B　会　場

1B1

APDC-クロロホルム抽出法による属分離

甲南大学理　日下　譲　辻　治雄　○藁科宗博　佐川直史
大阪府公衛研　大森佐与子
神戸市環研　今井佐金吾

緒言；生体試料および大気浮遊粒子のような環境試料を原子炉により放射化分析するとき、試料に含まれる、Na、K、Mn、ClおよびBrなどの元素より生成する放射能が比較的強大なため、目的核種の測定が妨害され、分析が不可能になる場合が多い。このような場合には、試料を分解後、HAP処理、イオン交換分離、または溶媒抽出分離などの化学分離法が適用される。本研究では、生体試料（NBS標準試料Orchard LeavesおよびBovine Liver）および大気浮遊粒子を分析試料とし、原子吸光分析法において遷移金属元素の前濃縮操作に利用されることの多いAPDC（Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate）をキレート試薬として用いる抽出法による属分離法を検討した。この方法の適用により、1時間照射試料につき約3時間内に属分離でき、^{24}Na、^{42}K、^{82}Brなどの妨害なく、Cu、Ga、Zn、SbおよびMnを迅速に定量できた。またこの方法を、5時間照射試料にも適用した。

実験；生体試料（各0.25g）および大気浮遊粒子（約10mg）を、口紙にしみ込ませた標準試料とともに、KUR pn-3（2.34×10^{13} n/cm²/sec）で1時間中性子照射する。照射後直ちに試料を担体とともに蒸留フラスコに移し硫硝酸を加えて加熱分解する。分解終了後、フラスコ中へKBr溶液5ml（Br 10mg）を加え硫酸白煙が発生するまで加熱を続ける。分解時の留出分は5N NaOH溶液に吸収させる。大気浮遊粒子は、上記の分解終了後、白金皿に移しHF 2mlを加え加熱してケイ酸分を除去する。各分解液に2M酢酸アンモニウム溶液5mlおよびNH_4OHを加えてpH 3.0に調節し、1%APDC溶液5mlおよび$CHCl_3$ 10mlを加え5分間ふりまぜ、$CHCl_3$層を分取し、水層はさらにAPDC 1mlおよび$CHCl_3$ 10mlで洗浄し、$CHCl_3$層は前の層に合わせる。次いで水層にNH_4OHを滴下してpH 7.0とし、前記と同様に、APDC－$CHCl_3$による抽出を行なう。えられた$CHCl_3$層はそれぞれ0.5MのKClおよびNaClを含むpH 3および7の0.1M NH_4OAc性緩衝液5mlで洗浄したのち、水浴上で蒸発乾固させ、HNO_3で溶解し、ポリエチレン瓶に移す。以上のようにしてえられた、留出分、pH3抽出分、pH7抽出分および水層の各々を、24cc Ge(Li)検出器（FWHM 3.5keV at 1.332MeV）付属1024チャネル波高分析器を用いてγ線スペクトロメトリーする。KUR水圧輸送管（8.15×10^{13} n/cm²/sec）による5時間照射試料（1時間照射に用いた試料を低温灰化したもの）については、照射後約4日おいて同様に化学分離しγ線スペクトロメトリーした。

結果；Orchard Leaves試料についてえられた各属のγ線スペクトルを図1り

～4)に示す。留出分に^{82}Brおよび^{38}Clが定量的に検出された。$CHCl_3$層への^{24}Na ^{42}Kの汚染は極めて少なく、pH3抽出分より、^{64}Cu、^{65}Zn、^{69m}Zn、^{72}Ga、^{122}Sbなどが、またpH7抽出分より、^{56}Mnが検出された。一方水層には、^{24}Naおよび^{42}Kが存在し、^{140}La、^{152m}Euなどの測定を妨害する。このような場合、水層にHClを加え2NHCl性としてHAPで処理することにより、NaおよびKが除去できるので^{140}Laおよび^{152m}Euの迅速な測定が可能となる。1時間照射法によりえられた定量結果を表1に、5時間照射法により検出された核種を表2にそれぞれ示した。

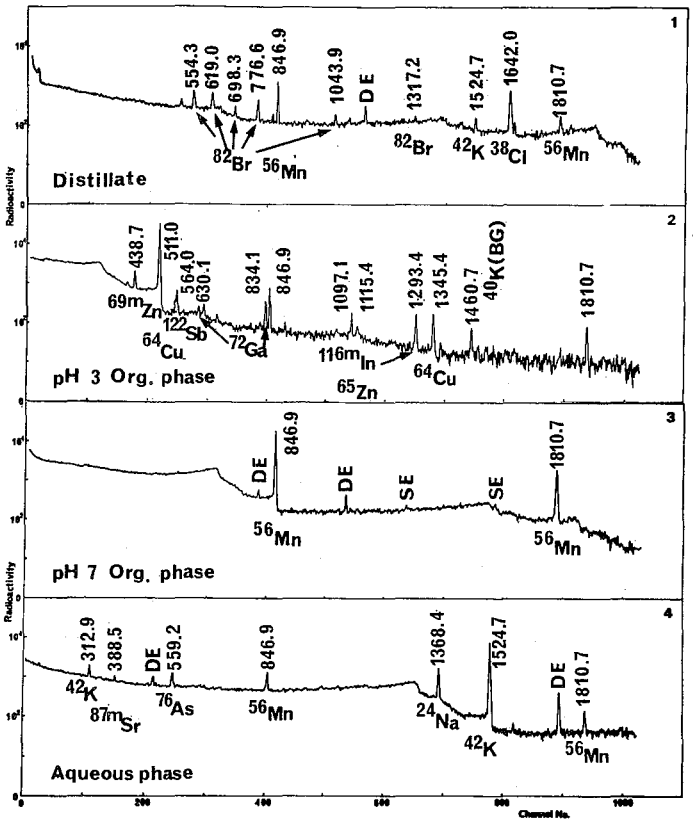


図1　γ線スペクトル
(Orchard Leaves 0.25g 1時間照射
図内数値はγ線エネルギー；keV)
1) 冷却 172分，測定 7分
2) 冷却 235分，測定 33分
3) 冷却 859分，測定 7分
4) 冷却 317分，測定 7分

表1　1時間照射法の定量値（ppm，大気浮遊粒子についてはng/m^3）

属	留出分		pH3抽出分				pH7抽出分	水層	
核種	^{38}Cl	^{82}Br	^{64}Cu	^{69m}Zn	^{122}Sb	^{72}Ga	^{56}Mn	^{140}La	^{152m}Eu
Orchard Leaves	708	6.5	10.5	23	1.35	0.086	77.0	0.63	0.010
Bovine Liver	1884	7.5	171	121	—	—	9.2	—	—
大気浮遊粒子	65	15.1	72.3	145	3.50	0.53	46.5	0.32	0.009

表2　5時間照射法の検出核種

属	pH3抽出分	pH7抽出分	水層
Orchard Leaves	^{59}Fe ^{60}Co ^{65}Zn ^{198}Au ^{124}Sb	^{54}Mn	^{46}Sc ^{47}Sc ^{51}Cr ^{86}Rb ^{75}Se ^{140}La ^{233}Pa
Bovine Liver	^{59}Fe ^{58}Co ^{60}Co ^{65}Zn ^{110m}Ag ^{198}Au	^{54}Mn	^{47}Sc ^{51}Cr ^{86}Rb ^{75}Se ^{233}Pa
大気浮遊粒子	^{59}Fe ^{58}Co ^{60}Co ^{65}Zn ^{110m}Ag ^{124}Sb ^{198}Au	^{54}Mn	^{46}Sc ^{47}Sc ^{51}Cr ^{75}Se ^{86}Rb ^{134}Cs ^{140}La ^{233}Pa

1B2

Mono(2-ethylhexyl)phosphoric acid による Sr(II)の抽出および TBPの反協同効果

原研　○館盛勝一　・天野恕

目的：再処理廃液中の^{90}Srの分離回収に有用とされているDi(2-ethylhexyl)phosphoric acid（以下DEHPAと略す）によるSr(II)の抽出過程を検討中に，この系に対し反協同作用を示すMono(2-ethylhexyl)phosphoric acid（以下MEHPAと略す）が，それ自身Sr(II)の抽出剤としても有用である事を見出した。そこで，その抽出挙動を検討するとともに，MEHPAによるSr(II)の抽出率を向上させる目的でTBP，TOPO等の中性リン酸化合物を系に添加してその効果を調べた。

実験方法：DEHPAは米国Union Carbide社製試薬を，MEHPAは東京化成K・K・製試薬をそれぞれ精製し，滴定法によって純度が99%以上である事を確認したものを用いた。他の試薬は全て試薬特級または同相当品を用いた。

Sr(II)トレーサはJRR-2あるいはJRR-3（中性子線束～3×10^{13} n/(cm^2·sec)）で288時間照射した$SrCO_3$を硝酸で溶解，蒸発乾固後水に溶解した^{85}Sr溶液を用いた。抽出実験は全てバッチ法によった。放射能測定は，3"×3" NaI(Tl)検出器を有するTMC社製256チャンネル波高分析器で^{85}Srのγ線を測定して行なった。

結果と考察：硝酸または酒石酸－NaOH水溶液からのSr(II)抽出について，抽出剤としてDEHPAとMEHPAを比較検討した結果，DEHPAは比較的中性領域（pH 5以上）からSr(II)を抽出するのに対し，MEHPAはpH 1～2前後の酸性領域で抽出することがわかった。この結果は，再処理廃液のような酸性溶液からSr(II)を抽出する場合に，DEHPAではNaOH等を溶液に加えて中和し，結果的に溶液中の塩濃度を高くするのに対し，MEHPAではその必要がない事を示している。分配比について見るなら，DEHPA系にTBPを加えるとその協同効果によりMEHPA系よりも高い分配比が得られた。そこで，Sr(II)－MEHPA抽出系にTBPあるいはTOPOを加えてその添加効果を調べた。系にTBPを加えていくとFig. 1に示すように抽出率は減少し，硝酸溶液系ではTBPの濃度が0.2モルで分配比は2ケタ以上も低くなった。J.R.Ferraroらは，TBPとMEHPAの間に水素結合のような相互作用があり，それによってMEHPAによる3価，4価金属の抽出が妨害されると報告している。Sr(II)についてもTBPによって抽出が押えられた事から，上記相互作用は抽出される金属の種類に無関係に反協同効果を示すと考えられる。一方，TOPOを

系に添加したところ分配比の増大が認められた。

次にMEHPAによるSr(II)の抽出機構を調べた。すなわち、抽出反応がイオン交換反応にもとずくことを確かめる目的で、分配比の対数値と水相のpHとの関係をみた。得られた直線の傾きは2となり，この抽出反応はSr(II)とH^+ 2個の交換反応であることがわかった。一般にMEHPAは有機溶媒中で数個が会合している事が知られている。その会合数をmとおいて抽出剤を$(H_2Y)_m$と書く。抽出されたSr(II)がn個のMEHPAと結合していると考えるなら，その抽出反応の一般式は次のように書くことが出来る。

$$Sr^{2+} + \frac{n}{m}(H_2Y)_m \rightleftharpoons Sr(H_{2n-2}Y_n) + 2H^+$$

そうすると平衡定数と分配係数は

$$K = \frac{[Sr(H_{2n-2}Y_n)]_{org}[H^+]^2_{aq}}{[Sr^{2+}]_{aq}[(H_2Y)_m]^{n/m}_{org}} \qquad Kd = \frac{[Sr(H_{2n-2}Y_n)]_{org}}{[Sr^{2+}]_{aq}}$$

従って次式が得られる

$$\log Kd[H^+]^2 = \frac{n}{m}\log(H_2Y)_m + C \qquad (C:定数)$$

$\log Kd[H^+]^2$ と $\log(H_2Y)_m$ の関係は傾きが n/m の直線となる。希釈剤として四塩化炭素，n－ヘキサン，ドデカンを用いた時の両者の関係をFig. 2に示す。

結果では直線の傾きはいずれも1となり，$n=m$ すなわちSr(II)への配位数がMEHPAの会合数と等しいこと，換言すれば，会合していたMEHPAはその状態のまゝSr^{2+}を取り込んで2個のH^+を放出したと考えられる。この結果は，3価金属の抽出系で報告されている結果と同一である。以上の事からSr(II)の抽出反応は

$$Sr^{2+} + (H_2Y)_m \rightleftharpoons Sr(H_{2m-2}Y_m) + 2H^+$$

が妥当である。mの値としては，四塩化炭素中で6～7，n－ヘキサン中で14～15が報告されている。

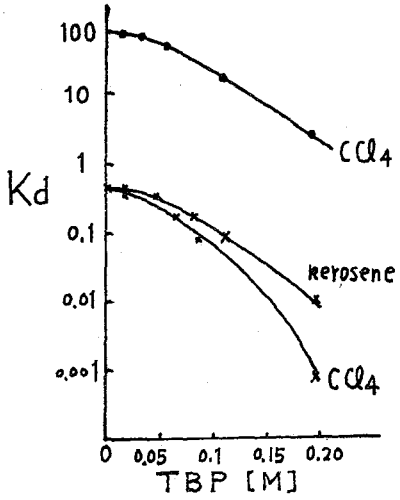


Fig. 1 Effect of TBP on Sr^{2+} extraction by MEHPA

• tartaric acid
× nitric acid

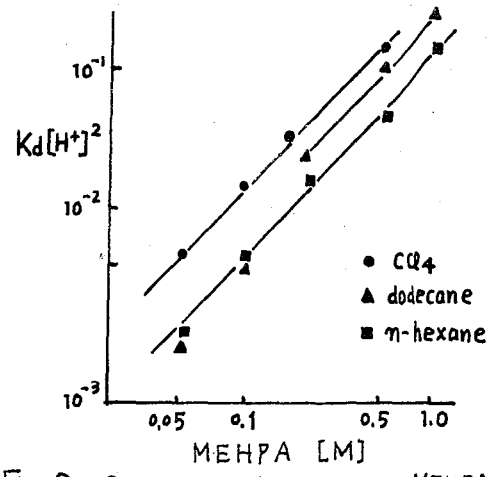


Fig. 2 Strontium extraction by MEHPA

1B3　　三酸化ヒ素ターゲットからのセレンの分離

新潟大．理、　○外林　武　　鈴木俊雄　中原弘道
仁藤　修

第3級および第4級高分子量アミンを抽出剤に用いた三酸化ヒ素ターゲットからの放射性セレンの無担体抽出分離法の検討結果を報告する。さらにセレンの青酸カリウム水溶液からの高分子量アミン有機相への抽出挙動と水溶液相におけるセレンの溶存状態について検討した。

実験方法

抽出試薬：トリ-n-オクチルアミン（TnOA），塩化トリ-n-アルキルメチルアンモニウム。$R_3MeN^+Cl^-$（$R=C_nH_{2n+1}$, $n=8\sim10$）。

有機溶媒：クロロホルム，四塩化炭素，ベンゼン，キシレン。

セレンおよびヒ素の定量法：セレンは^{72}Se（8.4d，46keV）または^{73}Se（7.1h，359keV），ヒ素は^{72}As（26h，835keV）または^{73}As（80d. 54keV）の光電ピークを利用してγスペクトロメトリー法で定量した。

検出器：Ge(Li)半導体検出器（15cc）．800チャンネル波高分析機。

ターゲット試料溶液の調製：高純度三酸化ヒ素（99.99%）を東大核研F-Mサイクロトロンにより陽子照射（~50 MeV）。生成核種は主として$^{75}As(p,5n)^{71}Se$，および$^{75}As(p,4n)^{72}Se$であった。これらの放射性セレンを含む三酸化ヒ素ターゲットは次に述べるような2通り前処理により2種のターゲット溶液を調製した。

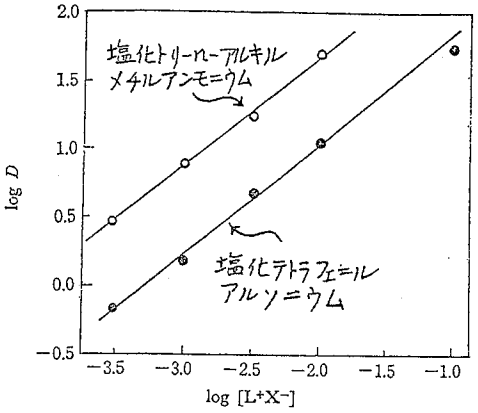
①陽子照射済みの三酸化ヒ素ターゲットを6M HClに溶解し，セレン担体（SeO_2として10mg）を加えた後，SO_2ガスを通じて還元析出したセレンを種々の濃度のKCNまたはHClに溶解したものをターゲット試料溶液とする。

②上記照射ターゲットをそのまま種々の濃度のKCNまたはHClに溶解してターゲット試料溶液とする。これらのターゲット試料液中に含まれる放射性核種は主として$^{71,72}Se$および$^{71,72}As$であった。

抽出および逆抽出の操作：所定のKCNまたはHCL濃度に調製したターゲット試料液（10ml）を同容の上記有機溶媒溶液と5分間振りまぜ，分相洗浄後，おのおのの相から一定量を取り出しその放射能を測定した。

結果とその考察

上記①の方法で調製した0.1M KCNターゲット試料液中のセレンをTAMA-クロロホルム系で抽出実験を行なったときの$\log D-\log[TAMA]$プロットをFig.1に示す。またFig.1は同じターゲット試料液について，塩化テトラアルソニウム-クロロホルム系によるセレン抽出の$\log-\log$プロットをも示す。これらのプロットの勾配



は約 0.82 で，このことから有機相に抽出されたセレンの抽出種はそれぞれ $R_3MeN^+SeCN^-$ および $Ph_4As^+SeCN^-$ と推定される。

さらに，同じく①の方法で作ったターゲット試料液（0.5－0.01 M KCN）を用いて TAMA-クロロホルム（2.0×10^{-3} M）系への抽出実験を行った結果を表1に示す。ここで，KCN溶液中のセレンは $SeCN^-$ および SeO_3^{2-} の化学形を取ることが考えられるし，これら二化学種のうち $SeCN^-$ は上述のようにTAMA-クロロホルム系により定量的に抽出されることが明らかとなり，他方 SeO_3^{2-} の化学形のセレン溶液からはTAMA系によるセレンの抽出は無視できる程度であることが分っている。従って，抽出種は $SeCN^-$ フラクションを示し，非抽出種は SeO_3^{2-} フラクションに相当するものと考えられる。表1によれば，水相中のKCN濃度が減少するにつれてセレンは $SeCN^-$ の化学形で存在する割合が増加し，0.01 M 以下のKCN溶液中では主として $SeCN^-$ として存在し次に示すように亡素（AsO_3^{2-}）から抽出分離が可能であることが分った。

表－1

[KCN]水相 (M)	抽出種 ($SeCN^-$) (%)	非抽出種 (SeO_3^{2-}) (%)
0.5	74	26
0.2	77	23
0.1	88	12
0.01	>99	1>

次にセレンの0.01 KCNターゲット試料液（①による）から 0.02－0.002 M TAMA-ベンゼン（四塩化炭素，クロロホルム）系によりセレン（$SeCN^-$）は>99%，亡素（AsO_3^{2-}）は～0% でセレンと亡素を定量的に分離することができた。このようにして得られたセレンを含む有機相からのセレンの水相への逆抽出を試みたが，60%以下（1 M $HClO_4$）でこの点なお問題がある。

②の方法によって得たターゲット試料液について，0.05 M TOnA-キシレン系による無担体セレンの分離について検討し，表2のような結果をえた。表2によるとセレン（^{72}Se）は 6～8 M HCL ターゲット試料液からTnOA-キシレン系に定量的に（亡素と共に）抽出され，抽出された亡素はこの有機相を0.1 M HCLで洗浄することによって>99%の収量で水相に回収除去できた。しかしLTnOAの場合，水相への逆抽出を種々試みたが，いづれも（HNO_3，$HClO_4$，$NaOH+H_2O_2$）だかだか，10 数%の逆抽出率しか得られなかった。

表－2

ターゲット試料液 HCL濃度 (M)	抽出率 Se (%)	抽出率 As (%)
1.0	24	～0
3.0	32	～0
4.0	62	29
5.0	94	51
6.0	97	77
8.0	>99	>99

1B4　　放射性アンチモンの溶存状態とその分離（その2）

静大放射研　○神原富尚　長谷川圀彦　吉田潤江　福岡達二

[I]：昨年につづいて塩酸溶液中での放射性3価アンチモン（*Sb(III)）の自己放射線酸化および放射性5価アンチモン（*Sb(V)）の Cl^-_{aq} による還元とに関連する問題として次のことがらについてより詳しく検討した。

a) BPHA（$CHCl_3$溶液）を用いる *Sb(III) と *Sb(V) との定量的な抽出分離

b) *Sb(V)（HCl溶液）の煮沸還元による *Sb(III) の調製

c) 種々の濃度のHCl溶液中での *Sb(V) の安定性

d) Sb(III)（*Sb(III)でラベル）の 0.5～1 M HCl 溶液をBPHA溶液とふり，Sub-stoichiometric な Sb(III) の抽出分離の検討

[II]：放射性アンチモンは processed unit の ^{125}Sb あるいは ^{124}Sb を用いた。計数には井戸型シンチレーション計数器（NaI検出器）を用い，BPHA抽出法による *Sb(III) と *Sb(V) との分離の過程は Table 1 に示す。

[III]：上記[I]の a), b), c), d) について検討した結果は次のようである。

a) *Sb(III) と *Sb(V) とのBPHAを用いる抽出分離

Table 1で示すような操作で *Sb(III) と *Sb(V) とのBPHA抽出分離を試みた。その結果をイソプロピルエーテル（IPE）抽出分離法と比較すると，Table 2に示すようにBPHA抽出法は信頼できる結果を与えることがわかる。またBPHA抽出分離のさいの誘発交換反応が比較的遅いので振盪時間30秒より大であると良くない結果をあたえた。しかしこの抽出分離法は低い塩酸濃度の溶液中

Table1: Separation Procedure

*Sb solution (0.1ml)

+Sb(V) 1mg + Sb(III) 1mg in 6M HCl

+0.5MHCl 10ml

Shake with 0.05MBPHA for 30sec.

