

A 会 場



Ge(Li)半導体検出器による白金族元素の熱中性子放射化ガンマ線スペクトル分析法について

(名大工) ○ 広瀬 昭夫 石井 大造

諸言: $3''\phi \times 3''$ NaI(Tl) 検出器を用いた場合の白金族元素の熱中性子放射化ガンマ線スペクトル分析法については既に報告した⁽¹⁾。近年一般的に利用可能となり半導体検出器は NaI(Tl) 検出器と比較してγ線に対しきわめて高い分解能を持ち、多くの元素の非分離同時定量が可能となつてゐる。化学的同族元素相互の定量に半導体検出器を用いることは非常に有利である。本研究では白金族各元素のガンマ線スペクトルとその時間的変化、光電ピークの感度及びその半減期を測定し、これらのデータをもとに各元素の定量法を明らかにし、特に $3''\phi \times 3''$ NaI(Tl) 検出器による定量法との比較を行つた。

方法: 試料は各白金族元素の 1~500 μg を水溶液として口紙 (2cmφ) に浸み込ませて調製し、JRR-3 (熱中性子束 2×10^{13} n/cm²·sec) の気送管を 20 分間照射し、のち 6 CC Ge(Li) 半導体検出器に ND 製 1024 チャンネル波高分析器と連結して照射直後よりγ線を測定した。ピーク面積はベースライン法を求めた。

結果: 上の方法によつて得た生成放射性核種の λ , γ線エネルギーと白金族元素の核データ中に組み入れて Table 1 に示した。また Table 2 には各元素の主な光電ピークとその感度を示した。なお使用した半導体検出器の分解能 (半値幅) は約 6 KeV であつた。次に各白金族元素の特性を述べる。

(1) パラジウム 光電ピークはいづれもα線領域にあつて NaI(Tl) 検出器法では他の白金族元素からの妨害を受け易く、一般に化学分離が要求される元素であつたが Ge(Li) 検出器法では、88 KeV を用いて他の白金族元素から非分離で定量することが出来る。

(2) 白金 定量には ¹⁹⁹Au から 158 KeV を用いるのがよい。NaI(Tl) 検出器法ではルテニウム、オスミウム、イリジウムからの光電ピークにより妨害を受け、一般に化学分離を必要とする場合が多い元素であつたが、Ge(Li) 検出器によれば、これらの妨害は完全に除去することができ、他の白金族元素から非分離のみ、定量出来る。

(3) ロジウム ¹⁰³Rh の存在比が 100% の放射化断面積も比較的大きく、半減期がきわめて短いことから、ごく短時間の照射で飽和値に近い感度が期待でき短時間照射即時計数を行い半減期を追跡することにより、他の白金族元素から非分離で定量することが出来る。この際 Ge(Li) 検出器を用いれば、ロジウムの光電ピーク 51 KeV, 556 KeV が他の白金族元素から妨害を受けるとは少なく、半

減期の追跡も NaI(Tl)検出器法より容易に行うことができると考えられる。

(4) イリジウム 高感度長寿命であるので長時間冷却後¹⁹²Irからの317 KeVを用いるほか白金族元素から非分離の定量もできる。パラジウム、白金、ロジウム中のイリジウムは半減期の大差を利用して、ルテニウム、オスミウム中のイリジウムは放射化感度の大差を利用して、それぞれ非破壊分析が可能である。

(5) ルテニウム 長時間照射、長時間冷却後¹⁰³Ruからの498 KeVを用いるが他の白金族元素から、影響が少なく好都合である。NaI(Tl)検出器法では¹⁹²Irからの468+485 KeVが重なって妨害となるが、Ge(Li)検出器法ではピークは完全に分離され、妨害なしに定量できる。早期計数が可能な場合は¹⁰⁵Ruからの265 KeV、670 KeVを用いるのも他の白金族元素から、妨害が少なくよい。ルテニウムの489 KeV、オスミウムの129 KeV、646 KeVを用いるルテニウム、オスミウムの同時定量は、NaI(Tl)検出器でもGe(Li)検出器でも可能である。

(6) オスミウム 長時間照射、長時間冷却後¹⁹¹Irからの129 KeVまたは¹⁸⁵Osからの646 KeVを利用するものが便利である。NaI(Tl)検出器法ではイリジウムの存在はオスミウムの定量に対し、光電ピークが重なって常に妨害になるがGe(Li)検出法ではオスミウムの646 KeVに対するイリジウムのピークの妨害は存在しない。

Table 1 白金族元素の核データ

親核種	存在比	崩壊様式	子核種	半減期	α, γ線エネルギー
¹⁰⁸ Pd	26.7	10±2	¹⁰⁹ Pd	13.5分	22.2
			¹⁰⁹ Ag	39.2分	22.2, 88
¹⁹⁶ Pt	25.2	0.8±0.1	¹⁹⁷ Pt	18分	66.8, 77, 191
			¹⁹⁹ Pt	31分	68.8, 74, 197, 246
¹⁹⁸ Pt	7.19	3.9±0.8	¹⁹⁹ Pt	31分	318, 475, 540
			¹⁹⁹ Au	3.14日	70.8, 158, 208
¹⁰³ Rh	100	12±2	¹⁰⁴ Rh	4.4分	20.2, 51, 77, 97
			¹⁰⁴ Rh	4.4分	21.2, 556
¹⁹¹ Ir	38.5	260±100	¹⁹² Ir	1.42分	
			¹⁹² Ir	74.4日	67, 136, 206, 296
¹⁹³ Ir	61.5	130±30	¹⁹² Ir	74.4日	309, 317, 468, 485
			¹⁹⁴ Ir	19分	588, 605, 613
⁹⁶ Ru	5.57	0.21±0.02	⁹⁷ Ru	2.88日	上
			¹⁰³ Ru	39.8日	67, 295, 328, 643
¹⁰² Ru	31.6	1.44±0.16	¹⁰³ Ru	39.8日	216, 325
			¹⁰⁵ Ru	4.5分	20.2, 498
¹⁰⁴ Ru	18.5	0.7±0.2	¹⁰⁵ Ru	4.5分	20.2, 265, 315, 393
			¹⁰⁵ Rh	45分	46.9, 670, 720
¹⁸⁴ Os	0.018	<200	¹⁸⁵ Os	93.6日	20.2, 130
			¹⁸⁵ Os	1.5日	21.2, 152, 320
¹⁹⁰ Os	26.4	?	¹⁹¹ Os	14分	61.1, 646, 718, 825
			¹⁹¹ Os	16日	74
¹⁹² Os	41.0	1.6±0.4	¹⁹¹ Os	16日	64.9, 129
			¹⁹¹ Os	4.9分	64.9, 129
¹⁹² Os	41.0	1.6±0.4	¹⁹² Os	30.6分	64.9, 180, 218, 251
			¹⁹³ Os	30.6分	281, 299, 321, 362
					388, 419, 460, 486
					558

Table 2 光電ピークの感度

元素	半減期	核種	光電ピークエネルギー	感度 CPM/μg, Me
Ru	4.5分	¹⁰⁵ Rh	130	4.5×10
		¹⁰⁵ Ru	265	1.5×10
			469	1.8×10
			670	8.0
			720	1.5×10
Rh	4.4分	¹⁰⁵ Rh	320	6.8
		⁹⁷ Ru	216	5.2
		¹⁰³ Ru	498	1.7
		¹⁰⁴ Rh	51	1.9×10 ⁵
		¹⁰⁴ Rh	556	7.8×10 ³
Pd	13.5分	¹⁰⁹ Ag	88	5.4×10 ²
		¹⁹³ Os	460	4.5
Os	30.6分	¹⁹³ Os	460	4.5
		¹⁹⁶ Os, ¹⁹⁷ Ir	129	4.7×10
Ir	93.6日	¹⁸⁵ Os	646	3.1×10 ⁻¹
		¹⁹⁴ Ir	328	3.8×10 ³
		¹⁹⁴ Ir	295	1.9×10 ³
		¹⁹² Ir	317	(5.7×10 ²)
Pt	31分	¹⁹⁹ Pt	540	1.1×10 ³
		¹⁹⁹ Au	158	4.3×10 ²
		¹⁹⁹ Au	158	8.6×10

* 照射直後に補外LT=1値

(1) 石井 大道 広瀬 昭夫
分析化学討論会 誌43.7
(於 仙台)

降下ばいじん、浮遊じんあいの放射化分析 (Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Sb の定量)

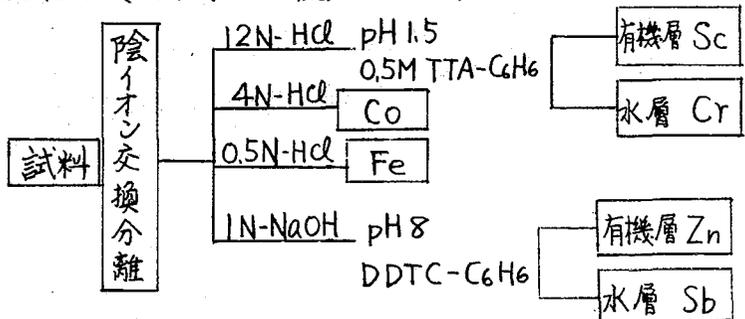
原研 ○坂東昭次, 今橋 強

近年、公害問題の一つとして大気汚染に関する調査、研究が行なわれているがわれわれはこれら大気汚染の調査に中性子放射化分析法の適用を試み、大気汚染測定法の一環としてすでに降下ばいじん、浮遊じんあい試料中のAl, Mn, Vなど短寿命核種を主とする分析を行ない、その結果について報告した。今回はこれら試料中のSc, Cr, Fe, Co, Zn, Sbなど長寿命核種を対象として分析を行なった。公害問題など大気汚染に関する試料にあつてはできるだけ多くの元素と同時に、多数の試料から分析することが好ましい。この意味からγ線スペクトロメトリーによる非破壊分析が有効であるが、NaI(Tl)検出器は分解能に問題があり共存放射核種の相互の影響を受けやすい。この点Ge(Li)検出器は分解能がすぐれているのでこれを使用し、γ線スペクトロメトリーによる非破壊分析を行ない解析した。なお共存核種のコンプトンスペクトルならびに⁶⁵Zn(1.114 MeV)の定量における⁴⁶Sc(1.119 MeV)の影響などを調べるため二、三の試料について陰イオン交換分離を試み、非破壊法と分離法との相互比較検討を行なった。

降下ばいじん試料：千葉市、市原市においてデポジットゲージにより月間の試料採取を行ない、この灰分について分析した。

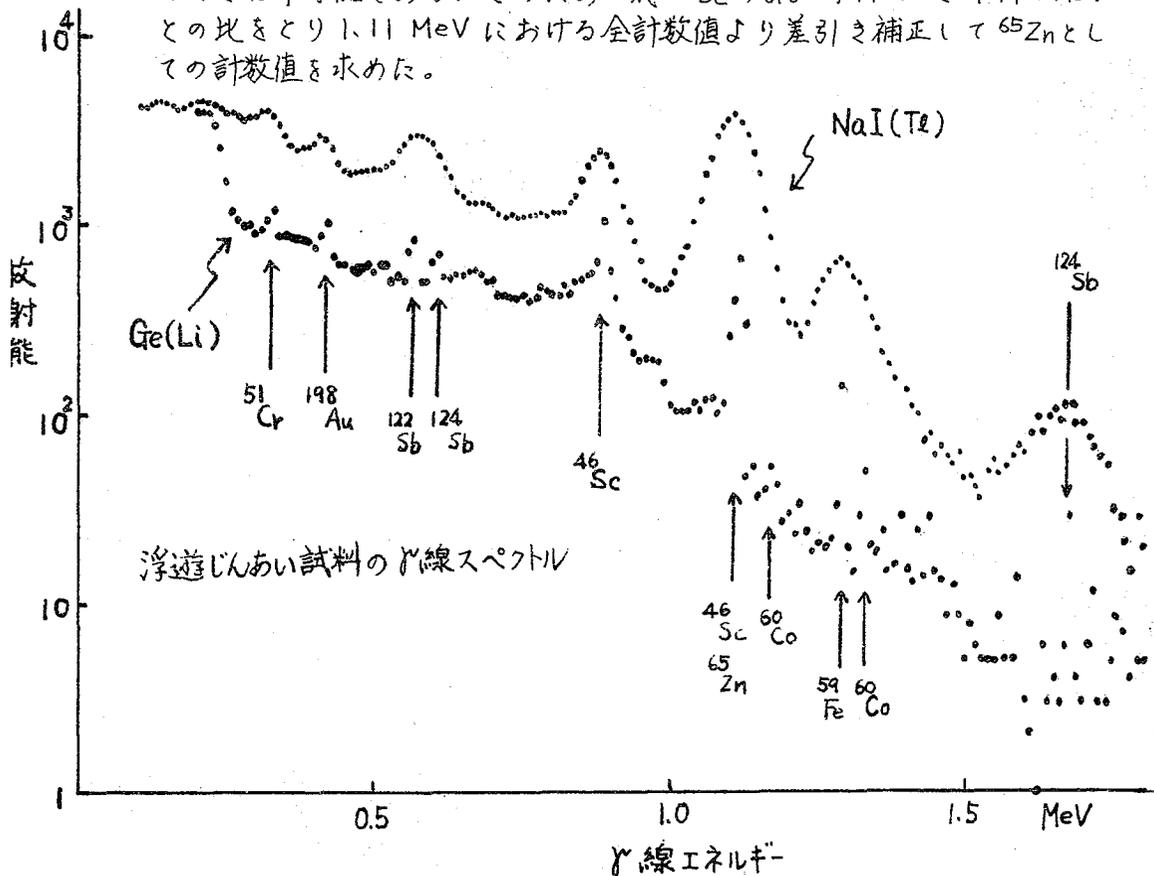
浮遊じんあい試料：市原市において集じん装置(1.8 m³/hr)によりミリポーフフィルター-AA(0.8 μ, 47mmφ)を用いて2週間連続集じんを行ないこれを試料とした。

実験 非破壊法 試料(降下ばいじん試料は約10 mg, 浮遊じんあい試料は採取フィルターの1/4を500°Cで灰化)を石英管に封入し、JRR-2重直孔(中性子束: 4×10^3 n/cm²·sec)で200時間の照射を行なった。約10日間放置したのちGe(Li)検出器(ORTEC製, 4.2ccディスクタイプ, ⁶⁰Coに対するFWHM3.6 KeV)を使用し400チャンネル波高分析器によりγ線スペクトルを測定した。各標準試料とのピーク計数を比較し含有量を求めた。代表的試料について



NaI(Tl) 検出器との比較した γ 線スペクトルを図に示す。

分離法 図に示す如く陰イオン交換分離法を適用し分析を行なった。なお非破壊法において ^{65}Zn (1.114 MeV) は ^{46}Sc (1.119 MeV) のピークと重なり直接求めることは不可能である。このため一応 ^{46}Sc の 0.887 MeV と 1.119 MeV との比をとり 1.11 MeV における全計数値より差引き補正して ^{65}Zn としての計数値を求めた。



降下じん試料 ($\mu\text{g}/\text{mg}$), 浮遊じん試料 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

試料名	Cr	Sb	Sc	Zn	Fe	Co	
非破壊	降下じんA	2.4×10^{-1}	3.2×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.3	292	3.0×10^{-2}
	" B	2.6×10^{-1}	2.4×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.1	354	3.5×10^{-2}
	浮遊じんI	1.8×10^{-2}	7.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}	4.0×10^{-1}	3.9	1.1×10^{-3}
	" II	1.6×10^{-2}	6.9×10^{-3}	1.7×10^{-3}	6.7×10^{-1}	3.5	1.8×10^{-3}
分離	降下じんA	1.5×10^{-1}	1.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	3.7	317	2.9×10^{-2}
	" B	2.3×10^{-1}	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	2.4	361	3.1×10^{-2}
	浮遊じんI	1.1×10^{-2}	4.6×10^{-3}	3.1×10^{-4}	3.1×10^{-1}	6.2	1.5×10^{-3}
	" II	1.3×10^{-2}	5.5×10^{-3}	8.2×10^{-4}	7.3×10^{-1}	5.7	2.5×10^{-3}

武蔵工大原研 ○丸山芳明 万里輝男 小宮純英

目的 水田土壌中の農薬使用により蓄積された水銀量を測定するために中性子放射化分析の適用を試みた。試料としては関東地方の水田土壌を昭和44年に採取したものを^(+H)用いた。また照射試料の分解は濃硫酸と濃硝酸の混酸によりおこなった。

実験 試料は千葉県印旛町、佐倉市等の水田中の土壌を40°Cで乾燥したものをかるくつぶきくたき、円孔2mmのフルイを通過した^(細土)ものとした。照射はこれ等の土壌約1gづつを正確にはかりとり、ポリエチレンの袋に封入してTRIGA-II型原子炉の中実実験孔で標準試料とともに5時間おこなった。このときの熱中性子束は $4.2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。標準試料は口紙に3.42 μg の水銀を含んだ溶液50 μl をしみこませ、乾燥させたものとした。

照射した試料は3日間冷却してから500 mlの蒸留フラスコに入れ、これに濃硫酸3 ml, 濃硝酸10 ml, 担体溶液(水銀約40 mg含むもの)1 mlを加え、この蒸留フラスコにリフラックスコンデンサーをとりつけ1時間加熱し試料を分解した。次にこの溶液に70%過塩素酸5 ml, 7"リシン0.5 gを加えて水銀を蒸留分離した。留出液は濃アンモニア水で中和し、塩酸で弱酸性にして硫化水素により水銀を硫化物として沈殿させた。この沈殿はガラスフィルターによりろ過し蒸留水で洗浄してから玉水にとりだし、硫化水銀として再沈殿させ放射能測定用試料とした。標準試料の場合も同様に口紙を混酸で完全に分解してから水銀を蒸留分離し、最後は硫化水銀とした。水銀の放射能は半減期が65時間の¹⁹⁹Hgの9077 MeVの γ 線を200 kcpsの10波高分析器により測定した。

結果及び考察 一般に土壌の化学組成の主なものはSiO₂約60%, Al₂O₃約15%, Fe₂O₃約10%等でこのほか有機物が存在するが、かなり多量のケイ酸塩を含んでいようである。試料を完全に分解するためにはフッ化水素酸が必要である。そこで白金蒸発皿に土壌1gを入れ、これに50%フッ化水素酸15 ml, 70%過塩素酸3 ml, 担体として水銀約40 mgを加えて湯浴上で過熱濃縮(約3 ml)し、ほとんど完全に試料を分解したところ約20%の水銀が失われた。そこでこの実験においては濃硫酸と濃硝酸による分解を試みた。分析結果をFig. 1に示す。明らかに水銀の蓄積がみられる。また混酸で試料を分解した際の未分解物(ケイ酸塩)を洗浄し、その γ 線スペクトルを測定したところ¹⁹⁹Hgの放射能はほとんど無かった。これは¹⁹⁹Hg

