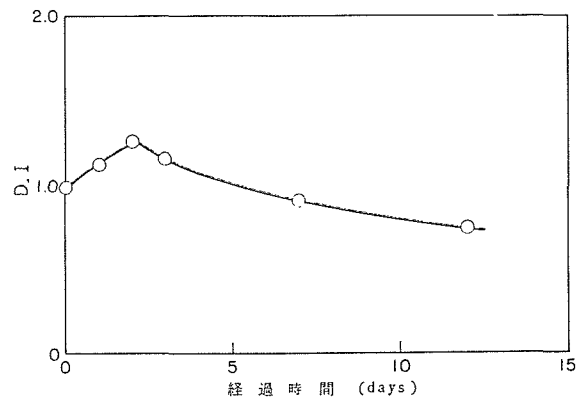


Fig. 17 ベントナイトペースト作製後の経過時間と F.P 汚染の D.I (室温)

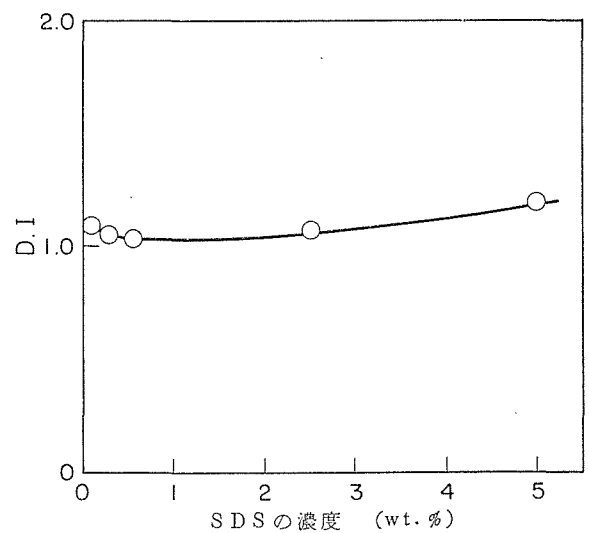


Fig. 18 ベントナイトペースト (ベントナイト 5g: 液量 8ml, 5wt. % のヘキサメタリン酸ナトリウムを含む) の F.P 汚染の D.I に対する添加 SDS の濃度効果 (室温)

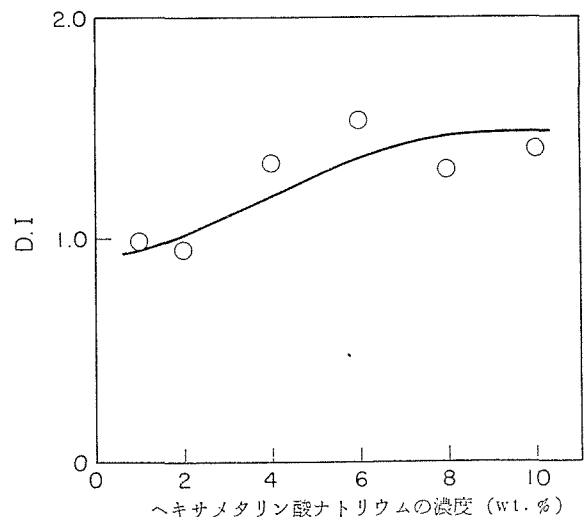


Fig. 19 ベントナイトペースト (ベントナイト 5g: 液量 7ml) の F.P 汚染の D.I に対する添加ヘキサメタリン酸ナトリウムの濃度効果 (室温)

\* ベントナイトペーストの混合組成; ベントナイト…10 g  
 (10 wt. % SDS……………0.24ml)  
 (10 wt. % ヘキサメタリン酸ナトリウム… 8ml) …16 ml  
 水……………7.76ml)

く可溶化や乳化のためであること(後述)を考えると、イオン交換や表面研磨にもとづく除去機構を主とするペースト剤には、あまり除去助長効果はないということになる。これに対し、後者、すなわちヘキサメタリン酸ナトリウムの除去作用がイオン交換的ないし化学反応的なものであるために、その除去助長効果は、Fig. 19 のように濃度とともに増大している。

(c) アルギン酸ペースト

いろいろな混合組成のアルギン酸ペーストによる F.P の汚染除去能を求めた結果を TABLE 10 に示す。この結果、最も F.P 汚染の除去に効果があるペーストの混合組成

は、アルギン酸ナトリウム; 2 wt. %, クエン酸; 5 wt. %, Tween 80; 0.3 wt. % であることがわかる。そのときの D.I は 1.48 である。

この場合の RI 汚染除去作用は、先の酸化チタンペーストやベントナイトペーストが示したような研磨作用は考えられず、もっぱら含まれる酸の H<sup>+</sup> 効果やキレート形成効果等の化学反応によるものと考えられる。事実、ほかのペーストと異なり、アルギン酸ナトリウムは塩酸の添加によりゲル化するが、固体面を研磨するほど堅い粒子は存在しないことが知られている<sup>38)</sup>。

TABLE 10 種々の混合組成のアルギン酸ペーストの除去率

ペーストの番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
混合組成											
アルギン酸ナトリウム (wt. %)	2	2	2	2	2	2	2	3.3	2	2	2
塩酸(M)	0.05	0.05					0.1				
クエン酸(wt. %)			5	5	5	5		8.3	1.5		
シュウ酸(wt. %)											0.5
Tween 80(wt. %)		1	1	0.3		0.3					
S D S (wt. %)					0.3						
ヘキサメタリン酸ナトリウム(wt. %)						5	5				
D. I	1.46	1.32	1.27	1.48	1.44	1.25	1.30	1.20	1.44	1.02	1.30

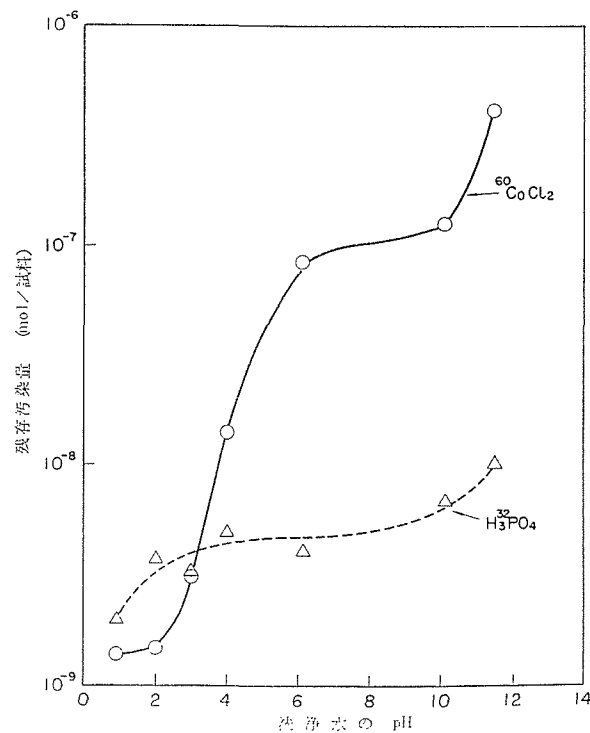
4.3 浸透性固体表面の RI 汚染とその除去

浸透性固体表面を有するものとして、均一な汚染試料を作製しやすい木綿布を選び、各種除去剤による汚染除去実験を中心に、RI 水溶液汚染とその除去の機構について調べた。

4.3.1 H<sup>+</sup> および OH<sup>-</sup> による除去効果

(1) 担体を有する RI 汚染の場合<sup>39) \*1</sup>

CoCl<sub>2</sub> (<sup>60</sup>Co 標識, 塩酸酸性 pH 1.5) 水溶液で汚染<sup>\*2</sup>した試料(標準綿布, 直径 2.5 cm, 平均重量 30 mg)を、塩酸と水酸化ナトリウムで pH を調節した水で洗浄した結果を、Fig. 20 に実線で示す。一般に、中性およびアルカリ性では汚染はあまり除去されないが、酸性では非常によく除去されることがわかる。同じようにして、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>32</sup>PO<sub>4</sub> 標識, 塩酸酸性 pH 1.5) 水溶液による汚染<sup>\*3</sup>を示すと同図の点線のようになり、<sup>60</sup>Co に比べて<sup>32</sup>PO<sub>4</sub> 汚染は除去効果の pH 依存性は少く、水洗(中性)のみでかなりの量が除去される。



汚染量 <sup>60</sup>CoCl<sub>2</sub> 1.0 × 10<sup>-6</sup> mol/試料  
<sup>32</sup>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 7.7 × 10<sup>-7</sup> mol/試料

Fig. 20 担体汚染剤による汚染布の水洗における pH 効果 (10 min, 30°C)

\*1 実験方法は 3.2.1 参照。ただし、汚染試料は、1 試験びんに 2 枚入れて洗浄を行なった。

\*2 汚染液量は 0.10 ml, 汚染量は CoCl<sub>2</sub> 1.0 × 10<sup>-6</sup> mol (約 23400 cpm)/試料。

\*3 汚染液量は 0.077 ml, 汚染量は H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 7.7 × 10<sup>-7</sup> mol (約 9900 cpm)/試料。

この  $^{60}\text{Co}$  と  $^{32}\text{PO}_4$  との挙動の違いは、前者が中性よりアルカリ性の溶液中で複雑な形の Polymer を形成する<sup>32),40)</sup> のに対し、 $^{32}\text{PO}_4$  は広い pH 範囲で可溶性<sup>41)</sup> であること、および、木綿布はアニオンを吸着しにくいこと<sup>42)</sup> にもとづくものと考えられる。

いま 2.1 に述べたような方法により、pH 6 の水で洗ったときの洗浄結果から、これらの汚染量を易除汚染量（水洗除去汚染量）、および、難除汚染量（水洗残存汚染量）に分けると、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{32}\text{PO}_4$  のそれぞれにつき次のようになる。

	$^{60}\text{Co}$	$^{32}\text{PO}_4$
易除汚染量	$9.2 \times 10^{-7} \text{mol/試料}$	$7.66 \times 10^{-7} \text{mol/試料}$
難除汚染量	$8.3 \times 10^{-8} \text{mol/試料}$	$4.1 \times 10^{-9} \text{mol/試料}$

木綿せいのイオン交換容量は、種々のカチオンについて大体  $10 \mu\text{eq/g}$  程度と測定されているので<sup>41),43)</sup>、この値を用いて試料がイオン交換をする量の飽和値を求めると、 $\text{Co}^{2+}$  では  $15 \times 10^{-8} \text{mol/試料}$  となり、難除汚染量の  $8.3 \times 10^{-8} \text{mol/試料}$  と近い数値のものとなる。さらに、いま Fig. 20 に示した各実験値を用いて、各 pH における上記の難除汚染量の除去量と除去率を示すと TABLE 11 のようになる。酸性になるほど  $^{60}\text{Co}$  の難除汚染が除去されやすいことがわかる。以上のことから、 $^{60}\text{Co}$  の汚染は、 $\text{Co}^{2+}$  という簡単な形でなされていたと考えられる。

これに対し  $^{32}\text{PO}_4$  の場合、 $^{60}\text{Co}$  に比べて汚染の多くは中性の水洗で簡単に除去される易除汚染であるが (Fig. 20)、除去後残存する難除汚染は、酸性でも除去されにくいことが TABLE 11 からわかる。

TABLE 11  $\text{H}^+$  あるいは  $\text{OH}^-$  が難除汚染の除去におよぼす効果—担体を有する場合 (10min, 30°C)

pH	難除汚染量			
	難除汚染の除去量 $\text{Co}$ (mol/試料)	難除汚染の除去率 (%)	難除汚染の除去量 $\text{PO}_4$ (mol/試料)	難除汚染の除去率 (%)
0.9	$8.2 \times 10^{-8}$	99	$2.1 \times 10^{-9}$	51
2.0	$8.2 \times 10^{-8}$	99	$4.0 \times 10^{-10}$	10
3.0	$8.0 \times 10^{-8}$	96	$9.0 \times 10^{-10}$	22
4.0	$6.9 \times 10^{-8}$	83	$\approx 0$	$\approx 0$
6.1	0	0	0	0

