

JAERI - M
85-042

放射性同位体製造資料-1290

液体シンチレーション計数法による炭酸
[^{14}C]バリウムの放射能測定

1985年3月

小林勝利・保泉 澄

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 榊高野高速印刷

液体シンチレーション計数法による炭酸 $[^{14}\text{C}]$
バリウムの放射能測定

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

小林 勝利・保泉 澄

(1985年2月12日受理)

外部標準線源法による BaCO_3 $[^{14}\text{C}]$ の比放射能を測定するための2つの試料調製法を検討した。

BaCO_3 $[^{14}\text{C}]$ を過塩素酸で分解し、発生した炭酸 $[^{14}\text{C}]$ ガスをモノエタノールアミンのエチレングリコールモノメチルエーテル溶液、または水酸化ナトリウム水溶液のいずれかに吸収した。最適な放射能濃度の試料溶液に調製するため、これらの炭酸塩をそれぞれ適当な有機溶媒または純水で希釈した。これらの試料溶液 0.1 ml をモノエタノールアミン 0.1 ml を含む PPO-トルエンシンチレータ 10 ml に加え、エチルアルコールで均質に溶解した。

2つの方法により調製した試料を測定して得られた BaCO_3 $[^{14}\text{C}]$ の比放射能は5%の範囲内で一致し、一週間以上安定した計数値を示すことを確認した。いずれも定常測定に適用できる簡便な方法であるが、後者の方法における廃液のほとんどは無機溶液であり、 BaCO_3 $[^{14}\text{C}]$ としての回収が容易であるため、この方法は放射性廃液処理の観点からみて有利である。

Radioactivity Measurement of Barium Carbonate [^{14}C] by Liquid Scintillation Counting

Katsutoshi KOBAYASHI and Kiyoshi HOIZUMI

Department of Radioisotope Production

Radioisotope Center, JAERI

(Received February 12, 1985)

Two methods of sample preparation for the measurement of specific activity of $\text{BaCO}_3[^{14}\text{C}]$ by external standard method in liquid scintillation counting were studied. $\text{BaCO}_3[^{14}\text{C}]$ was decomposed by perchloric acid solution and generated $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ was absorbed by ethylene glycol monomethyl ether solution of monoethanolamine as the method 1 or aqueous sodium hydroxide as the method 2.

In order to prepare the sample solution of adequate radioactivity concentration, these carbonate solutions by the methods 1 and 2 were diluted with the suitable organic solvent and distilled water respectively.

One tenth millilitre of these sample solutions was added into 10 ml of PPO-toluene scintillator containing 0.1 ml of monoethanolamine in a counting vial and homogeneously dissolved with ethyl alcohol.

The results of the radioactivity measurement of $\text{BaCO}_3[^{14}\text{C}]$ based on the different method agreed within 5 % and the counting rate was found to be stable for as long as 7 deays or more. Both methods of preparation are suitable for the routine measurement because of their simplicity and feasibility. In the case of method 2, the liquid radioactive waste is almost inorganic solution and recovery in the form of $\text{BaCO}_3[^{14}\text{C}]$ is easily performed, so that this method is very advantageous from the view point of the radioactive waste treatment.

Keywords: Barium Carbonate, Radioactivity Measurment, Radioactive Waste Treatment ^{14}C , Specific Activity, Sample Preparation

目 次

1. 序 論	1
2. 実験方法	2
2.1 試料調製法	2
2.2 放射能測定法	3
3. 結果と考察	4
3.1 混合有機溶媒を用いる方法	4
3.1.1 計数値の経時変化	4
3.1.2 炭酸〔 ^{14}C 〕成分の分離	4
3.1.3 測定試料の調製	5
3.2 水酸化ナトリウム水溶液を用いる方法	6
3.2.1 計数値の経時変化	6
3.2.2 測定試料の調製	6
3.3 相互比較および測定精度	7
4. 結 論	8
参考文献	10

CONTENTS

1.	Introduction	1
2.	Experimental	2
2.1	Sample preparation	2
2.2	Radioactivity measurement	3
3.	Results and discussion	4
3.1	Sample preparation by means of mixed organic solvent	4
3.1.1	Time dependence of the counting rate	4
3.1.2	Separation of carbonate- ^{14}C component	4
3.1.3	Preparation of counting sample	5
3.2	Sample preparation by means of solution of sodium hydroxide	6
3.2.1	Time dependence of the counting sample	6
3.2.2	Preparation of counting sample	6
3.3	Comparison of the experimental results of two methods and error estimation	7
4.	Results	8
	References	10

1. 序 論

有機標識化合物などのトレーサとして有用な ^{14}C の安定な化合物である炭酸 [^{14}C] バリウム (以下, BaCO_3 [^{14}C]) は, これら有機合成の出発物質として広く用いられている。

日本原子力研究所では, 窒化アルミニウムをターゲットとし, 材料試験炉 (JMTR) で長時間中性子照射を行い, $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ 反応から ^{14}C の製造を行っている¹⁾。照射後のターゲットを酸化し, ^{14}C を CO_2 [^{14}C] として取り出しアルカリ溶液に捕集する。これに塩化バリウムを加え, BaCO_3 [^{14}C] の固体 (粉末状) として精製したものが本製品 (約 2 g) である。

著者らは, この製品の品質検査項目のうち; 比放射能を検定する方法について検討した。 BaCO_3 [^{14}C] の放射能を直接知るには, 検体をゲル化した液体シンチレータ中に懸濁させ, ^{14}C の β 線を液体シンチレーション計数装置 (以下, LSC 装置)^{*1)} で測定する方法がある。これは試料チャンネル比法を用いてクエンチングを補正する簡単な方法ではあるが, 本製品のように高比放射能 ($\sim 50 \text{ mCi/m mol}$; $\sim 0.25 \text{ Ci/g BaCO}_3$ [^{14}C]) の場合, 取扱う放射能が高いのでこの方法を直接適用することが難しい。現在, 品質検査項目の一つである製品中の主元素量の定量には検体を酸で分解し, 発生した CO_2 [^{14}C] のモル量を求める方式を採用している。この主元素量と CO_2 [^{14}C] の全量をアルカリ溶液に吸収させた吸収液の放射能量とから比放射能を求め放射能検定法としている。

H. Jeffay³⁾ らは CO_2 [^{14}C] をモノエタノールアミン^{*2)} (以下 MEA と略す) とエチレングリコールモノメチルエーテル^{*3)} (以下 EGMME と略す) の容量比が 1 対 2 の混合溶媒に吸収させ, MEA の炭酸塩として ^{14}C を固定した。この一部を直接 MEA 1 ml, EGMME 7 ml および 0.55% PPO-トルエンシンチレータ 10 ml の混合溶液に加えて測定試料を調製し良好な結果を得たと報告している。しかしながらこれは比放射能が低く CO_2 濃度の高い試料に適した組成となっているが, 本製品の場合は前述のように原液を LSC 装置の計数レベルにまで高度に希釈するため試料中の炭酸成分の濃度は極端に低くなっている。したがって本実験においては上記の組成は必要でなく, むしろ高い計数効率の得られる様な組成が望ましいので 0.4% PPO-トルエンシンチレータ^{*4)} を基本組成とする測定試料溶液の最適組成を求めるための試験を行った。そこで MEA, EGMME, トルエンの容量比が 1:7:10 の混合溶媒に MEA とトルエンから成る CO_2 吸収剤がよく溶け合う点に着目しこの混合溶媒を希釈剤として使用し試料溶液を調製した。得られた試料溶液の一部を正確に分取し 10 ml の PPO-トルエンシンチレータに溶解し測定試料とした。この場合, 分取量が 1 ml, あるいはそれ以上の場合にはほぼ正常に測定できたが, その量が 0.1 ml, あるいはそれ以下となるとしばしば計数値の異常又は著しい経時変化を生じた⁴⁾。

炭酸 [^{14}C] 塩測定における計数値の減少を避ける方法として, たとえば J. C. Macrae⁵⁾ らはエ

*1 liquid scintillation counter

*2 monoethanolamine; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH} = 61.08$

*3 ethylene glycol monomethyle ether; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} = 76.10$

*4 toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = 92.14$) 1 l に PPO (2,5-diphenyl oxazol) 4g を溶かした液

マルジョンタイプのシンチレータにフェネチルアミンを加えることにより、炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 水素ナトリウム ($\text{NaHCO}_3[^{14}\text{C}]$) の計数値が6日間以上安定したという報告を行っている。また、Iverson⁶⁾らはキシレンベースカクテルに蒸留したフェネチルアミンとエタノールを加えて $\text{NaHCO}_3[^{14}\text{C}]$ を測定する方法を提案している。いずれも $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の散逸が計数値減少の原因であるとして、シンチレータ中にアミン類を加える方法を採用している。今回、 ^{14}C 成分の分離が起きている原因を実験的に確かめた上で、バイエル中のシンチレータ溶液 (測定試料) の ^{14}C 成分保持能力を長期間維持するために必要な MEA の最適濃度を求めた。

一方、放射能濃度の高い吸収液や希釈液などを廃棄する場合、有機溶媒についてはその放射能濃度を LSC 計数レベル ($10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) 以下まで低減しないと処分できない。これには大量の溶媒による希釈、または炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分の有機溶媒からの分離などの方法が考えられるが、いずれも実施上の難点が多い。

そこで、廃液処理を容易にできる点で有利とみられる苛性アルカリを炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分保持剤とする試料調製法も併せ検討した。但し、この苛性アルカリたとえば NaOH はシンチレータに対し強い化学作用を示すこと、トルエン系シンチレータとの混合がむづかしいなどの理由で、従来から適用が困難視されていたものであるため、最適アルカリ濃度を求めることが検討課題となった。

$\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の吸収に NaOH 水溶液を用いる試みとして、たとえば、N. S. Huskinson⁷⁾ らは Unisolv-1、水および5%の NaOH 水溶液の容量比が200対15対1のカクテルを用い、88%の高計数率で安定した計数値を得たと報告している。

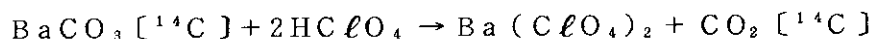
著者らは⁸⁾ $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ を5モル濃度の NaOH 水溶液に吸収させ、炭酸 $[^{14}\text{C}]$ ナトリウム水溶液 (以下 $\text{Na}_2\text{CO}_3[^{14}\text{C}]$) として ^{14}C を固定した。次いで、適当な計数レベルおよびアルカリ濃度になるように純水で希釈して試料溶液を調製した。測定試料は前述の実験から得た知見により、吸収液に MEA を用いる場合と同一方法により調製した。

2. 実験方法

2.1 試料調製法

製品から検体 10~20 mg を精秤し、Fig. 1 に示す装置を用いて $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の定量およびアルカリ溶液による吸収を行った。

最初、系内を減圧にし6%過塩素酸 (HClO_4) 1~2 ml で検体を溶解して $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ を発生させた。(C部)



