

JAERI-M
8070

放射性同位体製造資料-1229

蒸留法による⁹⁹Mo製品中の放射性
ヨウ素の定量

1979年1月

上沖 寛・保泉 澄

この報告書は、日本原子力研究所がJAERI-Mレポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

蒸留法による⁹⁹Mo製品中の放射性ヨウ素の定量

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

上沖 寛・保泉 澄

(1979年1月9日受理)

⁹⁹Mo製品中に含まれる放射性ヨウ素(¹³¹I, ¹³²I, ¹³³I)の定量のために蒸留法による両元素の分離について検討した。酸化剤として過酸化水素を6規定硫酸と組合わせて用い、蒸留収率に与える酸化剤量、担体量の影響について検討して蒸留条件を定めた。本法の蒸留収率は $99.6 \pm 1.3\%$ であった。また蒸留フラスコから捕集液への⁹⁹Moの混入率は $10^{-4}\%$ 以下であって、両元素の分離が完全であることがわかった。分析所要時間は蒸留、測定を含めて約40分である。

Determination of radioactive iodine isotopes in the
 ^{99}Mo product by distillation

Hiroshi KAMIOKI and Kiyoshi HOIZUMI

Division of Radioisotope Production,
Radioisotope Center, JAERI

(Received January 9, 1979)

For accurate assay of the radioactive iodine isotopes (^{131}I , ^{132}I , ^{133}I) in the JAERI ^{99}Mo product, the optimum conditions for distillation of iodine from the sulfuric acid solution containing hydrogen peroxide as an oxidizing agent have been examined. The distillation yield of iodine was influenced by the quantities of potassium iodide used as the carrier, ammonium molybdate and hydrogen peroxide. The distillation yield of iodine under optimum conditions is $99.6 \pm 1.3 \%$; ^{99}Mo escaping from the mother liquor in the distillation flask into the trap is less than $10^{-4}\%$. The time for complete assay is about 40 min.

Keywords: Radioactive Iodine, Molybdenum-99 Product, Distillation, Radioisotope, Radionucledic Impurity

目 次

1. 序 論	1
2. 実 験	2
2.1 試料および試薬	2
2.2 装 置	2
2.3 実験法	3
3. 結果と考察	3
3.1 蒸留収率に与えるヨウ素の担体量の影響	3
3.2 蒸留収率に与える過酸化水素の影響	3
3.3 蒸留収率に与えるモリブデンの担体量の影響	3
3.4 蒸留収率に与える蒸留温度および蒸留時間の影響	3
3.5 トラップの捕集効率に与える捕集液の濃度および温度の影響	5
3.6 ^{133}I の計数の補正法	5
3.7 捕集液への ^{99}Mo の混入率	6
3.8 ^{99}Mo 製品中の放射性ヨウ素の定量	6
4. 結 論	6

Contents

1. Introduction.....	1
2. Experimental.....	2
2.1 Samples and reagents.....	2
2.2 Apparatus.....	2
2.3 Procedure.....	3
3. Results and discussion.....	3
3.1 Influence of carrier iodine on distillation yield of radioactive iodine.....	3
3.2 Influence of H ₂ O ₂ on distillation yield of radioactive iodine.....	3
3.3 Influence of carrier molybdenum on distillation yield of radioactive iodine.....	3
3.4 Influence of distillation temperature and time on distillation yield of radioactive iodine.....	3
3.5 Influence of concentration and temperature of absorbent solution on efficiency of the trap.....	5
3.6 Correction of counting rate of ¹³³ I.....	5
3.7 Ratio of contamination with ⁹⁹ Mo of the absorbent solution.....	6
3.8 Determination of radioactive iodine in the ⁹⁹ Mo products.....	6
4. Conclusion.....	6

1. 序 論

放射性モリブデン (^{99}Mo) の娘核種である放射性テクネチウム ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) は核医学の分野で広く用いられているが、その放射性核種純度が使用において問題となる。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は通常 ^{99}Mo — $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ゼネレーターから生理食塩水で溶離して調製されるか、あるいは溶媒抽出法などによって親核種の ^{99}Mo から分離して使用される。したがって ^{99}Mo の放射性核種純度が $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の純度に影響を与える可能性がある。本報では日本原子力研究所製造部で製造された ^{99}Mo 製品中に含まれる放射性ヨウ素の定量法について検討した結果について述べる。本製品はウランをターゲット物質として、核分裂反応によって生成した ^{99}Mo を他の核分裂生成物から化学的に分離して製造したものである。核分裂反応を利用して製造した ^{99}Mo 製品中には主な不純物として、放射性ヨウ素、放射性ルテニウムなどが含まれていることが報告されている^{1), 2)}。製品の品質管理において、これらの核種の含有量をおさえることにより、製品の純度を保証できると考えられる。とくに放射性ヨウ素は他の不純物核種に比べて10~100倍程度多く含まれており²⁾、本報告では放射性ヨウ素をとりあげ定量法について検討を行った結果を述べる。製品中に含まれる放射性ヨウ素としては、 ^{131}I 、 ^{132}I 、 ^{133}I が主要なものと考えられる。 ^{132}I は半減期が2.38時間の短寿命核種であって製造から使用までの時間が長いため、製品中の不純物としては問題にならない。しかし製品の放射能濃度を測定する際、多量に存在すると測定値に影響を与える可能性がある。 ^{131}I 、 ^{133}I は半減期がそれぞれ8.05日、20.5時間であって製品の放射性核種不純物として問題になる。とくに ^{131}I は経過時間とともに存在割合が相対的に高くなっていくため問題となる核種である。

^{99}Mo 製品は ^{99}Mo の高濃度の放射性溶液 (約 1Ci/ml) であるため、安全上放射性物質取扱施設内で遠隔操作によって取扱う必要がある。したがって操作が簡便であってしかも遠隔操作がしやすい分析法が望ましい。また定常的な品質管理分析法であるため、迅速性が要求される。そのため放射能の測定は計数効率の高い $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器を使用することにした。ところが $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器は分解能が悪いため両元素の分離が悪いと放射性ヨウ素の検出が ^{99}Mo によって妨害を受ける。したがってできるだけ両元素を完全に分離できる方法が必要である。さらに本製品は複雑な製造工程で製造されるため種々の化学形の放射性ヨウ素が製品中に存在する可能性があり、単一の操作で多種類の化学形のヨウ素をモリブデンから分離できる方法が望ましい。両元素の分離法としては溶媒抽出法、沈澱分離法、イオン交換法³⁾、蒸留法⁴⁾などがあげられるが、上記の条件を満足する方法として蒸留法が最も適していると考えられた。

ヨウ素を蒸留法によって他の元素から分離する方法については多くの報告があり^{4), 5), 6), 7), 8)}、硫酸溶液を三酸化クロム、クロム酸カリウム、過酸化水素などの酸化剤と組合せて使用している例が多い。酸化剤を選択する場合、 I^- が I_2 に酸化される酸化還元電位、0.53Vより高い酸化還元電位を持つ酸化剤を用いると、蒸留が不可能な高次の酸化形までヨウ素の酸化が進み蒸留収率が低下する可能性がある。したがってできるだけ酸化還元電位が0.53Vに近い酸化剤が望ましい。また飛沫同伴によって ^{99}Mo が放射性ヨウ素に随伴することを防ぐためには反応のおだやかな酸化剤が良い。一方ルテニウムも蒸留法によって ^{99}Mo から分離できる可能性の

ある元素であるが、本実験においては放射性ヨウ素のみの蒸留を目的としているため、両元素が同時に蒸留されるような酸化剤はさけて検討を進めた。そこで酸化還元電位が0.68Vの過酸化水素と硫酸の混合溶液を酸化剤として採用することにした。

放射性ヨウ素を蒸留する場合、蒸留収率が蒸留条件によって大きな影響を受けることが考えられ、蒸留収率に与える酸化剤量、担体量、蒸留温度および蒸留時間などについて検討を行い蒸留条件を定めた。本法によって⁹⁹Mo製品中の放射性ヨウ素を分析した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

- (1) 放射性モリブデン (⁹⁹Mo) 溶液：日本原子力研究所製造部で製造した放射性モリブデン酸アンモニウムの水溶液でpHが8~10, 放射能濃度が1Ci/mlの無担体製品である。
- (2) 放射性ヨウ素 (¹³¹I) 溶液：COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE (CEA) 製の放射性ヨウ化ナトリウム (Na ¹³¹I) の水溶液でpHが7~10, 放射能濃度が約2mCi/mlの無担体製品である。
- (3) 担体溶液：放射性ヨウ素の担体として1Mヨウ化カリウム水溶液, 放射性モリブデンの担体として10%モリブデン酸アンモニウムの水溶液を用いた。
- (4) 試薬：本実験ではすべてJIS試薬特級品を用いた。

