

B 会 場



フェロシアン化モリブデンの放射性核種に対するイオン交換挙動

1 B 1

放 医 研

○河村正一, 黒滝克己, 大網保司, 伊沢正実

フェロシアン化合物のあるものはアルカリ金属とくにセシウムをよく吸着することが認められている。さきにフェロシアン化亜鉛はフェロシアン化ナトリウム1に対して硝酸亜鉛を3の割合に加えると生成し、フェロシアン化亜鉛ナトリウムは1:1の割合に加えると生成することが分かり、この両者の間でCsとのイオン交換反応が著しく異なることが認められた(第10回放射化学討論会)。同じような傾向がフェロシアン化銅とフェロシアン化銅ナトリウム、フェロシアン化ニッケルとフェロシアン化ニッケルナトリウムの間でみられた(日本化学会第21年会)。このようにフェロシアン化合物のあるものは出発物質の混合比を渡えることにより生成物質の組成が変わり、その生成物質のイオン交換挙動が著しく変わる。フェロシアン化モリブデンに関する研究はBaetsléらによつて行なわれているが、このような現象がフェロシアン化モリブデンでも認められるかどうかしらべた。

実 験

実験に使用した吸着体はかきませながら下記組成のA液とB液を加え1時間加温し、1日放置後、濾過と分別、洗浄、風乾後、無水燐酸を入れたデシケータ中で乾燥して作った。A, B両液の混合比率は次の通りである。

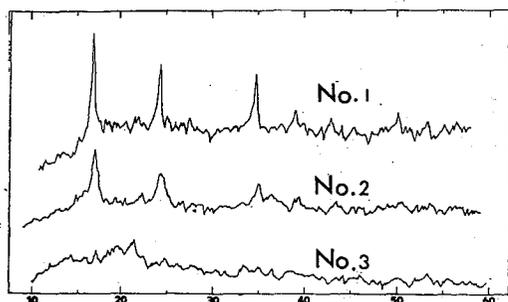
吸着体番号	A液	: B液	A液:
1	0.1	1	0.2 M Na ₂ MoO ₄ in 0.4 M HCl
2	1	1	B液:
3	8	1	0.2 M Na ₄ Fe(CN) ₆ in 0.4 M HCl

分布係数, K_d , はイオン交換体0.1gに放射性核種を含む溶液(約10万cpm/ml) 5mlを加え、一定時間ふりまぜたのち、遠心分離(8000rpm, 10分間)した上澄液2mlの放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し常法により算出した。

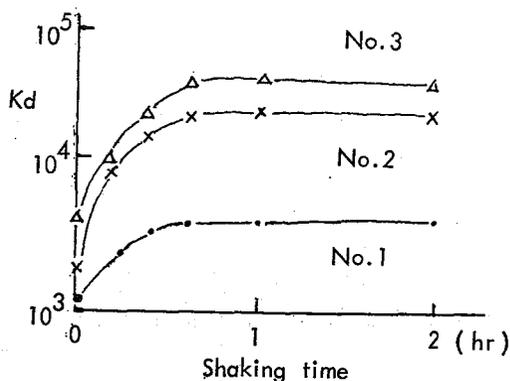
結 果

吸着体 No. 1, No. 2, No. 3の相互比較(1) 濾過生成時の吸着体1, 2の色は青緑色で濾過に長時間を要し、えられた濾過液は乾燥すると黒青色となった。一方No. 3は容易に濾過でき、乾燥した濾過液は茶褐色であった。またNo. 1, 2は水に溶けるが、No. 3は難溶であった。

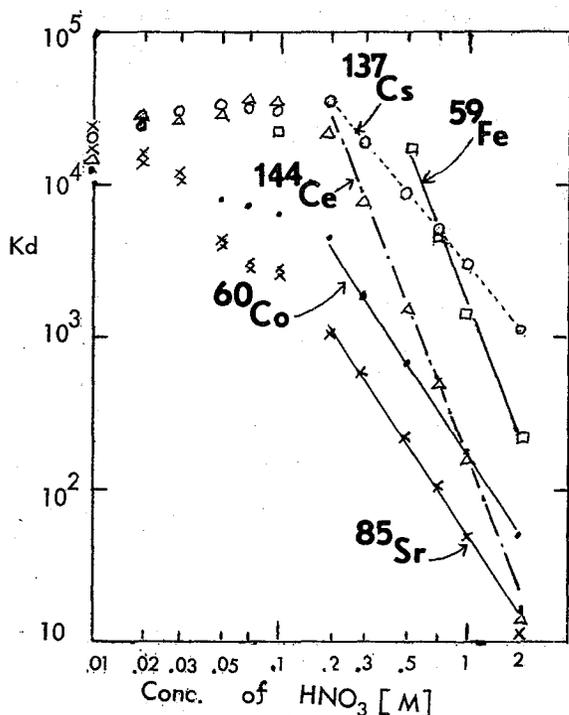
(2) X線廻折(粉末法)の結果 吸着体のX線廻折パターンを理学電気製のD-3F型で測定した。その結果を第1図に示す。No. 1, 2のX線廻折パターンはよく似ているので結晶構造も、かなり類似していると考えられる。一方、No. 3はNo. 1, 2にくらべ結晶性が劣っているようである。



第1図 X線回折パターン(粉末法)



第2図 水, ジオキサン(1:1)中の¹³⁷CsのKdとふりませ時間の関係



第3図 硝酸濃度と分布係数の関係

(3) セシウムに対する吸着挙動

No.1, 2は水溶液で若干溶けるので難溶な、水ジオキサン(1:1)の溶液にCsを加えて(最終濃度 10^{-2} M Cs)ふりませた。その結果は第2図に示すように、イオン交換速度はかなり早くNo.1, 2, 3の向で差が認められなかった。平衡に達したのちはNo.3の交換容量が最も大きく、No.2, No.1の順に小さくなった。

No.3のイオン交換挙動

3つの吸着体の中でNo.3は木に難溶で交換容量が大きいので放射性核種の吸着体として利用できる。硝酸溶液の濃度を変えて分布係数の変化をしらべた。第3図は担体を加えない放射性核種を用いた結果で、大体0.15Mから2Mの硝酸濃度の範囲内ではCs⁺の勾配は-1, Fe³⁺では-3, Ce³⁺では-3, Co²⁺, Sr²⁺は-2となり、それぞれ質量作用の法則にしたがうことが分かった。硝酸濃度が0.1M附近より小さくなると全体として

Kdはそれほど大きくなり、あるものはかえって減少するような傾向がみられた。この吸着体は2M硝酸を加えてふりませると、わずかに着色するので、わずかではあるが溶解するようである。No.3は適当なメッシュサイズにそろえることができればラムクロマトグラフィーとしての応用も可能であると考えられる。

“多重付加金属塩-イオン交換樹脂”の 放射化学的利用

(放 医 研)

○ 今井靖子 渡利一夫 伊沢正実

これまで、種々な“金属塩-イオン交換樹脂”の作成とその応用、とくに、放射化学的利用について一連の報告をしてきた。^{1) 2)} として、1つのイオン交換樹脂粒の内部に1種または、2種以上の難溶性の金属塩を反復生成させることも見出し、これらを総称して“多重付加金属塩-イオン交換樹脂”とよぶことにした。^{3) 4)} 前者を、“同種多重付加金属塩-イオン交換樹脂”、後者を、“異種多重付加金属塩-イオン交換樹脂”と分類する。これらは、それぞれの金属塩の性質と、イオン交換樹脂本来の性質を有している。たとえば、“フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”は、多重付加とすることにより単位重量あたりのセシウム¹³⁷の捕集能力が増大し、また、“フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”は、セシウムとストロンチウムを同時に捕集することができる。

本実験では、上記2つの“樹脂”で一部あきらかにされた多重付加の機構も、さらにしらべるとともに応用範囲の拡大をはかることを目的とした基礎的な実験をおこなった。

同一化学種の多重付加による単位重量あたりの含有量の増大をみるため、二、三の難溶性の化学種を用いて実験をおこなった。たとえば、無機イオン交換体として知られているリン酸ジルコニウム⁹⁰の陰イオン交換樹脂内における多重付加は、つぎのようにはしておこなう。MR型の陰イオン交換樹脂、Amberlite IRA-904 CL形に、リン酸ナトリウム溶液をくり返し加え、十分にリン酸形にする。水洗後、これにオキシ塩化ジルコニウム溶液を加えて、“リン酸ジルコニウム-陰イオン交換樹脂”を作成する。水洗後、これにふたたびリン酸ナトリウム溶液を加えて陰イオン交換基をリン酸形にし、以後、同様な操作をくり返す。リン酸ジルコニウムを1回生成させるごとに乾燥し重量の増加を測定する。

リン酸ジルコニウム⁹⁰の多重付加の様子は、フェロシアン化ニッケルで得られたのと同様に生成操作をくり返し行なうことにより“樹脂”の重量は直線的に増加する。生成操作を10回おこなった時の重量増加は図に示すごとくで、“多重付加フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”で得られた結果にくらべ、リン酸ジルコニウム⁹⁰の場合には、平衡になるまでに多数の生成操作を要する。このときの“樹脂”中のリン酸ジルコニウム⁹⁰の含有量は表に示すとおりであり、この“樹脂”のセシウム、ストロンチウム⁹⁰の吸着能力は生成処理回数が多いもの程増大する。

また、2種以上の化学種の“多重付加金属塩-イオン交換樹脂”の例としては、“フェロシアン化ニッケル・リン酸ジルコニウム-陰イオン交換樹脂”を作成したが、この“樹脂”は、先にのべた“フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”の場合と同じく、放射性セシウム、放射性ストロンチウム⁹⁰の捕集剤として有効である。

その他、各種金属の水酸化物、硫化物などとも組合せた、“多重付加金属塩-イオン交換樹脂”の作成を試み、放射化学的利用、とくに、海水中の放射性核種の迅速簡便な捕集について検討した。

図 1.

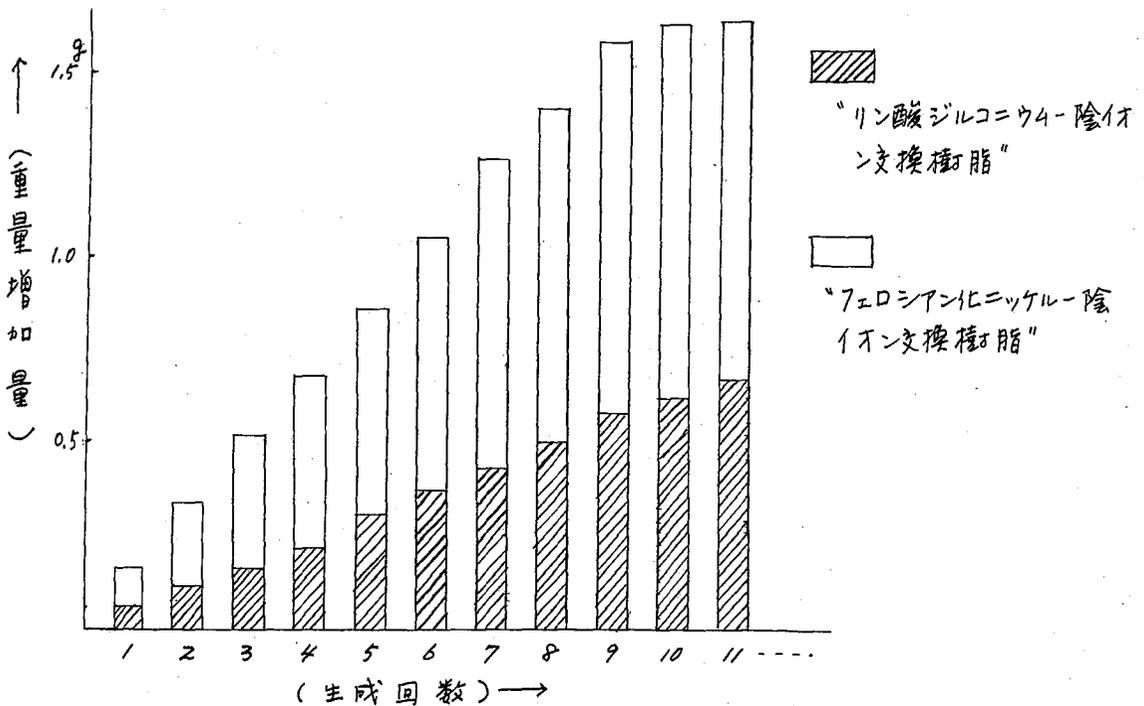


表 1. “多重付加リン酸ジルコニウム-陰イオン交換樹脂”中のリン酸ジルコニウムの重量パーセント

生成回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重量%	5.2%	10.0	13.6	17.6	23.6	27.0	30.2	33.8	37.1	39.0	40.7

- 1) K. Watari et al.; J. Nucl. Sci. Technol., 4, 190 (1967)
- 2) K. Watari et al.; J. Nucl. Sci. Technol., 5, 309 (1968)
- 3) 第11回放射化学討論会 (1967)
- 4) 日本化学会第21年会 (1968)

希土類元素のクエン酸錯体

1 B 3

(熊大理) 永井英夫・小野弘文・大古貴美子

目的：イオン交換クロマトグラフィーによる希土類元素の相互分離において、溶離剤としてクエン酸を用いる場合、多くは低い pH 領域で用いられており、pH を高めると分離効果は低下するといわれている。この場合、錯体生成に關する配位子のイオン種は pH の変化に伴って変化し、一般に低い pH 領域では H_2Cit を配位子とする錯体、 $Ln(H_2Cit)_3$ が存在するが、pH を高めるに従って $HCit^-$ 、 Cit^{2-} を配位子とする錯体、 $(Ln(Cit)_3)(HCit^{2-})$ については報告されていない) に変わるものとされている。この研究ではイオン交換法により数種の希土類元素 (Ce, Tb, Tm) とクエン酸との錯体を種々の pH 領域において調べ、希土類相互の分離におよぼす効果を検討する。

実験：Ce, Tb, Tm の硝酸塩溶液に輸入品の ^{140}Ce , ^{160}Tb , ^{170}Tm を各々トレーサーとして加之、試料溶液とした。クエン酸溶液の調整は、クエン酸 (H_3Cit) とクエン酸ナトリウム (Na_3Cit) とを計算量混合し、所定の pH の緩衝溶液 (pH: 4.5 の場合：酢酸、酢酸ナトリウム、pH: 6.7 の場合、塩酸、バルビツールナトリウム) で希釈して行った。特に低い pH 領域における H_2Cit^- と $HCit^{2-}$ の効果を調べる場合、これらを各々単独に存在させることは困難であるため、 $HCit^-$ の濃度を一定にして $HCit^{2-}$ の濃度を変化させる方法をとった。すなわち一定量のクエン酸ナトリウムに加えるクエン酸の量を変化させることにより $[H_2Cit^-]$ は一定に保ちながら $[HCit^{2-}]$ はクエン酸の解離による pH の低下のために減少していくように調整した。操作は通常のバッチ法により行った。共栓試験管にクエン酸溶液、希土類元素溶液を入れ、この中 2ml を採取した後イオン交換樹脂 Dowex 50 X 8 (Na 型, 100~200 mesh) を 50mg 加えた。恒温槽中で振とうし平衡に到達させたのち上澄液の 2ml を採取して最初の溶液とともにウェル型シンチレーションカウンタで放射能を測定した。分布係数 K_d と配位子濃度 $[L]$ および錯体の安定度定数 K の間の関係は次式により与えられる。

$$\log \left(\frac{K_d}{K_d - 1} \right) = \log K + n \log [L] \quad (1)$$

ここに K_d は $[L] = 0$ とき K_d の分布係数、 n は配位している配位子の数である。

結果：低い pH 領域 (pH: 2.2~3.1) における K_d の変化を Ce について調べた結果を表 1

表 1 $[H_2Cit^-] = 0.1 M$ における K_d 値

クエン酸全濃度 (M)	pH	K_d
0.15	3.12	18.6
0.20	2.87	43.8
0.30	2.55	99.4
0.40	2.37	152
0.50	2.23	203

に示したものである。この場合、 H_2Cit^- は一定濃度 (0.1 M) に保たれているので、もしこのイオン種が主に錯体形成に關与しているとするならば、 K_d の変化はみられなはずであるが、実際には大きく変化していることが判る。このことは pH の低下とともに $HCit^{2-}$ の濃度が低下し、このイオン種との錯体の生成が減少したものと考えられる。つまり、このように低い pH 領域においても $HCit^{2-}$ が大きく

錯体形成に参与していることが推定される。

次に同じくCeについて pH:3.6 および 4.5 における K_d を測定し、(1)式に従って、

$(K_d/K_d - 1)$ と配位子濃度 $[HClx^{2-}]$ との関係を示したのが図1である。この場合も H_2Clx^- の量は、pH:3.6 の時の方が pH:4.5 の場合の約10倍の割合で存在するにもかかわらず、 $HClx^{2-}$ の濃度軸上にプロットした結果、錯体の形成度は大体同じ程度を示し、むしろ pH:3.6 の場合の方が低い傾向にあることが判った。更に表1に示した結果を、同じ濃度軸上にプロットしたのが実線と示した曲線である。この3本の曲線から判るように低濃度側では勾配の傾斜がゆるやかになり、高濃度側では一致する傾向を示し、高濃度になるにつれて pH の高いものは錯体の形成度が高まっていることを示している。これは恐らく Clx^3 の影響によるものと考えられる。以上の結果から、低 pH 領域においても H_2Clx^- の影響は非常に小さく、主に $HClx^{2-}$ が錯体の生成に参与していることが推定される。

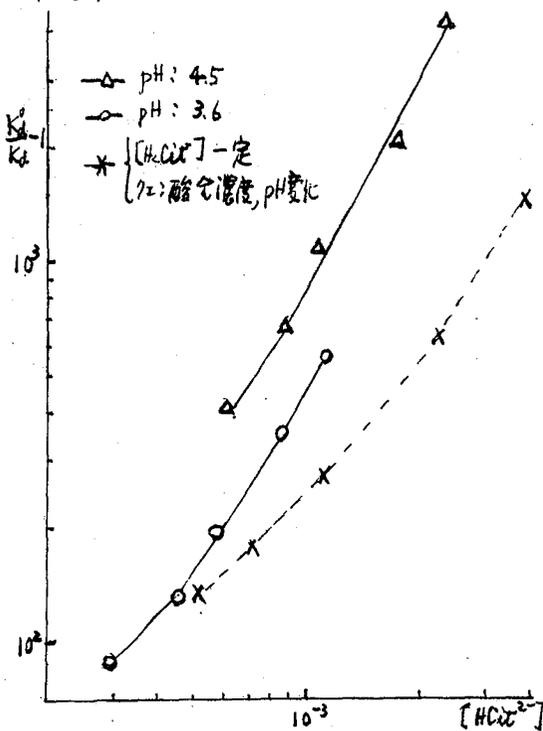


図 1.

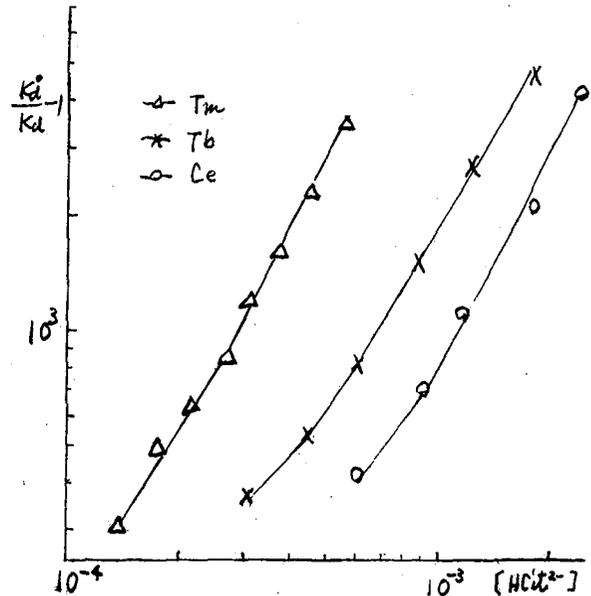


図 2.

pH:4.5 における Ce, Tb, Tm 錯体の $HClx^{2-}$ に対する濃度依存性を図2に示した。この図から判るように、いずれも低濃度側では勾配が緩やかになっており、濃度変化に伴い、生成錯体の形が変化しているものと考えられる。同様にして pH:6.7 における錯体を調べた結果、 $n=1.8 \sim 2.0$ の値をもつ直線がえられた。従ってこの場合は既に報告されている通り $[Ln(Clx)_3]^{3-}$ の形であると考えられる。最後に pH:4.5 と pH:6.7 との両方直線間の開きの程度を比較した結果、特に著しい差が認められなかったことから希土類相互の分離に対して配位子の種類は余り関係していないように思われる。

薄層クロマトグラフによるゲルマニウムター
ゲットより ^{76}As の分離

・ 牧 康行(神奈川工試), 村上啓紀(都立大理)

〔目的〕ゲルマニウムを熱中性子照射して生成した ^{76}Ge は β 崩壊して ^{76}As となる。
 $^{76}\text{Ge} - ^{76}\text{As}$ 系を薄層クロマトグラフを用いて、 ^{76}As をターゲットより放射化学的純度
の高い状態で分離して、更に As(III) 、 As(V) と同時に分離し、いろいろな条件におけ
る As(III) と As(V) の分布状態を調べた。

〔実験〕酸化ゲルマニウム 100mg を $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の熱中性子束(主放射線管
炉 TRIGA 型)で5時間照射した。照射後試料を 1.5N KOH 溶液 2 ml に溶解させて
試料溶液とする。薄層クロマト用吸着剤はコークスゲルを常法により約 20 μm の厚さに
ガラス板上にぬり、風乾の後、110°C で乾燥して用いた。

展開剤を種々に検討した結果、その中の若干につき Ge 、 As(III) 、 As(V) の分離
状態を表1に示した。この中で $\text{MeOH} : \text{HCl}$ 系の展開剤が最もよいと思われる。
分離された Ge 、 As(III) 、 As(V) はそれぞれキャリアとみえて分離してから Ge はモ
リブデン酸アンモニウムベンチン酢酸溶液と、 As(III) はチゾン・フロホホルム溶液
と、 As(V) は SnCl_2 塩酸溶液・KI 溶液を展開した薄層にスプレーすることによって
その R_f 値を確認した。照射により生成した ^{76}Ge 、 $^{76}\text{As(III)}$ 、 $^{76}\text{As(V)}$ はオートラジオ
グラフ法によって得られた黒化位置と呈色試薬でえられた位置とが一致したことによ
って確認された。又、展開した薄層を巾 1 cm オフケオウと試料皿に入れ GM 計数
装置で測定してえられたとどぞれのヒストグラムのプロークに当る部分の放射能の減衰
曲線を追跡し、 ^{76}As の半減期の時間を確認した。

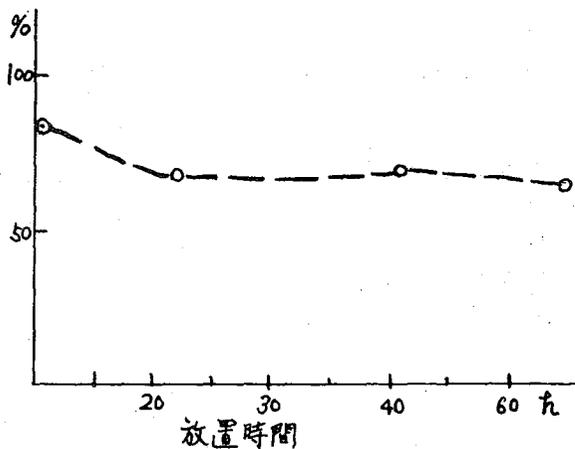
〔結果〕

(1) As(III) 担体として As_2O_3 を溶解前に加え 1.5N KOH 溶液 ($\text{As} \times \text{mM}$) に $^* \text{GeO}_2$
を溶解して試料とし、これを展開分離すると、図1の様に表示時間を共に ^{76}As の全放射
能にたいし $^{76}\text{As(III)}$ の生成量が減少する。したがって以後の実験は試料溶解後、
直ちに展開分離する。

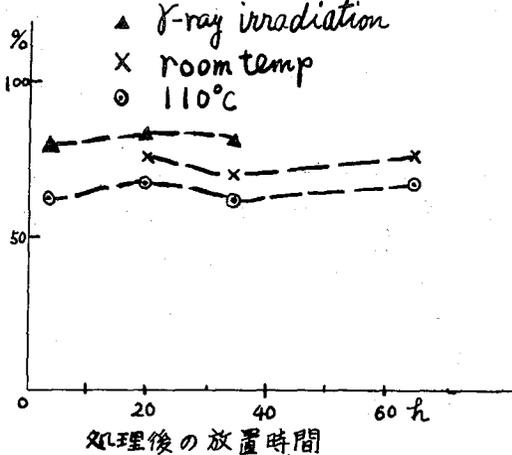
(2) 1.5N KOH 溶液に $^* \text{GeO}_2$ を溶解させた試料を展開すると ^{76}Ge は原点に残るが
 ^{76}As の R_f は 0.8 ~ 0.9 の酸先端に一致して、キャリアフリーの場合は As(III) 、
 As(V) は分離できないが、 $^* \text{GeO}_2$ を溶解させる前に As(III) 担体として As_2O_3 を 1.5N
KOH に加えると $^{76}\text{As(III)}$ と $^{76}\text{As(V)}$ は R_f 値が各々 0.5 ~ 0.6、0.8 ~ 0.9 となりよく分離
する。 As(III) の担体の量がふえるにしたがって表2のように $^{76}\text{As(III)}$ の割合が増大す
る。

(3) 照射した $^* \text{GeO}_2$ を (a) 室温放置、(b) 110°C で加熱放置、(c) ^{60}Co による線照射放
置(約 $5 \times 10^4 \text{ R/l}$) の各場合における放置時間と ^{76}Ge より分離される $^{76}\text{As(III)}$ の生成
量を調べると図2のようになり、(a) では約 75% であるが (b) では約 65% に (c) で
は逆に 80% と上がるのがみられた。尚 $^* \text{GeO}_2$ は $^{76}\text{As(III)}$ 担体 10.1mM を含み 1.5N
KOH 溶液に溶かした。

才1図 $^{77}\text{As(III)}$ の収率と放置時間



才2図 $^{77}\text{As(III)}$ の収率と前処理の関係



(4) またキャリアとして用いた場合の $^{77}\text{As(III)}$ の生成の状態を追求するため、種々量の As_2O_3 を照射して溶液50mlにとかし、これらを展開してしらべた。 $^{77}\text{As}_2\text{O}_3$ の量①0.12mM②1.2mM③3.53mM④42.5mMを用いた。溶解後これらを展開して As(III) 、 As(V) の分配をみるとこれらの全ての場合、 As(III) 約53% As(V) 約47%となつた。(2)(3)の場合ときわめて異なる結果が得られた。この点については、さらに窒素雰囲気中における条件で検討した結果とくらべて考察したい。

