

金沢大学での ^{152}Eu 測定 (1)

中西 孝*

金沢大学大学院自然科学研究科

1. はじめに

長崎原爆の爆裂点からの斜行距離が 1595 m の地点で遮蔽物の介在が無い条件で被曝したコンクリート製建造物が発見され、1997 年 11 月に(財)放射線影響研究所によって多くの柱状試料が採取された。我々は、極微弱残留 ^{152}Eu (半減期 13.542 年) の比放射能測定を行うために爆裂点に面した部分の試料の提供を受け、被曝試料からの希土類元素の群分離 (Eu 濃縮フラクションの粗分離) 及び Eu 濃縮フラクションの精製 (高純度化) の実験に着手した。被曝試料に残留する極微弱 ^{152}Eu 放射能を測定するためには Eu の分離・精製 (減容によって計数効率を高くし、 ^{152}Eu 放射能測定の妨害核種を除去する) は不可欠である。

2. 実験

本研究用に提供されたコンクリート柱状試料の採取地点と位置を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。4 本の柱状試料 (約 19 kg) を粗砕きして、骨材 (安山岩) 部分 (約 9.6 kg) とセメントモルタル部分 (約 7.7 kg) に分けた。中性子放射化分析によって安山岩部分の Eu 含量 ($0.96 \mu\text{g/g} \times 9600 \text{ g}$) がモルタル部分のそれ ($0.41 \mu\text{g/g} \times 7700 \text{ g}$) よりも約 3 倍多いことが分かったので、安山岩部分の粉碎試料

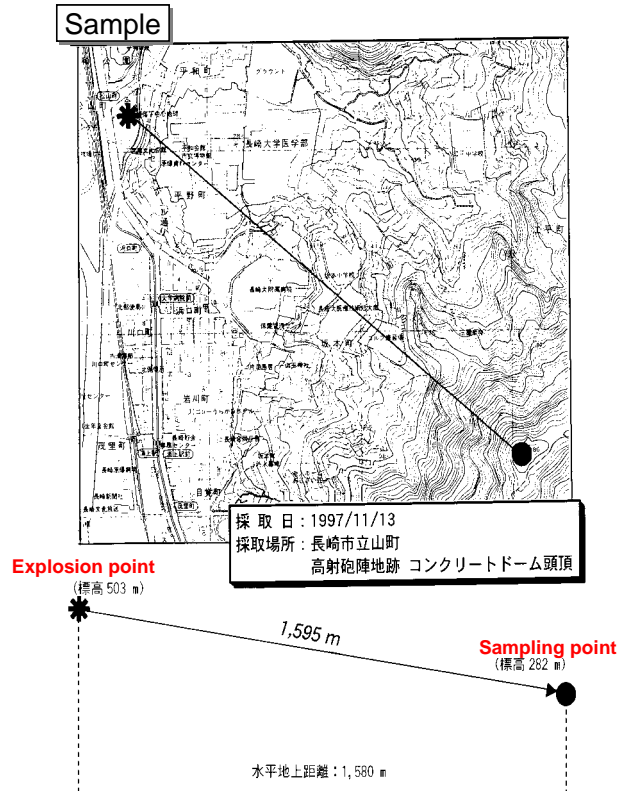


Fig. 1 The location of sampling point in Nagasaki.