2.2 装 置

- (1) 蒸留装置：Fig. 1に装置の概要を示す。蒸留には250mlの三口フラスコを使用する。フラスコの口(A)には温度計を挿入しフラスコ内の温度が測定できるようになっている。フラスコの加熱はマントルヒーターで行う。フラスコの口(B)には連結管を接続してトラップに蒸気を誘導する。連結管には蒸留されたヨウ素が内壁に附着するのを防ぐためテープヒーターを巻き、100°Cに加温するようになっている。温度の調節は連結管の中央部に熱電対を設置し、高温計で監視しながら行う。連結管の先端はトラップの捕集液の中に挿入して、蒸留液を捕集するようになっている。トラップは二段になっており、一段目のトラップで捕集しきれないヨウ素は後段のトラップで捕集される。フラスコの口(C)からは試料, 酸化剤などが投入され, ついでキャリアガスが導入される。蒸留残液の排出, 蒸留フラスコの洗浄はすべてフラスコの口(C)から行われる。捕集液の排出は活栓2, 4から, 捕集液およびトラップの洗浄液の導入は活栓1, 3をとおして行われる。
- (2) 放射能測定装置：3"×3" NaI (Tℓ) 検出器をつけたND社製マルチチャンネル波高分析器およびTracerlab社製井戸型電離箱を用いた。

ある元素であるが、本実験においては放射性ヨウ素のみの蒸留を目的としているため、両元素が同時に蒸留されるような酸化剤はさけて検討を進めた。そこで酸化還元電位が 0.68 V の過酸化水素と硫酸の混合溶液を酸化剤として採用することにした。

放射性ヨウ素を蒸留する場合、蒸留収率が蒸留条件によって大きな影響を受けることが考えられ、蒸留収率に与える酸化剤量、担体量、蒸留温度および蒸留時間などについて検討を行い蒸留条件を定めた。本法によって⁹⁹Mo 製品中の放射性ヨウ素を分析した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

- (1) 放射性モリブデン (⁹⁹Mo) 溶液：日本原子力研究所製造部で製造した放射性モリブデン酸アンモニウムの水溶液で pH が 8~10, 放射能濃度が 1 Ci/ml の無担体製品である。
- (2) 放射性ヨウ素 (¹³¹I) 溶液：COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE (CEA) 製の放射性ヨウ化ナトリウム (Na ¹³¹I) の水溶液で pH が 7~10, 放射能濃度が約 2 mCi/ml の無担体製品である。
- (3) 担体溶液：放射性ヨウ素の担体として 1M ヨウ化カリウム水溶液、放射性モリブデンの担体として 10% モリブデン酸アンモニウムの水溶液を用いた。
- (4) 試薬：本実験ではすべて JIS 試薬特級品を用いた。

2.2 装 置

- (1) 蒸留装置：Fig. 1 に装置の概要を示す。蒸留には 250 ml の三口フラスコを使用する。フラスコの口(A)には温度計を挿入しフラスコ内の温度が測定できるようになっている。フラスコの加熱はマントルヒーターで行う。フラスコの口(B)には連結管を接続してトラップに蒸気を誘導する。連結管には蒸留されたヨウ素が内壁に附着するのを防ぐためテープヒーターを巻き、100°C に加温するようになっている。温度の調節は連結管の中央部に熱電対を設置し、高温計で監視しながら行う。連結管の先端はトラップの捕集液の中に挿入して、蒸留液を捕集するようになっている。トラップは二段になっており、一段目のトラップで捕集しきれないヨウ素は後段のトラップで捕集される。フラスコの口(C)からは試料、酸化剤などが投入され、ついでキャリアガスが導入される。蒸留残液の排出、蒸留フラスコの洗浄はすべてフラスコの口(C)から行われる。捕集液の排出は活栓 2, 4 から、捕集液およびトラップの洗浄液の導入は活栓 1, 3 をとおして行われる。
- (2) 放射能測定装置：3"×3" NaI (Tℓ) 検出器をつけた ND 社製マルチチャンネル波高分析器および Tracerlab 社製井戸型電離箱を用いた。

2.3 実験法

蒸留フラスコに3M硫酸溶液を100ml, 両トラップに2M水酸化ナトリウム溶液50ml用意する。 ^{99}Mo 製品0.1ml, または無担体の放射性ヨウ素(^{131}I)溶液0.1mlを正確に分取し, 担体として1Mヨウ化カリウム溶液を所定量加えてよくかき混ぜたのち蒸留フラスコに入れる。次に30%過酸化水素水を所定量加えたのち, ヘリウムガスを100 cc/min. の流速で導入する。蒸留フラスコ, 連結管の温度をそれぞれ93°C, 100°Cに調節し15分間蒸留する。蒸留終了後, 捕集液の容量を正確に一定量に調節したのちにその一部に分取し, あらかじめ効率を求めてあるNaI(Tl)検出器を装着した波高分析器で測定して放射能濃度を求める。

3. 結果と考察

3.1 蒸留収率に与えるヨウ素の担体量の影響

酸化剤として30%過酸化水素水0.5ml, 担体として1Mヨウ化カリウム溶液の種々の量を用い, 93°Cで1時間放射性ヨウ素(^{131}I)の蒸留を行って, 蒸留収率に与えるヨウ素の担体量の影響を調べた。Fig. 2に結果を示す。放射性ヨウ素が無担体の場合は収率が50~70%であって低い収率を示す。担体を添加すると担体量の増加とともに収率が向上してくる。1Mヨウ化カリウムを0.05~0.20ml加えたとき収率がほぼ100%に達するが, 担体量がさらに増加すると収率が急速に低下し, 1Mヨウ化カリウム溶液が1mlの位置で最低値を示す。さらに担体量が増加すると収率が再度高くなりはじめ, 1Mヨウ化カリウム溶液が10mlの位置で約100%となる。担体量が10mlを越えると収率が再び低下してくる。したがって, 蒸留時の担体量は1Mヨウ化カリウム溶液が0.05~0.20mlの範囲が適当であることがわかった。

次に低い蒸留収率を与える蒸留条件で蒸留した場合, すなわち, 無担体の放射性ヨウ素(^{131}I)を蒸留した場合と, 担体として1Mヨウ化カリウム溶液を1mlおよび15ml加えて蒸留した場合の蒸留フラスコ中に残留するヨウ素の化学形を調べた。ヨウ素の化学形を分析する方法はいくつか知られているが^{9), 10), 11)}, 本報では四塩化炭素を抽出剤とした溶媒抽出法を用いた¹¹⁾。Fig. 3に分析方法, Table 1に結果を示す。

無担体の放射性ヨウ素の場合, 蒸留直後では I_2 が62%, 未知化学種が26%, その他の化学種がそれぞれ5%前後存在している。ここで検出された未知化学種は, KAHN等が^{12), 13)}無担体の放射性ヨウ素を酸化して得た未知化学種と同種類のものであると考えられる。蒸留後この溶液を放置すると, I_2 が減少して未知化学種が増加してくるのがわかる。この I_2 の減少は, ^{131}I の減衰分を補正すると溶液中の全放射エネルギーが溶液の放置前後において, 一定であることから, I_2 の揮散によるものではないことを確認した。したがって減少した I_2 はそのまま未知化学種の増加となつてあらわれたと考えられる。担体として1Mヨウ化カリウム溶液を1ml加えて蒸留した場合は, 蒸留直後で IO_3^- および IO_4^- の合計量が約90%であって, 回収されないヨウ素の大部分がこれらの化学形であることがわかる。この溶液を放置すると IO_3^- および IO_4^- の割合は残留全ヨウ素

2.3 実験法

蒸留フラスコに3M硫酸溶液を100ml, 両トラップに2M水酸化ナトリウム溶液50ml用意する。⁹⁹Mo製品0.1ml, または無担体の放射性ヨウ素(¹³¹I)溶液0.1mlを正確に分取し, 担体として1Mヨウ化カリウム溶液を所定量加えてよくかき混ぜたのち蒸留フラスコに入れる。次に30%過酸化水素水を所定量加えたのち, ヘリウムガスを100 cc/min. の流速で導入する。蒸留フラスコ, 連結管の温度をそれぞれ93°C, 100°Cに調節し15分間蒸留する。蒸留終了後, 捕集液の容量を正確に一定量に調節したのちにその一部に分取し, あらかじめ効率を求めてあるNaI(Tl)検出器を装着した波高分析器で測定して放射能濃度を求める。

