B 会 場

研究発表要旨

1 B 1
〜
3 B 34

IB1

数種の核種における（n，2n）反応の断面積

東北大・理　　塩川孝信　八木益男　○鍛冶東海

1. 東芝NT－20型，コックロットウォルトン型中性子発生装置を用いて，14.1MeV中性子による ^{19}F，^{64}Zn，^{107}Ag，^{138}Ba，^{140}Ce，^{141}Pr などの核種の（n，2n）反応の断面積を求めるとともに，上記核種の中の一部については，13.5～14.8MeV中性子による（n，2n）反応の励起関数を求めた．

2. 実験法：中性子発生は，三重水素ターゲットを加速重陽子（100～180KV）で衝撃しておこなった．照射試料は妨害核反応の少い化学形でかつ高純度物質をえらび，その約1gをポリエチレンカプセルにいれ，重陽子ビーム方向に対して45°，90°，および135°で三重水素ターゲットの中心より，それぞれ距離4cmの位置においた．

中性子モニタリングは，プラスチックシンチレーター（スチレン系）と三重水素ターゲット冷却水における $^{16}O(n,p)^{16}N$（7.35秒）のG.M.計数を利用し重陽子ビームの収斂状態を変化させることによって照射中その中性子線束密度を±5%以内に維持した．

試料照射位置における中性子線束密度の測定は，重陽子ビーム方向に対する同角度の円周上に照射試料とその左右に銅（30分以内照射の場合）またはテフロン（30分以上の照射の場合）をおき，それぞれ生成する ^{62}Cu（9.73分）および ^{18}F（112分）の陽電子消滅ガンマ線を測定してその平均値から試料照射位置における中性子線束密度を求めた．

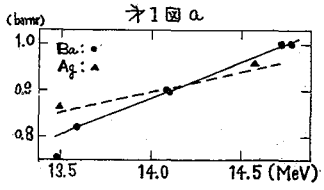
試料の照射時間は，目的生成核種の半減期の1～2倍程度にした．

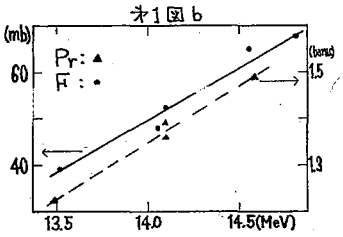
生成核種の放射能の測定は，1¾″×2″井戸型NaIシンチレーターをT.M.C.256区分波高分析器に接続しておこなった．また生成放射能の絶対測定は陽電子壊変核種の場合は ^{22}Na，^{137m}Ba の場合は ^{137}Cs 標準線源を，その他の場合は上記シンチレーターのそれぞれのエネルギーにおける計数効率を実測して求め，その関係曲線を利用しておこなった．

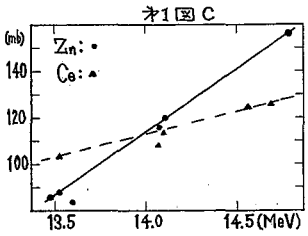
3. 結果：以上のようにして14.1MeV中性子による種々の核種における（n，2n）反応の断面積が第1表に示すようにえられた．また ^{19}F，^{64}Zn，^{107}Ag，^{138}Ba，^{140}Ce および ^{141}Pr についてえられた13.5～14.8MeV中性子による（n，2n）反応の励起関数を第1図に示した．

第1表

核種	^{19}F	^{64}Zn	^{107}Ag	^{138}Ba	^{140}Ce	^{141}Pr
(n,2n)反応断面積(mb)	52	119	898	895	115	1369







IB 2　14MeV中性子による$^{140}Ce(n,2n)^{139m}Ce$反応断面積について

甲南大 理　○日下 譲, 辻 治雄, 嘉田紘之祐, 和気 惟

14MeV中性子による諸種元素の放射化強度を求める研究中，セリウムに半減期55秒の放射性核種の顕著な生成が認められた。これは$^{140}Ce(n,2n)^{139m}Ce$反応によると思われる。$1.0\times10^5 n, cm^{-2}, sec^{-1}$の中性子束で10分間中性子照射したとき、その放射能生成強度は照射直後において1980 cpm per 1gr element〔井戸型NaIシンチレーター(1¾"×2", ¾"×1½" in well)による全ガンマー線測定法〕であった。次にその核反応断面積の算出に関する実験結果を報告する。

i) ^{139m}Ce (I.T., 0.74MeV) の計数効率

$^{137}Cs-^{137m}Ba$系の4πガスフロー計数法による絶対測定法ならびに後記の迅速放射化学分離法により得た^{137m}Ba (2.6m. I.T., 0.662MeV) を用いて測定した井戸型NaIシンチレーターによる計数効率(23.30%)の値より、^{139m}Ceの計数効率を21.8%であると推定した。

ii) $^{140}Ce(n,2n)^{139m}Ce$の反応断面積

上記の諸データーを用いて算出した反応断面積は397±30mbであった。なお照射に用いた中性子エネルギーは14.9MeVである。

iii) $^{137}Cs-^{137m}Ba$系より^{137m}Baの迅速放射化学分離法

グラスフィルター(No.3, 10.5mm×40.0mm)内に蓚酸バリウム沈澱(BaC_2O_4として235mg)を収め，その上澄液を0.1M蓚酸カリ液1.5mlとする。それに^{137}Cs水溶液0.1ml(0.2μC)を加え，よくかきまぜたのち吸引沪過する。この際グラスフィルターより沪液が出始めたときより，出終るまでの時間を計時する。(その時間をTとする。)出終った時間より才ニのストップウォッチをスタートさす。(それによる計時をT'とする。)そして0.1M蓚酸カリ液3mlを7~8部に分けて沈澱を洗滌する。洗滌後直ちにグラスフィルターをはずし、その放射能を井戸型NaIシンチレーターにて全ガンマー線測定し，その減衰を追跡し，T'=0時の^{137m}Baの放射能および放射化学的純度を求める。実験結果によればT=15~20sec(平均17.9sec)であり，T'=0のときの^{137m}Baの放射化学的純度は99.85%以上であった。なおその分離収率は平均95.03%であった。

なおT'=0時における^{137m}Ba量の^{137}Csと放射平衡にあるその^{137m}Ba量に対する比率は次のようにして求めた。

沪過中の^{137}Cs量：　$N_{Cs}^{t}=N_{Cs}^{0}(1-\frac{vt}{V})$　・・・・・・・・・・・(1)

N_{Cs}^{0}：実験に用いた^{137}Cs量，　v：沪過速度(ml/sec)

t：沪過中の時間(sec)，　V：沪過前の溶液量(ml)

沪過中の^{137m}Ba量：　$\frac{dN_{Ba}^{t}}{dt}=N_{Cs}^{t}\lambda_{Cs}\times0.92-N_{Ba}^{t}\lambda_{Ba}$　・・・・・(2)

λ_{Cs}：^{137}Csの壊変定数，　λ_{Ba}：^{137m}Baの壊変定数

(1)式を(2)式に代入し，(2)式を積分し，$N_{Cs}^{0}\cdot\lambda_{Cs}\times0.92=N_{Ba}^{0}\cdot\lambda_{Ba}$なる條件を代入し整理すれば、次

式がえられる。

$$\frac{N^{t}_{Ba}}{N^{0}_{Ba}} = \frac{1}{T}\cdot\frac{1}{\lambda_{Ba}}\left(1-e^{-\lambda_{Ba}T}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

iv)そのほかの核反応断面積について

$^{138}Ba(n,2n)^{137m}Ba$: $^{137}Ba(n,n')^{137m}Ba$ 反応の寄与を無視すれば，504±25 mb

$^{87}Rb(n,2n)^{86m}Rb$: ^{137m}Baの計数効率より，^{86m}Rb (1.0 m, I.T., 0.56 MeV)の計数効率を推定し，その推定値(25%)より，核反応断面積 240±30 mb が算出された。

$^{90}Zr(n,2n)^{89m}Zr$: ^{137m}Baの計数効率より，^{89m}Zr (4.4 m, I.T., 93%, 0.588 MeV) の計数効率を推定し，その推定値(22%)より，核反応断面積 90±30 mb が算出された。

IB3　テルルの速中性子照射による短寿命核種の分離と確認

日本原子力研究所
ラジオアイソトープ研修所　○鈴木佳枝　村上悠紀雄

テルルをターゲットとして速中性子を照射するさいにおこる核反応は（n·p），（n·α），（n·d）反応がおこり（n·2n），（n·γ）反応などもおこる。これらの反応によりSn，Sbのいくつかの放射性核種ができるがこれらの中にはSeaborgの表でDクラスに属するものが多くあり，まだきわめて研究の余地が大きい。そこでTeに速中性子をあて（n·p）（n·α）などの反応で生成したSb，Snの分離をおこない，これらを確認すると共に核反応断面積の測定を企図した。例へば ^{125}Sb 19.0±0.2 min，12.5±0.2 day，^{127}Sb 93.4±1.7 h，3.89±0.07 day，^{128}Sb 10.1±0.2 min，8.9±0.2 h，^{129}Sb 4.24±0.10 h，^{130}Sb 37±3 min　6.0±1.5 min の如くである。^{128}Sb を次の方法により分離確認をこころみた。

短寿命と推定される ^{128}Sb を短時間に分離する方法につき第6回放射化学討論会において検討した結果を発表したごとく沈澱法，溶媒抽出法などの中でジイソプロピルエーテルによる方法がTeよりSbの分離にすぐれていることがトレーサー実験の結果わかった。しかし実際に照射した試料につき抽出，分離をおこなったところ，この方法では1回の抽出で0.1%位だがTeの混入のあることがわかり，この除去が必要である。そこで Sn^{+2}，Te^{+4}，Sb^{+3} のハロゲン錯塩を利用する方法を検討した。抽出溶媒として，ベンゼン，クロロホルム，四塩化炭素を用い　どのように移行するかを調べた。その結果Snはヨウ素錯塩としていずれの溶媒にも95%以上抽出されるが　他のハロゲン錯塩については±1%の抽出率であった。またSb，Teはいずれのハロゲン錯塩についても抽出されなかった。したがってSnはよく分離される方法とはなるが，SbとTeの分離の目的は果されなかった。

そこで有機層中に混入するテルルを除く目的で次の方法を試みた。

ジイソプロピルエーテル層を1N，NH_4OH でSbを逆抽出したのち，水層を硫酸酸性として次亜燐酸でTeを還元し，ロ過する。この方法によるとTeを完全に除くことはできるが，Sbの一部もTe中に混入する。その量はおよそ10～11%程度である。ターゲットとしては二酸化テルルの粉末を用い速中性子照射後，これにSn，Sbのキャリヤーを加えた少量の王水にとかし，ほとんど乾固ちかくし，7.2N HClにして　ジイソプロピルエーテルで抽出して，上述のごとく処理する。

速中性子源としてはTexas Nuclear社製中性子発生装置（100 KeV，中性子束密度約 10^7 n/cm²/sec）とJRR-1の気送管にてカドミニウム箔（厚さ0.5 mm）を用い速中性子（6×10^{10} n/cm²/sec）を利用した。

ターゲットには99.9999%のテルル粉末又はこれよりつくった二酸化テルルを用いた。照射時間は15～30分間を用いておこない，まず短寿命のSb，Snの分離をこころみた。

^{128}Sbについては核分裂生成物として分離されたものについての報告がある。しかし信頼度はＳｅａｂｏｒｇの表ではＤクラスであり、問題の多いことがうかがえる。しかし、その記載によれば　0.314，0.740，0.76，0.91 Mev のγ線がある。これらの中でTeや他の生成核種に妨害されないものとして　0.314 Mevをえらび　これを256チャンネル　パルスハイトアナライザーによりおいかけたところ、9.8分，10分の半減期をえた。これは^{128}Sbの文献値　10.3，10，10.7mなどと一致する。しかし、Ｓｅａ-ｂｏｒｇの表では、このほかに核異性体とみられる（しかし、その記載はないが）9.6h，9.7hの半減期の^{128}Sbがのっている。そこでこの測定をこころみたがみつからなかった。すなわち、測定開始後，十数分たち、短寿命の10mの核種が弱くなってから測定をこころみたが長寿命の^{128}Sbの生成は確認できなかった。おそらくはじめのアクティヴィティが弱くこの長寿命のものが観測できなかったものと考えられる。

なお同じように^{130}Teから生成が推定される^{130}Sb（7.1m，10m，と33m，40m）であるが、これはＳｅａｂｏｒｇの表には放射線の記載が全くなく確認のしようがない。そこでSbのフラクションにつき、さらにこれらの点につき検討をつづけている。

IB4　ジルコニウムの速中性子照射による（n, p）.（n, α）反応の核反応断面積の測定

日本原子力研究所
ラジオアイソトープ研修所　○一国彬紗子　村上悠紀雄

^{3}H（d, n）$^{4}_{2}He$反応による14 MeVの中性子を用いジルコニウムターゲットに照射するとき、下表の如き生成物が考えられる。照射時間を種々かえて（10分～60分）生成物を観察し崩壊曲線をつくるときこれらの中で下線をほどこした核種のできることがわかった。これらの中には半減期や放射線の性質のあきらかでないものがSeaborgの表に種々みられる。またこれらの（n, p）,（n, α）反応の核反応断面積の測定値もない。（n, d）,または（n, pn）反応については勿論測定値がない。そこでこれらの点を明らかにする目的で本研究をはじめた。この線に沿い第6回放射化学討論会においてジルコニウムターゲットよりSr, Yの放射化学的分離法を種々に検討して発表した。また日本化学会第16年会において^{93}Sr, ^{91}Srを分離し、その半減期を求めたものを発表した。これらの結果にもとづきつぎのような方法によりSrとYを分離した。

Zrの14MeVによる核反応生成物

	生成核種		(n, p)	(n, α)	(n, d)
	質量数	存在比%	Y	Sr	Y
ジルコニウム	90	51.4	<u>90</u> 64.3h	<u>87m</u> 2.80h	89 安定
	91	11.3	<u>91</u> 58d	88 安定	<u>90</u> 64.3h
	92	17.11	<u>92</u> 3.6h	<u>89</u> 54d	<u>91</u> 58d
	94	17.40	<u>94</u> 19m	<u>91</u> 9.67h	<u>93</u> 11h
	96	2.80	96 ?	<u>93</u> (7.4m)	<u>95</u> 10.5m

ターゲットとしては短寿命のものの場合は風乾したジルコニウム水酸化物の粉末を、また長寿命の場合はジルコニウムシートをターゲットとして用いた。一定時間照射後フッ化水素酸4Mと硝酸2Mの混合溶液にとかし、ストロンチウム，イットリウムのキャリアーそれぞれ20mg, 10mgを加える。溶解後生成した沈澱を遠沈，沈澱を1N·HFにて洗浄後遠沈し、これをホウ酸飽和溶液3ml，硝酸2mlの温混合溶液にて溶解する。ついで氷冷した発煙硝酸溶液25mlに加え氷浴中にて撹拌しつつ沈澱をつくる。これを遠沈し少量の温湯にとかして新しい6Nアンモニア溶液にて沈澱をつくり生成した沈澱を遠心分離する。上澄液を沪過して炭酸アンモン6N溶液にて$SrCO_3$をおとして吸引沪過してアルコール，アセトンで洗浄する。乾燥後ガスフロー比例計数管で測定した。所要時間は6～8分で回収率は72～73%であった。また硝酸ストロンチウムの生成に時間をかけた場合13分要したときは約89%であった。

イットリウムを分離する場合はターゲットよりえたフッ化物をホウ酸，硝酸溶解後新しい6Nアンモニア溶液にて沈澱をつくり遠沈し、これを0.05N塩酸でとかし溶液にシュウ酸飽和溶液を加えてシュウ酸イットリウムの沈澱をつくり、吸引沪別する。所要時間は10～11分，回収率は64～75%であった。

今回は^{96}Zr（n, α）^{93}Srについてまず核反応断面積の測定を試みた。中性子モニターとしては^{56}Fe（n, p）^{56}Mnによる^{56}Mn（半減期2.576時間）を用いた。鉄ターゲットとし

ては Rad. Equip.& Access. Corp. の neutron activation foil（0.1313～0.1303g）を用いた。測定は別に効率を測定したG－M計数装置により行なった（効率14.2%）。照射時間は10～15分間，また別に1時間位おこない上記の方法によりSrフラクションを分離した。これらの崩壊曲線を追跡したところZr，Yなどの混入はみとめられなかった。

これらの中には^{91}Sr，^{93}Sr，^{87m}Srがみられた。^{93}Srについては日本化学会第16年会にのべた如く半減期は7.4mと測定された。これはβ^-崩壊して^{93}Yになるので$^{93}Zr(n, \alpha)^{93}Y$の核反応断面積を測定するためにもまず知られていなければならない。ために第一着手に測定を行なったものである。そこでこれを分離後その崩壊曲線をバーネイプロットにより解析した場合の二，三の例はすでに発表したが次の如くである。

実験結果の例（15分照射）

実験番号	^{87m}Sr	^{91}Sr	^{93}Sr
Z－12	60.2 cpm	29.6 cpm	162.7 cpm
Z－14	52.6	80.0	237
Z－16	109	62.5	288

これらよりまず^{93}Srの14 MeVの中性子による核反応断面積は5.8 mbを得た。なおこの際中性子束密度は$6 \times 10^6 n/cm^2/sec$，照射時間15分，回収率は約89%，後方散乱率は1.39，自己吸収の補正は1.0，計数効率は37.2%であった。

さらに（n，α）反応による^{91}Sr，および（n，P）反応によるYの核反応断面積を報告する予定である。

IB5　Co^{59}のp反応の励起函数の測定（複合核 Ni^{60}の崩壊）

東大核研・阪大理*　古川路明・久米三四郎*・小川貫山*・松尾拓**
九大工**

1. 核反応機構解明のための手段として残留核の放射能測定による荷電粒子核反応の励起函数の測定は大きな意味をもっている。特に，複合核模型の妥当性を検討するには，一つの複合核を異った核反応で形成させ，それぞれの対応する励起函数を比較するような実験結果を数多く得る必要がある。今回はCo^{59}のp反応の励起函数を stacked foil technique で測定した結果を報告する。これらの励起函数については既に Diamond ら によって報告されているが，後述のごとくいくつかの重要な点で疑問があった。なお今回測定した反応は次の7つである。{(p, 3n) Ni^{57}, (p, 4n) Ni^{56}, (p,pn) Co^{58}, (p,p2n) Co^{57}, (p,p3n) Co^{56}, (p, 3pn) Mn^{56}, (p, αpn) Mn^{54}} また同時に Co^{59}(p,pn) 反応の際の Co^{58m} と Co^{58}の生成量の比 (σ_m/σ_g) を測定した。

2. 照射は核研 160 cm シンクロ・サイクロトロンの external beam で行われ，入射粒子数の測定には Faraday cup を用いた。ターゲットとしては Johnson Mathey 社製の金属コバルトを酸に溶解した後，ホウ酸を含む硫酸コバルト溶液から stainless steel 箔上に電着し，電着終了後剥離したものを使用した。入射粒子のエネルギーはAlの吸収板を用いて変化させた。

照射終了后，ターゲットをHNO_3に溶解し，陰イオン交換樹脂によって Ni, Mn, Co, Fe の4元素に分離した。（担体の添加は全然行わなかった。）

放射能測定は下記の通りに行った。

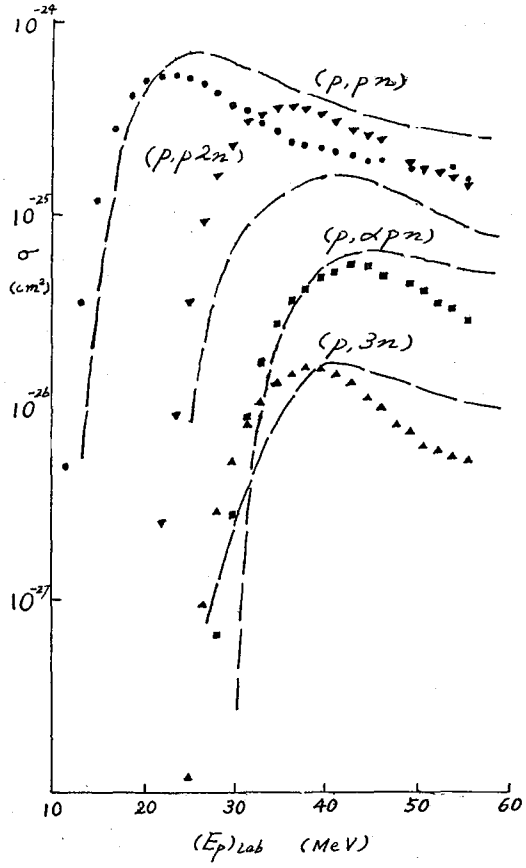
核種	相対測定	絶対測定
Mn^{56}	845 keV γ線を $1\frac{3}{4}''\phi \times 2''$ NaI を用いて測定	Mn^{54}標準線源によって計数効率を較正
Mn^{54}	840 keV γ線を $1\frac{3}{4}''\phi \times 2''$ 井戸 NaI を用いて測定	井戸型NaIに対する 840 keV γ線の Photo peak efficiency を 0.085 とする。
Co^{56}*	>2 MeV γ線を $1\frac{3}{4}''\phi \times 2''$ NaIを用いて測定	511-511 同時計数法によって Na^{22}標準線源** と比較
Co^{57}*	122 keV γ線を $1\frac{3}{4}''\phi \times 2''$ 井戸型 NaI を用いて測定	122 keV γ線の井戸型 NaIに対する Photo peak efficiency を 0.85 とする。
Co^{58}***	810 keV γ線を $1\frac{3}{4}''\phi \times 2''$ NaIを用いて測定	Mn^{54}標準線源で計数効率を較正