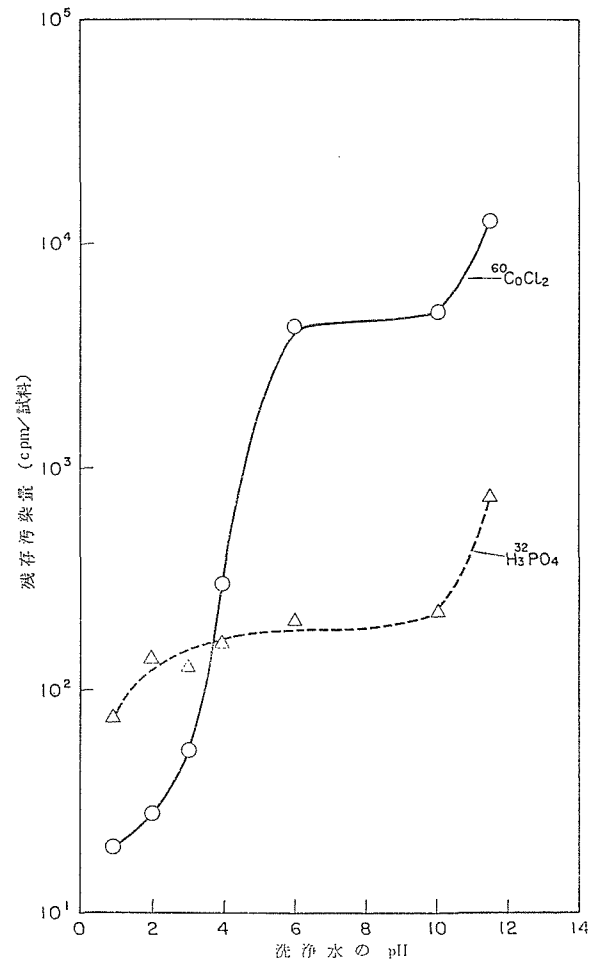
(2) 無担体 RI 汚染の場合<sup>39),\*1)</sup>

(1) と同じ実験方法で、無担体の  $^{60}\text{Co}$  ( $^{60}\text{CoCl}_2$ 、塩酸酸性 pH 1.5) 汚染<sup>\*2)</sup>、および  $^{32}\text{PO}_4$  ( $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ 、塩酸酸性 pH 1.5) 汚染<sup>\*3)</sup> の各種 pH における水洗による除去実験が標準綿布について行なわれ、その結果が Fig. 21 に示してある。Fig. 20 の担体のある場合に比べると前と全く同じような除去傾向が  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{32}\text{PO}_4$  汚染の両方

\*1) 実験方法は 3.2.1 参照。

\*2) 汚染液量は 0.12 ml, 汚染量は 約 18900 cpm/試料。

\*3) 汚染液量は 0.078 ml, 汚染量は 約 11400 cpm/試料。



汚染量  $^{60}\text{CoCl}_2$  18900 cpm/試料  
 $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$  11400 cpm/試料

Fig. 21 無担体汚染剤による汚染布の水洗における pH 効果 (10min, 30°C)

TABLE 12  $\text{H}^+$  あるいは  $\text{OH}^-$  が難除汚染の除去におよぼす効果—無担体の場合 (10min, 30°C)

pH	難除汚染量			
	難除汚染の除去量 $^{60}\text{Co}$ (cpm/試料)	難除汚染の除去率 (%)	難除汚染の除去量 $\text{PO}_4$ (cpm/試料)	難除汚染の除去率 (%)
0.9	4330	$\approx 100$	140	67
2.0	4320	99	70	33
3.0	4290	99	80	38
3.9	4050	93	50	24
6.0	0	0	0	0

の場合に見られる。さらに難除汚染の除去率 (TABLE 12) も担体のある汚染の場合 (TABLE 11) のそれと比べて大体一致しており、無担体汚染も担体を有する汚染の場合と同一の汚染機構をもつ可能性を示すものと解釈される。

いま上記の実験結果を相互に比較するために、易除汚染量と難除汚染量の比をとると TABLE 13 のごとくなり、無担体 RI による汚染は、担体がある場合に比べ全汚染に対する難除汚染の割合が大きいことがわかる。このよ

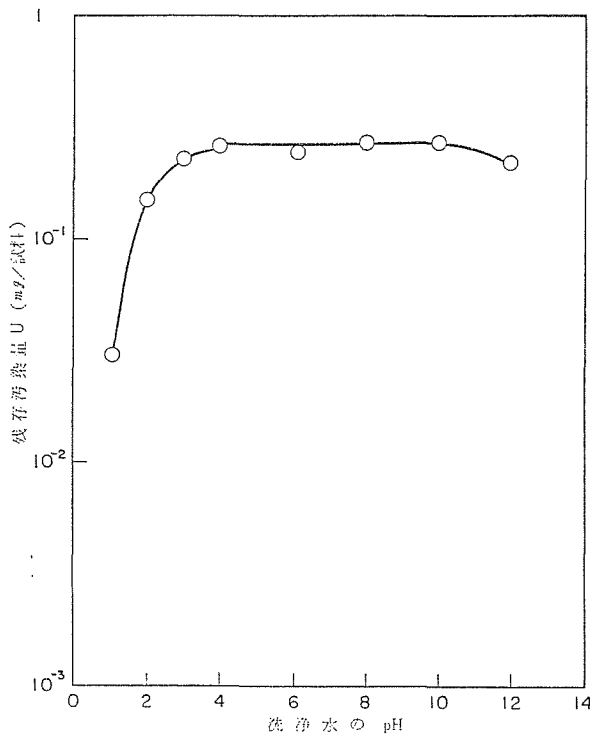
TABLE 13 全汚染量に対する易除汚染量と難除汚染量の比 (30°C)

R I 汚染	易除汚染量/試料	全汚染量に対する百分率(%)	難除汚染量/試料	全汚染量に対する百分率(%)	難除汚染量/易除汚染量
<sup>60</sup> CoCl <sub>2</sub> (無担体)	14550cpm	77	4350cpm	23	0.30
<sup>60</sup> CoCl <sub>2</sub> (担体あり)	9.2 × 10 <sup>-7</sup> mol	92	8.3 × 10 <sup>-8</sup> mol	8	0.090
H <sub>3</sub> <sup>32</sup> PO <sub>4</sub> (無担体)	11190cpm	98	210cpm	2	0.019
H <sub>3</sub> <sup>32</sup> PO <sub>4</sub> (担体あり)	7.66 × 10 <sup>-7</sup> mol	99.5	4.1 × 10 <sup>-9</sup> mol	0.5	0.0054

うに汚染剤の濃度が小さくなると易除汚染に比べて難除汚染の割合が増加する例は、ウランの場合<sup>12)</sup>にも認められていることである。

(3) ウラン汚染の場合<sup>12)</sup> \*

純粋な木綿布を UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (硝酸酸性 pH 2) 水溶液で汚染し、いろいろな pH の水で除去すると、Fig. 22 に示されるように酸性側 (pH < 3) でよく除去されることがわかる。これは、綿布の Co<sup>2+</sup> 汚染の結果と同様、酸性側では汚染剤が UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の形で容易に除去されることを示すものと考えられる。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の加水分解については種々の文献<sup>41), 45), 46)</sup>があるが、実際に UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の可視部吸収 (420 mμ) による結果は、pH > 3.2 における吸光度の急激な増加が加水分解分の増加、従って UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の減少を示すものとされている<sup>47)</sup>。前の場合と同じようにして難除汚染の除去量とその除去率を掲げると TABLE 14 のようになり、<sup>60</sup>Co 汚染と類似の傾向を示しており、pH < 3 において難除汚染が除去されやすいことを示している。



汚染量: U 1.00 mg/試料 (μ: 0.034 NaCl)

Fig. 22 ウラン汚染した木綿布の水洗における pH 効果 (10 min, 30°C)

TABLE 14 H<sup>+</sup> あるいは OH<sup>-</sup> が難除汚染の除去におよぼす効果 (10 min, 30°C)  
難除汚染量; U 0.25 mg/試料

pH	難除汚染の除去量 U (mg/試料)	難除汚染の除去率(%)
1.0	0.22	88
2.0	0.10	40
3.0	0.02	8
4.0	≈ 0	≈ 0
6.1	0	0

一方、木綿せんいに対するウランの吸着量 (物理吸着と化学吸着の和) を別に求めた。実験方法としては、試料の木綿布を細かく切り、その 2 g を種々の pH の硝酸ウラニル水溶液 (ウラン濃度 0.10 mg/ml) 100 ml の中に加え、液温 30 ± 0.2°C で 20 分間攪拌して、吸着前後における濃度差から吸着平衡におけるウランの木綿せんいへの吸着量を測定した。その結果を Fig. 23 に示す。

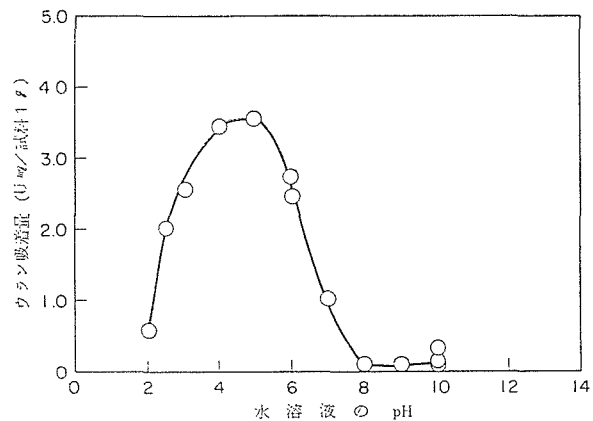


Fig. 23 ウランの吸着量におよぼす pH の影響 (30°C)

Fig. 23 に見られるように、ウランの吸着量は pH 4~5 に極大値を示している。木綿せんいのイオン交換容量は 10 μeq/g 位であるが<sup>41), 43)</sup>、pH 4~5 の吸着量の極大値をウランの量として UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> について求めると、30 μeq/g という大きな値になる。これは、ウランが木綿せんいの全てのカルボキシル基にイオン結合したとしてもあまる値で、その理由は、ウランが単純なウラニルイオンとしてではなく、加水分解によって生じた種々の陽イオン多量体<sup>44), 45)</sup> や多核錯体<sup>46)</sup> が汚染の主体をなすためと考えられる。また、さらに高い pH で再び吸着量が減るのは、錯体の大きさがさらに増大して吸着しにくい状態になるか、または UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> が Na<sup>+</sup> によっておしのけられること

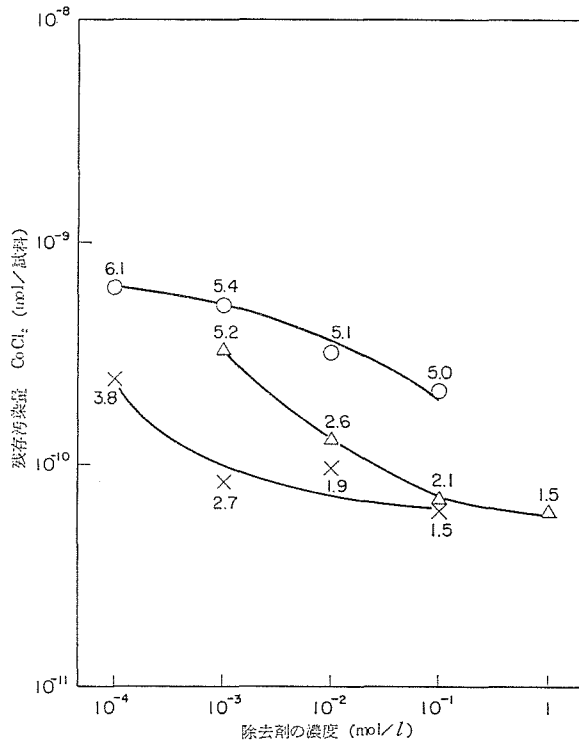
\* 実験方法は 3.2.3 参照。



によるものと考えられる。このような例は、ステアリン酸単分子膜に対する種々の重金属イオンの吸着に数多く見られるところである<sup>18)</sup>。

4.3.2 各種のキレート形成剤水溶液による除去効果<sup>19)</sup>\*

ヘキサメタリン酸ナトリウム (Hexa-P), エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA), およびクエン酸について,  $\text{CoCl}_2$  ( $^{60}\text{Co}$  標識) 汚染の除去におよぼす除去剤の濃度の影響を測定した結果を Fig. 24 に示す。各キ

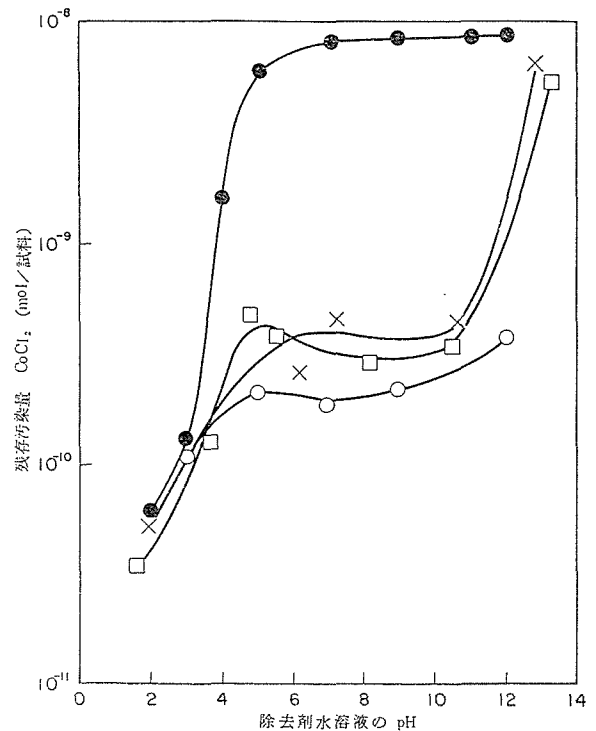


汚染量:  $\text{CoCl}_2$   $1.0 \times 10^{-8}$  mol/試料  
 x: ヘキサメタリン酸ナトリウム  
 o: エチレンジアミン四酢酸ナトリウム  
 Δ: クエン酸  
 ただし, 図中の数字は除去剤水溶液の pH 値  
 Fig. 24 各種キレート形成剤の濃度と除去効果の関係 (10 min, 30°C)

