

カリを含む肥料中の K-40 の分析

団野皓文*・西原典則**・堀口 毅**・西山安夫***

* 農業物理学

** 肥料学

***学内共同利用放射性同位元素実験室

昭和56年 8月10日 受理

Analysis of Potassium-40 in Fertilizers Containing Potassium

Akibumi DANNO*, Tsunenori NISHIHARA**, Tsuyoshi HORIGUCHI** and Yasuo NISHIYAMA***

* :Laboratory of Agricultural Physics

** :Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizers

***:Radioisotope Experimental Center

まえがき

肥料中に含まれている天然放射性核種の検出は、これまでほとんど行われていない。肥料中の天然放射性核種の放射能は極めて微弱であるから、目的の核種を化学的操作で分離、濃縮して測定を行わなければならない。最近のゲルマニウム半導体検出器の進歩により、 γ 線のエネルギー分解能が著しく向上し、種々の放射性核種が混在する試料でも、目的の核種の γ 線を精度よく測定することができるようになった。さらに、計測技術の進歩により、微弱な放射能でも長時間の測定により、バックグラウンドから分離して観測することが可能になった。

我々はカリを含む肥料として、加里肥料2種、複合肥料3種を選び、 γ 線を放射する核種に注目し、ゲルマニウム半導体検出器と多重波高分析装置を使用して、これらの肥料中の天然放射性核種の検出を行った。とくにカリウムについては、K-40の天然存在比をもとにして、その濃度を算出し、化学的方法で求めた濃度と比較した。

実験方法

1. 加里肥料および複合肥料

実験に用いた肥料はいずれも市販のもので、肥料名およびカリウム保証成分量(括弧内数字, K₂O%)は次のとおりである。

塩化加里 (potassium chloride, 60.0), 硫酸加里 (po-

tassium sulfate, 50.0), 複合リン加安 (compound fertilizer 1, 14.0), 塩加リン安 (compound fertilizer 2, 14.0), 苦土入り複合リン加安 (compound fertilizer 3, 20.0)

これらの肥料について、公定法²⁾に基づき、フレーム光度法によりカリウムを定量した。

2. ゲルマニウム半導体検出器

肥料から放出される γ 線の検出には、ORTEC社製の高純度ゲルマニウム (Pure Ge) 半導体検出器を使用した。 γ 線の検出領域は50KeVから数MeVである。検出器の形状は垂直型、直径45.1mm、高さ58.4mmの同軸型である。相対効率³⁾は⁶⁰Coの1.33MeV γ 線に対し、3"φ×3"t NaI(Tl)の計数率と比較して15.9%であった。半値幅分解能は⁶⁰Coの1.33MeV γ 線に対して1.82KeVであった。ピーク対コンプトン比は⁶⁰Coの1.33MeV γ 線に対して49.8であった。このPure Ge検出器は、使用の約6時間前より液体窒素で冷却し、安定してから測定に供した。測定は鉛遮蔽体の中に、このPure Ge検出器を入れて行った。この遮蔽体は、厚さ10cmの鉛と、厚さ1.5cmの陸奥鉄材で周囲を遮蔽し、⁶⁰Coの1.33MeV γ 線の強度を1/40以下に減少させる効果がある。

3. 多重波高分析装置 (PHA)

γ 線のエネルギースペクトルの測定には、ORTEC社製7041型波高分析装置を使用した。これは2本の検出器と2台のAD変換器を備え、波高分析の分解能は4096チャンネル、記憶容量はMOS型16Kである。デ

Table 1. Standard point sources used for calibration

Nuclide	Half-life	Activity measured on 25 March, 1980 (μCi)	Gamma spectra	
			Energy (KeV)	FWHM (KeV)
Co-57	269.80 days	6.209×10^{-2}	122.06	85.65
			136.47	10.62
Ba-133	10.90 years	1.220×10^{-1}	276.40	7.50
			302.85	19.60
			356.01	67.00
Cs-137	11021.0 days	1.925×10^{-1}	661.64	84.58
Co-60	1924.56 days	1.386×10^{-1}	1173.21	99.98
			1332.56	99.99