* Ni^{56}, Ni^{57} についてはそれぞれ Co^{56}, Co^{57} に崩壊させてから測定した。

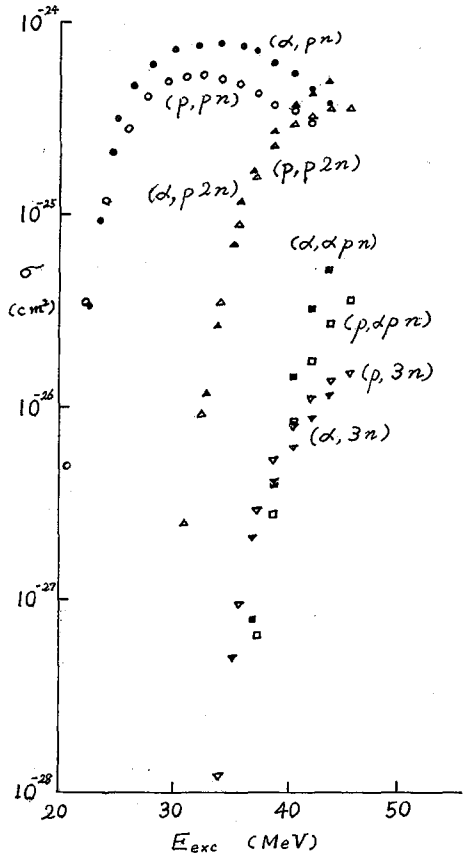
** 予め 511-γ 同時計数法で絶対測定を行った。

*** Co^{58m}/Co^{58} を求めるには 810 keV γ線の Growth を利用した。

第1図 Co^{59} の p 反応

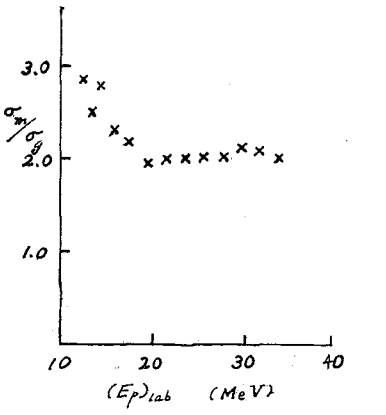


第2図 $Co^{59}+p$ と $Fe^{56}+\alpha$ の比較



3、得られた励起函数のうち主なものを第1図に示した。（同時に破線でDiamondらの結果を示した。(p,p2n)反応については著しい食い違いを示している。）第2図には横軸を複合核の励起エネルギーにとって Co^{59} の p 反応と Fe^{56} の α 反応を比較した。この比較に関しては，複合核模型でかなりよく説明されると考えられる。第3図には $Co^{59}(p,pn)Co^{58}$ 反応の際の isomeric cross section ratio を示した。これは以前に報告された Meadows らの結果の精度をさらに向上させ，照射エネルギーが低い領域における異常性を確認したものである。

第3図 $Co^{59}(p,pn)Co^{58}$ の isomeric cross section ratio



IB 6　カドミウムと陽子および重陽子との反応の励起関数

阪大理、
†柳本製作、
††京大理、†名大工、†日本原子力研

○久米三四郎、三藤安佐枝、岡村日出夫、音在清輝、辻野隆三†、
寒竹嘉彦††、加藤敏郎†、五藤　博††

(1)これまでの経過　　われわれはさきに Ag+α 反応について放射化学的な方法で励起関数を測定し、核反応の統計論による計算と比較した[1]。計算に当つて、粒子放出の逆過程の捕獲断面積として、光学模型にもとづいた拡散ポテンシアルを用いて計算された値を、また核の準位密度をあらわす式として $w=\mathrm{const}\cdot\exp[2\{a(E-\delta)\}^{1/2}]$ をそれぞれ採用し、実験で得られた励起関数をよく説明することができた。たゞこの際、準位密度式中のパラメーター a は、核をフエルミ気体として扱う理論から予想される値(A/10)よりかなり小さい値(3MeV^{-1})をとる必要があつた。銀その他若干の核について、中性子の散乱の実験結果に反して、励起関数や陽子散乱の実験で、このような小さな a の値が得られることは、われわれ以前にも示されていた。そして充分な論証ぬきで、非複合核過程の寄与のためであろうと片付けられていた。われわれの Ag+α 反応についての結果は、このような推論の根拠はなく、複合核過程と矛盾することなく a の小さい値を説明しなければならないことを示した。一方 a はどうせパラメーターなのだからその値を議論するのは意味がない。計算と実験が一致するなら統計論が適用できるとしていゝのでないかという見解もある。われわれは、この意見とは反対に、もし a が理論値より小さいことが確かなら、それに対応した物理的な解釈が必要であり、その解明の上に、統計論による励起関数のより確実な予想も可能になると考えている。

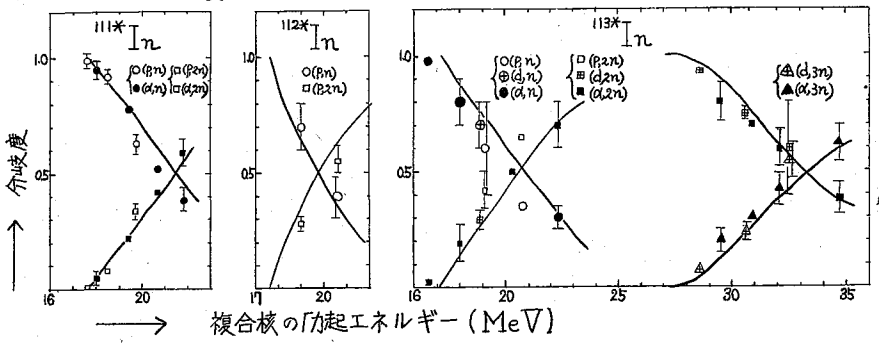
(2)この研究の目的　　複合核過程と a が小さいということとは矛盾しないのではないかということを、更に実験的に確めることを目的にし、Ghoshal[2]が提案した、複合核を同じくする反応を比較するという方法によつて本研究を行つた。一方、最近Grover[3]によつて、粒子放出過程における角運動量および光量子の競争放出の影響を考慮すれば、複合核過程と矛盾なく小さい a の値を説明できるという提案が行われている。複合核を同じくする反応の励起関数の比較からこの提案を検証することも目的とした。さらに重イオン反応[4]や、いくつかの反応[5]で議論されている角運動量の影響による励起関数のズレについても検討を試みた。

複合核	目的反応	対応する Ag+α 反応
^{111}In	^{110}Cd(p,n)^{110}In ^{110}Cd(p,2n)^{109}In ^{110}Cd(p,pn)^{109}Cd	^{107}Ag(α,n)^{110}In ^{107}Ag(α,2n)^{109}In ^{107}Ag(α,pn)^{109}Cd
^{112}In	^{111}Cd(p,n)^{111}In ^{111}Cd(p,2n)^{110}In ^{110}Cd(d,n)^{111}In	
^{113}In	^{112}Cd(p,n)^{112}In ^{111}Cd(d,n)^{112}In ^{112}Cd(p,2n)^{111}In ^{111}Cd(d,2n)^{111}In ^{111}Cd(d,3n)^{110}In	^{109}Ag(α,n)^{112}In ^{109}Ag(α,2n)^{111}In ^{109}Ag(α,3n)^{110}In

(3)実験　　右表に示した Cd+P および Cd+d 反応について励起関数を求めた。Cdのターゲットとして、天然組成以外に、4種類のSI、^{110}Cd(70%)、^{111}Cd(92%)、^{112}Cd(83%)、^{113}Cd(91%)、を用いた。シアン化物溶液からAl箔上に電着し、

はく離して約3mg/cm^{2}のCd箔を得、エネルギー減衰用のAl箔とつみ重ねてターゲットとした。原子核研究所のFFサイクロからの陽子(15MeV)および重陽子(20MeV)ビームで衝撃した。断面積を求めるための、化学分離法、放射能測定法および各核種の特性データーは、いづれも Ag+α 反応の場合とほとんど同じものを採用した。

(4)複合核を同じくする Ag+α 反応との比較　　入射粒子が変れば複合核生成断面積も異るので、励起関数そのまゝの比較は、あまり意味がなく、あるタイプの反応との比について比較する必要がある。こゝでは全反応断面積中で各反応が占める割合、分岐度を比較した。たゞし全反応断面積として実験で求めた各断面積の和を採用した。左図に、各複合核ごとに、その励起エネルギーに対して入射粒子の異る反応の分岐度をともにプロットしてある。この図に示された結果、ないしは計算との比較から以下の結論を引き出すことができる。①各入射粒子に対する分岐度は実験誤差の範囲内で一致しており、いづれも複合核過程によるものであることを示している。又図中の実線が示す a=3MeV^{-1} を用いた統計論の計算値との比較から、小さいaの値と複合核過程が矛盾していないことも示されている。② Groverの提案にもとづいた計算では、P反応の分岐度は実験値よりかなり大きな値となり、Pとαとでは予期されるほど運動量の影響の差は大きくないことが示され、この種の説明の再検討が必要となつた。③重イオン反応で冠が試みた角運動量を考慮した励起関数の計算[4]を　、P反応について行つたが、両者の間にズレは見られないという、実験と一致した結果を得た。④核の廻転エネルギーだけ励起エネルギーから差引くという方法がPorileら[5]によつて試みられているが、われわれの場合はその値は高々 1MeV 以下であり、実験誤差内に入り妥当性の検討はできなかつた。



いくつかの反応において得た異性体生成断面積比について、簡単な sharp-cutoff 近似法による計算と比較を試みた。

1)S.Fukushima,S.Hayashi,S.Kume,H.Okamura,K.Otozai,K.Sakamoto and Y.Yoshizawa, Nuclear Physics 41(1963)275, ibid. (to be published)
2)S.N.Ghoshal, Phys.Rev. 80(1950)939
3)J.R.Grover,Phys.Rev. 123(1961)267, ibid. 127(1962)2142
4)T.Kammuri, Prog.Theor.Phys. 25(1961)235
5)N.T.Porile,S.Tanaka,H.Amano,M.Furukawa,S.Iwata and M.Yagi, Nuclear Physics, (to be published)

IB 7　Sm－148の（P，xn）反応の励起関数

日本原子力研究所　○天野　恕，物井　澄子

1　実験の目的

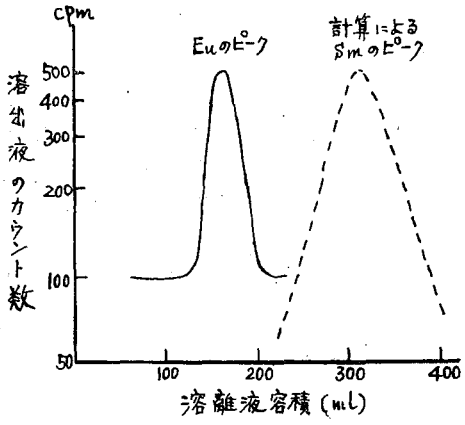
Eu－148，147，146　などの崩壊のデータから知られるSm－148，147，146のレベル．スキムはSm－148，146が中重核の偶－偶核で振動領域から回転領域に移る．いわゆるトランジシヨン領域の核であること，Sm－146においては中性子数がN＝82の閉殻に近い核であること　などからモデル検討の対象として興味を持たれている。これらの目的のためにSm－148をターゲットとして（p，xn）反応によつて，Eu－148などを製造し，原研　竹腰（英）氏等によつて測定が行なわれたが，製造のための最適条件を求めるためと，核構造を探求する上で反応からの情報を得るための2つの目的で，Sm－148の（p，xn）反応の励起関数を求めた。

2　実験方法

(1)　照射　　ターゲットとしては濃縮Sm－148の酸化物を10μのアルミニウム箔上にアセトン懸濁液から沈降させて製作したものをスタツクとして用いた。プロトン照射は東京大学原子核研究所の160cm サイクロトンのFMプロトンビームにより行なつた。ビーム電流は平均して0.3μAで，照射時間は7～10時間であつた。入射プロトンエネルギーは55MeVで，各々のターゲット位置でのプロトンエネルギーを監視するためにCoの箔を適当な位置に挿入し，Co－59の（p，pn）反応で生成するCo－58の励起関数を求め既知の励起関数と比べて，各位置でのプロトンエネルギーを較正した。

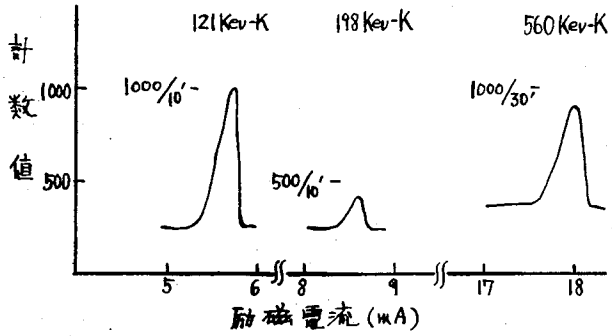
Fig 1　Eu-Smの溶離曲線

Smピークの計算法：{(Euピークの位置)－(フリーボリューム)}×Kd_{Sm}/Kd_{Eu}－(フリーボリューム)



(2)　化学分離　照射を終つたターゲットは濃硝酸で処理しSm_2O_3だけを溶かしてアルミニウム箔から分離した。溶液に再蒸溜塩酸を加えて数回蒸発乾固して塩酸塩に変えた後，EuとSmの分離を陽イオン変換樹脂（ダイヤイオンSK№1，#100～200，カラム径8mm，長さ400mm，アンモニウム型）でα－ヒドロキシ－イソ酪酸を用いて行なつた。溶離液の組成は1Mのアンモニウム塩との混合比が3：1ないしは3.5：1のものを用いた。おのおののターゲットごとに溶離曲線を求め，Kd値からEuとSmの分離の精度を確認した（Fig.1参照）。溶離液のEuのフラクシヨンは更に陽

Fig 2 Eu-148, 147の測定例
(Ep 10.5 Mevの位置)



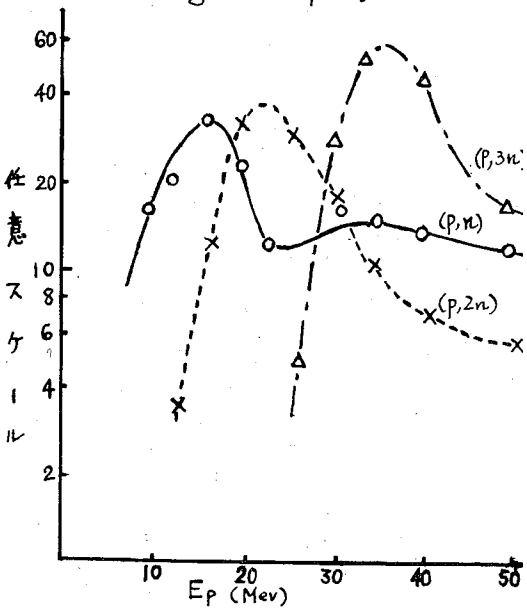
イオン交換樹脂柱により濃縮精製し，内部転換電子測定のための試料を作製した。

(3) 測定　Eu−148については121KeVおよび198KeVのγ線の内部転換電子を測定して相対測定を行ない，Eu−147については560KeVのγ線の内部転換電子を測定した。これら測定の一例はFig.2に示したごとくである。Eu−146についてはγ線ピークの測定を行なつて相対値を求めた。絶対測定のためにはEu−148の全γ崩壊数の測定，EC崩壊に伴つて放出される全X線の測定等の方法をとつた。

3　実験結果

得られた結果をFig.3に示した。図中の横軸にとつたプロトンエネルギーに関しては，ターゲットスタックを通過する際のストラグリングの誤差，プロトン入射エネルギーの不確かさ，更にモニタとして用いたCo−59の（p，pn）反応励起関数に含まれる誤差などがあるので55MeV附近で少なく見積つて5〜7%の誤差があるものと考えられる。また縦軸には反応断面積の絶対値をとるべきであるが，絶対測定法として採用した全X線の測定法などや，Eu−148，−147，−146の崩壊図式にも不確定の部分があるため，任意スケールで示した。相対的なものとして眺めれば，Sm−148の（p，n）反応のピークは16MeVに（p，2n）反応のピークは23MeVに，（p，3n）反応のピークは36MeVにあることが知られた。

Fig 3 ^{148}Sm (p, Xn)



IB 8

核子結合の本質と核反応

理論科学研究所　　小田切　瑞穂

筆者はかねてから素粒子の変遷を或る種の化学的過程として考察し,原子分子の離合集散が通常の化学過程である如く,素粒子間のそれを類似過程として取扱い得る事を示して来た。例えば $n + \nu \rightleftharpoons p + e$ なる過程は $\boxed{\nu}\boxed{\tau} + \boxed{\varepsilon}\boxed{o} = \boxed{o}\boxed{\tau} + \boxed{\varepsilon}\boxed{\nu}$ と恰も通常化学の複分解反応の如く示し得る[*)]。茲に $\boxed{\nu}$, $\boxed{\tau}$, $\boxed{\varepsilon}$ 及び $\boxed{o}$ は夫々中性電子[*)],中性陽子[*)],光子（在子）[*)]及び熱子（抗在子）[*)]を記号的に表示したもので,実は夫々8行8列の因弁証法的行列であり,$\boxed{}\boxed{}$ と2個づゝ並記したのは単なる結合ではなく,上記の各行列を生ずる本源の潜態が先づ重畳し,其より現象化した場合に得られる16行16列の行列に於て2種潜態間の相互干渉によつて生ずる行列要素即ち右上及び左下の各4分1小行列を省略して象徴的に表示したもので,実は結合は潜態間の相互干渉即ち省略した部分に却つて依存しているのである。Fig. I, Fig. II, Fig. III 及び Fig. IV に夫々中性子,中性微子,陽子及び陰電子の特性行列の図式的表示を掲げておいた。

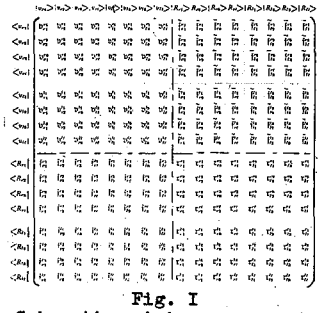


Fig. I
Schematic matrix representing characteristics of neutron

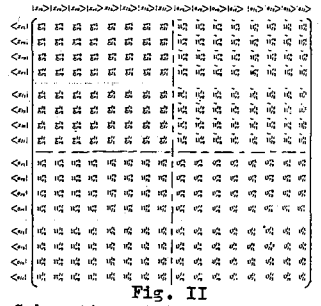


Fig. II
Schematic matrix representing characteristics of neutrino

さて原子核は夫々相当数の核子の結合によつて構成せられているとするのが従来の考え方であるが,此結合に際して見逃し得ぬ実事的特徴は原則的に質量の減少を伴う事である。筆者の理論に基けば素粒子例えば $\mu^{\pm}, \pi^{\pm}$ 及び π^{0} 中間子 $\Lambda, \Sigma^{\pm}$ 及び Σ^{0} 粒子等は皆結合によつて生ずる複合粒子であるが,此種の複合粒子は成分粒子等の質量の和より遙かに大なる質量を有し且其際の結合機構を通じて計算した値は夫々実測値とよい一致を示す。従つて核構成に際する結合機構は所謂素粒子の構成される時の結合機構と原則的には一応異る筈である。即ち原子核の場合は核子を代表する行列の全積的結合でない事となる。又たとえ仮想的放出吸収過程にもせよ,大なる質量と複雑な複合構造を持つ中間子を核力の媒介者とする湯川理論の背理は最早明白であるから,全く新な核力機構を考察しなければならない。

