

Title	231Pa及びその娘核種の放射化学的研究
Author(s)	三頭, 聰明
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32291">https://hdl.handle.net/11094/32291</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	三頭聰明
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4395 号
学位授与の日付	昭和 53 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	$^{231}\text{Pa}$ 及びその娘核種の放射化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 音在 清輝 教授 池田 重良 教授 新村 陽一

## 論文内容の要旨

### 第1章 序論

$^{231}\text{Pa}$  及びその娘核種の放射化学的研究は、アクチノイド核種の研究に比べて立遅れている。放射化学の基礎となる各核種の分離精製法、放射線測定法にも確かなものはない。特に、トレーサとして有用な  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Fr}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  等の親核種の  $^{227}\text{Ac}$  と  $^{231}\text{Pa}$  の分離は  $^{231}\text{Pa}$  のマクロ量を取扱う必要があるので、重合、コロイドの生成等の影響によって  $^{231}\text{Pa}$  の完全な除染が困難であると考えられてきた。そのために  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Fr}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  及びその娘核種の  $\gamma$  線スペクトルの正確なデータも乏しく、これらの核種の  $\gamma$  線スペクトロメトリイによるトレーサ利用技術も確立されていない。

本論文では、 $^{231}\text{Pa}$  と  $^{227}\text{Ac}$  の分離及び  $^{227}\text{Ac}$  とその娘核種の相互分離法を確立し、 $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Fr}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  及びその娘核種の  $\gamma$  線スペクトルを研究することを目的としたものである。

### 第2章 放射線測定法

本研究の目的を達成するには、正確な  $\alpha$  線、 $\gamma$  線スペクトル測定法と解析法が必要である。

$\alpha$  線の測定には分解能 14 keV の Si 検出器を用いた。

$\gamma$  線の測定には 300 keV における分解能 1.1 keV の Ge (Li) 検出器と 100 keV における分解能 0.5 keV の真性 Ge 検出器とを用いた。短半減期の  $^{227}\text{Th}$  (18.72 days),  $^{223}\text{Fr}$  (21 min),  $^{223}\text{Ra}$  (11.43 days) 及びその娘核種の  $\gamma$  線スペクトルは、それぞれその減衰(時間変化)を追跡して帰属と強度を決定した。

膨大な量の  $\alpha$  線及び  $\gamma$  線のスペクトル測定と解析のために、ミニコンピュータ (TOSBAC-40A) で制御された MCA システムを用いた。

### 第3章 Pa (V) の過塩素酸溶液中での溶存状態

$^{227}\text{Ac}$ 及びその娘核種と $^{231}\text{Pa}$ の分離には塩酸溶液中での陰イオン交換クロマトグラフィ又はTBP溶媒抽出法が、除染係数の面では有利であるが、マクロ量(1mg以上)の $^{231}\text{Pa}$ を用いる場合、 $^{231}\text{Pa}$ の重合種が $^{227}\text{Ac}$ に混入するのを防ぐため $^{231}\text{Pa}$ を重合反応が無視できる濃度に迄 $^{227}\text{Ac}$ フラクションから前もって除去する必要がある。そのためにはPa (V) の水溶液中での基本的な溶存化学種を知り、重合反応がどのような条件で起こるかを知ることが重要である。

そこでPa (V) の過塩素酸溶液中での溶存状態を溶媒抽出法で検討した。その結果Pa (V) は $0.1\text{ M} \leq [\text{H}^+] \leq 3\text{ M}$ の酸溶液中で $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ 又は $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ として存在し、Pa濃度 $10^{-7}\text{ M}$ 以下では重合反応は無視できることが判明した。このことはPaを $10^{-7}\text{ M}$ 以下の濃度に迄前もって除去すれば、重合等に起因する塩酸溶液中での分離の問題点を回避できることを示す。

### 第4章 $^{231}\text{Pa}$ , $^{227}\text{Ac}$ , $^{223}\text{Fr}$ , $^{227}\text{Th}$ 及び $^{223}\text{Ra}$ の相互分離

Paの重合を避けるための $^{227}\text{Ac}$ フラクションと $^{231}\text{Pa}$ との前処理分離に、Pa (V) が安定な錯イオンを作る $9\text{ N H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{ N HCl}$ 混酸溶液からのDIBC抽出を行った。その後に陰イオン交換クロマトグラフィで完全に $^{231}\text{Pa}$ を除染する方法を採用・検討した。DIBC抽出での $^{231}\text{Pa}$ の抽出率は99.95%以上であり、10mg以上の $^{231}\text{Pa}$ を用いても陰イオン交換クロマトグラフィの着点液(9 N HCl soln.)中のPa濃度が $10^{-7}\text{ M}$ を越えることはない。分離した $^{227}\text{Ac}$ フラクションは更にHDEHP抽出分離法によって $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ 及び $^{223}\text{Ra}$ に分離した。