* NAKANISHI Takashi, Kanazawa University; nakanisi@cacheibm.s.kanazawa-u.ac.jp

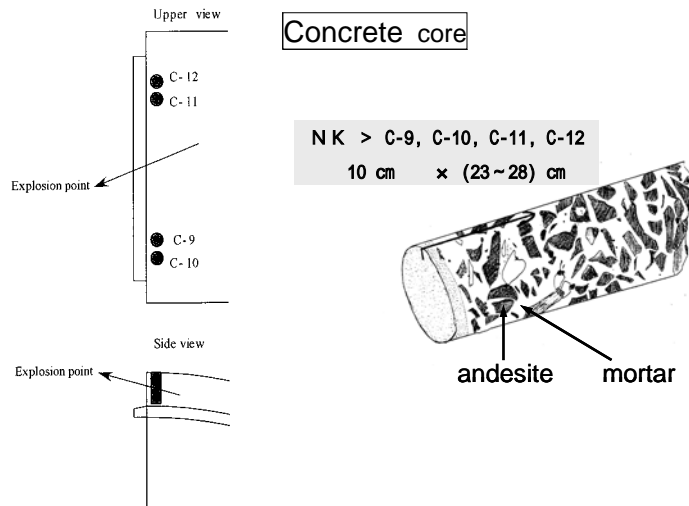
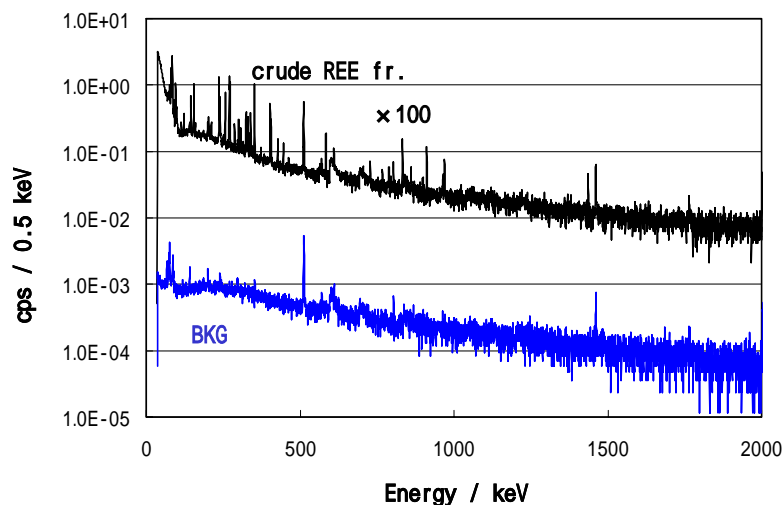


Fig. 2 Concrete core samples subjected to Eu enrichment in the present work.

約 7.8 kg から Eu フラクシオンの粗分離を行った。水酸化ナトリウムを用いるアルカリ溶融によって安山岩の粉末試料を全分解した後 (150 g/バッチ × 52 バッチ), 沈殿法, 溶媒抽出法, イオン交換樹脂カラム法によって主要元素やウラン・トリウムなどを除去して Eu を含む粗製希土類フラクション (乾燥質量約 54 g) を得た。

粗製希土類フラクションの線スペクトロメトリーを行った結果 ^{227}Ac の娘核種が ^{152}Eu 放射能の測定を妨害することが分かったので (Fig. 3), 粗製希土類フラクションをアルカリ溶融によって再度全分解した後, 沈殿法とイオン交換樹脂カラム法で主要元素 (Al, Si) を除去し, さらに硝酸系でのジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (HDEHP) を用いる溶媒抽出法によって Eu 濃縮フラクションの精製 (Ac の除去) を行うこととした。この溶媒抽出法による Eu 精製の最適条件の検討結果 (トレーサー実験の結果) を Fig. 4 及び Fig. 5 示す。0.1 M HNO_3 溶液から 1 M HDEHP ベンゼン溶液へランタノイドや Ac を一旦抽出した後, 有機層を 0.2 M HNO_3 で 5 回以上洗浄して Ac を除去し, 3 M HNO_3 で Eu を逆抽出すれば Ac 含量が十分少ない Eu フラクションが得られる見通しが得られた。



Measurement of ultra low-level radioactivity of ^{152}Eu was interfered with daughter nuclides of ^{227}Ac (viz. ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{211}Bi).

Fig. 3 Gamma-ray spectrum of crude REE fraction.

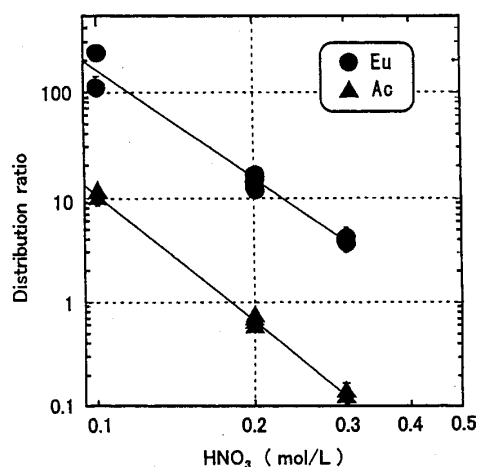


Fig. 4 Results of tracer experiment: extraction of Eu and Ac from HNO₃ solution into 1 M HDEHP in benzene.