(5) 以上の結果より GeO_2 1gを熱中性子束 $5 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で5時間照射してから1.5N KOH溶液にとかし24.7時間放置し ^{77}As の量が最大値に達しに時分離を行なうと ^{77}As は約20 μCi 得られることになる。

分子ふるいクロマトグラフ法による放射性核種 の分離(第1報) ^{90}Sr - ^{90}Y

(九大理) ○ 与座範政 大橋 茂

Sephadex を用いるカラムクロマトグラフ法は化学種のサイズの差異を利用する分離法であり、生物化学的な高分子化合物の分離ならびに分子量測定に広く利用されている。一般に化学種の溶離位置が分子量(またはストークス半径)の大きさの順(大きい方が先に溶出)であることから、その分離機構はゲル内部における“ふるい効果”が主な因子であるとされている。¹⁾ ある化学種の溶出位置(体積), V_e , は次まであらわされる。

$$V_e = V_0 + V_i K_d \quad (1)$$

V_0 ; ゲル粒子の間隙の体積
 V_i ; ゲル粒子内部の溶媒の体積
 K_d ; 溶質が利用できるゲル粒子内部の体積 (V_i に対するフラクション)^{2,3)}

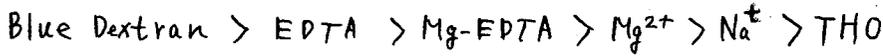
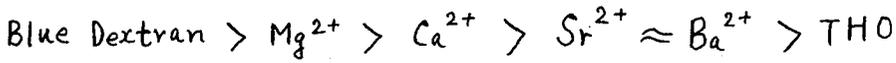
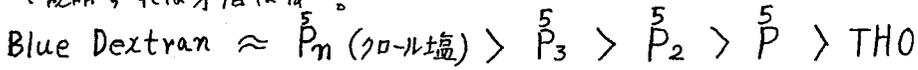
架橋度の大きい Sephadex を用いることにより、無機化合物、たとえば縮合リン酸塩水酸化鉄⁴⁾、金属イオン^{3,5)} の分離にも適用できることがわかった。このカラムクロマトグラフ法は放射性核種の分離精製にも有用な手段になりうると期待されるので、まず ^{90}Sr - ^{90}Y の分離について検討した。無担体 ^{90}Sr - ^{90}Y の分離精製については多くのクロマトグラフ法が確立されているが、それぞれ一長一短がある。本研究は無担体 ^{90}Y を調製する実用的な面と、Sephadex カラム上における無機イオンの分離機構が、高分子化合物の場合と同様に“ふるい効果”が主な因子であるかどうかを検証するための基礎資料を得るのを目的とする。

実験条件は次の通りである。カラム; Sephadex G-15 (40~120 μ), $\phi 1.5 \times 56.5$ cm
 溶離液; 0.1 M NaCl, 流速; 20~30 ml/hr, フラクション; 1 ml.
 (1) 式における V_0 , V_i を決定するために, $K_d = 0$ および 1 の標準試料として Blue Dextran (分子量 2,000,000) およびトリチウム水 (THO) を用いた。

市販の無担体 ^{90}Sr - ^{90}Y (Oak Ridge National Laboratory, 0.5 N HCl) を 0.1 M NaCl 溶液で希釈 (10^5 倍以上) し, その 1 ml をとり上記実験条件で溶離した結果を図に示した。放射能測定(減衰)の結果, 先に溶出する核種は ^{90}Y であり, ^{90}Sr を含まないことがわかった。この方法はカラム操作に比較的長時間(3~4 時間)を要するが, 種々の利点がある。たとえば錯化剤や緩衝剤を必要としない単純な溶離液でよいし, また従来報告されているクロマトグラフ法(特に錯化剤を必要としないもの), たとえばパーパークロマトグラフ法(系; NH_4SCN ($\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$)), 薄層クロマトグラフ法 (NaCl (H_2O), シリカゲル), 電気泳動法 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (H_2O)), 陰イオン交換法 (H_2O , OH 形樹脂) では両核種の移動速度は $^{90}\text{Sr} > ^{90}\text{Y}$ であるのに対して, 本法では逆に $^{90}\text{Y} > ^{90}\text{Sr}$ である。このため ^{90}Y を分離する際に ^{90}Sr が混入する危険性が非常に小さくなると考えられる。

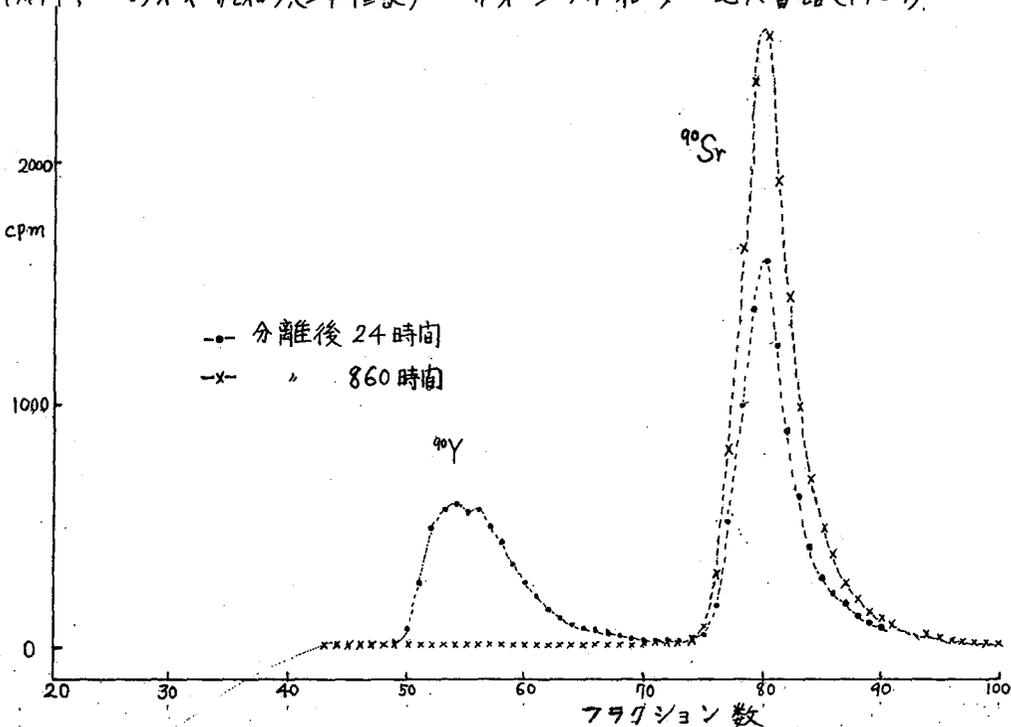
さて, Sephadex カラム上での ^{90}Sr および ^{90}Y の移動速度(分離機構)を支配するものは何であるかを判断するのは困難であるが, 次の実験事実から, 有機高分子化合物の

場合と同様に“ふるい効果”が主な因子であると考えられる。すなわち筆者らの実験に
 関する限り、無機イオンの溶出位置(移動速度)はすべて $0 \leq K_d \leq 1$ を満足し、縮
 合リン酸塩²⁾は分子量の大きい順に溶出する。金属イオンの場合(たとえば2価)、
 それらの原子量またはイオン半径(結晶)から期待される順序とはむしろ逆であるが
 イオン半径の小さいもの程、水和水(近接)を伴って移動する確率が大いという事
 実⁶⁾で説明すれば矛盾はない。



しかしながら、 ^{90}Sr - ^{90}Y の水溶液中における溶存状態、特に極低濃度における異常な
 挙動に関する知見が不充分なので、Sephadexカラ4上での移動速度を支配する因子に
 ついて詳細に論ずることはできない。

文献 1) R.L. Pecsofk and D. Saunders, Sep. Sci., 1, 613 (1966). 2) S. Ohashi,
 N. Yoza and Y. Ueno, J. Chromatog., 24, 300 (1966). 3) P.A. Neddemeyer and L. B.
 Rogers, Anal. Chem., 40, 755 (1968), 4) R.A. Henry and L.B. Rogers, Sep. Sci.,
 3, 11 (1968), 5) N. Yoza, T. Ogata, Y. Ueno and S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Japan,
 印刷中, 6) オ・ヤ・サエロフ(上平恒記) “イオンの水和”, 地人書館(1967).



溶媒抽出-アルミナ法による 照射酸化モリブデンからの ^{99m}Tc の製造

1 B 6

原研 館盛勝一 中村治人 天野 恕
柴田長夫

目的： $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ 系から核医学における有用核種である ^{99m}Tc を、無担体で精製分離、供給する方法として、Generator方式が使われている。親核種の ^{99}Mo の製造法には、 $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 反応による方法と、FPから分離精製する方法とがあるが、吸着体として用いられているアルミナの吸着容量が小さいため、Generatorに使用するためには、高比放射能の ^{99}Mo ($>300\text{mc}/\text{g}$)が必要であつて、前者による場合は、 $10^{14}\text{ n/sec.cm}^2$ 以上の中性子束で長時間照射しなければならず、現状では困難である。そこで、 (n, γ) 反応でできる低比放射能の大量の ^{99}Mo を使用して、 100mc 以上の ^{99m}Tc を比較的短時間に精製分離して、供給する事を考慮した。本実験では、照射したモリブデンより、 ^{99m}Tc をメチルエチルケトンで抽出し、アルミナで精製する方法を検討した。

実験：三酸化モリブデン、メチルエチルケトン(MEK)および、その他の試薬は全て特級試薬を用いた。吸着体としては、Woelm社製、活性度一級酸化アルミナと、Bio Rad Lab製、含水酸化ジルコニウム(Bio Rad HZO-1, 50~100mesh)を、それぞれ0.1NHClで処理したものについて検討した。トレーサー用 ^{99}Mo (^{99m}Tc)は、 MoO_3 を、JRR-2, JRR-3で長時間照射、または、気送管照射し、 concNH_4OH に溶解したものを、 ^{99m}Tc トレーサーは、 ^{99}Mo のNaOH溶液からMEKで抽出して用いた。実験は、最初に抽出条件を検討するため、水20mlに、 MoO_3 , NaOH, トレーサーを加え、MEK20mlと数分間振りまぜて、 MoO_3 , NaOHの濃度による影響を調べた。抽出率は、両相の放射能を測定して求めた。 ^{99m}Tc (VII)の吸着体への吸着実験は、 ^{99m}Tc トレーサーを加えた水溶液中に、吸着体500mgを加え溶液のPHを0.1NHClまたは、0.1N NaOHで変化させ、かくはん器で一定時間かきまぜた後、溶液中の放射能を測定して吸着率を求めた。 ^{99m}Tc がMEK中から吸着される時の時間による変化は、MEKで洗つた後、デシケーター中で乾燥した吸着体100mgを、 $^{99m}\text{Tc}-\text{MEK}$ 液10mlに加え、各パッチのかくはん時間を変え、吸引済過した液相中の放射能を測定して求めた。 ^{99m}Tc 中の放射化学的不純物は、最終試料の γ 線スペクトルを24半減期にわたつて測定して求めた。 Al^{3+} の含有量はアルミノン法によつた。放射能測定は、 $1\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$ " NaI結晶検出器を有する日立シングルチャンネル波高分析器および、 3×3 " NaI結晶検出器を有する256チャンネル波高分析器により行つた。

結果および考察：MEKによるTc(VII)の抽出条件を検討したところ、NaOHの濃度が5~6Nで最適であつた。その際、 MoO_3 濃度による影響はなく、99%以上の ^{99m}Tc (VII)が一定して抽出された。 Mo(VI) は酸性でアルミナカラムに吸着する事が知られているが、抽出された ^{99m}Tc (VII)を精製するために、Tc(VII)のアルミナへの吸着挙動をみた。Fig. 1にその結果を示す。結果から、H型アルミナを水に浸した

時の平衡PH値は、約3.5であり、この値付近で、 ^{99m}Tc がアルミナに良く吸着することがわかった。そこで、MEK抽出液を蒸発乾固後、水溶液にして H^+ 型陽イオン交換樹脂に通し、含まれる Na^+ を除いた後、アルミナカラムに通したところ、99%以上の ^{99m}Tc が吸着した。MEKの蒸発乾固という操作が製造課程に入ると時間がかかり、安全上も好ましくないため、それを省くため、MEK抽出液を、直接、陽イオン交換樹脂とアルミナカラムに通したところ、99%以上の ^{99m}Tc の吸着がみられた。MEK

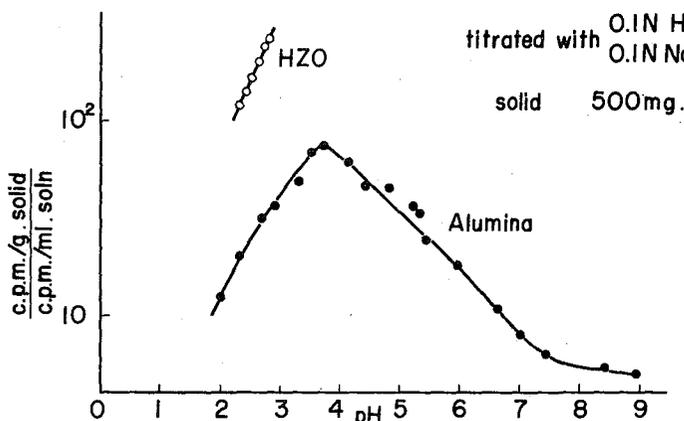


Fig. 1 Adsorption of Tc- 99m on Hydrated Alumina and H $_2$ O

ナカラムに、MEK 50mlを30分にわたって通したが、 ^{99m}Tc の脱着はみられなかつた。カラムからの ^{99m}Tc の溶離は、カラムを水洗後、0.1N HCl または、生理食塩水で容易にできた。Fig. 1, 2に示した様に、H $_2$ Oも ^{99m}Tc についてアルミナと類似の吸着挙動を示し、吸着率はアルミナよりも高い。溶離条件はアルミナの方が良いので、アルミナカラムを使用した。

まとめ： ^{99m}Tc を含む有機溶液を直接アルミナカラムで処理する方式を、10 μ の照射M.O.に3回適用したところ、常に90%以上の収率で、1時間以内に高純度の ^{99m}Tc 無担体溶液を得た。放射化学的不純物としては、 10^{-4} %以下の ^{99}Mo のみが検出された。また、 Al^{3+} の混入量は0.1N HCl 20mlで溶離した場合は、100 $\mu\text{g/g}$ アルミナ、生理食塩水20mlの場合は、4 $\mu\text{g/g}$ アルミナであつた。

中で、 ^{99m}Tc がアルミナに吸着する点を更に検討するため、吸着率の時間的変化を調べた。結果から、最初の数分間で ^{99m}Tc の大部分が速かに吸着するが、その後、時間経過とともに、徐々に脱着する現象が認められる。更に、Fig. 2に示した様に、予めMEK溶液中でアルミナを平衡にしておいた後、トレーサーを加えた場合は、前者にみられたような顕著な吸着はない。以上から、 ^{99m}Tc を吸着させたアルミ

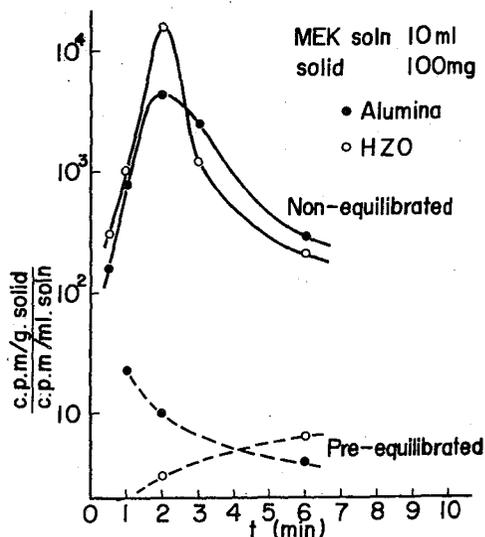


Fig. 2 Time dependency of Tc- 99m distribution on Alumina and H $_2$ O.

液状イオン交換体によるトリウム，スカンジウム，希土類の溶媒抽出分離

1 B 7

(東京理大・理) °石井昭彦 関根達也
(理研) 野崎 正

トリウムと3価の希土類元素の化学的性質は、かなり類似しており両者を分離することはやや困難なことが多い。本実験は人体内に存在するトリウムを放射化学分析法によって定量する研究の一環として、トリウムとスカンジウム及びランタニド元素の代表としてエウロピウムとの分離を行なったものである。

人骨中のトリウムの放射化学分析は $^{232}\text{Th}(n, f)^{233}\text{Th}$ の中性子捕獲反応によって生成した $^{233}\text{Th}(\beta, \gamma)$ なし、半減期 22.4m) を、定量することによって行なわれる。この際、同時に起る反応 $^{48}\text{Ca}(n, f)^{49}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{49}\text{Sc} \xrightarrow{\beta^-}$ (半減期 8.8m) $^{49}\text{Sc} \xrightarrow{\beta^-}$ (半減期 57m) によって生成する ^{49}Sc 及び体内に存在している希土類元素が放射化されたもの、さらには、体内に蓄積された核分裂生成物の希土類元素が共存する可能性がある。そして ^{233}Th の半減期が短いことから、これらの共存核種とトリウムの分離を、迅速かつ確実にこなうことが望まれ、このため溶媒抽出法を用いた。

周知のごとく Th(IV) 、 Sc(III) 、 La(III) を比較すると Th(IV) と Sc(III) はとくに類似して、この分離が問題となる。キレート抽出剤による Sc^{3+} と Th^{4+} の抽出は、非常に類似しており分離困難なことが多い⁽¹⁾。このためこれらの金属のチオリアン酸錯体を、TBPによって分離することが試みられている⁽²⁾。本研究ではこの種の操作にもっともよく用いられる硝酸溶液中の Th(IV) 、 Sc(III) 、 Eu(III) を、液状陰イオン交換体の高分子三級アミン、 α ニオン(花王石鹼製)のキシレン溶液及び、液状陽イオン交換体の2エチルヘキシルリン酸(EHPA)のキシレン溶液を用いて溶媒抽出し、色々な実験条件がその抽出率に及ぼす影響を検討したものである。

[実験] すべて25°C恒温室で行なった。 α ニオンはキシレンに溶解後、硝酸アルミ溶液と振盪して NO_3^- 型に変えた。金属イオンのトレーサーとしては ^{234}Th 、 ^{46}Sc 、 $^{152+154}\text{Eu}$ を用い、その濃度は液体試料を直接 γ 計測して定めた。共栓付20ml遠沈管に有機相、水相各々5ml入れて機械的に十分振り混ぜて平衡に達した後、両相をピペットで分離した。なお抽出剤濃度は容量パーセントで表わす。

[結果] A 液状陰イオン交換体による抽出

(I) 硝酸濃度の影響 10% α ニオン-キシレン溶液による硝酸溶液中の Th(IV) の抽出は、硝酸濃度の低い所では極めて小さいが、濃度の増大と共に急激に増大し2Mに達すると抽出率は90%を越え、6M付近で95%以上になるが、それ以上の濃度では抽出は逆に減少し9Mでは再び90%、さらに13Mでは50%に減少する。

(II) α ニオン濃度の影響 キシレン中の α ニオン濃度を色々に変えて6M硝酸中の Th(IV) を抽出し、分配比の α ニオン濃度の依存性を調べた、その結果 $\log D - \log [\alpha\text{-ニオン}]$ の勾配は α ニオン濃度の低い所では+2に近く、濃度の増大と共に勾配は減少して1に近くなって行く。

(III) 骨を処理して得た試料溶液中には、骨の成分に由来するリン酸が少量に存在

する。このため6M硝酸中のTh(IV)を10% μ ニオンキシレンで抽出する際の共存するリン酸の影響を検討した。その結果共存する0.1Mのリン酸もかなり抽出を妨害し、もし0.3M以上のリン酸が存在すると抽出は50%以下に低下する。しかしながらこのリン酸の妨害は水相に硝酸アルミニウムを加えることによって、かなり防止される。例えば、水相を硝酸アルミニウム飽和溶液と濃硝酸を当容積混合して作ると、0.2Mのリン酸が共存しても90%以上の抽出率を得ることが出来る。

(イ) 共存するSc(III)及びEu(III)の抽出 トリウム抽出条件、有機相10% μ ニオンキシレン溶液、水相硝酸において、Sc(III)及びEu(III)の抽出率を調べた。その結果これらのイオンの抽出は、硝酸濃度が1Mから10Mの範囲でほとんど無視し得るほど小さく(0.1%以下)、實際上これらの抽出は完全に無視することが出来る。

(ロ) 有機相中のTh(IV)の逆抽出 6M硝酸中のTh(IV)を有機相に抽出した後、これを硫酸及び塩酸水溶液に逆抽出した。その結果0.1Mから3Mの硫酸及び塩酸による逆抽出により99%程度のTh(IV)が水相に回収された。

B 液状陽イオン交換体による抽出

(1) EHPA濃度の影響 6M硝酸中のTh(IV)を、キシレン中に色々の濃度でEHPAを含む有機相に抽出した。その結果0.8% EHPAでTh(IV)は90%抽出され、50% EHPAでは事実上完全に抽出された。

(2) 硝酸濃度の影響 0.5% EHPAによりTh(IV)を抽出する際の硝酸濃度の影響を調べた。その結果この抽出は硝酸濃度が増大すると、急激に減少することがわかった。

(3) リン酸の影響 6M硝酸中のTh(IV)の50% EHPAによる抽出に及ぼすリン酸の影響を検討した。その結果1M以下のリン酸は、事実上全く抽出を妨害しないことが判明した。

(イ) 共存するSc(III)及びEu(III)の抽出 6M HNO₃中のSc(III)はTh(IV)とはほぼ同様にEHPA-キシレンに抽出されて、両者の分離は困難である。一方、Eu(III)は事実上ほとんど(0.1%以下)抽出されない。有機相をEHPA 0.5%とし、これらイオンの抽出の硝酸濃度の依存性を調べたところ、Sc(III)は硝酸濃度の増大により著しく抽出が低下した。0.5% EHPAによるEu(III)の抽出は実験した全硝酸濃度(0.1M~10M)において事実上無視できるほど小さかった。

[考察] 以上の結果から硝酸溶液中に存在するTh(IV)は、液状陰イオン交換体 μ ニオンを用いることによってSc(III)から完全に分離されるが、液状陽イオン交換体EHPAはこの目的に適さないことが判明した。 μ ニオンによるTh(IV)の抽出はリン酸によってある程度妨害されるが、EHPAによる抽出は妨害を受けないこと、及びTh(IV)とSc(III)からEu(III)を分離することは容易であることが判明した。そしてこのような実験条件を適宜選択することによって骨のような試料中のTh(IV)を、迅速に分離することが可能であると結論された。

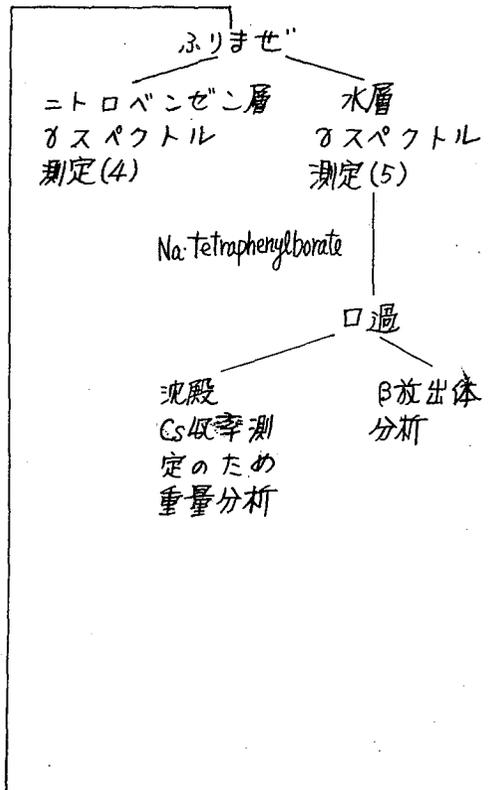
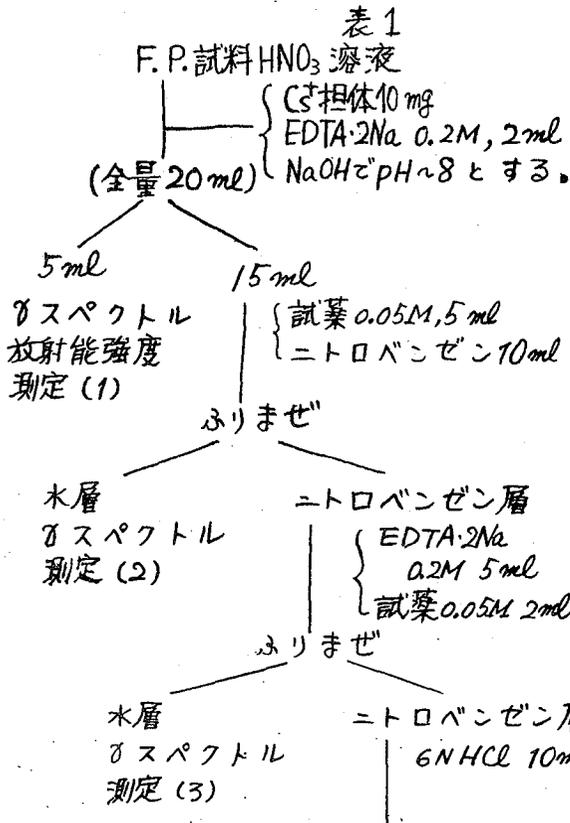
- 文献 (1) J. Stary: "The Solvent Extraction of Metal Chelates" Pergamon Press (1964)
(2) 吉田博之: 分析化学 12 169 (1963)

溶媒抽出法によるアルカリ金属の迅速分離

京大理 ○小山睦夫, 杉山 修, 藤永太一郎

目的: さきにクロムの一連の錯体 $Cr(amine)_2(NCS)_4^-$ (amine はアンモニア, ピリジン, アニリン, エチレンジアミンなど) は, アルカリ金属イオンとくにセシウム
の溶媒抽出に有効であり, 向流分配法によってアルカリ金属の相互分離が可能である
こと, これら錯体が可視部に吸収をもつため, 比色定量が可能であることを示した。¹⁾
今回は, 本試薬を用いる抽出法を, 核分裂生成物質中のセシウムの分離定量, 短寿
命核種の迅速分離などに適用した。

実験: 試薬錯体としては, 合成が容易であること, セシウムの分配率が大きいこと
などの理由で, アニリンの配位した $NH_4 \cdot Cr(C_6H_5NH_2)_2(NCS)_4$ を用いた。錯体の合成お
よび精製は, 主として Brauer²⁾ の方法によった。



試料溶液は, 該当錯体のアンモニウム塩を, 2~3N 塩酸酸性とし, エーテルとふり

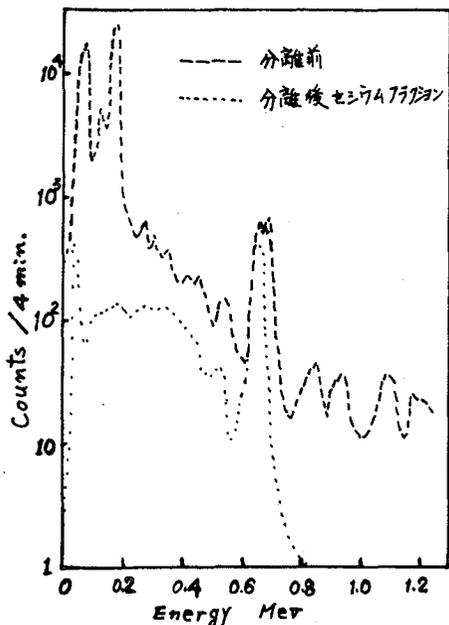


図1 核分裂生成物の分離前後の
γスペクトル

まぜると酸形の錯体がエーテル層に抽出される。ついでエーテル層を炭酸カルシウムを含む水層とふりまぜると、錯体は水に対し溶解度の大きいカルシウム塩として水層に逆抽出される。このようにして得たカルシウム塩水溶液を抽出試薬として用いたが、これは冷暗所に保存すれば比較的安定である。抽出溶媒としてニトロベンゼンを用いれば、セシウムはpH2~10の範囲で定量的に抽出される。放射性、非放射性をとわず、希土類その他遷移金属、アルカリ土類イオンのマスクング剤としてEDTAを用いたが、EDTAを加えると分層が速やかに行なえる利点もある。分離法の一例を表1に示す。

結果：核分裂生成物より Cs^{137} の分離定量、原子炉冷却水中の短寿命のセシウムの放射性核種の分離定量、 $Cs^{137}-Ba^{137m}$ 混合物の Ba^{137m} の迅速分離などを行なった。その結果、 $Ce^{144}-Pr^{144}$ 、 $Sr^{90}-Y^{90}$ 、 $Ru^{106}-Rh^{106}$ 、 $Cs^{137}-Ba^{137m}$ などを主成分とする核分裂生成物中より Cs^{137} のみ選択的に20分以内に分離測定できることが明らかとなった。図1に分離前後のγ線スペクトルを示す。

原子炉冷却水では、 Cs^{138} (半減期 33分) の存在が確認された。 Cs^{136} は Direct Fission に由来するものであるため、収率が小さいため確認は出来なかった。また $Cs^{137}-Ba^{137m}$ の混合物より Ba^{137m} が迅速に分離されることが明らかとなった。

- 1) T. Fujinaga, M. Koyama, O. Tochiyama, J. inorg. nucl. Chem., 29, 1372 (1967)
- 2) T. Fujinaga, M. Koyama, O. Tochiyama, Anal. Chim. Acta, 42, No.4 (1968)
- 3) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, p.1029 (1954)

溶媒抽出による ^{90}Sr - ^{90}Y の定量について

放射研 〇伊集院京昭 田中義一郎

目的. 核燃料再処理廃液から TTA-ベンゼン-(TBP), TTA-MIBK の2つの溶媒系を用いて協同効果を利用し ストロントリウムを抽出分離した. またフォルマウトレベルでの環境試料中の ^{90}Sr - ^{90}Y の分析を EHPA (ジ-2-エチルヘキシルリン酸)- α -ナフタン系と DBP (ジブチルリン酸)- α -ブチルエーテル系の2つの溶媒系を用いて ^{90}Y を抽出し, ^{90}Sr - ^{90}Y の定量を試み従来の発煙硝酸法と比較検討した.