がほとんど酸によって容易に抽出されやすい状態にあるが、またはホットアトム効果によって結合が切れてて混酸によって容易に抽出されたためと思われる。

Table 1 Analytical Results

Sample		Hg (ppm)
Chiba-ken, Inzai-machi	1	3.7
"	2	4.1
"	3	5.4
Chiba-ken, Sakura-shi	1	3.0
"	2	3.1
"	3	5.1

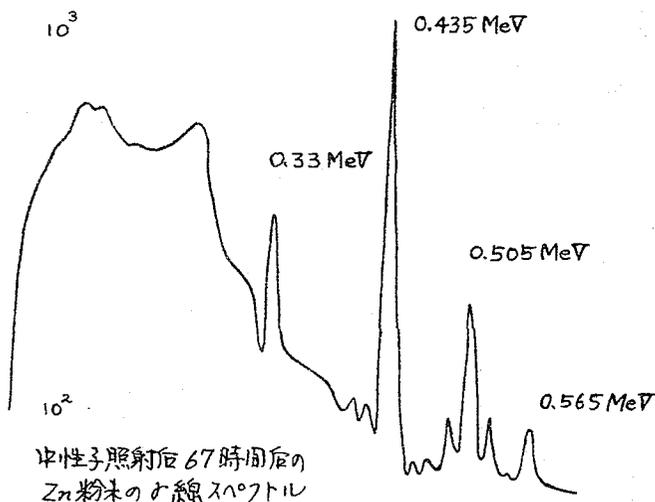
金属亜鉛中の微量アンチモンの放射化分析

静岡大理*・教育** 神原富尚* ○鈴木諄亮** 中村俊夫*

1. 金属亜鉛中の微量アンチモンに対する定量法として、放射化分析法を確立することは、亜鉛の電気製錬などに関連して、重要な意義を有していると思われる。本研究は、放射化分析法を微量アンチモンの定量法として確立することを目的とした。

2. 金属亜鉛について、中性子照射したのち、ゲルマニウム・リチウム検出器により、γ線高分析を行い、γ線スペクトルの追跡から、不純物元素の確認、同定後、アンチモンの定量を行った。

3. 50mgrの亜鉛粉末(小泉化学、試薬一級)を15分間中性子照射(KUR, $5 \times 10^{12} n/cm^2/sec$)したのち、化学分離を行わずに、γ線スペクトルを測定した。わらいた亜鉛粉末中の不純物について検討した結果、主として、アンチモンと銅であることを見出し、さらに放射能半減期の追跡の結果、前者は2.75日、後者は12.8時間となり、それらの存在を確認した。特に、試料中のヒ素については、 ^{76}As のγ線の光電ピークは、0.56 MeVで、これは ^{122}Sb のそれとほぼ一致するため、その存在はアンチモン定量に大きな影響を与える。そこでヒ素については、黒田ら¹⁾による方法にしたがい、陰イオン交換樹脂(Amberlite CG4B, R-Cl-form)をわらい化学的に分離し、その存在を検討した結果、検出されなかった。この結果、微量アンチモンの定量に対しては、非破壊放射化分析が可能であることがわかった。そこで前記試薬一級亜鉛粉末中の微量アン



中性子照射後67時間後の
Zn粉末のγ線スペクトル

(5分間計数, Zcc ゲルマニウム・リチウム 検出器による)

チモンの定量は、この方式を適用し、標準添加法により検討した結果、63±4 ppm のアンチモンが含まれていることを知った。なお、現在、感度向上について検討中である。

1) R. Kuroda, K. Ishida, and T. Kiriyama, *Anal. Chem.*, 40, 1502 (1968).

天然水試料中のバナジウム, アルミニウムおよび銅の
放射化分析 (有機捕集剤の適用)

京大理^{*}, 甲南大理^{**}, 奈良教育大^{***}

藤永大一郎^{*}, 日下 譲^{**}, 小山睦夫^{*}, 辻 治雄^{**}, 三辻利一^{***},
今井佐金吾^{**}, 奥田 純^{*}

分析元素をキレート化合物にし, 水に難溶性の固体有機物を分散沈殿させ, それにキレート化合物を捕集する方法は固体溶媒抽出法と呼ばれる (Kuznetsov, 1958)¹⁾。この方法によれば, 多量の水溶性試料中に溶解する微量イオンを少量の固体有機物中に分離濃縮することが出来る。そしてキレート生成の条件を選定して, その分離を選択的にすることも出来る。

Tappmeyer²⁾ はオキシシンなどをキレート試薬とし, フェニールフタレンおよびβナフトールなどを捕集剤として, Co, Ni, Ag, Cu, Cd, Mo, Pbなどに付き検討し, これらの系に溶媒抽出の理論式が良く近似で適用出来ることを示した。

松井³⁾ は Co, Sc, Zn, Lu, Eu, Fe の各オキシネートの捕集剤として, αナフトール, o-フェニルフェニール (OPP), および o,o'-ジフェニールの捕集力がすぐれていることを示した。

C・H・O・N 構成のキレート試薬および捕集剤を用い, 水試料中の微量元素群を濃縮し, その沈殿に付き放射化分析することができれば, 水質調査などにも応用でき, 地球化学的にも有意義であらう。

本研究では, オキシシンをキレート試薬とし, OPP などを捕集剤に用いて, 生活科学的にも重要な水試料中の遷移元素群を放射化分析する方法を検討した。今回は比較的短時間照射法 (< 1 hr) によってえられた結果を報告する。

方法: 試水 (井戸水, 湖水, 海水など) 500 ml にオキシシン溶液 (5% in 10% HOAc) 10 ml, 2 M NH₄OAc 50 ml を加え, NH₄OH (4N) または HOAc (17N) を滴加して pH 5.2 にする。この溶液を 50°C 湯浴中でしばらく加温し, その後, 約 5°C になるまで冷却し, よくかき混ぜながら OPP 溶液 (2g in 5ml acetone) を滴下し, さらに 5 分間よくかき混ぜる。生成した沈殿をミリポアフィルター (RA, 1.2μ, 47mm φ) で吸引濾別し, 水洗後風乾した。

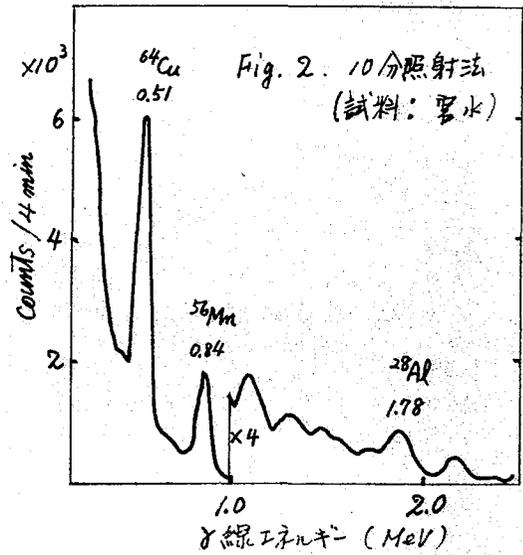
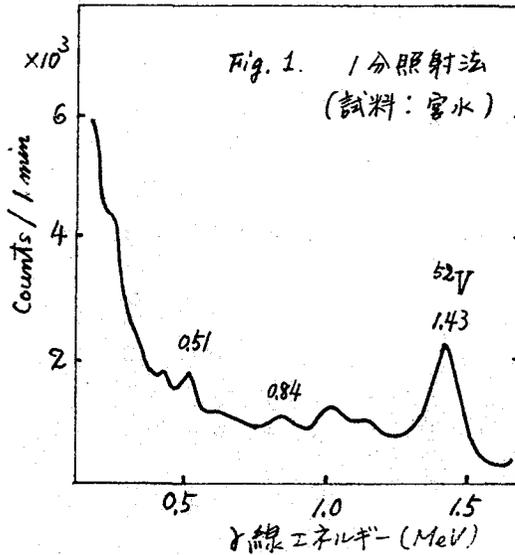
これら試料を KUR (熱中性子束 = 4.7×10^{12} または $9.4 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) で 1 分, 10 分または 1 時間照射した。1 分照射した試料はそのまま放射能測定した。10 分および 1 時間照射した試料には ²⁴Na および ³⁸Cl 除去操作を行なった。すなわち, 照射試料をベンゼン 10 ml (0.5 M oxine 性) にとかし, 2 M NH₄OAc 10 ml (500 mg NaCl を含む) を加えて分液漏斗中でよく振り混ぜたのち, ベンゼン相の放射能を測定した。

放射能測定には, 3 × 3 inch NaI (TL) 附属 100 channel PHA または,

30cc Ge(Li) 附属 1024 channel PHA を用いて、 γ 線スペクトロメトリーを行なった。

結果：遷移元素のオキシネートの捕集剤としては、 β ナフトール、ピフェニル、 β フタレンに比べて、OPP および α ナフトールがすぐれている。そしてこの種の方法で定量的に捕集できる元素は Al, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Mo, Pd, Cd, In, Hg, Tl, Bi, Th, U などであろう。

本研究で用いた実験条件で検出できた元素は Al, V, Cu, Zn, Mo, U および Mn であった。1分および10分照射法によってえられた γ 線スペクトル (NaI 検出器による) の各1例を Fig. 1 および 2 に示す。スペクトル中に明らかな ^{52}V , ^{28}Al , ^{64}Cu の光電ピークより、これらの元素を定量することができたのでこの結果を報告する。



文献:

- 1) V. I. Kuznetsov, "Radioisotopes in Scientific Research", Vol. II (ed., R. C. Extermann). Pergamon Press, London, (1958) p. 264-283
- 2) W. P. Tappmeyer, E. E. Pickett, Anal. Chem., 39, 1709 (1962)
- 3) M. Matsui, M. Munakata, T. Shigematsu, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 45, 273 (1967)

40~250 MeV 制動輻射によるセシウムの多粒
子放出反応とヨウ素の定量への利用

IA6

東北大理 〇 蔡 忠 沢 岡 明 良

目的: 内基準光量子放射化分析に当たり、通常より従来主として 20 MeV 制動輻射による (n, n), (n, p) 反応を利用してきた。制動輻射線のエネルギーを上げれば一般に (n, xn), (n, xpn) による核反応が起り、目的に即しては有効な定量手段を与之しては予想される。よってまずセシウムを 40~250 MeV 領域で衝撃して起こる核反応を検討し、ヨウ素の定量への内基準元素としての利用をはかった。

実験: 試料としては高純度のヨウ化カリウムおよび塩化セシウムを用い、これらを単独であるいは混合して東北大学の 300 MeV 電子線型加速器を用いて最大エネルギー 40, 45, 60, 65, 150, 200, 250 MeV で 30 分間照射した。試料は内径 6 mm の石英管に封入して照射した。また、照射線量は各試料に添付した金の反応量から算出した。生成した放射性ヨウ素は四塩化炭素で抽出した後ヨウ化銀として沈澱分離し、γ線スペクトルをとった。γ線の測定には 360 cc Ge(Li) 半導体検出器と TMC 社製 1024 チャンネル高分析器を使用した。

結果: 1). セシウムの多粒子放出反応—セシウムを 40~45 MeV 制動輻射で衝撃した場合、ヨウ素部の γ線スペクトルに 0.364, 0.419, 0.538, 0.743 MeV に顯著な光電ピークが認められた。エネルギーと半減期から ^{132}I , ^{130}I と認定された。また、(n, 2p), (n, 2pn) 反応によってヨウ素を生成することを知り出した。60~65 MeV とすると (n, 2p5n) 反応によって ^{126}I を生ずる。(n, 2p7n), (n, 2p8n) による ^{124}I , ^{122}I の生成は認められず。最大エネルギーを 150~250 MeV とすると ^{124}I , ^{123}I , ^{121}I , ^{120}I が生成することを確認した。(n, 2p7n), (n, 2p8n), (n, 2p10n) および (n, 2p11n) 反応が考えられた。また、(n, n), (n, 4n), (n, 6n) 反応によって生ずる ^{132}Cs , ^{129}Cs , ^{127}Cs を生ずることを知り、セシウムの (n, xn) 反応生成量として表 1 の結果を得た。

表 1.

核 反 応	生成量 (照射時の $\mu\text{Ci}/\text{mg}$)			(n, n) に対する生成比		
	150 MeV	200 MeV	250 MeV	150 MeV	200 MeV	250 MeV
^{132}Cs (n, n) ^{132}Cs	1.14×10^5	1.98×10^5	1.95×10^5	1	1	1
^{132}Cs (n, 4n) ^{129}Cs	3.82×10^3	6.76×10^3	6.84×10^3	3.35×10^{-2}	3.57×10^{-2}	3.91×10^{-2}
^{132}Cs (n, 6n) ^{127}Cs		1.55×10^2	1.25×10^2		0.83×10^{-3}	1.06×10^{-3}

2). ヨウ素の定量—45~60 MeV のヨウ素を衝撃した場合 (n, n), (n, 3n), (n, 4n) 反応によって ^{126}I , ^{124}I , ^{122}I を生ずることが (n, n) 反応による効率を最も大きくした。したがって微量のヨウ素の定量には ^{126}I を利用する方が有利である。ただし、60 MeV 以上では内基準元素として使用するセシウムから (n, 2p5n) 反応によって ^{126}I を生じ、その数

量は無視できたい。(0.3n), (0.4n) 反応により生成する ^{126}I , ^{123}I を利用しては60~65MeVも使用できた。

ヨウ素-セシウム混合試料を45MeVで照射し、分離して得られたヨウ素のスペクトルの例を図1に示した。ヨウ素の(0.2n)反応により生成した ^{126}I , ^{124}I , ^{123}I の光電ピークが顕著に現れ、セシウムの(0.2n)反応により生成した ^{131}I , ^{137}I のものは明瞭に観察された。照射終了時に換算した ^{130}I の0.538MeVの光電ピーク面積計数率を行った ^{126}I の0.386, 0.48, 0.751, 0.890MeV, ^{124}I の0.603, 0.722MeVおよび ^{123}I の0.159MeVのそれぞれの比(RA_0)を求め、混合重量比(RW)との関係を探った。両者の間にはよい比例性が見られた。結果を表2に示した。

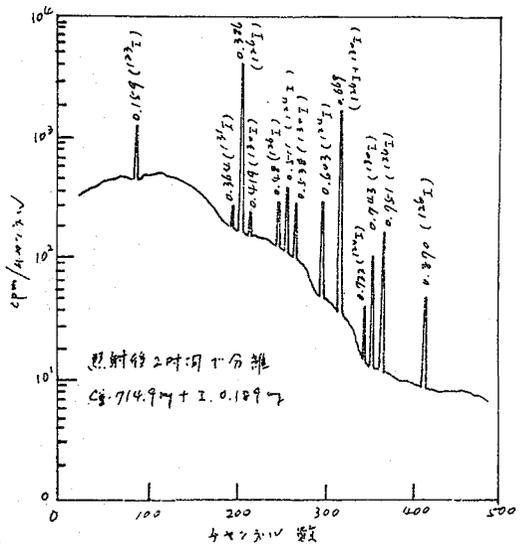


図1. ヨウ素757反応のγ線スペクトル

表2. ヨウ素-セシウム系混合試料のRWと RA_0

No.	RW	RA_0						
		^{126}I			^{124}I			^{123}I
		0.386 MeV	0.48 MeV	0.751 MeV	0.890 MeV	0.603 MeV	0.722 MeV	0.159 MeV
1	8.87×10^{-3}	17.49×10^1	8.85	8.75	1.48	9.55	1.20	63.65
2	3.47	6.88	3.69	3.45	6.37×10^{-1}	3.80	0.47	24.60
3	1.82	3.69	1.93	1.71	3.33	1.89	0.23	13.47
4	5.25×10^{-4}	1.06	0.56	0.53	9.51×10^{-2}	0.56	0.74×10^{-1}	3.53
5	2.64	5.27	0.28	0.25	4.98	0.27	0.35	1.21
No.	RW	RW/RA_0						
		^{126}I			^{124}I			^{123}I
		0.386 MeV	0.48 MeV	0.751 MeV	0.890 MeV	0.603 MeV	0.722 MeV	0.159 MeV
1	8.87×10^{-3}	5.07×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	5.31×10^{-3}	0.93×10^{-3}	0.74×10^{-2}	1.39×10^{-4}
2	3.47	5.05	0.94	1.01	5.52	0.91	0.73	1.41
3	1.82	4.94	0.95	1.07	5.68	0.96	0.79	1.35
4	5.25×10^{-4}	4.94	0.94	1.00	5.45	0.94	0.71	1.49
5	2.64	5.02	0.94	1.06	5.98	0.97	0.76	1.46
平均:		5.00×10^{-5}	0.96×10^{-3}	1.03×10^{-3}	5.55×10^{-3}	0.94×10^{-3}	0.75×10^{-2}	1.42×10^{-4}
標準偏差:		0.054	0.023	0.028	0.227	0.020	0.028	0.048

K-X線による希土類元素の測定

1A7

都立大 理 〇河波篤美, 村上悠紀雄

土壤、岩石中の希土類元素を放射化分析により定量する必要性を生じたが、常量成分により相当の化学分離を行なってもランタンの含有量が多いためによ線スペクトル分析のきわめてむずかしいことを知った。半導体検出器を使用しても、なおかつ希土類元素までには化学分離を行なう必要があった。

しかしながらK-X線を軟X線用NaI (1"φ × 1mm) により測定することにより、ユーロピウム-152mを高い検出感度で測定している(文献JAERI-memo-3654)。そこでこれを使用して赤城山の土壤試料を原子炉照射した時間後、測定を行なったところ非破壊にてユーロピウムが定量できることがわかった。

そこでアクチバブルトレーサーとしての最適な元素を求める目的で特性X線による化学操作の少ない希土類元素の定量の可能性を調べることとした。測定法としてはNaIは1"φ × 1mm, 比例計数管は80mmφ × 220mm, PRガス使用で電荷増幅し、マルチチャンネルに接続し実験を行なった。

