第　1　日

10　月　6　日　（木）

A　部　会

第　1　会　場

論文番号　A 1～A 19

A 1

塩酸水溶液－ＤＢＳＡ有機溶媒溶液系における諸元素の行動

Distrbution of Various Ions between DBSA and Hydrchloric Acid

日本原子力研究所　○石　森　富太郎　中村永子　村上弘子

Tomitaro Ishimori, Eiko Nakamura and Hiroko Murakami

ドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＢＳＡ と略す）をジエチルエーテルと酢酸エチルの等容混合溶媒にとかしたものを有機溶媒とし、水相には塩酸を用いて、各種金属イオンの両相への分配状況をしらべてみた。金属イオンの分配は、すべて放射性トレーサーを用いて測定した。水溶液の塩酸濃度をかえ、各酸濃度における有機相と水相の放射能を測定して、分配比をきめ、分配比と酸濃度との関係を検討した。

トレーサーの純度は、γ線波高分析、壊変曲線、アルミニウム板によるβ線吸収などでたしかめた。塩酸濃度は、0.01N～2Nの比較的うすいところで実験した。有機希釈剤、それ自体による金属イオンの抽出があるかどうかすべてチエックした。このような抽出がない限り0.1N～1N 附近の acid dependence はイオンの原子価と直接関連した数値をとるようである。

一般にこの系では分配比が殆んど10^{-2}～ 10^{1}の比較的せまい範囲にはいり、二種元素の分離には特に便利でないようである。しかし、前述の acid dependence と原子価の点については、錯イオンの原子価の決定などに応用できるであろう。例えばコバルトルーテオ塩では、明らかにマイナス3の勾配が得られるなどがその一例である。

この研究で用いられたドデシルベンゼンスルホン酸、および有機相に用いた酢酸エチルは比較的水にとけるため、よりよい有機溶媒の発見、および類似スルホン酸についてしらべることが望まれる。スルホン酸としてはより水にとけにくく、普通の有機溶媒にとけ易い性質のものを開拓することが次の課題である。

A 2

塩酸－1％TBPOトルエン溶液系における諸元素の行動

Inorganic Extraction Studies on the System of 1% TBPO-Hydrochloric Acid

日本原子力研究所　　石森富太郎　渡辺賢寿　○藤野威男

Tomitaro Ishimori, Kenju Watanabe and Takeo Fujino

TBPOのトルエン1％溶液と塩酸の系について、種々のイオンの行動をNaから50余種の元素について、ひろく検討した。水溶液の塩酸濃度について、1.2.4.6.8.10.12.Mの各点をとり、これに対する有機相と水相との間の分配比を求めた。いくつかの元素では化学形を明瞭には定め得なかつたが出来る限り最も普通の化学形を選んだ。分配率は放射性指示薬を使用し、両相の放射能を測定して求めた。γ－emitter はなるべくγ線で液の一定量をとり井戸型シンチレーションカウンターで測定したが、それ以外のものは試料皿上でβ線、又はα線を測定した。放射性同位元素は一部は輸入したもの、他はJRR－1で中性子照射後化学処理して得られたものを用いた。週期律表上において、各元素の分配比は、その族について、かなりの規則性が認められた。例えば、Na, K, Rb, Cs.などのアルカリ金属の分配比は非常に低く、アルカリ土族のそれも低い。Zn, Cd, Hgでは、酸の濃度が大きくなるにつれて分配比は小さくなり、Cr, Mo, W では6M程度の塩酸濃度で最も大きく、それより酸が濃くても薄くても小さい。又、ランタニドの分配比は非常に小さいにもかかわらず、アクチニドのそれはかなり大きいことなどが認められた。

数種の元素についてそれぞれの分配比と酸の濃度との関係を比較すればTBPO－塩酸系によるそれら元素の相互分離に適した酸の濃度が求められる。この系と100％TBP－塩酸の系を比較するとその acid dependence については、TBPO－塩酸系の方が低いけれども一般に種々の元素についてかなりの種似が認められた。

A 3

高分子量アミンによる放射性ルテニウムの溶媒抽出

Solvent Extraction of Radio-ruthenium with High Molecular Amine.

東北大学 理学部　　岡 好良　　○加藤 豊明

Yoshinaga OKA　　Toyoaki KATO

放射性ルテニウムは重要な核分裂生成物であるが，いわゆる多重酸化形を示して化学的挙動が複雑なために完全分離の最も困難な核種である。著者等は先に ^{106}Ru ーオキシン錯塩として溶媒抽出し，核分裂生成物より分離する方法について報告したが，本研究では，高分子量アミンを用いて塩酸溶液からの抽出を試みた。

高分子量アミンによる抽出は従来ウランの精製に関して主として用いられてきたが K. A. Kraus によると Ru(IV) が塩酸々性溶液よりかなり大きい Kd をもって陰イオン交換樹脂に吸着されることが示され，このルテニウムの塩素錯陰イオンは又適当な塩酸々性溶液より炭化水素で稀釈した高分子量アミンによっても抽出可能と考えられるので ^{106}Ru を用いて抽出の基礎を明らかにした。

^{106}Ru は NaOH 溶液中で $K_2S_2O_8$ により $Na_2{}^{106}RuO_4$ に，NaClO によっては $Na{}^{106}RuO_4$ に酸化されて形を統一できることが認められるので，本研究に用いた試料 ^{106}Ru 溶液は，^{106}Ru を $^{106}RuO_4$ として蒸溜し 2 N NaOH に吸収させて得られる $Na_2{}^{106}RuO_4$ を用いた。この溶液を等容積の conc HCl で処理した後，直ちに所定の HCl 濃度溶液に調製し，予じめ抽出濃度の HCl と振った 4%（0.09 mol/l）tri-n-octyl amine ーキシレン溶液の等容積をのせて 10 秒間振り混ぜる。

この条件で水層の HCl 濃度が 2 ～ 5 N で抽出は良好に行われ，2 N HCl 溶液より最高 98% が抽出されるが，この前後の酸性度で抽出率は低下する。

アミン及び稀釈溶媒の種類によって抽出率は極めて大きな影響をうける。第 2 級アミンによっては抽出は殆んど行われず，第 3 級アミンも tri-n-octyl amine 以外では抽出率は低く例えば，tri-lauryl amine で 84.5%，di-lauryl benzyl amine では 33.8% である。又，溶媒はケロシンやn-ヘキサンのような炭化水素ではキシレンに比べて抽出率は低く，アルコール，エステル，ケトン類ではいちじるしく悪い。

4% tri-n-octyl amine ーキシレン溶液により 2 N HCl 溶液より抽出し，抽出液を 2 N HCl で洗浄の後 8 N HNO_3 と振り混ぜると ^{106}Ru は容易に逆抽出されて水溶液として得られる。

A 4

Diphosphonate ester による溶媒抽出について
On the solvent extraction with diphonate ester.

三菱原子力工業(株)
研究所

西勝英雄
Hideo Saisho

これまで種々の元素の溶媒抽出における抽出試薬が研究されて来たが、その中で近年特に注目をあびるようになった抽出試薬にTBPを代表とする有機リン化合物と、Thenoyltrifluoroacetoneを代表とするβ－ジケトンがある。

演者はケトンからβ－ジケトンにすることによって非常に抽出率が増大することより、その類型として、TBPの2個を炭化水素で結ぶとTBPより一層抽出率が増大するのではないかと考え、エチレン基でそれ等を結び、$(BuO)_2P(O)(CH_2)_2(O)P(OBu)_2$ (Tetrabutylethylene-diphosphonate) を合成し、これとTBPとの抽出性をくらべてみた。

この抽出性を検討する核種として、^{95}Zr, ^{91}Y, ^{144}Ce, ^{147}Pm, $^{152-154}Eu$, ^{177}Lu, 等をもちいた。まずこの抽出試薬をケロシンにとかし、トレサーの入っている水溶液の硝酸の濃度をかえ、各酸濃度における有機層と水層との間の分配系数をもとめたところ、^{95}Zrにおいては酸濃度の増加とともに、分配系数が増大したが、^{91}Yをはじめとする希土類においては、逆に酸濃度の増加とともに、分配系数が減少する傾向がみられた。そして低い酸濃度のところではかなり大きな分配系数が得られた。

なお以上の核種について、この抽出試薬によってどのような型で抽出されてくるかを検討した。

また^{95}Zrについては、溶媒をケロシンだけではなく、四塩化炭素、ベンゼン、ニトロベンゼン等の場合についても、その抽出性について検討し、更に種々の塩析剤をもちいた時の抽出率の変化についてもしらべた。

A 5

テクネチウムの溶媒抽出に関する研究
On th Solvent Extraction of Technetium.

金沢大・理学部・化学　　○木羽敏泰　中村孝一
○Toshiyasu KIBA, Koichi NAKAMURA

[目的] テクネチウムは水溶液中で過テクネチウム酸イオン TcO_4^- を最も安定な化学形として存在するが，その溶媒抽出による分離や行動についてはすでに松浦 小島，井口（日化 79, 1540；80, 1210）により，また G.E. Boyd（J. Chem. Education 36, 3）の総説にも各種の方法が挙げられていて新しいことではない．しかしこれらの溶媒抽出はいずれも酸性溶液中からのものである．研究者の一人（木羽）はさきに放射性ルテニウムを核分裂生成物中から分離するため，4N NaOH 溶液に次亜塩素酸塩の存在でピリジンによる抽出を試み，極めて良好な結果を得た．よってこゝに必ず相互に随伴すると思われる Ru と Tc の相互分離を研究の主要観点として，強塩基性水溶液中からピリジンによる TcO_4^- の抽出分離を行ったのがこの研究である．

[方法] Oak Ridge National Laboratory よりの $KTcO_4$（^{99}Tc 0.1026 mc/ml）を試料として以下の各実験を行った．この試料中には～6.04×10^{-4} mc/ml の ^{106}Ru を含んでいる．先ずペーパークロマトグラフ法によって各種酸性の展開溶媒を用いて展開させると，その Rf 値よりしても各種錯体が形成されることがわかるが 水－ピリジン系溶媒では Rf 値は常に 1.0 となり，TcO_4^- とピリジンの結合ないしは分配が良好であることを示す．ピリジンを抽出溶媒として使用するには水溶液相が 4～6 M の水酸化ナトリウム溶液であるを要するから大体この範囲の濃度を用い，一方有機溶媒相と水溶液相の分離を迅速にし かつ有機溶媒相への水酸化ナトリウムの混入を防ぐ目的でピリジンの希釈剤としてクロロホルム，エチルエーテル，メチルイソブチルケトンなどを用い，混合比の異る溶媒にて抽出を行い，最適の條件を求めた．有機相に抽出された TcO_4^- のストリッピングについては分別された溶媒相にクロロホルムなどの希釈剤を加えてから少量の濃アンモニア水と振りまぜ，水溶液相に TcO_4^-－ピリジンとして移行，蒸発乾固して有機物を除いた．同じ操作を冷却期間約5年の Gross Fission Products，^{106}Ru ニトロシルトリニトラト塩について行ったがこれらは全然抽出されてこない．

[結果] 各種溶媒による抽出の最適條件は下表のようになる．

抽出形	水溶液の状態	溶媒	抽出率	F.P中核種による汚染	その他
ピリジン－TcO_4^-	4M NaOH	ピリジン－クロロホルム（1:1 v/v）	99.9%	$< 10^{-6}$	最適
ピリジン－TcO_4^-	4M NaOH	ピリジン－エチルエーテル（1:2 v/v）	97.0	—	
ピリジン－TcO_4^-	10M NaOH	ピリジン－メチルイソブチルケトン（1:2 v/v）	98.4	—	
$M^+TcO_4^-$?	10M NaOH	メチルイソブチルケトン	84.9	—	

冷却期間の短い核分裂生成物中からの分離や ^{99}Mo，^{99m}Tc の分離については本方法をまだ検討していない．

A 6

シユウ酸添加ＨＤＥＨＰ抽出系について

Distribution of Some Metal Ions in the System of HDEHP vs. Nitric-Oxalic Acid Solution

日本原子力研究所　　木　村　　幹

Kan Kimura

ビス２エチルヘキシルリン酸（ＨＤＥＨＰ）は、ウラン。重希土などの抽出試薬として知られてきた。ＨＤＥＨＰ－塩酸系において、ナトリウムからアクチニドにいたる約５０種類の元素について、酸の濃度を変化させた場合の抽出率の変化、試薬濃度を変化させた時の抽出率の変化を、それぞれしらべ、さきの放射化学討論会、分析化学討論会で発表した。その結果、有機層として、５０％ＨＤＥＨＰ－トルエン溶液をもちい、水層を１Ｎ～0.05Ｎ塩酸酸性とすると、ウラン．希土類元素．トリウム．プロタクチニウム．ジルコニウム．鉄．インジウム．ハフニウムなどが、それぞれ抽出されることがわかつた。また、このような低酸度においては、塩酸を、硝酸、過塩酸に変えても抽出率には、多くの場合たいした影響がない。例えば、希土類元素についていえば、ほとんど同じ抽出率である。すなわち、５０％試薬溶液１Ｎ～0.05Ｎ酸系をもちいるならば、ウランとジルコニウムの分離は、不可能であることがわかつた。