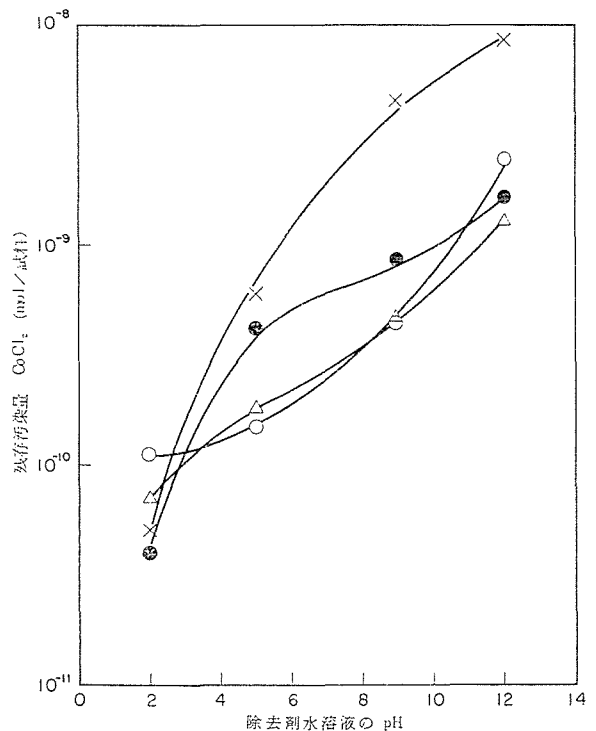
レート形成剤とも高濃度になると除去率が増加し, 全汚染量の 98% から 99% 以上も除去することがわかる。しかしながら, この図を水洗浄における pH の影響を示す Fig. 20, 21 と比較すると, キレート形成剤濃度依存性よりも pH 依存性の方がはるかに大きい。このことはさらに, キレート形成剤の解離度が pH に強く依存し, 従ってキレートの安定度も pH で著しく変化する<sup>16)</sup> という事情を考えると, ますます無視できないことになる。

そこで, 0.1 mol/l の Hexa-P, EDTA, およびピロ

\* 実験方法は 3.2.1 参照。  
 用いた試料は, 綿布 (プロード 40 番, 直径 3.0 cm), 汚染は試料あたり  $\text{CoCl}_2$   $1.0 \times 10^{-8}$  mol ( $10^8$  cpm)。



汚染量:  $\text{CoCl}_2$   $1.0 \times 10^{-8}$  mol/試料  
 x: ヘキサメタリン酸ナトリウム  
 o: エチレンジアミン四酢酸ナトリウム  
 □: ピロリン酸ナトリウム  
 ●: 水  
 Fig. 25 0.1 mol/l の各種キレート形成剤水溶液の pH と除去効果の関係 (10 min, 30°C)



汚染量:  $\text{CoCl}_2$   $1.0 \times 10^{-8}$  mol/試料  
 x: 酢酸 ●: 酒石酸  
 Δ: クエン酸 o: シュウ酸  
 Fig. 26 0.1 mol/l の各種有機酸水溶液の pH と除去効果の関係 (10 min, 30°C)

TABLE 15 難除汚染の除去量および除去率とキレート安定度定数.  
難除汚染量; Co  $8.2 \times 10^{-9}$  mol/試料

除去剤	難除汚染の除去量 (mol/試料)	難除汚染の 除去率(%)	キレート安定度定数 $\log K_1(^{\circ}\text{C}, \mu)$		備 考
			Co <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	
EDTA	$7.98 \sim 8.01 \times 10^{-9}$	97~98	16.21(20 $^{\circ}$ C, 0.1 MKCl) 15.4(30 $^{\circ}$ C, 0.1 MKNO <sub>3</sub> )	8.63(20 $^{\circ}$ C, 0.1 MKCl)	
Hexa-P	$7.94 \times 10^{-9}$	97	Hexa-P > Pyro-P*	—	* 文献 28)
Pyro-P	$7.81 \sim 7.98 \times 10^{-9}$	95~97	~4(—, —)	4.66(19 $^{\circ}$ C, —)	
酢酸	$3.70 \sim 7.61 \times 10^{-10}$	45~93	0.67(20 $^{\circ}$ C, 1(NaClO <sub>4</sub> ))	0.43(20 $^{\circ}$ C, 0.2(KCl))	Co <sup>2+</sup> の代わりに Ni <sup>2+</sup> の 値を示す
酒石酸	$7.37 \sim 7.80 \times 10^{-10}$	90~95	9.9(30 $^{\circ}$ C, 75% Dioxan)	1.65(25 $^{\circ}$ C, 0.2(KCl))	“
クエン酸	$7.65 \sim 8.02 \times 10^{-10}$	93~98	—	2.85(25 $^{\circ}$ C, 0.16(NaCl))	Sr <sup>2+</sup> については $\log K_{\text{MHL}}^{\text{M}}$ の値で示す
シュウ酸	$7.76 \sim 8.05 \times 10^{-10}$	95~98	4.7(18 $^{\circ}$ C, —→0)	2.54(18 $^{\circ}$ C, —→0)	

リン酸ナトリウム (Pyro-P) について除去効果に対する pH の影響を調べた結果, Fig. 25 が得られた. 同様な実験を 0.1 mol/l の酢酸, シュウ酸, 酒石酸, およびクエン酸について行なうと Fig. 26 のようになる.

4.3.1 で用いた方法により, 中性付近 (pH 5~9) における各キレート形成剤, および有機酸の難除汚染に対する除去量と除去率を求めると, TABLE 15 の第 2 および第 3 欄のようになる. いま, これらのキレート形成剤の Co (II) 塩, および Sr 塩についてキレート安定度定数を文献<sup>19)</sup>で求めると, 同表の第 4 および第 5 欄のようになる. キレート安定度定数の大きい, すなわち, 大体においてキレート形成能が大きいほど, よく Co の難除汚染を除去していることが理解される.

汚染体たる Co イオンは, イオン交換で綿布上に付いており, 従って, 強い酸性では H<sup>+</sup> の作用で汚染が除去されやすいという 4.3.1 の結果からすると, pH が非常に小さいところでは汚染除去されやすいはずである. 一方, キレートの安定度は pH が高くなるほど一般に大きくなる. 従って, アルカリ性ではキレート形成能の大きい EDTA, Hexa-P, および Pyro-P 等は, pH 11 近くまで中性におけると同等の除去率を示すが, さらにアルカリ性になると, OH<sup>-</sup> の作用で金属イオンの水酸化物形成による沈殿<sup>20)</sup>とキレートそのものの加水分解<sup>21)</sup>のため, かえって除去率が低下するものと考えられる. これらの諸作用を模型的に表現すると Fig. 27 のようになり, それらを合成すると図中の総合除去効果曲線のようになって, 典型的キレート形成剤の場合の Fig. 25 の除去曲線が理解される. なお, キレート形成作用が弱い程難除汚染の除去率は低く, 中性からアルカリ性にわたって幅広い平坦が現われないはずで, これらの例が Fig. 26 である. とくにキレート形成作用が弱い 1 価の有機

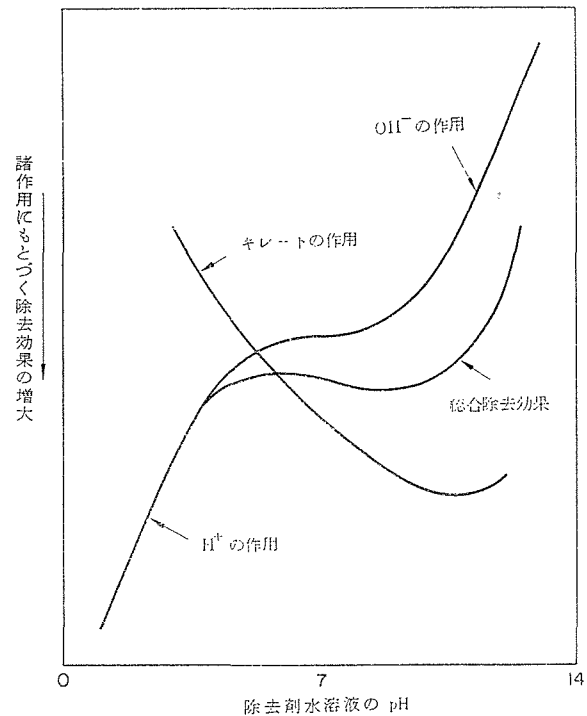


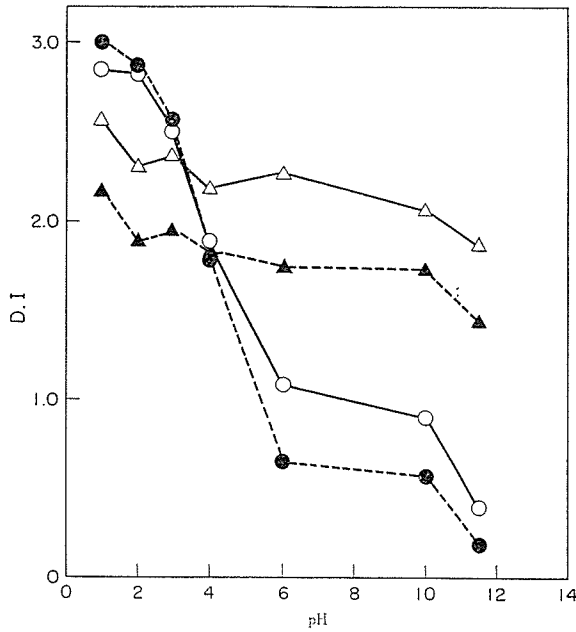
Fig. 27 キレート形成剤の除去効果

酸である酢酸が, 単調な除去曲線を与えるのも同じ理由にもとづくものと考えられる.

なお, 同様な効果は, 無担体の <sup>90</sup>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による汚染の EDTA や Hexa-P による除去についても得られている<sup>21)</sup>.

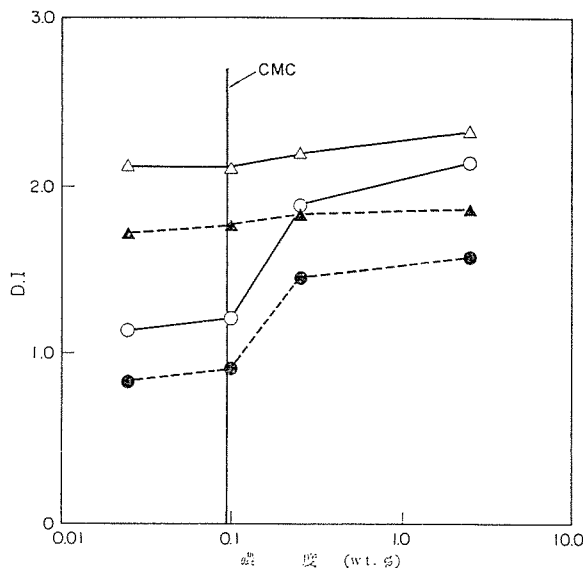
#### 4.3.3 各種の界面活性剤水溶液による除去効果

水(対照実験), および各種の界面活性剤の濃度を変えて, 標準綿布(直径 2.5 cm, 平均重量 30 mg) について RI 汚染の除去能を調べた結果を Fig. 28-a ~ f に示



○ :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (担体あり)    △ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (担体あり)  
 ● :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (無担体)    ▲ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (無担体)

Fig. 28-a 界面活性剤がない場合 (水だけ) の D.I と pH との関係 一対照実験 (10 min, 30°C)



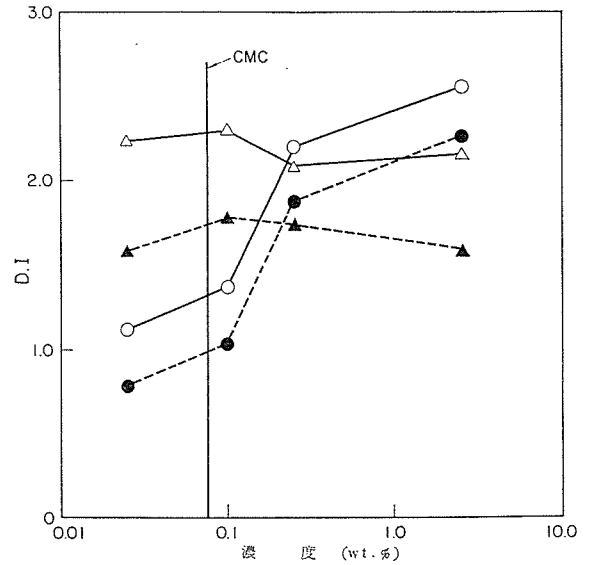
○ :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (担体あり)    △ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (担体あり)  
 ● :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (無担体)    ▲ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (無担体)

