

B 会 場





液-液分配系における  $^{106}\text{Ru}$ — $^{106}\text{Rh}$  の迅速分離と化学的挙動。

I B 1

京大理, 高松武次郎・小山睦夫・藤永六一郎

ルテニウム(IV)は, O-フェナントロリンと極めて置換不活性な錯体を生成し, このものは,  $\text{I}^-$  や  $\text{ClO}_4^-$  等の大きな陰イオンとともに比較的誘電率の大きい有機溶媒によく分配することは良く知られている。ロロジウムは, 3価のもの O-フェナントロリンと安定な錯体を作る事実は記載されているが<sup>1)2)3)</sup>, これら文献に述べられていることには, 我々若干の疑問をいだいている。

今回,  $^{106}\text{Ru}$  を用いて, トリス O-フェナントロリン Ru(III) 錯体と種々の陰イオンとのイオンペアの液-液分配を明らかにし, 娘核種  $^{106}\text{Rh}$  が水層にある条件下で定量的に逐抽出されること, この分配比は用いる有機溶媒の種類に依存すること, 及び水層の酸濃度の関数であることなどが明らかになった。この現象を核変換の効果と, 環境(溶媒)の効果との両面より考察するために以下の実験を行った。

$\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$  は,  $\text{RuCl}_3$  と過剰の O-フェナントロリン, および少量のヒドロキシルアミン硫酸を 50% エタノールに溶かし,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  を用いて pH を 6 に調整後,  $\text{BaSO}_4$  を沈澱し, 1 昼夜,  $100^\circ\text{C}$  にて還流させる。この母液をフロホルムと n-ヘキサンで洗浄後,  $\text{NaClO}_4$  を用いて  $\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$  として沈澱させた。

$\text{Rh}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_3$  は  $\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$  と同様の方法を用い,  $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$  については, 得られた  $[\text{Rh}(\text{phen})_3]^{3+}$  溶液に塩酸を加えて 5 M HCl 溶液とした後, 2 日間還流させ, 後に  $\text{NaClO}_4$  を加えて  $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$  を沈澱させた。

用いた溶媒は, 特級品を各々の溶媒に適した方法で精製したものを用いた。

ルテニウムの分配:  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  と  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$ , テトラフェニルボレート, ピクリン酸イオン等のアニオンとのイオンペアは, ニトロベンゼン, ニトロメタン, MIBK, アセトフェノン, モノクロルベンゼン, クロホルム等の溶媒に分配されるが, 陰イオンの大きさ, 構造と溶媒の性質によって, 分配平衡は著しく左右される。例えばニトロベンゼンでは, 有機層中で二段解离がおこり, フロホルムでは, 一段解离しか認められない。また, テトラフェニルボレートの様な非常に大きな陰イオンでは, 極性の小さい溶媒中への分配は起こりにくい。

ロジウムの分配: 母液変して生成した  $^{106}\text{Rh}$  は, はたして如何なる化学形を持っているかは明らかではないが, 少なくとも  $[\text{Rh}(\text{phen})_3]^{3+}$  のコンプレキシーオンを保持部分があると考えられるので,  $[\text{Rh}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3$ , および  $[\text{Rh}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$  の分配平衡を検討した。ところが文献に記載されている製法に

従って得られたこれらの化合物のスペクトルは、きわめて良好な一致を示すが、分配平衡から考之れば、電荷の数値が必ずしも上記のものとは一致しないという結論に達した。そこで以後は、我々が正しいと考之る化学形の化合物を用いて実験を行った。Rh(III)(phen)<sub>3</sub> 錯体と過塩素酸イオンのイオンペアは、ニトロベンゼン、ビス(2-クロロエチル)エーテル、1,2-ジクロルエタン等のの溶媒には、比較的よく分配するが、クロロホルム、オルトジクロルベンゼンにはほとんど分配しない。

<sup>106</sup>Rh の逆抽出：<sup>106</sup>Ru を標識した [Ru(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> と過塩素酸イオンのイオンペアは一重クロルホルム、ニトロベンゼン等の溶媒に抽出したのち、水層の溶液組成を変えて、振り混ぜると、溶液組成、および溶媒の種類に応じて、<sup>106</sup>Rh の水層への分配が起る。<sup>106</sup>Rh の半減期は30秒と極めて短いので分層のすみやめである溶媒系に実験がなされるが、図1にその一例を示す。

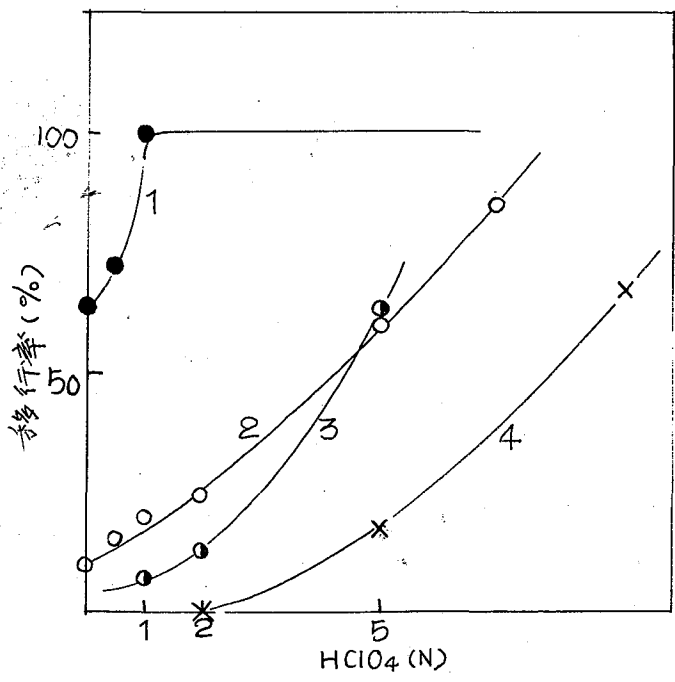


図1：  
 1, 7クロルホルム  
 2, 1,1,2,2-テトラクロルエタン  
 3, オ-ジクロルベンゼン  
 4, ニトロベンゼン

Ref. 1) E. D. McKenzie, J. inorg. nucl. Chem. 32 199 (1970)  
 2) R. D. Gillard, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. chem. Soc. 1951 (1965).  
 3) C. M. Harris, E. D. McKenzie, J. inorg. nucl. Chem. 25, 171 (1963)

静大放射研 ○神原富尚・長谷川田彦・吉岡潤江・仁木政雄  
猪口養司

(1) 緒言

塩酸溶液中で<sup>124</sup>Sb(III)は自己の放射線による効果のため酸化されて<sup>124</sup>Sb(V)に変わることが報告された<sup>1)</sup>。しかし3MHCl以下の低濃度での<sup>124</sup>Sb(III)の自己酸化に関する安定性については未だ検討されていない。かような低塩酸濃度の<sup>124</sup>Sb(III)溶液の調製は化学的tracer利用の点から重要であるので<sup>124</sup>Sb(III)の調製とその安定性についてしらべた。これに関連して<sup>124</sup>Sb(III)と<sup>124</sup>Sb(V)との分離はDowex-1のカラムを用いる方法<sup>2)</sup>によったが、高分子量アミンイオン交換剤(Amberlite-1)を用いる抽出分離法を比較のため検討した。なおまた無担体放射性アンチモンである<sup>125</sup>Sbについての特性(酸化還元性, 吸着性)がKahnら<sup>3)</sup>により報告されており、この結果について考察するとともに塩酸溶液中における<sup>125</sup>Sb(V)の還元性について追試を行なった。

(2) 実験

(a) <sup>124</sup>Sb(III)の調製と安定性: <sup>124</sup>Sb(<sup>124</sup>Sb(V)のHCl溶液, 2.85 mCi/mg)を試料とし、その6MHCl溶液(1mCiの試料を約10<sup>4</sup>倍に希釈)に加熱しながらSO<sub>2</sub>を12分間通じ、45分間煮沸、最後にCO<sub>2</sub>を通じた。この溶液を希釈し、1M, 2Mおよび3MHClとした。これらを試験ビン中で室温で放置し、時間とともに生成する<sup>124</sup>Sb(V)の量をDowex-1カラムを用いる陰イオン交換法<sup>2)</sup>でしらべ、<sup>124</sup>Sb(III)の安定性をしらべた。

(b) Amberlite LA-1による抽出分離  
<sup>124</sup>Sb(V)および<sup>124</sup>Sb(III)の塩酸溶液(各0.5mg/ml, <sup>124</sup>Sbでラベル)を試料とし、この5mlをAmb. LA-1溶液(10%キシレン溶液)5mlで抽出、抽出率と塩酸濃度との関係をしらべた。

(c) <sup>125</sup>Sb(V)の還元: <sup>125</sup>Sb(V)のConc. HCl溶液(50ml)を加熱濃縮して1mlとしたものについて、イソプロピルエーテル抽出法<sup>4)</sup>により<sup>125</sup>Sb(III)の生成率を求めた。

なお計数は、(a),(b),(c)すべての場合井戸型シンチレーションカウンターによる。

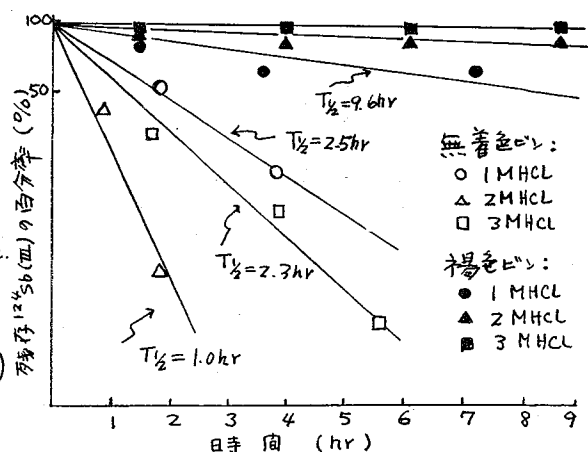


Fig. 1 <sup>124</sup>Sb(III)の安定性

[3] 結果および考察

(a)  $^{124}\text{Sb(V)}$  試料を  $\text{SO}_2$  還元, 煮沸,  $\text{CO}_2$  導通して試料を無着色ビンおよび褐色ビン中にたくわえて  $^{124}\text{Sb(III)} \rightarrow ^{124}\text{Sb(V)}$  の生成率をしらべた結果は Fig. 1 に示す通りである。残存  $^{124}\text{Sb(III)}$  の百分率の対数と放置時間との関係は直線関係を示した。無着色ビン中での酸化がはげしいのは紫外線の効果が大きいことを示し, 3MHCl 試料は褐色ビン中で安定で,  $^{124}\text{Sb(III)}$  の tracer として利用できることを考えた。無着色ビン中で 2MHCl 試料のとき  $^{124}\text{Sb(V)}$  の生成速度が大きいのは  $^{124}\text{Sb(III)} + \text{Sb(V)} \rightarrow ^{124}\text{Sb(V)} + \text{Sb(III)}$  の速度が 2MHCl で極大を示すこと<sup>5)</sup> と定性的によく一致した。他方 Kahn<sup>3)</sup> は比較的濃厚な塩酸溶液中で,  $^{125}\text{Sb(V)}$  は  $\text{Sb(V)} + 2\text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Sb(III)} + \text{Cl}_2 (\text{aq})$  のような反応で  $^{125}\text{Sb(III)}$  に還元されることを報告<sup>3)</sup> しており, その一部を示すと Fig. 2 の通りである。すなわち図は, 塩酸濃度が大きくなるにしたがって  $^{125}\text{Sb(V)}$  の還元率が大になっていることを示している。本法により調製した  $^{124}\text{Sb(III)}$  は  $\text{SO}_2$  および  $\text{CO}_2$  処理により還元脱酸素状態のもの故, 塩酸濃度すなわち Cl<sup>-</sup> 濃度の最も高い 3MHCl 酸性  $^{124}\text{Sb(III)}$  試料が最も安定であることは当然と考えられる。

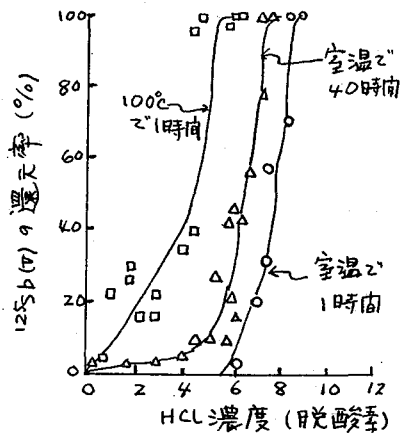


Fig. 2  $^{125}\text{Sb(V)}$  の HCl 溶液中での還元 (Kahn<sup>3)</sup> による)

(b)  $^{124}\text{Sb(V)}$  および  $^{124}\text{Sb(III)}$  について Amberlite LA-1 (10% キロソル溶液) により, 塩酸濃度と抽出率との関係をしらべた結果は Dowex-1 に対する吸着性と塩酸濃度との関係にはほぼ似た関係を得たが,  $^{124}\text{Sb(V)}$  と  $^{124}\text{Sb(III)}$  との迅速な分離法として今後の検討を要すると考えられる。

(c)  $^{125}\text{Sb(V)}$  の conc. HCl 溶液 (50ml) を加熱濃縮して 1ml としたものをいって,  $^{125}\text{Sb(III)}$  が 72% 生成しており, Kahn<sup>3)</sup> による Cl<sup>-</sup> による還元を確認できたが, 現在この還元法による  $^{125}\text{Sb(III)}$  ないし  $^{124}\text{Sb(III)}$  の調製を検討中である。

文 献

- 1) a) 松浦二郎, 戸村静江: 分析化学 6, 205 (1957).
- b) 神原富尚: Radioisotopes 7, 112 (1958).
- 2) T. Kambara, K. Hasegawa, T. Nakamura: Repts. Fac. Sci. Shizuoka Univ., 15, 51 (1970).
- 3) K. H. Johns, M. Kahn: J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 497 (1961).
- 4) N. A. Bonner: J. Am. Chem. Soc., 71, 5909 (1949).
- 5) T. Kambara, K. Yamaguchi, S. Yasuba: "Exchange Reaction" pub. IAEA (1965) p. 101.

新潟大理 ○外林 武 鈴木俊雄

オ4級高分子量アミンによるタンクステンターゲットからの放射性レニウムの無担体抽出分離法について報告する。さらに、本法におけるレニウムの抽出挙動を、塩化トリフェニルアルソニウム-クロロホルム系およびピリジン-クロロホルム系におけるレニウムの抽出挙動と比較検討した。

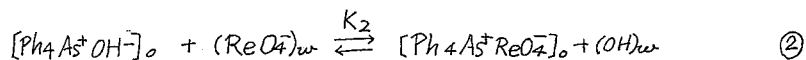
実験方法 放射性過レニウム酸塩の調製:  $WO_3$  を東大核研FMサイクロトロンで陽子照射 (30~40 MeV, 4  $\mu$ A) し,  $W(p, xn) Re$  反応によって放射性レニウムを生成。60日冷却後, 抽出実験に用いた核種は次の通り:  $^{183}Re$  (71 d),  $^{184m}Re$  (167 d),  $^{184}Re$  (38 d);  $^{187}W$  (21.5 d),  $^{181}W$  (140 d)。ここで  $^{183, 181}W$  は  $^{183, 181}Re$  のEC崩壊により生じたものである。上記の放射性核種を含む  $WO_3 (Re^*)$  を  $NaOH$  (4M) にとかし, 1滴の  $H_2O_2$  (30%) を加えた後, 予め調製した  $Fe(OH)_3$  ppt. でスキャベンジし, これを分析用ターゲット試料溶液とした。

検出器:  $NaI$  (TL) 3X3インチ;  $Ge(Li)$  15cc, 800チャンネル波高分析器。

抽出試薬: オ4級高分子量アミン Quartamine T-80 ( $C_nH_{2n+1}$ )<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>X<sup>-</sup> ( $n=8\sim 10$ ), 塩化テトラフェニルアルソニウム (TPA) ( $C_6H_5$ )<sub>4</sub>As<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, ピリジン。  
抽出および逆抽出操作: 所定の  $NaOH$  濃度に調製したターゲット試料溶液 (10ml) を同容の上記抽出試薬のクロロホルム溶液と5分間振りませ, 分相後, 有機相, 水相を, それぞれ所定濃度の  $NaOH$  溶液およびクロロホルムで洗浄し, かのあのかう一定量を取り出し, その放射能値を測定する。

## 結果と考察

Quartamine (QT) および TPA の場合,  $ReO_4^-$  の抽出は単純にイオン交換過程によるものとすると, 次のように表わすことができる。



また,  $ReO_4^-$  の有機相, 水相への分配比  $D$  は  $ReO_4^-$  が無担体 (QT) またはトレーサー量 (TPA) であることを考慮に入れると次のように表わすことができる。

$$D = \frac{[ReO_4^-]_o}{(ReO_4^-)_w} = \frac{[L^+ReO_4^-]_o}{(ReO_4^-)_w} = K \frac{[L^+OH^-]_o}{(OH^-)_w} \quad (3)$$

ここで, "L<sup>+</sup>" は  $R_3MeN^+$  または  $Ph_4As^+$  を表わす。

Fig. 1 は, QT- $CHCl_3$  および TPA- $CHCl_3$  系の  $\log\text{-}\log$  プロットを示す。QT および TPA に



対するグラフの勾配は、それぞれ、1.02, 1.15 であり、式①②で仮定したイオン交換的抽出過程が、QT-CHCl<sub>3</sub>, TPA-CHCl<sub>3</sub>系に大体当てはまることかわかる。抽出種の化学形は R<sub>3</sub>MeN<sup>+</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>および (Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) と推定される。さらに Fig.1 のグラフから式①, ②の抽出定数は K<sub>1</sub> = 5.0 × 10<sup>5</sup>, K<sub>2</sub> = 1.8 × 10<sup>3</sup> と算出した。

さらに①, ②の抽出過程を確認するために、水相中の(NaOH)<sub>w</sub>を変化させて分配比 D を測定した。ここで、[QT] = 10<sup>-4</sup>M, [TPA] = 2 × 10<sup>-5</sup>M であった。その結果を Fig.2 に示す。QT (—○—) および TPA (—●—) に対するプロットの勾配はそれぞれ 0.98 および 1.28 で、これらに対応する K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> はそれぞれ、4.1 × 10<sup>5</sup>, 1.8 × 10<sup>3</sup> と算出された。

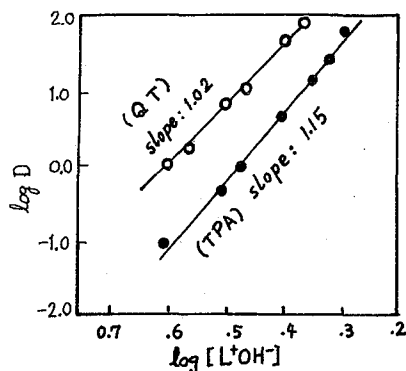


Fig. 1  $\log D : \log [L^+OH^-]$

○— QT-クロロホルム, 3.2 × 10<sup>-2</sup>M NaOH(水相)  
●— TPA-クロロホルム, 0.5 M NaOH(水相)

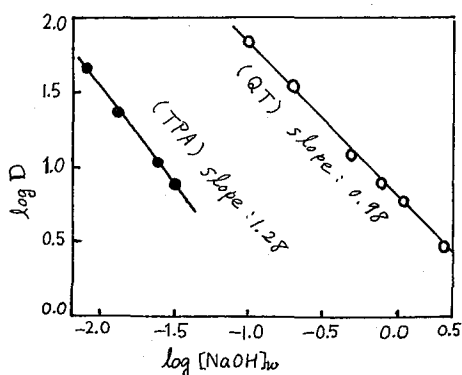


Fig. 2  $\log D$  vs.  $\log [NaOH]_w$

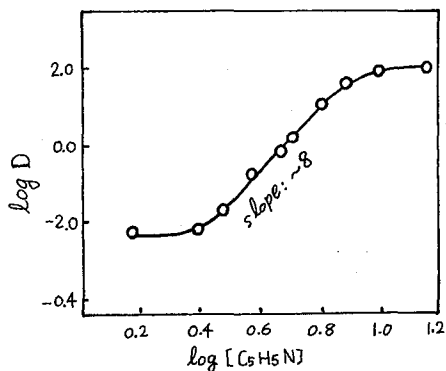


Fig. 3  $\log D$  vs.  $\log [C_5H_5N]$

Fig.3 に 4M NaOH で飽和したピリジン-クロロホルム系による ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> の NaOH 溶液 (4M) からの抽出実験の結果を示す。[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N] = 3~8M の範囲で log-log プロットは直線を示し、その勾配は約 8 であった。

表 1 に ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> の有機相 (QT-クロロホルム) からの鉍酸による逆抽出率を示す。HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> のうち、HClO<sub>4</sub> が最もすぐれていた。

表 1 鉍酸による逆抽出率 (QT-クロロホルム系)

HCl (M)	逆抽出率 (%)	HNO <sub>3</sub> (M)	逆抽出率 (%)	HClO <sub>4</sub> (M)	逆抽出率 (%)
1.2	25.7	0.1	21.0	2.3 × 10 <sup>-3</sup>	84.5
3.0	44.9	1.0	74.8	6.0 × "	94.5
6.0	65.5	1.5	79.8	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	97.6
8.0	66.1	2.0	82.7	5.0 × "	99.5

## β-ジケトンを用いた核分裂生成物の分離—(1) 抽出による濃縮条件の検討

(京大原子炉) 西川 佐太郎

目的：β-ジケトン類のような配位数8個以上を有する有機錯化剤と金属とのキレートは比較的低温にて昇華し、又熱的にも安定なキレートが得られる。又近年、特にβ-ジケトンの誘導体が色々と開発されて、相互分離の困難な希土類元素などもガスクロマトグラフィーで熱的に安定な状態で分離されるようになった。これを核分裂生成物に応用して、生成物を気相系で、昇華法及びガスクロマトグラフィーで分離・同定しようとするものである。

ところで、β-ジケトンはそれ自体すぐれた抽出剤でもあり、後のガスクロ等も分離も考慮して、今回はその抽出の条件を変えて核分裂生成物の分離濃縮条件を検討したので、以下に報告する。

実験：β-ジケトンとしては、比較的低温にて昇華しやすいものや熱的にも安定の良いもの、すなわち TFA, HFA, DPM, PTA の4種類（いずれも市販品）を選んで、これらについての抽出条件を pH 5~9 までの範囲で、主に核分裂生成物の核種についてトレーサー実験を行ない、その挙動を調べた。抽出はβ-ジケトンを 0.1M ベンゼン溶液として、トレーサーの各元素を約 10 μg の硝酸水溶液として用いた。溶媒 8 ml に、水溶液として 3 ml (10 μg の元素を含む) と 5 ml の緩衝溶液 (1M CH<sub>3</sub>COO Na + CH<sub>3</sub>COOH) を加えて約 45 分振とうしたのち、両相より 1 ml ずつ採取して抽出曲線を作った。なお、元素の両相への分配率は、あらかじめ KUR で照射して放射化させた核種を用い、その γ 線及び β 線を測定して決定した (Sr 及び Zr は RI として購入したものを用いた)。U 及び Ba は抽出後、一定量をロ紙に吸着させ原子炉で照射して、その放射能より分配率を決定した。

表1 PTAにおける振とう時間と抽出率

	Sm (%)	U (%)
15 (分)	89.9	87.8
30	94.6	88.8
45	97.5	89.9
60	97.0	84.5

結果：まず振とう時間であるが、表1から明らかのように、45分間の振とうが一番良く、それ以上ではかえって抽出率が悪くなる傾向があるため、今回の実験では45分間振とうするにとした。

HFA 及び DPM については抽出率が悪く、特に HFA はベンゼン溶液よりもクロロホルムの方が適

TFA ; トリフルオロアセチルアセトン

DPM ; デイピバロイルメタン

HFA ; ヘキサフルオロ

PTA ; ピバロイルトリフルオロアセトン

当と思われる。なお、DPMに関してはPH9より高い付近で抽出率が高くなる傾向がある。TFA, PTAは抽出率が高く、前処理としての分離濃縮には良いが、TFAに関してはPH7~8以上でないとい良い抽出率を示さない。又、Baに関しては10%もこの抽出率しか示さない。一方、PTAは図1で示すごとく、PH4~5位でY, La, Ce, Nd, Smなどは100%の抽出率を、又Baに関してはPH8~9では50%以上の抽出率を示す。なお、Zr, MoなどはPH5以下で少し抽出される傾向を示している。このような抽出条件からみれば、前処理としての元素の分離濃縮ではPTAがよりすぐれているようであり、又希土類近傍の元素が特に良く抽出されることより、核分裂生成物としてはこの辺の核種が最高の割合となること、すなわち核分裂を起こしてから10日前後のところで抽出処理をするのが最も得策と考えられる。

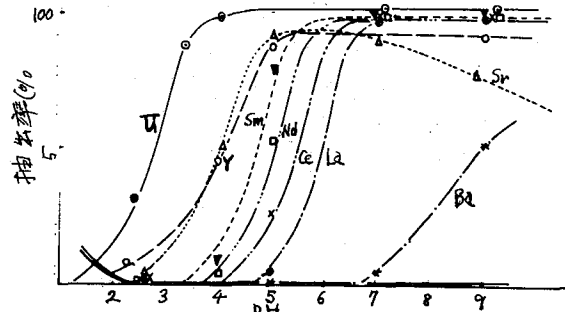
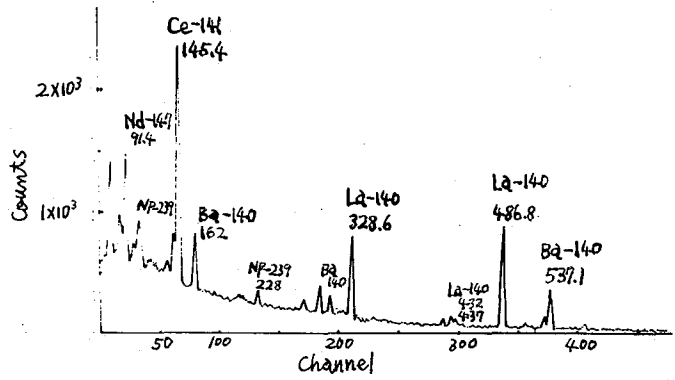


図1 PTAによる各種元素の抽出率-PHの関系

次に、実際に<sup>235</sup>U(天然)を原子炉で照射し、10日間クーリングした後、上記PTAにてPH8.5付近で抽出したのが図2である。これから判るとおり、核分裂生成物のうち希土類元素は有機層に移り、分離濃縮されることを示している。なお、<sup>239</sup>Npはほとんど抽出されず水層に残ることも判った。しかし、<sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nbに関しては抽出されないし、なおI, Xe, Br, Teなどキレートを作らない核種に関しては抽出は困難である。

図2 U-FPのPTA抽出(PH8.5)によるγ線スペクトル



前処理をほどにして抽出された試料にはなお多量のターゲットとしてのUも抽出されていて、後の分離などで支障を来たす場合は、図1のPH曲線から判るとおり、一度PH2.5~3.0でUのみを抽出して、さらにその水層をPH9位で再抽出すればUを含まないものが得られるはずであるが、これに関しては実際濃縮Uをターゲットとして照射し実験中である。抽出された核分裂生成物、特に希土類元素相互間の分離は、ガスクロマトグラフィーなどで分離・同定する事を検討中である。

## テトラフルオロホウ酸を含む鉍酸系におけるアクチノイド および核分裂生成物の陰イオン交換平衡

原研 ○白田重和, 梅沢弘一, 夏目晴夫

〔はじめに〕 使用済核燃料の燃焼率測定には 試料中のウラン, プルトニウムならびに核分裂生成物を分離定量することが必要である。一般に軽水炉燃料はジルカロイ被覆酸化物燃料であるので 試料の溶解にはしばしばフッ素を含む酸を用いなければならぬ。テトラフルオロホウ酸を用いればフッ化水素酸と異なり、ガラス器具表面を侵すことなくジルカロイなどを溶解することができる。ここではテトラフルオロホウ酸を用いて溶解した溶液から定量すべき元素を系統的に分離する方法を確立するための基礎データを得る目的で 強酸性陰イオン交換樹脂と塩酸あるいは硝酸とテトラフルオロホウ酸の混合溶液の系におけるウラン, プルトニウム, トリウムならびに各種核分裂生成物のイオン交換平衡を測定し、あわせてイオン交換系分離法の検討をおこなった。

〔実験〕 イオン交換平衡の測定はバッチ法により 20°Cでおこなひ、塩酸は0.1-1.1 N, 硝酸は0.1-1.3 N の濃度範囲にわたり いずれもテトラフルオロホウ酸 0.62 M (10 vol%) 含有する場合について分配係数  $K_d = [M]_{\text{resin, ml}} / [M]_{\text{aq, ml}}$  を求めた。樹脂はダイヤイオンSA #100 (100~200 mesh, 分析用) を用いた。

ウランの測定には $^{235}\text{U}$  ( $\gamma, n$ ) $^{237}\text{U}$  反応で製造した $^{237}\text{U}$ を, トリウムには天然ウランからミルキングして $^{234}\text{Th}$  をそれぞれ精製しトレーサーとして用いた。放射能は井戸型NaIシンチレータで測定した。プルトニウムは $^{239}\text{Pu}$ をトレーサーに用い $\alpha$ 線をガスフロー比例計数管で測定した。また各種核分裂生成物については使用済燃料を溶解したものを試料溶液として用い Ge(Li)半導体検出器により各核種の主要な $\gamma$ 線を計数して同時に測定した。

〔結果〕 図1に 0.62 M HBF<sub>4</sub> を含む HCl から陰イオン交換樹脂への各元素の吸着を実線を示した。横軸は塩酸濃度, 縦軸は分配係数の対数である。実線は HBF<sub>4</sub> を含まない HCl のみの場合である。同様に図2に 0.62 M HBF<sub>4</sub> を含む HNO<sub>3</sub> からの吸着を実線を示した。実線は HBF<sub>4</sub> を含まない HNO<sub>3</sub> のみの場合である。一般に塩酸, 硝酸ともに HBF<sub>4</sub> を添加すると  $K_d$  が減少する傾向を示す。これは低酸性度の場合顕著である。特に着しいちがいは Zr であって HBF<sub>4</sub> を添加すると濃塩酸でも全く吸着されない。Nb は塩酸系では  $K_d$  が減少するがかなり吸着するにも拘らず硝酸系では全く吸着されなくなる。

これらの結果をもとにして使用済核燃料試料溶液にテトラフルオロホウ酸を含む場合のイオン交換分離法の検討をおこなった。まずオI過程は陰イオン交換に

よる分族であるが、試料溶液の塩酸濃度を若干高く  $10\text{NHCl}-0.1\text{NHNO}_3$  にすることにより、Zrが吸着されず通過することを除いては問題は生じなかった。Zrはこのアルカリ・希土フラクションの陽イオン交換分離においても、樹脂に全く吸着されず通過してしまうので大量のZrが存在しても樹脂容量をくわれることなくかえって好都合である。Cs, Ce, Amなどの分離には何等影響は認められなかった。

