

A 会 場



ループ式照射法による放射化分析

甲南大理 ○辻 治雄, 藤原儀直, 岡本正明
難波栄安, 日下 謙

目的: 14 MeV 中性子放射化分析におけるループ式照射法、すなわち液体試料を照射位置と測定位置をむすぶループ内を循環させ、連続的に放射化と測定を行なう方法についての基礎的研究を行なった。この方法は、短寿命核種については適当な強度に達するまで測定値を蓄積できること、また長寿命核種についても連続的な放射化により放射能の蓄積ができること、さらに試料の流速ならびに装置各部の容積を制御することにより、放射化、冷却、および測定時間を任意に設定でき、目的核種の選択的放射化分析も可能となる利点がある。本研究では、まず基本的ループ式照射装置を組立て、この装置を用い $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応を利用する、石油系溶剤中の酸素の迅速非破壊分析を試み、さらに本法の基礎理論および適用範囲などについても検討した。

方法: 14 MeV 中性子は Cockcroft-Walton 型加速器を用い、 $T-d$ 反応により発生させた。使用したループ式照射装置は Fig. 1 に示す。本装置の運転に要する試料量は約 1 l であった。灯油、重油などを分析試料とし、これら溶剤に、アセトンおよびメケルイソブケルゲトンと混和して種々の酸素含有量 ($\sim 5\%$) の試料を作り標準試料とした。生成放射能は、 $3'' \times 3''$ NaI (TL) 検出器 (マルケヤナル P.H.A 付属) を用いて測定し、中性子発生量はターゲット近くにおいて液体シンケレター (NE213) を用いて測定した。すなわち、試料 1 l を装置内に注入しポンプを起動させて液を循環させる。ループ内の気泡をとり除き、バルブを調節して流速を一定とし、中性子を発生させる。中性子束が一定強度に達すると同時に、生成放射能および中性子束モニターの測定を開始する。測定時間は 5 分間とした。これらの γ 線スペクトルより 4~7 MeV の範囲に存在する ^{16}N にもとづく光電ピーク面積を算出し、その値を同時に測定した中性子束モニターの積算値により一定中性子計数値に規格化し相互に比較した。なお標準中性子計数値は 8×10^5 counts / 5 min (照射位置の中性子束は $\sim 0.8 \times 10^7$ n/cm²/sec に相当する) とした。

結果: えられた γ 線スペクトルの 1 例を Fig. 2 に示す。 ^{16}N の光電ピークが顕著であり、この方法が ^{16}N のような短寿命核種の測定に有効な方法であることを示している。なお、2.22 MeV の光電ピークはレシヤハ材に用いた水およびパラフィン中の水素の即発 γ 線である。Fig. 3 には種々の流速においてえられる ^{16}N 生成放射能強度を示したが本装置を用いた場合、酸素分析では 22 ml/sec の流速が最適で

あることが明らかとなり、またこの結果は理論的計算により求めた最適流速ともよく一致した。標準試料を用いて作成した酸素の検量線は、実験した濃度範囲では良好な直線関係がえられ、比放射能は10,500 counts / 5 min / 1%酸素であった。この検量線より推定して、本法による酸素の定量限界は0.2%程度であるが、中性子束の増大は容易であり、また測定時間を延長すればさらに微量の酸素の定量が可能となることは明確である。この照射法は装置を改造すれば¹⁶Nを完全に減衰させたのち放射能測定することも可能であり、水溶液試料にも適用できる。

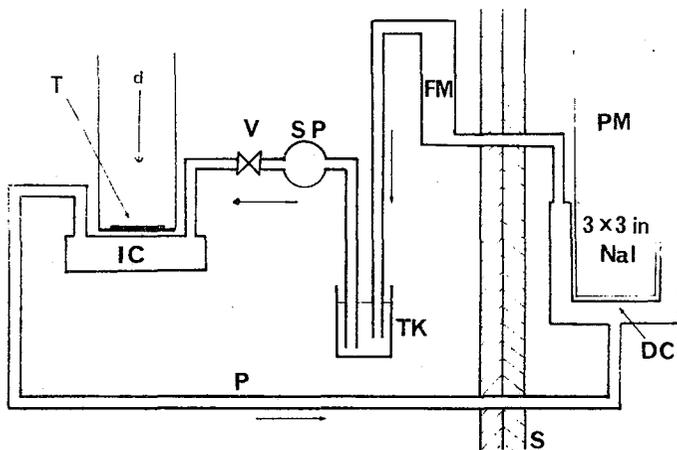


Fig. 1. ループ式照射装置

TK: 試料溶液, V: バルブ,
 SP: ストロフポンプ,
 IC: 照射容器(10cm ϕ x 2cmh, 135ml)
 P: 試料移動パイプ(6mm ϕ x 250cm
 l, 86ml), DC: 測定容器(180.8ml)
 FM: 流速計, S: 水, パラフ
 インおよび鉛シールド,
 T: トリチウムターゲット,
 d: 重陽子ビーム,

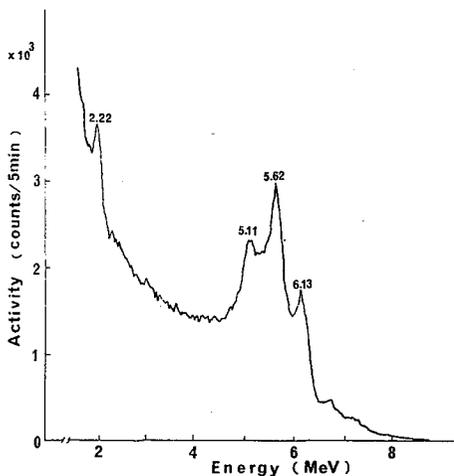


Fig. 2. γ 線スペクトル
 試料: 灯油 + MIBK
 (酸素含有量 5%)

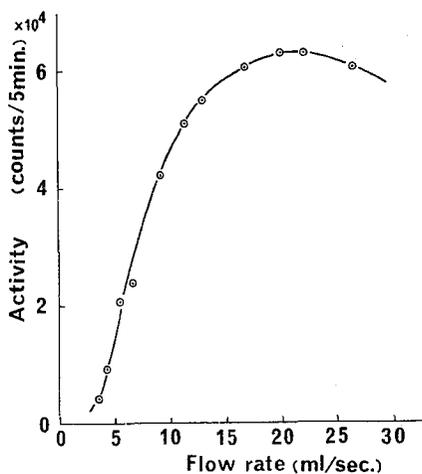


Fig. 3. 流速と生成放射能強度
 試料: 灯油 + アセトン
 (酸素含有量 5%)

中性子管を用いた放射化学分析装置

東芝総合研究所 藤井 勲, 尾井 久, 小野寺 浩一,

1. 緒言

14 MeV 中性子発生装置を利用する放射化学分析は、10数年前より研究がすすめられ、特に酸素の非破壊分析法は従来法に比較して大きな利便を持つていたため、単に分析化学的興味に留らず工業分野に採用されて現存に至っている。しかし、この方法は作業性において卓越しており現存までのところ、これよりすぐれた方法は無いと考えられているが、中性子源としてイオン加速器が用いられているので、24時間運転の連続使用という条件下ではとかく問題がおこり勝ちで、維持性(保守管理)は不十分であることが指摘された。

筆者らは、この問題を解決するため Philips社が開発した中性子管を採用し、従来開発してきた中性子酸素計システムの中性子源の代りに使用したところ、十分満足すべき結果を得たので報告する。

2. 中性子管

採用した中性子管 18602 の特長はシューオフ型に電子がTD反応を利用する点では従来型の中性子発生装置と全く同じである。イオン源はPIGタイプで、イオン加速電圧は150KV(max160KeV)、イオンは加速ギャップ1cmの1段加速電極によって加速される。ターゲットはトリチウム $\sim 20\text{Ci}$ である。管球の一部には4タンの微粒子がついており重水素が吸着されている。この近傍にフィラメントがあり、これに電流を流すことによって管球内のガス圧が変化する。一方、管球には真空計が内蔵されており、予め設定された適当な管内圧に保つよう電圧のベータフィラメント電源と連動して動作する。使用中にトリチウムと重水素は混合するが、ターゲットはセルフローディングターゲットとなり約1000時間、 $3 \times 10^{10}\text{m/sec}$ の出力を維持する。(Philips社の保証は500hrsで、50hrs以上で故障したときは時間比例制御である)。この中性子管からえられる中性子束分布を放射化学法で検討したが、中性子の放射面積は 20cm^2 程度である。中性子発生量の安定性は従来型のものに比べて非常に長く300時間(中性子発生時間の種分値)運転の間、幾多のパラメータはほとんど調整の要がなかった。

3. 中性子管を利用した放射化学分析装置の性能

(1) 感度

従来型では中性子発生量最大のとこを真線源に近い中性子分布を示すため、試料を一定($12.0\text{mm}\phi \times 10.0\text{mm}$ l)としたが、中性子管の場合には広い面積から中性子が

発生するので、濃度で表現すれば試料の寸法を長くすることによって感度は増大する。例えば、試料の長さ L を 10, 15, 20, 25 mm とし E と \pm (径は4つれも 12 mm ϕ) それぞれ counts/p.p.m の値は 4.57, 6.59, 8.75, 10.58 となり長い試料の感度は有利となる。また、counts/mg of oxygen の値は 537, 517, 506, 487 と存った。この感度は 125 KV 加速, 1.25 mA (イオン電流) で与られたものである。従来型では、1000 counts/mg of oxygen の感度が与られたが、このような状態は 30分程度しか維持出来ず、維持性に乏しい。試料を 2000 μ , 1 μ のターゲットであるとするれば 1000~500 counts/mg of oxygen の感度でイオン加速器を動作させることとなる。新型のシステムでは、シールドタイプであるから、従来型のようにトリチウムの loss を考慮することなく最大出力で常に運転可能である。中性子管は高価であるが、その寿命を 500時間としても試料 1 μ 当りの経費に換算すれば、従来型のターゲットの費用とほぼ同じとなる。加うに中性子管では従来型のような保守管理費(液体窒素, 重水, カナール等)が不要であるから、その分だけ有利といえよう。

(2) 精度.

(1)にのべたように最大出力が (3×10^{10} n/sec) が長時間にわたり維持しうるので従来型に比して大抵の計数値をうる事ができる。その分だけ精度の向上が期待される。実験の結果によれば 2230, 2030, 576, 15 ppm に対しては 1.7%, 1.9%, 1.4%, 7.5% が与られた。(3" \times 3" NaI(Tl) シンチレータ使用)。

4. 結言.

中性子管を用いたシステムは酸素計として用いる場合、次のような特徴があると考えられる。(1) 排気系が不要であるから保守が容易である。(2) ターゲット交換不要であるから、それに相当する非稼働の時間が存する。(3) 中性子を発生させるのに数分しか要し存する。(4) 小型であるから照射室を特に設けなくても使用出来る。故に従来の CR monitoring system と中性子管を併用することになり、このシステムは工業用分析装置としての任務を確立したものであると考えることが出来る。

立教大理 奥野久輝・石森達一郎 手塚和正

亜鉛安定同位体の質量数は64, 66, 67, 68, 70であり, 質量数の差が大きな同位体を含んでいるので, 亜鉛には同位体濃度が大きくあらわれうる. 濃度の程度を知る一つの方法として放射化分析による同位体比の測定を検討した. $Zn-64$ と $Zn-68$ について, それぞれ (n, α) 反応により生成する $Zn-65$ と $Zn-69m$ の α 線計測をおこない, それらの計数率の比を標準のそれと比較してつぎの R の値をもとめた.

$$R \equiv \frac{\{Zn-64/Zn-68\}(\text{未知試料})}{\{Zn-64/Zn-68\}(\text{標準試料})}$$

$$= \frac{\{Zn-65\text{の計数率}/Zn-69m\text{の計数率}\}(\text{未知試料})}{\{Zn-65\text{の計数率}/Zn-69m\text{の計数率}\}(\text{標準試料})}$$

方法と結果

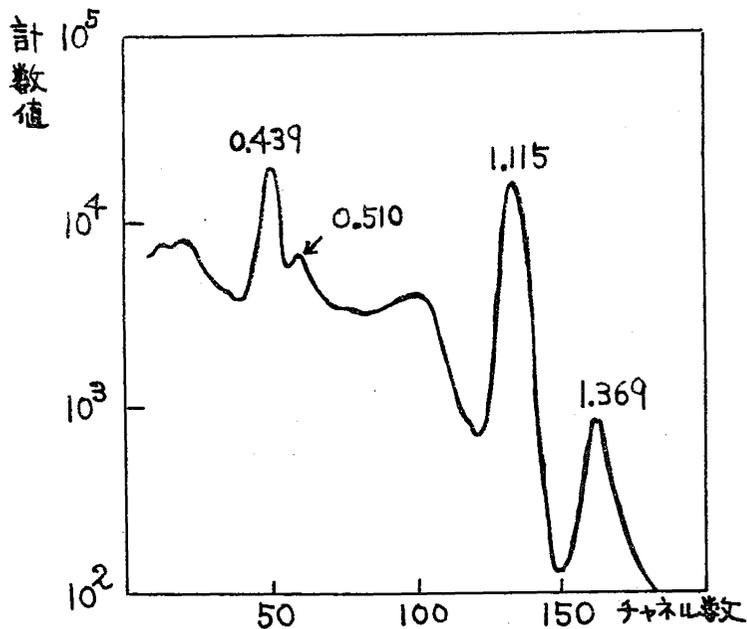
標準試料としては, 特級試薬の硫酸亜鉛七水塩を用い, このものの同位体比も Bainbridge, Nier の値 ([64] 48.89, [66] 27.81, [67] 4.11, [68] 18.56, [70] 0.62%) と仮定した. 未知試料としては, 購入した $Zn-64$ (ORNL stable isotope, [64] 99.66, [66] 0.21, [67] 0.02, [68] 0.09, [70] 0.02%) を標準試料に添加, R の値として 1.0 ~ 1.4 程度のものを用いた.

照射試料は約 4 mg $Zn(II)$ を含む溶液よりオキシソルミン塩をつくり, 濾過棒を用いて円板状にしたもので, ポリスチレン・トルエン溶液を滴下, 乾燥して補強した. オキシソルミン塩円板は定量濾紙にのせ, ポリエチレンシートで覆った. 標準試料 2 皿も含めて, 4 ~ 6 皿の照射試料を重ね, 立教大原子炉回旋試料棚 (約 $5 \times 10^{11} \text{ n}_{\text{th}} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) にて 4 ~ 6 時間照射した.

α 線計測は $NaI(Tl)$ 検出器, マルチチャンネル波高分析器によりおこなった. $Zn-65$ については 1.115 MeV, $Zn-69m$ については 0.439 MeV の全エネルギーピークを用いた. 照射直後には $Mn-56$, $Na-24$ などにもとつて α 線がみとめられ, 一斉 $Zn-69m$ (13.8 時間) は充分多量に生成して居るので, 照射後約 2 日を待て $Na-24$ がかなり減衰してから α 線計測をおこなった. 計測時における α 線スペクトルを左に例示する. ピーク面積は Covell 法によりもとめ, $Zn-69m$

については半減期 13.8 時間により計測時のちがりを補正した。

図. γ 線スペクトルの例



結果の一部を表に示す。R(実測)の算出に必要な標準の値は、同時に照射した2個の標準試料の平均値を用いた。Rの値として0.1以上のちがいを区別するには使用できようであらう。試料としてmg量の亜鉛が必要であるなどの欠点があるが、亜鉛同位体比の質量分析はあまり容易でないので、この種の放射化分析法が有用な場合もある

と思われる。

Zn-70 より (n, β) 反応により生成する Zn-71m (3.92時間) と Zn-65 との比を用いると、質量差が最大である同位体比が求まるわけであるが、Zn-71m

| 表 R の測定値 | | |
|----------|---------|--------------|
| R (計算値) | R (実測値) | ΔR % |
| 1.03 | 1.05 | + 1.9 |
| 1.04 | 0.99 | - 4.8 |
| 1.05 | 1.10 | + 4.8 |
| 1.11 | 1.11 | 0 |
| 1.11 | 1.09 | - 1.8 |
| 1.15 | 1.15 | 0 |
| 1.18 | 1.18 | 0 |
| 1.21 | 1.14 | - 5.8 |
| 1.31 | 1.28 | - 2.5 |
| 1.40 | 1.40 | 0 |
| 1.49 | 1.47 | - 1.3 |

の生成量が少く、また γ 線スペクトルが複雑になり、検討中である。

中性子照射した水, 炭化水素中の短寿命核種

立教大・原研 戸村 健児

〔緒言〕

近年における Ge(Li) スペクトロメトリー のめざましい発展は, 水試料や水溶液をそのまま中性子照射した後, 短寿命核種を用い, 非破壊的に放射化分析する機会を多くするものと思われる。また, 各種元素を有機溶媒で抽出した後, 放射化し Ge(Li) スペクトロメトリー を行ない分析することも多くなるものと思われる。従来, 水や炭化水素系有機溶媒を原子炉で照射しても, ほとんど放射性核種は生成しないものと考えられてきた。しかし, 実際に検討したところ数種のガンマ放射体が観察された。そこで, 本報告では, これらの核種を明らかにし, それらが生ずる機構につき, 若干の考察を行なう。

〔実験〕

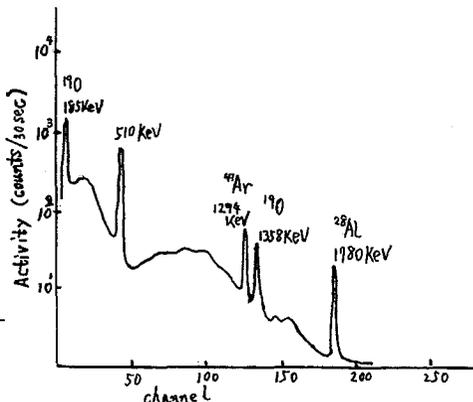
水試料としては, 脱イオン水を石英蒸留器で蒸留したものを使用し, 有機溶媒は市販特吸品をガラス蒸留器で1回蒸留した。カーボン試料は分光分析用のものをそのまま使用した。これら試料の一定量を内径2cm, 長さ5cmのポリエチレン容器に採り, フタをし, ポリエチレン照射キャプセルに入れる。照射は立教大原研の TRIGA II 型原子炉の炉心内にある μ 24 実験孔で10分間行なった。照射後, 新しいポリエチレン容器に試料を移し, Ge(Li) 検出器に密着し測定を行なう。

Ge(Li) 検出器は ORTEC 社製で, 計数効率 \times 3インチ NaI(Tl) の1%, 分解能は1.33 MeV で4.5 KeV である。これを1000チャンネル TMC 法高分析器につなぎ使用する。

〔結果〕

1. 10分間照射した, 15ml 純水の照射後2分~2分30秒の γ 線スペクトルを Fig. 1 に示す。

185 KeV と 1358 KeV ピークの半減期は約30秒で, これは ^{18}O から n, γ 反応で生じた ^{19}O によるものと思われる。1780 KeV ピークの半減期は約2分で不純物の ^{28}Al による生成する ^{28}Al に帰因するものと思われる。1294 KeV のピークは水中に溶存している Ar より n, γ 反応

Fig. 1 純水の γ 線スペクトル

で生成する ^{41}Ar によるものであることはそのエネルギー値と半減期からほぼ確実である。

510 KeVピークの減衰曲線を Fig. 2 に示す。これを解析すると、110分と約10分の半減期の2成分から成ること明らかにされた。前者は $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ により生成したものと思われる、その機構としては、速中性子が水中の水素原子

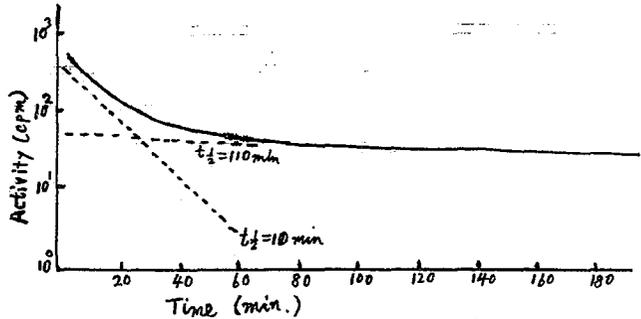


Fig. 2 510 KeVピークの減衰曲線

子も反跳され、上記の核反応を起すに十分なエネルギーを持つためと考えられる。後者は、同様にして反跳された水素原子による $^{16}\text{O}(p,d)^{15}\text{N}$ 反応もしくは、 $^{16}\text{O}(n,t)^{15}\text{N}$ 反応によるものと思われる。

2. ベンゼンを照射した場合、510 KeVにやはり顕著なピークが現われ、その半減期は9.8分であった。これは、反跳水素原子により、 $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$ もしくは、 $^{13}\text{C}(p,n)^{13}\text{N}$ 反応が起り、陽電子を放出する ^{13}N も生成するためと思われる。なお、グラフアイトを照射した場合とベンゼンの場合につき、510 KeVピークの比放射能を比較すると、それぞれ4.67なりびに95.16 cpm/gカーボンとなり、水素を含有しているベンゼンの場合の方がはるかに比放射能が高い。これは、上記の説明の妥当性を裏付けるものと思われる。その他のピークとしては、 ^{41}Ar の1294 KeVと ^{38}Cl の1150 KeV(2168 KeVのD.E.)が観察された。

3. グラフアイトを照射した場合の510 KeVピークはあまり顕著ではなく、しかも、その半減期はベンゼンの場合と異なり、21分となった。この原因として $^{12}\text{C}(n,2n)^{11}\text{C}$ 反応も考えられる。しかも、 ^{11}C の半減期20.3分と実験の結果は良く一致する。最も顕著なピークは440 KeVで、その半減期は25分であった。これは、不純物として含まれるヨウ素より (n,γ) 反応で生成する ^{128}I (半減期: 24.99分)によるものと思われる。その他、グラフアイト中には、 ^{38}Cl の630, 1150 KeVのピーク、 ^{28}Al の760 KeV(D.E.)、 ^{41}Ar の1294 KeV、 ^{24}Na の1375 KeV、 ^{52}V の1435 KeVなどのγ線も検出された。

4. 以上検討の結果、純粋な水、炭化水素を原子炉の炉心近くで照射すると、 ^{41}Ar のγ線の他、陽電子放射体に由来すると思われる510 KeVのピークも必ず顕著に現われるので、特にこの周辺のエネルギーでガンマ線スペクトロメトリーを行なう場合には、慎重を要する。

金属亜鉛中のアンケモン・ヒ素・カドミウムの放射的分析

静大理*・教育**
信大理***

神原富尚*
○鈴木淳亮**

吉岡湘江*
中村俊夫***

緒言 放射的分析において比較的短い半減期の核種を速らび、これをターゲットから迅速かつ定量的に分離したのち、高分解能のγ線スペクトロメーターによりその activity を計数する定量法は迅速簡便なものと考えられる。また、この迅速かつ定量的分離法としては、抽出法が一番すぐれているものと考えられる。

さきに、漢者ら¹⁾は、金属アンケモン中の微量スズの迅速定量法としてスズをケオシアナト錯体としてイソアロピルエーテル (IPE) による抽出分離法を検討しその結果について報告した。そこで、今回は金属亜鉛中のアンケモン・ヒ素・カドミウムなどについて迅速定量法として放射的分析法を確立するための基礎的検討を行なうことを目的とした。

方法 20~25mgの亜鉛粉末(小量化量、試薬一級ならびに試薬特級)を精秤し、薬包紙につつまんだのちポリエチレン袋に封入したものをラビットに入れ、京大原子炉 Pn-2 (flux, $2.8 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$) によりアンケモン・ヒ素の定量に対しては15分間、カドミウムについては試薬一級の場合は5分間、試薬特級では10分間それぞれ中性子照射した。アンケモン・ヒ素の場合は照射後約15時間放置、カドミウムについては照射後ただちに、次項に述べる化学分離を行なった。目的元素のγ線スペクトルの測定は30cc Ge-Li検出器により行ない、アンケモンならびにヒ素の定量には感度の高い光電ピーク、0.564 MeV (^{125}Sb , 27.5d), 0.559 MeV (^{76}As , 26.3hr) について、カドミウムは、0.150 MeV, 0.245 MeV (^{113m}Cd , 48min.) について、Covell の方法²⁾によりそれらの面積を求め(一部、京大原子炉の電算器プログラムを沿用した)標準のそれと比較することにより定量を行なった。

結果 金属亜鉛を中性子照射した場合、アンケモンとヒ素は定量感度の高い光電ピーク、0.564 MeV (^{125}Sb), 0.559 MeV (^{76}As) を生ずるが、それらはきわめて接近しておりそのためそれぞれの定量は困難である。また、カドミウムの場合は、中性子照射により生成する ^{113m}Cd を定量に用いるがその半減期は48分と短く、そのため比較的長い半減期をもち母元素亜鉛により生ずる Compton の影響をさける事は不可能である。したがって、いづれの場合も化学分離を必要とする。そこで漢者らは、アンケモン・ヒ素については Kevin ら³⁾ による di-2-ethylhexyl-phosphoric acid (DEHPA) 抽出分離法、また、カドミウムについては亜鉛をケオシアナト錯体としてエーテル抽出分離法を中心に検討した。

(i) アンケモン・ヒ素の定量

(a) トレーサー実験 *tracer* として ^{74}As (17.5d), ^{124}Sb (60d) を用いて DEHPA (東京化成, MEHPA: 25%, APA: 10% 含. とそのまま用いた) の *heptane* 溶液 (1:1) によるアンチモン, ビ素の相互分離を試み Fig. 1 に示す結果を得. 10M 塩酸以上ではアンチモンの抽出率は 99.9% 以上であった. なお ^{124}Sb (V) (塩酸溶液) のこの抽出結果は, Levin ら³⁾ の純 DEHPA とよく似た結果を示した.

