

B 会 場

APDC-700ホルム抽出法による属分離

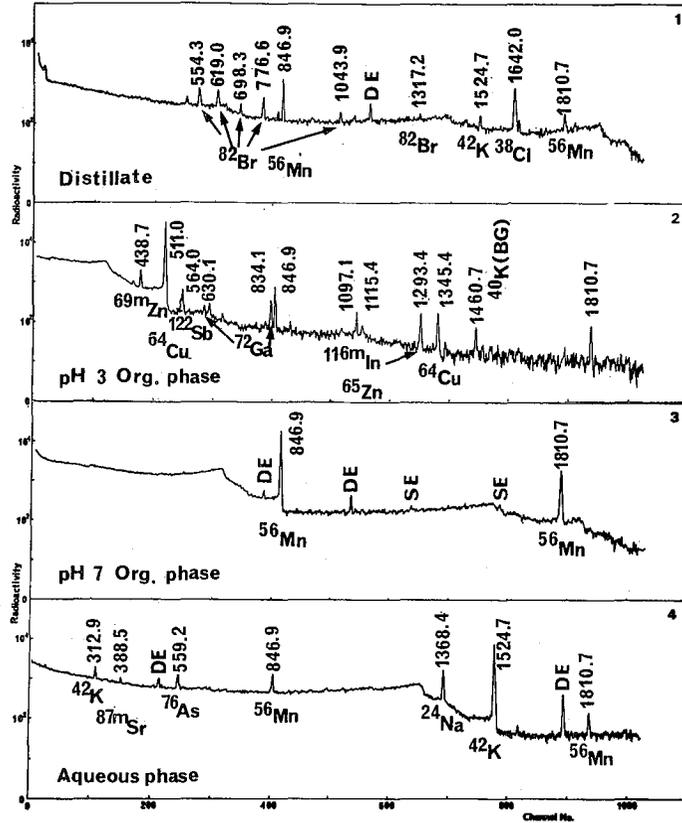
甲南大学理 日下 譲 辻 治雄 ○薬科宗博 佐川直史
 大阪府公衛研 大森佐与子
 神戸市環研 今井佐金吾

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} $\mu\text{cm}^2/\text{sec}$)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(Br10mg)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NH₄OHを加えてpH3.0に調節し、1% APDC溶液5mlおよびCHCl₃ 10mlを加え5分間振り混ぜ、CHCl₃層を分取し、水層はさらにAPDC 1mlおよびCHCl₃ 10mlで洗浄し、CHCl₃層は前の層に合わせる。次いで水層にNH₄OHを滴下してpH7.0とし、前記と同様に、APDC-CHCl₃による抽出を行なう。えらめたCHCl₃層はそれぞれ0.5MのKClおよびNaClを含むpH3および7の0.1M NH₄OAc性緩衝液5mlで洗浄したのち、水浴上で蒸発乾固させ、HNO₃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 1.332 MeV)付属1024チャンネル液高分析器を用いてγ線スペクトロメトリーする。KUR水圧輸送管(8.15×10^{13} $\mu\text{cm}^2/\text{sec}$)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 試料についてえらめた各属のγ線スペクトルを図1)

~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 、 ^{69}mZn 、 ^{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 、 $^{152\text{m}}\text{Eu}$ 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 $^{152\text{m}}\text{Eu}$ 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。



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 、 $^{152\text{m}}\text{Eu}$ 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 $^{152\text{m}}\text{Eu}$ 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
国内数値は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/m³)

属 核種	留出分		pH3抽出分			pH7抽出分	水層		
	^{38}Cl	^{82}Br	^{64}Cu	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	^{122}Sb	^{72}Ga	^{56}Mn	^{140}La	$^{152\text{m}}\text{Eu}$
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 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ^{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 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ^{124}Sb ^{198}Au	^{54}Mn	^{46}Sc ^{47}Sc ^{51}Cr ^{75}Se ^{86}Rb ^{134}Cs ^{140}La ^{233}Pa