希土類元素中で熱中性子によりK-X線を出すものとしては、⁴⁶Sc, ¹³⁷Ce, ^{137m}Ce, ¹³⁹Ce, ¹⁴¹Ce, ¹⁴³Ce, ¹⁴²Pr, ¹⁴⁷Nd, ¹⁴⁹Nd, ¹⁵¹Nd, ¹⁴⁵Sm, ¹⁵³Sm, ¹⁵⁵Sm, ¹⁵²Eu, ^{152m}Eu, ¹⁵³Gd, ¹⁵⁹Gd, ¹⁶⁰Tb, ¹⁵⁷Dy, ¹⁵⁹Dy, ¹⁶⁵Dy, ¹⁶⁶Ho, ¹⁶³Er, ¹⁶⁵Er, ¹⁶⁹Er, ¹⁷¹Er, ¹⁷⁰Tm, ¹⁶⁹Yb, ¹⁷⁷Yb, ^{176m}Lu, ¹⁷⁷Lu, ^{177m}Lu (以下) K-X線を出さないものは、⁹⁰Y, ¹⁴²Pr, ¹⁴⁷Nd の3核種だけである。そのエネルギーは⁴⁶Scの5 KeVを除けば28.9 KeV (¹³⁷Ce) ~ 65.4 KeV (¹⁷⁷Lu) にわたる。使用した比例計数管の分解能は15% (¹³⁹Ba 81 KeV) ~ 30% (¹³⁷Cs 37.4 KeV) にわたる。したがって10 KeV以上離れていなければ分離不可能となる。

比例計数管の場合はβ線の影響を少なくするためには磁石による除去とAl吸収板による方法が、この比例計数管は15 mg/cm²の密厚を持っているので0.1 MeVぐらいのβ線は除去できる。¹³⁷Cs (37.4 KeV) を使用したとき吸収板がないときも11 mg/cm²の吸収板を入れた時ではピーク高で15%ぐらい低くなり300 mg/cm²の吸収板を入れた時には分解能が2~3%ぐらい悪くなりピークは高エネルギーの方へずれ計数効率も1/3ぐらい下がるが0.8 MeVまでのβ線は除去しうる希土類元素のうち約半分はこれ以下のβ線である。又試料自身の厚さや散乱により大きな影響がみられると思われるので10~500 mgの放射線一定の試料(¹⁵²Eu)で20 mgまでは顕著な影響があるが、それ以上ではそ

れほどの大きな影響はないが当然試料厚は一定にするのが望ましい。

これらの点を考慮するとき半減期による減衰を利用し、少なくとも5核種ぐらいのX線であれば測定困難となる。このことよりトレーサーとしてこの測定法を使用するときには以下の条件を満たす元素がより望ましいこととなる。

1. 天然の存在が少なく放射化断面積が大きい事

2. 誘導される核種が出来るれば1〜2核種である事(同じX線を出すため)

3. 崩壊形式が電子キャプチャか、もしくは β 線の少ない事

特性X線測定を行なう方法においては、2, 3が他の方法と異なり特に必要とされる条件となるが軟X線用NaIを使用したときには、半導体検出器等よりも検出感度が一段とよくなる利点を持っている。

これらの点を考慮に入れると、ネオジウム、イッテルビウムが β 線を出さなく都合がよく、ユーロピウム、テルビウム、ホウニウム、ツリウムが可能性があるので、これらについて試料中の含有物も考え化学操作をどこまで簡略化できるかと検討中である。

薄層クロマトグラフィにおける展開されたスポットの広がりの変形スペクトル的検討

神奈川工試* 原研** : 牧康行*, 野尻利明*, 村上紀雄**
油井多丸**

薄層クロマトグラフィにおける展開された試料の位置は、Rf値によって表現されて分離能の良し悪しもうんぬんしている。しかし試料の広がり程度の不明のため、必ずしも適切な分離状況の表現ではない。そこで広がりも考慮した試料の分離状況の表現に情報理論を導入することを試みる。薄層プレートの端に落したスポットが展開剤で展開されてなる距離の場内に試料の広がりを生じた場合、展開剤のフロントの位置を l とすれば、Rf値は d/l で表わされる。いま単位量の試料を展開した場合、(微小量、即ちデルタ関数的分布をもつとする) その試料の広がり分布が展開方向 x について $r(x)$ という関数で示されるとする。(その広がり y 方向に積分した量のみを注目する) この $r(x)$ をフーリエ変換して

$$R(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} r(x) e^{-2\pi i \nu x} dx \quad (1)$$

を求めると、スポットの波形 $r(x)$ を空間周波数 ν (1/cm)の異なる正弦波に分解して表現したことになる。これは薄層クロマトグラフィの分離機構を一つの伝達系と考へた場合の伝達関数的な表現である。

一般にこの関数 $R(\nu)$ は複素関数であるから、その絶対値 $|R(\nu)|$ と位相 $\delta(\nu)$ にわけて次のように表わせる。

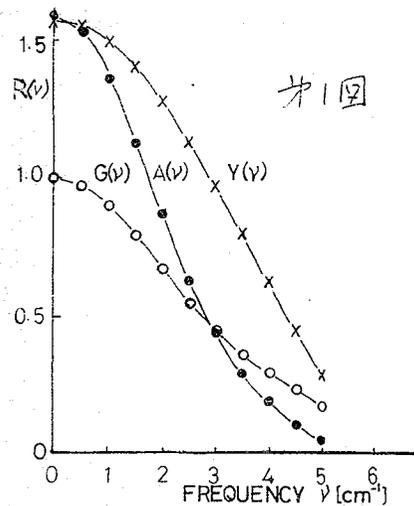
$$R(\nu) = |R(\nu)| e^{+i\delta(\nu)} \quad (2)$$

$$\tan \delta(\nu) = - \frac{\int r(x) \sin 2\pi \nu x dx}{\int r(x) \cos 2\pi \nu x dx} \quad (3)$$

$\delta(\nu)$ は $r(x)$ が左右対称の場合はゼロである。フーリエ積分の移動定理により、 x 座標が d だけ動く場合、試料の分布は $r(x-d)$ となり、そのフーリエ変換 $R(\nu)$ は $R(\nu) e^{-2\pi i \nu d}$ であるから

$$R(\nu) = |R(\nu)| \exp[i(\delta(\nu) - 2\pi \nu d)] \\ = |R(\nu)| \exp[i(\delta(\nu) - 2\pi \nu L R_f)] \quad (4)$$

により試料の分布スペクトル波形を表現しうる。実際に試料の濃度分布を知るために放射性核種を含む試料について放射線計測を行なった。中の狭いスリットをもつGM計数管で β 線の分布を測定した。ここで検出器の計数効率、幾何効率のレスポンス関数を求める必要がある。試料が δ 関数的分布をもてば、えられる計数値分布のフーリエ変換がそのままこの計測系のレスポンス関数を示す。しかし、



第1図

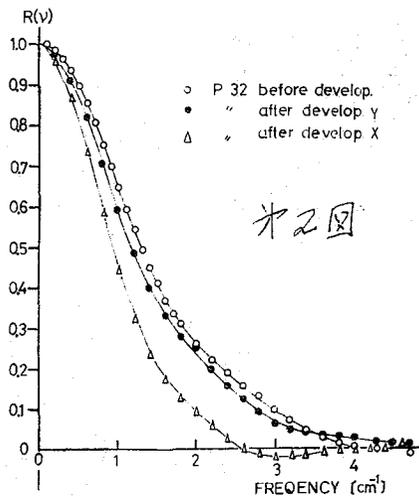
実際は有限の大きさをもつスポットを用いねばならない。今、試料の分布が半径 \$a\$ の円形とすれば、中心から \$x\$ の場所の強度は $y = 2\sqrt{a^2 - x^2}$ である。これをフーリエ変換して $Y(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} y(x) \cos 2\pi\nu x dx$

$$= 2\pi a^2 \frac{J_1(2\pi\nu a)}{2\pi\nu a} = \frac{a}{\nu} J_1(2\pi\nu a) \dots (5)$$

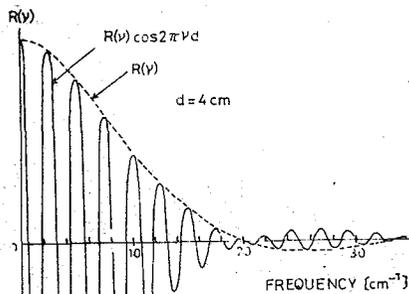
がえられる。この $J_1(\nu)$ は第 1 種のベッセル関数である。したがって、この計測系で実際測定してえられた計数値分布 $l(x)$ をフーリエ変換したものを $L(\nu)$ とすると、この測定系のレスポンス関数 $G(\nu)$ は

$$G(\nu) = \frac{L(\nu)}{Y(\nu)} = \frac{\nu}{a} \frac{L(\nu)}{J_1(2\pi\nu a)} \dots (6)$$

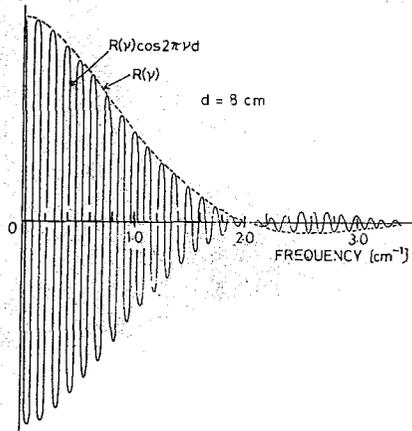
により求められる。第 1 回は 2mm の ^{90}Sr の β 線強度分布をフーリエ変換したものと (5) 式を示したもので両者の零になる周波数はほぼ一致していた。尚、(6) 式で計算した $G(\nu)$ も示してある。この $G(\nu)$ を用いて ^{32}P の展前前の試料と展前後のス、Y 軸方向の試料の広がり β 線強度分布のフーリエ変換したスペクトルを第 2 図に示す。これにより分布の状況がわかる。展前前の試料と展前後のス軸、Y 軸方向の試料の順にスペクトルが悪くなっている。即ち、広がりが大きい。尚、テーリングが少いので位相は零であった。始めの試料を落した真を原真にしたスペクトル分布は (4) 式で示されるが、 8mm 径の ^{90}Sr による分布を用いて原真より 4cm 、 8cm の位置の試料のスペクトルを示したのが第 3 図である。距離が離れると振動がはげしくなるがこの包絡線が前記の原真におけるスペクトルを意味する。これにより試料の移動と広がりを表現できるので、今後、薄層クロマトグラフィにおけるいろいろの展前条件を考察したい。本研究のフーリエ積分は原研計算センターの森口氏にお骨折りをいただいたことを付記して感謝する。



第 2 図



第 3 図



"有機金属化合物-イオン交換樹脂"の作成と放射化学分析への応用(1) "鉄オキシミン塩-イオン交換樹脂"

放射研

○渡利一夫 今井靖子 伊沢正実

目 的

これまで、陽あるいは陰イオン交換樹脂粒内部に難溶性の金属塩(水酸化物、硫化物、フェロシアン化物、リン酸塩など)を生成させた"金属塩-イオン交換樹脂"の作成とその放射化学分析への利用について検討をおこなってきた。^{1) 2)}

その後、1種または2種類以上の難溶性の金属塩を1つのイオン交換樹脂粒内部に生成させた"同種多重付加金属塩-イオン交換樹脂"および"異種多重付加金属塩-イオン交換樹脂"の作成が可能であることを見出し、さらに応用範囲が広がることを報告した。^{3) 4) 5)}

同様に、放射化学分析の分野でしばしば用いられている有機金属化合物をイオン交換樹脂粒内に生成させた"有機金属化合物-イオン交換樹脂"が作成されれば分離分析の手段として種々な方面への利用が期待される。

種々な"有機金属化合物-イオン交換樹脂"の開発のための第一歩として、まず"鉄オキシミン塩-イオン交換樹脂"をとりあげた。オキシミン(8-ヒドロオキシキノリン)は溶媒抽出や共沈捕集剤として、もっとも広く用いられている有機試薬であり、ほとんどすべての重金属とオキシミン塩を生成するが、その沈殿するpHあるいは抽出されるpH範囲はそれぞれの金属に個々のものであり、この性質は混合物の分離などに利用されている。

本実験では、酸性からアルカリ性の広いpH領域で沈殿を生成する鉄オキシミン塩を用いて"有機金属化合物-陽イオン交換樹脂"の作成と利用の可能性を検討した。

実験 および 結果

○"鉄オキシミン塩-陽イオン交換樹脂"の作成: MR型の陽イオン交換樹脂、Amberlyst 15 (Na form, 20~50メッシュ)に塩化第一鉄溶液を加えて十分に鉄形にしたのを水洗する。[鉄形陽イオン交換樹脂] これに水酸化ナトリウム溶液を加えると鉄の水酸化物が陽イオン交換樹脂粒内に生成する。["鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂"]

上述の鉄形イオン交換樹脂あるいは"鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂"に過剰のオキシミンをふくむ酢酸-酢酸ナトリウム溶液の各種pH溶液、アルコール溶液などを加えて加温すると褐色あるいは赤褐色のものがいれもすみやかに黒緑色を呈し、鉄オキシミン塩が樹脂内に生成することがわかる。

〔鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂〕

以上のようにして作成された“鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂”の赤外線吸収スペクトル、あるいはコロロホルムに溶解後の吸収スペクトルを測定した結果、出発物質のナトリウム形、中間段階の鉄形あるいは“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”では認められなかったスペクトルが観測された。

そして別に作成した鉄オキシソル塩について得られたものと一致した値が得られ、イオン交換樹脂中に鉄オキシソル塩が生成していることが明らかにされた。

また、 ^{59}Fe をトレーサーとして用いて、上述の“鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂”の作成操作をおこなったとき、鉄形イオン交換樹脂も“鉄水酸化物-イオン交換樹脂”の場合も樹脂からの鉄イオンの離脱は認められなかった。

○“鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂”に対する放射性核種の挙動：種々な放射性核種をふくむ酢酸-酢酸ナトリウムの各種pH溶液あるいは海水に風乾した“鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂”を加えて、それぞれ吸着の程度をしらべた。

また、上記溶液に鉄形イオン交換樹脂あるいは“鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”とオキシソル溶液を同時に加えて、水溶液中で“鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂”を生成させたときの放射性核種の挙動などもしらべた。

この“鉄オキシソル塩-陽イオン交換樹脂”は、すでに報告した“金属塩-イオン交換樹脂”や“多量付加金属塩-イオン交換樹脂”の場合と同じく鉄オキシソル塩の性質とともに陽イオン交換能をそのまま保有している。したがって、この“樹脂”に対する放射性核種の吸着も両者の性質に応じた挙動を示す。

放射性核種としては ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{106}Ru などを用い、加温時間、オキシソル濃度、各種溶液による脱着などの基礎データを集めた。

- 1) K. Watari, K. Imai and M. Izawa; J. Nucl. Sci. Technol., 4 [4] 190 (1967)
- 2) K. Watari, K. Imai and M. Izawa; J. Nucl. Sci. Technol., 5 [6] 309 (1968)
- 3) K. Watari, K. Imai and M. Izawa; 投稿中
- 4) 第11回放射化学討論会 (1967)
- 5) 第12回放射化学討論会 (1968)

フェロシアン化ジルコニウムによる塩濃度の高い 溶液中の放射性核種の捕集

放医研 ○三河村正一, 黒滝克己, 柴田貞夫,
大網保司, 伊澤正寛

現在迄、一連のフェロシアン化物、たとえばフェロシアン化亜鉛、フェロシアン化銅、フェロシアン化コバルト、フェロシアン化ニッケルおよびフェロシアン化モリブデンに対する長寿命の核分裂生成物および誘導放射性核種の挙動をしらべた。その結果、一般的に ^{137}Cs , ^{59}Fe , ^{90}Sr の分配係数は高いが、他の放射性核種の分配係数は全体として低く、その値はフェロシアン化物の種類によって異なるようである。フェロシアン化コバルト、フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化亜鉛、フェロシアン化銅に対し ^{144}Ce , ^{85}Sr はほとんど吸着しないがフェロシアン化モリブデンに対しては吸着する。しかしながら硝酸アンモニウム、塩化ナトリウムのような塩を加えるとほとんど吸着されない。このように個々のフェロシアン化物に対する吸着挙動は塩濃度や放射性核種の種類によって異なるが、フェロシアン化ジルコニウムに対する放射性核種の吸着ならびに溶出挙動をしらべた。

フェロシアン化ジルコニウムはI. V. Tananaevらによって作られ、出発物質である $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ と ZrOCl_2 の添加比と生成する沈殿の組成との関係が研究されているが、放射性核種の吸着体としての研究は行なわれていないようである。

実験

吸着体の調製：実験に用いたフェロシアン化ジルコニウムはI. V. Tananaevらの報告により、一種類の化合物が生成する条件で作った。 ZrOCl_2 を3N HClに溶かした溶液と $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を1.4N HClに溶かした溶液を作った。この溶液を $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{ZrOCl}_2=0.8$ の割合によくかき混ぜながら加えて沈殿を作った。沈殿を分別、洗浄、乾燥後ふるいこふるい主として200-300メッシュをバッチ法に50-100メッシュをカラム法に用いた。

分配係数, K_d の測定：吸着体0.1gに放射性核種を含む溶液(約10万cpm/ml) 5 mlを加え一定時間ふりませたのち、遠心分離(8000rpm 3方向)した上澄液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

(1) X線廻折(粉末法)の結果：吸着体のX線パターンを理学電機K.K製のD-3F型で測定したところ特有のX線パターンを示し結晶性であることが認められた。

(2) 塩濃度の高い溶液中での分配係数の変化：先に行なったフェロシアン化モリブデンの0.1M酸溶液中のCe, Srの K_d は、かなり高かったが NH_4NO_3 など