今回は、そこで水層を硝酸酸性とし、これにさらにシユウ酸を添加した場合についてしらべ報告する。まず硝酸の濃度を１Ｎ，　0.5Ｎ，　0.05Ｎと変えた場合についてみると、１Ｎでは、ウランの抽出率はあまり変化せず、プロタクチニウム．ジルコニウムの抽出率は２～３桁減少する。0.05Ｎにおいては、ウラン．希土類元素．トリウム．プロタクチニウムなどの抽出率は、すべて３～４桁減少する。これはシユウ酸の解離の影響とみられよう。次にシユウ酸の添加量を2.5％～5％　に変化させてみると、0.05Ｎ酸性では、シユウ酸2.5％　ですでに抽出率が減少しつくし、2.5～5％の範囲ではほとんど飽和的状態であまり変化がみられない。１Ｎにおいても、2.5％　シユウ酸で、ジルコニウム．プロタクチニウムなどは、抽出率が減少しつくす。このように抽出率は一般に減少することがわかつたが、抽出率の値からいうと、ウランはシユウ酸を添加しない場合、$5\times10^{2}\sim10^{5}$であつたものが１Ｎ，　0.5Ｎで10^{2}以上，0.05Ｎにおいて２０～３０　でまだかなり高く、それに反し、ジルコニウムは、シユウ酸を添加しない場合10^{2}以上であつたものが、１Ｎ～0.05Ｎで10^{-2}，またプロタクチニウムは、添加しない時10^{3}以上であつたものが、１Ｎで　３～６，0.5Ｎ　で１，0.05Ｎ　で～１と減少の割合が大きいことがわかつた。

なお、抽出率を求める方法はウラン，トリウムをのぞきトレーサーを用いるラジオメトリーによつた。照射ウラン硝酸溶液からウランを回収し、ジルコニウムなどから分離した実例も併せて報告する。

A 7　アセチルアセトンによるZr-Nb-95の溶媒抽出法の検討

Studies on the solvent extraction of Zr-Nb-95 with acetylacetone

東北大学 理学部 化学教室　鈴木 信男　○大森 巍

Nobuo Suzuki and Takashi Omori

アセチルアセトンを用いて無担体のZr－95およびNb-95の抽出法を検討した後、Zr－Nb－95の相互分離に応用した。

Zr－95およびNb－95の試料溶液は、あらかじめ放射平衡のZr－Nb－95シュウ酸溶液を用い、陰イオン交換法（Dowex 2 X-8，溶離剤：1M塩酸＋0·01Mシュウ酸）を両核種を分離した後、硫一硝酸分解、あるいは酸性硫酸カリウム溶融を得たものを使用した。

核種を含むイオン強度一定の酢酸塩緩衝溶液5mlに、20％アセチルアセトン—クロロホルム溶液5mlを加え、1－2分振りまぜる。両相を分離後、水相のpHを測定し、井戸型シンチレーションカウンターを各相の放射能を測定する。

この条件では、一回の操作で、Zr-95はpH 3－8で98％、Nb-95はpH 2－5で90％抽出できる。

抽出溶媒として、ベンゼン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテル、酢酸イソアミル、TBP、ケロシンについて調べたが、両核種共クロロホルム、塩化メチレンが最適である。

共存塩類として、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、リン酸一水素ナトリウム、チオシアン酸カリウム、過酸化水素、酢酸ナトリウム、シュウ酸、クエン酸ヒドロキシルアミン、EDTA（二ナトリウム塩）を選んでその影響を検討したが、酢酸塩はほとんど影響を与えない。シュウ酸、クエン酸、EDTAおよびリン酸塩が存在すれば、両核種共ほとんど抽出されない。Nb－95は一般に共存塩類の影響が大きい。過酸化水素が存在すれば、Nb-95は全く抽出されないが、Zr－95はその濃度が小さければほとんど影響を受けない。

有機相に抽出された両核種は、1N以上の硫酸により水相に逆抽出できる。塩酸、硝酸による逆抽出は困難である。

これらの結果をもとに、過酸化水素の存在下で、Zr－Nb－95より放射化学的に純粋なZr－95を良好に分離できる。

A 8

フラボノール抽出による^{95}Zrと^{95}Nbとの分離

Separation of ^{95}Zr and ^{95}Nb by Extraction with Flavonol

東北大学理学部化学教室
東北大学選鉱製錬研究所　岡 好良 ○菅野卓治 阿部重喜
YOSHINAGA OKA　TAKUJI KANNO　SHIGEKI ABE

^{95}Zrと^{95}Nbの分離には従来二酸化マンガンによる共沈法，TTA抽出法などが用いられてきたが，TTAでZrを抽出分離する場合にはシュウ酸および硫酸の存在は許されず，分離の前にあらかじめシュウ酸を分解することが必要とされている。シュウ酸の分解には一般に硝酸一過酸化水素法が用いられているが，この方法ではシュウ酸分解の終点が明らかでなく，そのうえ長時間を要する。さらにニオブが硝酸溶液中で不安定なため加水分解を起してラジオコロイドをつくる危険がある。

シュウ酸は硫酸白煙処理を行えば容易に且つ短時間に分解され，またニオブが濃硫酸溶液中で安定であるため，加水分解を起すおそれもない。このため著者らは硫酸の存在が許されるようなジルコニウム-95とニオブ-95の抽出分離法を得たいと考えて検討した結果，ニオブが濃い塩酸溶液からフラボノールのジイソブチルケトン溶液によって容易に抽出されることを知り，これを用いてジルコニウムとニオブとの分離を試みた。

ニオブは塩酸溶液からジイソブチルケトン単独でも抽出されるが，8Nで48%，10Nで77%抽出されるにすぎない。0.02%のフラボノールを含むジイソブチルケトンを用いて抽出を行った結果は8Nで92%，9Nで95%，10Nで96%のニオブが抽出された。フラボノールを0.1%とすれば9N塩酸溶液から99%のニオブが抽出される。

この条件ではジルコニウムもかなり抽出され，8N以上の塩酸溶液から85～87%の抽出率がえられた。しかしジルコニウムの抽出は硫酸またはEDTAの添加によって6%程度まで抽出率を抑えることができる。

1N以下の硫酸，0.1%のEDTA，シュウ酸，酒石酸はいずれもニオブの抽出を妨害しない。

有機相中に抽出されたニオブは0.5%のシュウ酸溶液でふりもどせば1回で定量的に水相に移り，1N硫酸では1回のふりもどしで83%が水相に移る。

A 9

ニトロシルルテニウムオキシン塩の溶媒抽出
Solvent Extraction of Nitrosylruthenium oxinate.

立教大学理学部　奥野久輝・岩島清・○渡利一夫
山寺秀雄・石森達二郎・水町邦彦
Hisateru Okuno　Kiyoshi Iwajima・Kazuo Watari
Hideo Yamadera　Tatujoro Ishimori・Kunihiko Mizumach

核分裂生成物の重要成分であるルテニウムは，複雑な化学的挙動を示す元素であるが，特に注目されるのはそのニトロシル化合物が非常に安定で，生成しやすく，かつ普通のルテニウム化合物とはかなり異った挙動をすることである。このような点に関連する研究の一つとしてニトロシルルテニウムオキシン塩の溶媒抽出を試み，加藤・岡両氏の報告[1]に従って行ったルテニウムオキシン塩の溶媒抽出の結果と比較した。

ニトロシルルテニウムオキシン塩の場合には，溶媒としてクロロホルムを選び pH 10 でオキシン塩の生成および抽出を行った場合に最もよい結果が得られた。一方ルテニウムオキシン塩の場合には，加藤氏らの報告の通り最適 pH は 4～6 であった。

実験　1) ニトロシルルテニウム試料の調製：二酸化ルテニウムを水酸化カリウムと溶融，水に溶かし塩酸を加えて塩化物溶液とする。これに放射性塩化ルテニウムの塩酸溶液を加え，ヒドロキシルアミンで還元後，一酸化窒素を通じ，Fletcherらの方法[2]に従ってニトロシルルテニウム水酸化物を得る。これを 2 N 塩酸に溶かして試料とする。

2) 抽出操作：試料溶液に 0.5 M オキシン－6 N 酢酸溶液を加え，水酸化ナトリウムで pH を調節し，あたためてオキシン塩を生成させる。冷却後溶媒とふりまぜて各相の放射能を Baird Atomic 社製シンチレーションカウンターで測定する。

結果　1) 溶媒の選択：第1表に示すように，クロロホルム，シクロヘキサノン，イソアミルアルコールの場合に高い抽出率が得られたが，後二者はオキシン塩となっていないニトロシルルテニウムをもいくらか抽出する。　2) pH の選択：第2表に示すように pH 10 で最もよい結果が得られたが，一般に普通のルテニウムオキシン塩よりも抽出率は低い。

3) ニトロシルルテニウムオキシン塩およびルテニウムオキシン塩のクロロホルム－水溶液相間の分配係数：各々の塩について抽出をくりかえした結果，それぞれの最適 pH において 90±30 および ～2000 であることがわかった。

第1表　ニトロシルルテニウムオキシン塩の分配比

溶媒	pH 4	pH 7	pH 10
クロロホルム	1.6 (<0.01)	3.3 (<0.01)	4.9 (<0.01)
四塩化炭素	0.17 (<0.01)	1.1 (<0.01)	1.4 (≲0.01)
ベンゼン	0.44 (<0.01)	2.0 (<0.01)	3.3 (<0.01)
シクロヘキサン	0.09 (≪0.01)	0.13 (≪0.01)	0.07 (<0.01)
シクロヘキサノン	1.8 (0.07)	3.2 (0.03)	5.4 (0.03)
エチルエーテル	0.28 (<0.01)	0.9 (<0.01)	1.0 (<0.01)
イソアミルアルコール	2.1 (0.09)	5.9 (0.04)	6.4 (<0.01)

（この実験では加熱時間不足のため恐らくオキシン塩の生成不完全で，従って分配比も低くなっている。かっこ内はオキシンを加えないで同様に処理した時。）

第2表
pH による分配比の変化

pH	ニトロシルルテニウム		ルテニウム	
	HCl 溶液	HNO_3 溶液	HCl 溶液	HNO_3 溶液
3	—	—	55	38
4	4.1	3.1	81	64
5	6.0	3.3	123	62
6	6.3	3.9	81	58
7	6.6	4.5	47	42
8	7.2	6.2	25	22
9	8.2	7.7	18	15
10	13.7	13.0	14	12
11	9.0	7.5	13	9

(1) J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 378 (1955).　(2) 第3回放射化学討論会 (1959).

A10

無担体Auの溶媒抽出法による分離
Separation of Carrier Free Au by Solvent Extraction

東北大学・金研

後藤秀弘，鈴木進，齋藤節，○岸本睦義
Hidehiro Goto, Shin Suzuki, Makoto Saito, Mokuyoshi Kishimoto.

サイクロトロンにより加速したプロトンを白金ターゲットに照射して生成した放射性Auをターゲットと共に王水処理した後塩化物の形で酢酸エチル抽出を行い無担体Auを得て，これを試料として無担体Auの弗化物，塩化物，臭化物および沃化物を作り，ハロゲン化水素酸水溶液からの各種有機溶媒による抽出法の検討を行った。
即ち，Auのハロゲン化物のHF，HCl，HBr，HIの各1N，3N，6N水溶液5ml.をとり有機溶媒として，イソープロピルエーテル，メチルーイソーブチルケトン，アミルアルコール，酢酸アミル，エチルエーテル，酢酸エチルの各5ml.を用いて1分間振盪後，抽出分離して有機層の放射能強度をγ線シンチレーションカウンターを用い定位置で測定を行いおのおのの條件での抽出率を比較検討した。

その結果マクロ量のAuの場合と無担体状態のAuの場合とでいずれも，各條件での各有機溶媒に対する挙動はほとんど同じであり，弗化物，沃化物においては抽出率はその酸濃度に影響されるが塩化物および臭化物は比較的にその影響が少ない。メチルーイソーブチルケトンおよびアミルアルコールが無担体Auの抽出に対して弗化物を除くハロゲン化物に有効である。また，臭化物に対するイソープロピルエーテル，および酢酸アミルによる抽出においては酸濃度による影響が大きいので，1N－HBrにNaBr，$NaClO_4$，$HClO_4$などをおのおの加えて臭素イオン濃度または酸濃度が6モルになるようにして抽出率の検討を行ったところ6N－HBr水溶液での抽出と等しいかまたはそれ以上の抽出率を示した。

A11

硝酸溶液からの希土類元素のアミン抽出及び陰イオン交換について

A Study on Anion Exchange and Amino Extraction of Rare Earth Elements in Nitric Acid

日本原子力研究所

○市川 富士夫，宇留野 仁

Fujio Ichikawa, Shinobu Uruno.