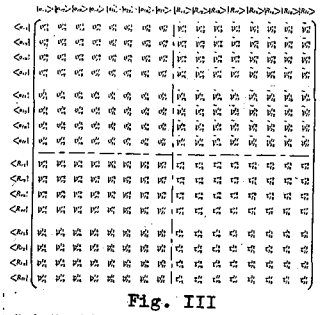


Fig. III
Schematic matrix representing characteristics of proton

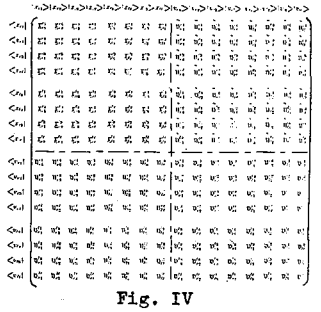


Fig. IV
Schematic matrix representing characteristics of negaton

そこで筆者は先づ所謂核子の結合の考えを離れ現象的核子の本源的潜態に遡り,各場合に

応じて重畳し然る後現象化し夫々の核種を生む機構を主体とする考察を行う。筆者の理論に基けば,電子,陽子,中性子及び中性微子も此意味の内的構成を持つている。例えば陰電子は中性電子と光子の各本源的潜態が先づ重畳したものより現象化生成したものである。其故に冒頭に掲げた複分解反応も実は潜態間の重畳交換に相当する。

さて Fig.V, Fig.VI に ^{2}H 及び ^{4}He の本質的構造を示す。図中各小正方形は8行8列の行列を意味し, $o^m_n, \mathfrak{o}^m_n, \tau^m_n, \mathfrak{p}^m_n, q^m_n$ 及び $\mathfrak{f}^m_n$ 等の文字の右上肩の添え字 m は第 m 番の現象的粒子の bra を,右下角の n は第 n 番の ket を根源とする事を意味する。Fig.V に於て主対角線に沿う2個の16行16列の行列は陽子1個,中性子1個の其等に相当する。之に反し右上,左下の両4分1部は言わば,上記両者の干渉項で結合に与かるものである。而して此等の部分の為めに陽子,中性子夫々の内的干渉は減少する。其等の質量部 τ^1_1, τ^2_2 は τ^1_1, τ^2_2 の両部の出現の為めに干渉率を半減する。一方 τ^1_1, τ^2_2 も類似の質量効果を示すが,元来異質的干渉なる為め同質的な τ^m_n の半減している効果に及ばない。何となれば τ^n_n に於て質量効果は主対角線に沿つて現れるからである。要するに τ^m_n;(m≠n) 1個出現毎に何程かの減少があり且此等を出現さす原因者即ち核子相当者の数に比例する。即ち質量減少量(結合ネエルギー)は τ^m_n の数と核子相当者数の積に比例する筈である。^{4}Heの場合は τ^m_n が12個核子相当者数が4個 ^{3}Heの場合は τ^m_n が6個,核子相当者数が3個であるが,事実 ^{2}H, ^{3}He, ^{4}He の質量減少量の間には大体に於て次の関係即ち 2×2 : 6×3 : 12×4 ≅ 0.0024 : 0.0083 : 0.033 が成立する。

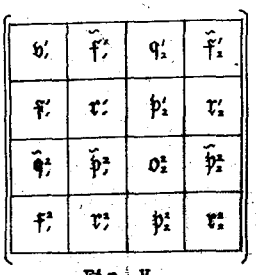


Fig. V
Schematic representation of inherent constitution matrix of ^{2}H nucleus

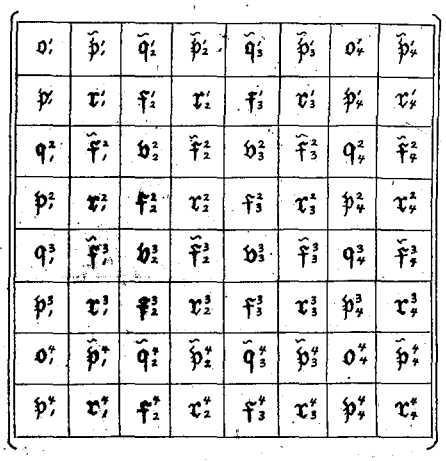


Fig. VI
Schematic representation of inherent constitution matrix of ^{4}He nucleus

^{3}Heの質量減少量が目立つて小さいのは其核の場合電荷の内部密度が大である事が主因であろう。又 $\mathfrak{f}^m_n$ による減少分に基くものも計上すれば理論と実際が更に接近するであろう。

さて筆者の理論即ち因弁証法的潜態重畳論の立場よりすれば,陽子と陰電子の各1個観測せられる場合此の系の半面は中性子と中性微子各1個と考えてもよく,冒頭に掲げた平衡式の意味でもある。かくて ^{6}Heの β 崩壊過程も平衡に於ける中性子,中性微子数の問題となる。

*) M.Odagiri: Sci.Repts.Soc.Res.Theoretical Chem. (Jour.Theoretical Sci.), VOL.III, No.1, No.9 (Serial).

IB 9

二酸化テルルターゲットによるI－131の製造－その2
乾留装置並びに乾留条件の基礎的検討

日本原子力研究所　　○正木典夫，畑　健太郎，天野　恕

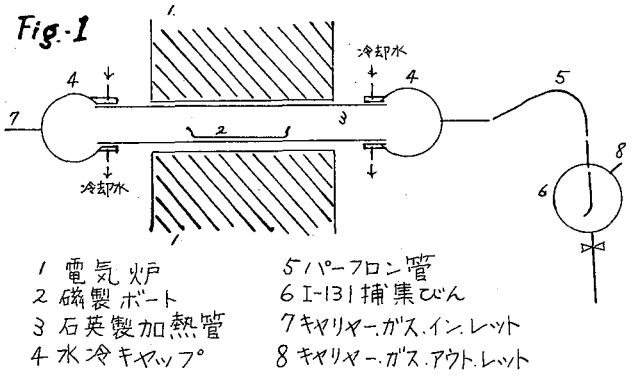
1　目　的

二酸化テルルターゲットによるI－131の乾留製造の際には，二酸化テルルの結晶形，転位点などの固体的，熱的性質は殆んど関係なく，I－131の収率はただ乾留加熱温度のみに依存する。一方，乾留の際に使用する石英製ボートも高温度（800℃）においては，二酸化テルルのためにひどく侵食されるので，その都度，磁製ボートを使用するのが実用的である。また二酸化テルルターゲットの再使用については，ボートからの回収が困難な点から実用化には問題が残る。これらの事は前報[1)]で報告した。

今回の報告では，I－131製品中に混入して来るテルルの量を出来るだけ少なくするために行なつた装置の改良点および，加熱温度，キャリヤーガスの種類を変えた場合に見られる。混入テルルの変化などについて述べる。

2　装　置

装置はFig.－1に示した。主たる変更点は加熱管の両端の部分を長くし，両端のキャップに冷却水を流す様にした点である。これにより加熱管の温度上昇によるグリースの溶融を防ぐと共に，先端のキャップの部分において，二酸化テルルより昇華して来る，テルルを温度降下によつて，捕集することも出来る。キャップの先端とI－131捕集びんとの連結には，パーフロン管を使用した。キャリヤーガスは，最初，I－131捕集びんの部分を水流ポンプで吸引し，空気を吸入する方法をとつたが流速の調節が困難なため，加熱管の他端からキャリヤーガスを流入させる方式に改めた。



3　実　験

最初に，照射していない二酸化テルル10g（関東化学製特級）を磁製ボートにとり，石英製加熱管中（5cmφ×52cm）に挿入する。キャリヤーガスを流速120ml/minで流しながら石英管を650℃，700℃，750℃，800℃の各温度に約5時間保ち，キャリヤーガスを捕集びんの中のNaOH＋$NaHSO_3$溶液中に導いた。溶液中に混入して来るテルルを，ホーラログラフ法によつて定量する。

次に，キヤリヤーガスの流速を同一にして，前述の各加熱温度において，空気，窒素ガス，酸素ガスまたはヘリウムガスを流しながら全く同様に操作した。

Table-1　TeO_2 10gに対するTeの量(γ)

ガスの種類	air	O_2	N_2	He
650℃	20	20	40	30
700℃	30	10	20	20
750℃	50	60	50	20
800℃	1500	700	230	80

4　結　果

上述の実験から得られた。NaOH+NaHSO溶液中のテルルの量と加熱温度，キヤリヤーガスとの相関関係をTable-1に示した。表よりわかる様に混入して来るテルルの量は，キヤリヤーガスの種類に余り関係なく，ただ加熱温度のみに支配され800℃から急に多くなることが認められた。さらに知られたI－131の収率は，二酸化テルルの結晶形，転位点などには関係なく，乾留加熱温度と共に上昇する事実と，今回得られた混入テルルの量もキヤリヤーガスの種類に余り関係なく，温度だけに依存する結果などから，乾留法によるI－131の製造作業の際には，乾留加熱温度を750℃に保ち，キヤリヤーガスとしては空気を用いるのが最も実用的であると考えられる。

1)　正木典夫，天野　恕，柴田長夫：第5回放射化学討論会“A－5，二酸化テルルターゲットによるI—131の製造”1961年10月，東京。

IB10

テルル酸ターゲットによるI－131の製造
中間生産規模に於けるI－131の試験製造

日本原子力研究所　○畑　健太郎，正木典夫，天野　恕

1　目的

現在　日本原子力研究所で進行しつつあるラジオアイソトープ（以下R.I.と略す）の生産計画に於いては，I－131の製造は今年末から始まる予定になつている。このI－131の生産のための基礎実験[1]とこれに基く試験製造に関する報告[2]は既に行なつたが，本格的な定常生産へ移行するためには，更に次の点の解決が必要であつた。1）I－131の化学的収率が再現性良く安定していること。2）生産用原子炉に予定されているJRR－2，JRR－3などの炉内温度（100～200℃）の下では，テルル酸の分解が考えられるのでそれへの対策。本報告ではこの様な問題の解明のために行なわれた実験結果を中心として　I－131の製造に関する技術的問題について述べる。

2　実験

1）　テルル酸ターゲットの放射化分析と熱的性質の測定　　a）テルル酸は市販のものを使用した。不純物の検出には放射化分析法を用いた。中性子照射したテルル酸を一部分取してγ線スペクトルを測定し　I－131を分離し去つた後のテルル酸についても同様の測定を行い　両者を比較した。この結果　両者に0.42と0.58MeVの帰属不明のピークを見い出した。半減期は両ピーク共に30～40日であつた。b）テルル酸の温度上昇による変化を見るため熱天秤による減量測定を行なつた。またこれと並行してテルル酸を100～600℃の各温度で8時間加熱処理した後，各々について6N硫酸への溶解度を測定した。

2）　テルル酸の中性子照射　　原子炉は　JRR－1を使用し垂直孔№15で1日5時間づつ3日間照射した。中性子密度は，同時に照射した金箔中に生成するAu－198の放射能測定値から計算し　1～6×10^{11}／cm^2／secの値を得た。

3）　I－131の化学分離　　中性子照射したテルル酸10gを蒸留フラスコに入れ　6～18N硫酸　150～200mlと過硫酸アンモン　0～8gを加えた後，窒素ガスを吹き込みながら蒸留した。無担体I－131を含む水蒸気は未冷却のまま捕集液（酸性亜硫酸ナトリウム溶液）中に導きその捕集液を冷却した。蒸留液5ml毎に放射能を測定し蒸留曲線を求めた。（第1図と第2図参照）

4）　化学的収率の決定　　照射したテルル酸についてそのまま測定して得られるI－131の全生成放射能と，分離されたI－131の放射能との比を化学的収率とした。その際，照射したテルル酸中の放射性テルルが影響するので，あらかじめ担体ヨウ素を用いて真のI－131の生成量を求めておいて化学的収率の補正をした。

5）　I－131の化学形と放射化学的純度の測定　　分離したI－131の化学

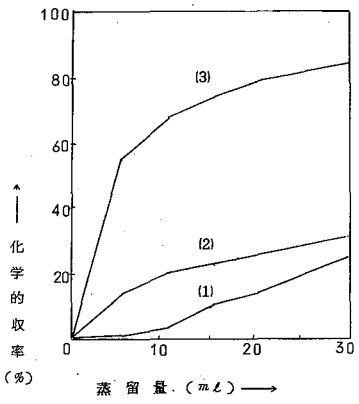
形は，75%メタノール水溶液を展開剤とするペーパークロマトグラフにより決定した。放射化学的純度はγ線スペクトルの測定及びグロスγ線による半減期の測定によつて決定した。

3　結果

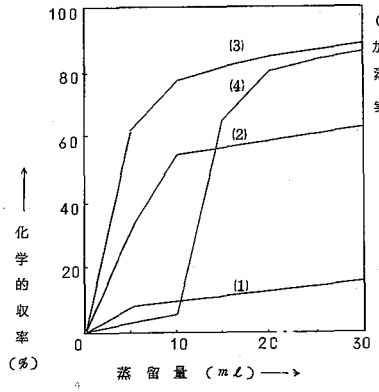
1）今回の実験で得られたI－131の蒸留法での最適条件は，テルル酸10gに対して　18N硫酸　200mℓ，過硫酸アンモン　1gであつた。窒素の流速，硫酸の量，蒸留速度などは化学的収率に影響しなかつた。前報で述べた蒸留法と比較して有利な点は①）蒸留曲線にピークが出来，蒸留時間を短かくすることが出来た。②）化学的収率が極めて安定した。（最適条件で　95.3%±2.3%　実験例6回）などである。

2）テルル酸の熱的性質を検討した結果，炉内温度の100～200℃では　予めオルソテルル酸を無水テルル酸に変える事により分解を防げることが解つた。無水テルル酸を使つて蒸留した結果，テルル酸に対する最適条件で，83.9%±4%（実験例3回）の化学的収率を得た。

3）分離したI－131の化学形は一定してI^-であつた。放射化学的純度も99.99%以上であり製品として満足すべきものであつた。



第1図
硫酸濃度とI－131の蒸留曲線との関係
実験条件
N_2 流速；50mℓ/min
$(NH_4)_2S_2O_8$；0.5g
H_2SO_4 量；150mℓ
H_2SO_4 濃度
(1) 6N
(2) 10N
(3) 18N



第2図
$(NH_4)_2S_2O_8$ の添加量とI－131の蒸留曲線との関係
実験条件
N_2 流速；50mℓ/min
18N H_2SO_4；200mℓ
$(NH_4)_2S_2O_8$ 添加量
(1) g
(2) 1.2
(3) 1.0
(4) 1.0

参考文献

1）吉村，四方，畑；テルル酸ターゲットによるI－131の製造；日本化学会第13年会講演（1960）

2）木村．柴田，望月，四方，吉村，正木，畑；JRR－1によるR.Iの製造(2)；第4回アイソトープ会議講演（1961）

IB11

(n, γ)反応により製造する精製RI中の不純物
マンガン，銅およびガリウムターゲットの検討

日本原子力研究所　　中村治人，○山林尚道，天野　恕

1. 目　的

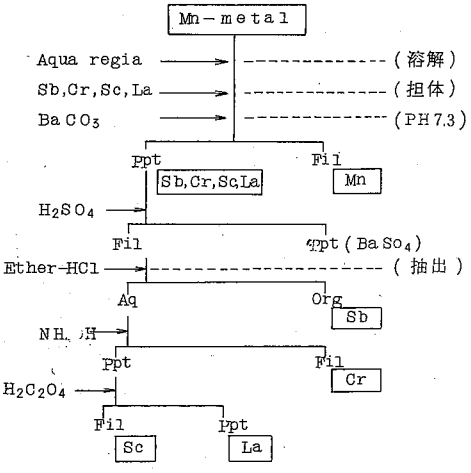
(n, γ)反応により製造したRIの放射化学的純度を充分高く保つためには，不純物の少ないターゲットを選ぶか，照射後精製するかしなければならない，半減期の短いRIについては後者の方法は主核種の減衰をきたして不利である。この意味でターゲットの選定には充分な注意が必要である。原研において製造を予定されている15種の短寿命RIについて，入手し得る限り純度の高いターゲットをとり，それらについて中性子照射を行ない，得られた放射性物質についてγ線スペクトルによる方法，およびβ線測定による半減期の追跡を行ない不純物の確認と定量を試みた。しかしながらこの様な方法で検出できる不純物はほとんどなく，また(n, γ)反応と同時に生起する(n, p)その他の反応の影響をさけるためには確認および定量すべき不純物元素のおのおのについて化学分離を行なうことが必要であつた。本報では，Mn-56, Cu-64, Ga-72 について検討して得られた結果を中心として，これら核種製造上の技術的問題点について報告する。

2. 実験方法

(1) 照射　　ターゲットは a) 入手が容易であること，b) 標示純度が高いこと，c) 炉内照射中分解しがたい化学形であることを選定の基準とし，電解マンガン(平野商店製)金属銅(横沢化学製)および酸化カリウム(横沢化学製)を選んだ。ターゲットはJRR-1垂直実験孔中で3週間及び4週間照射，同時に気送管による2時間照射を行なつた。この他にJRR-2を利用する照射も併用した。

(2) 化学分離　　化学分離の方法はターゲット中の不純物から生成する長寿命核種を対象とする場合と，短寿命核種を対象とする場合で多少相異するが長寿命核種を対象とした場合の化学分離の骨子は才1図～才3図に示した方法を採用した。短寿命核種の分離に関して，Mn-56ではNi, Cuを陰イオン交換樹脂により分離，MoをAcethyl acetone-$CHCl_3$ (1:1)で抽出したが検出されなかつた。Cu-64ではNiを，Ga-72ではNa, Mn, Zn を陰イオン交換樹脂により分離定量した。これらの方法により確認定量された核種のうち，例えばCu-64中のNi-65ごときものはCu-65の(n, p)反応により生成するとも考えられたので，Niの微量定量をポーラログラフ法により実施するなどのことをも行なつた。また化学的収率の測定法としては

才1図　Mnターゲット中の不純物分離



Au, Sb, Cr, Mn は光電光度法で，Ag, Laは重量法で，Ni, Znはポーラログラフ法で，Naは炎光光度法で求めた。

（３）放射能測定　　放射能測定は化学分離した各フラクションについてNaI(Tl)（外2″×1¼″，内1¼″×¼″巾）well TypeのCrystalを用いγ線スペクトルの測定とβ線測定による半減期測定をおこなつた。

定量はγ線スペクトルのピーク部分を積算する方法をとり，試料と同時にあるいは別に照射した標準試料のピーク部分の積算値との比を求めておこなつた。

3．結　果

Mn, Cu, Ga_2O_3 中に含まれる不純物の放射化分析の結果を表1表に示した。

ＪＲＲ－２の気送管で20分間照射し，３時間後に出荷した場合のおのおのの核種の放射化学的純度は，Mn-56, 99.99%, Cu-64, 99.99%, Ga-72, 99.97% 以上であり，比放射能は，Mn-56, 2.1mc/mg, Cu-64, 0.32mc/mg, Ga-72, 0.11mc/g となるはずである。

表２図　Cuターゲット中の不純物分離

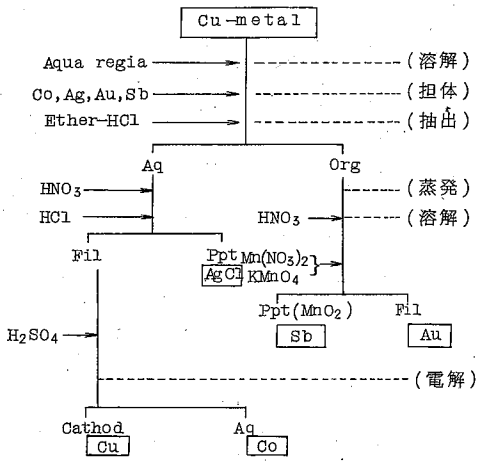


表３図　Ga_2O_3 ターゲット中の不純物分離

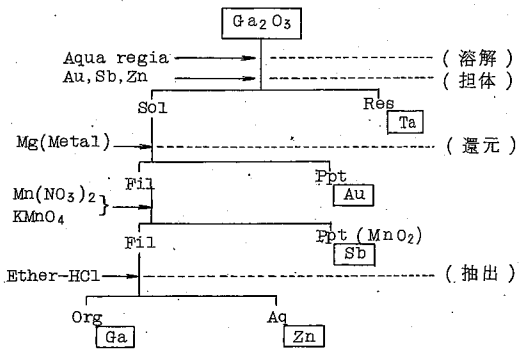


表１表　Mn, Cu, Ga_2O_3 に含まれる不純物（放射化分析）

Mn	Cu	Ga_2O_3
Sb …… 0.95 p.p.m	Au …… 0.13 p.p.m	Na …… 0.03 p.p.m
Cr …… 5.8 〃	Sb …… 2.0 〃	Au …… 0.43 〃
Sc …… 0.056 〃	Ag …… 4.5 〃	Sb …… 2.4 〃
Eu …… 0.20 〃	Co …… 0.28 〃	Ta …… 0.17 〃
^{54}Mn …… [^{55}Mn(n, 2n) ^{54}Mn]反応による	Ni …… 220 〃 (14ppm*)	Mn …… 3.4 〃
		Zn …… 400 〃 (3.3ppm*)

