

JAERI-M  
9034

$^{85}\text{Kr}$  線源ガスの精製 (II)  
(ジメチルエーテルの除去)

1980年8月

山本 忠利・大塚 徳勝

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.

$^{85}\text{Kr}$ 線源ガスの精製(II)

(ジメチルエーテルの除去)

日本原子力研究所高崎研究所研究部

山本 忠利・大塚 徳勝

(1980年7月31日受理)

$^{85}\text{Kr}$ 線源ガス中のジメチルエーテルをCuOで化学的に除去固定する方式の $^{85}\text{Kr}$ 線源ガス精製装置を製作し、 $^{85}\text{Kr}$ 線源210 Ciのガス精製を行った。ホット実験に先だち、本反応の最適条件を調べるため、Ar-ジメチルエーテル混合ガスを用いてCuOによるジメチルエーテルの分解に及ぼす諸因子(温度、ガス循環、CuO量、反応様式等)の影響について予備的検討を行った。

その結果、線源ガス中のジメチルエーテルは本精製反応により、38.3%から152 ppmに低下し、精製済みの $^{85}\text{Kr}$ 線源は照射線源として再使用することができた。このことから、本法は線源ガス中に含まれている炭化水素(特に低沸点成分)の除去に有効であると考えられる。

JAERI-M 9034

Purification of  $^{85}\text{Kr}$  Radiation Source (II)

(Removal of Dimethyl Ether)

Tadatoshi YAMAMOTO and Norikatsu OOTSUKA

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry  
Research Establishment, JAERI

(Received July 31, 1980)

A gas-purification equipment was devised for  $^{85}\text{Kr}$  radiation source. Purification of a 210 Ci  $^{85}\text{Kr}$  source was performed by removing chemically dimethyl ether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) contained in the  $^{85}\text{Kr}$  source with  $\text{CuO}$ . In order to find the optimum conditions for this purification prior to hot run, preliminary investigations were carried out about the effect of various factors (temperature, gas circulation, amount of used  $\text{CuO}$ , mode of reaction and so on) on the decomposition of  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  with  $\text{CuO}$  using the mixtures of  $\text{Ar-CH}_3\text{OCH}_3$ .

The concentration of  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  in the  $^{85}\text{Kr}$  source fell to 152 ppm from 38.3 % by this purification. The purified  $^{85}\text{Kr}$  gas could be used repeatedly as radiation source for chemical reactions. It is considered that this purification method is effective for the removal of hydrocarbons (component of low boiling point) in the  $^{85}\text{Kr}$  source.

Keywords: Krypton-85 Radiation Source, Gas-Purification Equipment  
Dimethyl Ether, Cupric Oxide, Chemical Reaction

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	1
2.1 精製方法 .....	1
2.2 試薬 .....	2
2.3 $^{85}\text{Kr}$ 線源および非放射性試料ガス .....	2
3. $\text{CuO}$ による除去条件の検討 .....	2
3.1 最適温度 .....	2
3.2 ガス循環の効果 .....	3
3.3 $\text{CuO}$ 量の影響 .....	3
3.4 反応様式の影響 .....	4
4. 実験結果とその考察 .....	4
5. おわりに .....	5
文献 .....	5

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Experimental .....	1
2.1	Purification method .....	1
2.2	Reagents .....	2
2.3	<sup>85</sup> Kr radiation source and non-radioactive sample .....	2
3.	Investigations of conditions for removal with CuO .....	2
3.1	Optimum temperature .....	2
3.2	Effect of gas circulation .....	3
3.3	Effect of amount of used CuO .....	3
3.4	Effect of mode of reaction .....	4
4.	Experimental results and discussions .....	4
5.	Conclusion .....	5
	References .....	5

## 1. はじめに

非密封の $^{85}\text{Kr}$ 線源を加圧して反応液中に溶解させることにより照射を行う方式の加圧溶解型 $^{85}\text{Kr}$ 照射装置を製作し、その照射特性を明らかにするため、メタノール溶液中での線量測定を行った<sup>1)</sup>。一連の線量測定が終了した後、実験に使用した線源ガスを質量分析計で分析したところ、その中に大量(38.3%)のジメチルエーテル( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )が含まれていることが判明した。ジメチルエーテルは、反応液として用いたメタノールの、 $^{85}\text{Kr}$ の $\beta$ 線による放射線分解によって生成したものと推定される。すなわちジメチルエーテルは、線量測定後に行った溶存 $^{85}\text{Kr}$ の脱離回収の際に、線源ガス中に混入したメタノール蒸気の一部が、 $^{85}\text{Kr}$ 回収ポンプ(吸着材にモレキュラーシーブス5Aを用いたソーブションポンプ)内で、 $^{85}\text{Kr}$ の $\beta$ 線により長時間照射を受けたために生成したものである。このような不純物は線源ガスの放射能濃度を低めるだけでなく、放射線化学反応そのものを妨害するので、必要に応じて除去しなければならない。

希ガスの精製法としては、吸着法、化学反応法、低温蒸留法、隔膜法等の種々の方法が考えられているが、本研究では、 $^{85}\text{Kr}$ が放射性の希ガスであるので、操作性および安全性を考慮して化学反応法を選んだ。

ところで、化学反応法による希ガスの精製に関しては、空気成分は前報で用いた活性化銅( $\text{O}_2$ )、 $\text{Ca}(\text{N}_2)$ との反応<sup>2)</sup>、 $\text{Ti}$ との反応<sup>3), 4)</sup>、 $\text{Zr}$ との反応<sup>5)</sup>等を利用して除去できるので、空気の除去を目的とした研究はかなりなされているが、有機物の除去を目的とした研究は少ない。

本研究では、特に安全性を重視してジメチルエーテルの分解が比較的緩やかに進行する、 $\text{CuO}$ による精製法を採りあげた。まず試作した $^{85}\text{Kr}$ 線源ガス精製装置を用いて、非放射性の試料ガスを対象としたコールド実験を行った。コールド実験では、線源ガス中のジメチルエーテルの濃度を100ppmオーダーに低下させることを目標として、本反応の最適条件を調べた。特に、ジメチルエーテルの分解に及ぼす温度、ガス循環、 $\text{CuO}$ の使用量、および反応様式の影響について検討した。さらにこれらの検討結果を基にして、 $^{85}\text{Kr}$ 線源210Ciのガス精製反応を行い、 $^{85}\text{Kr}$ 線源の純度および不純物の除去率を調べるとともに、精製技術上の問題点についても検討した<sup>6)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 精製方法

本実験に用いた精製装置のフローシートをFig. 1に示す。本装置は前報<sup>2)</sup>で述べた旧 $^{85}\text{Kr}$ 線源ガス精製装置に新たなカラムを2基付加したもので、線源貯蔵部、精製反応部、および真空排気部から構成されている。精製反応部には、ジメチルエーテル分解用の $\text{CuO}$ カラムCUO、および $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ 除去用のソーダライム・ $\text{CaCl}_2$ カラムSCAの他に $\text{N}_2$ 除去用の $\text{Ca}$ カラムCAお