新しい溶媒抽出剤としてアルキルアミンが最近盛んに研究されている。アミンによる抽出は陰イオン交換に基くともいはれ液状陰イオン交換体の別名もある。しかしその機構については尚研究の余地がある。演者らは前にU，Pa，Thの陰イオン交換とアミン抽出の比較を行ったが，今回は硝酸溶液中の希土類元素について陰イオン交換，アミン抽出およびTBP抽出を行って比較検討した。希土類の試料は輸入アイソトープまたはJRR－1で中性子照射して作ったアイソトープを用い，バッチ法でKdを測定した。アミンは市販のTri－n－octylamine（三級アミン）Amberlite LA－2（二級アミン）Primen JM-T（一級アミン）の30％ケロシン溶液を用い，樹脂はDowex 1 x 8を使った。8Nの硝酸溶液からの希土の樹脂へのKdはLaからGdまで原子番号の順に減少しGdから先はKdの差が少い。一方，TBP抽出のKdはMcKayらの示す通り原子番号と共に増大しGd位から増大の度合がやゝ減る。アミン抽出では，Primen JM－Tの場合は陰イオン交換樹脂と同じく原子番号の増加と共に著しくKdが減少する。Amberlite LA－2およびTri-n-octylamineの場合は僅かながら減少の傾向がある。以上の結果から硝酸溶液よりの希土類元素のアミン抽出はTBP抽出よりもむしろ陰イオン交換に類似しているという事が判った。

A12

陰イオン交換樹脂に対するポロニウムの挙動

Anion Exchange Behavior of Polonium

日本原子力研究所　　矢島聖使，柴　是行，○川島　敏
電気通信研究所　　Seishi Yajima, Koreyuki Shiba, Toshi Kawashima

ビスマスを冷却材とする半均質炉の研究の一環として、ポロニウムの連続除去法の研究、炉材料の防蝕の研究などをするに当つては、種々の元素からのポロニウムの分離が問題となる。そこで先づ種種の溶液におけるポロニウムの陰イオン交換樹脂に対する挙動を検討した。

すなわち、ポロニウムの塩酸、硝酸、硝酸アンモニア溶液、ならびに錯塩形成剤を含む溶液における陰イオン交換樹脂に対する分配率Kdを求めた。しかる後、そのKdに基づいて、電気化学的性質を利用し難いポロニウムと水銀との分離に陰イオン交換樹脂を用い良好な結果を得た。

Kdの決定はバッチ法によつた。ポロニウムを含む所定の組成の溶液一定量を共栓付三角フラスコにとり、これに一定量の陰イオン交換樹脂を加え、一昼夜放置後溶液相を分離し、適当な溶液として銀円板にポロニウムを析出させ、そのα-Countingを行い、それからKdを算出した。

一方、ポロニウムと水銀との分離に用いたイオン交換樹脂カラムは9mmφ×35～50mmのもので、常に新しい樹脂を用い、使用前にConditioningを行つた。

このような方法で得られたいくつかの結果を次のFig 1.，Fig 2.に示した。

Fig 1.のⅠは塩酸溶液におけるポロニウムのKdの酸濃度による変化を、Ⅱは硝酸溶液、Ⅲは硝酸アンモニア溶液のそれであり、Ⅳは水銀の硝酸アンモニア溶液におけるKdの変化を示す。なお、カラムを用いたポロニウムと水銀との分離の溶離状態をFig 2.に示した。Fig 1.のKd値から、水銀とポロニウムは、溶離剤として、4M NH_4NO_3を用いれば、先づ水銀だけ溶離されることがわかり、カラムの実験結果もよく説明されるがポロニウムはKd値が大であるにも拘らず6M HNO_3～8M HNO_3で溶離される。

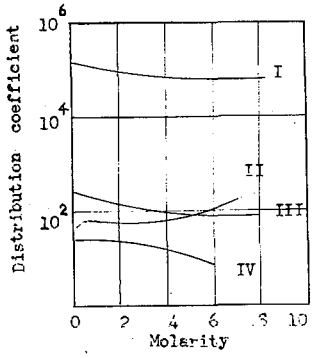


Fig. 1.

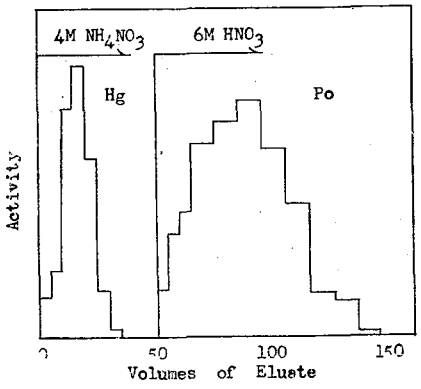


Fig. 2.

A13

陰イオン交換樹脂による^{99}Tcと^{106}Ruの分離

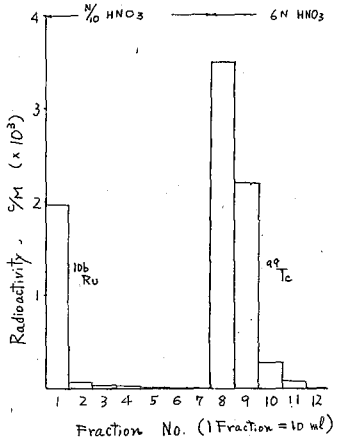
Separation of ^{99}Tc and ^{106}Ru on Anion Exchange Column

名古屋工業技術試験所　　河島達郎
Tatsuro KAWASHIMA

1　核分裂生成物から分離した^{99}Tcは^{106}Ruを伴うことが多いが、^{106}Ruの除去はその複雑な化学性のために非常に困難である。筆者はさきにイオン交換膜を用いて^{99}Tcの精製を試みたが[1]、さらに簡単に利用できるイオン交換樹脂による方法を検討した。^{99}Tcの陰イオン交換はIchikawa[2]、松浦[3]、Huffman[4]らによって報告されており、それらによると吸着した^{99}Tcの溶離にはHNO_3または$HClO_4$を用いればよい。一方Ruのイオン交換は複雑で、陰・陽イオン交換体に対して部分的に吸着ないしは溶離される傾向を示し、したがって相互分離を目的とするときは、たとえば陰イオン交換樹脂に対しては、^{106}Ruができるだけ吸着されないような液性にすることが解決の第一歩である。HNO_3溶液については0.01～0.1Nのとき、陽イオン性Ruが最も多い[5,6]が、その他簡単にえられる試薬についてHCl, H_2SO_4, $NaOH$などで検討したが、いずれもHNO_3溶液よりも不満な結果を示した。

2、分離は混合溶液を0.1N HNO_3溶液としてDowex 1-x8（5mmφ×50mm）に通し（15min/10ml）、0.1～1N HNO_3で^{106}Ruを流出させてから6N HNO_3を用いて^{99}Tcを溶離した。

3、30%の^{106}Ruを含む混合溶液を用いた（G・M管窓から2cmで測定）とき、溶離した^{99}Tcのfractionに伴う^{106}Ruはほぼ1%であった。



〔文献〕

1) 河島・甲田 "第3回放射化学討論会"（昭和34）
2) F. Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1126 (1959)
3) 松浦, 分析化学, 7, 792（昭和33）
4) E. H. Huffman, et al : J. Inorg. Nuclear Chem., 3, 49 (1956)
5) 河島, 名工試報 9, 234（昭和35）
6) P. G. M. Brown, et al : "2nd. Geneva Report", 17, 118 (1959)

A14

焦点クロマトグラフ法の研究 VII. STPによるFPの分離.

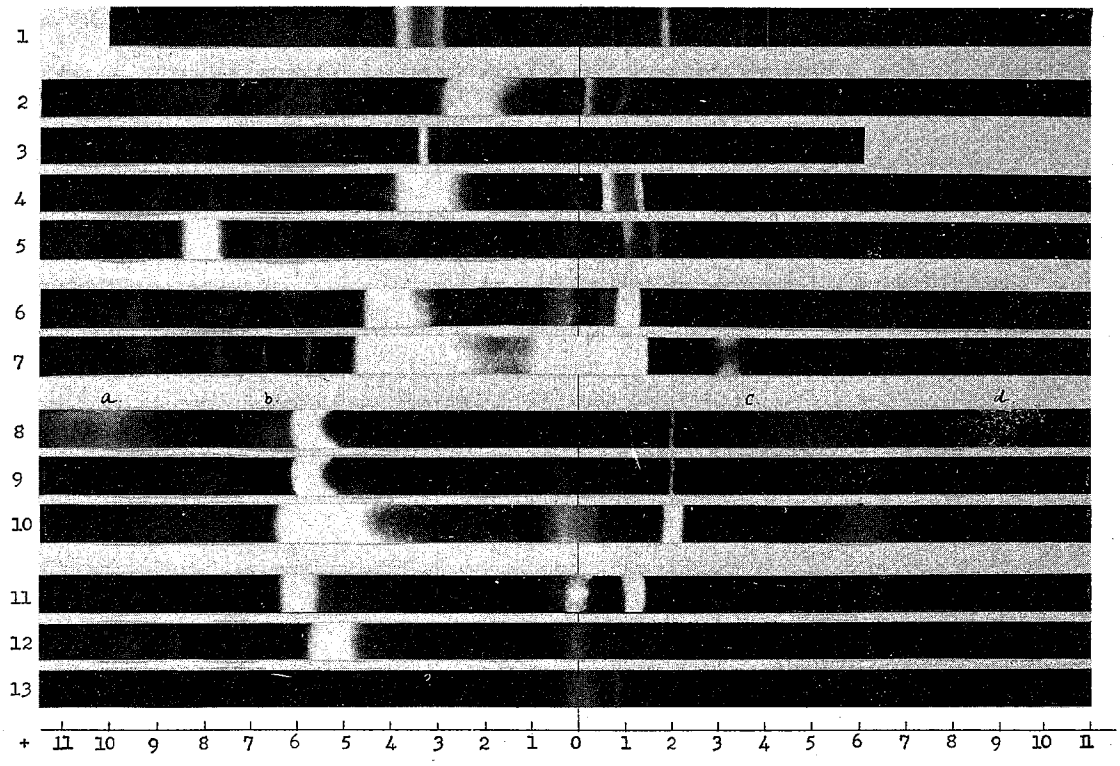
Studies on the focussing chromatography VII. Separation of fission product by STP.

広島大理　品川睦明. ○大吉昭.

Mutsuaki SHINAGAWA, Akira OYOSHI.

焦点クロマトグラフ法によるFPの分離について次の諸條件を考慮しつつ検討を重ね、夫々( )内に示すものが適当であるとの結論に達した。a. 錯化剤の種類、濃度、pH(STP、0.05M、4～10)。b.錯解離剤、濃度(塩酸、0.1M.)。c. 試料FPのpH(1～3)。d 媒体(東洋沪紙、No.50)。e.電圧勾配と通電時間(25 V/cm, 15～25分)。以上の條件の他にFPの冷却期間、処理可能量、分離核種の検出手段であるオートラヂオグラフ法、分離核種の同定、定量の問題等について得た知見について述べる。オートラヂオグラム. 1は100日冷却FPで+側(中央より左)の希土類の分離を示す。2,4,5は1.5年冷却FPについて通電の時間的変化(15分,20分,30分)を示し、3(露出20分)は4(露出100分)より分離線の実質的内容を示す。6(露出100分)で現われないCsは7(露出16時間)の右端で帯状に現われる。Csの分離は完全であるから^{137m}Baによる^{137}Csの定量を検討中である。8(露出60分)のa,b,c,d部の雲状の像は100分後に改めて作製した9(露出60分)および10(12時間露出)では消滅することから短寿命の核種であることが判る。11(FP), 12(^{144}Ce-^{144}Pr), 13(^{106}Ru-^{106}Rh)からも左端に同様の核種が見出されている。

オートラジオグラフ.(富士X線フィルム使用。20°C, 4分, 指定現像を行った。)



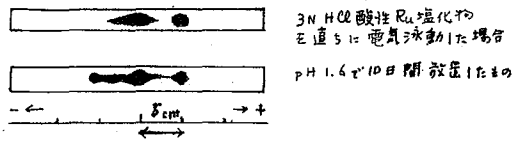
A15

ルテニウム ^{106}Ru の3紙電気泳動
Paper Electrophoresis of Ru-106

東京大学教養学部

○松浦二郎・西川勝
Jiro Matuura・Masaru Nishikawa

^{106}Ru の塩酸溶液の電気化学的性質をしらべる補助手段として3紙電気泳動法をもちいた。実験はpH 1.0, 1.6, 2.0 の HCl-KCl 緩衝液でイオン強度は0.15として行った。ルテニウムの3N塩酸溶液をあらかじめ前記の緩衝溶液で希釈放置すると原液と異る3紙電気泳動クロマトグラムがえられる。(第1図)



第1図. pH1.6 の HCl-KCl 緩衝液を溶媒に用いた ^{106}Ru 塩化物の3紙電気泳動
(300 V, 100分)

第1表 A. エイジングした試料中のイオン種存在比
(但しエイジングと泳動の溶媒は同一)

溶媒 \ 電荷	−1	0	+1
pH 1.0	0.13~21(0.18)	1	0.1 (0.27)
1.6	0.22~27(0.42)	1	0.25~23(0.45)
2.0	0.30~52(0.34)	1	0.27~39(0.51)

B. 3N HCl 中の試料を異る溶媒で電気泳動した場合のイオン種存在比

溶媒 \ 電荷	−1	0	+1
pH 1.0	0.14	1	0
1.6	0.18	1	0
2.0	0.17	1	0

数字は ^{106}Ru の放射能によるクロマト極大値比
( )内は面積比.

pH 1.0~2.0 の緩衝溶液であるing した塩化ルテニウム溶液では −1, 0, +1 価のイオン種の存在が明かで, −2 +2 のイオン種も微量の存在を否定できない。放射化学的に測定した各イオン種の存在比を第一表に示した。