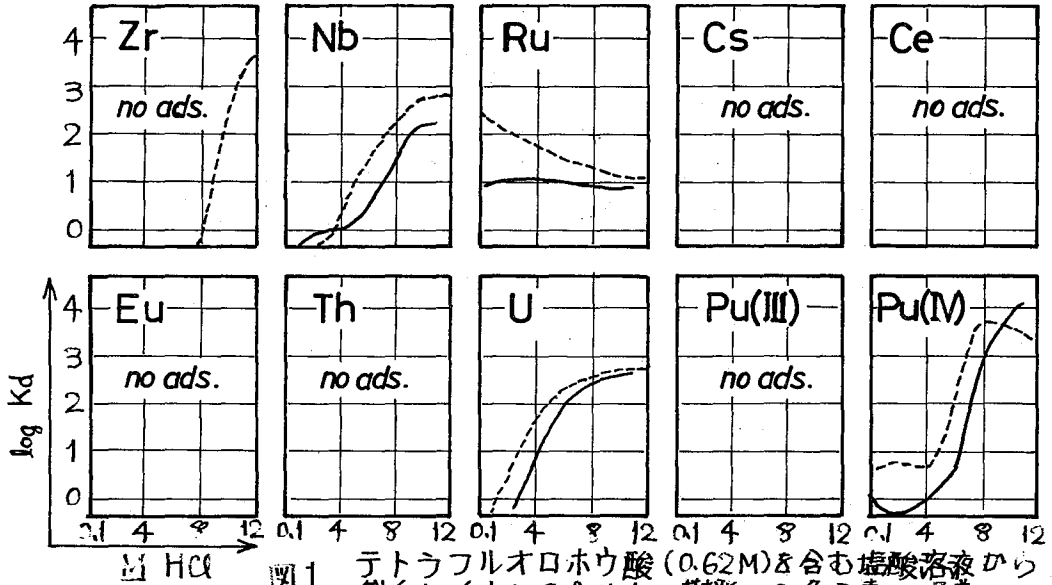


図1. テトラフルオロホウ酸 (0.62M) を含む塩酸溶液からダイイオンSA#100樹脂への各元素の吸着

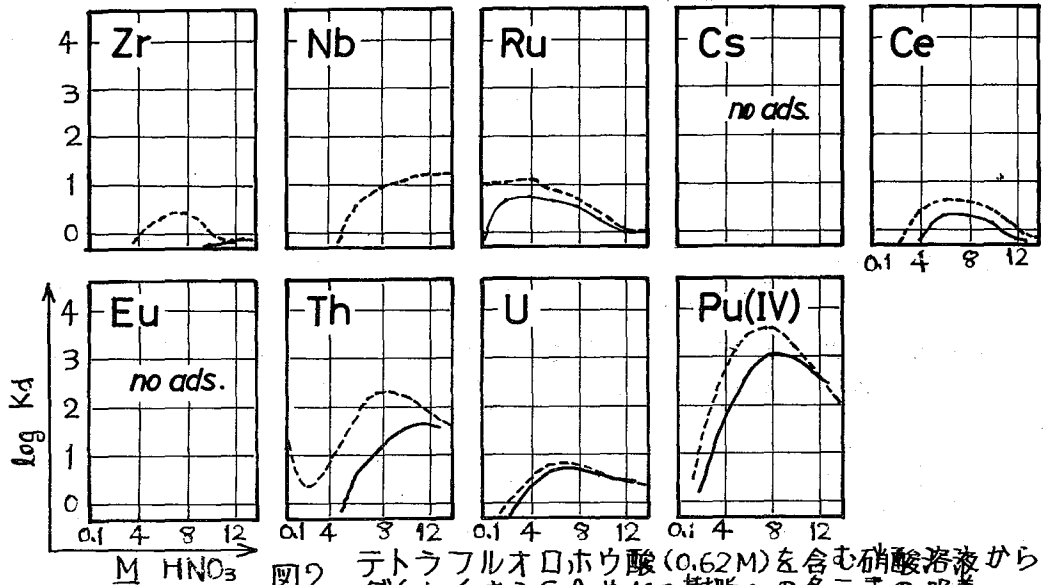


図2. テトラフルオロホウ酸 (0.62M) を含む硝酸溶液からダイイオンSA#100樹脂への各元素の吸着

プロトアクチニウムの化学  
Pa(IV) の溶媒抽出における Cr(II) の影響 について

東北大金研 鈴木 進 ○川 節伊佐務

(目的) ミクロ量の Pa を定量的に 4 価に還元する方法として、現在まで  $10^{-4}$  M 以上の Cr(III) の共存下での Zn-Hg 還元、あるいは  $10^{-4}$  M 以上の Cr(II) での還元が行なわれてきた。そしてミクロ量の Pa(IV) の水溶液中における化学的挙動についての研究の多くは、 $10^{-2}$  M 程度の Cr(II) の共存下で主に TTA を用いた溶媒抽出法によって行なわれてきた。しかし前回の放射化学討論会で報告したように BPHA (N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine) を抽出剤に用い、Pa(IV) の溶媒抽出における挙動を調べた結果、硫酸系において Pa(IV) の分配比に水溶液中の Cr(II) が影響を与えることがわかった。そこで本研究では硫酸-BPHA 系以外の溶媒抽出系における Cr(II) の影響を調べる目的で、硫酸溶液、過塩素酸溶液から、TTA, BPHA, TOA (Tri-n-Octylamine) を用いて Pa(IV) の抽出挙動に及ぼす Cr(II) の影響を検討した。

(実験) トレーサとして  $^{233}\text{Pa}$  を含む Pa(IV) の酸性溶液に、濃度が  $10^{-4}$  M 以上になるように Cr(II) を加え、過塩素酸リチウムなどでイオン強度を一定とし、これを液状 Zn-Hg 還元器に移し一定時間振盪して Pa(V) を Pa(IV) に還元した。還元剤を除去し、TTA-ベンゼン、BPHA-ベンゼン、TOA-キシレン溶液の一定量を還元器に入れ抽出を行なった後、両相の放射能を測定して Pa(IV) の分配比を算出した。抽出実験は Cr(II) の濃度、水相の水素イオン濃度、抽出剤の濃度などを種々変化させて行ない、Pa(IV) の抽出挙動に及ぼす Cr(II) の影響を調べた。また Cr(II) の抽出挙動については Cr(II) をトレーサとして用いて検討した。

(結果) ① BPHA 抽出：過塩素酸溶液から Cr(II) は水素イオン濃度  $[\text{H}^+] < 0.1$  M では抽出される。また Pa(IV) の分配比と Cr(II) の濃度の関係を調べてみると図 I に示すように、前日に報告した硫酸溶液からの抽出と同様な結果が得られた。  
② TOA 抽出：硫酸溶液からの Pa(IV) の抽出挙動に与える Cr(II) の影響は図 II に示すようになった。同じ条件下 ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.236$  M) で Cr(II) は抽出されなかった。  
③ TTA 抽出：実験した水素イオン濃度の範囲 ( $0.01 \sim 1.8$  M) では Cr(II) は硫酸および過塩素酸溶液から抽出された。従って Cr(II) の抽出機構を解析して TTA の有効濃度を補正する必要がある。抽出条件を一定にし、Cr(II) の分配比  $D$  の TTA 濃度依存性を調べたところ、 $\log D$  v.s.  $\log [\text{TTA}]$  のプロットにおいて傾きが約 2 の直線が得られ、Cr(II) は 2 分子の TTA とキレートを生じ有機相に抽出されることがわかった。従って TTA の初濃度を  $[\text{HA}]_0$ 、Cr(II) の初濃度を  $[\text{Cr(II)}]_0$  とし抽出平衡における Cr(II) の分配比を  $D$  とすると、平衡時の TTA の有効濃度  $[\text{HA}]_0$

は次式で与えられる。

$$[HA]_0 = [HA]_i - \frac{2D}{1+D} [C_2(II)]_i$$

一方  $Pa(IV)$  の TTA 抽出において、 $\log D$  v.s.  $\log [TTA]$  プロットが傾き 4 の直線になることが知られているので、硫酸または過塩素酸溶液から  $Pa(IV)$  を抽出した際の分配比に対し適当な補正を行ない、TTA 有効濃度一定の時の分配比と  $C_2(II)$  の濃度との関係とを求めると図 III を得た。

以上のことより過塩素酸-BPHA, 硫酸-TOA 抽出系においても、硫酸-BPHA 系での結果と同様に  $Pa(IV)$  の分配比は  $C_2(II)$  の濃度に依存することが判明した。また TTA 抽出においては  $C_2(II)$  も  $Pa(IV)$  と共に抽出され、また  $C_2(II)$ -TTA キレートは水素イオンが高くなるにつれて水相に溶解する現象が観察された。従って  $C_2(II)$  が共存している  $Pa(IV)$  の溶液を使用してこれらの抽出を行なうときは、得られたデータに対して厳密な解析を施す必要があることがわかった。

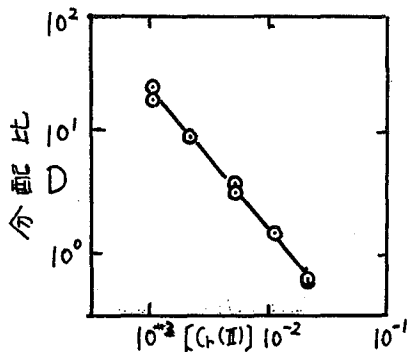


図 I.  $Pa(IV)$  の  $HClO_4$  溶液から BPHA 抽出  
有機相: 0.01M BPHA-ベンゼン  
水相:  $\mu=2$ , 0.5M  $HClO_4$

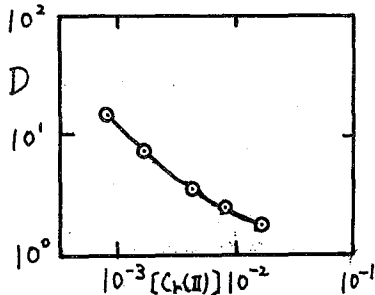


図 II.  $Pa(IV)$  の  $H_2SO_4$  溶液から TOA 抽出  
有機相: 5% TOA-キシレン  
水相: 0.236 M  $H_2SO_4$

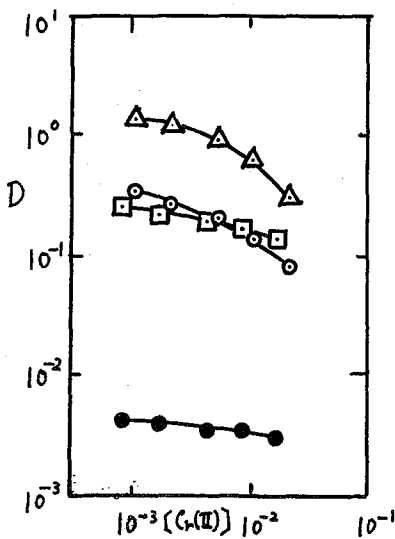


図 III.  $Pa(IV)$  の TTA 抽出

有機相: ○, △, ● 0.1M TTA-ベンゼン  
□ 0.3M TTA-ベンゼン  
水相:  $\mu=2$ , ○ 1M  $HClO_4$   
△ 0.5M  $HClO_4$   
□ } 0.5M  $H_2SO_4$   
● }

1) T. Mitsuji, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 115 (1968)

2) R. Guillaumont, Bull. Soc. Chem. France, 162 (1968)

プロトアクチニウムの化学  
改良Fomin法によるプロトアクチニウムV価の溶存状態  
の検討

東北大 金研 O三頭 聡明 鈴木 進

Pa(V)は水相中で加水分解 重合などの反応をおこす。これまでPa(V)の重合種は通常の抽出剤には抽出されないと考えられてきた。これは、Pa(V)の水相中には、抽出される種(抽出種)との平衡到達が極めて遅いか又は抽出種から不可逆反応でできる別の種(非平衡種)が存在することを示している。これまでも主に溶媒抽出法により、Pa(V)の溶液化学的研究は、盛んに行われてきた。しかし、安定な錯体のできるHF溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液の場合を除いて、必ずしも統一的な知見が得られていない。これは、上述の非平衡種の知見を得る方法が無く、各人各様のやり方で、その影響を無視できるような条件下で実験されてきたからである。そこで、我々はPa(V)の水溶液系に適用できる実験法を捜し、試行錯誤を繰返した結果、有効と考えうる方法を考案したので、その概要とそれをPa(V)の水溶液系に適用した結果について報告する。

1. Fomin法とその改良、及びPa(V)の非平衡種について

これまでPa(V)の非平衡種は、抽出されない種(非抽出種)と考えられてきた。非抽出種の量を求め、共存する抽出種の真の分配比(E)を求める方法の一つとしてFomin法が知られている。これは、FominがPu(IV)のTBP抽出にあたって微量のAmの寄与を除くために考案した方法であり、繰返し抽出の見掛けの分配比(D<sub>n</sub>)の減少よりEと非抽出種の存在比Xとを求めるものである。Fominの式は有機相と水相の容積比( $V_0/V_a$ )を $\alpha$ として、Eに対して、

$$E = D_n / \alpha \cdot D_{n-1} + D_n - 1 / \alpha \quad (1)$$

である。我々の考察の要旨は、Fominの式的前提条件を詳しく検討し、繰返し抽出の意味を正しく把握し、合せて繰返し抽出の誤差の積算の評価を行った点にある。Fomin法的前提条件(仮定)とは 次の2点である。

- (1) 非平衡種の分配係数は0、即ち非抽出種であること。
- (2) 抽出種の分配係数の金属濃度依存性の無いこと。

(1)の仮定については、一般的には非平衡種が多数存在し、それぞれ抽出される時について考えるべきである。簡単のために非平衡種は2つとし、その分配係数を $E_1$ 、 $E_2$ 、混合比をXとすると、 $\alpha$ を容積比として $D_n$ は次式で表わされる。

$$D_n = \frac{(1 + \alpha E_1)^n E_2 + X(1 + \alpha E_2)^n E_1}{(1 + \alpha E_1)^n + X(1 + \alpha E_2)^n} \quad (2)$$



$$D_n = \frac{E_2 + \alpha E_1 (1 + \alpha E_2)^n / (1 + \alpha E_1)^n}{1 + \alpha (1 + \alpha E_2)^n / (1 + \alpha E_1)^n} \quad (2)$$

$D_n, D_{n+1}$ より $\alpha$ を消去し  $E_1 = E \gg E_2$ とするとFominの式と類似の形で

$$E = \frac{D_n}{\alpha (D_{n+1} - E_2)} + \frac{D_n D_{n+1}}{D_{n+1} - E_2} - \frac{D_{n+1} (1 + \alpha E_2)}{\alpha (D_{n+1} - E_2)} \quad (3)$$

となる。従つてFominの近似条件は $E_2 = 0$ ではなくて次のようになる。

$$D_{n+1} \gg E_2 \quad \text{及び} \quad 1 \gg \alpha E_2 \quad (4)$$

一方(2)式より  $E_1 \gg E_2$ とすると  $n$ が充分大きければ(5)式が成立する。

$$D_n \simeq E_2 \quad (\text{for large } n) \quad (5)$$

一般に非平衡種の数を  $m$ として、 $2m-1$ 回の逐次抽出によつて、全ての真の分配比を求めることが、原理的には可能である。しかし、種算誤差が大きく、実際に3つ以上の非平衡種を定量的に取り扱うことは困難がある。特にPa(V)等のように吸着が起る場合には、 $D_n, D_{n+1}, D_{n+2}$ より $E_1, E_2, \alpha$ を求めることは不可能である。しかし逐次抽出の結果、 $D_n$ が $E_2$ に漸近するという(5)式の傾向は、吸着の有無によらず成立するので、この式をもとに、解析を進めることは多くの場合有効である。この方法をPa(V)のHClO<sub>2</sub>溶液、HCl溶液に適用し、抽出剤としてHDB、HP、TTAを用いて検討したところ、共に非平衡種が存在することが判明した。このことは、口紙による陽イオン種の吸着除去、及びゲル、クロマトグラフィの結果からも裏付けられた。

## 2. 可逆的な重合反応

一般に、繰返し抽出によつて、平衡金属濃度が減少することに注目する必要がある。金属濃度の異なる溶液を調製し、分配比の金属濃度依存性より、数平均重合度を求めることが、広く行われている。Pa(V)の場合、このような試みが無いのは、重合反応が不可逆的であると考えられるのと、重合が殆んど起らない条件下でも、溶液の調製法によつて分配比が変化することが知られており、同一の条件下で分配比の金属濃度依存性を検討することができなかつたからである。しかし、繰返し抽出によれば、常に同じ水相を用いるので、実験的な問題の多くは除くことができる。特にPa(V)のように水相で重合する場合、その反応が可逆的であれば、逐次抽出の分配比は増加するという他の場合(非平衡種の存在、又は有機相中での重合)には見られない、特徴的な傾向を示す。その解析法は、通常の数平均重合度を求める方法と同じである。

現在までのところ、Pa(V)のHClO<sub>2</sub>溶液、HCl溶液にPa濃度 $10^{-4}M$ 以下ではこのような傾向は見付かっておらず、いずれも非平衡種の存在を示す結果を得た。

## 参考文献

V. V. Fomin, E. P. Mairova, M. I. Krapivin, V. G. Yudina  
Zh. Neorg. Khim., 3, 2113 (1958)

TBP抽出クロマトグラフィーによるウランの分離

原子力研 田村 則, 米沢伸四郎

まえがき 照射ウランから核分裂生成物を除くには遠隔操作の容易なイオン交換分離法が適している。取り扱われる試料としては燃料溶解, 再処理プロセスなどでは硝酸溶液の場が多い。しかし硝酸系イオン交換ではウランと核分裂生成物を分離することは困難である。硝酸溶液でのウランと核分裂生成物の分離はTBP抽出法がすぐれており, 広く用いられている。讀者らよりのTBP-硝酸系での抽出クロマトグラフィーを検討し, ウランを核分裂生成物から簡単な操作で定量的に分離することができた。

実験 TBPを吸着させたChromosorb Wの粉末を内径6 mm, 高さ16 cmのガラスカラムに10 cmの高さに充てんした。硝酸(1+3) 20 mlを流して充てん剤を調整したのち, 硝酸(1+3)に調製した試料溶液5~10 mlを流し, ウランをカラムに吸着させる。硝酸(1+3) 50 mlでカラムを洗浄したのち, ウランを水25 mlで溶離する。

ウランの定量はアルセナゾIII光度法<sup>1)</sup>および電位差滴定法を用いて行った。

検討と結果

1) 硝酸濃度の影響 ウランをカラムに吸着させるはじめの硝酸の濃度の影響を調べた結果をFig. 1に示す。核分裂生成物のうち, 比較的半減期が長く, 硝酸溶液からのTBP(100%)抽出ではウランとの分離が困難とされているジルコニウムの挙動を同時に示した。酸濃度4.5 M以下ではウランをジルコニウムから分離することができ, 約3.7 Mの硝酸溶液からウランを吸着, 分離することにした。

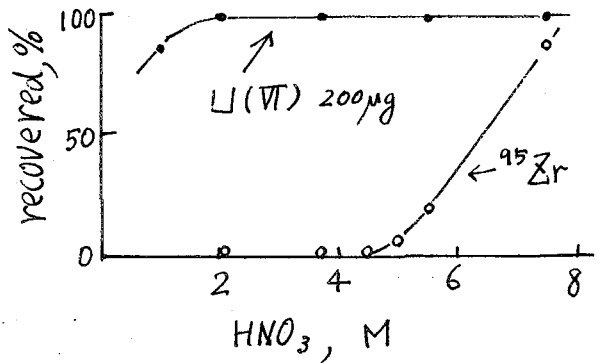
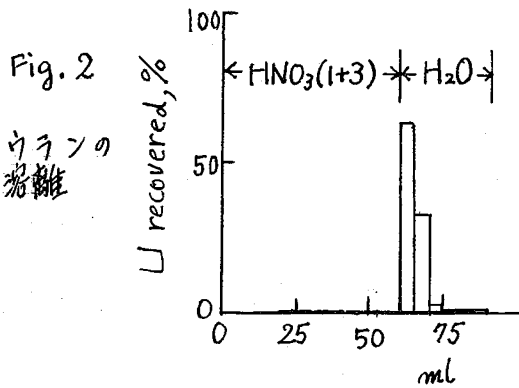


Fig. 1 硝酸濃度の影響

2) ウランの溶離 硝酸(1+3)に調製したU 5 mgをカラムに流してウランを吸着し, 水で溶離したとき流出してくる溶液を5 mlずつのフラクションに分取した。各フラクションに含まれるウランを定量した結果をFig. 2に示した。



3) ウランの回収率 ウランの標準溶液を用いて回収率を求めた結果を Table I に示す。

Table I ウランの回収率

U taken	U found	recovery, %
50 μg*	49.0, 50.5, 48.5, 51.0 μg	99.5 ± 2.4
100 μg*	100, 98.6, 97.8, 103 μg	101 ± 2.0
5.0 mg**	4.982, 4.995, 4.960 mg	99.58 ± 0.35
10.0 mg**	9.938, 9.991, 9.997 mg	99.62 ± 0.21

\* 光度法 \*\* 電位差測定法

4) 核分裂生成物の影響 核分裂生成物のうち半減期の長い  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  の流出挙動を Fig. 3 に示す。行なった実験条件での除染係数は  $^{137}\text{Cs}$  では  $2 \times 10^5$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  では  $10^4$  であった。

照射後 1.3 年のウランを分離したときの核分裂生成物のフラクションとウランを含むフラクションのγ線スペクトルを Fig. 4 に示す。ウランフラクションの放射能はほとんどバックグラウンドに等しかった。このときのウランの回収率は  $98.7 \pm 2.0\%$  であった。

操作に要する時間はカラムの調整を含めて約 2 時間である。本法は簡単な操作で μg 量から 10 mg のウランを定量的に分離でき、強放射線試料の放射能を減らすことができるので、遠隔操作による前分離法として有用である。

1) 本島健次, 山本忠史, 加藤義春: 分析化学, 18, 208 (1969)

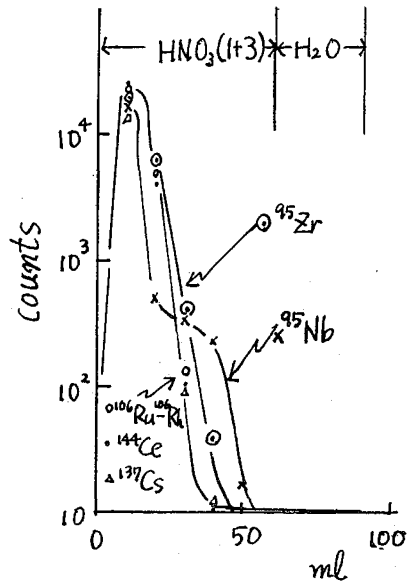


Fig. 3 核分裂生成物の挙動

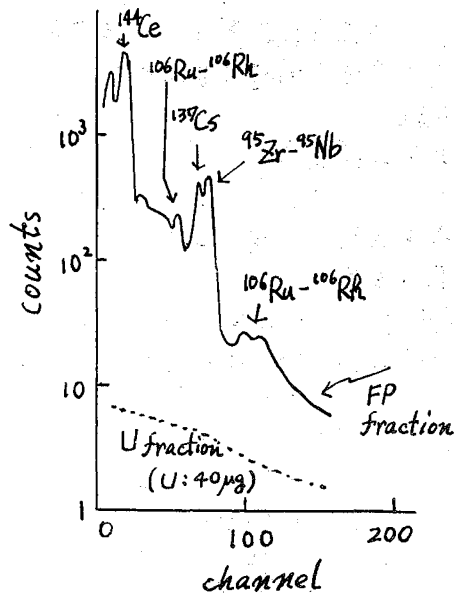


Fig. 4 照射ウランを分離したときのγ線スペクトル

逆相クロマトグラフィによる酸化状態の異なる  
プルトニウムイオン(Pu(III), Pu(IV), Pu(VI))お  
よびコロイド状プルトニウムの分離

(原研)

佐藤 忠

目的 プルトニウムは液性の变化により酸化状態に変化を起しやすく、時にはコロイドを生成しやすい。しかもこれら種々の化学種が同時に存在する点で他の元素と著るしく異なる。従って溶液中の種々な酸化状態のイオンおよびコロイドを確実に分離定量する方法が望まれる。このような目的には抽出法、イオン交換法などが用いられているが、いずれもその対象が1~2の化学種に限られるか、酸化状態に変化を起させる様な前処理を必要とする欠点がある。従って試料の液性をあまり変えず、しかも単純な操作でPu(III, IV, VI)およびコロイドを分離、定量出来る方法として逆相クロマトグラフィを選び、分離条件を検討した。

GWÓzdź<sup>1)</sup>らはTBPを固定相とした疎酸系逆相クロマトグラフィによりPu(III) + コロイド, Pu(IV), Pu(VI)の分離を報告している。しかしPu(III)とコロイドとは分離されないため、Pu(III)をPu(IV)に酸化した後、再び同様な操作でこれらを分離している。一方TBP-硝酸系では、硝酸塩濃度を高く、酸濃度を低くするとPuの各イオンの抽出係数が著るしく増加することが報告されている<sup>2)</sup>。この傾向を利用すれば全化学種を同時に分離出来ると考えた。

## 実験

カラム調製法: ジメチルジクロロシラン処理したクロマト用シリカゲルをアルコールにケンダクさせ、 $3\text{mm}\phi \times 110\text{cm}$ のガラス製カラムに流し込む。アルコールが流出した後TBPをカラムに通し吸着させる。水を投入して余分のTBPを洗い流す。

Pu試料: Pu(III)は $^{239}\text{Pu}$  0.1Mci を発煙硝酸で数回蒸発乾固し、 $0.2\text{M HNO}_3$ に溶解し少量の $\text{NH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{HCl}$ を加えて還元し調製した。Pu(IV)はPu(III)を $4\text{N HNO}_3$ 中に24時間以上放置し四価に酸化した。またPu(VI)は発煙硝酸で数回蒸発乾固し、 $0.2\text{N HNO}_3$ に溶解し、少量の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を加え24時間以上放置して六価に酸化した。コロイド状プルトニウムは、 $^{239}\text{Pu}$  0.6mCiを含む $4\text{N HNO}_3$ 溶液を蒸発乾固し、 $1\text{N HNO}_3$  1mlに溶解後9mlの蒸水を加え放置した。この一部を取りTBP-硝酸系抽出法で共存するイオンを除いてコロイド試料とした。

上記の方法で得た各状態のPu溶液適当量に $8\text{N NH}_4\text{NO}_3$ 溶液を加え、約 $0.05\text{N HNO}_3$ - $4\text{N NH}_4\text{NO}_3$ 溶液として、その0.1mlをカラムに移す。カラムはあらかじめ同一の $\text{HNO}_3$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液を通加させておく。試料溶液が流下するのを待ち、図に示した溶離液を順次流す。流速は1~2滴/分であった。流出液を滴

あるいは5滴をステンレス製試験皿に盛り、赤外線ランプで乾燥後、ホットプレートで加熱し、 $VH_4VO_3$ を揮散させ、窓なし比例計数管で試料の放射能を測定した。

結果 Pu(III, IV, VI) およびコロイドについての溶離曲線を図に示す。コロイド状プルトニウムは0.05  $NHNO_3$  -  $4N NH_4NO_3$  溶液でカラムを通過し、Pu(III) とよく分離することが出来た。各化学種のプルトニウムのクロマトグラムにおいて、他のフラクションに流出する放射能は1%以下であった。

- 1) GWÓZDZ Nukleonika, 5, 671 (1960)
- 2) CLEVELAND The Chemistry of Plutonium

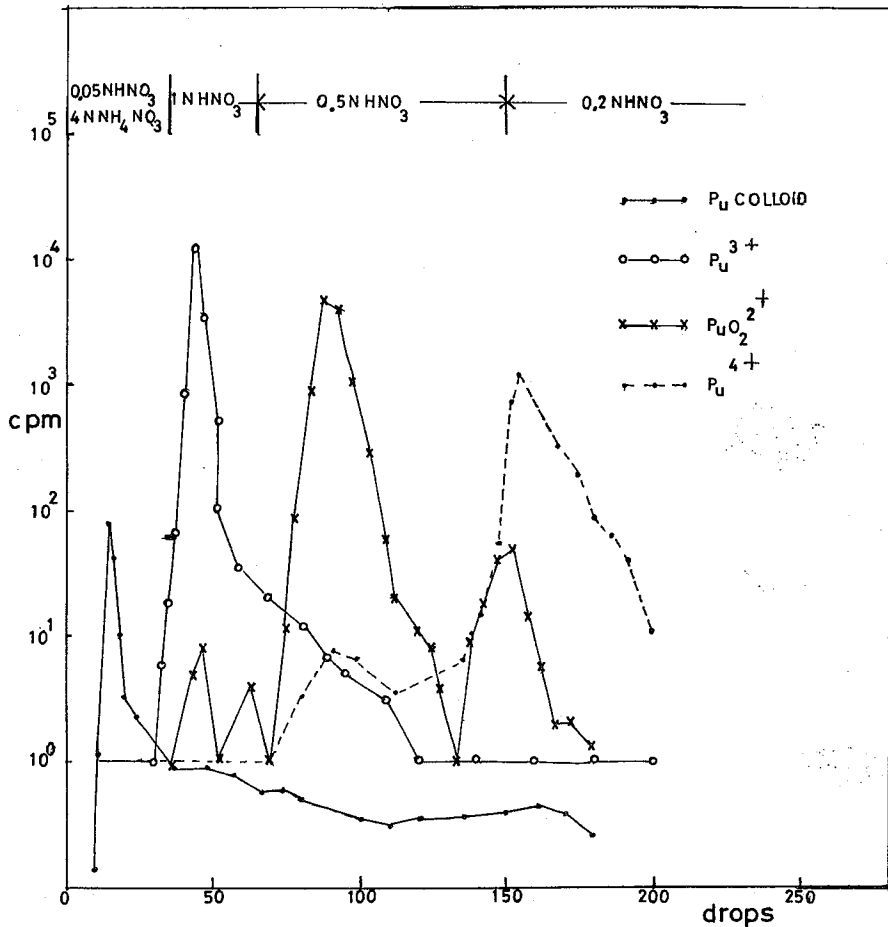


fig-1 ELUTION CURVE of EACH SPECIES

日本原子力研究所 ○ 市川富士夫, 佐藤 忠

1) コロイド状プルトニウムの存在は古くから知られており、再処理プロセスとの関連でその性質・生成機構の検討がなされ、また、最近では、廃液処理・環境汚染との関連で低濃度プルトニウムのコロイドが研究されている。しかしながら、これらの文献に扱われている「コロイド」には、 $Pu(IV)$ の低次加水分解重合体、コロイド状不純物への $Pu$ の吸着体、および、 $Pu$ の水酸化物の三者が含まれ、 $Pu$ 濃度、溶液の $PH$ 、共存塩の種類と濃度、などによりその種類は異なる。コロイドを特長づける分散粒子の粒径についても、いくつかの報告があるが、これらは測定方法・生成条件などにより著しく異った値を示し、その下限は限外濾過膜による捕集性から $1\sim 3\ \mu m$ 、上限は $200\ rpm$ 程度の遠沈による数 $\mu m$ まで達する。我々は、低濃度プルトニウムの溶存状態研究の一環として、超遠心法によりコロイド状プルトニウムの粒度分布を測定し、分布の状態とコロイドの種類との間に若干の関係を見出したのでここに報告する。

2)  $^{239}Pu$  約 $36\ g/l$ をふくむ $4\ N\ HNO_3$ 溶液 $1\ ml$ を赤外線ランプ下で乾かし、蒸留水 $9\ ml$ に溶解加温してコロイド状プルトニウム溶液(淡黄緑色)を得た。この溶液の吸収スペクトルは文献に記載された $Pu$ コロイド溶液のそれとほぼ一致する。この溶液の一部を $0.1\ N\ HNO_3$ で $1000$ 倍に希釈して遠心・吸着に用いた。これとは別に、 $^{239}Pu$ 約 $0.16\ mg$ をふくむ溶液に発煙硝酸を加えて加熱し、乾固後 $H_2$ で還元し、蒸発後 $4\ N\ HNO_3$   $2\ ml$ に溶解して $24$ 時間以上放置したものを $Pu(IV)$ 原液とした。

遠心は最高回転数 $65000\ rpm$  ( $420000 \times g$ )の超遠心機を用い、三本懸架の水平型ローターで $5\ ml$ の試料をポリエチレン遠沈管に入れて密封し、 $25^\circ C$ 、真空中で、回転数と回転時間を変えておこなった。

コロイド溶液の場合は、溶液調製後 $7\sim 11$ 日の間に $1$ 回を、約 $1$ 年後に $2$ 回の遠心をおこない、溶液の $aging$ の効果を調べた。また、両回とも、ポリエチレン遠沈管に対する吸着の時間変化を測定した。遠心直後または一定時間吸着後の液の上澄 $50\ \mu l$ を採取し、試料皿中で乾燥後、 $\alpha$ 放射能を測定した。遠心時における溶液の $Pu$ 濃度はおよそ $1.7 \times 10^{-5}\ M$ である。この実験は約 $10^{-2}\ M$ の $Pu$ コロイド溶液を希釈しておこなったものであるが、これと比較のため、 $Pu(IV)$ の $4\ N\ HNO_3$ 溶液を原液として、 $Pu$ 濃度 $3.3 \times 10^{-6}\ M$ の種々の $PH$ の溶液を調製して同様に遠心をおこなった。すなわち、原液 $50\ \mu l$ をポリエチ

遠沈管に採り、予め調製した溶液5mlを加えて攪きませ、最終的に、① 0.1N HNO<sub>3</sub> ② PH 6.2, 0.1M NaNO<sub>3</sub> ③ PH 11.0, 0.1M NaNO<sub>3</sub> の三種の溶液をつくつてその直後に遠心・吸着をおこなった。この場合は、各試料毎に遠心前後の上澄液50μlを採り、上述の方法で放射能を測定した。

3) 遠心・吸着の前後の上澄液の放射能の値から、それぞれ遠沈率、吸着率を計算した。新しいPuコロイドは数時間で吸着平衡に達し、平衡時でも25%位であるが、古いPuコロイドでは平衡もおそく、50時間後には吸着率50%に達する。これに反して、Pu(IV)の加水分解ではいづれも吸着はきわめて少く、高いpHで自然沈降と思はれる部分があるに過ぎない。