$\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ 中の水分および不純物は、トラップ D, E で取り除き、H のマンメータによる容量法から $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ 量を求めた。

次いで、 $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の全量を F の吸収容器内に導入し、下記のいずれかのアルカリ (~3 ml) に吸収させた。

- (1) MEA と EGMME の容量比が1対2の混合溶媒
- (2) 5M NaOH 水溶液

マルジョンタイプのシンチレータにフェネチルアミンを加えることにより、炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 水素ナトリウム ($\text{NaHCO}_3[^{14}\text{C}]$) の計数値が6日間以上安定したという報告を行っている。また、Iverson⁶⁾らはキシレンベースカクテルに蒸留したフェネチルアミンとエタノールを加えて $\text{NaHCO}_3[^{14}\text{C}]$ を測定する方法を提案している。いずれも $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の散逸が計数値減少の原因であるとして、シンチレータ中にアミン類を加える方法を採用している。今回、 ^{14}C 成分の分離が起きている原因を実験的に確かめた上で、バイエル中のシンチレータ溶液(測定試料)の ^{14}C 成分保持能力を長期間維持するために必要なMEAの最適濃度を求めた。

一方、放射能濃度の高い吸収液や希釈液などを廃棄する場合、有機溶媒についてはその放射能濃度をLSC計数レベル ($10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) 以下まで低減しないと処分できない。これには大量の溶媒による希釈、または炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分の有機溶媒からの分離などの方法が考えられるが、いずれも実施上の難点が多い。

そこで、廃液処理を容易にできる点で有利とみられる苛性アルカリを炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分保持剤とする試料調製法も併せ検討した。但し、この苛性アルカリたとえば NaOH はシンチレータに対し強い化学作用を示すこと、トルエン系シンチレータとの混合がむづかしいなどの理由で、従来から適用が困難視されていたものであるため、最適アルカリ濃度を求めることが検討課題となった。

$\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の吸収に NaOH 水溶液を用いる試みとして、たとえば、N. S. Huskinsson⁷⁾ らは Unisolv-1, 水および5%の NaOH 水溶液の容量比が200対15対1のカクテルを用い、88%の高計数率で安定した計数値を得たと報告している。

著者らは、 $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ を5モル濃度の NaOH 水溶液に吸収させ、炭酸 $[^{14}\text{C}]$ ナトリウム水溶液(以下 $\text{Na}_2\text{CO}_3[^{14}\text{C}]$)として ^{14}C を固定した。次いで、適当な計数レベルおよびアルカリ濃度になるように純水で希釈して試料溶液を調製した。測定試料は前述の実験から得た知見により、吸収液にMEAを用いる場合と同一方法により調製した。

2. 実験方法

2.1 試料調製法

製品から検体10~20mgを精秤し、Fig. 1に示す装置を用いて $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の定量およびアルカリ溶液による吸収を行った。

最初、系内を減圧にし6%過塩素酸 (HClO_4) 1~2mlで検体を溶解して $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ を発生させた。(C部)

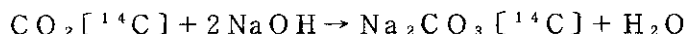


$\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ 中の水分および不純物は、トラップD, Eで取り除き、Hのマノメータによる容量法から $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ 量を求めた。

次いで、 $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の全量をFの吸収容器内に導入し、下記のいずれかのアルカリ (~3ml) に吸収させた。

- (1) MEAとEGMMEの容量比が1対2の混合溶媒
- (2) 5M NaOH 水溶液

(1)は、MEAの炭酸塩、(2)は、 Na_2CO_3 [^{14}C] 水溶液として、それぞれに ^{14}C を固定した。



これらの母液の一部をそれぞれ下記の希釈剤で希釈し、適当な放射能濃度およびアルカリ濃度になるように試料溶液を調製した。

(1) MEA, EGMME およびトルエンの容量比が1対7対10の混合溶媒

(2) 純水

放射能測定試料は、上記の試料溶液の一部をPPO-トルエンシンチレータ10mlに入れ、必要により可溶化剤を加えて調製した。これらのPPO-トルエン系試料と比較するため同一の試料溶液を種々の市販乳化シンチレータ（たとえば、Instagel^{*5}）10mlに加えて調製した。

2.2 放射能測定法

前項の(1), または(2)の方法により作製した測定試料3~5個を下記のLSC装置で測定した。

イ. パッカード社製 3255型 TRI-CARB^R

ロ. ベックマン社製 LS-100型

放射能の定量は、前記両社の標準クエンチング試料に基づき外部標準線源比と計数効率とから得られたクエンチング補正曲線から次の方法により求めた。イのLSC装置は、曲線を3次式で表わし最小二乗法によりフィッティングし任意の外部標準線源比に対する計数効率とともに自動的に放射能(dpm)が印字出力する仕組みになっている。ロのLSC装置は、補正曲線のグラフから計数効率を読みとり放射能(dpm)を手計算する方式であるが、いずれも標準試料がもっている誤差(3.2%)の範囲内で安定している。

測定試料に起因する計数値の経時変化を調べる場合は、複数個の試料をLSC装置内に保管しながら適当な時間間隔をおいて測定した。試料溶液とシンチレータとの化学作用による影響は、同じように調製した非放射性試料を測定することにより検討し、これをB・G計数値とした。クエンチングの変化は、外部標準線源比の値を参考にしているが、必要に応じ、LSC装置のサム回路の出力を多重波高分析器に接続し、得られた β スペクトルを調べることにより検討した。この方法は、以下に述べる方法とも関連して有益である。試料溶液がシンチレータに均一に溶解している場合は問題はないが、吸着や沈殿が生じると β スペクトルは後方散乱や自己吸収の影響を受け、結果として低波高側に移動する。したがって、不均質試料は均質試料と比較して試料チャンネル比が異なるのに対し、外部標準線源比はクエンチングにのみ影響される。すなわち、この試料チャンネル比法と外部標準線源比法の両方をとり入れることにより、試料が吸着や沈殿を起こしているかどうか判断できる。この方法は、「二重比法」とよばれ、E. T. Bush⁹⁾らが開発した手法であるが、本法では主として混合有機溶媒を吸収剤、希釈剤に用いた測定試料について適用した。

2.1で示したような種々の試料調製法から得た測定試料間では、計数値だけでは相互に比較できない。このような場合には、 BaCO_3 [^{14}C]の比放射能値で比較するため、計数値、希釈倍率、母液の全量、検体の重量および CO_2 [^{14}C]の量を正確に求め、得られた結果が測定誤差の範囲内で相互に一致するかどうかを判定基準にした。

*5 商品名 パッカード社製

3. 結果と考察

3.1 混合有機溶媒を用いる方法

3.1.1 計数値の経時変化

$\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ を混合有機溶媒 (MEA : EGMME = 1 ml : 2 ml) に吸収させ、MEAの炭酸塩として ^{14}C を固定した。

ついで、希釈剤にMEA, EGMME およびトルエンの容量比が1対7対10の混合有機溶媒を用い1万~10万倍に希釈した試料の一部0.1 mlを0.4% PPO-トルエンシンチレータ10 mlに溶かした場合の測定結果を Fig. 2 に示す。試料調製直後の計数値から比放射能に換算した値は、予想の比放射能値の半分以下であり、2時間で2割近くに減少した。2時間後バイアルを強く振って再測定したところ約1割ほど計数値が上昇したが、放置すると経過時間とともに減りつづけた。

そこで、二重比法によりこれらの試料が標準試料セットを用いた試料チャンネル比と外部標準線源比から得られた曲線からずれているかどうか判定した。結果は、Fig. 3 に示すように曲線からはずれておりシンチレータ中で試料の分離が起きていることを示した。もしバイアル壁面や底面に吸着または沈殿が生じていれば、バイアルを強く振ったり可溶化剤としてたとえばEGMMEやエタノールなどを加えることにより計数値は元に戻るはずである。しかし、いずれの方法でも計数値は2~3割上昇するが、放置すると時間とともに減少した。これらのことから、計数値減少の原因は、PPO-トルエンシンチレータ中で $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ が分離し、バイアル空間からネジ蓋を通して外部に散逸する事実も考慮する必要があると考え次項に述べるような実験を行った。

3.1.2 炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分の分離

Fig. 4 に示すように、通常のバイアル内にパイレックス製小試験管 (10 mm ϕ × 50 mm) , または同じ形状の封管 (上部を溶封したもの) を置き、周囲をInstagel 10 ml で満たした。封管および試験管には、前項と同様に調製した試料溶液0.1 mlを入れ、これにシンチレータとして1 mlのInstagel またはPPO-トルエン溶液を加えたものおよび試料溶液のみ (シンチレータなし) の3種類を調製した。ここでは、これらの測定試料を封管についてA, B, Cと区分し、試験管についてはA', B', C'と表わした。Instagelを用いた理由は、計数効率および含水容量が大きく、また、 $^{14}\text{CO}_2$ の吸収、保持の能力に富んでいることによる。AおよびA'の方法によって得られる見掛けの計数値は、Instagelを用いて通常の測定方法から求めた計数値 (Fig. 5のDに示す) とよく一致し、経時変化も小さい。これに対し、PPO-トルエンシンチレータは、封管の場合でもBのごとく計数値は減少し、試験管では (B') その傾向はさらに著しいことが分った。封管内にシンチレータが入っていない場合は、当然図のCのように放射性試料があっても検出されないでB.G計数値を示した。しかしながら、試験管の場合にはC'のように徐々に計数値が上昇し、高い計数値を維持するという現象を示した。これは、試験管の空間を通して試料溶液から $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ が散逸し、外側のInstagel 10 mlに吸収され計数されたからにはほかならない。PPO-トルエンシンチレータの場合、封管でもBのように4割近く計数値が低下しているのは分離した炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分が封管

の空間部分に散逸したことによるものである。とくに試験管におけるB', C'の曲線から、約6時間でCO₂[¹⁴C]は空間に散逸して平衡状態に達することがわかる。これらの結果について、炭酸[¹⁴C]成分の散逸する現象が単にモノエタノールアミン炭酸塩の分解によるCO₂[¹⁴C]の脱離・拡散のみによるのではなく、バイアル空間に存在するCO₂と溶液中の炭酸[¹⁴C]塩との同位体交換反応の寄与も考え、その点についての確認のため以下の試験を行った。

前述と同様の条件で試験管に同一試料を入れ(封管は使用しない)、バイアル空間にCO₂、He、空気の各々を満たして計数值変化を観測した。試験管内にはInstagel、PPO-トリエンシンチレータおよび有機溶媒のみ各1mlを用意し、それぞれA', B', C'とする(Fig. 6)。図から明らかなごとく、計数值がA', B'で減少し逆にC'で増加しているのはいずれも同位体交換のあることを示している。また、Heや空気の場合は計数值の減少が少く、しかもC'の計数值が2桁も低いのは同位体交換反応が関与していないことになる。¹⁴Cがバイアルの液相から空間に出るときの化学形のラジオガスクロマトグラフィによる同定も試みたが、検出限界以下で確認できなかった。しかし以上の実験から¹⁴Cを含む気体として空間を拡散移動し、かつ、CO₂との同位体交換を起すことなどから¹⁴Cの散逸はCO₂[¹⁴C]の形で行われることが確認できた。