3. 結果と考察

3.1 蒸留収率に与えるヨウ素の担体量の影響

酸化剤として30%過酸化水素水0.5ml, 担体として1Mヨウ化カリウム溶液の種々の量を用い, 93°Cで1時間放射性ヨウ素(¹³¹I)の蒸留を行って, 蒸留収率に与えるヨウ素の担体量の影響を調べた。Fig. 2に結果を示す。放射性ヨウ素が無担体の場合は収率が50~70%であって低い収率を示す。担体を添加すると担体量の増加とともに収率が向上してくる。1Mヨウ化カリウムを0.05~0.20ml加えたとき収率がほぼ100%に達するが, 担体量がさらに増加すると収率が急速に低下し, 1Mヨウ化カリウム溶液が1mlの位置で最低値を示す。さらに担体量が増加すると収率が再度高くなりはじめ, 1Mヨウ化カリウム溶液が10mlの位置で約100%となる。担体量が10mlを越えると収率が再び低下してくる。したがって, 蒸留時の担体量は1Mヨウ化カリウム溶液が0.05~0.20mlの範囲が適当であることがわかった。

次に低い蒸留収率を与える蒸留条件で蒸留した場合, すなわち, 無担体の放射性ヨウ素(¹³¹I)を蒸留した場合と, 担体として1Mヨウ化カリウム溶液を1mlおよび15ml加えて蒸留した場合の蒸留フラスコ中に残留するヨウ素の化学形を調べた。ヨウ素の化学形を分析する方法はいくつか知られているが^{9), 10), 11)}, 本報では四塩化炭素を抽出剤とした溶媒抽出法を用いた¹¹⁾。Fig. 3に分析方法, Table 1に結果を示す。

無担体の放射性ヨウ素の場合, 蒸留直後ではI₂が62%, 未知化学種が26%, その他の化学種がそれぞれ5%前後存在している。ここで検出された未知化学種は, KAHN等が^{12), 13)}無担体の放射性ヨウ素を酸化して得た未知化学種と同種類のものであると考えられる。蒸留後この溶液を放置すると, I₂が減少して未知化学種が増加してくるのがわかる。このI₂の減少は, ¹³¹Iの減衰分を補正すると溶液中の全放射エネルギーが溶液の放置前後において, 一定であることから, I₂の揮散によるものではないことを確めた。したがって減少したI₂はそのまま未知化学種の増加となつてあらわれたと考えられる。担体として1Mヨウ化カリウム溶液を1ml加えて蒸留した場合は, 蒸留直後でIO₃⁻およびIO₄⁻の合計量が約90%であって, 回収されないヨウ素の大部分がこれらの化学形であることがわかる。この溶液を放置するとIO₃⁻およびIO₄⁻の割合は残留全ヨウ素

の98%にまで増加する。担体として1Mヨウ化カリウム溶液を15ml加えた場合は、96%のヨウ素が I^- の化学形であるが、これはヨウ素の担体量にたいして過酸化水素が著しく不足しているため、酸化が十分に進まないためと考えられる。この溶液を放置すると I_2 が増加してくるのが認められた。放置中の I_2 の増加は I^- の空気酸化によるものと考えられる。

3.2 蒸留収率に与える過酸化水素の影響

無担体の放射性ヨウ素溶液および担体として1Mヨウ化カリウム溶液0.1mlと5mlをそれぞれ加えた放射性ヨウ素溶液を、種々の量の30%過酸化水素水を加えて蒸留し、蒸留収率に与える過酸化水素の影響について調べた。結果をFig. 4, 5, 6に示す。無担体の放射性ヨウ素の場合、過酸化水素量が少ないと蒸留収率が大幅に変動したが過酸化水素量が増加するにつれて収率の変動も小さくなり、徐々に収率が低下するのが認められた(Fig. 4)。担体量が1Mヨウ化カリウム5mlの場合、過酸化水素量が増加するにつれて収率が高くなり、30%過酸化水素水が約0.3mlの位置で最大値を示し、それを越えると過酸化水素の増加とともに収率が低下する(Fig. 5)。担体量が1Mヨウ化カリウム溶液0.1mlの場合には過酸化水素の増加とともに収率が高くなり、0.5ml~2.5mlの範囲でほぼ100%の収率を示し、さらに過酸化水素を加えると収率が低下した(Fig. 6)。したがって蒸留条件としては、1Mヨウ化カリウム溶液0.1mlを担体として、30%過酸化水素水1mlを酸化剤として加えるのが良いことがわかった。過酸化水素が増加すると収率が低下するのは、過酸化水素が過剰に存在すると、 I^- が I_2 を経て更に高次の酸化形まで酸化され易くなるためと考えられる。

3.3 蒸留収率に与えるMoの担体量の影響

放射性ヨウ素を種々の量のモリブデン酸アンモニウムを加えて蒸留し、蒸留収率に与えるモリブデンの担体量の影響について調べた。Fig. 7に結果を示す。図の曲線(1)は30% H_2O_2 2mlの場合、曲線(2)は1mlの場合であるが、前者の場合モリブデン酸アンモニウムの量がモリブデンとして500mg、後者では300mg以上になると収率が徐々に低下した。モリブデン担体の添加による収率の低下は、過酸化水素がモリブデン酸イオンを過モリブデン酸イオンに酸化する反応に消費され、 I^- を I_2 に酸化するために必要な過酸化水素量が不足するためと考えられる。

3.4 蒸留収率に与える蒸留温度および蒸留時間の影響

蒸留収率に与える蒸留温度の影響を調べた。結果をFig. 8に示す。図の(A)は蒸留時間が60分、(B)は15分であるが、蒸留時間が60分の場合には、50~95°Cの蒸留温度の範囲で約100%の蒸留収率が得られた。蒸留時間が15分の場合、蒸留温度が90°C以下では蒸留温度の低下とともに収率が下がるが、90°C以上では約100%の収率が得られた。つぎに蒸留温度を93°Cに保ち、蒸留時間と収率の関係について調べた。結果をFig. 9に示す。蒸留時間に比例して収率が増加し、10分以上では約100%の収率が得られた。以上の検討から蒸留温度を93°C、時間は15分

に定めた。

3.5 トラップの捕集効率に与える捕集液の濃度および温度の影響

捕集液として使用した水酸化ナトリウム溶液の濃度を 0.5 から 5 M の範囲で変えて放射性ヨウ素の蒸留を行った。その結果この濃度範囲では一定の収率が得られ、水酸化ナトリウム溶液の濃度によってトラップの捕集効率に変化しないことがわかった。次にトラップの捕集効率に与える捕集液の温度の影響を調べるために捕集液の温度を 30 ~ 80°C の間で変化させ蒸留収率を調べた。この温度範囲では一定の収率を示し、捕集液の温度上昇によってトラップの捕集効率に変化しないことがわかった。なお、捕集液の濃度を変えた場合も、また温度を変えた場合にも第二トラップへの ^{131}I の混入は認められず、蒸留されたヨウ素は完全に第一トラップで捕集されていることがわかった。

3.6 ^{133}I の計数の補正法

^{99}Mo 製品中に含まれる放射性ヨウ素を本法によって分離し、 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器を装着した波高分析器によって測定して得られた γ 線スペクトルを Fig. 10 に示す。 ^{211}I の 364 keV, ^{132}I の 670 keV および 773 keV のエネルギーの γ 線は単一のピークとして認められるが、 ^{133}I の 530 keV の γ 線は ^{132}I の 520 keV の γ 線と重って一本のピークとして検出される。 ^{132}I の 520 keV のピークの計数をこのダブルピークから差引いて ^{133}I の 530 keV のピークの計数を算出し、 ^{133}I の放射能を定量するために次のような補正を行った。

ダブルピークに含まれる ^{132}I の 520 keV のピークの計数を A (cps), ^{132}I の 670 keV のピークの計数を B (cps) とすると A (cps) は次のように表わされる。

$$A = B \times \frac{E_{ff1} \times BR_1}{E_{ff2} \times BR_2} \quad (1)$$

E_{ff1} = 520 keV の γ 線にたいする $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器の効率 (%)

E_{ff2} = 670 keV の γ 線にたいする $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器の効率 (%)

BR_1 = ^{132}I の 520 keV の γ 線の分岐比 (%)

BR_2 = ^{132}I の 670 keV の γ 線の分岐比 (%)

したがって ^{133}I の放射能 Z (dps) はダブルピークの計数を C (cps) とすると次の式で表わされる。

$$Z = (C - A) \times \frac{100}{BR_3} \times \frac{100}{E_{ff3}} \quad (2)$$

BR_3 = ^{133}I の 530 keV の γ 線の分岐比 (%)

E_{ff3} = 530 keV の γ 線にたいする $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器の効率 (%)

3.7 捕集液への⁹⁹Moの混入率

⁹⁹Mo製品を使用して捕集液への⁹⁹Moの混入率を調べた結果をTable 2に示す。捕集液へ混入する⁹⁹Moは分析に使用した⁹⁹Moの 10^{-4} %以下であることがわかった。⁹⁹Moは¹³¹Iの検出に使用する364keVのピークに隣接して372keVのエネルギーの γ 線を放出するため、多量に捕集液へ混入する場合¹³¹Iの検出を妨害する。したがって¹³¹Iの検出限界は⁹⁹Moの混入量によって決定されることになる。¹³¹Iの364keVの γ 線の分岐比が85%であるのに対して⁹⁹Moの372keVの γ 線の分岐比は1%である。捕集液中に混入する⁹⁹Mo量は分析に使用する⁹⁹Moの 10^{-4} %以下であるので、試料中に⁹⁹Moにたいして 10^{-6} %以上の¹³¹Iが存在すれば検出が可能である。