Fig. 28-b SDS (pH 6.0~7.6) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)

す<sup>39)</sup>. (実験方法は 3.2.1 参照)\*

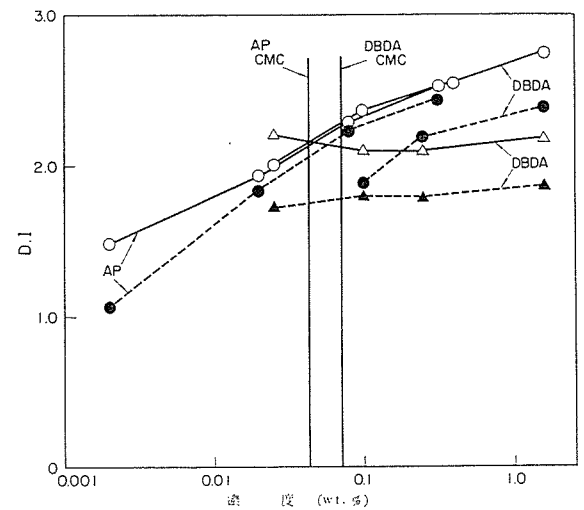
Sodium dodecyl sulfate (SDS), Sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS) などの陰イオン界面活性剤による  $^{60}\text{Co}$  汚染の除去を示すと、それぞれ Fig. 28-b およ

\* 実験条件、即ち各 RI の汚染条件および洗浄条件等は、すべて 4.3.1-(1), (2) に同じ。なお、界面活性剤の CMC は、Pynacyanol chloride と Eosine reddish を用いる蛍光法<sup>26)</sup>によって求め、一部は文献値<sup>53)</sup>によった。



○ :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (担体あり)    △ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (担体あり)  
 ● :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (無担体)    ▲ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (無担体)

Fig. 28-c DBS (pH 4.5~5.9) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)



○ :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (担体あり)    △ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (担体あり)  
 ● :  $^{60}\text{Co}^{2+}$  (無担体)    ▲ :  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  (無担体)

Fig. 28-d DBDA (pH 6.0~6.6) および AP (pH 4.6~4.9) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)

び c の ○ (担体あり), および ● (無担体) のようになる。担体の有無にかかわらず、除去指数 D.I が界面活性剤の CMC 以上の濃度で、急激に増加することが明らかにわかる。

4.3.1 と同じ方法で難除汚染の全量を求め、いろいろな濃度の SDS および DBS 溶液で洗ったときの難除汚染の除去量と除去率を求めると、TABLE 16 のようになる。無担体の場合の除去率が、担体のある場合に比べて大きい傾向がある (TABLE 11, 12 も参照)。Fig. 28-b, c で示した  $^{60}\text{Co}$  汚染に対する除去能の増加は、化学的吸着や内部浸透にもとづくそれにくいの除去を示す

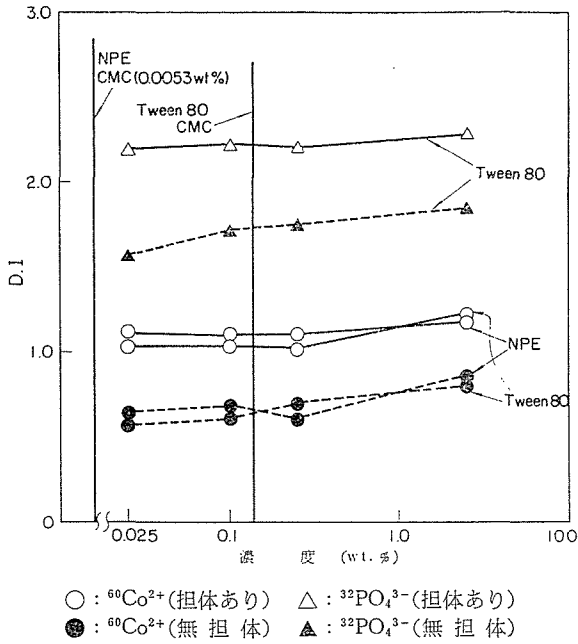


Fig. 28-e Tween 80 (pH 5.8~6.1) および NPE (pH 5.8~6.1) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)

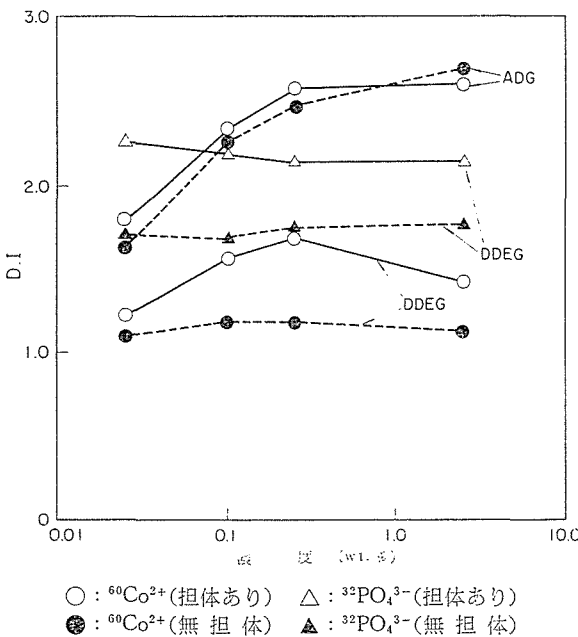


Fig. 28-f DDEG (pH 8.9~9.0) および ADG (pH 4.2~4.5) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)

ものである。この著しい除去能の増加が、ミセル形成にもとづくことは明らかである。その機構として従来、(a) 陰イオン性ミセル表面の負の電荷が陽イオンを引きつけるため<sup>27), 52)</sup>とか、(b) 一たんできた不溶性金属石けんがミセルに可溶化されるため<sup>18)</sup>とかいわれている。

ところで、Fig. 28 の b および c に示した無担体(▲)、および担体存在下(△)における <sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 汚染の除去を見ると、<sup>60</sup>Co 汚染の場合と異なり、CMC 前後における D.I. の著しい変化は見られない。<sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> はその陰荷電のゆえに同種荷電をもつ木綿せんいと反撥する作用があり、このため易除汚染が多く一般に水洗(中性)だけでも十分にとれることは 4.3.1 で述べた。このように非常に除きやすい形で汚染されている場合、洗剤の効果は明らかでないことがある。事実、陰イオン界面活性剤による <sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の除去は、濃度に無関係に水洗(中性)のみの場合 (Fig. 28-a) とほとんど同じ D.I. を示している。

Fig. 28-b および c の結果から考えると、陽イオン界面活性剤による汚染除去の場合では <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> は CMC 依存性がなく、<sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> では CMC 前後で著しい D.I. の変化があるように期待される。しかしながら、Fig. 28-d をみると、Dodecyl benzyl diethyl ammonium chloride (DBDA)、および Alkyl pyridinium chloride (AP) は、<sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 除去に対する CMC 効果を示していない。また、<sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> 汚染に対しても、界面活性剤の濃度の増加とともに除去指数 D.I. が徐々に増大するという、むしろミセルの荷電の正負と無関係な結果を示している。これらの結果は、陽イオン界面活性剤による除去が、先に述べたような単純な機構でないことを示している。すなわち、<sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 汚染は表面物理吸着が主であるから、その除去に界面活性剤を必要としない。従って、とくにそのミセルの作用を必要としないから、CMC の除去効果がない。一方、この場合に <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> 汚染に対しては、滲透作用がたえず界面活性剤の濃度とともに増大することと、Co<sup>2+</sup> と活性剤カチオンのイオン交換で、その除去機構が説明される (23 ページ参照)。

Fig. 28-e は非イオン界面活性剤である Polyoxyethylene sorbitane monooleate (Tween 80)、および Poly-

TABLE 16 陰イオン界面活性剤による難除汚染の除去量と除去率 (10min, 30°C).

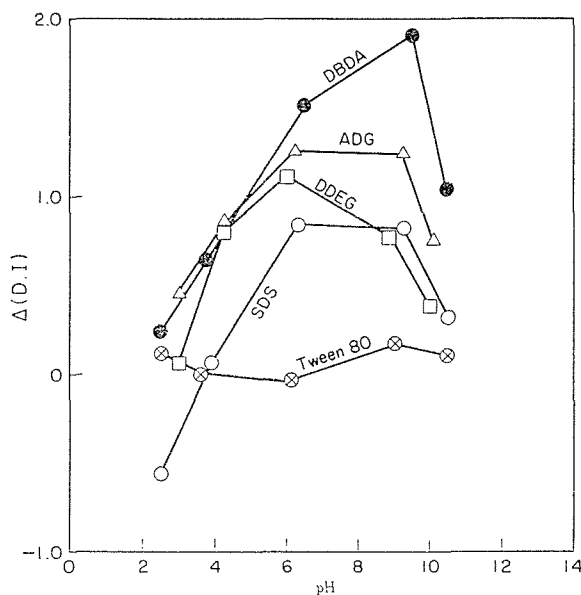
難除汚染量  $\begin{cases} {}^{60}\text{CoCl}_2(\text{無担体}); 4350\text{cpm}/\text{試料} \\ {}^{60}\text{CoCl}_2(\text{担体あり}); 8.3 \times 10^{-8}\text{mol}/\text{試料} \end{cases}$

R I 汚染	0.025 wt. % SDS		0.25 wt. % SDS		0.025 wt. % DBS		0.25 wt. % DBS	
	難除汚染の除去量	難除汚染の除去率 (%)	難除汚染の除去量	難除汚染の除去率 (%)	難除汚染の除去量	難除汚染の除去率 (%)	難除汚染の除去量	難除汚染の除去率 (%)
<sup>60</sup> CoCl <sub>2</sub> (無担体)	1440cpm/試料	33	3670cpm/試料	84	1120cpm/試料	26	4100cpm/試料	94
<sup>60</sup> CoCl <sub>2</sub> (担体あり)	$1.0 \times 10^{-8}\text{mol}/\text{試料}$	12	$7.0 \times 10^{-8}\text{mol}/\text{試料}$	84	$6.0 \times 10^{-9}\text{mol}/\text{試料}$	7	$7.6 \times 10^{-8}\text{mol}/\text{試料}$	92

ただし、SDS の CMC は 0.1wt.%, DBS の CMC は 0.075wt.% に相当する。

oxyethylene nonyl phenyl ether (NPE) についての結果を示す。これらの洗剤は、形成されるミセルの非イオン性から考えても、金属と界面活性剤との相互作用が弱いことからいっても、 $^{60}\text{Co}^{2+}$  や  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  といったイオン性汚染には除去効果を期待できない。事実、CMC 以上の濃度においても、いずれの汚染の場合も水洗（中性、Fig. 28-a）程度の除去指数 D.I しか示していない。

Fig. 28-f は両性界面活性剤の Dodecyl diamino-ethyl glycine (DDEG) と Alkyl dimethyl glycine (ADG) についての結果を示すが、 $^{32}\text{PO}_4$  汚染に対しては、やはり水洗（中性）なみの効果しかなかった。しかし、 $^{60}\text{Co}$  汚染に対しては、かなりの除去指数 D.I が見られた。一般に両性界面活性剤は、分子構造の pH 依存性が大きく、これにともない RI 汚染除去能の変化も大きいことが考えられる。そこで種々の pH について、界面活性剤水溶液による除去指数 (D.I)<sub>s</sub> から、水洗による除去指数 (D.I)<sub>w</sub> を差引いた値  $\Delta(\text{D.I})$  を、pH に対してプロットすると Fig. 29 のようになる。



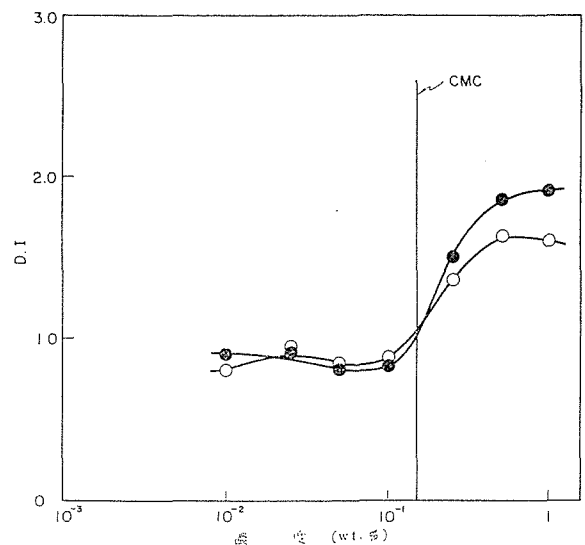
界面活性剤濃度 : 0.25 wt. %  
Fig. 29 各種界面活性剤の  $\text{Co}^{2+}$  汚染除去効果の pH 依存性 (10 min, 30°C)