実験の結果では、Instagelに比べPPO-トリエンシンチレータを用いた場合のCO₂[¹⁴C]散逸の割合ははるかに大きい。InstagelにはCO₂[¹⁴C]保持力がありPPO-トリエンシンチレータではそれが非常に弱いことを明瞭に示している。そこで、PPO-トリエンシンチレータのCO₂[¹⁴C]保持能力を増加させるため、シンチレータ溶液中のMEAの最適濃度を求めた。そこで、計数值の安定性と計数効率に着目し次の実験を行った。

3.1.3 測定試料の調製

前項と同様、バイアル内に試験管をおき、PPO-トリエンシンチレータ中へのMEAの添加量を変えて測定した。結果をFig. 7に示す。図中の・印(a'~e')は、同一試料を1日経過後、試験管の外側に満たしていたInstagelを取り出して測定した計数值を示す。MEAの濃度が低いとInstagel側に移行する割合が大きく、MEA濃度が10μl/ml以下ではCO₂[¹⁴C]を完全に固定しきっていないことがわかる。これらの傾向は、試験管をバイアル内に入れ、ネジ蓋を締めた状態で測定した見掛けの計数值の経時変化からも明らかである。そこで通常のバイアルにPPO-トリエンシンチレータ10mlを入れ、試料溶液0.1mlに対しMEAの添加量を変えて測定した。同様の実験をInstagel 10mlについても行った。結果をFig. 8に示す。InstagelはMEAの添加と無関係に測定誤差の範囲内で一致しているが、PPO-トリエンシンチレータでは0.1ml以上MEAを添加しないと正常な計数值が得られない。Fig. 9は、PPO-トリエンシンチレータ10mlにMEAを添加した量と計数值の経時変化を示すが、0.1ml以上のMEAが入っていれば1週間にわたって安定している。この測定試料の計数効率は、外部標準法から約87%と見積もることができるので、クエンチングの影響もInstagelとあまり変わらない。しかし、MEAの濃度増加とともに急速にクエンチングが強くなり測定効率は低下するので、MEA濃度をできるだけ低く抑える必要がある。したがって上記実験結果に基づき10mlのシンチレータ当りMEAの添加量は0.1mlをもって適量とした。両者を均一に混合させるため可溶化剤としてEGMME、またはエタノールを透明になるまで加えることにより測定試料を調製した。このような測定試料とInstagelを用いた測定試料は各々別々に希釈率を変えて調製したものであるが、BaCO₃[¹⁴C]の比放射能

に換算して求めた相対比の経時変化を Fig. 10 に示す。市販の Instagel は CO_2 [^{14}C] を逃がさない組成になっているが、試料調製してから計数値が若干上昇して安定する傾向がみられる。一方、PPO-トルエンシンチレータは最初から計数値は安定しているが、4日以上経過すると多少減少する傾向にあるが、いずれにしても1週間に3%以内の変動にすぎず、測定誤差の範囲内でよく一致していると見て差し支えない。

3.2 水酸化ナトリウム水溶液を用いる方法

3.2.1 計数値の経時変化

CO_2 [^{14}C] を 5M NaOH 水溶液 3 ml に吸収させ、炭酸ナトリウム塩 (Na_2CO_3 [^{14}C]) として ^{14}C を固定する方法を試みた。この吸収液の一部を適当な放射能濃度、アルカリ濃度になるように純水で希釈し、種々の測定試料を調製した。たとえば、アルカリ濃度が 0.02 M の試料溶液 0.05 ml を用い、0.4% PPO-トルエンシンチレータをはじめ市販の種々の乳化シンチレータ 10 ml に加えて作製した測定試料についての測定結果を Fig. 11 に示す。予想される比放射能の値を 1 としたとき、PPO-トルエンシンチレータの場合が最も近似しているが、3日以上経過すると計数値が下がる。これに対し、Instagel、Dimilume-30^{*6}、Monophase-40^{*7}、Picofluor-15^{*8} などの乳化シンチレータは経時変化はないが、予想値の 5 割ほど低い値を示した。乳化シンチレータは、前項にも述べたように CO_2 [^{14}C] を保持する能力をもつもののほかケミルミネッセンスを抑制する作用をもつものがある。しかし、本例のように同一試料に対しいずれの乳化シンチレータを使ってもこのように低い値を示す理由が不明である。第一に指摘されることは、吸収液の一部を純水で希釈する際に起る炭酸塩 [^{14}C] 成分の散逸である。そこで希釈剤として前項で述べた有機混合溶媒 (MEA : EGMME : トルエンの容量比 1 : 7 : 10 のもの) を用い同じ試料について同様の測定を行った。結果は Fig. 12 に示すように、いずれのシンチレータも計数値は予想値の 2 割以上も低く、経時変化の大きいものもあった。ここに用いた混合有機溶媒による希釈操作中に炭酸 [^{14}C] 成分の分離がない事はすでに確認済みであり、計数値減少の原因はシンチレータの性能、あるいはシンチレータに溶かした試料からの炭酸 [^{14}C] 成分の分離のいずれかになる。本実験で用いたシンチレータの性能劣化に対する疑いについては、内部標準物質として用いているトリフェニル [^{14}C] メタン^{*9} を用いて試験した結果、いずれのシンチレータとも表示値とよく一致し、しかも計数値の経時変化も測定誤差の範囲で安定しており使用したシンチレータの性能はいずれも正常であることが確認された。以上のことから、測定試料の調製に何らかの原因があることになるため、前項に述べたような可溶化剤の添加、試料中のアルカリ濃度の影響などについて調査した。測定試料の調製方法と性能の関係を試験するには、市販の乳化シンチレータでは組成が複雑でしかも不明であるところから、組成が明らかで一般的によく用いられる PPO-トルエンシンチレータにしぼって測定試料の調製方法を検討した。

3.2.2 測定試料の調製

Na_2CO_3 [^{14}C] 水溶液 (原液) の一部を蒸留水で希釈し、種々のアルカリ濃度 (計算上) にし

*6~*8 商品名

*9 原研製品 (結晶) ; Triphenyl methane - (Ring) - ^{14}C ; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CH}$ 1.0 $\mu\text{Ci/g}$

た試料溶液から0.05 mlをPPO-トリエンシンチレータ10 mlに加えた。シンチレータ中での炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分の分離を防ぎ、かつ、均一に混合するため、MEA 0.1 ml およびエタノール1 mlを加えよく攪拌した。たとえば、アルカリの濃度が5, 2, 1, 0.1, 0.02, 0.01 M NaOHを含む試料溶液を上記のシンチレータに加えて測定試料を調製し、試料調製直後の測定値から換算した比放射能の相対比で経時変化を調べ、その結果を Fig. 13 に示す。図から0.5 M濃度以上の試料溶液については影響があるが0.1 M以下になるとほとんど経時変化を起こさないことがわかった。すなわち、前述の混合有機溶媒による試料調製法と同じように、PPO-トリエンシンチレータ10 ml当たり0.1 mlのMEAを加えた効果と、均一に溶解するためのエタノールなどの可溶化剤使用の有効性が実証され、無機溶液の測定試料について適用できることが確かめられた。さらに、試料溶液の量を0.05 mlから0.2 mlに増やした場合でも、可溶化剤としてEGMMEなどを添加して均一に溶解することにより正常な計数値を得ることができる。一例を Fig. 14 に示すが、5ヶの測定試料について直後の比放射能との相対比は、各々がよく一致し、経時変化も少ないことがわかる。この際、問題となるのは測定試料の調製手順におけるMEAの添加の時期である。MEAの添加の順序としていくつかの組み合わせを Table 1 に示す。表から明らかのように、試料溶液とMEAとがよく混合しないうちに可溶化剤を加えると、(4)の場合のように調製直後から予想の比放射能の6割弱に相当する計数値しか示さず、経時変化も著しい。これに対し、MEAを最初に入れ、その後に試料溶液を加えると、可溶化剤の添加順序に影響されず、正常な値を示すことが判明した。前者の原因は、MEAが存在していない場合PPO-トリエンシンチレータ中で $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ が保持できずにバイアル空間に散逸し、ネジ蓋の間隙を通して外側に移行したことによるものである。この現象は、混合有機溶媒を用いた測定試料について確認したことが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3[^{14}\text{C}]$ 水溶液のような無機溶液についても適用できるということを示す。すなわち、炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 成分を充分保持できるようなアルカリで炭酸 $[^{14}\text{C}]$ 塩を固定しながら希釈した場合でも、PPO-トリエンシンチレータ中ではアルカリ濃度の減少により $\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ が遊離し計数値減少の誘因となる事実がこの場合にも現われたといえる。

3.3 相互比較および測定精度

$\text{CO}_2[^{14}\text{C}]$ の吸収液に、(1) MEAのような有機塩基を用いる場合、(2) NaOH水溶液のような無機塩基を用いる場合の2つの試料調製法について相互に比較した。すでに述べたように両者は、吸収液、希釈液が異なるので、適当な放射能濃度の試料溶液を調製するまでは方法(区別するため(1)、(2)の方法と称す)が異なる。しかし、試料溶液から測定試料を調製するには、PPO-トリエンシンチレータ10 mlについて、0.1 mlのMEAを加えたのち、試料溶液0.1 mlに対し各々約EGMME 1 ml、エタノール1 mlを入れてよく攪拌するだけでよく、その手順は全く同じであるところが共通している。これらの概要を Table 2 に示す。

同一の $\text{BaCO}_3[^{14}\text{C}]$ 製品からいくつかの検体を採取し、2つの試料調製法により各々希釈率などを変えて別個に調製した測定試料について比放射能を求めた。結果を Table 3 に示す。表中のA, B, C, Dは製品別の番号に対応し、大文字は比放射能の平均値を意味する。(1)、(2)の方法もほぼ同じような系統誤差を有し、両方法は実験誤差($\pm 5\%$)の範囲内でよく一致した。これらのデータのうち最も相対誤差の大きいのは、LSC装置の計数効率の決定精度に起因するものであり、主としてクエンチスタンダードセットの放射能の値付けに含まれる誤差 $\pm 3.2\%$ に大きく依存する。この誤

差は、 $\pm 3\%$ で NBS^{*10} が値付けした標準試料を用いてクエンチスタンダードセットを比較測定したので、この際の不確かさ $\pm 1\%$ を見積ったものである。すなわち

$$\sqrt{3^2 + 1^2} = \sqrt{10} = 3.16 = 3.2 (\%)$$

から得られた数値である。(1)の方法により試料調製した試料溶液を Instagel 10 ml に入れて作製した測定試料とは Fig. 10 に示すように一致している。