Org. Phase	Aq. Phase
5.0 ml	5.0 ml
Count	Count

Table 2: Separation of *Sb(III) and *Sb(V) by Extraction

Method \ Sample	$^{125}Sb(III)$ † (%)	$^{125}Sb(V)$ †† (%)
IPE Extrac.	99.0	99.7
BPHA Extrac.	99.5	98.5

† Prepared by HCl reduction

†† Prepared by UV oxidation

に溶存している*Sb(Ⅲ)と*Sb(Ⅴ)との迅速で定量的な分離法としてはすぐれていた。

b) *Sb(Ⅴ)(HCL溶液)の煮沸還元による*Sb(Ⅲ)の調製

^{125}Sb(1MHCL溶液)を紫外線酸化したそのを5mL(≧6MHCL)とり，還流冷却器をつけたフラスコ中で煮沸してBPHA抽出法により^{125}Sb(Ⅲ)の生成率をしらべた。HCL濃度および煮沸時間の生成率に対する影響はFig. 1に示すとおりである。

c) 種々の濃度のHCL溶液中での*Sb(Ⅴ)の安定性

^{125}Sb(Ⅴ)の6MHCL, 9MHCL, 11MHCL溶液をそれぞれ着色試薬ビン中にたくわえ室温で放置し，BPHA抽出法により^{125}Sb(Ⅲ)の生成率と放置時間との関係をしらべた。結果はFig. 2に示すとおりで，6MHCL中では5日にわたって変化がみられなかったが，9MHCL中では^{125}Sb(Ⅲ)の生成率は65±5%で，11MHCL中では80±5%であった。また^{125}Sbの放射能濃度を10倍低くしたものについては各HCL濃度で若干^{125}Sb(Ⅲ)の生成率が大であった。^{124}Sb(Ⅴ)についても似たような結果を得たが^{125}Sb(Ⅴ)との有意義な差は見出されなかった。以上の結果から*Sb(Ⅴ)の6MHCL, 9MHCL, 11MHCL溶液をそれぞれ光をしゃ断した状態で放置すると自己放射線酸化とCl^-_{aq}による還元とが作用しあう平衡状態に達すると考えられた。

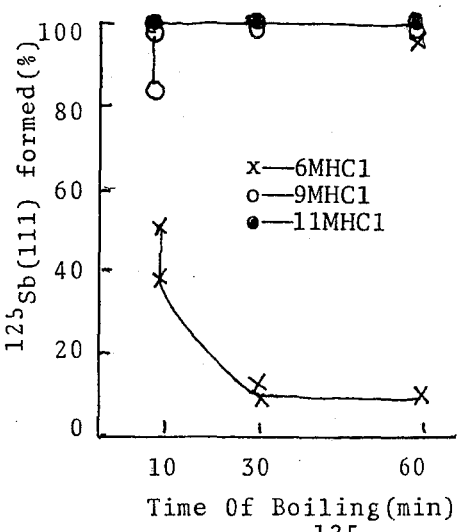


Fig.1 Preparation of ^{125}Sb(111)

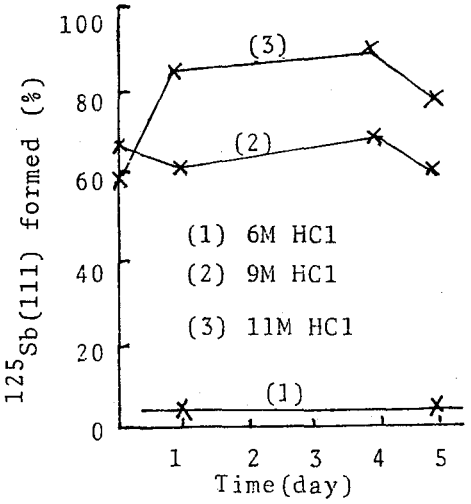


Fig.2: Stability of ^{125}Sb(V) in HCl

d) BPHA抽出法によるSubstoichiometricなSb(Ⅲ)の抽出分離

B.M. Tejam および B.C. Halder によって最近Sb(Ⅲ)のHCL溶液からのSubstoichiometricなBPHA抽出分離の結果が報告されたが，なおそれが未解決な点を多く含むことを見出し検討中である。

1B5

Eu(II)によるPaの還元

東北大金研　○川筋伊佐務　鈴木進

(目的) 水溶液中におけるミクロ量のPaを定量的に4価に還元する方法として現在までCr(III)の共存下でのZn-Hg還元が用いられ、Pa(IV)の溶液化学は10^{-2}M程度のCr(II)の共存下で主にTTA抽出により研究されてきた。しかし我々が前回の討論会で指摘したようにCr(II)はPa(IV)の分配比に影響を及ぼすため、Cr(II)が共存する限りPa(IV)の挙動を詳細に解析することは困難である。今回は還元方法としてEu(III)の共存下でのZn-Hg還元を試みたところ、Cr(II)はTTAにPa(IV)と共に抽出されるのに対し、Eu(II)は1M～10^{-2}M程度の過塩素酸溶液からはTTAに抽出されないという利点があり、Pa(IV)の溶液化学の研究に優れていることが判明したので、これについて検討した結果を報告する。

(実験) ^{233}Paを含む過塩素酸溶液に適当濃度のEu(III)溶液を加え、これを液状Zn-Hg還元器に移し約15分間振とうし還元した後、ThF_4による共沈法によってPa(IV)の還元率を求めた。またPa(IV)のTTA抽出についてはPaを4価に還元した後、適当濃度のTTA-ベンゼンを還元器に導入し、振とう時間および水溶液中のEu(II)の濃度によるPa(IV)の分配比の変化をしらべた。このときTTA-Pa(IV)キレートのベンゼン相中における安定性をしらべるため、約3×10^{-4}Mの^{231}Pa硫酸溶液をZn-Hgにより還元し、これをTTAで抽出しその吸収スペクトルの変化を測定した。

(結果) Euの存在量を変化させたときのPa(IV)およびPa(V)のThF_4による共沈率を図1に示す。Euの濃度が約10^{-3}M以上であればPaを定量的に4価に還元するのに十分であることを示している。またPa(V)の共沈率がEuの濃度の増加とともに上昇しているが、これはEuF_3による共沈が加わったものと思われる。振とう時間によるPa(IV)の分配比の変化は図2に示すように約5分をすぎると一定値に達した。従って以後のTTA抽出実験は10分間振とうを行なうことにした。次にPa(IV)のTTA抽出におけるEu(II)の影響をしらべた。その結果図3に示すように2×10^{-3}Mから4×10^{-2}MのEu濃度範囲ではPa(IV)の分配比は実験誤差範囲内で変化はみとめられなかった。またEu(II)の吸収帯は430nm以下にあり、目で見てEuの還元状態を確認するには2×10^{-2}M程度の濃度が必要であることがわかった。TTA-Pa(IV)キレートのベンゼン相中における安定性をしらべるため、その吸収スペクトルをとり(図4) Pa(IV)およびPa(V)のそれぞれの特徴ピークである418nmおよび640nmの時間的変化をみた。その結果TTAとキレートしているPa(IV)の酸化速度は約1%/hrであった。

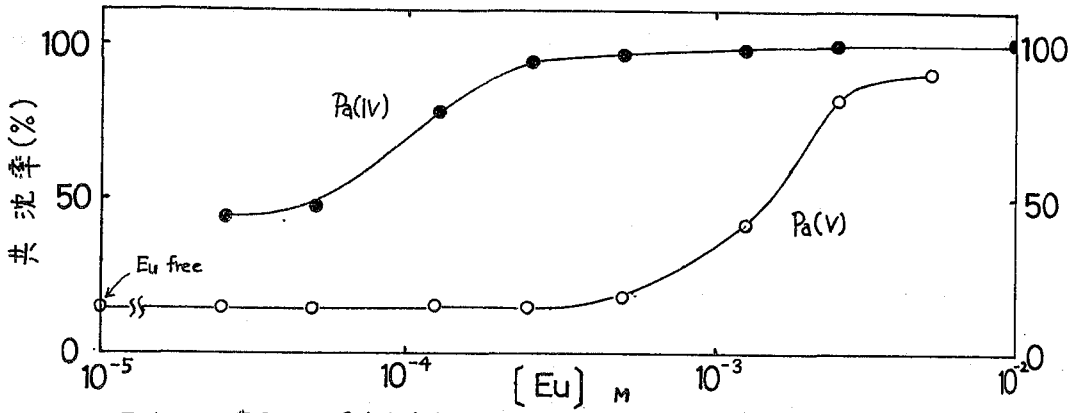


図 1. Eu 濃度による Pa(IV) および Pa(V) の ThF_4 共沈率の変化
● : Pa(IV) 1 M $HClO_4$　　○ : Pa(V) 0.3 M $HClO_4$

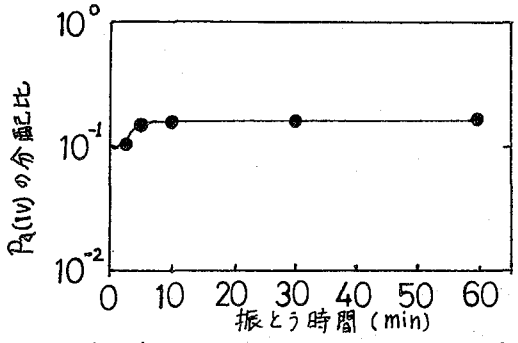


図 2. 振とう時間による Pa(IV) の分配比の変化
有機相 : 0.1 M TTA-ベンゼン, 水相 : μ=2, 1 M $HClO_4$

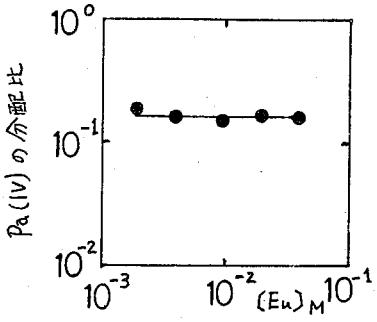


図 3. Eu(II) 濃度による Pa(IV) の分配比への影響
有機相 : 0.1 M TTA-ベンゼン, 水相 : μ=2 1 M $HClO_4$

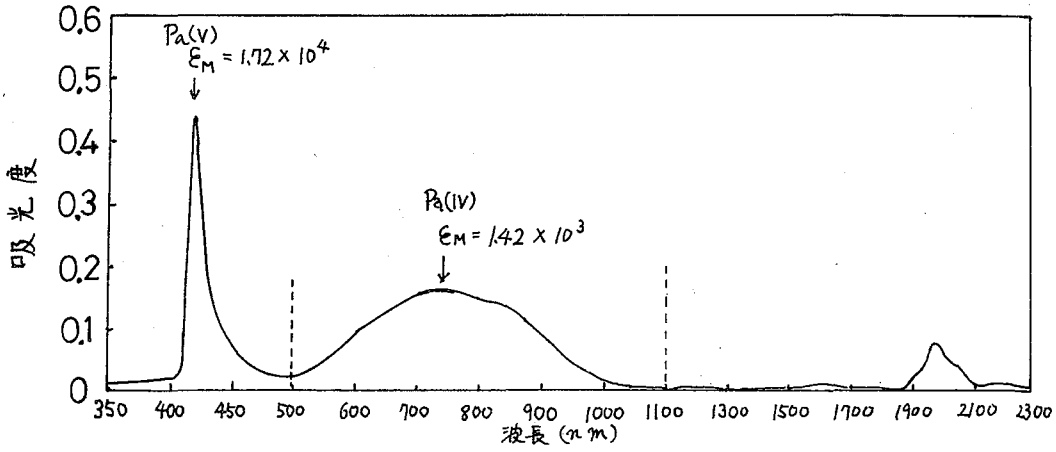


図 4. Pa(IV) および Pa(V) の TTA キレートのスペクトル
[Pa] = 1.35×10^{-4} M/L

1B6　超プルトニウム元素と希土類元素の陽イオン交換分離

原研　○梅沢弘一，市川進一，夏目晴夫

I. 緒論

三価の原子価状態が最も安定な超プルトニウム元素は，希土類元素にきわめて類似した化学的挙動を示し，これらの分離は難かしく，かつ興味深い問題である。これまで報告されている方法は，いずれも，塩素イオンもしくはチオシアン酸イオンとこれらの元素との間の錯形成度の差異を利用するイオン交換クロマトグラフィである。すなわち，0.1M塩酸を含む10M塩化リチウム溶液，あるいは2-5Mチオシアン酸アンモニウム溶液を溶離液とする陰イオン交換，ならびに，12.5-13.3M塩酸溶液を用いる陽イオン交換が広く知られている。

その後，これらの方法を改善するために，塩化リチウムあるいは塩酸溶離液にアルコールを添加することが試みられた。超プルトニウム元素と希土類元素との分離係数がかなり増大することが見出された。反面，平衡に達するまでの時間が長くなり，必然的に溶離曲線の広がりをきたす結果になった。

このような難かしい条件のイオン交換クロマトグラフ分離をおこなうには，上のように分離係数を増大せしめるような溶離液の開発も必要であるが，一方，溶離の際のテーリングを減じ，かつ高理論段数を得られるようなイオン交換樹脂の選択が重要である。本報告では，市販の濃塩酸を溶離液とした超プルトニウム元素と核分裂生成物に含まれる希土類元素との陽イオン交換分離における，各種樹脂の性能を比較検討する。また，イオン交換カラムクロマトグラフィにおけるポーラス型樹脂の有用性を考察する。

II. 実験

イオン交換樹脂としては，表に一覧されるごとく，通常の構造のダイヤイオンCK08，SK#1，ならびにDOWEX 50の各種樹脂とともに，ポーラス型陽イオン交換樹脂ダイヤイオンCPK08およびハイポーラス型樹脂CHPK10を使用した。これらの樹脂は，あらかじめ蒸留塩酸で十分洗浄し，濃塩酸に浸した状態で，内径4mmのガラス管に高さ240mmになるように充填した。

試料には，JPDR-I使用済燃料から分離した希土類フラクションを用いた。含有されていた放射性核種は，^{241}Am，^{242}Cm，^{244}Cm，^{90}Y，^{155}Eu，^{154}Eu，^{147}Pmならびに^{144}Ce-^{144}Prであった。これらの混合物の濃塩酸溶液0.1mlをイオン交換樹脂カラムの上端に加え，同じ樹脂を上に数mm厚にのせて試料吸着帯を覆い，

次いで特級試薬濃塩酸(11.76M)を流して溶離した。なお実験はすべて室温(20−24°C)でおこなった。

III. 結果および考察

各種樹脂カラムにおいて，種々条件下で溶離したときの結果をTable 1に示す。

Table 1. Separation factor (α) and number of theoretical plate (N')

Run	Ion-exchange resin		Flow rate (ml/hr)	$\bar{v}$(Am) (ml)	$\bar{v}$(Y) (ml)	α^{Y}_{Am}	N'
1	DOWEX 50 X-12,	≲35 μ	0.76	7.0	19.3	2.7	36
2	DOWEX 50 X-4,	≲35 μ	0.75	4.4	9.6	2.2	270
3	DOWEX 50W X-8,	35-75 μ	2.88	5.2	13.3	2.5	33
4	DIAION SK#1,	75-100 μ	3.02	4.5	12.4	2.7	24
5	"	"	1.24	4.9	13.3	2.7	32
6	DIAION CK08,	22.5 μ	0.48	5.2	13.1	2.5	690
7	"	"	1.25	4.5	12.4	2.7	310
8	DIAION CHPK10,*	26 μ	0.67	4.2	7.4	1.8	-
9	DIAION CPK08,**	35 μ	0.76	5.3	12.5	2.4	890
10	"	"	2.60	5.0	12.6	2.5	290
11	"	75-100 μ	1.26	5.1	12.8	2.5	110
12	"	"	2.94	5.1	12.9	2.5	60

*) High-porous-type resin　　**) Porous-type resin

樹脂粒度および溶離液流速などの条件が同じで，樹脂の架橋度のみが異なる場合を較べると，低架橋度の方が，分離係数は若干減るが理論段数はずっと大きい。また，同架橋度の樹脂についてみると，一般に，粒度が細かく，かつ溶離液流速が遅いほど大きい理論段数が得られた。分離性能におよぼす流速の効果は，1ml/cm²·min以下でも顕著であり，良い分離を得るには0.1 ml/cm²·min以下で溶離することが望ましい。

通常の構造をもつゲル型樹脂でも，極細粒度のものを用いれば，かなり大きな理論段数を得ることができたが，高分子基材に物理的細孔を有するポーラス型あるいはハイポーラス型イオン交換樹脂では，同一条件でゲル型樹脂を用いた場合にくらべて格段に優れた分離性能が得られた。但しハイポーラス型樹脂では，溶離ピークはきわめて尖鋭になるが，高架橋度(DVB 10%)にもかゝわらず，分離係数がかなゝて減少することが認められた。一方，ポーラス型樹脂では，分離係数の低下もなく，とくに主溶離ピークの後に台状に附随して溶出する部分が，他のものを用いた場合にくらべて著しく減少し，総合的分離性能は最も優秀であった。

以上の結果をもとに，ダイヤイオンCPK08，35μ，4mm径×20cmカラムを用いて，超プルトニウム元素(Am, Cm)，イットリウム，ならびにランタノイド(Eu−Ce)の分離を試みた。前二者を11.7M塩酸により順次溶離し，次いでランタノイドを4M塩酸により溶離したが，各々十分きれいに分離することができた。

1B7　　若干の無機イオン交換体に対するストロンチウムの吸着

（放医研）　○河村正一，黒滝克己，柴田貞夫，竹下洋，伊澤正實。

一般に環境試料中の ^{90}Sr を定量しようとする目的で，沈殿法，イオン交換法，溶媒抽出法，キレート試薬を使用する方法など種々の方法が試みられている。この場合，環境試料中の ^{90}Sr は比較的，低濃度であるため，定量に際しては ^{90}Sr を予め濃縮精製しなければならない。このような分野に使用することを最終目標として，演着らは溶液中のストロンチウムの吸着捕集に適する新しい無機イオン交換体が存在するか，^{85}Sr を使って若干の金属の酸塩に対する分配比を調べた。その結果，リン酸銅，ピロリン酸ジルコニウムに対する ^{85}Sr の分配比が高いことが分かり両者の吸着挙動を詳細に検討した。

実　　験

種々の吸着体の調製：　リン酸1水素，ピロリン酸，シュウ酸，O-ケイ酸，m-ケイ酸の0.2Mナトリウム溶液にバリウム，カルシウム，ジルコニル，クロム，セリウム，アルミニウム，鉄，銅などの0.2M硝酸溶液を1：1の割合に加え，沪過し易い沈殿が生じた場合，水洗，風乾した。

分配比の測定：　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，2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常法により分配比を算出した。なお，吸着率も同じ実験方法を至て算出した。

結　　果

（1）種々の吸着体に対する ^{85}Sr の分配比：　使用した溶液は水溶液と0.1M HNO_3 であつた。カルシウム，バリウムのシュウ酸塩，硫酸塩に対する ^{85}Sr の分配比は高いのではないかと予想したが，あまり高くなく，予想と異なる結果がえられた。O-，m-ケイ酸塩は機械的な強度が大きかつたが，^{85}Sr に対する分配比は，あまり高くなかつた。リン酸1水素塩はカルシウム，銅を除いては吸着率が低かつた。リン酸銅，リン酸カルシウムは，ともに水溶液中の分配比が高く，0.1M硝酸中ではリン酸銅の分配比がリン酸カルシウムの分配比より高かつた。ピロリン酸塩の分配比は一般に高く，硝酸ジルコニルを加えて作つた沈殿の分配比が最も高かつた。一般に水溶液中の分配比が0.1M HNO_3 中の分配比より高かつた。演着らが実験を行なつた範囲内で，水溶液，0.1M HNO_3 中における ^{85}Sr の分配比がともに高かつたのは，リン酸銅，ピロリン酸ジルコニウムの2つであつた。

（2）リン酸銅，ピロリン酸ジルコニウム調製時の出発原料の添加比率と ^{85}Sr の

吸着率との関係：　前記の実験はリン酸1水素2ナトリウムまたはピロリン酸ナトリウムに対し，硝酸銅あるいは硝酸ジルコニルを1：1の割合に加えて作った吸着体に対して調べたものである。ついで出発物質の添加比率を種々変えた吸着体を作り，^{85}Srの吸着率との関係を調べた。その結果は表に示すように，リン酸銅の場合，添加比率を変えても水溶液では吸着率は，ほとんど変わらなかった。0.1 M硝酸中では硝酸銅，リン酸水素2ナトリウムを1：3の割合で加えて作った沈殿の吸着率が97%で最も高かった。ピロリン酸ジルコニウムの場合は添加比率を変えると吸着率は著しく変わった。塩化ジルコニルをピロリン酸ナトリウムの10倍から3倍迄に加えた吸着体は^{85}Srをほとんど吸着しなかった。2倍加えて作った吸着体は水溶液中の^{85}Srを吸着したが，0.1 M HNO_3中の^{85}Srはほとんど吸着しなかった。なお等量加えて作った吸着体では0.1 M HNO_3，水溶液中で，ともに^{85}Srを吸着した。塩化ジルコニルに対しピロリン酸ナトリウムを過剰に加えた沈殿も作らうと試み混合したが，溶解度が高いためか目的とする沈殿は作れなかった。以上の検討の結果からリン酸1水素2ナトリウムあるいはピロリン酸ナトリウムに対し硝酸銅あるいは塩化ジルコニルを3：1あるいは1：1の割合に加えて作った沈殿を使って次の実験を行なった。

表　出発物質の添加比率と^{85}Srの吸着率

リン酸銅			ピロリン酸ジルコニウム		
添加比率 $Cu(NO_3)_2$ / Na_2HPO_4	吸着率(%) 水溶液	吸着率(%) 0.1M HNO_3	添加比率 $ZrOCl_2$ / $Na_4P_2O_7$	吸着率(%) 水溶液	吸着率(%) 0.1M HNO_3
10	99	93	10	0	0
5	99	89	5	0	0
3	99	92	3	0	0
2	99	92	2	98	1
1	99	94	1	90	73
1/2	99	94			
1/3	99	97			
1/5	99	93			
1/10	99	96			

（3）ストロンチウム担体量と^{85}Srの吸着率との関係：　リン酸銅を使った場合0.1 M HNO_3中では無担体の^{85}Srにストロンチウムを加え10^{-3} M/ℓ Srまでの間では，担体を加えない場合の吸着率と変わらなかった。水溶液中では10^{-4} M/ℓ Srまで，無担体の^{85}Srの吸着率とほとんど変わらなかった。

（4）硝酸アンモニウム溶液の濃度と^{85}Srの分配比との関係：　硝酸アンモニウム溶液の濃度の高い領域で log Kd と硝酸アンモニウム濃度の対数をプロットすると，直線上にのることが分かった。

（5）^{47}Caに対する吸着挙動：　リン酸銅に対する吸着速度は水溶液の場合，かなり早く分配比も高かった。0.1 M HNO_3では吸着平衡に達するには1時間を要した。ピロリン酸ジルコニウムでは水溶液，0.1 M HNO_3とも吸着平衡に達するには1時間を要した。

（6）^{133}Baに対する吸着：　水溶液，0.1 M HNO_3中でそれぞれ吸着された。

1B8

合成吸着樹脂の放射化学分析への利用(2)
放射性核種の吸着におよぼすクペロンの影響

(放医研)
○渡利一夫　今井靖子　伊沢正実

緒言

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。[1] 外観は通常のイオン交換樹脂と全く同じ球状で、取扱いが容易である。いわゆるイオン交換能は持たないが、有機物に対して大きな吸着能をしめすことから、生化学、有機工業化学、廃水処理などの分野で、吸着剤として利用されている。[2]

さきに、この吸着樹脂を放射化学分析に利用するための第一歩として、オキシン存在下での種々な放射性核種の吸着挙動について検討した。その結果、Fe, Co, Zr, Ce, Ru等は、オキシンを添加することにより、吸着率が著しく増大することを見出した。[3]

本実験では、引続き基礎データを集めるために、クペロンの効果についてしらべ、オキシンで得られた結果と比較した。

実験

対象とした放射性核種は、^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{95}Zr, ^{144}Ce, ^{106}Ru, ^{60}Co, ^{59}Feなどで、試料溶液は、主として、酢酸-酢酸ナトリウムの各種pH溶液を用いた。この他、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 m^2/g、平均孔径90A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50 mlの各種試料溶液に、0.2gの樹脂を加えてふりまぜる。一定時間後に試料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挙動をしらべた。同時に、クペロン水溶液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