精製した $^{231}\text{Pa}$ には娘核種に起因する高エネルギー $\alpha$ 線は全く見られない。又精製直後の $^{227}\text{Ac}$ の $\alpha$ 線( $\alpha$ 崩壊の分岐度1.35%)スペクトルを測定し $^{231}\text{Pa}$ の除染の程度を検討した。その結果、全く $^{231}\text{Pa}$ は検出されず十分に除染されていることが解った。

$^{231}\text{Pa}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ の $\gamma$ 線スペクトルの既存のデータには余り信頼がおけないのでそれぞれその $\gamma$ 線スペクトルを再測定し、既存のデータの誤りを正し、これらの核種の $\gamma$ 線スペクトロメトリーによる定量が可能なデータを得た。

### 第5章 $^{223}\text{Fr}$ の $\gamma$ 線スペクトルと壊変図式

前章で定めたHDEHP抽出法による $^{227}\text{Ac}$ の精製法は、 $^{223}\text{Fr}$ のミルクキング法としても利用できる。ミルクキングした $^{223}\text{Fr}$ の $\gamma$ 線スペクトルを測定し、その減衰の解析によってその $\gamma$ 線の相対強度を求め、それを $^{227}\text{Ac}$ の $\alpha$ 線崩壊率に対して規格化することによって絶対強度を計算した。そのデータを基に $^{223}\text{Fr}$ の $\beta^-$ 崩壊の壊変図式を求めた。

その壊変図式によると7種類の $\beta^-$ 崩壊によって $^{223}\text{Fr}$ の壊変を記述するものである。この壊変図式は235keV準位( $+\frac{3}{2}$ )及び369keV準位( $-\frac{3}{2}$ )からの放出 $\gamma$ 線強度が、別に $^{227}\text{Th}$ の $\gamma$ 線スペクトル解析より求めた結果と実験誤差の範囲内で一致する等の点で従来のH. Maria等のものより優れている。彼等が報告している256keV, 286keV $\gamma$ 線の強度は本研究の結果から考慮すると大きすぎる。又 $^{227}\text{Th}$ の $\gamma$ 線スペクトルの研究結果によると256keV $\gamma$ 線, 286keV $\gamma$ 線はより強い236keV $\gamma$ 線( $^{227}\text{Th}$ の主 $\gamma$ 線)と同じ準位から放出されるが彼等は236keV $\gamma$ 線を全く無視している。この誤りと彼等の $\gamma$ 線強度のデータの我々のデータとの違いは、彼等の試料に $^{227}\text{Ac}$ 又は $^{227}\text{Th}$ が混入していたとすると

説明できる。

## 第6章 総括

本研究の目的は、 $^{231}\text{Pa}$ 、 $^{227}\text{Ac}$ 、 $^{227}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}$ 及び $^{223}\text{Fr}$ の化学分離法の確立と、 $^{231}\text{Pa}$ 、 $^{227}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}$ 及び $^{223}\text{Fr}$ の $\gamma$ 線強度の正確なデータを得たことによって十分に達成できた。又 $^{231}\text{Pa}$ 、 $^{227}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}$ 、 $^{223}\text{Fr}$ 及びその娘核種の $\gamma$ 線スペクトロメトリーによる定量が可能である。

## 論文の審査結果の要旨

天然放射性系列のうちのアクチニウム系列は、親核種たる $^{235}\text{U}$ の存在比が小さいこともあってあまりよく研究されていない。しかしその中の $^{231}\text{Pa}$ とその娘核種 $^{227}\text{Ac}$ 、 $^{227}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}$ 、 $^{223}\text{Fr}$ は何れも有用なトレーサーであるから、これを化学的に純粋に相互分離した上、 $\gamma$ 線スペクトルを検することは、放射化学的に、特に年代決定に関する基礎研究として大切である。

三頭君は従来の化学分離法を徹底的に洗い直して新しい方式を確立した上、それによってえられた十分純粋な各核種の信用出来る $\gamma$ 線スペクトルを提示した。特に $^{223}\text{Fr}$ の崩壊図式については、従来のものは試料に $^{227}\text{Th}$ が混在していたため部分的に誤りがあることを明確にし、これを修正したものであって、核データとしても価値がある。

したがって三頭君の論文は理学博士の学位論文として十分価値があると認める。