3.8 ⁹⁹Mo製品中の放射性ヨウ素の定量

放射性ヨウ素をトレーサーとして用い、蒸留収率に与える各種の条件を調べた結果、最適条件が得られた。この最適条件を適用し最終的に正確な蒸留収率を求めた結果99.6%なる値を得た。なお10回の実験による標準偏差は ± 1.3 %であった。

これをもとに⁹⁹Mo製品中の放射性ヨウ素の分析を実施した。結果をTable 3に示す。分析値は製造直後の値を示した。¹³¹Iは 4.2×10^{-4} から 1.1×10^{-2} %, ¹³²Iは 4.0×10^{-3} から 3.5×10^{-2} %, ¹³³Iは 0.8×10^{-4} から 1.0×10^{-3} %であった。分析操作は、鉛厚さ5cmで遮蔽された放射性物質取扱い施設で遠隔操作で行った。遠隔操作で分析した場合の定量値の再現性をみるためにNa 5からNa 9およびNa 11について、繰返し分析をした結果良く一致した値が得られた。¹³³Iは3.6で述べたように分離直後は¹³²Iの影響によって検出が困難であるが、24時間放置すると半減期が2.38時間の¹³²Iの影響を全く受けなくなる。そこで3.6の(1)および(2)式によって補正した値(*印)と、分離後24時間放置してから測定して求めた値を比較した。その結果Table 3に示されるようにほぼ一致した値が得られ、この補正によって十分な精度で結果が得られることがわかった。

4. 結 論

高放射能濃度の⁹⁹Mo製品中に含まれる放射性ヨウ素の分析に本法が適用できることがわかった。ヨウ素の蒸留収率に与える種々の因子について検討し、高精度で正確な定量値を与える条件を定めた。本法の分析所要時間は分離、測定を含めて約40分であり、定常的な現場分析法として十分採用できると考えられる。試料中の放射性ヨウ素は種々の化学形で存在している可能性があるが、本法の場合 I^- , I_2 , IO_3^- , IO_4^- などの化学形のはすべて I_2 として蒸留されるため、あらかじめ化学形をそろえてから蒸留する必要はない。また検体が高放射性であって遠隔操作による分析が必要であるが、操作および装置が簡単であるために遠隔操作がしやすいとともに、同一の装置で連続的な分析が可能であった。放射能の測定は分析時間を短縮するた

3.7 捕集液への⁹⁹Moの混入率

⁹⁹Mo製品を使用して捕集液への⁹⁹Moの混入率を調べた結果をTable 2に示す。捕集液へ混入する⁹⁹Moは分析に使用した⁹⁹Moの 10^{-4} %以下であることがわかった。⁹⁹Moは¹³¹Iの検出に使用する364keVのピークに隣接して372keVのエネルギーの γ 線を放出するため、多量に捕集液へ混入する場合¹³¹Iの検出を妨害する。したがって¹³¹Iの検出限界は⁹⁹Moの混入量によって決定されることになる。¹³¹Iの364keVの γ 線の分岐比が85%であるのに対して⁹⁹Moの372keVの γ 線の分岐比は1%である。捕集液中に混入する⁹⁹Mo量は分析に使用する⁹⁹Moの 10^{-4} %以下であるので、試料中に⁹⁹Moにたいして 10^{-6} %以上の¹³¹Iが存在すれば検出が可能である。

3.8 ⁹⁹Mo製品中の放射性ヨウ素の定量

放射性ヨウ素をトレーサーとして用い、蒸留収率に与える各種の条件を調べた結果、最適条件が得られた。この最適条件を適用し最終的に正確な蒸留収率を求めた結果99.6%なる値を得た。なお10回の実験による標準偏差は ± 1.3 %であった。

これをもとに⁹⁹Mo製品中の放射性ヨウ素の分析を実施した。結果をTable 3に示す。分析値は製造直後の値を示した。¹³¹Iは 4.2×10^{-4} から 1.1×10^{-2} %, ¹³²Iは 4.0×10^{-3} から 3.5×10^{-2} %, ¹³³Iは 0.8×10^{-4} から 1.0×10^{-3} %であった。分析操作は、鉛厚さ5cmで遮蔽された放射性物質取扱施設で遠隔操作で行った。遠隔操作で分析した場合の定量値の再現性をみるためにNa 5からNa 9およびNa 11について、繰返し分析をした結果良く一致した値が得られた。¹³³Iは3.6で述べたように分離直後は¹³²Iの影響によって検出が困難であるが、24時間放置すると半減期が2.38時間の¹³²Iの影響を全く受けなくなる。そこで3.6の(1)および(2)式によって補正した値(*印)と、分離後24時間放置してから測定して求めた値を比較した。その結果Table 3に示されるようにほぼ一致した値が得られ、この補正によって十分な精度で結果が得られることがわかった。

4. 結 論

高放射能濃度の⁹⁹Mo製品中に含まれる放射性ヨウ素の分析に本法が適用できることがわかった。ヨウ素の蒸留収率に与える種々の因子について検討し、高精度で正確な定量値を与える条件を定めた。本法の分析所要時間は分離、測定を含めて約40分であり、定常的な現場分析法として十分採用できると考えられる。試料中の放射性ヨウ素は種々の化学形で存在している可能性があるが、本法の場合 I^- , I_2 , IO_3^- , IO_4^- などの化学形のはすべて I_2 として蒸留されるため、あらかじめ化学形をそろえてから蒸留する必要はない。また検体が高放射性であって遠隔操作による分析が必要であるが、操作および装置が簡単であるために遠隔操作がしやすいとともに、同一の装置で連続的な分析が可能であった。放射能の測定は分析時間を短縮するた

めに、計数効率の高いNaI(Tl)検出器を装着した波高分析器によつて行つたので、放射性ヨウ素の捕集液に ^{99}Mo が混入すると、ヨウ素の測定に妨害を与えることになる。したがつて ^{99}Mo と放射性ヨウ素は完全に分離する必要があるが、本法で定めた蒸留条件では両元素はほぼ完全に分離され、ヨウ素の測定に妨害を与えるほどの ^{99}Mo の捕集液への混入がないことがわかつた。

一方、試料中に放射性ヨウ素について含有率が高いと考えられる放射性ルテニウムも、蒸留法によつて分離できる元素であるが、過酸化水素を酸化剤とした場合は、まったく蒸留されないことがわかつた。したがつて適当な酸化剤を選ぶことによつて放射性ヨウ素とルテニウムを分別して蒸留できる可能性がある。今後両元素を ^{99}Mo から連続的に蒸留分離する方法について検討を進める予定である。また放射性ヨウ素の蒸留機構について本法では詳細に検討できなかったが、今後の検討課題としたい。

^{99}Mo 製品12検体について分析した結果、 ^{131}I は 4.2×10^{-4} から $1.1 \times 10^{-2}\%$ 、 ^{132}I は 4.0×10^{-3} から $3.5 \times 10^{-2}\%$ 、 ^{133}I は 0.8×10^{-4} から $1.0 \times 10^{-3}\%$ の含有率であつて、とくに問題になるほどの量は検出されなかつた。

謝 辞

本実験を遂行するにあたり、有益な御助言をいただいた製造課山林尚道氏に感謝いたします。

文 献

- 1) R. E. BOYD, E. R. R. HETHERINGTON AND N. R. WOOD, AAEC/E 224 (1971).
- 2) 石川 勇他, 昭和53年日本原子力学会年会要旨集 F-34.
- 3) CZ. DEPTULA, A. KULESZA AND J. WIZA, J. Radioanal. Chem., 21, 319 ~ 323 (1974).
- 4) DABID S. BALLANTINE AND WALDO E. COHN, MDDC-1600
- 5) 天野 恕, 四方 英治, 井口 明, 出雲 三四六, 鈴木 恭平, JAERI 1232 (1973).
- 6) F. A. GOOCH AND F. W. MAR, American Journal science, 39, 293 ~ 302 (1890).
- 7) W. G. GROSS, L. K. WOOD, AND J. S. MCHARGUE, Anal. Chem., 20, 900 ~ 901 (1948).
- 8) FORREST G. HOUSTON, Anal. Chem., 22, 493 ~ 494 (1950).
- 9) JELISAVKA CVORIĆ, J. Chromatog., 44, 349 ~ 361 (1969).
- 10) Y. MAKI, J. Radioanal. Chem. 27, 33 ~ 45 (1975).
- 11) A. W. CASTLEMAN, Jr., I. N. TANG AND H. R. MUNKELWITZ, J. inorg.