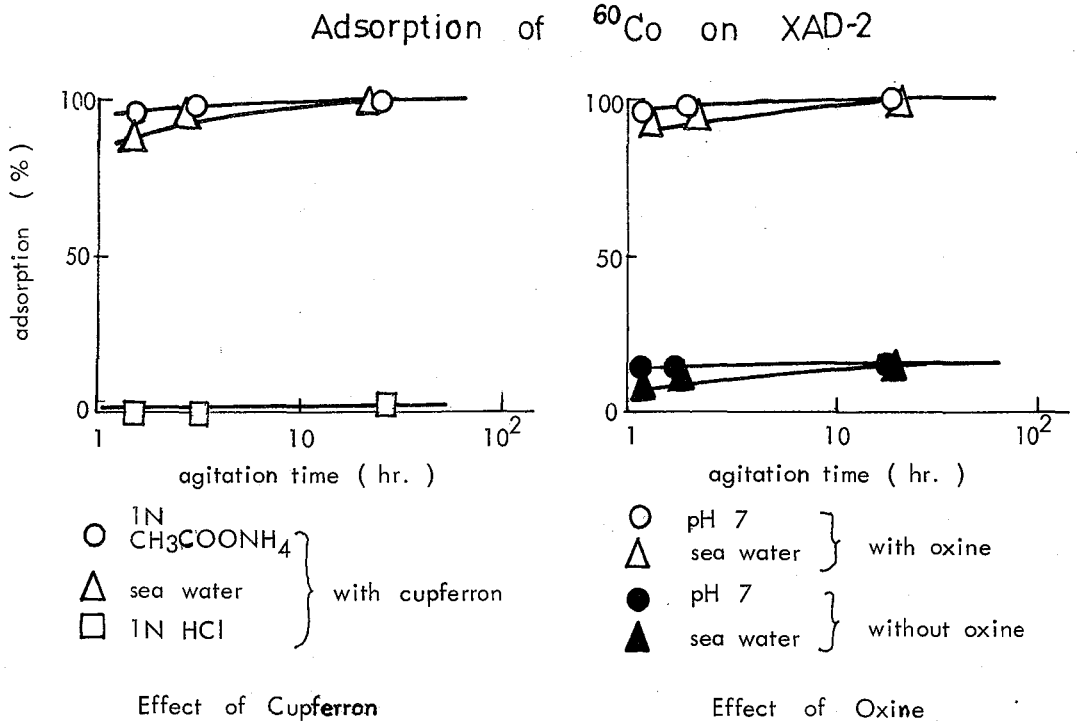
得られた結果の一部として、^{60}Coの吸着挙動を表にしめす。

^{60}CoはXAD-2それ自身にはほとんど吸着されないが、オキシンの場合と同様に、クペロンを加えることにより、酢酸アンモニウム溶液および海水中から、比較的短時間でほゞ定量的に吸着される様になる。同様の傾向は、^{59}Fe, ^{95}Zr, ^{106}Ru, ^{144}Ce等でも認められた。また、塩酸溶液中からは、^{60}Coがクペロンを加えてもほとんど吸着されないのに対し、^{59}Feおよび^{95}Zrは、高い吸着率をしめ

すことが見出された。なお、^{137}Cs、^{90}Srはいずれの場合にも、ほとんど吸着されない。これらの放射性核種の樹脂への吸着は、それぞれのオキシン塩やクペロン塩の生成が関与しているものと思われる。

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。オキシン、クペロン等適当な有機試薬を組み合わせることにより、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④、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。



Effect of Cupferron　　Effect of Oxine

文献

① J. Paleos : Joutnal of Colloid and Interface Science, 31, 7 (1969)
② M. W. Scoggins and J. W. Miller : Analytical Chemistry, 40, 1155 (1968)
③ 渡利一夫　今井靖子　伊沢正実：第16回放射化学討論会 (1972)
④ 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：原子力学会誌 12, 718 (1970)

1B9　　核分裂生成物中の短寿命希土類核種の分離

熊大工　○大吉傳美子，大吉昭．　京大原子炉　玉井忠治，
阪大工　品川睦明

錯化剤を用いる沪紙電気泳動法によれば，希土類元素の迅速な相互分離が可能であり，F.P.（核分裂生成物）中の短寿命希土類核種の検索に有用な方法と考えられる。本研究は，錯化剤として従来用いてきたNTA（ニトリロトリ酢酸）の代りにDTPA（ジエチレントリアミンペンタ酢酸）を用いて，F.P.中のLa，Ce，Prの分離を行なった。2種の希土類元素－DTPA錯体間に見られる安定度定数の差異はNTA錯体に比べて大きく，かつ生成錯体の電荷が－2であるため分離効果が大きい。そのために従来の方法と比較して分離に要する時間が短縮され，^{145}La，^{148}Ceの可能性を検討するために有効であった。

10^{-2} M硝酸ウラニル溶液0.1mlをポリエチレンびんに封入し，KURで1分間，中性子照射を行なった。照射後の試料に希土類元素およびBaイオンを含む担体溶液（各3×10^{-4} M）0.3mlを加えて試料溶液を調製した。支持電解質溶液は，0.05 M HCl，0.05 M NaCl混合溶液を用い，[DTPA]＝5×10^{-3} M，pH＝1.7になるように調整した。これは，他の多くのF.P.からの分離を考慮して選定したもので，希土類錯体については，かなり生成度の低い領域に相当する。泳動後の分離位置をArsenazo-IIIによる発色で確認して切り取り，Ge(Li)検出器を用いてγ線スペクトロメトリを行なった。照射後測定までに要した時間は約4分で，Ce，PrについてはNTA溶液を用いる場合より，1.5分程度短縮したことになる。

Fig.1はLaのγ線スペクトルの経時変化を示したもので，照射後3.7分，43分，83分に測定したものである。測定初期のスペクトルで示される光電ピーク，397，540，583，735，846 keVは，半減期42秒の^{144}Laに，622，797 keVは14分の^{143}Laに，また643 keVは92.5分の^{142}Laにそれぞれ帰属されるものである。また，照射後83分を経過すると，^{142}La（Er：640，862，895，1011，1044，1376 keV）はまだ存在するが，^{143}Laは大部分崩壊して^{143}Ce（$T_{1/2}$：33h，Er：232，294，351，664，722 keV）に変化していることがわかる。ここで注目すべきことは，測定初期のスペクトルにおいて，半減期3分の^{145}Ceの光電ピーク，724，1149 keVが存在することである。この^{145}Ceの存在が，LaとCeの不完全分離に起因するものとすれば，^{146}Ceのピーク，316 keVが724 keVと同程度の大きさで認められるはずである。従ってこの^{145}Ceは^{145}Laから生まれたものと推定される。^{145}Laに相当する光電ピークの確認は，その存在量が小さいため困難であったが，432，705 keVのピークが半減期20秒程度の短寿命成分を含むことが判明した。

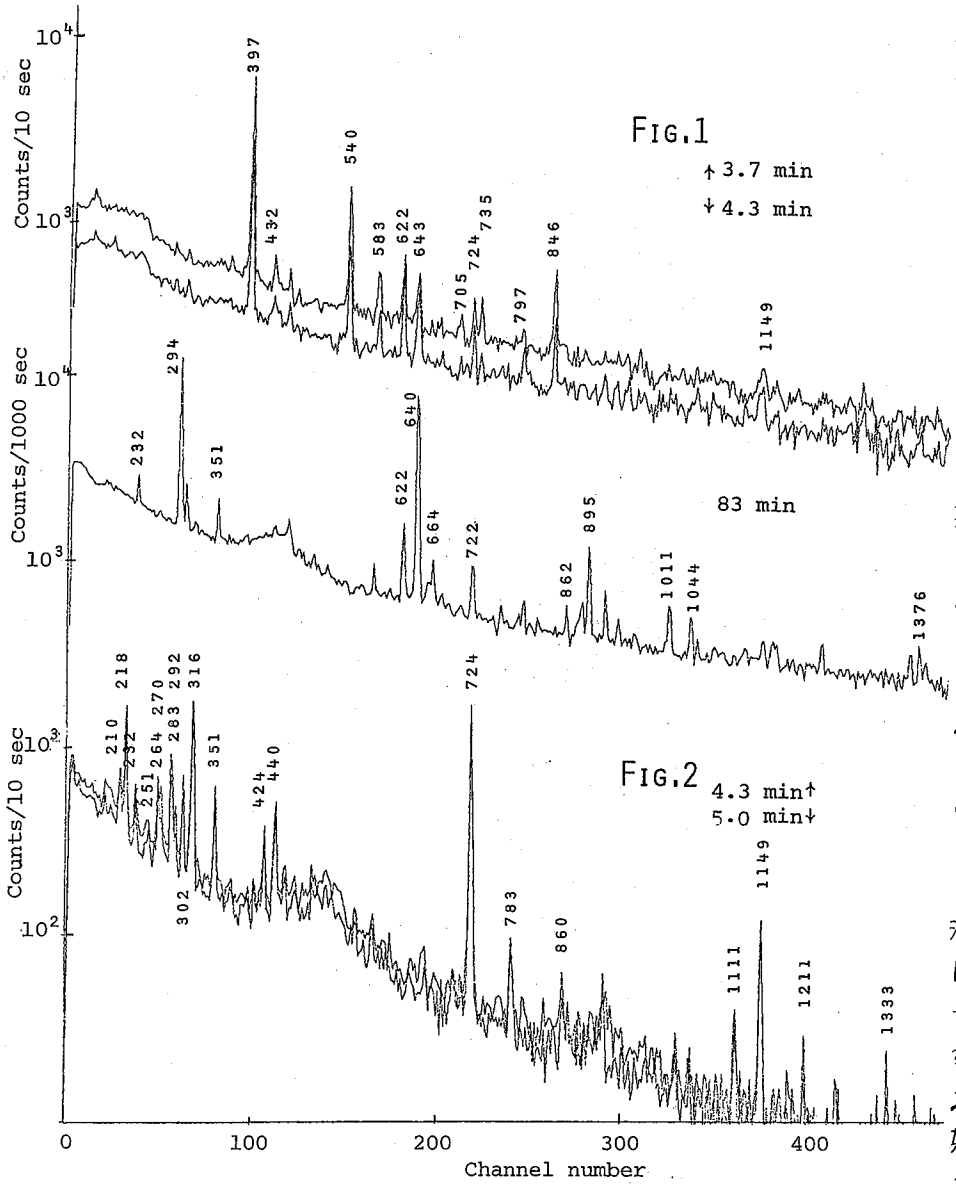


Fig.2に、照射後4.3分と5.0分に測定したCeのγ線スペクトルを示す。図中に示される光電ピーク、210, 218, 251, 264, 316 keVは半減期14分の^{146}Ceに、232, 283, 351, 424, 440, 724, 860, 1149 keVは3分の^{145}Ceに帰属される。302 keVのピークは測定の初期に若干の生長が認められ、その後2.3分の半減期で崩壊することから^{148}Prのピークと考えるべきであり、さきに^{145}Ceのピークとして報告したのは誤りであることが分かった。この^{148}Prのピークが生長する現象は、^{148}Ceの存在を示唆するものと思われる。Fig.2に示した2コのスペクトルの比較から、270, 292 keVのピークが短寿命核種によるものと推定され、崩壊曲線の解析から、いずれも、半減期80～90秒の値が得られた。

Prについては、すでに検出されている半減期2.3分の^{148}Prと2.9分の^{149}Pr以外に短寿命核種は見出されなかった。

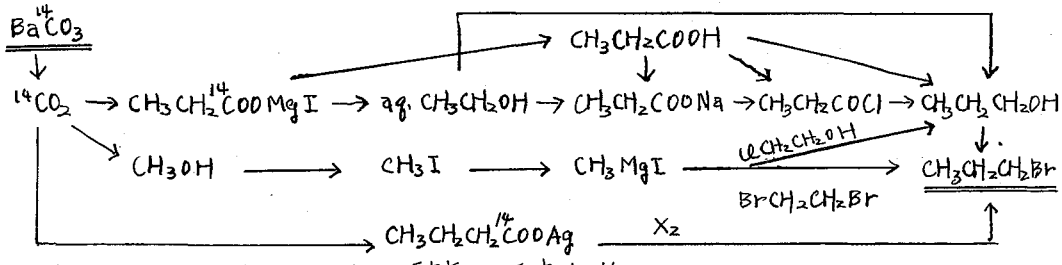
1 B 10　　二重標識（^{14}C, ^{32}P）リン化合物合成の基礎条件の検討

（京大 原子炉）○北岡祥伯，（Brookhaven Natl. Lab.）
D.Christman, R.Ayres, A.Wolf，（Univ. of Mass.）E.McEwen.

目的　β崩壊に際しての分子損傷をみるために，^{14}C と ^{32}P で二重標識された化合物を合成し，^{32}P の ^{32}S への崩壊後に残された崩壊生成物を ^{14}C の放射能を手がかりにしてラジオガスクロマトグラフィーで検出する方法をとった。目的に合致した二重標識化合物を合成するには特殊な実験技術と考察が必要なため，今回はその基礎的合成条件について検討したのでその結果を報告する。

実験と結果

放射性核種を効率よく利用するためには，出来るかぎり高収率を与える反応過程を見出すとともに反応時間からの検討も必要である。また，同じ反応でも実験条件により収率が異なるため最高収率を与える反応条件を検索する必要がある。さらに，我々の目的とする二重標識化合物は同一分子内に ^{14}C と ^{32}P で同時に標識されていなければならず，単なる二重標識化合物の合成とは異なる。この分子の全体に占める割合を高めるためには出来るかぎり比放射能の高い試薬を使用する必要がある。換言すれば，少量での合成技術を要する。保健物理や経済的な面からも，少量で高収率でえられる実験法を考案しなければならない。市販の有機標識化合物の比放射能では充分でなく，^{14}C 源として $Ba^{14}CO_3$，^{32}P 源として $^{32}PCl_3$ から出発して目的とするトリ n-プロピルホスフィンを合成する過程を検討した。n-プロピルブロミドの合成について検討した種過程を下記に示す。化合物の同



定はガスクロ，NMR，IR，融点，元素分析によった。

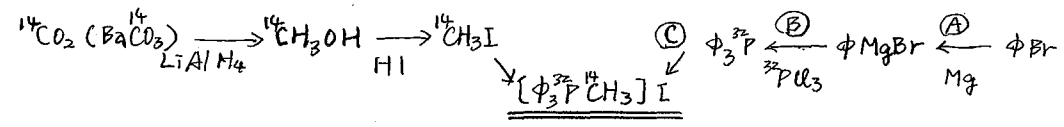
このようにして得られた n-プロピルブロミドと PCl_3 とのグリニヤー反応から

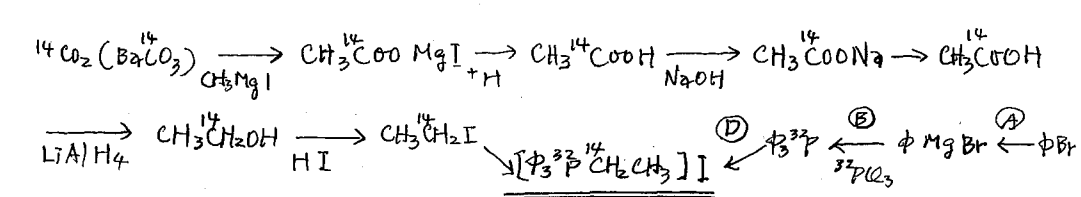
$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[Mg]{} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow[PCl_3]{} (CH_3CH_2CH_2)_3P$$

トリ n-プロピルホスフィンを収量よく生成する反応条件を検討したが，いずれか一方の試薬を多くして生成物の収量を高めることは，両試薬とも放射性物質であるため，この際には適用出来ず化学量論的に近いモル比で高収量を与える実験

条件を検討した。その結果，n-プロピルブロミドとPCl_3のモル比は5：1で，PCl_3については30%の収率で，n-ヒロピルブロミドについては20%の収率でトリn-プロピルホスフィンが得られた。なお，$BaCO_3$からの収率は数%になった。

この程度の収率では2ケ月の^{32}Pの崩壊を待って崩壊生成物をラジオガスクロマトグラフィーで検出するには充分な放射性崩壊生成物を与えることは困難と考えられた。さらに，ホスフィン類とくに低級アルキルホスフィンは酸化されやすく，崩壊を待っている間に酸化されるおそれもあるため，他のリン化合物，すなわちアルキルホスホニウム塩についても同じようなことを検討した。沃化メチルおよびエチルトリフェニルホスホニウムについて次の過程を検討した。





これらの種過程について，反応試薬のモル比，反応温度，反応時間，溶媒等について検討した。反応過程Ⓑについては，PCl_3と$\phi MgBr$とのモル比が1：8で，60分，15°Cの条件で好収量をえた。また，ⒸⒹの反応については，極性溶媒であるクロロホルムを使用するとよいことが分った。また，ホスホニウム塩の精製にはエーテル－アルコール混合溶媒がよいが，低級アルコールと分子化合物をつくることが今回の実験ではじめて明らかにされた。化学的性質として，ホスホニウム塩はホスフィンより取扱いが容易であるため，沃化アルキルトリフェニルホスホニウム塩を二重標識し，崩壊生成物をラジオガスクロマトグラフィーで検討することにした。

1 B 11

ベンゾニトリルとトルエンの競争的反跳トリチウム化反応におよぼすヘキサフルオロベンゼンの影響

東大理、東大アイソトープ総合センター*
○滝口秀樹・森川尚威*・島村 修

核反応 $^6Li(n,\alpha)^3H$ によって生ずる反跳トリチウムによる芳香核置換反応において、トリチウムのエネルギー変化に伴う置換反応の機構の変化は興味深いが、その研究報告例は少なく、ほとんど未知の状態と言える。演者らは、この観点から、ベンゾニトリルとトルエンの競争的反跳トリチウム化反応におよぼす減速剤としてのヘキサフルオロベンゼンの影響の検討を試みた。

実験方法

ベンゾニトリル、トルエン、ヘキサフルオロベンゼン、炭酸リチウムそれぞれモル比で1：1：100：50および1：1：400：200を含む混合物（以後、それぞれヘキサフルオロベンゼン100倍系、400倍系と略す。）を石英アンプルに10^{-3}～10^{-4} mmHgの空気減圧下に封入した。これらにTRIGA MARKⅡ原子炉（立教大原研）で5×10^{11} n/cm²·sec の中性子を6時間照射した。照射後、アンプルを開封して、すぐに非放射性のベンゾニトリル、トルエンの等モル混合溶液をキャリヤーとして加えた。この反応混合物から炭酸リチウムを口過法によって除いた後、反応液から蒸留によってトルエン、ベンゾニトリルを得て、前者は過マンガン酸カリウム酸化で、後者はアルカリ加水分解で安息香酸とした。それぞれ再結晶法で精製した後に、液体シンチレーション計数法により放射能を測定して、芳香核内のトリチウム化比を決定した。次に芳香核内の各位置のトリチウム分布を知るために、上記安息香酸をさらに非放射性の同一化合物で希釈して、それよりパーブロモアセトアニリド、2,4,6-トリブロモアニリン、3,5-ジニトロ安息香酸を誘導した。同様にそれぞれ精製後、放射能を測定して核内の分布を決定した。

結果と考察

ベンゾニトリルおよびトルエンの各誘導体の比放射能を表1，表2に示す。

表1．ヘキサフルオロベンゼン100倍系のベンゾニトリルおよびトルエン各誘導体の比放射能　（単位 dpm/mol.）

誘導体	ベンゾニトリル	トルエン
安息香酸	2.69×10^7	2.71×10^7
安息香酸（核内分布決定用）	1.13×10^7	5.63×10^6
パーブロモアセトアニリド	8.08×10^6	4.62×10^6
2,4,6-トリブロモアニリン	4.02×10^6	1.67×10^6
3,5-ジニトロ安息香酸	6.10×10^6	3.73×10^6

表2. ヘキサフルオロベンゼン400倍系のベンゾニトリルおよびトルエン各誘導体の比放射能　(単位 dpm/mol.)

誘導体	ベンゾニトリル	トルエン
安息香酸	3.49×10^7	2.62×10^7
安息香酸(核内分布決定用)	1.37×10^7	7.20×10^6
α-ブロモアセトアニリド	1.03×10^7	5.55×10^6
2,4,6-トリブロモアニリン	4.94×10^6	1.80×10^6

なお比放射能は自然計数および試料のクエンチング効果を考慮して決定した。

表1,2および既報[1]のデータをまとめるとヘキサフルオロベンゼンの影響が確認される。先ずベンゾニトリルとトルエンの芳香核内のトリチウム化比におよぼすヘキサフルオロベンゼンの影響を表3に示す。

表3. ベンゾニトリルおよびトルエンの芳香核内のトリチウム化比におよぼすヘキサフルオロベンゼンの影響

	C_6F_6なし	$C_6F_6$100倍系	$C_6F_6$400倍系
$PhCH_3/PhCN$	1.15	1.01	0.751

芳香核内のトリチウム分布におよぼすヘキサフルオロベンゼンの影響を表4に示す。

表4. ベンゾニトリルおよびトルエンの芳香核内のトリチウム分布におよぼすヘキサフルオロベンゼンの影響

		C_6F_6なし	$C_6F_6$100倍系	$C_6F_6$400倍系
	o-	21	18	20
	m-	19	18	18
	p-	19	28	25
	o-	21	26	26
	m-	19	15	13
	p-	20	18	23

(但し $2o+2m+p=100$ とする。)

以上の結果は、減速剤としてのヘキサフルオロベンゼンの影響によって熱エネルギーに近い反跳トリチウムが増加し、芳香核置換反応における置換基の効果の寄与が増大したことを示す。

既報[3]の結果をも合わせて考察を加える。

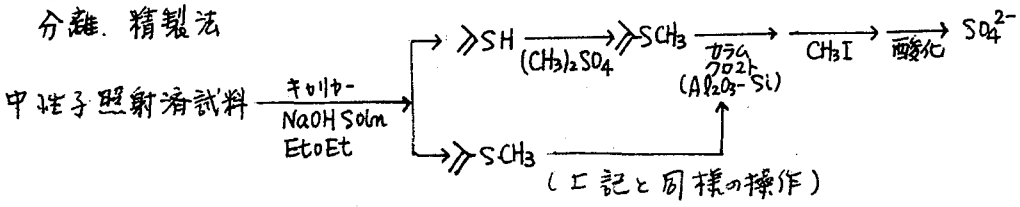
1) 滝口、森川、島村　第14回放射化学討論会(1970)
2) 滝口、森川、島村　第15回放射化学討論会(1971)
3) 滝口、森川、島村　第16回放射化学討論会(1972)

1 B 12　　^{35}S 反跳原子と有機化合物との反応

○新澤和裕　滝　幸（北里大学）

光分解および熱分解等によって生成する2価のラジカルはC-H結合に挿入するがC-C結合には挿入しないといわれている。
我々は $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ 反応により生成する ^{35}S の反跳原子のベンゾチアゾール（以下 ≫-H と略す）および2メチルベンゾチアゾール（以下 ≫CH_3 と略す）へのC-Hおよび C-C結合の挿入について報告してきた。その結果は固相でC-Hおよび C-C結合へ ^{35}S 原子が挿入する割合はほぼ1で等しかった。また50%水溶液で照射時間を変えたとき、≫-H から ≫S-H が生成する収率に変化が認められた。このことから ≫-H に ^{35}S が挿入する場合にはラジカルが関与していることが認められた。
これらの結果より ^{35}S 原子が ≫-H に挿入する場合と ≫CH_3 に挿入する場合とでは挿入の型式が異るものと思われる。
Larry B. Church 等はプロパンの1位のC-H結合に ^{35}S 反跳原子が挿入して n-propyl-mercaptane が生成する場合と i-propyl-mercaptane が生成する場合の相違について検討しているが、それによると2位のC-H結合に挿入する割合の方が約18倍も挿入し易く、また反応系に Ar を加えるとその比は更に大きくなる。このように ^{35}S 反跳原子が C-H結合および2位の C-H結合へ挿入する場合には選択性があり、同様に ≫-H および ≫CH_3 でも ^{35}S の挿入にも何らかの相違があるものと思われる。（Larry. B Church and F.S. Rowland　Radiochimica Acta 16 55 '71）
今回は濃度効果および酸素効果、更にラジカルスカベンジャーとして一酸化窒素を添加した結果について報告する。
（実験法）　既に第15回放射化学討論会に於て報告したように、キャリヤーテクニックを用いたが一部分離精製を改良したので概略を記す。

