JAERI-Tech
2002-030

樹脂溶液の硬化による体積線源の製造方法の開発

2002年3月

本木　良蔵・根本　正弘*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは，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。
入手の問合わせは，日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319－1195 茨城県那珂郡東海村）あて，お申し越しください。なお，このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319－1195 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。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319－1195, Japan.

編集兼発行　日本原子力研究所

JAERI-Tech 2002-030

樹脂溶液の硬化による体積線源の製造方法の開発

日本原子力研究所東海研究所研究炉部
本木　良蔵・根本　正弘*

（２００２年１月30日受理）

Ge半導体検出器により水や土壌など、容量のある環境試料等の放射能を測定し定量する場合、校正用の体積線源が用いられる。これらの体積線源として水試料の測定に使用する物は寒天製が、土壌試料の測定に使用する物はアルミナ粉末製が市販されている。この両体積線源では、容器であるプラスチック材が破損した場合、内容物が漏れ汚染を生ずる。また、寒天製体積線源の密封状態が壊れた場合は、水分の蒸発により体積が減少し、放射能測定に誤差を生じさせる。そこで、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂とこれらの硬化剤、並びにアクリル樹脂を用い、これらに放射性同位元素を含む塩酸溶液を均一混合後、硬化させる方法、並びに放射性同位元素を吸着させたアルミナ粉末をこれら樹脂により固化する方法を開発し、それぞれの樹脂を用いた場合の硬化特性を比較検討した。開発した方法による両体積線源は堅牢であり、長期的な健全性や安全性を保証でき、十分に使用できる物である。

また、本方法により製造した水試料用の体積線源中の放射性同位元素の濃度分布の不確かさは±3 ～4%であって、均一性に優れている。

東海研究所(大洗駐在):〒311-1394　茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀3607
* 東京ニュークリアサービス株式会社

Development of Production Methods of Volume Source by the Resinous Solution which has Hardening

Ryouzou MOTOKI and Masahiro NEMOTO *

Department of Research Reactor
(Oarai Site)
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received January 30, 2002)

Volume sources is used for standard source by radioactive measurement using Ge semiconductor detector of environmental sample, e.g. water, soil and etc. that require large volume. The commercial volume source used in measurement of the water sample is made of agar-agar, and that used in measurement of the soil sample is made of alumina powder. When the plastic receptacles of this two kinds of volume sources were damaged, the leakage contents cause contamination. Moreover, if hermetically sealing performance of volume source made of agar-agar fell, volume decrease due to an evaporation of moisture gives an error to radioactive measurement. Therefore, we developed the two type methods using unsaturated polyester resin, vinilester resin, their hardening agent and acrylicresin. The first type is due to dispersing the hydrochloric acid solution included the radioisotopes uniformly in each resin and hardening the resin. The second is due to dispersing the alumina powder absorbed the radioisotopes in each resin and hardening the resin. Volume sources produced in this method are solid and can be used safely for long time.

Since uncertainty of the concentration distribution of radioisotopes in the volume source for water samples produced in this method is ±3 ~4%, they have superior uniformity.

Keyword: Standerd Source, Radioactive Measurement, Volume Source, Production Method, Resin

---

* Tokyo Nuclear Service Co., Ltd.

目次

1. はじめに …… 1
2. 水試料に対応する樹脂製体積線源の開発実験 …… 2
2.1 リゴラック2004WMB 樹脂による硬化実験 …… 3
2.1.1 パーメックN による硬化実験 …… 3
2.1.2 1M HClを含む状態でのパーメックN による硬化実験 …… 3
2.1.3 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化実験 …… 3
2.1.4 エチルアルコールの添加効果の確認実験 …… 3
2.1.5 ナイパーNSによる硬化時の塩酸の濃度及び量の影響の確認実験 …… 4
2.1.6 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化時の温度測定実験 …… 4
2.1.7 パーキュアHBによる硬化実験 …… 5
2.2 リポキシR806B 樹脂による硬化実験 …… 6
2.2.1 パーキュアHBによる硬化実験 …… 6
2.2.2 パーキュアVLによる硬化実験 …… 6
2.2.3 パーメックN による1M HClを含むリポキシR806B の硬化実験 …… 6
2.2.4 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化実験 …… 7
2.2.5 硬化剤を複合して用いた硬化実験 …… 8
2.3 放射性同位元素の樹脂内の均一性と自己吸収の測定実験 …… 9
2.3.1 リゴラック2004WMB 硬化体の均一性の測定実験 …… 9
2.3.2 リポキシR806B 硬化体の均一性の測定実験 …… 10
2.3.3 樹脂製体積線源の自己吸収の測定実験 …… 11
3. 土試料に対応するアルミナ粉末の固化体積線源の開発実験 …… 11
3.1 非水溶性の樹脂による固化実験 …… 11
3.1.1 リゴラック2004WMB 希釈液によるアルミナ粉末の固化実験 …… 11
3.1.2 リポキシR806B 希釈液と固化剤によるアルミナ粉末の固化実験 …… 13
3.2 水溶性樹脂によるアルミナ体積線源の固化実験 …… 14
3.2.1 A-104による固化実験 …… 15
3.2.2 グロスメジウムによる固化実験 …… 15
3.2.3 アルミナ固化体積線源の自己吸収の測定実験 …… 15
4. まとめ …… 16
4.1 水試料に対応する体積線源の開発 …… 16
4.2 土試料に対応するアルミナ粉末固化体積線源の開発 …… 18
4.2.1 非水溶性樹脂による固化体積線源の開発 …… 18
4.2.2 水溶性樹脂による固化体積線源の開発 …… 18
謝辞 …… 18
参考文献 …… 19

Contents

1. Introduction ········ 1
2. Developmental Experiment of Volume Source Made of Resin Corresponding to Water Sample ········ 2
2.1 Hardened Experiment Using Rigolac2004WMB ········ 3
2.1.1 Hardened Experiment by Permekk N ········ 3
2.1.2 Hardened Experiment by Permekk N by a Condition Including 1M HCl ········ 3
2.1.3 Hardened Experiment by Naiper NS and NN-dimethylaniline ········ 3
2.1.4 Confirmation Experiment of Additional Effect of Ethyl Alcohol ········ 3
2.1.5 Confirmation Experiment of the Influence which Density of Hydrochloric Acid and Quantity have Influence on a Hardened Condition by Hardening by Naiper NS ········ 4
2.1.6 Temperature Measuring Experiment at the Time of Hardening by Naiper NS and NN-dimethylaniline ········ 4
2.1.7 Hardened Experiment by Perkyua HB ········ 5
2.2 Hardened Experiment Using Ripoxy R806B Resin ········ 6
2.2.1 Hardened Experiment by Perkyua HB ········ 6
2.2.2 Hardened Experiment by Perkyua VL ········ 6
2.2.3 Hardened Experiment of Resin Including 1M HCl by Permekk N ········ 6
2.2.4 Hardened Experiment by Naiper NS and NN-dimethylaniline ········ 7
2.2.5 The Hardened Experiment which Compounded and Used Hardening Agent ········ 8
2.3 Uniformity within Resin of a Radioisotope and Measuring Experiment of Self-absorption ········ 9
2.3.1 Uniformity Measuring Experiment of Volume Source Using Rigolac2004WMB ········ 9
2.3.2 Measuring Experiment of Uniform of Volume Source Using Ripoxy R806B ········ 10
2.3.3 Measuring Experiment of Self-Absorption of Volume Source Made of Resin ········ 11
3. Development of Volume Source which Caking Alumina Powder Corresponding to Soil Sample ········ 11
3.1 Caking Experiment by Non Water-soluble Resin ········ 11
3.1.1 Caking Experiment of Alumina Powder by Rigolac2004WMB Diluted Solution ········ 11
3.1.2 Caking Experiment of Alumina Powder by RipoxyR806B Diluted Solution ········ 13
3.2 Caking Experiment of Alumina Volume Source by Water-soluble Resin ········ 14
3.2.1 Caking Experiment by A-104 ········ 15
3.2.2 Caking Experiment by Glossmedium ········ 15
3.2.3 Measuring Experiment of Self-absorption of Volume Source which Caking Alumina Powder ········ 15

4. Summary 16
4.1 Development of Volume Source Corresponding to Water Sample 16
4.2 Development of Volume Source Corresponding to Soil Sample 18
4.2.1 Development of Hardness Changing Volume Source by Non Water-soluble Resin 18
4.2.2 Development of Hardness Changing Volume Source by Water-soluble Resin 18
Acknowledgment 18
References 19

1. はじめに

放射能の測定では測定器の性能試験や、計数効率の決定に既知の放射能を有する標準体が必要であり、α線用、β線用、γ線用の線源が市販されている。これら線源には、国家標準による「標準線源」と国家標準を基とし、二次的機関で校正された「基準線源」がある。ここでγ線スペクトロメータの効率校正やエネルギー校正のために使用する基準線源は形状により点線源、面線源、体積線源に分かれる。Ge半導体検出器を用いる高分解能スペクトロメータの校正には、薄いアルミニウムか、またはプラスチックで密封したコイン状の物、及び幾つかの放射性同位元素を1つのホルダーに納めた物が使用される。これら線源は使用時の安全を確保するため、密封の条件を保証するとともに、開封や破損のおそれがないこと、並びに漏えいや浸透などにより、放射性同位元素の散逸のないことが安全な取扱のための条件となっている。[1)]

基準線源は気密性や水密性を持たせ、長期間の安全性や健全性を保証しなければならない。しかし、環境試料である海や河川水、土壌などの低レベルの放射能測定では、容器材質による自己吸収の影響を低減させるためプラスチックを試料容器に使用せざるをえない。この試料の放射能測定に用いられる校正用体積線源(以下体積線源)の製造でも、自己吸収による測定値に誤差を与えないため、同一形状で同質の容器の使用が条件となる。環境試料などの低レベル放射能測定では、試料量が大きく、数量も多いので、試料容器には安価なプラスチック容器が用いられている。体積線源の長期的な健全性や安全性を保証するためには、放射性同位元素を含む媒体は堅ろう性や不溶性を有する物が望ましい。

原子力安全委員会環境放射能安全研究専門部会の環境放射能安全研究年次計画（平成１３年度～平成１７年度）[2)]にはGe半導体検出器によるγ線スペクトル測定の精度及び信頼度を高めるための標準放射線源の供給体制の確立や標準体積線源を含む測定システムと解析手法を一体化して規格化し、精度及び信頼性を高める研究がテーマとなっている。

環境試料等の放射能を測定する場合のGe半導体検出器用の体積線源は ^{241}Am、^{109}Cd、^{57}Co、^{139}Ce、^{203}Hg、^{51}Cr、^{113}Sn、^{85}Sr、^{137}Cs、^{54}Mn、^{60}Co、^{88}Y 等の多核種を混合した物である。国産の体積線源では水試料に対応する場合は、これを模擬する寒天を媒体とし、核種を均一に分散させ、プラスチック容器に封入したものである。この寒天製の体積線源は標準となるγ線を有する各放射性同位元素の水溶液と寒天を混合溶解し、調製される。[3)]この方法による体積線源は溶媒である水溶液が、その成分の大半を占めるため、プラスチック容器に亀裂を生じたり、破損した場合、汚染を生ずる。また、密封状態が壊れた場合は水分の蒸発により、体積が減少し、放射能測定に誤差を生じさせる可能性が有る。

土試料に対応する国産の体積線源は、土を模擬するアルミナ粉末に、前記の内の９核種を吸着させ、更に均一に分散させ、プラスチック容器に封入したものである。[3)]この線源の場合、容器の気密性が失われるとアルミナの微粉末が飛散し、汚染等の原因となる。

本開発は寒天に代わる媒体に有機樹脂を選択し、これに放射性同位元素の水溶液を均一混合後、プラスチッツク容器中で硬化させる。または、アルミナ粉末を有機樹脂の硬化性能により固化し、長期的な健全性や安全性を保証する線源の製造方法を開発するものである。

一般に有機樹脂は水溶性樹脂を除き、疎水性のため含水状態では硬化しにくい。しかし水試料

に対応する体積線源の調製では、放射能濃度の高い溶液を使用すれば樹脂中の含水量を低減でき、含水状態で硬化の可能性がある。そこで、寒天に代わる媒体に不飽和ポリエステル樹脂溶液とビニルエステル樹脂溶液を選択し、これの硬化剤を用いて、少量の放射性同位元素の水溶液と均一混合後、プラスチック容器中で硬化させる方法を開発した。また、アルミナ粉末についても、前記樹脂やアクリル樹脂溶液を用いて固化する方法を開発した。

2. 水試料に対応する樹脂製体積線源の開発実験

開発実験に用いた樹脂及び硬化剤や硬化促進剤について、Table 1-1 とTable 1-2 に示す。この表に示す不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂は非水溶性であり、多種の製品が販売され、配管や薬液タンク等の材料に用いられている。この樹脂の硬化はナフテン酸コバルトを含む樹脂液に対し、硬化剤を0.5 % ～2%混合して行われる。

体積線源の開発実験には、比重が1 に近い昭和高分子株式会社製のリゴラック2004WMB とリポキシR806B を用いた。この樹脂は硬化促進剤の6%ナフテン酸コバルト0.5%を含んで市販されているものである。リゴラック2004 WMBの粘性は約3.6 ～6.6 Ps/25 ℃、リポキシR806B 粘性は0.9 ～2.3 Ps/25 ℃である。リポキシR806B は水に近い比重1.03を有し、比重1.23のリゴラック2004WMB より粘性が低いため、取扱が容易であるとともに、パーメックN 等の有機過酸化物による硬化のみならず、光硬化や電子線硬化の特徴が有り、耐酸性等の耐薬品性についてもリゴラック2004WMB よりすぐれている物である。

各樹脂の硬化剤には常温硬化用、加熱硬化用、早期硬化用、遅硬化用等、多種が市販されている。実験に採用したパーメックN は汎用性、パーキュアVLは遅硬化性、ナイパーNSは含水硬化性、パーキュアHBは低温硬化性の特徴を有し、酸化重合反応によりゲル化し、パーメックN やナイパーNSは発熱硬化する。 Fig. 1に発熱硬化の例としてパーメックN による硬化時の温度を示す。このようにパーメックN やナイパーNSは使用量によって、120 ℃以上となる。