1 B 2

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 〇 館 盛 勝 一 ・ 天 野 恕

目的：再処理廃液中の⁹⁰Sr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。

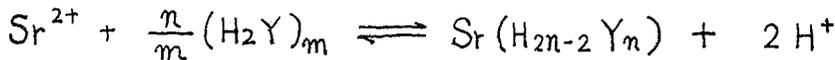
実験方法：DEHPA は米国 Union Carbide 社製試薬を、MEHPA は東京化成 K・K 製試薬をそれぞれ精製し、滴定法によって純度が 99% 以上である事を確認したものを用了。他の試薬は全て試薬特級または同相当品を用了。

Sr(II)トレーサは JRR-2 あるいは JRR-3 (中性子線束 $\sim 3 \times 10^{13}$ n/cm²·sec) で 288 時間照射した SrCO₃ を硝酸で溶解、蒸発乾固後水に溶解した ⁸⁵Sr 溶液を用了。抽出実験は全てバッチ法によった。放射能測定は、3" x 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 ⁸⁵Sr 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 けた以上も低くなった。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 によって抽出が抑えられた事から、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づくことを確かめる目的で、分配比の対数値と水相の pH との関係を見た。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。



そうすると平衡定数と分配係数は

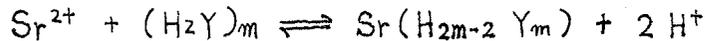
$$K = \frac{[Sr(H_{2n-2}Y_n)]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[Sr^{2+}]_{aq} [(H_2Y)_m]_{org}^{\frac{n}{m}}} \quad K_d = \frac{[Sr(H_{2n-2}Y_n)]_{org}}{[Sr^{2+}]_{aq}}$$

従って次式が得られる

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

$\log K_d [H^+]^2$ 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 はその状態のまま Sr²⁺ 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



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。

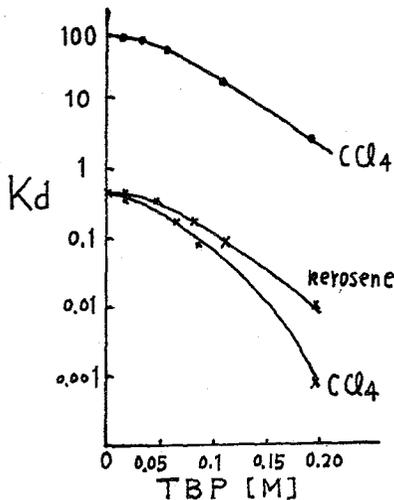


Fig. 1 Effect of TBP on Sr²⁺ extraction by MEHPA

● tartaric acid
x nitric acid

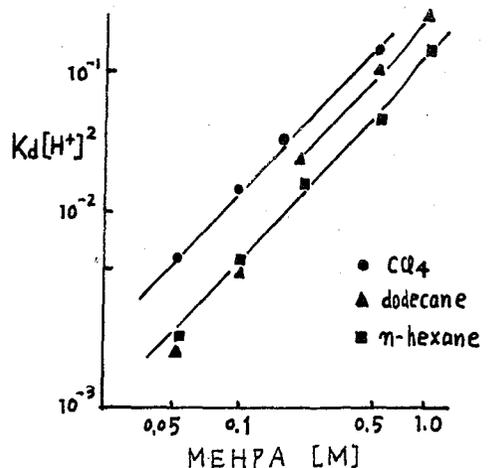
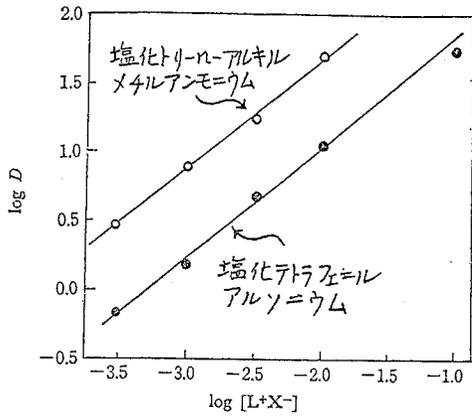


Fig. 2 Strontium extraction by MEHPA



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 ($2.0 \times 10^3 M$) 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を考えられるし、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

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>

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ヒ素 (AsO_3^{3-}) が抽出分離が可能であることが分った。

次にセレンの 0.01 M 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%, ヒ素 (AsO_3^{3-}) は ~0% でセレンとヒ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 HClO₄) でこの莫なお問題がある。