＊ ポーラログラフ法によつて得た値

IB12

陰イオン交換法による ^{35}S の製造

原研　　四方英治

1. 序論

原子炉で中性子照射した塩化カリウムから ^{35}S を分離する方法としては，陽イオン交換樹脂を用いる方法，陰イオン交換樹脂を用いる方法，アルミナカラムによる方法，共沈法などが報告されている。陽イオン交換樹脂法はよく用いられる方法であるが，樹脂の分解生成物のために製造される ^{35}S の比放射能が低くなる。また同時に生成する ^{32}P，^{36}Cl の分離を別の方法でしなければならない。陰イオン交換法ではこれらの分離を一つのカラムで行なうことができ，比放射能の高い ^{35}S を製造することができる。陰イオン交換法の欠点は，中性子照射した塩化カリウムの非常に薄い溶液について分離操作を行なわなければならず，大量のターゲットしたがつて大量の溶液を処理するためには長時間を要することである。この欠点を除いて陰イオン交換法を能率良く行なうために，最初に別の簡単な方法で大部分の塩化カリウムを除いておくことが考えられる。このような前処理法としては陽イオン交換樹脂法で処理する前にドライアイスで冷却した塩化カリウムの飽和水溶液に塩化水素を通じて塩化カリウムを沈殿させる方法が報告されている。

この報告ではより簡便な方法として飽和に近い塩化カリウム水溶液にエタノールを加えて塩化カリウムを沈殿させ，その口液から陰イオン交換法で ^{35}S を分離する方法について報告する。

2. 実験と結果

1. エタノール添加による塩化カリウムの沈殿とこれにともなう ^{35}S の共沈量。塩化カリウム 10 g を 20 mℓ の沸騰水または 30 mℓ の室温の水に溶かし，既知量の ^{35}S を加え，種々の割合のエタノールを加えて塩化カリウムを沈殿させ，加えたアルコールの量と沈殿の量およびこれと共沈する ^{35}S の量の関係を検討した。

2. 塩化カリウム—エタノール—水の系における塩素形陰イオン交換樹脂に対する ^{35}S の Kd の測定。塩化カリウムの水溶液からエタノール添加により塩化カリウムを沈殿させ，これを口別した溶液 20 mℓ に風乾した塩素形の陰イオン交換樹脂の 0.1 g～0.5 g を加え，室温で 2 時間ふりまぜた後樹脂を口別し，溶液に残る ^{35}S を測定して Kd の値を求めた。また塩化カリウム—エタノール—水の系で ^{35}S の Kd と各成分の濃度との関係を見るために同様の実験を，1) 塩化カリウム—水系で塩濃度を変えた場合，2) エタノール—水系でエタノール濃度を変えた場合，3) 塩化カリウム—エタノール—水系で塩濃度を一定（0.01 M）とし，エタノール濃度を変えた場合のそれぞれについて行なつた。

3. エタノール添加による塩化カリウム[illegible]および Kd 測定の結果。塩化カリウムの飽和水溶液にエタノールを加えることにより塩化カリウムの約 [illegible] を沈殿させることが

できた。しかし塩化カリウムと共沈する^{35}Sの量も加えるエタノールの量とともに増加しこの共沈による損失を15%程度に抑えるためには加えるエタノールの量は水溶液量の3倍容が限度であつた。この場合には塩化カリウムの80～90%が沈殿した。Kdの測定の結果，この程度の塩化カリウム濃度ではKdの値は20cc／g以下で，後の陰イオン交換分離には小さいことがわかつたので，他のKdの測定の結果も考慮に入れ，エタノールによる前処理法を次のように定めた。中性子照射した塩化カリウム10gを沸騰水20mlに溶かし，60mlのエタノールを加える。塩化カリウムの沈殿を吸引ロ過し，沈殿は10mlのエタノールで洗浄する。洗液はロ液に合わせ水300mlを加えて薄める。この溶液のKdは約500cc／gである。

4. 陰イオン交換分離法。次のような種々の溶液を作つて陰イオン交換分離のさいの^{35}Sと^{32}Pの挙動を検討した。1）JRR－1の№1実験孔で15時間照射した塩化カリウム10gを上記処理法によつて処理した溶液，2）塩化カリウム1.2g，^{35}Sおよび^{32}Pのトレーサーを含む390mlの水溶液，3）2）の溶液に担体として10mgのPO_4^{3-}を加えたもの，4）18%のエタノールを含む3）と同成分の溶液。これら溶液を塩素形陰イオン交換樹脂柱に流し，水洗後0.05N塩酸で^{32}Pを溶離し，2N塩酸で^{35}Sを溶離した。溶出液は5mlのフラクションに分けてとり，放射能の溶離の状態を調べた。

5. 陰イオン交換分離の結果。上記溶液のいずれの場合も^{32}Pの約$^{2}/_{3}$は流出し，残りの$^{1}/_{3}$は0.05N塩酸で溶離された。1）2）の場合^{32}Pの溶離の後にテイリングが続き，2N塩酸で溶離された^{35}S中に少量の^{32}Pが認められた。3）4）では担体の効果が明らかで，^{32}Pのテイリングは殆んど認められなかつた。

3. 結論

中性子照射した塩化カリウムの飽和水溶液をエタノールで前処理することにより後の陰イオン交換の操作が容易になつた。この方法を実際の^{35}Sの製造に応用し，^{35}Sの分離の度合，品質について検討した。JRR－1の№1実験孔で15時間照射した塩化カリウム10gを処理して製造された^{35}Sの量は2～2.5mc，比放射能20～60mc/mg SO_4^{2-}，^{35}S中の^{32}Pの割合は2×10^{-5}，^{32}Pに関する分離係数は1×10^{4}，収率は約80%であつた。製造された^{35}S溶液中の非放射性硫黄の量は陽イオン交換樹脂を用いて製造したものの約1/10であつた。

IB 13　高純度無担体放射性同位元素の調製（第3報）

$U(p;xn,f)$ 反応生成物より ^{112}Pd の分離

日本原子力研究所　夏目晴夫

1. 目的　^{112}Cd は核分光学的に興味ある核であるが，このとき ^{112}Ag を試料とするよりも半減期の長い ^{112}Pd を用いて測定すると容易である．これまで Pd の無担体調製の報文は比較的少く，とくに核分裂生成物から無残渣で調製した実験例はない．このたび $U(p;xn,f)$ 試料から ^{112}Pd を無担体高純度で分離し，電着により線状の測定試料を調製することができたので，実験の過程でみとめられたこの注意すべき現象とともに報告する．

2. 操作　i) 試料　熱中性子による核分裂では ^{112}Pd の收率が小さいので，高エネルギー陽子による核分裂生成物を試料とした．東大核研のシンクロサイクロトロンを用いて，55～30 MeV 附近までの陽子で，3.5～4 g/cm², 13 mm × 10 mm の U_3O_8 ターゲットを 0.35 μA，約20時間照射した．30～60分冷却後ターゲットをとりだし化学分離を始めた．

ii) 溶解，UO_2^{2+} の抽出　照射した U_3O_8 の大部分を蒸留水でビーカーに流し出し，ホルダーに附着して残った U_3O_8 は熱 HNO_3 をくり返し注いで溶解し，この酸でさきの U_3O_8 を溶解する．溶液を濃縮して十分冷却してから UO_2^{2+} の大部分をエーテルで抽出する．残存する U が約300 mg 程度以下となれば以後の操作にはさしつかえない．水溶液は濃縮してから 6 N HCl を加えてほとんど乾固する操作を数回くりかえして塩化物に転換する．最後に 6 N HCl 1 ml を加え，加熱後約20 ml の溶液として樹脂柱に移す．

iii) 陰イオンの分離　10 mm φ × 350 mm，NH_4R として 25 ml のカラムに 4 N HCl 100 ml を通し，水洗したカラムに上記試料溶液を通過させる．0.1 N HCl 5 ml 3回で溶解に用いたビーカーなどを洗浄しつつカラムを洗浄する．Pd は HCl の存在では HR 型樹脂には吸着されず他の陰イオンとともに通過する．樹脂に物理的に吸着する量は多くとも 1% をこえることはない．

iv) Ni との共沈による分離　500 μg 程度の非放射性 Pd を用い Ni 担体でジメチルグリオキシム（以下 DMG と略す）による共沈に適した液性を検討し酢酸－酢酸ソーダの弱酸性溶液を撰んだ．この條件では Ni－DMG はわずかに溶解しているが Pd は無担体でも γ 線スペクトルでは他の陰イオンと区別して認められぬ程度に完全に共沈する．樹脂からの通過液および洗液に Ni^{2+} 5 mg，1% DMG アルコール溶液 10 ml を加え，加温してからこれに 20% 酢酸ソーダ溶液を除々に加える．永続性の沈澱ができれば5分間加温を続け，さらに過剰に 5 ml 程度加え Ni－DMG を完全に沈澱させる．沈澱は直ちに No. 3 ロ過管でロ過し，少量の酢酸－酢酸ソーダを含む温湯で2～3回洗浄する．沈澱を王水に溶解し，溶液に $HClO_4$ 1 ml を加え赤外ランプで加熱，その後時計皿でおおって金網上で加熱し，$HClO_4$ の白煙がでるようになってから，さらに5分間加熱を続けてから蒸留水約 30 ml を加える．これに 1% DMG 10 ml を加え，前と同様にして再沈澱をおこない，再び $HClO_4$ 溶液とする．

v) Ni の除去　Pd の $HClO_4$ 溶液に 6 N HCl 1 ml を加え全量 10 ml として，あらかじめ十分洗浄した

通過して処理した8mmφ×20cm HR型カラムを通過させる。カラムは0.5N HCl 10mlで洗浄する。通過液および洗液は加熱してHClを除去する。ここまでの操作でえられる溶液はほとんど純粋なPdのHClO4溶液であるが，Pdの崩壊後わずかに^{125}Snと考えられる放射能を認めたのでFe^{3+} 5mgを加えNH4OHによりFe(OH)3を沈澱させ，この放射能を除去した。沈澱は口紙でこし，うすいNH4OHで洗浄する。

vi) 電解　核分光学的研究の目的には不揮発性塩類を含むことは適当でないので，この除去と測定試料の形状とをかねて，電解により線状の試料とした。Pd溶液を濃縮して2~3mlとし，3N NH4OHを用いて5mlの電解槽に移す。陰極として70μ Ag線，陽極として白金板を用い，電圧3~4V，電流5mA程度で約8時間電解する。こうして収量約70%程度でPdをAg線上に析出させることができた。

3. 結果　以上の操作によりγ線スペクトルによっては他の不純物を認めないPd測定試料を調製することができた。収量は正確に測定していないが，電解操作までではおよそ90~95%，電解では電解時間によるが8~10時間で60~80%程度である。また所要時間はおよそ20~25時間を要する。

4. 附記　イオン交換によるPdの分離法としては(1) HRにHClO4酸性で吸着，HClによる溶離，(2) NH4Rに NH4OH アルカリ性で吸着，0.5N HClで溶離，(3) RClに HCl酸性で吸着，N/40 NH4OH で溶離などがあるが，溶離が不完全であるか，もしくはPdフラクションに他の核種の混入がある。これらの理由で陽イオン交換による陰イオンフラクションから一回の操作でPdを純粋に分離することは，試みたが思わしい結果はえられなかった。

また無担体PdのHClまたはHNO3もしくは王水溶液は赤外ランプでおだやかに乾固してもビーカーへの吸着は著しく，これを6N HClで完全に溶出することは容易でない。また完全に乾固させなくとも，10μg程度の担体では，えた溶液が均一でないことがあることを認めた。前記のイオン交換における不成功の原因はこのためであるかも知れない。

参考文献

1. J. D. Gile, H. R. Haymond et al　J. Chem. Phys. 17, 1006 (1949)
2. W. M. Garrison, J. G. Hamilton : USAEC, UCRL-1067 (1950)
3. Girgis van Lieshout : Phisica 25, 1200 (1959)
4. 下島 光 : 日化 82, 1186 (1961)
5. 同 : ibid 1188.

1B14　プロトアクチニウムの吸着と電着

金沢大・理　○阪上正信　高木友雄　前田守

プロトアクチニウムはその吸着しやすい性質とも関連して，水溶液中の存在状態に関して興味がもたれている．一方天然物中のPa-231の定量，Th-232の放射化学分析に伴うPa-233の定量等を行う場合，その化学的分離と測定線源の調製の一連の操作において，上記性質との関連で，器材の選択，電着条件の検討等は重要な課題である．このような観点から，Pa-231とPa-233をともに含む水溶液（Pa～10^{-9}M）について，吸着と電着の問題をとりあげて研究した．測定は主としてPa-233によるβカウント（GM）によるほか，原子核乾板（Fuji ET－2E）を用い，Pa-231のαトラックのオートラジオグラフィーを行って，その吸着状態等をしらべた．

〔吸着〕：種々のpH溶液から，通常のスライドガラスに対するPaの吸着を検討した．酢酸アンモニウム2M溶液に硫酸又は水酸化ナトリウムを加えて調製した各種のpH溶液1.9 mlに，Pa溶液（4M硫酸）0.1 mlを加え，適当なpHとして実験した．一定時間毎に溶液のみのγカウントの減少を測定した予備実験結果にもとづき，吸着量がほぼ一定値に達するとみられる2昼夜の期間，室温開放のまま放置し，その後蒸留水2mlづつで2回洗浄，乾燥後βカウントの測定を行った．溶液のpHによって吸着量は著しく変化し，酸性側（＜pH 2.5）およびアルカリ性側（＞pH 12）では吸着量は少いが，pH 4.5およびpH 7～8付近に吸着量が50％以上に達する山のあること，pH 5.5～6付近では吸着量が減少していることを見出した．なおオートラジオグラフィーによっても，とくに密集したトラックはなく，大きなコロイド粒子の吸着はみとめられなかった．

つぎにpH 4.4およびpH 5.4においてつぎの各種材料に対する吸着をしらべた．石英ガラス，クロロプレン，シリコンラバー，4フッ化エチレン樹脂，高圧法軟質ポリエチレン，ビニールシート，ステンレス板，銅板，金メッキ銅板，金張銅板等である．前3者に対する吸着はスライドガラス同様著しく，また金属板に対する吸着は中程度，他の3種の合成樹脂にあまり吸着しない．またいずれもpH 4.5の吸着量がpH 5.5より大きい．

〔電着〕：前記吸着実験以前には電着の際シリコンパッキングを用いたため，その吸着がかさなり，溶液のγカウントの減少が大きいのに極板への電着収率は充分でなかった．酢酸アンモニウム・アルコール溶液を電解液として，DIBK抽出による化学分離と組合せて定電流で電着を行うときの諸条件を検討し電着収率との関係を知った．(i)電流量は大きな才が収率はよく100 mA/cm² 程度が適当である．(ii)電着量は時間とともに増しほぼ4時間で充分である (iii)塩酸，フッ酸が共存すると収率は減少する（溶媒抽出の逆抽出液をそのまま用い得ぬ）．(iv)逆抽出液を硫酸溶液におきかえて中和し，電解液に加えたとき，硫酸イオンの共存は多くてもよいが，pHが小さいと電着収率は減少する．

1B15　アメリシウムの有機錯塩

日本原子力研究所　○小野麗子　吾勝永子

アメリシウムの有機錯塩についての研究は微少いようにみうけられる。そこで，我々は，ふるくから使用され，多くの金属イオンとキレートをつくる試薬として知られているオキシン（8－オキシキノリン）およびクペロン（ニトロソフエニルヒドロキシラミンアンモニウム塩）を選んで，アメリシウムおよびこれに関連のある金属イオンとの錯塩生成の様子をしらべてみた。すなわち，アメリシウムのほか，アクチニド元素として，プルトニウム(Ⅲ)，(Ⅳ)，キユリウム(Ⅲ)，ネプツニウム(Ⅳ)，(Ⅴ)，ランタニド元素から，ランタン，プロメチウム，テルビウムについて，比較検討した。

オキシンの場合，抽出率または分配比の測定は，アメリシウム等金属イオンがアルカリ側で水酸化物をつくることからくる困難をさけるよう配慮した。すなわち，0.55％（W/V）オキシンの0.1N酢酸および0.1N塩酸溶液に上記金属イオンの放射性トレーサを添加し，これに種々の濃度（0.04～2N）のアンモニア水溶液を1：1の容積比に混合して，目的のpH値の溶液を得，この溶液とクロロホルムとをよりあわせて，抽出を行なつた。予想したpH値からのずれは，pH試験紙によつて，随時しらべた。

クペロンの場合は，6％（W/V）水溶液を一定量加えて実験した。すなわち，緩衝溶液（酢酸－酢酸アンモニウムまたはアンモニア－塩化アンモニウム）に放射性トレーサとクペロン水溶液とを加え，同量のクロロホルムで抽出を行なつた。少量の6％クペロン溶液によるpHの変動は無視できることをたしかめた。

オキシンおよびクペロンと，上記金属イオンは，アルカリ側でキレートを生じ，生じたオキシネート，クペロネートは，クロロホルムに抽出されることが分つた。

オキシネートに関しては，水溶液中三価で安定なアメリシウムは，pH7以上でクロロホルムに抽出される。比較のため行なつたランタニド元素についても同様であつた。三価のアクチニド元素間には，抽出挙動にあまり差がないが，Pu(Ⅲ)，Np(Ⅲ)の場合には，かなり低いpHの溶液からもオキシネートを生じて抽出されることが分つた。クペロネートについては，アメリシウム，ユーロピウム共にpH3～11で抽出されることがわかつた。

キレートの組成の検討に際しては，pHを一定に保ち，オキシンおよびクペロンの濃度を変化させて，分配比を測定し，その結果に，石森の方法（Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 139－143(1954)）を適用した。この場合，抽出率をE，分配比をKd，金属イオン1に対し，n個の錯化剤が結合しているとし，A，B，CおよびDを定数とすると，以下に示す関係式が成立する。

$$E^{-1} = A + B(HR)^{-n} \qquad Kd^{-1} = C + D(HR)^{-n}$$

したがつて，正しいnに対して，E^{-1}，Kd^{-1}と$(HR)^{-n}$の間に直線関係が成立する。アメリシウム，ユーロピウムについて，オキシネート，クペロネート共にn＝3とわかつた。

2B16

Bk−249の抽出

東芝 中研　　大井　昇

1　MTRで約一年nvt＝1.5×10^{22}で中性子照射したキューリウムターゲットからバークリウム、カリフオルニウム、アインシタニウム、フエルミウムの分離実験に参加し主にバークリウム−249の抽出分離を担当した。

2　ターゲットは約75 mgの酸化キューリウムで0.5×1.0^{in}のAlキヤプセルにパックしたものである。以下の操作のあと42 mgのCmを回収したが照射前後のCmの同位元素比は右の表の通りであつた。

同位元素比

MASS No	ターゲット	照射後
243	0.7	0.7
244	81.81	74.26
245	0.83	22.65
246	15.9	0.7
247	0.55	1.62
248	0.91	0.005

3　全操作：上記のAlキヤプセルを$NaOH-NaNO_3$に溶解し沈でんしたアクチノイドおよび核分裂生成物のoxidesを遠心分離して得た。このoxidesを$HCl-HNO_3$にとかし[redacted]蒸発乾固し硝酸塩としたのち（以下5）Di−2−ethyl hexyl phosphoric acidでBk−249を抽出した。水相は塩酸塩にかえ12M LiClからDowex−1に吸着させ10 M LiClで核分裂生成物、Am、Cmフラクション、Cf、E、Fmフラクションをこの順に溶離させた。各フラクションは水酸化鉄で共沈させ、次に陰イオン交換樹脂でアクチノイドフラクションをとり、各々α−hydroxy isobutilic acidを溶離剤としてDowex−50を用い分離した。