(b) 中性子照射. 放射線の亜鉛粉末を共栓付三角フラスコ (50cc) にとり, これに臭素酸カリウム 100mg, アンチモンならびにビ素の *carrier* を加えよく混合したのち, 濃塩酸 10ml に完全に溶解させ, ついで DEHPA 10ml を加える分間振とうした. これを静置し完全に二層に分離したのち, DEHPA 層から 5ml をポリエチレン管にとりこれについてヨウ素スペクトルを測定した. これより亜鉛中のアンチモンは 19.2 ± 1.9 ppm と IPE 抽出法⁴⁾ による結果とを比べて良い一致を示した. なお, ビ素については, この抽出法とは別に W. Maenhaut ら⁵⁾ による硫比ビ素法による量を現在検討中である.

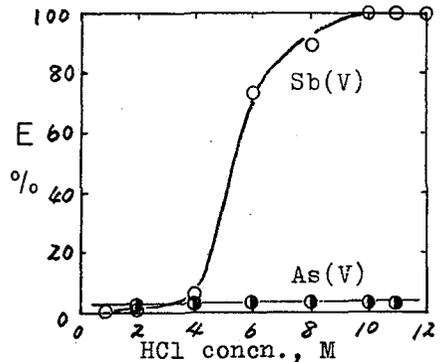


Fig. 1 Effect of HCl concn. on Sb(V) and As(V) extraction

(ii) カドミウムの定量

(a) トレーサー実験 実際ターゲットを化学処理するとほぼ同量 (20~25mg) の亜鉛を含む溶液 (0.9M HCl + 2M NH_4CNS) からトレーサーとして ^{115}Cd を用いてエーテルによるカドミウムの抽出実験を行ない, その結果抽出率は 0.1% 以下であった.

(b) 中性子照射後ただちに亜鉛粉末を共栓付三角フラスコ (50cc) にとり, これに臭素酸カリウム 50mg と *carrier* として CdO 1mg を加えよく混合したのち濃塩酸 2ml に完全に溶解させ, ついで蒸留水 8ml, 4M NH_4CNS 10ml を加え充分撹拌した. これにエーテル 20ml を加える分間振とうした. 静置後塩酸層から 10ml をとりこれにエーテル 10ml を加える分間振とうした. 完全に二層に分離させたのち, 塩酸層から 5ml をポリエチレン管にとり, これについてヨウ素スペクトルを測定した. この結果, 特級亜鉛については 316 ± 24 ppm であった.

- 1) 榊原・鈴木・浅羽・中村, 第4回放射化学討論会講演要旨集 p. (1970)
- 2) D. F. Corvell, *Anal. Chem.*, **31** 1985 (1959).
- 3) I. S. Levin et al., *Talanta*, **14**, 801 (1967).
- 4) 榊原・鈴木・吉岡・中村, 日本化学会第24年合議録予稿集 2, p. 659 (1971).
- 5) W. Maenhaut, F. Adams, J. Hoste, *J. Radioanal. Chem.*, **6**, 83 (1970).

浮遊じんあい中

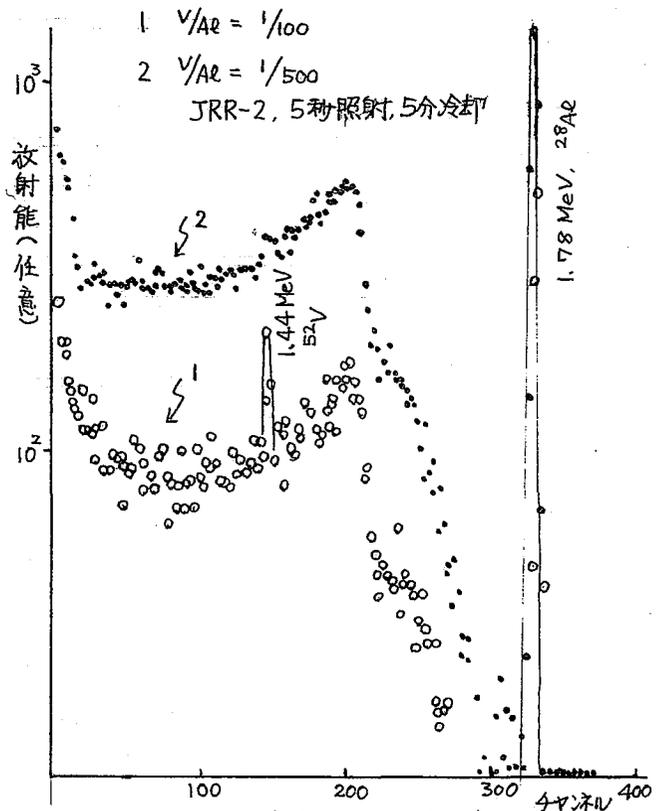
アルミニウム、バナジウムの放射化分析

原研 ○ 坂東昭次, 今橋 強

緒言 バナジウムは重油中に比較的多く含まれ、近年重油燃料の多量使用によって大気中に飛散し、人体に対する毒性が内顧にされつつある。一方アルミニウムは矽素、カルシウムなどと同様に大気浮遊じんあい中の主な成分元素で、主として地表の土壌などからくるものと推定される。汚染度を調べる一つの手がかりとしてこの両者を定量し、その相対性を調べることは重要なことであり、この意味から浮遊じんあい中のアルミニウム、バナジウムの同時定量を目的とした放射化分析法の検討を行なった。

アルミニウム、バナジウムの放射化分析は短寿命核種、 ^{28}Al 、 ^{52}V を用いて β 線スペクトロメトリーを行なう非破壊分析が多く用いられている。 ^{28}Al は 1.78 MeV の β 線ピークを使用することにより、比較的他の放射性核種の妨害を受けないが、バナジウムは分解能の秀れた Ge(Li) 検出器を使用してもアルミニウムの存在量により ^{28}Al のコンプトンスペクトルによって影響される。このためアルミニウムとバナジウムの存在比および照射、冷却時間と SN 比の関係を最適測定条件について二、三の検討を行なった。

実験 中性子照射は JRR-2 気送管 ($8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) を使用し、また β 線スペクトルは Ge(Li) 検出器 (4.2 cc, FWHM 3.6 KeV) を接続した 400 チャンネル波高分析器

図1 Al, Vの存在比による β 線スペクトル

で測定した。

1. バナジウム定量におけるアルミニウムの影響および測定条件

^{28}Al と ^{52}V とは β 線エネルギーにおいて340 keVの差があり、アルミニウムの存在量の少ないときは β 線スペクトロメトリーによるバナジウムの非破壊分析は可能である。しかし、その存在量が大きくなるにつれ、Ge(Li)検出器を使用してもオ1図に見られるように ^{28}Al のコンプトンスペクトルによって影響される。 ^{28}Al 、 ^{52}V は共に半減期において大きな差はなく、照射時間あるいは照射後の冷却時間などの調整で有利な測定条件を求めることは期待できないが、SN比から測定条件を求めたものをオ2図に示した。この結果から見るとアルミニウム、バナジウムの同時定量は冷却時間5分の測定が適していると思われる。

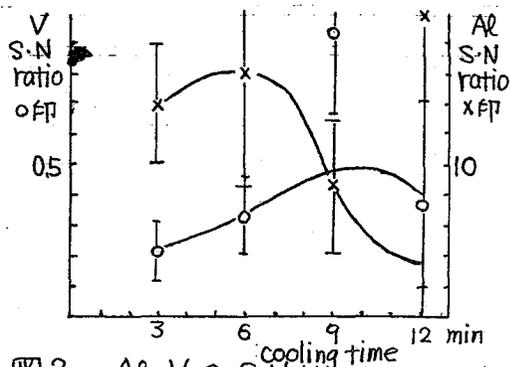


図2. Al, VのSN比

2. 非破壊法と分離法との比較

バナジウム含有量の少ない試料について、上記の条件で測定した非破壊法と2-メチルオキシソニン分離法とについて比較した結果を表に示した。この試料におけるバナジウムとアルミニウムの比は1:250であり、バナジウムを非破壊で検出することはできなかった。アルミニウム、バナジウムの合成試料において、バナジウムの β 線スペクトル解析から計数誤差50%の範囲で検出可能なバナジウム量を求めると0.3 μg であり、その時のアルミニウム比は1:100である。千葉県市原地区において採取した試料について適用した結果を合せて報告する。

表、非破壊法と分離法との比較

(照射後5分の計数)

| 試料 | 非 破 壊 | | | | | | 分 離 | | |
|-------|--------------|---------------|--------------------------|--------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------|--------------------------|
| | V cpm | μg | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Al cpm | μg | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | V cpm | μg | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 茨城県大洗 | 26 \pm 48 | < 0.3 | < 0.01 | 228 \pm 38 | 32.1 | 0.87 | 2510 \pm 125 | 0.1331 | 0.0036 |
| 〃 | -17 \pm 50 | < 0.3 | < 0.01 | 282 \pm 38 | 39.7 | 1.07 | 3172 \pm 140 | 0.1666 | 0.0045 |
| 〃 | -36 \pm 44 | < 0.3 | < 0.01 | 244 \pm 34 | 34.3 | 0.93 | 2557 \pm 120 | 0.1378 | 0.0037 |
| 〃 | -2 \pm 49 | < 0.3 | < 0.01 | 287 \pm 38 | 40.4 | 1.09 | 2530 \pm 112 | 0.1337 | 0.0036 |
| 平均 | | | | 260 \pm 37 | 36.6 \pm 4.1 | 0.99 \pm 0.11 | 2692 \pm 124 | 0.1428 \pm 0.006 | 0.0039 \pm |

非破壊法: Ge(Li)

分離法: NaI(Tl)

± 0.0004

岩石中のウラン，トリウム の同時放射化分析

1A-7

(立大原研) 植口英雄， 戸村健児

岩石中のウラン，トリウム の正確な含有量を求めることは地球の熱源として地球化学的に重要なことであり従来から多くの人々により放射化分析法を用いて定量されてきたが，ウラン，トリウム の同時分析法は数少ない。そこで従来から行われている方法をみるに，ウランは ^{235}U から生成する fission product を利用する方法及び ^{238}U から生成する ^{239}U 又はその壊変生成物 ^{239}Np を利用する方法があり，トリウムについては ^{232}Th から生成する半減期の短い ^{233}Th 又はその壊変生成物である ^{233}Pa を利用する方法がある。核種 ^{239}Np ， ^{233}Pa をウラン，トリウム の定量に使う限りその化学収率を定めるため放射体である ^{237}Np ， ^{231}Pa をトレーサーとして使用する必要がある。このため最終的な試料の形状は α 線測定が可能となる形状にする電着法等の化学操作を必要とした。我々は比較的簡単な化学操作で ^{239}Np ， ^{233}Pa を効率よく回収し Ge(Li) スペクトロメトリーでウラン，トリウム の同時定量を試みた。なお我々が用いた化学操作における Np ， Pa の化学収率の測定には ^{237}Np ， ^{231}Pa を原子炉にて放射化し生じた ^{238}Np ， ^{232}Pa を用いることにより最終的な試料の形状は水酸物(溶液)のままでも1回の測定で化学操作の回収率の測定が可能となった。

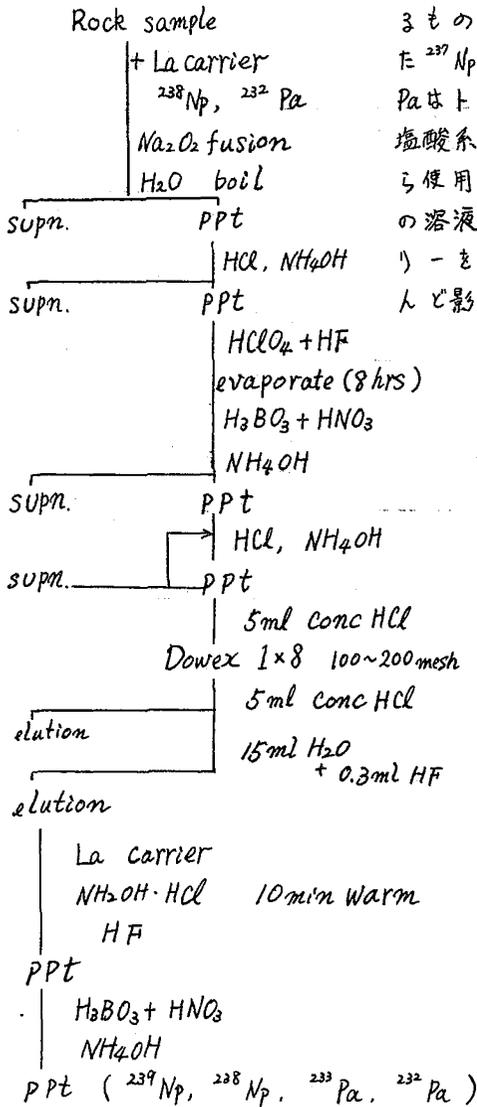
〔照射及び化学操作〕 珪酸塩岩石試料約0.5grとウラン，トリウム の一定量を濾紙に浸み込ませて作成した標準試料と同一キャプセルに入れ立大原子炉のF-24照射孔(熱中性子束： $1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)にて6時間照射する。翌日照射試料を取出し，前もって化学収率補正用に作成しておいた ^{238}Np ， ^{232}Pa 及び ^{139}La 担体と共にニッケルルッポにて過酸化ソーダ熔融を行う。用いた化学操作の概要を図-1に示す。

〔ガンマ線スペクトロメトリー〕 使用した Ge(Li) 半導体検出器はORTEC製で， γ 線検出効率は $3 \times 3 \text{ NaI(Tl)}$ の1%，分解能は ^{60}Co の133.2 Kev Peakで4.5 Kevである。

〔結果及び考察〕 図-2は地質調査所の花崗岩試料JG-1から本操作により分離された Np ， Pa のガンマ線スペクトルで，照射後1週間経過したものである。本図より， Np ， Pa のpeakは、きりback groundより区別出来、又他の放射性物質

からの分離がうまくいくのが判明した。ウランの定量には ^{239}Np の228, 277 KeVの γ 線を、トリウム定量には ^{233}Pa の300, 312 KeVの γ 線を使えば相互の γ 線の妨害をなしに測定が可能となる。なお化学収率補正用として加えた ^{238}Np , ^{232}Pa の γ 線の測定はそれぞれ985, 1035 KeV, 895, 971 KeVのpeakを用いた。

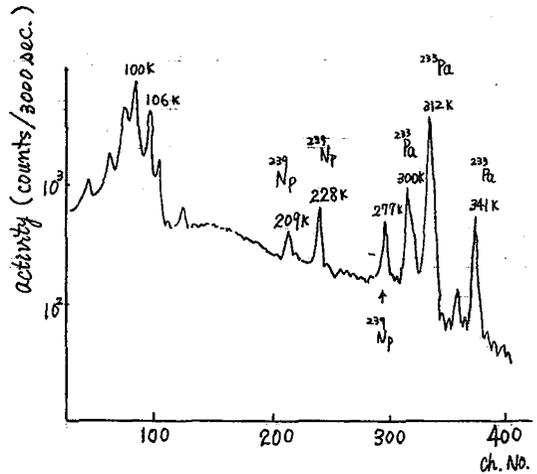
図-1



この方法の定量に際しての妨害反応と考えられるものに化学収率補正用にトレーサーとして用いた ^{237}Np の崩壊より生じた ^{233}Pa があるが、この ^{233}Pa はトレーサーとして加えられる前にあらかじめ塩酸系イオン交換分離等の方法を用いて除いてから使用すれば問題がないが、実際、4500 dpm/mlの溶液1 mlを同一条件でカンマ線スペクトロメトリーを行、た前 ^{233}Pa は普通の岩石の分析ではほとんど影響がないことが判明した。

図-2

Y-ray spectrum from the sample JG-1



Ge(Li) Spectrometry

海水、海産生物中の希土類元素の放射化分析

放射研 臨海実験場

鈴木 英治 大桃 洋一郎 小柳 卓 佐伯 誠道

緒言, 放射性物質による環境汚染の一つとして, 核燃料再処理施設から海洋に放出する処理液による環境汚染の問題が考えられる。この液中には種々の重要放射性核種が含まれているが, この重要核種のうち海水中で安定同位体の存在量が非常に少ない放射性セリウム-144は最も重要な核種の一つである。

そこで今回はこの放射性セリウムが海洋に放出された場合, 海産生物にどの程度濃縮されるか知る目的で海水および海産生物中の希土類元素をセリウムを主目的元素として放射化分析した。

方法, 海水中の希土類元素の捕集は0.45μmのミリポーフイルターでろ過した海水と塩酸酸性(pH0.5)にしたの上記フィルターのろ過した海水の各10lを試水とし, この試水に鉄(99.999%純度)40mgを添加して水酸化鉄共沈法で捕集し, 陰イオン交換樹脂(Dowex1X8)で精製して再び鉄1mgを用いて水酸化鉄で捕集した。

海産生物中の希土類元素の捕集は灰分試料約0.4~0.5gを塩酸に溶し, 海水とどいうふうに鉄1mgで捕集し, 陰イオン交換と鉄再共沈で妨害元素を除去して捕集した。

捕集した水酸化鉄は乾燥し, アルミ箔にラップで放射化試料とした。

試料の照射はJRR-2で290時間の照射を行ない, 放射化した試料にはLa担体と保持担体を添加して塩酸に溶解し, 水酸化物-昇化物で精製し, さらに水酸化物-硝酸塩の操作を2回くり返して希土類元素を濃製した。

放射能の測定は20ccのGe(Li)半導体検出器を用いて¹⁴⁰Ce, ¹⁵²Eu, ¹⁶⁰Tb, ¹⁶⁸Ybと²³⁷Luの核種を145, 344, 298, 177と208KeVの各光電ピークを用いて定量した。

結果, 表に示した分析値は海水ではμg/l Ce(μg) Eu(μg)
生物試料ではμg/kg生体の値で示している。

これらの元素の海水中の存在状態は今回採水した沿岸水では0.45μm以上の粒子物質に吸着し, 酸処理によって可溶性になった存在状態のものが大部分であると考えられる。

一方, 海産生物中のこれらの元素の存在量は表に示したようにシラスを除いて, 蛤, 藻類, 貝類の順序で減少している。

貝類のうちシラス中の存在量が高いのは,

| | Ce(μg) | Eu(μg) |
|------------|--------|--------|
| 海水 (濾過-塩酸) | 0.009 | 0.0008 |
| 海水 (塩酸-濾過) | 0.051 | 0.0020 |
| イワリ | 4.95 | 0.48 |
| ヒジキ | 8.99 | 0.44 |
| ヒラ(筋肉) | 1.38 | 0.04 |
| イナ(筋肉) | 2.38 | 0.14 |
| シラス(全体) | 1.34 | 0.22 |
| 蛤(可食部) | 39.34 | 2.06 |

臭体全部位の灰分試料であり、消化液の内容物などの寄与によるものと考えられる。

この結果から安定同位体セリウム、ヨロピウムの海産生物による濃縮係数は蛤で700、藻類で100~170、マダ臭類では20~150の係数を示した。

(近畿大理工) 合田四郎, 西川泰治 (京大化研) 重松恒信

1. 海水中のヒ素およびアンチモンの存在状態、原子価状態については殆んど検討されていない。これらについての基礎的な知見を得る目的で放射化分析法を検討した。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを3個のヒ素およびアンチモンの抽出試薬として、直接海水からクロホルム抽出する。抽出された3個のヒ素およびアンチモンは硝酸で逆抽出し、再蒸留水で希釈したうち、チオナリド共沈により濃縮する。海水中に残存する5個のヒ素およびアンチモンはアスコルビン酸で還元したうち、チオナリドで共沈濃縮し、先の3個の試料とともにKURで30分間中性子照射する。照射した試料は硝酸で分解したうち、オキシニヒ分離剤としてヒ素とアンチモンを沈殿分離し、γ線スペクトロメトリーにより存在状態を調査した。