Table 2. Calibration file: CAL-101

Energy range approx. 0 to 2,000 KeV	
Energy vs. channel number calibration	
$\text{Energy (KeV)} = A + B \times (\text{channel}) + C \times (\text{channel})^2$	
A = 0.08481328	
B = 0.50065015	
C = $-0.24102009 \times 10^{-6}$	
Peak shape vs. channel number calibration	
$\text{FWHM(channels)} = A + B \times (\text{channel}) + C \times (\text{channel})^2$	
A = 0.19849050×10	
B = $0.93873489 \times 10^{-3}$	
C = $-0.64731678 \times 10^{-7}$	
Efficiency vs. energy calibration	
Detector 'knee' energy = 280 KeV	
Below detector 'knee' energy	
$\ln(\text{eff.}) = A + B \times \ln(\text{KeV}) + C \times \ln(\text{KeV})^2$	
A = -0.36025902×10^2	
B = 0.13874506×10^2	
C = -0.14284664×10	
Above detector 'knee' energy	
$\ln(\text{eff.}) = A + B \times \ln(\text{KeV})$	
A = 0.25487453×10	
B = -0.10198534×10	

ータ処理部はマイクロコンピュータを備え、記憶容量は 28K 語である。補助記憶装置として 2 ドライブのフロッピーディスクを使用する。

Pure Ge 検出器の γ 線エネルギーとピークチャンネルの関係、およびピーク計数効率は ^{57}Co , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{60}Co 標準点線源を用いて校正した¹⁾。Table 1 にこれらの標準点線源の放射能および γ 線のエネルギー等を示す。多重波高分析装置の 4000 チャンネルは、チャンネル幅を 0.5 KeV/ch に調整し、 γ 線のエネルギー範囲 0 ~ 2,000 KeV に対応させた。標準点線源の γ 線スペクトルに対して校正した¹⁾、この Pure Ge 検出器の計数効率を Table 2 に示す。

天然放射性核種の分析のために使用した核種は ^{226}Ra , ^{228}Th , ^{232}Th , ^{235}U , ^{239}Np および ^{40}K である。これらの核種の半減期、 γ 線のエネルギーおよび半値幅を Table 3 に示す。

観測された γ 線スペクトルの解析にはメーカー供給の GAMMA-II プログラムを使用した。このプログラムは γ 線スペクトル中のピークを探し、そのピークのカウンタ数と半値幅を求め、使用核データと比較して、そのピークに相当する放射性核種と、その放射能を計算するものである。

Table 3. Nuclear data for analysis of natural radioactive nuclides

Nuclide	Half-life	Gamma spectra		
		Energy (KeV)/Branching ratio (%)		
Ra-226	1600 years	295.17/(21.30), 1120.28/(15.50)	351.90/(40.00), 1764.51/(16.20)	609.32/(46.90)
Th-228	1.91 years	238.62/(13.09), 727.26/(18.40)	510.69/(22.00), 860.53/(12.50)	583.17/(83.20)
Th-232	0.41×10^{11} years	911.07/(27.80)	968.90/(16.70)	
U-235	0.71×10^9 years	143.75/(9.700)	185.72/(54.00)	205.31(5.0)
Np-239	2.35 days	106.11/(27.80), 277.56/(14.50)	209.73/(3.40), 334.27/(2.00)	228.14/(11.40)
K-40	0.128×10^{10} years	1460.73/(10.70)		

Table 4. Correction factor of the counting efficiency for volume source

Weight of KCl reagent (g)	50.5	97.8	146.8	197.7	255.6
Calculated K-40 * ¹ in the reagent (μCi)	2.20×10^{-2}	4.26×10^{-2}	6.40×10^{-2}	8.62×10^{-2}	11.14×10^{-2}
Observed K-40 * ² in the reagent (μCi)	1.55×10^{-2}	2.32×10^{-2}	2.77×10^{-2}	3.08×10^{-2}	3.43×10^{-2}
Correction factor of efficiency (%)	70.5	54.5	43.3	35.7	30.8

*1 Calculated K-40 activity was estimated from weight of reagent, assuming the natural abundance of K-40 to be 0.0119%.

*2 Observed K-40 activity was estimated from the measured net counts calibrating the counting efficiency by standard point sources and analysing them by GAMMA-II program.