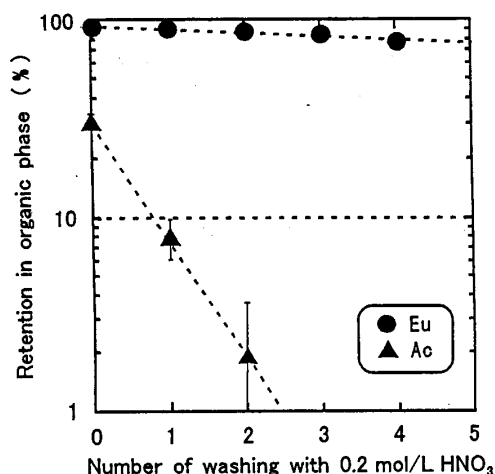


Fig. 5 Results of tracer experiment: separation of Eu and Ac extracted in 1M HDEHP in benzene by washing the organic phase with 0.2 M HNO₃.

実際の試料にこの溶媒抽出(水層 300 mL,有機層 300 mL)・有機層洗浄(1回あたりの水層 300 mL)・逆抽出(水層 300 mL)の操作を適用して Eu フラクシオンの精製を行った後,精製フラクシオンに 100 mg の Fe³⁺ を添加して鉄共沈を行い,水酸化物沈殿を一旦希塩酸に溶解してからポリエチレン容器に入れて乾燥し,得られた薄層試料について ¹⁵²Eu 定量のための X 線/線スペクトロメトリーを開始した。

なお,粗分離及び精製分離の過程における各フラクシオンの元素分析のために,各フラクシオンの一部(既知割合)を分取して適宜 蛍光 X 線分析,中性子放射化分析,ICP-MS 分析を行った。

3. 結果と考察

安山岩試料 粗製希土類フラクシオン 精製 Eu フラクシオン と分離精製を進めた過程におけるマトリックス量と Eu 等の回収率を Table 1 に示す。¹⁵²Eu 測定を妨害する核種 (²²⁷Ac の娘核種) は精製 Eu フラクシオンにほとんど含まれないまでになったが, Eu の回収量が必ずしも十分でない上に,本研究で処理した試料について DS86 (または DS02) 計算方式によって推定される現在の ¹⁵²Eu/Eu は $\sim 2 \times 10^{-4}$ Bq/mg であるため (Fig. 6), 3 カ月間以上の X 線/線スペクトロメトリーが必要であるが, Sm-K-X 線の測定によって ¹⁵²Eu を定量できる見込が得られるに至っている (Fig. 7, Fig. 8)。しかし,精製 Eu フラクシオンには Eu 1.9 mg (Table 1) と Fe 100 mg (共沈担体) のみが含まれるわけではなく, Sm 7.0 mg, Ho 3.1 mg, Yb 19 mg, Lu 2.4 mg も含まれているため, ¹⁵²Eu の壊変に伴って放出される Sm-K-X 線の自己吸収や Sm の蛍光 X 線発生 (Fig. 9) が新たな誤差源として浮上してきており, 慎重な残留 ¹⁵²Eu 放射能の測定が必要になっている。

Table 1 Results of Eu enrichment and removal of Ac by the present chemical procedure.

Sample or specimen	Mass /g	Eu content /mg (Recovery)	La content /mg (Recovery)	²²⁷ Ac content /Bq (Recovery)
Andesite	7755	7.4 (100 %)	109 (100 %)	5.4 (100 %)
Crude specimen	53.76	4.9 (~66 %)	73 (~67 %)	3.3 (~61 %)
Purified specimen	~0.2	1.9 (~26 %)	not detected	not detected

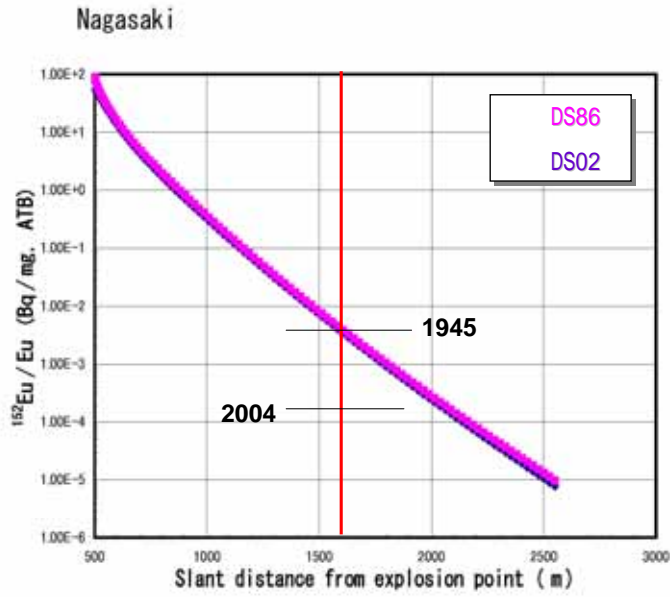


Fig. 6 Results of DS86 and DS02 calculations for Eu-152 in Nagasaki.