2, 3. 試料海水1ℓを採取後できるだけ速やかにミリポアフィルターHAWPで濾過、浮遊懸濁物と濾過海水部に分ける。ミリポアフィルター上の粒子部分はそのままポリエチレン容器に封入し、照射試料とする。濾過海水部はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを0.3g添加し、pH3~4.5に調節後、クロホルム200, 50mlで3個状態のヒ素およびアンチモンを抽出、3N-HNO₃ 50mlで逆抽出する。再蒸留水で希釈したうち、チオナリドで共沈する。5個のヒ素およびアンチモンが残存する海水部には0.3gのアスコルビン酸を加え還元し、0.3N硫酸酸性としてチオナリド共沈する。一夜放置後、ミリポアフィルターで吸引濾過し、沈殿を低温乾燥する。これをポリエチレン容器に封入して、粒子部分とともに $2 \times 10^{13} \mu\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ で30分間照射する。照射試料は硝酸で加熱分解、ほとんど乾固するまで濃縮したうち、6N硫酸、水で溶解する。これにそれぞれ担体およびオキシニヒを加え、pH6~7に調節。アンチモンをオキシニヒとしてヒ素と分離する。さらにヒ素は過剰のオキシニヒを除去したうち、水酸化鉄共沈により捕集する。得られた沈殿はそれぞれ試験管に封入し、測定試料に供する。3"×3" NaI(Tl) 井戸型を連結した波高分析器によりγ線スペクトルを測定、photo peakのdecayを追跡定量した。化学処理の各段階における回収率および全操作の回収率はトレーサー法で決定したが、全操作を通じての回収率はいづれも97%以上であった。

本法により駿河湾および白浜沖海水について求めたヒ素およびアンチモン含量は、それぞれ1.5~2.7 μg As/l, 0.22~0.58 μg Sb/lであり、これは先に報告した値および従来報告されている値とよく一致した。

一方、分子個状態についてみると、ヒ素の場合、3価状態のものが占める割合は高く、全体の10%程度であり、アンチモンでは3価状態のものが大約10~30%と、海水種によつては40~50%の高値を示すものも認められた。全体としてみると、ヒ素、アンチモンともに5価の化学種として存在するものが多い。

鉛直分布をみるとヒ素では、3価と5価の存在比がほぼ一定値を示すのに対し、アンチモンではかなり大きな変動を示しており、ヒ素とアンチモンでは、その存在状態にかなりの相違がみられた。

また、浮遊懸濁物と共に粒子種として分布するヒ素およびアンチモン量は極めて少なく、全体の数%程度に過ぎず、これら元素はコロイドというよりは可溶性の化学種として存在すると考えられる。

放医研 ○平野茂樹 小柳卓 佐伯誠道

緒言 放射性セリウムは実験水槽で魚貝藻類の濃縮実験を行なう場合に、河泥砂や器壁などへの吸着が非常に大きく、従って再処理溶液中に含まれて海洋に放出される場合に沿岸の底質に対する吸着が大きいものと考えられる。又、海藻や魚貝類などへの吸着や濃縮もかなり大きく、重要視される核種である。今回は前報に引き続き海水中の放射性セリウムの挙動について報告するが、今回は海水中に持たせ量に存在する塩素イオンおよび硫酸イオンに注目し、NaClおよびMgSO₄を用いて種々の濃度の塩素イオン或いは硫酸イオンを含む溶液を作り、これらの溶液中における¹⁴⁴Ceの沈殿率、イオン交換樹脂に対する分配係数およびTTA-キレレン溶液による¹⁴⁴Ceの抽出率を測定し前報の結果と比較検討を行なった。

実験I 表Iに示す各種濃度のNaCl, MgSO₄およびNaCl+MgSO₄溶液を作り、Palitzschの緩衝液を用いてpH8.2付近に調整する。RIは英国Radiochemical Centreから購入したCeCl₃をHClで0.5規定に調整し、表Iの各溶液に添加した。この溶液は500ml共栓三角フラスコに入れ

25°Cの恒温振とう器中で連続的に振とうされ、0.5日、1日、2日、5日、15日および20日の間隔で溶液の一部を取り、ミリポアフィルターによる河泥およびBirad AG50W-X樹脂によるバッチテストを行なった。ミリポアフィルターは0.22μ、0.8μおよび5μの三種類を用い、各々50mlの溶液を河泥した。バッチテストは予め秤量した樹脂1.0gを入れ100mlの共栓三角フラスコに20mlの溶液を加え一時間振とうした後、上澄液10mlを取りカンマ線測定を行なった。沈殿率と分配係数K_dは前報と同じ方法で計算した。

実験II 表Iの各溶液の内No.1の三種と海水についてTTA-キレレンによる液-液抽出実験を行なった。試料溶液10mlと0.1%から0.005%のTTA-キレレン溶液10mlを50mlの分液漏斗に入れ振とう器で一時間振とうした。両相を分離させた後、各相から10mlを取りカンマ線測定を行なって抽出率を求めた。又、0.5日と2日目の試料については抽出後の有機相から0.1μのミリポアフィルターで河泥して粒子状のまま抽出されるものの有無を調べた。

| 塩 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| NaCl(%) | 35.0 | 15.0 | 5.0 | 2.0 | 1.0 |
| MgSO ₄ (%) | 3.75 | 1.88 | 0.75 | 0.375 | — |
| NaCl + MgSO ₄ (%) | 35.0 + 3.75 | 15.0 + 1.88 | 5.0 + 0.75 | 2.0 + 0.375 | 1.0 + 0.188 |

表I. 各試料溶液濃度.

結果および考察 NaCl溶液からの ^{144}Ce の沈殿状態は他の溶液からの沈殿と異なり、 ^{144}Ce の添加後2.5日ではフィルター孔径の違いによる沈殿率の差が現われている。MgSO₄および(NaCl+MgSO₄)溶液ではその様な差は見られなかった。又、濃度の低いもの程沈殿率が大きい。20日後にはこれら三種の溶液から ^{144}Ce は90~100%の沈殿率を示した。海水中では ^{144}Ce を添加してから20日後において沈殿率が30%程度であったが、NaClとMgSO₄溶液では ^{144}Ce の加水分解の速度は速く、沈殿率も大きい。これはOH⁻以外にセリウムと相互作用すると思われる海水中の陰イオン種はCl⁻およびSO₄²⁻よりむしろ比較的量の多い重炭酸イオンや炭酸イオンの可能性が大であると考えられるが加えられた ^{144}Ce は1μCi/lであり、化学的濃度は換算するとセリウムの濃度は海水中の十分の一程度になる。このために沈殿率が増加したとも考えられる。

溶液と樹脂の間の ^{144}Ce の分配係数は各溶液とも濃度の違いによる差は小さいが時間の経過と共に分配係数の値の減少が見られた。

TTA-キニレンによる抽出実験でセリウムは上記三種の水溶液と海水中から定量的に抽出された。表IIに

示してある様に ^{144}Ce はすべて90%以上の抽出率で有機相に抽出される。又、セリウムは沈殿粒子のままかなりの量が有機相に抽出されること分かる。同じ試料溶液をキニレンと振とうしてセリウムは有機相には移行しない。

従って、有機相に抽出される粒子状のセリウムはTTAと何らかの相互作用を以て有機相に移行するものと考えられる。又、セリウムがTTAと錯体を形成するものは普通四価の状態にあるが、この実験では三価の状態で溶液に添加されたセリウムが定量的に有機相に抽出された。これはセリウムが三価で抽出されたのではなく溶液中で四価に酸化されてそれが抽出されたと考えられる。

| 塩濃度 | 試料溶液中の 粒子状 ^{144}Ce の 割合 0.22μ (%) | 有機相に粒子状 で抽出された ^{144}Ce の割合 0.1μ (%) | 抽出率 (%) |
|---|---|---|------------|
| NaCl 0.250g/l | 34.6 | 43.5 | 99.9 |
| MgSO ₄ 0.75g/l | 21.7 | 15.0 | 95.7 |
| NaCl 0.250 + MgSO ₄ 0.75g/l | 12.7 | 14.8 | 99.5 |
| Sea Water | 4.15 | 12.1 | 99.3 |

表II ^{144}Ce 添加後2.5日目はTTA-キニレンで抽出した結果。

イオン交換法によるスズ、インジウム、アンチモン、テルルの分離

(静大理学部放射研)

○神原高尚・奥野健二・石渡達也

(1) 緒言

さきにAmberlite CG4B(弱塩基型陰イオン交換樹脂)を用いて放射性スズとアンチモンとを塩酸溶液から相互分離できることを昨秋の討論会で報告した。ひきつづいて放射性スズとインジウムとの分離および放射性アンチモンとテルルの分離法を検討した。すなわちスズ、インジウム、アンチモンおよびテルルの各放射性核種(Tracer量)についてその塩酸溶液からの分配平衡定数(K_d)をしらべてからカラム法による分離法を検討した。

(2) 実験および結果

(2.1) HCl濃度と K_d との関係: Amberlite CG4B(RCL型, 100~200 mesh)を用いたバッチ法によりHCl濃度を変化させたときの K_d を $^{113}\text{Sn(IV)}$, $^{113\text{m}}\text{In(III)}$, $^{125}\text{Sb(V)}$, $^{127\text{m}}\text{Te(IV)}$ についてそれぞれ求めた。その結果はFig.1に示す。

Fig.1の曲線(A)および(B)

から極くきほくろHCl濃度で

$^{113}\text{Sn(IV)}$ と $^{113\text{m}}\text{In(III)}$ との分離がで

きると推定した。また曲線(C)

および(D)とから $^{125}\text{Sb(V)}$ と $^{127\text{m}}\text{Te(IV)}$

との分離が同様可能であると

推定した。すなわちAmberlite-

CG4Bに吸着させた各放射性核種

(^{113}Sn , ^{125}Sb)から各核種の分離

(milking)ができると推定した。

(2.2) カラム法によるインジウ

ムのスズからの分離: Amberlite

CG4B(RCL型, 100~200 mesh)を

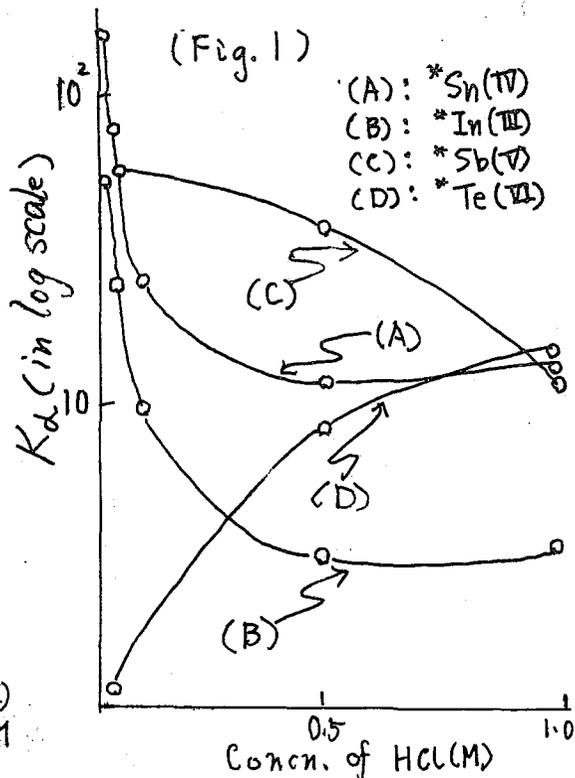
つめたカラム(1×11cm)に $^{113}\text{Sn(IV)}$

(6MHCl溶液)を吸着させた。

1.0~0.005MHCl溶液で $^{113}\text{In(III)}$

の溶解を試みた。その結果0.005M

HClで溶解したとき ^{113}In の



アルミニウムイオン共存下におけるCs, Sr, Ceの陽イオン交換樹脂への吸着と分離

原子力研 ○久保田益充 佐藤 彰 天野 悠

I. まえがき 核燃料再処理廃液中に大量に含まれる長寿命の放射性同位元素¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴Ce, ²⁴¹Pmなどを分離回収することは、再処理廃液の保存をより簡便にするばかりでなく、分離したものが線源やアイソトープ電池の燃料として利用され有意義である。ここではこれら核種を廃液から陽イオン交換法で分離回収する場合の基礎的條件の検討結果を報告する。最初に種々の硝酸酸性度における¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴Ceの陽イオン交換樹脂への吸着、アルミニウムイオンが含まれる場合の吸着などについてバッチ法によって調べた。その後カラムへの吸着挙動について調べ種々の濃度の硝酸によるこれら核種の連続的分離法について検討した。

II. 実験および結果 ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴Ceのトレーサー溶液は原研再処理廃液の一部を用いて陽イオン交換法によって分離精製し0.01規定硝酸溶液として保存した。硝酸は市販の特級品を、またアルミニウムイオン溶液としては市販の特級硝酸アルミニウムを再蒸留水に溶解して調製した。陽イオン交換樹脂としてはDion SK-1 (100~200メッシュ)を精製して使用した。

(1) バッチ法による分布係数の測定 乾燥樹脂として0.3gのH型陽イオン交換樹脂をポリエチレン製棒状ビンに入れ、これに種々の酸性度の硝酸およびトレーサー溶液を加えて全容積を約1mlとし、25°Cの恒温槽に入れて実験した。反応が平衡に達した後、溶液の一部を採って放射能を測定し分布係数(Kd)を求めた。

アルミニウムイオン共存下におけるKdの測定においては一定の硝酸酸性度の溶液に種々の濃度のアルミニウム溶液およびトレーサー溶液を加えて実験した。平衡後の溶液中に含まれるアルミニウムの濃度はオキシンをを用いた比色法によって求めた。

溶液を0.53規定硝酸酸性溶液とし、アルミニウムの濃度を0~0.1モルまで変化させた時の¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴CeのKd変化の例を図1に示す。アルミニウムの濃度が約10⁻³モルではKd_{Cs} 56, Kd_{Sr} 530, Kd_{Ce} > 10³となり約0.1モル溶液ではKd_{Cs} 10, Kd_{Sr} 45, Kd_{Ce} 120となった。原子価の大きいもの程アルミニウムの濃度変化による影響は大きい。

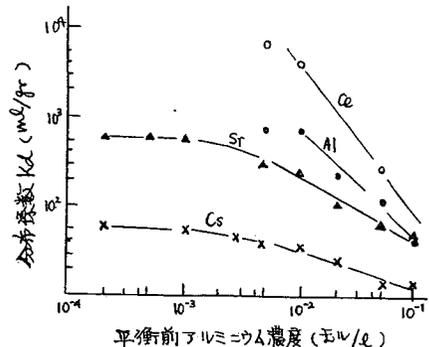


図1. アルミニウムイオン濃度とCs, Sr, Ceの分布係数

(2) イオン交換カラムの保持容量の測定 アルミニウムイオンを含む 0.6 規定硝酸酸性の ^{137}Cs 溶液および ^{90}Sr 溶液を約 1 ml 容量のカラム (乾燥樹脂 0.37 g) に連続的に注ぎ、流出してくる溶液中に含まれる放射エネルギーの測定およびアルミニウムの検出をおこなった。0.005 モルのアルミニウムを含む 0.55 規定硝酸溶液を用いた場合に流出液の放射エネルギーが注入液のそれの 50% に達するまでに要する溶液の量は ^{137}Cs について約 4 ml, ^{90}Sr については約 60 ml であった。アルミニウムの流出は ^{90}Sr の流出とほとんど同時に認められ 60~65 ml であった。アルミニウムの濃度を 0.05 モルとした場合には ^{137}Cs , ^{90}Sr とともにアルミニウム流出の直前に認められ約 6~8 ml であった。この結果 ^{137}Cs についてはアルミニウムの濃度が低く、0.005 モルの場合には ^{137}Cs の流出はほとんどアルミニウムイオンの濃度の影響を受けないが 0.05 モルとなった場合にはその影響が現われ、アルミニウムイオン流出の直前で流出している。 ^{90}Sr については 0.005 モルの場合においてもアルミニウムイオン濃度の影響を受け、アルミニウムイオンの流出とほぼ同時に流出した。

(3) イオン交換カラムによる ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce の分離 アルミニウムイオン 0.005 モルまたは 0.01 モルを含む 0.5 規定硝酸酸性の合成再処理廃液を調製し、 ^{137}Cs の流出がないよう 10 ml の溶液を約 1 ml (乾燥樹脂 0.37 g) のカラムに注いだ。0.5 規定硝酸 6 ml でカラムを洗條した後、さまざまな少量の硝酸溶液で ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce およびアルミニウムを分離する方法について検討した。1.0 規定硝酸を用いた場合には 0.005 モルアルミニウムの時、 ^{137}Cs , ^{90}Sr の分離はできたが 0.01 モルの場合、不完全となった。0.75 規定硝酸の場合にはほぼ完全に分離できた。最終的には再処理廃液分離方式として、図 2 に示すように 1 ml のカラムに対して 10 ml の再処理廃液を注いだ後、0.5 規定硝酸 6 ml で洗條、その後 0.75 規定硝酸 12 ml で ^{137}Cs を 1.0 規定硝酸 20 ml で ^{90}Sr を、2.0 規定硝酸 6 ml でアルミニウムを、4.0 規定硝酸 6 ml で ^{144}Ce を分離することとした。

Ⅲ. まとめ アルミニウムイオンの濃度が増すことによって ^{137}Cs と ^{90}Sr の分離の程度は低下するが、少なくとも 0.01 モルまでのアルミニウム濃度においては ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce の硝酸濃度変化による連続的分離が可能である。Ⅱ(3) の分離方式を用いて原研再処理廃液 (1.7 規定硝酸酸性, 0.003 モルアルミニウム溶液) 10 l を取扱う場合に、 ^{137}Cs の流出を妨ぎ、イオン交換処理後の溶液流量を最も少なくするためには原液の酸性度を 0.5 規定とし 23 l のカラムに注いで分離することが最も良い。この時の総流量は約 148 l となる。

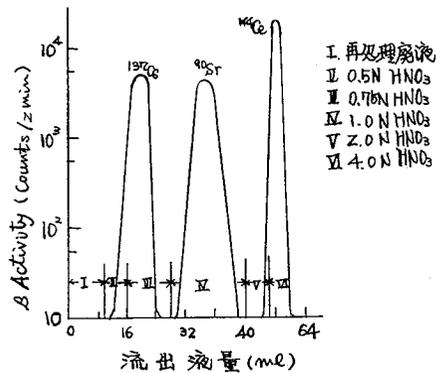


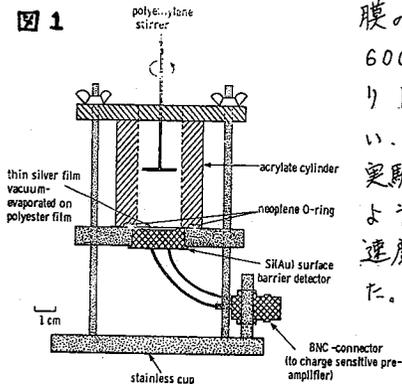
図 2. 合成再処理廃液のイオン交換分離

(京大 原子炉) 橋本哲夫

(緒言) ポロニウムが、銀やニッケルなど金属上へ自発的に析出することは古くから知られており、この元素の濃縮や放射能測定用の線源作製の手段としてよく用いられている。本報告では、この自然析出の基礎的研究を行なうことを目的とし、 ^{210}Po の各種金属上への析出のありさまを連続的に測定する方法を考え、殆んどの金属についてほぼ満足いく結果を得ている。¹⁾ この方法の原理としては、 ^{210}Po の α 線(5.30 MeV)がごく薄い金属膜を通して検出可能なことを利用し、ポリエステルフィルムを保持物質とし、この上に真空蒸着法により各種金属を蒸着させ、これをPo析出用金属フィルムとして用い、このフィルムを通過した α 線を小型のSi(Au) α 線用半導体検出器で検出するものである。また析出した ^{210}Po の分布状態を硝酸セルロースフィルムを検出材として用いるアルファトラック法で観察したところ興味ある結果が得られた。

(方法) ここで使用した析出用の槽を図1に示す。内径20mmの亚克力槽を蒸着金属フィルム上におき、槽中の溶液がもれないようにネオプレンのOリングで固定している。金属フィルムの下に150mm²のSi(Au)表面障壁型半導体検出器をとりつけ、フィルム上に析出した ^{210}Po の α 線を検出し(水溶液中の ^{210}Po の α 線飛程は計算から37.1 μ となり溶液そのものからの α 線は無視しうる)。その信号を、ORTECのプリアンプおよびニアンプで波型整形増幅したものをTMC 400チャンネル波高分析器にかけ、スペクトルを得た。金属蒸着は純田製の装置を用い、 5×10^{-5} Torrの真空度のもとで、タンクステンポート中に金属を溶かし、6 μ 厚さのポリエステルフィルム(東レ製、ルミラー)上に蒸着させた。蒸着金属

図 1



膜の厚さは重量を計って求めたところ、銀の場合ほぼ600 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。ポロニウム溶液は、AmershamよりRI協会を通して購入したRa-D-E-F硝酸溶液を用い、0.1 $\mu\text{Ci}/5\text{ml}$ となるように作ったものを用いた。実験としては、金属フィルムの金属面が溶液と接するように析出槽にとりつけ、ポリエチレン回転子を一定速度で回転しつつ、ポロニウム溶液5mlを槽に導入した。 α スペクトルの測定は、溶液導入後一定間隔で各1分間測定した。析出状態を調べるため、金属フィルムを乾かし、 ^{210}Po からの α 線を減衰させるため

18μ厚さのポリエステルフィルム吸収材を金属フィルム上におき、その上はトラック検出用の硝酸セルロースフィルム(ダイセル 100μ厚さ)を固定させ2時間γ線照射したあと、硝酸セルロースフィルムを苛性ソーダでエッチングし、現出したアルファトラックを顕微鏡で観察した。(2)

(結果) 蒸着銀フィルムと0.1N硝酸溶液を用い、溶液攪拌の影響を調べるため、ポリエチレン回転子の回転数を変化させたとき、 Po の析出は200rpm位ではほぼ一定収率を示し、その後500rpmまでの変化は少なかったため、250~290rpmのもとで以後の実験を行なった。0.1N硝酸溶液から銀フィルムへ析出した ^{210}Po から得られたスペクトルの変化を図2に示す。

析出時間によって ^{210}Po の析出量の増加が容易にわかる。このスペクトルから求めた全計数率と析出時間の関係を図3である。これより、 ^{210}Po の析出は、比較的短時間で起り、1時間位ではほぼ一定になっていることがわかる。

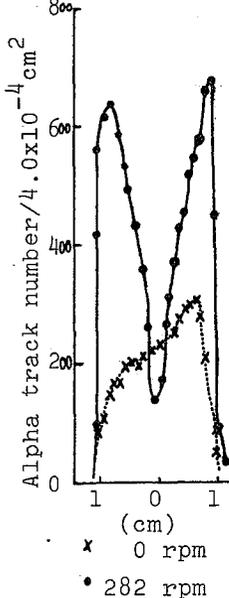


図4

析出状態は回転により著るしい影響を受けるとはわかった。図4に示したように282rpmでは、中央部に少く、周辺部への顕著な Po の偏在が認められた。

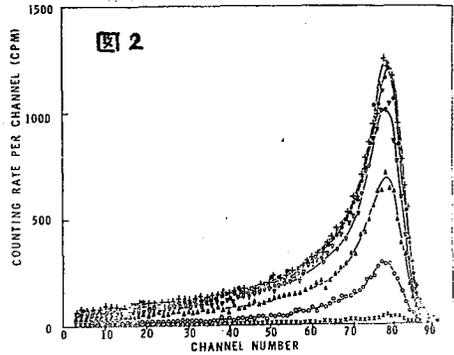


図2

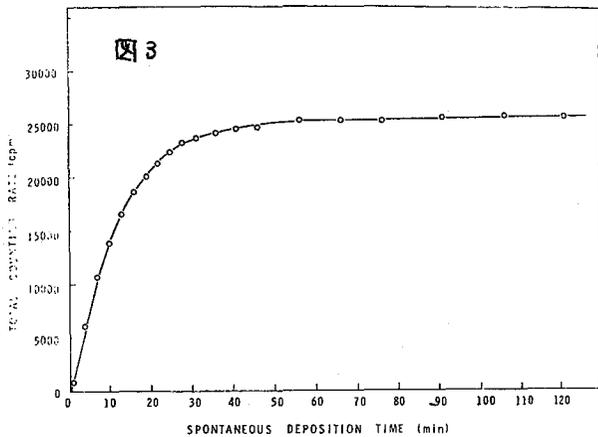


表 1

| Metal | Soln. | Yield | Metal | Soln. | Yield |
|-------|--|-------|-------|---------|-------|
| Ag | 0.1NHNO ₃ | 94(%) | Au | 0.1NHCl | 90(%) |
| Ag | 0.1MH ₂ SO ₄ | 97 | Fe | 0.1NHCl | 42 |
| Ag | 0.1MH ₃ PO ₄ | 88 | S.S. | 0.1NHCl | 16 |
| Ag | 0.1MH ₂ C ₂ O ₄ | 93 | Ni | 0.1NHCl | 65 |
| Ag | 0.1MHClO ₄ | 33 | Sb | 0.1NHCl | 87 |
| Ag | 0.1N HCl | 90 | Te | 0.1NHCl | 89 |
| Ag | 0.5N HCl | 101 | Bi | 0.1NHCl | 100 |
| Ag | 1.0N HCl | 96 | | | |

(1) T. Hashimoto, Radiochem. Radioanal. Letters, in press.