## 1. はじめに

非密封の<sup>85</sup>Kr線源を加圧して反応液中に溶解させることにより照射を行う方式の加圧溶解型<sup>85</sup>Kr照射装置を製作し、その照射特性を明らかにするため、メタノール溶液中での線量測定を行った<sup>1)</sup>。一連の線量測定が終了した後、実験に使用した線源ガスを質量分析計で分析したところ、その中に大量(38.3%)のジメチルエーテル(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)が含まれていることが判明した。ジメチルエーテルは、反応液として用いたメタノールの、<sup>85</sup>Krのβ線による放射線分解によって生成したものと推定される。すなわちジメチルエーテルは、線量測定後に行った溶存<sup>85</sup>Krの脱離回収の際に、線源ガス中に混入したメタノール蒸気の一部が、<sup>85</sup>Kr回収ポンプ(吸着材にモレキュラーシーブス5Aを用いたソーブションポンプ)内で、<sup>85</sup>Krのβ線により長時間照射を受けたために生成したものである。このような不純物は線源ガスの放射能濃度を低めるだけでなく、放射線化学反応そのものを妨害するので、必要に応じて除去しなければならない。

希ガスの精製法としては、吸着法、化学反応法、低温蒸留法、隔膜法等の種々の方法が考えられているが、本研究では、<sup>85</sup>Krが放射性の希ガスであるので、操作性および安全性を考慮して化学反応法を選んだ。

ところで、化学反応法による希ガスの精製に関しては、空気成分は前報で用いた活性化銅(O<sub>2</sub>)、Ca(N<sub>2</sub>)との反応<sup>2)</sup>、Tiとの反応<sup>3), 4)</sup>、Zrとの反応<sup>5)</sup>等を利用して除去できるので、空気の除去を目的とした研究はかなりなされているが、有機物の除去を目的とした研究は少ない。

本研究では、特に安全性を重視してジメチルエーテルの分解が比較的緩やかに進行する、CuOによる精製法を採りあげた。まず試作した<sup>85</sup>Kr線源ガス精製装置を用いて、非放射性の試料ガスを対象としたコールド実験を行った。コールド実験では、線源ガス中のジメチルエーテルの濃度を100ppmオーダーに低下させることを目標として、本反応の最適条件を調べた。特に、ジメチルエーテルの分解に及ぼす温度、ガス循環、CuOの使用量、および反応様式の影響について検討した。さらにこれらの検討結果を基にして、<sup>85</sup>Kr線源210Ciのガス精製反応を行い、<sup>85</sup>Kr線源の純度および不純物の除去率を調べるとともに、精製技術上の問題点についても検討した<sup>6)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 精製方法

本実験に用いた精製装置のフローシートをFig. 1に示す。本装置は前報<sup>2)</sup>で述べた旧<sup>85</sup>Kr線源ガス精製装置に新たなカラムを2基付加したもので、線源貯蔵部、精製反応部、および真空排気部から構成されている。精製反応部には、ジメチルエーテル分解用のCuOカラムCUO、およびCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O除去用のソーダライム・CaCl<sub>2</sub>カラムSCAの他にN<sub>2</sub>除去用のCaカラムCAお



よび $O_2$ 除去用の活性化銅カラムCUを備えている。CUOの大きさは $34\phi \times 300$ hで、その充填容量は125gである。装置全体はグローブボックスの中に納められている。

精製反応は次の手順に従って行った。まず、貯蔵容器ST中の原料 $^{85}Kr$ ガスをソープションポンプSPで精製系へ充填した後、CUOを所定の温度に電気炉で加熱して、 $^{85}Kr$ ガス中のジメチルエーテルの分解反応を行った。この場合、反応の促進をはかるため、ガス循環ポンプCPを断続的に作動させ、精製系にある $^{85}Kr$ ガスの循環を行った。次いで、分解反応で生成した $CO_2$ と $H_2O$ はSCAを用いて除去固定した。精製反応終了後、精製系の $^{85}Kr$ ガスの一部をガスサンプラーSに採取し、精製済みの $^{85}Kr$ ガスの組成を質量分析計で調べた。最後に、精製済みの $^{85}Kr$ ガスはSPによりSTへ回収した。

## 2.2 試薬

本実験に用いたCuOはEnglhard社製のデオキソC型触媒で、直径が約1mm、長さが5～10mmのペレット状に加工されたものである。赤褐色のCuOは還元されると暗黒色のCuに変化する。還元されたCuは $O_2$ で酸化することにより再生することができるが、反応速度の再現性がよくないため、実験には毎回未使用のCuOを用いた。ソーダライムには空気清浄用の市販特級品をそのまま使用した。これは約6mmの粒状に加工されたものである。 $CaCl_2$ にはU字管用の市販特級品をそのまま使用した。これは平均直径が3～5mmの粒状に加工されたものである。活性化銅およびCaについては前報<sup>2)</sup>に述べたとおりである。

## 2.3 $^{85}Kr$ 線源および非放射性試料ガス

原料として用いた $^{85}Kr$ 線源の量は209Ciで、その容積は8.8ℓである。一方、CuOによるジメチルエーテルの除去条件を検討するために使用した非放射性試料ガスはArとジメチルエーテルからなる混合ガスである。用いた試料ガスの量は毎回6.9ℓである。コールド実験用の非放射性ガスおよびホット実験用の $^{85}Kr$ 線源の組成をTable 1に示す。実験中の分解ガス量および線源ガス量の変化は圧力計の指示値から求めた。精製反応の前後における試料ガスおよび $^{85}Kr$ 線源の組成は質量分析計を用いて測定した。質量分析計には日立製のRMU-6改良型を用いた。

# 3. CuOによる除去条件の検討

## 3.1 最適温度

非放射性的な試料ガス6.9ℓを用いて、ジメチルエーテルの分解の最適温度について分解ガス量の変化およびガス組成の変化の両面から調べた。まずCuOカラムの温度がそれぞれ500, 600および700℃のとき、反応時間に対する分解ガス量の変化をFig. 2に示す。この場合、ガス循環ポンプを1分循環-9分停止の循環周期で断続的に作動させて反応の促進をはかった。使用した

よび $O_2$ 除去用の活性化銅カラムCUを備えている。CUOの大きさは $34\phi \times 300$ hで、その充填容量は125gである。装置全体はグローブボックスの中に納められている。

精製反応は次の手順に従って行った。まず、貯蔵容器ST中の原料 $^{85}Kr$ ガスをソーブションポンプSPで精製系へ充填した後、CUOを所定の温度に電気炉で加熱して、 $^{85}Kr$ ガス中のジメチルエーテルの分解反応を行った。この場合、反応の促進をはかるため、ガス循環ポンプCPを断続的に作動させ、精製系にある $^{85}Kr$ ガスの循環を行った。次いで、分解反応で生成した $CO_2$ と $H_2O$ はSCAを用いて除去固定した。精製反応終了後、精製系の $^{85}Kr$ ガスの一部をガスサンプラーSに採取し、精製済みの $^{85}Kr$ ガスの組成を質量分析計で調べた。最後に、精製済みの $^{85}Kr$ ガスはSPによりSTへ回収した。

## 2.2 試薬

本実験に用いたCuOはEnglhard社製のデオキソC型触媒で、直径が約1mm、長さが5～10mmのペレット状に加工されたものである。赤褐色のCuOは還元されると暗黒色のCuに変化する。還元されたCuは $O_2$ で酸化することにより再生することができるが、反応速度の再現性がよくないため、実験には毎回未使用のCuOを用いた。ソーダライムには空気清浄用の市販特級品をそのまま使用した。これは約6mmの粒状に加工されたものである。 $CaCl_2$ にはU字管用の市販特級品をそのまま使用した。これは平均直径が3～5mmの粒状に加工されたものである。活性化銅およびCaについては前報<sup>2)</sup>に述べたとおりである。