- nucl. Chem., 30, 5~13 (1968).
- 12) MILTON KAHN AND ARTHUR C. WAHL, J. Chem. Phys., 21, 1185~1189 (1953).
 - 13) H. M. EILND AND MILTON KAHN, J. Phys. Chem., 65, 1317~1320 (1961).

Table 1 Distribution of iodine remaining in the distillation flask among the four types of chemical species

Amount of carrier	Standing time (h)	Chemical forms of iodine (%)				Unknown species
		I ⁻	I ₂	IO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻		
Carrier free	0	5.9	62	6.0	26	
	24	4.6	51	4.2	40	
	96	3.3	37	7.2	52	
1 ml of 1 M KI	0	0.4	0.8	88	11	
	24	0.1	0.5	99	0.2	
	96	0.1	0.2	98	1.8	
15 ml of 1M KI	0	96	1.5	3.7	0.1	
	24	90	9.6	0.2	0.1	
	96	75	22	2.0	0.1	

Table 2 The ratio of ⁹⁹Mo accompanied with iodine into 2N NaOH soln. of the trap from distillation flask

No.	Activity of ⁹⁹ Mo in the distillation flask (A) (mCi/ml)	Activity of ⁹⁹ Mo in the 2N NaOH soln. of the trap (B) (μCi/ml)	B/A x 100 (%)
1.	680	4.3	6.3 x 10 ⁻⁴
2.	680	6.0	0.9 x 10 ⁻⁴
3.	963	0.5	4.7 x 10 ⁻⁵
4.	963	0.6	6.4 x 10 ⁻⁵
5.	1050	3.5	3.3 x 10 ⁻⁴
6.	1050	4.0	3.8 x 10 ⁻⁴

Table 3 Determination of ¹³¹I, ¹³²I and ¹³³I in the ⁹⁹Mo products

Sample No.	Sample volume (ml)	Activity of ⁹⁹ Mo (mCi/ml)	¹³¹ I		¹³² I		¹³³ I	
			Activity (μCi/ml)	Content (%)	Activity (μCi/ml)	Content (%)	Activity (μCi/ml)	Content (%)
1	0.10	32	2.65	8.23 x 10 ⁻³	11.2	3.51 x 10 ⁻²	—	—
2	0.10	520	8.11	1.56 x 10 ⁻³	76.9	1.48 x 10 ⁻²	—	—
3	0.10	800	4.67	0.58 x 10 ⁻³	38.2	4.73 x 10 ⁻³	0.91*	1.14 x 10 ⁻⁴ *
4	0.10	888	11.3	1.30 x 10 ⁻³	140.2	1.58 x 10 ⁻²	2.18*	2.45 x 10 ⁻⁴ *
5	0.10	680	72.7	1.07 x 10 ⁻²	—	—	—	—
	0.10	680	72.4	1.06 x 10 ⁻²	—	—	—	—
6	0.10	449	11.4	2.54 x 10 ⁻³	—	—	1.47	3.26 x 10 ⁻⁴
	0.10	449	11.5	2.56 x 10 ⁻³	—	—	—	—
7	0.10	966	50.0	5.18 x 10 ⁻³	44.6	4.62 x 10 ⁻³	8.69	0.90 x 10 ⁻³
	0.10	966	46.6	4.82 x 10 ⁻³	—	—	8.99*	0.93 x 10 ⁻³ *
8	0.10	1150	10.2	0.89 x 10 ⁻³	97.5	0.84 x 10 ⁻²	1.92	1.67 x 10 ⁻⁴
	0.10	1150	10.4	0.90 x 10 ⁻³	—	—	2.15*	1.86 x 10 ⁻⁴ *
9	0.10	963	8.40	0.87 x 10 ⁻³	—	—	1.53	1.59 x 10 ⁻⁴
	0.10	963	8.40	0.87 x 10 ⁻³	—	—	1.81*	1.88 x 10 ⁻⁴ *
10	0.20	1051	51.8	4.93 x 10 ⁻³	24.1	2.29 x 10 ⁻³	11.3	1.07 x 10 ⁻³
	0.10	1170	5.98	5.11 x 10 ⁻⁴	47.4	4.05 x 10 ⁻³	10.9*	1.04 x 10 ⁻⁴
11	0.10	1170	5.90	5.04 x 10 ⁻⁴	45.9	3.92 x 10 ⁻³	1.14	0.97 x 10 ⁻⁴ *
	0.10	1000	4.23	4.23 x 10 ⁻⁴	—	—	1.22*	1.04 x 10 ⁻⁴ *
12	0.10	1000	4.23	4.23 x 10 ⁻⁴	—	—	0.79	0.79 x 10 ⁻⁴