実験. 溶媒は 0.05M, TTA-ベンゼン, 0.05M, TTA-MIBK を用い, Buffer soln. には 0.5M, CH_3COOH , 0.5M, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 0.5M NH_4OH を用いてこれらの組合せにより pH を調節した. 使用した核種は ^{85}Sr , ^{45}Ca , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{60}Co , FP (核燃料再処理廃液で原研にて Purex 法で U, Pu を抽出後の第一段階の廃液) である. 有機層, 水層をそれぞれ 5 ml ずつ分液漏斗にくり pH を 3.0 ~ 10.0 まで変化させてそれぞれ溶媒系で ^{85}Sr と ^{45}Ca の抽出百分率-E(%)を求めた. さらにこれらの溶媒に 0.05M になるように TBP を加えて E(%) を求めた. 他の核種については pH 5.0 と 8.0 での E(%) を求めた. また FP に ^{85}Sr を加え pH 8.0 で TTA-ベンゼンにより2回抽出し水相中の ^{85}Sr を pH 8.0 で TTA-ベンゼン-TBP 系と TTA-MIBK により抽出し, 収率と純度を γ 線スペクトロメトリーで検討した. また ^{85}Sr を加えた抽出後の FP 中の ^{90}Sr - ^{90}Y を β 線スペクトロメトリーによって純度を検討した.

これらの方法を用いて環境試料, とくに尿, 肉, 米, 卵などの生体灰化試料中の ^{90}Sr - ^{90}Y の抽出を試みたがうまくいかず, 低い pH で使用できる EHPA, DBP を使用して ^{90}Y の抽出分離を行ない ^{90}Sr の定量を行なった. 実験方法はまず生体灰化試料にイットリウムの担体を加えたあとこれを塩酸に溶かした.(米, 卵, 肉など溶解しにくいものは塩酸と硝酸を用い交互に蒸発, 乾固, 再溶解をくりかえし行なった.)

アンモニア水で pH を 1.0 に調節し, この溶液に EHPA (0.45M)- α -ナフタンを加え振盪し, イットリウムを有機層に抽出した. 0.5N-HCl で洗浄, 9N-HCl で逆抽出したあとアンモニア水を加えイットリウムを水酸化物に1遠沈を行なった. P.P.t. に 1M-硫酸, 2.5M-硫酸, 0.004M-シュウ酸, 6%-過酸化水素になるように調製された溶液を加えて溶かした. この溶液に DBP (0.6M)- α -ブチルエーテルを加え振盪し有機層にイットリウムを移し 10N-HNO₃ で逆抽出した. この硝酸溶液から通常の方法によりイットリウムをシュウ酸塩にして固定し, Low Back Gas flow Counter で ^{90}Y の計測を行なった. 同時に減衰をおり崩壊定数を求め ^{90}Y の放射化学的純度を調べた. また β 線スペクトロメトリーによっても検討した. 収率は酸化イットリウムにして求め, 原子吸光光度法で検討した. 発煙硝酸法でも同一試料について ^{90}Sr の分析を行ない値を比較した.

結果. 第1表に TTA-ベンゼンを用いた E(%) の値を示した. TBP を加えたときの値も示したが ^{85}Sr だけが協同効果により E(%) が増加している. 第2表は TTA-

MIBKを用いた同様の実験結果である。0.05M TTA-ヘキサン-(TBP)についても ^{85}Sr と ^{90}Ca について実験を行なったがTTA-MIBK-(TBP)の値と同じような傾向がみられた。

第3表はTTA-MIBK-(TBP)を用いたときの ^{85}Sr と ^{90}Ca に対するE(%)の比較であるが、両者を一段階で抽出分離するのは困難を示した。

ついでFP(^{85}Sr を加えたもの)から抽出した ^{85}Sr のβ線スペクトロメトリによる収率は最終段階をTTA-ベンゼン-TBPで抽出したものは92.0%、TTA-MIBKで抽出したものは98.4%であったがβ-γの幅だけについて計算した収率はそれぞれ90.4%、95.9%であった。

つぎにEHPAとDBPを用いて生体灰化試料から ^{90}Y を抽出し ^{90}Sr の定量を行なった結果を示す。第4表、第5表は無担体の値で、4表で用いたη(%)は0.5N HClで洗浄、9N HClで逆抽出後の値である。洗浄前のE(%)は ^{144}Ce で81.7% ^{95}Zr - ^{95}Nb で70.7%であった。なお ^{144}Ce は洗浄されたが ^{95}Zr - ^{95}Nb は洗浄されず有機層にEHPA、DBPのどちらの場合にも残ったがこれは逆抽出のときほとんど水層にはこなかった。半量5試料(各5g)について ^{90}Y の分析を行なった結果、崩壊定数は理論値の 1.076×10^{-2} に対し $(1.05 \pm 0.03) \times 10^{-2}$ であった。β線スペクトロメトリによる同定も ^{90}Y の標準物質と同じ最大エネルギー切片を与えた。発煙硝酸法で行なった収率は67.7%、溶媒抽出法のそれは65.1%で試料5g中の ^{90}Sr の含有量はそれぞれ41.9、37.9Pciであった。

(第1表)

		^{134}Cs	^{106}Ru	^{144}Ce	^{95}Zr - ^{95}Nb	FP	^{85}Sr	
E(%)	PH=5.0	~0	0.7	98.8	92.8	98.2	0.3	TBPを 加えたもの
	8.0	~0	2.5	98.4	43.8	95.0	99.0	
	8.0	3.0	1.5	91.8	38.0	91.7	0.4	TBPなし

(第2表)

		^{134}Cs	^{106}Ru	^{144}Ce	^{95}Zr - ^{95}Nb	FP	^{85}Sr	
E(%)	PH=5.0	1.2	2.3	98.3	98.3	94.9	0.1	TBPを 加えたもの
	8.0	2.4	3.3	93.3	99.5	97.2	99.7	
	8.0	1.6	6.2	6.2	99.0	96.9	98.5	TBPなし

(第3表)

		PH	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
E(%)	^{85}Sr		~0	~0	~0	2.9	27.4	99.0	99.1	34.0
	^{90}Ca		0.1	0.2	4.9	76.3	97.3	99.9	100.0	99.0

(第4表)

EHPA-n-ヘプタン

	^{144}Ce	^{106}Ru	^{95}Zr - ^{95}Nb	FP	^{65}Zn	^{85}Sr	^{134}Cs	^{90}Y
η(%)	0.1	3.0	0.6	3.1	1.2	0.1	0.2	95.7

(第5表)

DBP-n-ブタノール

	^{144}Ce	^{106}Ru	^{95}Zr - ^{95}Nb	FP	^{134}Cs	^{90}Y
E(%)	5.0	0.3	42.6	10.7	0.0	100.0

各種ニトロシルルテニウムオキシ塩の溶媒抽出

(公衆衛生院) ○岩島清
(放射研) 渡利一夫

〔目的〕 核燃料再処理廃液の海洋投棄による環境汚染は重要な問題であるが、なかでも、放射性ルテニウムは複雑な化学的挙動をしめすことおよび廃液の主要成分をしめることから、もっとも重要な汚染核種である。上記廃液中ではルテニウムは主としてニトロシル化合物として存在していることが知られているが、そのニトロシル化合物には数多くの化学種のものがあり、その化学的挙動も大きく異なることが放射性ルテニウムによる環境汚染の問題をより複雑なものとしている。

著者らは、環境試料中の放射性ルテニウムの挙動、分析法について種々検討しているが、ここでは、その基礎的データを得るための一つとして、オキシ塩としての溶媒抽出について検討した。ルテニウムのオキシ塩としての溶媒抽出については、加藤氏らの報告¹⁾があるが、本実験では環境試料中のルテニウムの分析法の一環として各種ニトロシル化合物の抽出挙動をしらべた。

〔方法〕 (1) 各種ニトロシル化合物の合成 a) 輸入配分された¹⁰⁶Ruの塩化物を過塩素酸による酸化蒸溜法で四酸化ルテニウムとし、これを6M塩酸に吸収させる。一酸化窒素ガスを通じたのち発煙硝酸を加えて蒸発乾涸をくり返し、最後に 10^{-2} Mの硝酸溶液に溶解して保存する。

b) a)の試料溶液を蒸発乾涸したのち亜硝酸ナトリウム溶液を加え、ふたたび蒸発乾涸をくり返したのち水で0.5%の亜硝酸ナトリウム溶液とする。

c) a)における発煙硝酸の代りに濃塩酸で、くり返し蒸発乾涸をおこし10⁻²M塩酸に溶解して試料溶液とする。

以上は、種々な文献にしたがい合成したものであり、a)はRuNO₂-ニトрат化合物、b)はRuNO₂-ニトロ化合物、c)はRuNO₂-フロロ化合物と考えられる。これらは、濾紙電気泳動法などにより実験操作上の種々な状態における挙動をしらべた。

(2) 抽出操作 上述の各種ニトロシル化合物に5%オキシ酢酸溶液を加え、酢酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムでpHを調整し、加温してオキシ塩を生成させる。冷却後、クロホルムなどの溶媒を加えてふりませ、両相の放射能を測定して抽出の程度をしらべた。酢酸-酢酸ナトリウム溶液のほか種々な溶液からの抽出も試みた。

〔結果〕 得られた結果の一部を下に略記する。

RuNO₂-フロロ化合物の抽出におよぼすpHの影響は表1にしめすとおりである。この実験は5mlの試料溶液を70°Cで5時間加温し、冷却後、等量のクロホルムを加えて10分間ふりませた時の結果であるが、酸性からアルカリ性の広い領域にわたって抽出される。オキシ塩を加えないで同様の操作をおこなったときには全く抽出されないことから、オキシ塩として抽出されていることがわかる。

また、上述の3つの化学種とも加温時間が大きな影響をおよぼすが、例として、pH

3.7 と PH 10.0 における結果を表 2 にしめす。

表 1 RuNO-700 化合物の抽出

PH	抽出率 (%)
3.7	96.8 (≈0)
4.2	95.4 (≈0)
5.0	88.1 (≈0)
6.0	86.3
7.0	96.3 (≈0)
8.0	96.8
9.0	96.6
10.0	96.7 (≈0)
11.0	96.9
12.0	96.8 (≈0)

()
オキシンを加えない時の抽出率

表 2 各種 RuNO 化合物の抽出

化学種 加温時間	RuNO-700 化合物		RuNO-ニトロ化合物		RuNO-ニトラト化合物	
	3.7	10.0	3.7	10.0	3.7	10.0
1 時間	79.5%	43.1	54.7	22.7	44.1	28.7
2	90.7	65.7	70.6	41.8	60.6	49.5
3	94.7	91.1	82.7	73.2	68.8	73.5
4	96.4	93.1	93.3	93.1	75.7	85.8
5	96.8	96.7	94.7	93.9	78.4	91.2

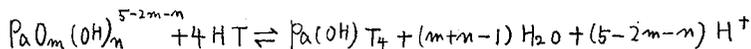
これらは、全て 1 回の抽出操作で得られたものであり、再現性もよい。したがって、これまで報告されている種々な元素のオキシン塩の抽出結果と組み合わせ、環境試料中の放射性ルテチウムの分析法の一つとして使用することが可能と考えられ、そのための基礎的なデータを種々集めた。

1) J. Kato ; Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1453 (1964)

プロトアクチニウムの化学(第9報)
TTA抽出に対するDIBCの協同効果

東北金研 鈴木進 ○井上 泰

〔序論〕 先にPa(V)の過塩素酸溶液中における溶存状態を検討する目的で、TTAのベンゼン溶液によるPa(V)の抽出挙動について検討し、Paの濃度が $10^{-7}M$ 以下、過塩素酸の濃度が0.3~2.0Mの範囲で次のような抽出反応式に従うことを明らかにした。¹⁾



ここで $2m+n=3, 4$ である。すなわちこのような過塩素酸溶液中においてはPa(V)は電荷が+2及び+1の種として存在している。しかしすでに報告された結果は本実験も含めて著者によってまちまちである。この原因を明らかにする目的で検討した結果溶液の調製法により抽出挙動が著しく異なることを明らかにし、その結果をすでに日本化学会第21年会(国大)で報告した。この研究の過程において、一般的には厳密な意味における平衡は成立せず、ある特殊な条件においてのみ近似的に平衡論的な取扱いが可能であることが分った。このことは単に水溶液相だけについて問題があるためではなく、有機相についても問題があるためである。すなわち逆抽出平衡が成立するのはPaのTTA-ベンゼン溶液を調製した直後のみであって、長時間放置すると逆抽出されない非平衡種が生成する。本研究ではこのような不都合な現象の原因を明らかにし、これを防ぐ1つの方法として極性溶媒であるDiisobutyl carbinol (以後DIBCと呼ぶ)を有機相に添加してその効果について検討した。著しい協同効果が観察されたのでその機構についても考察した。

〔実験方法〕 ^{231}Pa および ^{233}Pa はすでに報告した方法²⁾によって調製したものを使用した。適当な濃度の ^{233}Pa の希酸溶液と ^{231}Pa の希酸溶液の一定量を白金蒸発皿にヒリ、湯浴上でゆるやかに蒸発乾固し、一定量の5N-過塩素酸溶液に溶解して、水で希釈して1Nの過塩素酸溶液とした。Paの濃度は $10^{-7}M$ である。こうして得たPa溶液を使用して常法に従って抽出実験を行った。またFurmanの方法に従って抽出されない種の割合と抽出される種の分配比を計算した。

〔実験結果〕

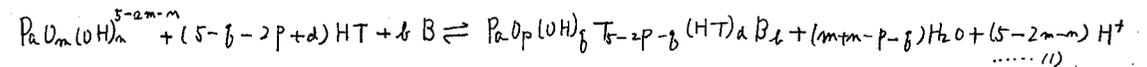
1. 分配比に及ぼす振盪時間の影響：DIBCの濃度が0.1%以下の場合、10分間の振盪で分配比の値がほぼ一定になるが、DIBCの濃度が高くなると抽出速度が遅くなり、DIBC^{濃度}が1%になると一定の分配比を得るのに1時間以上の長時間の振盪を要する。また逆抽出においても1時間以上の振盪が必要である。2. Paの過塩素酸溶液の安定性：溶液調製後一週間程度は安定であるが、それ以上長時間放置すると分配比が徐々に低下する。新しい溶液の分配比の値は逆抽出から得た値とほぼ一致する。すなわち前報の第一法に似た挙動を示す。3. 逆抽出の挙動：TTAのみを用いた場合と似た挙動を示す。すなわち溶液調製後数時間は新しいPaの過塩素酸溶液を用いて得た正抽出からの値とほぼ同じ一定の分配比を示す。しかし時間が経過すると逆抽出されにくくなる。その原

因は逆抽出される種の生成を考へることにより説明でき、TTAのみの場合のように逆抽出される種の分配比が変化することはない。このことからTTAのみの場合よりDIBCを添加した場合の才が P_2 の有機相中における挙動は単純であるといえるが、初期の目的を十分に達したとはいえない。4. 分配比に及ぼすTTA濃度の影響: DIBC濃度を一定にした場合、分配比の対数と有機相中におけるTTAの活動度の対数の間には直線関係が成立するが、その勾配はDIBC濃度に依存する。あるゆゑDIBCの濃度が10%以下では4であるが、DIBC濃度の上昇と共に勾配は下り、徐々に1に近づく。

5. DIBC濃度と分配比との関係: DIBC濃度の上昇と共に分配比の値は著しく上昇し、いわゆる協同効果が観察される。しかしながら分配比の対数とDIBC濃度の対数の間には直線関係が成立しない。曲線のかたむきはTTA濃度が低い程大である。するゆゑTTA濃度が0.02M, 0.05M及び0.1Mのとき曲線の勾配は夫々1.8, 1.4, 1.0に漸近する。

6. 水素イオン濃度と分配比の関係: $LiClO_4-HClO_4$ を用いてイオン強度を2に調節して分配比に及ぼす水素イオン濃度の影響について検討した。いかなるDIBC, TTA濃度においても分配比の対数と水素イオン濃度の対数の間には直線関係が成立し、その勾配は1.7である。

[考察] 本抽出系は一般的に次のような抽出反応式によって示される。



この反応式から次のような諸関係式が導かれる。

$$\frac{\partial \ln K_d}{\partial \ln [HT]} = 5 - \sum_{j,p,d,b} (j+2p-d) f_{j,p,d,b} \dots (2) \quad \frac{\partial \ln K_d}{\partial \ln [HT]} = -5 + \sum_{j,p,d,b} (2m+m) f_{j,p,d,b} \dots (3)$$

$$\frac{\partial \ln K_d}{\partial \ln [B]} = \sum_{j,p,d,b} f_{j,p,d,b} \dots (3)$$

ここで $f_{j,p,d,b}$ は有機相中における $PaO_p(OH)_q T_{5-2p-b} (HT)_d B_b$ の Pa を含むすべての種に対する割合、 $f_{m,m}$ は水相中における $PaO_m(OH)_n^{5-2m-m}$ の Pa を含む全ての種に対する割合を示す。(3)式の値は1.7でありTTAのみを用いて抽出した結果とよく一致し、塩素酸中で電荷+2と+1をもつた種が混合して存在していることを示す。有機相中に抽出される種に関しては(2)式及び(3)式を適用すると種々の可能性が考へられるが、TTAのみによって抽出される種を $PaO_3 \cdot HT$ 又は $Pa(OH)_2 \cdot T_3(HT)$ ($d=1$ に相当する)と考へると協同効果をよく説明する二つが出来る。するゆゑDIBCも添加していくとその濃度の上昇に従って $PaO_3 \cdot (HT) \cdot B$ 又は $Pa(OH)_2 T_3(HT) \cdot B \rightarrow PaO_3 \cdot B$ 又は $Pa(OH)_2 T_3 \cdot B \rightarrow PaO_3 \cdot B$ 又は $Pa(OH)_2 T_3 \cdot B$ のような種が順次生成し、これが協同効果を起す理由と推定される。又各段階において夫々2つの可能性を示したか、2水以上の取扱いにおいて p と b を独立に定められることに原因する。しかしDIBCの濃度の如何に関係なく溶液を放置することにより有機相中において不可逆的变化を起し、逆抽出される種が生成すること、 $Pa(OH)_2 T_3(HT) \cdot B$ の形で水相から有機相に移り、時間の経過と共に有機相中で不可逆的に $PaO_3 \cdot T_3(HT) \cdot B$ に変化し、この種自体は逆抽出される種であることと考へると説明できる。

[文献] 1) S. Suzuki, Y. Inoue, Bull. Chem. Soc. Jap., 39, 1705 (1966)
2) S. Suzuki, Y. Inoue, Bull. Chem. Soc. Jap., 39, 490 (1966)

3価ウランニウムイオンに関する研究(第5報)

HDEHPによる塩酸溶液からの抽出

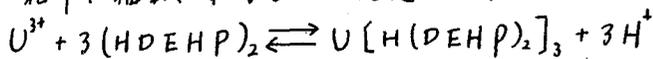
東北大学 金研 ○佐藤明子 飯本 進

目的 3価ウランニウムは従来、溶液中ではきわめて不安定であるとされ、これに関する研究はほとんど行なわれていなかった。われわれは、不活性ガス雰囲気中に保つたウランニウムは水溶液中において相当に安定であることを知り、その還元方法、安定性、吸収スペクトル¹⁾、イオン交換挙動²⁾などについて報告してきた。3価ウランニウムは各種塩酸溶液の中で塩酸溶液中においては還元も容易である上に、きわめて安定である。このことから前回は、塩酸溶液を用いて di-n-butyl phosphate (DBP) のベンゼン溶液による抽出について検討した結果を報告した³⁾。今回はこれに引続いて di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (HDEHP) による抽出について報告する。

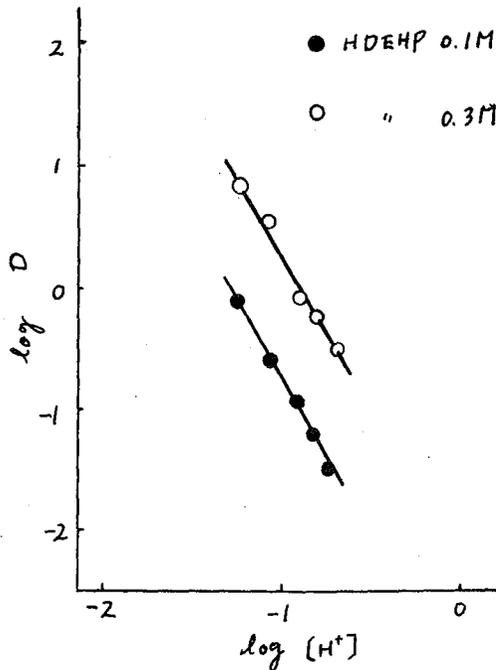
実験 UO_2 を東北大学理学部原子核理学研究施設電子ライナックにより、40~60 MeV 制動放射線で照射し、 $^{238}U(\gamma, n)^{237}U$ により生成した ^{237}U をトレーサとして用いた。使用に先立って、DBP抽出法⁴⁾により、同時に生成する核分裂生成物を分離し精製した。この ^{237}U の放射化学的純度はα線スペクトルおよび半減期により十分であることを確かめた。また HDEHP、シクロヘキサンなどの試薬も必要に応じて十分に精製したのち使用した。あらかじめ各種塩酸濃度に調整しておいた ^{237}U を含む塩化ウランニウム溶液 5 ml をとり、これに塩化リチウム溶液をイオン強度 0.2 とするように加え、さらに水を加えて全量を 10 ml とする。濃状亜鉛アマルガム約 10 ml を加え、よく振盪してウランニウムを3価に還元し、亜鉛アマルガムを注意して除いたのち HDEHP 溶液 10 ml を加え、十分に振盪して抽出を行なった。両相が平衡になったのち、それぞれ 1 ml ずつをピペットでとり、それぞれの放射能強度を井戸型シンチレーションカウンタで測定し、ウランニウムの両相への分配比を求めた。このときのウランニウムの濃度は約 $2 \times 10^{-3} M$ であり、以上の実験操作中、放射能測定以外はすべて不活性ガス雰囲気中で実験を行なった。両相への分配比を計算するにあたって問題となるのは、本実験で利用した範囲の塩酸濃度では、ウランニウムは完全に3価まで還元されず、一部は4価として共存していることである。濃状亜鉛アマルガムによる6価ウランニウムの3価への還元率は塩酸濃度により異なり、その値は 0.2 M のときに 96%、0.1 M のときに 90%、0.05 M のときに 81% である。一方3価ウランニウムは低濃度の塩酸溶液中では酸化性のものが共存しないかぎり、きわめて安定で、両酸化は普通の実験では考慮する必要はない。したがって最初に還元されずに残っている4価ウランニウムの抽出挙動を検討し、これを補正する必要がある。すなわち本実験の條件では、4価ウランニウムは 100% HDEHP 相に抽出された。

結果 0.05 M 塩酸溶液から3価ウランニウムを DBP による実験のときのようになり、希釈剤としてベンゼンを用い、0.2 M HDEHP により抽出を試みたところ、ほとんど抽出されなかった。そのため他の希釈剤について検討を加えた。その結果、この條件の下ではトルエンを用いたとき抽出率は 3%、イソプロピルエーテルを用いたとき 26%、