(2) T. Hashimoto, J. Radioanal. Chem., in press.

原研 上野馨 ○佐川于明 渡辺賢寿

〔緒言〕 JMTTRの稼働で、中性子束 $\sim 3 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec.}$ による長期照射が可能となり、超プルトニウム元素調製の計画を進めている。 ^{241}Am をJMTTRで約1年間照射すれば、生成する主要な核種は、Pu, Am, Cmの同位体とF.Ps.である。したがって照射 ^{241}Am からそれら元素の群分離および相互分離が必要となる。JMTTRで照射した試料の処理に先立ち、JRR-2で照射した ^{241}Am を用い、Pu, Am, Cmの相互分離を検討した。

〔方法〕 試料 JRR-2 ($1 \sim 2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec.}$)で850~1240時間照射し、2~4年間冷却した3個の $^{241}\text{AmO}_2$ 約20mgを用いた。

粗分離 試料を硝酸に溶解し、その一部をとり実験に供した。照射 ^{241}Am の0.1M硝酸溶液に、ペルオクソニ硫酸カリウムと過酸化水素を加えてAm(V)としたのち、50%HDEHP-キシレンまたはドデカン溶液で、Pu, Cmを抽出した。ついで1M硝酸でCmを、2.5%スルファミン酸オー鉄を含む9M塩酸溶液でPuを逆抽出した。Amの酸化状態は、吸収スペクトルを測定して確認した。

精製 粗分離したCmを希塩酸溶液にかえ、ダクヤイオンCkO8Y($\sim 25\mu$)のカラム(7mm ϕ x 15~22cm)に吸着させた。温度を60°Cに保ち、0.5M α ヒドロキシイソ酪酸アンモニウム溶液(pH3.7~3.9)を溶離剤として、AmとCmを分離した。約0.5気圧に加圧して流速を調整した。 α 線および γ 線スペクトル測定により核種を確認した。

〔結果〕 HDEHPを用いた粗分離の収率と除染係数を表1に示す。抽出とAm(V)の調製には、才13回本討論会に報告した結果を適用した。表1のNo. 4, 5の試料は、分離したキュリウムを水酸化アルミニウムに共沈させ、0.1M硝酸溶液に変えて、さらに分離操作を繰返した。これらの試料の値は、2回の分離操作を通じての全収率と除染係数である。No. 1~3に示す分離操作1回の平均収率はPu 80, Am 96 ± 1 , Cm $86 \pm 12\%$, Cmフラクションの除染係数はAmに対して 30 ± 10 である。原試料と、Cmフラクションの γ 線スペクトルを図1に示す。冷却時間が長いのでF.Ps.は減衰し、 ^{241}Am の60と100 KeVの γ 線が顕著である。 ^{137}Cs は抽出されずAmフラクションに止まり、Cmフラクションには $^{106}\text{Ru-Rh}$ が認められる。

陽イオン交換樹脂から、 α ヒドロキシイソ酪酸アンモニウムによるAm, Cmの溶離を図2に示す。Cmの収率を97%とした場合、Amに対する除染係数は

10^3 以上である。Cmフラクションの γ 線スペクトルを図3に示す。 ^{242}Cm の102 KeVの他、 ^{243}Cm による209, 228, 278 KeV等の γ 線が認められる。

表1. 粗分離の収率とDF

| No. | H_2O_2 (M) | 希釈剤 | 収率 (%) | | | DF (A_m/C_m) |
|-----|-------------------------------|------|--------|-------|-------|------------------|
| | | | Pu | A_m | C_m | |
| 1 | 0.12 | キシレン | 80 | 97 | 98 | 43 |
| 2 | 0.0012 | ドデカン | - | 95 | 70 | 21 |
| 3 | 0.0012 | ドデカン | 80 | 97 | 91 | 26 |
| 4 | 0.12 | キシレン | 89 | 90 | 73 | 122 |
| 5 | 0.12 | キシレン | 81 | 98 | 65 | 61 |

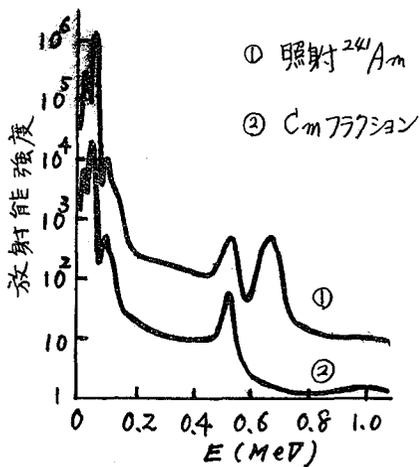


図1. 原試料とCmフラクションの γ 線スペクトル

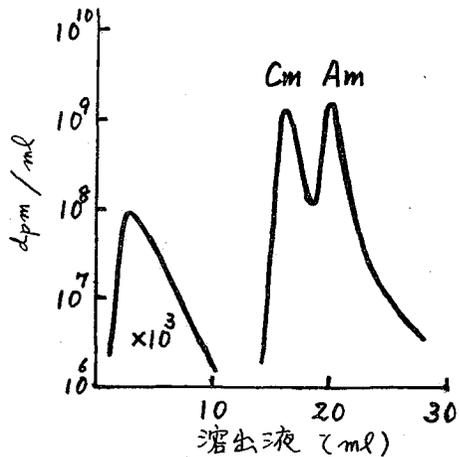


図2. ダイエチオンCK08YによるAmCmの分離

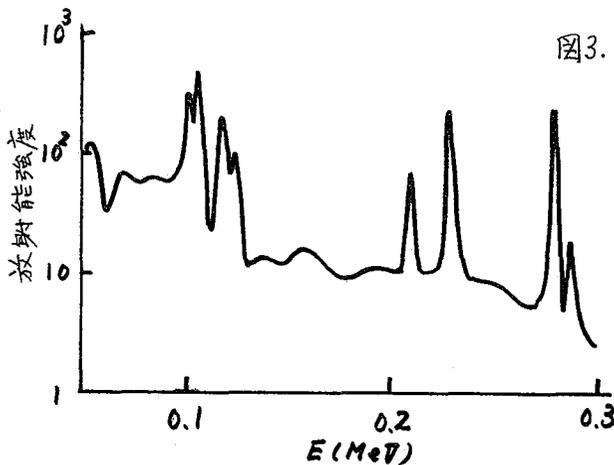


図3. 精製Cmフラクションの γ 線スペクトル

Pa(IV)の硫酸溶液からの N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine
による抽出

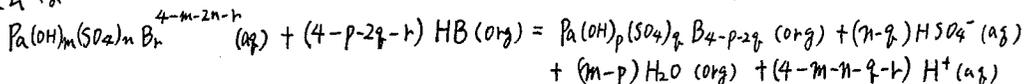
2A-2

東北大金研 鈴木進 ○川筋伊佐務

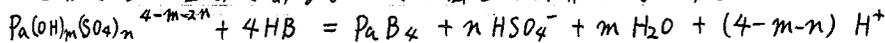
目的 Pa(IV)の水溶液中における挙動については、吸収スペクトルによる研究および少数の主にTTAを用いた抽出法による研究が報告されているにすぎない。我々は抽出剤としてBPFA (N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine) を用い、これをベンゼンに溶解して溶媒抽出実験を行ない、硫酸溶液中におけるPa(IV)の溶存状態を検討した。一方ミクロ量のPaの還元には現在のところ $10^{-4}M$ 以上のCr(IV)の共存下でのZn-Hg還元、あるいはあらかじめ還元しておいた $10^{-4}M$ 以上のCr(IV)の存在が不可欠であるとされている。従ってミクロ量のPa(IV)の水溶液には必ずCr(IV)が共存している。従来のPa(IV)の水溶液中の挙動についての報告で、このCr(IV)の共存の影響を考慮したものは殆んどないので、今回はこの点にも注意して検討した。

方法 Pa(IV)の硫酸溶液に濃度が $10^{-4}M$ 以上になるようにCr(IV)を加え、これを液状Zn-Hg還元器¹⁾で還元しPa(III)とした後、適当濃度のBPFA-ベンゼン溶液で抽出を行ない、BPFA濃度、水素イオン濃度およびCr(IV)濃度依存性を検討した。

結果 まず最初にBPFA-ベンゼン溶液とPa(IV)の硫酸溶液の抽出平衡時間を検討した結果、約30分で平衡に達したので以後の実験ではすべて1時間抽出を行った。次にPa(III)のBPFA抽出におけるBPFA濃度依存性および水素イオン濃度依存性を検討し、その結果を図1および図2に示した。これより明らかのように $\log D$ と $\log [BPFA]$ との間には勾配+4の直線関係があり、 $\log D$ と $\log [H^+]$ との間には $\log [H^+]$ が増加すると $\log D$ がわずかに減少する傾向があることがわかった。以上の結果より通常行なわれている方法により抽出挙動を解析した。このときBPFAおよびPa(III)は単量体と考え、またBPFAは酸と考えた。抽出の一般式は



ここでHBはBPFA、B⁻は解離したBPFAの陰イオン、m, n, p, q, rは0を含む正の整数である。これに図1の結果を代入すると。



また図2の結果より $m+n=4$ および $m+n=3$ の値をとる可能性が最も大きい。従って実験範囲内の溶存種の電荷があまり大きくないことを考え合せると、溶存種として $Pa(OH)_3 SO_4^-$, $Pa(OH)_2 SO_4^{2-}$, $Pa(OH)_2^+$, $Pa(OH)_2 SO_4$, $Pa(OH)(SO_4)_2^-$ が考えられる。次に共存するCr(IV)がPa(IV)のBPFA抽出に与える影響について検討した。その結

果を国3に示した。国によるとCr(II)濃度の増加とともに分配比は減少し、 $\log(G(II))$ と $\log D$ の間には直線関係が成立する。この傾向について考えられる原因としては、(1)Cr(II)がBPFAに抽出され、BPFAの有効濃度が減少する。(2)Cr(II)が減少するとP₂(II)が不安定になり、再酸化をうけ分配比が増大する(P₂(II)の場合 $D \approx 10^2$) (3)水溶液中においてP₂(II)とCr(II)との間に何らかの化学的結合を生成し、その生成物がBPFAによって直接抽出されない。以上の点が考えられる。このうち(1)についてはCr(II)をトレーサーとして用いBPFA抽出したところ、実験した酸性度範囲では抽出されなかった。また(2)については一旦生成したP₂(II)がP₂(IV)に再酸化されていればP₂(IV)の方が抽出されやすいので、時間とともに分配比は増加するはずであるが、このような現象はみとめられなかった。従って(3)の可能性が最も考えられ、今後さらに検討すべき問題である。

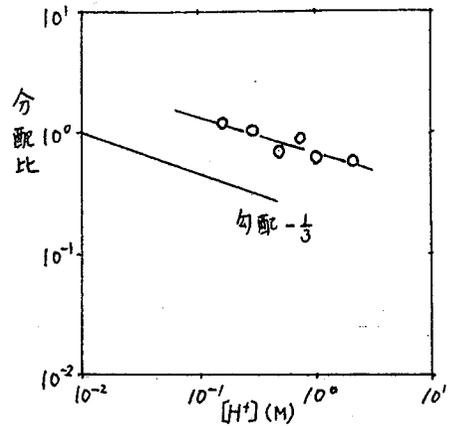


図2. 水素イオン濃度依存性
有機相: 0.03 M BPFA-ベンゼン
水溶液相: $\mu=2$, 0.159 M H₂SO₄, 1.7×10^{-7} M Cr(II)

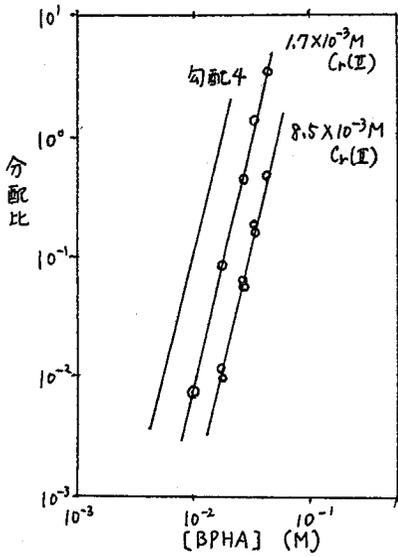


図1. BPFA濃度依存性
水溶液相: $^{233}\text{Pa} + 10^{-7}$ M ^{231}Pa
0.159 M H₂SO₄

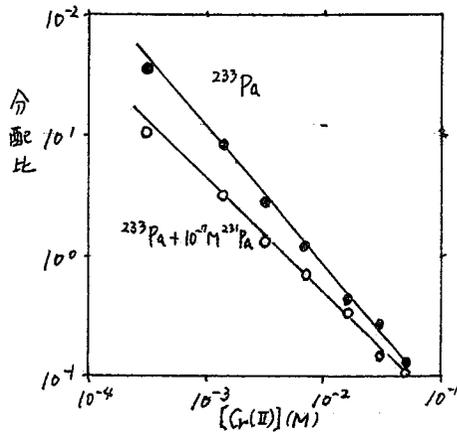


図3. Cr(II)濃度の影響
有機相: 0.05 M BPFA-ベンゼン
水溶液相: 0.159 M H₂SO₄
Na₂SO₄ + $\frac{1}{3}$ Cr₂(SO₄)₃ = 0.102 M

1) T. Mitsuji ; Bull. Chem. Soc. Japan, 40 2091 (1967)

プルトニウムの陰イオン交換

原研 ○白岡重和, 市川進一, 梅沢弘一, 夏目晴夫

〔緒言〕 演者らは、さきに、U-Al合金燃料より採取した試料から塩酸系陰イオン交換法を用いてPuとUならびに核分裂生成物から分離できたことを報告した¹⁾。今回は、この系におけるPuのふるまいを明らかにする目的で²³⁸Puおよび²³⁹Puを用いてPu量 10^3 から 10^4 μgの範囲にわたりPuの酸化状態を調節する条件を検討し、陰イオン交換樹脂から塩酸溶液で溶離されるPuの割合ならびにその酸化状態を調べた。

〔方法〕 Puは濃硝酸でほぼ完全乾固したのち、種々の酸化あるいは還元処理をおこない、Cl⁻の陰イオン交換樹脂柱(5cc)に流した。つぎに種々の濃度の塩酸溶液に表に示す順序で溶離をおこない溶離曲線を描いた。Puはガスフロー型プロポーションナルカウンターを用いてα計数し測定した。

Puの酸化剤としては $K_2Cr_2O_7$ を、還元剤としては金属Alまたは塩酸ヒドロキシルアミンを用いた。溶離されたPuの酸化状態は、TTA-およびTBP-抽出の分配係数を測定して推測した。溶離されたPuの割合は、各fractionの全量と試料皿にマウントし、α計数率の割合から求めた。

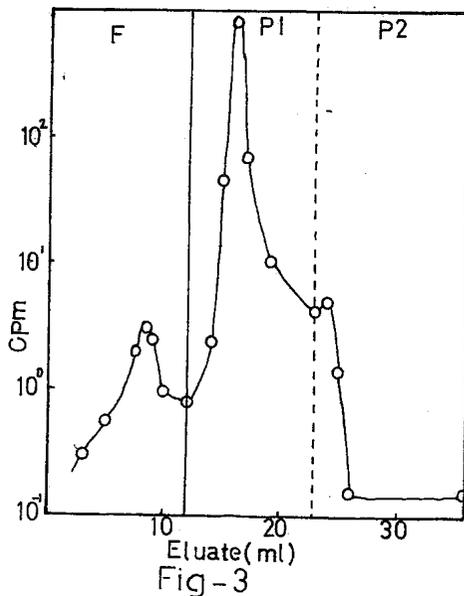
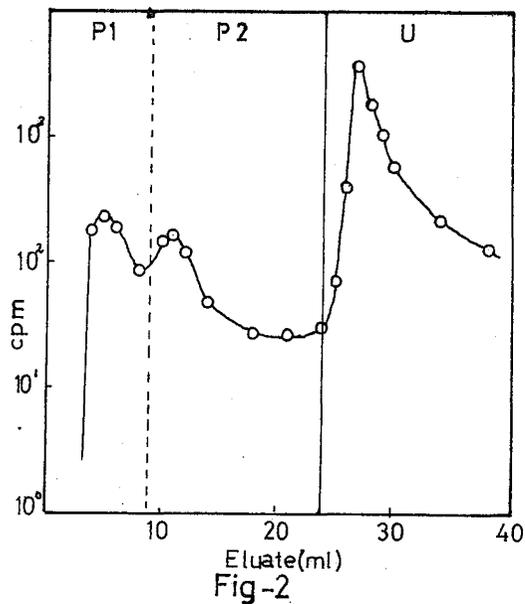
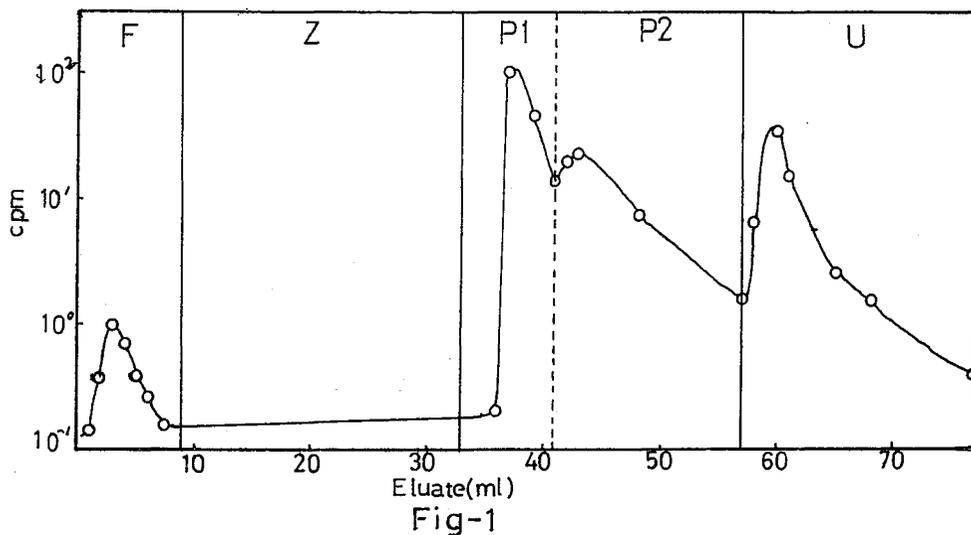
| Fraction | 溶離液 | 溶離される核種 |
|--------------------|---|---------|
| F | 9N HCl - 0.1N HNO ₃ (9 ml) | F, P. |
| Z | 9N HCl - 0.1N HNO ₃ - 0.01N HF (15 ml) 12N HCl (9 ml) | Zr " |
| P(P ₁) | 4N HCl (9 ml) | Pu |
| (P ₂) | 4N HCl (15 ml) | " |
| U | 0.1~1N HCl (20 ml) | U |

〔結果〕 濃硝酸で完全乾固をくりかえしただけのPuについてイオン交換分離をおこなうと、F-, Z-fractionにはPuは検出されず、P-fractionに80~90%、U-fractionに約10%のPuが検出された(Fig. 1)。溶離されたPuの酸化状態と抽出法によって調べたところ、P₁-fractionではほとんど100%がPu(IV)、P₂-fractionでは60~70%がPu(III)と残りはPu(IV)、U-fractionでは80%以上がPu(III)であった。

$Cr_2O_7^{2-}$ で酸化して調整したPu(VI)を用いた場合の溶離曲線は、Fig. 2. にみられるようにP-fractionに若干溶離されるが、大部分はU-fractionに溶離される。抽出法の結果は、吸着してはいるPu(VI)が流出時にはPu(III)に還元されていることを示している。

また、還元処理をおこなったPuの溶離曲線は、Fig.3にみられるように、 α 放射能の大部分はP-fractionに溶離され、F-fractionには若干認められた程度であった。還元が十分ではなかったか、あるいはPu(III)が樹脂相でPu(IV)に酸化され吸着してしまうのか未だ明らかでない。

文献: 1) 梅沢弘一他: 昭和46年日本原子力学会年会 E.65, 大阪(1971).