塩化ルテニウム − 3N HCl 溶液中では, 大部分が中性の Ru(III) で, $[RuCl_4(H_2O)_2]^-$ のような陰イオンを含むものと推定される。pH 1.0~2.0 イオン強度 0.15 の緩衝溶液中では $RuCl_2^+$ のような1価陽イオンの生成が認められる。pH の変化による +1 または −1 価のイオン種の存在量の相違は明かでないが, 実験の誤差を考えると pH 1.0~2.0 の間では大きな相異はないように認められる。すなわち $[Cl^-]$ 濃度 0.15 M, pH 1.0~2.0 の間では約50%が $[Ru^{III}]^0$ で残りの50%を, ほぼ等量の $RuCl_4^-$, $RuCl_2^+$ で構成すると推定される。3N 塩酸溶液においては $RuCl_2^+$ の存在は検出されなかった。

以上の観察は対応する溶液の吸収スペクトル, ポーラログラフによる Ru^{III} の水素触媒波の観察の結果と矛盾しない。

A16 沪紙電気泳動による F.P の分離

A rapid method for the separation of fission products by paper electrophoresis

放射線医学総合研究所 ○河村正一，伊沢正実
Natl. Inst. Radiol. Sci. Shoichi Kawamura and Masami Izawa

核分裂生成物の成分である ^{90}Sr, ^{95}Zr, ^{137}Cs, ^{144}Ce を簡単な操作で分離するのにペーパークロマトグラフが用いられる。しかしこの方法は展開にかなり時間がかゝる。演者等は迅速でしかも簡単な操作で，これらの核種を分離する目的で沪紙電気泳動で分離を行った。電解液は酒石酸，酢酸，ギ酸，クエン酸および，これらにアンモニア水を添加して pH を変えたものを用いて分離状態をしらべた。その結果クエン酸および酢酸を電解液として20分間の短時間の泳動でこれらの核種を分離することが出来た。方法は東洋沪紙 No.51, 2×40 cm を10%塩酸で処理したものに陽極側から10cmの箇所に試料（Tracer量の ^{90}Sr, ^{95}Zr, ^{137}Cs, ^{144}Ce 溶液に電解液または必要に応じて 0.05M Sr, Zr, Cs, Ce の担体を加えたもの）0.005cc をスポットしプラスチック板で沪紙を挟み沪紙の片面を流水を通した冷却槽で冷し一定電圧で20分間泳動し風乾后ペーパークロマトグラムスキャンナーで計数するか或はオートラジオグラフイで分離状態をしらべた。その結果はまとめるとつぎのようになる。

(1) 0.05Mクエン酸アンモニウム（pH 3.5）を電解液としたときは陰極に向って ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{144}Ce, ^{95}Zr の順に動き移動巨離は Tracer 量の試料では ^{137}Cs は 25.5 cm ^{90}Sr は 19 cm ^{144}Ce は 10 cm で ^{95}Zr は原点に留る。また 0.05M の Cs, Sr, Ce, Zr を加えた試料では ^{144}Ce の動きがやゝ早くなり移動巨離は 16cm となるが，これらの核種の相互分離は可能である。

(2) 0.1M サク酸アンモニウム（pH 6.2）では陰極に向って ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{144}Ce, ^{95}Zr の順に動き移動巨離は ^{137}Cs は 22cm ^{90}Sr は 16cm, ^{144}Ce は 12cm で ^{95}Zr は原点に留る。また担体を加えたときは ^{90}Sr と ^{144}Ce の分離がやゝ悪くなる傾向がある。

(3) 電解液に酒石酸，ギ酸を用いたときは適当な pH を選べば，これらの核種の中の2ヵ至3ヶを分離することが出来る。

以上の実験結果から ^{90}Sr, ^{95}Zr, ^{137}Cs, ^{144}Ce は電解液として 0.05Mクエン酸アンモニウム（pH 3.5），0.1M酢酸アンモニウム（pH 6.2）で，それぞれ 40 V/cm, 30 V/cm の電圧で20分間の泳動で迅速簡単に分離することが出来た。

A17

金属状水銀による ^{203}Hg の捕集について

The Removal of ^{203}Hg in Aqueous Solution with Mercury Metal

日本原子力研究所　　矢島聖使，亀本雄一郎，○山岸　滋

Seishi Yajima, Yuichiro Kamemoto, Shigeru Yamagishi

〔目的〕 放射性核種の捕集法の一つとして、今までに、電気的により貴な元素をより卑な金属上に析出させる電気的置換法や、Meinke らのアマルガム法などが報告されている。演者らは、希釈する放射性核種の捕集に、金属とそのイオンの交換反応を適用する方法を、水銀，イリジウム，コバルト，亜鉛，スズなどの金属について検討中であるが、種々の興味ある知見を得ている。特に、溶液中にほとんど担体を含まない状態で存在するトレーサーは、簡単な操作により短時間で100%近く捕集しうることが明らかとなつた。今回は、金属状水銀を用いての水銀イオンの捕集法について報告する。

〔方法〕 0.1～2g の間で6種の量の金属水銀を5 mℓ の有栓シリンダーに秤りとり、それぞれに水銀トレーサー溶液2mℓを加えて手でよく振りまぜたのち1日放置し、そのうち1mℓをとり、放射能を測定し、最初に加えた溶液の放射能と比較して交換率を求めた。この結果、水銀量が 0.8g以上になると交換率にあまり影響を与えないことがわかつたので、以後の実験では約1 g の水銀を使用することとした。

振りまぜの程度を3段階に分けて交換率をしらべたところ、有意の差があつたので、以後振りまぜ器を用いることとした。

次に、加える水銀トレーサー溶液の条件を、水溶液，硝酸々性溶液，塩酸々性溶液，硝酸ナトリウム溶液などにして、振りまぜた時間と交換率との関係をしらべ、また、鉛イオンの影響を検討した。一方、コバルト，イリジウム，亜鉛，スズなどのトレーサーの金属水銀への捕集の状態についても、上記の二三の条件で、あわせしらべた。

〔結果〕 水溶液中では、用いた5種のトレーサーのうちイリジウム以外のトレーサーは30～60分で100%近く水銀に捕集される。従つて水溶液では、水銀イオンを選択的に捕集することは不可能である。硝酸々性溶液では、水銀トレーサーは水溶液の場合と同程度に捕集される。一方、電気的に水銀より卑な金属の一例として亜鉛トレーサーを用いた同様な実験では、亜鉛トレーサーはほとんど捕集されない。このことは、硝酸々性溶液で行なうならば、いろいろの放射性核種の混合した溶液から放射性水銀を選択的に金属水銀で捕集することができる可能性を示している。

又、放射性核種を製造する際に副反応として生ずる水銀を除去する目的に本法が適用しうるかどうかを検討した。鉛を中性子照射すると（n,p）反応で ^{203}Hgが生ずることが知られている。本法を適用してこの水銀を除去する場合に問題となる鉛の妨害をしらべた。硝酸々性の溶液に mg／mℓ 程度の鉛を加えて同様の操作を行なつた。この場合にも、水銀トレーサーの交換率の差異は見られなかつた。このことは、上記の目的に本法が適用しうることを示すものと考える。

A18

TcとReの蒸留分離について
Separation of Tecnetium and Rhenium by Distillation Method

京都大学 理学部　石橋雅義・藤永太一郎・○小山睦夫
Masayoshi Ishibashi　Taichirō Fujinaga・Mutsuo Koyama

1．TcとReは化学的性質が極めて類似しており，Tcの分離分析のさいに，Reはしばしば担体として用いられる。天然鉱物や隕石などに含まれている極微量のTcや，ReおよびMoを含む試料の放射化学的分析を行う場合には，TcとReの分離が必要である。現在までに，TcとReの分離法には，陰イオン交換法，ペーパークロマトグラフ法，硫化物沈殿法などが提案されているが，目的によっては必ずしも良好な方法であるとはいえない。

演者らは，硫酸溶液より蒸留することにより，ReとTc分離の可能性を追求し，所期の結果を得たのでここに報告する。

2．ReとTcはいずれも最高原子価である7価で存在すれば，硫酸溶液中より，水と共に蒸留されるが，Tcのみを選択的に還元しておけば水と共には留出しないので，硫酸の留出にともなって蒸留される。一方Reは，$SnCl_2$ のごとく比較的強い還元剤で還元しても，熱硫酸中では，直ちに酸化されて，ReO_4^- となり，水と共に蒸留される点に着目して，蒸留分離の基礎的条件を詳細に検討した。

キャリヤーガスとしては，空気，炭酸ガス，および水蒸気を用いたが，水蒸気によれば，最も分離の効率が良いことがわかった。還元剤には塩酸ヒドロキシルアミン，および，$SnCl_2$ を検討したが，$SnCl_2$ を加えれば，スズが一部蒸留されるので，塩酸ヒドロキシルアミンの方が好適である。

3．本法により，10mgより無担体までの量のReとTcを約一時間以内で分離することができる。なお，Reより分離されたTcは，酸化剤，たとえば，硝酸，重クロム酸カリウムなどを加えて蒸留すれば，酸化されて蒸留されるようになり，その他の不揮発性の元素より分離することができる。

A19

RuのFe(OH)$_3$への共沈について
Co precipitation of Ru with Fe(OH)$_3$

京都大学 理学部　石橋雅義・藤永太一郎○小山睦夫
Masayoshi Ishibashi, Taichiro Hujinaga, Mutsuo Koyama

1. 核分裂生成物質中に含まれるルテニウム（^{103}Ru：H.L. 40 d，^{106}Ru：H.L. 1.0 y）は比較的他核種より長寿命であり，冷却期間中の放射能の寄与がかなり大である。また，ルテニウムは多くの原子価状態を有するために，化学的挙動が複雑となり，分離，分析に，あるいは，放射性汚染除去などの観点より，問題点が多い。

演者らは，さきにタングステン，モリブデン，バナジウム，などの元素について，水酸化オニ鉄沈澱への共沈を検討したが，今回は，上記の観点にもとづいて，ルテニウムについて，同じ検討を行った。すなわち RuO_4 として蒸溜して，あらかじめ原子価を8価にととのえたルテニウムはアルコールを用いて，すべてRu^{4+}の状態に還元し，別に上記報文と同じ条件にて調製した水酸化オニ鉄沈澱をこれに加えたのち，pH，温度などを適当に調節，熟成する。

これによって得られた結果ではRu^{4+}はpH 6〜7において，最も共沈率が良く，酸性，アルカリ性の双方において減少する。

この性質を適当に利用すると，テクネチウム，レニウムなどと分離しうると考えられる。

ルテニウムの4価以外の原子価状態のものについても共沈率－pH関係を測定し，唯今ある結果を得た。

第 1 日

10 月 6 日 (木)

B 部 会

第 2 会 場

論文番号 B 1～B 21

B 1

TBP/ケロシン溶媒の放射線損傷 — U, Th, F.P. および硝酸の挙動変化について —

Radiation Damage to TBP/Kerosene — Behavior Changes of U, Th, F.Ps and Nitric Acid —

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

石原健彦, 辻野毅, 古牧睦英, 山本寛
T. Ishihara, T. Tsujino, Y. Komaki, Y. Yamamoto

演者らは先にTBP/ケロシン溶媒の放射線損傷とF.P.および硝酸の挙動変化について報告したが、ここでは更にU, Thの挙動変化およびそれらが共存する場合のF.P.(^{95}Zr-^{95}Nb, ^{106}Ru-^{106}Rh)と硝酸の挙動変化、損傷による溶媒の性状変化等について実験および考察を行った。30 vol.% TBP/ケロシンを^{60}Co γ線で1.8×10^4～1.8×10^8 r照射したものを用いて25°および65°Cで分配係数(k_d)、ストリッピング%(S%)、密度、粘度等を測定し、相分離時間、乳化物生成についても調べた。

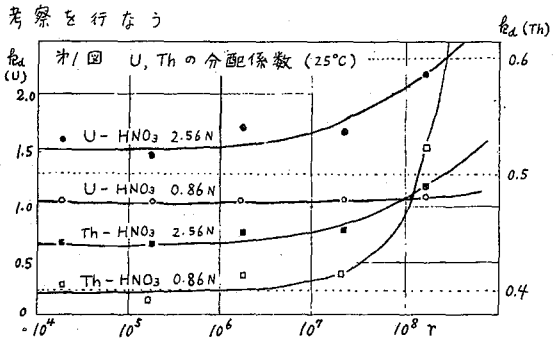
分配係数　溶媒損傷によるU Thのk_d変化は^{95}Zr-^{95}Nbほど著しくなく唯僅かに上昇する。(第1図)　U, Th共存時におけるF.P.のk_d変化は共存しない場合とほぼ同傾向を示し大差なく、唯共存時には低下する(第3図)硝酸のk_dは照射により殆んど変らず、U, Th共存時にも僅かに上昇するにすぎない。

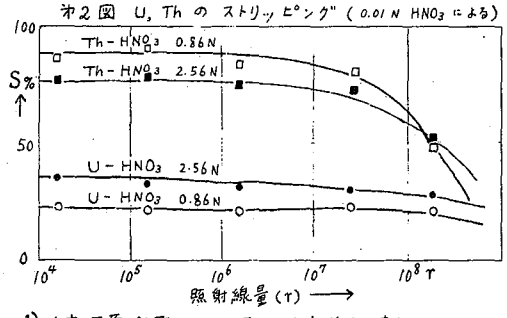
ストリッピング　溶媒損傷によりUのk_dとS%、Thのk_dは余り変らないが、ThのS%だけが著しく低下する。(第2図)　^{95}Zr-^{95}NbのS%はU, Thの共存により殆んど影響されないが、^{106}Ru-^{106}RhのS%はU, Th共存により上昇する。(第4図)