DDEG や ADG のような両性界面活性剤の場合は、中性付近で高い除去能を有しており、 $\text{Co}^{2+}$  の除去がミセルに起因するというよりは、むしろ両性界面活性剤が Co とキレートを作るためである可能性が大きいと考えられる。このことは、 $\text{Ni}^{2+}$  と N-Buthyl glycine や N, N'-Dimethyl glycine のキレート安定度定数<sup>21)</sup>からの類推によっても支持される。

以上述べたように、陰イオン界面活性剤による陽イオン性 RI 汚染の除去では、ミセルが主たる働きをなすが、そのほかの界面活性剤では必ずしもそうであるとは限ら

ない。とくに、陽イオン界面活性剤による陽イオン性 RI の除去機構については、不明な点が多くある。これらの点を明確にするために、陰イオン界面活性剤として SDS, 陽イオン界面活性剤として DBDA, および Cetyl pyridinium bromide (CPB) を選び、 $^{45}\text{CaCl}_2$  および  $^{60}\text{CoCl}_2$  汚染布の除去作用を詳細に調べた<sup>20)</sup>。その結果を Fig. 30-a~c に示す。Fig. 28 の場合と同様 SDS による除去は CMC 以下では殆ど効果はないが、CMC を越すと急激に洗浄作用が増加する。これに対し、DBDA および CPB による除去は CMC 以下でもかなり効果があり、しかも濃度の増加とともに除去効果を増加している。そして CMC 以上では、除去作用は一定となる。

Fig. 30-a~c を相互に比較すると、CMC 以下では SDS よりも DBDA や CPB の方が除去能が大きい。CMC 以下では、単分散の SDS 分子が汚染イオンと不溶性金属石けんを形成し、綿布から流出しにくい形となっている。これに対し、DBDA や CPB ではその可能性がないので、綿布のせいの組織内にある金属イオンが、活性剤イオンとの交換その他で組織外へ持出されることが考えられる。その立場から考えると、陽イオン界面活性剤の場合、CMC 以下でも濃度上昇とともに洗浄液の透過性が増加するので、せいの組織中の金属イオンの流出は、活性剤濃度の増加とともに増大するのであろう。CMC を越すと、SDS では除去能が急激に増大する反面、陽イオン界面活性剤では頭打ちするというのもこれらの事情から説明される。すなわち、SDS の場合、生成した



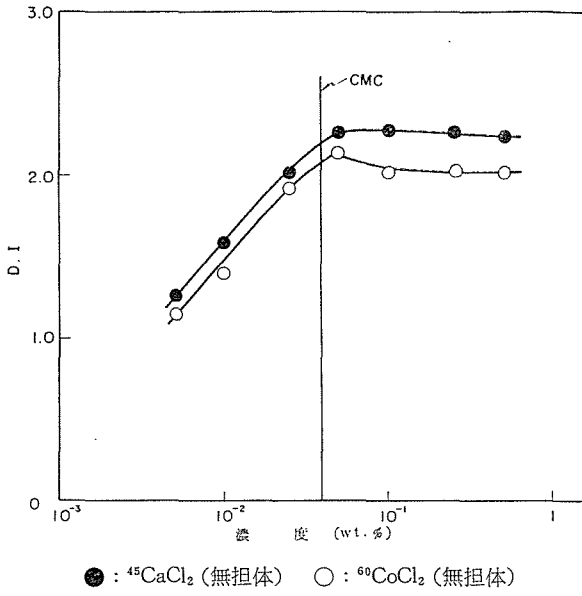
● :  $^{45}\text{CaCl}_2$  (無担体) ○ :  $^{60}\text{CoCl}_2$  (無担体)  
Fig. 30-a SDS (pH 5.7~6.4) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)

\* 実験方法は 3.2.1 参照。

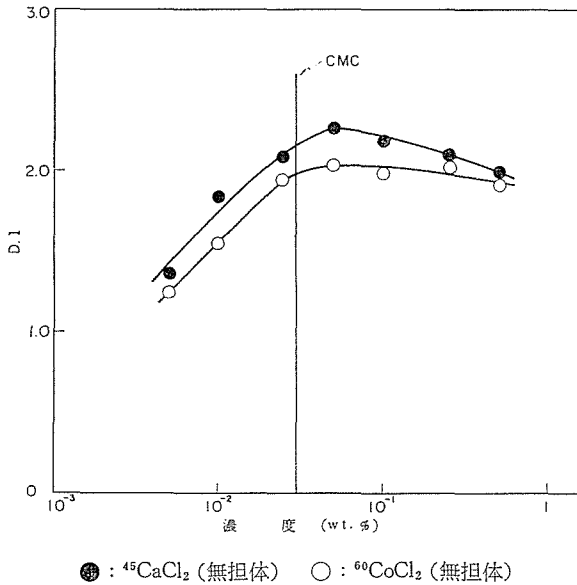
汚染試料は、1 試験びんに 2 枚入れて洗浄を行なった。

汚染放射能は、 $^{60}\text{CoCl}_2$  では 約  $3 \times 10^4$  cpm/試料、

$^{45}\text{CaCl}_2$  では 約  $2 \times 10^4$  cpm/試料。



● :  $^{45}\text{CaCl}_2$  (無担体) ○ :  $^{60}\text{CoCl}_2$  (無担体)  
 Fig. 30-b DBDA (pH 5.8~6.8) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)



● :  $^{45}\text{CaCl}_2$  (無担体) ○ :  $^{60}\text{CoCl}_2$  (無担体)  
 Fig. 30-c CPB (pH 5.8~6.8) による RI 汚染の除去 (10 min, 30°C)

不溶性金属石けんはミセルの中に可溶化されるであろうし、また陽イオン界面活性剤の除去機構が、除去液のせみい組織中への滲透性増大にもとづくから、CMC 以上の濃度における滲透性の飽和<sup>54)</sup>が Fig. 30-b, c を説明することになる。

このような考え方が合理的であることは、 $^{45}\text{CaCl}_2$  や  $^{60}\text{CoCl}_2$  を沱紙の一端にスポットして付けたものを、界面活性剤水溶液で上昇展開させて得たクロマトグラム (Fig. 31-a~c) で示される<sup>30)</sup> \*。

Fig. 31-a で点線は水で展開した場合であるが、RI はあまり移動せず、放射能は原点付近に集中している。

\* 実験方法は 3.2.4 参照。

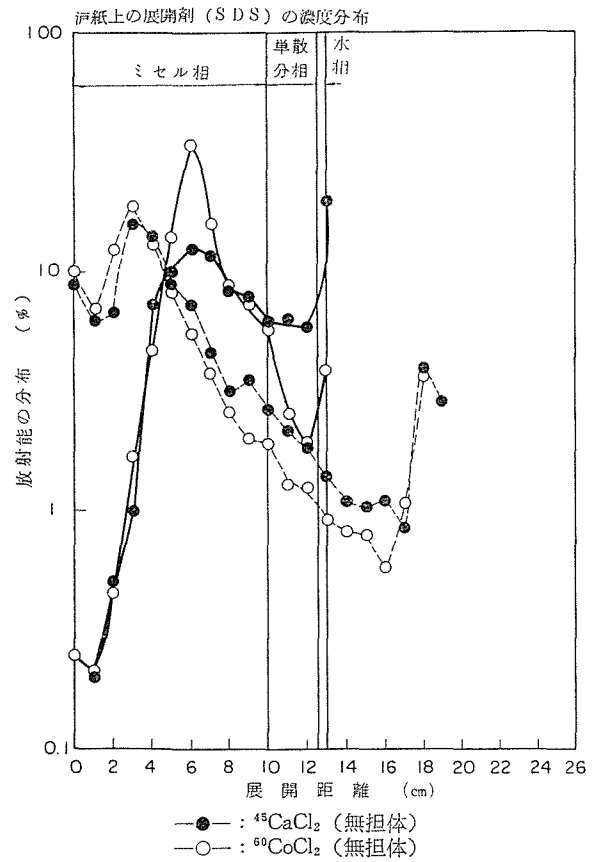


Fig. 31-a 0.2 wt. % SDS による展開 (室温)

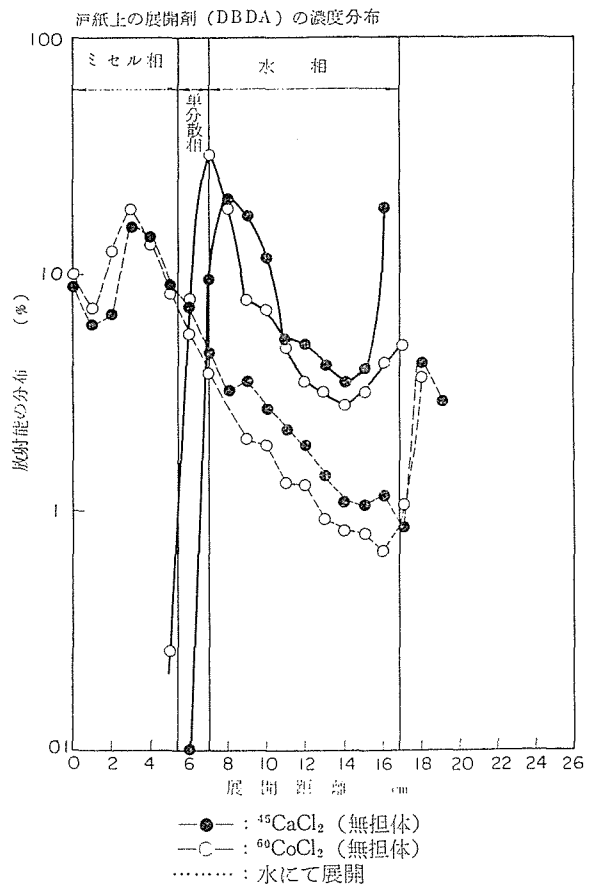


Fig. 31-b 0.12 wt. % DBDA による展開 (室温)

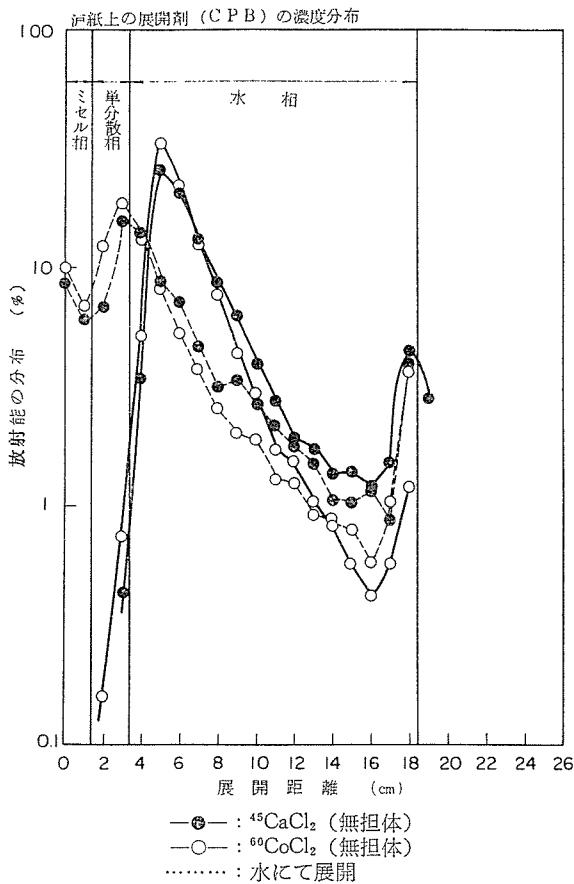


Fig. 31-c 0.06 wt. % CPB による展開 (室温)

一方、SDS で展開した場合は、そのクロマトグラムは図中の実線のようになり、RI は原点から移動し、しかもその放射能ピークは汚紙上の SDS ミセルの存在領域 (ミセル相) に合致している。これに対し、DBDA (Fig. 31-b) や CPB (Fig. 31-c) による展開の場合は、SDS の場合 (Fig. 31-a) と異なり、RI の移動による放射能ピークの位置は、汚紙上の界面活性剤 (DBDA, CPB) の単分散体の存在領域 (単分散相) と水相の境界付近に現われている。