アメリカシウムの化学(4)

Am(III)とAm(V)のカラムクロマトグラフ分離

(東北大学・金研) 鈴木 進 ○原 光雄

高酸化状態(5および6価)のアメリカシウムは同じ酸化状態のウラン、ネプツニウムおよびプルトニウムとの関連でその化学的性質を解明することは興味深い。Am(III)が水溶液中で安定であるのに比べAm(V)およびAm(VI)は有機物や他の共存物質による還元を受け易くその化学的性質や挙動は複雑となる。二相分配系では酸化状態の変化を伴うことが多くそれぞれの酸化状態にあるアメリカシウムの割合を調べたり相互分離する必要がある。酸化状態の分布を調べる方法としてはフッ化ランタン共沈法やTTA抽出法が知られているがそれらはアメリカシウムの回収に煩雑な操作を必要としたり実験条件が限定されているという欠点を有する。本実験ではHDEHPを使用した逆相クロマトグラフィにおけるAm(III)およびAm(V)の挙動を検討しAm(III)とAm(V)との分離法について研究した。

実験 固定相としてテフロン粉末およびジメチルジクロルシラン処理を施したceliteを使用した。1M HDEHP-キシレンを吸着させたテフロン粉末を径8mm高さ12cmのカラムに3cmの高さに充填し過剰の抽出剤を水洗して除去した。一方1M HDEHP-アセトン吸着させた後アセトンを除去したcelite 200mgを径5mm高さ10cmのカラムに充填し水洗した。 ^{241}Am あるいは ^{243}Am の硝酸溶液を AgNO_3 を触媒とし $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化した。その溶液を予め溶離剤で飽和させたカラムに着点し硝酸溶液で溶離した。溶出液は数滴あるいは1mlずつのフラクションとしそのγ線計数とNaI(Tl)シンチレーションカウンターで行った。一方 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 Na_2SO_3 、KI、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ などを含む硝酸溶液と溶離剤として用いた場合の影響も検討した。

結果および考察 テフロンのカラムにAm(VI)の溶液を着点し0.001Nの硝酸溶液で溶離すると大部分のアメリカシウムははじめの数mlで溶離され溶離剤の酸性度を変えてもそのピークの位置は変化しない。一方 $^{243}\text{Am(III)}$ - $^{239}\text{Np(V)}$ の溶液を溶離した場合にもNp(V)は速かに溶離された。さらに溶離を遅けるとAm(III)が溶離されるが1N以上の酸性度の硝酸溶液を用いると迅速に溶離できる(図1)。Am(VI)の試料溶液ではAm(III)のフラクションは2~5%である。Np(V)の挙動から類推してAm(VI)の試料溶液においてはじめて溶離されるものはAm(V)でありAm(VI)からAm(V)への還元が行われたことを示す。Am(V)とAm(III)の割合は他の物質を添加した溶離剤を用いると明らかに変化した。 H_2O_2 、 NH_4Cl および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はわずかにAm(III)を増加させるだけであるが Na_2SO_3 やKIではAm(III)

への定量的還元が観測され、 $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ は本実験の条件では弱還元剤であった。また $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を含む溶離剤を用いた場合には $\text{Am}(\text{III})$ フラクシオンの割合は比較的大きく溶離曲線の形は硝酸濃度に依存した。これは $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の保持酸化剤としての効果のあらわれであり残存している $\text{Am}(\text{VI})$ が $\text{Am}(\text{III})$ のフラクシオンに溶離されるためと考えられる。

一方 celite カラムを使用した場合にも図1と同様な結果が得られた。ピークの位置と V_c (固定相中の水溶液量) で示すその硝酸濃度依存性を調べると図2に示すような結果を得た。 $\text{Am}(\text{III})$ では傾きが -3 の直線性を示すが $\text{Am}(\text{V})$ は硝酸濃度に依存せずカラムへの吸着性は認められなかった。このような吸着性の差を利用することによって $\text{Am}(\text{V})$ と $\text{Am}(\text{III})$ とを迅速に分離することが可能である。本法においては $\text{Am}(\text{VI})$ から $\text{Am}(\text{V})$ への還元を伴うので酸化状態の分布を調べるには本法とフッ化ランタン共沈法とを併用すると有効である。すなわち試料溶液中の各酸化状態のアメリシウムの濃度をそれぞれ $[\text{Am}(\text{III})]$, $[\text{Am}(\text{V})]$ および $[\text{Am}(\text{VI})]$ で表わすと、

本法: $\text{Am}(\text{V})$ フラクシオン = $[\text{Am}(\text{VI})] + [\text{Am}(\text{V})]$

$\text{Am}(\text{III})$ フラクシオン = $[\text{Am}(\text{III})]$

LaF_3 法: 沈殿フラクシオン = $[\text{Am}(\text{V})] + [\text{Am}(\text{III})]$

上澄フラクシオン = $[\text{Am}(\text{VI})]$

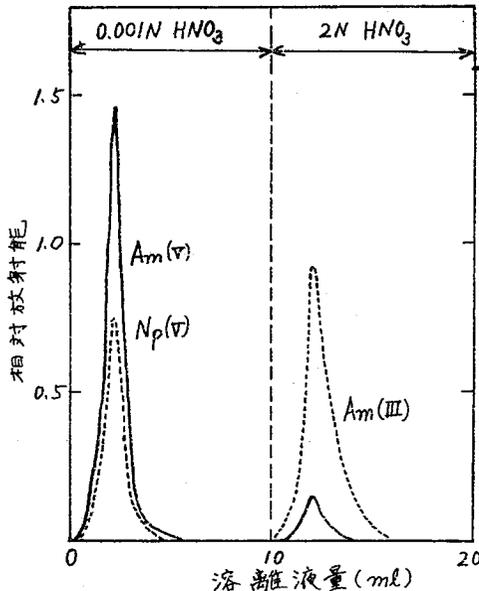


図1 溶離曲線(HDEHP-テフロンカラム)

— 酸化した ^{241}Am の溶液
 - - - ^{243}Am - ^{239}Np 放射平衡溶液

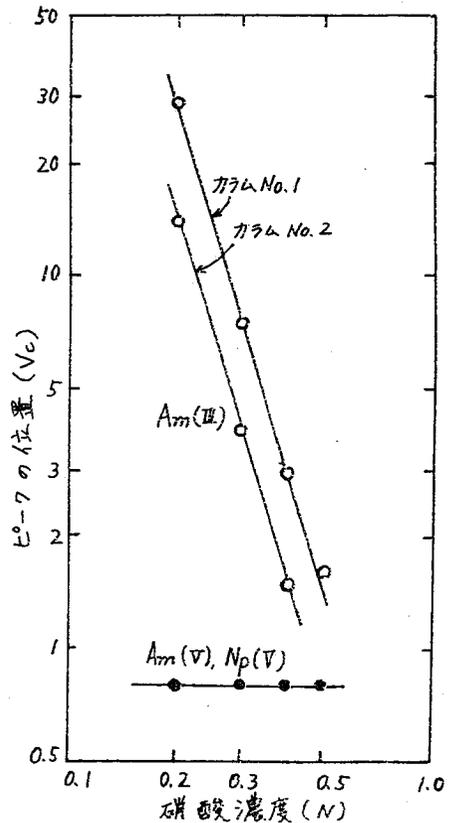


図2. ピークの位置と硝酸濃度との関係(HDEHP-celiteカラム)

熊大工 大吉昭 熊大理 大吉債美子
京大原子炉 玉井忠治 阪大工 品川睦明

$^{235}\text{U}(n_{\text{th}}, f)$ 反応で生じた核分裂生成物中の希土類元素, La, Ce を電気泳動法によって分離し, γ 線スペクトロメトリーによって, 半減期が40秒~数分の希土類核種の同定を行った。

実験: 10^{-2} M. 硝酸ウラニル溶液 0.1 ml をポリエチレン容器に封入し, KUR で 1~2 分間, ドライアイス温度で中性子照射を行った。開封後, $\sim 10^{-4}$ M. の La^{3+} , Ce^{3+} 混合溶液を添加して分離試料を調製した。電気泳動による元素種分離位置は, アルセナゾ-III による発色によって定めた。

錯形成度の差を利用して希土類元素相互の分離を行う場合, 錯体の生成定数が知られているならば, 分離に最適な配位子イオン濃度を予測することができる¹⁾。NTA(L) のように, 希土類元素 M と逐次錯体, ML , ML_2 を生成し, その生成定数 k_1 , k_2 の値の間にかなり大きな差異 ($k_1/k_2 \approx 10^3$) があるときには, 配位子イオン L^{3-} の低濃度および高濃度領域において, 各々分離に適した $[\text{L}^{3-}]$ の値が存在する。分離すべき金属 M, M' の NTA 錯体の逐次生成定数を k_1 , k_1' および k_2 , k_2' とすれば, 分離に適した 2 つの $[\text{L}^{3-}]$ の値は各々 $(k_1 k_1')^{-1/2}$, $(k_2 k_2')^{-1/2}$ で示される。これらの濃度に調整した NTA 溶液を支持電解質溶液として電気泳動を行い, 他の F.P. からの分離状態を調べた結果, $[\text{L}^{3-}] = (k_1 k_1')^{-1/2}$ の場合, La, Ce は負極方向へ移動し, 正極の方向へ移動する他の F.P. から分離されることが判った。アルカリアルカリ土類金属の NTA 錯体生成度は低く, 金属イオンとして移動するため, La, Ce との間に大きな移動度の差が見出された。La, Ce について泳動時間として, 1.5 および 3 分を, 照射後測定までに, 4.5 および 6 分を要した。測定は, Ge(Li) 検出器, 512 チャンネル PHA を用い, 最初 30 秒間隔で 10~20 秒測定し, さらに 100 秒測定をくり返して行い, 記録は磁気テープによって行った。

結果: La 部分の照射後 4.5 分と 5.5 分における γ 線スペクトルを Fig. 1 に示す。F.P. 中の La の短寿命核種として, ^{143}La (14 min), ^{142}La (92.5 min) が知られているが ^{144}La (41 秒) については詳細には知られていない。Fig. 1 の 0.619, 0.644 MeV の光電ピークの減衰から, それらを ^{143}La , ^{142}La に帰属させることができる。La 以外の F.P. の存在を示すピークは認められず, この部分は La-同位体の集合と見なされる。従って, 0.395, 0.541 MeV で示される顕著な光電ピークを La 同位体と推定した。これらのピークの減衰曲線 (Fig. 2) は半減期として, $40 \pm 2 \text{ sec}$ (0.395 MeV), $43 \pm 4 \text{ sec}$ (0.541 MeV) を示した。

Ce 部分について測定された γ 線スペクトル (Fig. 3) と 0.289 MeV, 0.440 MeV, 0.723 MeV

1) E. Ohyoshi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 423 (1971).

の光電ピークの減衰曲線 (Fig.4) を示した。これらはいずれも3分の半減期を示すことから、0.723, 0.440 MeVのピークは¹⁴⁵Ceに帰属させることができる。0.223, 0.320 MeVのピークは¹⁴⁶Ce (14 min) に相当し、それらの減衰に伴って、Pr (24 min) の0.453, 1.516 MeVのピークの生長が観察された。

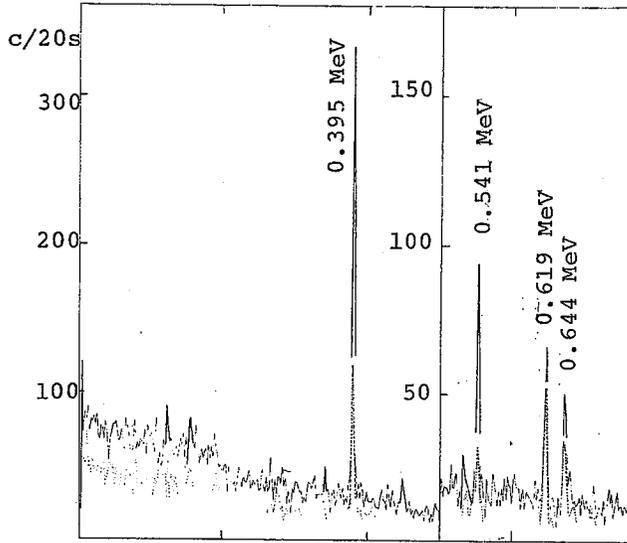


Fig. 1. γ -ray spectra of La fraction

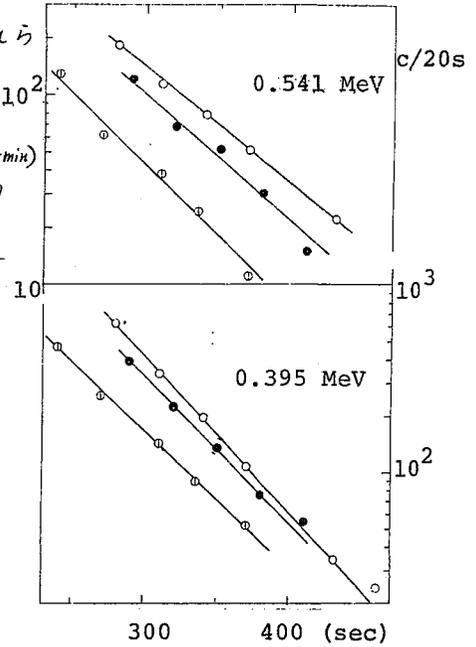


Fig. 2. Decay plots of La-nuclide

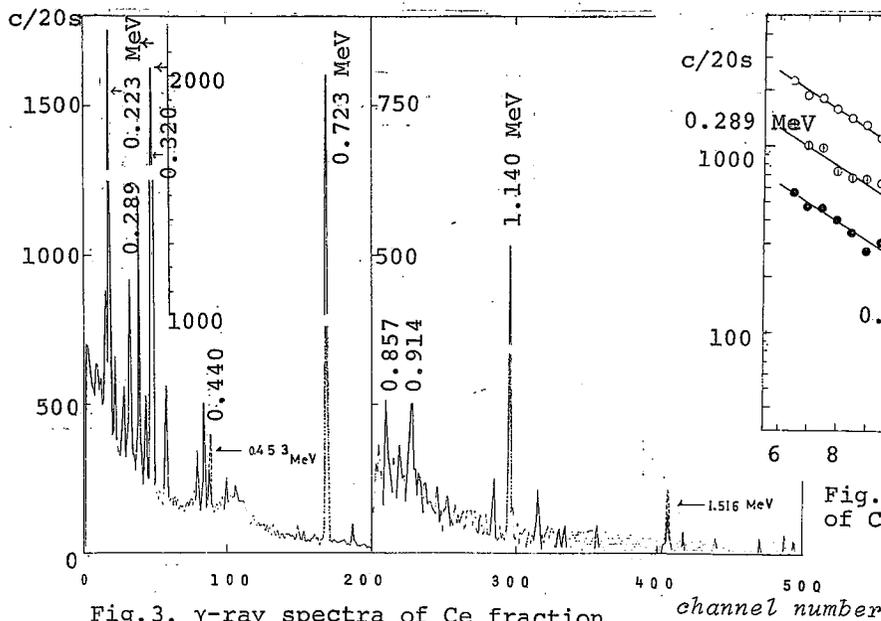


Fig. 3. γ -ray spectra of Ce fraction

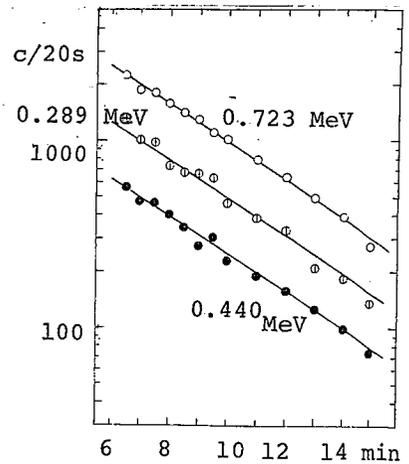


Fig. 4. Decay plots of Ce nuclides

ウランのナトリウムアマルガム抽出に対する陰イオンの影響

原研 ○小林義成, 齊藤 昭

序: U(VI)が、酢酸溶液中からNa-Hgで還元抽出されるが、一方酢酸以外の、たとえばクエン酸溶液からは全く抽出されないという現象もあることを報告した。今回は、種々の陰イオン、とくにEDTA(Y), クエン酸塩(cit^{3-})などの影響によりU(VI), およびU(IV)が、Na-Hgに対しどのように挙動するかを調べた。また同様の実験をⅡ価あるいは、Ⅱ, Ⅲ価が知られているLa, Ce; Sm, Eu, Ybのランタノイド、およびPuについても行いUとの比較を行った。

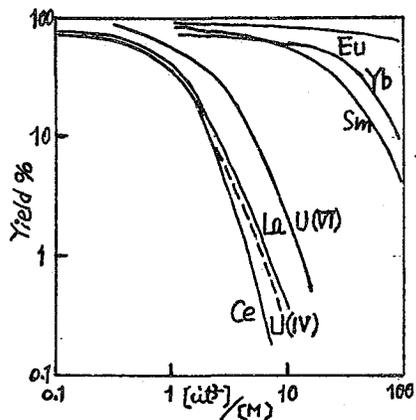
実験方法. 試料溶液: 0.4Mの酢酸溶液中に、0.004Mの金属イオンを加え、さらに、 Y^{4-} , cit^{3-} , CeO_4^{2-} , F^- などの各イオンの一定量を加え、任意の比 $[\text{X}]/[\text{M}]$ の還元抽出用の溶液を作った。使用した金属イオンは、 La^{3+} , $\text{Ce}^{3+/4+}$, Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , および Pu^{3+} である。測定は、 ^{140}La , ^{144}Ce , ^{153}Sm , ^{157}Eu , ^{176}Yb , ^{237}U の γ 放射能の測定およびPuの α 放射能の測定により行った。Uについては、過酸化水素系、アルセナツルによる比色も行った。U(VI)は UO_2 を H_2O_2 とHClで溶解し乾燥後、水に溶かした。U(IV)の溶液は、U-HgをHCl中に溶解し、そのうち、空気酸化し乾燥後、酢酸に溶かした。Na-Hgは、Hgを陰極として、NaOH溶液の還元で作り、Na濃度は酸滴定で求めた。これをHgで希釈し必要とする濃度のNa-Hgを調製した。抽出: 50ml分液漏斗に5mlの試料溶液をとり、これに2mlのNa-Hgを加え30秒手で振とうした後、水相、水銀相を分離し、その放射能などを測定した。水銀中に抽出された金属は6M HClを加え温水中で加熱し溶解した。

実験結果. 1. 陰イオンの濃度の増加により、抽出率は減少する。U(VI)では、抽出に対する影響は、 $\text{cit}^{3-} > \text{Y}^{4-} > \text{CeO}_4^{2-} > \text{F}^-$ の順に小さくなる。例えば、 $[\text{cit}^{3-}]/[\text{U}] = 10$ で2%, $[\text{CeO}_4^{2-}]/[\text{U}] = 10$ では、70%の抽出率を示す。2. U(VI)とU(IV)との比較では、同一陰イオン、濃度下では、U(VI)の方が抽出されやすい。3. Pu(Ⅲ or Ⅳ)とU(Ⅳ)とはほぼ等しい抽出曲線を示す。4. クエン酸溶液中でランタノイドの抽出曲線(図参照)を比較すると、LaとCe, およびSm, Eu, Ybは別のグループに属する。EDTA中では、La, Ce, Smは $[\text{Y}^{4-}]/[\text{M}] \approx 1$ で急激に減少する。Eu, Ybは $[\text{Y}^{4-}]/[\text{M}]$ の増加に伴い、徐々に減少する。5. クエン酸溶液中で、ランタノイドとU, Puの抽出曲線を比較すると、U, PuはLa, Ceとほぼ同様の抽出曲線を示し、Sm, Eu, Ybのように、Ⅱ価の存在の知られているものとは異っている。6. クエン酸、EDTA溶液中では、Na-Hgに抽出されずに残ったUは褐色を呈する。この色は、空気の混入により退色する。

考察: U(VI)とU(IV)を比較した場合、一般にU(IV)の方が、錯体を生成しやすくまた安定であることは知られている。したがって、Na-Hg還元に対し、U(IV)の方が、 Y^{4-} , cit^{3-} などの影響を受けやすく抽出されにくくなるということで実験結果を説明できる。 $[Y^{4-}]/[U] = 1.5$ において、U(IV)は0.2%, U(VI)は14%の抽出率を示す。この差は、U(VI)が還元され途中でIV, III価の状態を通過しても、 U^{4+} , U^{3+} がEDTA錯体を作るよりもUが金属まで還元される割合が多いことを示し、還元反応 $U^{4+}, U^{3+} \rightarrow U^0$ の方が、 U^{4+}, U^{3+} がEDTA錯体を作るよりも速いということが定性的にいえる。ランタノイドのNa-Hg還元に対し、Sm, Eu, YbなどII価の存在するものは、良く抽出されるが、それ以外で、抽出され易い Ln^{3+} に対し不安定ながらも、 $Ln(II)$ が溶液中で存在することによって言われているが、研究的に裏づけられていない。Boussièresら⁽¹⁾は、クエン酸塩中Li-Hgの電解によりそのランタノイド、アクチノイドの電解析出曲線を、Eu, Sm, Ybなどと比較し、 Ac^{2+} , Cf^{2+} の存在を予測している。またMalý⁽²⁾は、重いアクチノイドのNa-Hg抽出から Md^{2+} を見つけさらに、 Cf などのII価を予測している。本実験において、クエン酸塩中での抽出曲線の比較では、U, Puは、La, Ceなどの曲線のグループに属し、Sm, Eu, Ybなど抽出され易い曲線とはっきり区別される。このことから、U, PuにII価の原子価の存在を予測させる結果は得られなかった。Puは、酢酸溶液中、ほぼUの場合と同様に高い収率でNa-Hgに抽出される。そしてU同様50mg Pu/ml Hgのアマルガムを作ることができる。PuとU(IV)とのEDTA、クエン酸塩中での抽出曲線はほぼ一致しており、このような陰イオンの存在において、U(IV)がU(VI)よりも抽出されにくいという結果と間接的に一致している。ポラログラフィーなどの報告によるとU(VI)は酢酸中で U^{3+} まで還元されるが、クエン酸中では U^{4+} までの濃しめ報告されていない。このことは、 U^{4+} の酢酸塩よりもクエン酸塩の方が還元反応に対し安定であることを示す例といえる。クエン酸塩、EDTAを含む溶液中でNa-Hgに抽出されないで残ったUが、空気に対し特に不安定な褐色を呈しているのは、 U^{3+} のクエン酸、EDTAなどの塩ができていないことを示すものであろう。

参考文献

- (1). F. David and G. Boussières, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 153~159. (1968).
- (2). J. Malý, *ibid.*, 3, 373~381 (1967).