次に問題となるのは、希釈操作および測定試料調製時の試料溶液の分取に起因するばらつきである。これは特に有機溶媒の試料をマイクロピペットなどを用いて分取するときにはばらつきが大きい。秤量法で希釈することも考えられるが、少量の試料では有機溶媒の蒸気圧が高いので補正がやっかいである。著者らは、10～50 cc のメスフラスコと気密の注射針（耐圧式）とを用いて希釈操作および試料溶液の分取を行ない、再現性のある結果を得ている。一方、(2)の方法のように純水で希釈する場合には、容量法も秤量法も適用でき、かつ、操作が容易である。したがって、希釈倍率を正確に知りたいときには天秤を用いることにより精度よく測定できるので系統的誤差（Systematic error）を大巾に軽減できる。

(1)の方法と比較し、(2)の方法の特徴は放射能測定終了後の廃液処理がきわめて容易なことにある。すなわち、(1)の方法はすべて放射性有機廃液として扱わなければならないが、(2)の方法では放射能濃度の低い測定試料（シンチレータなど）のみ有機廃液として処理すればよい。現在、当研究所の廃棄物処理においては LSC 測定試料のレベルの放射性有機廃液は処分できるが、これ以上の濃度については各々の研究室で処理または保管している。BaCO₃[¹⁴C]製品の通常の検定では、吸収液の放射能濃度は約 2 mCi/ml（全量：3 ml × 2 検体）である。これを約 1 μCi/ml 程度の LSC 測定試料レベルにまで低減するには、大量の有機溶媒を用いる希釈法もしくは吸収液や希釈液から炭酸 [¹⁴C] 塩を分離しなくてはならない。(1)の方法は、もともと MEA の炭酸 [¹⁴C] 塩として高濃度の ¹⁴C 成分を固定しているためこれを完全に分離、除去することは容易ではない。

著者らが、試験的に行った例では、吸収液や希釈液に酸を加えて分解し、発生した炭酸 [¹⁴C] ガスを 5 M NaOH 水溶液に捕集する方法である。硝酸や塩酸などの鉱酸を用いると、廃棄物処理の際の焼却処理工程で焼却溶容器の内壁を破損する原因となるので好ましくない。そこで酢酸を用い、分離を促進させるため窒素を吹きこみながら炭酸ガスをキャリアーとして加えたところ、時間はかかるが分離除去できることがわかった。欠点としては、低放射能レベルであるが酢酸-有機溶媒を含む大量の混合溶媒が生じることである。一方、(2)の方法においては、Na₂CO₃[¹⁴C] 溶液の形で固定した捕集液は、必要により過剰の BaCl₂ 溶液を加えて BaCO₃[¹⁴C] として回収できるため廃棄物処理は容易である。

4. 結 論

BaCO₃[¹⁴C]を60%の過塩素酸（HClO₄）で分解し、発生したCO₂[¹⁴C]を定量したのち、全量を、(1)モノエタノールアミン（MEA）を含む混合有機溶媒、(2)水酸化ナトリウム水溶

*10 National Bureau of Standards (米国国際標準局)

差は、 $\pm 3\%$ で NBS^{*10}が値付けした標準試料を用いてクエンチスタンダードセットを比較測定したので、この際の不確かさ $\pm 1\%$ を見積ったものである。すなわち

$$\sqrt{3^2 + 1^2} = \sqrt{10} = 3.16 = 3.2 (\%)$$

から得られた数値である。(1)の方法により試料調製した試料溶液を Instagel 10 ml に入れて作製した測定試料とは Fig. 10 に示すように一致している。

次に問題となるのは、希釈操作および測定試料調製時の試料溶液の分取に起因するばらつきである。これは特に有機溶媒の試料をマイクロピペットなどを用いて分取するときにはばらつきが大きい。秤量法で希釈することも考えられるが、少量の試料では有機溶媒の蒸気圧が高いので補正がやっかいである。著者らは、10～50 cc のメスフラスコと気密の注射針（耐圧式）とを用いて希釈操作および試料溶液の分取を行ない、再現性のある結果を得ている。一方、(2)の方法のように純水で希釈する場合には、容量法も秤量法も適用でき、かつ、操作が容易である。したがって、希釈倍率を正確に知りたいときには天秤を用いることにより精度よく測定できるので系統的誤差（Systematic error）を大巾に軽減できる。

(1)の方法と比較し、(2)の方法の特徴は放射能測定終了後の廃液処理がきわめて容易なことにある。すなわち、(1)の方法はすべて放射性有機廃液として扱わなければならないが、(2)の方法では放射能濃度の低い測定試料（シンチレータなど）のみ有機廃液として処理すればよい。現在、当研究所の廃棄物処理においては LSC 測定試料のレベルの放射性有機廃液は処分できるが、これ以上の濃度については各々の研究室で処理または保管している。BaCO₃[¹⁴C]製品の通常の検定では、吸収液の放射能濃度は約 2 mCi/ml（全量：3 ml × 2 検体）である。これを約 1 μCi/ml 程度の LSC 測定試料レベルにまで低減するには、大量の有機溶媒を用いる希釈法もしくは吸収液や希釈液から炭酸 [¹⁴C] 塩を分離しなくてはならない。(1)の方法は、もともと MEA の炭酸 [¹⁴C] 塩として高濃度の ¹⁴C 成分を固定しているためこれを完全に分離、除去することは容易ではない。

著者らが、試験的に行った例では、吸収液や希釈液に酸を加えて分解し、発生した炭酸 [¹⁴C] ガスを 5 M NaOH 水溶液に捕集する方法である。硝酸や塩酸などの鉱酸を用いると、廃棄物処理の際の焼却処理工程で焼却溶容器の内壁を破損する原因となるので好ましくない。そこで酢酸を用い、分離を促進させるため窒素を吹きこみながら炭酸ガスをキャリアーとして加えたところ、時間はかかるが分離除去できることがわかった。欠点としては、低放射能レベルであるが酢酸-有機溶媒を含む大量の混合溶媒が生じることである。一方、(2)の方法においては、Na₂CO₃[¹⁴C] 溶液の形で固定した捕集液は、必要により過剰の BaCl₂ 溶液を加えて BaCO₃[¹⁴C] として回収できるため廃棄物処理は容易である。

4. 結 論

BaCO₃[¹⁴C]を60%の過塩素酸（HClO₄）で分解し、発生したCO₂[¹⁴C]を定量したのち、全量を、(1)モノエタノールアミン（MEA）を含む混合有機溶媒、(2)水酸化ナトリウム水溶

*10 National Bureau of Standards (米国国際標準局)

液のいずれかに吸収させ、PPO-トリエンシンチレータを用いて液体シンチレーション計数法により放射能測定する方法を確立した。(1)は H. Jeffay らによって従来から行われた方法を参考に、本報告のように比放射能の高い BaCO_3 [^{14}C] 製品の測定に適用できる方法として開発したものである。 CO_2 [^{14}C] を吸収した MEA を MEA, エチレングリコールモノメチルエーテル (EMME), およびトリエンから成る混合有機溶媒 (容量比 1:7:10) を希釈剤に用い、1万~10万倍希釈して試料溶液とした。これを少量分取 (~0.1 ml) し、0.4% PPO-トリエンシンチレータ 10 ml に溶解し放射能測定を行ったとき、しばしば計数値が予想以下であったり著しい経時変化を示すことがあった。この現象を調査した結果、分取した試料が少量の場合シンチレータ溶液中では MEA が低濃度となるため、 CO_2 [^{14}C] に対し化学量論的に見て充分な量の MEA が存在するにもかかわらず炭酸 [^{14}C] 成分の保持が不完全となり系外に散逸したものであることが実験的に確かめられた。この計数値減少、言い換えれば炭酸 [^{14}C] 成分の散逸を防止するのに効果のある MEA の最適濃度を求めた結果、計数効率を低下させずに充分な炭酸 [^{14}C] 成分保持能を持たせられる MEA の量は PPO-トリエンシンチレータ 10 ml に対し 0.1 ml であることがわかった。このシンチレータ溶液に試料を入れ可溶化剤である EGMME, あるいはエタノールを 1~2 ml 加え完全に溶解し測定を行った結果クエンチングの程度も弱く 80% 以上の計数効率を得た。あらかじめ行った実験により性能確認のしてある市販乳化シンチレータ (Instagel 商品名) による測定結果と上記の結果を比較したところ、5% の範囲内でよく一致し、一週間以上にわたり安定した計数値を示した。

(2) の NaOH を用いる方法は (1) の有機溶媒を用いる方法と異なり放射能濃度の高い吸収液や希釈液は無機溶液であり廃液処理が容易であることに最大の利点を有するものであるが、強アルカリのシンチレータに対する好ましくない化学作用やシンチレータ溶液への不溶性等の難点を念んでいる。本報においては組成を明確にできる PPO-トリエンシンチレータをベースに NaOH の最適濃度を中心に計数値減少の原因を調べた。検討の結果は 0.1 M 濃度以下の NaOH 水溶液はシンチレータへの化学作用の影響もなく、0.1 ml の試料に対し 1 ml 程度の可溶化剤によりシンチレータ溶液へ完全に溶解できた。さらに計数値減少の問題について検討の結果、測定試料中での炭酸 [^{14}C] 成分の挙動は (1) の方法の場合と同様であったため 0.1 ml の MEA の添加により問題は解決し得た。

(1) 及び (2) の方法により調製した各々の試料溶液について測定を行ったところ、両者は $\pm 5\%$ の測定誤差範囲内でよく一致し、一週間以上安定した計数値を与えた。

両方法とも高比放射能炭酸 [^{14}C] バリウムの放射能測定の定常作業に適用できるものであるが、(2) の方法は廃液処理の面で有利である。

参 考 文 献

- 1) 本石章司, 小野間克行, 山本皓靖, 鈴木恭平
第17回理工学における同位元素研究発表会要旨集(1980. 6) 1p-III-8.
- 2) J. C. Turner
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 20, 761, (1969).
- 3) H. Jeffay and J. Alvarez.
Anal. Chemi 33, 612 (1961).
- 4) 小林勝利, 保泉 澄
第17回理工学における同位元素研究発表会要旨集(1980. 6) 1p-II-6.
- 5) J. C. Macrae and S. Wilson.
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 29, 191 (1978).
- 6) R. L. Iverson, H. F. Bittaken and W. B. Myers.
Limnol, Oceanogr 21, 756 (1976).
- 7) N. S. Huskinsson and P. F. V. Ward.
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 29, 729 (1978).
- 8) 小林勝利, 保泉 澄
第20回理工学における同位元素研究発表会要旨集(1983. 7) 5a-II-5
- 9) E. T. Bush
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 19, 447 (1968).

Table 1 Comparison of the stability in counting among several procedures of sample preparation.