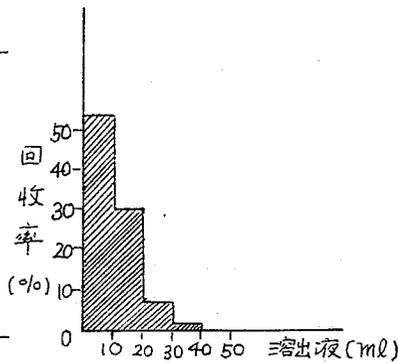
の塩の添加によって急激に減少した。しかしながらフェロシアン化ジルコニウム

		0.5M NH ₄ NO ₃	海水	
⁵⁹ Fe	2.0 × 10 ⁴	5.0 × 10 ³	1.9 × 10 ⁴	では左の表のように、硝酸アンモニウムの添加によって急激に減少しなかつた。フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化銅、フェロシアン化コバルト、フェロシアン化亜鉛は ¹⁴⁴ Ce, ⁸⁵ Srをほとんど吸着しなかつたがフェロシアン化ジルコニウム
⁶⁰ Co	1.0 × 10 ⁴	5.0 × 10 ³	9.9 × 10 ³	
⁶⁵ Zn	2.6 × 10 ⁴	8.3 × 10 ³	1.6 × 10 ⁴	
¹⁴⁴ Ce	6.0 × 10 ³	1.0 × 10 ³	6.6 × 10 ²	
⁸⁵ Sr	3	1	1	
⁹⁵ Zr	6.5 × 10 ⁴	4.4 × 10 ⁴	5.4 × 10 ⁴	
¹⁰⁶ Ru	5	3	2	
¹³⁷ Cs	1.8 × 10 ⁴	5.4 × 10 ²	1.3 × 10 ⁴	

は¹⁴⁴Ceを吸着し、これらの吸着量の挙動と若干異なる。

(3) ⁶⁵Znの吸着挙動と溶出：塩酸の濃度と⁶⁵Znの分配係数をしらべた結果を次に示す。

塩酸濃度, M	K _d
1	1.8 × 10 ³
2	1.4 × 10 ³
4	2.0 × 10 ²
6	2.7 × 10
8	2
10	≈ 0
11.5	≈ 0



このような K_dの値は Znの担体を加えてもあまり変わらなかつた。この結果からフェロシアン化ジルコニウムのカラムに吸着した⁶⁵Znは10N HClで溶出できると予想できる。カラム法で実際に溶出した結果を右図に示す。フェロシアン化亜鉛は酸の濃度を増すと溶解するので10N HClで溶出するのはカラムに吸着した⁶⁵Znがフェロシアン化亜鉛となり10N HClで溶解、溶出するのである。

(4) カラム法による海水中の放射性核種の捕集および溶出：

海水1ℓに放射性核種を加え塩酸を添加して10⁻¹Mにし、1.5 × 3 cmのカラムに流したところ、⁸⁵Sr, ¹⁰⁶Ruは吸着されず、⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ⁹⁵Zrは完全に吸着できた。10N HClで溶出すると⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁹⁵Zrはほとんど溶出されず⁶⁵Znのみ溶出された。

極低濃度における放射性同位体の溶存状態の研究 (その六)

1A18

アルカリ溶液中におけるカドミウムの溶存状態について

(原研) 佐藤 忠, 市川富士夫

さきに深着らは、PH領域における低濃度のCdの溶存状態を高速遠沈法により検討し、PH 8附近での吸着コロイドの生成およびPH 12以上での真コロイドの生成について報告した⁽¹⁾。その際、1M以上のNaOH溶液中でCdの遠沈率が急激に低下する現象を認めたと、その原因をCd(OH)₂の分散によるものと推定した。その後、この点についてさらに詳細に検討した結果、アルカリ溶液中での低濃度Cdの溶存状態について両性の観測から若干の知見を得たので報告する。

〔方法〕 カドミウムのトレーサーとしては、無担体の¹⁰⁹CdをHCl系陰イオン交換法により精製して使用した。水および試薬の精製は全て前報と同じである。

(1). バッチ法による分配係数の測定。0.01 ~ 10⁻⁶ M 苛性ソーダ溶液とOH型陰イオン交換樹脂との間のCdの分配係数を測定した。流量5 ml, 樹脂量0.5gで24時間放置後、溶液1 mlを採取しHCl 2N酸性溶液としてCE型陰イオン交換樹脂カラムにCdを吸着させてNa⁺から分離する。その後CdをH₂Oおよび2N HNO₃で溶解して試料皿で乾燥しG-M計数管で¹⁰⁹Cdの放射能を測定し、標準と比較してKdを計算する。Cd濃度10⁻³ ~ 10⁻¹¹ M (Carrier-free) についておこなった。

(2). 高速遠沈法によるCd(OH)₂のアルカリ溶液への溶解度の測定。ポリエチレン製遠沈管にCdの0.01 ~ 8 M 苛性ソーダ溶液を入れ24時間放置後24000 rpm (60000 × g) で1時間遠心沈降させ上澄1 mlを採取して(1)と同様の操作でNa⁺からCdを分離して¹⁰⁹Cdの放射能を測定し、標準と比較してCdの遠沈率を計算する。

〔結果〕 イオン交換の実験より得たKdの対数を苛性ソーダの流量の対数に対してプロットすると、NaOH流量が10⁻² ~ 10の範囲で10⁻⁶ M以下のCdは-1の勾配をもつ直線関係が得られる。この事から、実験条件の範囲でCdは-1の荷電をもつ陰イオンとして存在することがわかった。10⁻⁶ M以上のCdの場合には、Cd(OH)₂の沈殿のために良いデータが得られなかった。

遠沈法によれば、Cd濃度が10⁻⁷ ~ 10⁻⁸ Mの範囲で、溶解したCdの濃度と水素イオン濃度の積が約10⁻²⁰で一定となることがわかった。Cd濃度が10⁻⁸ M以下では、Cd濃度に関係なく遠沈率が一定のNaOH濃度で減少しこの法則性から外れる。この濃度範囲では共存塩の添加により遠沈率の増加が認められる。

〔考察〕 1). アルカリ溶液中でのCdの溶存状態は-1価の陰イオンであるというところから, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ は両性化合物でありアルカリへの溶解反応を $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HCdO}_2^- + \text{H}^+$ と考えた J. Piater の報告⁽²⁾が確認された。

2). 上記反応式から $[\text{HCdO}_2^-]$ と $[\text{H}^+]$ の積は一定となることが示されるが⁽²⁾, 実験結果はCd濃度 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Mの範囲でこの関係が成り立った。この積は Cd^{2+} の加水分解反応における溶解度積 $[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ に対して、酸としての $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の溶解度積を意味するものである。

3). 10^{-8} M以下のCdはアルカリ溶液において-1価の陰イオンとして溶解するが、一方、酸としての $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の溶解度積に達しないにもかかわらず遠沈される。この濃度範囲のアルカリ溶液中でのCdの溶存状態についてはさらに検討する必要がある。

4). $\text{Cd}(\text{OH})_2$ はマクロ量では強アルカリ溶液にもほとんど溶解しないが、低濃度ではその両性の故に溶解している。このような現象は他の元素についても予想されるところであり⁽³⁾, 微量物質の溶存状態を検討する上で、不純物への吸着と共に考慮すべき因子である。

(1) 市川・佐藤 ; 中11回放射化学討論会講演 (1967) 於東京

(2) J. Piater ; Z. anorg. u. allg. Chem. 174, 321 (1928)

(3) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press (1966)

浮遊塵中極微量 ^{210}Po の存在状態 (I)

IA14

放射医学研究所 阿部道子・阿部史朗

目的 ^{210}Po は、大気中においては、地上に放出された Rn とその壊変生成物との間に非平衡をもつて存在しており、その量は極微量 ($\sim 10^{-15}\text{Ci}$ ($=10^{-19}\text{g}$) $^{210}\text{Po}/\text{m}^3 \text{ air}$) であるので、その存在状態をしらべることは、測定の間から非常にむずかしいが、地球化学、線量評価などの分野においては興味深い。固体における微量放射性物質の存在状態を研究する方法は数少ない。なかでも比較的肉題のすくないと思われる溶出法を中心に、浮遊塵における ^{210}Po の存在状態をしらべてみた。

実験方法 ミリポアフィルタによって集塵された大気浮遊塵試料を使用した。大気中に存在する ^{210}Po は、極微量かつ日変化があるので、実際の実験を行なう場合には、サンプリング直後の試料と1年以上放置した試料を併用して用い、そのうち放射能強度のつよいものをえらんで実験に供した。かりに分析された前者の ^{210}Po を *fresh* ^{210}Po 、後者を *old* ^{210}Po とよぶことにする。実験方法の概要は次の通りである。

(1) 各種試薬による溶解性 (溶出法)

昨年の放射化学討論会において報告した方法と同じである。すなわち集塵済試料を分割し、一方は標準処理によって ^{210}Po を分析し、他方は溶出処理を行なったのち、 ^{210}Po を分析する。両者で求められた ^{210}Po を比較することによって溶解性を示した。溶出方法は、ポリエチレン容器にダスト試料と薬品をいれて、10分間を3回シエーカーによる振とうを行ない、溶出部分と不溶物との分離は東洋口紙No. 5Cによった。溶出操作における吸着その他の損失をキエックするため、溶出液および不溶物について各々の分析を行なった。

(2) 集塵済試料のオートラジオグラフィ

ダスト試料と原子核乾板 (富士 ET-2F型) とを密着させるコンタクト法により行なった。一定期間冷暗室に保存後、現像処理をおこない、光学顕微鏡により ^{210}Po の飛跡を検知し、その分布状態がどのようになっているかを観察した。

(3) トレーサーレベル ^{210}Po 化合物の溶解性

大気成分と ^{210}Po との関係において推定される化学種たとえば PoO_2 、 PoCl_4 、 $\text{Po(SO}_4)_2$ などを各々トレーサー量調製したマクロの溶解性を参考にして、その溶解性をしらべた。トレーサー量の化学種の同定が困難なので、文献にしたがった方法で調整したものを一応その化学種とした。

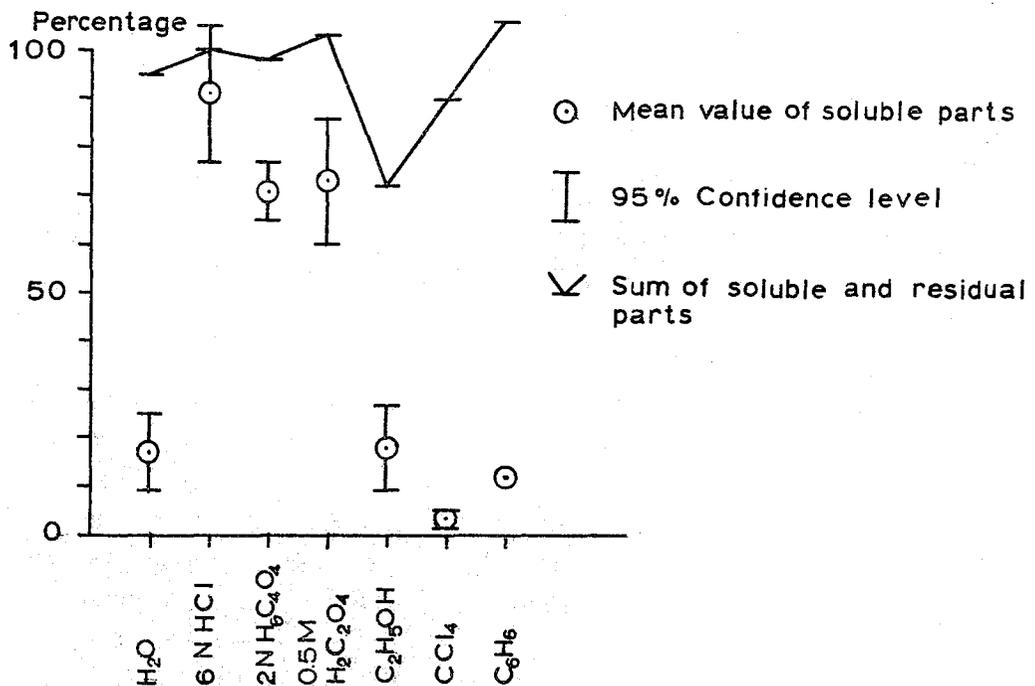


Fig.1 Solubility of ^{210}Po in airborne dusts in several reagents

結果および考察 大気中に存在している浮遊塵中 ^{210}Po の存在状態を研究するには、fresh ^{210}Po の挙動を直接に観察しなければならないが、実際はその試料が一定して得にくいので、先づは一般の実験方法の目安をつけるため、old ^{210}Po の実験から牛掛けついで fresh ^{210}Po とすすめた。各種試薬による溶解性の実験では、old ^{210}Po についての結果は昨年すでに発表してある。fresh ^{210}Po については、なかなか適当な試料が得られず、実験例がすくないが $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 6NHCl 、 H_2O についてみると、前回の結果 (Fig.1 参照) と大体同じ傾向であった。今後も試料が採取可能次第 old ^{210}Po との関係をはっきりさせていくつもりである。

原子核乾板による今迄の測定では、集中した線源からの飛跡は全く見つけたことはできなかった。すなわち大気中 ^{210}Po は、集中して塊となっているというよりは割合ばらばらに存在しているようである。

トレーサー量とマクロ量の溶解性が同一挙動を示すかどうかを先づ $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ についてしらべついである。ついで PoO_2 、 PoCl_4 についても同じく明確にしていくための現在も継続中である。

テトラフェニルホウ酸イオンによるストロンチウム(II)の溶媒抽出

(東京理大・理) ○小松 優 関根達也

目的 セシウム-137の分離には、巨大な陰イオンとのイオン対として極性溶媒に抽出する方法がしばしば用いられるが、これは電荷が小さくかつ形が大ききイオンは水和が小さく、またある程度誘電率の高い溶媒中では、イオン対の解離が起こることに基づいている。テトラフェニルホウ酸イオン(TPB⁻)とニトロベンゼン($\epsilon = 35$)の組合わせは、この目的にしばしば用いられるが、本研究はこれも放射化学的に問題となるSr(II)がこの溶媒抽出系でのように行動するかを測定して分離上の問題を考察し、合わせて電荷の増加とイオン半径の減少がどのような影響をもつかを検討したものである。

実験 トレーサーとして⁸⁵Srを用い、分配比はγ線測定によつて、20 mlの艾柱付遠心管に、トレーサー、テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液を加え、更に水又は過塩素酸ナトリウム溶液を加えて5 mlとし、これにニトロベンゼン又はトリオクチルエスフィンオキサイド(TOPO)のヘキサン溶液を5 ml加えて機械的に振とうし遠心分離した後、各相から放射能測定用の試料をとつた。

数式的考察 TPBナトリウムは、水相中でもニトロベンゼン相中でも事実上完全解離していると考えられ、次の分配定数が得られている。

$$K_{Na} = [Na^+]_o [TPB^-]_o / [Na^+] [TPB^-] = 8.1 \quad \dots (1)$$

Sr(II)は水相中でTPB⁻とも ClO_4^- とも会合しないことが推定出来る。また $ESr^{2+}(ClO_4)_2$ の抽出は無視し得る。ニトロベンゼン-水溶液系での分配比は一般に、

$$D = ([Sr^{2+}]_o + [SrTPB^+]_o + [Sr(TPB)_2]_o) / [Sr^{2+}] \quad \dots (2)$$

抽出平衡と有機相内の会合の平衡は、

$$Sr^{2+} + 2 Na^+_{(o)} + 2 TPB^-_{(o)} \rightleftharpoons Sr^{2+}_{(o)} + 2 TPB^-_{(o)} + 2 Na^+ \quad \dots (3)$$

$$K_1 = [Sr^{2+}]_o [Na^+]^2 / [Sr^{2+}] [Na^+]^2 \quad \dots (4)$$

$$Sr^{2+}_{(o)} + TPB^-_{(o)} \rightleftharpoons SrTPB^+_{(o)} \quad \dots (5)$$

$$K_2 = [SrTPB^+]_o / [Sr^{2+}]_o [TPB^-]_o \quad \dots (6)$$

$$Sr^{2+}_{(o)} + 2 TPB^-_{(o)} \rightleftharpoons Sr(TPB)_2_{(o)} \quad \dots (7)$$

$$K_3 = [Sr(TPB)_2]_o / [Sr^{2+}]_o [TPB^-]_o^2 \quad \dots (8)$$

実験条件では、Sr(II)はキャリアフリー濃度なので抽出によつて $[Na^+]_o$ 、 $[Na^+]_o$ 、 $[TPB^-]_o$ は変化しないと考えられる。ゆえに $[Na^+]_o = [TPB^-]_o$ 。

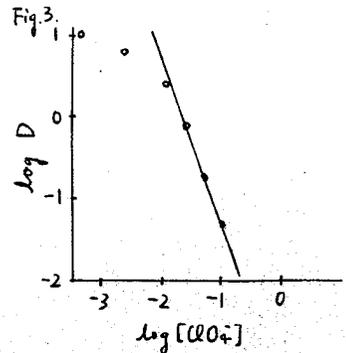
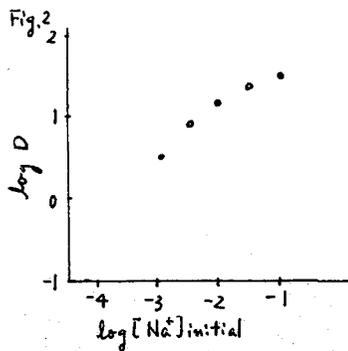
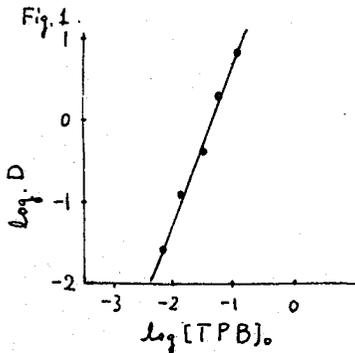
$$D = K_1 ([TPB^-]_o^2 + K_2 [TPB^-]_o^3 + K_3 [TPB^-]_o^4) / [Na^+]^2 \quad \dots (9)$$

Fig. 1に、水相を0.1 M NaClO₄とし、これにNaTPBを加えた時の結果であり、勾配

は+2となる。

Fig. 2は、水相を水にNaTPBを加えた時の結果であり、曲線はやや左下がりであるが勾配は0に近い。

Fig. 3は、水相にはじめ0.01M NaTPBを加えるこれにいろいろ量のNaClO₄を加えたもの勾配は[ClO₄⁻]の増大と共に-2に近づく。



Figs 1~3の結果は、有機相中でSr(II)がTPB⁻と会合してSr²⁺として溶存していると考えれば十分に説明可能である。すなわちFig. 1ではEq. (9)の右辺分母の[Na⁺]²が一定と考えられるので、抽出曲線の式

$$\log D = 2 \log [TPB] + C_1 \quad (\text{Fig. 1}) \quad \dots (10)$$

は、Eq. (9)の右辺第一項すなわち、Eq. (2)分子の第一項をとったものとなる。また水相にNaClO₄がなければ、[Na⁺]=[TPB⁻], [Na⁺]₀=[TPB⁻]₀、ゆえに8/[Na⁺]²=[TPB⁻]₀²と考えられ、従って同じくEq. (9)の第一項から

$$\log D = C_2 \quad (\text{Fig. 2}) \quad \dots (11)$$

またFig. 3では、[Na⁺]はNaClO₄として加えられたものと、NaTPBのうち水相に残ったものとなるので、次の式もEq. (9)の右辺第一項のみにあたる。

$$D = K_1 [TPB]_0^2 / ([ClO_4^-] + 0.01 - [TPB^-])^2 \quad (\text{Fig. 3}) \quad \dots (12)$$