水溶液中におけるポロニウムの吸着挙動

(静大.理) 菅沼英夫 寒川強 波多江一八郎

(諾言) ポロニウムの吸着・脱着現象については Starik 等によってガラス、羊皮紙、種々のコロイド、または炭について検討されている。これまで天然物質(岩石、河川水)中の放射性核種の研究を行ってきたが、岩石中のラジウムの迅速定量の一法としてポロニウム抽出を手かけ、種々の問題を検討した。特に問題となった上記課題を今回はとりあげた。すなわち岩石の中からポロニウムを取り出すため、岩石の分解、その他の化学操作を行わなければならないが、その際に容器の壁に対するポロニウムの吸着が著しい。そこで基礎的に白金、ガラス、テフロン板を用いてポロニウムの脱着・吸着について検討を行なった。

(実験) ポロニウムは ^{210}Po (RCC製)の硝酸溶液を使用した。

1) 脱着実験 白金(1x1cm²)、ガラス(1.8x1.8cm²)、テフロン(1.8x1.8cm²)板にあらかじめ ^{210}Po 硝酸溶液を一定量(5μl)のせ自然乾燥したものを、50ml ガラス(またはテフロン)ビンカー内の硝酸、フッ酸溶液で脱着実験をした。溶液のかくはんはマグネティックスターラーにより行なった。この実験で浸しておく時間を変えて脱着の時間変化、酸の濃度による脱着速度のちがいを検討した。

2) 吸着実験 ガラス(またはテフロン)ビンカーに硝酸、フッ酸溶液とした一定量のポロニウムを入れ、その中に白金、ガラス、テフロン板を浸す。

かくはんは図1のようにして行なった。板を水溶液中につるすのに板の端に小さな穴をあけ、ガラスのキャポラリーを用いてつるした。酸の濃度と浸す時間を変えることによって吸着量の変化を調べた。その際吸着板の個体差を少なくするために同一板について実験をつづけた。

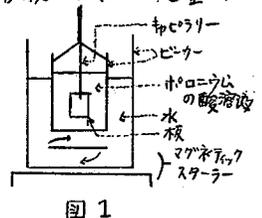


図1

(結果)

1) 脱着 ① テフロン、ガラス板のポロニウムの脱着について、脱着時間を10分間として硝酸濃度を変えた結果が図2のようになった。

ガラス板については1%以上の硝酸濃度で残存ポロニウムは1%以下になる。一方テフロン板上のポロニウムはガラス板に較べ脱着しにくい。

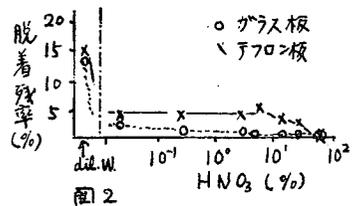
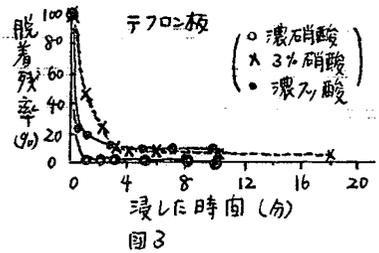
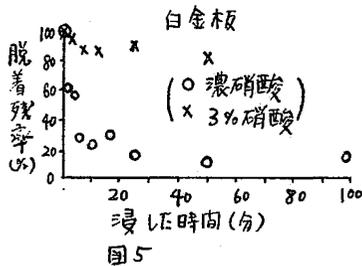
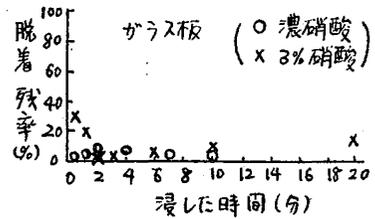


図2

③ テフロン板上のポロニウムを濃硝酸・3%硝酸・濃フッ酸を用いて脱着時間を変えた結果が図3である。濃硝酸では1分間でほぼ完全に脱着してしまう。3%硝酸では2分間くらいまで急激に脱着は進むが、その後はゆっくり進む。濃フッ酸では30秒間で急激に脱着がおこるが、その後は3%硝酸と同様な脱着の進みかたをする。

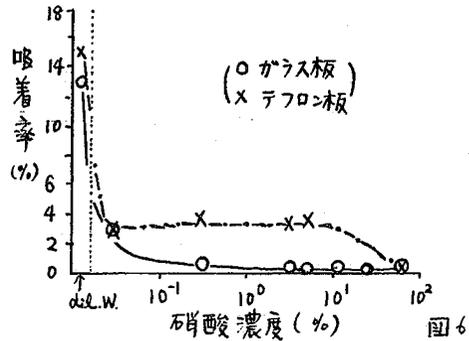


④ ガラス板上のポロニウムを濃硝酸・3%硝酸を用いて脱着時間を変えた結果が図4である。テフロン板と同様に脱着は概して良好である。

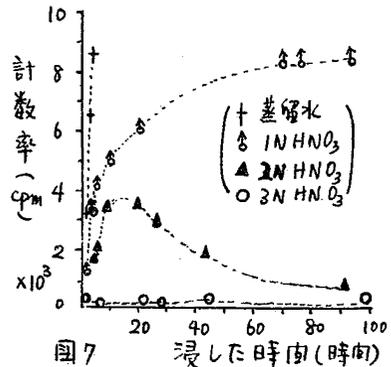


⑤ 白金板上のポロニウムを濃硝酸・3%硝酸を用いて脱着時間を変えた結果が図5である。3%硝酸ではほとんど脱着はおこらないが、濃硝酸でもテフロン・ガラス板に較べてゆっくりと、しかも最終的な脱着量は少ない。

2) 吸着 ① ガラス・テフロン板を硝酸・ポロニウム溶液に浸す。その硝酸濃度を変え10分間溶液に浸した場合のポロニウムの吸着量の変化を図6に示した。ガラス板については0.3%硝酸濃度では1%以下となり、濃硝酸ではほとんど吸着されない。またテフロン板ではもう少し酸濃度でガラス板に較べてやや吸着しやすいが酸濃度の増加するとともに吸着量は減る。



② 白金板を蒸留水、1N、2N、3Nの硝酸ポロニウム溶液に浸し、白金板上のポロニウム吸着量の時間変化を較べたのが図7である。3N硝酸ではポロニウムの吸着量は少なくほとんど変化しない。2N硝酸溶液では20時間くらいのところからピークがありその後は減少していく。1N硝酸では70時間程度で飽和吸着量に達する。蒸留水ではポロニウムは急激に吸着する。



放医研

阿部道子・阿部史朗

目的 浮遊塵中極微量 ^{210}Po の化学的性質を明らかにするため、揮発、溶解性などについていくつかの実験を行なってきた。揮発については、すでに酸化性気相として空気、不活性気相として窒素をとりあげ、種々の温度変化に対する挙動についてしらべた。いづれも揮発の様相は、同じような曲線の形を示し、揮発率と揮発する温度に多少の違いがあることがわかった。今回は不活性気相として窒素よりより不活性つまり全く化学的に不活性であるとされているアルゴンを取りあげ、これらの間にどのような挙動の違いを示すかをしらべてみた。

実験 前回の放射化学討論会において発表した方法とほとんど同じである。すなわちミリポアフィルタでサンプリングを行なった集塵濾試料を適当な大きさに等分し、一方は標準処理つまり加熱しないで硝酸により湿式灰化を行ない、0.5N塩酸酸性において銀板に付着させる電気化学的置換法により ^{210}Po の分析を行なう。他方同一試料の残部について、アルゴンガスを流しながら各種温度において加熱したのち、残存している ^{210}Po を標準処理の場合と同一方法で定量した。両者で求められた ^{210}Po 量を比較することにより残存放射能比つまり揮発率を算出した。

浮遊塵試料の加熱方法は、熱分解装置における電気炉を使用した。先づ電気炉の部分に、試料をいれた石英ボートを挿入し、石英製のふたをする。次いでアルゴンガス(純度 99.999%)を流す。試料中にガスが流れていることをたしかめた上で所要温度にもっていく。加熱している間、常に試料中にガスが流れていることをたしかめる意味で、ガスの最後の排出口に微小流量計をとりつけた。加熱時間は、1時間、加熱温度は $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で 100°C 間隔とした。加熱後石英ボート上に残った ^{210}Po を塩酸でとかし、 ^{210}Po の分析を行なった。 ^{210}Po の α 線計測は、半導体検出器と128 P.H.A.の組合わせによる α 線スペクトロメータによった。

結果および考察 測定結果の一部をFig. 1に示す。Fig. 1からも明らかのように、アルゴンガスを流した場合には、なだらかな曲線の形を示し、 200°C では10%、 300°C で35%、 400°C になると45%近く揮発する。500~700 $^{\circ}\text{C}$ では70%から80%と揮発率はゆるやかな増加をみ、800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ ではあまり変らない揮発率90%前後を示している。この結果を空気、窒素の場合と比較してみると、空気、窒素の場合、2段階の階段状の曲線を示しているのに対し、アルゴンの場合における揮発の様相は、明らかにそれらの曲線とは異なっている。この差が表

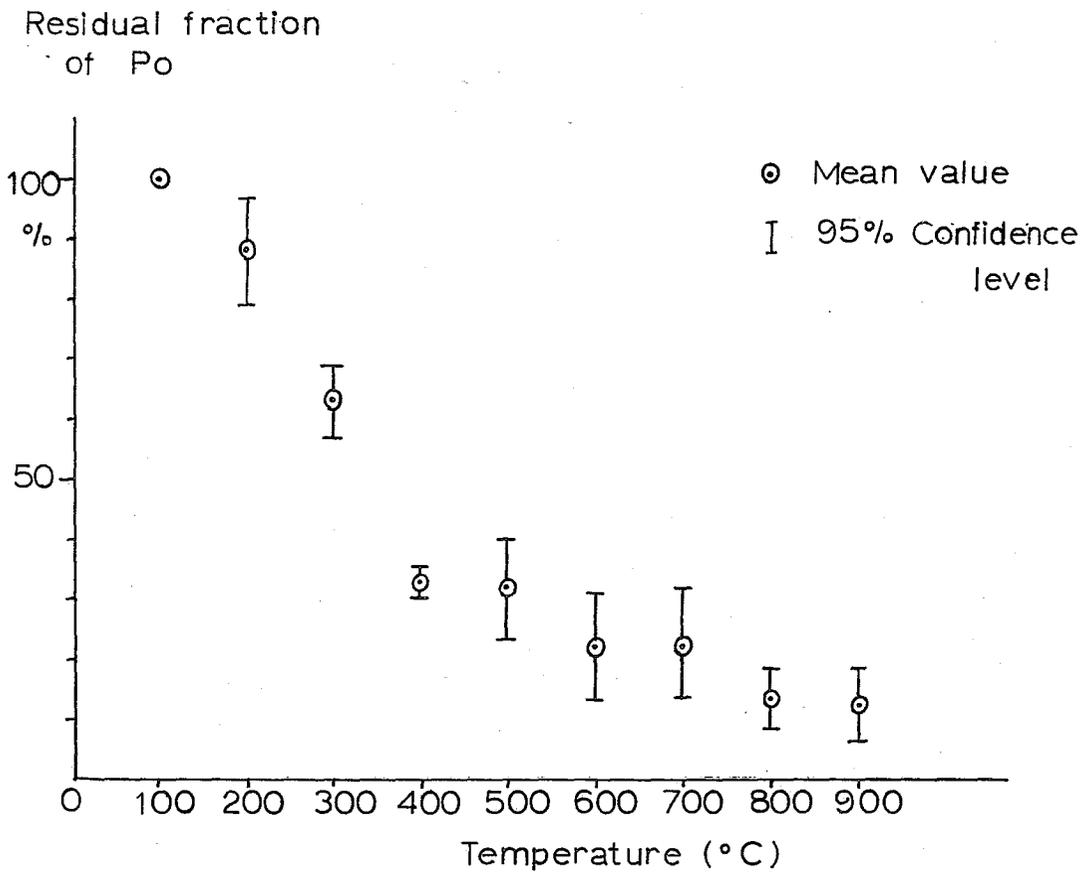


Fig.1 "Volatility of ^{210}Po in airborne dusts in argon gas"

われる原因の一つとして、ガスの種類による浮遊塵中 ^{210}Po の反応性の違いすなわちガスの化学的活性度の違いが考えられる。この原因の明白化は、揮発に及ぼす要因その他を考慮して検討されるべきであろう。

高純度ケイ素マトリックスを溶解解する時の ^{11}C の挙動

(理研) ○ 野崎正・巻出義弘

(小松電子) 八劍吉文・秋山信之・遠藤是行

【目的】 高純度ケイ素中に ppm ないし ppb 量存在する炭素の、マトリックスを種々な条件で溶解・融解する時の化学的挙動を解明する。そして、その結果を用いて、ケイ素中の炭素の放射化分析の際の、化学分離法を検討し、更に、その方法により、炭素の存在状態に関する知見を得る手段を開発する。なお、ケイ素の融点における炭素の溶解度は、固体ケイ素中が 2.5 ppm、液体中が 35 ppm であること等については、既に報告した¹⁾

【方法】 ^{11}C をトレーサーとして用いた。A. 試料調製: 次の二つの方法により、半導体ケイ素に ^{11}C を均一にドーピングした。(1). 数十 ppm のホウ素を帯融解法によってドーピングしたケイ素を円板状に切り(直径 3cm, 厚さ 1.5mm)、理研サイクロトロンの陽子で照射した (13 MeV, 3 μamp , 20 min.)。" $\text{B}(p,n)^{11}\text{C}$ " 反応によって ^{11}C を含むケイ素試料が得られるが、この条件で 1 ppm のホウ素含量につき、 2×10^4 dps の ^{11}C が照射直後に発生することになる。²⁾ この試料は、照射直後は、 $^{30}\text{Si}(p,n)^{30}\text{P}$ 反応で生じた ^{30}P の強い放射能を持つが、系 40 分後には、 ^{11}C 以外の放射能はほとんど含まなくなる。(2). 下図に示すように、金属板上に保持しである B_2O_3 を陽子照射し、発生した ^{11}C (O_2 と H_2) の気流により隣室へ導き、担体のまま冷却捕集した。これを真空中で高周波融解してケイ素に接触させ、ケイ素中にドーピングした。10 分間照射で数十 mCi の ^{11}C が捕集され、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 程度の放射化学的に高純度の ^{11}C を含むケイ素が得られる。

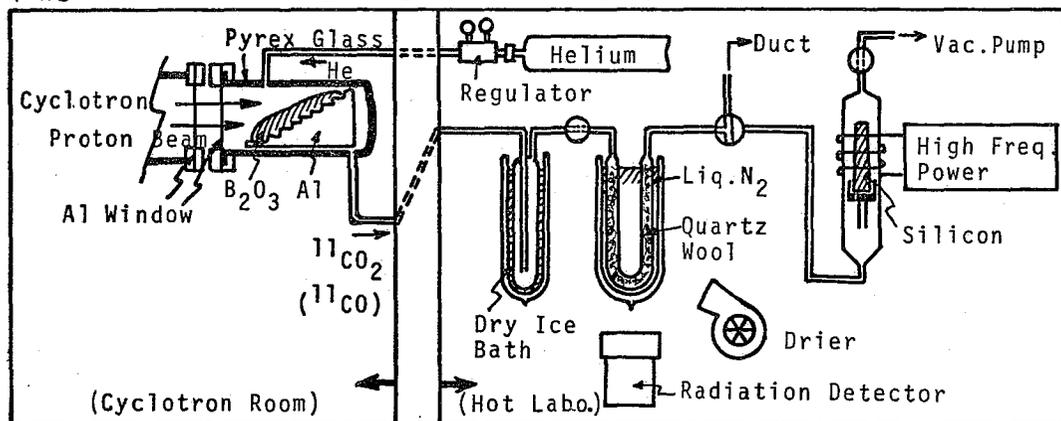


Fig.1 Device for Production of ^{11}C and Preparation of ^{11}C -doped Silicon

B. 溶解・放射能測定: ^{14}C を含むケイ素の表面をHF-HNO₃で処理し、放射能を測定してから、溶解又は融解した。放射能測定には、シンチレーション計数器を用い、 β^+ の消滅放射を測定し、ジオメトリーや自己吸収に対する補正を施した。溶解には、常にケイ素量に対して充分過剰の試薬を用いた。溶解の時はNa₂CO₃の担体を加え、発生したCO₂をBaCO₃として捕集し、その放射能と捕集率を測定した場合もある。

〔結果〕 結果を表に示す。 ^{14}C の導入において(1)法を用いた時は、 ^{14}C は核反応に伴う反跳を受けた状態にある。しかし(1)と(2)の方法による差異は認められな

| | 処 理 法 | | ^{14}C 残存量(%) |
|--------------------|-------|--|-----------------|
| PILカリ 水溶液 溶解 | A-1 | NaOH水溶液溶解 | 100 |
| | A-2 | A-1をHCl, HNO ₃ 又はH ₂ SO ₄ で酸性 | 100 |
| | A-3 | A-1に石炭粉を加え、遠心分離除去 | 30~40 |
| | A-4 | A-2の析出物を遠心分離除去 | <5 |
| | A-5 | A-1にKMnO ₄ を加え、煮沸(5分間)後、酸性 | 20~80 |
| | A-6 | A-5にHFを加え煮沸(5分間) | <5 |
| | A-7 | A-2にKMnO ₄ 又はK ₂ CrO ₄ を加え煮沸(5分間) | >95 |
| | B | NaOH-NaNO ₃ 水溶液溶解、及び後処理 | Aと同じ |
| | C | Na ₂ O ₂ 水溶液溶解、及び後処理 | Aと同じ |
| 酸性溶液 溶解 | D | HF-HNO ₃ 溶解 | 30~40 |
| | E-1 | HF-HNO ₃ -KIO ₄ 溶解 | 20~30 |
| | E-2 | E-1にKMnO ₄ を加え煮沸(5分間) | <3 |
| PILカリ性 融解 | F-1 | NaOH融解 | 50~80 |
| | F-2 | F-1をHCl又はH ₂ SO ₄ で溶解 | 20~30 |
| | G-1 | NaOH-NaNO ₃ 融解 | 30~50 |
| | G-2 | G-1をH ₂ SO ₄ で溶解 | <2 |
| 酸性融解 | H | Pb ₃ O ₄ -B ₂ O ₃ 融解 | <3 |

かった。放射能分析においては、 ^{14}C の分離には、表中のE-2法又はH法を用いなければならない。前者ではSiCの形の炭素は分解されない。後者では分解される。そこで、放射能分析に上記の二法を用いて得た結果、及び赤外吸収法³⁾の結果を比較することにより、ケイ素中の微量炭素の存在状態に関する知見が得られるはずである。

(引用文献)

- 1) T. Nozaki et al., J. Electrochem. Soc., 117, 1566 (1970)
- 2) T. Nozaki et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2685 (1966)
- 3) 遠藤是行ら 日本化学会 第24年会 (1971. 4. 大阪)

原研 ○畑 健太郎 四方 英治 天野 恕

緒言 先にオ13回放射化学討論会において ^{14}C 製造用AlNターゲットの検討という題目の下に燃焼法によるAlNターゲットからの ^{14}C の分離条件およびAlNの原子が照射に対する安定性などについて報告した。今回はその続きとして燃焼法によって照射済AlNから ^{14}C が放出される際の放出機構について考察を試みた。

実験 <100メッシュの粉末状AlN(炭素含有量<100ppm)をJRR-2原子炉の垂直実験孔で照射した。その時の熱中性子束は $1\sim 3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、照射時間は2日であった。照射後1ヶ月間クーリングしたのち実験を始めた。AlN試料を石英燃焼管に入れ酸素気流中で1000℃前後に加熱し、放出された $^{14}\text{CO}_2$ を0.2N NaOH溶液に捕集した。そして捕集液の一部をとり液体シンチレーションカウンターで ^{14}C の放射能を測定した。AlNの燃焼率はAlN試料の燃焼前後の重量差から求めた。

結果 一定温度の燃焼管に粉末状AlN 0.5gを入れてからの燃焼時間の対数を横軸にとり、放出した ^{14}C の収率を縦軸にとってプロットするとカー図のように直線が得られた。ただし1000℃以下では直線にならなかった。同じく燃焼時間の対数を横軸にとり、AlNの燃焼率を縦軸にとった場合もカー図のように直線が得られた。ただし830℃以下では直線にならなかった。

考察 実験結果によれば920℃以上ではAlNの燃焼率は燃焼時間の対数に比例することがわかった。一般に金属の造膜反応において酸化膜での金属イオンや電子の移動が律速段階でかつ金属イオンの移動速度より電子のそれがいさい場合は次のような対数則が成立する^{1) 2)}

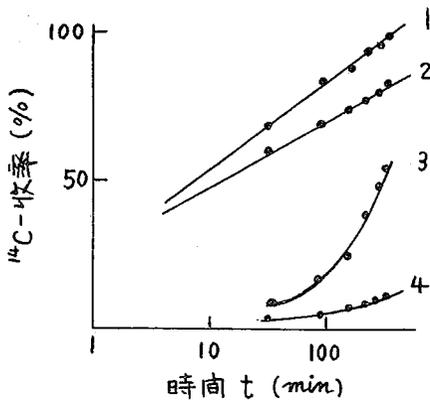
$$\xi = a(\ln \frac{1}{a} t + k')$$

またTaylor等³⁾はAlNの粉末と結晶が700℃以上の温度で酸化し始めその結果 Al_2O_3 の酸化膜が生成することを示した。これ等のことから本実験結果で得られたAlNの酸化に関する対数則は造膜反応に対応するものであることが推論できる。一方 ^{14}C の放出過程に關しても1090℃以上では対数則が見出された。これはこの過程が造膜反応と何らかの形で関わっていることを示している。

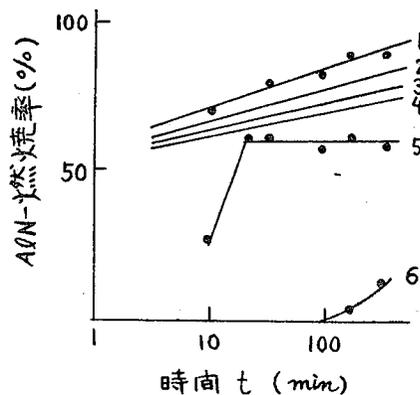
AlNを中性子照射すると核反応 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ によってAlN中に生成した ^{14}C は約40keVの運動エネルギーで反跳したのち物理的・化学的過程を経て最終的には格子間隙位置あるいは格子点にトラップされる⁴⁾。このような状態のAlNを酸素気流中で1090℃以上の温度で加熱した場合の ^{14}C の挙動は本実験結果から次のように考えられる。先づ造膜反応によってAlN表面に生成した Al_2O_3 酸化膜はAlNより密

度が大きいので、ち密な膜を作りAlNと酸素の直接的接触を妨げる。そのためその以後の酸化反応は酸化膜における電子やイオンの移動が律速段階となり酸化速度は膜の成長と共に減少していく。一方AlN内にトラップされていた ^{14}C は温度が上昇すると共に拡散速度が増加する。AlN表面に達した ^{14}C は酸化被膜内を移動したのち酸素と反応してCOあるいは CO_2 になって放出される。この場合AlN内の拡散速度より酸化被膜での移動の方が遅くて律速になり見かけ上 ^{14}C の放出過程は造膜反応に支配されて、その結果対数則にしたがうことになる。ただし温度が 1000°C 以下になるとAlN内での拡散速度が減少して律速となり対数則が成立しなくなる。酸化被膜がまだ出来ていない初期反応においてはAlN表面近くに存在しあるいは内部から拡散して来た ^{14}C が酸化被膜に妨げられずに酸化反応を起すため効率良く ^{14}C が放出されるはずである。事実AlNの燃焼温度を所定温度までゆるやかに上げていくと、初めから所定温度の所に入れた場合よりも ^{14}C の収率が增加するという実験結果が得られている。これは酸化被膜が生成する前の初期反応の時間が増すためAlN表面にある ^{14}C と酸素の直接反応の機会が増加するためと思われる。以上の考察から ^{14}C の放出過程が ^{14}C の拡散とAlNの造膜反応とに依存するという考えは実験結果と矛盾しないことがわかった。

1. 1180°C 2. 1090°C 3. 1000°C 4. 920°C 5. 830°C 6. 750°C



オ1図 ^{14}C -収率の経時変化



オ2図 AlN-燃焼率の経時変化

文献

1. Evans, Nature 157, 732 (1946)
2. 笛木 工業化学雑誌 63, (5) 688-92 (1960)
3. K.M.Taylor, C.Lenie J. Electrochem. Soc., 107, (4) 308-14 (1960)
4. R.D.Finn, H.J. Ache J. Phys. Chem., 73, (11) 3928-33 (1969)

金属ハライドのガスクロマトグラフィー (第VIII報)

ラジオガスクロマトグラフによる 同位体交換反応の研究

(東大理・理研) ○ 巻出義紘・斎藤信房

【緒言】 環着らは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、リン、ヒ素の各元素の塩化物、臭化物、及びそれらの混合物のガスクロマトグラフィーにおける挙動、塩化物或いは臭化物同志の相互分離、異なった元素間のハロゲン置換反応等を研究して来た。本報では、トレーサーとして ^{82}Br でラベルした $\text{As}^{82}\text{Br}_3$ を用い、

PBr_3 や GeBr_4 , GeCl_4 , Br_4 等との間の Br の (同位体) 交換反応、カラム内における交換反応、及び Ge の Mixed Halide のカラム内での挙動について報告する。

【実験方法】 ラジオガスクロマトグラフ装置： ガスクロマトグラフ (GC) は、ハロゲンに対する耐腐蝕性があり、化学的にも不活性な総ガラス流路から成る手製の装置で、白金フィラメントの熱伝導度検出器 (TCD) を備え、分離カラムは内径 4mm、長さ 2m のパイレックス管、カラム固定相には Kel-F Wax をテフロン担体 (Chromosorb T)、又はニラン処理をしたケイソウ土担体 (Chromosorb W) に 5~10% コーティングして使用した。カラム温度は 100°C 。キャリアガスにはモレキュラーシーフ 4A で乾燥した高純度ヘリウムを毎分 20ml の流速で使用した。放射性同位体検出器 (RID) には、GC で分離された試料が約 150°C に加熱、保湿されたテフロンコイル (内径 4mm、長さ 88cm) 中を通過する際の γ 線を、3"×3" NaI シンチレーション検出器によって連続的に測定し、レコーダー及びデジタルプリンターによって記録した。なお、試料の各フラクションは RID 通過後、必要に応じて KOH 粉末充填カラムによって捕集し、放射能を測定した。試料の調製： 使用したラベル付化合物 $\text{As}^{82}\text{Br}_3$ は、As 粉末と、原子炉照射した Br_2 とから直接反応によって合成し、蒸留によって単離した。放射能的にも化学的にも純粋であることを、ラジオガスクロマトグラフ及びパルス液相分析器により確認した。

【結果及び考察】 ①. $\text{PBr}_3 + \text{As}^{82}\text{Br}_3$ ： 両臭化物を室温にて混合の後、GC に注入すると、TCD とほぼ相似の RID クロマトグラム (Fig. 1-A) が得られ、

^{82}Br が PBr_3 , AsBr_3 両フラクションに等しい放射能で分布し、両者の間で完全に Br 同位体交換反応の起

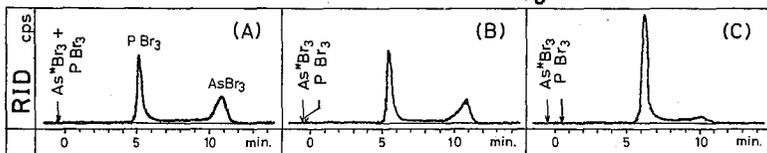


Fig. 1 Radiogas Chromatograms of Arsenic Tribromide (^{82}Br) and Phosphorus Tribromide.