Procedures of sample preparation

(1)	(2)	(3)	(4)
PPO-T	PPO-T	EGMME	<u>Sample</u>
↓	↓	↓	↓
MEA	<u>Sample</u>	EtOH	PPO-T
↓	↓	↓	↓
EGMME	MEA	MEA	EGMME
↓	↓	↓	↓
Shaking	EGMME	Shaking	Shaking
↓	↓	↓	↓
<u>Sample</u>	EtOH	<u>Sample</u>	MEA
↓	↓	↓	↓
EtOH	Shaking	PPO-T	EtOH
↓		↓	↓
Shaking		Shaking	Shaking

Ratio of counting rate.

days	(1)	(2)	(3)	(4)
0	1.000	0.986	1.000	0.746
4	1.000	0.996	1.000	0.461

PPO-T ; 0.4% PPO-Toluene scintillator

MEA ; monoethanolamine

EGMME ; ethylene glycolmonomethyle ether

EtOH ; ethanol

Table 2 Comparison of sample preparation in two methods for the measurement of BaCO₃ [¹⁴C].

Method	(1) MEA-carbonate- [¹⁴ C]	(2) Na ₂ CO ₃ - [¹⁴ C]
Absorbent	MEA:EGMME (1:2)	5 M NaOH
	2 mCi/ml 3 ml	2 mCi/ml 3 ml
Diluent	MEA:EGMME:Toluene (1:7:10)	Distilled Water
	Primary : 6 μCi/ml 50 ml Secondary : 0.06 μCi/ml 100 ml	Primary : 0.6 μCi/ml 5 ml
Scintillator Solution	Sample + MEA + EtOH + PPO - Toluene Scintillator	
	< 0.01 μCi/ml	

Table 3 Comparison of the specific activity of BaCO₃ [¹⁴C] obtained by two methods.

(mCi/m mol BaCO₃ [¹⁴C])

Sample	(1) MEA-carbonate- [¹⁴ C]	(2) Na ₂ CO ₃ - [¹⁴ C]	Ratio (1)/(2)
A	58.1 ± 0.45	56.7 ± 0.21	0.99 ± 0.03
	55.4 ± 0.63	56.8 ± 0.72	
	57.1 ± 0.51	58.7 ± 0.59	
	57.3 ± 0.54	57.5 ± 0.40	
B	36.9 ± 0.56	33.8 ± 0.56	1.03 ± 0.04
	36.8 ± 0.33	37.0 ± 0.36	
	36.5 ± 0.24	34.3 ± 0.99	
	34.3 ± 0.33	35.4 ± 0.51	
C	49.6 ± 0.49	49.6 ± 0.29	0.99 ± 0.02
	50.9 ± 0.37	51.7 ± 0.49	
D	54.6 ± 0.78	56.3 ± 1.06	0.97 ± 0.02

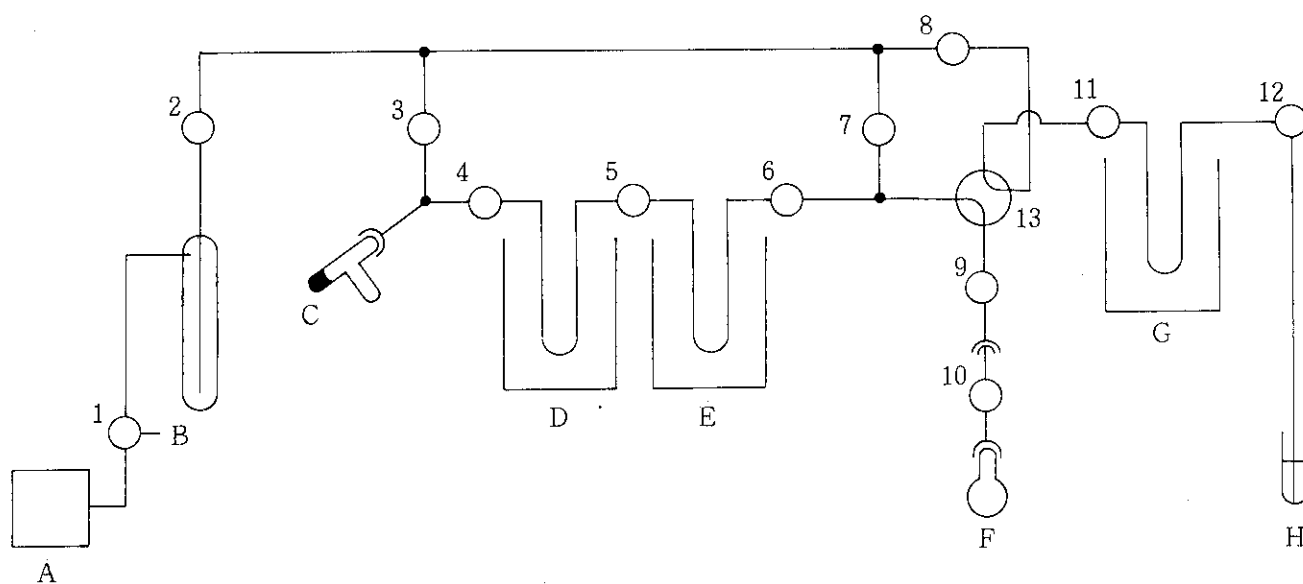


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for determination of the total carbon of BaCO_3 [^{14}C] products.

- A ; Rotary pump
- B ; Cold trap
- C ; Carbon dioxide generator
- D ; Cold trap (dry ice - methanol)
- E ; Cold trap (liquid nitrogen)
- F ; Vessel for carbon dioxide absorbent
- G ; Cold trap (liquid nitrogen)
- H ; Manometer
- 1~12 ; Stopcocks
- 13 ; Four - way stopcock

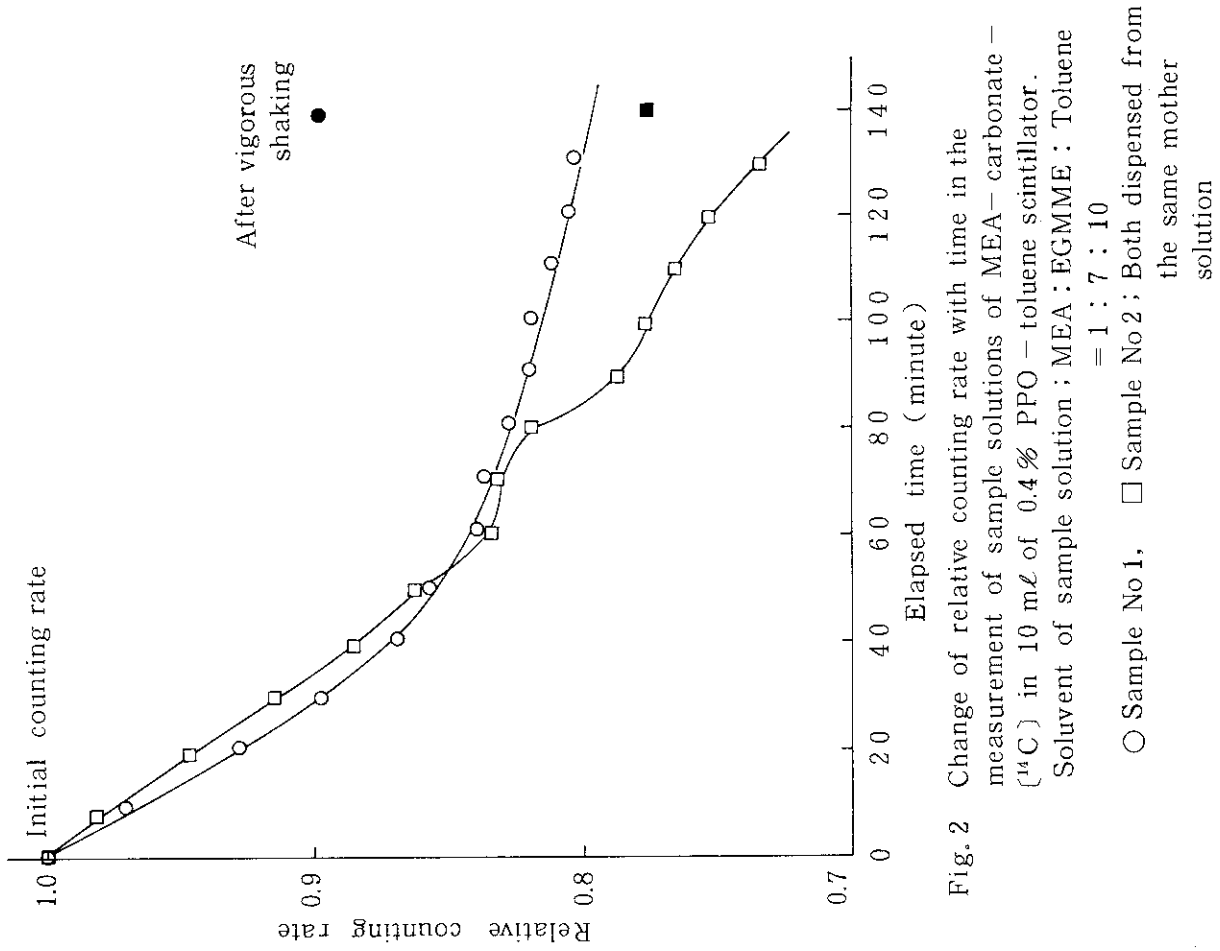


Fig. 2 Change of relative counting rate with time in the measurement of sample solutions of MEA-carbonate-¹⁴C in 10 ml of 0.4% PPO-toluene scintillator. Solvent of sample solution; MEA:EGMME:Toluene = 1:7:10

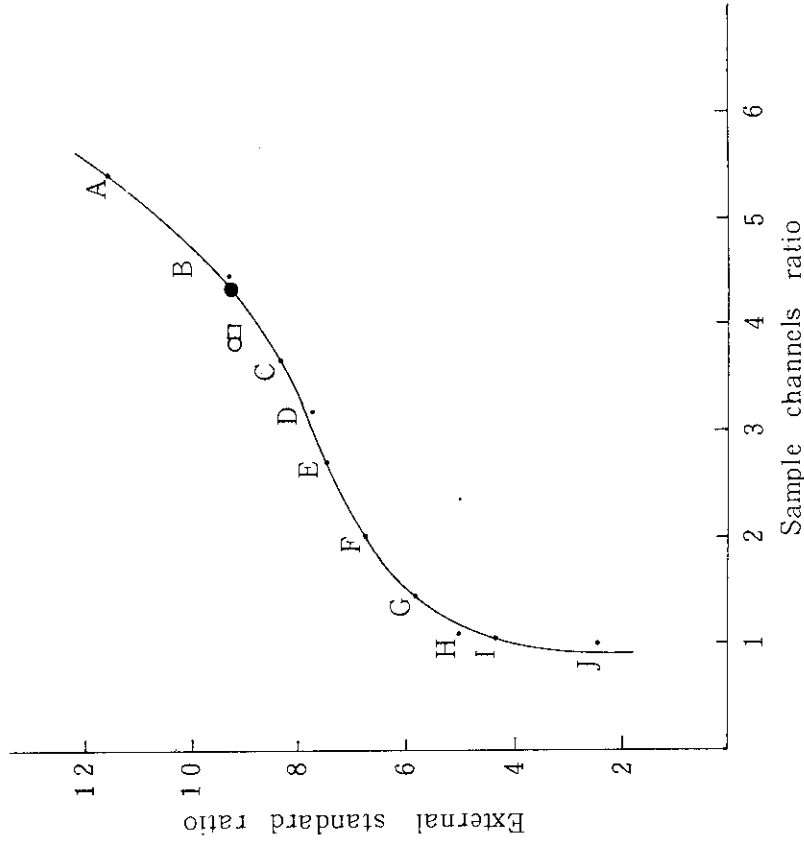


Fig. 3 External standard channels ratio as a function of sample channels ratio for MEA-carbonate-¹⁴C samples. Shift from the curve indicates the counting loss of samples.