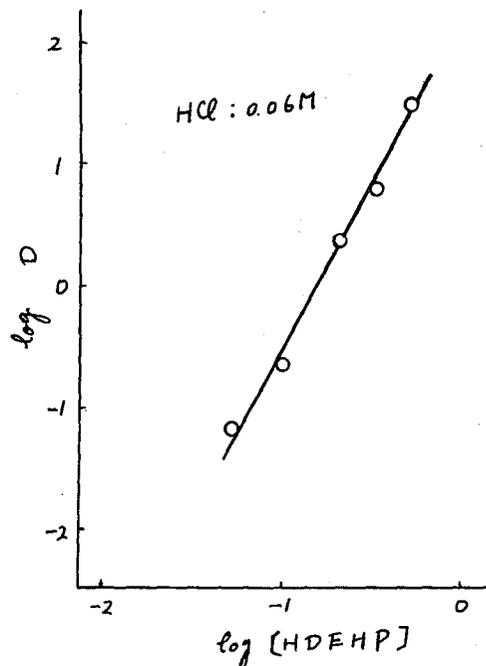
シクロヘキサンをを用いたとき2%であった。以上の予備実験の結果からシクロヘキサンはHDEHPの希釈剤として使用して以下の実験を行なった。第1回はHDEHP濃度を0.1Mおよび0.3Mと一定に保ち、水相中の塩酸濃度を0.05~0.2Mに変化させたときの分配比の変化を検討した結果で、その勾配は-3である。つぎに第2回は塩酸濃度を0.06Mと一定に保ち、HDEHPの濃度を0.05M~0.5Mの範囲で変化させたときの分配比の変化を検討した結果で、その勾配は3である。以上の実験結果から、3価のウランは次式のような錯塩生成反応により、塩酸溶液からHDEHP-シクロヘキサニウム相中に抽出されるものと推定される。



これは、他の3価のアクチノイド元素および希土類元素のHDEHPによる抽出⁵⁾と全く同じである。



第1回 U(III)の分配比の水素イオン濃度依存度



第2回 U(III)の分配比のHDEHP濃度依存度

文献

- 1) A. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2107 (1967)
- 2) A. Sato, S. Suzuki, *ibid.*, in press.
- 3) 近藤, 飯木, 日本化学会第21年会 (1968年4月)
- 4) E. Akatan, T. Kuroyanagi, T. Ishimori, Radiochimica Acta, 2, 1 (1963)
- 5) D. F. Peppard, et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 5, 334 (1957); 2, 276 (1959); 26, 2271 (1964)

T.T.A-ベンゼン抽出によるNp-修酸錯体の研究

1 B 1 3

熊本大 工。吉田烈、恩塚良太、財津博
四宮知郎、大吉昭

目的) Npは水溶液中で+3,+4,+5,+6の酸化状態で存在しうることが知られている。この中で最も安定である+5のNpの修酸錯体の研究については報告がなされているが+6のNpについては定量的検討はなされていない。本研究においてはNp(VI)-修酸錯体の生成および生成定数について、T.T.A-ベンゼン抽出系を用いる分配法により検討し、さらに0.1 M過塩素酸溶液中にストックされたNpの酸化状態の変化も観察した。

実験) JRR-2で20分照射したUO₂を化学処理後、口紙電気泳動法によりUO₂²⁺およびF.P.より²³⁹Npを分離し、γ線スペクトロメトリーにより純料であることを確認した。この口紙から0.1 M過塩素酸溶液で²³⁹Npを溶離しこれをNp試料とした。このNpの酸化状態を検討するため、種々の濃度のT.T.A溶液で抽出し、分配比のT.T.A濃度依存性を調べた。次にこのNpを試料とし、修酸イオンとの錯形成を検討した。イオン溶媒としては0.5 M過塩素酸ナトリウムを用い、また緩衝溶液としては初濃度で0.01 Mスルファニル酸、酢酸、ピリジンを用いてpHを4.0-4.3に保った。この条件下で水相中の修酸イオン濃度を種々に変化させた。抽出剤としてはベンゼンにT.T.Aを0.10 Mになるように加えた。水相にNp溶液を加え、30°Cの恒温水槽中に数時間放置後、等容積の抽出剤を加えて振とうし、抽出平衡に達したのち、各相の1 mlを採取し、γ放射能計測によりNpの2相間分配比を求めた。水相中の修酸イオン濃度は30°CにおけるpK_a=3.47を用い、この値と奥測したpHとから計算し求めた。

結果) 図-1に抽出剤濃度に対するNpの分配比の変化を示す。AおよびBは分離直後のものであり、各点のプロットは勾配2の直線を示し、抽出反応は $NpO_2^{2+} + 2(T.T.A)_{org} \rightleftharpoons NpO_2(T.T.A)_2_{org} + 2H^+$ と考えられNpはNpO₂²⁺として存在しているものと推定される。Cは2週間以上室温で放置したものであり、勾配が1であることからNpO₂⁺として存在していることが判明した。図-2は各種修酸イオン濃度溶液から抽出した場合の分配比の時間および修酸濃度に対する変化を示す。分配比は分離後数日は極大値を有するが、時間の経過と共にこの極大値は消失し、約2週間放置後はDのように単調減少を示すようになる。この変化は、分離当初はNpO₂²⁺の形で存在するが、これは除

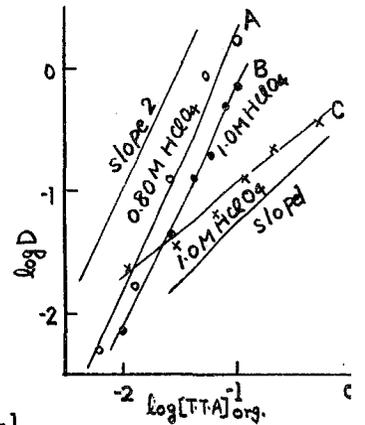
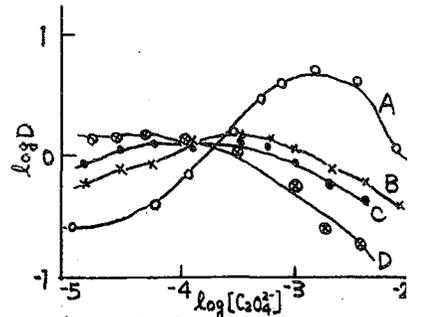
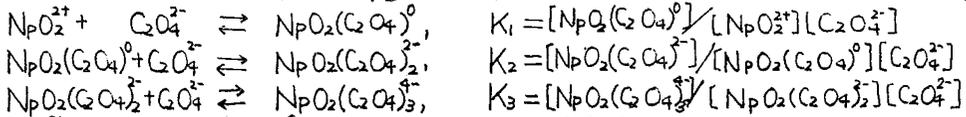


図-1 Np(VI), Np(V)の分配比の[T.T.A]_{org}依存性

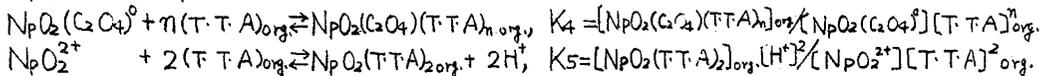


A: 4日, B: 12日, C: 13日, D: 16日
図-2 分配比の修酸イオン濃度および時間に対する依存性

々に安定形である NpO_2^+ に変化して行くものと考えられる。図-3は種々の緩衝剤を用いた場合の、修酸濃度に対する分離直後の Np の分配比の変化を示し、分配比におよぼす緩衝剤の影響はみられない。またこの分配比はベンゼン、クロロホルム、メチルイソブチルケトンに対してほとんど0であり、 Np -修酸錯体はT.T.Aと反応して有機相に移行するものと考えられる。従って錯体生成および抽出反応を次のように考えた。



また NpO_2^{2+} および $NpO_2(C_2O_4)^0$ の T.T.A との抽出反応を



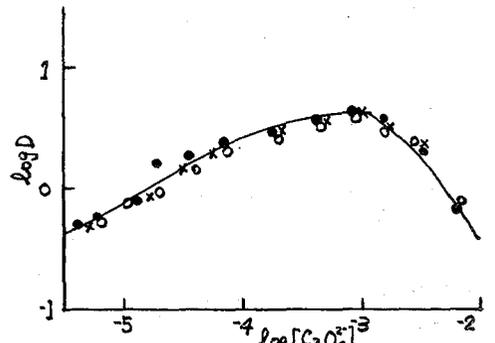
とすると分配比 D は次のように表される。

$$D = \frac{[NpO_2(C_2O_4)(T.T.A)_n]_{org} + [NpO_2(T.T.A)_2]_{org}}{[NpO_2^{2+}] + [NpO_2(C_2O_4)^0] + [NpO_2(C_2O_4)_2^{2-}] + [NpO_2(C_2O_4)_3^{4-}]} = \frac{K_4 K_1 [C_2O_4^{2-}] [T.T.A]_{org}^n + K_5 [T.T.A]_{org}^2 [H^+]^2}{1 + K_1 [C_2O_4^{2-}] + K_1 K_2 [C_2O_4^{2-}]^2 + K_1 K_2 K_3 [C_2O_4^{2-}]^3} \quad (1)$$

図-3より $[C_2O_4^{2-}] \rightarrow 0$ では $D = K_5 [T.T.A]_{org}^2 [H^+]^2 = 0.4$

となる。(1)式に対する“curve fitting”法により $K_1 = 1.8 \times 10^3$, $K_2 = 1.4 \times 10^3$, $K_3 = 1.4 \times 10^2$, $K_4 \times (0.1)^n = 1.4 \times 10^4$ が得られた。図-4は修酸イオン濃度を一定に保った場合の種々の濃度のT.T.Aに対する $\log(\alpha D - 0.4)$ の変化を示す。この場合(1)式は $\log \frac{1}{\beta} + \log(\alpha D - 0.4) = n \log [T.T.A]_{org}$ となる。 $(\alpha = 1 + K_1 [C_2O_4^{2-}] + K_1 K_2 [C_2O_4^{2-}]^2 + K_1 K_2 K_3 [C_2O_4^{2-}]^3, \beta = K_1 K_4 [C_2O_4^{2-}])$ $\log(\alpha D - 0.4)$ と $\log [T.T.A]_{org}$ のプロットは勾配2の直線を示す。

図-5は Np 試料を15日放置した場合の、分配比の修酸イオン濃度に対する変化を示す。基準状態における抽出定数を $K_{exo} = D_0 [H^+] [T.T.A]_{org}$ とし、修酸イオンの存在する場合の抽出定数を $K_{ex} = D [H^+] [T.T.A]_{org}$ とすると、図-5のプロットの最大勾配が2であることから $\frac{K_{exo}}{K_{ex}} = 1 + \beta_1 [C_2O_4^{2-}] + \beta_2 [C_2O_4^{2-}]^2$ とし、 $\beta_1 = 1.0 \times 10^2$, $\beta_2 = 1.0 \times 10^4$ が得られた。これを使って計算した $\log \frac{K_{exo}}{K_{ex}}$ を図-5に実線で示した。



●:メチルイソブチルケトン ○:クロロホルム ×:ベンゼン
図-3 分配比に対する緩衝剤の影響 実線は計算値を示す。 $\mu = 0.5$

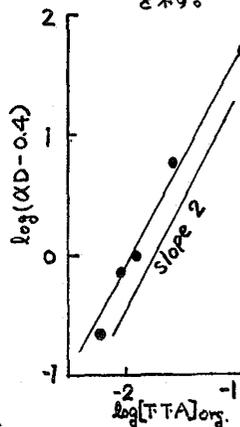


図-4 $\log(\alpha D - 0.4)$ 対 $\log [T.T.A]_{org}$

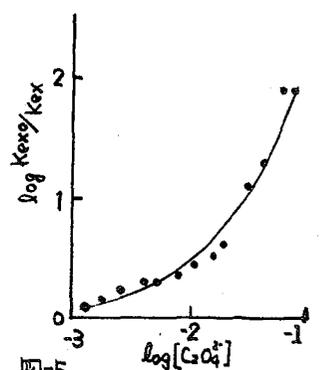


図-5 $\log \frac{K_{exo}}{K_{ex}}$ 対 $\log [C_2O_4^{2-}]$

²³¹Thの生成と分離の研究

1 B 1 4

金沢大理

○松浦昌孝, 阪上正信

目的: ²³¹Th についての研究は少なく、^{*}(1)(2) 本研究では下記諸手段による ²³¹Th の調製の問題点を検討した。① ²³⁵U からのミルキング、② 原子炉速中性子による ²³²Th(n, 2n) 反応、③ 14 MeV 中性子発生装置による ²³²Th(n, 2n) 反応、④ 制動放射線による ²³²Th(γ, n) 反応(ベータトロン使用)。[この地熱中性子による ²³⁰Th(n, γ) 反応があるが、ターゲット量の点で困難性あり]。さらにこれらいずれの核反応による場合でも、C.F. ²³¹Th は得られず、生成 ²³¹Th の比放射能に限界性があるため、反跳効果を併用した方法も検討した。

方法と結果: ① ²³⁵U からのミルキング; 濃縮 ²³⁵U の入手は困難であるため、天然ウラン(8NHCl中)を陰イオン交換樹脂(Dowex 1, X8)につけ、8NHCl で洗浄後、一定時間放置して生長した Th を 8NHCl で溶離し、試料皿上で蒸発乾燥後、β線測定をした。

この場合、²³⁸U (~99.3%) の娘 ²³⁴Th (T_{1/2}=24.1d) と ²³⁵U (~0.7%) の娘 ²³¹Th (T_{1/2}=25.6h) の放射能比は、生長放置時間により図1のように変化するため、本実験では5時間放置後、8NHCl で溶離した結果、半減期測定で満足する結果が得られた。

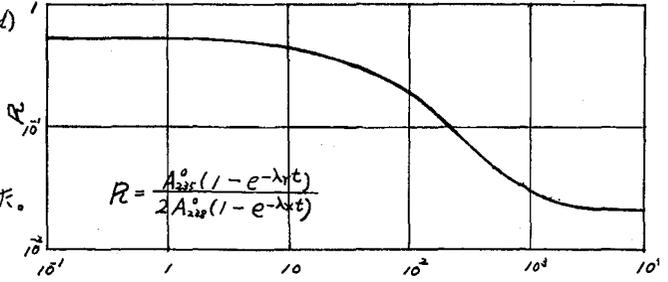


図1. Activity Ratio of UY to UX (X₁+X₂)

(2) 核反応による生成; ②, ③, ④による実験では、照射後図2に示す化学分離法を適用した。²³²Th の娘と F.P. からの分離は、Mesityl Oxide-AL(MnO₂) 系の溶媒抽出により、マススペクトルとその 84 KeV のピーク面積の減衰曲線に十分な結果を得た。

また原子炉照射(立教大原研 TRIGA II 型原子炉)では、他の方法に比べて、F.P. が多いこと。[²³²Th(n, γ) ²³³Th $\xrightarrow{\beta^-}$ ²³³Pa] ²³³Pa が同時に生成するので特に ²³³Pa の除去のために、DIBK-8NHCl 系による抽出を行う必要があることに短所がある。上記いずれの方法でも化学分離操作過程で、必然的にターゲットの ²³²Th (²²⁸Th) が混入するため、その娘の生長により ²³¹Th の放射能測定の妨害となった。上記方法で得た ²³¹Th の比放射能は表にあげたようになり、現在我々が利用でき得る方法では、14 MeV 中性子発生装置が最も良いことがわかった。

(3) 反跳捕集; ターゲットには予め金属表面を酸処理、アセトン洗浄をした Th 金属(φ=12.5mm, wt.=180mg)を用い、catcher foil としては、マイラー(~0.9mg/cm²)を用いた。これを図3に示すような容器に入

表 Th 照射による ²³¹Th の比放射能

方法	ターゲット Th 量	照射時間	粒子束密度	比放射能 cpm/g Th
14MeV 中性子発生装置	1.0g	60m	~10 ¹⁰ /cm ² /sec (2.6MeV 電圧 3mA)	1.0 × 10 ⁵
ベータトロン	2.0g	40m		5.6 × 10 ³
原子炉(TRIGA II (F-24))	0.1g	10m	~10 ⁷ /cm ² /sec	5.5 × 10 ⁵ (²³³ Pa: 5 × 10 ² cpm)

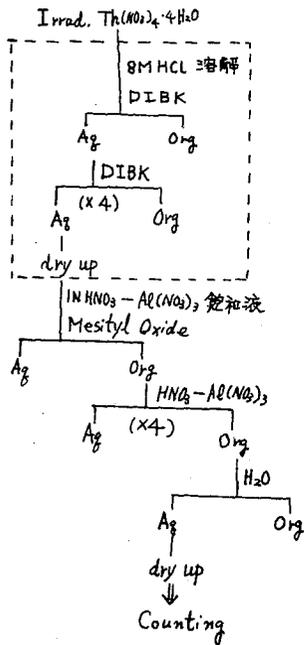


図2 照射Thの化学分離法
(----内は原子炉照射のとき加える)

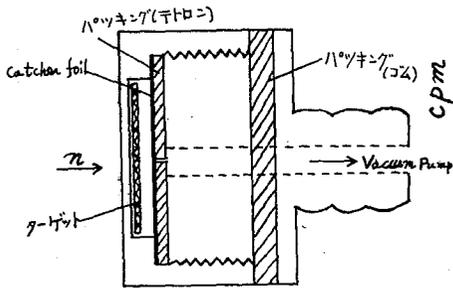
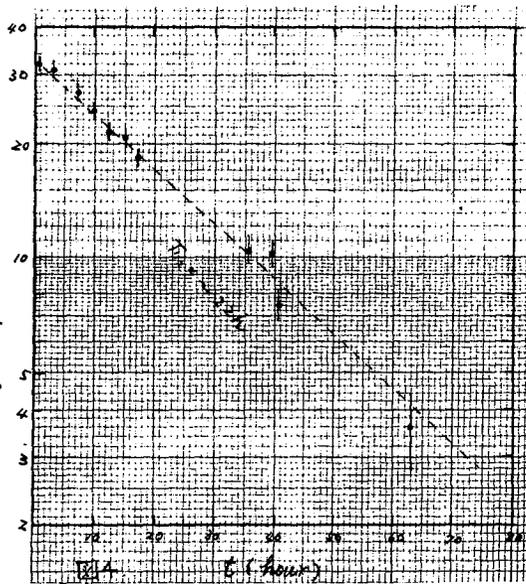


図3 照射容器

れて、器内を真空にして、14 MeV 中性子発生装置で、断続6時間照射した(中性子束 $\sim 10^8/cm^2/sec$)。照射後マイラーを硫酸で溶解し、図2の化学分離法で処理した後、試料皿にマウントして後B.G.がスフローカウンターにより、減衰曲線と求めた。得られた結果は図4に示した様々。半減期($\sim 22h$)は文献値(25.6h)より少なく求めた。この原因には、catcher foilに入ってくるF.P.との化学分離の不完全さが考えられる。核分裂収率、上記化学分離法などから検討して $^{91}Zr(17h)$ が、最も可能性があると考えられるので、分離の問題点、その他測定上の問題点についても実験検討中である。なおtargetの両側にcatcher foilをおく場合や、F.P.の分布をみるため数枚のcatcher (Al($\sim 0.01mg/cm^2$)蒸着チタン($1.6\sim 3.1mg/cm^2$))を用いた実験。U foilによる($n, 2n$) ^{237}U , (n, f)F.P.の場合との比較も検討しつつある。



*
(1) Nishina, Yasaki, Kimura, Ikawa, Nature 142, 874 (1938)
(2) E. Nakamura, Radiochimica Acta, L, 66 (1963)

^{206}Pb ターゲットより ^{206}Bi の無担体分離

1 B 1 5

(理研) ○箱荷田萬里子, 島村 晃

目的: サイクロトロンによる R1 製造の研究の一環として無担体トレーサーとして有用な ^{206}Bi を製造する目的で, 理化学研究所の 160 cm サイクロトロンで $^{206}\text{Pb}(\alpha, n)^{206}\text{Bi}$ の核反応を行わせ ^{206}Bi を製造し, ^{206}Bi を ^{206}Pb から無担体に分離する方法を検討し確立した。無担体状態の Bi の分離については, 従来, J. D. Gile, W. M. Garrison, および J. G. Hamilton¹⁾ が鉛はくにご重陽子を照射し, ターゲットを 16 M の硝酸に溶解し蒸発乾固して 10% 水酸化ナトリウムに溶解し, ラジオコロイド状の ^{206}Bi を得たが, ラジオコロイド法は微量の鉛を吸着するおそれがあり, また分離時間も洗浄に比較的長時間を要するので, 溶媒抽出法を用いて分離する方法を研究した結果, 短時間で満足すべき放射化学的純度の ^{206}Bi を収率よく分離することができたので以下に報告する。

実験および結果: 予備実験として ^{210}Pb と ^{210}Bi をトレーサーとして用い, 抽出分離法を研究した。まず 0.2 M になるようにオキシゲンを TBP に溶解した。分液漏斗に 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M の硝酸それぞれ 5 ml と ^{210}Pb を 1 滴加え, 0.2 M オキシゲン-TBP 溶液 5 ml を加えて 1 分間ふりまぜ攪拌はげしくふりまぜたのち暫く静置し, 二相から一定量づつとって放射能を測定し, 分配係数(D)を求めた。一方ビスマスについては ^{210}Bi をトレーサーとして使用し, 同じ方法で分配係数(D)を求めた結果, 鉛の場合は 0.1 M の硝酸酸性で D 値 0.016 を示し, ビスマスの場合は 0.1 M の硝酸酸性で D 値 18.5 を示した。以上の結果からこの酸性度で両イオンの分離が可能であることがわかったので本実験を行なった。

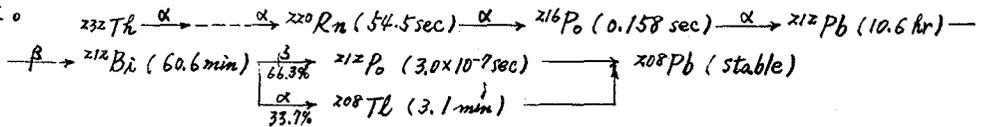
濃縮同位元素 $^{206}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 160 mg を 8 μ のアルミニウムはくにごを包み, 水冷式アルミニウムターゲットホルダーにとりつけ, 19 Mev の重陽子で 100 μ のアルミニウムはくにごを透過して空気中で 1 時間半照射した。ビーム電流は 0.2 ~ 1.1 μA の強さであった。ターゲットは 0.1 M 硝酸 20 ml に溶解し, 分液漏斗に移し, 0.2 M オキシゲン-TBP を 10 ml 加えて 1 分間はげしくふりまぜた。抽出を 3 回くり返したのち, 有機相は微量の鉛を除くために 2% オキシゲン-0.1 M 硝酸溶液 20 ml を加えて 1 分間ふりまぜて洗浄した。有機相に濃硝酸 20 ml を加えて 1 分間はげしくふりまぜてビスマスを水相に逆抽出した。逆抽出は 2 回くり返した。 ^{206}Bi のフラクシオンについて半減期および γ 線スペクトルを調べた結果, 64 d (^{206}Bi) の文献値に相当する半減期を示し, ^{206}Bi の γ 線スペクトルに一致し, 放射化学的に満足すべき純度で分離されていることが示された。なお, ^{206}Bi の放射能減衰後ジチオンによる分光光度定量法により鉛を定量した結果, 7 μg (全体の量の 0.007%) の鉛がみとめられた。また, この実験において, ^{206}Bi は約 0.1 mCi 回収され, 回収率は 95% 程度であった。ターゲットの ^{206}Pb は回収し, 何回も使用することができるといえる。

1) J. D. Gile, W. M. Garrison, J. G. Hamilton, J. Chem. Phys., 19, 256 (1951)

反跳イオン加速法の研究
RaTh よりの ^{212}Pb , ^{208}Tl の分別電着

阪大工 品川睦明 浅井信雄 西沢嘉寿成
○竹味弘勝

反跳娘核種は初期において多価の正電荷を帯びているので、負に荷電した金属板に向ってよく移動するものと考えられる。 α 壊変に伴う反跳娘核種の遷程が数 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であるため、金属板をターゲットにした場合、その表面に薄い反跳原子膜を作るはずである。従来この方法によって、 Tm から TRb , Rn から RaB , RaAc から AcB , ^{210}Bi から ^{206}Tl などが分離され、核反応に用いるターゲット試料として、また精密な放射能測定を必要とする線源として利用されている。本研究では、三極管式の構成としたエマネーターを製作し、大気中で電極間電圧、吸着時間、電極間距離、グリッド有無などの実験条件を変えて、RaThの娘核種(^{212}Pb および ^{208}Tl)の分別電着と反跳イオン加速について検討した。



実験方法； 本研究に用いた装置は内径5cm、高さ16cmの円筒型のガラス容器中で、試料(塩化RaTh)と穴($\phi=0.1\text{mm}$)あき板で覆い点線源としたものとターゲットの間に第3の電極(グリッド)をそり入れた三極管式の構成とした。これを図1に示す。ターゲットとしてはNi(99.9%) $40\phi \times 0.5\text{mm}$ の円板を、グリッドとしては $0.1\text{mm}\phi$ のステンレスワイヤーを 0.5mm 間隔に編んだ網を用いた。図1において、D, d_{sg} , および d_{gt} はそれぞれソース-ターゲット間、ソース-グリッド間、およびグリッド-ターゲット間の距離を、 V_1, V_2 , および V_3 はそれぞれの電圧を示す。D, d_{sg} , および d_{gt} は1.5~15cm, 1~5cm, および 0.5~10cmである。電圧は-1500ボルトから+1500ボルトの範囲である。電極間電圧、吸着時間、電極間距離、グリッド有無の実験条件を変えて、RaThの娘核種(^{212}Pb および ^{208}Tl)の相対吸着量を9線スペクトロメーター(P.H.A. 200 channel, NaI(Tl) crystal $1\frac{1}{2}\phi \times 1\frac{1}{2}\phi$)により調べた。また反跳イオン加速について、大気中で電着されたターゲットをオートラジオグラフィを用いて調べた。

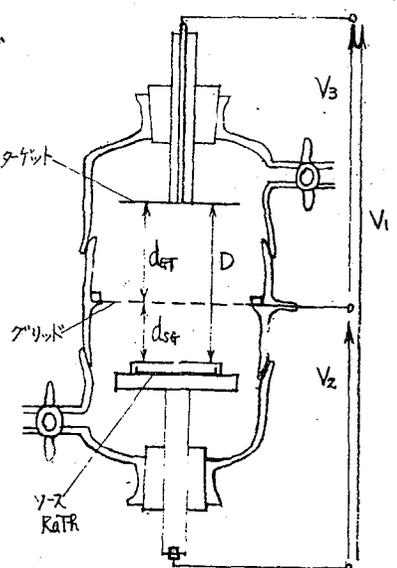


図1. エマネーター

結果および考察；

a) 電極間電圧の変化；グリッドのない場合、ターゲットの電位 V_1 を負にするにしたがってターゲットに吸着する ^{212}Pb の量の増加は $V_1 = -100$ ボルトまで急激で、その後はゆるやかである。ターゲットに吸着する ^{208}Tl の量は $V_1 = -500$ ボルトまで直線的に増加し、それを過