体積線源の開発では、RIを含む塩酸溶液を樹脂内に均一に分散し、硬化させる必要がある。この均一分散のための混合攪拌とこれにより生ずる気泡の除去にはペンシルミキサーと攪拌混合機HM-500を用いた。Photo 1 に示す攪拌混合機HM-500は、容器の公転（2000rpm)と自転（600rpm)の回転により混合し、公転（2200rpm)と自転（60rpm)により、脱泡する機能を有する。

一般に、樹脂の含水硬化性は低く、多量の塩酸溶液の混入は困難である。また、塩酸溶液を含む場合、硬化時に高温となると、溶液の蒸発や気泡の生成等の問題が生ずる。この重合反応による硬化は硬化剤により、可使時間が異なる場合があり、実用化には硬化時期の調節が必要である。

実験に用いたリゴラック2004WMB は、パーメックN やパーキュアHB、並びにナイパーNS等により硬化し、リポキシR806B は、パーキュアVLや前記硬化剤等により硬化する。そこでこの樹脂に少量の水や1M HClをペンシルミキサーや攪拌混合機HM-500で混合し、脱泡等の操作の後、硬化の状況を比較した。また、体積線源内のＲＩの均一分散測定には^{198}Auと^{60}Coを用い、自己吸収率の確認には^{170}Tmを用いた。

ここで少量の実験には主としてスチロール容器を用い、実用化を目的とした実験容器にはポリプロピレン製の120 mlの容器を使用した。また、アルミナ粉末には和光純薬工業ＫＫ製の、粒径

約200mesh(45～150 μm)の物を用いた。

2.1 リゴラック2004WMB 樹脂による硬化実験

2.1.1 パーメックN による硬化実験

(1)含水状態での硬化

リゴラック2004WMB 50g に水0.5 ～3ml と硬化剤のパーメックN 約0.5gを混合した場合の硬化状態をTable 2 に示す。

この実験では、パーメックN 約0.5g／リゴラック2004WMB 50g の場合、約20時間までに含水量1ml以下の試料が硬化し、約43時間後には含水量3mlまで軟硬化が可能であった。

2.1.2 1M HClを含む状態でのパーメックN による硬化実験

(1)1M HCl の量と硬化の関係

リゴラック2004WMB50gに硬化剤のパーメックN 約0.5gを混合し、更に1M HCl 0.5～3ml を攪拌混合した場合の硬化状態をTable 3 に示す。

この実験では、パーメックN 約0.5g／リゴラック2004WMB50gの場合、硬化可能な条件は1M HCl量1ml以下であり、1M HCl 3mlを含む試料は約43時間後においても液体であった。この結果から、樹脂中に多量の塩酸を含む場合は硬化しないことが分かった。

(2) パーメックN の量と硬化の関係

リゴラック2004WMB 50g に1M HCl 5mlを混合し、硬化剤のパーメックN の量を0.5 ～3.0ml に増量した場合について実験した結果についてTable 4 に示す。

この実験では、1M HCl 5mlを含むリゴラック2004WMB はパーメックN の量が3mlの場合、約54時間後に液性を失いゲル化する程度あり、塩酸の濃度が高いとパーメックN の量を増しても硬化しないことが分かった。また、用いたスチロール容器は硬化中に内面が溶解し、変形した。この状態をPhoto 2 に示す。

2.1.3 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化実験

リゴラック2004WMB 50g に1M HCl 0.5～3ml を攪拌混合し、硬化剤のナイパーNS約0.5gとNN-ジメチルアニリン0.1 mlを用いた硬化状態をTable 5 に示す。

この実験では、ナイパーNS約0.5g／リゴラック2004WMB 50g の場合、硬化の条件は1M HCl量3ml以下であり、パーメックN より硬化能力に優れていることが分かった。

2.1.4 エチルアルコールの添加効果の確認実験

1M HClを樹脂溶液と硬化剤に攪拌混合した場合、樹脂溶液と硬化剤は非水溶性であるので、1M HClは樹脂内に分散した状態となる。この場合、硬化までに長時間を要すると1M HClの分離が想定され、両物質の溶解性を持つエチルアルコールを添加した実験を行った。

リゴラック2004WMB 50g 、ナイパーNS約0.5g、NN- ジメチルアニリン0.1 ml、エチルアルコール 1ml、1M HCl 2～6ml を攪拌混合した場合、エチルアルコールを用いても1M HCl4ml 以下では

硬化が可能であった。1M HCl4ml 以上で、ナイパーNSの添加量約1gとした場合、硬化表面は柔らかく、硬化しても容器内壁に沿って樹脂の収縮による隙間が生じ、また、水分が遊離したのでエチルアルコールの添加は効果が低いことか分かった。

2.1.5 ナイパーNSによる硬化時の塩酸の濃度及び量の影響の確認実験

放射性同位元素溶液は通常、塩酸の溶液である。樹脂の硬化は酸の添加により阻害される場合が考えられる。そこで、塩酸の濃度を変え、硬化するまでの可使時間との関係を確認した。ここでは硬化時の体積を約100ml とするため、リゴラック2004WMB の量を95.8ml≒約107g、NN- ジメチルアニリンを0.2ml 、ナイパーNSを1.0 ～1.5g、HCl 溶液の濃度を0.05～1.0M、混入量を4.0 mlとして実験した。ここで、1M HCl溶液による実験は、硬化が遅いのでナイパーNSを1.5gとした。これらの均一混合には攪拌混合機HM-500を使用し、攪拌を2 分、脱泡を1 分とし、更に遠心分離器により飛沫を回収した。結果をTable 6 に示す。

この実験では、塩酸濃度が0.05M と0.1Mの場合に早期に硬化し、0.5Mでは約2 時間以上、1.0Mでは約3 時間以上経過した後、硬化した。この結果から、塩酸の濃度が増すと可使時間が長くなり、硬化反応に大きな影響を与えることが確認された。実際の体積線源の製造では、早期の硬化も遅い硬化も不便であり、0.5M～1M程度の塩酸濃度が最適と考える。

2.1.6 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化時の温度測定実験

樹脂の硬化時には酸化重合反応により発熱するので、容器の表面温度を測定し、正確な硬化時期を確認する実験を行った。

(1) 塩酸の濃度と硬化時期の温度

塩酸の濃度を0.5Mと1.0Mとし、各々4ml を用い、リゴラック2004WMB をナイパーNS1.0gとNN-ジメチルアニリン0.2ml により硬化させた場合の温度変化をFig.2 に示す。

この実験では、0.5M HClを用いた場合は、95分後から室温以上の22.6℃となりゲル化が開始した。次に、全体がゲル化し、140 分後に45.7℃、170 分後に61.6℃に発熱し、硬化した。また、1M HClを用いた場合は室温状態で経過し、19時間後の観察で表面のみゲル状の硬化を確認した。

(2) 1M HClの量と硬化時期及び温度

リゴラック2004WMB 107g、ナイパーNS約1.5gとNN- ジメチルアニリン0.2ml を用い、1M HCl 4 ml 、5ml 、6ml を混入し、1M HClの量を変えた場合の温度を測定した。この実験では各試料とも内部が硬化し、16.8～22℃の室温における実験中、23時間後まで硬化時の発熱は確認できなかった。これはナイパーNSの量が少なく、酸化重合反応が徐々に進行したためと考えられる。また、23時間後の硬化部の表面はゲル状であり、1M HCl 5mlと6ml の試料では容器内周に沿ってわずかな隙間が生じた。次に前記条件について、硬化剤のナイパーNSの量を約2.5gに増量した場合の結果をFig.3 に示す。この場合、1M HCl 4mlでは、約2 時間後からゲル化を示す温度上昇が始まり、約6 時間後に30.6℃の最大となった。また、1M HCl 5mlでは、約4 時間後からゲル化を示す温度上昇が始まり、約7 時間後に最大の31.8℃となった。何れの試料も低温で硬化し、体積線源に使用できる物であった。両試料についてPhoto 3 に示す。

以上の結果を基にナイパーNSを用いた場合の100ml 体積線源の製造工程例をFig.4 に示す。

2.1.7 パーキュアHBによる硬化実験

パーキュアHBは、低温での硬化能力を有し、高温硬化による亀裂や局所的な温度差による体積の収縮が防止できるので、肉厚の製作に使用される。この硬化剤による発熱は最大50℃程度であり、硬化完了までの時間は通常1 時間程度である。

体積線源は肉厚の線源であることから、亀裂や収縮の無い線源の製造条件の確立のためにパーキュアHBによる硬化実験を行った。

(1) パーキュアHBの量との関係

リゴラック2004WMB 50g に1M HCl 1～4 mlを攪拌混合し、硬化剤のパーキュアHB 0.5mlによる硬化を試みたが22時間後においても硬化しなかった。これは塩酸溶液による硬化反応の遅延によるものと考え、更にパーキュアHB0.5ml を添加混合し、脱泡後、硬化の状況を観察した。この結果、1M HCl 1mlを添加した試料のみが、約23時間後に発熱することなく硬化し、他の試料は液体の状態であった。この結果から、パーキュアHB単独では硬化の可能性は1M HCl 1ml以下程度と考える。

(2) 塩酸濃度との関係

リゴラック2004WMB の硬化には塩酸の濃度の影響を受けるので、パーキュアHBを用いる場合について実験で確認した。ゴラック2004WMB 50g に0.1 ～0.5Mとした塩酸 4 ml と硬化剤のパーキュアHB 1.0mlを混合した実験の結果、約23時間後に0.1M HCl試料のみゲル化を確認した。他の試料は液体であり、リゴラック2004WMB とパーキュアHBの組合せでは、低濃度の塩酸を含む場合でも容易に硬化しないことが分かった。

パーキュアHBの硬化能力は実験した他の硬化剤より低いものと考える。

(3) パーキュアHBとパーメックN を用いた場合の硬化

パーメックN は高温に発熱し、硬化する。パーキュアHBは低温で硬化することから、両者を用いた硬化実験を行った。

全量を100ml とするためリゴラック2004WMB の量を110 ～118gとし、1M HCl 2～8 ml、パーキュアHB 2ml、パーメックN 量1.5 ～2.0 mlとした場合、1M HCl 2mlを添加した試料のみが、約23時間後に軟硬化した。この硬化中の温度は13～23℃であり、低温での硬化を確認したが、下部の硬化後でも液体が残る可能性を有し、多量の1M HClを含む場合は実用性が低いことが分かった。

(4) パーキュアHBとナイパーNSを用いた場合の硬化

ナイパーNSは硬化能力が高いいことからパーキュアHBと同時に使用し、硬化させる実験を行った。リゴラック2004WMB 110 ～118gを用い、硬化剤のパーキュアHBの量を2ml とし、ナイパーNSの量を1M HClの混合量 2～8 mlに対応させ、1.0 ～2.5g、NN- ジメチルアニリン0.2ml とした。実験結果について、Table 7 に示す。

この実験では、1M HCl 2～6ml を添加した試料が約23時間後に軟硬化した。この硬化中の容器底部の温度はNo.1の試料が63℃に発熱し、その他の全試料は室温程度であった。このようにパーキュアHBとナイパーNSの両者を用いた場合、パーキュアHBとパーメックN の両者を用いた場合より、硬化範囲が広く低温で硬化出来るので実用的であった。また、No.3の試料を密閉状態で40℃で8 時間加熱した結果、表面の固い硬化を確認した。この加熱による重量の変化は0.1g程度で、水100ml と等しい体積であった。ここで製造した試料はPhoto 3 と同様である。

また、この実験のNo.4の試料は23時間後でも表相が液体であり、他の試料も表面が軟らかい状態であった。これは、静置中に比重差により水分の濃度勾配が生じたためと考える。この濃度勾配は再攪拌により防止できる。この再攪拌の効果については2.3.1 に述べる。

以上の結果から、硬化剤をパーキュアHB及びナイパーNSとNN- ジメチルアニリンとした場合のリゴラック2004WMB による100ml 体積線源の製造工程例をFig.5 に示す。この工程では硬化開始までの可使時間を5 時間以上に延期できた。

2.2 リポキシR806B 樹脂による硬化実験

2.2.1 パーキュアHBによる硬化実験

(1) 塩酸の濃度及び量とパーキュアHBによる硬化の関係

リポキシR806B の硬化にはリゴラック2004WMB と同様に塩酸の濃度が影響する可能性が有り、リポキシR806B 50g に0.1 ～0.5M HCl 4mlと硬化剤のパーキュアHB 1.0mlを混合し、硬化させる実験を行った。この結果、全試料は約23時間後も液体であった。また、同様に1M HCl 1～4 mlを攪拌混合し、硬化を試みた。この結果、23時間後において1M HCl 1 ml を添加した試料のみが硬化した。

次に、パーメックN 1.0ml を同時に用い、硬化を試みた結果、4時間後に0.1M HCl 4 ml を添加した試料の９０％がゲル化し、他の試料は液体であった。以上の結果から、リポキシR806B は低濃度の塩酸を含む場合でも、パーキュアHBやパーメックN により、容易に硬化しないことが分かり、リゴラック2004WMB より硬化しにくいと考える。

2.2.2 パーキュアVLによる硬化実験

リポキシR806B 50g に1M HCl 1～4 mlを攪拌混合し、硬化剤のパーキュアVL0.5ml により硬化させる実験を行った。この場合、1M HCl1ml の試料のみが約 3時間後に硬化した。次にリポキシR806B 50g に1M HCl 4 ml を混合し、硬化剤のパーキュアVLを1.0 ～2.0ml を添加し、パーキュアVLの増量の効果を実験した。この場合は約40時間を経過しても液体状であり、パーキュアVLの硬化性能は低いことが分かった。

2.2.3 パーメックN による1M HClを含むリポキシR806B の硬化実験

(1) 1M HClの量と硬化の関係

リポキシR806B 50g に1M HCl 1～4 mlを攪拌混合し、パーメックN 0.5ml により硬化させる実験を行った。この場合、硬化できる条件は1M HCl 1mlであった。また、この試料の硬化時の温度は150 ℃であった。

(2) パーメックN の量と硬化の関係

樹脂の硬化ではパーメックN の添加量の調製により、低温硬化が可能である。そこでリポキシR806B 50g に1M HCl 1～4 mlを攪拌混合し、硬化剤のパーメックN の量を変えて硬化させる実験を行った。この結果についてTable 8 に示す。

この実験でNo.1の試料は約4時間後に66℃に発熱し、発泡しない状態で硬化した。No.2の試料

はパーメックN の量が2.0 mlと多いため約5時間後に約89℃の高温となり、1M HClの蒸発による発泡状態で硬化した。No.3の試料の温度は室温と同程度であり、18～19.5時間後に室温より約1℃高い17. 7 ℃を示した。また、パーメックN の量を1.2 mlに減らしたNo.5の試料は21時間後にNo.3と同様に室温状態で硬化した。