誘電率の低いヘキサゲン-TOPO溶媒への抽出は、Figs. 1~3の結果とやや異なるが、これはおそらく有機相内におけるイオンの会合によるものであろう。

従来TPB⁻イオンは一価で半径の大きいCs⁺(1.69Å)Rb⁺(1.48Å)などの抽出に有効であると考えられていたが、本研究の結果によれば二価で半径1.13ÅのSr²⁺-I型イオンに対して抽出され、しかもニトロベンゼン相で事実上解離している。また更にSr²⁺-TPB⁻は、もしてTOPOのように塩基性の強いリガンドを加えるならば、誘電率の低い(ε=2)ヘキサゲンにもイオン対として抽出可能である。

以上の結果を放射化学的分離という立場から見れば、核分裂生成物の¹³⁷CsとTPB⁻のイオン対として抽出する場合には、もし⁹⁰Srが共存すれば条件に依ることは共に抽出することが予測される。

* T. Sekine and D. Dyrssen, Anal. Chim. Acta, 45 433 (1969)

ユーロピウム¹⁵²の溶媒抽出挙動

2A16

東大理工

池田長生、○木村幹、浅井弘一

ユーロピウムは、還元性雰囲気中では2価の状態に安定に存在し得るという特性を有しており、その地球化学的分布においても他の希土類元素とは異なる挙動を示す場合が知られている。本研究では、Eu(II)、Eu(III)の溶媒抽出のさいの挙動を明らかにするために、そのラジオアイソトープの溶液中における存在状態、抽出分離の可否などを示す。

実験：抽出試薬としては、テノイルトリフルオロアセトン (HTTA, 同仁薬化学研究所製) およびジス-エチルヘキシルリン酸 (D2EHPA, 東京化成製) を、活性炭あるいはトルエンに溶解して用いた。ユーロピウム¹⁵²の溶液としては、酸化ユーロピウムを所定の酸に溶解、希釈し、これに放射性のユーロピウム¹⁵²⁺¹⁵⁴ Eu または ¹⁵⁵ Eu を加えたものを使用した。この有機相、水相各 4 ml を分液ロートにとり、5分間ふりまぜてから 2000 rpm で1分間遠心分離し、両相から 2 ml をピペットでとり、その放射能を井戸型 NaI シンチレータつき自動計数装置で測定し、分配比 D を求めた。一部の実験では、まずユーロピウムを有機相に抽出しておき、新たなトレーサーを含まない水相による逆抽出のさいの分配比を求めた。平衡後の水相の一部をとり、pH を測定した。

$$D = \frac{\text{有機相中のユーロピウム放射能 (CPM)}}{\text{水相中のユーロピウム放射能 (CPM)}}$$

Eu(II) 溶液は、上記ユーロピウム溶液を窒素気流中で亜鉛アマルカム還元して調製した。予備実験の結果、Eu(II) は低濃度の場合酸化されやすいことが明らかとなったので、3価のクロムを少量加えたのち亜鉛アマルカム還元を行なった。

Eu(III) の共存下で抽出実験を実施した。この場合窒素を通した分液ロート中で抽出を行なった。酸化を防いだ。

結果：緩衝剤として水相に加える酢酸のユーロピウム¹⁵²の分配比に与える影響を示すために結果を図1に示す。HTTA の場合、pH 4.98、5.54 では酢酸イオン

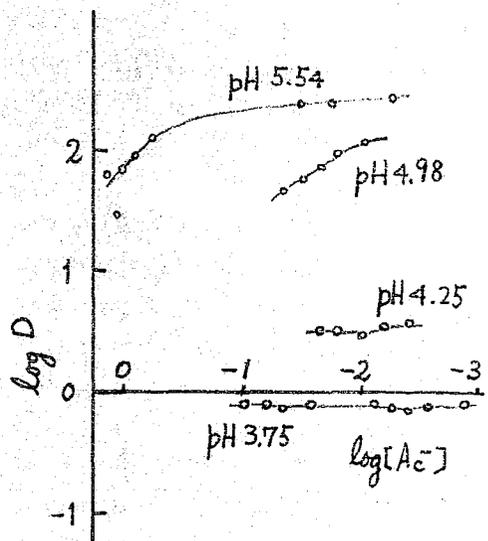
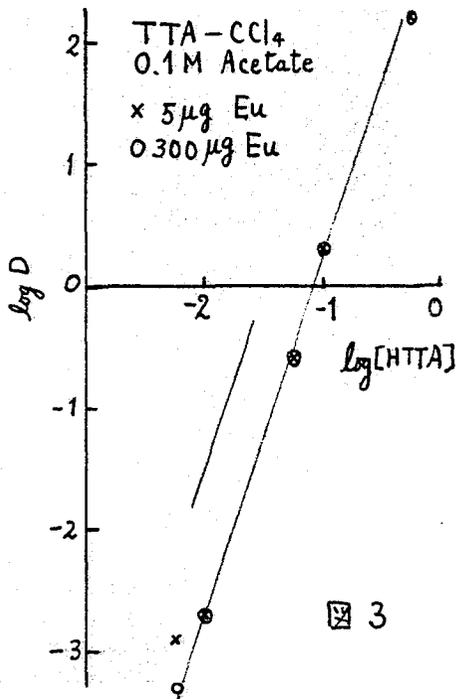
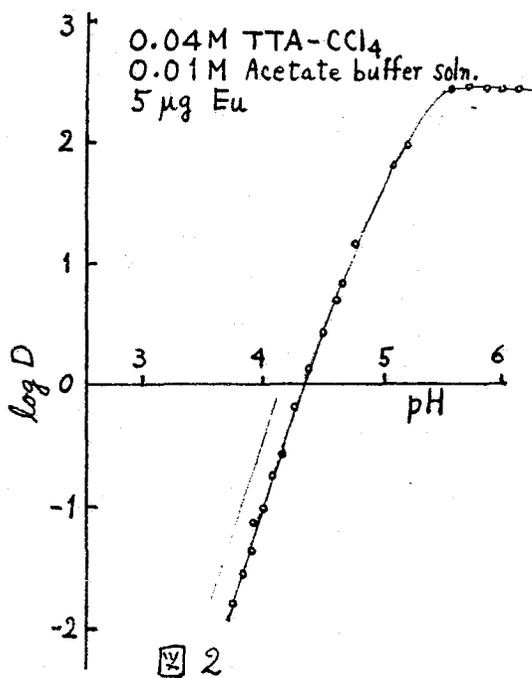


図1

濃度が 0.01 M より増加するとともに分配比は減少する傾向にある。しかし、しらすの pH 3.75 ~ 5.54 の範囲において酢酸イオン濃度が 1×10^{-2} M 以下であれば、実の上酢酸イオン濃度の影響は無視できると考えられる。2) 酢酸塩濃度を 0.01 M におさえ、水相の pH を変えて分配比の変化をしらすの場合の結果の一例を図 2 に、 $\log D - \text{pH}$ の関係で、有機相中の TTA 濃度を変えた場合の一例を図 3 ($\log D - \log [\text{HTTA}]_{\text{initial}}$) に、それぞれ示す。他の条件は一定に保つようにし、それぞれ図中に示した。図から明らかのように、pH 4 近傍においては $\log D$ は

$$\begin{cases} \log D = 3 \log [\text{TTA}]_{\text{initial}} (+K) \\ \log D = 3 \text{pH} (+K') \end{cases}$$

であり、また pH 1 ~ 3 の間において HDEHP による抽出の結果も同様であるので、pH 4 付近までは Eu^{3+} が優勢で、その 1 個に抽出試薬残基 R 3 個の割合で結合、抽出されることかわかる。pH 5 の近傍では、 $\log D = 2 \text{pH} + K''$ の関係に写るから、 $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ (または $\text{Eu}(\text{TTA})^{2+}$) が生成していると考えられる。pH 6 では $\text{Eu}(\text{OH})_3^0$ (または $\text{Eu}(\text{TTA})_3$) の生成が示唆される。 $\text{Eu}(\text{II})$ の分配比は $\text{Eu}(\text{III})$ のそれに比べて小であり、0.01 M HTTA 溶液を使う場合、ある程度分離が可能と考えられる。



アメリカシウムの化学(3) TTAによる低酸性度溶液
からのAm(III)の抽出

2A17

東北大学 鈴木 進 原 光雄

アメリカシウムの最も安定な原子価状態はIII価であり希酸性溶液ではAm³⁺イオンとして存在することが知られている。しかしpHが約4以上の溶液ではAm(III)の加水分解生成物の挙動によるものと思われる特異な現象(たとえば濾紙やガラスの器壁などへの吸着)が観測されている。そこでTTA-クロロホルム抽出法によってAm(III)の抽出挙動を調べ、低酸性度溶液におけるAm(III)の溶存状態を検討した。

実験 0.1M 過塩素酸-過塩素酸ナトリウムの²⁴¹Am(III)の溶液と等容のTTA-クロロホルム溶液を分液ロートに入れ10分間振とうした。遠心分離した後両相から一定量ずつポリエチレン製試験管に移し、井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターで測定した。pHの測定は水相の一部を用いて行った。また比較のため¹⁵²Eu(III)を用いて同様の実験を行った。なお分配比は通常の方法で算出した。

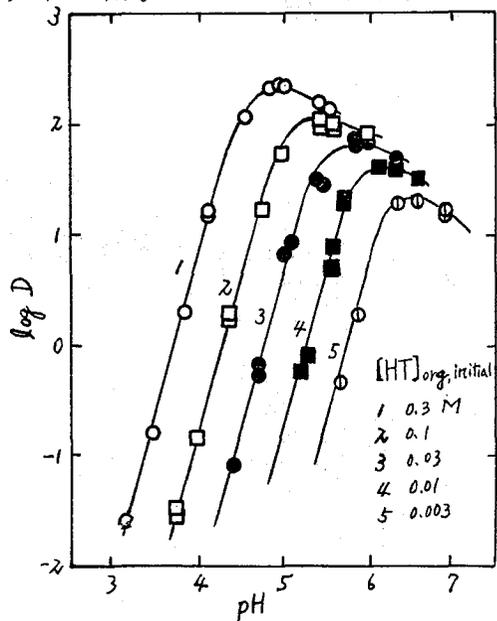
結果および考察 0.1M 過塩素酸塩溶液とTTA-クロロホルム溶液の間のAm(III)の分配比をpHの関数として求めた結果を第1図に示す。曲線はpHの増加に伴ない傾き約3で上昇し極大に達した後は減少する傾向がみられる。同様なことがEu(III)の場合にも観測された。これらの結果を定量的に説明するために次のような取扱いを行った。有機相および水相に存在する化学種をそれぞれAmT_{3-n}(OH)_m⁽ⁿ⁾およびAmT_r(OH)_m^{(3-r-m)+}とすると抽出平衡は次の様に表わされる。

$$AmT_r(OH)_m^{(3-r-m)+} + (3-n-r)HT_{(org)} \rightleftharpoons AmT_{3-n}(OH)_n^{(n)} + (m-n)H_2O_{(org)} + (3-r-m)H^+$$

ここでHTはTTA分子を、Tはその解離イオンを表わし、有機相中の化学種にのみ"org"をつけることにする。平衡定数K_{mnr}と分配比Dは次の様に定義される。

$$K_{mnr} = \frac{[AmT_{3-n}(OH)_n]_{org} [H_2O]_{org}^{m-n} [H^+]_{org}^{3-m-r}}{[AmT_r(OH)_m]_{org} [HT]_{org}^{3-n-r}}$$

$$D = \frac{\sum_r [AmT_{3-n}(OH)_n]_{org}}{\sum_{m,r} [AmT_r(OH)_m]_{org}^{(3-r-m)+}}$$



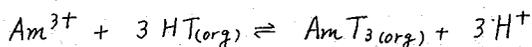
第1図

この2つの式を組合せ、対数形にした後微分すると最終的に次の式が導かれる。

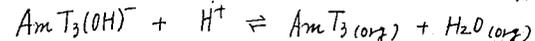
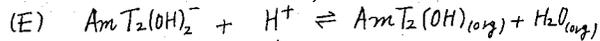
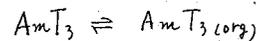
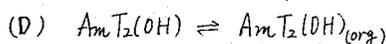
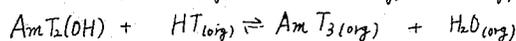
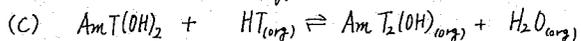
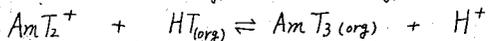
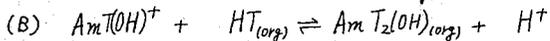
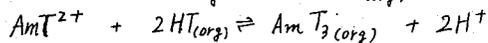
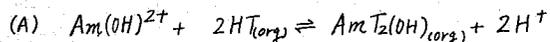
$$\frac{\partial \ln D}{\partial \ln [\text{HT}]_{\text{org}}} = 3 - \left(\sum_n n f_n + \sum_{m,r} r f_{m,r} \right)$$

$$\frac{\partial \ln D}{\partial \ln [\text{H}^+]} = \sum_{m,r} (m+r) f_{m,r} - 3$$

ここで $f_{m,r}$ は水相中の $\text{Am}(\text{III})$ の化学種のうちで $\text{AmTr}(\text{OH})_m^{(3-m)+}$ の占める割合、 f_n は有機相中で $\text{AmT}_{3-n}(\text{OH})_n(\text{org})$ の占める割合で、 $\sum_{m,r} f_{m,r} = \sum_n f_n = 1$ である。従って $\ln D$ 対 $\ln [\text{HT}]_{\text{org}}$ ($[\text{H}^+]$ 一定) および $\ln D$ 対 $\ln [\text{H}^+]$ ($[\text{HT}]_{\text{org}}$ 一定) をプロットし、その曲線の傾きから m, n, r を求めることができる。そのプロットの結果を第2, 3図に示す。それによると $\text{pH} \leq 5$, $[\text{HT}]_{\text{org}} \leq 0.03\text{M}$ では $m=n=r=0$ であり抽出平衡は次の様に表わされる。

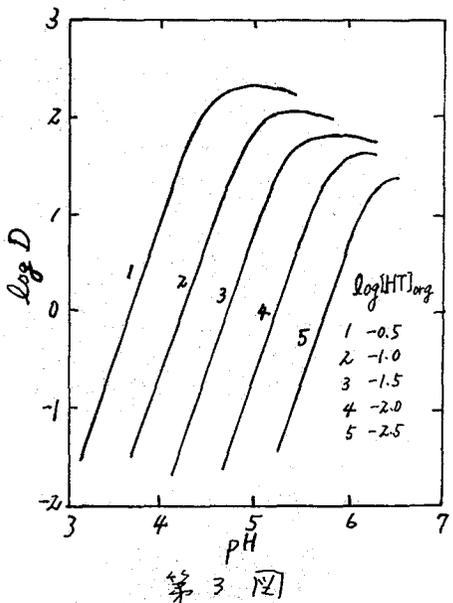
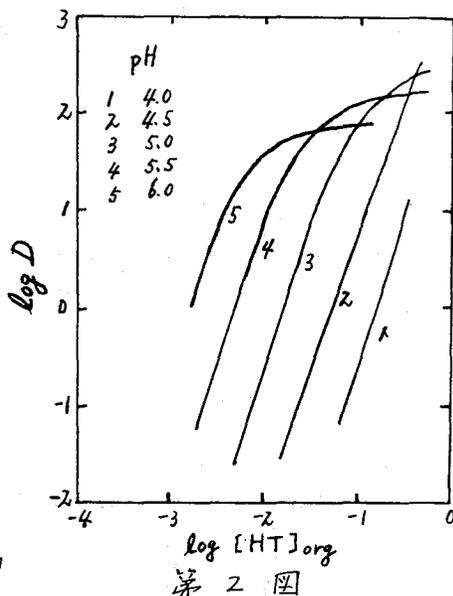


しかし $\text{pH} \geq 5$, $[\text{HT}]_{\text{org}} \geq 0.03\text{M}$ では次のような抽出平衡が考えられる。



pH あるいは $[\text{HT}]_{\text{org}}$ の増大に伴ない $\text{Am}(\text{III})$ の分配に寄与する平衡反応が (A) \rightarrow (E) に移ることがわかった。

これらの抽出平衡式からわかるように AmOH^{2+} , $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ などの加水分解生成物が抽出平衡に重要な役割を果たしており、しかも抽出機構を複雑にしている。主たる平衡の平衡定数を curve fitting 法によって求め考察する。



HDEHPによる A_m , C_m の分離

(1) $A_m(III)$, (V) の挙動

原研 渡辺賢寿 佐川千明

〔目的〕 $A_m(V)$ または (VI) から $C_m(III)$ を分離するには、酸性溶液におけるフッ化物沈澱、TTA抽出、HDEHP逆相クロマトグラフ法、アルカリ性溶液における炭酸複塩沈澱法などがある。本報では、照射アメリシウムからキュリウムを分離する目的で、di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(HDEHP)による、 $A_m(III)$, (V) の抽出挙動をしらべた。 $A_m(III)$ は、 $C_m(III)$ の挙動と推定するため、スタンディンとして使用した。

〔実験および結果〕 mg 量の $^{241}A_m$ を用いて、 $A_m(III)$ および (V) の吸収スペクトル測定により確認した。 A_m は α 放射能測定により定量した。HDEHPは50%キシレン溶液として使用した。

$A_m(V)$ の調製。 $A_m(III)$ の0.1N硝酸、0.01M過硫酸カリウム溶液を60~80°Cで約30分加熱、さらに同量の過硫酸カリウムを加え、前述の条件で加熱すれば A_m はVI価になる。氷水中で約10分冷却したのち、30%過酸化水素0.05mlを加えると、 $A_m(VI)$ は1:1にV価に還元される(図1)。