## 2.3 $^{85}Kr$ 線源および非放射性試料ガス

原料として用いた $^{85}Kr$ 線源の量は209Ciで、その容積は8.8ℓである。一方、CuOによるジメチルエーテルの除去条件を検討するために使用した非放射性試料ガスはArとジメチルエーテルからなる混合ガスである。用いた試料ガスの量は毎回6.9ℓである。コールド実験用の非放射性ガスおよびホット実験用の $^{85}Kr$ 線源の組成をTable 1に示す。実験中の分解ガス量および線源ガス量の変化は圧力計の指示値から求めた。精製反応の前後における試料ガスおよび $^{85}Kr$ 線源の組成は質量分析計を用いて測定した。質量分析計には日立製のRMU-6改良型を用いた。

# 3. CuOによる除去条件の検討

## 3.1 最適温度

非放射性的な試料ガス6.9ℓを用いて、ジメチルエーテルの分解の最適温度について分解ガス量の変化およびガス組成の変化の両面から調べた。まずCuOカラムの温度がそれぞれ500, 600および700℃のとき、反応時間に対する分解ガス量の変化をFig. 2に示す。この場合、ガス循環ポンプを1分循環-9分停止の循環周期で断続的に作動させて反応の促進をはかった。使用した

CuOの量はいずれも75gである。この図から明らかなように、分解ガス量はいずれの温度においても反応時間とともに増加するが、分解ガスの初期生成速度は温度に余り依存しない。しかし、分解反応終了(6h)後の分解ガス量は温度が低いほど多くなる。その原因の一つとしては、ジメチルエーテルの分解が温度依存性の異なる数種の素反応から成ることが考えられるが、確かなことは明らかでない。

つぎに、Fig. 2を基にして求めたそれぞれのカラム温度における分解ガスの初期生成速度、ならびに質量分析計により測定した除去反応終了後のガス組成をTable 2に示す。各成分のガス組成はM/e=40のAr量を100としたときの相対値で表わした。ジメチルエーテルは完全酸化されると、 $H_2O$ と $CO_2$ に分解するが、本分解反応ではそれ以外の分解生成物としては $H_2$ 、 $CH_4$ およびCOが検出された。これはジメチルエーテルの分解が不完全であったためと思われる。この表から明らかなように、ジメチルエーテルの分解は温度が高いほど促進されるのに対して、 $H_2$ 、 $CH_4$ およびCOの生成量は逆に温度が低いほど少なくなる。そこで、CuOによるジメチルエーテルの分解反応の最適温度としては、600℃を採った。

### 3.2 ガス循環の効果

試料ガスを循環(循環周期:1分循環-9分停止)したとき、および完全静止したとき、反応時間に対する分解ガス量の変化を調べた。その実験結果をFig. 3に示す。実験は、いずれもCuOを75g使用し、CuOカラムの温度を600℃に維持して行った。この図から明らかなように、分解ガスの初期生成速度は試料ガスを循環することにより速くなる。

つぎに、Fig. 3から求めた分解ガスの初期生成速度、ならびに除去反応終了後のガス組成をTable 3に示す。この表から明らかなように、ガス循環を行うことによりジメチルエーテルの分解は促進され、且つ $H_2$ 、 $CH_4$ およびCOの生成も少なくなる。このことから、ジメチルエーテルの分解に及ぼすガス循環効果はよく現われていることが明らかである。そこで、本分解反応では、試料ガスの循環を行うことにした。

### 3.3 CuO量の影響

CuOの使用量がそれぞれ50、75および125gのとき、反応時間に対する分解ガス量の変化を調べた。その実験結果をFig. 4に示す。実験は、いずれもCuOカラムの温度を600℃に維持し、1分循環-9分停止の周期で試料ガスを循環しながら行った。この図から明らかなように、分解ガスの初期生成速度はCuOの量が多いほど速くなるが、分解反応終了(6h)後の分解ガス量はいずれもほとんど同じである。その原因は明らかでない。

つぎに、Fig. 4を基にして求めたそれぞれの使用量における分解ガスの初期生成速度、ならびに除去反応終了後のガス組成をTable 4に示す。この表から明らかなように、CuOの量が多いほどジメチルエーテルの分解は促進され、且つ $H_2$ 、 $CH_4$ およびCOの生成も少なくなる。しかし、CuOを125g使用した実験においても、試料ガス中にはジメチルエーテルの他に $CH_4$ とCOがかなり含まれている。そこで、本CuOカラムの充填容量は125gであるので、その後の実験は

すべて125gのCuOを充填したカラムを2基使用することにした。

### 3.4 反応様式の影響

2基のCuOカラムを用いてジメチルエーテルの分解反応を行うにあたっては、反応様式として同時反応方式と逐次反応方式が考えられる。そこで、ジメチルエーテルの除去率の向上および反応時間の短縮を目的とし、反応様式の違いによるジメチルエーテルの分解反応の相違を調べた。まず、両反応様式について反応時間に対する分解ガス量の変化をFig. 5に示す。同時反応方式の場合、CuOが125g充填されたカラム①、②を2基同時に600℃に加熱して、12時間分解反応を行った。逐次反応方式の場合、カラム①を600℃に加熱して6時間分解反応を行った後、さらにカラム②をカラム①と同じ実験条件(600℃, 6h)で行った。いずれの場合も、1分循環-9分停止の周期で試料ガスを循環した。この図から明らかなように、同時反応方式における分解ガスの初期生成速度は逐次反応方式におけるそれに比べて速い。

つぎに、Fig. 5から求めた分解ガスの初期生成速度、ならびに除去反応終了後のガス組成をTable 5に示す。この表から明らかなように、同時反応方式におけるジメチルエーテルの除去率は逐次反応方式におけるそれに比べてきわめて高い。そこで、本分解反応の反応様式としては、同時反応方式を採用することにした。

## 4. 実験結果とその考察

CuOによるジメチルエーテルの除去条件に関するコールドの実験結果を基にして、 $^{209}\text{Ci}$ の $^{85}\text{Kr}$ 線源のガス精製反応を行った。実験では、ジメチルエーテルの除去率の向上を図るため、精製済みの線源ガスを再度精製する方式を採用した。

実験は、まず8.8ℓの線源ガスを1分循環-9分停止の周期で循環させながら、2基のCuOカラム(125g)を同時に600℃に加熱して、ジメチルエーテルの分解反応を行った。さらに分解反応で生成した $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ をソーダライム(150g)と $\text{CaCl}_2$ (40g)の混合カラムを用いて除去固定した。最後に活性化銅カラム(80g)とCaカラム(75g)をそれぞれ220℃, 700℃に加熱して、 $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ の除去反応を行った。

反応時間に対する線源ガス量の変化をFig. 6に示す。CuOによる分解反応では、線源ガス量ははじめ急激に減少するが、その後、反応時間の経過とともに増加する。反応初期におけるガス量の減少はCuOによる線源ガスの吸着、ならびに線源ガス中の水素の除去によるためと思われる。ソーダライムと $\text{CaCl}_2$ による除去反応では、約3.8ℓの $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ (水蒸気)が除去固定されている。活性化銅とCaによる除去反応では、約1.2ℓの $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ が除去固定されている。反応に与からなかった残存ガスの容積は5.0ℓで、その大部分はKrガスである。

Table 6は原料として用いた $^{85}\text{Kr}$ 線源の組成、ならびに1回目と2回目の精製反応終了時における $^{85}\text{Kr}$ 線源の組成を示したものである。この表から明らかなように、線源ガス中のジメチルエーテルは2回の精製反応により、38.3%から152ppmに低下している。且つ $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,