4　上記の分離操作はCf−252の自発核分裂から出る中性子および多量の核分裂生成物からのβ、γをシヤヘイするために特に設計された4 ftの水タンクでつくつたcaveを使用して行なつた。

5　Bkは全oxidesの硝酸塩の10M HNO_3−0.2 M $KBrO_3$溶液から0.15モルDi−2−ethyl hexyl phosphoric acid−ヘプタン溶液で抽出した。有機相を6 M HNO_3−1.5 M H_2O_2で還元逆抽出しBkとCe−141−4を得た。このフラクションを塩酸塩に変換したのちDowex−50のカラムを用い20%エタノール−HCl(飽和)を溶離剤としBkを得、Ceを除去した。

6　Bk−249は100KeVの弱いβ−放射体で検知しにくい。この他4.80Mevのα−線を出すがα−branching ratioは2×10^{-5}である。従来は娘核種Cf−249のα−放射能のgrowth（Bk 1μgで1日11,000$^{\alpha}$ cpm ふえる）でBk−249量を知つていたが、かなりpureにするとBk自体のα−放射能を用いて、Bkの量が簡単に求められることがわかつた。

7　Bk−249を5.8μg、Cf−252を33μg回収できた。また上記と同じ実験をPu−242 52 mgをターゲットとしたサンプルで行ないBk−249を0.48μg、Cf−252を3μg回収した。

この実験は演者がカリフオルニア大学ローレンス放射線研究所に滞在中行なつた。

1B17　極低濃度におけるヨウ素の化学的挙動（その2）

静大工　　大木昭八郎

目的　前報（日化第16年会）において極低濃度ヨウ素の化学的挙動を抽出分配の方法を用いて調べ常量濃度の場合との比較を行つた．その結果ヨウ素イオンをセリウム（IV）を用いて酸性溶液中で酸化しベンゼンを加えて抽出する時は見かけの抽出率は極低濃度（10^{-7}M以下）の場合は著しく小さく，それに反して常量濃度（10^{-3}M程度）の場合はほぼ定量的抽出が可能であることが分つた．Martin plot法によつてヨウ素の分配係数を比較したところ，上記の事実にもかかわらず極低濃度においても常量濃度においてもヨウ素の分配係数は同じであると結論された．本報では引続き検討した結果を発表する．

実験方法　実験に先だつてヨウ素の四塩化炭素溶液を次のようにして調製した．

適当な濃度のヨウ化カリウム溶液にトレーサーとしてI-131を加え硫酸々性としてセリウム（IV）を加えて遊離したヨウ素を四塩化炭素で抽出した．必要な場合は芒硝を用いて脱水した．このヨウ素の四塩化炭素溶液は実験毎に新しく調製して用いた．

有機相より水相へのヨウ素の分配の実験では上記の四塩化炭素溶液5 mlに2規定の硫酸5 mlを加えて振りまぜ，静置して両相が分離した後両相から各1 mlずつとり出しウエルタイプシンチレーションカウンターを用いて放射能強度を測定し分配比を求めた．

水相から有機相へのヨウ素の分配実験では上記の四塩化炭素溶液に等容の2規定硫酸を加えて振りまぜ．有機相中のヨウ素を水相に振り戻し．この水相5 mlに新たに四塩化炭素5 mlを加えて振りまぜ分配比を測定した．実験はすべて25.0±0.5°Cで行つた．

結果と考察　常量濃度のヨウ素の四塩化炭素溶液に2規定硫酸を加えて振りまぜてもヨウ素はほとんど水相に移らず分配比は振りまぜ時間5分間から1時間にわたつて一定値を示した．これに反して極低濃度の場合はヨウ素の四塩化炭素溶液を2規定硫酸と振りまぜると，振りまぜ時間が長くなるに従つて分配比が減少し，約1時間振りまぜると一定値になる．この1時間後の分配比はヨウ素の四塩化炭素溶液の調製法によつて異る．例えば四塩化炭素溶液を調製後暫く放置しておくとか，芒硝のカラムを通して脱水するとかの処理を行うとその分配比は大きくなる．芒硝を用いて脱水する場合も芒硝の量を増すとか．カラムを通過する速度を小さくするとヨウ素の収率は著しく落ちてしまうが．収率が悪い程その四塩化炭素溶液を2規定硫酸と振りまぜた時のヨウ素の分配比が大きい．水素イオン濃度を変化させて水素イオンの分配比への影響を調べた．常量濃度のヨウ素は水素イオン濃度を0.5規定から16規定まで変化させると分配比は徐々に大きくなる．極低濃度の場合には水素イオン濃度を増すと分配比は急激に大きくなる．分配比はヨウ素の濃度によつて著しく変化する．

ヨウ素の濃度を10^{-3}Mから10^{-13}Mまで変化させると分配比は約100からヨウ素の濃度10^{-7}Mに至るまで急激に減少し，分配比は約1となる．ヨウ素の濃度がそれ以下になると濃度の影響は比較的小さい．

水相から有機相へのヨウ素の分配の実験ではヨウ素を前述のように水相に振り戻して用いた．この水相に新しい四塩化炭素を加えて振りまぜると分配比は振りまぜ時間とともに大きくなり2時間後にほぼ一定値を示すようになる．四塩化炭素中のヨウ素を2規定硫酸に振り戻す際の振りまぜ時間を2分間と1時間の二つの場合について比較したところ前者の水溶液を用いた方が振りまぜ初期の分配比は僅かに大きいが，約2時間振りまぜると何れの場合も同じ分配比を与える．ヨウ素の水溶液についてMartin plot法を適用したところ，前報のような直線関係は得られず下に凸の放物線型の曲線が得られた．

以上の結果から，極低濃度のヨウ素が水溶液中でI_2として存在する割合は常量濃度の場合に比してはるかに小さく，大部分のヨウ素はある種の解離状態にあると推定される．このような水溶液に有機溶媒を加えて振りまぜると解離していたヨウ素は再び徐々に結合してI_2となつて抽出されるのであろう．極低濃度のヨウ素の解離反応としては次つ(1)式が妥当であろう．

$$I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HIO + I^- + H_3O^+ \cdots\cdots\cdots(1)$$

この平衡定数は常量濃度において3×10^{-13}と求められているがこの値は極低濃度の時はあてはまらない．一方有機相に抽出されたヨウ素は一部分有機相中の水によつて上記のように解離し，更に生成したHIOは反応(2)によつてIO_3^-を生成するのであろう．

$$3HIO + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + IO_3^- + 2I^- \cdots\cdots\cdots(2)$$

反応(1)および(2)を仮定すると有機相におけるヨウ素(I_2)の割合は有機相中にとり込まれる水によつて著しく影響を受けることがうなずける．即ち芒硝を用いて有機相をあらかじめ脱水するとこれらの反応は右辺への進行がおさえられ，同時に生成しているイオン型のヨウ素の一部も水とともに芒硝に奪われるので相対的にI_2の割合が大きくなる．脱水しない場合は反応が進行し相対的にI_2の割合が小さくなる．その結果有機相を2規定硫酸と振りまぜた時の分配比があらかじめ芒硝を用いて脱水するか否かによつて影響を受けるのであろう．

2B18　極低濃度アンチモン(III)イオンの水溶液中における溶存状態

東大理化　斎藤信房　馬渕久夫　○荘司準

1) 序。両性金属であるアンチモンのイオンの水相における溶存状態については，マクロ量の場合に関していくつかの報告がなされているが，いまだ検討すべき多くの問題がある。一方，トレーサー量の場合については報告がないようである。アンチモン(III)，(V)のイオンのうち，(III)のもののみがジチゾンによって有機溶媒に抽出可能なことを知ったので，トレーサー量のアンチモン(III)イオンの過塩素酸－過塩素酸ナトリウム溶液中における溶存状態を溶媒抽出法により研究した。その結果を報告する。

2) 実験。イ)トレーサー。アンチモントレーサーとしては Sb-125 を使用した。Sn-124 の熱中性子照射によって得られる Sn-125 の β^- 壊変により生ずる Sb-125 を無担体分離して溶液とし SO_2 を吹きこんで Sb(III) とし，ジチゾン－四塩化炭素で抽出されたもののみをトレーサーとした。

ロ)分配比の測定。Sb-125 (III) の過塩素酸－過塩素酸ナトリウム溶液(イオン強度3)と精製したジチゾンの四塩化炭素溶液の等体積を，一定温度でアンチモンの分配が平衡に達するまで振りまぜたのち，両相から一定体積の溶液をとり，それぞれ Sb-125 の放射能を測定し，分配比を求めた。

ハ)水相の水素イオン濃度の測定。水素イオン濃度の低いところは pH 計により，水素イオン濃度の高いところは滴定によった。

3) 結果。両対数目盛で縦軸に分配比，横軸に濃度をとると，分配比－ジチゾン濃度のグラフでは一定の水素イオン濃度の下で勾配3の直線となる。また分配比－水素イオン濃度のグラフでは一定ジチゾン濃度に対し $5 > pH > 3.5$ の領域で勾配0の直線，$0.5 > pH$ の領域で勾配 -1 の直線とみなすことができる。$3.5 > pH > 0.5$ の領域では曲線となる。

4) 考察。アンチモンイオンの重合と過塩素酸イオンとアンチモンイオン間の錯イオン形成がともに無視できるとすれば，抽出反応の一般式および分配比 q をつぎのように書くことができる。有機相中の化学種は(電気的に)中性とみなす。　(H_2D_z = ジチゾン)

$$Sb(OH)_n(HD_z)_m^{3-n-m}\ (aq) + (p-m)\,H_2D_z\ (org)$$
$$\rightleftharpoons Sb(OH)_{3-p}(HD_z)_p\ (org) + (3-n-m)\,H^+\ (aq) + (n+p-3)\,H_2O\ (aq)$$

$$q = \frac{\sum_p [Sb(OH)_{3-p}(HD_z)_p]_{org}}{\sum_m \sum_n [Sb(OH)_n(HD_z)_m^{3-n-m}]_{aq}}$$

R. E. Connick と W. H. McVey の方法に従って平衡式を変形し，アンチモン(III)イオンの配位数が6を越えぬとして実験結果と比較すると $p=3$，$m=0$ となって抽出反応の一般式および分配比はつぎのように簡単となる。

$$Sb(OH)_n^{3-n}\ (aq) + 3\ H_2D_z\ (org) \rightleftharpoons Sb(HD_z)_3\ (org) + (3-n)H^+\ (aq) + n\ H_2O\ (aq)$$

$$q = \frac{[Sb(HD_z)_3]_{org}}{\sum_n [Sb(OH)_n^{3-n}]_{aq}} = \frac{[H_2D_z]^3_{org}}{\sum_n \frac{1}{K_n}[H^+]^{3-n}_{aq}} \quad (K_n \text{は定数})$$

実験結果とこの式を見くらべて，水相中の主なる化学種は $5 > pH > 3.5$ の領域では $Sb(OH)_3$，$0.5 > pH$ の領域では $Sb(OH)_2^+$ となる。従って $5 > pH > 3.5$ の領域で起きている抽出反応のうちの主反応は

$$Sb(OH)_3\ (aq) + 3\ H_2D_z\ (org) \rightleftharpoons Sb(HD_z)_3\ (org) + 3H_2O\ (aq) \cdots \text{反応(1)}$$

と考えられ，$0.5 > pH$ の領域で起きている抽出反応のうちの主反応は

$$Sb(OH)_2^+\ (aq) + 3\ H_2D_z\ (org) \rightleftharpoons Sb(HD_z)_3\ (org) + H^+ + 2H_2O\ (aq) \cdots \text{反応(2)}$$

と考えられる。$5 > pH > 3.5$ と $0.5 > pH$ の両領域でそれぞれ反応(1)，(2)のみが起きていると假定し，実験データから求めた反応(1)，(2)の平衡定数 K_{e_1}，K_{e_2} はつぎのようである。

$$K_{e_1} = \frac{[Sb(HD_z)_3]_{org}}{[Sb(OH)_3]_{aq}[H_2D_z]^3_{org}} = 4.7 \times 10^{10}$$

$$K_{e_2} = \frac{[Sb(HD_z)_3]_{org}[H^+]_{aq}}{[Sb(OH)_2^+]_{aq}[H_2D_z]^3_{org}} = 3.4 \times 10^9$$

全領域にわたって反応(1)，(2)がともに起きているとした場合，分配比 q は

$$q = \frac{[Sb(HD_z)_3]_{org}}{[Sb(OH)_3]_{aq} + [Sb(OH)_2^+]_{aq}} = \frac{[H_2D_z]^3_{org}}{\frac{1}{K_{e_1}} + \frac{[H^+]_{aq}}{K_{e_2}}}$$

となるが，さきに近似的に求めた K_{e_1} と K_{e_2} の値を代入して q と $[H^+]_{aq}$ の関係をグラフにしてみると実測の曲線とよく一致する。

つぎにアンチモン(III)イオンの水相中における段階的加水分解反応の一つである

$$Sb(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Sb(OH)_3 + H^+$$

をとりあげてみると，この場合の平衡定数 K_{h_3} はつぎのようにして求められる。

$$K_{h_3} = \frac{[Sb(OH)_3][H^+]}{[Sb(OH)_2^+]} = \frac{K_{e_2}}{K_{e_1}} = 7 \times 10^{-2}$$

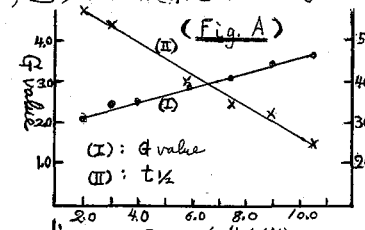
1B19　放射性アンチモンの化学的行動（その6）

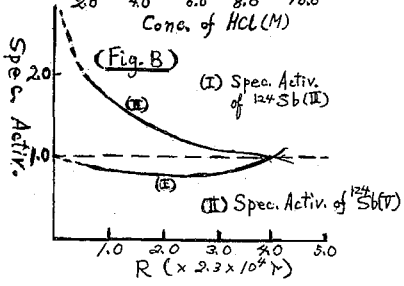
静大放射研・教育　○神原富尚・河原崎正夫・菅沼貞喜・鈴木雄保・中山浩

1. 目的：塩酸溶液中の放射性アンチモンに^{60}Coからのγ線を照射した結果については一昨年の日化年会および昨年の本討論会で報告してきたが，さらに試料の比放射能を低くしたものについてγ線照射を行い，これらの結果を比較検討した。

2. 方法：$^{124}Sb(III)$を一定量添加した$Sb(III)$のHCl溶液（$[Sb(III)=8.2\times10^{-4}M$，比放射能＝68.8 mμC/mg）を試料溶液とし，そのHCL濃度を2.0～11.5Mのはんいにわたり変えたものを^{60}Coからのγ線で照射した。一定線量率（2.3×10^{4} r/hr）で照射し，照射時間の経過と共に生成した$^{124}Sb(V)$および$Sb(V)$の量を測定した。$^{124}Sb(V)$を$^{124}Sb(III)$から分離するにイソプロピルエーテル抽出法により，分離した$^{124}Sb(V)$は$Sb_2^*S_3$の形としてG-M計数器で計数して$^{124}Sb(V)$の生成百分率を求めた。$Sb(V)$を$Sb(III)$から分離するにイソプロピル・エーテル抽出法により，分離した$Sb(V)$はヨウ素カリウム法で比色定量し，$Sb(III)$の酸化収率（G値）を求めた。

3. 結果．試料の比放射能を昨年報告したそれより約10倍低くし，そのHCL濃度は上記のはんいにわたって変えた試料にγ線を照射した。その結果，$^{124}Sb(V)$の生成率（%）と照射時間（t）との関係から，残存$^{124}Sb(III)$の量（%）の対数とtとの関係は前回同様に直線関係を示した。これから$^{124}Sb(III)$の残存率がもとの1/2になるに要する時間（$t_{1/2}$）が求められた。また$Sb(III)$についての酸化収率（G値）を求めた結果，G値と$1/t_{1/2}$は比例関係を示した。すなわち$G\times t_{1/2}$＝一定という関係は全HCLの濃度にわたって成立した。なおまたG値とHCL濃度との関係および$t_{1/2}$とHCL濃度との関係は，Fig. Aに示す通り直線関係を示した。





一方比放射能について，$^{124}Sb(V)$および$^{124}Sb(III)$の夫々の比放射能の変化と照射線量（R）との関係を求めると，Fig. Bに示す通りである。すなわち$^{124}Sb(V)$の比放射能は外部照射の当初急激に増大してから可成りの速さで照射時間の経過と共に減って行くが，$^{124}Sb(III)$の比放射能の変化はゆるやかである。この関係からつぎのことがらが考察された。

i）照射開始直後の比放射能の変化（特に$^{124}Sb(V)$の増大）はつぎの反応の競走による

$Sb(III)\rightsquigarrow Sb(V)$，$^{124}Sb(III)\rightsquigarrow{}^{124}Sb(V)$，$^{124}Sb(III)+Sb(V)\rightleftarrows{}^{124}Sb(V)+Sb(III)$

ii）この比放射能の変化する様子は，試料の比放射能，そのHCl濃度および照射線量率によって著しく左右される。

2B20　第二セリウム硫酸溶液におけるCe－１４４の自己放射線効果について

東北大・理　　塩川 孝信　八木 益男　○泉類 詩郎

1. 放射性同位体の化学的特異性を考える上には，それが生成した核反応あるいは，壊変に基づく反跳効果と，自己放射線効果を併せ考える必要がある．特に溶液内ではそのエネルギーの大部分が吸収されるα線，β線，内部転換電子などの自己放射線効果は重要である．大線束のγ線，X線，電子線などを外部線源として用いた放射線化学的研究は少くないが，このような目的のための自己放射線効果に関する知見はいまだに乏しい．そこで内部線源として，Ce－Pr－１４４放射平衡系を用いCe(Ⅳ)－0.8 N 硫酸溶液に対する自己放射線効果について検討した．また一方 Ce－Pr－１４４ のβ線スペクトル（図１）からβ線の平均エネルギーを求め，それと Fricke の第一鉄線量計から求めた１壊変当りの平均吸収エネルギーと比較した．

2. (a)試薬は特級品を，水は Weiss らの方法により精製，ガラス器具は水蒸気洗浄した．(b)放射能測定 内部線源として用いた Ce－Pr－１４４の放射能は，4π計数法により絶対測定した標準を用いてγ線スペクトロメーターによった．(c)試料および測定 $[Ce(IV)]_0$ ５～５０×１０$^{-5}$ M，$[H_2SO_4]$＝0.8 N，放射能３～３０×１０^7 dpm/ml，全容量３２ ml を共栓つき１００ml 三角フラスコに入れ，適当な時間の経過の後に，Ce(Ⅳ)の減少量を吸光光度法により求め，放射線還元収率 G(Ce^{3+}) を求めた．

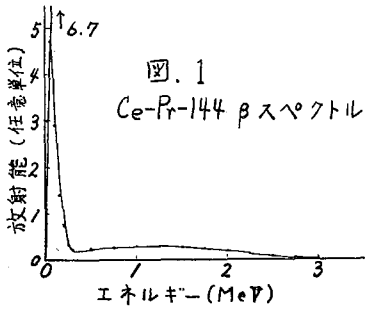
3. (a)吸収エネルギー　１壊変当りの平均吸収エネルギーは，Fricke の第一鉄線量計を用い，放射線酸化収率 G(Fe^{3+})＝１５.６とし，分子吸光係数 $\varepsilon_{Fe^{3+}}$＝２１５０ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (２０°C，３０４mμ) を使って 0.672 MeV／壊変をえた．(b)還元収率　0.8.N 硫酸溶液中でのCe(Ⅳ)の分子吸光係数 $\varepsilon_{Ce^{4+}}$ は，１８°C，波長３２０mμで ５５８０ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ をえた．この $\varepsilon_{Ce^{4+}}$ と平均吸収エネルギーq(0.672 MeV／壊変)を使って，吸光度の変化量と時間から次式により計算した．

$G(Ce^{3+}) = 5.16 \times 10^{14} \cdot \Delta\varepsilon \cdot A^{-1} \cdot t^{-1}$　ここにAは全放射能強度(dpm)，$\Delta\varepsilon$は吸光度の変化量，tは時間(分)である．えられた結果は表１に示した．

表　1

$[Ce(IV)]_0$ M	放射能,mc	$G(Ce^{3+})$	$G(Ce^{3+})$*
0.5×10^{-4}	1.40	2.61	2.78
1.2	1.40	2.52	2.69
0.5	0.898	2.89	3.08
1.0	0.898	2.28	2.43
平均値		2.58	2.75