(1)　ベンゾチアゾールおよび2メチルベンゾチアゾールを塩酸塩とする。
(2)　(1)の試料を石英管に脱気封入する。
(3)　中性子照射　　20分間：7×10^{13} n/cm²·sec.　　290時間：2×10^{12} n/cm²·sec.
(4)　分離、精製法



表I　濃度効果の収率(%)

照射試料	>H 塩酸塩				>CH3 塩酸塩			
照射時間	290 hr	20 min			290 hr	20 min.		
濃度 / 試料	50%	75%	50%	10%	50%	72%	50%	28%
>SH	5.8 5.2	4.2	3.7 2.6		0.6	0.6	0.5 0.8 2.1	0.6
>SCH3	— 0.3	—	— —		0.9	0.2	0.5 1.9 0.7	0.3

表II　固体の収率(%)

	>H 塩酸塩	>CH3 塩酸塩
	20 min.	20 min
>SH	2.4 4.4	1.2 1.0
>SCH3		1.2 1.3

表III　50%水溶液のスカベンジャー効果の収率

	>H 塩酸塩				>CH3 塩酸塩			
	O2ガス			NOガス		O2ガス		NOガス		
mmHg	72	94	191	5	50	150	8	100	5	50	150
>SH	2.0	0.3	0.05			0.2	0.9	0.5			
>SCH3							0.8	0.5			

（結果）(1)固相20分間照射の場合 >H および >CH3 への ^{35}S の挿入の割合は $\frac{>SH}{>SCH_3} \simeq 3$ であり >H の方が >CH3 結合よりも挿入しやすい。これは ^{35}S 原子が >CH 結合へ挿入する場合，溶液の結果から推察して thermal な反応が関与しているものと思われるがラジカルの寄与を調べるための適したスカベンジャーがないためにホット反応による直接挿入の比を正確に求めることはできなかった。

(2)濃度効果については >H の濃度の薄い方についてのデータが現在得られていないので濃度効果の影響の有無は結論できないが水溶液での分子のモビリティから収率と差があると予想したが 50～75% の濃度範囲では大きな相違はないようと思われる。また >CH3 の場合の挿入については濃度により変化していない。これにより ^{35}S 反跳原子が thermal な反応で挿入するのではないことを示唆している。

(3)スカベンジャー効果，>H に ^{35}S 原子が挿入する場合に酸素効果の影響が認められるので >H への挿入には thermal な反応が大きく寄与しているように思われる。現在一酸化窒素等のデータ等により ホット反応による挿入反応は 0.2% 前後であると推察している。また >CH3 に ^{35}S が挿入する場合には酸素効果の影響は見られず >CH3 への ^{35}S の挿入は直接挿入反応によるものと思われる。

以上の結果より >H および >CH3 への ^{35}S の挿入の比は全体的には >H への挿入の方が大きいがホット反応による直接挿入の比は >CH3 の方が大きいことがわかった。更に光分解および熱分解によって生成する2価のラジカルが C-H 結合には挿入するが C-C 結合には挿入しない事実と矛盾しない。

1 B 13　　核分裂ヨードと炭化水素とのホットアトム反応

京大原子炉　小林慎江
Mainz大核化学研　H.O. Denschlag

緒言　核分裂の一次生成物と二次生成物とでは生成時の運動エネルギーや化学的状態が異なるので，化学的挙動にも差のあることが予想される。[1]　この点に関してより詳細な知見を得ることは化学反応の面からは勿論，核化学の研究手段開発の面からも興味がある。

^{235}Uの核分裂で生成される比較的長い半減期のヨード（I-134, I-135, I-133 I-131，表I参照）の主として気相における炭化水素との反応性を各ヨードの独立収率との関連において検討したので報告する。

実験および結果　直径約5cmのAl板に電着させた酸化ウラン（^{235}U　90%濃縮 70mg）を円筒型のアクリル樹脂製密閉容器（内径5cm，高さ1.9cm）に納め一気圧下で炭化水素ガスを充した後，Mainz TRIGA原子炉にて中性子照射（中性子束10^9 n/cm²·sec，1時間）を行なった。照射後，容器に600 voltの電圧を3～5分間かけ，浮遊しているヨードの先駆体を含むエーロゾルを取除いた後，ガス成分の分析を行なった。分離手段は次の三法によった。

a) まず，ガスの一部（約5ml）をラジオガスクロマトグラフィーにより分離した。（カラム：シリコンオイル－耐火レンガ，キャリヤーガス：He 100 ml/min）得られたクロマトグラムの一例を図-1に示す。分離された各成分は活性炭にトラップし，γ線測定に供した。なお試料は，Naアスベストを通して無機成分を除いた後カラムに導入されている。従って気相における有機成分と無機成分の比も求められる。

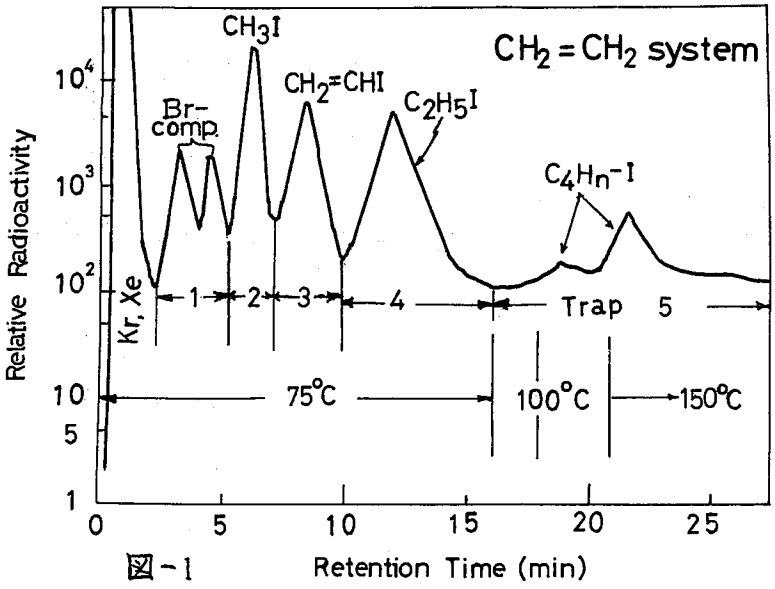
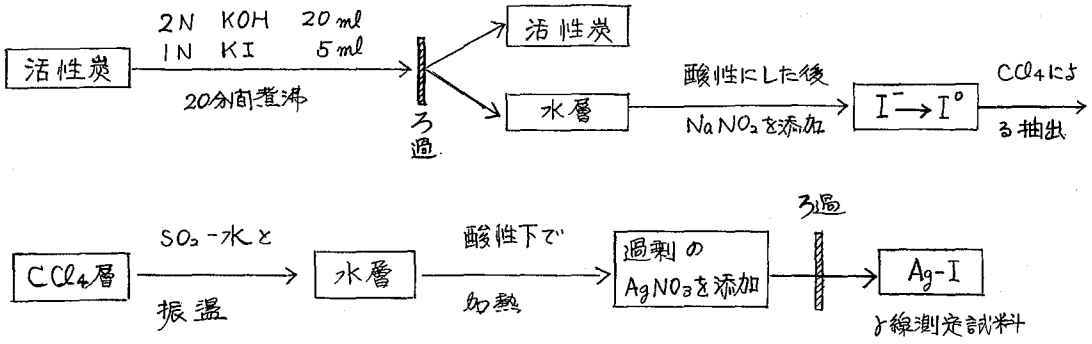


図-1

b) 次いで同量のガスを活性炭に吸着させ，全ヨード測定の試料とした。活性炭には核分裂希ガスも同時に吸着されるので右頁に示す操作によりヨードの単離を行なった。

表-1　I-同位体の性質と有機収率

Iodine	$T_{1/2}$	Independent Yield (%)	Photo Peaks (MeV)	Gaseous Org. Yield (%)
I-134	52 min	< 8	0.85	2.1 (1)
I-135	6.75 h	47	1.04, 1.14, 1.28 1.46, 1.72, 1.80	4.2 (2)
I-133	20.3 h	2.66	0.53	2.6 (1.2)
I-131	8.05 d	0.14	0.36	2.8 (1.3)



C) 最後に容器に残ったガスをCCl_4ならびにSO_2-水を含む分液ロート中に吸引し両方の一部をγ線測定に供した。

分離後，NaIクリスタルを用いて各試料のγ線測定を適当な時間間隔で2週間続行した。表-1に示すピークに着目して，各ヨード同位体の先駆体から分離した際の量を求めた。さらに中性子束，試料量等の補正を行ない，各成分の収率を求めた。たとえば，(b)の実験で得られた全ヨード量に(a)(c)で求めた有機成分と無機成分の比の補正を行なえば気体有機生成物収率が得られる。(表-1)　期待されるように，独立収率の高いI-135は他のヨード同位体よりも高い有機収率を示している。また表-2に$CH_2=CH_2$に対する結果の一例を掲げる。

表-2 有機生成物収率

ヨード同位体 / I-化合物	I-134	I-135	I-133	I-131
$CH_2=CHI$	0.28% (1)	0.82% (1)	0.34% (1)	0.18% (1)
CH_3CH_2I	0.43 (1.5)	0.82 (1)	0.70 (2.1)	0.34 (1.9)

β-decayで生成されるヨードが，不飽和炭素結合に対し付加反応を行なう傾向が強いのに対し，一次ヨードは置換反応も同確率で行なうことが示唆されている。

文献　H. O. Denschlag, N. Henzel, G. Herrmann, Radiochim Acta, 1, 172 (1963).

1 B 14

無機臭化物－置換ベンゼン溶液系における反跳臭素－82の化学的挙動

熊大工　○岸川俊明，　熊商大　四宮知郎

〔目的〕　置換ベンゼン溶液系において分子状臭素を反跳源ないしスカベンジャーとして添加すると，すみやかな臭素置換反応が進行し，ホット反応による生成物の検出を困難にすることがある。したがって反跳臭素源ないしスカベンジャーの選択にあたり，反応物質に溶解し，これに対して不活性であることが必要である。ここでは反跳源として臭化リン(Ⅲ)，臭化アンチモン(Ⅲ)および臭素を用い，主として ^{82m}Br (I.T.) ^{82}Br 壊変による反跳原子のハロベンゼン，ハロアルキルベンゼンおよびアルキルベンゼン溶液系における化学的挙動を追跡した。これらの反応系に第3の成分を添加することにより反跳原子の減速および化学反応過程におよぼす効果も検討した。

〔実験〕　(1) 試薬　臭化リン(Ⅲ)，臭化アンチモン(Ⅲ)は常法により合成し精製した。ハロベンゼン (PhX : X = F, Cl, Br)，ハロアルキルベンゼン (RPhX : R = Me, X = Cl, Br) およびアルキルベンゼン (PhR : R = H, Me, 2Me, 3Me, OMe) は市販JIS特級または1級品を常法により精製して使用した。その他の試薬はJIS特級品をそのまま使用した。

(2) 中性子照射　熱中性子照射はKURの気送管により1.5分または2分実施した。熱中性子束は 2.34×10^{13} n/cm²-sec であった。

(3) 反応系の調製および化学処理　中性子照射した臭化物をあらかじめ調製しておいた組成の反応系にすばやく添加したのち60−90分間暗所に保存した（室温：約20℃）。^{82m}Br の壊変ののち，反応系は既に報告した抽出法により有機層および無機層に分離し，NaI(Tl) 検出器を用いてそれぞれの放射能を測定し有機収率を求めた。有機生成物はガスクロマトグラフ法 (Bentone 34, 30%, 70−160℃) または包接化合物クロマトグラフ法[1](固定相：[$Ni(SCN)_2(4\text{-}Mepy)_4$]，溶離剤：4-Mepyおよび SCN^- のエタノール水溶液) により分離した。

〔結果および考察〕　(1) アルキルベンゼン系　PBr_3 を反跳源とする反応系ではこれによるスカベンジャー効果がアルキルベンゼン系，ハロアルキルベンゼン系およびハロベンゼン系のいずれの反応系においても観察された。これから常法により高エネルギー反応収率 (OY_{hot}) が得られた。[2] $SbBr_3$ 系においてハロゲン分子 (Br_2, I_2) またはハロゲン間分子 (IBr) を添加することにより OY_{hot} が得られた。[3] これらの結果をMohan-Iyer[4] の結果 ($SrBr^{80m}Br$ (I.T.)) とともに表1に示す。$SbBr_3$ 系における $^*Br$ for Me反応は実験誤差範囲（±1%以下）で認められなかった。こ

のことはOY とMe 基数（および反応サイト数）との間に相関々係がみられるが，これらが収率決定の主要因子ではないことを意味している。PhR における収率の増加の傾向は Ip の減少の傾向と対応している。このことは *Br for H 反応が励起中間錯体のような非弾性衝突過程を経由していることを示唆している。

（2）ハロベンゼン系　ハロベンゼンおよびハロアルキルベンゼン系においてもOY および OY_{hot} と Ip との間に相関々係がみられたがアルキルベンゼン系とは異なる相関係数をあたえた。このことは *Br for H過程のほかに *Br for X過程が存在するためによると考えられる。PhX（X＝Br, Cl）における臭素スカベンジャー曲線を図1に示す。この場合の反跳源は $SbBr_3$ である。*Br for X過程の収率決定因子としてX置換基の質量依存性，結合エネルギー依存性のいずれも認められた。Ph*Br の生成機構としてビリヤード球型衝突および励起中間錯体を経由する機構などが考えられた。

表1. アルキルベンゼン系における OY_{hot}

PhR ＼ 反跳源	PBr_3	$SbBr_3$	$SrBr_2$ a)
PhH	5.9	11.7	6.8
PhMe	9.3	15.4	10.1
$PhMe_2$	10.8	18.5	15.2
$PhMe_3$	14.6	…	22.8
PhOMe	8.0	16.9	…

a) ^{80m}Br(I.T.) 過程，EtOH（1％）添加.

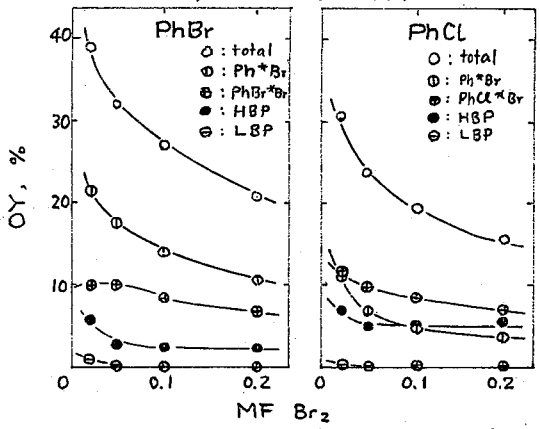


図1. $SbBr_3$-PhX 系における臭素スカベンジャー曲線.

PhBr における高エネルギー反応生成物の収率は表2に示すように反跳源の相違にもとずく差異がみられた。この差異はベンゼンにおける Ph*Br においても観察された。もしも反跳の初期エネルギーが収率決定の主要因子でないとすれば，高エネルギー臭素の減速過程が反応系の媒体に依存していることを示唆するもので，液相系における反跳原子の挙動の複雑さを示している。

表2. PhBr 系における生成物分布

生成物 ＼ 反跳源	PBr_3	$SbBr_3$	Br_2
Ph*Br	3.9 a)	12.9	11.4
PhBr*Br	3.9 a)	9.5	8.0
OY_{hot}	9.2	26.3	23.6

a) $^{81}Br(nr+IT)^{82}Br$ 過程による。このときの OY_{hot} = 8.2。

1) S. Siekierska and J. Narbutt, "Proc. Anal. Chem. Conf.," Vol. 2, Budapest (1966) p. 42.

2, 3) 14回放射化学討論会，(1970) 千葉.

4) M. Mohan and R. M. Iyer, Radiochem. Radioanal. Letters, 8, 1 (1971).

1 B 15

気相系，臭化エチルにおける $^{79}Br(n,\gamma)^{80m}Br$ 反応の化学的効果

東北大・理　○伊澤郡藏，塩川孝信

緒言　反跳原子の反応時におけるエネルギーを推定する試みは(1)Chemical Accelatorを用いる方法，(2)Reaction Surfaceを仮定して計算する方法，(3)反跳原子による一次生成物の一分子分解過程にRRKM-説を用いて求める方法の三法がある。(1)についてはWolfgang[1]らによるCyclohexane等の報告があり，(2)にはPolanyi[2]のトリチウムについての研究がある。(3)にはRootらによる^{18}Fの報告[3]，RowlandらによるT[4]，^{38}Cl，^{39}Cl[5]の報告，立川らの^{80}Brの報告[6]がある。

本研究では$^{79}Br(n,\gamma)^{80m}Br$反応により生じる反跳$^{80m}Br$と臭化エチルの系における反応を考察し，更に(3)の方法により^{80m}Brの反応時のエネルギーの推定を試みる。反跳^{80m}Brは臭化エチルにおけるHとの置換反応で励起状態の1.2-$C_2H_4Br^{80m}Br$を生じ，これは一分子分解により$C_2H_3{}^{80m}Br$へ分解するか衝突により脱励起をすると考えられ，この際の励起1.2-$C_2H_4{}^{80m}BrBr$のエネルギー，即ち，^{80m}BrとHとの置換の結果残されたエネルギーを推定した。

実験　臭化エチルは蒸留により精製乾燥し，添加した酸素，硫化水素，臭素は市販品を乾燥しそのまま用いた。中性子照射はJRR-2気送管で6分から20分間行ない，その後の分離操作は従来の通りである。密封系での抽出法も検討したが収率に変化のないことを認めた。又1,1-$C_2H_4Br_2$は充分なキャリヤーを加えることで補集が可能である

結果と考察　^{80m}Brと臭化エチルの反応生成物はCH_3Br，C_2H_3Br，親分子のC_2H_5Br，CH_2Br_2，1.1-$C_2H_4Br_2$，1.2-$C_2H_4Br_2$，$C_2H_3Br_3$でありその他に同定出来ない小さな収率の生成物が二三種認められた。酸素をスカベンジャーとすると酸素数%以上で収率が一定となり臭化エチル系で酸素をスカベンジャーとして用いうることが認められた。臭素も同様に数%以上で一定の収率を示すがその値は酸素スカベンジャーの約1/3程度であり，酸素と臭素ではスカベンジャーの能力が異ることが認められる。しかしながら注目しているC_2H_3Brと臭素とは定量的に反応し$C_2H_3Br_3$にはならず，C_2H_3Brの収率を求めるために酸素をスカベンジャーとして用いた。しかしながら前述の如く，酸素スカベンジャーでも収率が一定となり熱反応は除かれているものと考えられる。

酸素スカベンジャーを10%加えた下で系の圧力を0.5から36cmまで変化させて収率の変化を検討した。C_2H_5BrとC_2H_3Brの収率は圧力の増加に伴なって減少したが，CH_3Brと1.2-$C_2H_4Br_2$の収率は増加を示し，1.1-$C_2H_4Br_4$，CH_2Br_2

は圧力に依らずほぼ一定の収率を示した。　系の圧力の増加に従がい収率の減少する生成物は励起分子の分解生成物であり，収率の増加する生成物は安定化生成物であり，圧力に依らず収率の一定な生成物は非常に早い分解反応に依る生成物であるか又は励起分子を経ない生成物であろう。　本研究ではすでにHBrの脱離反応による一分子分解過程の明らかな1.2-$C_2H_4Br_2$ と C_2H_3Br の収率について検討した。　励起分子の安定化生成物である1.2-$C_2H_4Br_2$の収率は圧力0.5cmで約3%であるが圧力15cmで約16%と急激に増加しその後はほぼ一定の収率となった。　一方 C_2H_3Brの収率は圧力0.5cmであり約3%であり，圧力の増加とともに0.1%まで収率の減少が認められた。　この結果HBr脱離反応の際に $H^{80m}Br$ として失われる収率を補正しても励起分子の収率，$2\,C_2H_3Br$ + 1.2-$C_2H_4Br_2$，は全圧力Fで一定とならず0.5から15cmの範囲では減少し励起分子が C_2H_3Br 以外に分解する過程があると考えられた。　硫化水素を添加した系では CH_3Br，C_2H_3Br の収率が非常に大きく，1.2-$C_2H_4Br_2$の収率は小さく，分解生成物の C_2H_3Br のH脱離または1.2-$C_2H_4Br_2$ のC-C結合切断の分解反応が考えられる。　この C_2H_3Br 以外へ分解する分解過程は不明であるが，全圧力Fで励起分子の収率が一定であると仮定して計算を進めた。

励起分子の分解反応速度はRRKM式から直接求めた値[7]を用いた。　エネルギー分布函数はすでに種々の系で用いられている矩形とし，計算結果は実線で実験結果とともに図に示した。　実験結果に最も良く一致するエネルギー分布函数の範囲は2.7から3.5eVである。　この値はすでに報告されているHとの置換反応における ^{18}F の6.7eVよりは低い値であるが ^{38}Cl，^{39}Cl の3eVとほぼ等しいエネルギー範囲で反応することが認められた。

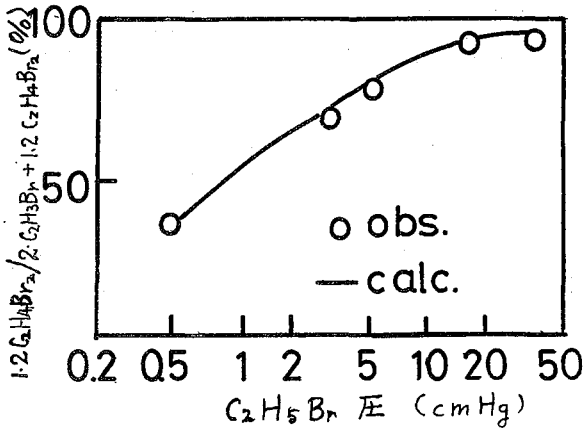


図　励起分子の安定化確率

文献

1) R. Wolfgang et.al. J.C.P., 58, 1741 (1973)
2) J.C. Polanyi et al, J.C.P., 55, 4545 (1971)
3) J. Root et al, J.C.P., 55, 5785 (1971)
4) F.S. Rowland, et al., J.A.C.S., 85, 897 (1963)
5) F.S. Rowland et al., J.P.C., 74, 434 (1970)
6) 立川ら，第28年会 東京 (1973)
7) D.W. Setser 私信.