No.6のパーメックN の量を2.5 mlに増した試料は4 日後でも硬化しなかった。これは1M HCl量が増すと酸化重合反応が不安定となり、パーメックN を増しても反応しないためと考える。

次にNo.6とNo.7の試料は4 日後にウオーターバスで40℃に加熱した。この結果、約1 時間後と3 時間後に100 ～110 ℃に発熱し、発泡状態で硬化した。

以上の結果から、リポキシR806B の安定した硬化には含有する1M HClの量に対応し、パーメックN の量を正確に調製する必要を確認した。また、ウオーターバスによる加熱の結果から、４０℃程度の低温でも、硬化時は急激に温度が上昇し、発泡した。これらの硬化結果は不確定要素を含み、安定した体積線源の製造には適していないものと考える。

2.2.4 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化実験

(1)　1M HCl の量と硬化の関係

リポキシR806B 50g 、ナイパーNS約0.5g、NN- ジメチルアニリン0.1 mlの組合せに 1M HCl 0.5 ～4 mlの範囲で攪拌混合した場合の硬化状態をTable 9 に示す。

この実験では、何れの試料も約24時間後には硬化し、ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンは他の硬化剤と比較し、硬化性能が優れていることが分かった。但し、容器の内壁に沿って気泡が有り、隙間が生じた。

(2) ナイパーNSの量と硬化の関係

リポキシR806B 50g 、NN- ジメチルアニリン0.1 ml、1M HCl4 mlの組合せにナイパーNS 1.0～2.5gの範囲で攪拌混合した場合の結果をTable 10に示す。

この実験では、ナイパーNSの添加量が多いと早期にゲル化し、硬化した。ナイパーNSの添加量を約2.5g以下とした場合、樹脂内部の気泡発生はなく、1M HCl量 4mlでも硬化する。但し、前の実験と同様に容器の内壁に沿って気泡が発生し、隙間が生じた。これは硬化時の最大温度が78～130 ℃となるため、1M HClが蒸発するためによるものと考えられる。ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる硬化の実用化には、低温で硬化させることが要点である。

(3) 塩酸の濃度と硬化の関係

リポキシR806B 50g 、ナイパーNS約0.5 ～0.78g とNN- ジメチルアニリン0.1 mlの組合せに塩酸の濃度を0.05～1Mとした溶液２mlを混合し、硬化させた結果をTable 11に示す。

この実験では、0.5M以下の試料は約1 時間後にゲル化が始まり、間もなく硬化した。また、1M HClの試料の硬化時期はナイパーNSの添加量により変わり、0.78g を添加した試料は0.5gより早期にゲル化し、約8 時間後に80℃の温度で硬化した。このことはナイパーNSの添加量により、硬化時期を調節出来ることを意味し、1 ～1.5%の添加量が実際の製造に最適と考える。

但し、Photo 2 に示すように前記の実験も含め用いたスチロール容器は内部より溶解し、変形したので、耐熱性と非溶性の容器を用いる必要がある。

(4) エチルアルコールの添加

リポキシR806B と1M HClに溶解性を持つエチルアルコールを添加し、均一性を増すための実験を行った。

リポキシR806B 50g 、エチルアルコール1ml 、ナイパーNS約0.5g、とNN- ジメチルアニリン0.1 mlの組合せに 1M HCl 0.5 ～4 mlを攪拌混合した場合、ナイパーNS約0.5gにより硬化できる1M HCl量は3ml 以下であった。

リポキシR806B 50g 、エチルアルコール1 ml、 1M HCl4 ml 、NN- ジメチルアニリン0.1 mlの組合せにナイパーNSを1 ～4gに増量した場合、ナイパーNS 2 g 以上では、常温硬化性を失い、内部に気泡が発生した状態で硬化した。この発泡は硬化反応時の発熱により、蒸発しやすいエチルアルコールや塩酸が蒸気となり生成するものである。

(5) ナイパーNS及びNN- ジメチルアニリンと硬化遅延剤による硬化

ナイパーNS及びNN- ジメチルアニリンによるリポキシR806B の硬化では、高温の発熱による塩酸溶液の蒸発と発泡が問題となる。そこで、硬化遅延剤により酸化重合反応を遅らせ、低温で硬化させる実験を行った。

硬化遅延剤にはスチレンでターシャリブチルカテコール(以下ＴＢＫ) を50% に希釈した昭和高分子株式会社製のT-50を原液に使用した。

ＴＢＫの濃度を0.5 ～0.001%としたリポキシR806B 50g とナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せによる硬化では、ナイパーNS 1.0g の場合、ＴＢＫ0.001%と0.005%の溶液は約6.5 時間後及び10時間後にゲル化が始まり、発泡しないで硬化することが分かった。しかし、硬化時の最大温度は87～94℃と高く、塩酸溶液の分離や水蒸気が発生したので実用性は低いことが分かった。

2.2.5 硬化剤を複合して用いた硬化実験

(1) パーキュアHBとパーメックN を用いた場合のリポキシR806B の硬化

リポキシR806B 50g 、0.1 ～0.5M HCl 4 ml 、パーキュアHB 1.0ml、パーメックN 0.5ml を混合し、硬化の可能性を実験した。この結果、全試料とも硬化しなかったので実用性は無いものと判断した。

(2) パーキュアHB及びナイパーNSとNN- ジメチルアニリンを用いた硬化

リポキシR806B 50g 、1M HCl 2～ 4 ml 、パーキュアHB 1.0ml、NN- ジメチルアニリン0.1ml 、ナイパーNS 1～2.4gを均一混合した。ここでナイパーNSは17時間後と24時間後に硬化状況に応じて追加した。この結果について、Table 12に示す。

この実験のNo.1の試料は下部が硬化し、上部に未硬化部を残した。他の試料は微量の液体を残し硬化した。また、何れの試料も発泡の無い状態で硬化したことから、比較的低温で硬化したものと考える。この結果から、パーキュアHB及びNN- ジメチルアニリンとナイパーNSを固化剤に用いた場合、1MHCの量に応じてナイパーNSを増量すれば硬化できることが分かった。

次に100ml の体積線源を想定し、リポキシR806B 93g 、1M HCl 6ml、パーキュアHB 2.0ml、NN- ジメチルアニリン0.2ml の組合せにナイパーNS 1～4gを用いた実験を行った。結果を Table 13 に示す。

この実験のNo.1の試料は約30時間後に29℃に発熱し、90% がゲル化した。約54時間後には表面に液体を残し、硬化した。ナイパーNSの量を増したNo.2とNo.3の試料は14～12時間後に53～60℃

に発熱し、硬化した。この時の温度変化をFig.6 に示す。各試料は発熱による気泡の発生は無く、硬化後の体積は水溶液100ml と等しく、実用性を確認した。但し、硬化開始まで12～14時間を要する。この場合、塩酸溶液の分離が考えられ、途中で適時攪拌し、均一化する必要があった。ここで製造した試料についてPhoto 4 に示す。

以上の結果を基にした100ml 体積線源の製造工程例について、Fig.7 に示す。

2.3 放射性同位元素の樹脂内の均一性と自己吸収の測定実験

体積線源はγ線スペクトロメータによる放射性核種の同定や放射能の定量などに基準線源として使用される。この様な目的の場合、線源内の放射性同位元素を均一に分散させるとともに、水やアルミナ粉末による線源と比較し、放射線の自己吸収の補正が必要となる。そこで ^{198}Auや ^{60}Coを用いて均一性を、^{170} Tmのγ線を用いて自己吸収の程度を確認した。

2.3.1 リゴラック2004WMB 硬化体の均一性の測定実験

(1) 可使時間が1 時間以内の場合

リゴラック2004WMB 109 gにナイパーNS0.98g と NN-ジメチルアニリン0.2 ml及び^{198} Auの溶液3ml を添加し、ペンシルミキサーで攪拌後、脱泡した。次に硬化前の樹脂に肉薄の金属パイプ4 本を差し込み、約30分後の硬化後にこれを取り出した。この後、パイプ内部の樹脂を押し出し、3 分割し、Ge半導体検出器により放射能を測定した結果をTable 14に示す。

この実験では、放射能濃度の平均値に対する割合は最大が1.02、最小が0.99（放射能の測定値の精度は統計誤差やGe検出器の校正を考慮し、±2%の不確かさを含む）である。この値は測定精度の範囲内であった。

樹脂溶液と塩酸溶液を混合した場合、両者の比重差から、上部、中間、下部に濃度勾配を生ずる可能性がある。この実験の様に約1 時間以内の硬化では濃度差は無く、均一性が高いことが分かった。

(2) 可使時間が約4 時間の場合

リゴラック2004WMB 107 gにナイパーNS2.6gとNN- ジメチルアニリン0.2 ml及び^{60}Coを含む1M HCl4ml を添加し、攪拌後、脱泡した。次に硬化前の樹脂に肉薄の金属パイプ3 本を差し込み、約3 時間後の硬化後に、パイプ内部の樹脂を約1gに 3 分割して取り出し、ポリエチレン製棒状瓶に入れ、Ge検出器により放射能を測定した結果を Table 15 に示す。

この実験では、放射能濃度の平均値に対する割合は、最大が 1.02 、最小が0.95であり。±5%以内の均一性を有している。中心下部を除き測定値は測定精度に近いものである。しかし、上部、中間、下部の比較では、上部より下部の方が低い放射能濃度である。これは比重差による濃度勾配によるものと考えられる。

(3) 約4 時間の可使時間内に再攪拌した場合

(2) と同一の条件で^{60}Coを含む1M HCl4ml をリゴラック2004WMB 107 gに攪拌分散させ、更に粘性の増す約4 時間後の可使時間内に数度再攪拌し、硬化させた場合の均一性についてTable 16に示す。

この実験では、放射能濃度の平均値に対する割合は、最大が 1.04 、最小が0.96であり、±4%

の不均一性を有している。上部、中間、下部の比較では、外周部について上部より下部の方が低い濃度勾配を生じた。

2.3.2 リポキシR806B 硬化体の均一性の測定実験

(1) 可使時間が1 時間程度の場合

リポキシR806B 93gにパーキュアHB2ml 、ナイパーNS1.5g、NN- ジメチルアニリン0.2 ml及び^{60}Coを含む1M HCl4ml を添加し、ペンシルミキサーで攪拌後、脱泡した。次に硬化前の樹脂に肉薄の金属パイプ4 本を差し込み、静置した。この条件での可使時間は約1 時間であって、硬化後にパイプを取り出し、樹脂を押し出し、3分割した後ポリエチレン製棒状瓶に入れ、Ge検出器により放射能を測定した結果を Table 17 に示す。

この実験では、放射能濃度の平均値に対する割合は最大が1.08、最小が0.96であり、不均性が高い結果となった。上部、中間、下部の比較では濃度勾配が無かったことから、この原因は攪拌の不足によるものと考えられ、下記実験はペンシルミキサーの攪拌羽を効率の良いものに変えて行った。

(2) 可使時間が約10時間程度の場合

リポキシR806B 94gにパーキュアHB2ml 、ナイパーNS4.1gとNN- ジメチルアニリン0.2 ml及び^{60}Coを含む1M HCl6ml を添加し、攪拌後、脱泡した。次に硬化前の樹脂に肉薄のテフロンパイプ3 本を差し込み、約13時間経過後の硬化後に、パイプ内部の樹脂を約1gに3分割して取り出し、ポリエチレン製棒状瓶に入れ、放射能を測定した結果を Table 18 に示す。

この実験では、放射能濃度の平均値に対する割合は最大が1.06、最小が0.97であって、±5%の不均一性を生じた。また、上部、中間、下部では上部の濃度が高い結果となった。この不均一性は可使時間が約10時間と長いために、分散した1M HClが徐々に上相に移動する理由による。

(3) 約10時間以内の可使時間中に再攪拌した場合

可使時間内に数度攪拌した場合の均一性を確認するため下記実験を行った。

リポキシR806B 94g、^{60}Coを含む1M HCl4ml 、パーキュアHB2ml 、ナイパーNS1.75g とNN- ジメチルアニリン0.2 mlの組合せを攪拌後、粘性が増すゲル化開始時期である約6.5 時間以内に数度攪拌した。その後、約13時間経過後の硬化後にテフロンパイプを取り出し、内部の樹脂を約1gに3分割し、ポリエチレン製棒状瓶に入れ、放射能を測定した結果を Table 19 に示す。

この実験では、放射能濃度の平均値に対する割合は最大が1.03、最小が0.97であり、±3%の範囲の濃度差を生じた。また、上部、中間、下部では濃度差に偏った傾向は無い結果であった。この結果は放射能の測定値精度である約±2%の不確かさに近く(試料の秤量誤差や測定位置の変動による誤差を考慮しないとして)、均一性に優れているものと考える。

以上の結果から、可使時間が約10時間と長いリポキシR806B 、1M HCl、パーキュアHB、ナイパーNS、NN- ジメチルアニリンの組合せにおいて、約6.5 時間以内に数度攪拌することで、均一性を有する体積線源を製作できることを確認した。

リゴラック2004WMB とリポキシR806B の均一性を比較すると、リポキシR806B の方が可使時間が長くても均一な試料を調製できることが分かった。これはリポキシR806B の比重が水の1に近い理由によると考えられる。

2.3.3 樹脂製体積線源の自己吸収の測定実験

リゴラック2004WMB の比重は1.23、リポキシR806B の比重は1.03である。水と比較し、比重の重いリゴラック2004WMB の方が放射線の自己吸収の補正が問題となる。そこで、リゴラック2004WMB による自己吸収を84.32keVの弱いγ線エネルギーを有する^{170} Tm(放射能濃度32.48kBq/ml)を用いて、比較測定した。

^{170}Tmを含む1M HCl4ml 、リゴラック2004WMB 115g、ナイパーNS 2.5g 、NN- ジメチルアニリン0.2 mlを混合し硬化した約100ml の試料と同一の^{170} Tmを含む水100ml を比較測定した結果、両者の測定値は4.50×10^4 (count) と4.72×10^4 (count) であり、約5%の低下が確認された。そこで、実際にリゴラック2004WMB を体積線源として使用する場合、使用する核種に対応し、γ線エネルギー毎の補正が必要と考える。