＊ β線スペクトルからもとめた平均エネルギー 0.63MeV／壊変 を用いた値．



図．1
Ce-Pr-144 β スペクトル

2B21　水溶液における ^{32}P β線の吸収エネルギーの測定

東大教養学部
化学教室　　松浦二郎，○栗村芳実

水溶液における放射化学的および放射線化学的研究に際しては，放射体よりの放射線エネルギーの吸収量を正確に測定することが，重要な課題となることがある。

本研究は内部線源として ^{32}P を用い，これから発生するβ線の吸収エネルギーを，鉄線量計とヒ素一鉄線量計*を用いて測定し，その結果を比較検討することを目的とした。ここにヒ素一鉄線量計とは，硫酸第一鉄と亜ヒ酸を含む0.8 N硫酸溶液であって，放射線照射の結果生成する鉄(III)は，鉄(III)による304 mμの光吸収を直接測定して求めるものである。吾々の既報**の実験によれば，ヒ素一鉄線量計における両溶質の酸化は次のような連鎖反応によるものであると推定される。

1)　$H_2O \longrightarrow H,\ OH,\ H_2O_2$

2)　$H + O_2 \longrightarrow HO_2$

3)　$Fe^{II} + OH \longrightarrow Fe^{III} + OH^-$

4)　$As^{III} + OH \longrightarrow Fe^{III} + OH^-$

5)　$As^{V} + O_2 + H^+ \longrightarrow As^{V} + HO_2$

6)　$Fe^{II} + HO_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{III} + H_2O_2$

このような機構にもとづけば，ヒ素一鉄線量計における鉄(III)の理論的な放射線収率は近似的に次式で与えられる。

$$G(Fe^{III}) = \left(2 + \frac{2}{kx}\right) G_{OH} + \left(3 + \frac{2}{kx}\right) G_H + \left(2 + \frac{1}{kx}\right) G_{H_2O_2} \qquad (1)$$

但し，$k = k_3/k_4$，$x = [Fe^{II}]_0/[As^{III}]_0$，$G_H$, G_{OH}, $G_{H_2O_2}$ はそれぞれ放射線エネルギー100 eV当りの吸収によって，(1)の反応で生成する H, OH, H_2O_2 の分子数である。従って $G(Fe^{III})$ の値は $[Fe^{II}]_0/[As^{III}]_0$ の値によって定まり，この値を小さくすれば $G(Fe^{III})$ は鉄線量計に比較して大きくすることができる。

実験によれば，ヒ素一鉄線量計における，経過時間と鉄(III)生成量の関係は，経過時間が余り長くなければ直線となる。従って，この両者の関係から，^{32}P のβ線の平均エネルギーおよびその比放射能既知として，^{32}P β線の吸収エネルギーを求めることができる。鉄線量計と比較してヒ素一鉄線量系の感度は数倍ないし数十倍となるので，比較的少量の ^{32}P のβ線によるエネルギーの吸収を測定することが可能である。

* アンチモン一鉄線量計でも，以下ほぼ同様な結果が得られる。

** 日本原子力学会講演，(1963)。

2B 22

放射性スキャベンジャーを用いるメタンの放射線化学

Univ. of Kansas ○小山睦夫　F. Schmidt-Bleek　F. S. Rowland

有機物のホットアトム化学や放射線分解の研究には，サーマルな反応とホットな反応を識別するためにしばしばスキャベンジャーが用いられる。たとえば，核反応によって反跳されたり，あるいは放射線分解によって生成した水素原子のうちサーマルな状態にある原子は，オレフィン，ハロゲンや酸素とすみやかに反応してホットな反応と異なった化合物を形成する。本研究ではこれらスキャベンジャーの反応機構を検討するため，最も簡単な系としてメタンをえらびγ線を照射して水素原子やラジカルを生成せしめた。このさい，スキャベンジャーをC^{14}で標識しておけば，生成物の放射能を測定することによって系の微小な変化を追求でき，初期の反応過程を知ることができる。不飽和炭化水素をスキャベンジャーとして用いた場合，極微量存在する酸素が放射能を持つ生成物のパターンに大きな影響をおよぼすことを認めたので酸素の効果も検討した。

用いた線源は，60キュリーのCo^{60}で照射位置では約1.3×10^{5} r/hr の強度を持っていた。メタンはMathesonの純品を活性炭によって精製し，これにスキャベンジャーを加えてブレーク・チップのついた外径12mm 容量10mlのパイレックス・ガラス管に封入して照射した。照射後試料をいろいろなカラムを用いてガスクロマトグラフ法によって分離定量した。マス・ピークは熱伝導度型検出器によって測定し，続いてプロポーショナルカウンターによって放射能ピークを記録した。

1) $CH_4 + H_2C=C^{14}H_2$ 系

C^{14}によって標識された生成物は，C_1よりC_8にいたるまで検出されたが，主成分と微量成分に大別される。すなわち，前者にはエタン，プロパンおよびブタンが，後者にはメタンイソブタン，イソペンタンおよびシクロプロパンなどが属する。エタン，プロパン，ブタンの生成機構は，それぞれ次式によって説明される。

$CH_4 \xrightarrow{\gamma}$ ラジカル，イオン，励起分子，水素原子

$$H + H_2C=C^{*}H_2 \xrightarrow{K_1} H_3C-\dot{C}H_2^{*} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$H_3C-\dot{C}H_2^{*} + \dot{C}H_3 \xrightarrow{K_2} H_3C-CH_2-CH_3^{*} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$H_3C-\dot{C}H_2^{*} + H_3C-\dot{C}H_2^{*} \xrightarrow{K_3} H_3C-CH_2-CH_2-CH_3^{**} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$H_3C-\dot{C}H_2^{*} + CH_4 \xrightarrow{K_4} H_3C-CH_3^{*} + \dot{C}H_3 \quad \cdots\cdots (4)$$

*はC^{14}で標識されたことを示す。

プロパンおよびブタンはその他に(5)(6)(7)の反応によっても生成するが，反応速度定数および比放射能の測定結果から考えれば，寄与は少ない。

$$H_2C=CH_2^{*} + \dot{C}H_3 \xrightarrow{K_5} H_3C-CH_2-\dot{C}H_2^{*} \quad \cdots\cdots (5)$$

$$H_3C-CH_2-\dot{C}H_2^{*} + \dot{C}H_3 \xrightarrow{K6} H_3C-CH_2-CH_2-CH_3^{*} \quad \text{----------} (6)$$

$$H_3C-CH_2-\dot{C}H_2^{*} + CH_4 \xrightarrow{K7} H_3C-CH_2-CH_3^{*} + \dot{C}H_3 \quad \text{----------} (7)$$

一方微量成分であるイソブタン，イソペンタンは，(6)によって生成したプロピル・ラジカルがイソプロピル・ラジカルにイソメライズし，それにメチルあるいはエチル・ラジカルが再結合して出来たものと考えられる。なおシクロプロパンが生成することは，メチレンがエチレンの二重結合に附加して生成すると考えられ興味がある。

2) $CH_4 + HC\equiv C^{14}$系

C^{14}で標識された生成物は，エチレン，プロピレン，ブタジエン，エタン，プロパン，ブタンなどであり不飽和化合物は長時間照射によって消失し，それに対応して飽和化合物が増加する。試料中の負層の全放射能は，アセチレンが存在するかぎりにおいて照射時間を長くするにつれて減少することより，生成したラジカルは逐次反応して高分子を形成するものと考えられる。

3) $CH_4 + \begin{cases} HC\equiv C^{14}H \\ \text{または} \\ H_2C=C^{14}H \end{cases} + O_2$系

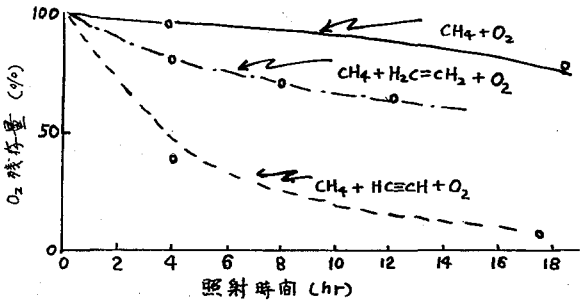


図1：不飽和化合物のO_2消失速度におよぼす影響　メタン 70cmHg
エチレン 0.1%　アセチレン$\sim 10^{-3}$%
O_2 0.1%

図1に示すごとく純粋なメタンと酸素のみの系よりもこれに小量の不飽和化合を加えると，酸素の減少速度はいちじるしく促進される。一方不飽和化合物はほとんど減少せず，酸素が存在するかぎりにおいて，放射性生成物は，小量の炭化水素および酸素を含む化合物アルデヒド，ケトン，アルコールなどが検出される。以上3種の実験にもとずいて，反応速度論的な立場より，一つの可能な新しい水素原子の酸素によるスキャベンジの機構を提案する。

2B23　トリチウムガス接触法による血清アルブミンのトリチウム化

東大・薬学部　　°中川秀夫　鶴藤正

"ガス接触法"は，トリチウム化が容易であるなどの利点のため；低分子化合物は勿論，特に他の方法で標識が困難な高分子化合物に対する標識方法として注目されて来た。しかし，生体高分子物質の標識化に関する報告は少く，且つ種々の問題点が存在するようである。我々は，ヒトならびにラット血清アルブミンについてトリチウム化を行い，トリチウム化によって生じた変化を，主にトリチウム化ラット血清アルブミンについて，蛋白化学的，放射化学的及び免疫化学的に検討した。

［実験・結果］

(1)　トリチウム化：

試料とトリチウムガスを一定期間接触させる。この操作は，ガス漏れの防止とトリチウムガスの効果的移動とに重点をおいて製作されたトリチウム化装置（鶴藤試作）によって行った（Radioisotopes, 10, No1, 82 (1961)）。

各試料についての条件は下記の通りである；

		トリチウムガス	圧力	接触期間
ヒト血清アルブミン	(i)	2C	70 mmHg	7 日
	(ii)	2C	70 mmHg	45 日
ラット血清アルブミン		9C	380 mmHg	8 日

各試料は，トリチウムガスとの接触表面積を大きくするために，凍結乾燥粉末を使用した。

(2)　ラット血清アルブミン：

硫安塩析を3回繰返して得たラット血清アルブミンをトリチウム化の後，置換性^3H除去の目的で透析，凍結乾燥した試料について，下記の方法(a)～(c)により，蛋白化学的及び免疫化学的に検討すると同時に，その放射化学的性質についても調べた。

(a)　沪紙電気泳動――種々のpH（8.6，5.0，4.8，3.0）において泳動の後，同一泳動像に対して，ペーパクロマトグラム・スキャナによってradioactivity測定とB.P.B.染色を行った。その結果，veronal buffer（pH 8.6，μ=0.05）において，通常の血清アルブミンピークの他に，易動度の少し小さい比放射能の高い物質の存在が認められた。又，等電点附近のpHでは，易動度がもとの血清アルブミンと異っていることが認められた。

(b)　カラムクロマトグラフ――Fig.1. からも推測されるように，アルブミンのピークに隣接して，比放射能の高い物質の存在が認められた。

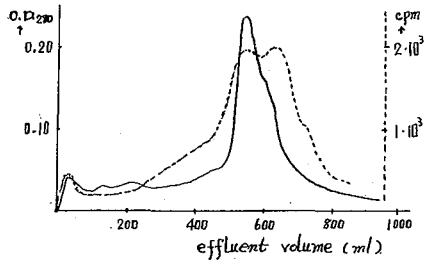
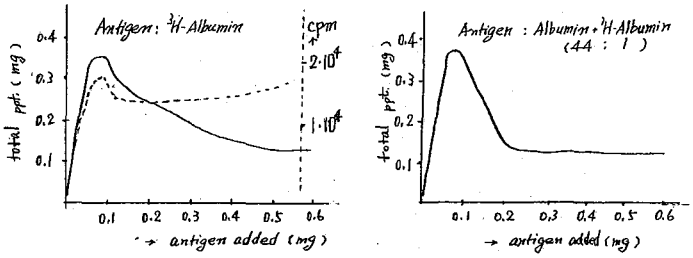


Fig. 1 ——

- Albumin (31mg) + ^{3}H-Albumin (5mg) on DEAE-Sephadex (30 × 0.8 cm)
- flow rate, 5 ml/hr.
- effluent collected in 5 ml fractions
- gradient elution (starting buffer 0.0175 M phosphate (pH 6.4)
  limit solution 0.3 M NaH_2PO_4 (pH 4.0))

(c) 免疫学的方法

免疫電気泳動，定量沈降反応（右図）を行った結果沈降反応曲線に多少の変化が認められるけれども，その血清アルブミンに対する免抗血清に対して，その抗原性を保持していた。



Precipitin Reaction

(3) ヒト血清アルブミン：

純度97%以上のヒト血清アルブミン（日本製薬）を使い，トリチウムガスとの接触期間を変えて（45日及び7日）トリチウム化の後，透析，凍結乾燥した試料について，沪紙電気泳動及びカラムクロマトグラフによってその性質を蛋白化学的に調べると同時に，放射化学的にも検討した。その結果，ラット血清アルブミンと同様の変化が——特に長期間トリチウムガスと接触させた試料において——認められた。

(4) トリチウム化血清アルブミンの安定性：

ヒト血清アルブミンでは，トリチウムガスとの接触期間を長くすることによって，その比放射能は高くなるけれども，変性又は分解を受ける割合も多くなる。一方，ラット血清アルブミンでは，トリチウム化操作により，その約10%が蒸留水に不溶性となる。又，蒸留水に対して透析中及びヨリカゲルを乾燥剤としてデシケーター内保存中にも，沪紙に不溶性になり，生成した不溶性物質の比放射能は，^{3}H-アルブミンの比放射能より高いという知見が得られた。これは，トリチウム化を受けたアルブミンは，受けないものに比し，変性又は分解し易いことによるものと考えられる。

3B24　^{200}Pbの電子捕獲に伴う^{200}Tlのホットアトム化学

東大核研　○齋藤一夫　古川路明　富田功

目的 放射化学的崩壊に伴うホットアトム効果については数多くの研究がなされているが，多くはβ崩壊または核異性体変換に伴うものであって，電子捕獲に伴うホットアトム効果については殆ど知られていない。我々はサイクロトロンのプロトン照射によって^{200}Tlの製造を行う際に，^{200}Pbの崩壊で生ずる^{200}Tlの状態がTl(III)らしいことを見出し，これらを明らかにする目的でこの実験をはじめた。

タリウムの酸化数はIとIIIであり，Tl(I)は安定であるのにTl(III)は不安定とされている。また水溶液中におけるTl(I)とTl(III)の間の電子授受についてはくわしい研究があり，塩素，シアンなどの陰イオンを含む酸性溶液中においてはその電子授受はきわめて速かであるといわれる。[1] したがってこの実験は通常のようにそれぞれの状態にある担体を加えて行うことができない。無担体で取扱う場合中途でTl(I)の酸化ならびにTl(III)の還元が起らないよう充分に注意した。

親核種の状態としては塩化鉛の塩酸溶液を用いることにした。崩壊して生じた^{200}Tlの状態を知るためにはその酸化状態の変化がおこらないようにして測定にかけるのがよく，特別な操作を行わないで親核種との分離が可能な塩酸溶液をえらんだのである。

実験方法

^{200}Pbの製造　^{203}Tl(p,4n)^{200}Pb反応によって^{200}Pbを製造した。ターゲットとしては金属タリウムを用い，プロトン照射には核研FMサイクロトロンで加速した55MeVのプロトンを用いた。

照射後ターゲットを硝酸に溶解し担体として塩化第二鉄を加えた溶液から水酸化第二鉄を沈殿させ放射性鉛を共沈させ，これを2回くりかえした。この塩酸溶液を臭素水で処理し，エーテルで鉄および微量のタリウムを除去した。この酸化抽出をくりかえし，タリウムの除去を完全にした。水溶液層に塩化鉛の担体を加えて，炭酸塩の沈殿を生成させ遠心分離した。この沈殿を塩酸に溶解し，定容とする。溶液から目的に応じて種々の液性の溶液をつくり貯蔵した。貯蔵溶液の塩酸濃度は1.5～9N，共存イオンとして既知量のTl(III)Tl(I)などを加えた場合と，無担体で貯蔵した場合とがある。なお用いる試薬類はあらかじめ充分に精製した。

Tl(III)/PbとTl(I)の分離　放射性鉛から生成したタリウムの親核種からの分離にはエーテル（ジエチルエーテルまたはイソプロピルエーテル）抽出法を用いた。この場合塩酸濃度と抽出率の関係をしらべた。塩酸濃度1.5Nないし6Nの範囲では抽出は一回，抽出時間は約2分でTl(III)は完全にエーテル層に抽出され，Tl(I)はPbと共に水層に残る。

表1. 4N 塩酸中で生成した ^{200}Tl の状態

担体と量	Tl(I)	Tl(III)	Tl(I)+Tl(III)	無担体
(mg)	1.12	0.89	1.12+0.89	
Tl(III)の%	2.5	≃100	43	≃100
	3.2	98	48	≃100
計算値	(0)	(100)	(44.2)	
(カッコ内は一様に分配されたと仮定した場合の期待値)				

測定　放射能測定はすべて10チャネルシンチレーションスペクトロメーターを用いておこなった。水層とエーテル層について ^{200}Tl の368 KeVのphotopeakを含む積分値を測定した。この際同時に生成する ^{201}Tl の167 KeVのγ線の影響は全くうけないと考えられる。

結果　ある塩酸濃度における実験は、無担体、ならびにTl(I)およびTl(III)(単独ならびに混合)を担体として用いたもの各2つの貯蔵液をつくりそれらを一組として行った。この一例を表1に示してある。Prestwood[1]らの結果から明らかなように Tl(I) ⇌ Tl(III) の電子授受速度は [Cl⁻]/Tl(III) のモル比が1.5の点を極小として塩素イオン濃度の約二乗に比例して増大する。従って塩酸濃度1N以上においてその速度は充分大で、Tl(I)ならびにTl(III)中の ^{200}Tl の比放射能は一様となっていると考えるべきであり、表1の結果もこのことを示している。またこの結果は ^{200}Pb 溶液が完全に非放射性タリウムを含まないことを示しており、従って"無担体"で行った実験はこの程度の実験の精度においては真に無担体と考えてよいことを示している。

水層の容積を10mlとした場合、分離、測定の誤差は5%位と考えなければならない。かように見ると、実験した範囲の塩酸濃度では ^{200}Tl は殆ど完全にTl(III)の状態をとり、従って $[TlCl_4]$ の形をとっていると考えられる。また保存液に窒素気流を通じた場合、褐色ビン中に保存した場合も、この実験精度において変化がみられなかった。

表2 塩酸濃度をかえた場合の無担体 ^{200}Tl の状態

HCl濃度	1.5	3	4	5.5	6	9
Tl(III)%	94	94	≃100	≃100	98	≃100

1) Prestwood & Wahl, J. Am. Chem. Soc., 71, 3137 (1949).
Harbottle & Dodson, Ibid., 73, 2442 (1951).