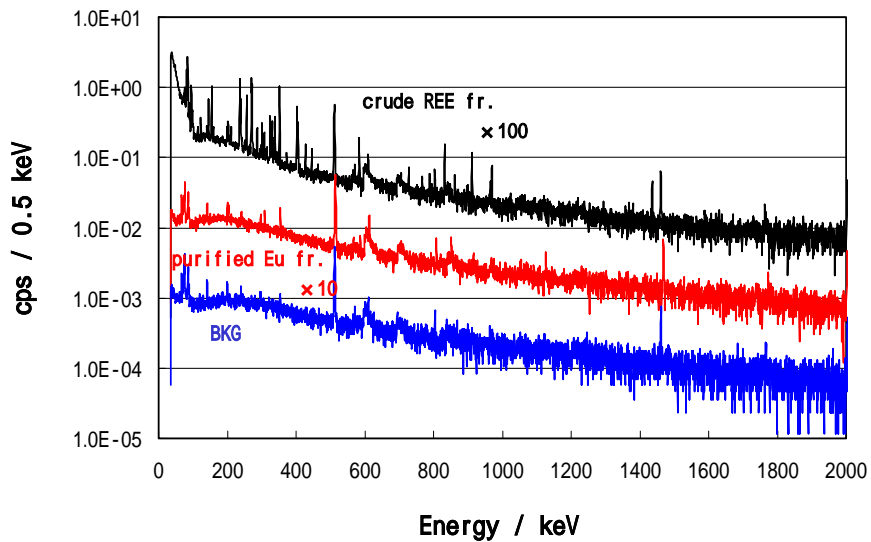


Fig. 7 Gamma-ray spectra of crude REE fraction and purified Eu fraction.

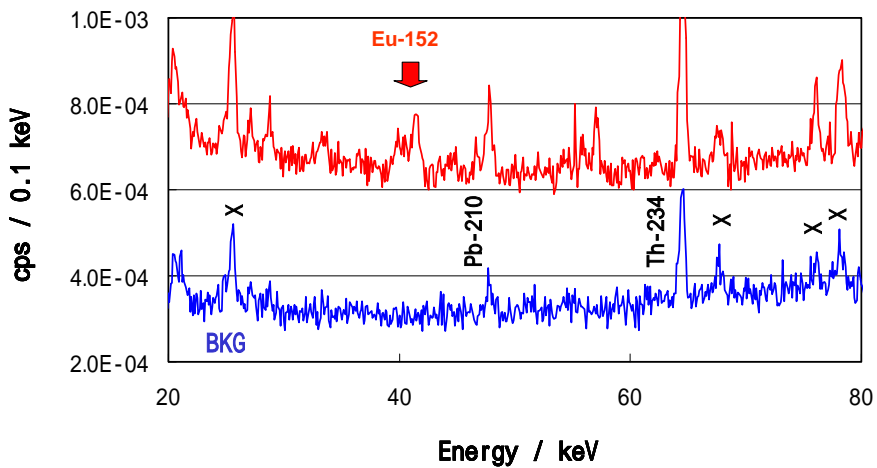


Fig. 8 Low-energy photon spectra of purified Eu fraction and background.

Sm K X-rays resulted from self-excitation of Sm in counting sample is interfering with counting of Sm K X-rays after β -decay of ^{152}Eu .

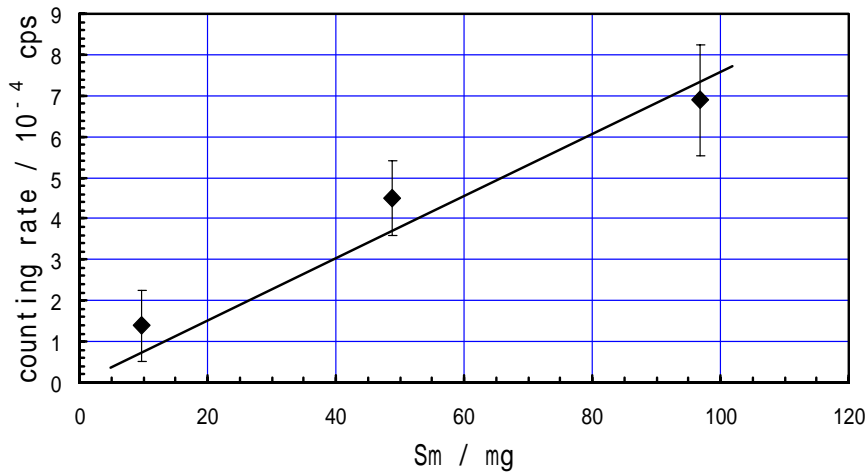


Fig. 9 Sm-K-X-ray from Sm.