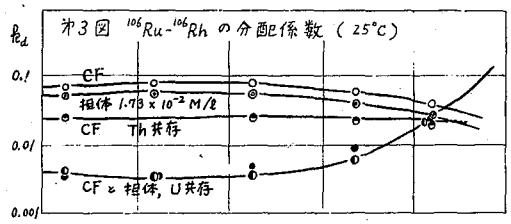
乳化物生成と相分離　乳化物は^{95}Zr-^{95}Nb抽出の場合にのみ生成し損傷による相分離時間変化は乳化物生成時を除いては小さい。

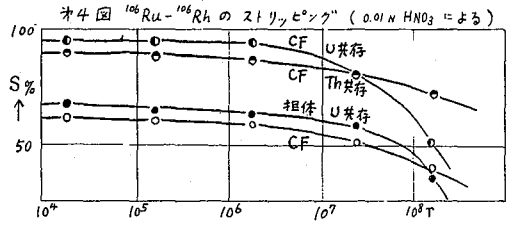
粘度・密度変化　10^6 r程度の照射では粘度および密度は殆んど変化せず、10^7～10^8 r照射で僅かに上昇する。これはケロシンの損傷よりもTBPの損傷にもとずくものと考えられる。(第5図)

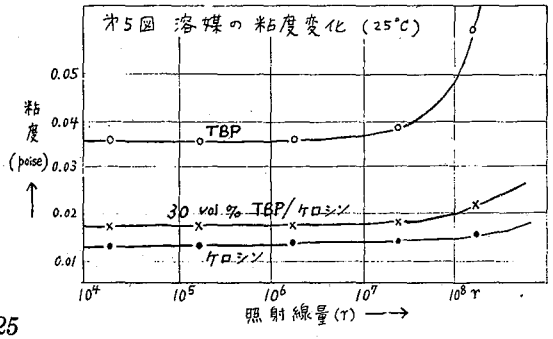
これらの結果および温度変化の影響につき考察を行なう











1) 山本, 石原, 辻野: 第1回原子力研究総合発表会, D12 (昭和35年2月)

B 2　硝酸塩分解法による分散型核燃料の製造について

Study on Preparation of Dispersion Fuels by Thermal Decomposition of Uranium or Thorium Nitrates.

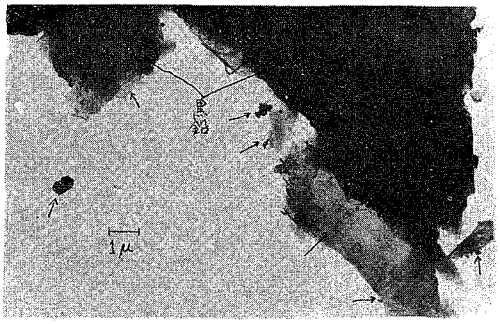
日本原子力研究所　山本寛 ○下川純一　岩本多実　三島昌夫　小林紀昭

Y. Yamamoto, J. Shimokawa, K. Iwamoto, M. Mishima, F. Kobayashi

酸化ウラン粉末を黒鉛粉末中に分散した核燃料の製造は (1) ふつう、まず酸化ウラン粉末を造ってから、黒鉛粉末と混合し、圧縮加工成型する混合法がとられ、(2) また、黒鉛粉末をあらかじめ圧縮加工しブロック状にしてから、これに硝酸ウラン溶液を透過させ、不活性気流中で熱分解させる透過法とがとられている。いづれの方法でも酸化ウラン粉末を黒鉛粉末中に良好に分散させる工夫が研究されている。われわれは酸化ウランと黒鉛との重量比が1：50になるように、硝酸ウラン溶液と黒鉛粉末とをあらかじめ混合してから、不活性ガス気流中で200～350°Cで熱分解を行ない、さらに800°Cに加熱してから、700°Cで水素還元を行ない二酸化ウラン粉末と黒鉛粉末との混合物を造る方法を試み、生成した酸化ウラン粉末の大きさや黒鉛粉末との混合状態などについて調べたので報告する。X線回折、赤外分析によって酸化還元状態を、電子顕微鏡によって形状を観察した。

生成した酸化ウランのX線回折結果では U_3O_8 が主であり　水素還元したものでは UO_2 が主であった。電子顕微鏡写真によれば生成した酸化ウランは大きさが殆んどが 0.2～0.4 μであり、黒鉛粉末のまわりに付着した状態で存していることが観察され、粒径の大きい酸化ウラン粉末は数が少なく、黒鉛粉末外に存し、粒径は 2μ 程度であった。

したがって酸化ウラン粒子の粒径分布に特別の制限がなく、この程度で許される場合なら、黒鉛粉末の粒径を適当にえらべばかなり良好な混合状態を示す酸化ウランと黒鉛との混合粉末を得ることができると考えられ、圧縮成型すれば核燃料を製造することができよう。同様なことを硝酸トリウム―黒鉛系および硝酸ウラン―硝酸トリウム―黒鉛系についても実験を行なった。



熱分解後の電子顕微鏡写真
(矢印は酸化ウランを示す。)

B 3

分散型核燃料の酸化における挙動について。
Study on Oxidation Behavior of Dispersion Fuels

日本原子力研究所
原子力工学部化学工学研究室　山本寛，下川純一，岩本孝夫，三島昌夫，小林紀昭.
Y. Yamamoto, J. Shiomokawa, K. Iwamoto, M. Mishima, F. Kobayashi

黒鉛－UO_2系半均質燃料の再処理研究の一環として，再処理以前にあらかじめ黒鉛中のUO_2をU_3O_8に変換することを試みた。その理由は，(i) UO_2のU_3O_8変換に伴う体積増加によって，UO_2と黒鉛との分離の度合が上昇する。したがって，再処理操作が簡易化されるのと推察される。(ii)酸またはアルカリ溶液に対するU_3O_8の溶解度が大である。したがって化学分析操作が容易になる――等の推定に基づいていた。

UO_2の酸化に当っては，その反応の度合に対する加熱温度と酸素流通量との影響，黒鉛中におけるUO_2の挙動，さらにU_3O_8の化学的安定性等を調べた。これらの解析にあり，電子顕微鏡，光学顕微鏡，X線回折装置，赤外分析装置，超音波発生装置等を使用した。

酸化試料として，天然黒鉛－UO_2系，または人造黒鉛－UO_2系ペレット（成分重量比50：1），あるいはその粉末を使用した。ペレットの粉砕にはボールミル，パルベライザー，あるいはアトマイザー等を使用したが黒鉛UO_2混合粉体の平均粒径はおおよそ20～60μの間にあった。

黒鉛中におけるUO_2酸化に対する実験法およびその結果は次の様であった。

まず炉中温度500～800°Cに加熱したマッフル炉あるいは管状炉中にペレットあるいはその粉末試料を挿入し，それに流量約0.6 l/min の酸素を供給してUO_2を酸化した。

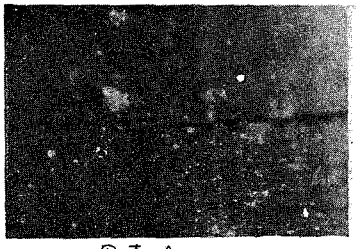


写真 A.
亀裂の生じたペレット

炉中温度が600～700°C間で酸化反応が最良進行（U_3O_8収率約95%），それ以上では黒鉛が燃焼，それ以下ではU_3O_8の収率が極めて悪かった。酸化試料を水素還元し，それを再び酸化することによって，約100%近いU_3O_8の収率を得た。

酸化によってペレットに亀裂が生じたが（写真A参照），この亀裂はUO_2のU_3O_8変換に伴う重量変化によるものとは考へられず，むしろそれはペレット成型の際混入したものと想像される空気相の膨張によって作られたものと推定された。この現象はペレット断面および表面における粟状の気泡として観察された。UO_2の酸化によって生じたU_3O_8はこの空洞に集合し，黒鉛中にはUO_2離脱後の空孔が残った（写真B参照）。このためUO_2のU_3O_8変換に伴う体積変化のみによってペレットを解砕することは不可能であった。しかしながら，黒鉛中におけるUO_2の酸化および，生じたU_3O_8の挙動については，なお研究の余地がある。

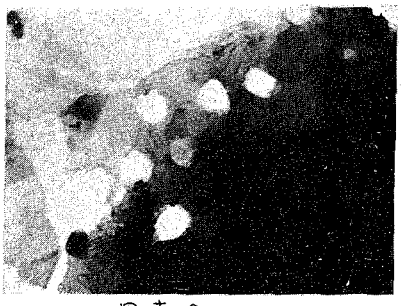


写真 B
UO_2離脱後の黒鉛の空孔.

B 4

分散型核燃料の再処理（硝酸溶解による FP 除去について）
Reprocessing of Irradiated Dispersion Fuels
Fission Products Removal by Nitric Acid Disolution

日本原子力研究所　山本寛，下川純一，○岩本多美，三島昌夫，小林紀昭
Y. Yamamoto, J. Shimokawa, R. Iwamoto, M. Mishima, F. Kobayashi

UO_2－黒鉛系分散型核燃料の再処理に当っても，従来の湿式溶媒抽出再処理操作が適用できる。UO_2の粒径を適当にとれば，燃料照射に当って，黒鉛中にある程度の核分裂生成物が，反跳現象によって捕獲され，しかも溶解操作によって流出しない性質を有するので，FP 除去を目的とする溶媒抽出操作が簡易化される。

われわれは，UO_2を黒鉛に均質に分散した実験の燃料ペレットを JRR－1 原子炉で，中性子束～2×10^{11} n/cm²·sec，5時間/日，5日/週 照射を 8 週間行ったもの，および，2 週間行ったものを 100 日以上冷却したのち粉砕し，その粉砕試料の溶解時における FP の挙動を調べた。

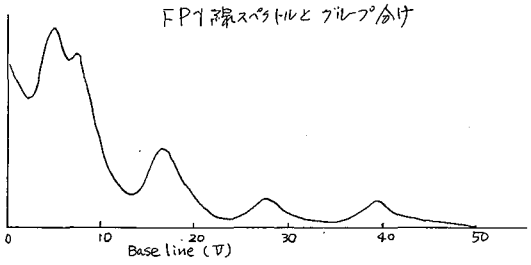
UO_2を含む試料に対しては，1:1 硝酸で約 90°C で溶解し，ThO_2を含む試料に対しては 0.01 M HF，1:1 HNO_3 で約 90°C で溶解した。

溶解前後における FP の挙動はγ線スペクトロメーターによって，エネルギー別に A（主に Ce^{141}，Pa^{233}），B（主に Pa^{233}），C（主に Rh^{103}），D（主に $Zr^{95}-Nb^{95}$）のグループに分けて計数を行った。

UO_2－黒鉛系試料の A, C, D グループ，および，ThO_2-UO_2－黒鉛系試料の C, D グループの黒鉛中の FP 残存率はおよそ 70 % であり，したがって除染率はおよそ 3 であった。なお，UO_2，ThO_2の回収率は 98 % 以上であった。

FP の黒鉛中における反跳捕獲は，UO_2 あるいは ThO_2 の粒径，黒鉛との混合比および混合法によって大きく左右されるものであるが，FP の反跳捕獲現象を再処理に利用するには，上記の事実を充分考慮する必要がある。

FPγ線スペクトルとグループ分け



グループ	A		B		C		D
Volt	2～10		14.3～17.8		24～30		34～46
主な核種	Ce^{141} Pa^{233}		Pa^{233}		Rh^{103}		$Zr^{95}-Nb^{95}$

B 5　半均質核燃料の塩素化処理について

日本原子力研究所　石原健彦　○平野見明　本多敏雄　山本寛

半均質核燃料の再処理法としては、従来、燃料体の特徴を生かした重液分離法や浮遊選鉱法のような物理的分離法および UO_2 を硝酸に溶解する硝酸溶解法が研究されているが、ウランの回収率が低かったり、工程が複雑であったりしていずれも難点がある。そこで我々は UO_2 を塩素化剤と反応させてウランを塩化物とし、核分裂生成物の塩化物との間の蒸気圧の差を利用して分溜によってウランを回収する方法を考案し、黒鉛中の UO_2 と塩素化剤との反応性について実験を行った。

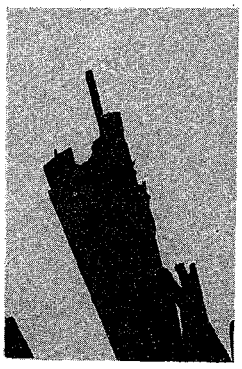
試料としては天然黒鉛に UO_2 粉末（粒径 5μ以下）を凡そ 50：1 の割合に混合し加圧成型したものをボールミルで粉細して使用した。試料約 0.5 gr を透明石英ボートに入れ、透明石英反応管に装入する。反応管にアルゴンガスを通しながら、一定温度に加熱した後に、CCl_4 とアルゴンの混合ガスを一定の流速で通して CCl_4 と UO_2 とを反応させて、ウランを塩化ウランとして気化させ、一定時間経過後にアルゴン雰囲気中で冷却し、ボート内に残留せるウラン量を化学分析によって求めた。また生成した塩化ウランの X 線分析および電子顕微鏡による観察も行った。