ると増加率は減少する。 ^{208}Tl と ^{212}Pb の吸着量の比は $D=2.5\text{cm}$, $V_1=0$ において0.1であったものが, $-V_1$ を増加させると, いったん減少し, -50 ボルトより負になると急に増加し, -500 ボルトをすぎると増加率はゆるやかになる。 $V_1=-1500$ ボルトでは, ^{208}Tl と ^{212}Pb の比は約0.3で試料のそれ(0.22)よりも少し大きかった。

b) 吸着時間の変化; 吸着時間の経過とともに, ターゲットに吸着する ^{212}Pb の量は直線的に増加した。 ^{208}Tl の量は5minでいったん飽和し, 20minから直線的にゆるやかに増加した。 ^{208}Tl のプロットは半減期(3.1min)のほご2倍の所から始まっていることから ^{208}Tl の生成と消滅が平衡に達したものと考えられる。その後 ^{208}Tl の増加は吸着した ^{212}Pb が壊変して ^{212}Bi を経て ^{208}Tl となる量が着しく増加するものと考えられる。

c) 電極間距離の変化; ターゲット陰極の電位が低いほど距離とともに直線的に減少し, その電位があまり低くないときは, 指数関数的に減少した。電界をかけなければ, ^{208}Tl の吸着量は試料にごく近いところで急激に減少し, $D=2.5\text{cm}$ より大きくなると ^{208}Tl の吸着量は一定となった。

d) グリッドの影響; グリッドを電極間に入れた場合, グリッドのない場合に比べて, ^{212}Pb のターゲット上での吸着量は半分に減少し, ^{208}Tl のそれは約7倍に増加した。これを図2に示す。この ^{208}Tl の吸着量の増加は, グリッドに吸着した ^{212}Pb の娘核種である ^{212}Bi の α 壊変に伴う反跳効果により ^{208}Tl がグリッドからターゲットに吸着したものが寄与するところ大きいと考えた。そこで, RaTlの試料をエマネーターから取り除き, グリッドに対してターゲットの電位を負にすると ^{208}Tl のみが検出された。これを図3に示す。ここに, ^{212}Pb の β 壊変に伴う ^{212}Bi は γ スペクトルの光電ピークから定量しうるほどの強度が認められなかった。次にグリッドの正電位(V_2)を変えてグリッドの障壁効果について調べた。その結果, ^{208}Tl および ^{212}Pb の吸着量はともに V_2 の増加に伴ってゆるやかに減少するが, $V_2=1500$ ボルトにおいて ^{208}Tl の吸着量は $V_2=0$ より0.8倍に減少し, ^{212}Pb のそれは半分に減少した。この障壁効果については詳しいデータをとり調べる必要があるが現象としては, グリッドを入れることにより, グリッドに ^{212}Pb , ターゲットに ^{208}Tl を分別吸着できる。

e) 反跳イオン加速; オートラジオグラフィによってターゲットの吸着分布を調べた結果, 反跳娘イオンが陽極から陰極に向かって電気力線に沿って飛行していることがわかった。

以上のことから, 電界を加えない場合の吸着は ^{220}Rn ガスの拡散によるターゲット板への吸着が支配的であり, 強い電界を加えるにしたがって, 反跳娘イオンの加速による陰極ターゲットへの衝撃が支配的であろうと考えられる。

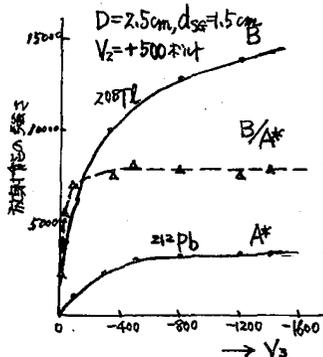


図2. グリッドのある場合の吸着

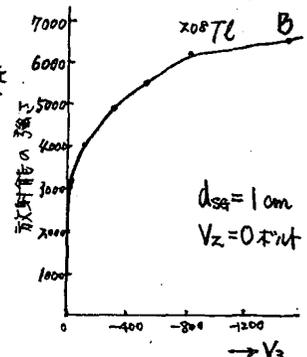


図3. グリッドからの吸着

核分裂生成物からの ^{99}Mo および ^{132}Te の製造
 (系統的分離法による核分裂生成物よりの有用RI製造法の研究—その1)

(原研) 〇久保田益充, 中村治人, 天野 恕

ウランの核分裂生成物から有用な短寿命RIを製造する例としては ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ミルキングカウ, ^{132}Te - ^{132}I ミルキングカウの製造などがある。一般には目的核種の分離はそのもののみを対象として実施され, 同時に生成する他の有用RIの抽出は考慮されていらない。本報では, ウランの核分裂生成物からいくつかの短寿命RIを連続して抽出する技術開発研究の一環として実施した ^{99}Mo , ^{132}Te の製造法の検討結果, とくに ^{103}Ru , ^{95}Zr などからの分離について検討した結果を報告する。

核分裂生成物のうちZr, Ru, Teはターゲットの酸化ウランの溶解法が変わると化学形分布が変化し, 初段のイオン交換による分属にさいしての挙動に影響する。この点をJRR-2で20分照射した天然組成の U_3O_8 の約10mgをもちいて検討した。照射した酸化ウランをTableの欄外にしめた各法で溶解したのうち, 溶液の酸性を0.2規定に調節し陽イオン交換樹脂(Diaion SK-1 100~200 mesh HR型 10mm ϕ ×320mm)を通し, 0.3N HCl 30mlで洗い, このフラクションを陰イオンフラクションとした。その後は0.5N HCl 40mlで ^{99}Mo , 0.75N HCl 48mlで ^{132}Te (IV)を溶離し, Zr, UO_2 , Cs, 希土類, Sr, Baなどは夏目らの方法によって溶離した。各フラクションから分取した試料について γ 線を測定して, おのおのの核種の同定をおこなった。Tableに見られるように ^{95}Zr , ^{103}Ru の分布は1N HNO_3 をもちいたときと HNO_3 -HClで処理したときとで違ってきている。また ^{132}Te は同じ溶解法を採用した場合でも照射した酸化ウランの粒子の大きさで分布がことなってきた。これらの結果を総合して, あまり細くない酸化ウランの粉末を照射し, 7N HNO_3 -濃HCl-0.2N HClの順序で溶解処理するのが最適の条件であると考えられたので, 以後はこの方式によった。またこの条件では酸化ウラン量0.5g以下では ^{99}Mo フラクションへの ^{132}Te の混入はほとんど認められず, ^{99}Mo フラクションは収率は99%であった。照射時間を200時間とした場合も ^{95}Zr , ^{103}Ru の分布は変化せず, Te(IV)フラクション中の ^{132}Te の量が減少しただけであった。

上記の分離操作で得られたTe(IV)フラクション中の ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{239}Np などの除去にはアルミナカラム法を採用した。フラクションの酸性度0.75N HClの溶液を, 同じ濃度のHClで処理したアルミナカラム(Woelm社製 Al_2O_3 10mm ϕ ×38mm)を通すと ^{132}Te の99%以上が吸着される。 ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{239}Np は0.75N HCl 30mlで洗って除く。 ^{99}Mo はそのあとで1N NH_4OH 30mlを流すことで除かれる。 ^{132}I は ^{132}Te を吸着させたアルミナカラムを0.01N NH_4OH で洗うことにより87~90%の収率で得られ, 放射化学的純度は99%以上であった。

^{99}Mo フラクション中には ^{239}Np の大部分, ^{95}Zr , ^{103}Ru の1~2%が含まれる。これらの不純物は, 0.5N HCl溶液を ^{132}Te の場合と同じようにアルミナカラムで処理して除いた。 ^{239}Np の99.99%以上, ^{95}Zr , ^{103}Ru の90%以上が0.5N HCl 30mlの洗滌処理で除かれる。 ^{99}Mo を吸着したアルミナカラムからは0.1N HCl 30mlで $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が溶出され,

^{103}Ru と ^{95}Zr の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射能に対する比は 10^{-4} 以下であった。

以上のごとく、核分裂生成物より有用R1を連続して抽出する技術開発の一環として ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 ^{132}Te - ^{132}I のミルクィングカウを製造する方法を検討したが、照射したウラン酸化物を 7N HNO_3 に溶解したのち、蒸発乾固し、 HCl にとがし、さらに蒸発乾固したのち 0.2N HCl 溶液とし、これを陽イオン交換樹脂で分属したのち、 Mo 、 Te フラクションをアルミナカラムで精製しながら、ミルクィングカウに仕上げる技術を確認した。この方法は装置化も容易であり、所要時間もアルミナカラムのみによる方法と大差なく、レガも同法にくらべ収率、純度は高いという利点を有している。

Table I Distribution of ^{95}Zr , ^{103}Ru and ^{132}Te from Irradiated Uranium Oxide Dissolved Under Different Conditions (in %)

		anion fraction	Mo fraction	Te(IV) fraction	Zr fraction	UO_2 fraction	Cs fraction	resin
^{95}Zr (100)	1	9.1	1.7	0.36	83	3.0	1.7	1.5
	2	3.0	1.2	0.48	88	3.3	0.99	3.1
	3	15	1.4	0.44	78	3.6	1.4	0.96
	4	37	0.33	0.23	58	3.5	1.1	
^{103}Ru (100)	1	98	1.2	0.06			0.73	0.15
	2	96	1.5	0.50			1.7	0.62
	3	98	0.69	0.13			0.91	0.26
	4	8.0	33	8.7	0.91	1.7	48	
^{132}Te (100)	1	4.0		95			0.39	0.74
	2	12		88			0.13	0.07
	3	13		87			0.15	0.12
	4	6.9		93			0.52	
	5	31		69				

Dissolving conditions of irradiated uranium oxide

- 1 U_3O_8 7N HNO_3 5ml \rightarrow dry up \rightarrow concHCl \rightarrow dry up \rightarrow 1N HCl 2ml \rightarrow total 10ml
- 2 * U_3O_8 7N HNO_3 10ml \rightarrow dry up \rightarrow concHCl \rightarrow dry up \rightarrow 1N HCl 5ml \rightarrow total 25ml
- 3 * U_3O_8 concHCl 4ml + 1N HNO_3 1ml \rightarrow dry up \rightarrow concHCl \rightarrow dry up \rightarrow 1N HCl 5ml \rightarrow total 25ml
- 4 U_3O_8 1N HNO_3 2ml \rightarrow total 10ml
- 5 * U_3O_8 1N HNO_3 5ml \rightarrow total 25ml

* Particle sizes are finer than the others

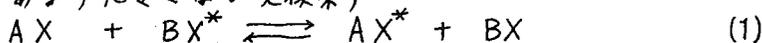
非平衡系における同位体交換分析について

東教大理 ○池田長生, 木村 幹, 高橋 藤子
 藤木 嘉子

同位体交換反応を利用する分析法については、筆者ら¹⁾はすでに従来の方法(直接交換法)のほか、逆交換法、二重交換法、二段交換法などの方法を提出した。これらの方法はいずれも交換反応系において、同位体交換反応がすみやかに進み、容易に交換平衡が成り立つ場合にのみ適用される。他方交換反応速度が遅い系について、まだ交換平衡に到達しない状態のもとで、同位体交換分析を行うことは、いままでまったく行われていない。本報においては、このような非平衡状態における同位体交換分析について報告する。

原 理

同位体交換反応速度があまり大きくない交換系;



において、試料物質 AX 中の X の量を x 、添加物質 BX^* 中の X の量を m 、その放射能を a とする。交換平衡における AX^* 部分の放射能は $\frac{x}{x+m} \cdot a$ であるから、交換反応開始後の任意の時間 t_1, t_2 における AX^* 部分の放射能をそれぞれ a_1, a_2 とすれば、次式が成り立つ。

$$\ln \left(1 - \frac{a_1}{\frac{x}{x+m} \cdot a} \right) = - \frac{x+m}{mx} R t_1 \quad (2)$$

$$\ln \left(1 - \frac{a_2}{\frac{x}{x+m} \cdot a} \right) = - \frac{x+m}{mx} R t_2 \quad (3)$$

ここに R は交換反応速度である。 $\frac{(x+m)}{x} = X$ とおき、 R を消去することにより、

$$\left(1 - \frac{a_1}{a} X \right)^{t_2} = \left(1 - \frac{a_2}{a} X \right)^{t_1} \quad (4)$$

$t_2 = 2t_1$ とおき、 X について解けば

$$X = \frac{2a_1 - a_2}{a_1^2} \cdot a \quad (5)$$

したがって

$$x = \frac{m}{\frac{2a_1 - a_2}{a_1^2} \cdot a - 1} \quad (6)$$

BX^* の添加量 m と放射能 a は既知量であるから、交換反応開始後のある時間 t 、その 2 倍にあたる時間 $2t$ において、 AX^* 部に移った放射能を測定することにより、式(6)から、試料中の AX の量を求めることができる。

方法

上述の原理を実験的に確かめるために、交換系としてヨウ化n-ブチルとヨウ化カリウム⁹⁰のアセトン溶液を選び、25°~45°Cの温度範囲で実験を行った。すなわちヨウ化n-ブチルを模擬試料とし、その一定量を90%アセトンに溶解する(溶液A)。一方¹³¹Iでラベルした既知量のヨウ化カリウムを90%アセトン溶液に溶解する(溶液B)。また交換反応停止液として、ヨウ化カリウムの水溶液とベンゼンとの2相液を試験管にとり、氷冷しておく(溶液C)。あらかじめA, B両溶液を反応温度に到達させたのち、両溶液をよく混合する。この時刻を時間0とする。

一定時間の経過後、反応溶液から一定容を採取し、溶液Cに加え、よく振り混ぜる。この操作により、ヨウ化n-ブチルはベンゼン層に移り、ヨウ化カリウムから分離される。遠心分離した後、ベンゼン層、水層の放射能を井戸型シンチレーションカウンタで測定する。両層の測定値の和より全放射能を求める。

この実験を経過時間20分, 30分, 40分, 60分, 80分について行い、(20分, 40分), (30分, 60分), (40分, 80分)の各組の測定値を式(6)に入れて α を求め、その平均値をとった。

結果

各温度における同位体交換反応の測定値はよくMckayの法則に従い、活性化エネルギーは1.8 Kcal/molと測定された。ヨウ化n-ブチルの定量の結果を表に示す。0.10 ~ 0.50 mmol Iのヨウ化n-ブチルは25~45°Cの温度範囲で比較的良好な結果を与える。

n-C ₄ H ₉ I 採取量 (mmol I)	KI* 添加量 (mmol I)	反応温度 (°C)	n-C ₄ H ₉ I 定量値 (mmol I)
0.0010	0.0010	25	0.00083
0.100	0.100	〃	0.100
0.500	0.500	〃	0.48
0.500	0.050	45	0.45

1) N. Ikeda, S. Amano, Radioisotopes, 16, 317 (1967)

ルーテオ塩による金属炭酸錯体の沈殿
II. プルトニウム化合物

原研 東海研

上野 馨, ○星 三千男
渡辺賢寿

プルトニウム(IV)を含む炭酸アンモニウム溶液に、ルーテオ塩(ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物)溶液を加えると、黄緑色の沈殿を生じる。この新化合物の化学的性質および組成を調べた。

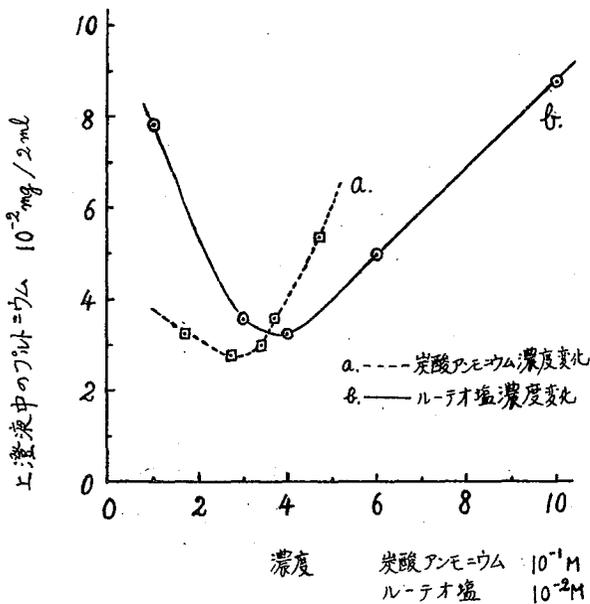


図.1. 炭酸アンモニウム, ルーテオ塩濃度変化による上澄液のプルトニウム量

実験と結果

1. 沈殿生成条件の選択

つぎの二方法を用いて沈殿の調製を試みる: a. プルトニウム(IV)とルーテオ塩の濃度は一定にしておき、炭酸アンモニウム濃度を変化させて、沈殿を作る, b. プルトニウム(IV)と炭酸アンモニウム濃度を一定にしておいて、ルーテオ塩濃度を変化させて沈殿を作る。各々の場合、上澄液中に残ったプルトニウム量を測定し、沈殿生成に適當な諸条件と調べた。その結果、図1に示すように、炭酸アンモニウム $0.27 M$, ルーテオ塩, $0.04 M$ 付近で、上澄液中のプルトニウム量が極小値を示している。

2. 沈殿の調製

約 $10 mg$ のプルトニウム(IV)を含む $2.5 N$ 塩酸溶液 $0.5 ml$ を $2 M$ 炭酸アンモニウム溶液に溶かして、原液とした。この原液より $0.25 ml$ とり、純水 $0.55 ml$ を加える。このようにして作

ったプルトニウム(IV)炭酸錯体を含むアルカリ性溶液に、 $0.2 M$ ルーテオ塩溶液 $0.2 ml$ を滴加し、沈殿を作る。遠心分離して上澄液を除き、 $2 ml$ の純水で3回、99%エチルアルコール、 $2 ml$ で2回洗う。このようにして得た結晶を以下の実験に使用した。

3. 化学的性質

黄緑色針状結晶。希塩酸には炭酸ガスを発生しながら溶解し、オレンジ色を呈する。上記結晶の純水および99%エチルアルコールへの溶解度は、 $1.1 mg Pu / 100g H_2O$, および $0.42 mg Pu / 100g C_2H_5OH$ ($25 \pm 2^\circ C$) である。

4. 組成決定

4-1 組成分析

2, 得た結晶を室温で 10^{-3} mmHg 下の減圧に保ち重さが一定になるまで放置乾燥する。炭酸含量はこの試料を 6N 塩酸で分解するときの前後の重量の変化より求めた。更に、ヘキサアミンコバルト(Ⅳ)イオン量は 475 m μ での吸光度測定, フルトニウム含量は、放射化学分析により求めた。ここで得られた結果と、この結晶を $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2-[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) としたときの理論組成とを表.1. に示す。実測値と計算値とはよく一致している。

		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Pu	CO_2
実測値	(%)	32.1	26.1	22.1
計算値	(%)	32.1	25.8	23.7

表.1. フルトニウム(Ⅳ)化合物の組成

ほぼ分解は終る。最終生成物は、化学分析と X 線回折の両者より $\text{PuO}_2 + \text{Co}_2\text{O}_3$ であることを確認した。熱分解に使用した化合物の組成と (I) とすれば、熱分解生成物 $\text{PuO}_2 + \text{Co}_2\text{O}_3$ の重さは当初供試量の 47.1% となり、実験的に得られた 48.0% とよく一致している。

4-3 結論

4-1 および 4-2 の結果より、この化合物の組成は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ である。

4-2 熱天秤分析

この化合物の空気中における熱分解過程を、カーン製エレクトロバランスを使って調べた。温度上昇速度を約 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ としたときの、温度に対する重量変化を図.2 に示した。

100 $^\circ\text{C}$ より減量は著しく、300 $^\circ\text{C}$ で

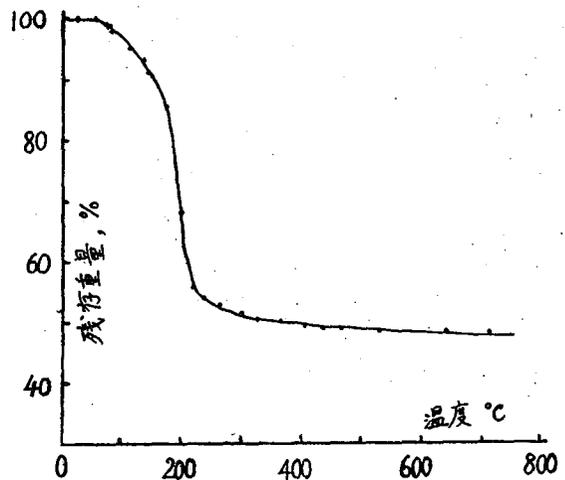


図.2. 熱分解曲線

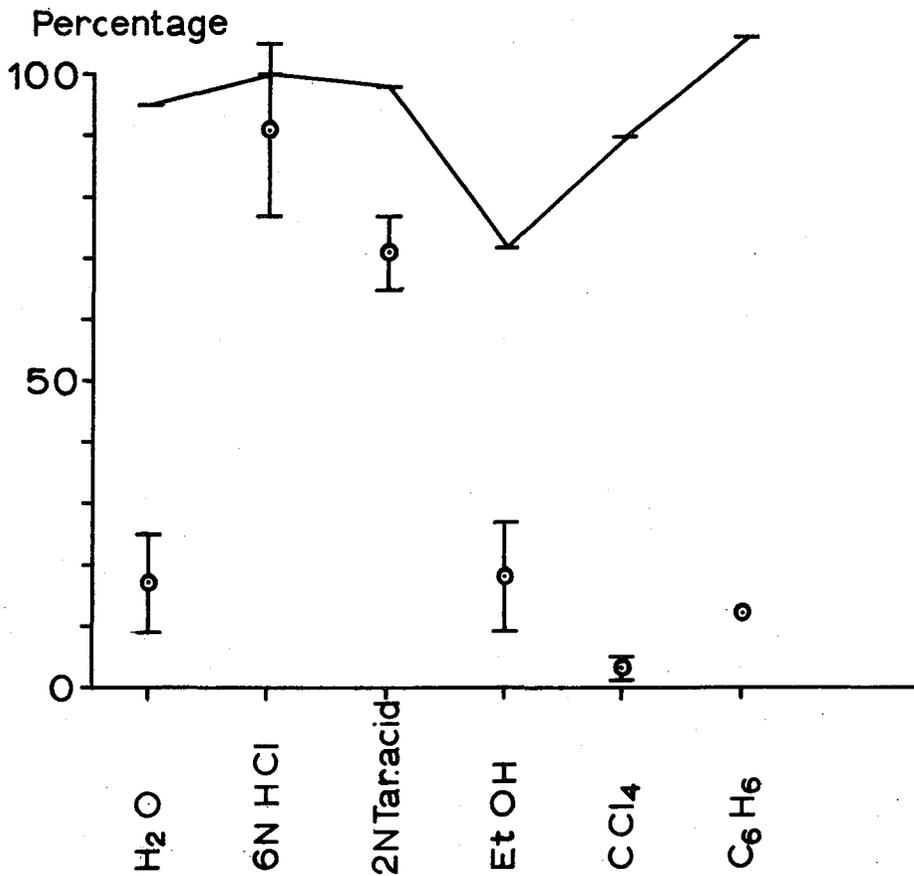


Fig.1 Solubility of ²¹⁰Po in airborne dusts in a number of reagents

- Mean value of soluble parts
- ┆ 95% Confidence level
- ∨ Sum of soluble and residual parts

ナトリウムアマルガムによるプルトニウムの
還元

2B21

原研 小林義威 石森富士郎

アルカリ金属アマルガムによるトレーサー量のアクチニド元素の還元について、Maly が最近報告しているが、それによるとプルトニウムは、大部分水銀相に抽出されず水相に残るといふ結果である。ウランがナトリウムアマルガムで還元され $0.3gU/100ml Hg$ 程度のウランアマルガムが得られるニとも、21回年会で報告したが、今回は、プルトニウムでの実験について報告する。まず比較的プルトニウムと似てゐるセリウムにより予備実験を行ない、その条件に基づいてプルトニウムをナトリウムアマルガムで還元した。その結果、トレーサー量の Maly の実験とは異なり、数十%のプルトニウムが抽出され、 $0.14g Pu/100ml Hg$ のプルトニウムアマルガムが得られてゐる。

[実験方法] ナトリウムアマルガムの調製 100 ml の水銀を陰極として水酸化ナトリウム水溶液を任意の時間一定電流で電解し調整し、水珠紋さらにエチルアルコールで洗って用ゐる。セリウム試料溶液 硝酸セリウムを酢酸にとかし蒸発乾固したの 5 0.1 M セリウム溶液となるように蒸留水にとかし、この 10 ml ($Ce \sim 140mg$) をとり任意の量の酢酸を加え、蒸留水で 150 ml とし調整した。セリウム還元 反応塔は、普通の水銀洗浄塔と同様のものの内径 2cm、高さ 100cm のガラス管で下端に毛細管がついてゐる。まず少量の水銀を加え、その上に水相と水銀相を分りするたため四塩化炭素 50 ml、ついで試料溶液 150 ml を加える。ナトリウムアマルガムは 2.05 mm の毛細管を通し約 $100 ml/15 min$ の速さで自由落下させた。水相と反応してゐる場合は一秒ほどである。反応終止の水銀相は、1M 塩酸で未反応のナトリウムを溶かし去り、のち 6M 塩酸を加え数分加熱しセリウムを溶かし出す。プルトニウム 使用したプルトニウムは、同位体組成が $^{239}Pu = 91.73(wt)\%$ 、 $^{240}Pu = 7.40\%$ 、 $^{241}Pu = 0.79\%$ 、 $^{242}Pu = 0.03\%$ のものである。プルトニウムの放射化学分析には、 ^{241}Pu の娘核種である ^{241}Am を分りする必要がある。本実験では、常法とされてゐるイオン交換樹脂法により ^{241}Am を分り精製した。精製したプルトニウムは苛性のセリウムとほぼ同様に処理を用いた。プルトニウムの実験は、限られた大きさのグローブボックス内で行なうための装置の大きさも制限され、反応塔は 70cm の高さとし、四塩化炭素は 10 ml、試料溶液は 120 ml とした。反応塔の下端には、フックを付けておき、連続して抽出は行なえず 100 ml のナトリウムアマルガムを数回に分けて、断続的にプルトニウムの抽出を行なった。集められた水銀相は、セリウム同様に処理した。定量 セリウムは、重量分析、プルトニウムは、 α 線の計数によつて定量した。

[結果と考察] セリウムのアマルガム化に対する、ナトリウムアマルガム・酢酸の濃度の影響を図 1, 2 に示した。最適条件としては ナトリウムアマルガムは 0.12 wt%、酢酸の濃度は 0.22 M となる。この条件で与られたセリウムアマルガム

ムは $0.1g\text{ Ce} / 100\text{ ml Hg}$ 程度である。

セリウムの場合の最適条件で行なったプルチウム抽出率を表1に示した。この結果はトレーサー量の Malý の報告とはかなり異なったものであり、明らかに 100 mg 以上のプルチウムが 100 ml Hg 中に抽出される。トレーサー量とモル比量でのナトリウムアマルガムによるプルチウムの抽出に対する差は、おそらく実験条件の相異にもとづくものであり、特に試料溶液の pH と水相と水銀相との接触時間（反応時間）の相異が大きな影響を与えておると考えられる。

試料溶液の pH の影響はついでプルチウムでは特に調べてないが、ウランの経路から pH が 5 以上では、反応中に加水分解生成物が生じ、ウランのナトリウムアマルガムへの抽出が急減する。プルチウムもほぼ同様の傾向を示すであろう。そのための本実験でも、ナトリウムアマルガムとの反応後、溶液の pH が ~ 5.5 以下にならないうような条件で実験を行なった。また接触時間が必要以上に長い場合は、再溶解という現象が起こるので一応一秒程度の接触に止らした。一方 Malý のトレーサー量の実験は、バッチ法であり、試料溶液の pH は 5 \sim 6 であり、また接触時間は 4 分とかなり長い接触時間である。したがって加水分解・再溶解の問題が生じ、プルチウムをより多く抽出できるといふ意味では適当な条件ではないうのである。大部分のプルチウムが水相に残ったのは当然であろう。

金属プルチウムの水銀への溶解度は $2.65g\text{ Pu} / 100\text{ ml Hg}$ (20°C) とわかる^{**}。現在本実験で得られたプルチウムアマルガムは $\leq 0.14g\text{ Pu} / 100\text{ ml Hg}$ であるがさらなる量のプルチウムを使用することは、溶解度は近いプルチウムアマルガムを作ることとは可能である。

図 1

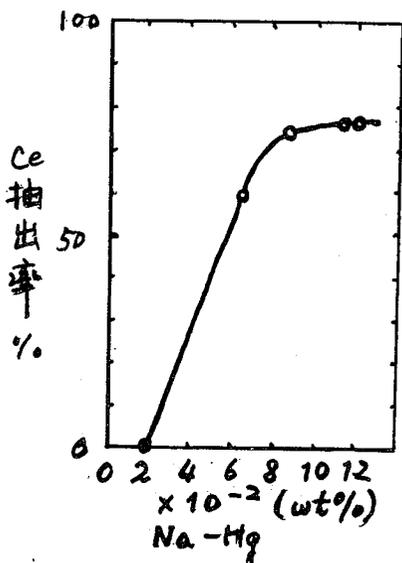


図 2

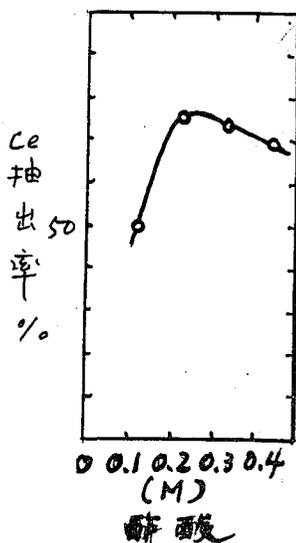


表 1

全量	Pu (mg)		抽出率 %
	Hg中	溶液中	
50	38	12	77
150	83	66	60
201	139	70	66

* J. Malý, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3 373 (1967).