4. 容積試料に対する計数効率の補正

Table 2 に示した計数効率は標準点線源を用いたものであるから、今回測定した肥料のように、広がりをもった試料に対しては正しい放射能を与えない。本来なら、実験に供した試料と同一形状をもつ標準容積線源を用いて校正すべきであったが、ウランやトリウム使用許可がないので、次のような方法で、⁴⁰K のみについて校正を行った。⁴⁰K の標準容積線源として、塩化カリウム (片山化学製 1 級試薬) を 250ml ポリエチレン製広口びん (内径 58mm) 中に 255.6 g (高さ 86mm) 入れたものを使用した。Table 4 は 250ml ポリエチレン製広口びんに、種々の重量の KCl を入れたときの KCl の重量と ⁴⁰K の放射能の測定値を示す。一方 KCl 中に含まれる ⁴⁰K の放射能は、カリウム中に含まれる ⁴⁰K の天然存在比を 0.0119% として算出した。両者の比をもって計数効率の補正值とする。この結果、KCl の重量が増加するにつれて (ポリエチレン製広口びん中の KCl の高さが増すにつれて) 計数効率の補正值は大きくなり、KCl 255.6g の容積線源に対する補正值として、30.8%を得た。

⁴⁰K 以外の放射性核種から出る γ 線に対する計数効率の補正は、エネルギーが低くなるほど大きくなるものと思われるが、適当な標準線源が利用できなかったため、補正值を求めることができなかった。従って、⁴⁰K 以外の放射性核種の解析に当っては、計数効率の補正值として、30.8%を用いて参考までに、その放射能を算定した。

実験結果および考察

1. γ 線エネルギースペクトル

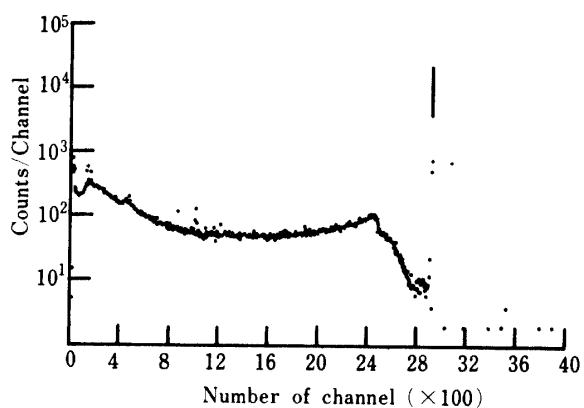
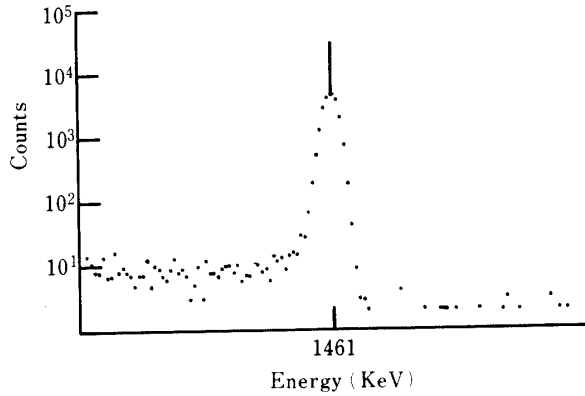


Fig. 1 Gamma spectrum of potassium chloride.

肥料中の天然放射性核種の γ 線エネルギースペクトルの例を Fig. 1 に示す。これは塩化カリウムについて 21777 秒測定したものである。図のマーカーの位置は ⁴⁰K の γ 線、1460KeV のカウント数を示す。検出器は鉛で遮蔽してあるので、1460KeV 附近のバックグラウンドは 5.5×10^{-3} cps に押えることができた。この図で 2400 チャネル付近に見られるスペクトルの肩は ⁴⁰K の γ 線によるコンプトン端である。

Fig. 2 は ⁴⁰K の γ 線ピークを拡大したものである。ピークの形はガウス分布になっており、その半値幅は 2.04KeV であった。測定の精度は 1σ で 0.7% であった。Fig. 1 で見られる主な γ 線ピークについて、そのピークのエネルギー、カウント数、およびピークの半値幅を求め、GAMMA-II プログラムによって解析すると、カリ肥料中に含まれる天然放射性核種の放射能が求められる。この値より、検出器が置かれている位

Fig. 2 Peak shape of ^{40}K gamma ray.