遠心により沈降した粒子の粒径の絶対値を計算することはきわめて困難である。その理由の一つは、沈降速度式  $r^2 = \eta \ln a_0/a_t / \omega^2 t (\rho - \rho_m)$  (ここで、 $r$ ; 粒径,  $\eta$ ; 溶液の粘度,  $a_0, a_t$ ; 遠沈前後の粒子の回転軸からの距離,  $\omega$ ; 回転角速度,  $t$ ; 回転時間,  $\rho, \rho_m$ ; 粒子と溶媒の密度)において、 $\omega$ と $t$ は実験的変数であり、 $\rho_m$ と $\eta$ も液性により定まるが、 $\rho$ はコロイドの実体により異なる値であり、一義的には定まらない。また、 $a_0, a_t$ は液面と液底の位置をとることは出来るが、実験的に測定されているのは上澄の少量であって、こゝで表現する遠沈率とは液の表面から失われた割合に過ぎない。それ故に、こゝでは粒径の相対的分布を示すため、 $r$ に比例する量  $\frac{1}{\omega^2 t \rho}$  に対して遠沈率をプロットする。新しいコロイドは小さい粒径のものが多く、古いコロイドは粒径の大きいものが多い。これはagingによる粒径の成長を示すものであるが、新しいコロイドで注目されるのは、粒径により三つのフラクションに大別出来ることである。すなわち、① 5000 rpm, 1hrで沈降する粗大粒子, ② 30μm程度の粒子, ③ 65000 rpm, 数時間で沈降する微細粒子がある。③の粒径を  $\rho = 11 \text{ g/cm}^3$  とし液面から液底までの沈降と仮定して計算すると、1~2μmに相当する。コロイド生成の初期段階ではこの程度の粒径のものが生じ、時間と共に成長して②を経て①に至るものと考えられる。一方、Pu(IV)の直接加水分解によるものは、PH 6.2, 11.0ともに3000 rpm, 1hrの遠心でも90%以上が沈降し、明らかに通常の沈降と同程度の粒子の存在を示した。この場合の吸着の寄與はほとんど無視出来るので他物質への吸着による沈降ではなく、Pu(OH)<sub>4</sub>の析出と考えられる。

## ナトリウムアマルガムによる Th, Np, Am の還元

: バッチ法による還元抽出

原研 ○小林義威 者藤昭

酢酸溶液中の U, Pu が、ナトリウムアマルガム (Na-Hg) により高収率で還元抽出されることを報告した。(1, 2) 今回は、この方法を Th, Np, Am に適用し、その挙動を調べた。

実験方法

Na-Hg は、NaOH 水溶液の電解で作成し、これを適度に希釈して抽出剤として使用した。 $^{232}\text{Th}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$  の各塩酸溶液を蒸発乾固し、その残渣を酢酸、塩酸の各種の濃度の溶液にとかし、抽出用の溶液とした。各アクチノイドの濃度は、5~10 mg/5 ml とした。

抽出は、上記溶液 5 ml を分液ロート (50 ml スキープ型) に入れ、これに溶液中の酸の量と等量の Na を含む 2 ml の Na-Hg を加え、約 30 秒攪拌して行った。さらに水相、水銀相を分離し、各相のアクチノイドを定量し、抽出率を求めた。Th は、アルセナゾ III による比色、 $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$  は  $\alpha$  線の計数測定によって各々定量した。

結果と考察

## Th の抽出

Th(0) - Th(IV) の標準電極電位は、U(0) - U(III) と Pu(0) - Pu(III) の電位の間にあり、電気化学的には Th も U, Pu と同様 Na-Hg により金属まで還元されることが考えられる。しかし、Table 1 に示した結果から明らかのように、Th は酢酸溶液からほとんど抽出されなかった。この原因としては、Th が水溶液中で (IV) 価しか存在しないことと、これに関連して加水分解や錯形成を起しやすいことが、還元反応を阻害しているものと考えられる。そこで、加水分解や錯形成の影響を少なくするためには、塩酸溶液から Th の抽出を行ったところ、Th の抽出率は塩酸の濃度の増加に伴い徐々に増加し、0.2 M 塩酸で 0.8% であったものが、1.0 M で 3.4%、2.0 M で 6.5%、4.2 M で 18.4% となった。このことは Th も Na-Hg で金属まで還元されていることを示すものである。なお、U, Pu は 0.2 M 塩酸溶液から約 40% 抽出される。以上のことから、Th が U や Pu に比べて非常に還元抽出されにくいこと、しかし、塩酸溶液からはある程度 Na-Hg に抽出されることなどが明らかとなった。Th(IV) が U(IV) や Pu(IV) とその化学的性質がほぼ類似しているにもかかわらず、抽出されにくいことは (III) 価のような遊離状態の存在しないことが大きな原因となっていると考えられる。



Np, Amの抽出

Np, AmはU, Puと同様に(III)価をもち、その化学的性質も類似していることから、Na-Hgによって高収率で抽出されることが予想される。Table 1に示した結果からNp, Amとも0.4, 0.8 M酢酸溶液から95%以上の抽出されることが明らかである。

U, Puも含め、Np, Amなどの反応前の酸化状態はU(VI), Np(V), Pu(IV), Am(III)と各々異なっているが、抽出率だけを見ると、その影響はほとんど受けていないようである。このことはU(VI), Np(V), Pu(IV)ともに容易に(III)価まで還元されるからであると考えられる。

Malýは4M酢酸塩溶液中でLrを除くアクチノイドについてNa-Hg抽出の結果を報告している。(3) によれば、Cf, Es, Fm, Md, Noは数十%以上の抽出率を示し、AcからBkまでは十数%の抽出率となっている。また、CfからNoまでは、中間状態として(II)価が存在するために、Sm, Eu, Ybと同様に抽出率が高いのであるとしている。重いアクチノイドの溶液中での(II)価については、多くの報告がありそれによると、CfからNoまでの高い抽出率は(II)価の存在のためであるという結論は妥当と考えられる。一方、我々の実験結果から、U, Np, Pu, Amはともに高い収率で抽出されることが明らかになった。しかし、それらの高い抽出率と(II)価の存在とを関連づけることは、Amを除いては明らかでない。Amについてはポーラログラフィーにより、Am(II)の存在が示されている。Na-Hg還元において、仮りに、(II)価を経て金属まで還元されたとしても、U, Np, Puなどの(II)価を確認することは非常に困難であろう。

アクチノイド全般についていえば、Th, Pa, Lrを除く全ての元素がうすい酢酸溶液から高収率でNa-Hgに抽出されることが予想される。そして、これらの現象はアクチノイドの分離精製、金属の製造などに利用することができよう。

Table 1 Na-Hg による Th · Np · Am の抽出

Element (mg)	Acetic acid (M)	In ag phase (mg)	In Hg phase (mg)	Ext. yield (%)
Th (4.94)	0.4	4.93	0.01	0.2
Th (4.61)	0.8	4.61	0.00	< 0.1
Np (5.64)	0.4	0.15	5.49	97
Np (4.86)	0.8	0.08	4.78	98
Am (5.20)	0.4	0.11	5.09	98
Am (6.00)	0.8	0.06	5.94	99

(1) Y. Kobayashi, T. Ishimori, JINC 31 981 (1969)

H.P. Malan, Y. Kobayashi, T. Ishimori, ibid 33 3097 (1971)

(2) 小林・青藤

昭和47年日本原子力学会  
年会 要旨集 沖11分冊  
I 22

(3) J. Malý, JINC, 31  
1007 (1969)

原研 渡辺賢寿 ○佐川干明

中性子照射した $^{241}\text{Am}$ から、 $^{241}\text{Am} (n, \gamma) ^{242}\text{Am} \xrightarrow{169\% \text{ EC}} ^{242}\text{Pu}$  の反応によって生じた $^{242}\text{Pu}$ が得られる。同時に、 $^{242}\text{Am} \xrightarrow{84\% \beta^-} ^{242}\text{Cm} \xrightarrow{16\% \alpha} ^{238}\text{Pu}$  の過程で $^{238}\text{Pu}$ も生成するから、照射 $^{241}\text{Am}$ から分離したPuは、こゝから2種のPu同位体を含み、その割合は照射条件や冷却時間によって異なる。筆者らは、JRR-2で中性子照射した $^{241}\text{Am}$ を化学分離し、 $^{242}\text{Pu}$ を質量分析法により確認し、また約40%の $^{242}\text{Pu}$ を含むPu試料を得たので報告する。

## 実験

試料の照射条件と冷却時間を表1表に示す。試料IおよびIIは、 $^{241}\text{AmO}_2$ 約7mgとMgO約1gを含む4~5個のプレート(5mm $\phi$ ×30mm), 試料IIIは $^{241}\text{AmO}_2$ 約10mgとMgO約40mgの粉末を混合したものである。石英アンパルとアルミニウム製キャプセルに密封して照射した。プレートとアンパルとの空隙はMgO粉末で埋めた。試料I, IIは冷却後の表面線量率が0.3~15r/hあり、鉛厚50mmの簡易 $\alpha$ - $\gamma$ 鉛セルを用いて処理した。試料の $\gamma$ 線放射能の過半はアルミニウム製キャプセルによるものである。5M NaOH-2M NaNO<sub>3</sub>溶液により脱被覆したのち、飽和NH<sub>4</sub>Clまたは6MHCl溶液でMgOを溶解した。残渣(AmO<sub>2</sub>)を希硝酸に溶解した。試料I, IIは蒸発乾涸したのち8MHCl溶液とし、PuをDowex 1×8(100~200メッシュ, 7mm $\phi$ ×120mm)に吸着させ、Am, Cmおよびランタノイドから分離した。Puは1M HClで溶離した。Am, CmはLiCl-陰イオン交換法と $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸アンモニウム溶液を用いた陽イオン交換法で相互分離し精製した。 $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ は各分離段階で $\alpha$ 線スペクトルを測定して同定し定量した。試料IIIは0.1MHNO<sub>3</sub>溶液中でK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によりAmをV価としたのち、PuとCmを50% HDEHPに抽出した。1MHNO<sub>3</sub>でCmを還元剤を含む9MHCl溶液でPuを逆抽出した。各試料のPuフラクションの一部をとり、質量分析法により同位体比を測定した。質量分析は原研分析センター質量分析グループによって行なわれた。

表1 照射時間と冷却時間

試料	中性子束 (n/cm <sup>2</sup> .sec)	照射時間 (h)	冷却時間 (d)
I	$\sim 1.5 \times 10^{14}$	290	262
II	〃	580	64
III	$\sim 1 \times 10^{13}$	850	650

結果

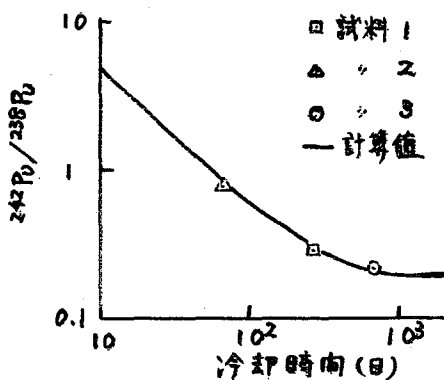
オ2表に質量分析により測定されたPuフラクションの同位体比を示す。 $^{242}\text{Pu}$ に比べて $^{242}\text{Cm}$ の生成量が多く、かつ、 $^{242}\text{Cm}$ の寿命が比較的短いので、主成分は $^{238}\text{Pu}$ であるが、試料IIからは $^{242}\text{Pu}$ 39%を含むPu試料を得た。 $\text{Am}$ ,  $\text{Cm}$ の除染係数が $10^{-2} \sim 10^{-3}$ であることを考慮すれば、Puフラクションの $^{241}\text{Am} / ^{238}\text{Pu}$ の比はおよそ $10^{-2} \sim 10^{-1}$ となる。したがって、オ2表の質量数241の核種は主として $^{241}\text{Am}$ と推定される。α線スペクトロメトリによれば、Puフラクションの $^{242}\text{Cm} / ^{238}\text{Pu}$ の比は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ であるから、質量数242の核種はほとんど $^{242}\text{Pu}$ と考えてよい。

照射中に生成する $^{238}\text{Pu}$ が、 $^{242}\text{Cm}$ の生成量に比べて極めて少なく、冷却期間中の $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ の減衰が無視でき、かつ、照射終了時の生成量の比が $^{242}\text{Pu} / ^{242}\text{Cm} \doteq 16/84$ である条件のもとでは、 $^{242}\text{Pu} / ^{238}\text{Pu}$ の比Rは、

$$R \doteq 0.191 / (1 - e^{-\lambda t})$$
で近似される。 $\lambda$ は $^{242}\text{Cm}$ の壊変定数、 $t$ は冷却時間である。Rとtの関係とオ1図に実線で示す。各試料のRの実測値は、オ1図の実線によく一致する。したがって、オ1表に示す照射条件の範囲では、Rについて前述の近似式が成り立ち、 $^{242}\text{Pu} / ^{238}\text{Pu}$ の比の変化は主として冷却時間に依存する。

オ2表 Pu同位体比

試料	質量数	$^{238}\text{Pu}$ -に対する比
I	238	1
	239	$0.0307 \pm 0.0006$
	240	$0.0041 \pm 0.0002$
	241	$0.0239 \pm 0.0006$
	242	$0.2784 \pm 0.0005$
II	238	1
	239	$0.0365 \pm 0.0003$
	240	$0.0053 \pm 0.0007$
	241	$0.1503 \pm 0.0064$
	242	$0.7589 \pm 0.0043$
III	238	1
	239	$0.0422 \pm 0.0030$
	240	$0.0041 \pm 0.0003$
	241	$0.0409 \pm 0.0021$
	242	$0.2055 \pm 0.0047$



オ1図  $^{242}\text{Pu} / ^{238}\text{Pu}$ と冷却時間の関係

## アメリカシウムの化学(5)

種々の担体によるAm(III), Am(V)およびAm(VI)の共沈

東北大・金研 鈴木 進 ○原 光雄

アメリカシウムは水溶液中で3, 5, 6価の原子価状態をとるがAm(V, VI)は不安定で通常の還元剤や有機物による還元を受け易い。従ってAm(V, VI)の化学的性質を研究する際にはAm(III, V, VI)の分布を知る必要がある。Am(III, V, VI)の化学的性質や挙動の差異を利用して原子価状態の分布を調べる方法として、①TTA抽出法、②HDEHP-セライトカラムを使用した抽出クロマト法、③LaF<sub>3</sub>共沈法が考えられる。このうち①, ②の方法では原子価状態の変化が様なう上にAm(III)とAm(V)しか共存しえない(第12; 15回本討論会発表)。③の方法ではAm(III)とAm(VI)の挙動しか知られていない。そこで本研究ではLaF<sub>3</sub>共沈法におけるAm(V)の挙動を調べ、Am(III)とAm(VI)の共沈挙動と比較する一方、Th, Ce(IV)のフッ化物, Zr, Th, Ce(IV)のリン酸塩, ヨウ素酸塩などの沈殿へのAm(III, V, VI)の共沈挙動を検討し、アメリカシウムの原子価状態の分布あるいは相互分離についての知見を得ることを目的とした。

**実験** Am(III, V, VI)の溶液は既に報告した方法により調製し0.05N硝酸溶液とした。それらの溶液の一定量をポリエチレン製試験管に取り、Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶液および硝酸または酢酸緩衝溶液を加えてpHを調整した後NH<sub>4</sub>F, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>またはKIO<sub>3</sub>の溶液を加えて沈殿を生成した。一定時間放置後遠心分離し沈殿と上澄み中の<sup>241</sup>Amのγ放射能を測定して共沈率を算出した。なお共沈実験に使用する溶液は予めオゾンを通し、またAm(V)とAm(VI)の溶液は0°Cで保存した。

### 結果および考察

1. フッ化物による共沈 LaF<sub>3</sub>はランタニド(III, IV)とアクチニド(III, IV)の共沈剤として有効であり、Np(V)はマクロ量では共沈しないがミクロ量では共沈すること、アクチニド(VI)は共沈しないことが知られている。図1に0.1N硝酸溶液から共沈するAm(III, V, VI)の割合を示すが、Am(III)とAm(VI)の挙動は従来を知見を裏付けるものであるのに対し、Am(V)の共沈率は沈殿の量に比例して増加した。

一方0.05M酢酸緩衝溶液からの共沈の結果は図2に示すようにpH1-4でAm(III, V, VI)の共沈率はほぼ一定となり、酸性度を低くしてもAm(VI)からAm(V)への還元は観測されなかった。ThF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CeF<sub>6</sub>でもLaF<sub>3</sub>とほぼ同様の結果が得られ、共沈の条件を種々検討した結果、ThF<sub>4</sub>で最もよい再現性が得られ、たゞも1-2mg/2.5mlおよび30-50mg/2.5mlのThを用いた共沈実験を行うことによつて

Am(III, V, VI)の原子価状態の割合を求めようことがわかった。

2. リン酸塩, ヨウ素酸塩による共沈: 10 mg/3.5 ml の Zr に対し Am(III, V, VI) は図3に示すように pH1 以上で異なる共沈率を示した。Zr の量を変化させても共沈率の Am(III) > Am(V) > Am(VI) の順序は変わらず, また共沈率に対する  $PO_4/Zr$  比の寄与は大きくこの比の増大とともに共沈率は一様に減少した。また他の共沈剤を使用した場合には表に示すような共沈率が得られ, pH の増加に伴なって共沈率は増加したがこの傾向はフッ化物系での共沈挙動とは異なるものである。リン酸塩およびヨウ素酸塩の沈殿への吸着が可逆的であることがわかり, これらの沈殿を担体に用いるカラムクロマト法によって Am(III, V, VI) の相互分離が可能であると期待される。

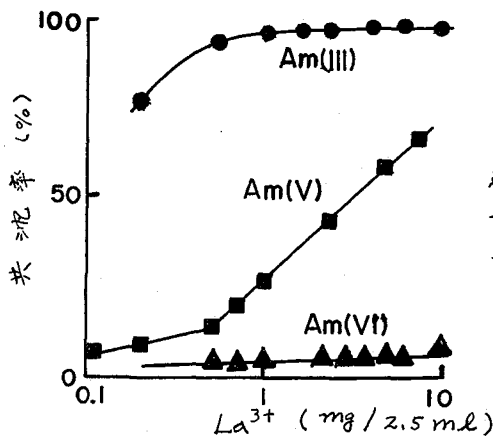


図1 0.1N硝酸溶液から  $LaF_3$  による共沈 (Am(III, VI); R.T. Am(V); 0°C)

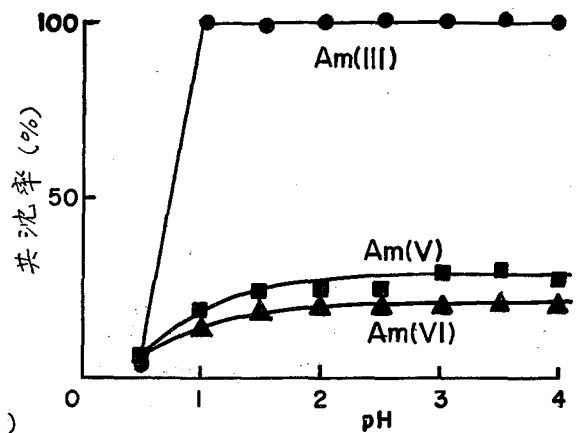


図2 0.05M酢酸緩衝溶液から  $LaF_3$  による共沈 (0°C)  
 $La^{3+}$ ; 1 mg/2.5 ml

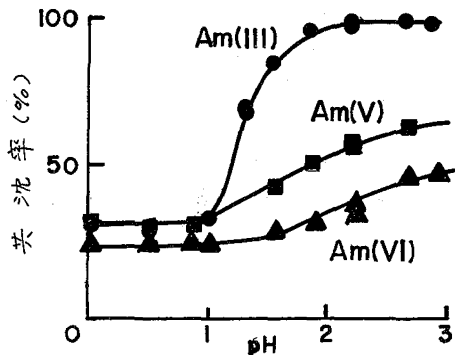


図3 硝酸溶液から  $Zr_3(PO_4)_4$  による共沈 (0°C)  
 $Zr^{4+}$ ; 10 mg/3.5 ml

表 0.05M酢酸緩衝溶液からの共沈(0°C)

共沈剤 (1 mg/2.5 ml)	pH	共沈率 (%)		
		Am(III)	Am(V)	Am(VI)
$Th_3(PO_4)_4$	1.0	90.7	79.6	10.7
	2.5	92.3	82.0	25.4
	4.0	97.0	86.2	46.0
$Ce_3(PO_4)_4$	1.0	20.2	41.7	11.5
	2.5	36.9	45.7	13.6
	4.0	44.1	51.0	14.4
$Th(IO_3)_4$	1.0	95.6	82.4	27.3
	2.5	97.5	83.7	27.8
	4.0	96.3	85.5	45.4
$Ce(IO_3)_4$	1.0	89.8	66.0	47.5
	2.5	86.1	73.4	52.0
	4.0	88.3	78.0	58.4

(京大原子炉) 木 曾 義 之

**目的**  $^{235}\text{U}$  の核分裂生成物は約30種の元素からなり、そのうち、短寿命核種(数分以下)については、またこれらのγ線エネルギーは決定されていないものが多い。これらエネルギー、半減期を決定するには数10秒以内に目的元素を分離し、出来るだけ迅速に測定系に入れることが必要となる。この目的を果すための有力な手段として濾紙電気泳動法を採用し、その最適泳動条件の設定と具体的可能性を検討する。

イオンの移動度と分離能

多数の混合イオンから目的イオン種を分離するには適当な泳動距離が必要である。移動距離  $L$ 、移動度  $u$ 、電位勾配  $E$ 、泳動時間  $t$  の間にはつぎの関係がある。

$$L = u \cdot E \cdot t \quad (1)$$

式1において、泳動時間 ( $< 20\text{s}$ )、泳動距離 (5cm) を必要条件としたとき、 $u = 5 \mu\text{cm}^2/\text{s}$  (一般の無機イオンの平均移動度) のときには電位勾配は  $> 500\text{V}/\text{cm}$  となる。この電位勾配を得ることは現在の技術から十分可能であり、再現性のあるデータも得られる。式1の  $u$  は支持電解質溶液の種類、濃度、pH、泳動イオンの質量、大きさなどによって変化する。その基本式は式2,3によって表現できる。

**結果と考察** A) 弱酸、両性イオンの移動度 (適用イオン,  $\text{H}_2\text{TeO}_2, \text{H}_2\text{AsO}_2, \text{HSbO}_2,$

$\text{H}_2\text{SnO}_3, \text{H}_2\text{GeO}_4, \text{H}_2\text{SeO}_3, \text{H}_2\text{SeO}_4, \text{H}_2\text{TeO}_3,$   
 $\text{H}_2\text{TeO}_4, \text{H}_2\text{MoO}_4, \text{H}_2\text{ZnO}_2, \text{H}_2\text{RhO}_4$  など)

$$u = \frac{1}{2} \frac{k}{\sqrt{M}} \sum_{i=1}^n (1 + \tanh[\frac{2303}{2} (\text{pH} - \text{p}K_i)]) \quad (2)$$

式2に上述の陰イオン種の  $\text{p}K$  値を入れ、最大解離数  $n$  のときの  $u$  が既知のときには Fig.1 の上段に示す陰イオンの  $u$ -pH 曲線を描くことができる。実線は実験結果によるもので、点線は式2によって予想された曲線である。一方金属イオンの分離は錯形成剤を支持電解質として、適当な濃度と pH を選択することにより、分離が可能となる。このときの移動度は式3に自

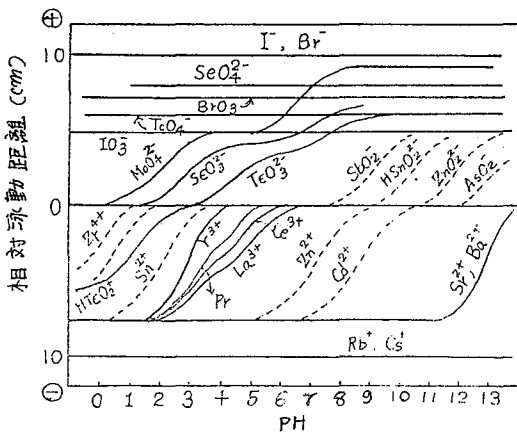


Fig.1 相対泳動距離-pH 曲線

$$U = \frac{K}{2} \left\{ \frac{a}{\sqrt{M}} - \sum \left( \frac{a-(i-1)b}{\sqrt{MMLi-i}} - \frac{a-ib}{\sqrt{MMLi}} \right) \right\} \left\{ 1 + \tanh \left\{ \frac{2.303}{2} (\rho K_{MLi} + \rho C_{HnL} + \rho \beta) \right\} \right\} \quad (3)$$

$$\rho \beta = \rho \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_n} + \frac{[H^+]^2}{K_n K_{n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_n K_{n-1} \dots K_1} \right) \quad (4)$$

ここで  $M$  = 分子量,  $a$  = 金属単イオンの荷電数,  $b$  = 配位子イオンの荷電数,  $\rho K_{MLi}$  =  $MLi$  の錯イオンの安定度定数,  $i$  = 配位数,  $K_{n-i}$  = 錯形成剤分子の酸解離定数. Fig. 1 の下段の陽イオンの  $U$ - $pH$  曲線は  $Me-OH$  形錯イオンの形成による移動度の変化を示したものである. Fig. 2, 3 は EDTA, NTA を支持電解質としたときの  $U$ - $pH$  曲線であり, 実線を示した曲線は計算曲線である. 以上の種の図から理解できるように, アルカリ, アルカリ土類, 希土類のように同族元素のグループ分離は容易であるが, 単一元素, または同一化学形 (陰イオンの場合) にして分離するには上述の分離条件とは別に工夫する必要がある. 例えば  $Rb$  と  $Cs$  の分離は支持電解質のイオン強度の低下により, また  $Sr$  と  $Ba$  の分離はクロム酸の錯形成能の差を利用することにより分離能を一段と高上する. また  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $IO_4^-$  など酸化状態の異ったイオン種が存在する場合には流動中に酸化, または還元を行なって酸化数差をととのえるかして, 分離能をあげることもできる. また  $AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$  との交換反応を任意の流動媒体の位置で行わせることなどによって  $I^-$ ,  $Br^-$  などの流動を停止させ, 他の目的イオンの単離の妨害を除去することも可能となる.

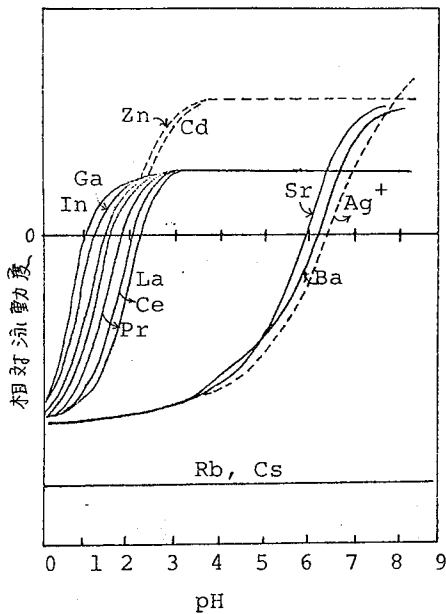


Fig. 2 金属イオンの  $U$ - $pH$  曲線  
EDTA:  $5 \times 10^{-3} M$ ,

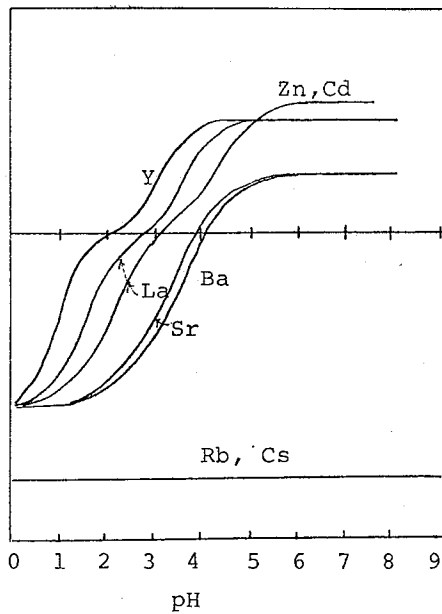


Fig. 3 金属イオンの  $U$ - $pH$  曲線  
NTA:  $10^{-2} M$ ,

(京大原子炉) 高田実弥、玉井忠治、松下録治、木曾義之

目的：原子炉中性子の照射により生成した<sup>236</sup>Uの核分裂生成物中から高压電気泳動法によりSrおよびBaを迅速に単離することを目的とした。通常の電気泳動法においては、このSrとBaとは、ほぼ同一の電気泳動的挙動を示し、短時間の泳動実験では、これら元素間の相互分離は不可能であり、そのため、核分裂生成物中から分離されたSrおよびBaから放出されるγ線のエネルギー等を定める際に、これらの核種種を考慮に入れると、半減期が非常に類似している核種が混在しており、その結果、いずれの元素に起因しているγ線かの判定が困難である場合が多い。したがって、Sr、Baからの放出γ線を決定するには、核分裂生成物中からSr、Baを相互分離して得た試料のγ線スペクトルを解析し、放出γ線エネルギーを決定する必要がある。このSrとBaの相互分離には、古くからこれら元素の分離に用いられているクロム酸塩法を用い、泳動中にろ紙上でSrとBaの分離を行うことを目指した。その際の支持電解質(錯化剤)の種類、濃度、pH値やクロム酸イオンの濃度、着点量等について検討をおこなった。

実験： $10^{-2}$ M Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、 $10^{-2}$ M BaCl<sub>2</sub>の等量混合溶液を試料溶液とし、Sr、Baの相互分離には、クロム酸カリウムを用いた。さらに、日本アイソトープ協会から購入した<sup>90</sup>Srおよび<sup>133</sup>Baを試料溶液中に入れたものについても泳動実験を行ない、分離後、Sr、Baに相当するろ紙部の放出放射線を測定し、分離状態の確認を行った。電気泳動分離には、東洋ろ紙No. 50 (1 X 30 cm)を用い、試料をこのろ紙の中央部に5 μl着点し、試料着点場所より、負極側10 mmの位置にK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>溶液を5~50 μl着点した。電気泳動分離は60秒間、加電圧5000 V/15 cmで行った。

この泳動分離に用いた支持電解質は $10^{-2}$ Mのクエン酸、EDTA、NTA溶液であった。SrおよびBaの泳動位置の決定は、ロジジン酸ナトリウムによる発色反応あるいはX線フィルムによるオートラジオグラフィで行った。オートラジオグラフィで決定された泳動位置に相当するろ紙部を切断し、それぞれの放射能

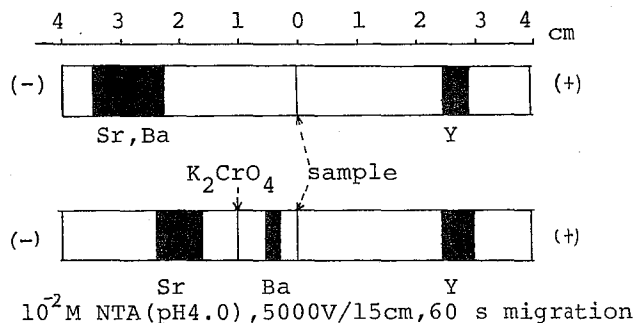


Fig.1 Separation pattern of Sr-Y &amp; Ba



強度を  $30\text{cc Ge(Li)}$  半導体検出器 (ト線) および G-M 計数管 (β線) で測定した。これらの測定結果から Sr, Ba の相互分離状態の検討を行った。

**結果:** Sr と Ba の分離実験に用いた支持電解質のうち、良好な分離結果が得られたのは、 $\text{pH}=4$  の NTA であった。この NTA を支持電解質として用いて、 $10^{-2}\text{M}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を  $30\mu\text{l}$  着点することにより、Sr と Ba の分離をおこなったものと、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を用いない場合との結果を Fig. 1 に示す。この Fig. 1 中の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を用いた泳動実験の Sr, Ba, Y に相当するろ紙部の放射能比 (β/ト) はそれぞれ、2570, 84, 3910 の値であった。この分離条件で核分裂生成物中から、Sr, Ba を単離した結果のオートラジオグラムが Fig. 2 である。この Fig. 2 中の Sr, Ba の泳動位置に相当する

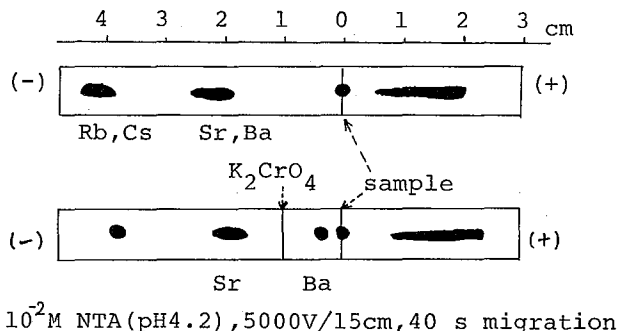
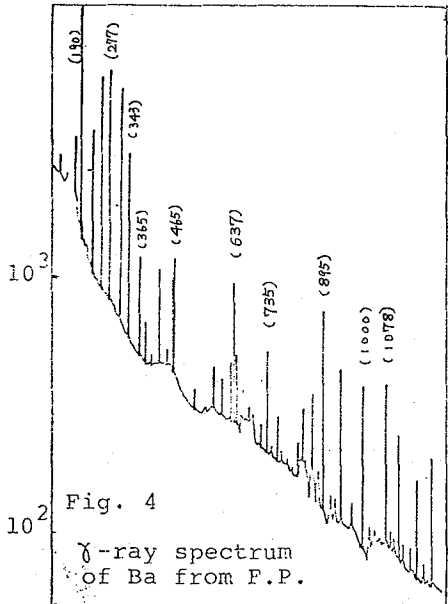
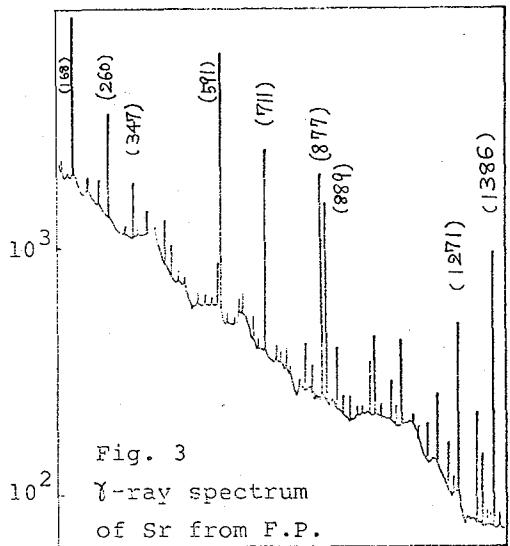


Fig. 2 Separation pattern of Sr, Ba from F.P.