3B 25　有機ハロゲン化合物における（γ，n）反応の化学的効果

東北大・理　　塩川 孝信　佐藤 敏郎　○伊沢 郡蔵

1）核反応の化学的効果に関する研究で（n，γ）反応における脂肪族ハロゲン化合物を取扱った例が Szilard-Chalmers 以来現在もなお数多くある．中でも臭素化合物に関する知見が多いのは，化合物の性質，生成核種が他のハロゲン化合物より取扱い易い条件を備えている故とも考えられる．（γ，n）反応の場合にもこの事情に変りはないが，従来この種の試みとして著名な例は Voigt ら[1] のものに限られ，かつこれには現在では種々の問題点が見出される．そこで C_2H_5Br につき（γ，n）反応の効果を検討することとした．

2）充分精製した C_2H_5Br を褐色ガラスアンプルに真空封入し，日本原子力研究所の 20 MeV LINAC による制動放射線照射を行った．常温1時間照射後，試料を暗室中で 0.5 M Na_2SO_3 水溶液処理し，有機，無機各層の放射能測定を行い，有機層についてはさらにガスクロマトグラフィー分離を行って放射性生成物の分布を調べた．同様のことを C_2H_5Br と Br_2 の混合物についても行った．

3）Voigt らは 40 MeV 電子線の制動放射を用いたため（γ，n）反応以外の核反応が生じ，結果の解析を複雑にしたが，本実験の 20 MeV では（γ，n）反応以外は認められず，測定対象核種は ^{80m}Br（4.5h）のみであった．得られた生成物の分布状態は表に示すようなものである．

C_2H_5Br 単独の場合に全有機層に分布した ^{80m}Br は 92.3 %を占め，（n，γ）反応の 32 %[2] と比較すると異常に高い．このことは Voigt らの実験でも認められている．Br_2 を混合したものはいわゆるスカビンジャー効果によって著しく有機収率は減少した．Br_2 モル分率 0.37 では 6.7 %となりこの範囲では熱領域反応が消去されていると考えられるので，前記高収率値は大部分熱領域反応によるものと推定される．熱外領域反応の割合は（n，γ）反応の場合と同程度でありこのことに関するかぎり予期されたように核反応の相異，したがって反跳エネルギーの相異による効果は認められないことになる．ガスクロマトグラムには顕著な CH_3CHBr_2，$BrCH_2CH_2Br$ の生成が認められて（γ，n）反応では放射線化学的効果を伴うことが示され，これが高有機収率に寄与していると考えてよいであろう．^{80m}Br 再結合の主生成物は原分子である C_2H_5Br であり，$BrCH_2CH_2Br$，CH_3CHBr_2，CH_3Br，CH_2Br_2 などにも分布しておるが現在までの実験ではそれらの生成機構に立入ることは困難である．放射線化学的効果が（γ，n）反応では顕著なので熱領域反応系は一般に複雑となろう．

生成物の放射性収率 (%)

生成物	臭素モル分率 0.00	0.17	0.37
CH_3Br	1.5(%)	0.7(%)	1.0(%)
C_2H_5Br	49.5	28.2	1.4
CH_3CHBr_2(+CH_2Br)	19.7	6.5	4.3
$BrCH_2CH_2Br$	17.7	5.3	
その他	3.5	1.8	
無機相	7.7	57.2	93.3

それ故当面熱外領域反応に注目して再結合機構に立入りたい．

1）A.E.Richardson, A.F.Voigt, J.Chem.Phys., 28 845 (1958)

2）B.Knight, G.E.Miller, P.F.D.Shaw, J.Inorg Nucl.Chem., 23 15 (1961)

3B26

^{35}Cℓ(n, p)^{35}S 反応の化学的効果に影響する諸因子について

原　研　　○吉原賢二，海老原　寛，柴田長夫

〔目的〕

^{35}Cℓ(n p)^{35}S 反応の結果生じる ^{35}S が，$S^{=}$, $SO_3^{=}$, $SO_4^{=}$ などに分布することはすでに知られているが，結晶中における ^{35}S の状態についてはほとんどはつきりした知見が得られていない状況である。また酸素や水分は結晶全体からすれば少ないにもかかわらず，相当のパーセンテージの ^{35}S が $SO_3^{=}$ や $SO_4^{=}$ などの酸素原子の多い酸素酸となるメカニズムはまつたく不明である。演者らは日化第16年会においてロ紙電気泳動法によつて $S^{=}$, $SO_3^{=}$, $SO_4^{=}$ などの分離をおこない，二三のアルカリ金属塩化物を原子炉の中性子で照射したとき生じる ^{35}S の化学形分布の決定をおこなつた。本報告ではアルカリ金属塩化物のほか，ヒドラジン塩酸塩，ヒドロキシルアミン塩酸塩などの塩化物，およびアルカリ金属塩化物の単結晶などについて，^{35}S の結晶中の状態，イオウ酸素酸の生成のメカニズムを追求するための研究をおこなつた。

〔方法〕

塩化物の結晶を JRR-1，または JRR-2 で照射した。結晶を水，精製メタノールなどにとかしたのち，ロ紙電気泳動法によつて ^{35}S の各種化学形の分離をおこなつた。$S^{=}$ と他の化学形を分離するには日化16年会で発表した方法のほか，$[Co(NH_3)]^{3+}$ を沈殿剤とし，ロ紙内で $[Co(NH_3)_6]_2S_3$ の沈殿を作る方法をこころみ，よい結果をおさめた。

〔結果〕

1.　担体濃度とpHの影響

中性子照射した NaCℓ の場合について ^{35}S の化学形分布が，溶解のさいの担体（$S^{=}$, $SO_3^{=}$, $SO_4^{=}$）濃度あるいはpHに影響されるかどうかをしらべた。$S^{=}$ フラクションのパーセンテージは加える担体の濃度を変え，担体間の濃度の割合を変えても変化しない。またアルカリ性が強くても弱くても結果にはほとんど影響しないことがわかつた。

2.　溶媒の効果

中性子照射した NaCℓ について，水にとかした場合と電導度測定用精製メタノールにとかした場合の化学形分布の相違を比較した。第1表に結果を示す。メタノールにとかしたときには溶解時に $S^{=}$ の担体をとくに加えなくても，^{35}S は $S^{=}$ フラクションに一部来るが，水にとかしたときには溶解時に $S^{=}$ の担体を加えないと，^{35}S は $S^{=}$ フラクションに全然来ない。メタノールに少量の $S^{=}$ 担体を加えた場合と，水に $S^{=}$ 担体を加えた場合を比較すれば，前者の方が，$^{35}S^{=}$ のパーセンテージが高い。以上の事実は溶解時において，^{35}S に対して

水が酸化的にはたらくことを暗示する。

第1表　照射されたNaCℓ結晶中の$^{35}S^{--}$フラクションに対する溶媒効果

溶解条件	$^{35}S^{--}$の%
2回蒸留水，無担体	0，　0
2回蒸留水，O_2追出し N_2飽和，無担体	0，　0
2回蒸留水 0.1M SO_4^{--}，SO_3^{--}，S^{--}	18.4±0.4，　20.4±0.4
電導度測定用 CH_3OH 無担体	5.8±1.0，　5.8±1.2
電導度測定用 CH_3OH ～0.001M H_2S	49.8±4.0，　52.1±4.8

3.　結晶中の水分の効果

KCℓでとくにいちじるしいが，結晶中の水分を真空，高温で除去し，これを中性子照射すると，低原子価^{35}Sフラクションが増す。また水分の含量の少ない単結晶で空気中照射の場合を検討中である。

4.　ヒドラジン塩酸塩とヒドロキシルアミン塩酸塩

アルカリ金属塩化物以外に還元性の強いヒドラジン塩酸塩$[NH_3NH_3]C\ell_2$および$[NH_3OH]C\ell$の結晶を中性子照射した場合の^{35}Sの化学形分布をしらべた。類似した還元性物質であると考えられるにもかかわらず，$[NH_3NH_3]C\ell_2$では^{35}Sは低原子価フラクションにも分布を示すが，$[NH_3OH]C\ell$では^{35}SはSO_4^{--}フラクションに集まる。このことはOHグループが生成した^{35}Sに強い影響を及ぼすことを示している。また$[NH_3NH_3]C\ell_2$の場合で特徴的なことは，アルカリ金属塩化物では溶解時の水の酸化性がきいて来て，無担体では100%SO_4^{--}が得られるのに反して，この場合は無担体でも^{35}Sが化学形分布を示すことである。$[NH_3NH_3]C\ell_2$そのものは無担体の$^{35}SO_4$に対して還元性を示さないから，$[NH_3NH_3]^{2+}$の分解生成物が^{35}Sに対する水の酸化性を保護する役割を果していることも推定される。

3B27

イオン交換樹脂系のホットアトム化学（第3報）主としてヘキサアンミンコバルト（Ⅲ）錯塩形におけるカドミウム比の影響

立教大原研　　松浦辰男

錯イオンをイオン交換樹脂に吸着させておき、これを中性子照射して中心金属のホットアトム反応を利用して照射中（カラム方式、流動法）又は照射後（バッチ方式、通常法）の溶離によつて生成したＲＩを濃縮しようとするとき、試料を照射する位置のカドミウム比（カドミウム箔でつゝんで照射したときの試料の放射能にたいする、つゝまないときの放射能の比）が、リテンションならびに分離成分の比放射能および濃縮比にかなり著しく影響することがわかつたので、$Co(NH_3)_6$ R形の場合を中心にその結果を報告する。実験方法は既報の通りで、両方式における結果を参考のため一部既報値とともに下表に示す。

	樹脂形	照射場所	Cd比	照射時間	放置時間	リテンション	比放射能	濃縮比
バッチ方式	Co-hex	気送管	2.5	5分	65分	16.0 %	3.08 μc/mg	135
	〃	〃	〃	〃	8,280	39	2.66	126
	〃	気送管Cd	1	〃	270	23.0	0.298	91
	〃	サーマルコラム	25	67	11,640	10.4	2.78	482

	実験番号	樹脂形	樹脂量cc	照射場所	Cd比	平均流速 cc/min	リテンション %	比放射能 μc/mg	備考
カラム方式	15	Co-hex	1	セントラルシンブル(CT)	25	6.4	1.37(1.95)	3.26	NH_4R 付
	17	〃	1	CT-C (50 KW)	1	5.0	0.46	0.40	
	18	〃	1	サーマルコラム(TC)	25	5.0	0.90(1.59)	−	NH_4R 付
	19	〃	10	TC	25	2.1	2.06(2.95)	27.9	〃
	20	〃	10	TC−Pb	30	1.9	1.19(1.64)	27.9 (net 67.7)	〃
	21	〃	10	TC	30	2	}0.65(1.07)	24.6	〃
	22	〃(21と同一)	−	TC−Pb	30	2		26.9	〃
	16	Co-edta	1	CT	2.5	2	48.4	1.54	CH_3COOR付
	23	〃	10	TC−Pb	30	2	32.2	1.5 (net ~45)	〃 (内部)
	10	Co-en	1	CT	2.5	7.3	14.4	3.0~3.5	
	24	Co-en	5.6	TC−Pb	30	2	}3.5(4.2)	24.0	NH_4R 付
	25	〃(24と同一)	−	TC	30	2		16.2	〃

これらの結果から、試料をCd箔でおおつて速中性子のみで照射したときは比放射能の減少が顕著であり、また速中性子成分の少いサーマルコラム内では反対に比放射能が著しく増大するとともにリテンションの減少をも屢々見られることがわかる。このことは速中性子（及びγ線）は反跳反応と併行してもとの形の放射線分解をおこして分離成分の比放射能を低下させるほか、ある場合には再結合反応をも促進するのであろうと推論される。

3B28

イオン交換樹脂系のホットアトム化学（第4報）トリスオキザラトクロム錯塩形

立教大原研　　松浦辰男　○泉水義大

（目的）　トリスオキザラトクロム形陰イオン交換樹脂系を用いて〔$Cr(C_2O_4)_3$〕$^{+++}$に於けるCrのSzilard-Chalmers反応の機構解析をする。

（方法）　主としてバッチ法を用いた。照射場所は、主に、TRIGA型原子炉の熱中性子柱内を選んだ。又、この中で、7cm厚の鉛で出来るだけ　線量を減少させた場合についても行なつた。この場所は、出力100KWで、熱中性子束が約3×10^{10} n/cm^2/sec速中性子束が約3×10^{7} n/cm^2/sec.である。又γ線量は、約500mr/hrであるが、7cm厚の鉛の後では約20mr/hr以下である。試料は、〔Cr（C_2O_4）$_3$〕－R[1]を、夫々pH 2、3及び4のHNO_3水溶液中に浸した状態で、主に6時間照射した。照射終了後、直ちに取出して約0.4Mlの酢酸形陰イオン交換樹脂をベッドとしたカラム（1cmφ）に、接触溶液と共に試料を移し、先ず、水で陽イオン成分｛〔$Cr(H_2O)_6$〕$^{+++}$(A)と〔$Cr(C_2O_4)(H_2O)_4$〕$^{+}$(B)と考えられる｝を洗出した。次に、10^{-2} N－HNO_3で〔$Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2$〕$^{-}$(C)と考えられる成分を、残存成分〔$Cr(C_2O_4)_3$〕$^{---}$(D)から溶離した。[2]陽イオン成分は、HR型の陽イオン交換樹脂上で0.5M－$HClO_4$でBを、残るAを6N－HClで溶離した。[3]これ等について、放射能はシングルチャネルシンチレーション計数器でCr^{51}の0.325MeVのγ線を計数し、全Cr量はクロメート法で比色定量した。

（結果）表に示すような実験結果を得た。Cr^{51}及び全Crの各化学形への分布はpHにより大きく変化している。目下、反応速度論からのデータを参考にして解析中であるが、照射条件下での速度定数は、通常の場合より可成り大きい見込みである。尚、γ線の存在は陽イオン成分を減少させている。試料棚での照射では、γ線量や速中性子が大の為本来の反跳反応の結果とは、だいぶ異なつた結果を観測することになるようである。

照射条件		A	B	C	D
熱中性子柱6時間	PH4.3 Pb	3.2 (0.012) 443	5.7 (0.021) 443	25.2 (1.2) 31	65.9 (98.8) 1
	PH4.3 Pbなし	2.3 (0.019) 200	4.1 (0.032) 200	29.8 (1.61) 29	63.8 (98.3) 1
	PH3.15 Pb	5.4 (0.015) 565	7.4 (0.020) 565	27.4 (0.65) 70	59.8 (99.3) 1
	PH3.15 Pbなし	3.3 (0.01) 502	6.7 (0.02) 502	26.7 (0.69) 60.6	63.3 (99.3) 1
	PH2.0 Pb	10.2 (0.021) 1000	21.3 (0.046) 1000	22.6 (1.59) 31	45.9 (98.4) 1
	PH2.0 Pbなし	10.0 (0.021) 901	21.9 (0.051) 901	21.6 (1.65) 27	46.5 (98.3) 1
試料棚*	PH 4 1hr	0.18		22.5	77.3
	PH 4 6hr	0.056		20	80

注）各欄中1段目は放射能比　2段目（）内は全Cr量比、3段目は比放射能比である。試料棚の値は放射能比のみ
*）熱中性子束は約5×10^{11} n/cm^2/sec.
速中性子束は約7×10^{10} n/cm^2/sec.

1）RはDowex 1X8, 100~200 mesh

2）井上吉之ら：分析化学，2，121(1953)
3）E. L. Kingら：J. A. C. S., 74, 1674(1952)

3B29　コバルト(III)シウ酸錯塩のホットアトム化学的および放射線化学的研究

東大理，お茶の水大理　　斎藤信彦，○佐野博敏，松原典子

目　的　従来多くのコバルト錯化合物について，ホットアトム効果の研究がおこなわれてきたが，そのほとんどは，生成した ^{60}Co の各化学形への分布の検討に目的がおかれていた．しかしながら，ホットアトム効果の実用上の面，およびその機構を放射線化学的にみた場合には，生成した化学種における ^{60}Co の濃縮率が当然問題となってくる．われわれはこのような観点から，数種のコバルト(III)シウ酸錯化合物について中性子照射およびガンマ線照射の研究をおこなった．

実　験　中性子の照射はいままでの場合と同様，原子炉 JRR-1 の気送管および水平実験孔により，$\sim 3\times10^{11} n/sec\cdot cm^2$ の中性子で 1～5 時間照射した．またガンマ線照射は，理化学研究所の ^{60}Co-照射装置を用い，$2\sim3\times10^5 r/hr$ の線量率の場所で～400 時間照射をおこなった．なお中性子およびガンマ線照射のいずれの場合も，空気の存在のもとでおこない，とくに冷却はしなかった．照射後，試料は水に溶解し，Co^{2+} とターゲットのもとの化学形とに分離された．ここに用いられた試料については，これら 2 種以外の化学種への ^{60}Co の分布はみとめられない．

照射試料としては，$K_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$，$NH_4[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]H_2O$，$[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]Cl$，$[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3\cdot H_2O$ などが用いられた．これらの試料はいずれも再結晶により精製されたが，なおわずかの Co^{2+} イオンの存在がみとめられるので，非照射試料も照射試料と同様の操作で化学分離をおこない，比較検討された．Co^{2+} の部分のコバルトの定量を目的とした化学分離の方法としては，沈殿法および溶媒抽出法を用いた．$K_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$ および $NH_4[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]H_2O$ については陰イオン交換樹脂法もあわせて用いられた．すなわち，沈殿法では Co^{2+} の担体として鉄あるいはランタンイオンを加えて水酸化物を沈殿させて口別し，沈殿を酸で溶解後ニトロソR塩法によりコバルトを分光光度定量した．溶媒抽出法では，オキシン－クロロホルムにより Co^{2+} を抽出し，有機相のコバルトオキシン錯体を分光光度定量し，あるいはβ－ニトロソ－αナフトール－クロロホルムによりコバルト錯体をつくって抽出し，分光光度定量した．陰イオン交換樹脂法では，Dowex-1 X-8 の小樹脂柱により錯陰イオンを吸着させ，Co^{2+} イオンを水で溶出してこれをニトロソR塩法により分光光度定量した．他方，^{60}Co の分布をみるためには口紙電気泳動法も用いられ，ウェル型シンチレーションカウンターにより放射能を測定した．

結　果　化学分離の方法としては，沈殿法はあまり良好な再現性を与えず，とくに $K_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$ については，アルカリ性の条件での分解が影響が大きいようであった．しかし陰イオン交換樹脂法はすぐれた再現性を与えた．得られた結果から，試料が中

性子照射あるいはガンマ線照射によって生成する Co^{2+} の割合がもとめられたが，いずれの場合も，$K_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$ > $NH_4[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]H_2O$ > $[Co((_2O_4)(NH_3)_4]Cl$ ≈ $[Co((_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ の順で Co^{2+} の生成量は減少した．^{60}Co の分布についてはこれらの試料の組成との間には，きりした相関関係はみとめられず，いずれも Co^{2+} の部分に 90 % 以上の分布がみられた．

ガンマ線照射による放射線効果については，$K_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$ の報告があり，その G(-complex) 値および $G(CO_2)$ 値はそれぞれ 9.1 および 9.8 とされている（杉森，土橋：Bull. Chem. Soc., Japan, 34, 449 (1961)）．今回得られた $G(Co^{2+})$ 値は 11.6 を示し，ほぼ同程度であり，このことは Co^{2+} の生成がオキザラト配位子の放射線分解さらにコバルト錯結合の分解に起因することを示しているようである．

中性子照射によるいわゆるホットアトム効果による Co^{2+} の生成については，原子炉内のガンマ線，試料自身および試料付近の物質からの捕獲ガンマ線などの影響，および反跳の際の効果などのどれかあるいはすべてが寄与していると考えられる．

ガンマ線照射については，理化学研究所の志田忠正氏の御協力のあったことを付記して謝意をあらわしたい．

第 1 表　ガンマ線照射によるコバルト錯体の $G(Co^{2+})$ 値

$K_3[Co(C_2O_4)_3]3H_2O$	11.6 ± 0.2
$NH_4[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]H_2O$	8.9 ± 0.04
$[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]Cl$	4.3 ± 0.2
$[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$	3.1 ± 0.2
$[Co(en)_3](NO_3)_3$	0.4 ± 0.1 （未発表）

3B30　コバルト錯塩のホットアトム化學（第14報）

東大理化・理研　斎藤信房　富永健　○伊藤静子

アミドペンタアンミンコバルト(III)錯塩臭化物の1個の配位子を種々に変えた系列について，$Br(n,\gamma)Br^*$ 反応によって生ずるラベルつき化学種の形態およびその分布についてはすでに報告し[1,2]，外圏イオンの臭素が核反応に伴う反跳効果により配位子と置換する割合（配位子収率）を見ると，これがターゲット錯塩の分光化学系列と相関関係があることを見出している。

本報では臭素原子の核異性体転移（IT）によって起る化学的効果について，(n,γ) 反応の場合と比較するために行った研究の結果を報告する。

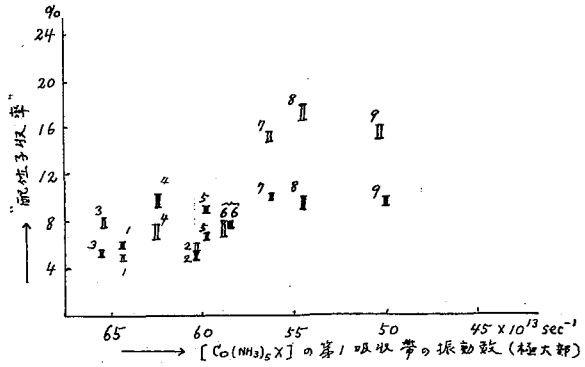
実験に用いた錯塩は，

1) $[Co(NH_3)_6]Br_3$
2) $[Co(NH_3)_5NCS]Br_2$
3) $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$
4) $[Co(NH_3)_5OH_2]Br_3$
5) $[Co(NH_3)_5ONO_2]Br_2$
6) $[Co(NH_3)_5F]Br_2$
7) $[Co(NH_3)_5Cl]Br_2$
8) $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$
9) $[Co(NH_3)_5I]Br_2$　などである。