$A_m(III)$, (V) の抽出。0.1N硝酸、0.02M過硫酸カリウムの $A_m(III)$, (V) 混合溶液を、等容量のHDEHPと振り合せ、III価およびV価の分配比を求めた。両層の $A_m(III)$ は503 $m\mu$ における吸光度を測定して求めた。また $A_m(V)$ については、水層を新しい抽出剤でくり返し抽出し、 $A_m(III)$ を除いたのち、両層の α 放射能を測定した。このようにして求めた $A_m(III)$, (V) の分配比は、それぞれ、 6 ± 1 , $(8.5 \pm 1.2) \times 10^{-3}$ である。

抽出後の有機層と水層の吸収スペクトルを図2に示す。有機層は $A_m(III)$ である。水層の A_m の大部分はV価であるが、少量のIII価が認められる。

以上の結果から、HDEHP抽出による分離操作を2回くり返し、 $A_m(III)$, (V) の収率をしらべることとした。

分離操作。過硫酸カリウムと過酸化水素で処理した A_m 溶液を、等容量の抽出剤で2回抽出する。 A_m の大部分はV価として水層に残る。有機層に抽出された $A_m(III)$ を等容量の1N硝酸で逆抽出し、アルミニウム2mgを加え、水酸化アルミニウムに共沈させる。これを溶解して0.1N硝酸溶液とし、ついで、 $A_m(V)$ の調製処理を行って、抽出および逆抽出操作を行う。

A_m の収率。分離操作の各段階における A_m の収率を表1に示す。 A_m の抽出率が9%に達するのは、抽出の際、過酸化水素と有機溶液により、 $A_m(V)$ の一部が

還元されるためと考えられる。過酸化水素により $A_m(V)$ は、1時間当り約7%還元されるので、過酸化水素添加後、たばらに抽出する。逆抽出率、共沈処理の収率は $C_m(III)$ のスタンディンとしての $A_m(III)$ についての値である。回収率は、各段階の収率に基づいて算出した値である。

C_m の収率. トレーサ量の $^{244}C_m$ を用い、 A_m と同様の操作を行った。収率を表1に示す。 C_m の収率は、 $A_m(III)$ による値とほとんど同じである。

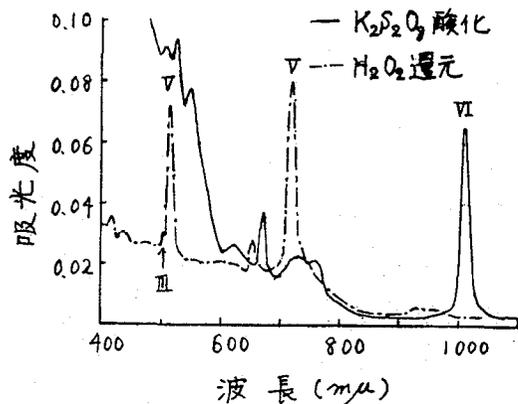


図1 $K_2S_2O_8$ および H_2O_2 による A_m の酸化、還元

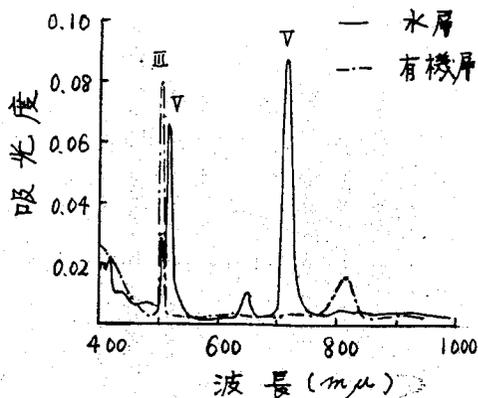


図2 抽出後の有機層と水層の吸収スペクトル

表1. A_m, C_m の収率

操作 \ 元素	収率 (%)	
	A_m	C_m
抽出	9 ± 5	92 ± 4
逆抽出	97 ± 3	97 ± 1
共沈	90 ± 3	87
回収率	95 ± 8	81 ± 6

プルトニウム・アンモニウム・フッ化物複塩の生成

2A19

原研 東海研 天幡徹昭 大内金二 ○室村忠純
石大 工学部 内藤奎爾

遷移元素 希土類及びアクチノイド元素の中には、三元ハロゲン化物複塩類の水溶液から生成し無水の複塩の形で単離することが出来る。この複塩を加熱すると無水のハロゲン化物と揮発性のハロゲン化アンモニウム塩に分解すること知られている。アクチノイドの複塩に関して Los Alamos の L. B. Apprey や R. A. Penneman らが MF_2 , MF_3 ($M = \text{アクチノイド元素}$) と RF ($R = \text{アルカリ金属, アンモニウム}$) の固相-固相で多くのアクチノイド・アルカリ・フッ化物複塩の生成について報告している。プルトニウム複塩に関する報告は、乾式法で W. B. Tolley らが PuO_2 とフッ化アンモニウムを $50 \sim 250^\circ C$ で反応させ桃色の $PuF_4 \cdot NH_4F$ を得ている。また Is. Maly らは $100 \sim 125^\circ C$ で緑色の $PuF_4 \cdot NH_4F \cdot 2H_2O$ ができ、これを $160 \sim 200^\circ C$ で加熱すると緑色の $PuF_4 \cdot NH_4F$ となることを報告している。R. Benz らは四フッ化プルトニウムとフッ化アンモニウムを熔封容器中で反応させ桃色の $PuF_4 \cdot 4NH_4F$, 緑色の $PuF_4 \cdot 2NH_4F$, 灰色～橙色の $6PuF_4 \cdot 7NH_4F$, $\alpha \sim \beta$ 相の $PuF_4 \cdot NH_4F$ 及び桃色の $3PuF_4 \cdot NH_4F$ を得たことを報告している。湿式法では、H. H. Anderson が $0.5M NH_4F$, $0.5M HF$ 混液にプルトニウム溶液を加え緑色の $PuF_4 \cdot NH_4F$ を得ている。I. F. Alenichikova らは緑色の $PuF_4 \cdot NH_4F$ と桃色の $PuF_4 \cdot 2NH_4F$ を得たことを報告している。この様に乾式法や湿式法で得られた複塩は研究者により組成、色、結晶構造が異なっている。我々は湿式法でプルトニウム・アンモニウム・フッ化物複塩の生成条件、組成を明らかにする為にこの研究を行った。

実験

プルトニウム溶液はイオン交換樹脂で精製し、電解法で標準価を四個に $0.2N HNO_3$ ($13.5mg Pu/ml$) 溶液を $0 \sim 8M HF$, $0 \sim 14M NH_4F$ 及び HF, NH_4F 混液に加え、生成した沈殿をメタノールで2回洗浄し室温で真空乾燥した後、X線回折、化学分析を行った。
X線回折は理学電機リデバイ・シェーラーカメラ ($114.6mm\phi$) を用いた。
化学分析

(1) プルトニウムの定量

沈殿を希硝酸に溶解してその一部を白金板に焼きつけ α -放射能測定によって

定量及び空気中で焙焼し PuO_2 とし秤量しアルミニウムを算出した。

(2) フッ素の定量

過熱水蒸気焙焼法により発生したフッ酸をアルカリ溶液中に捕集し、AZ-ECR を用いて吸光度測定で定量した。

(3) アンモニウムの定量

フッ素と同様に焙焼法で発生したアンモニアを酸に吸収した後キエルゲール法でアンモニアを定量した。

結果

沈殿の色、X線回折の結果より図に示すような沈殿領域が出来る。

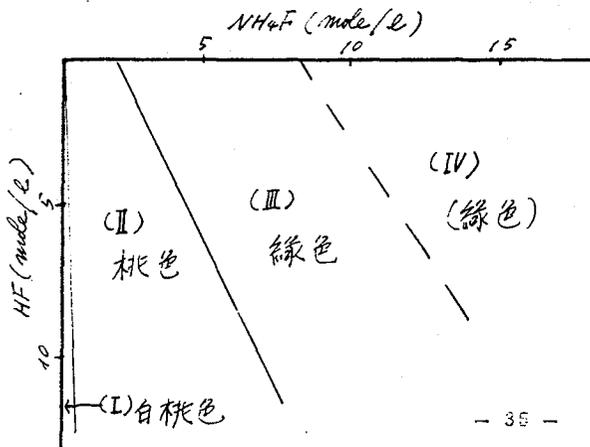
領域 I フッ酸の濃い溶液で白桃色の沈殿が出来る。X線回折から $PuF_4 \cdot 2.5H_2O$ であった。

領域 II 桃色の沈殿が出来る。X線回折により R. Benz らの $6PuF_4 \cdot 7NH_4F$ と同じ構造を示している。

領域 III 緑色の沈殿が出来る。X線回折により R. Benz らの $PuF_4 \cdot 2NH_4F$ と同じ構造を示している。

領域 IV フッ化アンモニウムの濃度が高くなると沈殿の溶解度が増し、X線回折の結果生成物は領域 III と同じ構造を示している。

	方法	色	分子式	色	分子式
Present Work	湿式	緑色	$PuF_4 \cdot 2NH_4F$	桃色	$6PuF_4 \cdot 7NH_4F$
H. Anderson	"	"	$PuF_4 \cdot NH_4F$		
I. Alekshikova	"	桃色	$PuF_4 \cdot NH_4F$	緑色	$PuF_4 \cdot 2NH_4F$
B. Tolley	乾式	"	$PuF_4 \cdot NH_4F$		
Ia. Mal'p	"	緑色	$PuF_4 \cdot NH_4F \cdot 2H_2O$		
R. Benz	"	"	$PuF_4 \cdot 2NH_4F$	桃色	$6PuF_4 \cdot 7NH_4F$



この結果、湿式法から乾式法と同じように無水の複塩が生成することがわかった。

ヘキサウレアクロム(Ⅲ)塩による金属シユウ酸錯体の
沈殿

2A20

原研 東海研 上野 警 ○星 三千男

トリウム(Ⅳ)あるいはフルトニウム(Ⅳ)を含むシユウ酸アンモニウム溶液に、ヘキサウレアクロム(Ⅲ)塩化物($[Cr(N_2H_4CO)_6]Cl_3$)の水溶液を加えると、ともに灰緑色の針状沈殿を生ずる。これらの化合物の化学的性質および組成を調べた。

実験と結果

1. 沈殿生成条件の選択

フルトニウム量を 0.88 mg, すべての試薬が加えられたあとの全容量を 1 ml に保ち, a. シユウ酸アンモニウム濃度, あるいは b. ヘキサウレアクロム(Ⅲ)塩化物の濃度を

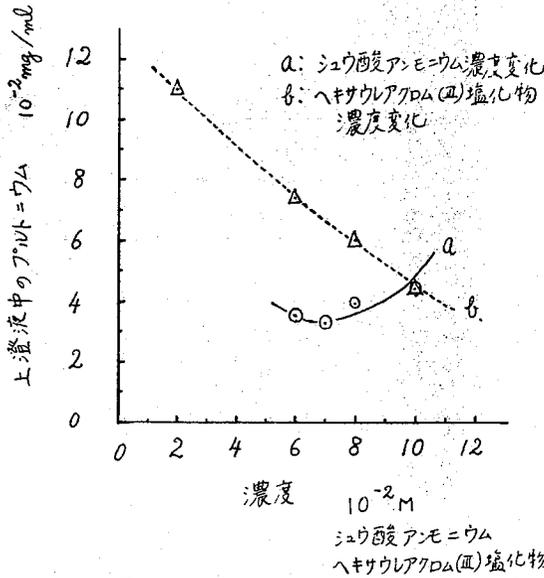


図1. シユウ酸アンモニウム, ヘキサウレアクロム(Ⅲ)の濃度変化による上澄液中のフルトニウム量。

物の濃度を変え沈殿生成を調べた。この実験で、上澄液中に残ったフルトニウム量を測定した。これらの結果は図1.に示すように、シユウ酸アンモニウム 0.07Mが最適であり、またヘキサウレアクロム(Ⅲ)濃度は高めれば高いほど上澄液中のフルトニウム量は少い。

2. 沈殿の調製

1.で得られた結果より、つぎのような沈殿条件を採用した: 0.88 mg フルトニウム(Ⅳ)を含む 0.2M シユウ酸アンモニウム溶液 0.35 ml に、水 0.15ml, 最後に 0.2M ヘキサウレアクロム(Ⅲ)溶液, 0.5 ml を加える。得られた沈殿は遠心分離して上澄液を除き, 1ml. 純水で3回,

ついで 1ml エチルアルコールで2回洗浄し室温, 空气中で乾燥後以下の実験に使用した。

3. 化学的性質

灰緑色針状結晶。希硫酸には、ヘキサウレアクロム(Ⅲ)イオンの緑色を呈して溶解する。希塩酸には溶けにくく、硝酸にはヘキサウレアクロム(Ⅲ)が徐々に分解しながら溶ける。この沈殿の純水および、エチルアルコールへの溶解度は、それぞれ

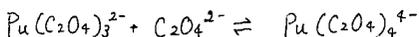
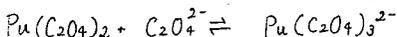
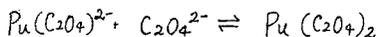
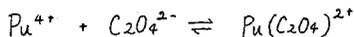
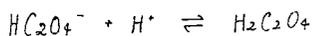
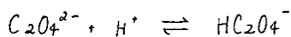
は 4.1 mg Pu / 100g H₂O, 1.8 mg Pu / 100g C₂H₅OH (25±2°C) である。

4. 組成分析.

2. 不溶した沈殿の組成は, Crの含量は (NH₄)₂S₂O₈ + Ag⁺の酸化剤で Cr(III)を Cr(VI)に酸化, アルカリ性にて 370 mμ の波長による吸光光度法, Puは放射化学的方法
 シュウ酸イオン含量は過マンガン酸カリウムを用いたの容量分析法により求めた。
 その結果, Cr, Pu, C₂O₄ のモル比は 1.34:1:4.2 の値が得られた。このことからこの化合物は [Cr(NH₄CO)₆]₄[Pu(C₂O₄)₄]₃ · nH₂O であることがわかる。

5. 溶解度積.

4. で決定された化合物の溶解度積は, この化合物をそれぞれ 0.80 N HClO₄, 1.02, 1.53 N HClO₄ 中にふりまぜながら放置し, 過塩素酸中に溶け出してくるフルトニウム量を放射化学的に測定し, 算出された。沈殿と平衡状態にある溶液中のフルトニウム量から, ヘキサウレアクロム(IV)イオンとシュウ酸とシュウ酸イオンの総量がわかる。さらに



の平衡を考慮にいれて, この化合物の溶解度積

$$S.P. [Cr(NH_4CO)_6]_4 [Pu(C_2O_4)_4]_3 = [Cr(NH_4CO)_6]^+ [Pu(C_2O_4)_4]^{3-}$$

の値を求めた結果を表1.に示した。

表1. 溶解度積 (25±2°C)

過塩素酸濃度	溶液中のフルトニウムの量	溶解度積
0.80	2.83×10^{-2} mg	3.3×10^{-45}
1.02	3.70×10^{-2}	3.3×10^{-46}
1.02	3.33×10^{-2}	1.7×10^{-45}
1.53	4.34×10^{-2}	8.1×10^{-46}
		$1.5 \pm 1.1 \times 10^{-45}$

試薬口紙を用いるβ線測定試料の簡易調製法

2A21

(名大工) ○福田克顕・水池 敦

1 緒言

水に不溶性の有機試薬(ジチゾンなど)を浸み込ませた口紙(試薬口紙)を調製し、これを用いて試料溶液を単に口過するだけで目的核種を試薬口紙上に均一に捕集しβ線測定用の固体試料を簡便に調製することに試みた。

2 実験方法

試薬口紙の調製: 普通の口紙(東洋濾紙 No.7, 径 2.4cm)をジチゾンクロホルム溶液(10mg/ml)に浸漬し、約30分後ピンセットで取り出し風乾後0.1N硝酸に浸漬する。約5分後、取り出して風乾し暗所に保存する。

分離操作: Bi-210を含む試料溶液(約30ml, 通常pH4)を試薬口紙1枚とFig.1のような口過器を用いて1~数回口過を行なう。試薬口紙を口過器から外し、赤外線ランプ下で乾燥する。端面型G-Mカウンターによりβ線測定を行ないBi-210の回収率を求める。

3 実験結果

口過回数とビスマス回収率の関係はFig.2に示す。pH4の溶液から口過流速約8ml/min/sheet, 5-6回口過により、ビスマスはほぼ完全に回収された。

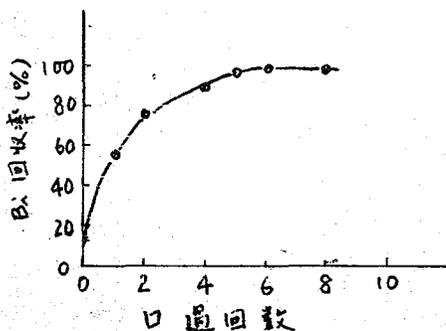


Fig.2 口過回数とビスマス回収率の関係

流量 30 ml, pH4, 口過流速 ~ 8 ml/min/sheet

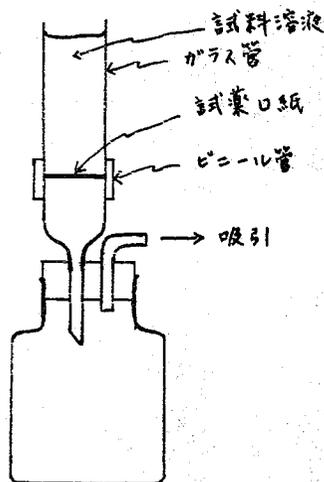
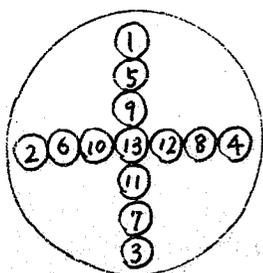


Fig.1 口過器

試葉口紙上へのBi-210の分布状態を切り抜き法(試葉口紙の各部を切り抜き、 β 線を測定する)およびオートラジオグラフにより調べた。結果の一部をFig.3に示す。Bi-210はきわめて均一に分布していることがわかった。他の β 線測定試料調製法(たとえば水酸化第2鉄共沈法)と比較して、本法によればきわめて再現性の高い測定結果が得られ、試料調製の操作も簡単、迅速であり、また試葉口紙上のBi-210は固着しており脱落損失のおそれがない。



試葉口紙

Fig.3 Bi-210の分布

β 線測定値(counts)

1	1229
2	1235
3	1196
4	1172
5	1213
6	1354
7	1299
8	1281
9	1189
10	1237
11	1356
12	1204
13	1277