これらの事実は、陰イオン界面活性剤による除去機構がミセル形成に起因するのに対し、陽イオン界面活性剤の場合は、ミセル的なものというよりは界面活性剤溶液の浸透性増大にもとづくものであり、その単分散体による RI の溶出であるという先述の結論を支持する。一方 DBDA と CPB が Ca や Co(II) と錯塩を形成する可能性は、CMC より濃い濃度においても薄い濃度においてもないことが、赤外、紫外、可視部の吸収スペクトル測定からも知られている<sup>20)</sup>。おそらくその除去機構は、溶液の界面張力低下にもとづくせんい中への界面活性剤溶液の浸透性増大と、木綿せんい…… $Me^+ + A^+ \rightarrow$  木綿せんい…… $A^+ + Me^+$  というようなイオン交換的なものが主体になっていると考えられる。

#### 4.3.4 油性汚染と共存する RI 汚染の除去

現実にある固体表面は、大抵油性汚染をうけているので、実際の RI 汚染の除去にあたっては、このことを考慮しなくてはならない。そこで、標準綿布について、油性汚染と共存している RI 汚染の除去機構を調べるため実験を行なった<sup>19)</sup> (実験方法は 3.2.2 参照)。用いた RI 水溶液はいずれも無担体のもので、 $^{60}CoCl_2$  (pH 3)、 $H_3^{32}PO_4$  (pH 3)、および  $Na^{131}I$  (pH 9) であり、滴下汚染量としては 0.1 ml/試料、汚染放射能計数率は約  $1.5 \times 10^4$  cpm/試料 である。

##### (1) 汚染状態が除去におよぼす影響

油性汚染の後に  $^{60}Co$  で汚染させた O-RI 汚染、先に  $^{60}Co$  で汚染し後に油性汚染をした RI-O 汚染、単に  $^{60}Co$  のみで汚染した RI 汚染の 3 つを、蒸留水による水洗をした際の除去効果を相互に比較した結果を Fig. 32 に示す。一般に、O-RI、RI-O 汚染試料のいずれも、単に  $^{60}Co$  のみで汚染した RI 汚染試料よりも大きい除去指数 D.I が示されている。

油性汚染物として非極性のオクタデカンを用いた場合の D.I は、RI-O 汚染の方が O-RI 汚染より小さい。Oil はつねに木綿せんいにしみこむ作用があるが、RI が先に付いていると、これはせんいに固定されているので、その結果、RI-O 汚染の方が O-RI 汚染よりも小

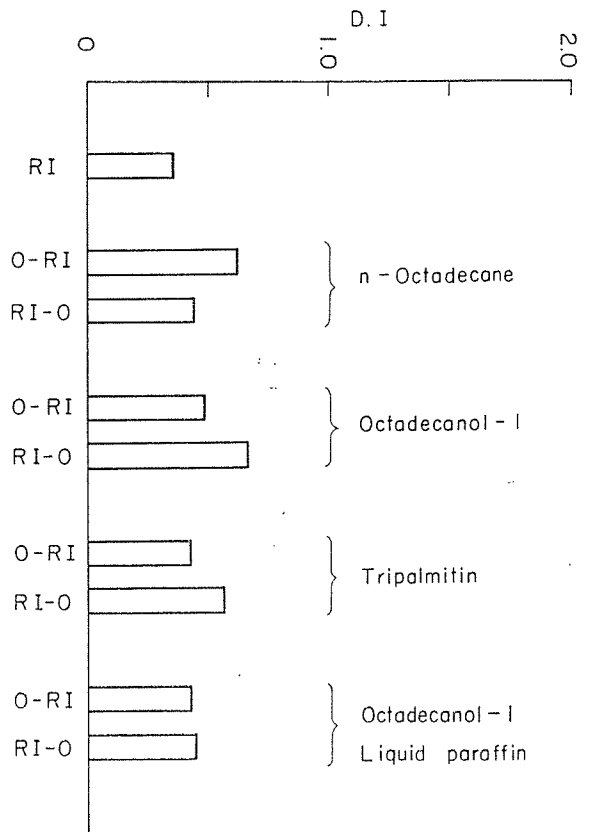


Fig. 32 種々の油性汚染共存下における  $^{60}Co$  の水洗除去効果 (10 min, 30°C)

い D. I を与えると考えられる. これに対し, 極性のあるオクタデカノール-1 やトリパルミチンを油性汚染物として用いた場合, polar oil は滲透に際し RI をともなってせんにいって行くので, 前とは逆に RI-O 汚染の方が O-RI 汚染よりも大きい D. I を与えると考えられる.

極性のあるオクタデカノール-1 と非極性の流動パラフィン を 1:1 に混合した油性汚染 (標準油性汚染) の場合, O-RI 汚染と RI-O 汚染とに除去指数の差が現われないのは, このような極性と非極性の 2 つの効果が合されたためと解釈される.

(2) 標準油性汚染共存下における汚染 RI の種類が除去におよぼす影響

$^{60}\text{CoCl}_2$ ,  $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ , および  $\text{Na}^{131}\text{I}$  の 3 種の RI について 4.3.4-(1) に述べた標準油性汚染を行ない, それぞれ RI, O-RI, および RI-O の試料を作り, これらを水洗 (蒸留水) した場合の D. I を比較すると, Fig. 33 のようになる.

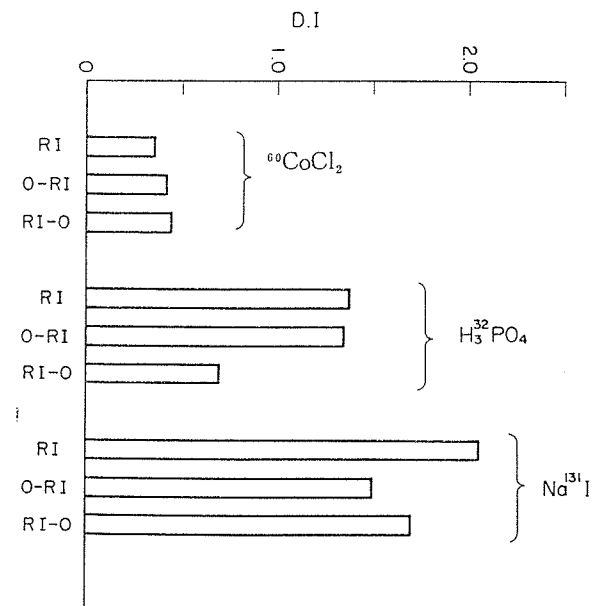


Fig. 33 標準油性汚染共存下における種々の RI の水洗除去効果 (10 min, 30°C)

陰イオン RI 汚染の  $^{32}\text{P}$  や  $^{131}\text{I}$  は, 陽イオン RI 汚染の  $^{60}\text{Co}$  よりもはるかに大きい除去指数 D. I を与えるが, これは, 綿布の汚染が  $^{60}\text{Co}$  のような RI では, イオン結合的なものをかなり含むという 4.3.1~4.3.3 の結論から説明される.

(3) 種々の除去剤による除去効果

$^{60}\text{Co}$  および標準油性汚染を用いて綿布を RI および RI-O 汚染したものについて, 種々の除去剤で除去したときの D. I を示すと Fig. 34 のようになる. イオン効果のない非イオン界面活性剤の Tween 80 が水と同程度の D. I しか示さないことや, 陰イオン界面活性剤である DBS が, RI 汚染にも RI-O 汚染に対しても大きな D. I を与えることは, 4.3.3 の結果と平行している. また,

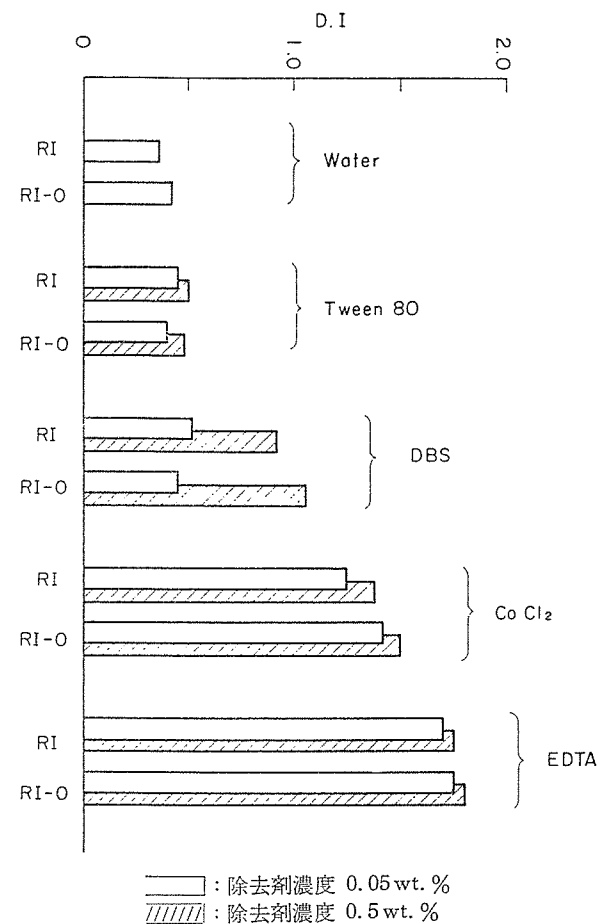
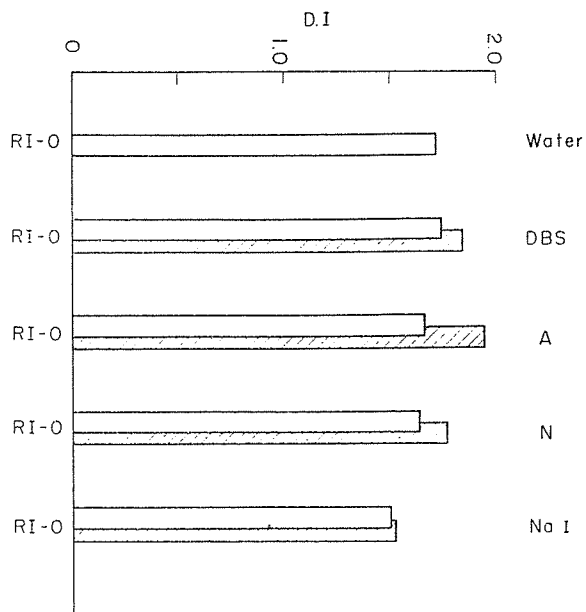


Fig. 34 標準油性汚染共存下における  $^{60}\text{Co}$  の除去剤による除去効果 (10 min, 30°C)



ただし, A : DBS +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (アルカリ性)  
 N : NPE +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (アルカリ性)  
 □ : 除去剤濃度 0.05 wt. %  
 ▨ : 除去剤濃度 0.5 wt. %

Fig. 35 RI-O 汚染試料における  $^{131}\text{I}$  の除去剤による除去効果 (10 min, 30°C)



非放射性  $\text{CoCl}_2$  や EDTA の溶液が高い D.I を示すことも 4.3.3 の結果を支持し、 $^{60}\text{Co}$  による綿布汚染が、 $\text{Co}^{2+}$  イオンのイオン性にもとづくことを示している。イオン結合による放射性汚染が、同位体交換反応により極めて速やかにとれることは、スルホン化ポリスチレンの  $^{60}\text{Co}$  汚染の例についても示されている<sup>13)</sup>。

陰イオン RI による汚染におけるイオンの結合の寄与がかなり小さいことは 4.3.3 で推論したが、事実、 $\text{Na}^{131}\text{I}$  汚染布をいろいろな除去剤で除去したときの実験結果を示す Fig. 35 は、その傾向を示している。すなわち、この汚染は除去剤の種類にかかわらず水と同程度の D.I を示しており、非放射性同位体である  $\text{NaI}$  溶液では、むしろやや低い D.I 値すら与えている。

綿布の RI-O 汚染（無担体）における汚染量を 2.1 で述べた方法で易除汚染と難除汚染に分けると、TABLE 17 のようになる。この結果を RI 汚染だけのときの値を示す TABLE 13 と比較すると、上に述べた所論がさらに明らかになる。すなわち、RI 汚染の場合と同様 RI-O 汚染

TABLE 17 RI-O 汚染（無担体）の場合の易除汚染量と難除汚染量（10 min, 30°C）  
標準油性汚染；1:1 Octadecanol-1—Liquid paraffin

RI	全汚染量 (cpm/試料)	易除汚染量 (cpm/試料)	全汚染量 に対する 百分率 (%)	難除汚染量 (cpm/試料)	全汚染量 に対する 百分率 (%)
$^{60}\text{CoCl}_2$	14550	9070	62	5480	38
$\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$	7380	6940	94	440	6
$\text{Na}^{131}\text{I}$	21150	20730	98	420	2

でも、 $^{60}\text{Co}^{2+}$  はイオン性結合を含む難除汚染量が 38% もあるのに対し、 $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  や  $^{131}\text{I}^-$  では、わずかに 6、および 2% しかない。これらの値は、無担体 RI 汚染の場合（TABLE 13）の値、すなわち  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ；23%、および  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ ；2% と大体平行している。RI 汚染の場合（TABLE 13）と同様 RI-O 汚染（TABLE 17）でも、 $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  や  $^{131}\text{I}^-$  は単に付着や表面物理的吸着による汚染であり、 $^{60}\text{Co}^{2+}$  では先に述べたような複雑な形をも含めて、イオンと木綿せんいとの間の相互作用を考える必要がある。