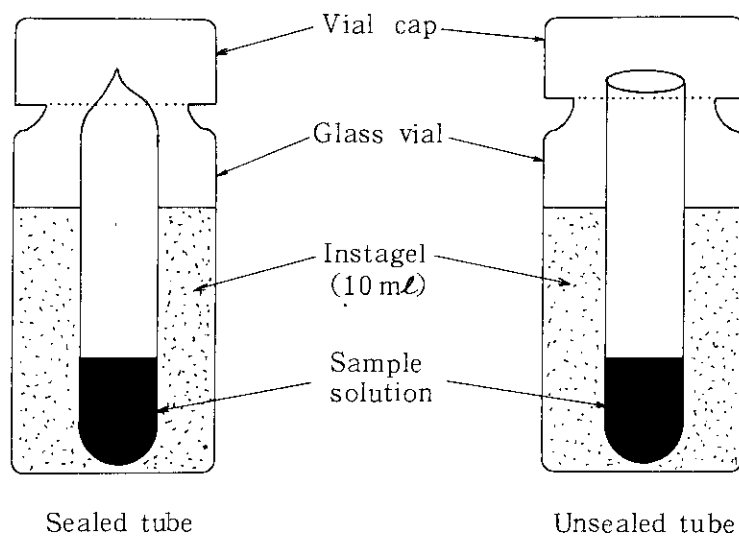


Fig. 4 Two types of the counting vial in which sealed or unsealed micro test tube containing 0.1 ml of sample solution of MEA - Carbonate - [^{14}C] is dipped in the 10 ml of Instagel.

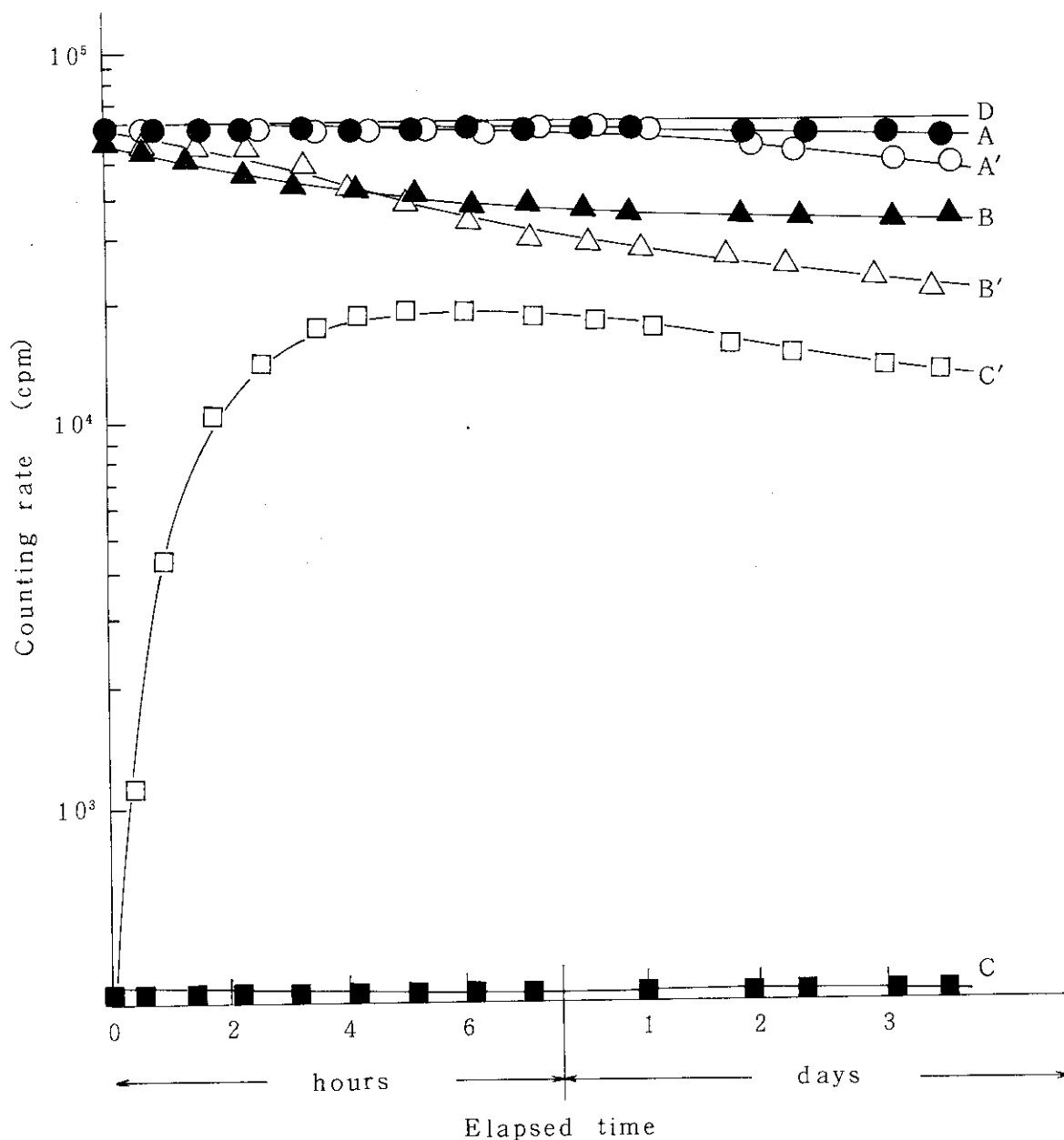


Fig. 5 Time dependence of the counting rate observed in the measurement of 3 samples in the sealed tube and 3 samples in the unsealed tube as illustrated in Fig. 4.

- | | | | |
|----------------------|--------|--|-----------------------|
| Sample solution with | A (●) | 1 ml of Instagel | } in the sealed tube. |
| | B (▲) | 1 ml of PPO-toluene scintillator | |
| | C (■) | no scintillator | |
| | A' (○) | } sample as above but in the unsealed tube | |
| | B' (△) | | |
| | C' (□) | | |
| | D (×) | 10 ml of Instagel (ordinary method) | |

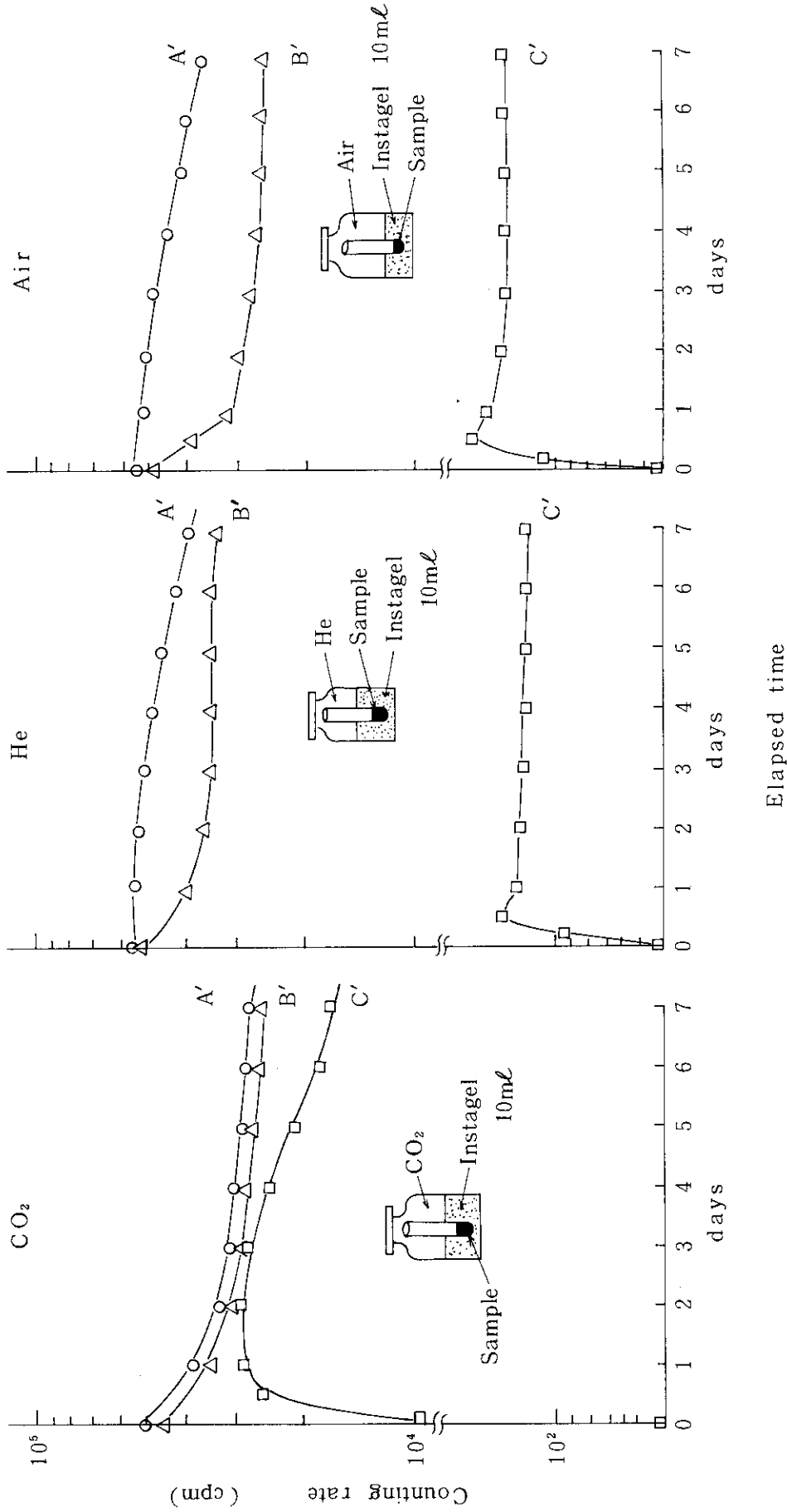


Fig. 6 Effect of the filled gases in the top space of counting vial on the change of counting rate observed in the measurement of MEA-carbonate - [¹⁴C] with unsealed inner tube. Symbols are referred to Fig. 5.