ろ紙部の α線スペクトルがそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 である。主なト線エネルギーを KeV で図中に示す。Fig. 3 中のト線は、 $^{92}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Sr}$  から放出されたものが主であり、Fig. 4 中のト線は、ほとんど  $^{141}\text{Ba}$ ,  $^{142}\text{Ba}$  から放出されたものである。



## 沝紙電氣泳動法による

### $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ および $^{181}\text{Hf}$ の相互分離

青山学院大(理工)

東京教育大(理)

木村 幹

○佐野裕正

関 季紀

池田長生

**目的**  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ は、 $^{95}\text{Zr}$  (65d)  $\xrightarrow{\beta^-}$   $^{95}\text{Nb}$  (35d) の関係があるため共存することが多く、また Zr、Hf は同族元素で化学的挙動が類似しているため、これらの核種の相互分離はむずかしい。イオン交換法あるいは溶媒抽出法等によりこれらの元素の分離の研究例は多いが、一般に操作が複雑で、少なからぬ時間を必要とする。そこで、より簡便に、またより短時間で完全分離を行なうことを目的とし、沝紙電氣泳動法を用いて相互分離を試み、分離における最適条件を求めた。

**方法** まず  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  の相互分離を検討した。支持体には 30cm × 2.5cm のセロゲルを用い、泳動に先立ち、次の様に前処理した。すなわちセロゲルを水洗後、水分をとり、電解液に1時間以上ひたし、ガラス板に固定、余分の電解液をふきとった後、ガラス板をふたをし、冷却槽内で温度平衡に達せしめ、500V で15分間通電した。このセロゲルに試料の  $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$  (ニユウ酸溶液) を細管で微量つけ、ニユウ酸電解液を用いて、電氣泳動槽内で泳動を行ない、電解液濃度、pH、泳動時間および加電圧をそれぞれ変化させ、泳動の変化を調べた。泳動後セロゲルについて、ラジオクロマトスキャナによる  $\beta$  線計数により、分離の様子を調べた後、5mm 等片に分割切断し、井戸型 NaI (TL) シンチレータつき  $\gamma$  線計数装置で各片の放射能を測定した。分離核種の同定は、Ge(Li) 半導体検出器つき 1024チャンネル液高分析器による  $\gamma$  線エネルギースペクトルの測定および半減期の測定により行なった。

また、この分離法をウランの核分裂生成物の分離に応用した。約 0.8mg の  $\text{U}_3\text{O}_8$  を、立教大原研の TRIGA II 型原子炉で  $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$  の中性子束で6時間中性子照射を行ない、照射試料は少量の硝酸を含む 10N 塩酸で溶解し、担体として 5 $\mu\text{g}$  の Zr および 10mg の La を加え、水酸化ランタンを沈殿させ、遠心分離後、沈殿を 10N 塩酸に溶解、10% リン酸トリブチルアルコール溶液で  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  (および  $^{239}\text{Np}$ ) を抽出、ニユウ酸溶液とした。これについて、先に得た分離の最適条件により泳動分離を試み、分離状態を調べた。

さらに、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  の最適分離条件を用いて、 $^{181}\text{Hf}$  と  $^{95}\text{Zr}$  (+ $^{95}\text{Nb}$ ) の分離に拡張し、これらの核種の相互分離が可能か否かを検討した。試料の  $^{181}\text{Hf}$  は、 $\text{HfO}_2$  を中性子照射し、6N 塩酸 (最後は 10N 塩酸) に溶解し、これを 0.05N ニユウ酸と蒸

弁乾固をくりかえし、最終的に0.05Nシユウ酸溶液とした。泳動方法および分離の確認は先の場合と同様に行なった。

**結果**  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ の相互分離の条件を検討すると、シユウ酸電解液濃度と加電圧の関係は、泳動時間を20分とすると、0.05N、1.5KVおよび0.08N、1.0KVにおいて分離が良かった。Fig.1は、これらの条件における泳動時間と泳動距離の関係についてのキのであり、両者の関係は直線性を示し、泳動時間の増加と共に、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ の分離が良くなることかわかる。またFig.2

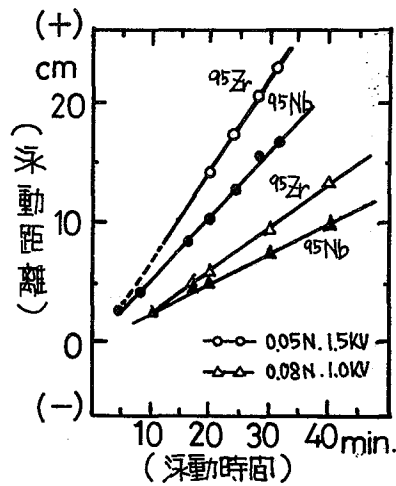


Fig.1. 泳動時間と泳動距離の関係。

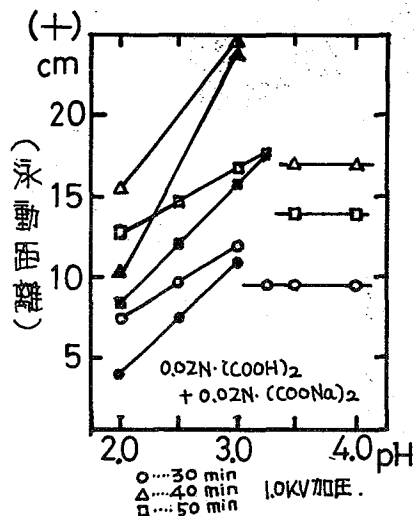


Fig.3. pHによる泳動変化。

は、シユウ酸濃度0.05N、加電圧1.5KV(50V/cm)で28分泳動させた後のセロゲルセラジオクロマトスキャナでスキャンして得られたもので、+側へ泳動している2つの分離ピークは、Gre(Li)半導体検出器つき波高分析器で測定した結果、原側側は $^{95}\text{Nb}$ 、その先のものは $^{95}\text{Zr}$ であることが確認された。

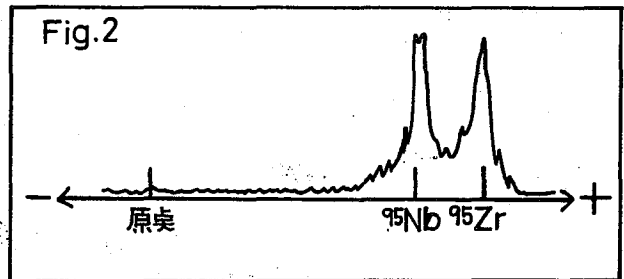


Fig.3には、電解液のpHによる泳動の変化を示す。これによると、pH値は低い方(すなわち原液)が良い分離結果を与える。

以上の実験結果から、 $^{95}\text{Zr}$ と $^{95}\text{Nb}$ の最適分離条件は、電解液を0.05Nシユウ酸とすると、1.5KV(50V/cm)加圧で20~30分の泳動が良く、この条件で $^{181}\text{Hf}$ を加えた相互分離では、 $^{181}\text{Hf}$ が原側に留まり、これらの核種は互いに分離されることが確認された。

さらに、この方法はウランの核分裂生成物の分離にも応用できることが確かめられた。

## 合成吸着樹脂〈Amberlite XAD〉の放射化学的利用(1)

放射性核種の吸着におよぼすオキシンの影響

(放医研)

○渡利一夫 今井靖子 伊沢正実

## 緒言

最近開発された合成吸着樹脂、Amberlite XAD は巨大網状構造をもち多孔性ポリマーの樹脂で、孔径や内部表面積をいろいろと変えたものが作られている。<sup>1)</sup> 外観は通常のイオン交換樹脂と全く同じ球状で、硬くてかつ不溶性であるため取扱いやすい。いわゆるイオン交換能は持たないが、有機物に対してきわめて大きな吸着能力をしめし、応用分野は広い。<sup>2)</sup> これまでには、主として生化学、有機工業化学あるいは廃水処理などの分野での研究例が多く、ビタミン、テトラサイクリンなどの分離精製、アルコール、メルカプトタンなどの吸着、フェノール、アルキルベンゼンスルホン酸などの除去にすぐれた効果のあることがしめされている。

本研究では、Amberlite XAD の大きな吸着能を放射化学分析に利用することを目的とし、そのための基礎的な実験として、代表的な核分裂生成物および誘導放射性核種の樹脂への吸着挙動をしらべた。本実験では、その第一歩として、多くの金属イオンと錯塩を生成しやすい有機試薬であるオキシンの存在下での影響について検討した。

## 実験

対象とした放射性核種は<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>95</sup>Zr, <sup>144</sup>Ce, <sup>106</sup>Ru, <sup>60</sup>Co, <sup>59</sup>Feなどで水溶液は、主として酢酸-酢酸ナトリウムの各種pH溶液を用いた。このほか、塩酸、海水なども用いた。合成吸着樹脂はAmberlite XADシリーズのうち表面積 $300 \frac{m^2}{g}$  平均孔径 $90 \text{ \AA}$  の20~50メッシュのものを用いた。

吸着の基礎データはバッチ法で求めた。すなわち、放射性核種を加えた50mlの各種水溶液に0.5gの樹脂を加えふりまぜる。一定時間後に水溶液中の放射能を測定し、はじめに加えた放射性核種の濃度と比較して吸着の挙動をしらべた。同時に0.4%オキシン-エタノール溶液5mlを加えて同様の実験をおこないその影響をしらべた。

## 結果

得られた結果の一部として<sup>60</sup>Coの吸着挙動について表1にしめす。

pH3~7の0.1M酢酸-酢酸ナトリウム溶液から<sup>60</sup>CoはXAD-2それ自身には、ほとんど吸着しないが、オキシンを添加することにより吸着率は著しく増大する。

表 1.  $^{60}\text{Co}$  の Amberlite XAD-2 への吸着率  
(バッチ法：溶液 50 ml - 樹脂 0.5 g)

溶液	オキシンを添加しない場合			オキシンを添加した場合		
	1 hr.	2 hr.	1 day	1 hr.	2 hr.	1 day
PH 3	3%	3	1	31	50	93
PH 5	2	1	4	97	99	99
PH 7	14	13	16	97	99	99
海水	6	9	15	96	98	99

とくに、PH 5~7 および海水 (~PH 7) では 1 時間以内で 95% 以上が吸着されるようになる。同様な傾向は、 $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  (Chloro-complex),  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  でも認められるが、 $^{106}\text{Ru}$  のニトロシルニトратおよびニトロ化合物、 $^{144}\text{Ce}$  は PH 3~7 の範囲ではオキシンの効果は小さい。

また、 $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  は、いずれの場合にもほとんど吸着しない。

以上の結果は、合成吸着樹脂が放射化学分析の分野でも利用できることをしめしている。すなわち、オキシンのほかの種々の有機試薬と適当に組み合わせる使用することにより、それぞれの核種に特長的な吸着が可能になると考えられる。

また、樹脂粒内の巨大網状構造を活用すれば、これまで著者らがおこなってきた一連の研究<sup>3)</sup> すなわち難溶性の金属塩をイオン交換樹脂粒内に沈殿生成させた、いわゆる“金属塩-イオン交換樹脂”と同様にバッチ法あるいはカラム法による放射性核種の吸着および分離にも利用できるものと考えられる。

#### 文献

- 1) J. Paleos : Journal of Colloid and Interface Science . 31, 7 (1969)
- 2) M. W. Scoggins and J. W. Miller : Analytical Chemistry . 40, 1155 (1968)
- 3) M. Izawa and K. Watari : Proc. 1st Int. Congr. Int. Radiat. Protection Assoc., 1, 347 (1968)  
K. Watari, K. Imai and M. Izawa : 保健物理 6, 9 (1971)  
渡利一夫 : 日本原子力学会誌, 12, 718 (1970)

## フェロシアン化コバルトの組成とRIの吸着特性

(放医研)

○河村正一, 黒滝克己, 柴田貞夫, 大網保司, 伊澤正實

フェロシアン化ナトリウムと硝酸亜鉛, 硝酸銅, 硝酸ニッケルなど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物を作り, その組成の変化と放射性核種に対する吸着特性をしらべてきた。その結果, フェロシアン化亜鉛では混合比率によつて, かなり生成物の組成が変わることが認められた。つぎにフェロシアン化銅, フェロシアン化ニッケルをしらべたが, 両者の間にはよく似た関係があることを認めた。これに関連してフェロシアン化コバルトを作りその組成と吸着特性との関係をしらべて放射性核種の捕集剤としての利用の可能性などをしらべた。

実 験

吸着体の調製: 0.1M  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  1容に対して0.1M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  10, 3, 2, 1, 0.1容の割合に混合して液殿を作つた。液殿は炉過, 水洗, 風乾後ふるいでふるい, 200-300メッシュとした。これらの吸着体は, それぞれNo.1, 2, 3, 4, 5とよぶ。

吸着率の測定: 吸着体0.1gに放射性核種を含む溶液(約5万cpm/ml)5mlを加え一定時間ふりまぜたのち, 遠心分離(5000rpm, 5分間)し, 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。

吸着体のコバルトと鉄の定量法:

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, 4M塩酸を加えて溶解した。この溶液をあらかじめの4M塩酸をじゆうぶん通したDowex 1×8カラムに流し鉄をイオン交換樹脂に吸着させてコバルトと分離した。カラムに吸着した鉄は0.5M塩酸で溶出分離した。コバルト, 鉄にそれぞれ0.1M塩酸を加えて定容とし, コバルトはXO, 鉄はバリアミンブルー塩酸塩を指示薬とし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の滴定結果: 前記の方法でコバルトと鉄を定量したところ, No.1のコバルトと鉄の比率は約2, 鉄は $\text{Fe}(\text{CN})_6$ に対応するのでNo.1は $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ と考えられる。No.2のコバルトと鉄の比率は1.8, No.3では1.7, No.4, No.5はそれぞれ1.1であつた。フェロシアン化亜鉛を除き, フェロシアン化銅, フェロシアン化ニッケルではNo.2, No.3に相等する

添加比率では銅あるいはニッケルと鉄の比率は2で、それぞれ  $Cu_2Fe(CN)_6$ ,  $Ni_2Fe(CN)_6$  であると推定できた。フェロシアン化コバルトの場合は若干、低い値がえられたが、この範囲では  $Co_2Fe(CN)_6$  のほかに、鉄に対してコバルトの比率が2より低い値をもつ化合物が含まれている可能性があるかと推定できる。なお No.1 は5種Cのろ紙で容易にろ過できたが No.2, 3, 4 と段々にろ過し難くなり、No.5 は15000回転、30分間の遠心で分離した。

(2) 海水中の放射性核種の吸着速度： No.1~5 はいずれも水に難溶で一定のメッシュのものがえられたのでカラム実験に使用せようである。これらのうちから No.1 をとり、塩酸を加えて0.1M溶液にして海水中に放射性核種を加え吸着率を測定した。その結果は第1表に示す通りである。

第1表 海水中の吸着速度

ふりませ時間 (分)	1/2	1	2	17
$^{59}Fe$	99.2	99.4	99.3	99.3
$^{60}Co$	79.8	83.8	84.4	86.8
$^{65}Zn$	99.6	99.7	99.6	99.7
$^{144}Ce$	0.3	1.2	1.0	0.6
$^{95}Zr$	43.2	43.1	43.1	44.8
$^{137}Cs$	99.7	99.6	99.9	99.9
$^{85}Sr$	0.6	0.3	0.3	0.3

$^{59}Fe$ ,  $^{65}Zn$ ,  $^{137}Cs$  の吸着率は高く吸着速度も早かったが、 $^{60}Co$  は比較的吸着率が低く、吸着速度も遅いようである。一方、 $^{144}Ce$ ,  $^{85}Sr$  はほとんど吸着しなかった。

(3) No.1のセシウムに対する吸着溶出比率： 前記の実験結果からフェロシアン化コバルト調製の際、No.1は  $Co_2Fe(CN)_6$  と考えられるが、この吸着体を3gと  $^{137}Cs$  をトレーサーとして  $10^{-1}M Cs$ ,  $10^{-2}M Cs$  溶液中で1日ふりませ吸着したCsの量と溶出したCoの量を比較した。吸着したCsの量は吸着前後の外部溶液の放射能の減少量から、溶出したCoの量は0.01MEDTA標準液でXOを指示薬として滴定した。その結果を第2表に示す。

第2表 No.1の吸着溶出比率

外部溶液	mM		Cs/Co
	吸着Cs	溶出Co	
$10^{-1}M Cs$	0.92	0.10	9
$10^{-2}M Cs$	0.19	0.09	2

たCsと溶出Coの比は9となった。つぎに  $10^{-2}M Cs$  溶液では2となり、吸着Csと溶出Coの比から考えれば、イオン交換的な現象が起こっていることが推定できる。 $10^{-3}M Cs$  でもこの実験を試みたが、滴定法でCoを

定量するがぎりではCoの溶出は認めなかった。なお、フェロシアン化コバルトを溶液中で生成させて放射性核種の捕集を試みたところ、かなり有効であった。これらの結果も報告する。

## 活性炭による

## 放射性テルルと放射性ヨウ素の形態別分離

東大・理

池田長生

○田中霧子

**目的** テルルを中性子照射すると、 $^{130}\text{Te}$  (存在比 34.5%) について  $^{130}\text{Te}(n, \gamma)$   $^{131}\text{Te}$ ,  $^{130}\text{Te}(n, \gamma)$   $^{131m}\text{Te}$  の核反応が起こり、前者は半減期 25 min. で、後者は 30 hr. で  $^{131}\text{Te}$  を経て壊変し、いずれも  $^{131}\text{I}$  を生成する。この核反応は  $^{131}\text{I}$  の製造に用いられる。筆者らはさきに活性炭を用いて放射性テルルとヨウ素の分離を試み、 $^{131}\text{I}$  の大量製造法として実用される可能性を示した<sup>1)</sup>。今回はさらにテルル酸塩に中性子を照射するとき、およびその処理時におけるテルルとヨウ素の化学形の変化に注目して、その挙動を明らかにし、相互に分離することを試みた。

**実験と結果** 試料は、テルル酸アンモニウムを中性子照射して水に溶解したものをを用いた。まずバッチ法により、各形態の元素の活性炭に対する吸着率を種々の酸性度で調べ、同時に活性炭—塩酸溶液間の分配係数を算出した。方法は、15 ml の放射性元素を含む溶液を遠心分離管にとり、0.5g の粉末活性炭と共に 10 分間振とうする。口過によって両相を分離し、各相の放射能を測定した。その結果を図 1 に示す。

中性子照射したテルル酸アンモニウムには、 $\text{Te}^{*}(\text{VI})$  ばかりでなく  $\text{Te}^{*}(\text{IV})$  も多く生成するが、そのおのおのの分配係数には、顕著な相違が見られる。まず  $\text{Te}^{*}(\text{IV})$  は 1N 以上の強酸性においては、 $10^2$  以上の分配係数を示すが、 $\text{Te}^{*}(\text{VI})$  は  $10^2$  以下の値である。又、0.1N 程度の弱酸性になると、 $\text{Te}^{*}(\text{IV})$  も低い値を示すようになる。一方、 $^{131}\text{I}$  の化学形としては、主として  $\text{I}^{*-}$ ,  $\text{I}^{*}\text{O}_3^-$  が考えられるが、その分配係数をみると、両者とも、強酸性において高い値を示し、よく吸着されることがわかる。しかし、pH が高くなるにつれて  $\text{I}^{*}\text{O}_3^-$  の分配係数は急激に減少し、中性付近においては、 $\text{I}^{*-}$  と 2 桁の差を示している。

以上の結果にもとづき、カラム法による系統的分離を試みてみた。 $\text{Te}^{*}(\text{VI})$ ,  $\text{Te}^{*}(\text{IV})$ ,  $\text{I}^{*-}$  および  $\text{I}^{*}\text{O}_3^-$  を含む 4N 塩酸溶液を 80~200 mesh の活性炭 Tsurumi coal AC-50 0.5g をつめたカラム (φ1cm, 長さ 3cm) に流入する。 $\text{Te}^{*}(\text{VI})$  は 4N 塩酸酸性においては分配係数が低いので、吸着されずに流出する。次に 0.1N の塩酸溶液を通ると、 $\text{Te}^{*}(\text{IV})$  が流出する。 $\text{Te}^{*}(\text{IV})$  はホットアトム効果によって生成したため、ほとんど無担体であるから、微量の  $\text{Te}(\text{IV})$  の担体を加えてやると、分離が早く、完全となる。

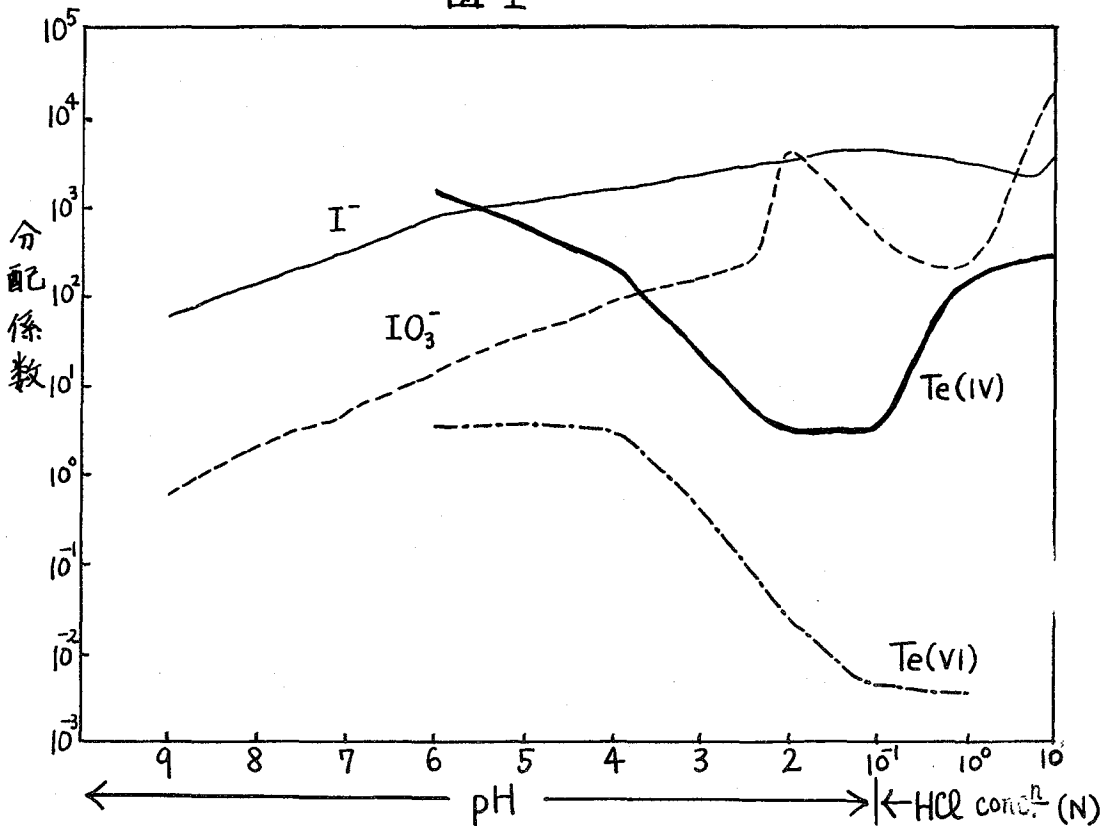
最後に中性溶液を通ると、分配係数の違いから明らかのように、 $\text{I}^{*}\text{O}_3^-$  が溶出してくるわけであるが、この分離において流出液に放射能は観察されなかった。し



かし、更に0.1N水酸化ナトリウム溶液を通すと、その溶出液には、 $I^{*}O_3^-$ と $I^{*-}$ の和にあたる放射能が検出された。このことから、 $I^{*}O_3^-$ は、試料を4N塩酸に溶解し、上述の操作で分離する過程において、最終的には $I^{*-}$ に変化するのではないかと考えられたので、その確認のために、次の実験を行った。

$I^{*}O_3^-$ だけを4N塩酸酸性にして活性炭カラムに吸着させ、上述と同様にして処理し、0.1N水酸化ナトリウム溶液で溶離する。溶出液の一部を東洋ロ紙NO.50の原点につけて、ペーパークロマトグラフィの結果をみると、ブタノール1：水1：アセトン10の展開液によって、 $I^{*-}$ のスポットである $R_f = 0.6$ 付近に放射能が検出され、 $IO_3^-$ のスポットである原点付近には、放射能が検出されなかった。従って、 $Te^{*}(VI)$ 、 $Te^{*}(IV)$ 、 $I^{*-}$ および $I^{*}O_3^-$ の混合系で、上述の操作で相互に分離する場合には、 $I^{*}O_3^-$ は $I^{*-}$ に変化するもので、 $I^{*-}$ と $I^{*}O_3^-$ の分離は無意味である。

図 1



1) 第9回理工学における同位元素研究発表会 (1972年・東京)

日本原子力研究所 ○四方 英治・天野 恕

1. 目的 テルルの中性子照射によるI-131の製造に利用されている二酸化テルルからのI-131の乾留は、能率よくI-131を乾留するための高い温度と、その温度において同時に揮発する二酸化テルルによる製品I-131の汚染がこの方法の実用上の欠点であった。乾留法の簡便さを保持し、且つ二酸化テルルからの乾留にともなう欠点を除去する目的で、テルル酸およびこれから調製した二、三のテルル化合物をターゲット物質として中性子照射した後、種々の温度でI-131の乾留を試み、これら化合物からのI-131の乾留の可能性を検討した。

2. 実験 (1) ターゲット物質。精製した市販試薬特級のテルル酸、これをそれぞれ110-120°C, 370-400°C, 500-520°C に加熱して得たポリメタテルル酸、三酸化テルル、 $Te_5O_{11}$ の組成を持つ三酸化テルルと二酸化テルルの中間酸化物を使用した。これら化合物の0.5gを石英管に封入し、 $0.5-2 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$ の中性子束で240時間照射し、I-131の乾留実験に供した。(2) I-131の放出と温度。

0.5-1 $\mu Ci$ のI-131を含む各化合物の50mgを石英管内に挿入し、空気流下で電気炉により3分間隔で25°Cずつの段階的に昇温した。この間試料の側にNaI(Tl)検出器を置き、シングルチャンネル $\gamma$ 線波高分析器に接続して各温度区分のI-131の放出の状況を観察した。(3)  $Te_5O_{11}$ から放出されたI-131の温度クロマトグラフィー。内径5mmの石英管に80cmの長さにより石英綿を詰め、一端にモレキュラーシーブ5Aを詰めて、室温から650°C迄の温度勾配を持つ電気炉内に挿入した。高温部に照射した $Te_5O_{11}$  50mgを挿入してから30分間高温側より低温側に空気又はヘリウムを流して $Te_5O_{11}$ から放出されたI-131を石英管内の温度勾配に従って沈着分布させた後に、この石英管を3cmの長さに切り、 $\gamma$ 線波高分析器でI-131の分布を求めた。(4) I-131の製造。電気炉で350-650°Cの一定温度に加熱した石英管内に約1mCiのI-131を含む上記テルル化合物0.5gを挿入し、2時間空気流下で乾留した。遊離したI-131は0.1-0.5%水酸化ナトリウムあるいは0.25M炭酸水素ナトリウム-0.02M炭酸ナトリウム水溶液に捕集した。種々の条件下で乾留を行ない、回収したI-131の収率・化学形・不純物テルルの量など検討した。(5) I-131 Dry sourceの調製。650°Cで空気流下で $Te_5O_{11}$ から乾留したI-131をモレキュラーシーブ5Aに吸着させてI-131のDry sourceを調製し、これから放出されるI-131の温度特性を実験(2)、(3)と同様の方法により研究した。

3. 結果 テルル酸・ポリメタテルル酸・三酸化テルルからのI-131の放出は、

三酸化テルルが熱分解する温度約400℃から認められ、その速度は475℃で極大に達した後一旦低下するが550℃から再び上昇する。 $\text{Te}_5\text{O}_{11}$ からのI-131の放出は450℃から徐々に始まり、その速度は550℃から他の化合物と同様急速に上昇する。550℃は $\text{Te}_5\text{O}_{11}$ が二酸化テルルに分解する温度である。これらの事実は、照射したテルル化合物からのI-131の放出がこれら化合物の熱分解により著しく促進されることを示している。他方ヘリウム気流下で $\text{Te}_5\text{O}_{11}$ から放出されたI-131の温度クロマトグラフィーは、大部分のI-131が375℃から275℃の部分に沈着し、ごく一部のI-131が室温のモレキュラーシーブに捕集されることを示した。これは $\text{Te}_5\text{O}_{11}$ 中でI-131が300℃近くで気化する、たとえば四ヨウ化テルル(m. p. 280℃)のような化合物として存在することを示唆している(SHIBA, K., HANDA, M. and YAJIMA, S.: J. Nucl. Sci. Technol., 6, 333-337(1969))。I-131の製造実験では、テルル酸・ポリメタテルル酸・三酸化テルルについては450℃で、 $\text{Te}_5\text{O}_{11}$ では650℃で乾留を行なった。どの場合も2時間の乾留で全I-131の80%以上が放出され、その90%以上は最初の1時間に放出された。しかし放出されたI-131の全量を回収することは、乾留管から吸収器に到る径路にI-131が沈着するために困難であった。この途中径路におけるI-131の沈着を防ぐために、この部分を100-200℃に加熱し、また担体空気を大きな流速(150cc/min, 50m/min)で流すことを試み相当の効果をあげた。この方法により90%近いI-131が回収された。得られたI-131溶液中の不純物テルルは、スズ(II)による還元を利用したスポットテストでは検出できなかった(1PPm以下)。また水-アセトンを用いたTLCによるI-131化学形検定では、時折現われる1-2%の不明分を除いて、常に98%以上は $\text{I}^-$ の形であった。I-131 Dry sourceの調製実験では、モレキュラーシーブ5Aもアルカリ水溶液と同様に十分な捕集能力を示し、またI-131を吸着したモレキュラーシーブからは空気流下で400℃以上に加熱することによりI-131が回収された。650℃で空気流下でモレキュラーシーブから放出されたI-131の温度クロマトグラフィーでは、大部分が分子状ヨウ素と思われる100℃以下の部分に沈着した。

4. 結論 テルル酸・ポリメタテルル酸・三酸化テルルは乾留により容易にI-131を放出する。 $\text{Te}_5\text{O}_{11}$ は比較的高い耐熱性から二酸化テルルにかわる乾留法のターゲットとして有用である。また乾留法は、遊離した気体状のI-131をモレキュラーシーブその他適当な吸着剤に捕集してI-131のDry sourceを調製することにより、その特質が生かされ、今後このようなDry sourceの利用法が開発されることが期待される。

中性子照射した種々のウランターゲットからの  
キセノン放出挙動とその $^{133}\text{Xe}$ 製造への応用

日本原子力研究所 ○館盛 勝一・天野 恕

1. 目的 短寿命FP核種の中でも有用RIとされている $^{133}\text{Xe}$  ( $T_{1/2}$ : 5.27 日)の製造技術を確認する事を目的に、操作が簡略でかつ、廃棄物が固体のみであるという長所を有する乾式法、すなわち、照射ターゲットを加熱して $^{133}\text{Xe}$ を追い出す方法を検討した。乾式法は、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{14}\text{C}$ 等の製造に利用されているが、 $^{133}\text{Xe}$ についてはORNLで開発されたU-Al合金の真空加熱法のみが知られている。しかし、U-Al合金は融点が低く(650°C)、大量製造には特殊なターゲット加工を必要とする。一方、他の種々のウラン物質については、主に原子炉燃料としての照射挙動、安全性解析等の研究の一環として希ガス放出が検討されてはいるが、RI製造の立場、換言すれば、いかに大量の希ガスを能率良く簡略に追い出すかといった積極的観点からの報告は見かけない。