っていることを示している。②. 分離カラム内における $\text{As}^{82}\text{Br}_3$ の PBr_3 による追い越し： 沸点が高く保持時間の大きい $\text{As}^{82}\text{Br}_3$ を先ず GC に注入し、引き続く

い。保持時間が小さくカラム内の進行速度の大きい PBr_3 を注入し、分離カラムの中で追い越しを行なうと、Fig.1-Bに見られるように ^{82}Br が PBr_3 、 $AsBr_3$ の両臭化物に分布し、カラム内における極めて短い接触時間のうちにも Br の同位体交換反応の起ることを示している。更に $AsBr_3$ と PBr_3 を注入する間隔を大きく取ると Fig.1-C に見られるように $As^{82}Br_3$ として注入したにもかかわらず放射能の大部分が PBr_3 フラクションに見出された。これは両臭化物がカラムの中で広がりを持って希薄な状態で、互いに掃引するように接触するため、Br の交換反応速度が十分に速ければ、 $AsBr_3$ 中の Br と、 PBr_3 中の Br は置換され、その結果、 ^{82}Br が PBr_3 に移ったものと思われる。この現象は前報¹⁾で報告した分離カラム内において $AsBr_3$ を $AsCl_3$ で追い越す時に、 $AsBr_3$ 又は $AsCl_3$ の一方の As を ^{76}As でラベルしておくと、どちらの場合も大部分の ^{76}As は互いに相手のハライドに移り、As の同位体交換速度、即ちハロゲン交換速度の十分に速いことを示した実験と同様に解釈される。

③. $GeCl_4 + As^{82}Br_3$: $GeCl_4$ と $AsBr_3$ を混合すると一部のハロゲンを交換して Ge の Mixed Halide を生じ GC により分離されるが、As のハライドはカラム内におけるハロゲンの交換速度が速いため Mixed Halide としては現れず、 $AsCl_3$ と

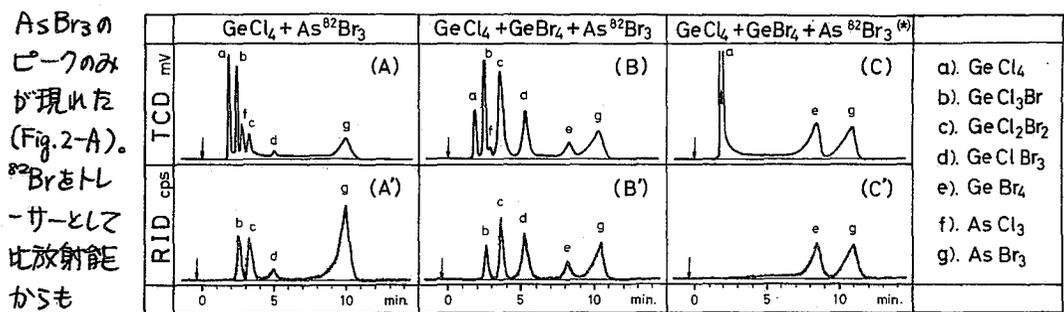


Fig.2 Gas Chromatograms(TCD) and Radio Gas Chromatograms(RID) of the Mixtures of Germanium Tetrachloride, Germanium Tetrabromide, and Arsenic Tribromide (^{82}Br).

$GeCl_3^*Br$, $GeCl_2^*Br_2$, $GeCl^*Br_3$ であることが確認された (Fig.2-A)。④ $GeCl_4 + GeBr_4 + As^{82}Br_3$: $GeCl_4$ と $GeBr_4$ を混合すると $GeCl_3Br$, $GeCl_2Br_2$, $GeClBr_3$ を生じ、GC により分離され²⁾ やはり $As^{82}Br_3$ の ^{82}Br と同位体交換によって、Br を分子内に持つすべてのハライドがラベルされた (Fig.2-B')。ここで、この分離カラムに P のハライドを通した後 (*) は、Ge の混合物の分離を行なっても、Mixed Halide のピークは消え、 $GeCl_4$ と $GeBr_4$ のピークだけが現れ (Fig.2-C)。 ^{82}Br も $GeBr_4$ と $AsBr_3$ のピークとしてのみ現れた (Fig.2-C')。これは、カラムがハロゲン交換反応に対して不活性化され、ハロゲン交換反応速度が大きくなったため、Ge の Mixed Halide も (As の場合と同様に) カラム内を進行中にハライド間の平衡を保ったため、塩化物と臭化物に変化したものと思われる。

1). 巻出・斎藤, 日本分析化学会第20年会(1971.10.東京)。2) 巻出・斎藤, 日本化学会第24年会(1971.4.大阪)

ハロゲン/ペンタアンミンルテニウム(Ⅲ)錯体の
ハロゲン配位子の同位体交換反応

熊大工 ○篠原哲夫 四宮知郎 大吉昭

ハロゲン/ペンタアンミンルテニウム(Ⅲ)錯体に関する核化学的研究の一環として、ハロゲン配位子の同位体交換速度を測定し、溶液の水素イオン濃度、ハロゲンイオン濃度、イオン強度および温度効果などについての研究を行った。

実験：錯体の合成はAllenらの方法¹⁾により、3塩化ルテニウムから合成した。錯体の分析結果を表1に示す。表1 錯体の分子吸光係数と元素分析値

| 錯体 | ϵ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ | | N % | | H % | | Ru % ³⁾ | |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------|--------|-------|--------|-------|--------------------|-------|
| | 測定値 | 文献値 ²⁾ | 測定値 | 計算値 | 測定値 | 計算値 | 測定値 | 計算値 |
| $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ | 1.84×10^3 | 1.89×10^3 | 23.75 | 23.93 | 5.08 | 5.12 | — | — |
| $[Ru(NH_3)_5Br]Br_2$ | 1.81×10^3 | 1.82×10^3 | — | — | — | — | — | — |
| $[Ru(NH_3)_5I]I_2$ | 2.05×10^3 | 2.10×10^3 | 12.45* | 12.35 | 66.97* | 67.14 | 17.83* | 17.83 |

*放射化分析法による。

p-トルエンスルホン酸、ハロゲン化ナトリウムおよび錯体からなる反応溶液を恒温にしたのち、放射性ハロゲンイオン溶液を加えて反応を開始し、適当な時間毎に溶液の一定量を採取した。クロロおよびブromo錯体の反応では、採取液を氷冷した硝酸銀溶液に加えて、ハロゲン化銀として沈殿させ、上澄液中の錯イオンに含まれる放射能を測定して反応率を決定した。ヨード錯体の場合は、硝酸銀による錯体の分解が認められたので、陰イオン交換樹脂(アンバーライト IR4B)と振盪したのち、上澄液中の錯体の放射能を測定した。遊離のハロゲンイオンの捕集率として、 Cl^- : 100%, Br^- : 98.5%, I^- : 99.5% が得られたので反応速度の算定の際に補正した値を用いた。

放射性トレーサーとして、 ^{36}Cl , ^{82}Br , ^{131}I を用い、 ^{36}Cl の β 線はG.M.カウンターで、 ^{82}Br , ^{131}I の γ 線はウエル型、NaI(Tl)-シンチレーションカウンターで測定した。

結果：反応は半減期の8~10倍の時間たわって行い、McKay式、(1), (2)によって反応速度を算定した。

$$\ln \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right) = -\frac{a+b}{ab} R t \quad (1)$$

$$R = \frac{0.693 ab}{(a+b) T_{1/2}} \quad (2)$$

ここで、 a は錯体の濃度、 b はハロゲンイオン濃度を示す。交換速度 R は錯体の濃度に関して一次、ハロゲンイオン濃度に関して零次(図1)であることが判った。従って、律速段階において、ハロゲン配位子の結合形成が含まれないことが判った。

$$R = k [\text{Complex}] \quad (3), \quad k = 0.693 \text{ 分} / (a+b) \cdot T_{1/2} \quad (4)$$

(4)式から速度定数 k を求め、イオン強度に対してプロットした結果(図.2)から速度定数におよぼすイオン強度の効果は認められないので、律速段階においては無荷電の化学種が関与していることが推定された。なお水素イオン濃度について速度におよぼす効果は認められなかった。

Arrhenius プロット(図3) から得られた活性化エネルギーを次に示す。

クロロ錯体: 21 Kcal/mol, ブロモ錯体: 23 Kcal/mol, ヨード錯体: 30 Kcal/mol.

類似の錯体の酸加水分解速度⁴⁾と比較した結果、加水分解速度定数よりもやや小さな値を示すことが判ったが、活性化エネルギーについては、ヨード錯体の場合を除き、ほとんど同一の値であることが判った。

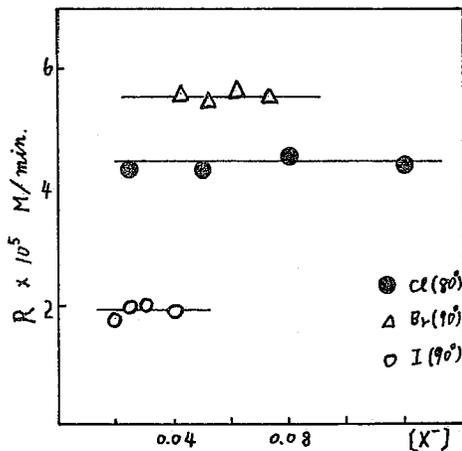
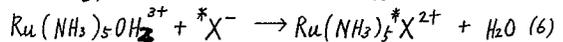
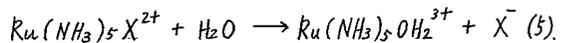


図1. R vs. $[X^-]$

以上の事実から、交換反応はアコ化反応が先行し、これが律速になる。次いで H_2O とハロゲンイオンとの速い交換が起ると考えられる。



交換速度はクロロ、ブロモ錯体の間には大きな差はなく、ヨード錯体ではかなり小さい。最も結合が弱いと考えられるヨード錯体の速度が小さいことから、反応(5)は S_N-1 (lim) 機構では考えられない。

文献: 1) D. A. D. Allen, F. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5895 (1967).

2) J. A. Stritar, H. Taube, *Inorg. Chem.*, **8**, 2281 (1969).

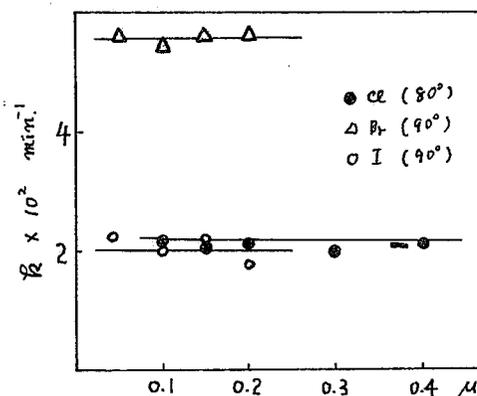


図2. R vs. μ

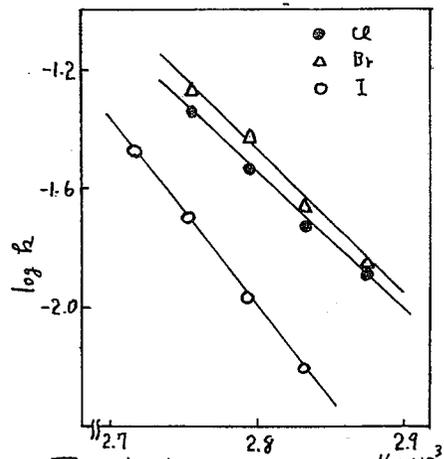


図3. Arrhenius プロット $1/T \times 10^3$

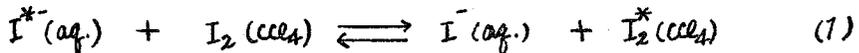
3) Y. Yamasato, A. Ohyoshi, unpublished work. 4) J. A. Broomhead, *Inorg. Chem.*, **1**, 2519 (1962).

水溶液中におけるヨウ化物と過ヨウ素酸塩の反応

東教大・理

池田長生, 〇高橋 泰子

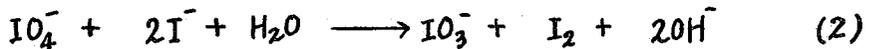
目的 筆者らはつきに下記の同位体交換反応を利用して, 雨水, 海水などの環境試料に含まれる放射性ヨウ素の形態別分析法について報告した。¹⁾



この方法は試料水に適当量の I^{-} 塩を加え, pH 1 に調整して, 一定量の I_2 を含む四塩化炭素溶液と振り混ぜ, 交換平衡に達してから, 四塩化炭素層の放射能を測定することにより, $I^{*} + I_2^{*}$ の放射能を求め, 他方 pH 4 で同様の実験を行うことにより, I^{*} の形の放射性ヨウ素の放射能を求めることに基づいている。

このさい, IO_4^{-} の形の放射性ヨウ素が存在する場合には, IO_4^{-} の同位体交換反応に関する知見が欠乏しているために, pH 4 における四塩化炭素層の測定値に, IO_4^{-} が寄与しているかどうか未知である。

IO_4^{-} は中性ないし微酸性において, I^{-} と下記の反応を行う。



本研究においては, ^{131}I で標識した I^{*} をトレーサーとして, 上記の反応を検討し, IO_4^{-} と I^{-} あるいは I_2 との間の同位体交換反応の有無についてしらべた。

方法 IO_4^{-} と I^{-} のモル比を 1:1 (IO_4^{-} 過剰), 1:2 (等量), 1:4 (I^{-} 過剰) の割合にそれぞれ分液漏斗中で室温で反応させ, 反応終了後, 生成した I_2 を四塩化炭素で抽出して, 四塩化炭素層の放射能 (A) と抽出された I_2 の重量 (W) を測定する。最初に用いた I^{*} の放射能と重量をそれぞれ A_0, W_0 とし, 次式により希釈係数 δ を定義する。

$$\frac{A_0}{W_0} = \delta \cdot \frac{A}{W} \quad (3)$$

いま, 式(2)において, IO_4^{-} と I^{-} との間に同位体交換反応が起るなければ, 混合比 1:1, 1:2, 1:4 いずれの場合においても $\delta = 1$ となるはずであり, もし交換反応が行われれば $\delta > 1$ となるはずである。

実験は pH 0.8 ~ 6.4 の範囲で行い, δ を求め, 同位体交換反応の有無をしらべた。

分液漏斗に H_2O と HNO_3 (0.1N ~ 1N) 合わせ 25 ml, KI^{*} 溶液 (0.1 ~ 0.2 mg/ml) 10 ml, それに KIO_4 溶液 (0.1 ~ 0.2 mg/ml) を入れ振り混ぜ, 生成する I_2 を

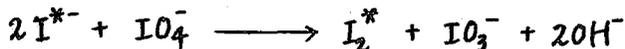
20 ml の四塩化炭素に抽出し、その 5 ml を NaI シンチレーションカウンターで測定し、四塩化炭素層の放射能 A を求め、残りの四塩化炭素層は分光光度計にかけ、生成した I_2 の重量 W を求めた。

結果 得られた結果を表 1 に示す。

表 1 δ 値

| pH | 混合比 $(I^- : IO_4^-)$ | | |
|-----|----------------------|-------|-------|
| | 1 : 1 | 1 : 2 | 1 : 4 |
| 0.8 | 1.05 | 1.00 | |
| 1.2 | 1.02 | 1.02 | 1.02 |
| 2.2 | 0.99 | 1.01 | 1.01 |
| 3.0 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |
| 5.0 | 1.00 | 0.98 | 1.00 |
| 6.0 | | 1.00 | |
| 6.4 | | 1.00 | |

上の表が示されるように δ はほぼ 1 となり、従って反応は



のように行われ、 I_2 のヨウ素原子は I^- から来、 IO_3^- のヨウ素原子は IO_4^- から来ると、および IO_4^- と I^- 、 IO_4^- と I_2 の間には同位体交換反応のないことが示された。

ヘキサアンミンコバルト(II)カチオンによるアクチノイド錯体の沈殿
酒石酸錯体の沈殿

原研 上野 馨 ○星 三千男

アクチノイド, ランタノイドのうちの数種のものについて, その酒石酸錯体とヘキサアンミンコバルト(II)塩(ルーテオ塩)によって作り出される化合物を調べた。

① IV価のトリウム, フルトニウム化合物

ルーテオ塩濃度, 酒石酸濃度, 溶液のpH値の関数として, 沈殿せずに溶液中に残るフルトニウム, トリウムの量を追跡し, 化合物と得るための条件を調べた。トリウム, フルトニウムとも大体同じような行動をとることがわかった。pH値変化の実験においては, pH4付近で極小値を示すとともにpH5付近では極大値を示す曲線になった。pH2.5以下では化合物は得られなかった。pH5以下の領域とpH5以上の領域では生成する化合物が異なる結果であると考えられる。pH4付近で得られた化合物は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{TR}(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であることを示した。酒石酸イオンと硫酸イオンおよびチオシアン酸イオンの共存下においても, 硫酸イオンあるいはチオシアン酸イオンがトリウムに配位できず, 全く酒石酸イオンのみの場合と同じ化合物が得られたことから, 化合物中においては, 酒石酸イオンは三座配位子として作用し, トリウムは六配位錯体を形成しているものと推定した。フルトニウム化合物もトリウムの場合と全く同じ配位状態をとっていることは, その組成, 沈殿行動の類似性から結論できる。pH5以上の領域のものは, はっきりした組成のものをまだとらえていない。

② VII価のウラン化合物

この場合には, 溶液のpH値が7以下では殆んど化合物は得られない。pH8.5付近で得られた化合物は, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{UO}_2(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成である。

③ VIII価のランタン, ネオジムの化合物

ランタンの場合は, IV価の元素, VII価の元素の実験を行ってきた 0.08M 酒石酸 $\text{Me. ca. } 4 \times 10^{-3}\text{M}$ の濃度では, ランタン-酒石酸の錯体溶液は, pH8以上になってはじめて形成され, それとともにルーテオ塩との化合物も得られた。pH8.5付近で得た化合物は, 熱分析等の結果から $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{La}(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成であることがわかった。一方, ネオジウムはpH5付近から酒石酸錯体溶液が得られるとともにルーテオ塩との化合物も得られた。pH値の関数として得られた上澄液中に残ったネオジウムの量を表わす曲線は pH7付近に極大値を示した。IV価の元素の場合と同様に極大値を示す pH7付近を境にして異なる化合物が得られることを示

しているものと考えられる。pH5付近で得た化合物は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Nd}(\text{tart})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であることがわかったが、pH7以上で生成するものについては、確かな組成がわかっていない。

以上のことから、酒石酸錯体とルーテオ塩によって作り出される化合物では、使用する酒石酸溶液のpHによって、その酒石酸イオンの配位する仕方が影響されるが、それ以上に中心金属原子の電荷数がより大きな意味をもつことがわかった。即ち、トリウム、フルトニウム(IV)ではpH4付近ですでに、酒石酸イオンは $(\text{tart})^{2-}$ として三座配位子として作用しているのに反して、II価の金属では、そのような状態のものは、酒石酸溶液のpH値をあげても現在まで、得られていない。

⑩ リンゴ酸、コハク酸、マロン酸錯体

酒石酸と同じく、他の有機二塩基酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸についても、pH変化、濃度変化等の実験を行った。しかし、リンゴ酸とウラン(VI)の場合にのみ、pH8付近でルーテオ塩との化合物を簡単に得たに過ぎなかった。フルトニウム(IV) 3mg Pu / 3.5ml を含む、これら各種有機二塩基酸、0.2M, pH4.1~4.2の溶液の吸収スペクトルを測定した。その結果、500 m μ , 1050 m μ 付近の吸光度の大きさは ①シュウ酸 ②酒石酸 ③リンゴ酸, ④マロン酸であった。コハク酸の場合には、フルトニウムの加水分解物が生成し、錯溶液は得られなかった。酒石酸、それにリンゴ酸の場合にはウラン(VI)のみであるが、ルーテオ塩との化合物が前述の通り得られたことは、錯形成剤の錯形成能がこれらの化合物を水溶液から沈殿として、簡単に得るためには、非常に大きな役割をになっていることがわかる。