核分裂生成物より ^{99m}Tc および ^{132}I ジェネレータの製造

2 A 2 2

原 研 。久保田益充 中村治人 天野 恕

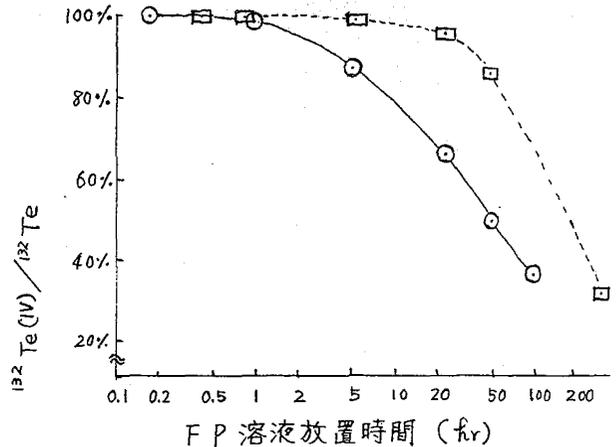
I. まえがき ウランの核分裂生成物より ^{99m}Tc 、 ^{132}I の親核種である ^{99}Mo および ^{132}Te をイオン交換法によって分離し、さらにアルミナカラムを用いて精製する方法については昨年¹⁾の放射化学討論会で報告した。今回は ^{132}Te 、 ^{99}Mo の溶液中における変化、アルミナとの挙動、およびこれらの溶液中に含まれる不純物 ^{95}Nb 、 ^{103}Ru のアルミナに対する挙動、 ^{99m}Tc および ^{132}I のミルクインク収率についてくわしく検討し、実用化に必要な基礎的知見を得た。

II. 実験および結果 JRR-2で280時間照射した数mgの八三酸化ウランを7規定硝酸に溶解、蒸発乾固の後濃塩酸処理をし、最後に0.2規定塩酸溶液とした。

この溶液の放置時間をいろいろに変えたものを陽イオン交換カラムに通し、ついで0.3, 0.5, 0.75規定塩酸で順次洗い、得られたフラクションの中のTe(VI), Mo, Te(IV)の量を求めた。その結果才1図に示すように ^{132}Te は0.2規定塩酸溶液を調製した直後ではほぼ100%がTe(IV)として存在するが、溶液を放置するとIV価以外の化学形が出現し、24時間放置した場合、イオン交換分離の際の $^{132}\text{Te(IV)}$ の収率は放置しない場合の85~65%に低下した。このような化学形変化は $^{132}\text{Te(IV)}$ のみを含む0.075~0.75規定塩酸溶液では認められず、10日間放置した場合でもTe(IV)の減少は数%にすぎなかった。一方 ^{99}Mo の収率に対してはTeのような放置時間による影響はなかった。

イオン交換分離の際 $^{132}\text{Te(IV)}$ 、 ^{99}Mo フラクションに不純物として混入してくる核種の量も、あるものについては放置時間の影響を受け、たとえば ^{103}Ru は影響を受けないが ^{95}Nb の混入量は24時間後処理した場合には溶液調製直後の処理の値の10倍となった。

イオン交換分離で得られた ^{99}Mo や ^{132}Te フラクションから ^{99m}Tc 、 ^{132}I ジェネレータを製造するためには ^{99}Mo や ^{132}Te をアルミナカラムに吸着し精製する必要がある。 ^{99}Mo



才1図 イオン交換分離の際の $^{132}\text{Te(IV)}$ の収率変化

を含む0.5規定塩酸フラクション50mlをアルミナカラム(10mmφ×38mm)に通した時⁹⁹Moは99.9%以上アルミナに吸着されるが、同時に不純物として含まれる⁹⁵Nb,¹⁰³Ruの一部もまた吸着される。カラムを0.5ないし0.1規定塩酸で洗滌した時の溶出液に含まれる⁹⁵Nb,¹⁰³Ruの量は洗滌液の使用量が増加するにつれて減少するが、この傾向は0.5規定塩酸に比べて、0.1規定塩酸のとき特に現れ、洗滌初めの30mlに含まれる⁹⁵Nbと¹⁰³Ruの量は⁹⁹Moフラクションに含まれた量の0.3%および1%であるが、200mlを用いて洗滌した後の30mlに含まれる量は0.002%および0.3%にすぎなかった。このようにして得られたカラムを^{99m}Tcジェネレータとした時の^{99m}Tcのミルクインク収率を2週間にわたって調べた結果では、溶離剤として0.1規定塩酸および生理食塩水を使用した時、ほとんど変化なく約77%であった。

¹³²Iジェネレータ製造のためには0.3規定および0.75規定塩酸フラクションに含まれる¹³²Teの利用が考えられる。この際0.75規定塩酸フラクションに含まれる¹³²Te(Ⅳ)はアルミナカラムに約98%が吸着し、カラムを塩酸で洗滌後¹³²Teから生成する¹³²Iを0.01規定アンモニアを用いて溶離する際のミルクインク収率は87%であるが、0.3規定塩酸フラクション中に含まれる¹³²Te(Ⅲ)をアルミナカラムに通した時には約60%がカラムを通過し、吸着された¹³²Teから0.01規定アンモニアを用いて溶離される¹³²Iのミルクインク収率は63%にすぎない。また0.3規定塩酸フラクションは多量の不純物⁹⁵Nb,¹⁰³Ruを含んでいること、および¹³²Teの収率も少ないことから¹³²Iのジェネレータ製造には0.3規定塩酸フラクションは適当ではなく0.75規定塩酸フラクションのみを使用することとした。

¹³²Teのアルミナカラムより¹³²Iをミルクインクする際の収率についてはアルミナカラムに¹³²Te(Ⅳ)を吸着する時の塩酸濃度を変化した場合、あるいは0.75規定塩酸を長時間放置後に¹³²Teを吸着した場合について検討した結果、とくに変化が認められなかった。一方ことなる会社のアルミナを使用した場合には大きな差が認められ87%から59%に低下する例があった。

Ⅲ、まとめ 以上の実験の結果から、FPをイオン^{交換}分離する場合には¹³²Te(Ⅳ)の収率を増加するためにも、また製品中の¹⁰³Ru,⁹⁵Nbなどの不純物量をより少なくするためにも、0.2規定塩酸溶液調製後たづちに分離を行う必要がある。ジェネレータの製造にあたってはアルミナに吸着された不純物を充分洗滌する必要がある。ジェネレータからのミルクインク収率は長期間にわたって一定であり¹³²Iについて87%、^{99m}Tcについて77%であった。

文 献

- D) 久保田, 中村, 天野, 才12回放射化学討論会講演要旨集(1968)P.110

2A23 C-14 製造用 AlN ターゲットの検討

原研 O畑 健太郎, 四方英治, 加瀬利雄, 天野 恕

I. まえがき. 核反応 $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ により ^{14}C を定常的かつ大量に生産する場合, 使用するターゲットは次の要件を備えるものでなければならぬ. 1)窒素含量が大きいこと. 2)熱に安定なこと. 3)μvtの大きな原子炉中中性子で照射する場合に炉内放射線に安定なこと. 4)照射後 ^{14}C の回収が容易であること. 5)副成するRIが小さいこと. 1), 2)を満足するものに金属窒化物があり, 現在 ^{14}C を生産しているアメリカでは窒化ベリリウム Be_3N_2 を, カナダ, イギリスでは窒化アルミニウム AlN を使用している. Be_3N_2 にはその取扱い上ベリリウムの毒性の問題がある. ここでは AlN をターゲットとして使用することとし, 前述の3)と4)の条件について検討した結果を報告する. 3)については AlN の炉内照射により発生した気体の同定と定量および照射前後の AlN の品位の変化の測定を行なった. 4)については乾式燃焼法による分離条件を検討した. AlN 粉末, 錠剤および焼結錠剤ターゲットを燃焼法により処理し, それぞれの場合の分離条件と結果を比較検討した. 錠剤成形ターゲットは原子炉照射および化学処理が粉末よりも安全確実にできる利点がある.

II. 実験

1. ターゲット. カーボランダム社製の粉末 AlN を使用した. 分解気体の分析には石英アンブルに真空封入し, 他の場合にはアルミニウムカプセルにベリリウムと封入したものを照射した. 錠剤は1gの AlN 粉末に0.2gの Al 粉末を加えて良く混合した後約3t/cm²の圧力で成形した. 焼結錠剤はこの錠剤を N_2 気流中1000°Cで30分熱して調製した.

2. 照射. 照射はJRR-2原子炉の垂直実験孔で行ない, 熱中性子束は $0.7\sim 3 \times 10^{13}$ n/cm²/sec. 照射時間は166~1250時間であった. 中性子束は照射試料とともに照射したコバルトペレット中の ^{60}Co の生成量から求めた.

3. 分解気体の測定. 石英アンブルに真空封入して照射した AlN 粉末をそのまま容積既知の真空系に入れ磁石操作によりアンブルをこわし, その時の系の気圧の上昇から気体の発生量を求めた. 気体の同定はガスクロマトグラフにより行なった.

4. 照射前後の AlN 品位の測定. JIS-G1228の窒素分析法に準じて行なった.

5. ^{14}C 分離条件の検討. AlN 試料を石英燃焼管内に入れ, O_2 気流中700~1100°C

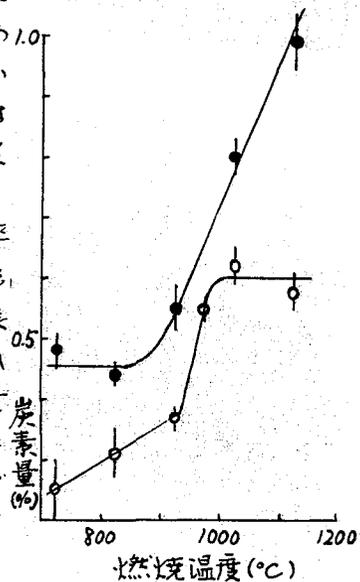
で0.5~4時間燃焼させて ^{14}C を遊離させ、これを0.2N NaOH溶液に捕集した。つぎに捕集液に BaCl_2 飽和溶液を加えて $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ を沈殿させ、ろ過、洗浄、乾燥および秤量を行なった。 ^{14}C 放射能はさまのNaOH溶液の一部をとって水溶性の液体シンチレーターに溶かし、液体シンチレーションカウンターにより測定した。

III. 結果と考察

1. μt が 2×10^{19} n/cm^2 までの照射条件ではANの分解気体の発生は0.22~0.46 cc/g ANであった。気体は N_2 であることが確認された。

照射カプセルは約60 kg/cm²の内圧に耐えるものであり、この程度の分解は照射に存する支障をきたさないと考えられる。照射前後のANの品位には有意の差は認められなかった。なおさらに μt の大きな炉での実験はJMTRが稼動した後行なう。

2. 右の図に燃焼温度がANに含まれる炭素の収率におよぼす影響を示した。下の表にはターゲットの形状および燃焼時間と ^{12}C 、 ^{14}C の収率の関係を示した。表の ^{12}C の収率は右図の1025°CにおいてANから放出される炭素量に対する割合で、また ^{14}C の収率は計算生成量に対するものである。粉末ANの場合には1025°Cで4時間燃焼を行えば94%の高収率で安定して ^{14}C を回収できた。錠剤の場合には同じ条件では収率が64%に低下するが安定している。焼結錠剤では焼結しないものよりも収率は若干よくなっている。これは焼結処理中に成型剤として加えたAN粉末が窒化されているためと考えられる。しかしこの場合には収率が安定しない。



燃焼温度と炭素量の関係

ANターゲットの形状および燃焼時間と ^{12}C 、 ^{14}C 収率の関係 (1025°C)				
AN形状	燃焼時間(hr)	^{12}C 収率(%)	^{14}C 収率(%)	
粉末	0.5	78.8 ± 4.8	72.4 ± 4.7	
	2.0	85.4 ± 3.7	78.2 ± 18.2	
	4.0	82.4 ± 2.5	94.4 ± 4.7	
錠剤	0.5	52.9 ± 4.4	33.9 ± 2.9	
	2.0	58.3 ± 3.2	45.6 ± 2.1	
	4.0	63.3 ± 4.6	63.9 ± 3.6	
焼結錠剤	0.5	33.8 ± 8.6	60.2 ± 14.8	
	2.0	46.6 ± 6.3	72.8 ± 24.3	
	4.0		79.2	

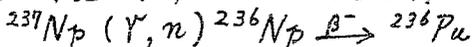
3. 乾式燃焼法は操作が容易で高比放射能で ^{14}C を分離するのに適している。錠剤に成形したターゲットを使用すれば、これ等の利点をさらに有効に利用できる。今後、錠剤成形、焼結法の改良、高純度のANと高中性子束炉による実験などを続ける予定である。

(原研) 石森富太郎・〇音勝永子

フォールアウトに含まれる ^{239}Pu を定量する際、以前は放射性トレーサーとして ^{238}Pu が用いられていた。しかし、 ^{238}Pu を動力源として用いた人工衛星 SNAP-9A が燃えてからのちは、 ^{238}Pu も当然、フォールアウト中に見出されるようになった。それ故、 ^{239}Pu および ^{238}Pu 定量用の放射性トレーサーの開発が必要となった。

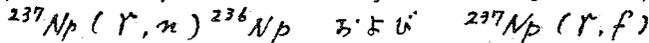
^{236}Pu は半減期 2.85 年、 ^{239}Pu 、 ^{238}Pu とは容易に区別できる α 線をだし、この目的に適するので、海外で上記トレーサーとして用いられはじめた。本邦諸学者の便を考へ、これを調製し満足すべきものを得たので、頒布・試用に供している。本報には、その調製法を略述する。

[原理] 従来は、 ^{233}U 、 ^{235}U などのターゲットを加速荷電粒子で照射して、つくられている。今回は原研線型加速器 LINAC を用いて発生させた $\sim 20\text{MeV}$ 電子ビームを白金コンバーターにあて、制動放射に変換させた高エネルギー光子によって下記のようにして ^{236}Pu を得ることを企てた。



[ターゲット] 出発物質とした ^{237}Np には、不純物として ^{239}Pu 、 ^{241}Am が含まれていた。このうち、とくに ^{239}Pu は目的の生成物 ^{236}Pu の同位体であり、照射後の精製で除くことが出来ない。したがって、 ^{237}Np はあらかじめ塩酸系における陰イオン交換法で精製を行い、 NpO_2 とした。約 8mg NpO_2 を石英管に封入してターゲットとした。

電子ビームの最高エネルギー 20MeV として、電流 $20\mu\text{A}$ で 8 時間あるいは $40\mu\text{A}$ で 10 時間の条件で LINAC の運転が行われたときに、白金コンバーターから発生する約 10^6R/min の制動放射で照射した。この際、主要反応は



である。

照射終了後、約 40 日間、ターゲットを冷却してから Pu を化学分離する。

[化学分離] 照射済み NpO_2 を濃硝酸に溶かしたのを塩化物に変える。1M 塩酸溶液とし、アスコルビン酸を加えて、ネプツニウムを Np(IV) に還元する。溶液を濃縮し、6M 硝酸溶液とする。この際、溶液中のネプツニウム、プルトニウムは IV 状態である。したがって、溶液を Dowex-1 カラムに通すと、 Np 、 Pu はよく吸着され、多くの核分裂生成物・ウラン・ ^{237}Np の娘核種 ^{233}Pa 等から分離され

る。さらに、6M硝酸をカラムに流し、 $^{95}\text{Zr-Nb}$ が溶出液に見出されなくなったことを確かめから、5ml濃塩酸を流す。ついで、12M塩酸-0.1M NH_4I 溶液によってプルトニウムをⅢ状態として溶離する。 ^{237}Np がカラムに残っているため、 ^{233}Pa が常に生成しているが、この条件では ^{233}Pa はよく吸着され、プルトニウムフラクションを汚染することはない。最後に1M塩酸で ^{237}Np を溶離回収する。

得られたプルトニウムフラクションを濃縮し、別のDowex-1カラムを用いて上述の精製をくりかえす。生成物は ^{237}Np を事実上含まない。

[生成物] 製品に含まれる全 α 放射能は、約 10^4 dpmであった。また、 α 線波高分析の結果、5.8 MeVの ^{236}Pu に起因するピークが著しく、一方、4.8 MeVの ^{237}Np に起因するピーク、5.15 MeVの ^{239}Pu に起因するピークは認められなかった。また、 (γ, n) 反応にもとづく中性子によって $^{237}\text{Np}(\gamma, n)^{236}\text{Np} \rightarrow$ 反応がおこり ^{238}Pu の生成する可能性が考えられるにも関わらず、 α 線スペクトルの形からは、たとえ含まれても微量にすぎないことが明らかとなった。

γ 線波高分析の結果、バックグラウンドから区別できる放射能は見出されなかった。

[考察] 製品中には ^{239}Pu 、 ^{237}Np を検出できないので、ターゲット物質の事前精製、および照射後の ^{237}Np との分離は本報の操作で充分である。核化学用物質としては、微量 ^{238}Pu の汚染に注意を要するが、トレーサー用には充分な純度をもつ。

本報の核反応では $^{237}\text{Np}(\gamma, n)$ の生成物のうち、一部だけが22hr- ^{236}Np になること、さらに ^{236}Np の壊変数の約 $1/2$ が ^{236}Pu になること、が周知であり、決して収率の良い調製法ではないが、一回数dpmの需要しかないとトレーサー用には充分実用となる方法と考える。

照射酸化トリウムの硫酸複分解

2A25

原研 吾勝常勲

〔目的〕 酸化トリウムは、硫酸溶液中で加熱すると硫酸トリウム塩にかわる。しかし同塩の溶解度が小さいため、その大部分は沈殿となる。この複分解を利用すれば、中性子照射した酸化トリウムに含まれる ^{233}U が溶液に溶解して出るのであることが予想されたので検討した。

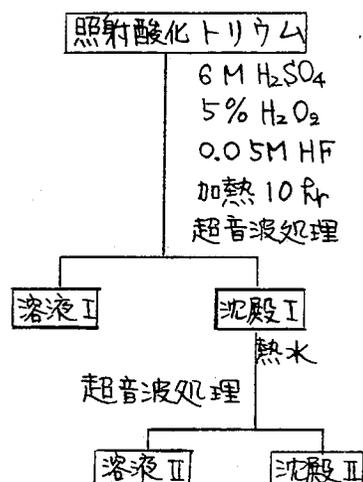
〔酸化トリウムの複分解〕 酸化トリウム 1.5 g に、6 M 硫酸 20 ml を加え、還流冷却管つきフラスコ内で加熱して複分解を試みた。この場合ウラン(IV)価として溶解させるために、過酸化水素を 5% 含ませた。また、これによつて連続的な泡が生じ突込防止と連続攪拌に有効であった。