黒鉛中の UO_2 の塩素化実験の結果を下表に示す。すなわち黒鉛中の UO_2 の約 90 % が塩素化分離され、残留ウランの黒鉛中の濃度は 0.1 ～ 0.4 % 程度になる。このとき処理温度の影響は認められない。

生成するウラン塩化物は反応管の低温部に凝結し X 線分析その他により UCl_4 を主体とする UCl_3, UCl_5 及び UCl_6 の混合物であることがわかった。比較的低温における塩素化の場合には反応の初期に UCl_3 の生成が認められ、500°C 以上の高温においては反応の全過程を通じて UCl_5 のかなりの生成が認められた。反応の終了後アルゴン雰囲気に保持することにより各種塩化物は次第に UCl_4 に変化し、又とくに再加熱を行えば殆ど均一な UCl_4 が得られる。

塩素化処理によるウランの分離率（%）

時間(hr) ＼ 温度(°C)	400	500	600
0.5	94	92	95
1	90	94	97
2	92	85	97
4		90	90



石英ボート中に残留した黒鉛中の塩化ウランの電子顕微鏡写真
（倍率　4600）

B 6

セルロースによるウランと核分裂生成物の分離

Separation of uranium from fission products using cellulose

東芝マツダ研究所　　多田格三　○大井　昇

By Kakuzo Tada and Noboru Oi

1 核分裂生成物（以下ＦＰとする）を含む硝酸ウラニルを有機溶媒に溶解し、この溶液をセルロース粉末を充てんしたカラムに流しこむとＦＰは大部分（９９％以上）セルロースに吸着され、一方ウランはそのまま流出する。

2 実験方法：　経１８㎜　長さ１０㎝のガラスカラムに硝酸で煮沸して活性化した100－200メッシュのセルロース粉末１ｇを入れる。ＦＰを含む硝酸ウラニル１ｇを５ｍｌの有機溶媒に溶解し、これをカラムに流しこむ。さらに２５ｍｌの有機溶媒を用いてウランを流下させる。次に３０ｍｌの０.２モル硝酸を流してＦＰを流出させる。このようにして得られた有機溶媒、硝酸溶液および残つたセルロースの放射能をγ－シンチレーションスペクトロメータで測定した。

3 この方法に適する有機溶媒は、アルコール、エーテル、ケトン、酢酸エステルなどの硝酸ウラニルを溶解するもので、かつ水の溶解度が小さいこと（おそらく<７％）が必要である。水と混和する溶媒はＦＰを流出する。

4 従来セルロース粉末を用いた分離法、例えばトリウムと稀土類元素の分離では有機溶媒（エーテル）と硝酸の混合物を用いている。そこで硝酸の影響について検討したが、この方法では硝酸を加えるとＦＰは多く流出することがわかつた。例えば　１ケ月冷却した照射済硝酸ウラニルを処理した場合　０.３　および５％の　硝酸を含むエチルエーテルでＦＰ(γ)は各々10％、４.５％、６６％流出した。　なおＦＰのうちルテニウムは最もよく流するようになり、上記の場合流出するルテニウムの比は１：18：２７であつた。

5 有機溶媒に流出する核種はネプツニウム、ヨウ素、ルテニウム、セシウムなどである。このうちルテニウムは特に問題になる。エチルエーテルでは１％、ｎ－酢酸ブチルでは４％メチルイソブチルケトンでは２０％流出する。セシウムの流出はカラムを通過するウラン濃度を低く（０.１モル以下）すれば防止できる。セリウム、ジルコニウム、ニオブはほとんど流出しない。

6 １００日冷却した照射済ウランを処理した例：流出したγ－放射能の割合（％）を示す。

エチルエーテル　０.42、　ｎ－酢酸ブチル　０.６８、　酢酸イソアミル　０.８９、

メチルイソブチルケトン　３１、（全　放射能～10^7γ cpm　）

7 この方法は従来の燃料再処理法とちがい、多量に存在するウランの異相間の移動を必要としない。そのためＦＰの流出が少ない。またウランは容易に回収でき、かつＦＰは少量のセルロースに濃縮吸着される。

B 7

燐酸ジルコニウム無機イオン交換体の研究 （第1報）
ZIRCONIUM PHOSHATE INORGANIC ION-EXCHANGE MATERIAL (I)

三菱原子力工業株式会社
研 究 所

杉本一六， ○大沢安隆， 前川立夫
Kazumu SUGIMOTO, ○Yasutaka ŌSAWA, Tatsuo MAEKAWA

多塩基酸および加水性多価陽イオンによつて生成された不溶性の酸塩には優れたイオン交換性を有するものが多く，なかでもジルコニウム，チタン，トリウム等の燐酸塩，砒酸塩，タングステン酸塩等はその代表的な酸塩と考えられている。これらの酸塩より生成されたイオン交換体は無機物質の持つ特性により高温，高圧並びに放射線下においても有効なイオン交換性を示すことが予想され，廃液処理や軽水又は重水冷却材の浄化等に広く利用されることが期待される。

演者らはＰＷＲまたはＢＷＲ等の原子炉冷却材の浄化処理装置として特に，高温，高圧下で放射能の除染並びに冷却材の浄化に使用できる無機イオン交換体の製造及びその適用性について研究しているが，こゝでは燐酸ジルコニウム陽イオン交換体について，これの製造と常温常圧下で Cs^{137}, Sr^{90}, Ce^{144}, F.P 等に対する除染係数並びにトレーサーとしての測定を混えた種々の陽イオンに対するイオン交換容量等について検討した結果を報告する。燐酸ジルコニウム無機イオン交換体は製造条件であるジルコニウム塩の種類や特に燐酸ジルコニウム沈澱の乾燥温度等により，イオン交換容量並びに高温高圧下の安定性が左右される。すなわち，低温で乾燥したイオン交換体では強酸性スルホン酸型陽イオン交換樹脂よりやゝ低い交換容量が得られたが高温高圧下の安定性は悪く，高温で乾燥のイオン交換体は交換容量は劣るが，高温高圧の安定性は良好であつた。またこれらのイオン交換体に対するイオンの撰択性は Li ＜ Na ＜ K ＜ Cs, Mg ＜ Ca ≒ Sr ＜ Ba となつた。

B 8

耐放射線イオン交換体に関する研究 その1. イオン交換体としての含水アルミノ珪酸塩

Studies on Radiation-Proof Ion-Exchangers.
Part I. Synthetic Aluminosilicate as Ion-Exchanger.

静岡大学 放射化研　　塩川孝信 ○長谷川圀彦

Radiochemistry Research Lab.
Shizuoka University

Kunihiko Hasegawa and Takanobu Shiokawa.

耐放射線イオン交換体としては主として合成無機質交換体が考えられ種々提案されてきたが，さきに演者等は含水アルミノ珪酸塩を合成し，それを用いて ^{137}Cs をよく選択的に濃縮分離できることを明かにした[1]　今回は交換体としての含水アルミノ珪酸塩について種々検討をおこなった。

まず合成した含水アルミノ珪酸塩の 150～200 メッシュのもの 0.3 g（乾燥重量）を 1.26 cm^2 x10 cm のカラムとし，^{137}Cs をトレサーとして漏出曲線を求め，その曲線から交換容量を検討した。

更に含水アルミノ珪酸塩の同様なカラムに $^{137}CsCl$ の pH 6 の溶液を通しその一定量を交換吸着させ，これに揮発性塩である硝酸アンモニウム，塩化アンモニウム，および酢酸アンモニウムの種々の濃度の溶液を用いてその溶離を試みた。えられた溶離曲線から硝酸アンモニウムが溶離液としては最もすぐれ，その 1 N 溶液により極めて鋭敏に溶離される。

尚，含水アルミノ珪酸塩のカラムは通水性をよくするために，グーチ口過坩堝用アスベスト交換体の 10 倍量を混入してカラムを作成し，流速 1.2 ml/min において好結果を得た。

上記実験によって含水アルミノ珪酸塩の交換容量は，交換体 1g（乾燥）に対し 0.62 meq であり，モンモリロナイト等同系統天然物に比し約2倍の交換容量をもった交換体ということができる。

又 ^{137}Cs の溶離は3種の塩の溶液の濃度 1 N を用いた場合 ^{137}Cs の溶出率は次表の如くで，いづれも利用できるが硝酸アンモニウムによって最良の結果が得られている。更にこの交換体により他の核種よりの ^{137}Cs の分離を試みた。

（表）　各種塩溶液によるセシウムの溶出率　（%）

溶離液	各溶出液量における溶出率（%）				
	10ml	16ml	20ml	26ml	30ml
1N NH_4Cl	33.1	73.2	80.4	85.0	86.2
1N NH_4NO_3	78.2	91.8	94.6	97.0	97.6
1N $NH_4C_2H_3O_2$	28.5	65.6	75.2	80.9	84.1

1) 塩川孝信，八木益男，鈴木卯太郎，第2回原子力シンポジウム報文集，Vol 3，48，（B－25），（1958）

B 9

耐放射線イオン交換体に関する研究，その2．アルミニウム，タングステンの酸化物交換体
Studies on Radiation-Proof Ion-Exchangers.
Part II. Aluminium and Tungsten Oxides as Ion-Exchanger.

静岡大学 放射化研
Radiochemistry Research Lab.
Shizuoka University

○塩川孝信，波多江一八郎，近藤博美，長舟作男
Takanobu Shibkawa, Itsuhachiro Hataye, Hiroyoshi Kondo, and Sakuo Nagafune.

酸性およびアルカリ性いづれの溶液に対しても難溶性であるアルミニウムおよびタングステンのそれぞれの酸化物をとり上げた。そして種々な条件の下に調製処理されたものの内からイオン交換体としての目的に適したものをえらび，Na-22，Cs-137 および Ca-45 により交換速度，同容量等その特性を検討した。更にそれらによる 2，3 の核種の分離を試みた。

1．アルミウム酸化物

市販のクロマトグラフィー用活性アルミナは交換容量等において十分でないため特に試作品を用いた。試作品番号 R-3，R-5，R-7，R-1 はいわゆる活性度においては R-3，を最大としこの順に小になる。それはみかけ上そのナトリウム含量（R-3：0.11％；R-1：0.06％）の順と一致し，イオン交換体としての交換容量もまたこの順である。

希薄溶液においては交換は速かに進行し，交換容量は pH の上昇と共に増大する。そして pH 9 において R-3 交換体 1g について Ca の 0.19meq を交換吸着する。これは市販活性アルミナの約2倍値である。交換吸着力は Cs<Na<Ca の順で 0.1N 塩化アンモニウム溶液によりそれぞれ溶離される。

2．タングステン酸化物

種々の条件で沈殿させた WO_3 を高温灼熱して得られる緑色酸化物（大部分のものの組成は W_2O_5 と推定される）がイオン交換体とし有効であることを見出し，その調製法と共にイオン交換体としての特性を検討した。この緑色酸化物はアルカリにも難溶で溶出塩がなく，交換容量は Cs-137 による実験によれば前出のアルミナに比し大である。カラム法により 2，3 核種の分離を塩化アンモニウム等の揮発性塩溶液により試みた。

B10

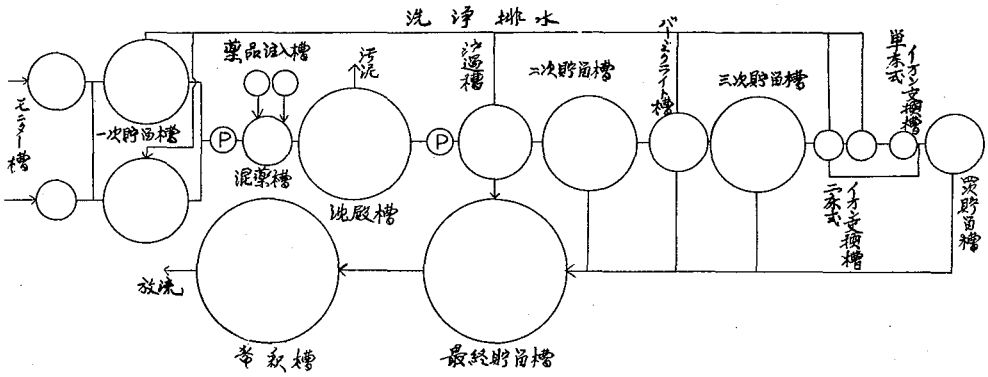
実験室廃液処理および設備の一例について

Treatment of Radioactive Effluent

京大化研　重松恒信 T.SHIGEMATSU　田伏正之 M.TABUSHI
京大工　岩井重久 S.IWAI　大塩敏樹 T.OSHIO

凝集沈殿，沪過，イオン交換を組合せて10^{-2}～10^{-5} μc/ml 程度の実験室廃液，及び核分裂生成物を希釈した市水の放射能汚染除去実験をおこなった。鉄，アルミニウム塩と苛性ソーダ，炭酸ソーダ，石灰による水酸化物の共沈では，50～100 mg/l の添加量で^{144}Ce-^{144}Pr 98～99，^{147}Pm 99，^{90}Sr-^{90}Y 60～80．^{106}Ru-^{106}Rh 40～80，^{90}Sr 5～15，^{137}Cs-^{137}Ba 0～10，FP 70～85，実験室廃液80～85％の除去率を，グリーンサンドの粉末200 mg/l の添加で^{137}Cs-^{137}Ba 95％，石灰，ソーダ灰またはリン酸ソーダと塩化鉄で^{90}Sr 95％の除去率を得た。単なる砂沪過で^{137}Cs-^{137}Ba 99，^{90}Sr-^{90}Y 70，^{144}Ce-^{144}Pr 90，^{145}Pm 85，^{106}Ru-^{106}Rh 45％の除去率を示すが，沪層の汚染および洗浄を考慮すると，除去効果は低いが無煙炭沪過剤の方が有利である。バーミクライトでは^{137}Cs-^{137}Ba，^{90}Sr については99.8～99.9，^{144}Ce-^{144}Pr，^{147}Pm 90～92，^{106}Ru-^{106}Rh 20～45，FP 及び実験室廃液では93～95％の除去率を示し，沈殿，沪過を併用すれば99.5～99.8％が除かれる。陽陰イオン交換樹脂ではDF 10^3～10^4であったが，沈殿，沪過，バーミクライトの前処理を併用するとDF 10^4～10^5となった。塩酸，硝酸および苛性ソーダによる再生廃液は樹脂の5倍程度，沪過および樹脂層の洗浄排水は沈殿槽へ戻す。この流出液中の核種はY，希土類および^{106}Ru-^{106}Rhであり，混床式の陽，陰イオン交換樹脂層を通せば，電解質濃度が低いので，樹脂層の1000～3000倍処理し全体でDF 10^5～10^6を示す。以上の結果から放射化学実験室廃液（10^{-3}～10^{-6} μc/ml 程度）を処理するための装置を設計，設置した。装置のフローシートを図に示した。