3. 土試料に対応するアルミナ粉末の固化体積線源の開発実験

アルミナ粉末の固化実験には非水溶性の樹脂及び固化剤と促進剤と水溶性の固化剤を用いた。非水溶性の樹脂及び固化剤と促進剤はTable 1-1 と同一である。水溶性の固化剤について、Table 20に示す。

3.1 非水溶性の樹脂による固化実験

リゴラック2004WMB とリポキシR806B は粘度が高く、この原液を均一混合に必要な量を用いて固化した場合、固化後の体積はアルミナ粉末のみの体積より、数割大きな物となる。この体積増は放射能測定値の誤差となる。そこでエチルアルコールにより希釈し、固化する方法を実験した。この場合、エチルアルコールの沸点が78℃と低く、固化中の発熱により蒸発する可能性があり、低温で固化させる条件の確立が必要であった。

3.1.1 リゴラック2004WMB 希釈液によるアルミナ粉末の固化実験

(1) ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる固化実験

1) リゴラック2004WMB 希釈比と硬化の関係

リゴラック2004WMB の希釈比を変え、これにナイパーNSの0.26～0.30g とNN- ジメチルアニリン 0.1mlを均一混合した場合の固化実験の結果をTable 21に示す。

この実験では、No.1の試料は15分後からゲル状の下相が表出し、更に20分後に全体が柔らかい固化体となった。また、No.2～4 は1 時間後には、下部が白色の柔らかい固体となり、No.2は約90% が固化した。他の試料も含め、ゲル化の開始は1 時間内に生じた。次に17時間後には、No.1と No.2 は No.2 の表面を除き、ガラス棒で押しても形状変化を示さない状態であり、内部まで固化していることを確認した。他の試料は50～30% の固化率であり、リゴラックWMB の濃度が低下すると固化率は低下した。

この固化は徐々に進行し、発熱による気泡の生成は確認されなかった。この理由として、エチルアルコールで希釈し、樹脂濃度を低下させた場合、固化反応が徐々に進行し、低温で固化した

ものと考える。この結果、固化時の発熱温度の高いナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せを用いても、より低温で固化できることが分かった。

2)アルミナ粉末の固化

リゴラック2004WMB の希釈比と固化率の関係から、リゴラック2004WMB の希釈比は完全に硬化する2:1 の混合比が最適と判断し、この条件で下記2通りの固化時期を変えた実験を行った。

A・ 2:1希釈液にナイパーNSの0.5gと1.0g、NN- ジメチルアニリン 0.1mlを均一混合した後、アルミナ粉末100gを2 回に分けて均一混合し、固化させる。

B・任意の時間に固化させるため、2:1 希釈液にNN- ジメチルアニリン 0.1mlとアルミナ粉末100gを2 回に分けて均一混合後に放置し、スチレン3ml で希釈したナイパーNS0.75g と1.0gを後から混合し、固化させる。

ここでリゴラック2004WMB 希釈液の量はアルミナ粉末100gを浸漬し、上澄液により固化が目視できる67mlとした。また、アルミナ粉末と硬化剤の均一混合には、攪拌混合機HM-500を用い、攪拌混合1 分、脱泡攪拌1 分、攪拌混合3 分とした。次にアルミナ粉末を沈降させるための遠心分離は約1200～2500rpm 、5 分または10分とした。実験結果についてTable 22に示す。

この実験でアルミナ粉末の混合後の試料は何れも泥状であり、混合試料の表面に1 ～4ml の上澄液が存在した。A-1、B-1、B-2の試料は遠心分離中に固化が始まり、約0.5 時間以内に固化が完了した。A-2の試料は遠心分離後の上澄液は約0.5 時間後にゲル状となるが、約20時間後でも固化しなかった。そこで乾燥器内で80℃とし、2 時間加熱した結果、全体が固化し、アルミナ粉末の固化が可能であった。この加熱固化では、樹脂液がすでにゲル化しているため、エチルアルコールの気化による固化体内の気泡の発生は無かった。

ナイパーNSを任意の時期に後から混合したB-1とB-2の実験では、下部の2 ～3mm と固化部の上部が分離した。これは、固化剤が全体に均一に混合されていない原因により、実用化には攪拌や浸透方法の改良が必要である。

調製した固化体の高さは41mm～42mmであって、アルミナ粉末のみの高さと同一であった。

以上の結果から、固化体の実際の調製にはA-1の工程が実用的と考える。しかし、ゲル化までの時間が短いのが問題である。

ここで製造した試料についてPhoto 5 に示す。また、ナイパーNSの量を0.5gとした工程についてFig.8 に示す。

(2) パーメックN を用いたアルミナ粉末の固化実験

1) リゴラック2004WMB 希釈液の硬化

リゴラック2004WMB の希釈比を変え、これにパーメックN の0.2ml を均一混合した場合の硬化実験の結果をTable 23に示す。

この実験ではエチルアルコールによる希釈比を増すと、ゲル化や硬化までの時間が延長した。ここで、2 :0.5の希釈比では、約3 時間後に下部からゲル化し、90% の硬化までが23時間を必要とした。2:1 の希釈比の実験では、90% の硬化までに47時間を必要とした。

2) 2:0.5 又は2:1 の希釈液の硬化に必要なパーメックN の量

リゴラック2004WMB の希釈比と硬化率の関係から、リゴラック2004WMB の希釈比はゲル化開始が3 時間以上で、確実に硬化できる2:0.5 ～2:1 程度が最適と判断した。そこでリゴラック

2004WMB 20g とエチルアルコールの希釈液にパーメックN の添加量を変えた実験を行い、実用的なパーメックN の濃度を求めた。この実験結果についてTable 24とTable 25に示す。

2:0.5 及び2:1 希釈液共、徐々に下方よりゲル化し、パーメックN の濃度が高いと早期にゲル化し、硬化した。この過程では発熱が無く、気泡の発生は観察されなかった。ここで、 2:0.5希釈液はパーメックN 0.4ml 以上、2:1 希釈液はパーメックN2.0mlの量で16～17時間後にはほぼ硬化した。

2:0.5 希釈液は約1.9 時間後に、2:1 希釈液は2.3 時間後にゲル化が開始する。実用化には、多数の均質な線源の製造が要求され、これにはパーメックN を含む希釈したリゴラック2004WMB を小分し、更にアルミナ粉末との混合の操作が終了するまで、液体の状態を継続させる必要が有る。この操作に必要な時間を2 時間程度と推定すると、希釈比の高い方が可使時間を延長できるので、2:1 リゴラックWMB 液とパーメックN の濃度2.3 ～3.2%が、アルミナ粉末の固化に実用的と判断した。

3) 2:1 希釈液とパーメックN によるアルミナ粉末100gの固化実験

体積線源中のアルミナ粉末の量を最大100gとした場合、これの固化に最適な樹脂液量は、両者が均一に混合する量である。この量は混合実験の結果、上澄液が残る約67mlとした。ここで2:1希釈液の比重は約1.0 程度であり、粘性も低く、攪拌機HM-500による均一混合は容易であった。

アルミナ粉末100gに対しパーメックN 3.5ml と5.0ml を含む固化剤全量を67mlとし、アルミナ粉末の固化実験を行った。この工程をFig.9 に示す。

アルミナ粉末の混合は一度で加入できないため、2 回に分けて行い、均一化した。この混合による混合体は空気を含む泥状となるので、HM-500の脱泡機能により遠心脱泡した。次に遠心分離機により沈降させ、数mlの上澄液を生成させた。この両試料の上澄液は約20時間経過しても完全に固化しなかった。そこで乾燥機により、60℃で4 時間加熱し、発生するスチレンガスを減圧で排気し、固化させた。この乾燥前後の重量差は両試料とも約5gであった。

以上の工程で製造した両固化体は気泡の発生も無く、極めて固く通常の使用では破損しにくいものであった。また、この固化体の高さはアルミナ粉末のみと同一の約41mmであり、体積的にも等しい物である。この結果から製造開始から約2 日で固化体を調製できることを確認した。ここで製造した試料についてPhoto 6 に示す。

3.1.2 リポキシR806B 希釈液と固化剤によるアルミナ粉末の固化実験

この実験においてもエチルアルコールで希釈し、硬化実験やアルミナ粉末の固化実験を行った。硬化剤についてはナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せと、パーキュアVL及びパーメックN を用いた。

(1) ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる固化

1) エチルアルコール希釈液の硬化

リポキシR806B 20g のエチルアルコール希釈液、ナイパーNS約0.25g 、NN- ジメチルアニリン0.1ml による硬化実験の結果をTable 26に示す。

ゲル化及び硬化はリゴラック2004WMB より早期である。また、1 時間以内にゲル化し、硬化した。この結果から2 :1以上の希釈比が使用できると考える。また硬化時のナイパーNSの濃度は

0.4 ～1.2%であり、適用範囲は広い。ここで硬化物の表面は完全な固体でなく、濡れの状態であったが、全試料とも、30℃以上の発熱は無く、気泡の発生は観察されなかった。

2) リポキシR806B 希釈液とナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによるアルミナ粉末の固化

アルミナ粉末100gの固化に必要な 2:1リポキシR806B 樹脂の全量を67mlとし、これにナイパーNS0.6 g とNN- ジメチルアニリン0.1ml を添加し、固化実験を行った。この製造工程をFig.10に示す。

ここで遠心分離後の混合試料は室温より約10℃高い約25℃となり、約1.5 時間後に固化した。また、上澄液はゲル化後に硬化した。リゴラック2004WMB 希釈液の場合、上澄液を加熱し硬化させる必要があったが、2:1 リポキシR806B 希釈液では、自己硬化が可能であった。

Fig.10 の工程で製造した固化体は気泡の発生も無く、極めて固い容易に破壊できないものであった。また、固化体の高さはアルミナ粉末のみと同一の約41mmであり、体積的にも等しいものである。この固化状態をPhoto 7 に示す。

以上の結果から、固化までの可使時間が1.5 時間程度であるが、自己硬化する 2:1リポキシR806B 希釈液の方が実用的である。

(2) パーメックN による固化

リポキシR806B 20g のエチルアルコールによる希釈比を変えた硬化実験、2:1 希釈液の硬化実験、並びにアルミナ粉末100gの固化実験を行った。この結果、2:0.5 と2:1 の希釈試料が1 ～3 時間以内に完全に硬化した。しかし、アルミナ粉末100g、2:1 希釈液64.5～69ml、パーメックN 0.5 ～1.0ml による固化実験では、何れの試料も18時間後でも上部に液体が残り、固化しなかった。また、約4 日間後でも特に変化がなく、試料を70℃と55℃に加熱した場合、内部に気泡が発生し固化した。

以上の結果から、リポキシR806B 希釈液とパーメックN によるアルミナ粉末の固化は困難であることが分かった。これはアルミナ粉末を含むと酸化重合反応が妨害され、自己硬化能力を失うためと考える。

(3) パーキュアVLによる固化

リポキシR806B 20g のエチルアルコールによる希釈比を変えた硬化実験、2:1 希釈液の硬化実験を行った。この結果、他の硬化剤と比較し、硬化の開始は最も遅く、希釈比の点からは2:0.5 と2:1 が実用の可能性を有した。しかし、パーキュアVLの混合量を増量しても液体の状態が残り、実用性は無いと判断した。

3.2 水溶性樹脂によるアルミナ体積線源の固化実験

リゴラック2004WMB やリポキシR806B は刺激臭のあるスチレンガスを発生するので、換気設備の稼働時間内に取り扱う必要が有り、製造時間が限定される問題がある。そこで、アルミナ粉末の固化には有害性の無い樹脂を用いる方法を実験した。ここでは水溶性塗料や接着剤の原料であるアクリル樹脂エマルジョンを選び、固化実験を行った。この樹脂溶液は内包する水の蒸発により、接着固化する性質を有する。

当初の実験では体積線源の調製の容易性から、樹脂溶液を水で希釈し、アルミナ粉末と均一混

合後に加熱して水分を蒸発させ、固化する方法とした。この場合、容器が熱変形しない温度で加熱する必要が有り、水分の除去に長時間を要した。そこで実用的でないと判断し、蒸発除去しやすいエチルアルコールで希釈し、使用した。ここでTable 20に示すHD-5は原液を用いた場合に固化し、50% の濃度では接着能力を示さなかったので、実験対象より除外した。

3.2.1 A-104 による固化実験

A-104はエチルアルコールで50% 、または25% に希釈して用いた。50% A-104 の比重は約0.94である。この溶液を120ml のポリプロピレン容器に移し、アルミナ粉末100gを2 回に分けて加入し、攪拌混合機HM-500で均一混合後、遠心分離により沈降させた。次に加熱してエチルアルコールを蒸発させ、この加熱で生じた気泡は攪拌混合機HM-500により除いた。この方式では50% A-104 による調製は可能であったが、25% A-104 を用いた場合、固化体は脆く、実用性の無いものであった。Fig.11に50% 希釈液による固化行程を示す。

ここで攪拌混合機HM-500による脱泡は5 分とした。この脱泡工程では攪拌時の摩擦により発熱し、50℃以上となった。また、10分の脱泡では74℃となり、密閉状態での脱泡は困難であることが分かった。しかし、内部より加熱できるので残留する大半のエチルアルコールは非密封でこの方法により除去することとした。ここでの実験結果をTable 27に示す。

50% A-104 を用いて調製した固化体はエチルアルコールを完全に除去していないがアルミナ粉末のみの高さと等しく、約41mm程度であった。この固化状態はリゴラック2004WMB やリポキシR806B より脆く、破壊されやすい物であるが、粉末の飛散は防止できる固さを有している。この方法での問題はエチルアルコールや水分の除去操作が煩雑であり、時間を要することである。

3.2.2 グロスメジウムによる固化実験

当初、グロスメジウムはエチルアルコールにより50% 及び25% の濃度に希釈し、A-104 を用いた場合と同様の工程で固化実験を行った。ここで50% グロスメジウムの場合、固化体の高さは基準とした40～41mmより7mm 程度高いものとなった。また、25% グロスメジウムでは、粘性は原液以上に増大し、ゲル状の液体に変質した。そこでグロスメジウムが水溶性であることに着目し、少量の水を添加し、通常の液体に戻し、使用した。この固化実験に用いた各溶液の濃度はグロスメジウムが25% 、エチルアルコールが65% 、水が10% であり、比重は約0.88である。この方法による製造工程について Fig.12 に示す。

ここでアルミナ粉末の混合は一度の調製が困難なため2 回に分けて加入した。また、試料中のエチルアルコールや水分の除去による固化には、加熱乾燥機と攪拌混合機HM-500を用いた。調製した固化体は50% A-104 を用いて調製した物と同一であり、高さは約39mm程度、固化状態は破壊しやすい物であるが、粉末の飛散は防止できる固さを有している。この方法での問題はエチルアルコールや水分の除去操作が煩雑であり、時間を要することである。