すべて125gのCuOを充填したカラムを2基使用することにした。

### 3.4 反応様式の影響

2基のCuOカラムを用いてジメチルエーテルの分解反応を行うにあたっては、反応様式として同時反応方式と逐次反応方式が考えられる。そこで、ジメチルエーテルの除去率の向上および反応時間の短縮を目的とし、反応様式の違いによるジメチルエーテルの分解反応の相違を調べた。まず、両反応様式について反応時間に対する分解ガス量の変化をFig. 5に示す。同時反応方式の場合、CuOが125g充填されたカラム①、②を2基同時に600℃に加熱して、12時間分解反応を行った。逐次反応方式の場合、カラム①を600℃に加熱して6時間分解反応を行った後、さらにカラム②をカラム①と同じ実験条件(600℃, 6h)で行った。いずれの場合も、1分循環-9分停止の周期で試料ガスを循環した。この図から明らかなように、同時反応方式における分解ガスの初期生成速度は逐次反応方式におけるそれに比べて速い。

つぎに、Fig. 5から求めた分解ガスの初期生成速度、ならびに除去反応終了後のガス組成をTable 5に示す。この表から明らかなように、同時反応方式におけるジメチルエーテルの除去率は逐次反応方式におけるそれに比べてきわめて高い。そこで、本分解反応の反応様式としては、同時反応方式を採ることにした。

## 4. 実験結果とその考察

CuOによるジメチルエーテルの除去条件に関するコールドの実験結果を基にして、 $^{209}\text{Po}$ の $^{85}\text{Kr}$ 線源のガス精製反応を行った。実験では、ジメチルエーテルの除去率の向上を図るため、精製済みの線源ガスを再度精製する方式を採った。

実験は、まず8.8ℓの線源ガスを1分循環-9分停止の周期で循環させながら、2基のCuOカラム(125g)を同時に600℃に加熱して、ジメチルエーテルの分解反応を行った。さらに分解反応で生成した $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ をソーダライム(150g)と $\text{CaCl}_2$ (40g)の混合カラムを用いて除去固定した。最後に活性化銅カラム(80g)とCaカラム(75g)をそれぞれ220℃, 700℃に加熱して、 $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ の除去反応を行った。

反応時間に対する線源ガス量の変化をFig. 6に示す。CuOによる分解反応では、線源ガス量ははじめ急激に減少するが、その後、反応時間の経過とともに増加する。反応初期におけるガス量の減少はCuOによる線源ガスの吸着、ならびに線源ガス中の水素の除去によるためと思われる。ソーダライムと $\text{CaCl}_2$ による除去反応では、約3.8ℓの $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ (水蒸気)が除去固定されている。活性化銅とCaによる除去反応では、約1.2ℓの $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ が除去固定されている。反応に与からなかった残存ガスの容積は5.0ℓで、その大部分はKrガスである。

Table 6は原料として用いた $^{85}\text{Kr}$ 線源の組成、ならびに1回目と2回目の精製反応終了時における $^{85}\text{Kr}$ 線源の組成を示したものである。この表から明らかなように、線源ガス中のジメチルエーテルは2回の精製反応により、38.3%から152ppmに低下している。且つ $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,

CO, CO<sub>2</sub>等も同時に充分除去されている。ジメチルエーテルの除去率は99.98%に達している。一方、<sup>85</sup>Kr線源の放射能濃度Cは<sup>85</sup>Kr線源中のKr同位体比を基にして求めると、24°C, 1atmでC = 42.8mCi/ccとなる。このことから、精製済みの<sup>85</sup>Krガスは放射線化学用の照射線源として再使用できることが明らかとなった。

## 5. お わ り に

<sup>85</sup>Kr線源ガス中の各種の不純物を化学的に除去固定する方式の<sup>85</sup>Kr線源ガス精製装置を製作し、約210Ciの<sup>85</sup>Kr線源のガス精製を行った。今回は主として、CuOを用いて、メタノールの放射線分解生成物として多量に生成したジメチルエーテルの除去を行った。

実験は、まず非放射性の試料ガスを用いて本反応の最適条件を調べた。主としてCuOによるジメチルエーテルの分解温度、ならびにジメチルエーテルの分解に及ぼすガス循環の効果、CuOの使用量の影響、および反応様式の影響について検討した。さらにこれらの検討結果を基にして、8.8ℓの<sup>85</sup>Kr線源のガス精製反応を行った。

その結果、線源ガス中のジメチルエーテルは2回の精製反応により、38.3%から152 ppmに低下し、<sup>85</sup>Kr線源は照射線源として再使用することができた。

CuOを用いる本方法は、白金<sup>7)</sup>、パラジウムを用いる他の方法に比べて、酸素ガスの添加を必要としないため、爆発の危険性がない。したがって、本方法は線源ガス中に含まれている炭化水素(特に低沸点成分)の除去に適しているものと思われる。また本方法は再処理廃ガスから回収した放射性希ガス(<sup>85</sup>Kr, <sup>133</sup>Xeなど)の最終段階の精製に利用できると思われる。

おわりに、本研究を行うにあたり、質量分析計によるガス組成の測定にご協力いただいた技術開発課の荒川和夫氏に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) T. Yamamoto, N. Ootsuka : J. Nucl. Sci. Technol., (投稿中)
- 2) 大塚徳勝, 山本忠利 : 日本原子力学会誌, 16. 47 (1974)
- 3) M. W. Mallett : Ind. Eng. Chem., 42, 2095 (1950)
- 4) H. S. Dombrowski : Anal. Chem., 26. 526 (1954)
- 5) T. Hata, K. Awazu et al. : Mitsubishi Denki Lab. Rep., Jan. 11 (1964)
- 6) 山本忠利, 大塚徳勝 : 第13回理工学における同位元素研究発表会予稿集, 83 (1976)
- 7) F. A. Anderson : ORNL-2819 (1960)

CO, CO<sub>2</sub>等も同時に充分除去されている。ジメチルエーテルの除去率は99.98%に達している。一方、<sup>85</sup>Kr線源の放射能濃度Cは<sup>85</sup>Kr線源中のKr同位体比を基にして求めると、24°C, 1atmでC = 42.8mCi/ccとなる。このことから、精製済みの<sup>85</sup>Krガスは放射線化学用の照射線源として再使用できることが明らかとなった。

## 5. お わ り に

<sup>85</sup>Kr線源ガス中の各種の不純物を化学的に除去固定する方式の<sup>85</sup>Kr線源ガス精製装置を製作し、約210Ciの<sup>85</sup>Kr線源のガス精製を行った。今回は主として、CuOを用いて、メタノールの放射線分解生成物として多量に生成したジメチルエーテルの除去を行った。

実験は、まず非放射性の試料ガスを用いて本反応の最適条件を調べた。主としてCuOによるジメチルエーテルの分解温度、ならびにジメチルエーテルの分解に及ぼすガス循環の効果、CuOの使用量の影響、および反応様式の影響について検討した。さらにこれらの検討結果を基にして、8.8ℓの<sup>85</sup>Kr線源のガス精製反応を行った。

その結果、線源ガス中のジメチルエーテルは2回の精製反応により、38.3%から152 ppmに低下し、<sup>85</sup>Kr線源は照射線源として再使用することができた。