** D.F. Bowersox & J.A. Leary, LAMS-2518 (1961).

アメリカシウムの化学(2) Am(V)溶液の調製およびその二、三の性質

(東北大・金研) 鈴木 進 ○原 光雄

ランタニドおよびアクチニド元素から、特に3価イオンからアメリカシウムを分離し精製する方法としてアメリカシウムの高酸化状態(V価およびVI価)における挙動に着目した方法が検討されている。フッ化物系でAm(VI)の溶解度が大きいことを利用した共沈法¹⁾は迅速であるがフッ化物の除去という問題を伴う。一方TTA抽出におけるAm(V)の挙動にもとづく方法²⁾は共沈法と併用すると効果的である。

Am(V)はAm(VI)溶液の酸性度を小さくすると還元されて生成するが、このAm(V)の化学的性質については不明の点が多い。そこでTTA抽出系におけるAm(V)の挙動を調べることによってAm(V)の性質について検討し、アメリカシウムの分離精製のための知見を得ようとした。

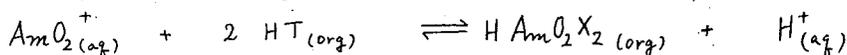
実験 Am(III)の0.1N硝酸溶液に硝酸銀および過硫酸アンモニウム溶液を加えて85~95°Cで10分間加熱した。それを水冷したのち酢酸緩衝液でpHを3~6に調整し、TTAのキシレン溶液で抽出した。アメリカシウムの大部分はAm(V)として水相に残りAm(III)は有機相に抽出された。Am(V)溶液をそのまま放置すると徐々に還元されAm(III)が生成するので使用直前にこの抽出操作を行なってAm(III)を除去した。

こうして得た溶液を用いてTTA抽出における分配比や抽出率が両相の接触時間、pH、TTA濃度などによってどう変わるかを検討した。一方ヘキソンやブチルアルコールを希釈剤として用いるとAm(V)はよく抽出されるので種々の溶液に逆抽出してそれらの溶液中でのAm(V)の安定性などを調べた。なお分配比および抽出率は両相を分離したのち一定量ずつ分取しAm-241の放射能を測定して算出した。

結果および考察

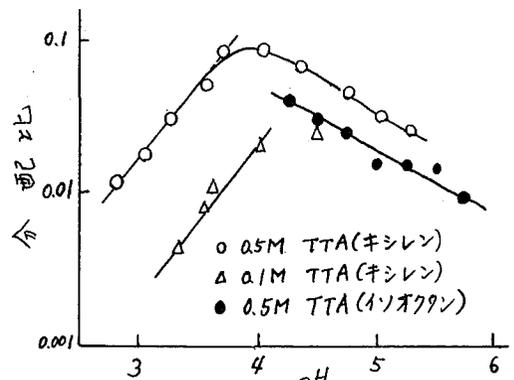
過硫酸アンモニウム(銀イオン触媒)で酸化して得たAm(VI)溶液に緩衝液を加えるとpH 3~6では還元されて大部分はAm(V)となる。Am(V)は水および有機物に対して比較的安定であるがそれでも毎時5%ぐらいの割合で還元された。Am(V)をTTA溶液で抽出すると分配比は1分後に一定値に達し、その後はわずかながら増加した。pH 3~6でAm(III)がTTA溶液にほぼ定量的に抽出されるのでこの増加はAm(III)が生成するためである。そこで分配比あるいは抽出率はAm(III)の寄与の少ない3分間隔った時の値を用いた。

第1図にTTAの濃度を一定にしpHを変えた時の分配比の変化を示した。pH 4ぐらいに極大がみられそれ以下では直線的に変化した。その傾きは1である。またこの領域でpHを一定にしTTAの濃度依存性を調べると第2図のような結果を得た。pH 3.60では実測値は傾き2の直線性を示した。以上のことよりpH 4以下の抽出平衡は次のように考えられる。

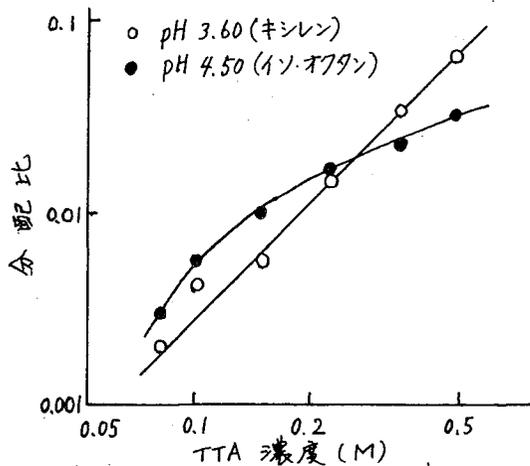


HTはTTA分子を示す。これは $Np(V)$ での抽出平衡³⁾と一致し、 $Am(V)$ が $Np(V)$ と同様に AmO_2^+ イオンとして溶液中に存在することを示している。一方第1図で約pH 4以上ではpHが高くなるにつれて分配比は減少した。他の希釈剤(シクロヘキサン, イソオクタン, ベンゼンなど)でも同様であった。このpH領域における分配比のTTA濃度依存性は第2図に示す通りで直線性はみられなかった。

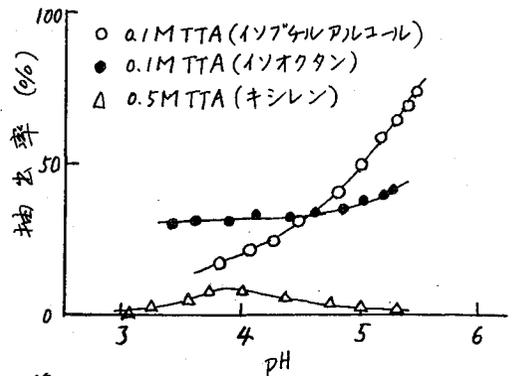
希釈剤としてイソブチルアルコール, ヘキサンを用いると $Np(V)$ ⁴⁾でみられるように $Am(V)$ はよく抽出された。その様子を第3図を示す。キシレンの場合のような極大はなくpHと共に抽出率は増大した。これは活性な酸素原子を有する溶媒が $Am(V)$ に配位するか, 配位している他の分子を離脱させることによって抽出されやすい種ができるためと考えられる。イソブチルアルコールで抽出したのちに種々の溶液に逆抽出して得た溶液について $Am(V)$ の安定性やTTA溶液との分配を検討したが定量的な知見は得られなかった。



第1図 $Am(V)$ の分配比のpH依存性



第2図 $Am(V)$ の分配比のTTA濃度依存性



第3図 TTAによる $Am(V)$ の抽出

文献

- 1) F. L. Moore, *Anal. Chem.*, **35**, 715 (1963).
- 2) J. R. Stokely, Jr. and F. L. Moore, *Anal. Chem.*, **39**, 894 (1967).
- 3) H. Irving and D. N. Edgington, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 314 (1961).
- 4) I. P. Alimarin and Yu. A. Zolotov, *Talanta*, **9**, 891 (1962).

極低濃度に於る放射性同位体の溶存状態の研究(そのV)無担体³¹Siの溶存状態

2 B 2 4

原 研 市川富士夫 ○佐藤 忠

極低濃度に於るケイ素の溶存状態は、ケイ素の適当なトレーサーが無い、検出感度の高い分析法が無い、放射化分析での放射化断面積が少い、等の理由によりほとんど知られてない。一方マクロ量での知見に基づいて、ラジオコロイドの生成に微量の不溶性ケイ酸塩が関係するとの推測が行なわれている。

³¹P(n, p)³¹Si 反応で³¹Si(T_{1/2}=2.62h)を製造して希薄溶液中でのケイ素の溶存状態を、陰イオン交換法、高速遠心分離法、を用いて検討した。また各水酸化物へ共沈する無担体³¹Siの共沈機構を検討した。

1. 50 mgの(NH₄)₂HPO₄を薬包紙に包み、グラフアイト棒に張り付けJRR-1のNo.1実験孔で2時間照射した。試料を水で溶解しCℓ型陰イオン交換樹脂カラムとH型陽イオン交換樹脂カラムを連続して通過させ流出液を集める。これ以外の照射条件では、照射中にリン酸塩の縮合が起り、³¹Siフラクション中に³¹P(n, γ)³²P反応の³²Pが混入する。JRR-2気送管、JRR-1水平実験孔、で通常の方法で照射した500 mg~10 gの(NH₄)₂HPO₄試料については、試料を電気炉中で185℃~150℃まで(NH₄)₂HPO₄からのアンモニアガスの放出に合わせて温度を下げ約4時間アニーリングを行なった。その後試料を水に溶解、Cℓ型陰イオン交換樹脂カラムとH型陽イオン樹脂カラムを連続して通過させた。流出液に³²Pが残っている時は、流出液をビーカーに集め直火で2時間激しく沸とうさせ、縮合リン酸をリン酸型に変え、再びCℓ型陰イオン樹脂カラムを通過させ、この流出液を集めた。

2. 上で得られた無担体³¹Siの希薄塩酸溶液に、HCl溶液、水、NaOH溶液、を加えPH 0~1.5までの種々なPH溶液を調製し、6万gで1時間高速遠心機で遠心分離を行なった。この条件では³¹Siはいずれも沈降しなかつた。

無担体³¹Siの希薄塩酸溶液をOH型陰イオン交換樹脂カラム通し³¹Siをカラムの上部に吸着させた。³¹Siを吸着した各々のカラムから0.1N~0.7NのNaOH溶液で³¹Siを溶離し、分配率とNaOH濃度の関係を両対数グラフ用紙にプロットし、-2の勾配を得た。

中性~酸性溶液からはCℓ型陰イオン交換樹脂に吸着されない事と合わせて無担体³¹Siの化学種は、アルカリ性溶液中ではSiO₃²⁻、中性~酸性溶液中ではH₂SiO₃であると推定した。

金属水酸化物への無担体³¹Siの共沈機構は金属によつて三つのグループに分れる。各々のグループの共沈機構を検討する為以下の実験を行なった。

① La(OH)₃

La(OH)₃へ共沈する³¹Siは、SiO₃²⁻担体が10⁻²M以上加わると共沈率が急激に減少する。しかしこの減少は、La量を増加すると回復する。La(OH)₃へ共沈する³¹Siの共沈率は~3NのNaNO₃の共存によつて影響されない。沈澱するLa(OH)₃が微量

でも ^{31}Si の共沈率が高い。これ等の現象より $\text{La}(\text{OH})_3$ へ共沈する ^{31}Si の共沈機構は、難溶性のケイ酸のランタン塩が生じ、これが $\text{La}(\text{OH})_3$ と共に沈澱すると考えられる。

表 1

沈 澱	沈 澱 量	沈 澱 条 件	共 澱 率
$\text{La}(\text{OH})_3$	1.0 mg	0.4 N Na OH	99.8 %
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1.0 mg	0.4 N Na OH	73.5 %
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.5 mg	6 N NH_4 OH	89.3 %
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4 mg	0.4 N Na OH	57.6 %
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.0 mg	0.4 N Na OH	19.0 %
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1.0 mg	0.4 N Na OH	8.5 %
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	2.0 mg	0.4 N Na OH	11.6 %
* ZnCO_3	1.0 mg	0.8 N Na_2CO_3	91.0 %
** CdCO_3	2.0 mg	0.8 N Na_2CO_3	15.7 %
CaCO_3	2.0 mg	0.8 N Na_2CO_3	5.2 %
SrCO_3	4 mg	0.8 N Na_2CO_3	6.2 %
BaCO_3	1.0 mg	0.8 N Na_2CO_3	5.1 %

* $x \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot y \text{ZnCO}_3$
 ** $x \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot y \text{CdCO}_3$

② $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ へ共沈する ^{31}Si は共存する陰イオンの増加によつて共沈率が減少する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ へ共沈する ^{31}Si の共沈率は沈澱する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量に著るしく影響させる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と母液を共存させて置くとある程度共沈率が増加する。あらかじめ作つて置いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ には ^{31}Si はほとんど吸着されない。これ等の現象より ^{31}Si の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ への共沈は、難溶性ケイ酸のカルシウム塩が沈降するとは考えられず、又単純な表面吸着とも考えられない。

③ $\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2$

$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2$ への ^{31}Si の共沈機構は、共沈率が低く、再現性も悪いので、水酸化物表面への ^{31}Si の吸着と考えられる。

ウランの核分裂生成物中のヨウ素のアイソトープのアイソマーについて

2 B 2 5

立教大学原子力研究所
斎藤雅司 桂川秀嗣 服部学

γ線スペクトロメトリーに高分解能のGe(Li)半導体検出器を用いると、他の検出器を用いる場合に比べ、化学分離操作がある程度省略できる。半減期の比較的短い核種を測定する場合、分離操作時間が短縮できるので非常に有利である。我々はGe(Li)検出器を用いて、天然ウランの核分裂生成物中のヨウ素を分離し、熱中性子照射後比較的短時間のうちに測定を行った。

γ線のスペクトロメトリーに用いたGe(Li)検出器はフレナー型で、有効体積は約8 ccである。前置増中器はORTEC 118型のもので、これをORTEC 410型増中器を通して、RCL 400チャンネル波高分析器に導いた。

エネルギーの分解能は ^{57}Co の122 keVで約2.4 keV、 ^{60}Co の1333 keVで約4.2 keVであった。

試料の照射及び分離

試料は硝酸ウランの結晶約50 mgを用いた。この試料を立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉の回転試料棚(熱中性子束 $\sim 5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)で約3分間照射した。ウランの核分裂生成物中のヨウ素の分離方法としては、I⁻キャリアを加え、酸化剤によりI₂として四塩化炭素抽出する方法が一般に行われている。我々は酸化剤として、次亜塩素酸ナトリウムを用い、できるだけ短時間でこの操作を行った。

照射した試料は分液ロート中でキャリア水溶液に溶解し、さらに四塩化炭素を加えて2,3回振り、NaClO水溶液を加えて約30秒間振りI₂をCCl₄層に抽出した。分離したCCl₄層に亜硫酸水素ナトリウム溶液を加えて、ヨウ素を水層に移した。この水層に硝酸銀水溶液を加えて、生成したAgIの沈澱を遠心分離器により分離した。

γ線の測定

分離された沈澱は容器に入れたまま検出器のクライオスタットチェンバーにのせ測定を行った。測定は照射後6分から2分間おきに100秒間の測定をくり返した。図1は照射後9分の分離されたヨウ素のスペクトルである。このスペクトルには多くのヨウ素のアイソトープのピークが現われている。エネルギー値及び半減期から ^{134}I 、 ^{135}I 、 ^{136}I 、 $^{137}\text{I} \rightarrow ^{137}\text{Xe}$ (3.9分)等を確認することができた。これらのピークの他に $E_{\gamma} = 271 \text{ keV}$ に3.8分で減衰するピークが認められた。

3.8分の半減期は ^{137}Xe (3.9分)の半減期に非常に近く、また分離操作の過程でXeの入ってくる可能性が考えられるので、四塩化炭素によるXeの抽出を試みた。この結果は図2に示すように ^{137}Xe 、 ^{138}Xe 、 ^{139}Xe のピークがはっきりと認められる。しかしこの抽出では271 keVのピークは認められなかった。よってこのピークはXeによるものではなく、ヨウ素に帰因するものと思われる。

図1において、3.8分で減衰するピークは271 keVピーク以外にはない。従ってこのピークはヨウ素のアイソトープのいずれかのアイソマーであると思われる。又この

ピークの崩壊曲線は減衰一方の直線であった。このことから、271 keVのγ線を放出する核種はウランの最初からの核分裂生成物のヨウ素であるか、或いはヨウ素の親核種であるテルルのアイソトープが非常に短い半減期を持ち、そのテルルから崩壊したヨウ素のアイソトープであるかのどちらかである。この点については現在検討中である。

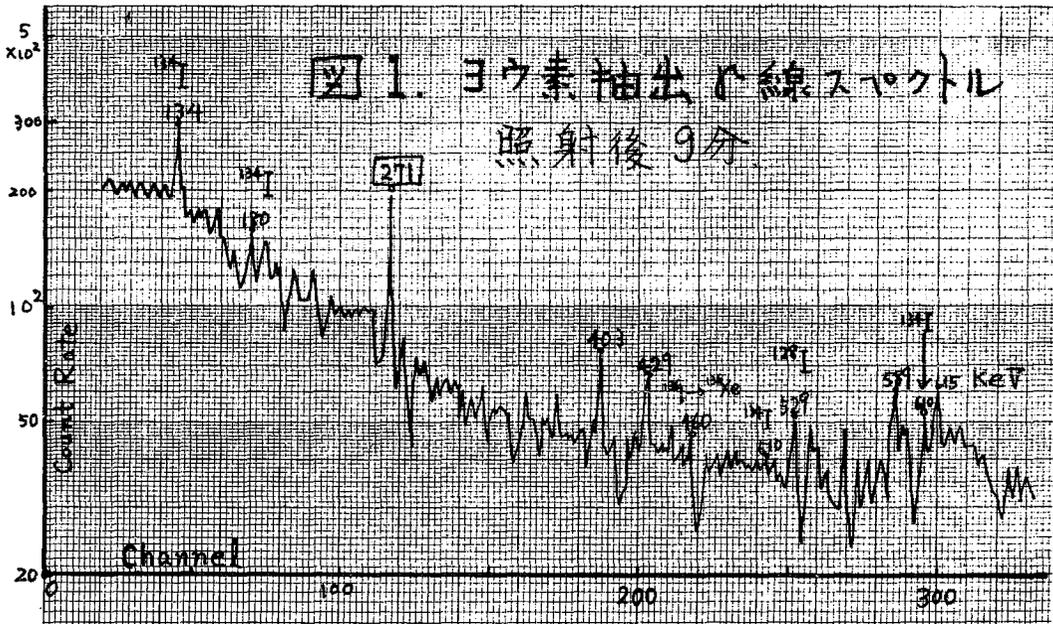


図1. ヨウ素抽出γ線スペクトル
照射後9分

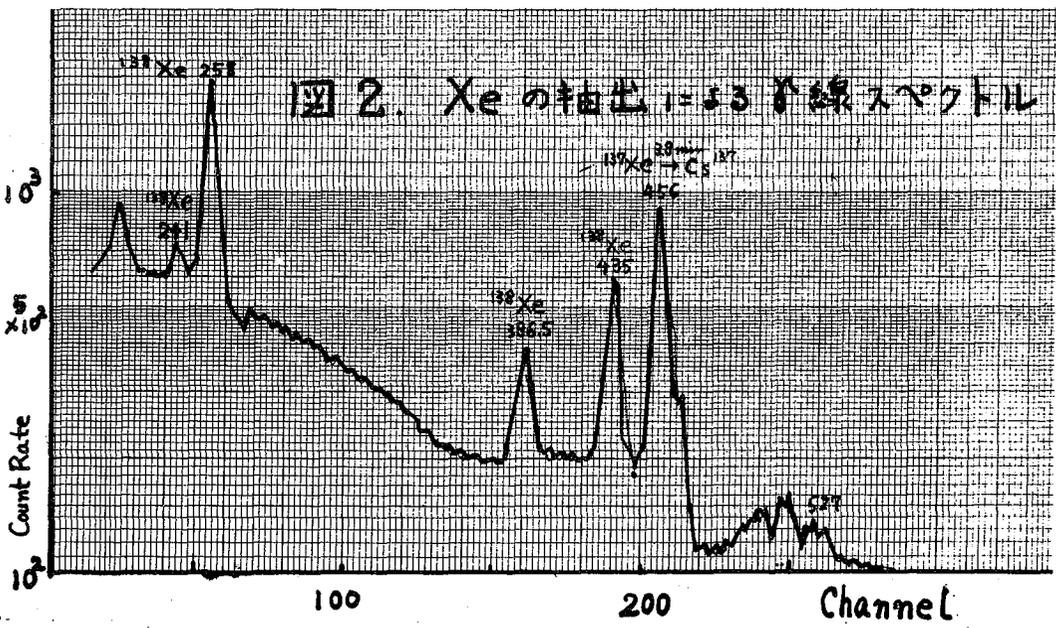


図2. Xeの抽出γ線スペクトル

核分裂生成物キセノンおよびヨウ素の挙動

2 B 2 6

(京大原子炉) 岩田志郎 O五井忠治 橋本哲夫
菅島和久 松下録治

目的: 原子炉の運転により燃料体中に生成した核分裂生成物の一部は 金属アルミニウムの被覆材を通過して 原子炉の一次冷却水中に溶け出す。これらの核分裂生成物のうち キセノンおよびヨウ素を冷却水中より短時間で分離分析し 冷却水中の溶存キセノンおよびヨウ素の経時変化量 各原子炉出力における溶存量などを測定するために 冷却水中から これらの核種を分離する際の基礎的条件および方法などについて検討することを目的とした。キセノンの分離法としては 四塩化炭素を用いる抽出法および活性炭を用いる吸着法を、ヨウ素の分離法としては 四塩化炭素を用いる抽出法をそれぞれ検討した。

実験方法: 原子炉の炉頂よりポンプで汲上げた一次冷却水を下に示すような操作をおこない キセノン ヨウ素 ブロムなどの核分裂生成物を冷却水より分離した。

冷却水中のキセノンガスなどのFPガスについては 冷却水中0.5 lを採水し、N₂ガスを3分間程度通気しながら FPガスを追い出し ドライアイス-アルコール温度に冷却した活性炭で捕集する方法を試みた。

キセノンの分離実験に関して、四塩化炭素による抽出法における抽出率および活性炭吸着法における吸着率の算出は 示見反されているキセノンガスを濃縮させた蒸留水を凍結し キセノンの融散を防ぐため その氷をドライアイス温度に保ちながら原子炉の圧気輸送管で照射して生成した¹³⁵Xeを用いて行った。

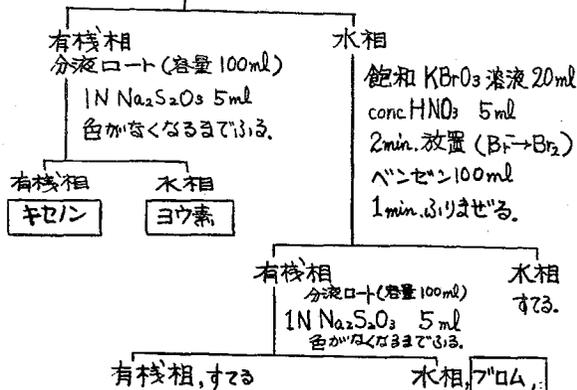
抽出法におけるヨウ素およびブロムの抽出率の決定は 中性子照射したテルルより壊変してできた¹³¹I および中性子で照射したブロムの中の⁸²Brをそれぞれトレーサーとして用いておこなった。

放射能強度の測定としては 3"-3"のNaI(Tl) 附属の波高分析器および2.0cc Ge(Li) 附属のそれを用いて γ線計測をおこない 放出γ線のエネルギーおよび半減期より 核種を同定した。

一次冷却水中のキセノン・ヨウ素などの迅速分離法

分液ロート(容量1 l)

試料(一次冷却水) 500 ml
粗体 1M-NaI 0.5ml
0.1M-NaBr 1ml 添加
10% NaClO 4ml
黄色がなくなるまで振り混ぜる。
(Br⁻→BrO⁻, I⁻→IO₃⁻)
3M-NH₂OH·HCl 2ml
conc HNO₃ 5ml
1min. 放置 (IO₃⁻→I₂, BrO₃⁻→Br₂)
CCl₄ 100ml 添加
1min. 振り混ぜる。



実験結果：有機溶媒抽出法で一次冷却水からキセノンを経分離する方法は冷却水に溶解した空気中のアルゴンに起因する ^{41}Ar や冷却水それ自身より生じる ^{13}N などによる汚染が多く抽出キセノンの精度よい測定が困難である。このようにキセノンの検出を妨害する ^{13}N は次亜塩素酸ナトリウム溶液のような酸化剤を添加することにより有機溶媒中に抽出されることか判明した。またこの荷電状態も検討した。これらの妨害を除去する方法として用いたのがキセノンに活性炭に吸着させる方法である。この吸着法によれば ^{41}Ar や ^{13}N は活性炭に吸着されない。しかし低温で吸着したキセノンは温度が上昇すると飛散するため測定時にもドライアイス温度で保存しなければならぬ欠点がある。これら抽出法と吸着法とで得られる結果の比較を図1に示す。