3.2.3 アルミナ固化体積線源の自己吸収の測定実験

アルミナ粉末の固化による体積線源の調製では、粉末の固化剤を使用する。この場合、アルミナ粉末単独の体積線源より、比重が増すので、放射線の自己吸収の補正が問題となる。

アルミナ粉末の固化剤は、リゴラック2004WMB(比重1.23) は2:1 に、リポキシR806B(比重1.03)は2:1 に、その他は1:1 以下(比重1 以下) に希釈し使用する。自己吸収の確認は比重が重く、希釈率の低いリゴラック2004WMB とリポキシR806B について測定した。また、この実験には自己吸収の確認が容易な84.32keVの弱いγ線エネルギーを有する ^{170}Tmを用いた。

(1) ^{170} Tmを吸着させたアルミナ粉末の調製

アルミナ粉末450gとpH5 程度に調製した ^{170}Tm溶液400ml を羽根車式攪拌機により約1時間強制攪拌した後、上澄液を除き、赤外線ランプとヒータにより乾燥させて調製した。

(2) 自己吸収測定試料の調製と測定

リゴラック2004WMB とリポキシR806B の希釈液67ml、ナイパーNS 0.5g ～0.6g、NN- ジメチルアニリン0.1 mlにより、 ^{170}Tmを吸着させたアルミナ粉末100gを固化し、基準となる ^{170}Tmを吸着させたアルミナ粉末100gと比較測定した。この結果をTable 28に示す。

両アルミナ固化体の自己吸収率は0.85と0.84であり、測定値が低下することが確認された。これはアルミナ粉末間の空気部に樹脂が存在するためであり、実際に体積線源として使用する場合は用いる核種のγ線エネルギーに対応し、補正が必要である。

4.まとめ

原子力安全委員会環境放射能安全研究専門部会の環境放射能安全研究年次計画（平成１３年度～平成１７年度）にはGe半導体検出器によるγ線スペクトル測定の精度及び信頼度を高めるための標準放射線源の供給体制の確立や標準体積線源を含む測定システムと解析手法を一体化して規格化し、精度及び信頼性を高める研究がテーマとなっている。

Ge半導体検出器により水や土壌など、容量のある環境試料等の放射能を測定する場合、校正用の体積線源が用いられる。国産の体積線源は水試料に対応する物は、寒天製であり、土壌試料に対応する物は、アルミナ粉末製である。この両体積線源はプラスチック容器が亀裂や破損した場合、汚染を生ずる。また、寒天製線源では密封状態が壊れた場合は、水分の蒸発により、体積が減少し、放射能測定に誤差を生じさせる可能性が有る。そこで樹脂と硬化剤を用い、これに放射性同位元素の水溶液を均一混合後、硬化させる方法とアルミナ粉末を樹脂により固化し、長期的な健全性や安全性を保証する線源の製造方法を開発した。

4.1 水試料に対応する体積線源の開発

市販の寒天製の体積線源は９核種のＲＩ溶液（塩酸溶液）を寒天で固めたものである。そこで比重が1 に近い樹脂を用い、寒天製に代わる体積線源を調製する方法を開発した。この開発では、含水硬化等の可能性から、不飽和ポリエステル樹脂の１種であるリゴラック2004WMB 、並びにビニルエステル樹脂の１種であるリポキシR806B を選択した。

リゴラック2004WMB の硬化剤としてナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せ、パーメックN 、パーキュアHBを使用し、また、リポキシR806B の硬化剤として前記硬化剤とパーキュアVL、用いてＲＩ溶液を均一分散し硬化させた。この開発で解決しなければならない問題は

(1) ＲＩを含む塩酸溶液を均一に分散さ、比重差による濃度勾配を防止し、硬化させる。

(2) 低温で硬化させ、ＲＩ溶液の蒸発による発泡を防ぐ。

(3) 実用的な可使時間の条件を求める。

(4) 樹脂溶液に侵されない容器を選択する等である。

ＲＩ溶液の均一分散と硬化では、両樹脂とも、ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せを硬化剤とすれば、樹脂100gに対し1M HCl約4 ml以上の硬化が可能であること、また、硬化時期が遅れることを見いだした。

両樹脂は硬化剤との酸化重合反応により、100 ℃以上に発熱し、硬化する。ＲＩ溶液を含む条件では樹脂中の水分が蒸気となり、発泡状態で硬化することになる。両樹脂とナイパーNSとNN-ジメチルアニリンの組合せでは1M HCl溶液を含むと常温で硬化し、発泡しない状態で硬化できることを見いだした。

通常、両樹脂は硬化剤を混合すると30分程度で硬化する。実際の製造では、硬化までの可使時間を延長する必要が有り、0.5M以上の塩酸濃度で、両樹脂の可使時間を2 時間以上に延長できることを見いだした。この効果は、実用化の可能性を高めたことになる。

樹脂と硬化剤やＲＩ溶液の混合では、均一攪拌時に微細な気泡が混入する。この気泡はRIの均一分散の妨げとなるので脱泡の必要がある。従来、脱泡は減圧脱泡が一般的であったが、突沸する場合も有り、安定性に欠ける方法であった。そこで遠心回転による攪拌混合機HM-500を使用し、突沸を防止した。

硬化実験の結果、リゴラック2004WMB では硬化剤のナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せか、ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンとパーキュアHBを用いる方法、リポキシR806B ではナイパーNSとNN- ジメチルアニリンとパーキュアHBを用いる方法が安定して製造できることが判明した。確立した100 ml体積線源の製造工程では1M HClとしたＲＩ溶液の6ml 以下を均一分散し、硬化可能である。本方法により調製した体積線源は寒天製の体積線源より硬く、堅ろうであり、容器が破損しても漏えいすることはない。また、容器に亀裂が生じた場合でも、蒸発により体積が減少することはない。このように本開発による体積線源は、寒天製の体積線源に比べ、長期的な健全性や安全性に優れている物である。

体積線源の均一性はリゴラック2004WMB の場合、可使時間が4 時間のナイパーNS、NN- ジメチルアニリン、1M HClの組合せでは、±4%の不均一性を有し、上部より下部の方が低い濃度勾配を生じた。リポキシR806B の場合、可使時間が10時間のナイパーNS、NN- ジメチルアニリン、パーキュアHB、1M HClの組合せでは、±3%の不均一性を有し、上部、中間、下部に濃度勾配が無く、リゴラック2004WMB より実用性に適する結果が得られた。

樹脂製体積線源の自己吸収について、 ^{170}Tmのγ線の場合、約5%の自己吸収を確認し、使用する核種のγ線エネルギー毎に補正が必要であることが分かった。

リポキシR806B はリゴラック2004WMB より実用的であるが、保管温度が高いと自己硬化し、使用期間が短縮するので、低温保管が必要である。

現在、市販されている体積線源の容器はスチロール製(Ｕ８容器) である。この容器はスチレンを含む樹脂に使用すると変形したので使用できない。実用にはポリプロピレン製の容器等を採用する必要がある。

4.2 土試料に対応するアルミナ粉末固化体積線源の開発

市販の土試料に対応する基準体積線源は９核種のＲＩをアルミナ粉末に吸着させたものである。そこでアルミナ粉末を同一体積に固化し、安全に取扱える物にする目的で、リゴラック2004WMBとリポキシR806B の樹脂、およびこれの硬化剤、並びにアクリル樹脂エマルジョンを用いて固化方法の開発を行った。

4.2.1 非水溶性樹脂による固化体積線源の開発

樹脂とアルミナ粉末との均一混合は、羽の回転等による通常の攪拌方式では困難である。そこでこの目的には、脱泡機能も有する攪拌混合機HM-500を用いた。

樹脂とアルミナ粉末との混合体は樹脂原液と粉末とを直接混合しても、標準となるアルミナ製体積線源より大きな固化体となる。そこで、エチルアルコールで2:1 に希釈し、樹脂濃度を低下させ、同一体積での固化体の製造を可能とした。ここで希釈にエチルアルコールを用いた結果、硬化中の発熱や気泡の発生は無かった。これは、樹脂濃度が低いので硬化反応が徐々に進行したためと考える。

リゴラック2004WMB 希釈液による固化では、ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンの組合せとパーメックN を用いる方法で固化が可能であった。ここでナイパーNSとNN- ジメチルアニリンを用いる場合、可使時間は約0.5 時間であり、パーメックN を用いる場合は約2 時間であった。ただし、両方法とも加熱し、上澄み液を固化させる必要がある。

リポキシR806B 希釈液は硬化剤のナイパーNSとNN- ジメチルアニリンを用いた場合のみアルミナ粉末の固化が可能であった。この場合の可使時間は約1.5 時間であって、内部の固化と上澄み液の硬化が同時期に生じ、リゴラックWMB 希釈液より、リポキシR806B 希釈液の方が実用化には適している結果がえられた。

樹脂製体積線源の自己吸収の確認では、^{170}Tmのγ線の場合、最大19.7% の自己吸収を確認した。この結果、使用する核種のγ線エネルギー毎に対応し、補正が必要であることが分かった。

4.2.2 水溶性樹脂による固化体積線源の開発

アクリル樹脂エマルジョンによる固化では、希釈液により濃度を低下させてアルミナ粉末と混合し、加熱および攪拌により希釈液を除いて固化した。

エチルアルコールで希釈した50% A-104 とエチルアルコールと水で希釈した25% グロスメジウムにより固化が可能であった。ただし、この方法による固化体はリゴラックWMB やリポキシR806B による物より、固化状態が脆いものであった。しかし、容易に粉末が飛散しない固さであり、充分実用に耐える物である。

謝　　辞

本実験用に樹脂や硬化剤を無償で供給して頂いた東亜合成株式会社、昭和高分子株式会社、日本油脂株式会社、並びに、本実験ご協力頂いた小林勝利氏、また本報告をご指導頂いた須貝宏行氏に深く感謝する。

参　考　文　献

1)”　環境放射能測定　”Ｉ－３環境試料の標準線源、ＲＩＳ－８００３、平成１１年２月発行　日本原子力研究所。

2)原子力安全委員会環境放射能安全研究専門部会、環境放射能安全研究年次計画（平成１３年度～平成１７年度）。

3)科学技術庁、放射能測定シリーズ７、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー、平成２年改訂。

Table1-1 実験に用いた樹脂と硬化剤や促進剤

<table>
<tr><th>品名</th><th>商品名#1</th><th>硬化促進剤と濃度</th><th>硬化剤#2</th></tr>
<tr><td>不飽和ポリエステル樹脂</td><td>リゴラック2004WMB</td><td>6%ナフテン酸コバルト0.5%</td><td rowspan="2">1)パーメックN
2)ナイパーNSとNN- ジメチルアニリン
3)パーキュアVL
4)パーキュアHB</td></tr>
<tr><td>ビニルエステル樹脂</td><td>リポキシ R806B</td><td>6%ナフテン酸コバルト0.5%</td></tr>
</table>

#1昭和高分子株式会社製品

#2日本油脂株式会社製品

Table1-2 樹脂と硬化剤の比重

商品名	比重	商品名	比重
リゴラック2004WMB	1.23	リポキシ R806B	1.03
パーメックN	1.1	パーキュアVL	1.0
ナイパーNS	1.1	パーキュアHB	1.1

比重は、温度により変化する。

Table 2　水を含む場合のパーメックN による硬化状態

No.	水の混合量　(ml)	約20時間後の状態	約43時間後の状態
1	0	硬化完了	硬化完了
2	0.5	硬化完了	硬化完了
3	1.0	硬化中	硬化中
4	2.0	液体	硬化中
5	3.0	液体	硬化中

Table 3 1M HClを含む場合のパーメックN による硬化

No.	1M HClの混合量(ml)	約19時間後の状態	約43時間後の状態
1	0.5	硬化完了	硬化完了
2	1.0	液体	液体
3	2.0	液体	液体
4	3.0	液体	液体

Table 4 パーメックN の量を増量した場合の硬化状態

No.	パーメックN の混合量(ml)	1M HClの混合量 (ml)	約22時間後の状態	約54時間後の状態
1	0.5	5	液体	液体
2	1.0	5	液体	液体
3	2.0	5	液体	ゲル化
4	3.0	5	液体	ゲル化

Table 5 ナイパーNSとNN- ジメチルアニリンを用いた場合の硬化状態

No.	1M HClの混合量(ml)	約17時間後の状態	約41時間後の状態
1	0.5	硬化完了	硬化完了
2	1.0	硬化完了	硬化完了
3	2.0	硬化中、一部液体	硬化完了
4	3.0	硬化中、一部液体	硬化完了
5	4.0	液体	液体
6	5.0	液体	液体

Table 6 塩酸の濃度と硬化状態

No.	リゴラック 2004WMB(g)	HCl の濃度 (M)	ナイパーNS (g)	約15分後の状態	約 150分後の状態	約 230分後の状態
1	107.1	0.05	1.0	硬化	硬化	硬化
2	107.3	0.1	1.0	硬化	硬化	硬化
3	107.0	0.5	1.1	液体	硬化	硬化
4	107.3	1.0	1.5	液体	液体	硬化中

Table 7 パーキュアHBとナイパーNSを用いた場合の1M HCl量との関係

No.	リゴラック 2004WMB の重量(g)	1M HCl の混合量(ml)	パーキュア HBの量 (ml)	ナイパー NSの量 (ml)	約8時間後の状態	約23時間後の状態
1	118.2	2.0	2.0	1.0	硬化	硬化
2	115.4	4.0	2.0	1.5	硬化中・室温	硬化・表面軟
3	113.5	6.0	2.0	2.0	硬化中・室温	硬化・表面軟
4	110.5	8.0	2.0	2.5	液体	硬化中

Table 8 1M HCl及びパーメックN の量と硬化の関係

No.	1M HClの混合量(ml)	パーメックN (ml)	硬化時期と最大温度 (℃)		硬化状態
1	1.0	0.3	約 4時間後	66℃	良好
2	2.0	2.0	約 5時間後	89℃	発泡
3	3.0	2.0	約18時間後	17.7℃	良好
4	4.0	2.5	———	———	液体
5	2.0	1.2	21 時間後	室温	良好
6	3.0	2.5	———	———	液体
7	4.0	3.0	———	———	液体