以上のことから、原子炉で中性子照射した各種ウランターゲット(金属ウラン、U-Al合金、二酸化ウラン、八酸化ウラン)について、加熱による $^{133}\text{Xe}$ 放出実験、 $^{133}\text{Xe}$ 精製分離実験、および、加熱により放出した $^{133}\text{Xe}$ 以外のFP核種の沈着温度測定等を行ったので、その結果について報告するとともに、それらの結果を利用して $^{133}\text{Xe}$ の製造法を確認したので、それについても述べる。

2. 実験方法 試料として用いたのは、金属ウラン切削片、U-Al合金(20 wt.% U)、 $\text{U}_3\text{O}_8$ 粉末(直径 $\sim 6\mu$ )、 $\text{UO}_2$ 粉末(直径 $\sim 15\mu$ )、 $\text{UO}_2$ ペレット(三菱原子力製)等であり、いずれも天然ウランである。これらの試料2 $\sim$ 20 mgを石英アンブルに減圧封入し、JRR-2, 3で、20分間または、288時間照射した。中性子照射した上記試料からの $^{133}\text{Xe}$ 加熱放出実験は、 $10^{-5}$  torrの真空系装置内または、担体ガスを流した石英管内で試料を500 $\sim$ 1000°Cに加熱し、放出した $^{133}\text{Xe}$ を液体窒素または、ドライアイス-アセトンで冷却した活性炭トラップに捕集して行った。放出率は、加熱後の試料を硝酸、王水等 $\Gamma$ 溶解した時に発生する $^{133}\text{Xe}$ と上記捕集 $^{133}\text{Xe}$ の放射能を測定し、これらの合計を全 $^{133}\text{Xe}$ 生成量として求めた。活性炭に捕集した $^{133}\text{Xe}$ の放射能は、トラップのままTMC-256チャンネル波高分析器にかけ、81 KeV.  $\gamma$ 線の光電ピークの積算値から決定した。放出したFPの沈着温度分布は、試料をthermochromatographで1000°Cに加熱し、各温度領域の $\gamma$ 線スペクトルを測定する事により求めた。 $^{133}\text{Xe}$ 製品中に含まれる不純物ガスの同定は、ガスクロ工業製ガスクロマトグラフKOR-1(モレキュラーシーブ5Aカラム: 2 m)で行った。

3. 結果と考察 種々の加熱温度による  $^{133}\text{Xe}$  放出結果を図に示す。金属ウランから大量の希ガスを追い出すには、酸化するか、溶融 ( $1130^\circ\text{C}$  以上) すればよい。本実験では酸素気流中で  $375^\circ\text{C}$  で発火燃焼し、 $99\%$  以上の  $^{133}\text{Xe}$  が放出した。 $\text{U}_3\text{O}_8$  は、 $\text{U}$ 、 $\text{UO}_2$  などに比べて粗い構造を持ち、真空加熱または  $\text{He}$  気流中での加熱によって  $80\sim 90\%$  の  $^{133}\text{Xe}$  が放出したが、実験結果にはかなりのバラツキが見られた。これは、 $\text{U}_3\text{O}_8$  の分解による影響であると思われる。 $\text{UO}_2$  を真空加熱すると温度上昇とともに放出ガスも階段状に増えるが、 $1000^\circ\text{C}$  で1時間加熱しても、放出率は約  $20\%$  と小さい。 $\text{UO}_2$  からの希ガス放出は、金属ウランと同様、表面層の状態および雰囲気中酸素に大きく依存することが知られている。 $\text{UO}_2$  を空気中および酸素中で加熱すると、 $\sim 500^\circ\text{C}$  で完全に  $\text{U}_3\text{O}_8$  に酸化され、その結果、希ガス放出も真空中より顕著になる。そこで、反跳損失をも考慮して、 $\text{UO}_2$  ペレットを使用し、その酸化反応による  $^{133}\text{Xe}$  放出率増加を検討した。図に示した様に、 $600^\circ\text{C}$  以上で急速に放出が始まり、 $1000^\circ\text{C}$  では  $95\%$  以上の  $^{133}\text{Xe}$  が放出した。 $\text{UO}_2$  および  $\text{U}_3\text{O}_8$  を不活性雰囲気中で加熱した時の  $^{133}\text{Xe}$  放出挙動は、他の多くの報告と同様、体積拡散が主であると考えられる。しかし、 $\text{UO}_2$  の酸化反応による放出挙動は、明らかにそれとは異なる事が見出された。放出挙動を  $\text{U}_3\text{O}_8$  への酸化速度と関連して考えると、本実験条件での酸化は、他の例よりも緩く、 $\sim 900^\circ\text{C}$  までその影響が認めら

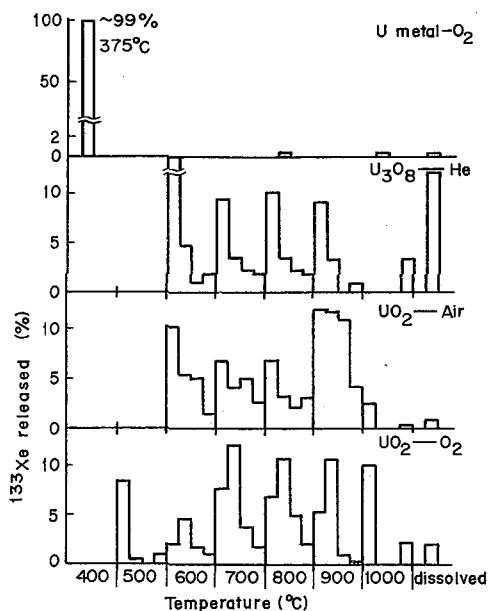


Fig. Comparison of the release of  $^{133}\text{Xe}$  from different kinds of samples

れた。 $\text{U-AI}$  合金については、表面の酸化被膜の影響が大きく、ブロック状試料を真空中で  $650^\circ\text{C}$  以上で加熱すれば、ほとんどの  $^{133}\text{Xe}$  が放出する事がわかった。

以上の結果から、照射に対する安定性、入手の容易性等を加味して、製造用ターゲットには、 $\text{UO}_2$  ペレット (濃縮ウランを含め) が最適であると思われる。

$^{133}\text{Xe}$  の精製は、活性炭吸着後、低温蒸留法、モレキュラーシーブによる不純物が入の吸着除去により行い、その結果、アンフル封入  $^{133}\text{Xe}$  製品の放射化学的純度は  $99.9\%$  以上、非放射性的不純物ガス混入量は、 $1\mu\text{l}$ /アンフル 以下であった。

## 酸化トリウムの複分解

2 B 9

(原研) 上野 馨, O武田 常夫

### 序論

トリウムを中性子照射し原子炉燃料として利用される $U-233$ を合成する試みは広く行なわれ、トリウムの照射条件、照射試料の溶解、生成したウランの分離などについては多く報告されている。

本報では、フッ素イオンを含む加熱硝酸塩溶液を用いた酸化トリウムの複分解、分解溶液中のウラン・核分裂生成物などのリン酸トリブチルによる溶媒抽出挙動について示す。

### 実験

a. 試薬：リン酸トリブチル(TBP)；常法により精製，ドデカンにより希釈し10, 20, 50 および100% (V/V)を作り，前処理をした後使用した。

硝酸塩溶液；市販品JIS特級，硝酸アンモニウム，硝酸ナトリウム，フッ化アンモニウム，フッ化ナトリウムを用い，5M硝酸アンモニウム-0.4Mフッ化アンモニウム-1M硝酸混合溶液(A溶液)および5M硝酸ナトリウム-0.4Mフッ化ナトリウム-1M硝酸混合溶液(B溶液)をそれぞれ調製した。

b. 放射性トレーサー；Fe-55, 59, Co-60, Sr-85, Zr-Nb-95, Ru-106, Cs-137およびTh-234を用いた。各核種の $\beta$ 線スペクトルを測定し放射化学的純度を確かめた。

c. 放射線測定；井戸型NaI(Tl)付シンチレーションカウンターおよびGe(Li)付1024チャンネル液高分析器を使用した。

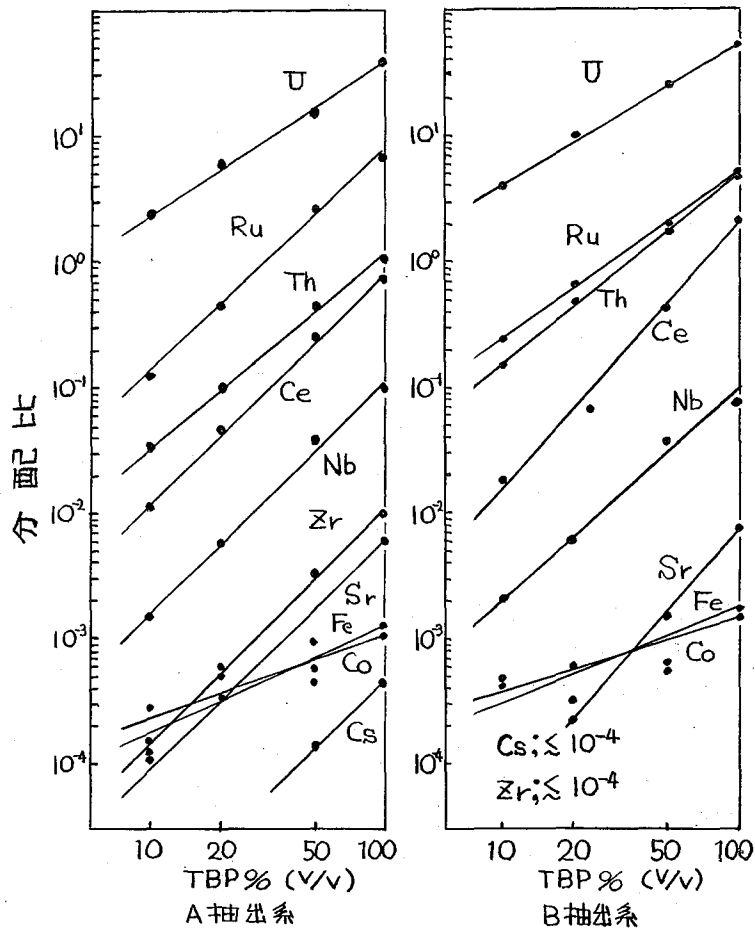
d. 分配比測定；Co-60などの上記核種については放射化学的手法によりウランについては比色法によりTBP濃度を変えて分配比を求めた。

e. 複分解；約40 mgの酸化トリウムおよびA溶液あるいはB溶液5mlを冷却管を付けた三口フラスコに取り，空気を送り込んで水相を攪拌し，約2時間加熱した。反応後，沈殿を洗浄し乾燥する。一部をX線回折用試料とし，他も化学分析に使用した。

### 結果

酸化トリウムをAあるいはB溶液と加熱して得た沈殿の主成分は，X線回折の結果，出発物質と異なることがわかった。化学分析の値からは，トリウム・アルカリ・フッ素の複塩と考えられる。また上澄液には照射により生成されたウラン，Th-232の娘核種などが溶出していることを確認した。トリウムの溶解量は

~20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  A溶液, ~170  $\mu\text{g}/\text{mL}$  B溶液である。



分配比曲線

ウラン(VI)などの分配比曲線を上図に示す。AあるいはB溶液を用いた抽出系をそれぞれAあるいはB抽出系とする。セシウム、ストロンチウム、鉄(III)、コバルト(II)およびジルコニウムの分配比は両抽出系で $10^{-2}$ 以下で小さい。ニオブは両系でほぼ等しい分配比を示す。100%TBPでの分配比が1を超える元素はA抽出系ではルテニウム、B抽出系ではトリウム、ルテニウムおよびセリウム(III)である。ウラン(VI)はさらに大きい分配比を示し、A抽出系では40、B抽出系では50に達する。50%TBPでのウラン(VI)と各元素の分離比、 $(K_{dA}/K_{dB})$ はルテニウムを除き10以上であり、トリウムが30~10、セリウム(III)が~50、ニオブが~500である。

新潟大理 ○ 小山誠太郎, 外林武, 鈴木俊雄, 中原弘道  
池田哲夫, 福崎紀夫

[事実経過] 昨年11月18日 15:00 p.m. (JST)に中国の Lop Nor で第12回核爆発実験を行った。新潟大学理学部屋上で待機していた我々の所に、ジャイアントパーティクルは飛来せず、11月23日夜半から11月24日 6:00 a.m.頃まで降った約13ℓの雨(採雨面積1m<sup>2</sup>)の中に中国からの便りが託されて来た。(これをR-13と呼ぶ)。続いて24日晝頃から夜にかけて降った約7ℓの雨(R-7)にもかなり強い放射能が検出された。これら雨水中の放射能測定を終了するおしないうちに、今年1月7日 16:00 p.m. (JST)に中国の第13回核爆発実験を行ない、我々の研究室にある800ch. PHAは休み暇もなくゆらめくことになることになった。即ち、1月11日夕方、理学部屋上の測定領域(〜12m<sup>2</sup>)に、たった2つではあるがジャイアントパーティクルが飛来した。各々はβ線測定で5000cpm, 2300cpm(以下、夫々GP-1, GP-2とよぶ)であった。この時には雨が降らなかつたので雨水中の放射能量は調べられなかつた。新聞、ラジオの報道によれば、これらの核爆発実験は20キロトン程度の小型爆弾で、おそらく核弾頭のナストを目的としたと予想される。[放射能測定] R-13, R-7をそれぞれゆるやかに加熱して蒸発乾固し、残渣を測定皿に入れて、800ch. PHAにつないだ15cc Ge(Li)検出器でβ線測定した。測定開始時間は爆発時から換算して、夫々148.5hr., 163.0hr.であった。β線測定終了後、試料を塩酸にとかし、4級アミンを使ってウラン、トリウムを溶媒抽出法で分離した。Surface Barrier 検出器でα線を測定したところ、通常の雨水中の残渣に比較してかなり多量の<sup>238</sup>U及びその娘核が検出されたが、ウランは検出されなかつた。GP-1及びGP-2についても同様にβ線測定を行った。この測定開始時間は夫々、101.9hr. と106.7hr.であった。β線測定後ジャイアントパーティクルをアルカリ熔融してSrを分離精製し、β線測定を行ったがバックグラウンド以上の有意な放射能量を検出できなかった。猶、Ge(Li)検出器の較正はAmershamのβ線標準源で行った。

[結果と考察] R-13, R-7, GP-1, GP-2の放射能測定結果を表一表に示す。同表の最後のカラムに妨害β線とその妨害の強さを示した。表二表には真空等<sup>(1)</sup>の定義によるfractionationの度合を<sup>99</sup>Mo及び<sup>97</sup>Zrに対する比で示した。この計算に使用した<sup>235</sup>U熱中性子核分裂収率を表二表の最後のカラムに示した。これらの結果は定性的には文献で発表されているfractionationの傾向と良く一致する。即ち、雨水中には<sup>103</sup>Ru, <sup>131</sup>I, <sup>132</sup>Te等の多いに反してGP中には<sup>95</sup>Zr, <sup>97</sup>Zr, <sup>99</sup>Mo, <sup>143</sup>Ceが多い。詳しい考察は講演の際に行う。又、<sup>239</sup>Np/<sup>237</sup>Uの比を過去のデータと比較すると、第12回、第13回の爆弾は、共に水爆ではないかと推測される。[文献](1) T. Mamuro et al. Health Physics, 14, 223 (1968).



Table 1 Number of Atoms produced at the time of detonation

核種	$E_T$ (keV)	$T_{1/2}$	$b_T$ (%)	R-13	R-7	GP 1	GP 2	妨害γ線
$^{239}\text{Np}$	278	2.35 <sup>d</sup>	14.8	$1.61 \times 10^8$ ±15%	$8.61 \times 10^7$ ±10%	$4.78 \times 10^7$ ±13%	$3.27 \times 10^7$ ±15%	$^{208}\text{Tl}$ 270 keV small
$^{237}\text{U}$	208	6.75 <sup>d</sup>	23	$6.57 \times 10^7$ ±9%	$4.73 \times 10^7$ ±11%	$6.35 \times 10^6$ ±30%	$1.01 \times 10^7$ ±20%	$^{239}\text{Np}$ 210 keV $^{228}\text{Ac}$ 226 keV
$^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$	140	66.6 <sup>h</sup>	80.3	$1.80 \times 10^7$ ±9.3%	$1.01 \times 10^7$ ±11%	$1.02 \times 10^8$ ±7%	$8.65 \times 10^7$ ±7.2%	$^{141}\text{Ce}$ 145 keV small
$^{132}\text{Te}$ - $^{132}\text{I}$	228 667	78.0 <sup>h</sup>	94 98	$1.57 \times 10^7$ ±13%	$2.35 \times 10^7$ ±29%	$8.46 \times 10^6$ ±7%	$1.02 \times 10^7$ ±6%	$^{237}\text{Np}$ 228 keV large
$^{143}\text{Ce}$	293	33 <sup>h</sup>	46.5	N.D. (γ)	N.D. (γ)	$4.49 \times 10^7$ ±4%	$4.91 \times 10^7$ ±19%	$^{214}\text{Pb}$ 295 keV appreciable
$^{131}\text{I}$	365	8.065 <sup>d</sup>	81	$3.45 \times 10^7$ ±2.2%	$3.17 \times 10^7$ ±1.7%	$8.03 \times 10^6$ ±15%	$1.0 \times 10^7$ ±27%	$^{99}\text{Mo}$ 366 keV small
$^{103}\text{Ru}$	497	39.8 <sup>d</sup>	88.5	$3.13 \times 10^7$ ±9.4%	$2.58 \times 10^7$ ±1%	N.D. (γ)	N.D. (γ)	None
$^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$	537 487	12.8 <sup>d</sup>	23.6 46.5	$2.68 \times 10^7$ ±14%	$1.87 \times 10^7$ ±3.6%	$1.73 \times 10^7$ ±15%	$1.84 \times 10^7$ ±14%	$^{214}\text{Pb}$ 487 keV negligible
$^{97}\text{Zr}$ - $^{97}\text{Nb}$	658	17.0 <sup>h</sup>	99	N.D. (γ)	N.D. (γ)	$2.08 \times 10^8$ ±6%	$1.28 \times 10^8$ ±10%	None
$^{95}\text{Zr}$	757	65 <sup>d</sup>	54.6	N.D. (β)	N.D. (β)	$9.10 \times 10^7$ ±11%	$9.30 \times 10^7$ ±12%	$^{140}\text{La}$ 752 keV negligible

Table 2. Fractionation and  $^{239}\text{Np} / ^{237}\text{U}$  Ratio

核種	A=99 に対する比				A=97 に対する比		Chain Yields $^{235}\text{U} + n_{th}$ **
	R-13	R-7	GP 1	GP 2	GP 1	GP 2	
$^{95}\text{Zr}$	—	—	0.87±0.10	1.06±0.14	0.42±0.05	0.70±0.11	6.2%
$^{97}\text{Zr}$ - $^{97}\text{Nb}$	—	—	2.10±0.19	1.53±0.19	1.00	1.00	5.9
$^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$	1.00	1.00	1.00	1.00	0.48±0.04	0.66±0.08	6.06
$^{103}\text{Ru}$	3.52±0.23	5.18±0.28	—	—	—	—	3.0
$^{131}\text{I}$	3.76±0.18	6.16±0.35	0.16±0.01	0.23±0.03	0.074±0.012	0.15±0.04	~3.1
$^{132}\text{Te}$ - $^{132}\text{I}$	1.12±0.14	2.95±0.26	0.11±0.01	0.15±0.01	0.051±0.005	0.10±0.01	~4.7
$^{140}\text{Ba}$	1.42±0.25	1.76±0.21	0.16±0.03	0.20±0.03	0.077±0.013	0.13±0.02	6.35
$^{143}\text{Ce}$	—	—	0.44±0.04	0.57±0.11	0.21±0.02	0.32±0.08	6.0
$^{239}\text{Np}$ *	8.9±1.6	8.5±1.3	0.47±0.07	0.38±0.06	0.23±0.03	0.26±0.05	—
$^{237}\text{U}$ *	3.6 <sub>5</sub> ±0.4 <sub>3</sub>	4.6 <sub>9</sub> ±0.7 <sub>3</sub>	0.062±0.019	0.12±0.03	0.031±0.010	0.073±0.018	—
$^{239}\text{Np} / ^{237}\text{U}$	2.50±0.43	1.82±0.27	7.5±2.5	3.2±0.8	* The values are atom number ratios.		** Katcoff's data.

## 浮遊塵中の<sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nbの組成

(放医研) ○湯川雅枝, 鎌田 博, 佐伯誠道

核分裂生成物の一つである<sup>95</sup>Zrは生成後約500日<sup>2</sup>娘核種の<sup>95</sup>Nbと放射平衡に達し、<sup>95</sup>Zrと<sup>95</sup>Nbの放射能比は平衡値の1/7になることがわかっている。この両核種からのγ線エネルギー(はGe(Li)半導体検出器を用いると別々のフォトピークとして定量できる。

今、環境試料の一つである、大気浮遊塵中の<sup>95</sup>Nbの放射能/<sup>95</sup>Zrの放射能比、2/7以下であるならば、比較的新しい核分裂があったことが推定される。Zrの崩壊とNbの生成の過程を追うことにより、核分裂生成物の年齢を推定することが過去、多く行われてきた。

本研究においては、環境試料の汚染原因及び時期をZr, Nbの放射能比から推定し、さらには放射能比の時間的変化を追うことにより、現在の放射能降下物への汚染の有無をいいたすことを目的とした。特に核実験の時期がほぼ推定されている中国核実験の核分裂生成物の影響についての解析を行って、いくつかの実験の影響が重なっている場合、それらの寄与の割合を計算する方法を検討するとともに、その手法をもって逆に核実験の日時を推定することが可能であるので、その推定精度を高めることも試みた。この手法によれば、何らかの原因で大気浮遊塵が核分裂生成物で汚染された時、その時期及び量を推定することが可能になる。

今回はこれらの手法及び実際のサンプルに適用した場合の有効性等を中心にして報告する。次に一例とあげてその手法を簡単に説明する。

(例)

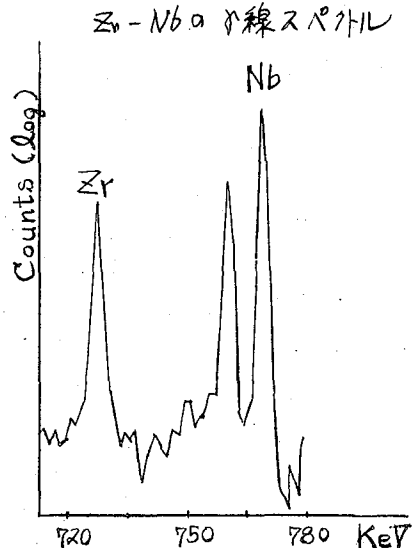
サンプル) 大気浮遊塵

計測器) Ge(Li)半導体検出器及び

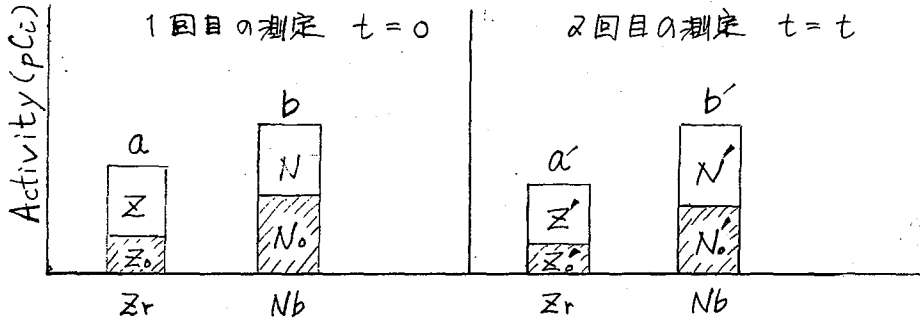
(1024チャンネルPHA

γ線スペクトル) 右図のように Zr(728keV)

Nb(770keV)のピークになる。



解析法; スペクトル解析より  $^{95}\text{Zr}$  及び  $^{95}\text{Nb}$  の放射能をそれぞれ  $a \text{ pCi}$ ,  $b \text{ pCi}$  とする。



$Z_0$ ; 核分裂後 500 日以上をすぎず平衡に達した  $Zr$  の放射能  
 $N_0$ ; " " " "  $Nb$  "  
 $Z_0'$ ; " " " "  $Zr$  "  
 $N_0'$ ; " " " "  $Nb$  "  
 $Z$ ; 新しく起った核分裂により上積みされた  $Zr$  "  
 $N$ ; " " " "  $Nb$  "  
 $Z'$ ; " " " "  $Zr$  "  
 $N'$ ; " " " "  $Nb$  "  
 $t$ ; サンプル測定日

$$\frac{Z_0}{N_0} = 2.17 \quad \frac{Z_0'}{N_0'} = 2.17$$

$$Z + Z' = a$$

$$N_0 + N = b$$

$$N_0' + N' = b'$$

$$Z_0 = Z_0 e^{-\lambda_1 t}$$

$$Z' = Z e^{-\lambda_2 t}$$

$(\lambda_1; Zr \text{ の崩壊定数})$   
 $(\lambda_2; Nb \text{ の崩壊定数})$

$$N = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} Z (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} N' e^{-\lambda_2 t}$$

これら 8 元連立方程式を解くことにより、 $Z_0$ ,  $Z$ ,  $N_0$ ,  $N$ ,  $Z_0'$ ,  $Z'$ ,  $N_0'$ ,  $N'$  の値を求めることができる。そして  $Z'/N'$  から新しい核分裂の時期を推定し、その放射能を推定できる。

上記述べたような方法を拡張し、いくつかの核分裂が重なっている場合も、定期的なサンプリングと解析によって、それぞれの寿命を計算することを試みた。その際、計算が多元一次連立方程式を多く含むためにかたがた複雑な手数を要するのでコンピューターを用いたプログラムシステムも併せて考えた。

## 太平洋海水のプルトニウム, ストロチウム, セシウム

気象研究所 三宅泰雄, 杉村行勇, 猿橋勝子,  
葛城幸雄, 金沢照子

核実験によって大気中に放出された  $^{239, 240}\text{Pu}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  は放射性降下物とな  
って, 地表面に蓄積される。東京における地表面蓄積量は, 1970年までの  
 $^{239, 240}\text{Pu}$  は  $986 \mu\text{Ci}/\text{km}^2$ , 1971年までの  $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  はそれぞれ  
 $74 \text{ mCi}/\text{km}^2$ ,  $195 \text{ mCi}/\text{km}^2$  である。

1964年4月には打上げに失敗した SNAP 9A 原子力電池モのせた人工衛星の大  
気圏内焼失にもとづく  $^{238}\text{Pu}$  の放射性降下物があり, 南半球では1966年から,  
北半球では1967年から

Table 1 Plutonium in the Pacific surface waters (1968-1969)

Location	$^{239, 240}\text{Pu}$	$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}^*$
	$10^{-4} \text{ pCi/l}$	%
29°59'N, 166°44'E	7.9 ± 0.8	47
29 48 N, 178 24 W	9.4 ± 0.7	42
30 02 N, 176 16 W	7.5 ± 0.7	40
30 03 N, 170 03 W	4.9 ± 0.5	40
26 55 N, 169 58 W	7.6 ± 0.7	29
23 57 N, 169 57 W	8.5 ± 0.8	37
21 01 N, 170 02 W	6.0 ± 0.5	33
17 59 N, 170 03 W	10.0 ± 0.8	33
14 58 N, 170 03 W	6.6 ± 0.5	25
09 02 N, 170 01 W	9.4 ± 0.5	98
06 09 S, 170 05 W	2.2 ± 0.2	70
23 10 S, 169 58 W	1.6 ± 0.2	92
23 11 S, 174 40 W	1.6 ± 0.2	100
23 16 S, 176 30 W	3.4 ± 0.3	60
26 02 S, 169 59 W	2.3 ± 0.3	72
59 60 S, 169 55 W	1.3 ± 0.2	240
68 00 S, 170 07 W	2.6 ± 0.2	200

\* Activity ratio

$^{238}\text{Pu}$  の降下量が増加しは  
じめた。1970年までの  
 $^{238}\text{Pu}$  の蓄積量は  $45 \mu\text{Ci}/\text{km}^2$   
である。

次に海水中の  $^{239, 240}\text{Pu}$   
および  $^{238}\text{Pu}$  の濃度分布に  
ついて才1表に表面海水中  
才2表に深海水中の濃度を  
しめす。採水は1968年11月  
~1969年2月にかけての  
東大海洋研 白鳳丸航海にお  
いておこなわれた。

海洋上にも, さきくのべ  
たような陸上と等しい  $\text{Pu}$   
降下があったとし, それが  
海洋表面の混合層 (100m  
と仮定) に均一に混合した  
とすると,  $^{239, 240}\text{Pu}$  の海  
水中濃度は  $1 \times 10^{-2} \text{ pCi/l}$   
となる。しかし, 才2表か  
らわかるように,  $\text{Pu}$  は  
かなりの深層まで到達して  
いると考えられる。後には

Table 2 Plutonium in the Pacific deep waters (1968-1969)

Depth m	$^{239,240}\text{Pu}$ $10^{-4}$ pCi/l	Activity ratio (%)		
		$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	Pu/Cs	Pu/Sr
KH-68-4-16 (09°02'N, 170°01'W)				
0	$9.4 \pm 0.5$	98	0.47	0.79
1000	$4.0 \pm 0.3$	20	1.3	1.3
2000	$1.8 \pm 0.2$	33	0.59	0.89
KH-68-4-21 (06°09'S, 170°05'W)				
0	$2.2 \pm 0.2$	70	0.09	0.22
500	$1.8 \pm 0.2$	60	0.27	0.29
1000	$3.1 \pm 0.3$	40	0.78	1.6
KH-68-4-29 (26°02'S, 169°59'W)				
0	$2.3 \pm 0.3$	72	0.11	0.25
500	$1.6 \pm 0.2$	58	0.27	0.81
3000	$1.3 \pm 0.2$	30	0.34	0.68

4000 m の深海まで均一であるとすれば、 $2 \times 10^{-4}$  pCi/l の濃度が期待される。測定結果はこれらの推算値とより一致を認めす。

放射性降下物中の Pu/Sr, Pu/Cs 比はそれぞれ平均して 1.4%, 0.5% である。これに対し、海水中では、表面海水についてはそれぞれ 0.2~0.8%, 0.1~0.5% である。深層水についてはそれぞれ 0.3~1.6%, 0.3~1.3% である。表面水ではフォールアウト中の比にくらべて、ともにいちぢく小さく、深層水ではやゝ大きい。このことは粒子による選択的除去の可能性が考えられる。また、フォールアウトと海水中の比のちがいは、Pu の海水中における挙動を示唆するものであり、今後の研究が期待される。

フォールアウト中の  $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$  の比は 1966 年までは 2~4% であったものが、1967 年には 16%, 1970 年には 26% と増大した。海水については、表面水は北半球では 30~50% であるが、南半球ではこの比は急に増大し、南極海周辺では最高 240% にも達することが測定された。また深層水についても 3000 m で 30% が観測された。

放医研 ○平野茂樹、小柳卓、佐伯誠道

緒言、昭和45年以來、海水中における放射性セリウムの物理化学的挙動について検討を重ねて来たが、これまでの結果は懸濁物の影響を除くため、予め0.45μのミリポアフィルターで濾過した海水について得られたものである。今回は濾過海水と共に天然海水を実験に用い、懸濁物による挙動の変化についても検討を加えた。

実験、濾過海水は前報と同様に調製した。天然海水は採取後、1~10日間静置し、上澄液をナイロンで静かに取り実験に供した。懸濁物の量は必要に依り、0.45μのミリポアフィルターで濾過して重量を測定した。その他の実験操作は濾過海水の場合と同じである。

結果、濾過海水についてこれまでに得られた結果では、海水中でセリウムは多少加水分解を受けているとしてもかなりの量(添加された<sup>144</sup>Geの70~80%)がミリポアフィルターを通過する事が分かった。マクロ量のセリウム(0.64 mg/l)について

も海水に添加後24時間目において約70%がフィルターを通過し(表1図)、オキシベンゼンによる抽出でもほぼ定量的に有機相に抽出された、そして添加後5日目ではほぼ100%のセリウムがフィルターに捕捉され、オキシントよっても抽出されなくなった。一方、天然海水の場合は懸濁物の量により異なるが、添加後1~5日間ではほぼ100%の<sup>144</sup>Geがフィルターに捕捉された。しかしながら、この場合オキシニル或いはTTAで抽出するとかなりの量が有