4.4 活性炭の RI 水溶液による汚染とその除去

活性炭のような多孔質なものは、2.1 で述べた固体表面の分類からは浸透性にも非浸透性にも属し難く、マクロに見れば浸透性であり、ミクロに見れば非浸透性である。このような固体表面を持つものの RI 汚染とその除去の機構を調べるため、活性炭に無担体の RI を水溶液から収着させ、得られた RI 汚染活性炭を水および濃度を変えた SDS で洗浄し、活性炭からの無担体 RI の脱離を調べた<sup>55)</sup>（実験方法は 3.3 参照）。実験に用いた無担体の RI は、 $^{144}\text{CeCl}_3$  (26900 cpm/ml)、 $^{60}\text{CoCl}_2$  (25700 cpm/ml)、および  $^{147}\text{PmCl}_3$  (36200 cpm/ml) で、活性炭は市販の最純品であった。なお、各図中に RI 水溶液の酸性度を、酸性 (pH 4.3~5.1)、中性 (pH 7.0~7.8)、アルカリ性 (pH 9.7~10.0) によって示してある。

Fig. 36 は、汚染に用いた RI 水溶液の全放射能に対する活性炭に収着した放射能の割合、および水洗後の残存放射能の割合を水洗回数に対しプロットしたものである。汚染の場合の RI 水溶液の酸性度にかかわらず、汚染活性炭の放射能は、水洗の回数によってあまり変化していないことがわかる。Fig. 37 は、活性炭から毎回洗浄水に移った放射能の計数率を水洗の回数に対してプロットしたものであるが、 $^{60}\text{Co}$  は水洗ごとに洗浄水に一定の放射能計数率が認められる。他方、 $^{144}\text{Ce}$  と  $^{147}\text{Pm}$  は水洗の回数を増加しても、ほとんど洗浄水に放射能が移ってこない。このことから考えて、Fig. 36 で  $^{144}\text{Ce}$  や  $^{147}\text{Pm}$  と異なり  $^{60}\text{Co}$  の場合は、水洗の回数が増加すると、活性炭の放射能はいくらか減少する傾向にあると考えられる。

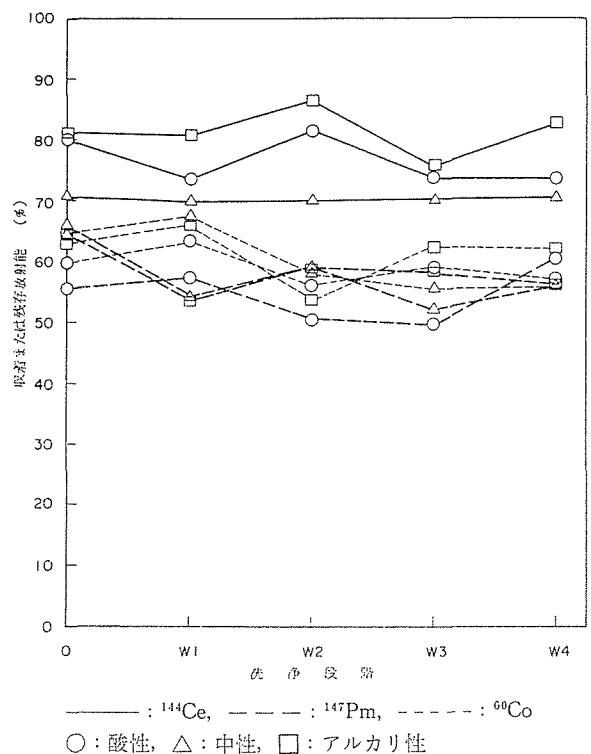
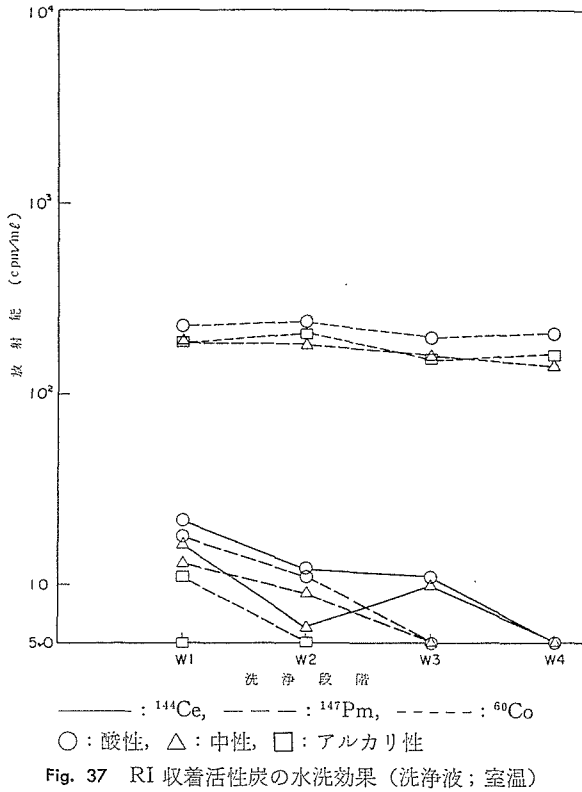


Fig. 36 RI 収着活性炭の水洗効果（活性炭：室温）

これらの事実から、活性炭に対する  $^{144}\text{Ce}$  と  $^{147}\text{Pm}$  の汚染形態は、汚染時の RI 水溶液の酸性度にかかわらず水洗で除去されない難除汚染が主となっていること、および  $^{60}\text{Co}$  の場合は、難除汚染と易除汚染の区別がはっきりしない汚染形態であることを示すものである。この



ような汚染形態の相違は, RI の性質にもとづくものであり, それゆえ, 除去剤を用いての除去の際の機構も RI によって異なることが予想される.

これらの活性炭を水洗に引続いて,  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

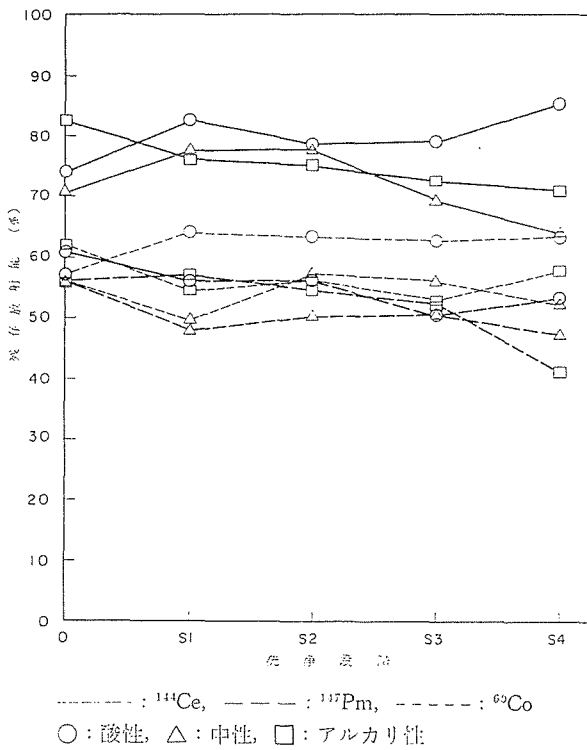
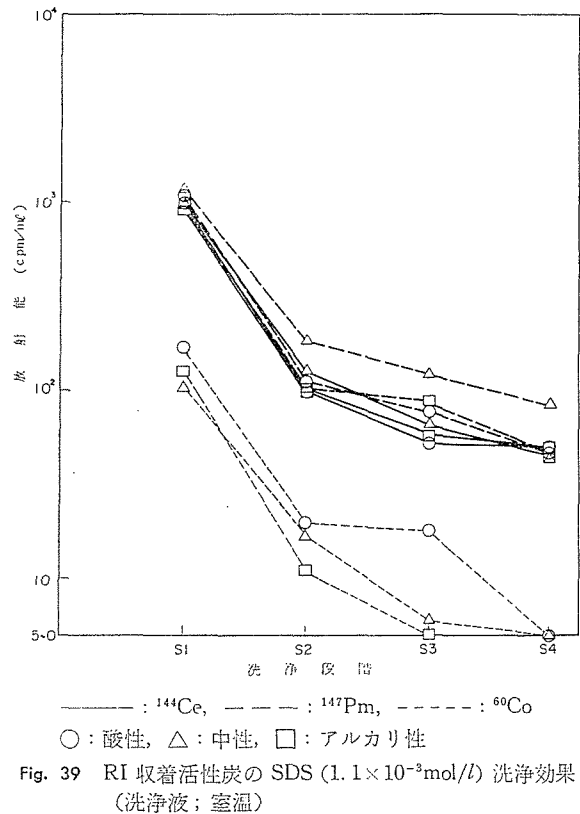


Fig. 38 RI 吸着活性炭の SDS ( $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) 洗浄効果 (活性炭; 室温)

(CMC\* 以下) の SDS 水溶液で洗浄すると, 活性炭および洗浄液中の放射能は, それぞれ, Fig. 38 および Fig. 39 のようになる. 水洗の場合と同様活性炭の汚染放射能 (Fig. 38) は, 大体一定の値を保ち洗浄ごとにあまり減少していないように見えるが, 洗浄液 (Fig. 39) の方には, 放射能が多量に出るもの ( $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ) と, あまり出ないもの ( $^{60}\text{Co}$ ) とがあり, その関係は水洗の場合 (Fig. 37) と逆である. すなわち,  $^{60}\text{Co}$  による汚染は, 2回の SDS の洗浄 (S1, S2) で除去されるものは除去されてしまうが,  $^{144}\text{Ce}$  と  $^{147}\text{Pm}$  の汚染は, 洗浄の各段階を通じて放射能が洗浄液中に検出される. このことは, 水洗による除去機構と CMC より希薄な SDS 水溶液による除去機構が, 異なったものであることを示しているものと考えられる.



CMC よりも濃い  $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  の SDS で洗浄したときの活性炭, および洗浄液中の放射能を示すと, それぞれ Fig. 40 および Fig. 41 のようになる. この CMC 以上の SDS による洗浄では, とくに従来殆ど見られなかった活性炭自身の放射能減少がここでははっきり見られること (Fig. 40) は, 明らかに SDS の濃度が CMC 以上にあることによるものである. SDS のミセル形成は無担体陽イオン RI の除去に有効であることは先に述べたが (4.3.3 参照), この際, 活性炭自身の微細粉末が, SDS の存在によって安定に分散されることも本実験条

\* SDS の CMC は  $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $20^\circ\text{C}$ )<sup>53)</sup>.

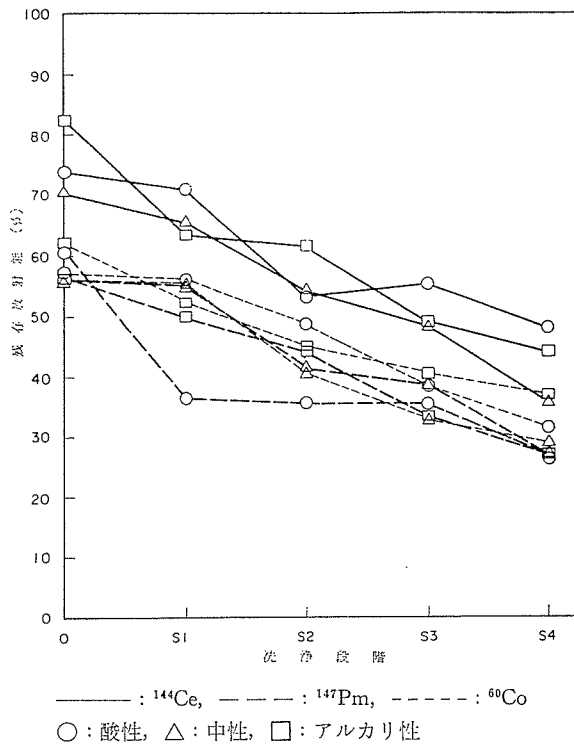


Fig. 40 RI 収着活性炭の SDS ( $1.1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ) 洗浄効果 (活性炭; 室温)