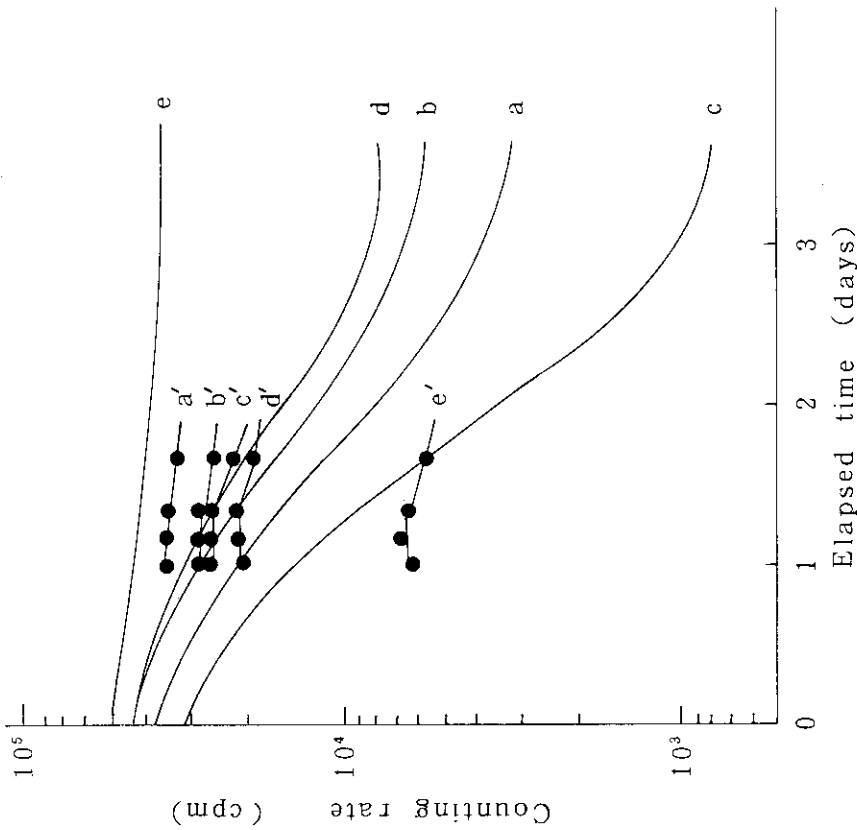


Fig. 7 Effect of MEA added to 1 mL of scintillator containing the same quantity of MEA-carbonate-¹⁴C on the stability of counting rate.

Quantity of MEA added
 a : 0
 b : 0.01
 c : 0.1
 d : 1.0
 e : 10
 } [$\mu\text{L MEA/mL of PPO-toluene scintillator}$]

a~e: Counting rate for each vial.
 a'~e': Radioactivity detected in the Instagel by which the unsealed inner tube was surrounded.

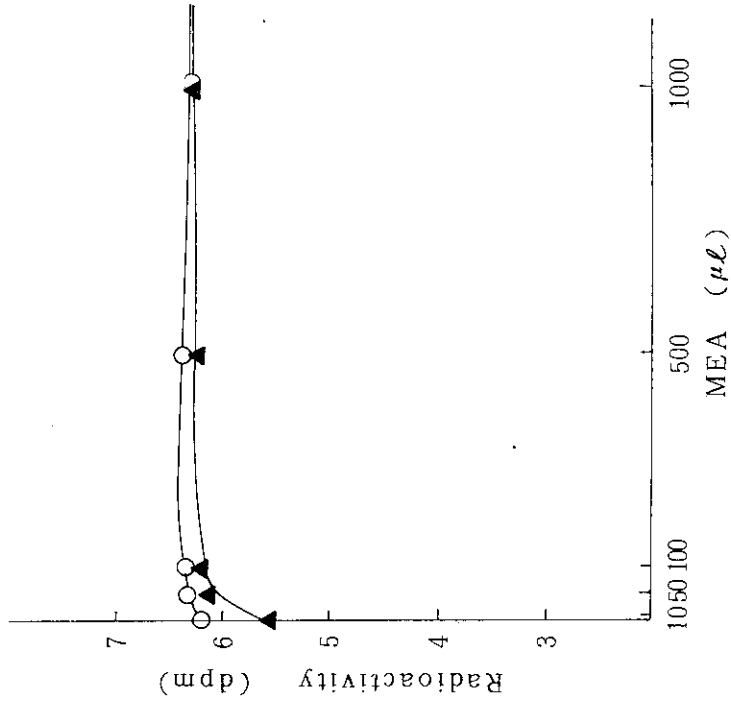


Fig. 8 Effect of quantity of MEA added to 10 mL of PPO-toluene scintillator and Instagel on the observed radioactivity.

○ : Instagel
 ▲ : 0.4% PPO-toluene scintillator

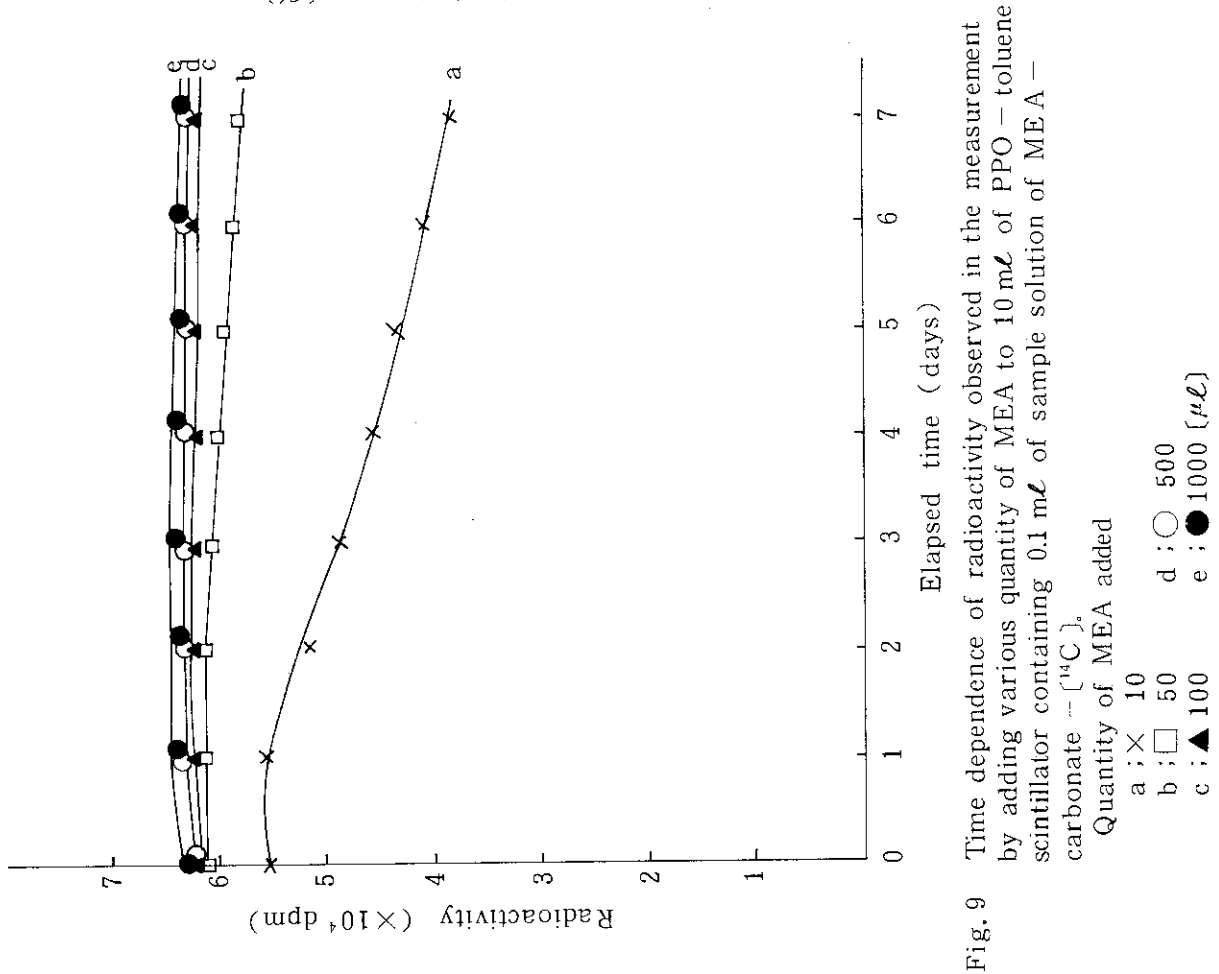


Fig. 9 Time dependence of radioactivity observed in the measurement by adding various quantity of MEA to 10 mL of PPO-toluene scintillator containing 0.1 mL of sample solution of MEA-carbonate - [¹⁴C].

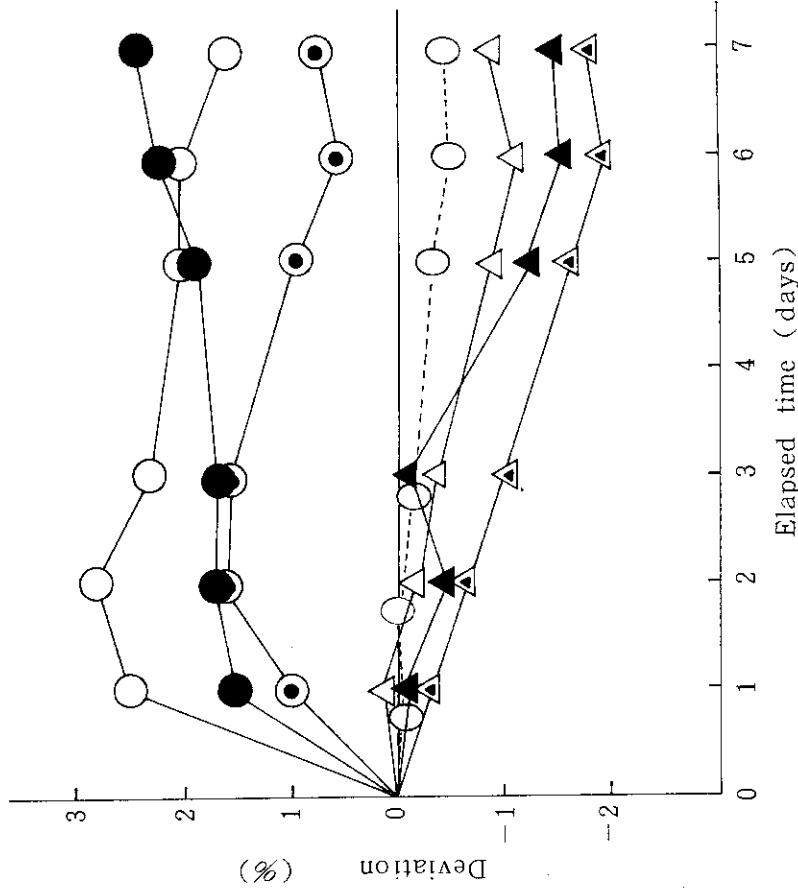


Fig. 10 Deviation of observed specific activity of BaCO₃- [¹⁴C] from initial value.