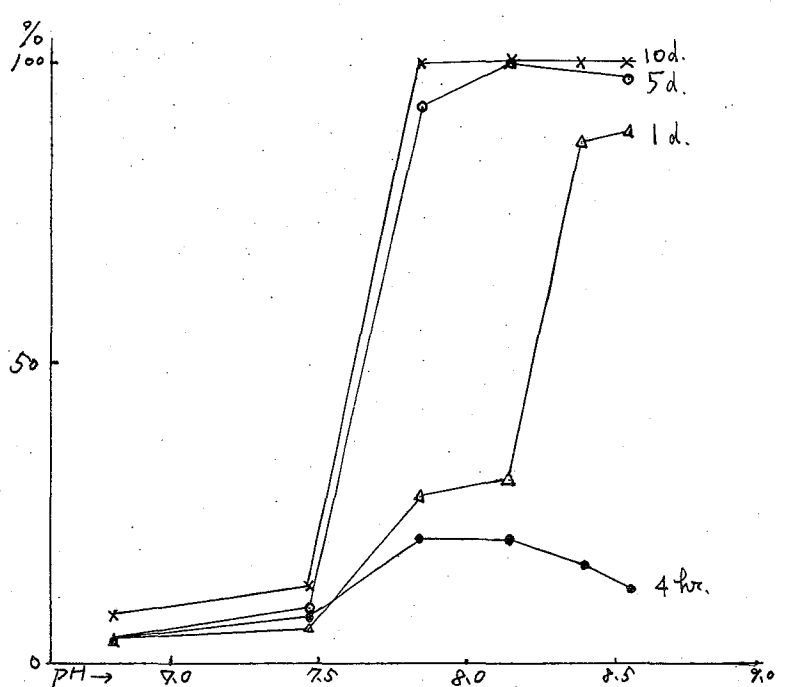


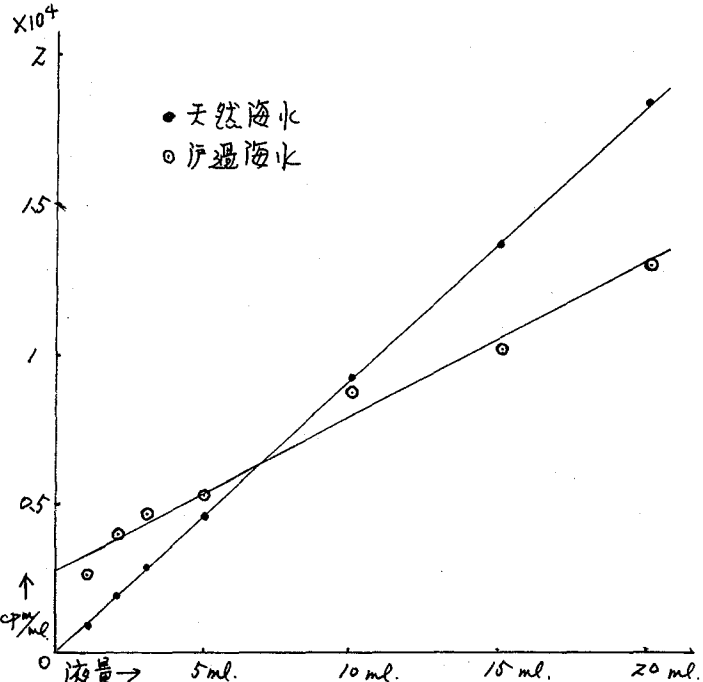
表1図、pH変化に対する沈殿生成率。

機相に抽出される事が分かった。また、トレーサー濃度の $^{144}\text{Ce}$ の海水溶液をミリポアフィルターで伊過した場合には粒子状になってフィルターに捕捉される場合とフィルターに吸着されるものがある。試料の液量を変化させて伊過した場合、

この図に示す様に、フィルターに吸着がない場合は液量を0に外挿した際の沈澱粒子の量は0になる。しかし伊過海水の場合にはこの量が0を通らず、縦軸との切片がフィルターに吸着した量と考えられる。

以上の実験結果から海水中では添加された $^{144}\text{Ce}$ は加水分解を受け非常に吸着しやすいイオン種として存在し、懸濁物が存在する場合はそれらに吸着し、見かけ上粒子状となって存在するが、オキシン等の錯形成剤を用いて溶媒抽出を行なうと大部分が有機相に抽出される。また、TTAやオキシ

ンを用いて抽出を行なうとセリウムは伊過海水からはもちろん、大部分粒子状となっている天然海水からも良く抽出された。しかしながら、TBP-硝酸塩でセリウムを抽出し水で逆抽出した場合には有機相に残るセリウムはごく僅かであり、四価のセリウムの存在は確認できなかった。



この図、伊過液量を変化させた場合のフィルターに捕捉される $^{144}\text{Ce}$ の量の変化。

マウス臓器へのスカンジウム、カリウム、ランタノイド  
元素、ネプツニウムの攝取

○立大原研 戸村健児, 神奈川歯大 東与光

近年,  $^{67}\text{Ga}$  がガン親和性を有し, ジンチスキャンニングに非常に有効であることが明らかにされて以来, 他にもガン親和性のある核種が存在し, ガンの早期診断に利用できるのではないかという希望が持たれるようになった。

カリウムのように, 従来, 生体とは全く無関係のゴトく思われた元素が生体になりに攝取されること明らかにされた以上, 他の多くの無機金属イオンについても改めて生体内における挙動を明確にする必要があるように思われる。

スカンジウム, ランタノイド元素, ネプツニウムなどの週期律表のf族元素の生体中における挙動は, 従来, ほとんど知られていない。そこで, これらの元素のトレーサー溶液を作製し, エールリッヒガンを植えつけたマウスの腹腔内に注射し, 一定時間後, 動物を殺し, 各臓器やガンの部分への取り込みを測定し,  $^{67}\text{Ga}$  との比較を試みた。従来, このような実験を行なう場合, 個々のトレーサーを1種類ずつ注射し, 何例かの動物について繰返し攝取率を求め, それらの平均値を出し, 元素間の比較を行ってきた。しかし, これらの方法では, 動物個体間の変動や計測におけるばらつき等が避けられず, 明確な元素間の比較はほとんど困難であった。そこで, われわれは, できる限り多くの種類のトレーサーを混ぜ, 注射を行ない, 高分解能のGe(Li) 検出器を使い, 1回の計測データを基にして各トレーサーの攝取率を求め, 元素間での比較を行なった。

## 〔実験〕

## トレーサーの作製

$^{140}\text{La}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{239}\text{Np}$  トレーサーは  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  約 50 mg を立教炉 ( $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 12 時間照射し,  $\text{CaF}_2$  沈殿への共沈を繰返した後,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沈殿サイクルで Ca を分離した後, 8N HCl よりイソプロピルエーテル抽出を行ない, Fe を除き作製した。

$^{46}\text{Sc}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{159}\text{Gd}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{166}\text{Ho}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ ,  $^{177}\text{Lu}$  は各ランタノイド元素およびスカンジウムの酸化物, 数 mg を立教炉で 1 週間照射し, HCl に溶解後蒸発乾固し, 水に溶かしたものを使用した。 $^{67}\text{Ga}$  はファイリップス・デュファール社より輸入した。

以上を適宜混合し, 0.1 乃至 0.3 ml づつをエールリッヒガンを脚に植えつけたマウスの腹腔内に注射した。

## 計 測



注射後4~93時間内の適宜の時間に2乃至3匹の動物を殺し、各臓器、骨、ガンの部分に別け、秤量後、2~3匹分を合し、ポリエチレン容器に揉み、ORTEC社製Ge(Li)検出器(分解能; 1.332 MeVで2.1 KeV, 計数効率; 3X3インチNaI(TL)と比較し、1.332 MeVで10%)とGeos 4000チャンネル、50 MHz 高分析機を使用し、通常3000秒間計数を行ない、注射した原液と比較し、攝取率(%)を求めた。臓器間の比較を行なうために、攝取率を一匹あたりの臓器重量で割った単位重量当りの攝取率(%/g)を計算した。

本実験で計数に使用したγ線(エネルギー; KeV)は次の通りで、各セーグでの結果を平均し、それぞれの核種の攝取率を計算した。

$^{140}\text{La}$ ; 328.6, 486.8, 815.5, 1595.4     $^{141}\text{Ce}$ ; 145.4     $^{143}\text{Ce}$ ; 293.1  
 $^{147}\text{Nd}$ ; 531.0     $^{153}\text{Sm}$ ; 69.6, 103.2     $^{152}\text{Eu}$ ; 344.2, 978.6, 964.1, 1086, 1111, 1407.5     $^{159}\text{Gd}$ ; 363.5     $^{160}\text{Tb}$ ; 197.2, 215.8, 1197.6     $^{166}\text{Ho}$ ; 80.6, 1378.1, 1580.5, 1661     $^{169}\text{Yb}$ ; 110.0, 130.7, 197.0, 197.8, 261.2, 307.5  
 $^{177}\text{Lu}$ ; 113.0, 208.4, 321.3     $^{46}\text{Sc}$ ; 889.4, 1120.3     $^{239}\text{Np}$ ; 228.2, 277.5, 315.7, 334.1     $^{67}\text{Ga}$ ; 184.5, 300.2, 393.4

【結果】

臓器単位重量当りの攝取率(%/g)を計算した結果の一部を表1ならびに表2に記す。

表 1 マウス臓器単位重量当りの攝取率(%/g) 例1

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Ho	Yb	Lu	Sc
43hr 肝臓	2.35	2.25	1.96	2.50	2.33	2.35	2.45	2.26	2.43	2.47
43hr 腎臓	0.25	0.16	0.23	0.24	0.76	0.20	0.25	0.21	0.249	0.82
43hr 脾臓	5.36	5.86	3.57	5.94	4.89	5.64	5.63	5.91	5.66	4.84
43hr 骨	0.13	0.12	0.17	0.16	0.19	0.09	0.27	0.24	0.26	0.51


表 2 マウス臓器単位重量当りの攝取率(%/g) 例2

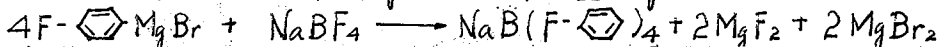
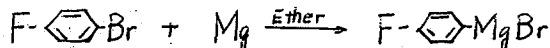
	La	Ce	Nd	Eu	Tb	Lu	Ga
28hr 腫瘍	0.58	0.42	0.52	4.84	0.74	1.74	2.46
50hr 腫瘍	4.29	6.48	6.27	7.56	5.94	6.69	5.61
28hr 肝臓	9.76	20.06	20.32	20.90	15.52	15.22	9.66
50hr 肝臓	2.94	5.76	5.34	9.27	3.76	5.58	7.26
28hr 腎臓	0.82	1.04	1.24	29.12	1.16	2.64	5.32
50hr 腎臓	0.63	0.99	2.22	19.35	1.59	2.63	4.77
28hr 骨	9.34	1.18	1.44	30.88	2.78	2.40	3.78
50hr 骨	7.05	0.98	1.20	19.41	1.11	2.75	3.39


# テトラ p-フルオロフェニルホウ素ナトリウムによる環境放射能<sup>137</sup>Cs の分離に関する研究


東北大・理 塩川寿信 ○蔡 昭明 伊澤郡藏

Cs-137の環境放射能汚染試料を分析するに際し、自然放射能として環境試料と、生物試料らに含まれていて、きわめて化学挙動の類似であるカリウムとルビジウムとCsの分離分析方法は、今迄にヨウ化ビスマス酸、シリコタングステン酸、或は塩化物と硫酸塩の溶解度の差を利用する選択性に乏しい多くの方法が提案されてきた、試料中多量のカリウムと共存する微量放射性セシウムと同一試料から分離し定量する必要がある。テトラフェニルボロンナトリウム塩のフッ素置換体であるテトラ p-フルオロフェニルホウ素がアルカリ金属中、リチウム、ナトリウム、カリウムをまったく沈澱させず、セシウムは完全に沈澱を生ずるセシウムの選択的試薬であることに着目し、その試薬の合成とそれによるセシウムの放射化学分析方法とカリウム、セシウムの同一試料からの分析方法を確立した。又実際の環境試料におけるセシウム-137の検出、定量にこの方法を應用した。

実験方法：実験に用いたNaB(F-<sub>4</sub>)の合成は次に示すグリニア-反応で、p-ブロムフルオロベンゼンから得られたp-フルオロフェニルグリニア-生成物と乾燥のテトラフルオロホウ酸ナトリウムの反応で生成するテトラ p-フルオロフェニルホウ素ナトリウムを塩析、イオン交換樹脂で精製して得られた。合成生成物はIRなどによる分析にもとづいて満足すべき試薬であることが確かめられた。



合成試薬NaB(F-<sub>4</sub>)の安定性と力價は数日月間室温での保存は著しい変化が見られなかった。実験に用いた放射能トレーサとしてはK-42, Cs-137, F.P.と、東北大学核理研施設の制動輻射線で水酸化カルシウムターゲットを照射して、カルシウムイオンの除去後、イオン交換樹脂によって無担体のK-42, K-43を用いて実験を行った。同じく、ルビジウム85, 86をトレーサとして合成試薬に対する沈澱挙動を検討した。

考 察：(1)、試料溶液20-30 ml中K, Cs<sup>+</sup>の含量5-10 mg程度、pH 6.5-7.5の溶液で0℃冷却した最適条件で得られたNaTPBとNaB(F-<sub>4</sub>)による<sup>137</sup>Csと<sup>42</sup>Kの回収率を比較した結果はTable 1の示す如くです。




NaB(F-<sub>4</sub>)がセシウムに対する高い選択性と、従来のNaTPBカリホルより著しく高い回収率が得られた。その上にNaB(F-<sub>4</sub>)による沈澱CsB(F-<sub>4</sub>)

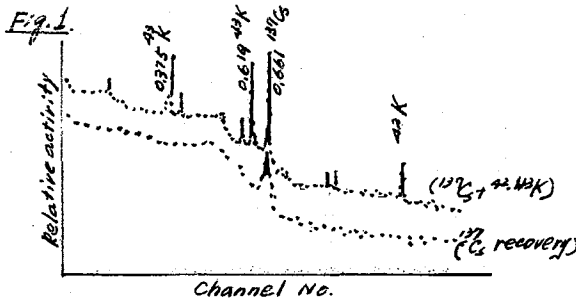
Table 1.

Precipitation reagents	Na TPB		Na B(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sub>4</sub>	
	Cs-137	K-42	Cs-137	K-42
% Recovery	81.3	87.9	91.5	No precipitate
	84.5	83.6	89.5	
	83.3	89.8	90.8	
	82.3	-	90.1	
Average	82.8	87.1	90.4	

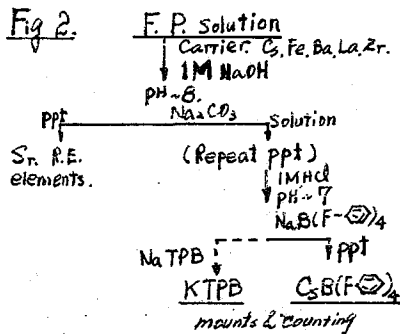
の沈澱生成  
状況はNaTPB  
よりはるかに  
良く、混濁の  
生じない。過  
剰の沈澱も  
ない。均一性の  
計測試料を

得るまで考れている。CsB(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub> の沈澱物は熱分解曲線からは80~250℃の間では安定な組成を示した。なおCsB(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub> は吸湿性がなく、微量放射能の長時間計測にも適する。

(2) NaB(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub> 試薬は同じアルカリ金属の多量のカリウムの共存に対してまったく影響されない。セシウムに対してかように高い選択性がある。それ故NaTPBの共沈法と組合せて、CsとKの同一混合物から同時に分離定量する方法を試みた。従来のタンブステン酸法らに比べて簡単な操作で同時にカリウムとセシウムの放射化学的分離定量が出来る。42K、40Kと137Csの混合試料を用いて同時分離定量した前後のγ-ray spectrumをFig. 1に示す。



(3) 従来の分析方法を参考にFig. 2の如く、合成試薬のNaB(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub>を用いてF.P.の試料中Cs-137を化学分離し、Toshiba 4KとORTEC 24cc. Ge(Li)でCs-137の回収率を求めた。回収率は約77%。



(4) Cs-137とK-42の混合試料でNaB(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub>によるK-42の除染係数とCs-137の回収率がK<sup>+</sup>イオン濃度の影響に対する関係と化学処理の沈澱と再結晶の際の問題となるCsB(F- $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>4</sub>の水とエタノールの混合液に関するその溶解度を放射化学測定法で測定した結果も含めて報告する。

この確立された分析法を利用して実際の環境試料の分析を行った。

\*参考文献: NAS-NS-3035, p.41, T.H. Handley, C.I. Burros, Anal. Chem., 31, 332 (1959)  
F.F. Felber, Jr., R.C. Koch, Anal. Chem., 34, 280 (1962).

# ループ式照射法による放射化分析(続報)

## —水溶液試料への適用について—

3 B 1

甲南大理      〇辻 裕雄, 藤原儀直, 日下 讓

目的: 演者らが第15回本討論会で報告したループ式照射法による放射化分析法を、さらに水溶液試料に適用することを試みた。分析元素として14 MeV中性子により、半減期が10秒~数分の範囲内の核種を生成するものをえらび、試料流速と生成放射能の関係および共存元素の影響、とくに $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$ 反応の妨害、およびその除去法などについて検討を行なった結果を報告する。

方法: 実験に用いた装置は、前報のものよりさらにバックグラウンドを減らすため、中性子源より測定位置までの距離を2.5mから4.5mに増し、また測定器の手わりを重コンクリートブロック(厚さ40cm)によりしゃへいした。さらに照射容器と測定器とをむすぶ試料移動管を長さ5m(容積145ml)または15m(容積430ml)の二種のものに随時使用できるようにした。この装置に一定量の試料溶液(1lまたは1.5l)を注入し、ポンプを作動させて液を循環させる。流速を調整したのち、中性子を発生させ、生成放射能を $3'' \times 3''$  NaIシンチレーターを用いた線スペクトロメトリ(0~9 MeVの範囲)する。同時に液体シンチレーターによる中性子束モニターでの測定を行なう。測定時間は5分間とし、えられた線スペクトルより分析核種にもとづく光電ピーク面積を算出し、この値を同時に測定した中性子束モニター積分値により一定中性子計数値( $8 \times 10^4$  counts/5min, 照射位置での中性子束 $0.8 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/secに相当)における値に規格化する。

結果: 数種の元素について試料流速と生成放射能の関係を理論式<sup>1)</sup>により算出した結果をFig. 1に示す。この値は実験値とよく一致し、このような方法で共存元素による妨害を抑制し、分析における最適流速を決めることができる。水溶液試料の場合には、水の酸素より生ずる $^{16}\text{N}$ による放射能測定への寄与は極めて大きく、半減期数10秒以内の核種の測定は、高いバックグラウンドの存在下で行なわれねばならない。この実例として、2Mフッ化カリウム水溶液を試料とした時の試料流速と $^{19}\text{O}(^{19}\text{F}(n,p), 29\text{sec}, 1.37\text{MeV})$ および $^{16}\text{N}(^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}, 7.35\text{sec}, 6.13\text{MeV})$ のピーク強度の関係を求めた実験結果をFig. 2に示す。なお後者のほとんどは水の酸素によるもの下であり、 $^{19}\text{F}(n,\alpha)^{16}\text{N}$ の寄与は約0.5%である。このように分析核種が効果的に測定できる試料流速において、 $^{16}\text{N}$ による高いバックグラウンドがある場合、分析精度を高めるためには、多少の測定値の減少があっても、むしろ $S/N$ 比の最も大きな値を示す試料流速を求めて実験する必要がある。本法によりフッ素分析する際の最も良好な実験条件(試料移動管容積430ml, 流速

14 ml/sec) においてえられる比放射能は, 2800 counts/5 min/1% F である。  
 また半減期が数分の核種については, 現在使用している装置で流速を極めて小さくして実験するか, またはさらに試料移動管容積を増やして試料移動中に $^{16}\text{N}$ を充分減衰させたのち測定する方法を検討している。

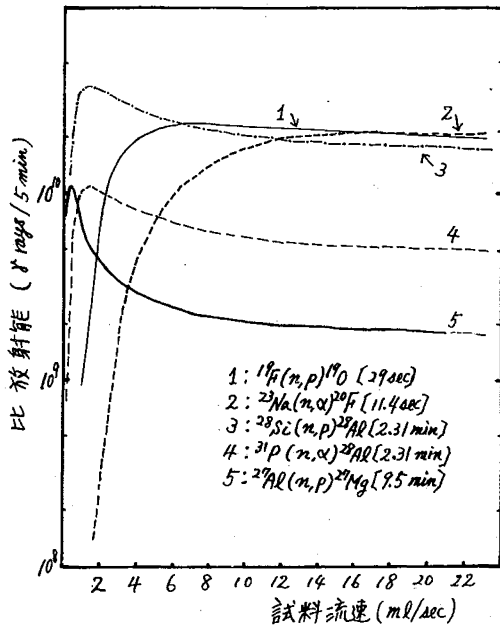


Fig. 1 元素濃度一定時における試料流速と比放射能の関係  
 試料量: 1 l, 照射容器: 125 ml,  
 試料移動管: 145 ml,  
 測定容器: 180.8 ml,  
 中性子束:  $10^8$  n/cm<sup>2</sup>/sec.

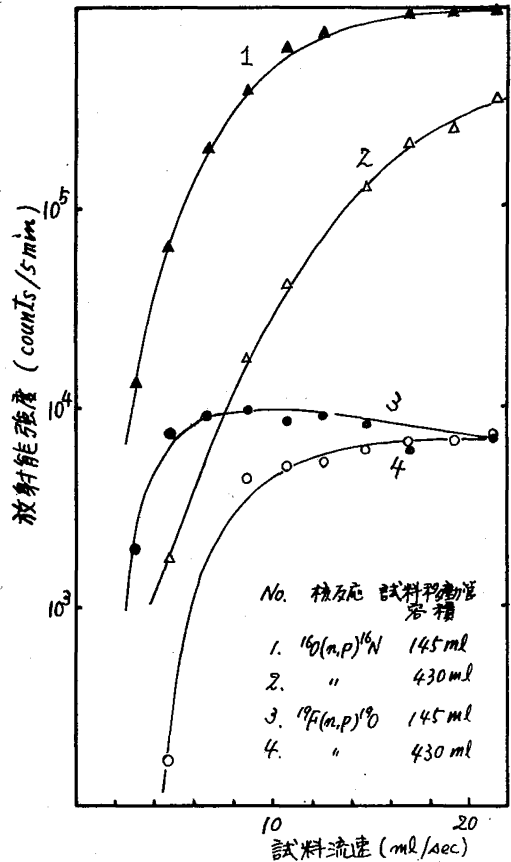


Fig. 2 試料流速と $^{19}\text{O}$ および $^{16}\text{N}$ の強度の関係  
 試料: 2M. KF 溶液

1) 辻 治雄, 藤原義直, 岡本正明, 難波兼寿, 日下 譲:  
 Radio isotopes (Tokyo), 21, 404 (1972)

東芝総研 G三塚哲正, 小野寺浩一, 下島 光

## 1. はじめに

14 MeV中性子を用いた放射化分析は特に酸素の非破壊、迅速分析法として広く各方面で利用されている。窒化アルミニウム、窒化チタンなどのセラミックス材料についても本法は非常に有効な酸素分析法であるが、窒化ホウ素、ホウ化アルミニウムなどのようなホウ素を含有する材料については14 MeV放射化法の適用は困難である。ホウ素は $^{11}\text{B}(n, \alpha)^8\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}(n, p)^{11}\text{Be}$ の反応により生成する $^8\text{Li}$  ( $T_{1/2} = 0.8$ 秒,  $\beta^-: 13$  MeV) および $^{11}\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 13.6$ 秒,  $\beta^-: 11.5$  MeV,  $\gamma: 2.14 \sim 7.99$  MeV) が $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$  による $^{16}\text{N}$  ( $T_{1/2} = 7.4$ 秒,  $\gamma: 6.13, 7.11$  MeV) の測定に妨害となる。 $^8\text{Li}$ は冷却時間を十分おけばその妨害を取り除くことができるが、 $^{11}\text{Be}$ は $^{16}\text{N}$ よりも半減期が長いのでその妨害を取り除くことは困難である。しかしながら $^{11}\text{Be}$ の高エネルギー $\gamma$ 線の分岐率は小さいこと、一般にセラミックス材料の酸素含有量は1~5%程度と高いことから、生成放射能の減衰曲線を解析すれば $^{16}\text{N}$ の測定も可能と考え、窒化ホウ素およびホウ化アルミニウム中の酸素分析を試みた。

## 2. 実験

装置は中性子管を用いた放射化分析装置(東芝 Activac NAT-150-1)を用い、生成放射能の測定には5"×5"のwell型NaI(Tl)検出器とシングルチャンネルPHA, および800chPHAを用いた。照射および測定はCRモータによる自動制御でおこなわれ、減衰曲線は800chPHAをMCSモードで、CRモータのlower levelでスタートして測定した。

酸素標準としてはグロファイトにサッカローズを加えたものを12.7mmφ×10.0mmに加圧整形して用いた。分析試料は粉末の試料を同じく加圧整形した。

## 3. 結果

図1に約20秒照射、2秒冷却後40秒測定した試料の $\gamma$ 線スペクトルを示す。 $^{11}\text{Be}$ によるピークと $^{16}\text{N}$ によるピークが認められる。シングルチャンネルPHAのウィンドウを5.0~8.0 MeVに設定し測定した試料の $\gamma$ 線の減衰曲線を図2に示す。減衰曲線の解析から $^{11}\text{Be}$ ,  $^{16}\text{N}$ ,  $^8\text{Li}$ の三つの核種が認められた。

酸素標準試料についても同様に $^{16}\text{N}$ の減衰曲線を測定し、測定開始時の $^{16}\text{N}$ の放射線強度から検量線を作成した。市販の窒化ホウ素からは1.2~5.8%の酸素

が定量された。

同重量の酸素、およびホウ素を約20秒照射、2秒冷却した場合の5.0~8.0 MeV  $\gamma$ 線の強度比は約50:1である。本法によれば約0.2%程度の酸素まで分析可能である。

#### 4. 結論

従来ホウ素を含む物質中の酸素を14 MeV中性子放射化法で分析することは困難とされていたが、生成放射能の減衰曲線を解析することにより、窒化ホウ素中の1.2~5.8%の酸素を定量できた。

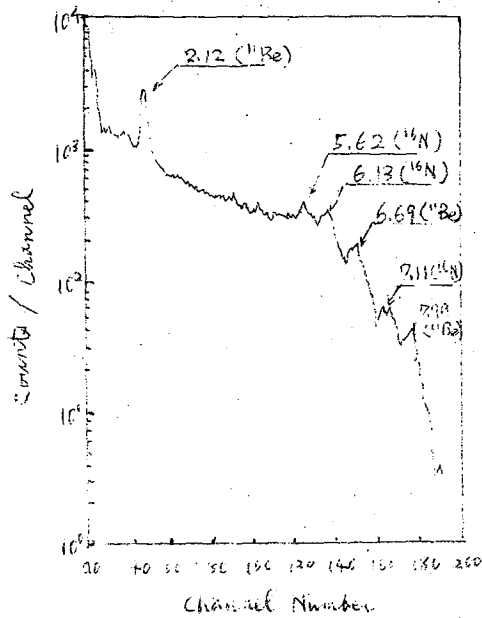


図1  $\gamma$ 線スペクトル

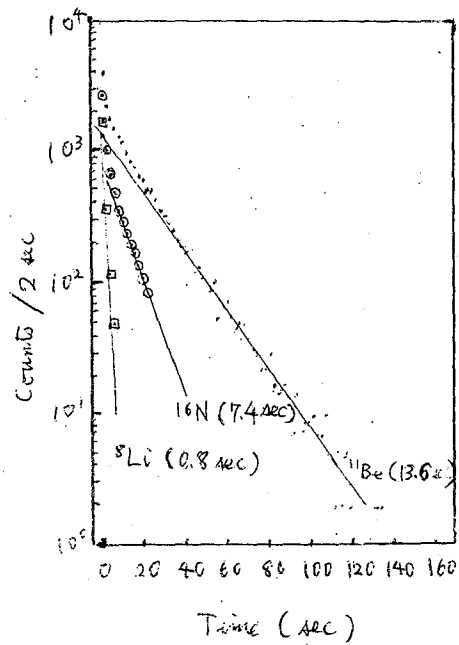


図2 減衰曲線

## 抽出クロマトグラフィー分離法を用いるジルコニウム、ジルカロイおよびニッケル基合金中のタンタルの放射化分析

(原研) ○米沢伸四郎 田村 則 大西 寛

## [まえがき]

ジルコニウム、ジルカロイおよびニッケル基合金は原子炉材料として使われ、最近これらの試料中の微量タンタルの分析の必要性が生じた。タンタルは熱中性子による放射化断面積が大きいので、放射化分析をした場合感度が良く、種々の試料中の微量タンタルの分析に適用されている。ジルコニウム、ジルカロイおよびニッケル基合金中のタンタルの放射化分析をする場合、多量に生成される $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{51}\text{Cr}$ 、 $^{60}\text{Co}$ などから微量の $^{182}\text{Ta}$ を分離する必要がある。

著者はダイフロン-メチルイソブチルケトン(MIBK)を固定相として、1Nフッ化水素酸-2N塩酸溶液からの抽出クロマトグラフィーによるタンタルの分離法を確立し、これらの試料中のタンタルを定量した。

## [分析方法]

照射；タンタル含有率が10 ppm以上の場合は試料5~70 mgとタンタル標準溶液(0.5~5  $\mu\text{g Ta}$ )をポリエチレン管に封入し、JRR-2気送管( $\phi_{\text{Ta}} = 7 \times 10^{13} \text{ n/sec}\cdot\text{cm}^2$ )で20分間照射した。タンタルが10 ppm以下の場合は試料5~70 mgとタンタル標準溶液(0.005~0.1  $\mu\text{g Ta}$ )を石英管に封入してJRR-2垂直実験孔( $\phi_{\text{Ta}} = 5 \times 10^{13} \text{ n/sec}\cdot\text{cm}^2$ )で290分間照射した。

カラムの調製；粉末ダイフロン(粒度60~150メッシュ)をビーカーにとり、MIBKをダイフロンの体積の3倍量程度加え、約30分間放置後内径7 mmのポリエチレン製カラムに移し、6 cmの高さまで充填した。MIBKが保持体層の上端まで下がった時点でMIBKを飽和したクロム(Ⅳ)イオンの1Nフッ化水素酸-2N塩酸溶液を流し移動相が固定相中を均一に流れていることを確認後MIBKを飽和した1Nフッ化水素酸-2N塩酸約10 ml流した。

化学操作；照射後約1ヶ月間冷却した後ジルコニウム、ジルカロイの場合1Nフッ化水素酸-2N塩酸で溶解し、ニッケル基合金はフッ化水素酸数滴と湿酸( $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )で溶解した。水浴上で蒸発乾固した後MIBKを飽和した1Nフッ化水素酸-2N塩酸3 mlで溶解しカラムを通した。MIBKを飽和した1Nフッ化水素酸-2N塩酸30 mlでカラムを洗浄した後、過酸化水素水(1+20)30 ml流し $^{182}\text{Ta}$ を溶解した。液量を5 ml以下に濃縮した後フッ化水素酸-塩酸で5 mlにした。

放射能測定；試料の $\gamma$ 線スペクトルを3×3インチNaI(Tl)検出器付日立製



400チャンネル波高分析装置で~~γ線スペクトル~~を測定し、1.05~1.55 MeVの光電ピーク面積を求め、タンタル標準溶液に於いて同様に化学操作を行なって得られた検量線から含有率を求めた。

〔結果および考察〕

ジルコニウム、ジルカロイおよびニッケル基合金を熱中性照射した場合放射化されると思われる種類の元素 (Ta, Zr, Nb, Cr, Co, Sn, Fe, Eu, Ce, Zn, Sb, Se) について分離操作における挙動をトレーサーを使用して調べたが、MIBK-ダイフロン固定相中にタンタルが定量的に、セリウムは約20%抽出され、他の元素は30 mlのMIBKを飽和した1Nフッ化水素酸-2N塩酸で溶離されることわかった。カラム中の<sup>182</sup>Taは過酸化水素水(1+20)で溶離され、全操<sup>作</sup>を通しこの回収率は95%以上だった。

本法によって標準試料などの分析を行なったが、そのγ線スペクトルを図に示す。またその分析結果を表に示す。<sup>95</sup>Zr, <sup>95</sup>Nb, <sup>51</sup>Crの混入が認められたが、1.05~1.55 MeVへのこれらのカウント数は<sup>182</sup>Taのカウント数にくらべて無視できる程度だった。1.05~1.55 MeV内への他の放射性同位元素のピークの混入をGe(Li)検出器で調べたが確認されなかった。