図2はドライアイス温度で中性子照射してえられたキセノンの γ 線スペクトルを示している。このキセノンを用いておこなった分離実験で抽出法における回収率は約20%程度であり活性炭吸着法における吸着率は60%程度であることがわかった。

ヨウ素の分離はブロム汚染およびヨウ素の化学形を考慮して前記の迅速分離法でおこなった。分離検出された核種は ^{133}I 、 ^{134}I 、 ^{135}I であり一次冷却水中のヨウ素量は原子炉の運転時間の増加とともに増加し運転の経過にしたがい ^{134}I 、 ^{135}I 、 ^{133}I の順に平衡値に到達することか判明した。

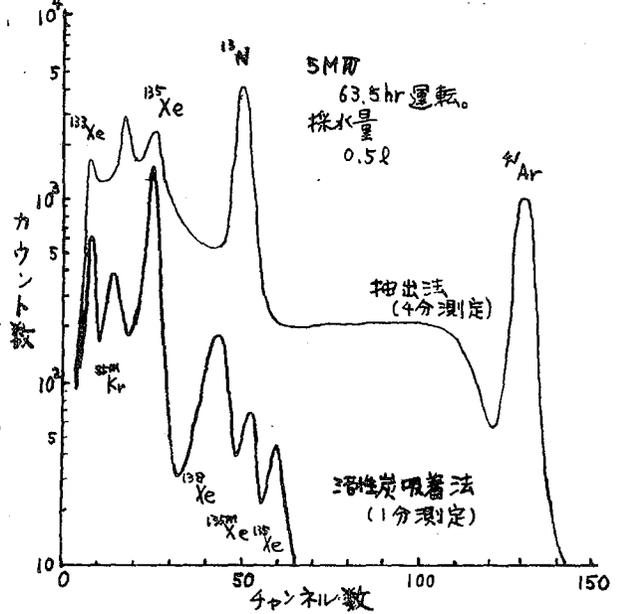


図1. キセノンの γ 線スペクトル。
3"×3" NaI (TL) で測定。

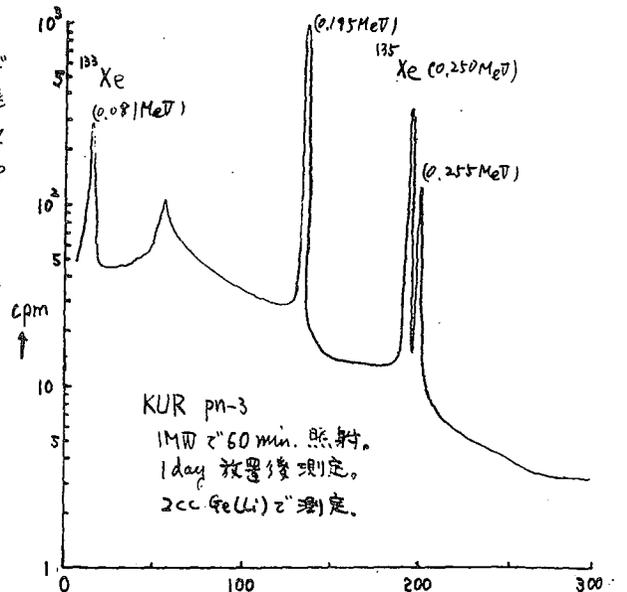


図2. 中性子照射キセノンの γ 線スペクトル。チャンネル数

ゲル中の自己拡散

(九大理) ○坂上作光、松浦良平

最近、分離・精製という実用的方面で新しい方法として幅広く利用されるようになって来た。セファデックスゲルをはじめ、一般的に網目構造を有するゲルあるいは高分子中での輸送現象は、非常に複雑な問題であるが、興味ある問題でもある。それに対して一つの知見を得る目的で、ここでは簡単な無機イオン、セシウムイオンの自己拡散係数を測定した。その結果得られた自己拡散係数の値を、更けイオンの場合、本質的には同じ現象と思われる電気伝導度の結果と合わせ考慮して、ゲル中の自己拡散係数のイオン濃度に対する依存性の特徴について、水溶液中の場合と、比較しつつ、定性的な考察を行なう。

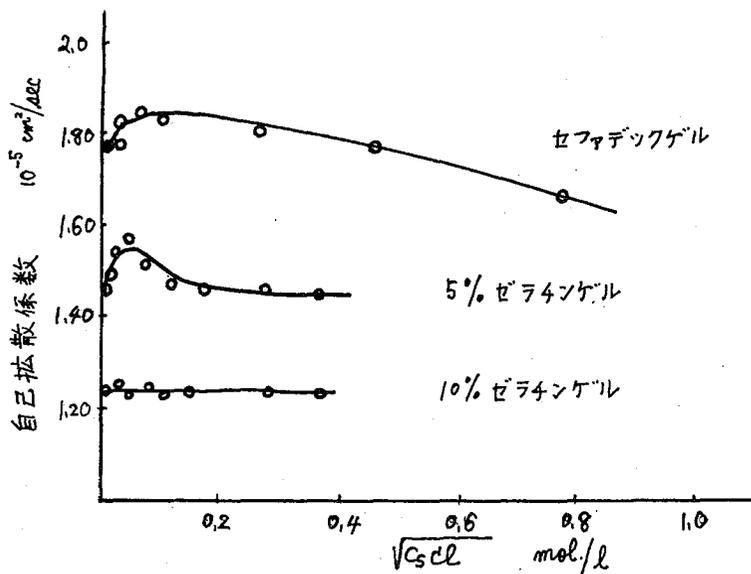
ここで用いたゲルは、セファデックス(G-50)と、ゼラチンゲルであり、ゼラチンゲルは、陽イオン交換樹脂(Dowex 50-X12)、陰イオン交換樹脂(Dowex 1-X8)を通して灰分を除去、精製したものを使用し、5%、10%の二種の濃度について測定した。セファデックスゲルについては、二日間程一定濃度の塩化セシウム溶液中で完全に膨潤させたものを、ゲルとして使用した。

測定方法はいわゆる *layer analysis method* と呼ばれるもので、拡散セルは、原理的には、Nachtrieb や Petit のものと同一であって、アクリライト板より出来ている。そしてトレーサーとして、セシウムの放射性同位元素である ^{137}Cs を用いた。なお、実験温度は、セファデックスゲルについては 25°C であるが、ゼラチンゲルについては、そのゾル化という点を考慮して、 15°C で行なった。

水溶液中のイオンの自己拡散に関しては、Onsager のより、理論的にかなり詳細に討論されている。その結果は、イオンの自己拡散係数は、 $D = \lambda_0 RT / |z| F^2 - \beta V E$ (β は定数) で表わされるように、極限当量イオン電導度と関連しており、自己拡散係数は、その濃度の平方根に対し、直線的に減少するというものである。しかし、この理論は極限則であって、全濃度範囲にわたって成り立つものではないが、濃度が希薄になればなる程、実験結果と一致するようになり、濃度零に外挿した点では、理論と実験値は正確に一致するものである。

ところで、ゲル中でのセシウムイオンの自己拡散係数の値を、濃度の平方根に対してプロットしてみると、水溶液中の場合とは、はっきり異なった興味ある点が現われる。拡散係数の大きさは、セファデックス、5%、10%ゼラチンと段々小さくなっていくが、水溶液中の場合、無限希釈に於ける自己拡散係数の値 D_0 が、大体 $2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ という事から判断すると、かなり水溶液中の場合に近い値となっている。ゲルという、網目構造を有する物質中では、その拡散径路が水溶液中の場合に比べ、長くなるという事からして、拡散係数が水溶液中の場合より小さくなるという事は、当然の事として理解されが、それでは、普通の固体中などよりは、ずっと大きく、水溶液中の数%の大きさにも及んでいるという事は、ゲル内部にイオンなどはかなり自由

に通り抜けられる部分が存在するという事を示している。このように、水溶液中の場合に近い自己拡散係数をもつておきかわらず、興味ある事は、イオン濃度が希薄なところで、水溶液中では濃度が希薄になるにつれて、直線的に増加するのに対し、ゲル中では、このような事は全く見られず、5%ゼラチン、セファデックスゲルに於てはむしろ減少している。このようなイオン濃度が低いところで、自己拡散係数が減少するという現象は、ゼラチンや寒天ゲル中で、他の二・三の無機イオンについて見い出されているものであって、ゲル特有なものと思われる。ところで、セファデックスゲルは、ゲルとは言いがち、ゼラチンなどとは全く異質のものであるが、自己拡散に関して、ゼラチンゲルなどと同じような特徴ある挙動を示しているという事から考えると、拡散に関しては全く同じ機構によるものと推察出来る。ところでこのようなゲル中特有の現象に関して、それを定量的に議論する理論は、ゲルの構造とか、ゲルとイオンの相互作用、又イオンの状態など複雑な問題が生じる為、現在のところ皆無であるが、ここで、定性的に考えてみると、セファデックスゲル中で当量電導度が希薄になるに従って、直線性からズレて大きくなるという事から判断すると、ゲルとイオンの相互作用、主として吸着などによりこのような、水溶液中の場合と全く逆の現象が起こるのではないかと推察される。



D. H. C. Thomas, et al., *J. Phys. Chem.*, 67, 1402 (1962)

と、界面に垂直な軸に沿っての反跳粒子の分布は台形であることがわかる。

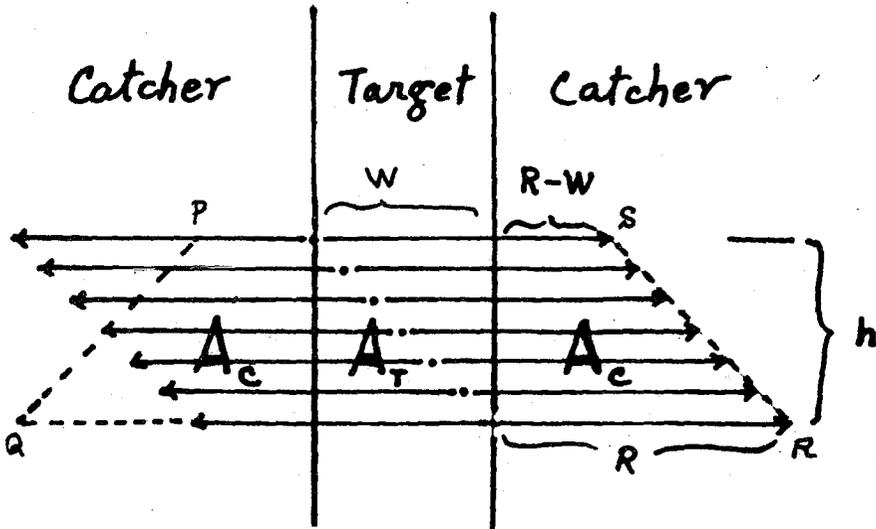
上述のことは、ターゲットと同質のキャッチャーを用いる場合であって実験できない。たゞ、Münzelらの実験のように、極めて希薄なウランアルミニウム合金をターゲットに採用し、アルミニウムキャッチャーではさんで実験する時は近似的に成立する条件である。

また、ターゲットと異質のキャッチャーを用いる実験でも、ターゲットから飛び出した反跳粒子はキャッチャーに入ると考えるかぎり、式(1)は成立し、 R はターゲット物質中での飛程を示す。

式(1)はNidayが三重積分を用いて得た関係式と一致する。

(附)

W が R より小さい場合には、式(1)は成立しない。この場合について第2図と同様の考え方をして第3図が得られる。



第3図 $W < R$ の場合

図から、 $A_T = Wh$ よって $h = A_T / W$

$$A_T + 2A_C = 2R \cdot h = 2RA_T / W$$

したがって、 $R = (A_T + 2A_C) \cdot W / 2A_T$

----- (2)

また、同質キャッチャーを用いた時の界面に垂直な軸にそっての分布は台形 $PQRS$ の形になる。また、Kakuharaらの実験結果を用い、酸化ウラン中のフィジョンプロダクトの平均飛程を式(2)を用いて求めてみる。

アルミニウム中におけるフィッションリコイルの
range dispersion

原研 東海研

石森富太郎, ○佐伯正克

フィッションリコイルの飛程は平均飛程を中心に長短両側に若干の分布を示す。これは主に飛程末端部での衝突による揺らぎ、ならびに核分裂の際フィッションリコイルが持去る運動エネルギーの揺らぎとに起因すると考えられている。多くの研究者は、リコイル核をコリメイトした実験により、この range dispersion は正規分布であることを実証している。また、アルミニウム中での飛程も信頼できる測定がなされている。

本報では、range dispersion を正規分布と仮定し、コリメーションを行わない実験を行ない広い質量範囲のリコイル核につき range dispersion を求めた。

(1) 実験。93%濃縮²³⁵Uの約0.5mgを硝酸塩にかえ、エーテルに溶かし、40×50mmのアルミニウム箔(3.39±0.04 mg/cm²厚)上へ \sim 1mm各辺3mmを残して、できるだけ均一に広げ、赤外ランプ下で乾燥ターゲットとした。ターゲットのウランをぬった側を裏側、他を表側となづける。一方、キャッチャーには各種厚さ、40×50cmのアルミニウム箔を用い、第1表のようにターゲット集合体を作った。

第1表 ターゲット集合体 [数字は各箔の厚さ(mgAl/cm²)]

型	裏側 第2箔	裏側第1箔 +ターゲット	表側 第1箔	表側 第2箔	表側 第3箔	表側 第4箔
1	2.60±0.02	3.39±0.04	2.08±0.02	2.08±0.02	3.39±0.04	
2	1.435±0.004	3.39±0.04	1.435±0.004	1.435±0.004	1.435±0.004	
3		3.39±0.04	1.435±0.004	1.435±0.004	1.435±0.004	1.435±0.004

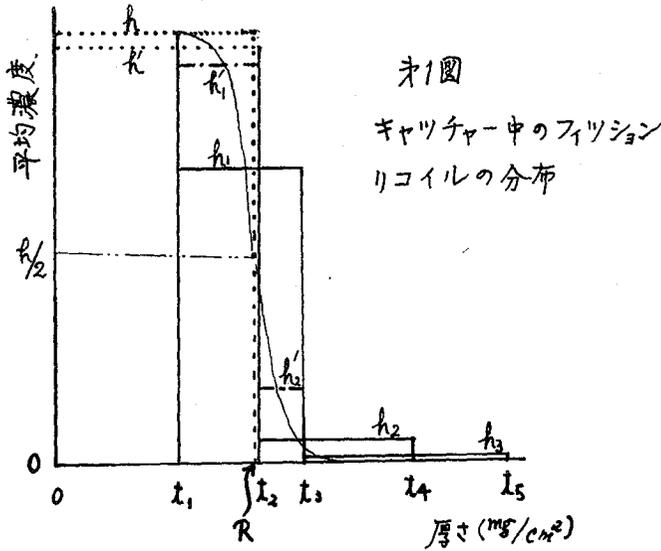
照射後1日放置し、ターゲット集合体を解体する。各の箔のγ線スペクトルを測定し、それぞれのピークの壊変から、キャッチャーに捕捉されたリコイル核の分布を求めた。

(2) 解析。実験で得られた値を、それぞれの箔の厚さでわり各キャッチャー内のリコイル濃度平均値が得られる。また、裏側・表側は等方反跳を仮定して同方向に重ねた。こうして整理された結果は第1図に示した例の如くなる。図は厚さ(0~t₁), (t₂~t₃), (t₃~t₄)および(0~t₂), (t₂~t₄)の5枚のキャッチャーを用いた実験を示し、リコイル平均濃度 R_1, R_2 および R_3 が実測されている。表裏両側の第1箔中の平均濃度 R および R' は次式を仮定して算出した： $R_1 = R t_1 + R_1(t_3 - t_1) + R_3(t_4 - t_3)$, $R_2 = R' t_2 + R_2(t_4 - t_2)$ 。

こゝに R は平均飛程であり Sugarman-Panontin²⁾のアルミニウム中の値を採用した。同様の考え方で $t_1 \sim t_2$, $t_2 \sim t_3$ 等に対する平均濃度 R'_1, R'_2 などが算出される。

つぎに、飛程 $> 3.89 \text{ mgAl/cm}^2$ の核種は(0~3.39) mgAl/cm²厚に対するリコイル平均濃度を1として、また飛程 $< 3.35 \text{ mgAl/cm}^2$ の核種は(0~2.08) mgAl/cm²厚に対するそれを1として、こゝまで得られた各厚さに対する実験・計算値を各実験ごとに標準化した。この値は上述のように平均濃度であるから、リコイル濃度(放射能濃度)対厚さグラフ上で線分と

第2表
range dispersion



質量数	%半値巾	
	本報	中原
86	—	26.4
89	—	27.3
95	14.2	—
97	16.0	—
99	17.1	25.4
103	17.9	—
111	—	30.4
115	—	24.0
131	25.2	—
132	29.2	—
133	26.4	—
135	30.6	—
137	—	18.6
141	34.6	—

して表示される。本研究ではコリメーターを使用しないので、飛程が正規分布するならば、リコイル核はキャッチャー内で累積分布函数($\int_0^x \phi(x) dx$, $\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$)にしたがって分布する。この函数は正規分布の σ さえ与えれば形が定まるから適当な σ_g を与え、以下のように求めた σ_f との比(σ_f/σ_g)が1となる σ を求めて真の σ 値とした。

すなわち、厚さ t_1, t_2 を R からの σ_g 数で表わす。この厚さ内にあるリコイル核の数(全放射能)は累積分布函数の t_1 から t_2 の定積分に相当するから、その定積分で得られる面積を $(t_2 - t_1)$ で割った値を $[2 \text{対} \int \phi(x) dx]$ 表に入れプロットすべき σ を求める。この操作でデータはリコイル濃度対厚さの正規確率紙上に真として記入できるようになり、特定核種に対する諸量は飛程の真 $(R, 0.5)$ を通過する直線となるべきである。よって、その直線の傾きを最小自乗法でもとめ、傾きから σ_f を求める。

この操作をくり返し($\sigma_f/\sigma_g = 1$)となる真の σ を求めること上述の通りである。この σ 値から半値巾 $W = 2.355\sigma$ を算出した。

(3) 結果。質量数95~141にわたる9核種について上述のようにして求めたアルミニウム中のrange dispersionを第2表に示す。同表には中原²⁾の実験値から本報の解析法を用いて得た値も併記した。大約20%内外の半値巾は在来のコリメーターを用いた諸実験の結果と一致しているといつてよい。たゞ、質量数の大きい二三の核種で大きなrange dispersionが得られているが、これについては更に検討を要する。

引用文献

- 1) J.A. Panontin, N. Sugarman, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1321 (1963)
- 2) H. Nakahara, TID - 23365 (1966)

Fission Track 法によるKURの中性子束測定

2 B 3 0

(京大原子炉) 岩田 志郎 ○ 橋本 哲夫
 (阪府大) 西村 進
 (金沢大理) 中西 孝 阪上 正信

目的: Fission Track 法による中性子線密度の測定は, 箔放射化法等に比して簡便,かつ半永久的に飛跡を保存する点や, 同一の核分裂性核種を含む箔を何度も使用できる点が特徴であり, 核種を違ふことにより核分裂反応のしきい値を利用して中子スペクトル評価も可能である。

逆に既知の中性子束のもとで照射し Fission Track を観察することにより, 中子で困難であった極微量の核分裂性元素の検出および核データを得る事が出来, この方面への応用が盛んにほりつつある。ここでは基礎的研究として, KUR の各種照射設備における中性子束を, 熱中子については天然ウラン中の²³⁵U, 速中子については²³²Th の核分裂反応 (> 1.2 MeV) を用いて測定した。得られた結果を箔放射化法による値と比較検討するとともに, 核分裂飛跡保存材として用いた白雲母とポリカーボネート(以下ポリマーと記す)により得られた値も比較せんことを目的とした。

方法: 天然ウランおよびトリウムを硝酸アンモニウム溶液から, 金張り銅板, アルミニウム板, ニッケル板上に電着し, αスペクトル, αカウントにより電着量を求め, これに雲母およびポリマーを電着させ, 各照射設備にて一定時間照射した。照射後雲母については46%フッ酸室温にて30分間, ポリマーについては6N-NaOHで超音波発生のもと50℃にて30分間エッチング処理を行ひ, 顕微鏡写真より求めた飛跡密度から計算式により中性子束を求めた。

結果: 中性子束は次式により求めた

$$F_i = \frac{\rho_i}{K \cdot N_i \cdot \sigma_f \cdot t_i \cdot E}$$

ここで F_i : 中性子線束密度 ($cm^{-2} \cdot sec^{-1}$) ρ_i : 誘発核分裂飛跡密度 (cm^{-2})
 K : 飛跡の検出効率 N_i : 電着板上の原子密度 (cm^{-2})
 t_i : 中性子照射時間 (sec.) σ_f : 有効核分裂断面積 (cm^2)

E はエッチング処理により表面が削りとられるための補正係数で次式で表わされる。

$$E = 1 - \left\{ 1 - \left(\frac{l_{max}}{R} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ここで, l_{max} : 顕微鏡観察での最大飛程 (μ), R : 飛跡の最大飛程 (μ)
 核分裂) コロフマ2コa 分裂片が放出され, 飛跡保存材の幾何学的効率が1/2である
 ことと, 分裂片の空気中飛程が平均20mm以上であることから $K=1$ とみはしてよい。
 また雲母の場合エッチング処理によりトラックの巾がぼけられるだけで表面は殆んど削られるひので $l_{max} = R$ とはり $E=1$ として計算した。

以上の操作により得られた結果を Au-箔放射化法により得られた値とともに表 I に示す。これからトラック法より得られた値は放射化法の値とよい一致を示していること

がわかる。ネリマー法は上式の補正を加えたものであるが、空母法と比較してはだいぶ
 少なく低い中性子束が得られている。その原因としては、照射前の空母には極微量
 量含まれている核分裂可能な核種のうち不均一に分布していたもので自発核分裂を行
 ったものがそのまま残されていたこと、それらが中性子照射中に核分裂し、見掛
 け上飛跡密度が多いために出てきた事、エッチングにより平滑な表面の「マズ」が数之ら
 れて多いためである事も考えられる。その他にネリマーの場合には空母に比して放射線
 線(この場合、主としてγ線)により分解され易いことから強放射線下ではいくら
 かの fading があるかも知れない。事実、水圧輸送管(3×10⁹R/Ar.)に30分間照射し
 たネリマーは分解が著しく、トラックは観察できなかった。しかしながらネリマー
 自身に核分裂可能な核種を含まないこと、トラックが長い(≈18μ)ため、マズ等
 との区別が容易である。これらのことから空母より優れている。
²³²Puによる速中性子束の評価も行なったが、重水および黒鉛設備においては検出不可
 可能なほど少なかった。

表 1

照射設備	運転 出力 (KW)	熱中性子束 (n/cm ² .sec)		
		Fission Track		Activation
		Mica	Poly carbonate	* Au-foil
重水設備	100		(2.34 ± 0.17) × 10 ⁹	2.45 × 10 ⁹
	1000	(2.28 ± 0.11) × 10 ¹⁰	(2.1 ± 0.2) × 10 ¹⁰	2.51 × 10 ¹⁰
	2000		(3.7 ± 0.4) × 10 ¹⁰	
黒鉛設備	1000	(2.47 ± 0.25) × 10 ¹⁰	(1.84 ± 0.15) × 10 ¹⁰	1.79 × 10 ¹⁰
	2000		(2.77 ± 0.90) × 10 ¹⁰	
	3000		(4.67 ± 0.55) × 10 ¹⁰	
E-3	1000	(3.80 ± 0.38) × 10 ⁶	(3.4 ± 0.4) × 10 ⁶	
	4000		(1.2 ± 1.0) × 10 ⁷	
	5000		(1.8 ± 0.2) × 10 ⁷	
Pn-1	1000	(4.80 ± 0.48) × 10 ¹²	(4.6 ± 0.5) × 10 ¹²	3.71 × 10 ¹²
Pn-3	1000	(5.46 ± 1.09) × 10 ¹²	(3.7 ± 0.2) × 10 ¹²	4.49 × 10 ¹²
Hydro	1000	(1.58 ± 0.16) × 10 ¹³ **	(1.7 ± 0.2) × 10 ¹³	1.57 × 10 ¹³
Slant	1000	(1.68 ± 0.17) × 10 ¹² ***	(1.1 ± 0.1) × 10 ¹²	

* 京大原子炉 押田,他データによる。

** glassによる

*** glassの結果にも含む。

γ線スペクトロメトリーによる核反応断面積の決定法

石河寛昭, 渡辺保治
日本原子力研究所

γ線スペクトロメトリーによる新しい物質定量法を応用して核反応断面積の比較決定法に関する研究について述べる。

核反応断面積の既知な標準物質および未知な測定物質との混合試料に対して中性子照射を行なうと次の関係より測定物質の核反応断面積 σ_2 を求めることができる:

$$\sigma_2 = \frac{N_1 \cdot D_1 \cdot \sigma_1 (1 - e^{-\lambda_1 t}) e^{-\lambda_1 t'}}{N_2 \cdot D_2 (1 - e^{-\lambda_2 t}) e^{-\lambda_2 t'}} \quad \dots (1)$$

ここで、 N_1, D_1, σ_1 および λ_1 はそれぞれ標準物質の原子数、壊変数、反応断面積、および壊変定数で、 N_2, D_2 および λ_2 はそれぞれ測定物質の原子数、壊変数、および壊変定数である。なお、 t は照射時間、 t' は冷却時間を示している。(1)式から明らかなごとく、混合試料を用いると中性子束密度を求めする必要はなく、したがって、中性子束密度の変動ならびに測定値の不正確さに起因する反応断面積の誤差は完全に除かれることになる。

さらに、反応生成物の壊変数 D を求めるにあたっては、混合試料であるためグラフ上で peeling 法により標準物質および測定物質の混合スペクトルを解析することができるが、peeling を行なうさいの誤差ならびに複雑性、さらには標準カロログの必要性などいくつかの欠点を伴う。

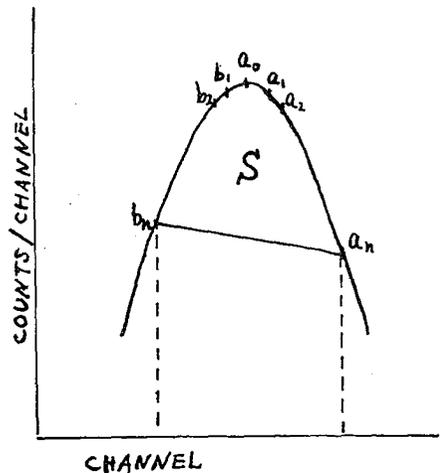
したがって、γ線スペクトロメトリーによる新しい物質定量法を本研究に適用すると、peeling 法は不要となり、壊変数 D を求める代わりに Full energy peak の部分面積 S にて置換可能であるので、コンプトン散乱部分の影響は全く無視することができる。すなわち、標準試料および測定試料の混合スペクトルにおけるそれぞれの部分面積 S を求めるには図において示すごとく次式より得られる。

$$S = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i - \frac{2n+1}{2} (a_n + b_n) \quad \dots (2)$$