CuOを用いる本方法は、白金<sup>7)</sup>、パラジウムを用いる他の方法に比べて、酸素ガスの添加を必要としないため、爆発の危険性がない。したがって、本方法は線源ガス中に含まれている炭化水素(特に低沸点成分)の除去に適しているものと思われる。また本方法は再処理廃ガスから回収した放射性希ガス(<sup>85</sup>Kr, <sup>133</sup>Xeなど)の最終段階の精製に利用できると思われる。

おわりに、本研究を行うにあたり、質量分析計によるガス組成の測定にご協力いただいた技術開発課の荒川和夫氏に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) T. Yamamoto, N. Ootsuka : J. Nucl. Sci. Technol., (投稿中)
- 2) 大塚徳勝, 山本忠利 : 日本原子力学会誌, 16. 47 (1974)
- 3) M. W. Mallett : Ind. Eng. Chem., 42, 2095 (1950)
- 4) H. S. Dombrowski : Anal. Chem., 26. 526 (1954)
- 5) T. Hata, K. Awazu et al. : Mitsubishi Denki Lab. Rep., Jan. 11 (1964)
- 6) 山本忠利, 大塚徳勝 : 第13回理工学における同位元素研究発表会予稿集, 83 (1976)
- 7) F. A. Anderson : ORNL-2819 (1960)

CO, CO<sub>2</sub>等も同時に充分除去されている。ジメチルエーテルの除去率は99.98%に達している。一方、<sup>85</sup>Kr線源の放射能濃度Cは<sup>85</sup>Kr線源中のKr同位体比を基にして求めると、24°C, 1atmでC = 42.8mCi/ccとなる。このことから、精製済みの<sup>85</sup>Krガスは放射線化学用の照射線源として再使用できることが明らかとなった。

## 5. お わ り に

<sup>85</sup>Kr線源ガス中の各種の不純物を化学的に除去固定する方式の<sup>85</sup>Kr線源ガス精製装置を製作し、約210Ciの<sup>85</sup>Kr線源のガス精製を行った。今回は主として、CuOを用いて、メタノールの放射線分解生成物として多量に生成したジメチルエーテルの除去を行った。

実験は、まず非放射性の試料ガスを用いて本反応の最適条件を調べた。主としてCuOによるジメチルエーテルの分解温度、ならびにジメチルエーテルの分解に及ぼすガス循環の効果、CuOの使用量の影響、および反応様式の影響について検討した。さらにこれらの検討結果を基にして、8.8ℓの<sup>85</sup>Kr線源のガス精製反応を行った。

その結果、線源ガス中のジメチルエーテルは2回の精製反応により、38.3%から152 ppmに低下し、<sup>85</sup>Kr線源は照射線源として再使用することができた。

CuOを用いる本方法は、白金<sup>7)</sup>、パラジウムを用いる他の方法に比べて、酸素ガスの添加を必要としないため、爆発の危険性がない。したがって、本方法は線源ガス中に含まれている炭化水素(特に低沸点成分)の除去に適しているものと思われる。また本方法は再処理廃ガスから回収した放射性希ガス(<sup>85</sup>Kr, <sup>133</sup>Xeなど)の最終段階の精製に利用できると思われる。

おわりに、本研究を行うにあたり、質量分析計によるガス組成の測定にご協力いただいた技術開発課の荒川和夫氏に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) T. Yamamoto, N. Ootsuka : J. Nucl. Sci. Technol., (投稿中)
- 2) 大塚徳勝, 山本忠利 : 日本原子力学会誌, 16. 47 (1974)
- 3) M. W. Mallett : Ind. Eng. Chem., 42, 2095 (1950)
- 4) H. S. Dombrowski : Anal. Chem., 26. 526 (1954)
- 5) T. Hata, K. Awazu et al. : Mitsubishi Denki Lab. Rep., Jan. 11 (1964)
- 6) 山本忠利, 大塚徳勝 : 第13回理工学における同位元素研究発表会予稿集, 83 (1976)
- 7) F. A. Anderson : ORNL-2819 (1960)



Table 1 Composition of non-radioactive sample and  $^{85}\text{Kr}$  radiation source analyzed by mass spectrometry.

Component gas	Non - radioactive sample (Vol. %)	$^{85}\text{Kr}$ radiation source (Vol. %)
All Kr	—	41.305
( $^{85}\text{Kr}$ )	—	(1.316)
$\text{H}_2$	—	1.284
$\text{CH}_4$	—	2.358
$\text{H}_2\text{O}$	—	0.179
$\text{N}_2, \text{CO}$	—	8.747
$\text{O}_2$	—	0.19
Ar	75.0	0.331
$\text{CO}_2$	—	4.258
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	25.0	38.29
Hydrocarbon	—	3.058

Table 2 Effect of temperature on  $\text{CuO} - \text{CH}_3\text{OCH}_3$  reaction (Composition). Period of gas circulation : 1 min circul. -9min interval.  $\text{CuO}$  : 75g.

Run No.	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Composition* of gas after purification					Formation rate of decomposed gas (cc/min)
		$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	Ar	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	
1	500	0.12	6.50	4.67	100	0.97	39.4
2	600	0.16	8.30	5.93	100	0.31	39.9
3	700	0.18	8.50	9.00	100	0.30	40.1

\* Ar ( $M/e = 40$ ) = 100

Table 3 Effect of gas circulation  $\text{CuO}-\text{CH}_3\text{OCH}_3$  reaction  
(Composition). Temp. :  $600^\circ\text{C}$  ,  $\text{CuO}$  : 75 g.

Run No.	Period of gas circulation	Composition of gas after purification					Formation rate of decomposed gas (cc/min)
		$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	Ar	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	
2	1min circul. - 9min interval	0.16	8.30	5.93	100	0.31	39.9
4	Non-circulation	2.20	9.01	11.12	100	17.53	21.7

Table 4 Effect of amount of used  $\text{CuO}$  on  $\text{CuO}-\text{CH}_3\text{OCH}_3$  reaction (Composition). Temp :  $600^\circ\text{C}$ , Period of gas circulation: 1min circul. - 9min interval.

Run No.	$\text{CuO}$ (g)	Composition of gas after purification					Formation rate of decomposed gas (cc/min)
		$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	Ar	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	
5	50	0.38	8.44	15.19	100	1.73	36.3
2	75	0.16	8.30	5.93	100	0.31	39.9
6	125	0.30	4.76	2.29	100	0.27	46.1

Table 5 Effect of mode of reaction on CuO - CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> reaction (Composition). Temp. : 600°C ,  
CuO ①: 125g, CuO ② : 125g, Period of gas circulation : 1min circul. - 9min interval.

Run No.	Mode of reaction	Composition of gas after purification					Formation rate of decomposed gas (cc/min)	
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	Ar	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		
7	Simultaneous react. ① + ②	0.01	0.07	1.35	100	0.017	64.4	
8	Stepwise react.	①	0.01	5.21	6.51	100	5.73	44.9
		②	0.01	0.07	1.12	100	0.13	

Table 6 Change in composition of <sup>85</sup>Kr radiation source by purification reaction.