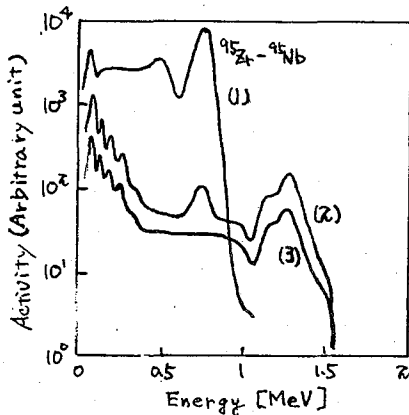


図 γ線スペクトル  
 (1) Sample (Zr)分離前  
 (2) " (1)分離後  
 (3) Ta Standard

表 標準試料などの分析結果

試料名	Ta 定量値 (ppm)	
	測定値	平均
ジルコニウム		
NBS-1211	3.6, 3.8, 3.5 3.4, 3.1, 3.2	3.4
HP-1	0.30, 0.46, 1.2	0.6
HP-2	0.37, 0.39, 0.37	0.38
ジルカロイ		
NBS-1214	1.9, 1.7, 2.0, 2.4	2.0
JAERI-Z1	2.0, 2.0, 2.1 2.1, 2.4, 1.8	2.1
JAERI-Z2	2.8, 3.7, 3.4 2.8, 3.8, 4.0	3.3
JAERI-Z3	930, 1070, 810	940
ニッケル基合金		
NBS-1203*	3.6x10 <sup>3</sup> , 3.4x10 <sup>3</sup>	3.5x10 <sup>3</sup>
NBS-1204**	4.5x10 <sup>3</sup> , 5.0x10 <sup>3</sup> 4.5x10 <sup>3</sup>	4.7x10 <sup>3</sup>
共通試料A	43, 40, 42	42
共通試料B	51, 50, 50	50

\* NBS表示値 0.34%

\*\* NBS表示値 0.46%

天然水中の微量金属成分の放射化分析, (特にウランの核分裂による妨害について)

京大理 奥田 穰・深田 昇・杉山 修・小山 巖夫  
藤永 太一郎

天然水ことに海水試料中の微量金属成分を放射化分析するときには, 主成分である Na, Cl, Br, 等の中性子吸収断面積の大きい核種による熱中性子のシールドニング, あるいは核種の誘導放射能による微量成分のスペクトルのマスキングなどによって大きな誤差を生じるかあるいは分析不可能となる。したがって何らかの方法での前濃縮が必要となる。放射化する以前に試料に何らかの予を加えることは放射化分析の特徴を殺すという結果をまねくことにはなるが, 対象とする元素群(特に我々とりまわっている環境, 容器, 器具, 試薬等に普遍的に存在するものかどうか), および試料作成時の諸注意の如何によって結果の信頼性の高低が定められると考えられる。従って, さきに天然水試料を対象として, 試薬の精製が容易なことを, 核反応ならびに誘導放射能の真の問題が少なく, かつ多様な金属イオンと錯形成を行なうオキレンを用いて, オルトフェニルエーテルを捕集剤とする前濃縮法を検討したが, 今回は S-S 配位のジアルキルジチオカルバメート塩を用いた前濃縮による天然水中の微量成分の放射化分析を検討するとともに, 海水中に  $3 \sim 4 \text{ mg/kg}$  程度含まれるウランの核分裂生成物による妨害の程度およびその除去を試みた。

アンモニウムジアルキルジチオカルバメートは, 二硫化炭素およびジアルキルアンモニウムより合成した。原料の精製および合成には, コンタミネーションをさけるべく極力注意した。合成精製した試薬中には, 放射化分析したところ  $^{37}\text{S}$  以外に認められる程度の  $\alpha$  線と放出する不純物は存在しなかった。実験に用いた他の試薬中にも放射化分析的には不純物は認められなかった。

$\alpha$  線スペクトロメトリーは, Ortech Ge(Li) 24cc, Nuclear Data 4000チャンネル波高解析器によって行なった。回収率を求めると同時に, 各種トレーサーを用い,  $1/2 \times 1/2$  インチ NaI(Tl) で放射能計測を行なった, あるいは吸光光度法によって定量した。

前濃縮法の検討: ジアルキルジチオカルバミン酸およびその金属錯体は, pH, 安定度定数の関数として分解し, 二硫化炭素とジアルキルアミンを生成することはよく知られている。一般的には,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $[\text{Co}, \text{Ni}]$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}, \text{S}^{VI}]$ ,  $[\text{Zn}, \text{As}^{III}]$ ,  $\text{Mn}$  の順に安定度定数は小さくなりしことによって錯体の分解速度は大きい。  $\text{UO}_2^{2+}$  は我々の経験からは, Zn と Mn の中間に位置してゐると考へてゐるが, 照射試料にウランを含めるか除外するかは, pH および放置時間を適切に選ぶこ

とによって選取が可能となる。図1に代表的な濃縮法を示すが、種々の基礎検討を行なった結果、ジプロピルジチオカルバメート濃度が本実験の目的にみわたることを明らかにした。以後はすべてジプロピル誘導体を前形成試薬として用いた。

試料水 500 ml (25°C)

PH調整 (NH<sub>4</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH)

ジプロピルジチオカルバメート添加 5×10<sup>-4</sup>M

← エチルアルコール 2ml

← クロロホルム 10ml

ふりまぜ、分相

← クロロホルム 5ml

ふりまぜ、分相を2回繰り返す。

クロロホルム層と莖葉を最後に  
 洗浄液(エチルアルコール)へ吸着し  
 乾燥したものを照射試料とする。

表1 放射化分析による回収率

元素	量	回収率	
		PH 4.5	PH 5.2
Sb	1.239 μg	88.67 ± 8.34%	- %
In	0.1138 "	100.3 ± 12.0 "	96.7 ± 13.0 "
U	5.520 "	検出されず	109.6 ± 5.8 "
Co	100.0 "	102.9 ± 4.3 "	101.0 ± 3.5 "
Zn	200.0 "	24.9 ± 1.4 "	101.6 ± 16.3 "
Cd	102.74 "	100.9 ± 9.3 "	97.1 ± 9.0 "
Hg	51.40 "	59.1 ± 7.9 "	25.8 ± 4.4 "

図1 前濃縮の操作

同様の操作によって、純水および海水河料に既知量の金属イオンを添加したものに於いて放射化分析した結果表のような定量的な結果が得られた。

また海水河料については、In, U, Zn, Sb, Cd, Co, Hg, 等の定量が可能であった。

## 都市河川・地下水中の微量元素の放射化分析。

東京原子力研究所

○堀口泰裕

永塚澄子

岡野安宏

## 1. 実験目的。

最近の都市部・工業地域の水源である河川水・地下水中には産業の発達に伴な  
いながら汚染元素・物質が含まれていると考えられる。これら水中の元素の分  
析は各種の方法により測定がおこなわれているが、放射化分析法による元素の定  
量も測定感度の真価からかなり有力な方法であり近年は各方面で広く行なわれ  
てきている。しかし、上記水中に含まれる有害元素は極めて微量  
なため放射化分析による測定は、通常、試料の濃縮または化学処理を必要とする。  
この試料濃縮の場合、試水中に含まれる水銀などの揮発性の高い元素は濃縮過程  
における損失防止を十分考慮する必要がある。また、化学処理を伴う定量法  
処理過程に伴う工程数が増えるため今後公害問題の試料測定の際には多数個  
の試料を処理する必要上種々の問題点がある。このため、本研究では低圧濃縮装  
置を利用して短時間に濃縮をおこなう非破壊分析法により水中の水銀をはじめと  
する有害金属類を定量することとを目的として実験をおこなった。

更に都市・工業地域の一部では地下水の大量汲上げにより広範囲の地盤沈下  
が生じているためこれら各地下水の分布・連絡状況を求めるためには水質を知るこ  
とにより何等かの知見が得られると考えられる。そこで都内各地下水中有害金属  
元素の定量を行うことと、塩素、臭素などを放射化分析法により定量して夫々  
の地下水層の関連性を求めるとともに化学分離を伴う有害元素の定量をおこな  
い前記非破壊法による結果と比較検討をおこなった。

## 2. 実験方法。

都内の河川水ならびに山手地区・江東地区の5奥からの試水を有害金属元素の  
非破壊放射化分析試料とし、地下水の関連状況を測定するための試水として山  
手地区から江東地区までの6奥から採取した水について分析をおこなった。

## 2-1 非破壊放射化分析法による有害元素に関する実験。

採取した試水は河川・地下水ともに5~20ℓで、これらをアスピレーターを  
使用して5Bろ紙、ミリポアフィルターでろ過し、ロータリーエバポレーター  
で約 $\frac{1}{10}$ の濃縮をおこなう。熱中性子照射用アンダルに封入(東京原子力産業研究  
所の原子炉(熱中性子束 $2 \times 10^{12} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ )中で長時間照射試料は10時間、 $^{60}Cu$ を  
目的核種とした短時間照射試料は5分間の照射をおこなった。また、ろ過残渣は

フィルターの一量を切り取りろ液と同様に中性子照射をおこなった。

この試料は照射後の化学処理をおこなわず適当な時間経過後、半導体検出器 4096ch スペクトロメータを使用してγ線スペクトロメータをおこなない各種元素の定量をおこなった。

この試料作製からγ線スペクトロメータまでのステップを次の図に示す。

2-2 化学分離を伴う地下水の放射化学分析実験。

地下水の分布状況測定を主目的とした実験において、5Bろ紙のみを使用して 100ml の試水をろ過し 5ml に濃縮して熱中性子照射のアンポルに封入して長時間照射は 10 時間、短時間照射は 30 分の熱中性子照射をおこなった。このうち塩素、トリウムについては直接、臭素については硝酸銀で臭化銀として、γ線スペクトロメータにより定量をおこなった。またヨウ素は硝酸銀でヨウ化銀として分離、ヒ素、アンチモン、亜鉛は溶媒抽出法、イオン交換法で順次分離した。更に水銀は銅アマルガム法で分離をおこなった。γ線スペクトロメータを行なって定量をおこなった。

### 3. 実験結果。

以上の実験の結果、重金属を主目的とした非破壊分析法で水銀、亜鉛をはじめ各種元素の定量が可能であった。また定量値は地下水中の水銀について非破壊法、分離法ともに 10ppb 程度の水銀が検出された。このことは今後の、非破壊分析法を水質調査に十分適用可能を示している。(ただし一部の元素については定量不能で化学分離の併用が必要であり更に蛍光X線分析等の測定も今後必要と判断された。又、地下水中の塩素、臭素を定量する事により、次の図の如く各地奥の地下水の傾向を一定解明する事ができた。以上の結果から今後の水試料の放射化学分析は環境汚染調査等に有効な方法と判断された。

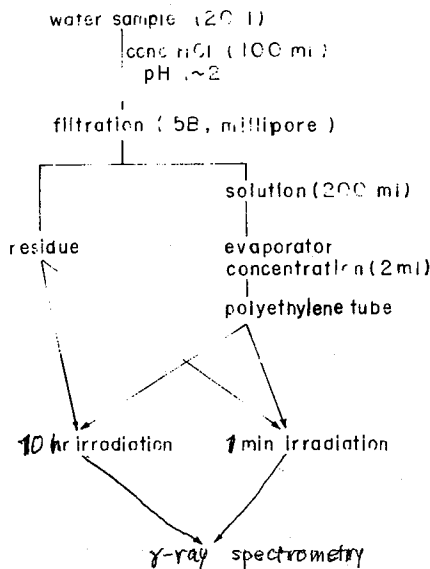


表1図 試料処理経過。

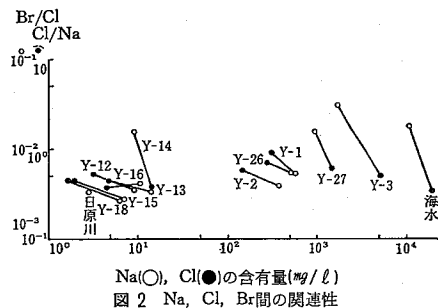


図2 Na, Cl, Br間の関連性

放射能 海産生物

鈴木 洪治 小野 直 佐伯 誠道

緒言、放射能物質による海洋汚染の一つとして、核燃料再処理施設からの処理廃液の海洋放出が考えられる。この廃液中には種々の重要核種が含まれてい  
るが、これらの核種のうち、希土類元素であるセリウム-144やユウロピウム-  
152, 155の核種は海水中の安定同位体の存在量が少ないことや海水中での挙動が  
複雑なことから最も重要な核種と考えられる。

そこでこれらの核種が海洋に放出された場合、どのような存在状態を呈し、海  
産生物が海水中からどの程度蓄積するか調べる目的で海水および海藻中の安定希  
土類元素(セリウムを主目的元素として)を放射能分析し、その存在量を求めた。

試料の採集、植物試料は処理廃液が放出予定の地域で採取し、海水試料は植  
物試料採取地点の海水を試水とした。

分析方法、海水中の希土類元素の捕集は0.22μミリポP-フィルターで濾過  
した海水と海水を塩酸酸性(pH0.5)にしたのち0.22μフィルターで濾過した海水  
の10倍を試水とし、前同とどうように高純度鉄(99.999%)で水酸化鉄共沈法と陰イ  
オン交換法で捕集精製した。

0.45μフィルター上の残渣は濾紙と  
ともに灰化し、酸処理(硫酸、塩酸)  
し、海水とどうように鉄共沈法とイ  
オン交換法で精製捕集した。

植物試料も灰分約0.5gを塩酸溶解  
し、海水とどうように灰分中の希土  
類元素を精製捕集した。

試料の照射はJRR2で1サイクル  
照射を行ない、照射後の分離操作は  
水酸化物-希化物-硝酸塩の順序で  
希土類元素を精製し測定試料とし  
た。

放射能の測定はGe(Li)半導体検出  
器を用いて行い、今回の全分析操作  
の化学収率は試水および灰分試料に  
対して約一定量を添加した線スペ

表1 海水中のCe, Euの存在量

	MgCe/g	MgEu/g
0.45μ 濾過 *	0.009	0.0008
塩酸-0.45μ 濾過*	0.051	0.0020
0.22μ 濾過	0.008	0.0003
0.22μ 濾過残渣	0.051	0.0013
全 量	0.059	0.0016
塩酸μ-0.22μ 濾過	0.060	0.0021
塩酸-0.22μ 濾過残渣	0.017	0.0003
全 量	0.077	0.0024
* 前年度の分析結果		

クトロメトリーで求めた。

結果、今回の分析操作の化学収率は海水試料と灰分試料とそれぞれ約60%と70%であった。

表2  
海藻中のセリウム、ユウロピウム含量  
μg/kg 湿体 / μg/kg 干体

表1は海水中の安定セリウム、ユウロピウムの存在量と存在状態の結果を示した。

元素	μg/kg 湿体	μg/kg 干体
アオサ	39.1	0.76
ゴシツマ	25.2	0.62
ワカメ	3.7	0.09
ヒジキ	19.2	0.23
ホシダマシ	22.3	0.53

今回の分析結果ではこれらの元素は海水を沈澱させた場合、全量の80~90%が残渣部分に存在し、海水を塩酸酸性にした場合には80~90%が海水中に存在する結果を示した。

これらのことから希土類元素の海水中での存在状態は海水懸濁物などに吸着した状態で存在するものが大部分を占めていると考えられる。

次に海藻中のセリウム、ユウロピウムの分析結果を表2に示した。この分析結果では同一地点で採取した試料でも種類によってその含量は大きく変化し、その変動の範囲は両元素とも約10倍の値を示している。

表2、その結果から、海藻によるこれらの元素の濃縮係数を算出するとセリウムでは50~500の値を示し、ユウロピウムでは20~300の濃縮係数を示した。

○ 黄金旺 (東大理), 樋口英雄 (立教原研), 浜口 博 (東大理)

毛髪中の微量元素含量は環境と食物に大きく影響されるとわれている。その分析法は種々考へられるが、近年原子炉が比較的簡単に利用できるようになり、亦よく分解能の良い Ge(Li) 半導体検出器が利用できるようになったことにより、放射化分析による数多くの報告が行われている。但しながし照射後の毛髪中には多量の  $^{82}\text{Br}$  が生成するため、エネルギー分解能の良い Ge(Li) 検出器を用いても、非破壊により分析できる元素は限られており、分析値の信頼性が低かった。著者は近年 Girardi より開発されたナトリウムを選択的に吸着する HAP を利用して、ナトリウムを除き、効率よく灰を始めとする 17 元素の分析が可能になったので報告する。

試料および照射..

毛髪約 0.1 g を採取し、特級 acetone + alcohol (1:1) で数回洗い、室温にて乾燥して必ず石英管 (1.2 × 7 cm) に入れる。各元素の Standard は東洋濾紙 5C (1 × 4 cm) にしおこませ、同様石英管に移し、それぞれ低温灰化装置 I.P.C. 1001 型を用い、Power 150 W,  $\text{O}_2$  flow 80 l/min で 15 時間灰化した。灰の入った石英管はポリエチレンに包み、立教原研 Tuga II 炉の回転試料棚で中性子束  $4 \times 10^9 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$  の下に、1 日 6 時間、3 日間連続照射した。照射試料は 30 分 ~ 1 時間冷却後、conc HCl 灰を洗い出し、すすめて 3N HCl にし、HAP に通して Na を除く。流出液を 10 ml に濃縮し、ポリエチレン製測定ビュに移し入れ、ORTEC 製 50 ml Ge(Li) ( $^{60}\text{Co}$  1.33 MeV で分解能 2.1 KeV), Geo 製 4096 channel 超高分析器で測定した。

結果および考察..

本法の化学操作で得られた毛髪試料の照射終了後 4 時間経過時の  $\gamma$ -線スペクトルを図-1 に示す。このスペクトルでは従来非破壊分析では不可能であった、 $^{116\text{m}}\text{In}$  の photo peak が顕著に現われており、50 Min の減衰を待つことにより、 $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{87\text{m}}\text{Sr}$ ,  $^{129}\text{Ia}$ ,  $^{23}\text{Se}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{67\text{m}}\text{Zn}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{88}\text{Rb}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{58}\text{Ni}$  の定量が可能となった。参考までに照射後 2 日経過した毛髪の  $\gamma$ -線スペクトルを、また同じ試料を  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  で分解の後 HAP に通した時の  $\gamma$ -線スペクトルを図-2, 3 に示す。HAP に通しただけでは  $^{82}\text{Br}$  のため本質的な改善は見られないうちに注目すべきである。

なお本法で得られた分析結果を非破壊法で得られた結果と共に表-1 に示す。この非破壊法では試料を 40 日間にもわたって測定を繰返し、かつ  $\gamma$ -線スペクトルを計算機処理して得られたものである。

なお本法で用いた低温灰化する際の種々の元素の揮発率を調べた (毛髪の代りに口紙に種々の金属をしおこませた)、実験結果を表-2 に示す。



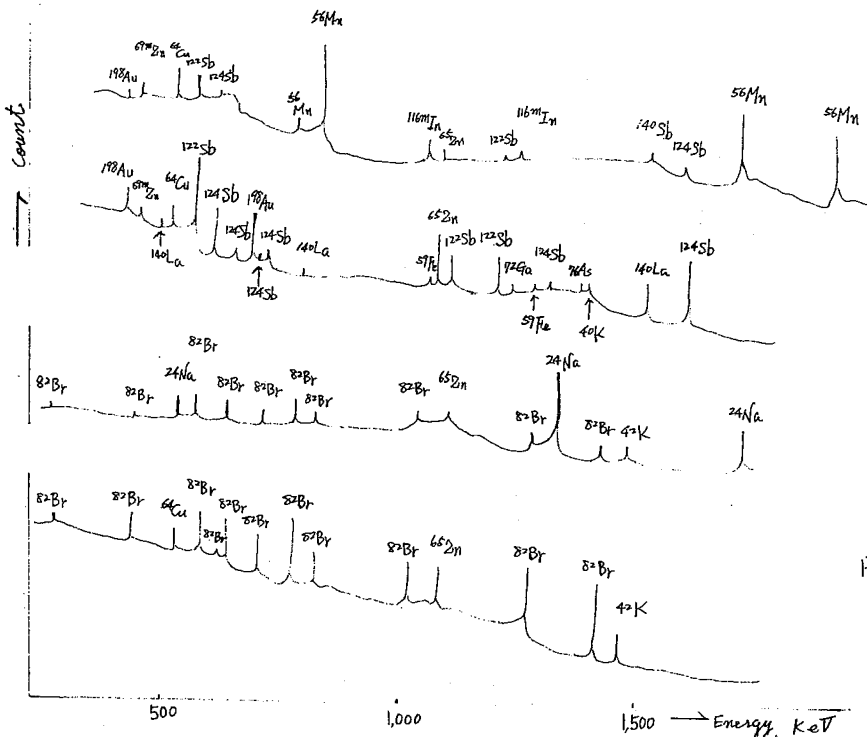


圖-1

圖-1'

圖-2

圖-3

圖-1.. 毛髮0.2g 低温灰化, 1日5時間, 3日間断續照射, 4時間冷却。6N HCl sol. 1=L, HAPを通す。  
 圖-1'.. 同上三日後。  
 圖-2.. 毛髮0.5g, 1日5時間, 5日間断續照射, 2日間冷却, 非破壊分析。  
 圖-3.. 毛髮0.5g, 1日5時間, 5日間断續照射, 2日間冷却, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解, 6N HCl sol. 1=L, HAPを通す。

表-1. 最適測定時刻

Cooling	2 hr	1 d	2 d	3 d	9 d	11 d	42 d
本実験	<sup>56</sup> Mn, <sup>64</sup> Cu, <sup>65</sup> Ni, <sup>87m</sup> Sr, <sup>116m</sup> Tm, <sup>122</sup> Sb, <sup>124</sup> Sb, <sup>140</sup> La, <sup>198</sup> Au, <sup>67</sup> Zn, <sup>76</sup> As	<sup>198</sup> Au, <sup>67</sup> Zn		<sup>122</sup> Sb, <sup>59</sup> Fe, <sup>86</sup> Rb		<sup>124</sup> Sb, <sup>65</sup> Zn, <sup>76</sup> Se, <sup>60</sup> Co, <sup>203</sup> Hg, <sup>110m</sup> Ag	
A.K. Penkord	<sup>54</sup> Mn, <sup>64</sup> Cu, <sup>65</sup> Ni, <sup>87m</sup> Sr		<sup>24</sup> Na, <sup>69m</sup> Tm, <sup>76</sup> As		<sup>122</sup> Sb, <sup>137</sup> Au		<sup>124</sup> Sb, <sup>59</sup> Fe, <sup>65</sup> Zn, <sup>76</sup> Se
R.E. Jerwis	<sup>76</sup> Ga, <sup>24</sup> Na		<sup>82</sup> Br, <sup>140</sup> La		<sup>86</sup> Rb, <sup>51</sup> Cr		<sup>60</sup> Co, <sup>203</sup> Hg, <sup>110m</sup> Ag, <sup>134</sup> Cs

表-2. 各種灰化法の元素の残留率(%)

	Pb	Sn	Cu	Sb	Cd	Ba	Mn	Ni	Mo	Zn	Ti	Co	Cr	Au	In	Ga	La	Se	As	Hg	Ag	Fe	Sr
L.T.A.	101	95	98	99	92	97	99	97	98	96	95	96	112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M.F.A.	46	87	92	46	53	99	107	99	116	39	92	97	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W. A.	97	112	96	97	100	96	103	99	100	99	93	98	101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
本実験	-	-	95	96	95	-	100	94	-	96	-	98	-	96	99	99	99	100	98	55	98	100	100

L.T.A.. Low temperature ashing. M.F.A.. Muffle furnace ashing. W. A.. Wet ashing.

## 放射化分析による玄米中の重金属元素の定量

東京都立アイトーブ総合研究所

永塚 登子 ○谷崎 良之 篠崎善治

目的： 今日、環境汚染が騒がれる中で、各種の有機無機物質とともに、カドミウムに代表されるような重金属元素による農産物の汚染が大きな社会問題となっている。農産物中の濃縮された元素を分析することは、一つには、その汚染経路を知るため、もう一つには品質管理を行う、という上、必要なことであると思われる。我々は玄米中の濃縮された重金属元素を対象にして、放射化分析法の適用を試みた。現在のところ、微量多元素を同時定量するには、放射化分析法が、最も有効であると考えられるが、玄米のような生体試料中には、 $^{24}\text{Na}$ 、 $^{42}\text{K}$ 、 $^{82}\text{Br}$ 等、熱中性子放射化しやすい妨害元素が多量に含まれていて、目的とする微量元素の定量を困難にしている。とくに生成核種の半減期が $^{24}\text{Na}$ 、 $^{42}\text{K}$ 、 $^{82}\text{Br}$ と同程度の微量元素（たとえば  $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cu}$ ...）は、機器的非破壊分析での定量は不可能か、あるいは大きな誤差ともなる結果しか期待できない。それゆえ、分析の精度と迅速性を高めるためには、できるだけ早期に、放射化試料中から、これらの妨害核種を除去する必要がある。我々は放射化試料を湿式分解後、アセトン溶液とし、 $\text{NaBr}$ と $\text{KBr}$ の結晶をつめたカラムに通す、簡単な同位体交換処理による $^{24}\text{Na}$ 、 $^{42}\text{K}$ 、 $^{82}\text{Br}$ を除去し、 $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cu}$ 等の定量を容易にした。

## 方法と結果：

- ・試料： 都内産玄米 10ヶ所（10試料）、粉末にしたもの約0.5gr.
- ・放射化： 熱中性子束  $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec.}$  20 時間。
- ・処理（破壊法）：

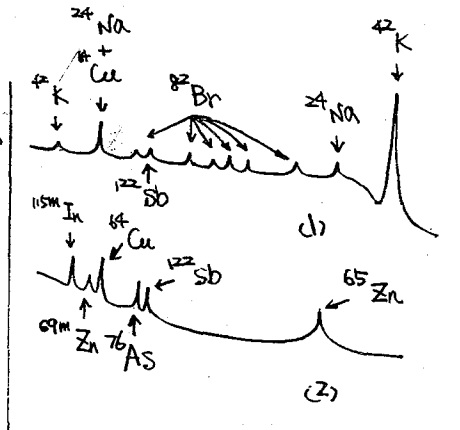
放射化試料を濃硝酸で湿式分解し、アセトン 4cc、水 0.5cc、塩酸数滴を加え  $\text{NaBr} : \text{KBr} (1:2)$  ( $100 \sim 150 \times \text{mg}$ ) を 10cm のところまで充填し、径 6mm のフロマトカラムに通す。アセトン 3cc を 4 回洗浄し、流出液を水浴上で濃縮した後、 $\gamma$ 線スペクトロメーターで行う。

- ・非破壊法： 上記の処理を行わず、放射化後、適当な冷却時間をおいて、 $\gamma$ 線スペクトロメーターで行う。

・測定 : 30 cc Ge(Li) 半導体検出器に 40964チャンネル高分析装置と連結して行う。

・結果 :

図1に測定したγ線スペクトウの一例を示す。冷却時間2日では、 $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{82}\text{Br}$ の影響が強く、 $^{122}\text{Sb}$ と $^{64}\text{Cu}$ が検出されにくい。…(1)。同位体交換処理を行うと(2), 主として $^{42}\text{K}$ のコンプトン散乱線にマスクされた $^{152m}\text{In}$ (cd)や $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{69m}\text{Zn}$ ,  $^{82}\text{Br}$ のピーク(0.554MeV)に重なる $^{76}\text{As}$ (0.559MeV)や $^{24}\text{Na}$ と重なる $^{64}\text{Cu}$ が検出された。



(図1: 試料No.3のγ線スペクトウ (冷却時間2日))

破壊法の有用性は、cdを例にして原子吸光法と比較したものが表1に示す。また各元素の定量結果を表2にまとめ示す。

方法	試料										(単位)
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	(PPM)
非破壊法(冷却時間6日)	0.62	1.25	0.76	0.44	0.54	N.D	0.54	0.07	0.93	1.07	
破壊法(同2日)	0.15	0.64	0.68	0.37	0.63	0.27	0.38	0.48	1.03	0.47	
原子吸光法*	0.06	0.075	0.63	0.39	0.31	0.21	0.48	0.70	0.97	0.87	

表1. cdに対する各方法による測定結果 (\*都立農業試験場のデータ)

方法	破壊法			非破壊法						(単位) (PPM)
	Cu	cd	AS	Sb	Zn	Cr	Na	K	Br	
No.1	5.12	0.13		0.33	17.7	0.63	16.2	1696	0.41	
No.2	4.27	0.59		11.1	18.3	0.57	17.9	1566	2.99	
No.3	3.43	0.68	0.04	0.037	20.0		13.6	2117	0.26	
No.4	3.59	0.38	0.02	0.091	16.5		12.3	1980	0.28	
No.5	5.35	0.23	0.05	0.175	21.4		14.2	2168	0.15	
No.6	5.70	0.29		0.03	18.1	0.33	15.9	1660	0.25	
No.7	4.19	0.38		0.135	17.0	2.08	17.5	1611	6.96	
No.8	4.33	0.48	0.03	0.256	19.8		15.0	2326	0.054	
No.9	6.47	1.03		0.105	29.6	0.64	18.9	1831	0.91	
No.10	5.59	0.47	0.03	1.13	21.7		14.8	2342	0.17	

表2. 各元素の測定結果。

本実験では、Sb, Zn, Crを非破壊法で定量したが、分析の迅速性に重きは、おくとともに、破壊法で行った方がよい。

京大原子炉<sup>○</sup> 橋本哲夫, 近大理工 小林良孝

1. 核分裂反応の際に放たれる核分裂片は大きな運動エネルギーを有しているため、核分裂性核種を含む物質に大きな損傷を与えており、核分裂当りに関与する原子数を測定することは、絶縁体に対する Fission Track の生成の機構や核燃料、炉材料などの面からも興味ある問題を含んでいる。

Riehl<sup>1)</sup>によれば金板上で核分裂反応が起こった時、核分裂当り  $720 \pm 240$  個の金原子の放たれが観察されており、自発核分裂性核種  $^{252}\text{Cf}$  ( $5.7 \times 10^{-1} \mu\text{g/cm}^2$ ) を捕集板とともに真空中にあくヒ/時間当り ( $2.9 \pm 0.5$ )  $\times 10^3$  % の  $^{252}\text{Cf}$  自身が核分裂片のバックオンの結果として捕集板上に検出されるとの報告がある。<sup>2)</sup> U の核分裂の際の U 原子の放たれに関する研究は、これまで主として厚いウラン箔を用いたものが大部分であり、核分裂当りの放たれ U 原子数の結果は、実験条件により著るしい相違を示している。<sup>3)</sup>

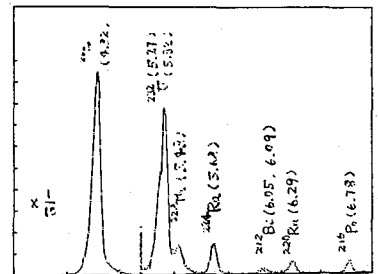
ここでは、 $^{233}\text{U}$ 、天然 U、濃縮 U をごくうすく電着させたステンレス板を用い、熱中性子による核分裂の際に放たれる核分裂当りの放たれ U 原子数を求めることを目的とし、ミスペクトロメトリーおよび白雲母を用いた Fission Track 法を併用して捕集板上の U 量と分布状態を観察した。

2. [A] 照射用試料作製; ステンレス板 (SUS-27, 厚さ  $0.1 \text{ mm}$ ) とに  $0.2 \text{ M}$  キ酸アンモニウム溶液から U を電着させ乾燥後小片とし (約  $10 \times 10 \text{ mm}$ )、捕集板と電着 U がじかにふれないように、電着面上に  $5 \text{ mm}$  径の穴を有する  $0.25 \text{ mm}$  厚さの白雲母板をコリメーターとしておき、接着テープでとめたあと、この小面積中の電着 U 量をシリコン表面障壁型半導体検出器を用いたミスペクトロメトリーにより測定した。つぎにコリメーター上に高純度の Al 箔 (厚さ  $1 \text{ mm}$ ) の小片を捕集板としておき、これをうすい Al 箔で包んだ。真空中で中性子照射を行なうため、石英製のキャプセル中に試料を入れ (約  $10$  個程度一度に封入できる)  $10^2 \sim 10^3$  Torr. のもとに真空封入したものを照射用試料とした。 $^{233}\text{U}$  試料については、同様に真空封入したものをもう 1 組作り、そのまま放置して捕集板への  $^{233}\text{U}$  自身の汚染の有無や反跳原子の析出を調べるための対照試料とした。

[B] 中性子照射と捕集板上の放射性核種検出; 熱中性子照射は KUR の黒鉛設備の A カラム ( $n_{th}: 3.2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  at  $5000 \text{ kW}$ ,  $Cd \text{ ratio}: 800$ ) を 73 時間行なった。照射後数日冷却し、照射試料から捕集板のみをとりはき、捕集板表面へ析出し

たUやα放射性核種の同定および定量のためシリコン半導体検出器を用いて、αスペクトロメトリを行なった。α線検出が困難な天然Uの定量や捕集板上のUの分布状態の観察のために、捕集板と白雲母を重ね合せ、原子炉中中性子で再照射を行ない、白雲母上に生じた Fission Track を数え、また核分裂及応数を算出するに、捕集板表面へ飛び込んだ核分裂生成物のαスペクトロメトリを 30cc Ge(Li) 検出器を用い、金箔放射化法との比較も行なった。

3. 熱中子照射および照射なしの<sup>233</sup>U試料から得た捕集板上に折出した放射性核種のαスペクトルを図1(a)(b)に示した。中性子照射した捕集板上(a)には、核分裂性核種である<sup>233</sup>U自身の顕著なαピークが見られ、実際α捕集板上には白雲母コーリメーターの穴に相当したUの折出が肉眼によっても観察でき、また白雲母を用いて再中性子照射による Fission Track の分布からも確かめられ、一方照射なしの試料(b)には<sup>233</sup>Uのピークは殆んど見出されず、(a)上に見られる<sup>233</sup>U試料に混在する<sup>232</sup>U (<sup>232</sup>U/<sup>233</sup>Uの Activity ratio:  $6.92 \times 10^{-2}$ )のα壊変生成物によるもののみが顕著に見られる。(α線測定中に捕集板から検出器表面上に更にα反跳原子が来てあり検出器が汚染されていく)この結果から(a)の<sup>233</sup>Uは汚染によるものではなく核分裂及応の結果として電着表面から捕集板上へくつき出されものであることわかる。核分裂及応/10当りの平均的な放出U原子の数を求めるために全核分裂数を捕集板に入りこんだ核分裂生成物のαスペクトルを用い<sup>132</sup>Teと<sup>131</sup>Iのホトピーク面積から計算したところ、金箔の放射化法より得た値との一致は良かった。



(a) 照射<sup>233</sup>Uの捕集板からのαスペクトル

表1はこれらの結果をまとめたものである。<sup>233</sup>U試料の場合核分裂当りの放出U原子数の値の一致は良いが、天然Uおよび濃縮U(89.85%)の場合には、<sup>233</sup>Uの約3倍もの原子が放出された結果を得ているが理由ははっきりしない。

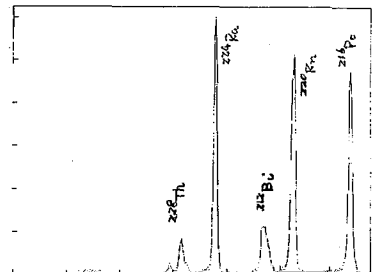


図1(b)照射なし<sup>233</sup>Uの捕集板からのαスペクトル

Uranium Sample	Amounts of U on surface (μg)	Emitted Uranium (μg)	Atoms ejected/fission reaction	
			α-Spectrometry	Au-neutron monitor*
<sup>233</sup> U-1	17.13	0.282	361	373
<sup>233</sup> U-3	18.98	0.287	338	343
<sup>233</sup> U-4	16.11	0.224	316	315
天然U	35.59	0.012	—	958
濃縮U	13.25	0.660	1090	1188

(1) N. Riehl, Kemtechnik, 3, 518 (1961)

(2) S. Pauker, N.H. Steiger-Shafnir, Nucl. Instr. Meth.,

91, 557 (1971), (3) M.D. Roger, J. Adam, J. Nucl.