^{83}Se, $^{83m}Se \xrightarrow{\beta^-} {}^{83}Br$ 時のセレンとブロムの化学形について

1 B 16

（京大原子炉）○木曽義之・松下鎮治・高田実弥・玉井忠治

緒　言　以前（テルル酸カリウム（K_2TeO_4），亜テルル酸カリウム（K_2TeO_3）を原子炉照射して ^{131}Te のβ壊変により生じる ^{131}I の化学形を調べたとき，IO^-，IO_2^- の化学形のものが 60～70% 生成することを観察した。[1] そのときIの担体を加えることにより，IO^-，IO_2^- の化学形の成分はほとんど IO_3^-，IO_4^- に転換する。

また，テルルの化学形の種類によってもIの化学形の相対収率はかなりちがってくる。

Daviesらは セレン酸と亜セレン酸塩を中性子照射して生成するBrの化学形を調べた結果，ターゲットの化学形に関係なく，BrO_3^- の収率は約40%であると報告している。このことは ^{131}Te のβ壊変によって生成するIの化学形がターゲットの種類のちがいにより差がある結果と異なることになる。したがってこの原因をあきらかにするために，照射試料中に含まれるSeとBrの各化学種を沪紙電気泳動法により無担体分離して BrO_3^- と Br^- の収率を調べた。

実　験　照射試料としてセレン酸カリウムと亜セレン酸カリウムおよび臭素酸ナトリウム（$NaBrO_3$）を用いた。約 10mg の試料を $2.3\times10^{13}n/cm^2\cdot s$ の中性子束をもつ水圧輸送管で 5時間照射後，約 $10^{-2}M$ の濃度に調整したものを泳動の試料溶液とした。分離方法としては 沪紙（東洋沪紙 No.50，長さ 40cm，巾 1cm）をあらかじめ支持電解質溶液（$HClO_4$ と NaOH で pH 調整した pH 2～pH 12 範囲の $NaClO_4$ 溶液 $\mu=0.1$）に浸した後，余分の支持電解質溶液を除いた。2μl の試料を沪紙に着点後，電解槽にセットして，電位勾配 4000V/30cm で 5分間泳動した。泳動後沪紙を乾燥してオートラジオグラムをとり，SeO_3^{2-}，SeO_4^{2-}，Br^-，BrO_3^- の泳動分離状態を調らべた。泳動帯の Br^- と Se の核種の同定およびその強度は Canbera 社製 Ge(Li) 半導体検出器（30cc）多重波高分析器（Nuclea Data 社製）によった。

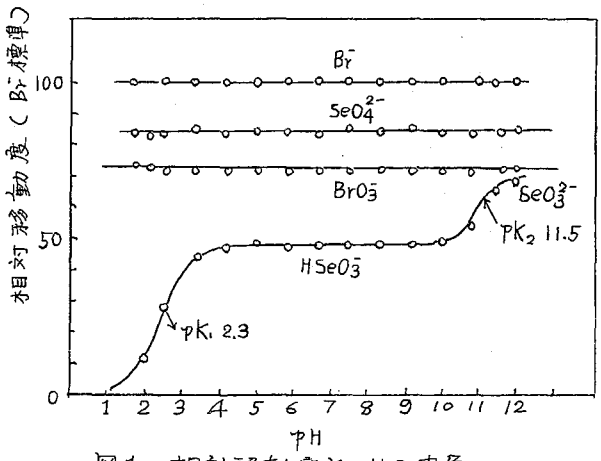


図1　相対移動度とpHの関係

結果と考察　照射試料濃度が 2×10^{-2} M までは各種セレンとブロムの化学種の移動度と分離能は再現性がよくこの実験では pH 2～pH 12 の範囲ですべてより結果を得た。8×10^{-2} M 以上の泳動試料濃度となるとターゲット化学種の泳動帯の移動度は減少する。図2は K_2SeO_3 と K_2SeO_4 を中性子照射した試料液中の各種 Br, Se の化学形の pH による移動度の変化を示したものである。この結果 Br^-, SeO_4^{2-}, BrO_3^- イオンは pH により移動度の変化はなく、またその相対移動度は文献値とよく一致した。一方 SeO_3^{2-} イオンの移動度－pH 変化から、その pK 値を求めた結果 pK_1 2.3（文献値 2.45）と pK_2 11.6（文献値 8.05）を得た。

K_2SeO_3 と K_2SeO_4 の照射試料による Br^- と BrO_3^- の相対収率は分離時の pH に関係なく一定であった。$Te \xrightarrow{\beta} I$ のとき生成する I の化学形の収率は pH によって変化するのに対し、Br^- と BrO_3^- の収率は分離操作中の pH による変化は認められなかった。（図2）　Davies による pH 7 の溶液で SeO_3^{2-} イオンから BrO_3^- イオンの収率は全 ^{83}Br 量の 38%[1]、SeO_4^{2-} イオンから生成する BrO_3^- イオンは 39%[1] であり、親核種のセレンの化学形が生成するブロムの化学形に影響ないという結果と大変異った結果となった。この結果は彼らの化学分離操作の過程に、10^{-2} M のブロムの担体を加えて沈でんおよび交換反応を利用した化学分離であったためで、この Br^- の収率の差は I の収率が担体の有無によって影響があったと同じ効果と思われる。

K_2SeO_4 中の不純物として天然のブロムの存在量は放射化分析法により求めた結果 15 ppm 以下であって、その影響による担体濃度は約 10^{-7} M 以下となり、Davies らの用いた濃度に比べると 10^{-5} 倍以上希薄な溶液で分離を行って得た値となる。

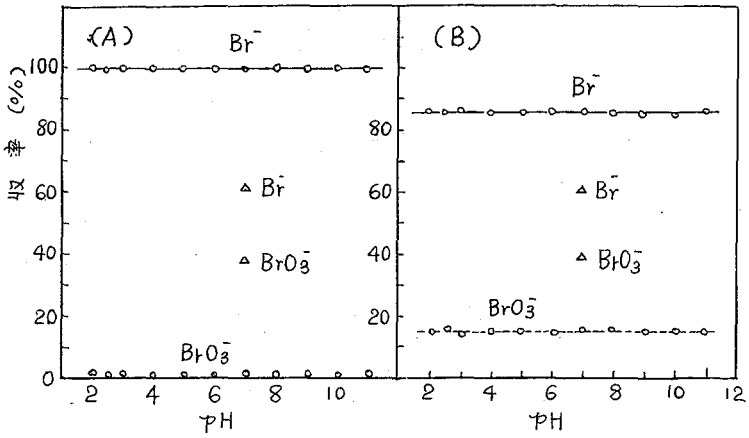


図2　Br^-, BrO_3^- の相対収率と pH の関係
(A) 照射試料：K_2SeO_3,　(B) K_2SeO_4,　△ 文献値

1) Chemical Behavior of Carrier Free Iodine Produced by Beta-Decay and Effects of Iodine Carriers, J. Nucl. Sci. Tech, 7, 92 (1970).
2) T.H. Davies, J. Chem. Phys., 52, 595 (1948).
3) W.H. Burgus, T.H. Davies, et.al, J. Chim. Phys., 45, 165 (1948).

2B1　　金属フタロシアニン系における反跳化学（第2報）

（東教大・理）　°鯨井 脩　池田長生

1．目的

コバルトフタロシアニン（CoPc）と銅フタロシアニン（CuPc）の混晶中における^{60}Coと^{64}Cu反跳原子の化学的挙動について検討をおこない、^{60}Coと^{64}Cuの間でその挙動が異なり、さらにα形・β形の結晶形の相違によっても反跳原子の挙動が異なることを報告した(1)。

フタロシアニン化合物は有機半導体として知られており、その電気的性質が反跳原子の化学的挙動に影響をおよぼす可能性が考えられる。このようなことからCoPcとCuPcの不均一混合物系における^{60}Coと^{64}Cu反跳原子の挙動を検討し、混晶系における結果と比較することは、フタロシアニン系の反跳化学に関与する因子の解明に寄与するものと思われる。

2．実験

CuPcは大日本インキ化学製のものを真空昇華し、濃硫酸から再結晶した。CoPcは塩酸でエッチした金属コバルトとフタロニトリルから合成し、真空昇華を繰り返し、濃硫酸から再結晶した。混晶はそれぞれの金属フタロシアニンを種々の割合で十分に混合した後、濃硫酸に溶解し氷冷水に注いで再結晶した。これを110℃で乾燥してα形混晶を、さらに300℃で真空加熱してβ形混晶を得た。混合物試料は①α－CoPcとα－CuPc、②β－CoPcとβ－CuPcの機械的混合物を、電気的性質のバラツキを小さくするために100 kg/cm²で加圧して調製した。厚さは50～70 mg/cm²であった。いずれの場合も結晶形はX線回折により確認した。

中性子照射はJRR－2の気送管（熱中性子線束密度7×10¹³ n/cm²·sec）で、ドライアイス温度で30秒間おこなった。照射した試料は硫酸コバルト、硫酸銅担体を含む氷冷濃硫酸に溶解後、氷水に注ぎ、生成する沈殿を口別する。沈殿と口液の^{60}Coと^{64}Cuの放射能測定にはNaI(Tl)検出器とγ線波高分析器を用いた。

3．結果

混晶系においては、^{60}CoのリテンションはCuPcによる希釈と共に増加し、一方^{64}CuのリテンションはCoPcによる希釈と共に減少した。^{60}Co、^{64}Cu共にα形ではリテンションと混晶中のCuPcのモル分率は一次の関係があり（図1）、β形ではリテンションの対数がCuPcのモル分率にほぼ一次の関係があった。またα形・β形共にCuPcのモル分率をゼロに外挿した場合、^{64}Cuのリテンションの外挿値は、^{60}Coのリテンションに一致した。さらに混晶部分では、^{60}Coのリテンションは常

に^{64}Cuのリテンションより大きいことが観察された。

混合物系においては、α－CoPcとα－CuPc混合物系の場合の^{60}Coと^{64}Cuのリテンションは混合比によらず一定で、純α－結晶中のそれぞれのリテンションに誤差範囲で一致した（図2）。またβ－CoPcとβ－CuPc混合物系の場合も同様に、^{60}Coと^{64}Cuのリテンションは混合比によって変化せず、純β－結晶中のそれぞれのリテンション値と等しかった。

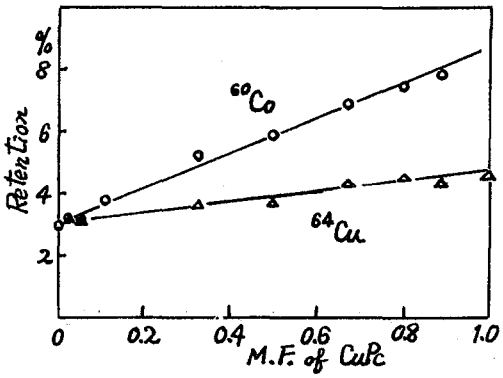


図1. α形混晶における^{60}Coと^{64}Cuのリテンション

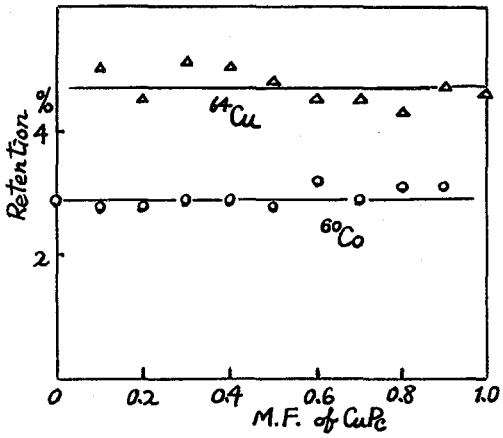


図2. α－α形混合物における^{60}Coと^{64}Cuのリテンション

---

(1) 鯨井・池田．日化第28年会講演要旨集 p.937 (1973)

2B2

昇華法による有機金属錯体のホットアトム化学（第5報）希土類のジピバロイルメタン錯体の昇華性とその中性子照射

金沢大，理，　○天野良平，丹尾広樹，阪上正信

〈緒言〉

従来当研究室では、$Th\text{-}Pc_2$，$Th(acac)_4$，$UO_2(acac)_2$のアクチノイド有機金属錯体の研究を、真空昇華乾式法をもちいて行った。さらに今回はアセチルアセトン錯体に比べて、より昇華性より熱安定性の高い希土類ジピバロイルメタネートについて研究を行った。希土類ジピバロイルメタネートは、ランタノイド元素の物理化学的規則性にもとづき、比較検討するのに適しており、さらにアメリシウムのジピバロイルメタン錯体の研究の基礎ともなり、興味ある。

〈実験〉

1)、試料の合成と精製：市販の希土類酸化物を、希塩酸に溶解(pH 0~1)し、これを、ジピバロイルメタンと50％エタノール性アンモニアのけん濁した溶液(pH 9)に滴下する。pH 6~8の溶液としてのち脱気し、2時間程度撹拌する。合成した試料($Pr(dpm)_3$，$Eu(dpm)_3$，$Gd(dpm)_3$，$Yb(dpm)_3$，$Sc(dpm)_3$)は、180°C、2hrの昇華で精製した。混合錯体($(Pr+Eu)(dpm)_3$，$(Pr+Eu+Sc)(dpm)_3$，$(Pr+Gd)(dpm)_3$，$(Pr+Yb)(dpm)_3$)の合成は、各元素の塩酸溶液を混ぜてのち，上と同様の方法によった。合成収率は坪量または放射能測定で求めた。($(Pr+Eu+Sc)(dpm)_3$の合成の際の収率は、Scは~90％と非常に錯体をつくりやすく、Prは30％と、Euは60％となった。)

2)、中性子照射と昇華分離：精製試料10mg~100mgをKUR、Pn-2により中性子照射する。試料は分離までドライアイスで保存し、分離は真空昇華法(170~180°C，~10^{-3} torr)で、2時間行う。昇華物部分および残渣部分を切断し、γ放射能を測定した。さらにretention値の比較をより正確に行うため、それぞれ、別に照射した2種の試料錯体を、機械的に混合し昇華分離する実験も行った。

3)、放射能測定：各生成核種について、2cc，30cc Ge(Li)をもちいてγスペクトロメトリーを行い、生成核種のピーク面積から、retention値を求めた。

〈結果と考察〉

(1)、単一錯体の核反応に伴う効果

$Pr(dpm)_3$，$Eu(dpm)_3$，$Gd(dpm)_3$，$Yb(dpm)_3$，$Sc(dpm)_3$の5種の錯体についての(n，γ)反応でのretention値は、図1に示すようになる。Pr，Gd，

Yb, Sc については、retention 値が 76～82 %ぐらいになるのに、Eu については、58～60 %（152m で測定、長時間 cooling 後分離 152 測定では 43 %）であった。これはエネルギーの slowing down の過程で Eu^{2+} という形を、他の希土類元素に比しとりやすいためだと考えられる。

さらに、照射した $Eu(dpm)_3$ と別に照射した $Pr(dpm)_3$, $Gd(dpm)_3$ と混合し、それを昇華分離して昇華物と残渣の Eu/Pr, Eu/Gd をそれぞれピーク面積から計算した結果、

$(Eu/Pr)_{residue} > (Eu/Pr)_{sublimate}$

$(Eu/Gd)_{residue} > (Eu/Gd)_{sublimate}$ となり、

$(Pr/Gd)_{residue} \fallingdotseq (Pr/Gd)_{sublimate}$ となることからも、$Eu(dpm)_3$ の anomaly は、確かである。

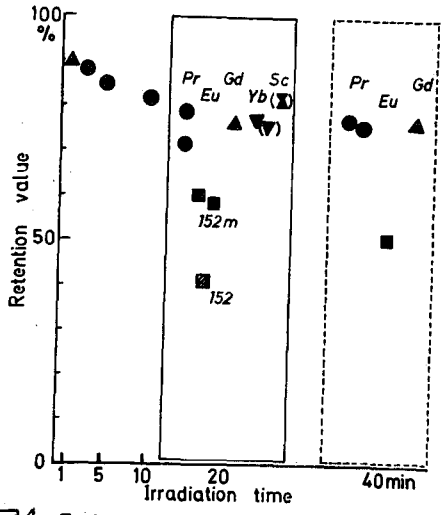


図1. Each compound irradiated separately

（2）. 混合錯体の核反応に伴う効果

$(Pr+Eu)(dpm)_3$, $(Pr+Eu+Sc)(dpm)_3$, $(Pr+Gd)(dpm)_3$, $(Pr+Yb)(dpm)_3$ の混合錯体についての (n, γ) 反応の retention 値は、図2に示すようになる。この結果、Pr の retention 値が Pr の単一錯体のそれよりも小さくなり、Pr の相手の金属（Eu, Gd, Yb, Sc）の retention 値は、それぞれ単一錯体の retention 値よりも大きくなる。このことは、照射中の再結合過程で、Pr^{3+} よりもイオン半径の小さい Eu^{3+}, Sc^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} の方が、配位子 dpm と、より再結合しやすいことを示していると考えられる。さらにこのことは、$(Pr+Eu+Sc)(dpm)_3$ の合成の際、イオン半径の小さい Sc の収率が大で、イオン半径の大きい Pr の収率が小であることとも関連して、興味深い。

さらに、今後混合比の問題、均一性の問題について昇華法をもちいて検討する。

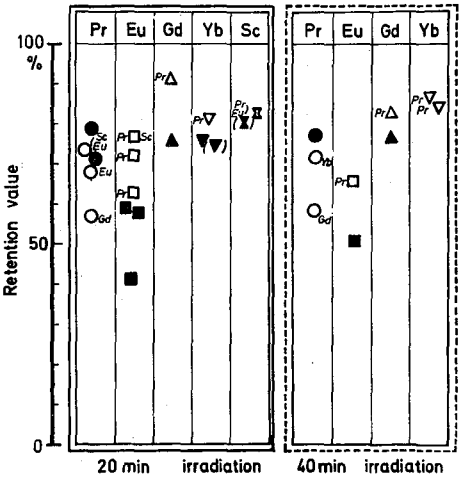


図2. Irradiation of composite compounds
(●■▲▼▼ : irradiated separately)

2B3　熱中性子照射したトリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ)における^{51}Cr標識化学種

東北大 理　○大森 巍　塩川孝信

1. 固体トリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ)（$Cr(acac)_3$）を熱中性子照射した時に生成する^{51}Cr標識化学種のベンゼン溶液における親化合物再形成反応および固相熱アニーリング挙動について興味ある知見が得られている[1]が，親化合物以外の化学種については，まだ種々の問題が残されている。今回は，新しいカラムクロマトグラフィーを開発し，^{51}Cr標識化学種の同定を試みた。

2. 実験

$Cr(acac)_3$をJRR-2で2分間，ドライアイス温度で照射した。照射試料は分離時までドライアイス中に貯蔵した。

照射試料は，ベンゼン（または0.2Mアセチルアセトン－ベンゼン溶液）に溶解後，$Cr(H_2O)_6^{3+}$，$Cr(acac)(H_2O)_4^{2+}$および cis-$Cr(acac)_2(H_2O)_2^{+}$を担体として含む10^{-3}M過塩素酸溶液と振りまぜて，有機相と無機相に分離し，両相をそれぞれさらにカラムクロマトグラフィーにより^{51}Cr標識化学種を分離した。有機相はアルミナカラム（1.5 cmφ × 20 cm）を用いて，$Cr(acac)_3$のフラクションを分離し，リテンション値を求めた。また水相は，Sp Sephadex C-25（Na形，1 cmφ × 11 cm）を用いて，^{51}Cr標識化学種を吸着させた後，0.05M $KClO_4$溶液（pH 3）により$Cr(acac)_2(H_2O)_2^{+}$を，次に0.2M NaCl－10^{-2}M $HClO_4$溶液により$Cr(acac)(H_2O)_4^{2+}$を溶離し，最後に1M NaCl－10^{-2}M $HClO_4$溶液により$Cr(H_2O)_6^{3+}$を溶離した。

^{51}Crの放射能は，well-type NaI(Tl)シングルチャンネルγ線スペクトロメータを用いて測定した。

3. 結果

図1は，水相に抽出された^{51}Cr標識化学種の溶離曲線の一例である。このようにして得られた結果をまとめて表1に示した。従来有機相に残った^{51}Crは，親化合物であると考えられてきたが，実際にはベンゼンおよびクロロホルムで溶離される$Cr(acac)_3$の収率は低く，エタノールによっても溶離されずにカラムに残っている化学種の収率の方が高い。この傾向は，熱アニーリングや有機溶媒中における再結合反応の場合も同様である。

---

[1] T. Omori, T. Shiokawa, Radiochem. Radioanal. Lett., 3, 32 (1970).
T. Omori, Y.-C. Yeh, T. Shiokawa, Radiochim. Acta, 18, 1 (1972).

一方水相に抽出された ^{51}Cr 標識化学種の分布についても極めて複雑であることがわかった。初期収率では，大部分の ^{51}Cr は，cis-$Cr(acac)_2aq^+$，$Cr(acac)aq^{2+}$ および $Craq^{3+}$ のフラクションに見出されるが，分離前照射試料を処理することにより，$Cr(acac)aq^{2+}$ および $Craq^{3+}$ の収率が著しく減少する。また熱アニーリングした場合には，cis-$Cr(acac)_2aq^+$ の他，trans-$Cr(acac)_2aq^+$ の収率が増加するという興味ある結果が得られた。これらの事実は，^{51}Cr がアセチルアセトン分子と stepwise に再結合して，親化合物を再形成するようにみえるが，照射した試料を 0.2 M TTA-ベンゼン溶液に溶かした場合，$^{51}Cr(tta)_3$ がかなり高い収率で得られることもあって，親化合物再形成は単純な反応経路では記述できないと思われる。

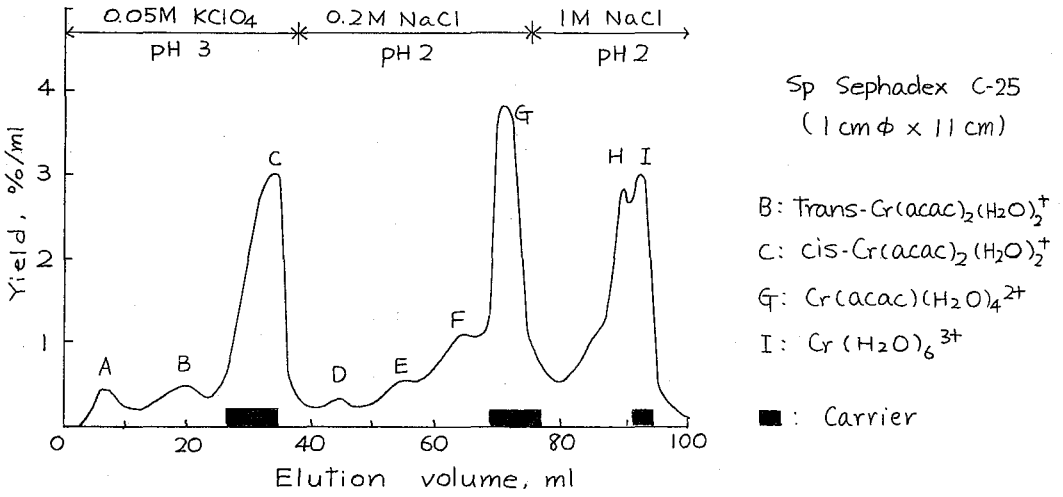


図1. 水相に抽出された ^{51}Cr の溶離曲線（初期収率）

表1. 中性子照射した $Cr(acac)_3$ における ^{51}Cr 標識化学種の分布

有機溶媒中の放置時間（分）	有機相（アルミナ）		水相（Sp Sephadex C-25）									
	$Cr(acac)_3$	カラム	A	B	C	D	E	F	G	H	I	カラム
0*1	0.9%	3.1%	1.3%	3.2%	26.2%	2.6%	2.8%	7.3%	27.1%	12.0%	12.5%	0.9%
0*2	7.1	14.4	9.8	14.1	21.8	4.1	3.8	7.5	11.2	3.3	2.7	0.3
100*3	17.9	22.7	5.8	4.7	38.9	1.5	1.1	1.3	3.8	1.0	1.2	0.2