この方法で 70°C、120°C で焼結した酸化トリウムを 4~6 時間加熱して複分解させた。しかし 170°C で焼結した照射酸化トリウムの複分解は困難であった。したがつて試料をメノウ乳鉢で微粉化し、過酸化水素のほかに 0.05 M になるようにフッ化水素酸を加え約 10 時間加熱して複分解することができた。この条件は多量の照射試料の処理には不適當であるが、1 g 程度の試料処理に利用できる。

〔 ^{233}U の行動〕 照射酸化トリウムの加熱複分解後フラスコのまま 2 分間超音波振とうした。つぎに右図のように、溶液 I と沈殿 I に分離し、沈殿 I をさらに熱水で超音波処理し、溶液 II と沈殿 II を得た。各部分に含まれる ^{233}U を陰イオン交換で単離した。単離後の溶液を用いてトリウムを定量した。その結果を次の表に示す。照射酸化トリウムに含まれる ^{233}U の 99% が溶液 I、II に溶存していること、およびトリウムの約 80% が沈殿 II として得られることがわかる。

さらに溶液 I、II を合併し、トリメチルオクチルホスフィンオキシド (TOPPO) (ドデカン溶液) 抽出法でウランを精製、単離し、溶出分の 93% をとり出すことができた。

硫酸複分解法



〔結論〕 照射酸化トリウム²³³Uの硫酸複分解によってえられた溶液、および塩の洗液に、トリウム²³³Uの20%、²³³Uの99%がとけ出すことが明らかとなった。(しかし高温焼結した酸化トリウム²³³Uの複分解にはなお問題点を残している。

照射酸化トリウム²³³Uの複分解の結果

	溶液I	沈殿I	
		溶液II	沈殿II
TR (%)	2.1	16.9	81.0
F.P. ₀ の放射能(%)	56.5	17.7	26.0
²³³ U (%)	85.5	13.4	1.15
5% TOPO 抽出 93% 収率			

Yターゲットより ^{89}Zr の無担体分離

サイクロトロンターゲットより無担体R1の調製(IV)

(理 研) ○箱崎回萬里子, 島村 是,

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 ^{89}Zr と ^{89}Y ($d, 2n$) ^{89}Zr の核反応で製造し, 放射化学的純度で分離調製することを目的とする。従来, このような目的のための分離法として, イオン交換樹脂法あるいは沈殿分離法があるが, 何れも分離に比較的長時間を要し, 沈殿分離法は ^{89}Zr がYの部分に共沈するおそれがあり不適当と考えられる。本研究では, 短寿命の核種の分離法として溶媒抽出分離法を考察し検討した結果, 短時間で満足すべき放射化学的純度の ^{89}Zr 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 ^{89}Zr と ^{89}Y をトレーサーとして使用し, 抽出分離法を検討した。まず, 2% TOPO-キシレン-HCl系における分配係数を測定した。分液漏斗にそれぞれ1, 2, 4, 6, 8, 10, 12Mの塩酸溶液をとり, あらかじめ ^{95}Nb を除いた ^{89}Zr をトレーサーとして一室量加えて5mlとし, 2% TOPO-キシレン溶液5mlを加えて一分間シェーカーではげしく振り混ぜたのち暫く静置し, 二相から一室量づつとして放射能を測定し分配係数(D)を求めた。一方イットリウムについては理研のサイクロトロンで ^{89}Y ($d, 2n$) ^{89}Y の核反応で製造した ^{89}Y 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, ジルコニウムは10Mの塩酸酸性でD値 1.3×10^2 を示し, イットリウムの場合は 3×10^3 を示した。D値を図1に示す。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。また, ジルコニウムを有機相から逆抽出する方法をいろいろ検討した結果, 5%シュウ酸で一分間振り混ぜることにより1回の逆抽出で98%程が水相に回収できることが明らかになった。また, 10Mの塩酸溶液からジルコニウムを抽出するさい, TOPOの量を変化して最大抽出率を得るためのTOPOとジルコニウムとのモル比を測定した。その結果, ジルコニウムの最大抽出率を得るためにはTOPOの量はモル濃度でジルコニウム1に対し4以上を添

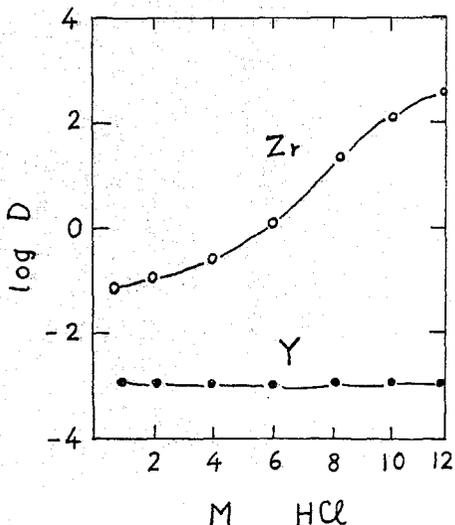


図1. ZrとYの分配

加する必要があることが示された。

ターゲットとして 99.9% の酸化イットリウム 100mg を 10μ のアルミニウム箔に包み、水冷却黄銅製のターゲットホルダーにとりつけ、砲研の 160cm サイクロトロンで、15 MeV の電子線を 50μ のアルミニウム箔の窓を通して空気中で 30 分間照射した。ビーム電流は平均 2mA の強さであった。ターゲットは 10M の塩酸溶液 10ml で加熱して溶解し、分液漏斗に移し、2% TOPO-キレン溶液 10ml を加えて 1 分間はげしく振り混ぜた。無担体のジルコニウムの場合 1 回の抽出で 99% 程度が有機相に抽出されるので 1 回の抽出で充分である。有機相を 10M の塩酸溶液で洗浄して微量のイットリウムを除いたのち、5% シュウ酸 20ml を加えて 1 分間振り混ぜて ^{89}Zr を水相に逆抽出した。分離法を表 I に示す。 ^{89}Zr のフラクシオンについて γ 線スペクトルおよび半減期を 400 チャンネル波高分析器およびシンチレーションカウンタで測定した結果、図 II に示すように ^{89}Zr の γ 線スペクトルに一致し、半減期は 78.5hr (^{89}Zr) の文献値に一致した。また、この実験において、 ^{89}Zr は約 0.1mCi 製造され、回収率は 93% であり、分離時間は 6 分間で充分であった。以上述べたように、簡単に、かつ迅速にまた放射化学的に満足すべき純度の ^{89}Zr を無担体で分離することができた。

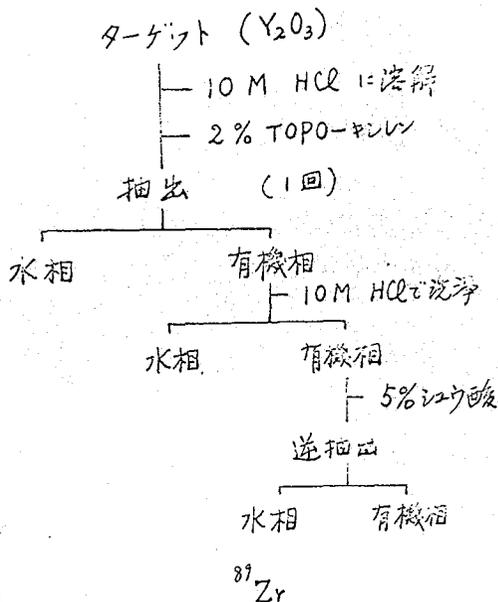


表 I. 分離法

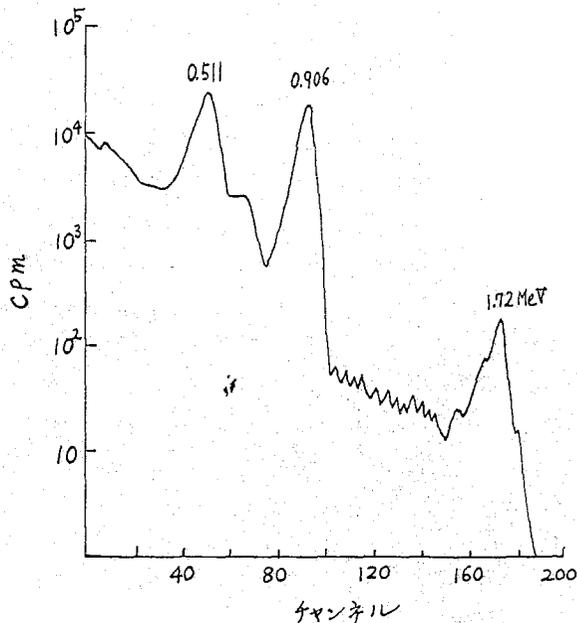


図 II. ^{89}Zr の γ 線スペクトル

放射性スズ中の不純物について

静大放射研 ○神原富尚 大柳邦彦 大竹康義

[1] 放射性スズと放射性アンチモンとの分離は放射化学の分野で重要な問題である。両者をイオン交換により分離する方法を検討する目的で、輸入した ^{113}Sn (processed unit, SnCl_4 in HCl, radiochem. purity $> 99\%$) のイオン交換樹脂 (Dowex-1, RCL型) に対する吸着性を調べた結果、約10%程のもの (計数比) がどうしても吸着されなかった。これは放射性アンチモンの混在によると推定し、Sb担体と ^{113}Sn 試料に添加、種々化学的分離法を行い、最後に Sb_2S_3 として分離した。その β^- 線についての吸収曲線を探り、 ^{125}Sb は ^{125}Sb があることを示し、かめるとともにその混入原因を推定した。

[2,3] (a) 2%原 ^{113}Sn 溶液を2MHCl溶液とし、 H_2O_2 酸化後 H_2O_2 を分解、 ^{113}Sn 試料溶液 (original-1) とした。これの1.0~2.0MHCl溶液をDowex-1カラム (16x30mm, 50~100mesh) を通過させ (3ml/min) たところ、9.7~10.0%程 (NaI 検出器による計数比) 流出した。また ^{125}Sb の1.0~1.8MHCl酸性溶液を全様に流してカラムに流したところ、96.0~97.0%流出し、ほとんど吸着されなかった。 ^{113}Sn の流出フラクションおよび ^{125}Sb について、夫々 Sb^{III} 担体添加、 H_2S 法で $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿をつくり計数のため試料をつくった。

(b) 上記orig.-1溶液に Sb^{III} 担体添加、2MHClから H_2S 法で $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿を生成、conc HCl (5ml) で溶解、蒸沸後飽和しゅう酸溶液 (20ml) 添加、 H_2S 法により $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿を生成した。この沈殿を溶解後、全様に $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿を再生した。

(c) orig.-1溶液を1MHCl酸性としたもの5mlに Sn^{IV} 担体添加後、15MH₂SO₄ 溶液5mlを添加した。この溶液をイソプロピルエーテル (5ml) と5分間振盪、 ^{113}Sn をロガン錯体として分離し、水相に Sb^{III} 担体添加後 H_2S 法で $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿を生成した。この沈殿を溶解、しゅう酸溶液から $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿を生成した。

(d) 上記(a) (b) (c) の化学分離操作で得られた $^{125}\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沈殿について、 β^- 線の吸収 (Al板) を測定、よく一致した形の吸収曲線が得られた。すなわち β^- 線の各 E_{max} は文献値とほぼ一致した。かくして ^{113}Sn 原試料中に ^{125}Sb が相当含量を含んでいることを確かめることができた。

(d) 本 ^{113}Sn 試料はNew England Nucl. Cooperation (米) 社製のもので、検定日時 (1968年6月) から約6ヶ月を経た時点で約10%の ^{125}Sb の混入がわかった。このことは、精製時かりに約1%の ^{125}Sb が混入しても ^{113}Sn のhalf-lifeから推して不合理である。照射に用いたスズtargetにつき、 ^{112}Sn を ^{124}Sn から濃

純分離したものをを用いたため、 ^{124}Sn (n, γ) ^{125}Sn から ^{125}Sb の反応により、 ^{125}Sb が可成りの量混入してきたと考えられた。

(e): 一昨年入手したprocessed unitのスズ (^{115}Sn) については、 ^{125}Sb の不純物を見出せなかったが、今回の経験にかんがみ放射性スズを塩化物の塩酸溶液の形で放射性アンチモンから分離して精製する方法を確立することは重要な問題であると考えた。現在、陰イオン交換剤(弱塩基型)である Amberlite-CG4B を用いてこの問題を検討中である。

親核種 ^{113}Sn 及び ^{137}Cs からの $^{113}\text{In}^m$ 及び $^{137}\text{Ba}^m$ のミルキング
 に関する研究 — Minigenerator*

○有野 博文, H. H. Kramer

Sterling Forest Research Center, Union Carbide Corp.

放射性同位体発生器は近年において医学, 産業, 教育への使用において、極めて重要なことが認識されてきている。Brookhaven National Laboratory⁽¹⁾ は、アルミナカラムにより ^{99}Mo (67h) - $^{99}\text{Tc}^m$ (6.0h), ^{67}Ge (280d) - ^{67}Ga (68m), ^{132}Te (78h) - ^{132}I (2.3h) 等における短半減期の娘核を分離する同位体発生器を作った。これらの同位体発生器の供給は放射性同位体利用, 特に医学部門における利用を著しく増進させてきた。

放射性同位体の利用の増加とともに、放射能に関する教育の普及が必要となっている。しかしながら、現在に於ける学校, 工場, 病院等における放射能に関する教育は実験面において著しく制限されている。この主要な原因のひとつとして簡便に放射性同位体が入手できないことが考えられる。従ってわれわれは、特殊なライセンス, 鉛等の遮蔽材と必要とせず長期間にわたり比較的半減期の短い放射性同位体を得られる小型放射性同位体発生器 — Minigenerator⁽²⁾ の研究を行った。更に Minigenerator を使用する実験カリキュラム⁽³⁾ ⁽⁴⁾ の研究が行われた。本報告は、この一環として、 ^{113}Sn (115d) - ^{113}In (100m)⁽⁵⁾ 及び ^{137}Cs (30y) - $^{137}\text{Ba}^m$ (2.6m)⁽⁶⁾ の Minigenerator における化学分離及びミルキングについて述べられるであろう。

^{113}Sn - $^{113}\text{In}^m$ 系において、 ^{113}Sn (80% enriched) が原子炉で照射された。(n, γ) 反応で生じた ^{113}Sn は電子捕獲で $^{113}\text{In}^m$ に壊変し、 $^{113}\text{In}^m$ は 393 KeV のガンマ線を放射して非放射性 ^{113}In に壊変する。照射された錫は濃 HCl に溶解され、シリカゲルに加えられた。Sn(II) を Sn(IV) に酸化するため褐色があらわれるまで臭素水が加えられた。

更に水が添加され HCl 濃度は 0.4 M に調節された。スラリーは約 1 時間、80 - 100°C に加熱された後、一夜放置された。シリカゲルは洗過され、0.04 M HCl で洗滌された。シリカゲルの錫に対する吸着容量は約 8 mg Sn/g シリカゲルであり、吸着率は約 98% であった。放射平衡により $^{113}\text{In}^m$ の放射能が Minigenerator 内に蓄積された後、 $^{113}\text{In}^m$ は 5 ml の 0.04 M HCl で回収された。 $^{113}\text{In}^m$ の回収率は > 95% であり ^{113}Sn の $^{113}\text{In}^m$ 溶液中の存在量は約 0.002% であった。分離特性は一平余の使用 (約 1000 回の分離) で変化がなく、各種トレーサー実験に必要な $^{113}\text{In}^m$ の放射能が得られた。

^{137}Cs - $^{137}\text{Ba}^m$ 系において、親核種 ^{137}Cs は核分裂反応で得られる。 ^{137}Cs はベータ壊

変により $^{137}\text{Ba}^m$ となり、 $^{137}\text{Ba}^m$ は662 KeVのガンマ線と放射して非放射性 ^{137}Ba となる。過去において $^{137}\text{Ba}^m$ 発生器は燐酸ジルコニウム⁽⁷⁾、燐モリブデン酸アンモニウム⁽⁸⁾、フェロシアン酸ニッケル⁽⁹⁾等の吸着体を用いて作られてきた。われわれは長期間にわたる $^{137}\text{Ba}^m$ の収率を得るため、コバルト(II)フェロシアン酸カリウム(例えばBio-Rad KCF-1として商業的に利用できる)に1M CuSO_4 -0.1M HCl が添加され約30分加熱された。得られた結晶は充分に水洗された。このようにして得られた吸着体に ^{137}Cs を含む0.1M HCl を加えられ80-100°Cにおいて30分加熱され、その後1時間室温で放置された。 ^{137}Cs を含む吸着体はMinigeneratorで洗過され、0.04M HCl で洗滌された。吸着容量は約0.5g Cs/g であり吸着率は99%以上であった。 $^{137}\text{Ba}^m$ は5mlの0.04M HCl -0.9% NaCl 中にほぼ定量的に回収された。 $^{137}\text{Ba}^m$ 溶液中の ^{137}Cs 量は0.02%であった。 $^{137}\text{Ba}^m$ の溶媒特性は2年間の使用(約1500回の溶離)において変化を認められなかった。

参考文献

- (1) W. D. Tucker, M. W. Greene and A. P. Marrenhoff, *Atompraxis*, 5, 163 (1962)
- (2) W. J. Gemmill, US Patent filed Ser. No. 12800
- (3) "Experiment In Nucleonics": Tin 113/Indium 113m and Cesium 137/Barium 137m edited by H. H. Kramer and W. J. Gemille, UCC, N. Y.
- (4) H. L. Crater, J. B. Macshone, W. J. Gemmill and H. H. Kramer, *J. Chem. Education* 46 287 (1969)
- (5) H. H. Kramer and H. Arino, US Patent 3,450,597
- (6) H. Arino and J. D. Reardon, US Patent filed, PM-1157
- (7) J. J. Pimajiam, *J. Chem. Education*, 44 212 (1967)
- (8) M. Biau, R. R. Zielinski and M. A. Beuder, *Nucleonics* 24, 60 (1966)
- (9) T. Nagai and K. Watari, *J. Nucl. Med.* 9 608 (1968)

* Union Carbide Corp. a trade mark