* ; Calculated value

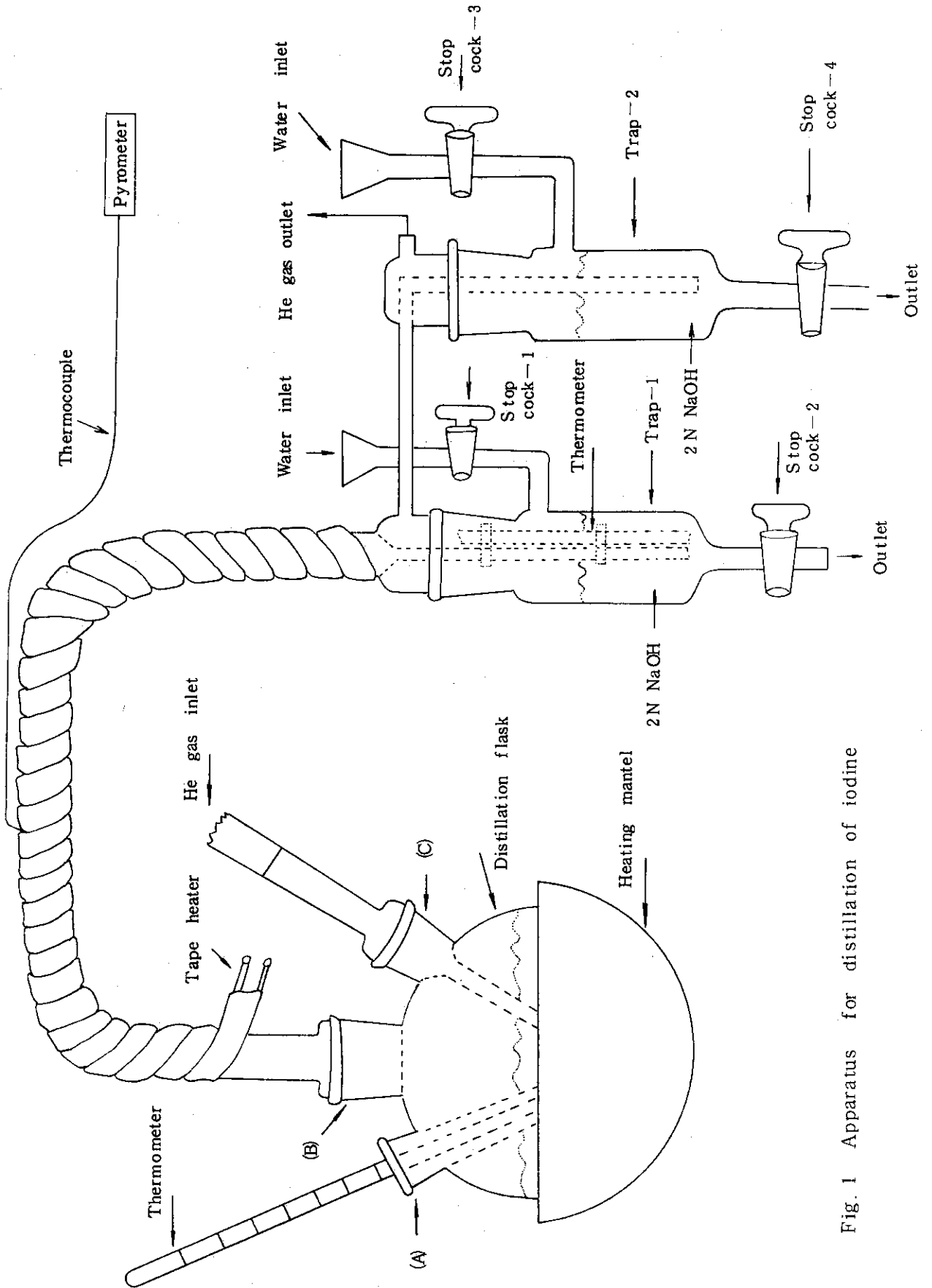


Fig. 1 Apparatus for distillation of iodine

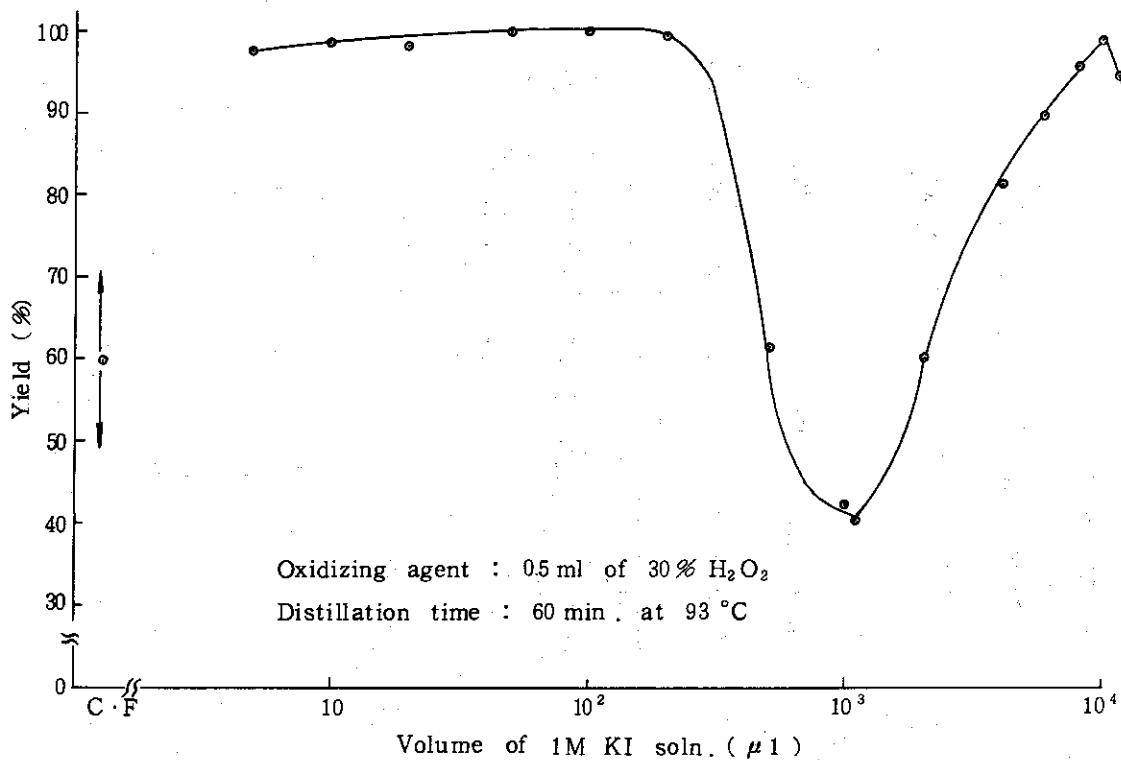


Fig. 2 Influence of carrier on the distillation yield of iodine

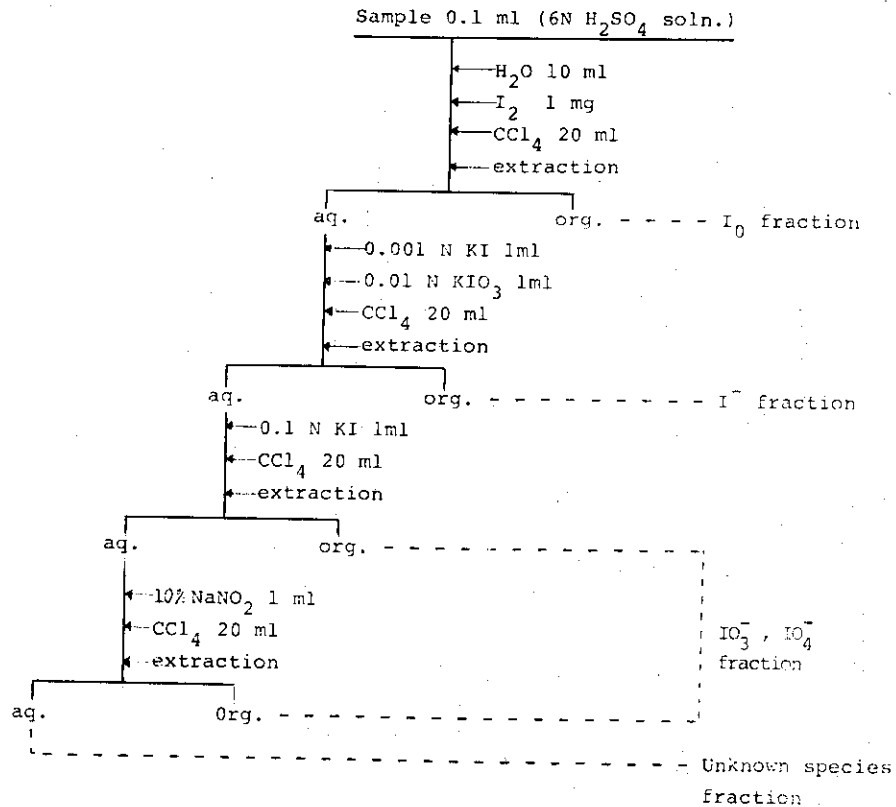


Fig. 3 Identification of different chemical forms of iodine by solvent extraction