本研究で行った硝酸 - HDEHP 系の溶媒抽出・有機層洗浄・逆抽出の過程において、Eu フラクションから Ac が除去されることが確認されるとともに、ランタノイドの分別についても若干のデータが得られた (Fig. 10)。すなわち、0.1 M HNO₃ 溶液から 1 M HDEHP ベンゼン溶液へランタノイドと Ac を一旦抽出した後、有機層を 0.2 M HNO₃ で 5 回洗浄することによって、最初の 0.1 M HNO₃ 溶液中に存在した La, Ce, Pr, Nd の 80 % 以上が “0.1 M HNO₃ 溶液から抽出されないフラクション + 0.2 M HNO₃ で洗浄除去されるフラクション” に集められ、Sm, Eu 及び Tb - Tm の 50 % 以上が 3 M HNO₃ による逆抽出フラクションに回収されることが分かった。なお、3 M HNO₃ で逆抽出されなかった Tm - Lu は有機層を 8 M HNO₃ で洗浄することによって水層へ逆抽出できた。

Fractionation of Lns during Ac removal from Eu

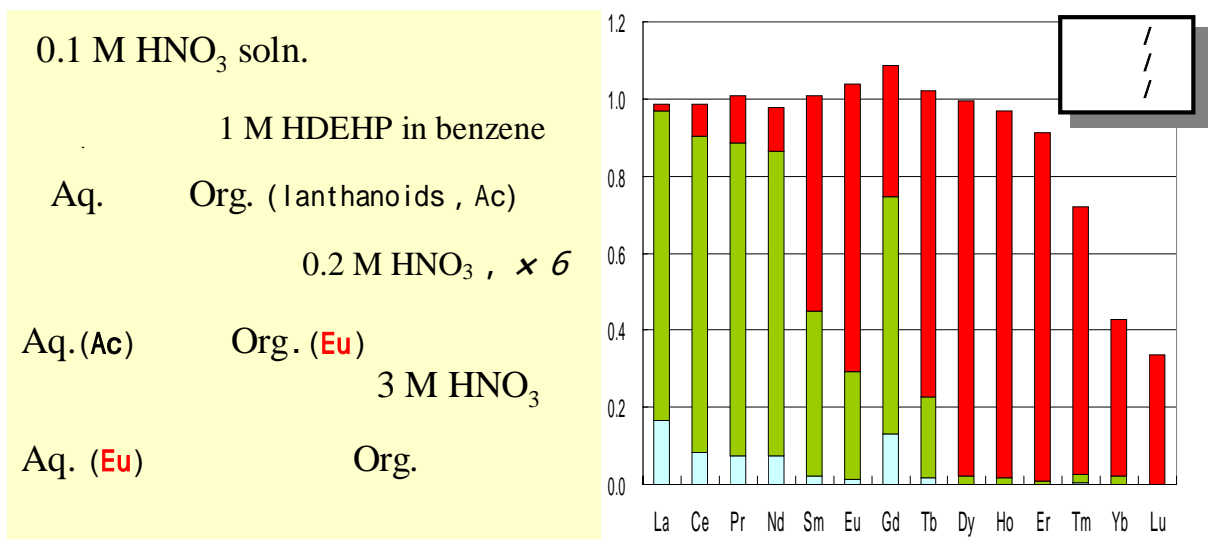


Fig. 10 Fractionation of lanthanoids during (1)extraction from 0.1M HNO₃ into 1M HDEHP in benzene, (2)washing the organic phase with 0.2M HNO₃ and (3)back-extraction with 3M HNO₃. amounts in starting 0.1M HNO₃, amounts remaining in 0.1M HNO₃ after the extraction with 1M HDEHP in benzene, amounts back-extracted with 0.2 M HNO₃, amounts back-extracted with 3 M HNO₃.