*1 ベンゼン

*2 ベンゼン； 80°C，7時間熱アニーリングした試料

*3 0.2 M アセチルアセトン-ベンゼン； 25°C

$^{133}Te^{m,g}$ 崩壊

2B4

東大原研　西　明太、藤原一郎、今西信嗣、°森山裕丈

目的：$^{133}Te^{m,g}$ 崩壊で生ずるγ線の相対強度は良く実験で求まっているが、絶対強度は判っていない。^{133}I 崩壊で生ずるγ線の絶対強度は良く定まっているので、これを基にして $^{133}Te^{m,g}$ のγ線の絶対強度を定めた。また内部転換の化学効果を利用して、$^{133}Te^{g}$ を $^{133}Te^{m}$ から分離し、$^{133}Te^{m}$ の核異性体遷移率（b_{IT}）および内部転換係数（α）を定めたので報告する。

実験：$^{233}U_3O_8$（^{233}U にして100 μg）を東大原子炉 Pn-2 気送管で30分間照射し、約1時間冷却後、Te 担体を加え分離精製後テルル酸（Te^{6+}）形に酸化し、これを Te^{4+} 担体10 mg を入れた3M・HCl 溶液に調合した。約1.5時間後、放射平衡が達成した後、Cl 塩型 Dowex 1X8 のイオン交換樹脂カラム（2.0 cm$^{\phi}$ × 3.0 cm）を通過させた。Te^{4+} は樹脂に吸着し、Te^{6+} は通過する。Te^{4+}, Te^{6+} 試料とも、それぞれ2分し、一方はいずれも $NaHSO_4$ とヒドラジンで金属に還元し、測定試料とした。38 cc Ge(Li) 固体検出器－4KPHA で、Te^{4+} 試料は312 keV の崩壊を、Te^{6+} 試料は、913・keV の崩壊、312 keV の成長崩壊および334 keV IT γ線の崩壊を同時に観測した。さらに、先に2分割した他方の溶液は、$^{133}Te^{g}$（半減期12.5分）、$^{133}Te^{m}$（半減期55.4分）の崩壊がほとんど完全にすんだ時点で、$^{133}Te^{m,g}$ 崩壊で生じた ^{133}I（半減期20.8時間）を分離し、Te^{4+} 試料および Te^{6+} 試料について、^{133}I の529 keV γ線の崩壊を観測した。

計算：$^{133}Te^{m,g}$ の放射平衡状態でのγ線の絶対放出率 η は

$$\eta_i^m = \frac{\varepsilon_k \eta_k^I}{\varepsilon_i} \frac{\lambda_I}{\lambda_m - \lambda_I} \left[1 + \frac{\lambda_m b_{IT}}{\lambda_g - \lambda_m} \right] \frac{[A_i]_{\lambda_m}}{[A_k^I]_{\lambda_I}} \qquad (1)$$

$$\eta_i^g = \frac{\varepsilon_k \eta_k^I}{\varepsilon_j} \frac{\lambda_I}{\lambda_g - \lambda_I} \frac{[A_j]_{\lambda_g}}{[A_k^I]_{\lambda_I}} \qquad (2)$$

ここで、ε は検出効率、λ は崩壊定数、m, g と I はそれぞれ Te^m, Te^g と I を示す添字である。$[A]_\lambda$ は化学分離時点でのγ線の入成分量である。

化学分離時点での Te^{4+} 中の312 keV γ線量 $[A_{4+}]$ と Te^{6+} 中のそれ

[A_{6+}]との比は

$$\frac{[A_{6+}]}{[A_{4+}]} = \frac{\eta_i^{m\beta} + \eta_i^{g}\, b_{IT} \dfrac{1}{1+\alpha} \dfrac{\lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m}}{\eta_i^{g} \cdot b_{IT} \cdot \dfrac{\alpha}{1+\alpha} \dfrac{\lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m}} \qquad (3)$$

また $^{133}Te^{m}$ の直接β崩壊によるγ線取出率 $\eta_i^{m\beta}$ は η_i^{m} と

$$\eta_i^{m} = \eta_i^{g} b_{IT} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m} + \eta_i^{m\beta} \qquad (4)$$

の関係にある。さらに、放射平衡状態での912 keV γ線と334 keV IT γ線の強度比は

$$\frac{[A^{IT}]_{\lambda m}}{[A_i]_{\lambda m}} = \frac{\varepsilon_{IT} \cdot b_{IT} \dfrac{1}{1+\alpha}}{\varepsilon_i \ \eta_i^{m}} \qquad (5)$$

で与えられる。実験結果を用い、5個の式を逐次解けば η_i^{m}, η_i^{g}, b_{IT} および α が求まる。

結果：Table 1にデータの解析に用いた核データおよび結果を示す。

Table 1. Absolute γ-ray intensities of ^{133}Te in the radioactive equilibrium and some other nuclear properties of ^{133}Te and ^{133}I are presented.

Nuclide	Half life	γ-ray energy (keV)	γ intensity per decay	Branching fraction to	Conversion coeff.
$^{133}Te^{m}$	55.4 min	913.0	0.88 ± 0.04	$^{133}Te^{g}$ 0.29 ± 0.01	1.3 ± 0.1
$^{133}Te^{g}$	12.5 min	312.1	0.53 ± 0.04		
^{133}I	20.8 h	529.5	0.875		

^{133}Sb崩壊の分岐比：核分裂生成物からSbを分離し、^{133}Sb（半減期2.7分）の崩壊で生ずる$^{133}Te^{m}$および$^{133}Te^{g}$の生成量を測定し、^{133}Sbの^{133}Teアイソマーへの分岐比を求めた。

Table 2. Branching fractions of ^{133}Sb to the isomers of ^{133}Te.

Nuclide	Half life	Branching fraction to
^{133}Sb	2.7 min	0.15 ± 0.01 to $^{133}Te^{m}$ 0.85 ± 0.04 to $^{133}Te^{g}$

核分裂によって生成する Te 核種の化学形態。

2B5

京大原研　西 朋太°. 藤原一郎. 今西信嗣. 森山裕丈.

1) Teの崩壊や中性子捕獲による化学効果は早くから研究され，長寿命の核異性体をテルル酸(6+)の状態で水溶液中に保つと，基底状態のものがTe^{4+}で分離される。Sbからのβ崩壊で生成するTe核種は主としてTe^{4+}の形をとる等のことが判っている。固体のテルル酸塩の(n,γ)反応で生成物がTe^{4+}の形をとることが知られている。しかし核分裂によって生成するTe核種の化学形態についてはほとんど何も知られていない。われわれは核分裂によって生成するTe核種の独立収率や核異性体比の測定中に核分裂で生成するTe核種の化学形態，特に水溶液中で生成する場合について興味を覚えたので，Te核種の化学形態を明かにする実験を行った。

2) U-233，或いはU-235 0.1 mg を硝酸ウラニール水溶液 0.1 ml として，KURの氣送管(Pn-2)で5MWで30秒照射し，直ちに開封して，テルル酸とTe^{4+}の形の担体をそれぞれ10mgづつ加え，6N HCl 溶液として，Dowex 1×8 のカラムを通過させて，テルル酸(6+)の状態のものを分離し，6N HClで洗って後，0.2N HCl でTe^{4+}の状態にあるテルルを溶出させた。それぞれヒドラジンとSO_2で金属に還元し，更に同様の操作をくりかえして精製した。Ge(Li)半導体検出器でそれぞれの試料のγ線測定を行い，$^{131m,g}Te$，^{132}Te，$^{133m,g}Te$，^{134}TeについてTe^{6+}或いはTe^{4+}の状態で得られた量をもとめた。また分離の際にSrの担体を加えて置いて，Srを回収し^{92}Srの生成量から全核分裂数が知られるようにした。

Table I. The Ratios of activities (Activity of Te^{6+} sample/ activity of Te^{4+} sample)

	131g	131m	132	133g	133m	134
^{233}U	1.35	27.6	5.28	3.65	23.4	90.5
^{235}U	0.418	5.29	1.95	1.57	10.5	103.

3) Te^{6+}試料とTe^{4+}試料との間の放射能の比をTable I. に示す。一見して^{134}TeはほとんどTe^{6+}の形をとっていて，^{131g}TeではTe^{4+}になるものの方が多いか同じぐらいになっていることが判る。但しこの放射能の比はTe^{4+}の化学分離が終った時点のものである。予備実験によって，6N HCl中では^{131}Sb，^{129}Sb等の崩壊で生成するTeはほとんど完全にTe^{4+}の形を取ることがわかっている。硝酸ウラニールの希薄溶液中でSbからのβ崩壊で生成するTe核種がどのような形態をとるかは正確にはわからないが，Te^{4+}を取る可能性が大きいと考えられる。したがって照射の終了から分離までに崩壊で生成したTeはTe^{4+}

の形を取るものとし。照射中に生じたTe核種はTe^{6+}の形をとるものと假定すれば一応Table I. の傾向は説明出来る。^{131m}Te, ^{133m}Te は ^{131}Sb, ^{133}Sb のβ崩壊で生成する割合が少く，主として核分裂で直接生成したものであるのでこの比が大きくなることもうなづける。この放射能強度の比のみでは大まかなことしか云えないのでこれを定量的に取扱うために上述の假定に従って，それぞれのSn, Sb核種の累積收率又は独立收率を用いて，照射中及び化学分離までに崩壊で流れ込んでくるTeを補正し，更に^{92}Srの生成量を用いて核分裂收率(%)の形にして，核分裂で独立收率の形で生成したTe核種がTe^{6+}, Te^{4+}の形でどのように分配されているかをしらべた。その結果をTable II. に示す。

Table II. Yields of Te nuclides induced by fission directly in the Te^{6+} or Te^{4+} samples (%).

		131g	131m	132	133g	133m
^{233}U	Te^{6+}	0.45	1.10	3.88	2.46	2.42
	Te^{4+}	-0.010	0.013	-0.678	-0.163	0.010
	Independent yield	0.41	0.94	2.76	1.74	2.03
^{235}U	Te^{6+}	0.116	0.259	2.35	2.74	2.27
	Te^{4+}	0.057	-0.024	-1.19	-0.293	-0.094
	Independet yield	0.073	0.211	0.73	1.80	1.96

この表を見るとTe^{6+}の形でほとんどの核種でそれぞれの独立收率に近い値が得られ，Te^{4+}の方はSbやSnからの崩壊による流れ込みを差し引かれたために小なな値となって，まあまあ零に近いと云ってよい。しかしくわしくはTe^{6+}の値はすべて多少独立收率より大きい傾向があり，Te^{4+}は負になる傾向がある，しかしTe^{6+}側の過剰とTe^{4+}側の負の値が必ずしも一致しないので，崩壊で生成したものゝ一部が照射後もTe^{6+}の形を取っていると断言は出来ない。^{134}Te について云えば ^{235}Uの場合 荷電分布に対して Wahl の $Z_p = 51.86$ $\sigma = 0.62$ を採用して 実験の條件で Sbから崩壊したものが Te^{6+}の形をとり，核分裂で生成したものはTe^{6+}の形をとるとすると Te^{6+}/Te^{4+} の比は 2.5 となってTable Iの値103.4 とはいちじるしく相異する，このことから照射中に生成したTeはTe^{6+}の形をとるものと今の所考えている。しかし134連鎖での荷電分布は正確にわかって居らず，かなり異常の認められる領域に一般的なものを適用しているので，少し荷電分布に相違があつても，Te^{6+}/Te^{4+}の比は大きく変るのであまり断定的なことは云えない。
照射中に核分裂で生成したTeを6+の形にする作用があることはたしかで，それがどのような原因によるのかを明かにすることは大変興味のあることと思はれる。

2B6　^{210}Poのα壊変の際に線源試料表面より飛び出る^{210}Poの検出

京大炉　橋本哲夫

1　目的：α線の物質中での飛程が、通常のβ、γ線等に比して極端に短いためにα線放射体の同定定量にあたって、出来るだけ吸収の少ない線源試料を作って、減圧下あるいは真空中におけるα線の検出が望ましい。このようなα放射体の測定後しばしば検出器表面がα線放射体で汚染されており、バックグラウンドが上昇していることを経験する。Sillらはシリコン半導体検出器を用いて、各種の線源試料表面から検出器に飛び込むα放射体を詳細に調べ、通常の検出器の汚染はα壊変にもとずくα反跳原子すなわち娘孫核種でありRnのような希ガスを娘核種に持つ場合には特に著るしい汚染がもたらされると報告している。(1)　ところが娘核種が安定核種である^{210}Poの場合にも検出器や検出容器の汚染をよく経験する。従ってこの場合には親核種の^{210}Po自身が検出器表面に飛び出ている現象であり、このような親核種自身の放出に関する定量的な取り扱いとしてはErshlerらが^{239}Puについて調べα壊変あたり0.02個の^{239}Puが10^{-4} mmHgのもとに飛び出るという報告が見あたるにすぎない。(2)

ここでは^{210}Poを使用し、$^{210}Po \xrightarrow{\alpha} {}^{206}Pb$壊変の際に減圧下において線源試料表面より飛び出る$^{210}Po$の検出定量を行い、α壊変の際のα反跳原子$^{206}Pb$の挙動を知ろうとする。まずはじめに$^{210}Po$が均一に分布した線源試料の作製法を求め満足いく線源を得たので、この線源を使用し、減圧下においてα壊変当り線源より捕集板に移行してくる^{210}Po量を求めた。

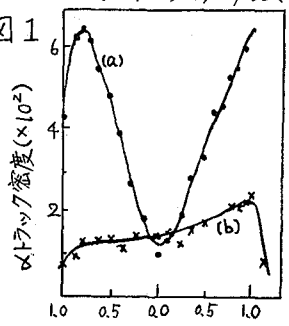
2　実験：Po線源はPoの金属上への自発析出を利用して行なった。(3)　内径20mmのアクリル槽をステンレスベース上においた金又は銀蒸着ポリエステルフィルム上にネオプレンOリングで両者を密着させた。槽全体を超音波洗浄器の中におき超音波をかけた状態でポロニウムの0.1M HCl溶液（Ra-D-E-F）5mlを槽内に注入する。超音波の作用の有無は溶液表面が波立っているかどうかで確認できる。一定時間放置後ピペットで槽内の溶液を除去しイオン交換水で槽内の洗浄を行なったのち、金属蒸着フィルムをはずし、ZnS(Ag)シンチレーション検出器でα線計測を行なう。またこのようにして得た金属膜上に析出した^{210}Poの分布状態は硝酸セルローズフィルムを検出材として用いたαトラック法により観察した。

つぎに均一分布を有するPo線源を用い、α壊変の際線源表面から飛び出る^{210}Poの捕集実験に使用した。ステンレス捕集板とPo線源がじかに触れないようにするため、中間に1mm厚さのポリカーボネートに直径15mmの穴をあけたものをスペー

サーとして使用し、これらをアルミニウム箔でとじ固定した。試料スタックを真空蒸着装置のベルジャー内におき、一定真空度のもとに放出^{210}Poの捕集を行なった。捕集時間終了後、捕集板および線源試料のα放射能強度をZnS(Ag)検出器で測定し、計数効率の補正を行って壊変当りに捕集された^{210}Po原子数を算出した。

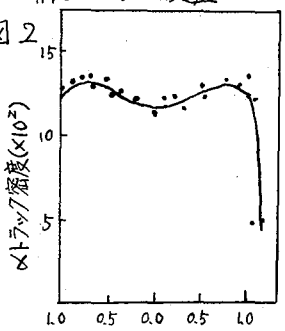
3　結果と考察：蒸着金属膜上へのPoの自発析出はPoの精製、濃縮やα放射能測定用試料作製法としてしばしば用いられているが、析出収率を良くするための溶液の撹拌操作によりPoの析出状態に極端な不均一をもたらすことがαトラック法により観察された（図1）ためより均一な線源作製のため超音波による外部からの溶液の撹拌を試みたところほぼ満足のいく均一度の線源試料が得られた（図2）析出収率の時間変化の実験から、超音波を作用させたとき、2時間の析出時間でほぼ100%に近い収率が得られた。これは溶液を回転子で撹拌した時よりも長いが、溶液を静止したままの時よりも短い時間である。このようにして得た均一な^{210}Po線源を用いて線源表面からα壊変によって飛び出る^{210}Poを検出定量し表1にまとめておいた。この表から一般的な傾向として、空気中に放置した場合には^{210}Po原子の放出はケタ、高真空の場合の約100分の1にすぎない。ところが真空度が10^{-1} torr.では空気中の10倍、更に真空度が上昇した10^{-2}～10^{-5} torr. の領域では、ほぼ一定の^{210}Po原子の放出がα壊変毎に起っておりその値は2～8×10^{-3}個となっている。線源より^{210}Poが放出される原因としては、α粒子によってではなくα反跳原子^{206}Pbの移動によるものと考え、LSS理論により103keVの運動エネルギーを有する^{206}Pb反跳原子阻止のための炭素蒸着膜厚の計算をしたところ438A°(7.44μg/cm²)の値が得られた。

図1



(a) 回転子を利用
(b) 静止のまま放置

図2



超音波撹拌

表1　$^{210}Po \xrightarrow{\alpha} {}^{206}Pb$壊変の際線源より飛び出る$^{210}Po$原子

試料番号	線源の放射能強度 (dpm)	真空度 (torr)	捕集時間 (min)	α壊変当り飛び出る^{210}Po原子数
1	16081	10^{-2}～10^{-3}	5457	1.54×10^{-3}
2	132436	〃	〃	1.44×10^{-3}
3	822998	〃	〃	0.81×10^{-3}
4－1	6790031	10^{-2}～10^{-5}	17070	5.15×10^{-3}
4－2	6701917	〃	〃	5.45×10^{-3}
4－1	6790031	大気中	〃	2.16×10^{-5}
4－2	6701917	〃	〃	4.62×10^{-5}

(1) C.W.Sill, D.G.Olsen, Anal. Chem., 42, 1596 (1970). (2) B.V.Ershler, F.S.Laptra, J. Nucl. Energy, II. 4, 471 (1957). (3) T. Hashimoto, J. Radioanal. Chem., 9, 251 (1971)., Radiochem. Radioanal. Letters, 8, 25 (1971).

2B7

励起 c-$C_3H_5{}^{80}Br$ の分解過程
:Br for H と Br for Br 反応の比較

（原研）○佐伯正克・江川円造

［緒言］反跳原子の置換反応で生ずる生成物は一般に励起しており，一分子分解反応を起すことが知られている。この分解過程を調べることは，高エネルギー反応の反応機構に対する知見を得る上で非常に興味がある。c-C_3H_6と反跳^{80}Br の反応についてはすでに日化第28春季年会に発表した。本報ではその後新たに得られた知見および^{80}Br と c-C_3H_5Br の反応の結果を比較し報告する。

［実験］次の4つの系について全圧を変化し実験した。

反応系(1)：c-C_3H_6 + Br_2　　反応系(2)：c-C_3H_6 + CH_3Br + I_2（または I_2 + C_2H_4）

反応系(3)：c-C_3H_5Br + Br_2　　反応系(4)：c-C_3H_5Br + I_2

反応系(1)および(4)については液相についても実験した。反跳^{80}Br は$^{79}Br(n,\gamma)^{80}Br$ 反応により得た。その他の方法は従来の方法に順じた。

［結果および考察］反応系(2)および(4)の生成物はともに，$CH_3{}^{80}Br$(I)，$CH_2CH^{80}Br$(II)，$CH_2CHCH_2{}^{80}Br$(III)，c-$C_3H_5{}^{80}Br$ (IV)および$CH_2{}^{80}BrI$ (V)である。生成物(I)および(II)の収率は小さくかつ圧力に対する依存性は認められない。(III)は圧力の増加とともに顕著な収率の増加を示し，(IV)も圧力とともにわずかに収率が増すが，(V)は逆に著しく減少する。この傾向は反応系(2)と(4)に共通であるが，系(4)の方が低圧側に移行している。反応系(1)および(3)では(I)，(IV)および$CH_2{}^{80}BrBr$(VI)のほか，(II)が$CH_2BrCH^{80}BrBr$(VII)として確認される。しかし(III)は^{80}Br の交換反応のために検出されない。(VI)は圧力とともに収率が減少し，(IV)は収率の増加を示す。(I)，(IV)および・$CH_2{}^{80}Br$ (VまたはVI)の和を1とした相対収率の全圧100 mmHgにおける値をTable 1に示す。両スカベンジャー系の結果は相互に良く一致している。

励起 c-$C_3H_5{}^{80}Br$ の分解過程は，c-C_3H_6およびその誘導体の熱および光分解の様式から，次のD_1からD_3が考えられる。

$$[c\text{-}C_3H_5{}^{80}Br]^* \xrightarrow{S} c\text{-}C_3H_5{}^{80}Br$$
$$\xrightarrow{D_1} :CH_2 + CH_2CH^{80}Br$$
$$\xrightarrow{D_2} :CH^{80}Br + CH_2CH_2$$
$$\xrightarrow{D_3} CH_2CHCH_2{}^{80}Br$$
$$[c\text{-}C_3H_5{}^{80}Br]^{**} \xrightarrow{D_3} [CH_2CHCH_2{}^{80}Br]^*$$
$$\xrightarrow{D_4} CH_2CH\cdot + \cdot CH_2{}^{80}Br$$

D_1はその分解生成物(II)（反応系(1)，(3)ではVII）の生成量が小さくかついずれの系でも収率の圧力依存性がないことから主な過程とは考えられない。

D_2はカルベン（$:CH^{80}Br$）の放出反応である。カルベンは二重結合への付加反応を起し易いことが知られており，反応系にエチレン

を添加することにより(III)または(IV)を生ずるはずである。反応系(2)にエチレンを10%添加し生成物の分布の差を調べたが，エチレンの有無による差は全く認められなかった。この結果，前報ではD_2が主な分解過程であると報告したが，この過程の寄与は小さいと決論される。

D_3はWaiらにより報告された経路であるが，(III)の収率が反応系の圧力の増加とともに増すことから，(III)そのものが最終生成物とは考えられない。RRK理論によれば，分解生成物の収率，D，と安定化した生成物の収率，S，の比と全圧，P，との間に次の関係が成立する。ここでλは1回の衝突で安定化する確率，

$$1/P \times S/D = \lambda Z/A_r \times [E/(E-E_a)]^{s-1}$$

Zは衝突数，A_rはfrequency factor，Eは平均励起エネルギー，E_aは活性化エネルギーであり，sはKassel parameterである。したがってD/Sは全圧の逆数との間に直線関係が成立するはずである。反応系(2)および(4)において，収率比(V)/(IV)および(V)/(III)はともに圧力の逆数に対し直線関係を示す。すなわち励起$c\text{-}C_3H_5{}^{80}Br$から生ずる$CH_2CHCH_2{}^{80}Br$はまだかなり励起しており，ひきつづいてD_4が起っていると考えられる。

一方反跳^{80}Brの直接開環反応で生ずる生成物は$\cdot CH_2CH_2CH_2{}^{80}Br$であり，分解してやはり$\cdot CH_2{}^{80}Br$を与える可能性がある。しかしその安定化した生成物である$CH_3CH_2CH_2{}^{80}Br$の収率は反応系(1)では生成物(VI)の1/100程度であり，直接開環反応の影響は無視することが出来る。

D_3の活性化エネルギーは47.3Kcal/molと報告されているが，D_4についての報告値はない。しかしこの場合の炭素－炭素結合の結合エネルギーは約90Kcal/molであり，だいたいこの程度の値と推定される。Table 1に示したように(IV)の収率は$c\text{-}C_3H_5Br$をtargetとした場合の方が2倍以上大きい。さらに全圧100mmHgにおける生成物(IV):(III):(V)の比を比較すると，反応系(2)では1:1:15であるのに対し，反応系(4)では1:28:5である。したがって，$c\text{-}C_3H_5Br$をtargetとした場合には，D_4はあまり起っていないと考えられる。すなわち平均励起エネルギーは48～90Kcal/molの間にその大部分があると推定される。