Component gas	Composition (Vol.%)		
	Material	After purification	
		1st	2nd
All Kr	41.31	98.44	99.34
( <sup>85</sup> Kr)	( 1.316 )	( 3.249 )	( 3.139 )
H <sub>2</sub>	1.284	0	0
CH <sub>4</sub>	2.358	0	0
H <sub>2</sub> O	0.179	0.103	0.073
N <sub>2</sub> , CO	8.747	0.455	0.21
O <sub>2</sub>	0.19	0.0013	0.0069
Ar	0.331	0.159	0.197
CO <sub>2</sub>	4.258	0.281	0.092
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	38.29	0.535	0.0152
Hydrocarbon	3.058	0.028	0.064

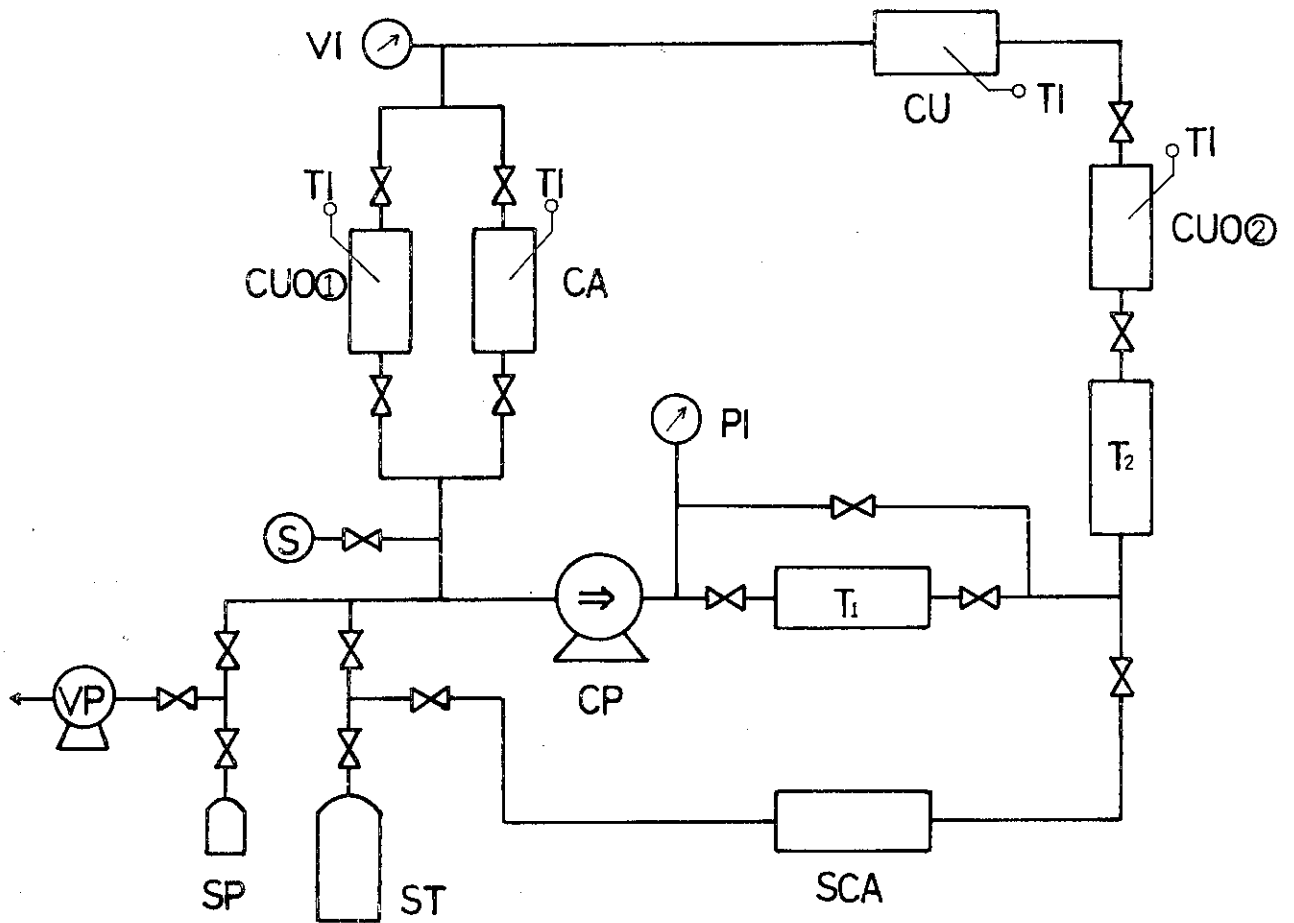


Fig. 1 Flow sheet of  $^{85}\text{Kr}$  gas-purification equipment.

ST	: Storage tank	SCA	: Soda lime·CaCl <sub>2</sub> column
SP	: Sorption pump	T	: Tank
CP	: Circulating pump	S	: Gas sampler
VP	: Vacuum pump	PI	: Pressure indicator
CA	: Ca column	VI	: Vacuum indicator
CU	: Cu column	TI	: Temperature indicator
CUO	: CuO column		

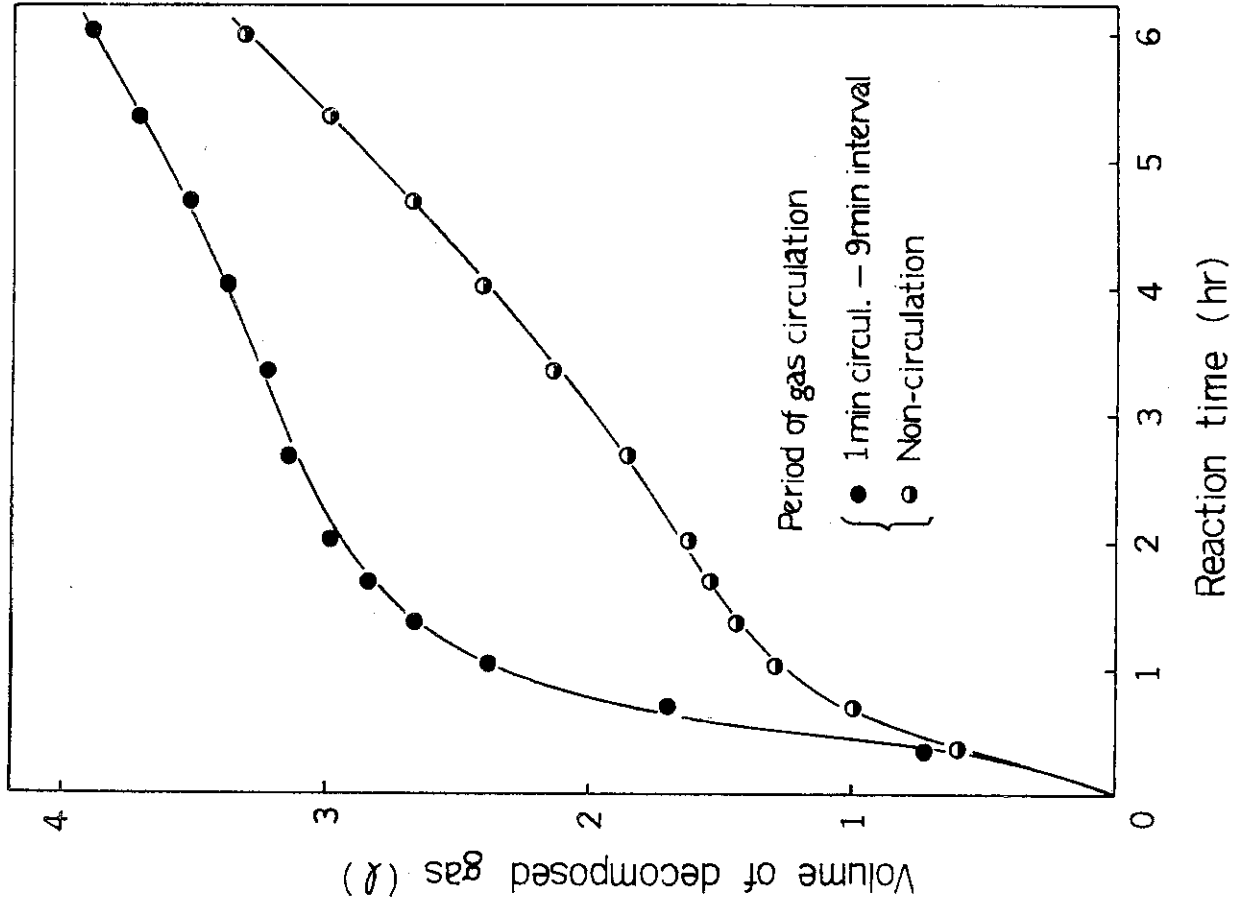


Fig. 3 Effect of gas circulation on  $\text{CuO-CH}_3\text{OCH}_3$  reaction. Temp. :  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuO}$  : 75 g.