Table 9 1M HCl の量と硬化の関係

No.	1M HClの混合量(ml)	約2時間後の状態	約24時間後の状態
1	0.5	硬化完了	硬化完了
2	1.0	硬化完了	硬化完了
3	2.0	硬化中	硬化完了
4	3.0	液体	硬化完了
5	4.0	液体	硬化完了

Table 10 ナイパーNSの増量と硬化状態

No.	ナイパーNSの混合量(g)	約3時間後の状態	約4時間後の状態	約8時間後の状態	約9時間後の状態	約22時間後の状態
1	1.0	液体	液体	液体	液体	硬化
2	1.5	液体	液体	液体	硬化	硬化
3	2.1	液体	液体	ゲル化	硬化	硬化
4	2.5	液体	ゲル化	硬化	硬化	硬化

Table 11 塩酸の濃度と硬化の関係

No.	HClの濃度(M)	ナイパーNSの量(g)	約1時間後の状態	約1.7 時間後の状態	約7.5 時間後の状態	約23時間後の状態
1	0.05	0.55	ゲル化開始	硬化	硬化	硬化
2	0.1	0.53	ゲル化開始	硬化	硬化	硬化
3	0.5	0.58	ゲル化開始	硬化	硬化	硬化
4	1.0	0.54	液体	液体	液体	硬化
5	1.0	0.78	液体	液体	ゲル化開始	硬化

Table 12　塩酸の量とナイパーNSの量と硬化の関係

No.	1M HClの量 (ml)	ナイパーNSの量 (g)	約17時間後の状態	約24時間後の状態	約41時間後の状態
1	2.0	0.988	約80% 硬化	約95% 硬化	約95% 硬化
2	3.0	1.070 +0.523	液体	約95% 硬化	約99% 硬化
3	4.0	0.998 +0.528 +0.512	液体	液体	約99% 硬化

Table 13 ナイパーNSの量と硬化の関係

No.	リポキシR806の量 (g)	1M HClの量 (ml)	ナイパーNSの量 (g)	硬化開始	
				時間(hr)	温度(℃)
1	93.5	6.0	1.04	30	29
2	93.0	6.0	3.10	14	53
3	93.2	6.0	4.07	12	60

Table 14 ^{198}Auの濃度分布

試料の位置		放射能濃度(count/g)	放射能濃度の平均値* に対する割合
中心	上部	2.84×10^4	1.00
	中間	2.82×10^4	0.99
	下部	2.83×10^4	1.00
外周 1	上部	2.81×10^4	0.99
	中間	2.86×10^4	1.01
	下部	2.84×10^4	1.00
外周 2	上部	2.89×10^4	1.02
	中間	2.81×10^4	0.99
	下部	2.85×10^4	1.00
外周 3	上部	2.86×10^4	1.01
	中間	2.82×10^4	0.99
	下部	2.86×10^4	1.00

* 放射能濃度の平均値 ： 2.83×10^4 (count/g)

Table 15 ^{60}Coの濃度分布

試料の位置		放射能濃度(count/g)	放射能濃度の平均値* に対する割合
中心	上部	1.497×10^4	1.02
	中間	1.482×10^4	1.01
	下部	1.386×10^4	0.95
外周 1	上部	1.497×10^4	1.02
	中間	1.465×10^4	1.00
	下部	1.435×10^4	0.98
外周 2	上部	1.485×10^4	1.01
	中間	1.493×10^4	1.02
	下部	1.441×10^4	0.98

* 放射能濃度の平均値 ： 1.464×10^4 (count/g)

Table 16 再攪拌した場合の^{60}Coの濃度分布

試料の位置		放射能濃度(count/g)	放射能濃度の平均値# に対する割合
中心	上部	3.745×10^4	1.02
	中間	3.625×10^4	0.99
	下部	3.694×10^4	1.01
外周 1	上部	3.801×10^4	1.04
	中間	3.633×10^4	0.99
	下部	3.511×10^4	0.96
外周 2	上部	3.797×10^4	1.04
	中間	3.611×10^4	0.99
	下部	3.525×10^4	0.96

\# 放射能濃度の平均値 :3.660×10^4 (count/g)

Table 17 ^{60}Coの濃度分布

試料の位置		放射能濃度(count/g)	放射能濃度の平均値# に対する割合
中心	上部	3.01×10^4	0.97
	中間	2.98×10^4	0.96
	下部	2.95×10^4	0.96
外周 1	上部	3.34×10^4	1.08
	中間	3.12×10^4	1.01
	下部	3.03×10^4	0.98
外周 2	上部	2.89×10^4	0.96
	中間	2.81×10^4	1.01
	下部	2.85×10^4	1.06

\# 放射能濃度の平均 : 3.02×10^4 (count/g)

Table 18 ^{60}Coの濃度分布

試料の位置		放射能濃度(count/g)	放射能濃度の平均値# に対する割合
中心	上部	3.61×10^4	1.06
	中間	3.38×10^4	0.99
	下部	3.38×10^4	0.99
外周 1	上部	3.54×10^4	1.04
	中間	3.30×10^4	0.97
	下部	3.32×10^4	0.97
外周 2	上部	3.49×10^4	1.02
	中間	3.35×10^4	0.98
	下部	3.36×10^4	0.99

\# 放射能濃度の平均値 : 3.41×10^4 (count/g)

Table 19 再攪拌した場合の^{60}Coの濃度分布

試料の位置		放射能濃度(count/g)	放射能濃度の平均値# に対する割合
中心	上部	6.735×10^4	1.02
	中間	6.591×10^4	1.00
	下部	6.472×10^4	0.98
外周 1	上部	6.495×10^4	0.99
	中間	6.613×10^4	1.01
	下部	6.462×10^4	0.98
外周 2	上部	6.778×10^4	1.03
	中間	6.575×10^4	1.00
	下部	6.386×10^4	0.97

\# 放射能濃度の平均値 : 6.567×10^4 (count/g)

Table 20 水溶性アクリル樹脂エマルジョン[#1]

商品名	メーカー
グロスメジウム[#2]	Golden Artist Colors, Inc 社製
A－104	東亜合成KK
HD－5	東亜合成KK

[#1]各アクリル樹脂エマルジョンの比重は1.05程度である。
[#2]グロスメジウムはアクリル樹脂エマルジョンに、粘性を高めるためにポリアクリル酸を混ぜたものである。

Table 21 リゴラック2004WMB の希釈比と固化の関係

No.	リゴラック2004WMB の量 (g)	エチルアルコール (ml)	1 時間後の固化率(%)	17時間後の固化率(%)
1	20.1	10	約100	100
2	20.0	20	約 90	約 95
3	20.1	30	約 30	約 50
4	20.3	40	約 20	約 30

Table 22 アルミナ粉末の固化実験

No.	アルミナ粉末 (g)	2004WMB(2:1) (ml)	ナイパーNS (g)	固化までの時間 (hr)	固化時期
A-1	100.1	67	1.0	約0.5	調製なし
A-2	100.0	67	0.5	———	調製なし
B-1	100.1	67	1.0	約0.5	任意
B-2	100.1	67	0.75	約0.5	任意

Table 23 リゴラック2004WMB 希釈液のパーメックN による固化

No.	リゴラック 2004WMB の量 (g)	エチルアルコールの量 (ml)	1時間後の状態	3時間後の状態	23時間後の状態	47時間後の状態
1	20.4	5	液体	約5%固化	約90% 固化	固化
2	20.3	10	液体	液体	約50% 固化	約 90%固化
3	20.2	20	液体	液体	液体	液体
4	20.2	25	液体	液体	液体	液体

Table 24 2:0.5希釈液の固化に必要なパーメックN の量

No.	パーメックN (ml)	1.9 時間後の状態	2.2 時間後の状態	3 時間後の状態	16時間後の状態
1	0.4	液体	液体	約60% ゲル化	約99% 固化
2	0.6	ゲル化開始	約60% ゲル化	約95% ゲル化	全体固化
3	0.8	ゲル化開始	約80% ゲル化	全体ゲル化	全体固化
4	1.0	ゲル化開始	約95% ゲル化	全体ゲル化	全体固化

Table 25 2:1 希釈液の固化に必要なパーメックN の量

No.	パーメックN (ml)	1.9 時間後の状態	2.3 時間後の状態	3.2 時間後の状態	17時間後の状態
1	0.8	液体	液体	約20% ゲル化	約90% 固化
2	1.0	液体	液体	約50% ゲル化	約95% 固化
3	1.5	液体	約30% ゲル化	約95% ゲル化	約97% 固化
4	2.0	液体	約60% ゲル化	約98% ゲル化	約99% 固化

Table 26 エチルアルコール希釈液のナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる固化

No.	R806B の量 (g)	エチルアルコール (ml)	1 時間後の状態	1.5 時間後の状態	2.5 時間後の状態
1	20	0	固化	固化	固化
2	20	5	固化	固化	固化
3	20	10	固化	固化	固化
4	20	20	固化	固化	固化
5	20	30	ゲル化開始	固化	固化
6	20	40	ゲル化開始	50% ゲル化	固化

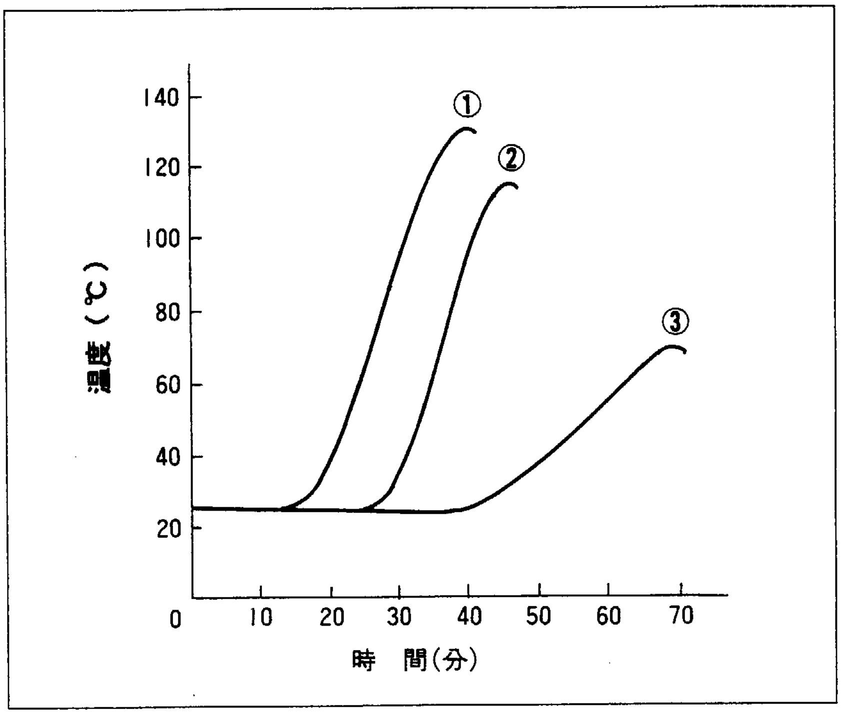
Table 27　50% A-104による固化実験の結果

No.	50% A-104 の量 (ml)	固化体の高さ (mm)
1	60	約41
2	63	約41
3	65	約40

Table 28 アルミナ固化体積線源の自己吸収

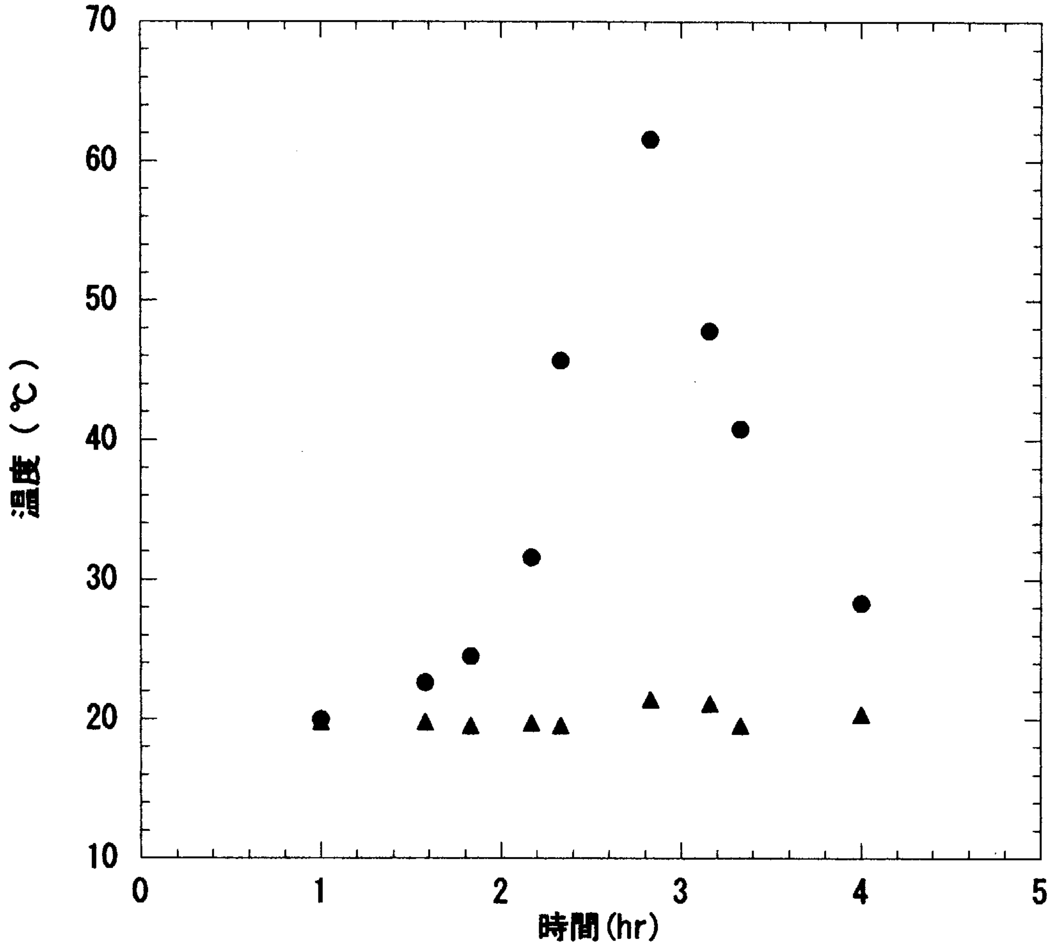
No.	固化材	測定値 (count)	自己吸収率
1	無し	3.59×10^4	1
2	リポキシR806B NN-GMA# 、ナイパーNS	3.05×10^4	1.177
3	リゴラック2004WMB NN-GMA、ナイパーNS	3.00×10^4	1.197