つぎに、それぞれの試料について、部分面積 S と γ線 emission rate D_r との比が等しい値をもつ ($S/D_r = k$ (const) $\dots (3)$) ような channel 間隔 n を決定して、しかる後に、(2)式に従って面積 S を算出する。(参照: "γ線スペクトロメトリーによる物質定量法" (石河, 三輪)。なお生成核種の壊変数 D と γ線 emission rate D_r との間に次の関係がある:

$$D_r = \frac{\alpha}{1+\alpha} D \quad \dots (4)$$

ここで、 α は着目している γ線の遷移の割合で、 α は内部転換係数である。よって(3)および(4)式より



次式を得る：

$$D = S(1 + \gamma) / k \cdot \gamma \quad \dots (5)$$

従って(1)式を次の如く表わすことができる。

$$\phi_2 = \frac{N_1 \cdot S_2 (1 - e^{-\lambda_1 t}) e^{-\lambda_1 t}}{N_2 \cdot S_1 \cdot \sigma_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) e^{-\lambda_2 t}} \cdot \frac{\alpha_1 (1 + \gamma_2)}{\alpha_2 (1 + \gamma_1)} \quad \dots (6)$$

(6)式からして、本法による核反応断面積の測定においては、通常の方法では必要とされる比較的測定困難で大きな測定誤差の生じ易い中性子束密度ならびに壊変数などの測定要素を必要としない。

さらに、先に述べに如くコンプトン散乱部分のスペクトルが完全に無視できるので、ある元素中にいくつかの同位体が存在している場合でも、反応断面積を測定しようとする核種についての同位体分離をすることなく、他の同位体が存在しているままで、*target* 核種として使用することができる。また、同一元素中に含まれているある同位体を反応断面積既知の標準核種として他の同位体を反応断面積未知の測定核種とする場合には、(6)式において原子数 N を求める必要がなく、ただ存在比のみで置き換えることができる。

Ge(Li) 検出器による核分裂生成物のガンマ線測定

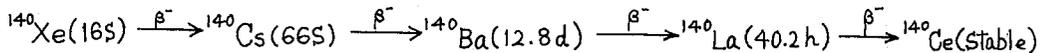
日本原子力事業 松島安義
大東祥晃, 下島光

目的；核分裂生成物中の放射性核種を同定するため、またその分析方法を検討するために高分解能 Ge(Li) 検出器を用いて、核分裂生成物からのガンマ線スペクトルを測定し、核分裂生成物中の各核種とその量を決定する方法について検討した。
方法；UO₂ (13%濃縮ウラン) 約 9.45 mg を秤量し、ポリエチレン製袋に封入して、原子炉 (TTR-1、中性子束約 $2.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で 4 時間照射した。照射後 1 日から 300 日まで冷却時間を変えて、試料のガンマ線スペクトルを測定した。測定系は ORTEC 製 Ge(Li) 検出器 (3 cc)、前置増巾器 (101 X L)、主増巾器 (201) および東芝製 200 ch。波高分析器で構成した。

測定に際してはベータ線および軟 X 線を阻止するため、カドミウム板 (厚さ 0.5 mm) 2 枚とアクリル板 (厚さ 5 mm) を線源と検出器との間に配置した。

Ge(Li) 検出器の検出効率は ¹⁴¹Ce (145 KeV)、⁵¹Cr (323 KeV)、¹⁹⁸Au (412 KeV)、¹⁸⁷Cs (662 KeV) および ⁵⁴Mn (842 KeV) の標準線源を用いて決定した。

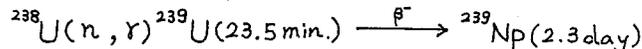
一方、実験値を評価するために、ウラン-235 の核分裂生成物の核データ (崩壊系列、核分裂収率、半減期、分岐比)、核分裂断面積、および熱中性子束などの定数を用いて、核分裂生成物の量を計算した。質量数 72 から 166 までの系列について、各核種の放射能を計算した。例えば、質量数 140 の崩壊系列は



のように表わされる。

結果；1 日から 30 日まで冷却した全核分裂生成物のガンマ線スペクトルを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 において、228 KeV および 278 KeV に核分裂生成物でない ²³⁹Np のガンマ線が現われている。²³⁹Np は



によつて生成したものである。

Ge(Li)検出器を用いる ^{138}Xe のガンマ線 スペクトルの研究

(立大原研) 戸村健児, 宮地延吉

核分裂で生ずる短寿命Xe核種の核的性質を研究するために、四塩化炭素による溶媒抽出で希ガスを他の核分裂生成物から迅速に分離した後、Ge(Li)検出器でガンマ線測定を行った。本研究の目的は (1) ^{137}Xe , ^{138}Xe の正確な半減期の測定, (2) ^{138}Xe のガンマ線のエネルギーならびに相対強度を測定することにより奇-奇核である ^{138}Cs のレベル構造解明の鍵を提供すること, (3) 四塩化炭素に他の如何なる短寿命希ガス核種が抽出されるかを明らかにすることである。

実 験

(1) 溶媒抽出法

$5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{秒}$ の熱中性子で3分間照射した15~20 mgの硝酸ウラニル結晶を、四塩化炭素と NaHSO_3 水溶液の入った分液漏斗に移し、約20秒振とうする。有機層を少量の NaHSO_3 水溶液で洗浄後、20 mlの水が入っているビーカーに移し、 γ 線測定を行う。なお、測定中にXeが有機層から逃げないことは、同様な方法で測定した ^{137}Xe , ^{135m}Xe の半減期がそれぞれ9.2時間、 15.4 ± 0.9 分であることをからも明らかである。

(2) 測定器

立教大学原子研で作った有効体積9.6 ccのGe(Li)検出器を77°K, 1200 Vのバイアス電圧で使用した。前増中器, 主増中器, 波高分析器はそれぞれORTEC 118A, 410, RCL 400 チャンネルである。 ^{57}Co の122 KeV, ^{60}Co の1333 KeV光電ピークで測定した分解能は3 KeV, および4.8 KeVである。エネルギーキャリブレーションは ^{22}Na , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{88}Y , ^{137}Cs , ^{133}Ba で行った。

(3) 計数効率

各光電ピークの相対強度を測定するために、 γ 線のエネルギーと計数効率の関係を予め標準線源を使用し求めた。(電気試験所検定の ^{22}Na , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs) その結果 γ 線のエネルギーをE(MeV)とすると計数効率は $C = (8.04 \pm 0.29) \times 10^{-4} E^{-1.432}$ の関係で表わされた。

結果ならびに考察

(1) ^{137}Xe , ^{138}Xe の半減期

種々の時刻に γ 線スペクトルを測定し、各ピークの半減期を求めた。Table 1 に ^{137}Xe , ^{138}Xe に帰属すると思われるピークのエネルギー値ならびに実測された半減期の値を示した。これらの値ならびに誤差は最少自乗法で計算した。Table 1の値を加重平均して求めた半減期を他の研究者の結果と比較するとよい一致が見られる(Table 2)。

なお ^{138}Xe の半減期としてしばしば引用されてきた17分の値は高過ぶるようと思われる。恐らくこの高い値の原因は ^{138}Xe の娘である32分の ^{138}Cs の影響によるものと思われる。

Table 1. Half-lives obtained for photopeaks from ^{137}Xe and ^{138}Xe

Photoppeak energy (KeV)	Run 1 (min)	Run 2 (min)
455	3.87 ± 0.1	3.86 ± 0.08
153	15.4 ± 0.2	15.0 ± 0.2
243	15.1 ± 0.4	15.4 ± 0.7
257	14.9 ± 0.4	15.1 ± 0.3
397+402	14.3 ± 0.7	14.6 ± 0.9
435	14.5 ± 0.7	14.7 ± 0.2
1767	16.1 ± 0.5	14.8 ± 0.5
2002+2014	15.2 ± 0.8	15.6 ± 0.5

Table 2. Comparisons of the half-life values obtained for ^{137}Xe and ^{138}Xe with literature values

Author	Half-life (min.)	
	^{137}Xe	^{138}Xe
This work	3.86 ± 0.08	15.0 ± 0.2
Glasoe, Steigman (1940)		17 ± 1
Sugarmann (1949)	3.9	
Holm et al. (1963)	3.9 ± 0.1	
Clarke, Thode (1964)		14.0 ± 0.2
Onega, Pratt (1964)	3.95 ± 0.11	
Kamamoto et al (1965)		15
Patzelt, Herrmann (1965)	3.87 ± 0.15	14.5 ± 0.5
Anchor, Keech (1967)	3.80 ± 0.05	14.1 ± 0.8

(2) ^{137}Xe ならびに ^{138}Xe の γ 線

^{137}Xe に帰因するものと思われる γ 線は、 455 ± 1 KeV のみであった。従来、種々の研究者により ^{137}Xe の γ 線として報告された 0.15, 0.25, 0.35, 0.60 MeV のピークは恐らく 3,2 分の ^{89}Kr の混在に帰因するものと思われる。 ^{138}Xe に属する γ 線のエネルギーならびに相対強度を Table 3 に示した。なお、比較のために Alväger 等による Ge(Li) 検出器を使った結果、Ochenden, Tomlinson の NaI(Tl) による結果を併記した。相対強度に関する我々の値の誤差は 10% 以下と思われる。本実験では Alväger 等も観測できなかった 1767, 2002, 2014 KeV の相対強度も測定できた。

Table 3. Energies and relative intensities of γ -rays accompanying the decay of ^{138}Xe

This work		Alväger et al. (1968)		Ochenden, Tomlinson (1962)	
Energy (KeV)	Intensity	Energy (KeV)	Intensity	Energy (KeV)	Intensity
153 ± 1	23	154.3	15.0	160	33
243 ± 1	9.8	243.1	9.6		
257 ± 1	100	258.6	100	260	100
397 ± 1	18	396.6	20.0		
402 ± 1	6.1	401.5	7.5	420	40
435 ± 1	5.2	434.2	60.5		
				510	8
1767 ± 2	55	1768	—		
2002 ± 2	19				
2014 ± 2	2.8				

I-134のDecay Scheme

2 B 3 4

日本原子力研究所

梅沢三十一, 〇鈴木敏夫, 月橋芳広, 竹腰英子

目的 I-134は β 安定核からはなれた中性子過剰核²¹, かつ中性子82の殻の近傍に位置する奇-奇核であり, 原子核構造的には¹²⁸I, ¹³⁰I, ¹³²Iなどにおけるdecay scheme, およびこれらの母核¹²⁸Xe, ¹³⁰Xe, ¹³²Xeのlevel schemeの結果と比較し, 殻近傍における原子核構造の変化を検討することが出来る。他方²³⁵Uの核分裂において質量数134の核分裂生成物の収率は, この近くの他の質量数のものにくらべて異常に高い。またTe, Iの両方においても質量数134以上の核種のdecay schemeはまだ十分明らかにはなっていない。幸い核分裂生成物よりTeを良い収率で純度よく分離することが出来るので, 質量数134の β -chainに属する短寿命核分裂生成物のうちTe以降の核種の核的性質を調べることとし, まず¹³⁴Iのdecay schemeを明らかにすることを試みた。

試料調製 サク酸ウラン(天然ウラン)100-500mgをJRR-1気送管によって10-20分間中性子照射し, ¹³⁴Teの親核種¹³⁴Sb(0.8m)が減衰するまで数分間放置した後, 濃HCl 1mlに溶解し, 煮沸してTeの酸に状態をIV価にそろえ, 水で希釈して2N HClとし, 銅箔を10-20分間おさませる。銅箔をとりだし, 表面に析出したTeを少量の濃HNO₃で銅表面と共に溶解し, 水で希釈し0.2-0.3N HNO₃とし, H型陽イオン交換樹脂柱に吸着させ, 1N HNO₃でTeを溶出する。分離したTe溶液(10-15ml)にはI担体10mgをくわえアンモニアアルカリ性にし, 1M NaHSO₃を数滴くわえて70分間放置する。つぎに, HNO₃で酸性にし1M NaNO₂数滴くわえて同容のCCl₄で抽出する。抽出されたIは1M NaHSO₃数滴をくわえて水で逆抽出する。再び酸性にして抽出をくりかえす。最後に逆抽出した溶液に0.1M AgNO₃を滴下してAgIを沈殿させる。15mm径の口漏斗で口渡し, 両面にセロテープをはり, 適当な大きさに切ってγスペクトロスコープ用試料とした。β測定試料は, 沈殿の一部をAl製の枠にはったマイラ膜(8μ)の裏面にマウンティングし, セロテープで裏面をおった。γ-γ角度相関測定には, 逆抽出した溶液を6mm径のポリエチレンビンに入れ試料とした。

測定 (1) β放射能。メタンガスをを用いた端窓型比例計数管のβ-decayを追跡した。その結果, 測定開始時において共存するほかの放射性核種としては¹³³I(7%), ¹³²I(4%)のみが検出された。この程度の混入には¹³³Iの530 KeVと線以外にはγスペクトロスコープにほとんど影響しない。

(2) γ線スペクトル。ORTEC製同軸型Ge(Li)検出器(有効体積20cc), および自製の同種検出器(有効体積8cc)によってγ線スペクトルを測定し, 各γ線の強度比およびβ放射能との比を求めた。γ線スペクトルの例をFig. 1に示す。

(3) 5"×4"ウエル型NaI(Tl)検出器によってγ線のサムスペクトルを測定し, β-transitionと直接連したレベルのエネルギーを調べた。Fig. 2にそのスペクトルを示す。

(4) γ-γ同時計数法。3"×3"NaI(Tl)検出器とGe(Li)検出器とを180°方向に配置し, NaI側で846 KeV, 884 KeVなどいくつかの主要なγ線エネルギーに対応する英で

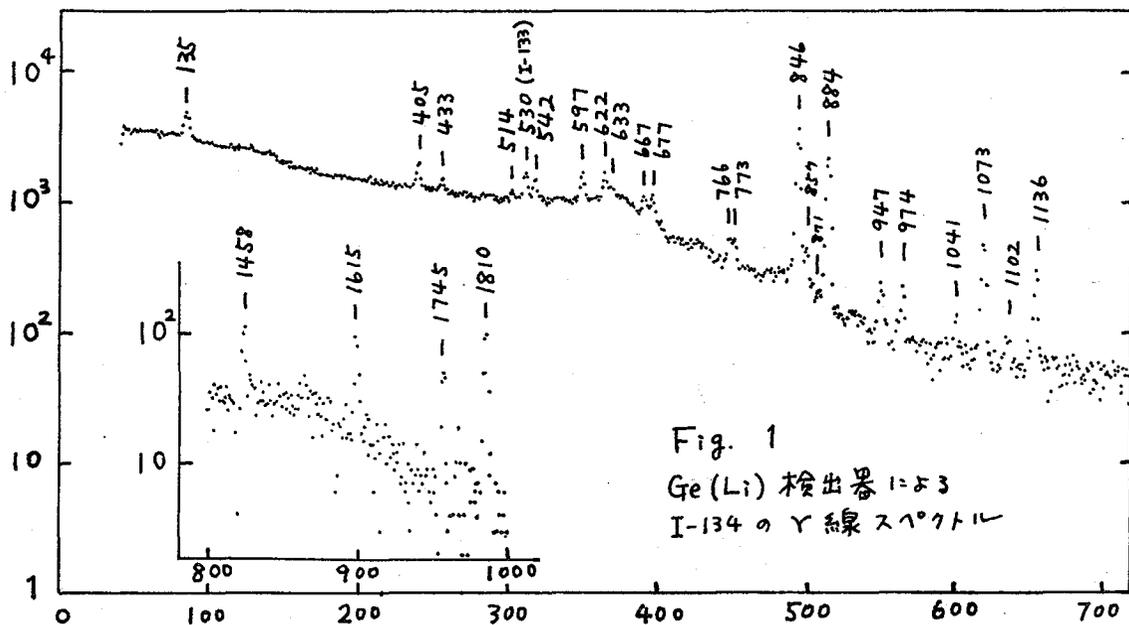


Fig. 1
Ge(Li) 検出器による
I-134 の γ 線スペクトル

gateを用き, Ge 検出器で
同時計数スペクトルを測定
した。なほ γ - γ 角度相関に
ついては知見をさるべく試
みてみる。

結果 現在までの報告さ
れていいる結果^{2,3)}にからへて,
 γ 線エネルギー, 強度など
においていくつかの新らし
い知見を得た。これにそと
がいて改善した新らしい
 ^{134}I の decay scheme につ
いて論ずる。

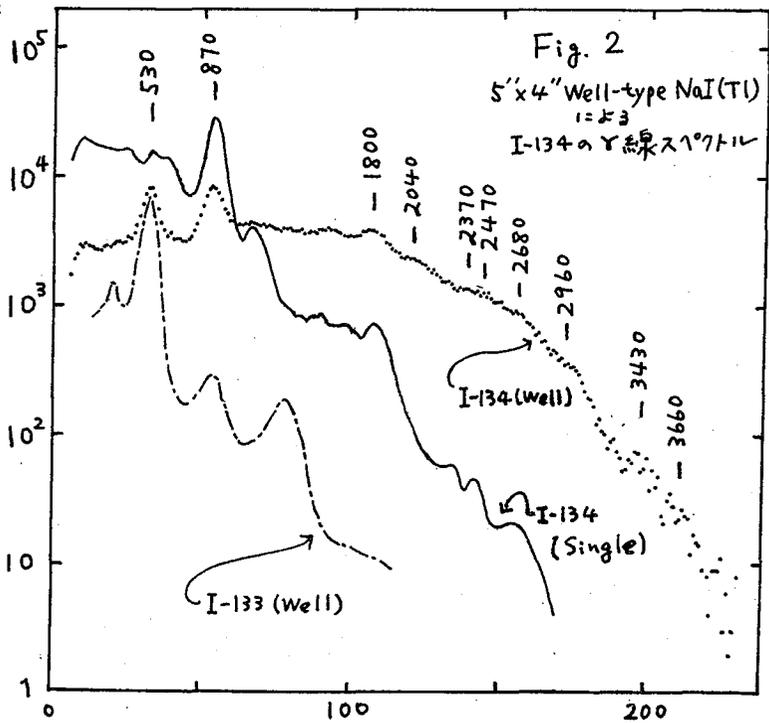


Fig. 2
5'x4" Well-type NaI(Tl)
による
I-134 の γ 線スペクトル

1) 梅沢弘一, 岡下宏, 未発表

2) N. R. Johnson et al., Phys. Rev. **122**, 1546 (1961)

3) C. M. Lederer et al., Table of Isotopes, Sixth Edition (1967)

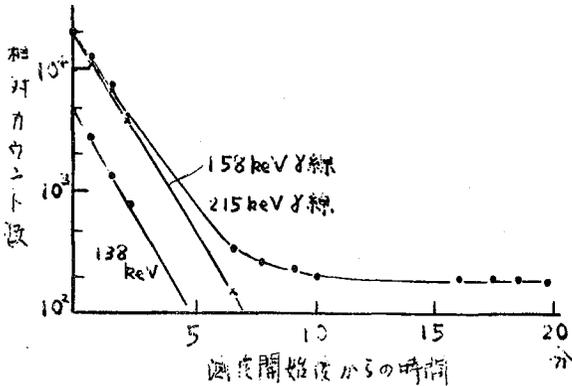
^{77m}Ge の崩壊

2 B 3 5

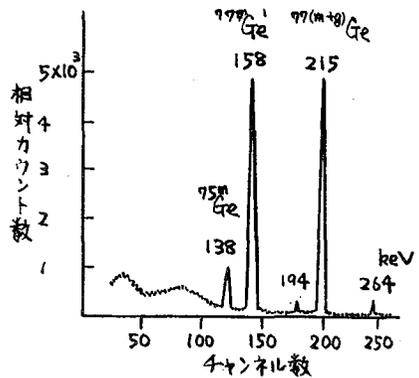
京大工研 西朋太, 藤原一郎, 中京弘道,
今西信嗣

目的: これまで ^{77}Ge の 158 keV 準安定状態の崩壊の研究はいくつかのグループによってなされてきた。しかし, ^{75m}Ge および ^{77}Ge 基底状態からの β 線および γ 線の影響が大きく, 例之ばこれまで得られた半減期の間でも相当のばらつきがある。そこでわが水は新しく Ge(Li) 固体検出器を用いてこの崩壊を研究した。

実験: 濃縮度 93.55% の ^{76}Ge 金属粉末を KUR (ニューマック チューブ) で 1 または 2 分照射した後, 1 ~ 1.5 分後 2 cc Ge(Li) 固体検出器—1024 チャンネル PHA で γ 線を測定し, ^{77}Ge の基底状態への遷移に基づき γ 線および ^{77}As に β 壊変した後に生ずる γ 線のエネルギーおよび強度をもとめた。また照射後 20 ~ 30 分して, Ge ゲーゲットを (HF + H₂O₂) で溶かし更に As 担体, NaI を加えて, H₂S を通じて As₂S₃ を沈殿させた。As₂S₃ は濃アモニア水に溶解し, 王水に加えて汚染してきた Ge を塩化物で飛ばしさらに蒸発乾固してから NaI(Tl) と 4 レーヨノンカウンタで 240 keV γ 線を測定して β 壊変で生ずる ^{77}As の存在量をもとめた。才 1 図には ^{77}Ge の試料で得られた典型的な崩壊曲線を 才 2 図には照射 1.5 分後の γ 線スペクトルを示す。



才 1 図 各 γ 線の崩壊曲線



才 2 図 ^{77m}Ge (+ ^{75m}Ge) の γ 線スペクトル

結果および考察: 上の図からわかるように 158 keV γ 線と 138 keV γ 線とはたかによく分離し, 前者は $^{77m}\text{Ge} \rightarrow ^{77g}\text{Ge}$ 遷移のみによるものであるが, 215 keV γ 線は ^{77m}Ge からくるものと ^{77g}Ge からくるものとの 2 つの成分の重なりである。 ^{77g}Ge は (n, γ) 反応で直接 ^{76}Ge から生ずるものほか $^{76}\text{Ge}(n, \gamma)$ でできた ^{77m}Ge から IT による流れによっても生ずる。照射後 t 分後の 215 keV γ 線の単位時間当りの計数は $N_m \gg N_g$ を考慮すると

$$d_{cpm} = K_{215} [N_m^0 \lambda_m e^{-\lambda_m t} + (N_g^0 + \epsilon_{IT} N_m^0) \lambda_g e^{-\lambda_g t}] \quad (1)$$

で与えられる。Kは215 γ の2cc Ge(Li)固体検出器による光電ピーク計数効率、 λ は崩壊定数、 ε は崩壊当りの γ 線、 N_0 は照射直後の核の存在数、 m , g はそれぞれ準安定状態、基底状態をよめる。

215 keV γ の崩壊解析は $\lambda_g = 11.3$ 時間と固定して行なった。その結果、158 keV γ 線と215 keV γ 線のいずれの崩壊解析で得られる半減期もよく一致し、結果は 55.7 ± 0.6 秒であった。Lyon達は79.3% ^{76}Ge O₂で中性子で照射し、比例計数管で β 線を測定し、半減期 53.6 ± 0.9 秒を得ている。— J.B. Vander Kooi達は同様の実験で215 keV γ 線をNaI(Tl)シンチレーションカウンタで検出して半減期 59 ± 2 秒を得た。 ^{75}Ge からの β 線および ^{77}Ge からの γ 線の影響を考慮に入れるとわれわれの値がよいように思える。また158 keV γ 線と215 keV γ 線の強度比として $I_{158\gamma} / I_{215\gamma} = 0.47 \pm 0.01$ を得た。この強度比をよめる際に必要な光電ピーク効率はIAEA標準線源(^{241}Am , ^{57}Co , ^{203}Hg , ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{54}Mn), ^{77}Ge , および ^{198}Au を利用してよめた。J.B. Vander Kooi達は $I_{158\gamma} / I_{215\gamma} = 0.55 \pm 0.04$ を得ていて今回の値よりかなり大きい値をしめしている。

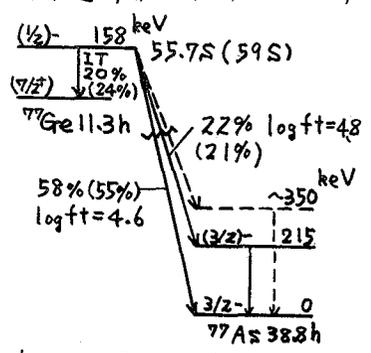
^{77}As は ^{76}Ge の中性子照射時および照射後化学分離までの間に、 ^{77m}Ge の β 崩壊で直接生ずるほか(β , γ) および ^{77m}Ge のITで生ずる ^{77g}Ge からの流れに生ずる。したがって化学分離時 t_{ch} の ^{77}As の存在量 N_A^{ch} は、 $\lambda_m \gg \lambda_g$, λ_a を考慮すると、

$$N_A^{ch} = (N_a + \varepsilon_p N_m^0) e^{-\lambda_a t_{ch}} + \frac{t_{ch} (N_g + \varepsilon_{IT} N_m^0)}{\lambda_g} \quad (2)$$

となる。 N_a^0 は照射直後の ^{77}As の存在量である。したがって照射時間を $t_0 \ll 1/\lambda_g$ とすれば、

$$\frac{\varepsilon_{215m}}{\varepsilon_p} = \frac{d_{m215}}{K_{215}} \left[\frac{t_0}{1 - e^{-\lambda_m t_0}} \right] / \left[N_A^{ch} - \frac{t_{ch} d_{g215}}{K_{215} \varepsilon_{215g}} \right] \quad (3)$$

d_{m215} , d_{g215} はそれぞれ215 keV γ 線の崩壊を1式で崩壊解析したときの照射直後のみかけの計数率である。この解析の結果 ^{77m}Ge の β 崩壊に基づく215 keV γ 線の全 β 崩壊数に対する割合 $I_{215\gamma} / I_p$ は 0.27 ± 0.03 となる。この値はLyon達の得た 0.28 ± 0.05 とよく一致している。 ^{77m}Ge に基づく γ 線は158 keV, 215 keV以外に、350 keV付近に $I / I_{215\gamma} < 1\%$ の弱いものがみられた。これは ^{77m}Ge の半減期から、 $m \rightarrow g$ 遷移はE3またはM4であることが予想されるが、M4と仮定して、内部転換係数の理論値 $\alpha = 7.8$ を用いると158 γ の部分半減期は15.5分となり、 $\log t_{158} A^2 E^9 = -0.3$ でM4遷移のシステムツクスに反する。したがって遷移はE3と考えてよい。この図はこの実験で得られた ^{77m}Ge の崩壊図で図中にはE3遷移の α の理論値 $\alpha = 0.89$ (sliv. Band) を使用したときの各遷移の崩壊率および $\log t_{158}$ 値を示している。()内の数字はJ.B. Vander Kooi達がよめた崩壊率である。 ^{77m}Ge の崩壊を ^{75g}Ge の崩壊との類似性から検討を加えた。 ^{75m}Ge についても同様の実験をよめた。



第3図 ^{77m}Ge の崩壊図

C 会 場