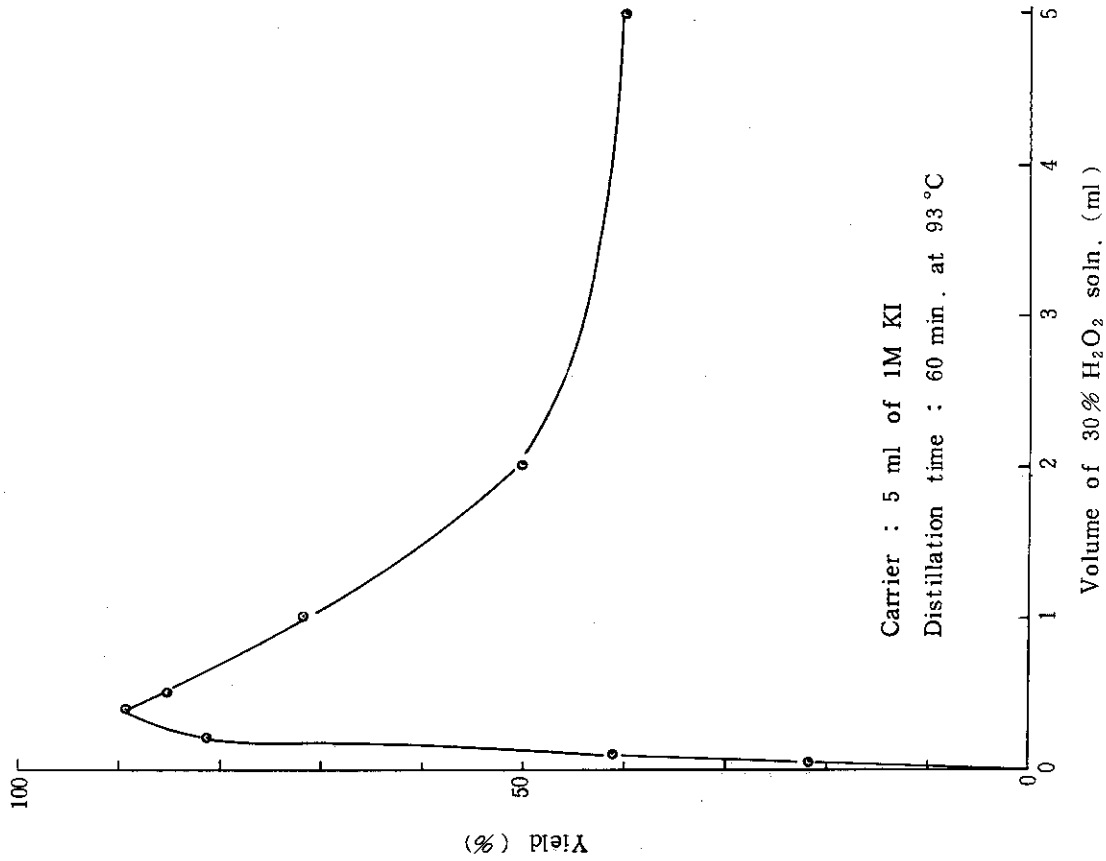


Fig. 5 Influence of H₂O₂ on the distillation yield of iodine

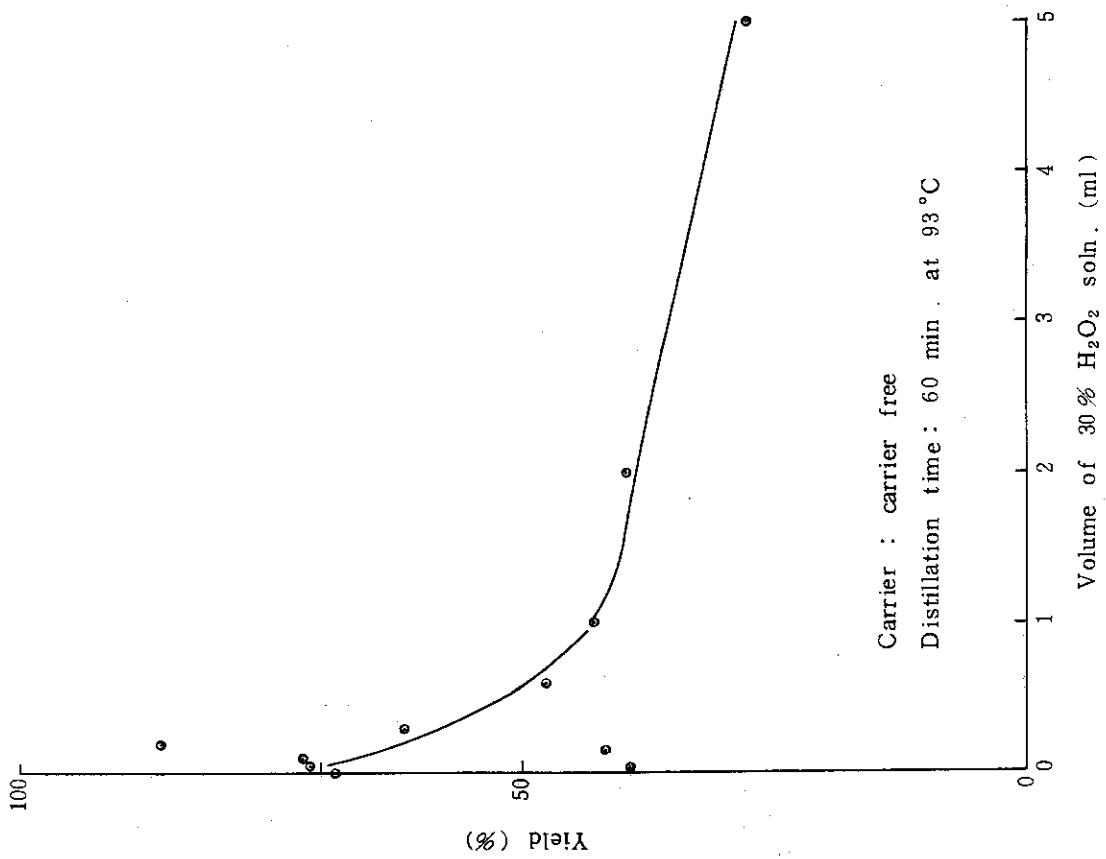


Fig. 4 Influence of H₂O₂ on the distillation yield of iodine

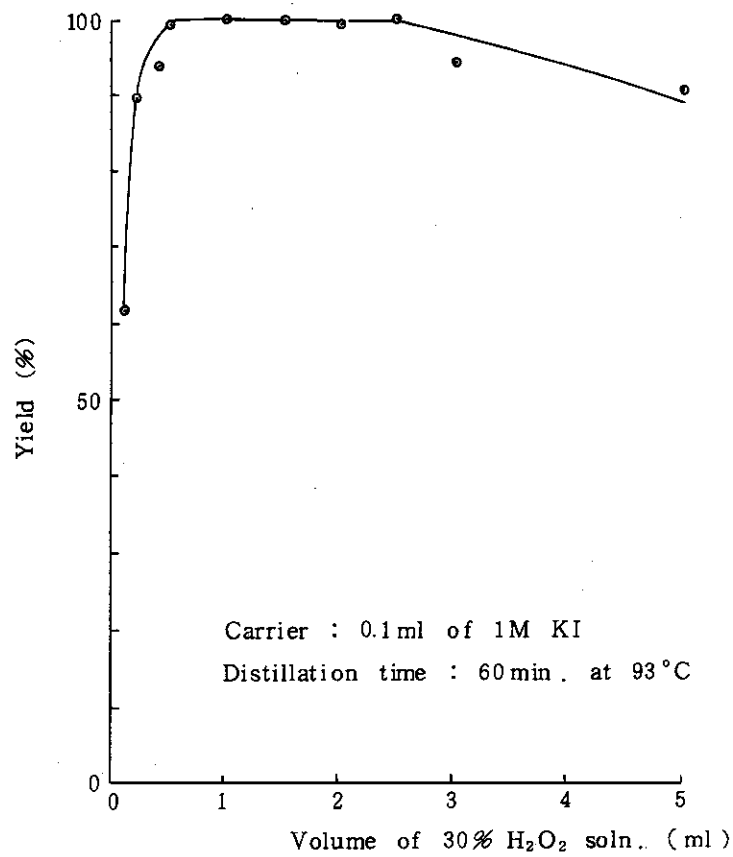


Fig. 6 Influence of H₂O₂ on the distillation yield of iodine

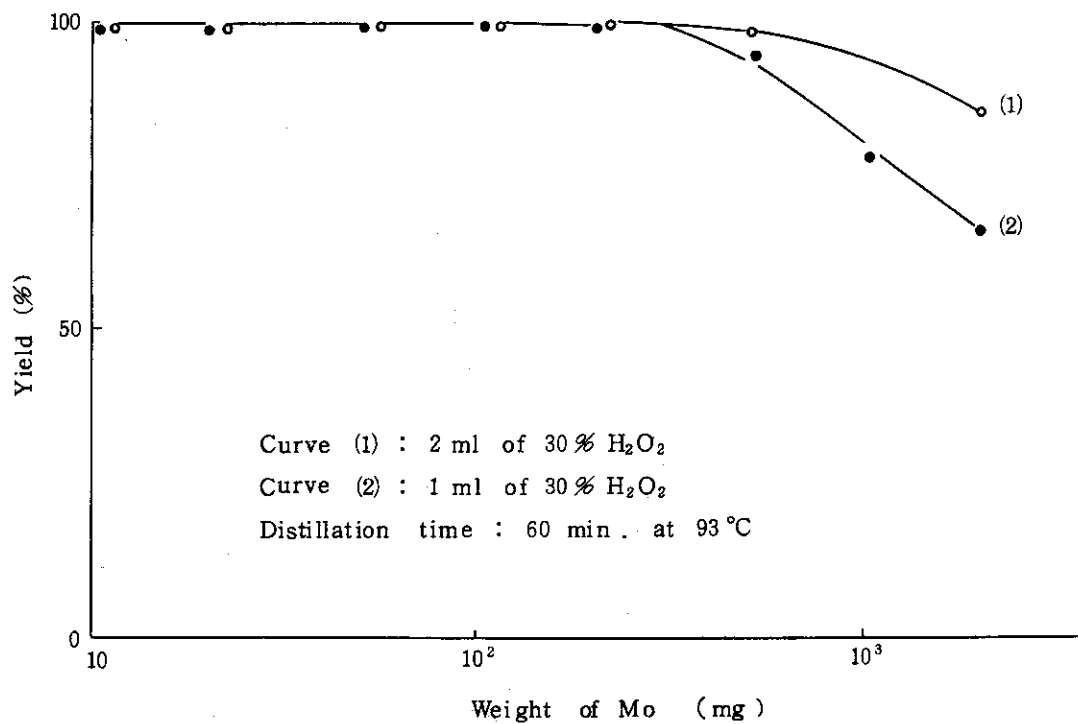


Fig. 7 Influence of carrier Mo on the distillation yield of iodine.