Mater., 6, 182 (1962)

\* Total Thermal neutron dose :  $8.42 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>

理研 諏訪茂\* ○荒谷美智

緒言 α壊変による固体での化学効果では、反跳核の効果とともに、重い荷電粒子としてのα粒子による寄与が無視できない。このためα粒子のみによる効果について、まず、固体中のα線飛程内(末端部)でのイオン化について観測し<sup>1)</sup>、つぎに、固体中でα線によるイオン化のおこりうる領域が、飛程の1.09倍より小さいことを見出した<sup>2)</sup>。これらはいずれもニトロセルロース、雲母など誘電体を用いた測定であった。一方、金属(Au)についても、飛程内の距離に相当する厚さの層においてイオン化が観測され(表1)<sup>3),5)</sup>、さらに、これらのイオンが、たしかに固体からきていることを示すと考えられる実験結果が得られている<sup>6)</sup>。

目的 ニニでは、i) Au媒質中でα線によるイオン化のおこりうる領域の大きさについて知り、ii) α線によるAuのイオン化の機構として、スパッタリング(直接衝突による原子的過程)のほかに、<sup>197</sup>Auの核のクーロン励起(図1)による寄与の可能性<sup>4)</sup>について検討する。

方法と装置

残っている飛程がAuに換算して5.3μある<sup>241</sup>Amのα線源上に、種々の厚さの金箔をそれぞれ、図2に示したように配置し、イオン追っ出しのための電極とスリットの間で固定し、金箔上に生じたイオンを4500~5000ボルトの電圧で追っ出して、パルス計数型質量分析装置により測定した。かさねた金箔の厚さは、それぞれ、2μ、3μ、6μであり、6μについては3μのを2枚かさねたものである。用いた線源中で、α線はずでに3μの金層を通過しているため、上記2μ、3μ、6μの箔はそれぞれ5μ、8μ、9μの金媒質に相当している。

結果と考察

5μと8μの結果は、スペクトルの形に関しては既報の3μの結果

表1. Auの荷電スペクトル

n	相対強度
1	—
2	18
3	74
4	79
5	100
6	86
7	51
8	21
9	—

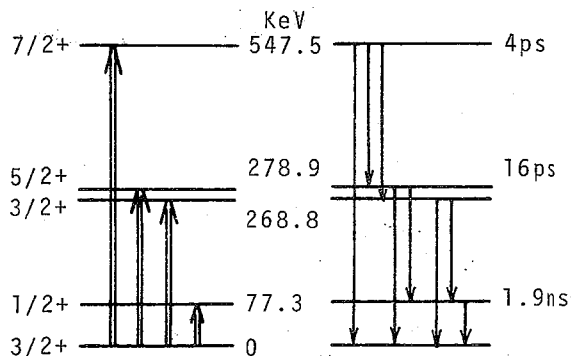
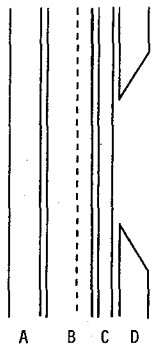


図1. <sup>197</sup>Auのクーロン励起と関連の線

\* 東京理科大学



A: Expelling electrode  
 B: 241-Am source  
 C: Gold foil  
 D: Expelling slit  
 E: Grounded meshes

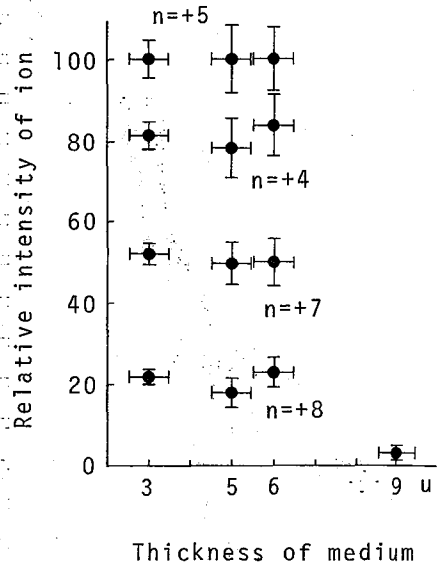
図2.  $\alpha$ 線によるイオン源

通過後 $10^{-7}$ 秒後)には、誘電体中と同様の領域内に“飛跡”あるいは原飛跡が形成されていることが結論される。

イオン化の機構としては、まずスパッタリングによる原子的遷移が考えられる。一方 $^{197}\text{Au}$ の核が $\alpha$ 線によってクーロン初起をうけそれらの準位から基底へもどる際の $\gamma$ 線の内部転換によるイオン化という核的遷移の寄与も考えられる。F.K. McGowanら(1971)による $^{197}\text{Au}$ のクーロン初起に関する最近のデータにもとずいて計算すると、われわれの実験条件では約10%のAu原子がクーロン初起をうけていることになる。この値は、多荷電イオンの逸出と検出の効率を考慮すると、かなり少しも無視できな値である。

文献 1) 荒谷・斎藤, 「質量分析」, 図3. 媒質の厚さとイオン量  
 19, 195 (1971). 2) Y. Kawana and M. Aratani, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., to be published. 3) M. Aratani and N. Saito, Sixth International Hot Atom Chemistry Symposium, Brookhaven, Sept. (1971). 4) S. Wexler, private communication. 5) 藤井・荒谷・斎藤, 日本化学会第25秋季年会, 東京 1971年10月. 6) 藤井・荒谷・斎藤, 第15回放射化学討論会, 京都, 1971年10月.

果し(表1)と同様であった。イオンの量は減少する傾向にあるが、この点については検出器の同時変化も考えられ、絶対数はとくに問題としなかった。一方、 $9\mu$ の場合にはいかなるピークも見出されなかった。図3に、種々の観測から十分検討済み6)のイオン種についての相対強度を示した。それぞれのイオン種について $9\mu$ では相対強度がバックグラウンドのみとなる。 $9\mu$ という厚さは、飛程の1.08倍に相当する。このことから、Au中で $\alpha$ 線によるイオン化のおこりうる領域は、飛程の1.08倍より小さいと結論される。媒質中で $\alpha$ 放射線自身がすでに一定のひろがりをもつこと、 $\alpha$ 線のエネルギースペクトルの測定の際の分解能、イオンのパルス計数における統計的変動を考慮すれば、1.08という値は、ほぼ1といえる値である。金属中においても、初期( $\alpha$ 線



理研 東大\* ○末広牧子\* 荒谷美智 斎藤信房

目的 i) β壊変による固体での化学効果の問題に、その兼過程と初期過程の面から近づくため、また、β線が固体を照射する場合のイオン化について質量分析法で知り、同時に応用面として ii) β線源を質量分析におけるイオン化用電子源として利用する可能性について検討する。

方法および装置 β線源として<sup>63</sup>Ni (125年, 67 KeV, no  $\gamma$ ) を用いた。線源のβ線有効使用量は約3 mCi, 有効使用面積は12 mm X 8 mmである。一方<sup>63</sup>Niのβ線によって照射される物質として、アルカリ金属塩を使用した。アルカリ金属塩は、図1に示したように、アルミニウム箔に付着させて照射した。アルミニウム箔は支持板であると同時に、β線エネルギーの吸収板としての役割も果たしている。照射によって生じたイオンは、電場によっておい出されて、図2に示した装置によって質量分析される。この装置の特徴は検出部にあり、微量のイオン量をパルス計数方式で測定できるのが利点である。

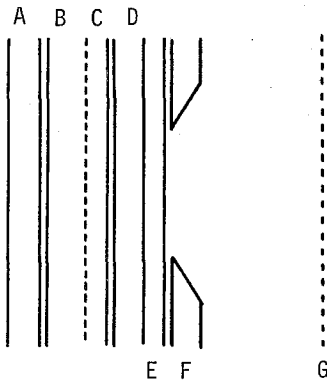


図1. <sup>63</sup>Niを用いたイオン源  
A: Expelling electrode  
B: Source backing  
C: Nickel-63  
D: Aluminum foil  
E: Alkali halide etc.  
F: Expelling slit  
G: Grounded meshes

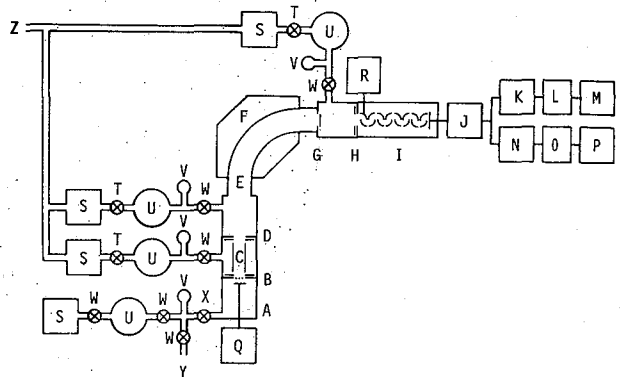


図2. パルス計数型質量分析装置  
A: Ion source; B: Grounded slit (adjustable); C: Electrostatic lens; D: Focal slit (adjustable); E: Analyzer tube; F: Magnet; G: Gate valve; H: Detector slit (adjustable); I: Electron multiplier; J: Preamplifier; K: Amplifier for L; L: Single channel scaler; M: Digital printer; N: Amplifier for O; O: Multichannel scaler; P: Recorder; Q: +5000 volt power supply; R: -4000 volt power supply; S: Rotary pump; T: Electromagnetic valve; U: Diffusion pump; V: Ionization gauge; W: Hand valve; X: Needle valve; Y: Gas inlet; Z: To ventilation duct.

図1. <sup>63</sup>Niを用いたイオン源

図2. パルス計数型質量分析装置



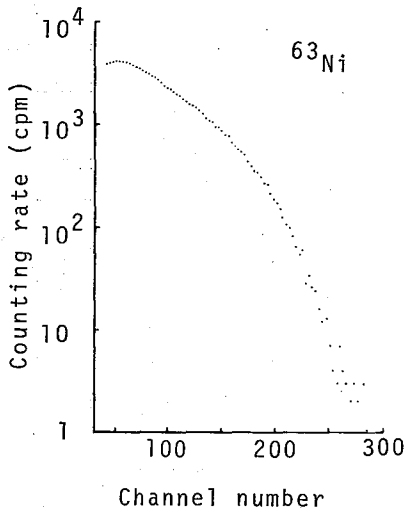


図3. 線源のβ線スペクトル

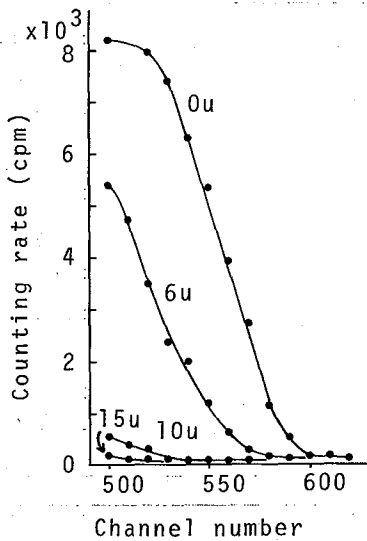


図4. Alによるβ線の減速

結果と考察 用いた線源のβ線スペクトルを図3に示す。これは表面障壁型のシリコン検出器によって測定した。計数率の最大値はβ線のエネルギー18 KeVに相当している。アルミニウム箔によるβ線の減速については図4に示す。これは扇形磁場によるβ線スペクト

ロメーターによって測定した。図に示されているのはβ線のエネルギーが48 KeV以上の部分である。この範囲にある減速β線の(通過)粒子数は、6μ, 10μ, 15μと箔の厚さが増すにつれて急に減りしている。

このように減速されたβ線によってイオン化されたアルカリ金属イオンについて、その質量スペクトルの一例を図5に示す。これは硝酸リチウムの照射によるものであり、この場合の測定条件では、コイル電流30~34 mA にみられるピーク

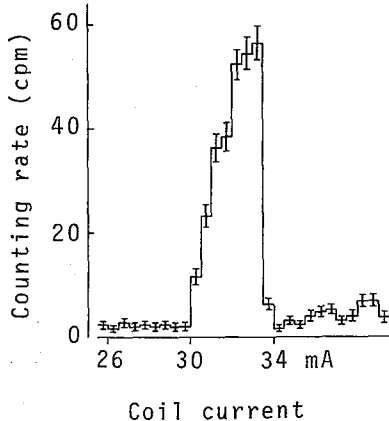


図5. Liの質量スペクトル

はM/e7に相当して居り、Li<sup>+</sup>と考えられる。その他、表1に示したようなアルカリ金属塩について測定をおこなひ、下記の式により実効イオン化率を算出した。(実効イオン化率) = [イオンの検出効率] × [イオンピークの高さ(cpm)] / [β線源の有効使用放射能(dpm)]。イオンの検

表1. 減速β線による実効イオン化率

試料	イオン化率
LiNO <sub>3</sub>	1.4 × 10 <sup>-8</sup>
KNO <sub>3</sub>	2.8 × 10 <sup>-8</sup>
NaF	4.7 × 10 <sup>-9</sup>
RbF	4.7 × 10 <sup>-9</sup>

出効率は通常は1とみなされるが、検討すべきものゝなされている。アルカリ金属塩の実効イオン化率は10<sup>-9</sup>~10<sup>-8</sup>の範囲にあり、試料の支持法の検討により実用的意義もあるものと考えられる。

1,1,1-トリフロロ-2-クロロ-2-ブromoエタンの<sup>82</sup>Br  
による反跳標識

(原研) 保泉 澄, 守屋 秀, 氏木照十三, 工藤博司

1,1,1-トリフロロ-2-クロロ-2-ブromoエタン(フロ-セン)は麻酔薬として臨床医学で使用されるもので、その麻酔機構解明のため標識化合物としてフロ-センの供給が申請され、製造技術の確立が必要となった。モノクロロ酢酸-1-<sup>14</sup>Cを出発物質とするフロ-セン-1-<sup>14</sup>Cの合成については既に報告されているが、<sup>82</sup>Brにより標識されたフロ-センも有用な標識化合物の一つであるとの見地から、反跳標識法によるフロ-セン-<sup>82</sup>Brの製造について検討した。

実 験

ターゲット物質としては市販のもの(商品名フロ-セン、安定剤として0.02%のチモールを含む)を真空蒸留して用いた。中性子照射には研究用原子炉JRR 4のTパイプ(熱中性子束、 $2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、ガンマ総量率約 $1 \times 10^8 \%$ )を用い、石英アンブレに減圧封入した液体試料を、原子炉温度(約50°C)で照射した。照射した試料を24時間以上放置した後、NaI(Tl)検出器(井戸型、1.75"φ×2")を備えたラジオガスクロマトグラフを用いて生成物の収率を求めた。ガスクロマトグラフの固定相としてはフタル酸ジオクタル(DOP)系のものを、キャリアガスにはヘリウムをそれぞれ使用した。

放射線分解の検討にあたっては、45 kCi コバルト-60のガンマ線源を使用し、 $20 \times 10^6 \%$ の総量率で照射した結果を参考にした。ガスクロマトグラフで分離された生成物のうち主なものについては質量分析器を使用して同定を試みた。

実際の製造には取扱う試料量も多く、それにともなう放射線被曝の問題もあるため、完全に操作できる装置の検討もあてなされた。装置は試料導入部、分離精製部、主成分捕集用の真空系の三部分で構成され、フード内で取扱えるようにした。

結果および考察

中性子照射したフロ-セン中に存在する無機生成物はラジオガスクロマトグラフの試料導入部直前のフェリシアン化カリウムを充填した管に捕獲される。したがってラジオガスクロマトグラム上には有機生成物のみに対応する多数のピークが認められる。これらのうち物質量を示すピーク、放射線量を示すピーク共に親分子フロ-セン-<sup>82</sup>Brのものが最も大きい。しかもその前後の他の放射性分子種からも離れていて、一応単一ピークを示すことから、フロ-セン-<sup>82</sup>Brとして分離できる可能性を示している。

中性子照射したフロ-セン中に生成する分子種を大別して、無機生成物、親分

子, 有機生成物とし, それぞれの収率と照射時間との関係も Fig. 1 に図示した。照射開始の場合, 無機収率は 31.4%, 親分子収率は 25.5% であるが, 照射時間が 2 分以上になると無機収率は 5~7% と減少し, 親分子収率は 36~38% とほぼ一定の収率も与えることが判明した。このことからフロースンの放射線効果によって生ずる各種ラジカルと, (M<sub>Y</sub>) 反応にもとづく反応効果によって親分子との結合を切断して <sup>82</sup>Br 原子との反応を考慮することが出来る。すなわち 比較的短時間の照射では親分子の分解の割合は小さく, 有機ラジカルの濃度も小さいため, <sup>82</sup>Br はかなりの割合で無機収率も与える。しかし 親分子の分解が進行するにつれて, 有機ラジカル濃度は増大し, <sup>82</sup>Br も最終的には大部分が有機生成物になると考えることができる。このことは照射時間が 2 分以上になると, TCD 検出器によって検出できる量の分解生成物となつて現れてくる現象から十分理解できることである。

原子炉内での放射線分解がかなり大きいことが推測されることから, エバルト-60 ガンマ線照射によるフロースンの放射線分解についても検討した結果, 明かに多種類の放射線分解生成物の存在が認められた。

親分子以外の主な有機生成物について, 質量分析器による同定を試みれば, CF<sub>3</sub><sup>82</sup>Br, CF<sub>3</sub>CClBr<sup>82</sup>Br, CF<sub>3</sub>CHBr<sup>82</sup>Br, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>82</sup>Br と推定できる結果を示した。これら各分子種についての収率を Table 1 に示した。

フロースン <sup>82</sup>Br の収率は予想以上に高いものであり, JRR-4 で 60 分間照射した場合, 約 4 mCi/mmol の比放射能 Eモフフロースン-<sup>82</sup>Br の製造が可能である。

Table 1

Fractional yield of the <sup>82</sup>Br-Labeled Species Produced in Neutron-Irradiated Fluothane (CF<sub>3</sub>CHClBr)

Irradiation Time (min)	Fractional yield, %					
	Inorg.	CF <sub>3</sub> <sup>82</sup> Br	(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>82</sup> Br)	CF <sub>3</sub> CHCl <sup>82</sup> Br	CF <sub>3</sub> CClBr <sup>82</sup> Br	CF <sub>3</sub> CHBr <sup>82</sup> Br
0.5	31.4 ± 1.5	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	25.5 ± 1.5	1.0 ± 0.1	18.8 ± 0.1
2.0	7.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	35.8 ± 1.5	0.6 ± 0.1	26.6 ± 1.5
20.0	5.0 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1	38.3 ± 1.5	0.4 ± 0.1	24.7 ± 1.5
60.0	6.2 ± 0.2	2.7 ± 0.2	2.7 ± 0.2	37.9 ± 1.5	0.5 ± 0.1	25.5 ± 1.5

文献 1) R.A Van Dyke, M.B Chenweih and ER Larsen; Nature, 204, 471 (1964).

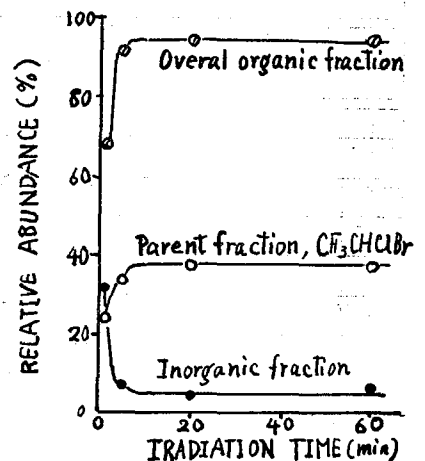


Fig. 1 Fractional yield of <sup>82</sup>Br in neutron-irradiated fluothane as a function of the irradiation time

五工試 河島 達郎

さき、タングステン酸ジルコニウムによる  $^{113}\text{m}$  発生器について報告した<sup>1)</sup>が、タングステンと類似の化学的性質を示すモリブデンを用いてモリブデン酸ジルコニウム(以下 Zr-Mo と記す)を調製し、 $^{113}\text{m}$  発生器として利用できるかどうかを検討した。

実験および結果

Zr-Mo の調製: Zr-Mo は  $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  および  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を蒸留水に溶解したものを一定モル比で混合加熱 ( $80^\circ\text{C}$ ) し、えら水で膠状沈殿を濾過、水洗、乾燥 ( $50^\circ\text{C}$ ) した。この乾燥製品は僅かに黄緑色を帯びた白色のガラス質ないしはホウロウ質であった。Zr:Mo の混合モル比の大きいものほどガラス質であり、混合モル比が 1 以下になるとホウロウ質、さらには単なる塊状のものがえら水で。また、これらの X 線パターンはいずれも非晶質であることを示した。

カラムの調製: Zr-Mo を適当に粉碎して細粒を除いてカラムにつめた。カラムは  $0.1\text{N HCl}$  で洗浄後、 $0.005\text{N HCl}$  と平衡させた。これにあらかじめ  $^{113}\text{m}$  の  $3\text{N HCl}$  溶液を  $\text{H}_2\text{O}_2$  により  $\text{Sn}^{IV}$  に酸化した溶液の数滴をカラムに加えられた。

放射能測定: カラムからの流出液を稀ビンに採り、ウエリ型 NaI 検本器に入水して、シングルチャンネルスペクトロメーターにより  $^{113}\text{m}$  の  $393\text{keV}$  の光電ピーク領域の放射能を測定した。

$^{113}\text{m}$  の収率: 混合モル比 Zr:Mo = 2, 1 および 0.5 のものについて各カラムからの流出液 10 ml 中の  $^{113}\text{m}$  の収率を求めた (図 1)。 $0.03\text{N HCl}$  以上の濃度では 60~70% であるが、 $0.03\text{N HCl}$  以下では各モル比の Zr-Mo によることになった結果を示した。実用的には  $0.03 \sim 0.04\text{N HCl}$  で十分である。

$^{113}\text{m}$  の放射化学的純度: 混合モル比 Zr:Mo = 0.5 のカラムにより  $0.03 \sim 0.07\text{N HCl}$  を溶離剤としたときの結果を表 1 に示した。これは 1 本のカラムにより 1 日に 1~2 回、 $0.03\text{N HCl}$  から順次表の順序にしたがって 3 ml ずつしたものであり、収率、放射化学的純度の両方が  $0.03 \sim 0.04\text{N HCl}$  4 ml 使用が適当であろう。

表1. 流出液の放射化学的純度.  $Zr-Mo(1:0.5)$   $7 \times 52 \mu\text{m}$ . 流速  $0.8-1.7 \text{ ml/min}$ .

HCl (N)	流出液量 (ml)	$\frac{5n-113}{1n-113m}$ (平均値)	溶離 回数
0.03	7	$6.45 \times 10^{-7}$	11
0.03	4	$7.37 \times 10^{-7}$	10
0.04	4	$7.71 \times 10^{-7}$	10
0.04	7	$1.61 \times 10^{-6}$	10
0.05	4	$1.65 \times 10^{-6}$	11
0.06	4	$2.47 \times 10^{-6}$	10
0.07	4	$2.19 \times 10^{-6}$	10

カラムからのZrおよびMoの漏れ: 上記の表1において示された実際の流出液について、リングアウト法による半定量をこなした。ZrはXOE, MoはV7E=Vカラムバジレット及びハマトキレリンE発色試薬を用いた。結果を表2に示した。Zrと比較してMoが異常に溶出し211る。

表2 流出液中のZrおよびMo

HCl (N)	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
Zr ( $\mu\text{g/ml}$ )	2.7	3.0	3.9	4.5	5.4
Mo (μ)	70	81	93	104	115

[まとめ]

R1分離において望まれる条件(简单、迅速、高純度、高効率など)から、Zr-Moには30-113m発生器としての利用価値を検討すると、吸着剤の調整、溶離剤、放射化学的純度などについては難関は存在したが、効率は最高70%程度であり、これはタンゲステン酸ジルコウムでも同じで、この種の吸着剤の持つ特徴であろう。もちろん不満足点としては吸着剤の溶出であり、とくにMoの漏れの大きいのが目立つ。これは混合モル比Zr:Mo=0.5のものが高効率であるかも知れないし、また調整法における工夫が足りなかったのかも知れない。しかしこれにしろ1n-113m分離のためのZr-Moはもっと耐薬品性の大きいものを調整することが必要であろう。

タンゲステン酸ジルコウムによる結果と比較すれば、耐薬品性を除いてはほぼ類似の結果であった。

[文献] 1) 河島: Radioisotopes 20, 660 (1971)

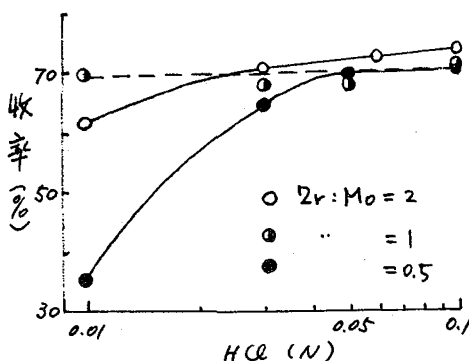


図1. 1n-113mの収率

# バリウム化合物中の放射性キセノンの拡散について

東大(理) 池田長生 ○西井重一

目的—現在まで、核燃料物質中に核分裂で生じた放射性キセノンの拡散を調べるために、ウランを含んだ化合物について、またはその構造が核燃料と類似している物質について、核分裂やイオン衝撃により放射性キセノンを物質中に導入し、その拡散について研究が行われているが、銑物中の放射性キセノンの拡散については、ほとんど報告がない。

この研究の目的は、 $^{138}\text{Ba}(n,\alpha)^{135}\text{Xe}$ の核反応を利用し、これによりバリウム化合物中に生じた $^{135}\text{Xe}$ の拡散を測定し、バリウム塩の構造と、その中を拡散するキセノンとの関係を研究しようとするものである。

今回は、試料として、炭酸バリウムと北投石(秋田県玉川温泉産)を用い、中性子照射後生成した $^{135}\text{Xe}$ の捕集法について検討し、その放射能から拡散定数および活性化エネルギーを算出した。

方法—試料の炭酸バリウムと北投石は、いずれも100~200 meshの粒度にし、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉で、中性子を照射した(中性子束密度 $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ , 照射時間6時間)。その後、Fig. 1に示した装置を用いて、拡散実験を行った。すなわち、真空系( $10^{-4} \text{ torr}$ 以下)に一定温度で放出された希

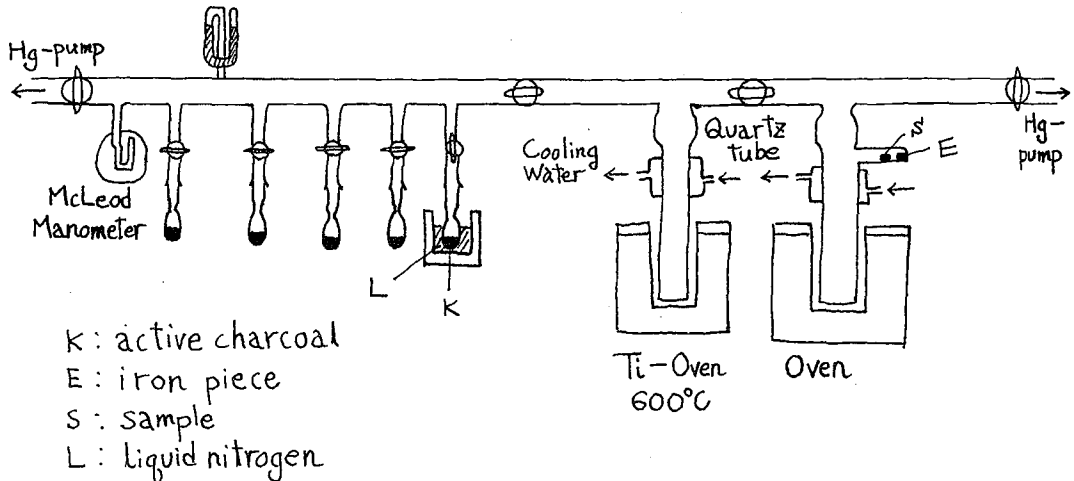


Fig. 1. Apparatus for  $^{135}\text{Xe}$ -diffusion measurement

ガスを液体窒素で冷却した活性炭に吸着させ、その放射能を NaI(Tl) シンチレーションカウンター及び400チャンネルγ線波高分析器により測定した。<sup>135</sup>Xeは半減期が9.2分、250 keVのγ線を放出する。そこで250 keVのピークの計数値をとり、その半減期測定により<sup>135</sup>Xeを同定、定量した。

拡散定数および活性化エネルギーの算出—希ガスの拡散については、放出率が0.3以下の場合には、次式のような近似解が得られている。

$$f = \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \dots\dots (1) \quad (f \leq 0.3)$$

ここで、 $f = M/M_0$ ; 放出率 ( $M$ : 放出量,  $M_0$ : 最初試料に含まれていた量)  
 $S$ : 試料の表面積  
 $V$ : 試料の体積  
 $D$ : 拡散定数  
 $t$ : 放出時間

また、Arrheniusプロット ( $D - 1/T$ ) により活性化エネルギーが算出される

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \dots\dots (2)$$

$\Delta E$ : 活性化エネルギー

結果—炭酸バリウム並びに北投石中の放射性キセノンの拡散定数 ( $D$ ) は、table 1 のように求められる。また活性化エネルギーについては、それぞれ、12.1 Kcal/mole, 5.1 Kcal/mole と算出された。

Temperature (°C)	D (cm <sup>2</sup> /s)	
	BaCO <sub>3</sub>	Hokutolite
150	$2.6 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-13}$
300	$7.4 \times 10^{-11}$	$5.5 \times 10^{-12}$
500	$1.7 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-11}$
800	$1.3 \times 10^{-8}$	$6.3 \times 10^{-10}$

Table 1. Diffusion constants at various temperatures.