4. 謝 辞

本研究は，細谷 梨沙（現在，核燃料サイクル開発機構に勤務），和泉 宏謙（現在，富山医科薬科大学に勤務），能村 哲平（現在，前多(株)に勤務），井上 裕，横山 明彦 助教授の各氏の協力によって行われたものである。柱状試料は，(財)放射線影響研究所の藤田 正一郎 博士らのご尽力によって採取され，本研究に提供されたものである。記して謝辞に代えたい。

¹⁵²Eu measurement at Kanazawa University (1)

Takashi NAKANISHI

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

Measurements of the specific radioactivity of residual neutron-induced radionuclides such as ¹⁵²Eu and ⁶⁰Co have been carried out to assess the validity of a series of computer calculations employed for atomic-bomb neutron dosimetry in Hiroshima and Nagasaki. However, the use of these nuclides for atomic-bomb neutron dosimetry has been limited by the following difficulties: (1) today, these radionuclides are found only at extremely low concentrations in materials exposed to the atomic bombs and (2) the neutrons that induced these radionuclides were thermal and epithermal, while the neutron dose received in Hiroshima and Nagasaki is attributable to fast neutrons. In order to overcome the first difficulty, we established a chemical procedure to extract Eu and Co from materials exposed to the atomic bomb. This chemical procedure has been successful for materials exposed to the atomic bomb within a 1400 m slant distance from the explosion point over Hiroshima. At Nagasaki, materials exposed at distances greater than 1200 m have never been subjected to the measurement of residual neutron-induced radionuclides. In this work, we have undertaken the determination of the specific radioactivity of ¹⁵²Eu (half-life: 13.542 y) in a sample exposed to the Nagasaki atomic bomb at a place 1595 m distant from the explosion point. However, because of radioactive decay during the ~ 60 years since 1945 and the great distance from the explosion point, the current specific radioactivity of ¹⁵²Eu in the sample is extremely low (estimated to be $\sim 2 \times 10^{-4}$ Bq-¹⁵²Eu/mg-Eu), and a serious problem in the measurement of ultra low-level ¹⁵²Eu radioactivity arises due to interference from daughter nuclides of ²²⁷Ac (half-life: 21.8 y). Hence, our chemical procedure for preparing a Eu-enriched counting source must be improved, and much attention must be given to the removal of Ac from the Eu-enriched sample.

An approximately 19 kg concrete sample was obtained from the outer surface of a building exposed to the Nagasaki atomic bomb at a distance of 1595 m from the explosion point. From the concrete sample, approximately 9.6 kg of andesite (used as osteodentin) and approximately 7.7 kg of mortar were separated. Because preliminary neutron activation analysis demonstrated that the Eu concentration in the andesite fraction (0.96 ppm) was higher than the concentration in the mortar fraction (0.41 ppm), approximately 7.8 kg aliquots of andesite were subjected to a chemical procedure to separate rare-earth elements (REEs) including Eu. After total decomposition of the pulverized andesite by fusion with sodium hydroxide, removal of major elements (such as Si, Al, Fe, Ca, Na, K, and Mg) was carried out by precipitation, solvent extraction, and ion-exchange column methods. A crude specimen obtained in this manner was subjected to preliminary measurement of Eu and radionuclides. The crude specimen, which was

enriched in REEs, was then subjected to total decomposition and chemical procedures to obtain a purified specimen, which was virtually free of major elements and Ac. To remove Ac from the REEs, the major elements were first removed, and then solvent extraction with 1M HDEHP-benzene was applied to the REE fraction in dilute nitric acid medium.

Preliminary measurements of Eu and radionuclides in the crude specimen revealed that the content of ^{227}Ac daughters in the specimen was too high to determine the low-level ^{152}Eu radioactivity. A series of tracer experiments using ^{152}Eu and ^{228}Ac demonstrated that solvent extraction in a 1M HDEHP-benzene/dilute HNO_3 system is an efficient method to remove Ac from Eu (Figs. 4 & 5). In the case of the actual crude specimen enriched in REEs, Eu and Ac were first extracted into 300 mL of 1M HDEHP-benzene from 300 mL of 0.1 M HNO_3 solution. The organic phase was then washed with five 300 mL portions of 0.2 M HNO_3 . Some results of the enrichment and purification of Eu from the sample exposed to the atomic bomb are given in Table 1. Although the overall recovery of Eu in the purified specimen is only ~ 26 % of the amount contained in the approximately 7.8 kg aliquots of andesite, the removal of Ac from Eu has finally enabled the detection of ^{152}Eu radioactivity. The careful measurement of ^{152}Eu radioactivity in the purified specimen should be continued.