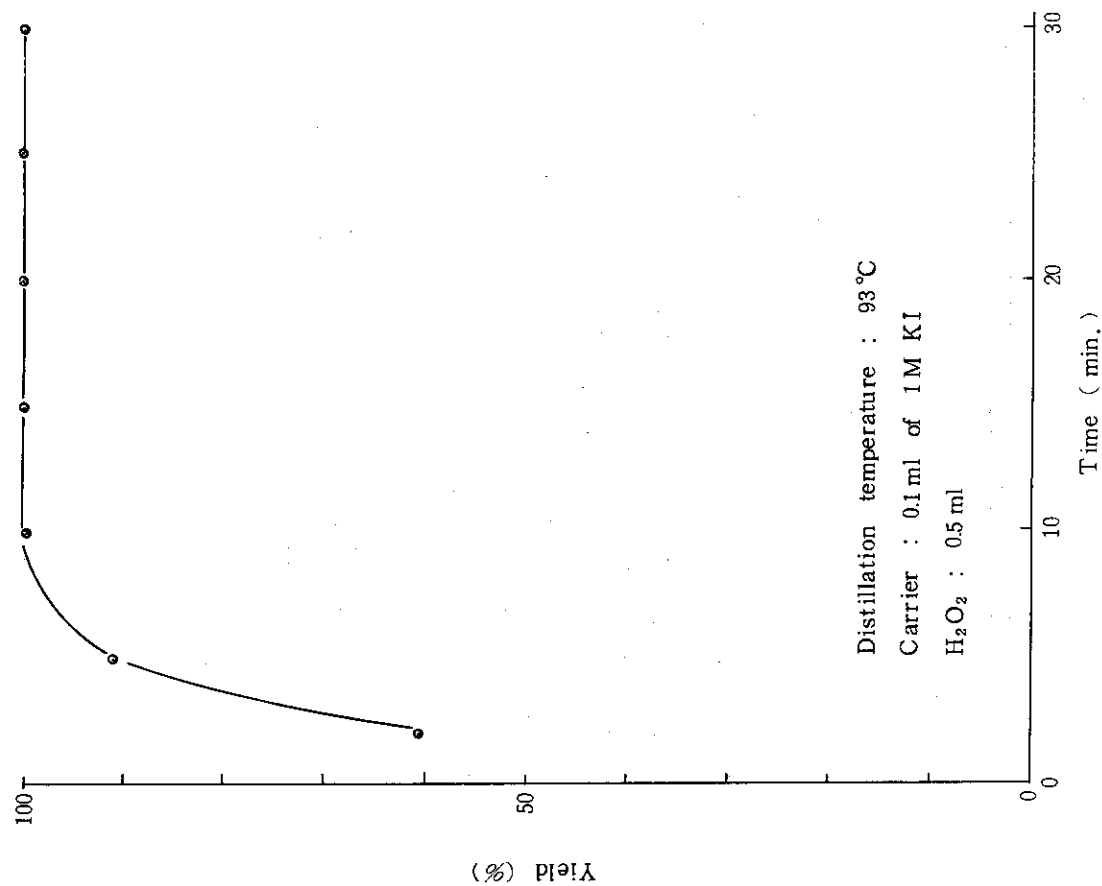


Fig. 9 Relation between distillation time and distillation yield of iodine

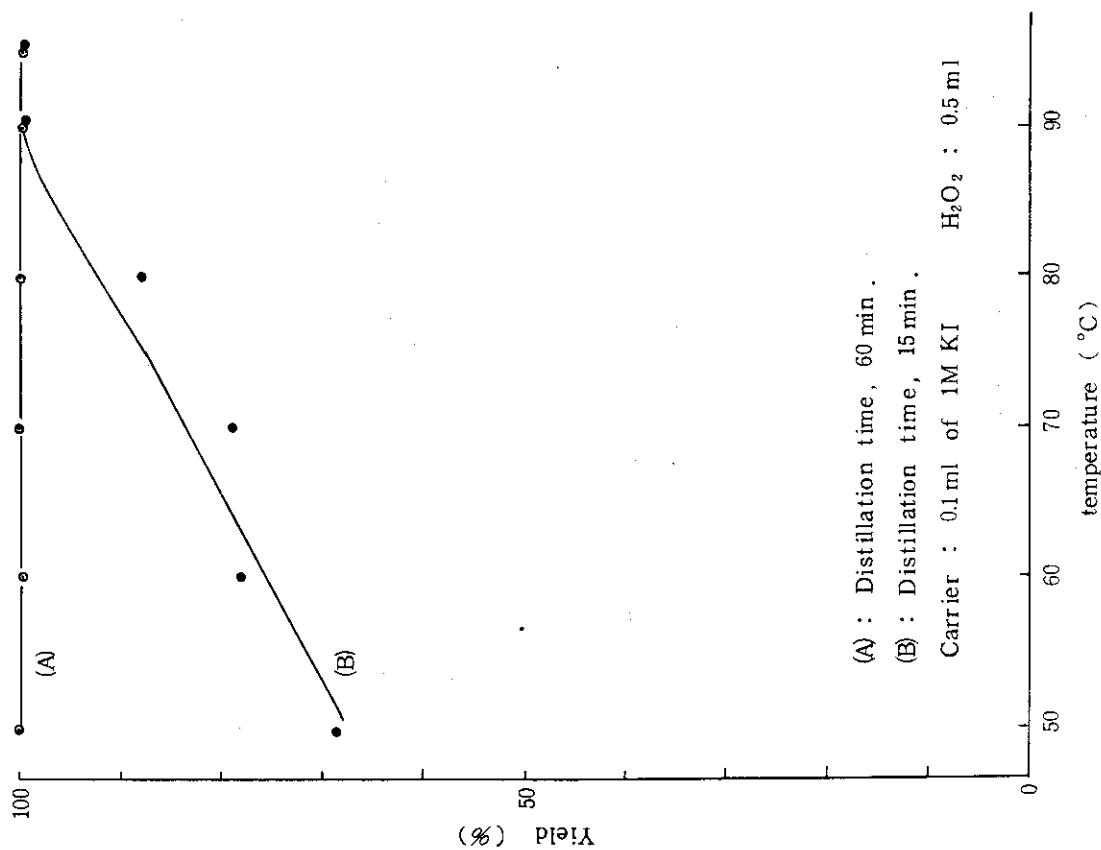


Fig. 8 Relation between distillation temperature and distillation yield of iodine

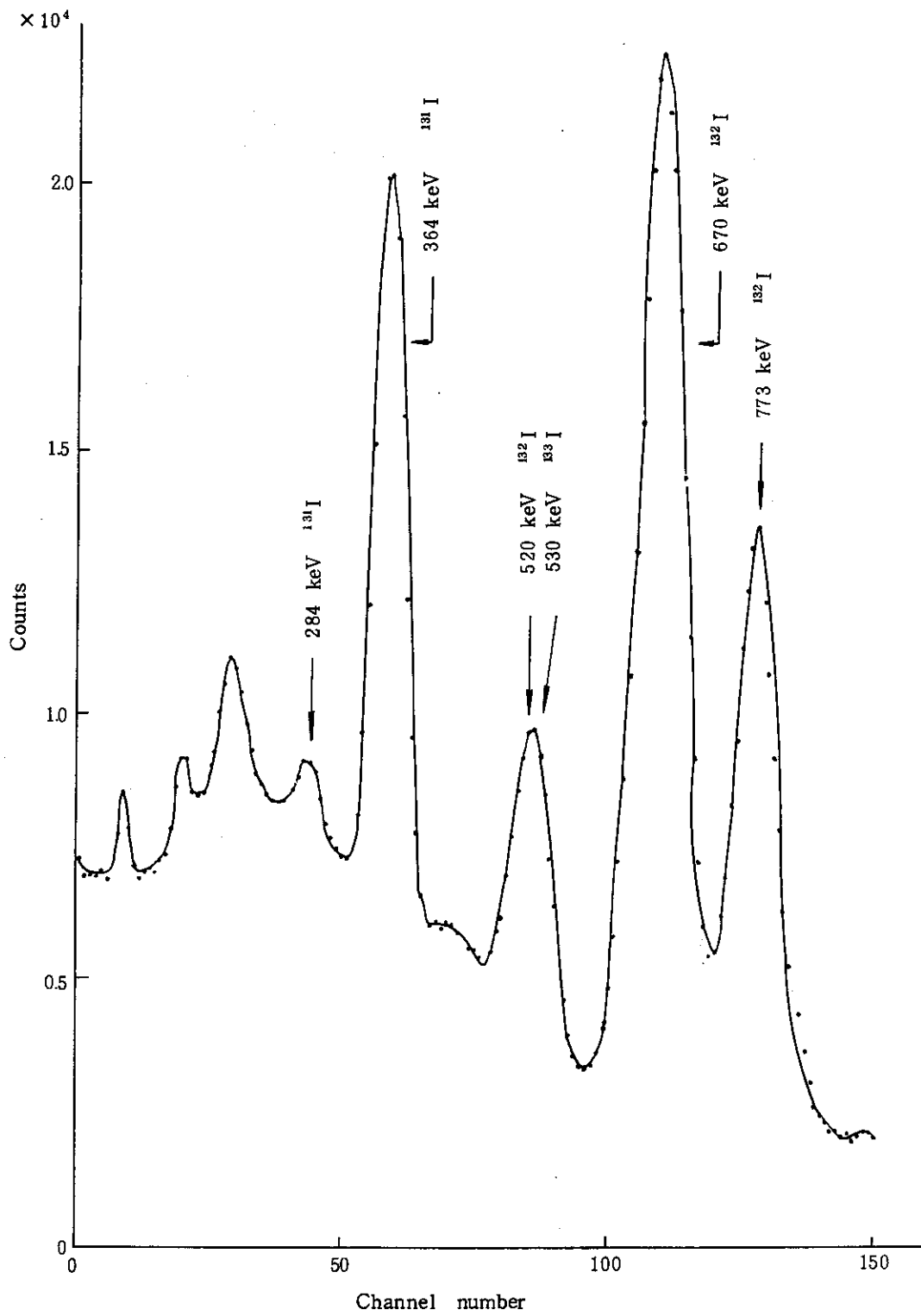


Fig. 10 A gamma ray spectrum of distillate
 Detector : NaI(Tl) 3" x 3" ϕ