NN-ジメチルアニリン



① パーメックN の添加割合：1.0 %
② パーメックN の添加割合：0.8 %
③ パーメックN の添加割合：0.6 %
樹脂 ：リゴラック2004WMB

Fig.1 パーメックN の添加割合と硬化時の温度



● 0.5M HCl ： 4.0ml

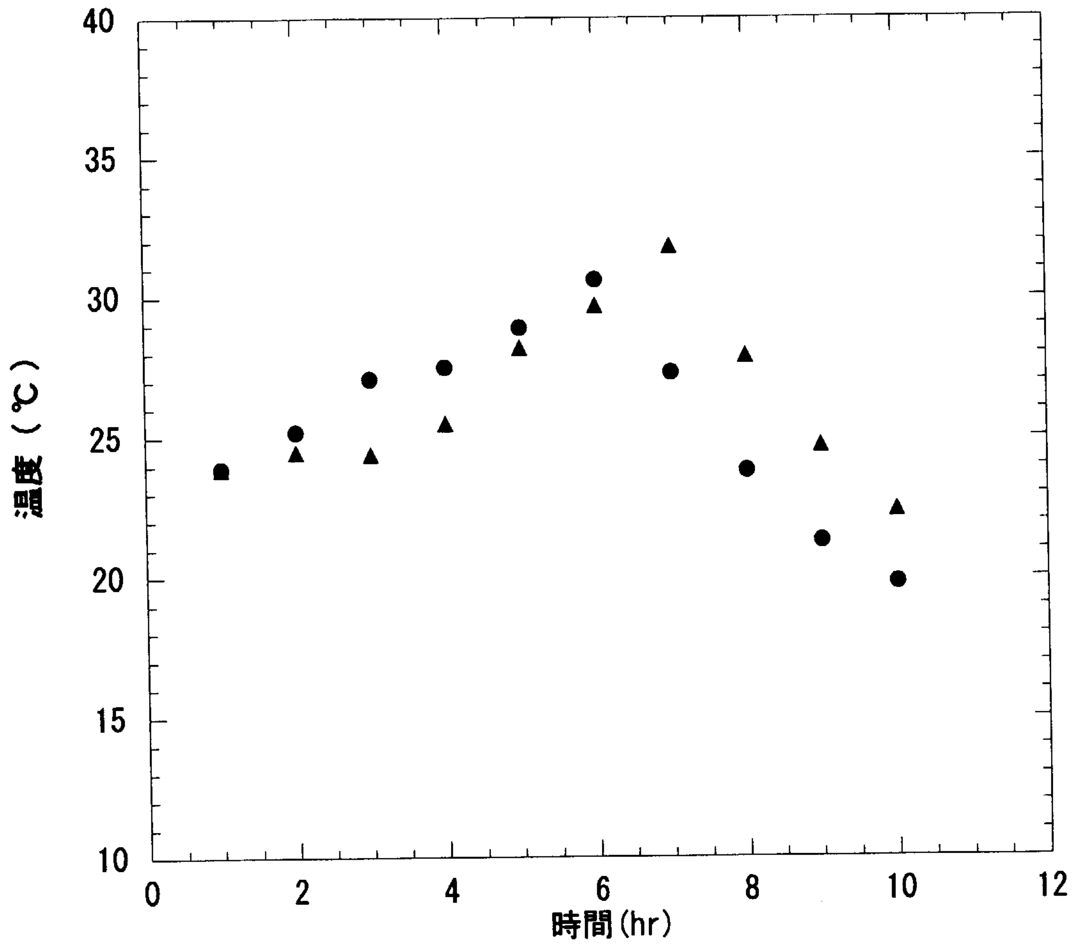
▲ 1M HCl ： 4.0ml

リゴラック2004WMB ： 107g

ナイパーNS ： 1.0g

NNージメチルアニリン ： 0.2ml

Fig.2 塩酸の濃度とリゴラック2004WMB の硬化時の温度との関係



● 1M HCl ： 4.0ml

▲ 1M HCl ： 5.0ml

リゴラック2004WMB ： 107g

ナイパーNS ： 2.51g

NN－ジメチルアニリン ： 0.2ml

Fig.3　1M HClの量とリゴラック2004WMB の硬化時の温度との関係

ポリプロピレン１２０ml容器

← リゴラック2004WMB 107g

計量

← ＲＩ溶液４ml(1M HCl溶液)

攪拌　ペンシルミキサー

← 硬化剤　NN- ジメチルアニリン 0.2ml

攪拌　ペンシルミキサー

← 硬化剤　ナイパーＮＳ　2.5g

攪拌　ペンシルミキサー

脱泡　攪拌混合機HM-500

静置・硬化　ゲル化　硬化　２時間

スチレンガスの除去

60 ℃で２時間以上加熱　減圧排気

製品

Fig.4 リゴラック2004WMB とナイパーNS及びNN- ジメチルアニリンによる100ml 体積線源の製造

ポリプロピレン１２０ml容器

←―――― リゴラック2004WMB 117ｇ

計量

←―――― ＲＩ溶液 4ml(1M HCl溶液)

攪拌 ペンシルミキサー

←―――― 硬化剤 パーキュアHB２ml

攪拌 ペンシルミキサー

←―――― 硬化剤 NN- ジメチルアニリン 0.2ml

攪拌 ペンシルミキサー

←―――― 硬化剤 ナイパーNS 1.5 g

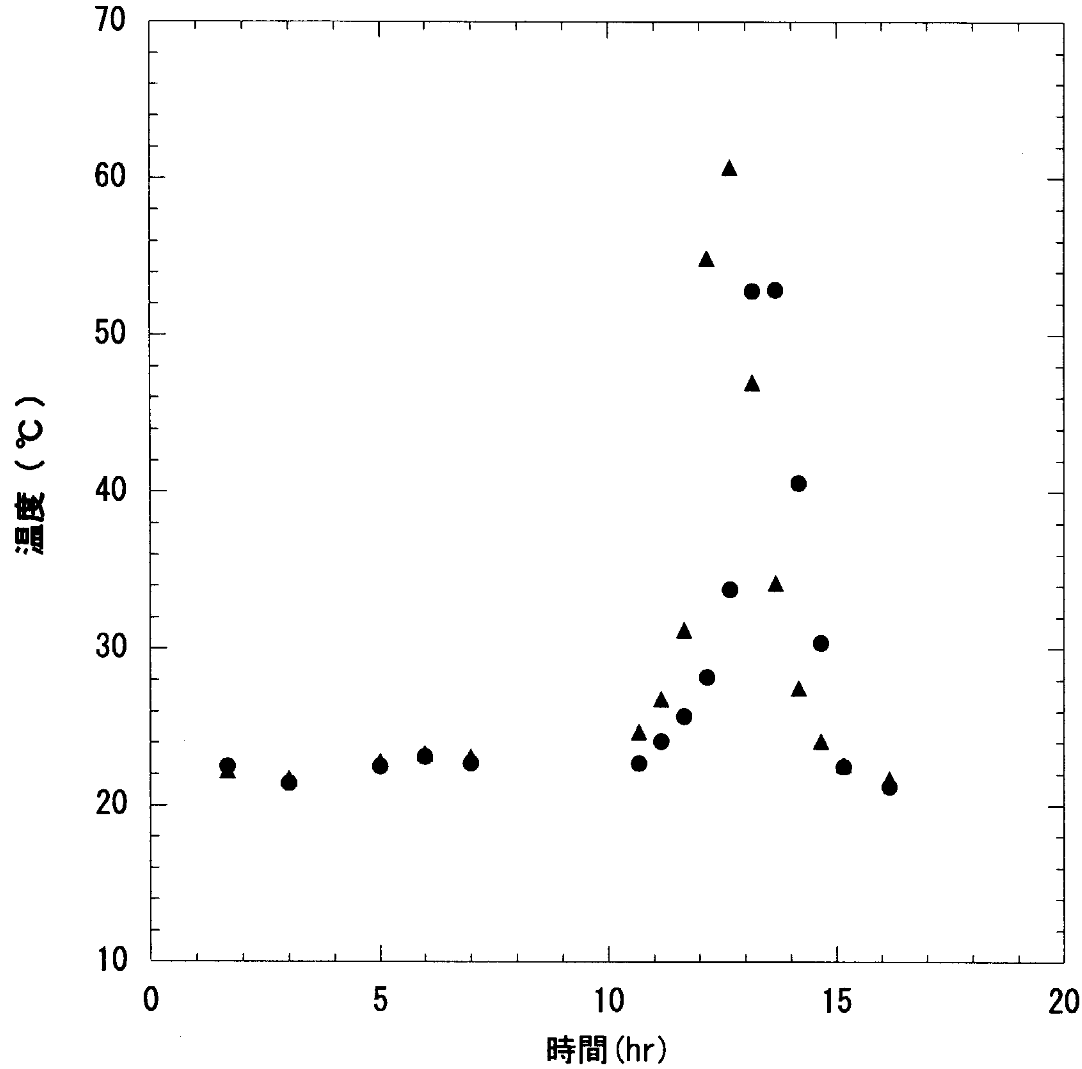
攪拌 ペンシルミキサー

脱泡 0.5分 攪拌混合機HM-500

攪拌 ペンシルミキサーにより硬化前に適時攪拌

加熱硬化

Fig.5 パーキュアHB及びナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによる100ml 体積線源の製造工程