実験の方法は，NH_4Br を JRR-1 あるいは JRR-2 で照射し，これを用いて上記の錯塩を再結晶法によりラベルつき化合物とする。この化合物をドライアイスーエタノール混合物中に3時間放置する。3時間後 0°C の水に溶解し，陽イオン交換樹脂（Dowex 50 W X-8，100～200メッシュ，Na型）をつめたカラムと陰イオン交換樹脂（Dowex 1 X-8，100～200メッシュ，Cl型）をつめたカラムとを直列に連結したカラムを通して錯イオンと臭素イオンを分離した。これをそのまゝステンレス製試料皿にとって乾燥し，GMカウンターで β 放射能を測定した。陽イオン部分の放射能は，IT の際に配位圏内に入った臭素（^{80}Br）であるから半減期 18分で崩壊する。陰イオンの部分には ^{80m}Br，^{80}Br および ^{82}Br が存在する。^{82}Br の放射線はアルミニウム吸収板を用いてカットしているが，完全にはカットできないため補正を行なった。計測される放射能は，陽イオン部分，陰イオン部分のいずれにおいても ^{80}Br による β 線であるから，計数効率を補正する必要はない。

得られた結果をすでに報告された (n,γ) 反応の場合の結果とあわせて図に示す。図のプロットの番号は上記の試料の番号である。こゝでⅡは (n,γ) 反応によって得られたも

のであり，Ⅰ'はITによって得られたものである。



図より明らかのように，ITの結果と(n, γ)反応による結果とは大体において同じような傾向を示している。しかしアコ錯塩の場合はITの際には例外的にかなり大きな値を示している。またITの場合には配位圏内に入る放射性臭素の割合は，同一種類のターゲット錯塩については，(n, γ)反応の場合よりも一般に低い値を示している。

核異性体転移に伴って放出されるγ線のエネルギーは48，36 keVで，この際の反跳エネルギーは約0.02 eVにすぎない。この値は化学結合のエネルギーに比してかなり小さいので，上記のような現象は反跳に伴う力学的な衝突の効果（(n, γ)反応の場合に考えられる）とは考えられない。^{80m}BrのITの場合には内部転換電子やオージェ電子が放出されて平均4.7の正電荷を帯びることが知られている。従って，上記のようなITに伴うホットアトム反応は，むしろ電子的に高く励起された状態が関与する反応として考えるべきであらう。

現在，ジアシドビスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩についても同様な実験を行なっている。

文献 1) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, Chem. Effects Nucl. Transform., Proc. Symp., Prague, 1960, I, 541

2) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 63 (1962)

3B31　コバルト錯塩における反跳現象（第4報）

東大理　斉藤信房 ○安川民男 佐野博敏

Ⅰ．目的

コバルト錯塩に熱中性子をあてて生成する^{60}Coは約400ｅｖの反跳エネルギーをえて化学結合を切り結晶内にとびだすが、適当な条件の下では再結合してもとの錯イオンを作る。本報告ではヘキサアンミン錯塩での実験結果を中心にこの再結合過程での問題点を検討したい。

Ⅱ．実験

室温で中性子照射した試料について各種条件での再結合の速さを溶媒抽出法またはイオン交換法によって求めた。

Ⅲ．結果と検討

今までに反跳されたコバルト原子の変位距離は数原子間距離の程度[1]と考えられ、またその周囲の結晶の配列が完全に無秩序となっていることが示されている。[2]したがって^{60}Coの再結合にはi)アンモニア分子が拡散により、^{60}Coの周囲に配位するかii)^{60}Coがもとの空位に拡散してもどるかの過程が必要である。また反跳された^{60}Co原子は変位した後は＋2または＋3価のイオンとなっていると想像される。[3]したがってこれが$Co(III)$の錯イオンとなるためには電子の授受を含むiii)電子状態の変化が必要である。$[Co(en)_3]Cl_3$での^{60}Coの再結合の際の見掛けの活性化エネルギーは約15kcalであったが、この値は水溶液中での$[Co(en)_3]^{2+} \rightleftarrows [Co(en)_3]^{3+}$間の電子授受反応の活性化エネルギー約15kcal[4]と同程度であり、また配位子の拡散がより困難と思われる$[Co(en)_3]Cl_3$のほうが$[Co(NH_3)_6]Cl_3$よりも^{60}Coの再結合速度が大きいが、これは電子授受の容易さと一致することからこのiii)の過程が律速段階である可能性も考えられる。実験の結果、中性子照射した$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$の^{60}Coの再結合は空気中では140°C以下では極めて遅いが、一気圧のアンモニア気中では78°Cでかなりの速さで進行することが見出された。$[Co(en)_3](NO_3)_3$でもエチレンジアミンの蒸気中では78°Cにおいて^{60}Coの再結合が促進されることを知った。また一方、^{60}Coをトレーサーとして含むコバルトから合成した$[^{*}Co(NH_3)_6](NO_3)_3$に10^8rad の電子線照射を低温で行い、その約10%を分解させたものの78°Cでの再結合速度は塩化物の方がはるかに大きいことが示された。

以上の結果からこれらの錯塩での^{60}Coの再結合の律速段階はi)の配位子の拡散過程にあると考えられる。また10^7radの電子線照射によっても再結合が促進されたことから配位子は単にdisorder zoneの内部だけでなく結晶内部全域をrandomに動き^{60}Coと結合すると思われ

る。

1) J. B. Gibson et al, Phys. Rev., 120, 1229 (1960)
2) 斉藤、安川、佐野、第12回錯塩化学討論会講演 (1962)
3) G. K. Wertheim, J. Chem. Phys. 37, 687 (1962)

3B32　$^{63}Cu(n,2n)^{62}Cu$反応における反跳効果－銅フタロシアニン

東大理化　斎藤信房　富田功　○菅野等

銅フタロシアニンを中性子にて照射し、Szilard-Chalmers反応を行った際の反跳効果については、すでに多数報告されているが、$^{63}Cu(n,2n)^{62}Cu$反応の場合についてはまだ報告されていない。この実験では、14.1Mevの中性子流で銅フタロシアニンの照射を行い、結晶形や照射温度の相違がレテンション(retention)に及ぼす影響について検討した。

ターゲットに用いた銅フタロシアニンはフタロニトリルと銅粉より合成したが、一部の実験では市販品も使用した。その精製は濃硫酸に溶かして多量の水で希釈し、再沈させる方法をとった。このようにして得られる銅フタロシアニンの結晶形はα形(metastable form)である。β形(stable form)はα形をトルエン中で転移させて得られた。生成物の確認は、元素分析、放射化により生成する核種の半減期測定などにより，また結晶形の確認は赤外スペクトル，X線スペクトル、及び示差熱分析でおこなった。

照射は$^{3}H(d,n)^{4}He$反応で14.1Mevの中性子流(～10^{9}n/sec)を出す中性子発生装置を使用し、試料約400mgを15分間照射して、ただちに20mlの濃硫酸に溶かし、一部をとって放射能を測定した。残りを冷水で希釈して銅フタロシアニンを沈殿させ、ロ液と分離して放射能を測定してレテンションを求めた。低温照射は試料を液体窒素中に入れて行なった。実験結果の平均値及び標準偏差を下表に示す。カッコ内は実験回数である。放射能の測定はすべてウエルタイプ　シンチレーションカウンターで半減期(9.8min.)の4～5倍にわたって行なった。

結晶形	照射温度	レテンション(%)
α　形	room temp.	13.1 ± 1.7 (6)
α　形	liq. N_2 temp.	14.5 ± 1.3 (2)
β　形	room temp.	25.5 ± 1.1 (4)
β　形	liq. N_2 temp.	24.3 ± 2.8 (5)

表中α形を用い、液体窒素中で行なった実験はなお少し検討の余地があるが、照射温度のレテンションに及ぼす影響は小さいと思われる。結晶形の相違がレテンションに大きく影響することはこの結果より明らかである。なお、$^{63}Cu(n,2n)^{62}Cu$反応の場合と比較するため$^{63}Cu(n,\gamma)^{64}Cu$反応の場合についても実験を行い、濃硫酸に溶かす方法と昇華による分離法でレテンションを求めた。その結果についても報告する。

3B 33

ニツケル錯塩のホツトアトム化学（第一報）

＊原　　研
＊＊京大・理・化学

柴田長夫＊　○藤永太一郎＊＊
吉原賢二＊　寒竹嘉彦＊＊

〔目的〕

核変換の化学的効果については近年数多くの研究がなされ，まとまつた成果があげられつゝある。とくに原子炉の熱中性子を利用する（n，γ）反応の結果生じるホツト・アトムについての研究が詳細におこなわれているが，LINACなどのγ線を利用する核反応の結果生じるホツト・アトムについては比較的研究例が少ない。またコバルト錯塩のホツト・アトム化学については多数の研究者によりまとまつた研究がおこなわれているが，ニツケル錯塩については二，三の簡単なデータを除いては，まつたく研究がおこなわれていない。こうゆう見地から演者らはLINACのγ線により $^{58}Ni(\gamma, n)^{57}Ni$，および同時に $^{58}Ni(\gamma, p)^{57}Co$ の反応をおこないうることに着目して，ニツケル錯塩について核変換の化学的効果の研究をはじめた。これは ^{57}Ni 反跳原子の挙動をしらべる点で興味があるばかりでなく，^{57}Co 反跳原子のニツケル錯塩中での挙動が問題になり，従来よく研究されてきた，コバルト錯塩中でのコバルト反跳原子の挙動と比較出来る点で非常に重要である。本報においては potassium tetracyanonickelate $K_2[Ni(CN)_4]$ をLINACのγ線により照射して生成する ^{57}Ni および ^{57}Co の化学形分布およびアニーリング効果などについてしらべた。

〔方法〕

実験に使用した potassium tetracyanonickelate は文献により合成し，再結晶して精製したものである。（中性では Ni^{2+} と $[Ni(CN)_4]^{2-}$ との交換反応はほとんど起らないことが確かめられている。）

γ線源としては日本原子力研究所のLINACからの制動放射線を用いた。γ線の最大エネルギーは20 MeVで照射条件はできるだけ一定になるようにつとめた。照射する試料は約1gをポリエチレンのカプセルにつめ発泡スチロールにより断熱した容器中でドライアイス・エタノールで冷却し5～60分γ線照射を行なつた。Niをγ線で照射して得られる核種は $^{58}Ni(\gamma, n)^{57}Ni$（半減期36時間），$^{58}Ni(\gamma, p)^{57}Co$（半減期270日）でそのほかに $^{64}Ni(\gamma, n)^{63}Ni$（半減期80年），$^{60}Ni(\gamma, n)^{59}Ni$（半減期$8\times10^4$年），あるいは $^{61}Ni(\gamma, p)^{60}Co$（半減期5.3年），$^{62}Ni(\gamma, p)^{61}Co$（半減期1.6時間）等が生成することが考えられるが，照射試料のγ線スペクトロメトリーにより $^{58}Ni(\gamma, n)^{57}Ni$，及び $^{58}Ni(\gamma, p)^{57}Co$ 反応のみが問題になることが確かめられた。又γ線によるC，N等にもとずく反応も問題にならないことが判明した。なおγ線の測定にはBaird-Atomic 社製20チャンネルγ線スペクトロメーターを用いた。

核変換によつて生ずる化学種の分離については口紙電気泳動法，イオン交換法を用い

て検討した。ロ紙電気泳動法による ^{57}Ni の化学形の分離には，0.01 N－ammonium acetate（pH 6～7）を電解液として用いるのが最も適当であつた。50×2 cm のロ紙（TOYO，No 53），電圧 1,500 V，電流 2～5 mA，泳動時間 30～60 分の条件で泳動をおこなつた。

イオン交換法では陰イオン交換樹脂 Daiaion SA100（100～200 メッシュ）カラム（1 cm ϕ × 10 cm）を用いた。陰イオン・フラクシヨンに対して溶離液は水，0.25 N－KNO_3，0.5 N－KNO_3，1 N－HNO_3，7.5 N－HNO_3，10 N－HNO_3 の順に流した。

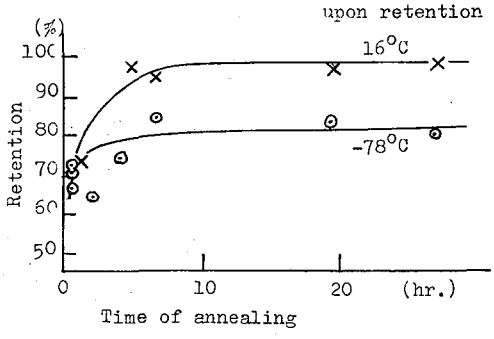
〔結果〕

(1) ^{57}Ni の化学形分布：$^{58}Ni(\gamma, n)^{57}Ni$ 反応により生成した $K_2[Ni(CN)_4]$ 中の ^{57}Ni の化学形をロ紙電気泳動法により検討した。Ni^{2+}，$[Ni(CN)_4]^{2-}$ のピークが認められるほか，原点のピークおよび原点と $[Ni(CN)_4]^{2-}$ のピークの間にピークが認められる。これらは $[Ni(CN)_2(H_2O)_2]$ あるいは $[Ni(CN)_3H_2O]^-$ のごとき化学種であると考えられるがなお検討中である。

(2) ^{57}Ni のアニーリング：$^{58}Ni(\gamma, n)^{57}Ni$ 反応により生成した $K_2[Ni(CN)_4]$ 中の ^{57}Ni のリテンシヨンについて熱によるアニーリングを調べた結果を Fig.1 に示す。これは従来知られている反跳原子のアニーリングと比べてずつと低温でも進行する点で興味深い事実である。ドライアイス温度でさえもアニーリングの進行が認められた。

(3) ^{57}Co 反跳原子の化学形分布：$^{58}Ni(\gamma, p)^{57}Co$ 反応あるいは $^{58}Ni(\gamma, p)^{57}Ni \xrightarrow{\beta+} {}^{57}Co$ の過程により $K_2[Ni(CN)_4]$ 中に生じた ^{57}Co の化学形分布をイオン交換法により検討した。$[Ni(CN)_4]^{2-}$ が 0.5 N－KNO_3 で溶離されたのち，5 N－HNO_3 溶離フラクシヨンに ^{57}Co の主なピークがあり，また小部分の ^{57}Co は 10N－HNO_3 溶離フラクシヨンにあらわれることが確認された。5 N－HNO_3 溶離フラクシヨンは $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$ あるいは $[Co(CN)_4(H_2O)_2]^-$ のごとき化学種と考えられる。10 N－HNO_3 溶離フラクシヨンは $[Co(CN)_6]^{3-}$ と考えられる。樹脂を通過する $^{57}Co^{2+}$ は非常にわずかのパーセンテージを占めるにすぎない。

Fig.I Effect of thermal annealing upon retention



3B 34

フタロシアニン銅のホットアトム効果について（続報）
α型およびβ型のフタロシアニン銅のサーマルアニーリング

日本原子力研究所　　○海老原　寛，吉原賢二

〔目的〕

固体のホットアトム化学においてターゲットの結晶形が結果に及ぼす影響についてはごくわずかしか研究されていない。Cookはフタロシアニン銅についてα型とβ型の結晶のリテンション値（以下Rと略す）が著るしく異ることを最初に見出した。しかし彼の報告では照射条件やannealingの効果については研究されておらず，分離法もannealingの研究には適切なものではなかつた。結晶形が反跳原子の再結合の過程にどの様な影響を及ぼすかは非常に重要なことと思われるので，今回の報告では前回（日本化学会第16年会）にひき続き（n，γ）反応および（γ，n）反応についてα型およびβ型のフタロシアニン銅のホットアトム効果について研究した。とくに照射中のannealingおよび照射後の熱によるannealingについて反跳原子の再結合の過程を調べることを目的とした。

〔方法〕

α型およびβ型のフタロシアニン銅をターゲットとして，原子炉による熱中性子を照射して^{63}Cu（n，γ）^{64}Cu反応を起させるか，または線型加速器による20MeV.のγ線を照射して^{65}Cu（γ，n）^{64}Cu反応を起させて生成する^{64}Cuに着目する。

照射条件の結果に対する影響がβ型において特に大きいので，thermal annealingの実験では照射条件および分離法を一定にすることに留意した。すなわち照射温度は全てドライアイス温度（−78℃）で行ない，照射時間は5分間，分離法は0℃の硫酸に溶解し銅担体を含む氷の中へ溶液を注ぎ込み沈澱を作る。これをロ過して沈澱の全部及びロ液の一部または濃縮して全部をとり，積分型シンチレーションカウンターで^{64}Cuの放射能を測りRを算出する。Annealingの温度は；0℃（氷水），40℃（恒温槽），87.2℃（トリクロロエチレン浴），139.1℃（キシレン浴），197.85℃（エチレングリコール浴），300℃（電気炉）等についてそれぞれ24時間前後annealを行つた。

〔結果〕

(1) 照射中のannealing

Thermal annealingの時間0の時のRの値（R_0）はTable 1に示すようにドライアイス温度照射では，（n，γ）反応および（γ，n）反応のいずれもα型については6％，β型については23.5％となり核反応の差すなわち反跳エネルギーの差によるR_0への影響は認められない。またα型

Table 1. Initial retention value

Reaction	Irradiation temperature	R_0 (%)	
		α-form	β-form
(n,γ)	Reactor temp.	6.2±0.2	39.6±0.6
(n,γ)	Dry ice temp.	6.1±0.1	23.5±0.7
(γ,n)	Room temp.	6.6±0.1	64.8±0.4
(γ,n)	Dry ice temp.	6.2±0.1	23.6±0.6

では（n, γ）反応および（γ, n）反応のいずれにおいてもドライアイス温度での照射と，それより高い温度で照射した場合とではR₀はほとんど変らず6％程度である。ところがβ型では照射中の温度がR₀に大きな影響を及ぼすことがわかる。すなわちβ型は温度の条件に対して鋭敏である。Annealing の実験においては annealing 温度を指定するほかに照射条件（特に温度）を指定することが不可欠になる。

(2) Post thermal annealing

α型およびβ型のフタロシアニン銅について（n, γ）反応および（γ, n）反応後の thermal annealing をそれぞれの場合について行なつた結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

これらの Isothermal annealing curve から定性的にいえることは；(i) β型における annealing の進行状態はα型におけるそれよりも一般に早い。これは（n, γ）反応についても（γ, n）反応についてもあてはまる。(ii) β型における annealing はα型よりも，みかけ上一定の値（R∞とする）に早く到達する傾向がある。(iii)（n, γ）反応と（γ, n）反応によつて生成した反跳原子の annealing における行動は傾向としては大体類似している。(iv) R の増加量 R∞−R₀ についてみると，温度範囲が 0°～200°Cの間では増加は非常にゆるいが，250°C を越えると増加率が急激に増大する

Fig. 1. Isothermal annealing curves of recoil ^{64}Cu-atoms produced by ^{65}Cu(γ, n)^{64}Cu reaction in α- and β-copper phthalocyanine

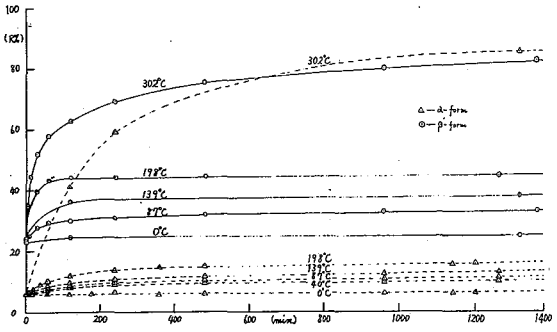
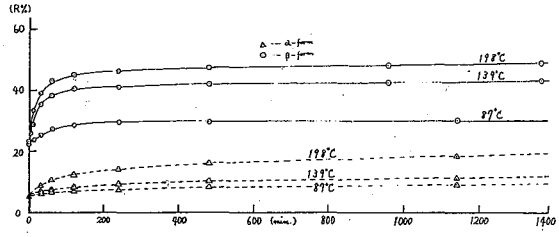


Fig. 2. Isothermal annealing curves of recoil ^{64}Cu-atoms produced by ^{63}Cu(n, γ)^{64}Cu reaction in α-and β-copper phthalocyanine



(3) Annealing kinetics

annealing のメカニズムについてはいくつかの過程が推定されるが，これらについては実験データと照合しながら検討中である。

附　　記

本討論会を開催するにあたり，下記各社より御援助をいただきましたことを深く感謝致します。

（五十音順）

神戸工業株式会社
東芝放射線株式会社
日製産業株式会社
日本無線医理学研究所