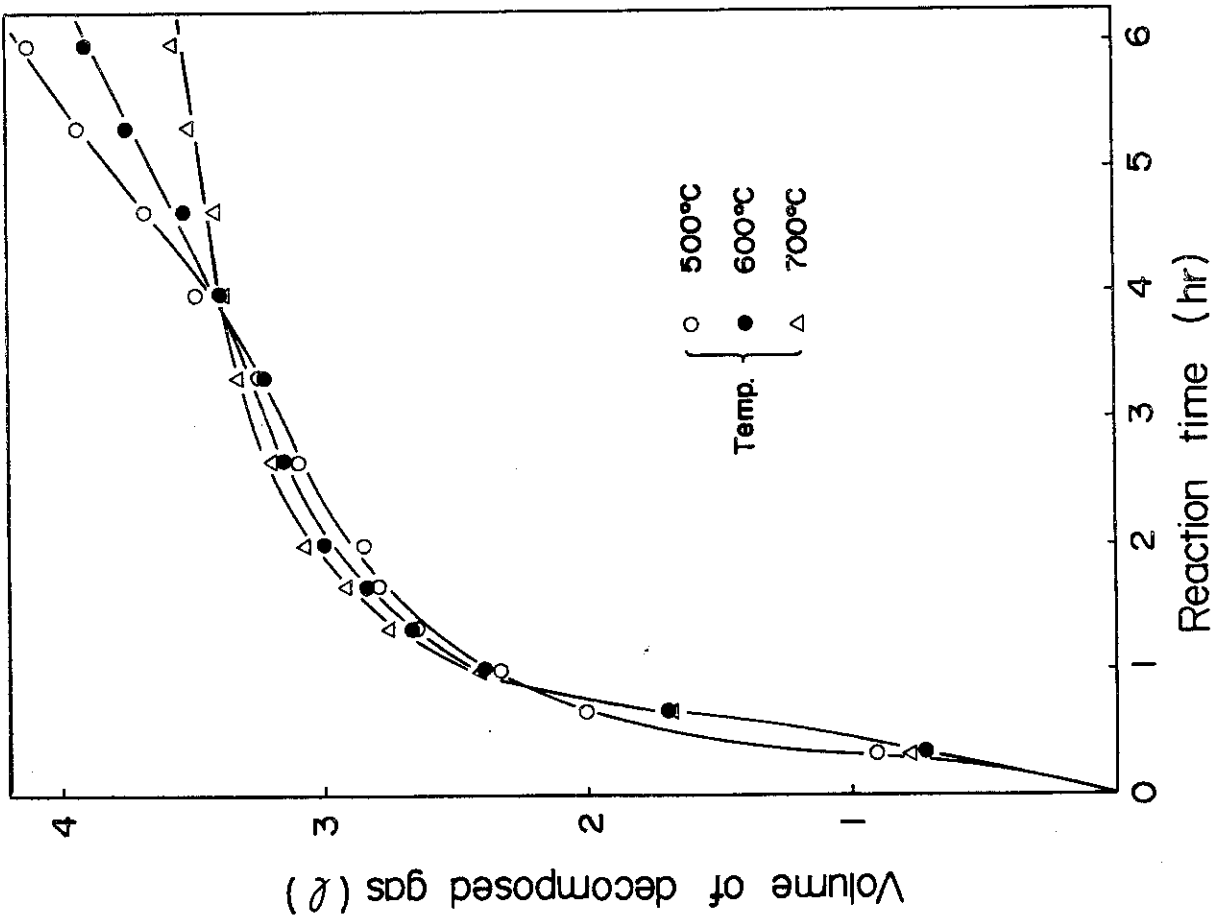


Fig. 2 Effect of temperature on  $\text{CuO-CH}_3\text{OCH}_3$  reaction. Period of gas circulation : 1 min circul. - 9 min interval,  $\text{CuO}$  : 75 g.