置のバックグラウンドを差引き、次に容積線源に関する補正を行った。

2. 肥料中の天然放射性核種

塩化加里、硫酸加里、複合リン加安 (compound fertilizers 1)、塩カリ加安 (compound fertilizers 2)、苦土入り複合リン加安 (compound fertilizers 3) の5つの

肥料について行った分析結果を Table 5 に示す。最も多量に検出された放射性核種は ^{40}K であった。その放射能は肥料中のカリウムの量に比例し、塩化加里 385pCi/g、硫酸加里 325pCi/g など、かなりの量の ^{40}K が含まれている。この2種の加里肥料からは ^{40}K 以外の天然放射性核種はほとんど検出されなかった。ところが、複合リン加安、塩カリ加安および苦土入り複合リン加安の3種の複合肥料からは ^{40}K 以外に微量の ^{228}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{235}U 等が検出された。これらの放射性核種の放射能はバックグラウンドを差引くと、極めて弱いものであった。また容積試料に対する計数効率の補正は正確でないので、Table 5 の数値は参考程度のものである。

一般に、放射性核種の濃度 (ppm) は、その核種の半減期と、実測した放射能 (pCi/g) から算定できる。 ^{40}K の放射能の実測値と、 ^{40}K の半減期 1.28×10^9 年から、肥料中の ^{40}K の濃度を求めると、Table 6 のような結果が得られた。また ^{40}K の天然存在比を 0.0119% として、肥料中のカリウムの総量を求めることができる。

Table 5 Contents of natural radioactive nuclides in fertilizers

Fertilizer	Activity (pCi/g)				
	K-40	Th-232	Th-228	Uranium-radium family Ra-226	Actinium family U-235
Potassium chloride	385	—	—	—	—
Potassium sulfate	325	—	—	0.2	—
Compound fertilizer 1 (N,P,K)	105	—	0.1	—	0.2
Compound fertilizer 2 (N,P,K,Cl)	102	—	0.2	2.1	0.6
Compound fertilizer 3 (N,P,K,Mg)	146	0.1	0.2	2.5	0.6

Table 6. Determination of potassium in fertilizers

Fertilizer	Weight (g)	Activity (pCi/g)	Content of K-40 (ppm)	Content of K (%)		
				from K-40 activity	by chemical analysis	guaranteed
Potassium chloride	265.5	385	55.9	47.0	48.3	49.8
Potassium sulfate	312.5	325	46.5	39.1	41.9	41.5
Compound fertilizer 1 (N,P,K)	230.1	105	15.2	12.8	12.3	11.6
Compound fertilizer 2 (N,P,K,Cl)	223.2	102	14.7	12.4	12.3	11.6
Compound fertilizer 3 (N,P,K,Mg)	247.1	146	21.2	17.8	19.4	16.6

Table 6 からわかるように、5種の試料について、 ^{40}K の放射能の測定から求めた濃度を比較すると、かなり良い一致が見られる。また参考までに保証K濃度を併記したが、これら3者の値にもかなり良い一致が見られる。この結果、肥料中のカリウムの含量は、 ^{40}K の放射能の測定をもとにして、分解や抽出などの化学的な操作を加えることなく、求められることがわかった。また、この方法は、肥料以外の水に不溶性のカリウムを含む試料、たとえば土壌、火山灰、シラス中のカリウムの定量の一つの方法として応用できるものである。

要 約

カリウムを含む5種の肥料について、 γ 線を放出する天然放射性核種の分析を、ピュアゲルマニウム半導

体検出器と多重波高分析装置を用いて行った。分析の結果、3種の複合肥料から ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{235}U , ^{40}K などが検出された。しかし、塩化加里と硫酸カリからは ^{40}K 以外の核種はほとんど検出されなかった。これらの肥料中には ^{40}K が最も多量に含まれ、その他の核種は微量であった。 ^{40}K の放射能は試料中のカリウム量にはほぼ比例していた。カリウムの濃度はカリウム中の ^{40}K の存在比から計算でき、その値は化学分析による値と良く一致していた。

文 献

- 1) 科学技術庁：放射能測定法シリーズ, 7, “ゲルマニウム半導体検出器を用いた機器分析法”, (1979)
- 2) 農林省農業技術研究所：肥料分析法p.32-39 (1977)

Summary

Remarking on gamma emitters, and making use of a pure germanium detector and a multichannel pulse-height-analyzer, analysis of natural radioactive nuclides in several fertilizers containing potassium was carried out. As the result of analyses on five samples, ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{235}U and ^{40}K were observed in all of the three compound-fertilizers, but no nuclide excepting ^{40}K was observed in potassium chloride and potassium sulfate. ^{40}K was fixed to be the most abundant nuclide, and the others were observed only in trace amounts. The activities of ^{40}K in these fertilizers were nearly proportional to the contents of potassium in the samples. Contents of potassium in the fertilizers were obviously estimated from the values of ^{40}K activities on the basis of natural abundance of ^{40}K in potassium, and the contents estimated were in good agreement with the values determined by a chemical method.