コバルト・ α -ニトロソ- β -ナフトール塩への放射性核種の共沈挙動 とくにルテニウムの化学種の影響 について

(放医研) ○ 渡利一夫 今井靖子 伊沢正実

緒言 α -ニトロソ- β -ナフトールは、古くからコバルトの沈殿試薬として知られ鉄鋼中あるいは原子炉材料中の微量コバルトの定量法に使用されてきた。

また、この試薬がコバルトと特異的に反応する性質は、海水中の放射性コバルト (^{60}Co) の分離定量法として利用されている。¹⁾

コバルトの α -ニトロソ- β -ナフトール塩を酸性溶液、主として、塩酸溶液中で生成させたときの代表的な核分裂生成物および誘導放射性核種の共沈挙動について、さきに報告²⁾したが、本実験では、とくに、放射性ルテニウムを中心にして、引き続き共沈挙動の検討を重ねた。

ルテニウムがニトロソナフトールと錯塩を生成することに関してはいくつかの報告があり吸光度法によるルテニウムの定量もおこなわれている。^{3), 4), 5)}

また、近年、 Ru(III) および RuNO(III) との錯塩生成の相違についてもしらべられている。^{6), 7)}

本実験では、ルテニウム塩化物、として、核燃料再処理廃液中の重要成分であるニトロシルルテニウムのニトрат化合物、ニトロ化合物などについて、それぞれのコバルト・ α -ニトロソ- β -ナフトール塩への共沈挙動をしらべた。同時に他の重要な核種 ^{95}Zr , ^{144}Ce , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{59}Fe , ^{60}Co についても検討を加えた。

方法 文献にしたがい合成した上述の放射性ルテニウム (^{106}Ru) を添加した各種溶液 50 ml にコバルト担体溶液 0.5 ml ($5\text{mg}/\text{ml}$) を加え、これに、 α -ニトロソ- β -ナフトールのアルコール溶液または酢酸溶液 10 ml (1%) を加えてコバルト・ α -ニトロソ- β -ナフトール塩の沈殿を生成させる。沈殿を濾過あるいは遠心分離したのち溶液中の放射能を測定し ^{106}Ru の共沈率をもとめた。また、沈殿をクロロホルムなどの有機溶媒で溶解したときの挙動についてもしらべた。

結果 コバルトの α -ニトロソ- β -ナフトール塩は微アルカリ性から酸性の広い pH 領域で定量的に沈殿を生ずるので、共沈実験は pH 8 以下の酢酸-酢酸ナトリウム溶液および 2N 以下の塩酸溶液中でおこなった。

ルテニウムの共沈挙動は化学種によって大きな差異があることがみとめられた。たとえば pH 7 において、 Ru -塩化物は室温でほぼ定量的に共沈するのに対し RuNO -ニトрат化合物は約 50%、そして RuNO -ニトロ化合物は、ほとんど共沈しない。

^{106}Ru を添加後、共沈操作をおこなうまでの時間が長くなると、 Ru -塩化物

$RuNO$ -塩化物、 $RuNO$ -ニトрат化合物は、いずれも共沈率は減少する傾向がみられ、 Ru -塩化物にその影響が著しい。時間経過によるこの様な現象は、水酸化第二鉄への、これらの核種の共沈現象とは逆の傾向である。 $RuNO$ -ニト化合物の場合には、この様な現象はみとめられない。

塩酸溶液中における共沈挙動は、上述のいずれの化学種とも酸濃度の増大にしたがい共沈率は減少する。

また、加温することにより、いずれの化学種も室温のときにくらべ共沈率は増大する。

^{106}Ru 以外の他の核種は pH 7 において、 ^{95}Zr , ^{144}Ce , ^{60}Co , ^{59}Fe は、いずれもほぼ定量的に共沈するが、塩酸溶液中からは、 ^{60}Co のとく他核種は酸濃度の増大にしたがい共沈率は減少する。 ^{137}Cs , ^{90}Sr , はいずれの溶液中からも共沈しない。

いったん生成したコバルト塩の沈殿はかなりの強酸性溶液でも溶解しないが、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶であるので、逆抽出あるいは再共沈操作などにより、 ^{60}Co と他核種を分離することが可能である。しかし ^{106}Ru に関しては、その挙動に注意が必要である。すなわち、ルテニウムの化学種による異なった挙動は、ルテニウムの α -ニトロソ- β -ナフトール錯塩の生成の程度が関与しているものと考えられる。 $Ru(III)$ イオンに比し $RuNO(III)$ イオンが α -ニトロソ- β -ナフトールと錯塩を生成しにくいことは知られており、また、 $Ru(III)$ イオンの減少は錯塩生成を抑えて共沈率を減少させるものと考えられる。

したがって、化学種が不明なとき、あるいは、いくつか混在しているときは、前処理によりなるべく同一の化学種にすることが必要である。

コバルト担体量、温度、液量、時間変化などのおよぼす影響をしらべ、放射化学分析をおこなう場合の基礎データをあつめた。

文献

- 1) 「特定微量指標核種の系統分離分析法に関する試験研究」
日本分析化学研究所 (1971)
- 2) 今井, 渡利, 伊沢 : 日本化学会第24年会 (1971)
- 3) 田中, 甲田 : 名工言式報 5 428 (1959)
- 4) D. L. Manning, O. Mains : *Anal. Chem.*, **34** 94 (1962)
- 5) C. Konecny : *Anal. Chim. Acta*, **29** 423 (1963)
- 6) C. Konecny : *ibid.* **31** 352 (1964)
- 7) C. Konecny : *Z. Phys. Chem.*, **225** (1969)

フェロシアン化金銅の組成とRIの吸着特性

(放医研)

○河村正一, 柴田貞夫, 黒滝克己, 大網保司, 伊澤正實

さきに、フェロシアン化ナトリウムと硝酸亜鉛を出発原料として、混合比率を変えて一連のフェロシアン化亜鉛を作り、その組成とRIに対する吸着特性をしらべた。その結果、混合比率が組成やRIの吸着特性に関連のあることが分かった。このような関係が他のフェロシアン化合物にもみられるかどうかしらべるため、今回はフェロシアン化ナトリウムと硝酸銅を出発原料として、混合比率を変えて一連のフェロシアン化銅の化合物を作り、生成した化合物の組成やRIに対する吸着特性などの関係を主にしらべた。

実 験

吸着体の調製：0.1M $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 容に対し 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10, 3, 2, 1, 0.1 容の割合に混合して沈殿を作った。沈殿は濾過、水洗、風乾後ふるいでふるい、200-300 メッシュをバッチ法に用いた。これらの吸着体はそれぞれ、No.1, 2, 3, 4, 5 と呼ぶ。

吸着率の測定：吸着体 0.1g に RI を含む溶液 (約 5 万 cpm/ml) 5 ml を加え一定時間ふりませたのち、遠心分離 (5000rpm, 5 分間) 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算出した。

吸着体の銅と鉄の定量法：吸着体 1g に濃硫酸を加えて加熱分解し、塩酸を加えて再び蒸発乾固し、8M 塩酸を加えて溶解した。この溶液にイソプロピルエーテルを加え鉄を溶媒抽出分離。水相を蒸発乾固しイソプロピルエーテルによる溶媒抽出を 2 回くり返した。水相 (Cu 溶液) を蒸発乾固し 2.5M 塩酸溶液を加えて溶解、Dowex 1×8 カラムに流し微量の Fe をイオン交換樹脂に吸着させ Cu と分離した。カラムに吸着した Fe は 0.5M 塩酸溶液で溶出分離しイソプロピルエーテル (Fe 溶液) に合しイソプロピルエーテルを留去した。分離した Cu あるいは Fe に、それぞれ水を加えて定容とし、Cu は PAN, Fe はバリアミンブルー-塩酸塩を指示薬として 0.01M EDTA 標準液でそれぞれ滴定した。

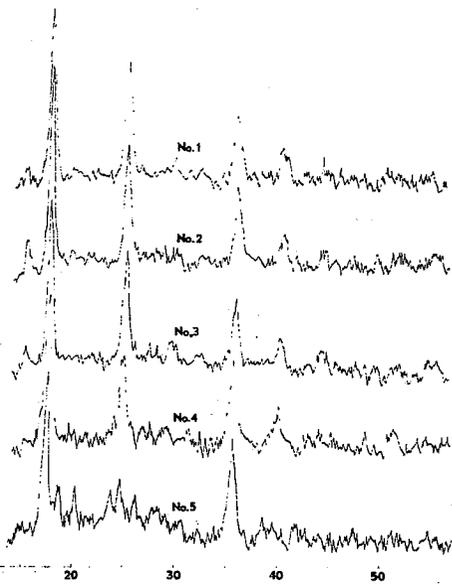
結 果

(1) 吸着体 No.1, 2, 3, 4, 5 の組成の検討：前記の方法で Cu と Fe を定量した結果を第 1 表に示す。No.1-3 の Cu と Fe の比率はともに 2, Fe は $\text{Fe}(\text{CN})_6$ に対応するので、これらの化学種は $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ である。No.5 の Cu と Fe の比率は 1 で、 Na^+ の吸着率が高いので No.5 は恐らく $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ であろうと考えられる。No.4 の Cu と Fe の比率は 1.3 で両者が混合しているのであろう。

第1表 吸着体の定量結果

| No. | mM | | Cu/Fe |
|-----|------|------|-------|
| | Cu | Fe | |
| 1 | 31.2 | 15.9 | 2 |
| 2 | 34.7 | 17.6 | 2 |
| 3 | 32.2 | 16.9 | 2 |
| 4 | 24.1 | 18.7 | 1.3 |
| 5 | 19.4 | 19.4 | 1 |

これらの吸着体をそれぞれX線回折法(粉末法)でしらべた結果が右図である。No.1-3は共通のX線パターンをもち、No.5も持長のあるX線パターンをもちている。No.4のX線パターンはNo.5とNo.1-3に共通するX線パターンの混合であり、これらのX線パターンはともに吸着体の定量による推定とむじんしなかつた。



(2) No.2とNo.5の吸着特性の比較: 前記の実験結果からフェロシアン化銅調製の際、硝酸銅をフェロシアン化ナトリウムの10倍から0.1倍まで加えた範囲内では、2種類 (No.1-3とNo.5) の吸着体が生成することが分かった。そこでNo.1-3の代表としてのNo.2とNo.5を使いCsに対する吸着特性の相違をしらべた。はじめに0.1M塩酸溶液中のCsの吸着速度をしらべたが、ともになり早く吸着平衡に達することが分かった。つぎにNo.2とNo.5にCsが吸着した場合、両者から溶出するイオン種、溶出、吸着の比率をしらべた。このためバッチ法で吸着体3gに¹³⁷CsでラベルしたCsCl₂溶液100mlを加えて、吸着平衡になるまでふりまぜ放射能の減少から吸着Cs量を算出した。一方、外部溶液中に溶出したCuはEDTA標準液で滴定した。その結果、第2表に示すように

第2表 No.2の吸着溶出比率

| 外部溶液 | mM | | Cs/Cu |
|-----------------------------------|------|------|-------|
| | 吸着Cs | 溶出Cu | |
| 10 ⁻³ MCs ⁺ | 1.0 | 0.5 | 2 |
| 10 ⁻² MCs ⁺ | 9.4 | 4.5 | 2 |
| 10 ⁻¹ MCs ⁺ | 41 | 13 | ~3 |

No.2の場合、外部溶液にはCuが溶出し、10⁻³MCs⁺、10⁻²MCs⁺溶液での吸着Csと溶出Cuの比率は、ともに2でイオン交換による吸着であることを示した。濃度を増した10⁻¹MCs⁺でのCs/Cuは3となりイオン交換以外の吸着が

わずかに加わることが分かった。No.5はCsを吸着するがCuは溶出しなかつた。Cs吸着によつてNo.5から何が、どの程度の比率で溶出するか検討し、その結果を報告する。

固-液相分配(共沈殿)の定量的取扱い

3A-7

— シュウ酸塩の共沈殿 —

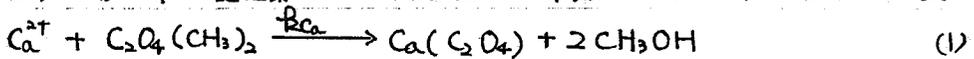
(近畿大・理工)・宗像 豊, 豊増茂樹, (京大・化研) 重松恒信

1. 固-液相分配(共沈殿)はイオン活動度, 溶解度, 結晶形, 温度などによって影響されることは定性的には良く知られている。大部分の均-系共沈殿は対数分布則に従う。しかし対数分布則はこれらの因子と分配係数との定量的関係については何にも予測しえない。均-系共沈殿には通常エステル加水分解反応を利用する方法がよく用いられているが, 一般に加水分解反応は金属イオンによって促進される。従来, この金属イオンの触媒作用を全く無視して分配が論じられてきた。本研究では金属イオンの存在下でのジメチルシュウ酸の加水分解反応を検討し, アルカリ金属^(カ)及び希土類元素のシュウ酸塩の共沈殿における分配係数と沈殿生成速度, 溶解度などから定量的に取扱うことである。

2. pHを調整したcarrierとtracer成分を含む水溶液にジメチルシュウ酸を加え, 60°Cの恒温浴中で陰極に沈殿を生成させ一定時間ごとにガラスフィルターを通してsamplingする。carrier成分の沈殿率はEDTAによるキレート滴定法で, tracer成分の沈殿率はそのisotopeを用いて求めた。

3. 希土類元素(Ln³⁺)やアルカリ金属(Ca²⁺, Sr²⁺)のシュウ酸塩の沈殿生成速度はいずれも金属イオンの濃度に対して一次反応である。希土類元素はジメチルシュウ酸の加水分解反応を著しく促進し, 希土類元素のイオン半径が減少するにつれて, ^(カ)すなわち電気陰性度が增大するにつれてその触媒作用が増大する。一オアルカリ金属イオンはほとんど触媒作用を示さず, 沈殿生成速度は希土のそれとは比較はるかに小さい。

今シュウ酸カルシウムで希土類元素と共沈殿する場合について考えてみよう。カルシウム及び希土類元素のシュウ酸塩の生成反応は次のように表わされる。



ここで R_{Ca} , R_{Ln} はカルシウム及び希土類元素・シュウ酸塩の生成反応の割合の速度定数である。この反応は一次反応であるので, 沈殿(固相)の微小量の増加は次のようになる。

$$-d[\text{Ca}] = R_{\text{Ca}}[\text{Ca}]dt \quad (3)$$

$$-d[\text{Ln}] = R_{\text{Ln}}[\text{Ln}]dt \quad (4)$$

もし固相の表面と液相とα向に平衡が保たれるならば分布係数は次のように表わされるだろう。

$$\lambda = \frac{d[L_n]/([L_n] - d[L_n])}{d[Ca]/([Ca] - d[Ca])}$$

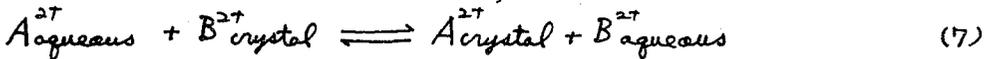
$$\doteq \frac{d[L_n]/[L_n]}{d[Ca]/[Ca]} \quad (5)$$

(5)に(3)と(4)を代入して

$$\lambda = \frac{R_{Ln}}{R_{Ca}} \quad (6)$$

(6)式は分布係数λが tracer 及び carrier の沈殿生成反応のみにおける速度定数の比に等しいことを示している。計算値、 R_{Ln}/R_{Ca} 、と実測値、 λ_{obs} 、とを比較を表1に示す。結果は非常によい一致を示している。すなわち、アルカリ金属-希土類系では沈殿生成速度比分配を支配している。

Ca-Sr 系では実測値と計算値とは一致しない。この系については別の速度段階を考慮する必要がある。Feibushらは分布係数λは溶解度種の関数として表わすことができたと提案した ($L_n - L_n$ 系については試みは実測値とは一致しないが下付けた)。^相二価のシュウ酸塩、 $A(C_2O_4)$ と $B(C_2O_4)$ 、の共沈殿については考えよう。固相の表面と液相と次の平衡が存在するとしよう。



この平衡の free energy change は

$$\Delta F = RT \ln \frac{(A_c)(B_{aq})}{(A_{aq})(B_c)} = RT \ln \frac{S_B(C_2O_4)}{S_A(C_2O_4)} \quad (8)$$

() は activity, S は溶解度種である。従って、

$$\frac{(A_c)(B_{aq})}{(A_{aq})(B_c)} = \frac{S_B(C_2O_4)}{S_A(C_2O_4)} = \lambda$$

すなわち分布係数は溶解度種の比に等しい。実際の $Ca^{2+} - Sr^{2+}$ 系では実測値 ($\lambda_{obs} = 3.70$) と計算値、 $S_{Sr}(C_2O_4) / S_{Ca}(C_2O_4)$ ($= 3.0$)、はかけ違いを示す。

表1. 実験工から分布係数と沈殿生成速度定数の比とα比較 (carrier = Ca^{2+})。

| Tracer | pH | CH ₃ COOH | λ_{calc} | λ_{obs} | $\lambda_{obs}/\lambda_{calc}$ |
|-----------|------|----------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|
| Lu^{3+} | 4.50 | 3N | 12.0 | 11.7 | 0.98 |
| Y^{3+} | 4.50 | 3N | 9.43 | 8.60 | 0.91 |
| Ce^{3+} | 4.50 | 3N | 7.50 | 8.60 | 1.15 |
| Eu^{3+} | 4.50 | 3N | 8.29 | 9.90 | 1.19 |
| Eu^{3+} | 4.50 | 2N | 7.87 | 11.9 | 1.51 |
| Eu^{3+} | 4.50 | 1N | 17.7 | 16.0 | 0.90 |
| Eu^{3+} | 4.00 | 2N | 21.8 | 24.5 | 1.12 |
| Eu^{3+} | 4.00 | 1N | 38.2 | 34.5 | 1.23 |

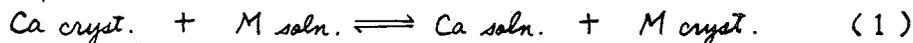
(京大 化研) 藤野 治 ○松井正和
田伏正之 重松恒信

1. 緒言 *Dalphin*らの報告によれば、人体は1日1.2gのカルシウムを摂取し、そのうち0.45gが *exchangeable pool* に選ばれる。ここから1日0.5gのカルシウムが骨格層に移り、また同量が骨格部からでていったカルシウム代謝を行っている。骨格部の主成分であるヒドロキシアパタイトは $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の組成をもつ六方晶形で地球化学的にも興味ある物質である。近年、放射性物質として或いは工場排出物として体内に金属イオンを摂取する危険が多くなっている。これらのうち多くは骨格部に蓄積されることはR.Iの沈積器官に関する表をみれば明らかである。

ある溶液から徐々に沈殿が析出するとき、それにもなって共存する金属イオンがある規則性をもって共沈殿されることが観察される。このような固相-溶液相間の分配が骨格のカルシウム代謝にもなう金属イオンの分配の基本現象であると考えられる。演者らは以前ストロンチウムおよび亜鉛イオンのヒドロキシアパタイトに対する共沈殿挙動について報告してきた。今回はこれらのイオンについてさらに検討し、またその他カドミウム、希土類元素、鉛イオンなどの共沈殿挙動について検討した結果を報告する。

2. 実験 放射性トレーサーを含む金属イオン、緩衝剤としてエチレンジアミンおよび適量のキレート剤を含む500mlの0.02M硝酸カルシウム溶液をエrlenmeyerフラスコにとり、pHを調節したのち80°Cの恒温槽に入れる。炭酸ガスの混入を防ぐために窒素ガスを通じ、マグネチックスターラーでかきまぜながら、一定速度で極めて徐々に0.1Mリン酸水素アンモニウムを導入する。適当な時間毎に上澄液をとり、遠心分離したのちカルシウム量はEDTA滴定で、また共存する金属イオンは放射能測定または他の方法で定量し、分配係数を求めた。

いまアパタイト沈殿中のカルシウムと溶液中の金属イオン(2価)との間に次式が成り立つとする。



溶液中に錯生成剤が共存すれば、金属イオン濃度は次式で求められる。

$$C_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i \right\} \quad (2)$$

$$C_{\text{M}} = [\text{M}^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i \right\} \quad (3)$$

みかけの分配係数は1)式が平衡系にあるときは次式で与えられる。

$$K'_M = \frac{C_{Ca} (m_M)_{cryst.}}{C_M (m_{Ca})_{cryst.}} \quad (4)$$

また結晶表面と溶液との間のみ平衡が成り立つときは次式を得る。

$$K'_M = \log \left(\frac{C_M, initial}{C_M, final} \right) / \log \left(\frac{C_{Ca, initial}}{C_{Ca, final}} \right) \quad (5)$$

上の値と、2), 3) 式より真の分配係数を求めることができる。

3. 結果 a) Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} はいずれの場合も対数分布則にしたがって共沈殿してくるが、3種の希土類元素は不規則な共沈殿挙動を示した。b) ストロニウムおよび鉛系において固溶体を生成していることがX線解析から確認された。たとえば、ストロニウム-カルシウムアパタイトにおいては表1に示されるようにストロニウム含量が増加するにつれて格子定数が増加する。このストロニウムおよび鉛のアパタイト化合物は合成されているが、他の金属イオンでは合成できないため、亜鉛、カドミウムなどにおいては固溶体の存在を確認できなかった。c) ストロニウムイオンのみその分配係数は1より低い。しかし分配係数はストロニウム濃度を大きく増加させても殆んど変化しない。また前に述べたように固溶体を作ることから、アパタイト中で安定に存在していることが判る。これがストロニウムの生物学的半減期が非常に長い理由の一つかも知れない。d) 他の元素 (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Rare Earth) の系では分配係数が非常に高いため、適当なキレート化剤を適量入れて、みかけの分配係数を低くする必要がある。したがって真の分配係数はみかけの分配係数と式2), 3) から求めなければならない。ここではカドミウムと亜鉛系を比較してみる。カドミウム系において、溶液中の若干のキレート化剤の濃度および pH におけるみかけの分配係数から真の分配係数を求めた所、大体一定の値を得る。一方亜鉛系においてはエチレンジアミン濃度の低いときに分配係数は低下する(表2)。これは亜鉛濃度がある濃度より低いときは分配係数は濃度の影響を受けないが、濃度が高くなると分配係数が次第に減少するため生じる。同様な現象がカドミウムや鉛にも観察されるが、これらの方がその限界濃度がかなり高い。亜鉛、カドミウムはともにアパタイト化合物を作らないが、カルシウムアパタイト中で亜鉛よりカドミウムの方が少し安定なのは、イオン半径がカルシウムにより近いためかも知れない。e) その他 Pb^{2+} , Rare Earth 系についても論じる。

表1 カルシウム-ストロニウムアパタイトの格子定数

| $\%Ca+Sr, \%$ | $a_0, \text{Å}$ | $c_0, \text{Å}$ |
|---------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 9.417 | 6.870 |
| 14.5 | 9.471 | 6.924 |
| 20.0 | 9.494 | 6.966 |
| 42.3 | 9.559 | 7.039 |

表2 亜鉛およびカドミウム系の分配値

| | C_{en}, M | $\log K'_M$ | | C_{en}, M | $\log K'_M$ | |
|----|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|------|
| Zn | 0.50 | 6.09 | } 6.0 | Cd | 0.50 | 3.70 |
| | 0.25 | 5.90 | | | 0.25 | 3.67 |
| | 0.10 | 5.60 | | | 0.15 | 3.81 |
| | 0.05 | 5.31 | | | 0.10 | 3.63 |

av. 3.7