Table 1 全圧100mmHgにおける生成物分布

	反応系(1)	反応系(2)	反応系(3)	反応系(4)
$CH_3{}^{80}Br$	0.029	0.075	0.040	0.035
$c\text{-}C_3H_5{}^{80}Br$	0.071	0.062	0.171	0.151
$\cdot CH_2{}^{80}Br$	0.900	0.862	0.789	0.813

$c\text{-}C_3H_6$をtargetとした場合は，大部分がD_3にひきつづきD_4を起していると考えられ，平均励起エネルギーは90Kcal/mol以上であると推定される。

2B8

$H^{80m}Br-CH_4$ および $H^{82m}Br-CH_4$ 系における熱イオン反応による同位体効果

東北大核理研　八木益男　○近藤健次郎

1. ^{80m}Br の核異性体転移は中間に7.4nSの半減期を持つ励起状態を経由する2段の転移を行い，才1段および才2段の内部転換率はそれぞれ100%、61%である。これに対し ^{82m}Br は一段の転移で，その内部転換率はほぼ100%である。

演者らはさきに $^{80m}Br_2-CH_4$，$^{82m}Br_2-CH_4$ 系において，^{82m}Br，^{80m}Br 両者の壊変様式の違いに起因する同位体効果が存在することを明らかにした。またその効果は運動エネルギー依存反応よりも熱イオン反応において顕著に認められた。しかし $^*Br_2$ を source molecule とする場合両反応による寄与が混在するため熱イオン反応だけによる同位体効果を正確に評価することは困難であった。しかし H^*Br を source molecule とした場合，得られる生成物はすべて熱イオン反応によることから，熱イオン反応にもとづく同位体効果を検討する上でこれを利用することは極めて有利となる。今回は $CH_4-H^{80m}Br$，$CH_4-H^{82m}Br$ 系における生成物収率分布に対する HCl，Kr などの添加物効果から熱イオン反応による同位体効果を検討することを試みた。

2. $H^{80m}Br$ は従来どうり調製した。一方 $H^{82m}Br$ は石英管に封入した HBr を京大原子炉 Pn-3（ϕ_{th} 2.34×10^{13} n/cm²/sec）で常温，30秒あるいは60秒照射することによって得た，この際ごく少量の放射線分解による Br_2 の生成が認められたが，真空ラインでドライアイストラップを通すことによって除去できた。なおこの場合照射終了から反応開始までは6分あるいは7分とした。それぞれの試料圧は水銀マノメータで測り，添加物効果は全て HBr/CH_4 をほぼ0.1に，また全圧を660 mmHg と一定に保って行なった。圧力効果の実験では HBr/CH_4 を0.1とし，反応系圧力100～1700 mmHg の範囲で行った。試料は常温，暗所におよそ2時間放置後，従来と同様な抽出操作およびガスクロマトグラフによる生成物分離を行い収率を求めた。なお一部の試料については試料ガスの直接ガスクロマトグラフ導入による収率決定方法（フェロシアン化カリ法）についても検討した。

3. まず有機収率および各生成物収率の抽出法およびフェロシアン化カリ法による影響を検討した結果，両者による収率値には差は認められなかった。また収率に対する圧力効果も認められなかった。^{80m}Br の才2段核異性体転移においては61%が内部転換を行うのに対し，残39%は37 KeV γ線放出によって，励起解消し ^{80g}Br となる。この際γ線放出によって ^{80g}Br に与えられる運動エネルギーはおよそ 10^{-2} eV であるから，これによる化学的効果は無視しうる。それ故

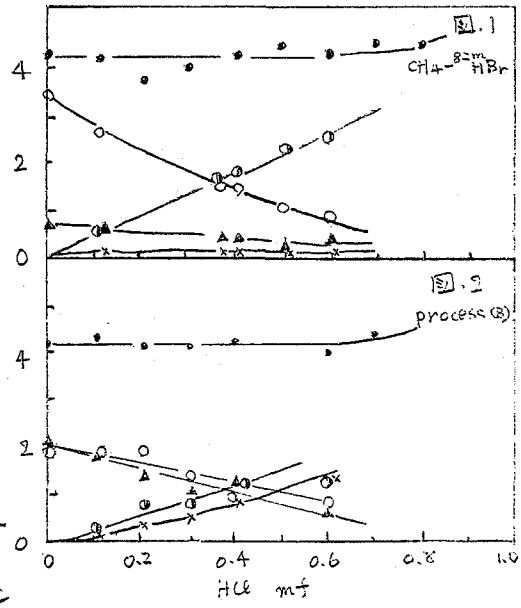
^{80m}Br の核異性体転移にもとづく化学的効果は次の2つに分けることが出来る。

process (A) …… 内部転換 ＋ 37 KeV γ線放出 (39 %)

process (B) …… 内部転換 ＋ 内部転換 (61 %)

process (A) による収率は 100 % 内部転換によって得られる ^{82m}Br の収率 × 0.39 に等しい。図1, 2に $CH_4-H^{82m}Br$ および $CH_4-H^{80m}Br$ 系に対する HCl 添加効果を示した。

図2は上記解析方法で得た process (B) によるもので規格化したものであり、顕著な同位体効果が存在することが認められる。HCl = 0 mf では ^{82m}Br 系では $CH_2Br_2 > CH_3Br$ であるのに対し ^{80m}Br (process (B)) では $CH_3Br \geq CH_2Br_2$ であり、また process (B) では CH_2BrCl とならんで高沸点フラクション収率の増加が著しい。また Kr 添加効果の同様の解析結果から process (B) による生成物は熱イオン反応のみによってもたらされる。いま ^{80m}Br の第1段転移で生成する $^{80}Br^+$ イオンが反応するに要する時間が中間励起レベルの寿命 (1.1×10^{-8} 秒) よりも長い場合、引きつづく内部転換はそれらイオンを再び多電荷にする。したがってこの場合 ^{82m}Br と同様の化学的効果が期待され、同位体効果を与えるに至らないものと考えられる。一般に初期物理・化学的効果は $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 秒以内に完結することから、いったん中間レベルで生成物を与えるものと考えられる。ここで引き続く内部転換にともなうクーロン反撥で $^{80}Br^+$ に運動エネルギーを与えない H^*Br, Br^* のような化学形を取っているとすると、この場合もそれからの核異性体転移による化学的効果は ^{82m}Br の場合と同様になるものと推察される。また $^{80}Br^+$ と CH_4, HBr とのイオン－分子反応で生成する sticky collision complex を中間レベルでの生成物と考えると、引き続く核異性体転移で ^{80}Br はやはりかなりの運動エネルギーを持つに至り、実験結果を説明しえない。今これらの complex ion の寿命および本実験の条件(高圧)などを考慮に入れると、これらイオンを中心に数個の分子を含むクラスターの形成も十分考えられる。このような場で引き続く ^{80g}Br は運動エネルギーを取得するに至らず、またその再結合反応はクラスター内で進行し、process (B) において高沸点フラクションの収率が非常に大きいことも、このような過程を考えることによって説明できるかもしれない。しかしこのようなイオン－クラスターの形成およびクラスター内の反応については不明の点が多く、今後の詳細な検討がまたれる。



-●-：有機収率　-○-：CH_2^*BrBr

-▲-：CH_3^*Br　-◑-：CH_2^*BrCl　-X-：高沸点フラクション

α放射体によるポリエチレンの分解

2B9

理研　国友忠夫*・○荒谷美智・斎藤信房

〔経過と目的〕 飛跡の存在によって知られているように，固体中を進む荷電粒子は，その行路に沿った一定領域内に顕著な損傷をひきおこす。このような領域における粒子通過"直後"のイオン化について，これまで，飛跡をつくりやすいとされている物質および飛跡をつくらないといわれている物質につき，それぞれα放射体を用いてしらべてきた。ここでは，一般に放射線に強い物質という理由からポリエチレンについておこなった実験の一部について報告する。

ポリエチレンでは，これまでの物質でいずれも照射時間と無関係にイオン化が見られたのとことなり，照射時間がみじかいとイオン化が見られず，照射時間がある程度たってからはじめてイオン化が見られるようになることがわかった。この点が特異であったので，とくにこの機構について知るための実験を行なった。

〔方法〕 充分照射の進んだポリエチレンは，実際には相当複雑なものであろうと思われるが，それに対するひとつの単純なモデルとして，炭化水素を吸着させたポリエチレンを考えることができよう。そのようなポリエチレンをα放射体と共存させ，α線で照射された部分より生じるイオンについて，パルス計数方式による質量分析をおこない，実際に長期間照射したポリエチレンから生ずるイオンと比較，検討した。炭化水素としてはn-ブタンおよびエチレンを使用した。吸着量の目安として，イオン源内へ導入する炭化水素の圧力をとり，観測されたピークごとにイオン計数率のガス圧依存性をしらべた。

〔結果〕 n-ブタンを吸着させたポリエチレンでは，α線照射した"直後"に見られるイオンピークは5本あった。また，エチレンを吸着させた場合では2本あった。いま簡単のためこれらに名前をつけB-1，B-2，…およびE-1，E-2とする。各ピークについて，分析磁場をあたえるコイル電流の値から知られるM/eとその帰属を表1に示した。B-4，B-5，E-2では，分解能をあげるとイオンの量が少なくなるので，低分解能で測定した。

表1
α線によるn-ブタンとエチレンからのイオンピーク

ピーク	M/e	帰属
B-1	6	C^{2+}
B-2	7	CH^{2+}
B-3	8	CH_2^{2+}
B-4	~29	$C_2H_n^+$
B-5	~40	$C_3H_n^+$
E-1	6	C^{2+}
E-2	26~28	$C_2H_n^+$

* 現所属 トーヨーサッシ株式会社

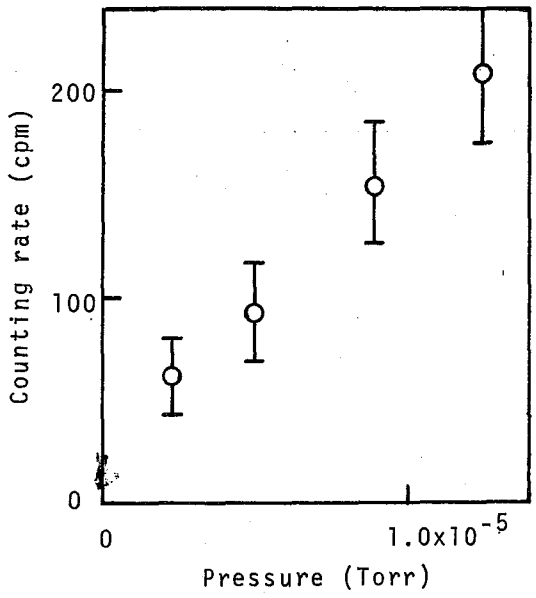


図1　E－1のガス圧依存性(部分)

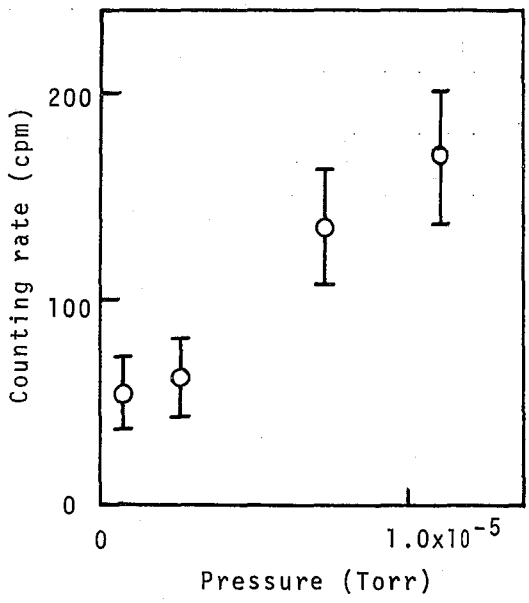


図2　E－2のガス圧依存性(部分)

また，ピークのガス圧依存性については例としてE－1，E－2の場合をそれぞれ図1，図2に示した。測定した圧力の範囲は2×10^{-7}～5×10^{-5}Torrであるが10^{-6}Torr以下ではどのピークもイオンの量がすくなく，同一条件での測定の必要をみとめなかった。一方，3～4×10^{-5}Torrで飽和の傾向をみせはじめるピーク(B－1，B－2，E－1)があるほかは，ピークの高さに対するガス圧依存性は直線的であった。

実際に長期間(約5ヶ月)α放射体と共存し，α線被ばくを受けたポリエチレンをイオン源にした場合では，$C_3H_n^+$が微量に検出された。

〔考察〕ポリエチレンの損傷部で，α線により次々と結合を切断され周囲から自由になった部分が，吸着分子として，もとの場所にある可能性は，長鎖のものでの方が，より大きいことが示唆されている。エチレンでは，分子と同数の炭素原子をもつイオンができているが，n－ブタンではそのようなイオンは見られず分子より炭素原子のすくないイオンのみができている。照射時間が長くなるにつれて"吸着分子"は長鎖から短鎖へと変化するであろうが，このことは分子の数から見れば増加を意味する。この条件はモデルにおいては，炭化水素の圧力を高圧側へ移動させることに相当している。そこで，照射が進んだ段階ではじめてイオン化が見られるというポリエチレンでの特徴は，損傷部で生成された炭化水素分子がはじめ大きくて数がすくなく，やがて小さく数が多くなることとして理解できるが，5ヶ月での主成分はまだn－ブタンに達していないものと思われる。

2 B 10　　コバルト錯体中に於ける^{57}Co-EC崩壊の後遺効果

（都立大理）　°大沼敏明，　佐野博敏

1．緒言

^{57}Co-EC崩壊において生成する^{57}Feの"異常酸化状態"の研究は，メスバウアー分光学を用いて多く行われてきたが，いわゆるイオン結晶性コバルト化合物が多く扱われ，共有結合的コバルト錯体についての研究は比較的少ない。また，それらの中でも中心金属に直接配位した配位子の化学的影響についての研究に限定されているようである。今回の報告では，第2配位圏のイオンが中心金属の核変換に際してどのような影響をもつかをしらべる目的で，$[^{57}Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$と$[^{57}Co(NH_3)_6](NO_3)_3$のメスバウアースペクトルを測定，比較した。これらの結果を従来の古典的方法で研究されたコバルト錯体のホットアトム化学の結果，および，放射線化学的研究の結果と比較し検討した。

2．実験

$[^{57}Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$の合成　^{57}Coの希塩酸溶液に120mgの$CoCl_2 \cdot 6H_2O$を担体として加え，既知の方法を少量合成に適するように若干変えて行なった。コバルトを完全にヘキサアンミン錯体にするために，空気酸化の際に導入する空気にアンモニアを混入したことと，沈澱を徹底させるために，pH6に調節した$H_2C_2O_4$-$K_2C_2O_4$の緩衝溶液を用いたことが標準的合成法からの変更点である。

メスバウアースペクトルの測定　上記の化合物の結晶を液体窒素温度に冷却して線源にした。吸収体には^{57}Feを濃縮したステンレススチール（310）を定加速度方式で駆動させて用いた。マルチチャンネル波高解析器はVictreen社のPIP-400Aを使用した。速度の較量には，線源として白金中の^{57}Co，吸収体は上記のステンレススチールを用いた。

3．結果および考察

図1が$[^{57}Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$の，図2が$[^{57}Co(NH_3)_6](NO_3)_3$のメスバウアースペクトルである。シュウ酸塩錯体には，硝酸塩錯体にほとんど見られない，はっきりした2価の鉄によるピークがみとめられる。これがEC後遺効果の異常酸化状態であり，先に$K_3[Co(C_2O_4)_3]$のメスバウアースペクトルが研究され，100%近くを占めるFe^{2+}の存在は，"ホットな雰囲気"の下でのシュウ酸による還元作用に帰せられている。シュウ酸とコバルトとの間に配位子が存在すると，その還元作用はいくぶん弱められるであろう事が推測されていたが，今回の測定結果はそれを満足するものである。

先に，^{59}Co を中心にもつ同様な化合物について，γ線照射による Co^{2+} 生成のG値にも，[1]

オクザラト錯体 > アンミン錯体シュウ酸塩 > アンミン錯体硝酸塩.

という系列があり，今回の実験結果と良い対応をしている。γ線照射後，EC崩壊後の"ホットな雰囲気"では，電子の移動が還元作用を伝達するとして説明がつけられる。

また，^{59}Co 化合物の中性子照射後に生ずる $^{60}Co^{2+}$ の存在比に関する報告や[2,3] $^{59}Co(\gamma,n)^{58}Co$ の核変換後の，$^{58}Co^{2+}$ の存在にかんする報告からも同様な結果が見出だせる。変換する核の酸化状態は，周囲の化学的状態に強く依存していて，核変換の種類にはほとんど影響をうけない事がわかる。また，第2配位圏の配位子やイオンも核変換の際の化学的効果に十分関与している事が実証される。

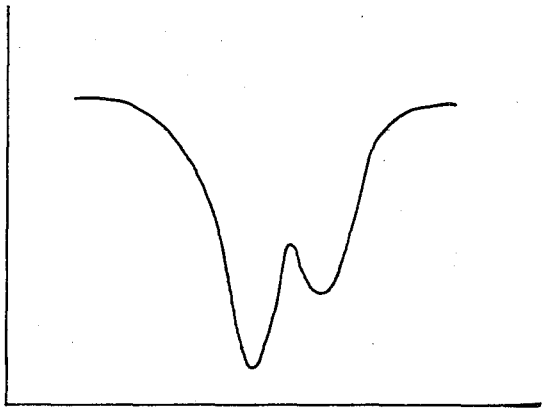


図1. $[^{57}Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$ (線源·78°K) メスバウアースペクトル概形

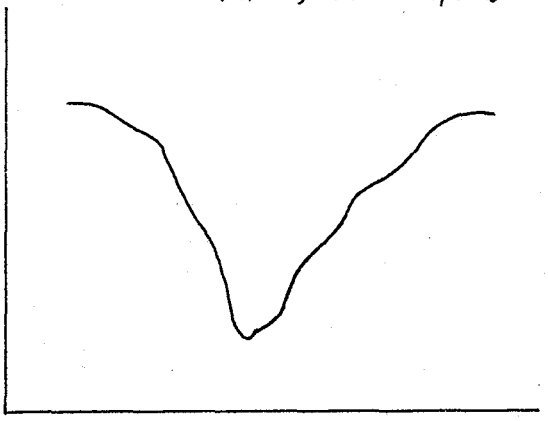


図2. $[^{57}Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (線源·78°K) メスバウアースペクトル概形

(1). H. Sano, N. Matsubara, N, Saito Bull. Chem. Soc. Jap. 38, 333 (1965).
(2). N. Saito, T. Tominaga, H. Sano J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1539 (1962).
(3). N. Saito, H. Sano, T. Tominaga Chem, & Ind 1964, 1622.

2 B 11

Mössbauer 分光法による混合原子価化合物の研究
第1報 鉄(II)鉄(III)フッ化物の研究

（東大理） ○酒井 拓彦　宮永 健

混合原子価化合物は，原子価のみが異なる同一原子が，分子中に同時に存在する化合物であり，以前から，特徴の強い色を出す化合物として知られているが，原子価の異なった原子の，それぞれの情報を識別して得ることは，一般に困難である。しかし，メスバウアー分光法を用いれば，原子価に応じて共鳴吸収の位置が変化し，また，吸収スペクトルの分裂の大きさから，各々の原子価の，核のまわりの電子の対称性などに関する情報が，得られる。このような観点から，我々は，以前から混合原子価化合物として知られている，鉄のフッ化物について，研究を行なった。

［実験］

$Fe^{II}Fe^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ 化合物は，Brauerらの方法を参考に合成した。[1] 約2倍に希釈した48%フッ化水素酸溶液に鉄粉を加え，水浴上で加熱する。水素の発生がやんだ所で，上澄液を採取し，室温で空気中に放置する。1週間後，析出した黄褐色の結晶が，$Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ である。これを粉砕し，100°C前後で窒素気流中で2時間加熱をすると，深赤色の粉末である，$Fe_2F_5 \cdot 3H_2O$ が生成する。これらの試料を，室温および，液体窒素温度で，メスバウアースペクトルを測定した。スペクトロメーターは，日立のAA−40型を使用した。また，これらの試料の分析は，以下の方法によった。2価の鉄は，$KMnO_4$ 標準溶液で定量した。全鉄は，ジョーンズの還元器で還元した後，$KMnO_4$ 標準溶液で滴定した。Fの定量は，化合物を SiO_2 の存在下で conc H_2SO_4 で分解し，H_2SiF_6 として水蒸気蒸留を行ない，NaOH水溶液で加熱分解した後，$Th(NO_3)_4$ 標準溶液で滴定した。

［結果と考察］

分析結果から，$Fe^{II}Fe^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ 及び，$Fe^{II}Fe^{III}F_5 \cdot 3H_2O$ が生成していると考えられる。図に，$Fe^{II}Fe^{III}F_5 \cdot 7H_2O$ 及び，$Fe^{II}Fe^{III}F_5 \cdot 3H_2O$ の，それぞれ液体窒素温度及び，室温でのメスバウアースペクトルを示す。図中に，Feの2価及び，3価に対応するピークの位置を示す。$Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ については，液体窒素温度及び室温で，ほとんど差のないスペクトルが得られ，かなり大きな4極子分裂を持った，Feの2価に対応するピークと，小さい4極子分裂を持った，異性体シフトの小さな，Feの3価に対応するピークとから成り立っている。2価のピークについて，無水の $Fe^{II}F_2$ のデータ[2]と比較した結果，$Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ の方が，4極子分裂が大きいことがわかった。また，$Fe^{III}F_3 \cdot 3H_2O$ を合成し，このメスバウアース

ペクトルと比較した結果，$Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ の Fe の 3 価のピークと，異性体シフト，4極子分裂ともにほとんど一致した。ただし，混合原子価化合物の方が，1.5 倍程度，線幅が広いことがわかった。また，HF 水溶液に鉄粉を溶解し，上澄液を暫い時間放置した時に，析出する緑白色の結晶のメスバウアースペクトルは，$Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ の Fe の 2 価のピークと良く一致することがわかった。$Fe_2F_5 \cdot 3H_2O$ については，Fe の 2 価に対応するピークの 4 極子分裂が，7 水塩の Fe の 2 価の 4 極子分裂に比較して小さくなっており，無水の FeF_2 のスペクトルのピーク位置に，よく一致することがわかった。また，Fe の 3 価に対応するピークに対しては，異性体シフト，4 極子分裂ともに，ほとんど 7 水塩と変化がないことがわかり，Fe の 3 価の化合物である，$FeF_3 \cdot 3H_2O$ のスペクトルと一致することがわかった。ただ，7 水塩の Fe の 3 価のピークに比較して，線幅が狭くなっており，$FeF_3 \cdot 3H_2O$ のスペクトルに，線幅でもかなり良く一致することがわかった。

これらの結果を，$Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ の構造と関連して考察した。

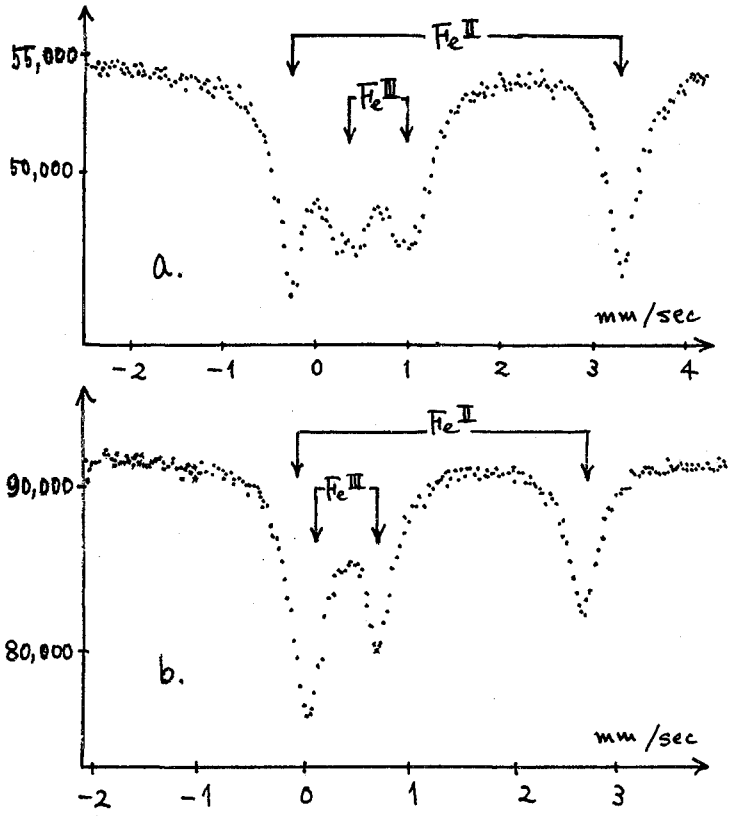


図　メスバウアースペクトル
a. $Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$　(80 K)
b. $Fe_2F_5 \cdot 3H_2O$　(室温)
異性体シフトは，310SS（ステンレス）基準

[文献]

1). G. Brauer and M. Eichner, Z. Anorg. Allg. Chemie 296, (1958) 13.