非放射性のFe^{+++}，Ca^{++}を用いて運転した結果，10～15 ppm Fe^{+++}は沈殿処理後0.1～1，沪過後0.01～0.05，最終で0.002～0.004 ppm，pH 7.0～7.5，またCa^{++}は27～30 mg/l がイオン交換処理で0.01 ppm 以下となった。沈殿の排泥は濃縮を考慮した装置で通常のものの1/5～1/10に減らし，沪過層は表面洗浄の効果で砂沪層の1/2～1/4の洗浄排水量とし得た。バーミクライトは2価イオン 5×10^{-4} M で700倍処理し，イオン交換樹脂層は 3×10^{-3} M で約80倍，単床式樹脂層は2000倍の液量を処理できる能力を有している。



B12

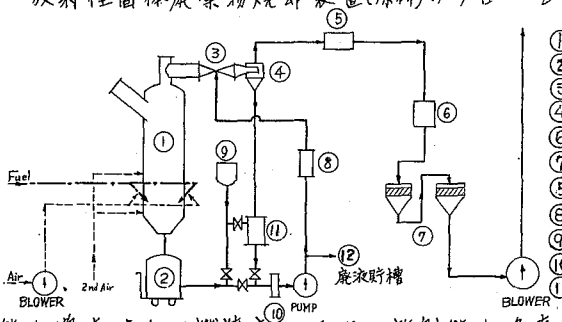
放射性固体廃棄物の焼却試験
Incinerator Experiment of Contaminated Solid Waste

建築研究所
日本原子力研究所

S. Fuzii 藤井正一　Y. Yamamoto 山本竟　S. Sugimoto ○杉本加市　K. Hayashi 林等一
S. Kosaka 小坂三郎　N. Kodaira 古平登　Y. Shinzi 進士義正　I. Suzuki 鈴木伊雄　Y. Shigaki 志垣康長　T. Shimizu 清水穆
S. Ōta 太田未由　S. Mori 森昭次　S. Uno 宇野清一郎　K. Kawamura 河村貴太郎　T. Fuzii 藤井トモ子

日本原子力研究所で排出された放射性の固体可燃廃棄物は，全廃棄物処理場の焼却炉で焼却し，放射性の灰はドラム缶にキャニングして処分している。本試験はこの焼却炉の性能試験を行う為，試料としてP^{32}，I^{131}を用いて之等が灰及燃焼ガス中への分布状況や，燃焼ガスの除染状況並に安全作業の為に必要な線量率等を調査する為に実施したものである。供試P^{32}，I^{131}は担体として夫々のNa，NH_4塩類を添加し，カートンボックスの内容物（新聞紙）に振りかけ密封した上焼却炉中で焼却せしめたものである。

放射性固体廃棄物焼却装置(原研)のフローシート



① 炉本体
② 集灰槽
③ ベンチュリー
④ サイクロン
⑥ リヒーター
⑦ フィルター
⑤ クーラー
⑧ クーラー
⑨ 循環液供給槽
⑩ ストレーナー
⑪ 循環水槽

Ⅱ　P^{32}の焼却試験

(1)　分布状況；　P^{32}の灰及ガス中への分布割合は使用する担体の種類によって異なり，Na_3PO_4の場合灰中に残るP^{32}の割合は47-57%，NH_4担体の場合は20%前後であった。

(2)　廃ガスの放射能；　投入放射能が増大すれば燃焼廃ガス中の放射能も略直線的に増大し，またその比放射能のピークはガス中のダストの重量のピークに略一致することから，此の場合放射性物質は微細粒子となってダストに附着して廃ガス中に混入するものと考えらる。一方実験室的に之をステンレス，シリカグラス板上で300°-900°Cに焙焼したが，放射能の低下は何れも僅少であった。

(3)　除染効率；　廃ガス中にダストやペーパーを含む場合はサンプリングが難しく，放射能の測定も真の実態を捕えることは困難である。そこでガス中の全放射能として被除染放射能をも考慮に入れたDFを求めると，炉，ベンチュリー，フィルターは$4\text{-}5\times10$，$2\text{-}3\times10^2$，$4\text{-}9\times10$が得られ，総括除染系数は$4\times10^5\text{-}1.4\times10^6$が得られた。但し之は投入量0.9-1.5mCの場合で，投入量が増大すれば後者は直線的な関係を以って増大する。之は主にフィルターのDFが大きく効いてくる為である。

(4)　投入量と許容濃度；　焼却炉出口の廃ガス濃度が増大すれば放出ガス濃度も増しそのピークは時間的に略一致する。しかし投入量1.5mCの場合でも放出ガスのピークは$9\times10^{-10}\mu c/ml$であって核種不明のMPC以下であり，又運転中炉体表面の最大表面線量率は0.1 mr/hであった。

(5)　炉壁への吸着；　P^{32}の炉壁表面（耐火煉瓦内張）への吸着は投入量が増大すれば指数曲線的な関係を以って増大するが，投入量$10\text{-}10^3\mu c$の範囲では吸着量は1.5μc程度でステンレス材の場合は之より幾分少ない。

Ⅲ　I^{131}の焼却試験その他

之については目下試験続行中であり，また装置改造後の試験結果についても一括報告する。

B13

放射性廃液の1段および2段凝集沈殿処理（第3報）
One and Two Step Coagulation Treatment of Radioactive Waste (III)

日本原子力研究所　山本　寛，石原健彦，角谷有三*，○見塩規行*
(株)住原製作所*
Y. YAMAMOTO, T. ISHIHARA, S. KADOYA, N. MISHIO

低レベル放射性廃液を大量に低コストで処理する場合には凝集沈殿法が用いられるが、廃液中に種々の核種が混在する場合には、硫酸バン土、燐酸三ナトリウム、水酸化カルシウム、ベントナイト、高分子凝集剤、塩化鉄、硫化ナトリウム等を組合せて、一段もしくは2段凝集沈殿処理を行なって除染効率を高める事が望ましい。そこで我々はこれらの凝集剤を使用して1段および2段連続凝集沈殿処理をする時の問題点をビーカテストの場合と比較検討を行なったので発表する。

ビーカテストの場合にはジャーテスタを用い、急速撹拌（インペラ周巡速度 26 cm/sec）5分　緩速撹拌（インペラ周巡速度 10 cm/sec）25分、沈降分離 30分の後にサンプリングを行ない GM-カウンタ（窓厚 1.7 mg/cm²）で放射能測定を行なった。連続実験に使用したフロキュレータはスラリー循環型のもので 600 mmφ × 400 mmH インペラ直径 130 mm（下図参照）のものであり、インペラバンド中およびインペラ回転数は凝集剤の種類により変化させた。放射能測定は液浸型の GM 管を使用したが、キャリオーバして来たフロックが蓄積され易いので、時々サンプリングを行ないビーカテストの場合と同様に測定を行なった。

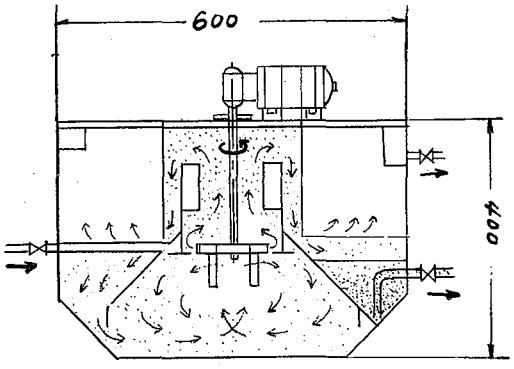
次に1例として ^{90}Sr-^{90}Y をリン酸凝集で処理した場合の結果を示すと次の様になる。なおこの時のアクセレータのバンド中は 8 mm、インペラ回転数は 50 rpm（周巡速度 34 cm/sec）、スラリー循環量 14 l/min である。

	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	$Ca(OH)_2$	Jar-test	Accelator
1	50 ppm	30 ppm	82.5 %	96.9 %
2	100 〃	60 〃	87.0 〃	98.1 〃
3	400 〃	240 〃	96.7 〃	99.0 〃
4	800 〃	480 〃	98.3 〃	99.4 〃

即ちアクセレータにおいては、処理量 1 l/min であるから原水1に対してスラリー14の割合で混合されスラリー濃度を常に高く保てるためビーカテストに較べ薬注濃度が低下しても、あまり除去率が低下しない事が分る。

2段凝集については ^{137}Cs と ^{90}Sr が混在する場合リン酸凝集のみでは ^{137}Cs が除去されないので、第2段凝集としてベントナイトを使用して好結果を得た。

連続実験に使用したアクセレータ



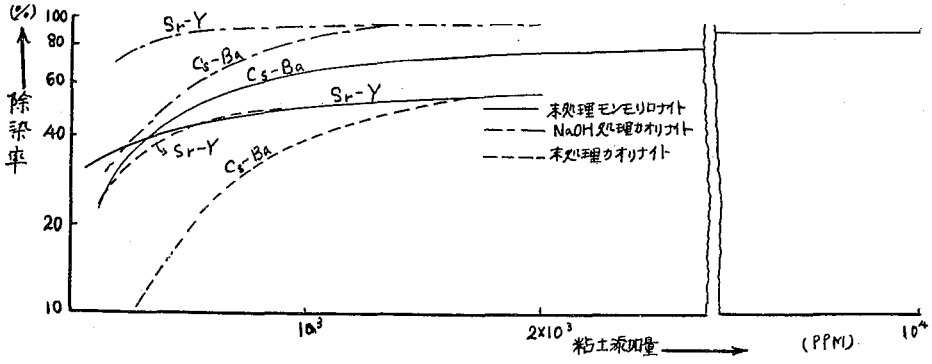
B14

人形峠より産出したモンモリロナイトによる放射性廃液の処理

日本原子力研究所
化学工学研究室

松田裕二，○西土井　睦，山本　憲

放射性廃液を処理するときに要求される条件の一つに経済性の問題がある。無機イオン交換体として天然に産出する粘土鉱物によって処理することはその条件に適った方法ということができる。カチオン交換性をもった粘土鉱物も数多くあるけれども，なかでも交換能が比較的高いモンモリロナイトを用いて放射性廃液の処理をおこなった結果について報告する。モンモリロナイトは人形峠において産出されたものを原子燃料公社より頂いて資料とした。天然産出状態のものを脱塩水で水節し，110℃で一晝夜乾燥して後に節分して，200～250メッシュのものを使用した。実験としては先ずNaCl液中での^{90}Sr-Yおよび^{137}Cs-Baの除去率を粘土鉱物の添加量とNaCl濃度との関係について測定した。次にpHを酸性，アルカリ性の広い範囲に変化させてその影響について求めた。次に水道水に混入させた^{90}Sr-Yおよび^{137}Cs-Baの除去率を求めた。最後に実際の放射性廃液についてover-allのβ，γ放射能の除去率について実験をおこなった。粘土鉱物は天然産出の状態では比較的その交換能は低いけれども熱および化学薬品処理をおこなうことによって交換能を変えることが考えられる。交換能は結晶構造と密接に関係があるので，その構造を変えることによって変化するのは当然のことである。その点に着目してカオリナイトをNaOH液で処理したところ0.03～0.15 meq/gのcapacityが3 meq/gに上昇し，また除去率も水道水からなら2000 PPMの添加量で60%から97～99%に上昇させることが出来た。カオリナイトの交換能は主としてBroken-Bondsによるのであるのに反してモンモリロナイトの交換能は結晶構造にある歪あるいは"ずれ"に基因するものとされている。NaOH処理をほどこすことによってCapacityがどのように変化するかということに興味をいだいてNaOHおよびH_2O_2処理をおこなった。水節しただけのモンモリロナイトでのNaCl液中での^{137}Cs-Baの除去率も95%に達したけれどもNaOH処理済カオリナイトでは2000 PPMで平衡値に達するのに10000 PPMの添加量を必要とした。カオリナイトの場合には^{137}Cs-Baよりも^{90}Sr-Yの方が除去率が高かったのにモンモリロナイトではこの関係が逆になった。その一例を次の表に示す。



B15

水酸化アルミフロックによるSrの除去
Removal of Radioactive Strontium with Aluminium Hydroxid floc.