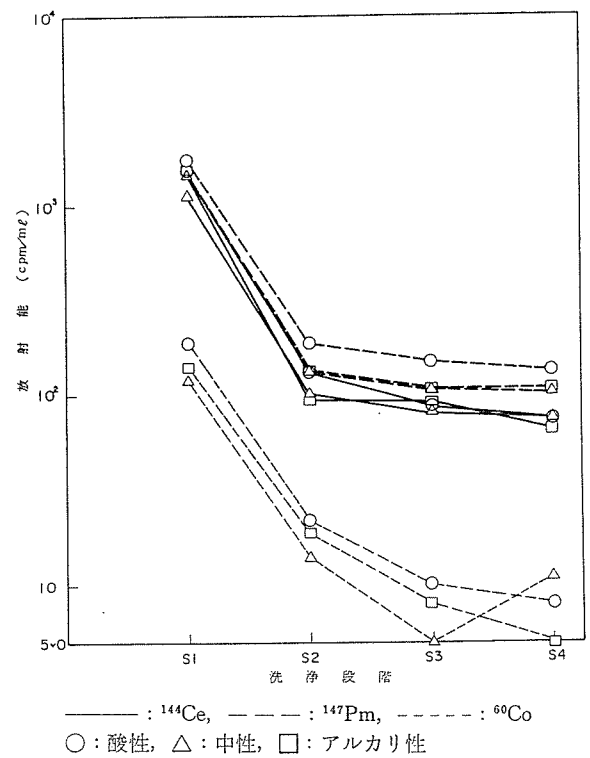


Fig. 41 RI 収着活性炭の SDS ( $1.1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ ) 洗浄効果 (洗浄液; 室温)

件のもとでは考慮されなければならない。カーボンブラック汚染布に対する洗浄実験の結果は、SDS 濃度が CMC を越すと、洗浄効果が急増することが示されている<sup>56), 57)</sup>。本実験のように (3.3 参照)、活性炭と洗浄液

とをガラスフィルターで分配する操作を含むときは、活性炭の分散微細粉末がガラスフィルターの目を通ることによる見掛けの吸着量の減少も、多少は含まれることになる。

## 5. 結 論

RI 水溶液汚染に対し、固体表面を非浸透性固体表面と浸透性固体表面とに分け (2.1), それに応じて汚染機構を汚染除去の観点から分類 (Fig. 1) する一方、除去機構を除去剤の作用と関連させて分類 (2.2) した。以上の分類にもとづき、RI 汚染面を水洗、あるいはいろいろな除去剤で除去する方法によって、汚染および除去の機構の解明を行なった。

各種の金属表面、塗料表面、およびプラスチック表面などの非浸透性固体表面について調べた結論を記すと、次のようになる ((1)~(3))。

(1) 金属表面は典型的な非浸透性固体表面であり、RI による通常の汚染条件下では、各金属に共通して表面物理的汚染が表面化学的汚染より多く\*、各金属間での表面化学的汚染の占める比は、金属の種類、汚染核種、汚染液の酸性度などに依存する。汚染除去では、汚染が単純なイオンとして固体表面から脱離すること、および、 $H^+$  による固体表面でのイオン交換が重要な因子であり、さらに、除去液の pH 減少とともに、金属の除去液中への溶解も確認され、酸性側 (pH<4) における著しい除去効果に寄与していると考えられた。

(2) 塗料表面の場合は、同じ非浸透性固体表面でも金属表面より多孔性で、表面の粗密性が汚染や除去に大きな影響を与える。このことは、プラスチック表面について一層明らかにされた。また、混和剤や顔料の添加によるプラスチック表面の物理的性質の変化が、汚染や除去の機構に大きく影響する。

(3) ペースト剤によるプラスチック表面汚染の除去において、酸化チタンペーストおよびベントナイトペーストでは、研磨作用が相当な効果を持つが、アルギン酸ペーストでは、添加除去剤の化学反応的除去効果为主である。

綿布を用いて行なわれた浸透性固体表面についての結論は、次のようになる ((4)~(7))。

(4) 綿布に対する RI 汚染が無担体の場合は、担体のある場合に比べて全汚染に対する難除汚染の割合が大きい。陽イオン RI 汚染と陰イオン RI 汚染とでは汚染機構は全く異なり、前者はせんいとのイオン交換かせんい表面へのイオン吸着であり、後者はせんいに対する結合やイオン吸着以外の形、おそらく分子間力であるため、難除汚染が少く易除汚染が多くなっている。また  $UO_2^{2+}$  汚染の際に、pH 4~5 において加水分解によって生じる陽イオンポリマーが汚染の主体となることを認めたが、

\* ただし、汚染量が少くなるほど相対的に表面物理的汚染が減少し、表面化学的汚染が増加することが認められる。

このような例は、 $^{60}Co$  などの重金属イオンによる汚染の場合でも期待される。

(5) 各種キレート形成剤による綿布からの RI 汚染の除去では、キレート安定度定数の大なるものほどやはり除去能が大きい結果を得ている。さらにキレート形成剤の安定度の pH 依存性、汚染除去における  $H^+$  の効果、金属イオンの水溶液中の安定度と pH の関係等を検討し、これらの諸作用を模型的に表わすことによって (Fig. 27), 各種キレート形成剤の洗浄除去曲線を説明した。

(6) 各種界面活性剤についての RI 汚染の除去機構は、陰イオン界面活性剤では、担体の有無にかかわらず陽イオン RI 汚染に対して、そのミセル形成が除去に関与していることが明らかにされた。しかしながら、その他の界面活性剤では必ずしもそうであるとは限らない。例えば、陽イオン界面活性剤は、陰イオン RI 汚染に対しミセルの効果がなく、逆に陽イオン RI 汚染の除去に効果があるが、それは界面活性剤溶液のせんい中への浸透性の増大とイオン交換的除去作用によるものと考えられる。非イオン界面活性剤は、イオン性 RI 汚染に対し特別の除去効果は何もないことが確かめられたが、両性界面活性剤の除去能は、そのキレート形成の可能性から、pH 依存性が大きいことが指摘される。

(7) 油性汚染が共存している場合の RI 汚染およびその除去の機構については、まず油性汚染の極性、非極性の問題があるが、やはり汚染機構には、汚染 RI イオンと綿布との間にイオン結合的なものをかなり含み、それが汚染除去の結果に大きな影響を与える。

(8) ミクロ的には非浸透性固体表面をもち、マクロ的には浸透性固体表面を有する活性炭粉末について行なった測定では、陽イオン RI の活性炭への収着機構は RI の性質により異なるので、除去剤を用いての除去機構も RI によって異なると考えられる。事実、水洗と CMC 以下の濃度の SDS による汚染活性炭の洗浄で、 $^{60}Co$  と  $^{144}Ce$ ,  $^{147}Pm$  とでは除去機構は異なったものとなる。

以上本論において示した研究方法は、適当に応用することによって、RI 水溶液汚染に限らず他の形態の汚染、例えば粉体 RI 汚染にも用いられるものであり、固体表面の RI 汚染とその除去の機構の研究、および汚染除去の実際の方面にも有効な方法と思われる。

本研究において終始変らぬ御指導を載いた東京都立大学佐々木恒孝教授、ならびに村松三男助教授に心から感謝する。また実験遂行上多くの便宜を与えて下さった日本原子力研究所保健物理安全管理部の方々に感謝する。

## 文 献

- 1) Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (1956), United Nations, New York.
- 2) Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (1958), United Nations, Geneva.
- 3) Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (1965), United Nations, New York.
- 4) 村松三男, 佐々木恒孝: *Isotopes and Radiation* 2 451 (1959).
- 5) TALBOYS A. P., SPRATT E. C.: NYO-4990 (1954).
- 6) NORWOOD J. L.: HW-38218 Rev. (1955).
- 7) HUFF J. B.: IDO-14379 (1956).
- 8) CHRISTENSEN E. L.: LAMS-2319 (1959).
- 9) FLATTAU J., SMAL Z.: *Kernenergie*, 7 236 (1964).
- 10) SCHULTE J. H.: *Arch. Environ. Health*, 13 96 (1966).
- 11) 村松三男, 佐々木恒孝: *Radioisotopes*, 7 42 (1958).
- 12) 和達嘉樹, 田島雄三: 日本化学雑誌, 86 381 (1965).
- 13) 例えば, SEIMIYA T., SASAKI T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35 1567 (1962).
- 14) STEVENSON D. G.: AWRE O-42/55 (1955).
- 15) TAKADA K., WADACHI Y. *et al.*: *Radioisotopes*, 14 487 (1965).
- 16) MARTELL A. E., CALVIN M.: "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" (1956), Prentice Hall, N. J.
- 17) 日本放射性同位元素協会編: "アイソトープ便覧", 930 pp. (1962). 丸善, 東京.
- 18) CHANDLER R. C., SHELBERG W. E.: *J. Colloid Sci.*, 10 393 (1955).
- 19) 堀田寛, 和達嘉樹, 福田治人: 日本化学雑誌, 80 37 (1959).
- 20) WADACHI Y. *et al.*: *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo)*, 2 104 (1965).
- 21) 和達嘉樹, 川野幸夫, 田島雄三: *Radioisotopes*, 14 18 (1965).
- 22) SCHNEPF R. W., GADEN E. L. Jr.: *Chem. Eng. Pro.*, 55 42 (1959).
- 23) KÜNKEL H. A.: *Strahlenther.*, 90 100 (1953). *ibid.*, 95 326 (1954).
- 24) 田島雄三, 和達嘉樹, 田代晋吾ほか: 第5回日本アイソトープ会議報文集, A/b-6 (1963).
- 25) 堀田寛, 中村治人: 日本化学雑誌, 81 1 (1960).
- 26) HARKINS W. D.: "The Physical Chemistry of Surface Films", 302 pp. (1952), Reinhold Publ. Corp., N. Y.
- 27) TOMPKINS P. C., BIZZELL O. M.: *Ind. Eng. Chem.*, 42 1469 (1950).
- 28) 田島雄三, 和達嘉樹: 日本化学雑誌, 81 891 (1960).
- 29) 上野馨, 和達嘉樹: 第3回日本アイソトープ会議報文集, Sa-12 (1959).
- 30) STARIK I. E. 著, 市川富士夫ほか訳: "放射化学の基礎" (1962), 南江堂, 東京.
- 31) 和達嘉樹, 宮坂駿一: *Radioisotopes*, 13 462 (1964).
- 32) COTTON F. A., WILKINSON G.: "Advanced Inorganic Chemistry" (1962), Interscience Publ., John Wiley & Sons, N. Y.
- 33) SASAKI T., MURAMATSU M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 35 (1956).
- 34) 佐々木恒孝, 村松三男, 堀田寛, 和達嘉樹: *Radioisotopes*, 7 47 (1958).
- 35) PAULING L.: "The Nature of the Chemical Bond" (1945), Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.
- 36) SCHWEITZER G. K. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 75 793 (1953).
- 37) 井上義教, 和達嘉樹, 山岡義人: JAERI-1059 (1964).
- 38) 中川鶴太郎: "レオロジー", 139 pp. (1965), 岩波, 東京.
- 39) 高田和夫, 和達嘉樹, 山岡義人: 日本原子力学会誌, 6 575 (1964).
- 40) CHARLOT G. 著, 曾根興三, 田中元治訳: "定性分析化学II", 209 pp. (1958), 共立, 東京.
- 41) 太秦康光: "分析化学" (1954), 産業図書, 東京.
- 42) STEVENSON D. G.: "Surface Phenomena in Chemistry and Biology", 142 pp. (1958), Pergamon Press, London.
- 43) SIEWERT G., SCHIKORA Th.: *Kernenergie*, 6 595 (1963).
- 44) KRAUS K. A. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 71 2510 (1949). KRAUS K. A. *et al.*: *ibid.*, 71

- 2517 (1949).
- 45) SUTTON J.: *J. Chem. Soc.* (Supple. Issue, No.2), 275 (1949).
- 46) KATZ J. J., SEABORG G. T.: "The Chemistry of the Actinide Elements", 178 pp. (1957), Methuen & Co Ltd., London.
- 47) 和達嘉樹, 田島雄三: 第2回原子力化学, 化学工学分科会講演 (1964), 東京.
- 48) MURAMATSU M., SASAKI T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25 21 (1952). MURAMATSU M., SASAKI T.: *ibid.*, 25 25 (1952).
- 49) BJERRUM J. *et al.*: "Stability Constants," Part I (1957), Part II (1958), The Chemical Society, London.
- 50) GAYER K. H., GARRETT A. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, 71 2973 (1949). GAYER K. H., GARRETT A. B.: *ibid.*, 72 3921 (1950).
- 51) CHABEREK S., MARTELL A. E.: "Organic Sequestering Agents" (1959), John Wiley & Sons, Inc., N. Y.
- 52) ALEXANDER A. E., JOHNSON P.: "Colloid Science", 670 pp. (1949), Oxford at the Clarendon Press.
- 53) 西一郎, 今井怡知朗, 笠井正威共編: "界面活性剤便覧" (1960), 産業図書, 東京.
- 54) OSIPOW L. I.: "Surface Chemistry" (1962), Reinhold Publ. Corp., N. Y.
- 55) WADACHI Y., MURAMATSU M.: *Radioisotopes*, 14 475 (1965).
- 56) HENSLEY J. W. *et al.*: *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 32 138 (1955).
- 57) ASHCRAFT E. B.: Scientific Paper 8-0833-PI, Westinghouse Res. Lab. Pittsburgh, Pa., U. S. A. (1956).