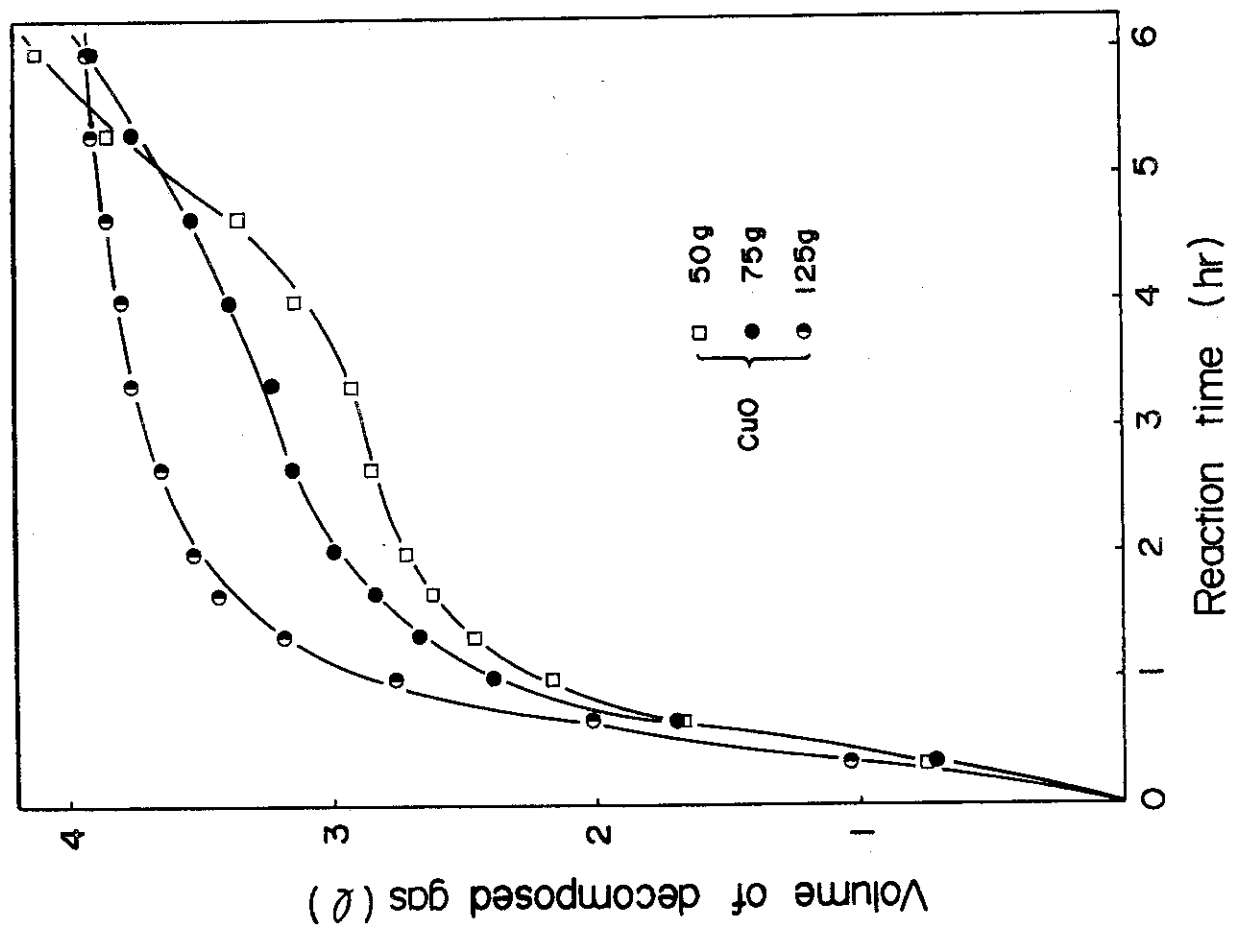


Fig. 4 Effect of amount of used CuO on  $\text{CuO}-\text{CH}_3\text{OCH}_3$  reaction.  
 Temp. :  $600^\circ\text{C}$ , Period of gas circulation : 1 min circul.  
 -9 min interval.

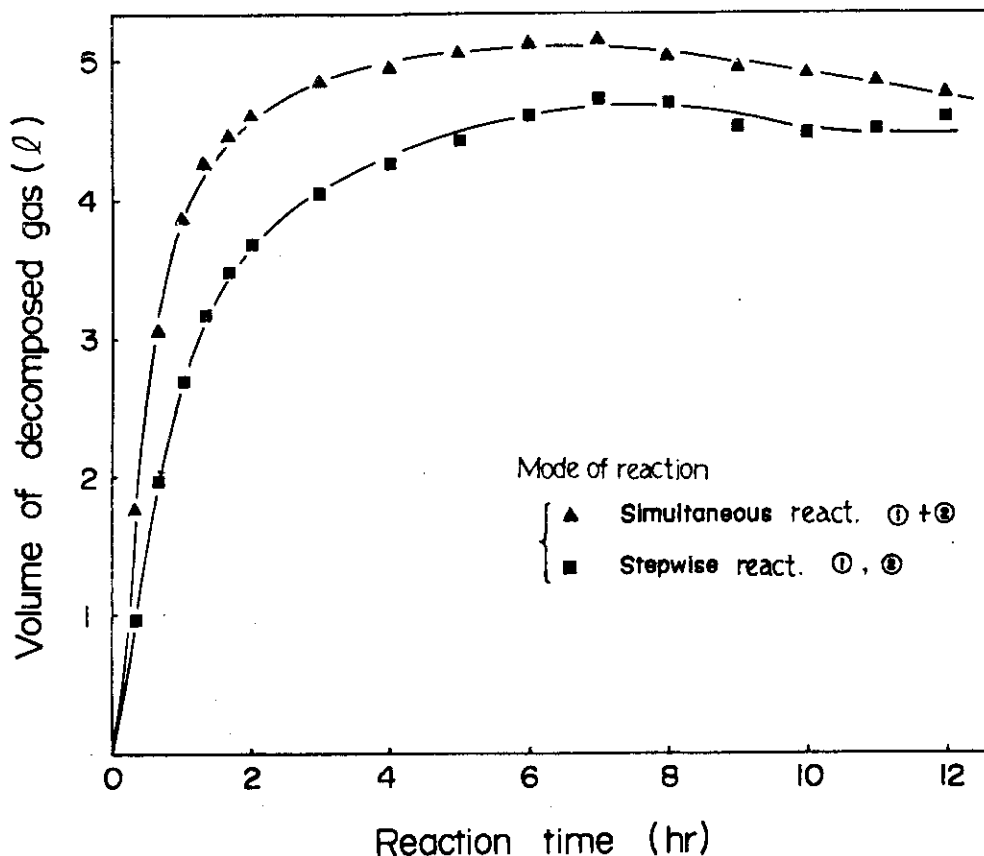


Fig. 5 Effect of mode of reaction on  $\text{CuO}-\text{CH}_3\text{OCH}_3$  reaction. Temp. :  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuO}$  ①: 125 g,  $\text{CuO}$  ②: 125 g, Period of gas circulation : 1 min circul.-9 min interval.

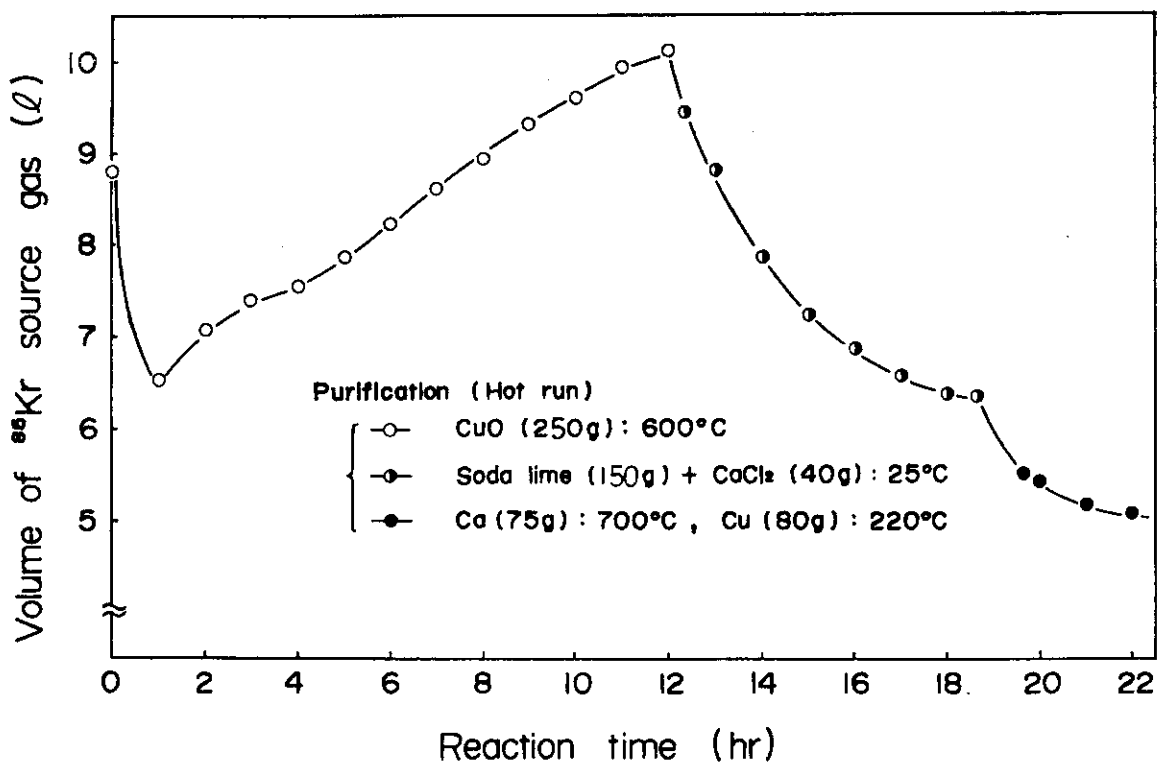


Fig. 6 Change in volume of  $^{85}\text{Kr}$  radiation source by purification.