● ナイパーNS ： 3.10g

▲ ナイパーNS ： 4.07g

1M HCl ： 6.0ml

リポキシR806B ： 93g

パーキュアHB ： 2.0ml

NN－ジメチルアニリン ： 0.2ml

Fig.6　ナイパーNSの量とリポキシR806B の硬化時の温度との関係

ポリプロピレン１２０ml容器

← リポキシR806B　93g

計量

← ＲＩ溶液６ml以下（ 1M HCl溶液）

攪拌　ペンシルミキサー

← 硬化剤　パーキュアHB２ml

攪拌　ペンシルミキサー

← 硬化剤　NNジメチルアニリン 0.2ml

攪拌　ペンシルミキサー

← 硬化剤　ナイパーNS 3～4g

攪拌　ペンシルミキサー

脱泡　攪拌脱泡装置HM-500により１分

静置

攪拌　ペンシルミキサーにより硬化前に適時攪拌

静置・硬化

Fig.7　パーキュアHB及びナイパーNSとNN- ジメチルアニリンを用いた
リポキシ R806Bの硬化による100ml 体積線源の製造工程

ポリプロピレン製120ml 容器

←2:1 リゴラックWMB 液 67ml

←NN- ジメチルアミン 0.1ml

攪拌

←ナイパーNS 0.5g、

攪拌

←アルミナ粉末約50g を計量加入

密閉攪拌　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

←アルミナ粉末約50g を計量加入

密閉攪拌　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

脱泡　攪拌混合機HM-500により脱泡５分

密閉攪拌　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

遠心分離　1200rpm　５分

20時間放置

乾燥　80℃　２時間　減圧排気

固化

Fig.8 2:1 リゴラックWMB 希釈液とナイパーNSよるアルミナ粉末の固化工程

ポリプロピレン製120ml 容器

←2:1 リゴラックWMB 液63.5ml、62.0ml

←パーメックN を計量加入 3.5ml、5.0ml

←アルミナ粉末約50g を計量加入

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により攪拌1 分

←アルミナ粉末約50g を計量加入

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

脱泡　　攪拌混合機HM-500により脱泡５分

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

遠心分離　　1200rpm　５分

20時間放置

乾燥　　60℃　４時間　減圧排気

固化

Fig. 9　2:1リゴラックWMB 希釈液とパーメックN よるアルミナ粉末の固化工程

ポリプロピレン製120ml 容器

← 2:1 リポキシR806B　67ml

← NN- ジメチルアニリン　0.1ml

攪拌

← ナイパーNS　0.6g

攪拌

← アルミナ粉末約50g を計量加入
攪拌混合機HM-500により１分

密閉攪拌

← アルミナ粉末約50g を計量加入

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により１分

脱泡　　攪拌混合機HM-500により３分

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により１分

遠心分離　　2500rpm　５分

静置　　１時間

固化

Fig.10 リポキシR806B 希釈液及びナイパーNSとNN- ジメチルアニリンによるアルミナ粉末の固化工程

ポリプロピレン製120ml 容器

← 50% A-104 60～65ml

←アルミナ粉末約50g を計量加入

攪拌混合機HM-500により攪拌1 分

密閉攪拌

←アルミナ粉末約50g を計量加入

密閉攪拌　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

脱泡　攪拌混合機HM-500により脱泡３分

密閉攪拌　攪拌混合機HM-500により攪拌１分

遠心分離　2500rpm　５分

エチルアルコール除去

70℃で加熱　１時間

攪拌混合機HM-500による非密閉脱泡５分と

攪拌５分を反復

70 ℃で加熱乾燥

固化

Fig. 11　50% A-104によるアルミナ粉末の固化工程

120ml ポリプロピレン容器

← グロスメジウム25% とエチルアルコール65% と水10% の混合液 65ml 加入

← アルミナ粉末～50g 加入

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により１分

← アルミナ粉末～50g 加入

密閉攪拌　　攪拌混合機HM-500により１分

非密閉脱泡　　攪拌混合機HM-500により５分

攪拌

遠心分離　　3000rpm 10分

エチルアルコール除去

70℃で加熱　１時間

攪拌混合機HM-500による非密閉脱泡５分と攪拌５分を反復

70℃で加熱乾燥

固化

Fig. 12 グロスメジウムによるアルミナ粉末の固化工程

Photo 1 撹拌混合機HM-500

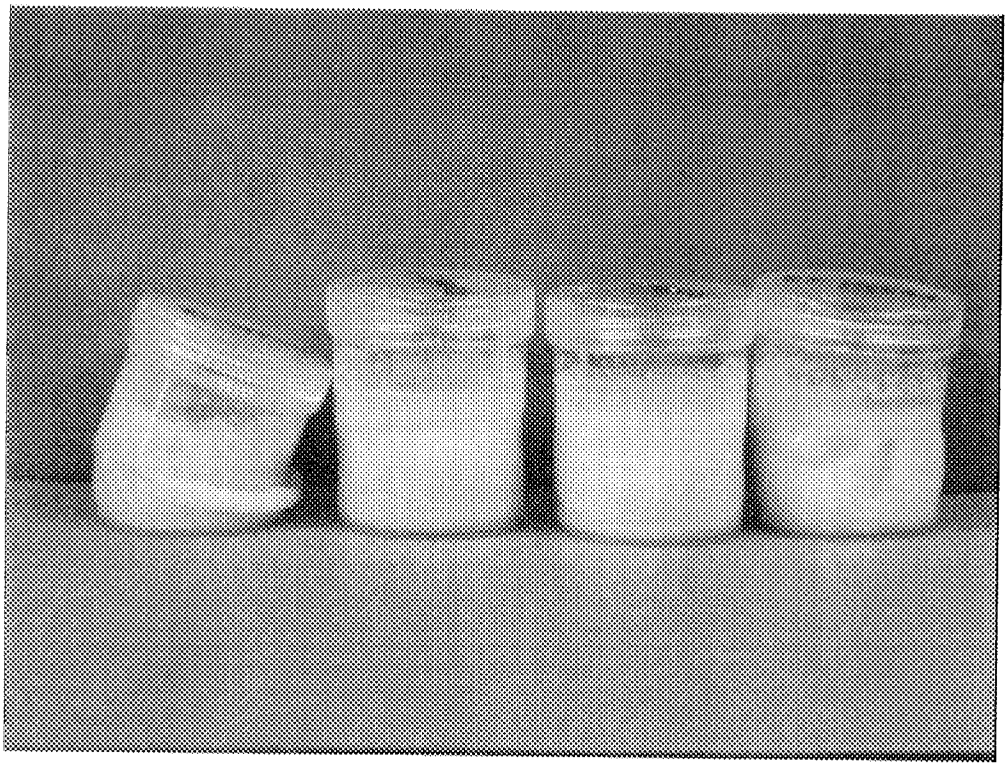


Photo 2 スチロール容器の変形

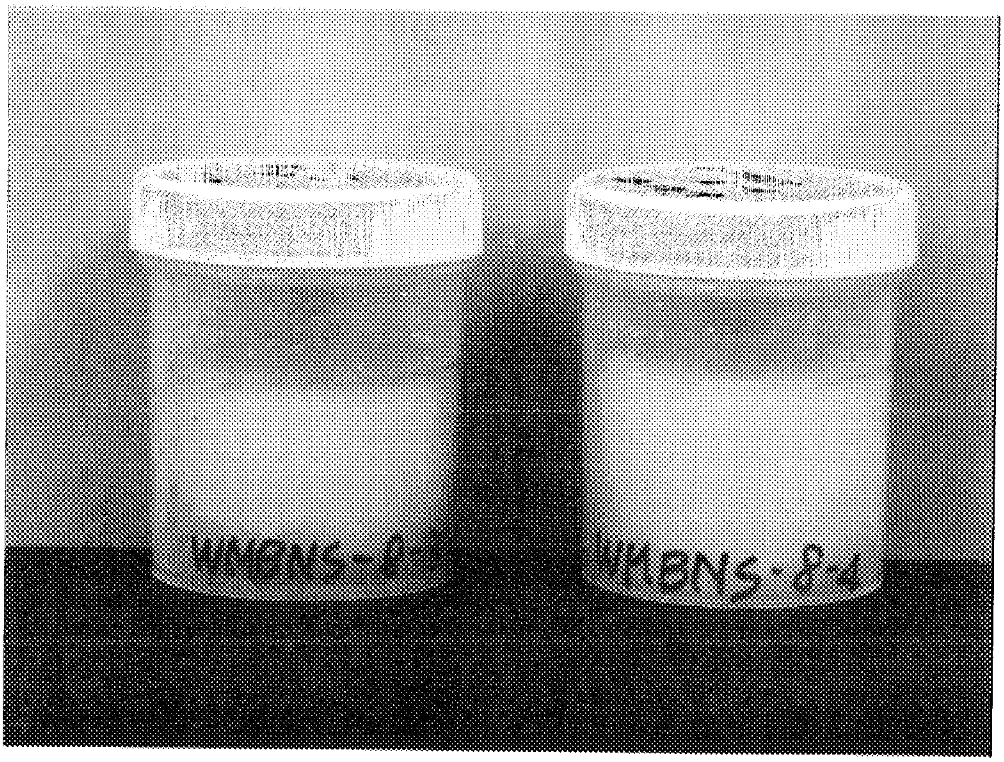


Photo 3 リゴラック2004WMBによる体積線源
(硬化剤：ナイパーNSとNN-ジメチルアニリン)

Photo 4 リポキシ R806B による体積線源
(硬化剤：ナイパー NS と NN- ジメチルアニリンとパーキュア HB)

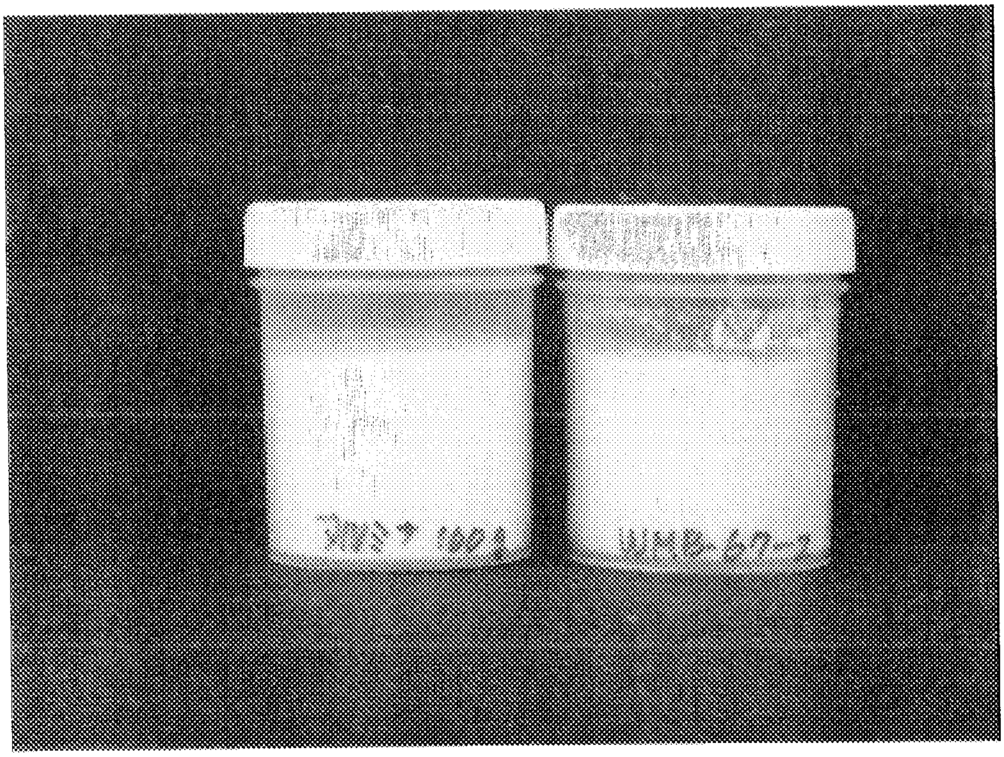


Photo 5 リゴラック 2004WMB 希釈液によるアルミナ粉末固化体積線源
(硬化剤：ナイパー NS と NN- ジメチルアニリン)

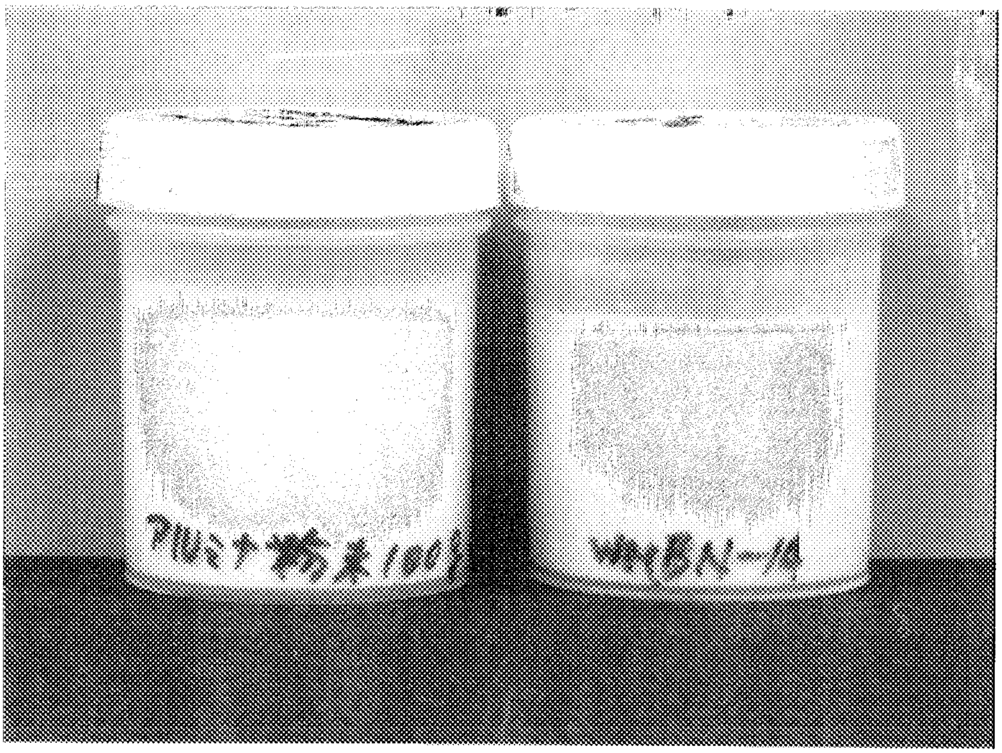


Photo 6 リゴラック2004WMB希釈液によるアルミナ粉末固化体積線源
(硬化剤：パーメックN)

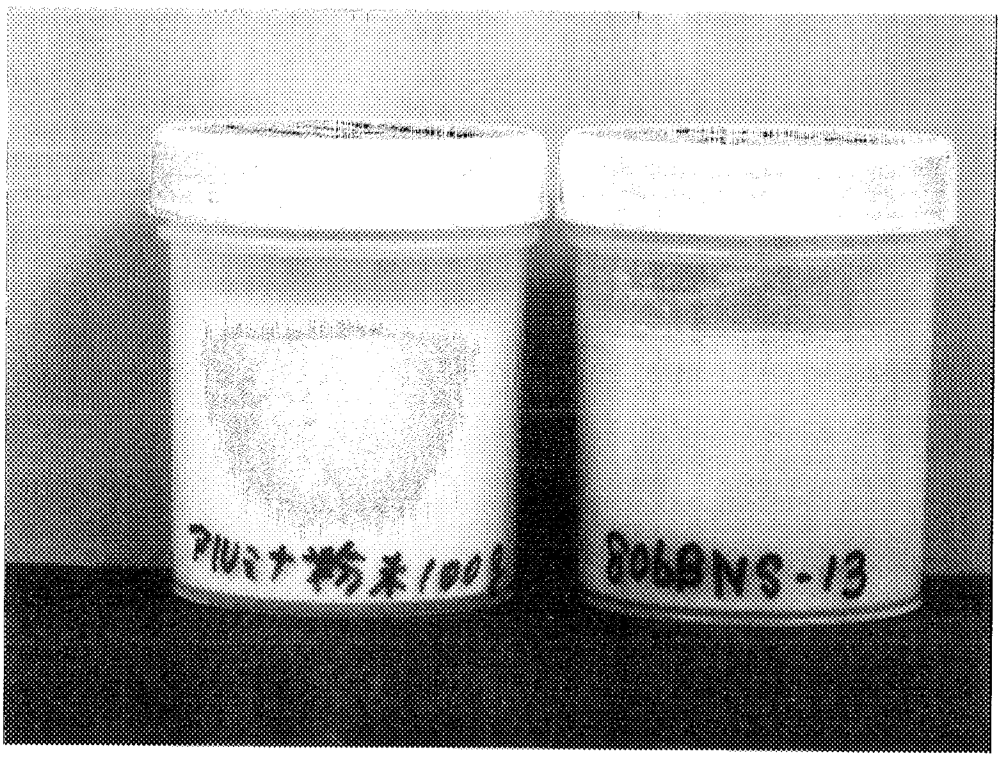


Photo 7 リポキシR806B希釈液によるアルミナ粉末固化体積線源
(硬化剤：ナイパーNSとNN-ジメチルアニリン)

国際単位系(SI)と換算表

表1　SI基本単位および補助単位

量	名　称	記　号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3　固有の名称をもつSI組立単位

量	名　称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m{\cdot}kg/s^2$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	$N{\cdot}m$
工率，放射束	ワット	W	J/s
電気量，電荷	クーロン	C	$A{\cdot}s$
電位，電圧，起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	$V{\cdot}s$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	℃	
光束	ルーメン	lm	$cd{\cdot}sr$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2　SIと併用される単位

名　称	記　号
分，時，日	min，h，d
度，分，秒	°，′，″
リットル	l，L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$1\ eV = 1.60218 \times 10^{-19}\ J$
$1\ u = 1.66054 \times 10^{-27}\ kg$

表4　SIと共に暫定的に維持される単位

名　称	記　号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$1\ Å = 0.1\ nm = 10^{-10}\ m$
$1\ b = 100\ fm^2 = 10^{-28}\ m^2$
$1\ bar = 0.1\ MPa = 10^5\ Pa$
$1\ Gal = 1\ cm/s^2 = 10^{-2}\ m/s^2$
$1\ Ci = 3.7 \times 10^{10}\ Bq$
$1\ R = 2.58 \times 10^{-4}\ C/kg$
$1\ rad = 1\ cGy = 10^{-2}\ Gy$
$1\ rem = 1\ cSv = 10^{-2}\ Sv$

表5　SI接頭語

倍数	接頭語	記　号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^{9}	ギガ	G
10^{6}	メガ	M
10^{3}	キロ	k
10^{2}	ヘクト	h
10^{1}	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

1. 表1－5は「国際単位系」第5版，国際度量衡局 1985年刊行による。ただし，1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
2. 表4には海里，ノット，アール，ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
3. barは，JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
4. EC閣僚理事会指令ではbar，barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換　算　表

力	N(=10^5dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘　度　1 Pa·s(N·s/m^2)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度　1 m^2/s=10^4St(ストークス)(cm^2/s)

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm^2	atm	mmHg(Torr)	lbf/in^2(psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10^7erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)
= 4.184 J　(熱化学)
= 4.1855 J　(15 °C)
= 4.1868 J (国際蒸気表)

仕事率　1 PS (仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

樹脂溶液の硬化による体積線源の製造方法の開発