日本原子力研究所

○浜 千代、鴨志田原、石原達彦、山本寛
C. Hama, A. Kamoshida., T. Ishihara, Y Yamamoto

凝集沈殿法による放射性ストロンチウムの除去には、ライムソーダ軟化法、燐酸カルシウム沈殿法等がある。一般に水酸化アルミニウムによっては、ストロンチウムは除去され難いと云われているが、floc生成法その他の条件を考えることにより良好な除去率を得たので報告する。

水酸化アルミニウムfloc生成法には、アルミニウム電極板を用いる電解法の他に、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を、かせいソーダ、水酸化カルシウム、アンモニア等と反応させる方法があるが、ここでは主として後者の方法について、ひろべた。

実験条件としては、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$、100～2000ppmにつき、それと等量で当量に反応する様調製したアルカリ試薬を用いた。^{90}Sr (Cl) は 10^{-5}～10^{-2} μc/ml の濃度で、全量100または200ccとし、ビーカー内でJar-Testerを用い撹拌することによりflocを生成させた。撹拌条件は、60～120 rpmで2～5分間撹拌しflocを生成させた後、20～40 rpmで5～10分間撹拌しflocを成長させた後、静置、沈降後測定した。

アルカリ試薬として $Ca(OH)_2$ または、NaOHを用いた場合、通常の沈殿法では、前者では、30～55%の除去率しか示さないが、後者では、更に10～20%の除去率の向上が見られまた400 ppm以後、除去率が下がるのに対し、後者では、試薬量に伴なう除去率の増加を示す等の相違が見られるが、flocの沈降性は前者の方が良い。その他種々の条件により得られた除去率の相違につき、考察する。

B16

ブロモフオルム抽出法によるP－32の製造

Preparation of P-32 by Bromoform Extraction Method

日本原子力研究所
RI製造工場準備室

○中村治人　新井陸正

Haruto Nakamura and Mitumasa Arai

P－32の製法の一方法として中性子照射したイオウをブロモフオルムに溶解し、アンモニヤ水で抽出する方法について検討した。第3回アイソトープ会議でCS_2に溶解しアンモニヤ水で抽出する方法について報告したが、CS_2法はCS_2の揮発性大で火災を起しやすい欠点を持つ。ブロモフオルムは不燃性ではあるが、常温におけるイオウの溶解度が少さい。従つて温度を80℃前後に上げ溶解度を上昇させることを試みた。この状態では約2g S/mℓ $CHBr_3$の溶解度を持つ。中性子照射したイオウを80℃で20g S/10mℓ $CHBr_3$の濃度に溶解し、2Nのアンモニヤ水20mℓで抽出すると、約95%のP－32が水層中に移る。この抽出液に硝酸ランタンを加えP－32をLaの水酸化物と共沈させる。この時のP－32の共沈率は約90%である。水酸化ランタンの沈澱を0.1N塩酸に溶解し、H型陽イオン交換樹脂に通して精製した。この間における損失は僅少であつた。精製P－32およびLa共沈の時のろ液を2N硝酸で飽和したn－ブタノールを展開剤としてクロラマトグラフ法で検査した所、PO_4^{3-}以外に精製P－32においては約1%、ろ液においては約2/3のP－32が最上端まで上昇した。精製P－32に硝酸と硫酸を加え加熱蒸発したものについてクロマトグラフを行うと上記物質は検出されない。従つてP－32含有の有機物質が形成されるものと推察される。

以上の結果よりブロモフオルム法は不燃性であるという長所はあるが、加温溶解を必要とすること精製したP－32中にはPO_4^{3-}以外の有機性P－32と思われる化学形が存在するので、これを分解する必要がある。

B17

ベンゼン—$^{14}C_6$の新合成法
A New Synthesis of Benzene —$^{14}C_6$

東京工業大学資源化学研究所
Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Insitute of Technology

山本明夫，田中寛，○池田朔次，神原周
Akio YAMAMOTO, Hiroshi TANAKA, Sakuji IKEDA, Shu KAMBARA

^{14}Cで標識したベンゼンは種々の方法で合成されているが，容易に行えてしかも収率の良い方法はあまりない。比放射能の高いベンゼン—$^{14}C_6$を得る目的に最も適していると考えられる方法としては，レッペ法によりアセチレン—$^{14}C_2$から合成する方法(H. Baddemhausem, H. Götte, L. Wiesmer, Angew. Chem., 71, 444, 1959)が今のところ最も良いようである。この方法は最も少い過程で合成が出来，収率もそう悪くないが，オートクレーブ中での高圧反応であり放射性物質を取扱うのには少しやっかいである。

われわれはアセチレンの重合反応を行っていたが，このとき黒色固体のポリアセチレンと共にベンゼンが相当量生成することを見つけた。この反応は真空系中で容易にしかも安全に行うことが出来，収率も高くまた生成するベンゼンは純度が高いので，^{14}Cによる標識に応用することを試みた。合成の過程は次に示すように炭酸—^{14}C—バリウムから出発し，3段階ですむ。

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{\text{Ba metal}} Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}CH\equiv{}^{14}CH \xrightarrow{Al(Et)_3+TiCl_4} \text{ベンゼン—}^{14}C_6$$

アセチレン—$^{14}C_2$はJ. D. Cox, R. J. Warne (J. Chem. Soc., 1951, 1893)の方法に従って合成した。アセチレンの収率および^{14}C収率は共に99%以上であった。

アセチレンの重合反応は，Ziegler型触媒を使用したが黒色固体のポリマーと共にベンゼンが生成し，その割合は触媒の組成に大きく影響される。触媒の組成，反応温度などとベンゼンの収率との関係，実験の規模を小さくした場合の操作などについて行った結果を述べるが，その中の一例を下に示す。なお本法はカルシウムカーバイトと重水から出発することにより同様にしてベンゼン—$^{2}H_6$の合成にも応用出来る。

ベンゼン—$^{14}C_6$の合成例

ケロシンから尿素アダクト法で分離精製したn—パラフィン(b.P. 82～97°C 5mmHg) 50mlを溶剤とし，4.86 mmolの三エチルアルミニウムと2.10 mmolの四塩化チタンから作ったチグラー触媒を入れたフラスコを真空系に接続し，10^{-4} mmHgに排気した後0°Cでかきまぜながらアセチレン—$^{14}C_2$を導入する。大部分のアセチレンが吸収された後残ったアセチレンを回収する。反応器に毛細管から乾燥窒素を吹込み，蒸発してくるベンゼン—$^{14}C_6$を液体窒素で冷やしたトラップに集める。得られたベンゼンはさらに真空系中でドライアイスーメタノール浴を使用して再蒸留を2回行う。得られたベンゼンは赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラムからは不純物が認められない。収率は吸収したアセチレンに対し60%であった。

B18

8-Hydroxyquinolineの金属錯塩のホットアトム効果について(その3)
Hot Atom Effects of Metal Complexes of 8-Hydroxyquinoline (III)

日本原子力研究所　海老原　寛
Hiroshi Ebihara

目的

前報にひきつづき高比放射能のラジオアイソトープを製造する目的で8-Hydroxyquinoline(オキシンと略す)の金属錯塩のホットアトム効果について研究した。今回はパラジウム，ガリウムおよびクロムについて行った実験の結果について報告する。

方法

結晶水を除去したオキシン塩に原子炉中で中性子照射をし，それを有機溶媒に溶解して種々のpH値の緩衝溶液と振とうして両層を分離し，それぞれの放射能を測定してその値から抽出率Y(%)を出した。また抽出した部分については半減期とγ-線スペクトルを調べ，同時に比色定量法(ガリウムの場合は蛍光分析法)によってその中に存在する金属イオンの全量を求め濃縮係数Eを算出した。

結果

[^{109}Pd] パラジウムのホットアトム分離に関しては，ターゲットとしてパラジウムのフタロシアニン錯塩を用いて実験を行った例がすでに報告されている。オキシン塩に関する実験によればpH4においてY=22～23%，またp-Nitrosodimethylanilineによる比色定量値から濃縮係数を計算するとE=720～1130という値を得た。

[^{72}Ga] ガリウムについてもパラジウムの場合と同じ著者によってフタロシアニン錯塩のホットアトム効果が検討されている。オキシン塩の場合は分析化学の知識によればpH3より高い部分でホットアトム分離が期待できる。実験によれば抽出率はpH3より高い部分ではpH値と共に増大し1:1-アンモニア水にてY=21～24%，1N-水酸化ナトリウムにて45%前後となった。濃縮係数を計算するために抽出した部分のガリウム含量をRhodamine B chlorogallateの蛍光による定量を行ない，この値からE=2400～2900という値を得た。

[^{51}Cr] クロムのホットアトム効果についてはターゲットにクロム酸塩等を用いた例はすでに数多く報告されている。しかしクロムの有機化合物を用いた例は数が少ない。この実験ではターゲットには6価のクロムから作ったオキシン塩を用い，分離した部分の^{51}Crの原子価数の分布を調べた。溶媒はクロロホルムとアニリンを用いて抽出を行ない，クロロホルムの場合pH7にてY=18～19%，E=900～1300，またアニリンの場合は同じpH値でY=8.1～8.3%，E=420～540であった。また3価と6価の比は抽出剤のpH値によってはあまり影響されずpH 6～8の範囲でその比は9:1であった。すなわち6価のクロムは中性子照射をするとその90%までが3価となって分離されることが示された。

B19

安息香酸中における反跳トリチウムの分布
The distribution of recoil tritium in benzoic acid

日本原子力研究所　　岡本次郎
Jiro Okamoto

トリチウム標識化合物の合成についてはすでに多くの報告がなされているがなされているが有機化合物中におけるトリチウムの分布についてはあまり報告がなされていない。そこで演者は反跳トリチウムの種々の基をもった芳香化合物中に於ける挙動及び反応機構の検索の発端としまず炭酸リチウム1gと精製安息香酸1gの混合物をJRR-I，No15の実験孔で約15時間中性子照射を行い $^6Li(n,\alpha)T$ で生成するトリチウムの安息香酸中の分布を調べた。
照射後の試料に精製安息香酸9gを加え精製ベンゼン100mlにとかし約30分還流し冷却後蒸溜水でふり炭酸リチウムをのぞきベンゼン溶液を濃縮粗安息香酸をうる，再び蒸溜水100mlで還流しカルボキシル基にとりこまれていると思われる不安定なトリチウムをのぞき後しゅう化まくりかえし赤外スペクトルで検討しながら又比放射能が一定になるまで精製をおこなりこの精製安息香酸から各誘導体を合成し各位置におけるトリチウムを標準試料と比較しながら液体シンチレーションカウンターで測定をおこなった。
実際反跳トリチウムと有機化合物中の水素との置換反応であるから各位置におけるトリチウムの濃度は各試料あるいは照射条件によって不均一であるようにみられるが結果は意外にもある傾向性を示すばかりでなく安息香酸の場合有機化学におけるオルト，メタ，パラ配向性とほぼ一致しており興味ある結果がえられた。

B20

トリチウム標識化合物の研究（第五報）　トリチウム標識アミノ酸の製法

Studies on Tritium Labeled Compds. (V)　Preparation of Tritium Labeled Amino Acids

田辺製薬大阪研究所
Tanabe Seiyaku Osaka Research Laboratory

○佐藤善重，髙橋忠男，飯照彦
Yoshishige Sato, Tadao Takahashi and Teruhiko Meshi

トリチウム標識アミノ酸を化学的方法および放電法により標識し，それぞれを検討した。

化学的方法　対応するオキシムの還元によった。即ち α-Hydroximino-phenyl-propionic acid，α-Hydroximino-δ-methyl-valeric acid および α-Hydroximino-γ-methyl-valeric acid をダオキサン又は酢酸エステル中で白金触媒を用いて還元し，T-Phenyl alanine，T-DL-Leucine および T-DL-Isoleucine を得た。収率は極めて良く T-DL-Leucine および T-DL-Isoleucine はそれぞれ約85%以上であった。

放電法　目的とするアミノ酸を約20ccの硝子製放電セルに入れ，約5000V，瓦斯圧40mmHgで放電し，alanine および必須アミノ酸8種をそれぞれ標識した。この内Phenyl基をもつPhenyl alanine および Tryptophan が最もトリチウムガスの incorporation が大であった。又電圧，ガス圧の変化による incorporation の関係を求めた結果，glow 放電が大きく起るときに最良の結果を得た。アミノ酸の前駆物質である α-Hydroximinopropionic acid を H^3-H ガスおよび重水素ガスの存在で放電し，前者よりトリチウム標識アラニン，後者からもアラニンを得ることが出来た。これは放電法がトリチウムガスの解離，イオン化あるいは励起をおこさせることにより標識する方法であることを示す。電極の加熱を防ぎ，放電時間を長くするため放電セルを水冷式とした。450μc/25ml のトリチウムガスを試料と共にアンプールに封入し，30分間 Co_{60} のγ線により2万レントゲン照射したところ，僅かに標識されるに過ぎなかった。

測定はガスフローカウンターを使用し，無限厚さおよび無限薄さで測定した。しかし乍ら結晶性の試料の時は均一な試料層が出来にくいので Isbell（J. N. B. S. 1959）の方法を参考にして分散剤を少量添加した。