2). N. N. Greenwood, A. T. Howe, and F. Ménil, J. Chem. Soc. (A) 1971 2218

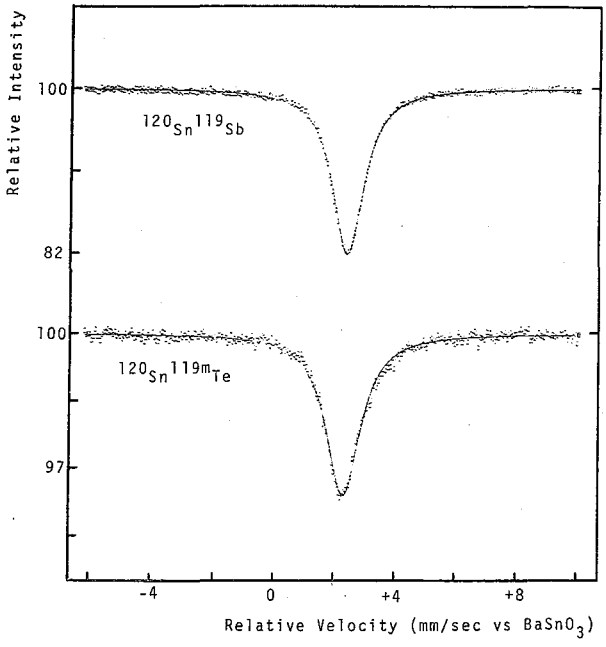
2 B 12

^{119}Sb を利用したメスバウアー発光分光法による固体中欠陥 ^{119}Sn 原子の化学

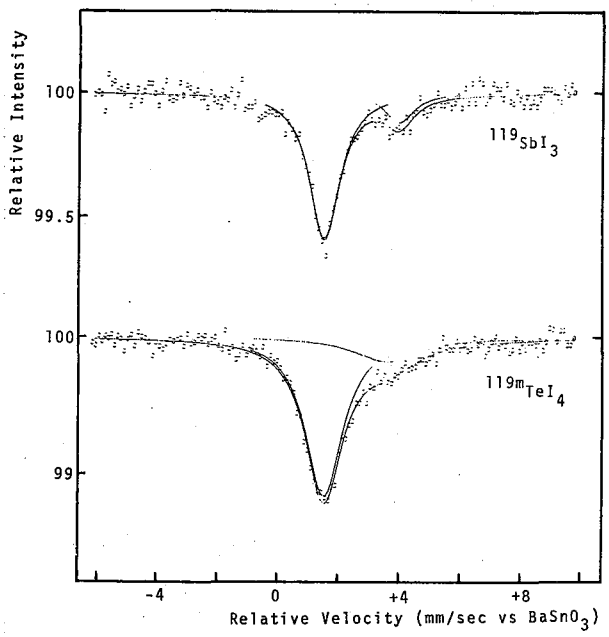
（理　研）○安部文敏・安部静子・斎藤信房

固体中の不純物原子あるいは欠陥原子の化学は表面の化学と共にもっとも研究のおくれている分野の一つと云える．われわれはこの分野でESRとならんで有力な手段であるメスバウアー発光分光法に注目し，サイクロトロン照射で製造される ^{119}Sb およびその親核種である ^{119m}Te を利用し，アンチモンおよびテルルの金属・酸化物・カルコゲン化物中に生成する微量 ^{119}Sn 原子の化学状態を研究して来た．[1] 本講演では荷電粒子照射したスズターゲットから ^{119}Sb，^{119m}Te を分離精製する方法およびこれまでの研究の延長として行ったスズのアンチモン化物・テルル化物，アンチモン・テルルのヨウ化物，Sb(III) および Sb(V) のシュウ酸塩についての測定結果を報告する．

厚さ 1 mm，0.5 mm のスズ板を IPCR 160 cm サイクロトロンで加速した 15 MeV プロトン，35 MeV アルファ粒子で照射し，^{119}Sb，^{119m}Te を夫々製造した．スズターゲットは c. HCl + c. HNO_3 に溶解し，<100°C で乾固した．^{119}Sb は残渣を 9 M HCl に溶解し，Cl_2 処理したのち Sb(V) として (3:1) イソプロピルエーテル－ベンゼンに抽出した．洗浄ののち 3 M LiOH で逆抽出し，1.5 M HCl－1.5 M LiCl として陰イオン交換樹脂を通過させた．流出液に Na_2SO_3 を加え ^{119}Sb を Sb(III) に還元したのち陰イオン交換樹脂に吸着させ，洗浄ののち 0.5 M LiOH で溶離した．この溶離液に適量の担体を加えたのち，金属アンチモンあるいは Sb_2O_3 とし合成の原料に用いた．^{119m}Te はターゲット溶解液の残渣を 3 M HCl に溶解し，Na_2SO_3 + $NH_2NH_2 \cdot 2HCl$ で金属テルルを沈殿させた．沈殿は王水に再溶解し乾固ののち 3 M HCl 溶液とし陰イオン交換樹脂に Te(IV) を吸着させた．ついで 1 M HCl で Te(IV) を溶離し，



[図　1]



[図　2]

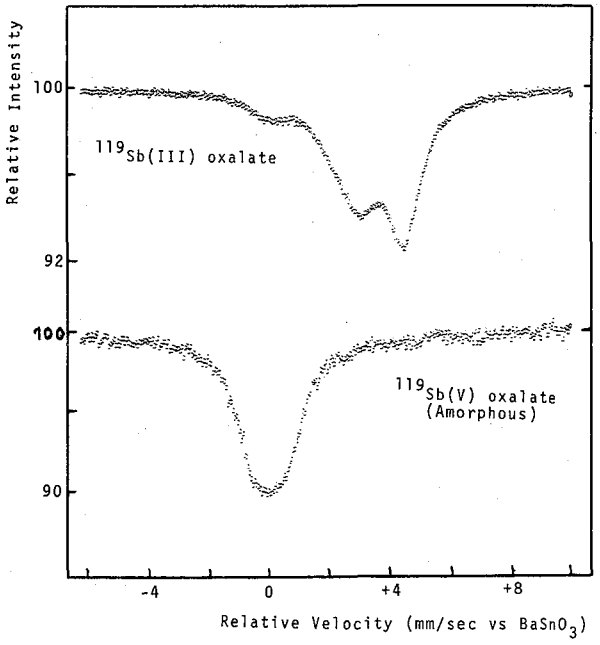
金属テルル，TeO_2を調製した．これらの原料から上記の標識化合物を調製し，これを線源とし液体窒素温度でメスバウアー発光スペクトルを測定した．吸収体としてはスズ酸バリウムを用いた．

$Sm^{119}Sb$, $Sm^{119m}Te$ については線源中での共鳴γ線の自己吸収をさけるためスズとしては濃縮同位体^{122}Sm（^{119}Sm 0.39 %）を用いた．結果は図1に示すとうりで，いずれの場合も同一化合物の吸収スペクトルとは明らかに異ったスペクトルを示し，^{119}Sb あるいは ^{119m}Te から生成した ^{119}Sm がマクロに存在するスズとは異る状態にある欠陥原子となっていることが推論される．

$^{119}SbI_3$ は Sm(II), Sm(IV) に夫々対応する二つのピークを示す．この結果は Sb_2Te_3 において Sm(IV) が見られないことと比較して興味があり，合金状化合物と分子性化合物の差が現れたものと考えられる．$^{119m}TeI_4$ も同様に Sm(II), Sm(IV) の二本のライン を与え，TeO_2 の場合 Sm(IV) のみが現れるのと著しい対照をなしている．

シュウ酸塩は配位子の核射線分解がもっともけんちょな例としてよく知られているが，Sb(III) 塩の場合予想通り大部分の ^{119}Sm が Sm(II) として観測された．Sb(V) 塩ではほとんどが Sm(IV) であった．（図3）

1) F. Ambe 他, 5th Hot Atom Chem. Symp. (Brookhaven); Chem. Phys. Lett 14 522 ('72); Phys. Lett., A43 399 ('73); 日化秋季年会，広島 ('73).



[図　3]

2 B 13

アルファ線励起蛍光X線分析の基礎的検討

京大原子炉　○笹島和久
京大原子炉　岩田志郎

I. はじめに

X線発生装置から放射されるX線を回折させて、特定波長のX線をターゲット物質に照射し、その際ターゲット物質から放出される蛍光X線の強度を測ることによる、いわゆる波長分散式蛍光X線分析法は以前から、非破壊分析法の一つの手段として使用されて来たが、この方法は検出感度が低く、大量の試料を必要とする欠点があった。

ところが近年、半導体検出器の発達にともない、X線のエネルギーを高分解能で測定することができるようになり、線源として放射性同位元素を用いる、エネルギー分散式蛍光X線分析法が脚光を浴びるようになって来た。

しかし、現在よく使用されているのは、放射性同位元素から放出される、低エネルギーガンマ線またはX線のような光子による励起の方法である。

最近、重イオンで励起されたターゲットから放出される蛍光X線が非常に強く、かつ、X線分光学的に特異な現象があることが認められ、欧米諸国で活発に研究されるようになって来た。また、この蛍光X線を高感度、高分解能の半導体検出器で測定することにより、第1図で見られるように、光子励起の蛍光X線分析では不利である低原子番号の元素分析が有効に行なえる可能性があり、加速器を使って、かなりの研究例が報告されている。しかしながら、本邦においては、このような研究のために一般に利用できる加速器が少なく、この種の研究は非常におくれている。その上、このような加速器を用いる蛍光X線分析は極めて高価なものになるおそれがある。

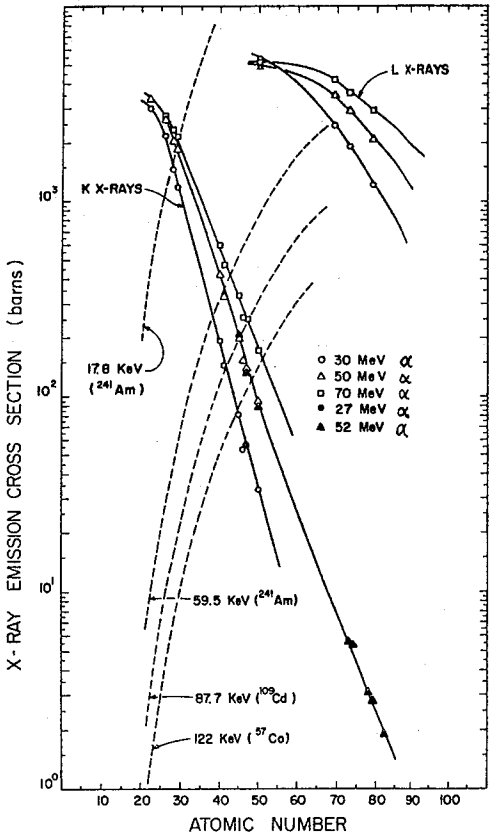


Fig. 1. Alpha particle X-ray emission cross sections.

そこで筆者らは^{241}Am, ^{210}Poのようなアルファ線放出体を無担体状態で用いるならば、これらRIからのアルファ線で励起される蛍光X線で低原子番号の元素の、また、これらRIからの低エネルギーγ線およびX線で励起される蛍光X線で高原子番号の元素の微量分析が有効に行ない得るのではないかと考え、そのための線源の調製、性状、ターゲットとの相関配置、検出器の検出感度、分解能等の基礎的問題について検討を行なっている。

II. ^{210}Po線源の調製

^{241}Amは5.44および5.49 MeVのアルファ線と、17.8 KeVのNpのLX線および59.5 KeVのガンマ線を放出するので、実際の蛍光X線分析には好都合であるが、基礎的な検討をする上では、アルファ線励起と、光子励起の重畳が著しく、却って不利であるので、先ず、^{210}Po (RaF)をアンバーライトI.R.A-411(50～100メッシュ)イオン交換樹脂を用いて、石森氏の方法[1]によりRaDから分離調製した。すなわち、予め、12N-HClでConditioningした10φ×100 mmのアンバーライトI.R.A.-411イオン交換カラムに、約10 mCiのRaD 2 mlを流し、12N HClでRaD-E($^{210}Pb-^{210}Bi$)を流出させ、樹脂に吸着している^{210}Po(RaF)を7N-HNO_3で溶離し、50 mlの溶離液を蒸発濃縮後、円板状のアクリル板(40φ×8 mm)の中心に旋盤で6φ×1 mmの孔を削ったものの中に少しづつ注入しながら赤外線ランプ下で乾固させて線源を作った。この線源の絶対強度は、分岐比1.1×10^{-3}%の0.803 MeVガンマ線を、IAEA標準試料で放射能値が較正されている^{58}Coの0.81 MeVと比較することにより6.6 mCiと算定された。

親核のRaD(^{210}Pb)がほぼ完全に除かれていることは、2ccのGe(Li)検出器で測定することにより確認された。(第2図)

III. 検出器の検討

上記^{210}Po線源に、アルファ線を充分阻止させる厚さのプラスチック上に膜状に着けられた試料を密着させ、これから放出させる蛍光X線を、Si(Li)検出器、Ge検出器等で測定し、種々の条件の吟味を行なっている。

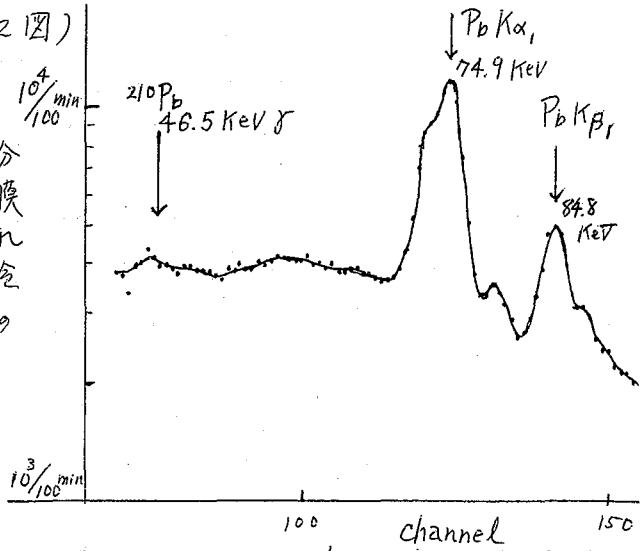


Fig.2 TMC-400 Ch — オルテック 2cc Ge Spectrum of 6.6 mCi ^{210}Po

1) Tatsujiro Ishimori, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 432 (1955)

2 B 14　　荷電粒子励起X線測定による微量分析

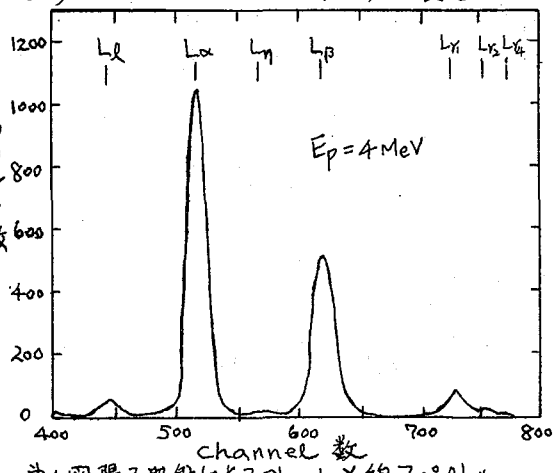
東北大理，九大工*：○許俊男，鍛冶東海，盛川孝信
森田右，石井慶造，俵博之*

緒言　陽子または重イオンの衝撃によってターゲット原子の内殻電子が放出されると，内殻に出来た空席へ外殻の電子が遷移するのに伴ってターゲット原子の特性X線が発生する．この特性X線の発生断面積が大きいのでこの特性X線のスペクトルを解析することによって試料中の微量元素の分析が可能である。

この方法はCPXE法（Charged Particle X-ray Excitation 法）とも言われ電子線を照射して特性X線を発生させる方法に比べて制動輻射によるバックグランドが小さく，また Si(Li) 検出器が一般に利用できる様になったと伴に数年前から急速に開発されつつある．

この方法の特徴としては次の点であると言われている．即ち非常に感度がよく理論的には10^{-15}gまでの分析が可能である．従って微少量の試料で分析が可能である．一回の測定で同時分析が可能で試料を薄膜にマウントするだけで他の方法で必要とされるような試料の前処理が全く必要なく不純物の混入の心配がない．試料としては公害物質，生体組織，食物，土壌，岩石，鉱石，金属，空気，水など広範囲の物が可能である．そこで我々は加速粒子として3.5 MeVと4MeVの陽子と^{3}Heを用い，10 μmのmylarのバッキングを用いた場合のCPXE法の基礎検討をおこなった。

実験　加速器としては東北大学の5MeVのVan de Graaffを用い，照射粒子としては3.5MeVと4MeVのPと^{3}Heを用いた。ビームの大きさは直径3mmにコリメートして照射した。試料を支えるチェンバーは真鍮でバックグランドX線をおさえる為に5mmのacryliteで内張りをしたのを用いた。X線の測定は1milのBeの窓で直径4mmのOrtec製4K P.H.A.で測定した。



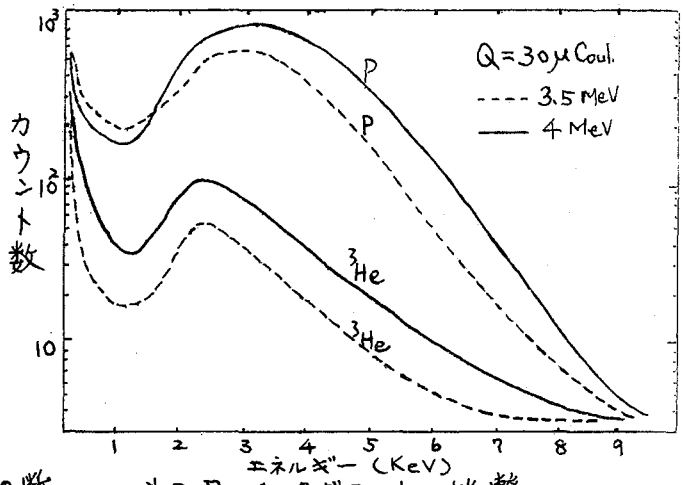
第1図陽子照射によるPbのLX線スペクトル

結果　測定したスペクトルの一例として第1図に4MeVの陽子で0.347 mg/cm²のセルフサポートのPbを照射した際のLX線のスペクトルを示す。10 μmのmylarを3.5 MeVと4MeVのPと^{3}Heで照射した際のスペクトルを第2図に示す。第2図からわ

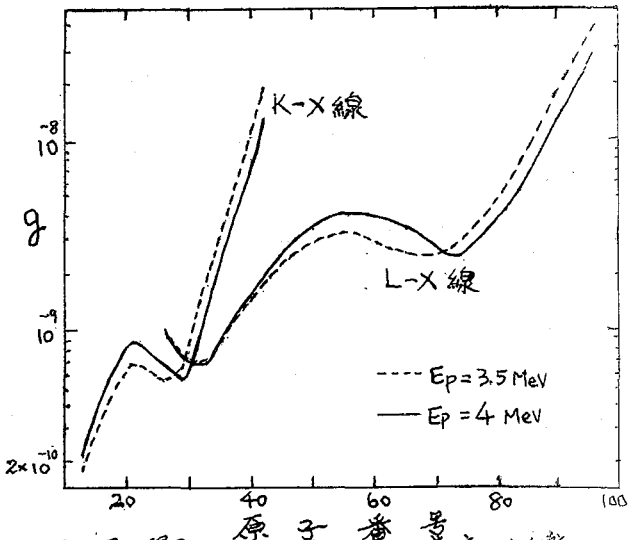
かる様に^{3}Heで照射した方が，バックグランド低いことがわかる。BEA（Binary Encounter Approximation[1]）によるイオン化断面積を採用しての上記10μm mylarを使用した際の感度を第3図に示す。Z=30（Zn）近辺を境として，原子番号がそれ以上の元素の測定にはLX線，それ以下の測定にはKX線を測定した方が感度がよいことがわかる。

試料中の元素の定量にはBEAの断面積を採用した以外，PbとCdに関しては蒸着によりセルフサポートのターゲットを作り Rutherford散乱により，ターゲットの厚さを測って検量線を作って定量をおこなった。なお濃度1.626 mg/mlの$Pb(NO_3)_2$の溶液0.015mlをmylar上に直径15mmに乾燥して作ったターゲットを照射した際，中心より端の方に濃くPbが分布し，その差が約2桁もあった。

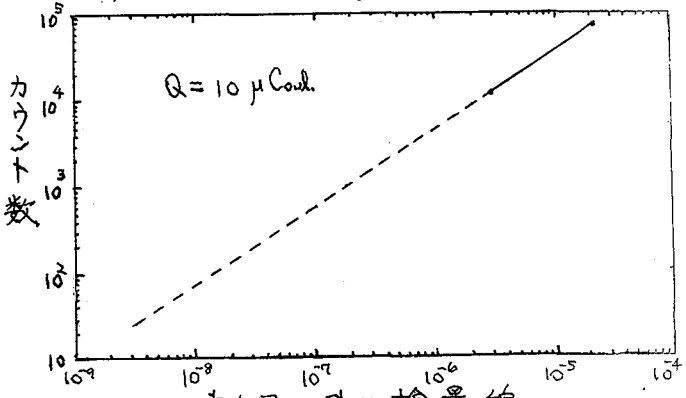
本実験の際の測定限界の一例をあげると：Alではk X線を測定して0.013ng，CdではL X線を測定して0.57ng，PbではL X線を測定して22ngであった。更に感度をあげるためにはbacking物質の選択が極めて大切で，できるだけ軽元素の物質で薄く，かつ熱伝導のよいものを用いることである。



第2図 バックグランドの比較



第3図 陽子のエネルギー変化による感度の比較



第4図 Pbの検量線

[1] J. D. Garcia
Phys. Rev. A 1, 280, 1402 (1970)