Sample solution of MEA-carbonate - [¹⁴C] was dissolved in 10 mL of PPO-toluene scintillator and Instagel. The reproducibility of these countings was checked with quenched standard.

○●○ ; Instagel
 ● ; 0.4% PPO-toluene scintillator
 △ ; PPO-toluene scintillator
 ○ ; Quenched standard.

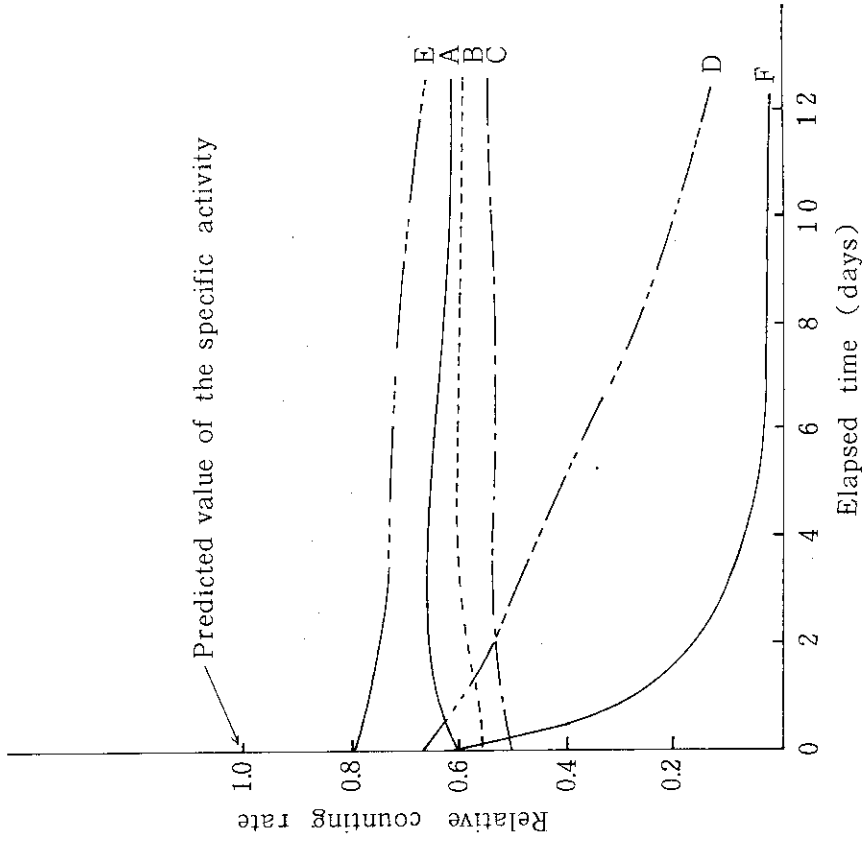


Fig. 1 2 Time dependence of relative counting rate of organic solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ in various scintillators.

Counting sample : 0.1 mℓ of organic solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ prepared by diluting alkaline solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ with mixed solution (MEA : EGME : toluene = 1 : 7 : 10).
 A, B, C, D, E ; Commercially available scintillators
 F ; 0.4 % PPO-toluene scintillator

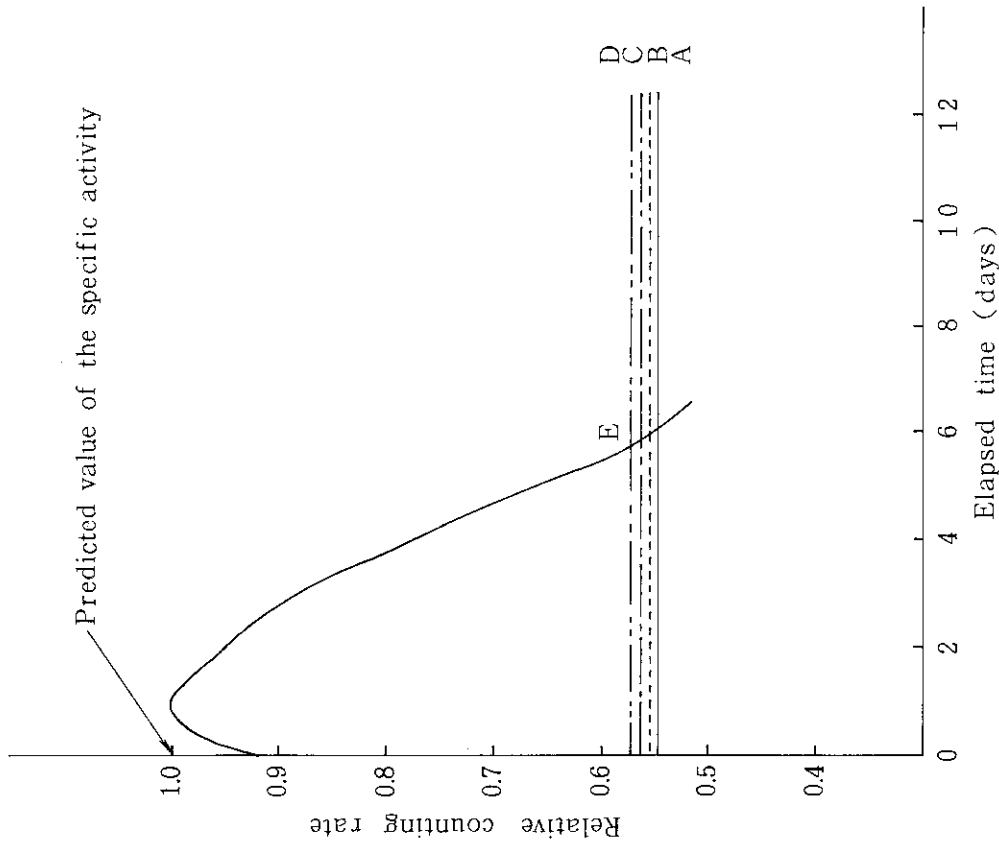


Fig. 1 1 Time dependence of relative counting rate of aqueous solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ in various scintillators.

Counting sample : 0.1 mℓ of alkaline solution (0.02 M NaOH)
 A, B, C, D ; Commercially available scintillators
 E ; 0.4 % PPO - toluene scintillator

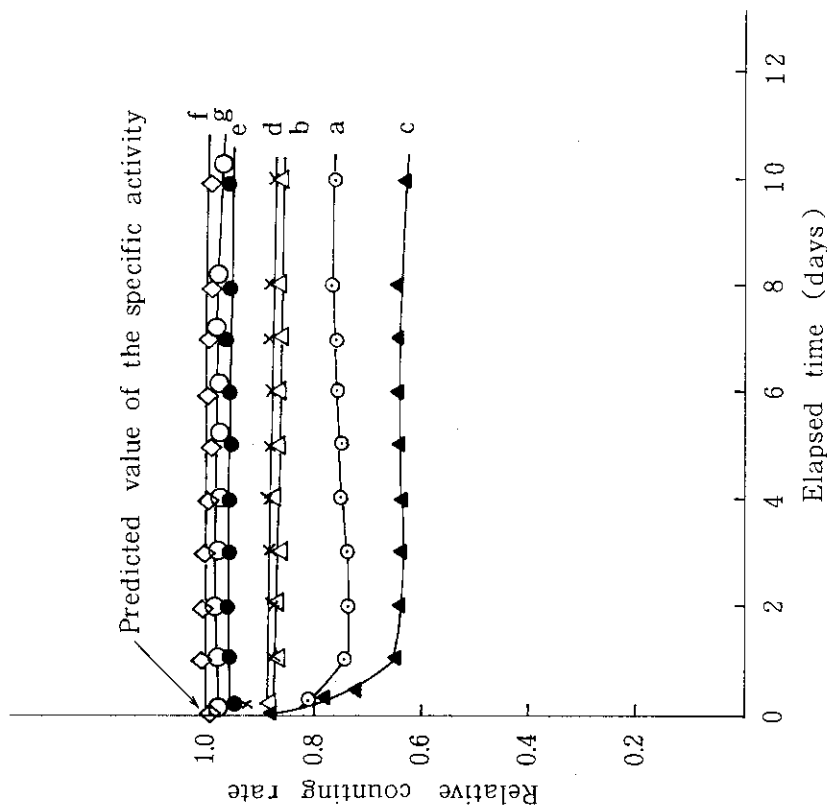


Fig. 1 3 Time dependence of relative counting rate of aqueous solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ having various concentration of NaOH in $\text{PPO} - \text{toluene}$ scintillator. Counting sample ; 0.1 mL of alkaline solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ and 0.1 mL of MEA were dissolved in 10 mL of $\text{PPO} - \text{toluene}$ scintillator containing 1 mL of ethanol. NaOH concentrations ; a(5M), b(2M), c(1M), d(0.5M) e(0.1M), f(0.02M), g(0.01M).

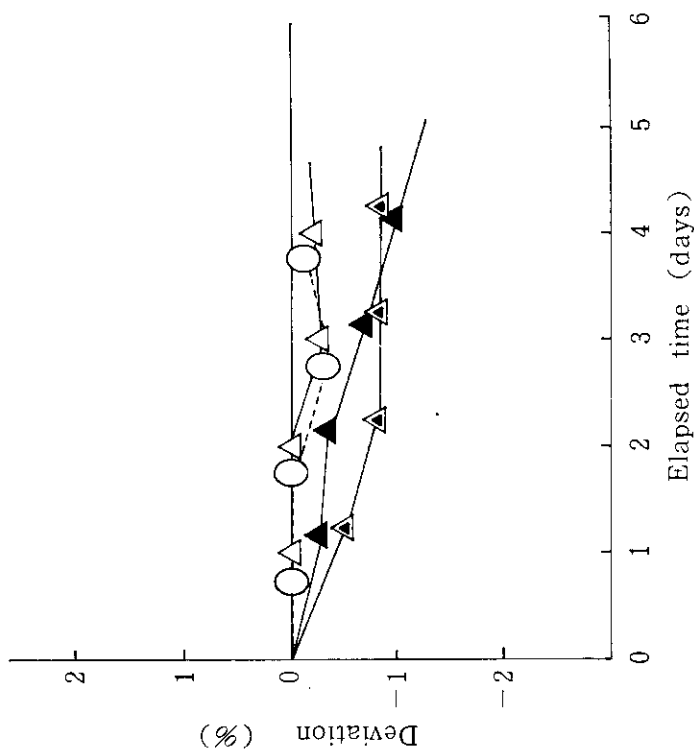


Fig. 1 4 Deviation of observed specific activity of $\text{BaCO}_3 - [^{14}\text{C}]$ from its initial value. Aqueous solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 - [^{14}\text{C}]$ derived from the $\text{BaCO}_3 - [^{14}\text{C}]$ was used as samples in this measurement. 0.1 mL of MEA was added into 10 mL of $\text{PPO} - \text{toluene}$ scintillator. O ; Quenched standard. \blacktriangle ; 0.4 % $\text{PPO} - \text{toluene}$ scintillator