表-2

ターゲット試料液 HCl 濃度 (M)	抽出率 (%)	Se (%)	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	

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 TnOA-キレ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 (⁷⁶Se) は 6~8 M HCl ターゲット試料液から TnOA-キレレン系に定量的に (ヒ素と共に) 抽出され、抽出されたヒ素はこの有機相を 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 L TnOA の場合、水相への逆抽出を種々試みたが、いずれも (HNO₃, HClO₄, NaOH + H₂O₂) たかだが、10 数% の逆抽出率しか得られなかつた。

静大放射研 ○神原富尚 長谷川罔彦 吉岡満江 福岡達二

[I]: 昨年につ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Cl₂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(CHCl₃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)マラベル)の0.5~1M 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¹²⁵Sbあるいは¹²⁴Sb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返ることがわかる。またBPHA抽出分離のさいの誘発交換反応が比較的速いので振盪時間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

Table 1: Separation Procedure

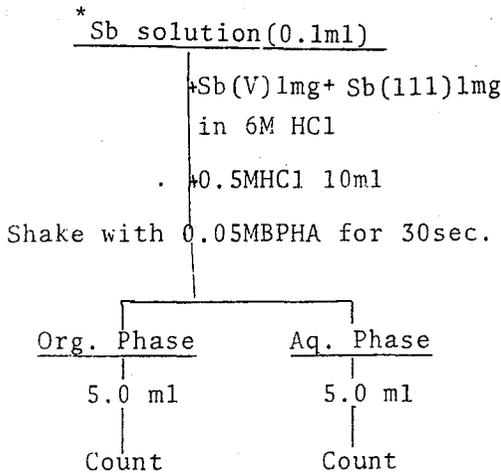


Table 2: Separation of *Sb(111) and *Sb(V) by Extraction

Sample Method	¹²⁵ Sb(111)† (%)	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 $^{125}\text{Sb(III)}$ と $^{125}\text{Sb(V)}$ との迅速で定量的な分離法としてほすぐれていた。

b) $^{125}\text{Sb(V)}$ (HCl 溶液) の煮沸還元による $^{125}\text{Sb(III)}$ の調製

^{125}Sb (1M HCl 溶液) を紫外線酸化したものを 5ml (≒ 6M HCl) とし、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 $^{125}\text{Sb(III)}$ 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 $^{125}\text{Sb(V)}$ の安定性

$^{125}\text{Sb(V)}$ の 6M HCl, 9M HCl, 11M HCl 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 $^{125}\text{Sb(III)}$ 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、6M HCl 中では 5 日にわたって変化がみられなかったが、9M HCl 中では $^{125}\text{Sb(III)}$ の生成率は $65 \pm 5\%$ で、11M HCl 中では $80 \pm 5\%$ 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 $^{125}\text{Sb(III)}$ の生成率が大であった。 $^{124}\text{Sb(V)}$ についても似たような結果を得たが $^{125}\text{Sb(V)}$ との有意な差は見出されなかった。以上の結果から $^{125}\text{Sb(V)}$ の 6M HCl, 9M HCl, 11M HCl 溶液をそれぞれ先エシヤ断し下状態で放置すると自己放射線酸化と Cl_2 による還元とが作用しある平衡状態に達すると考えられた。

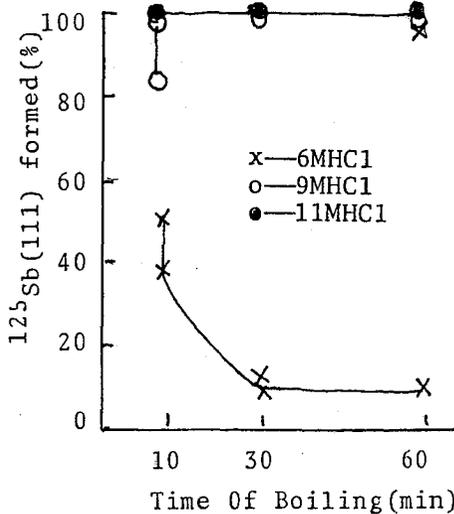


Fig. 1 Preparation of $^{125}\text{Sb(III)}$

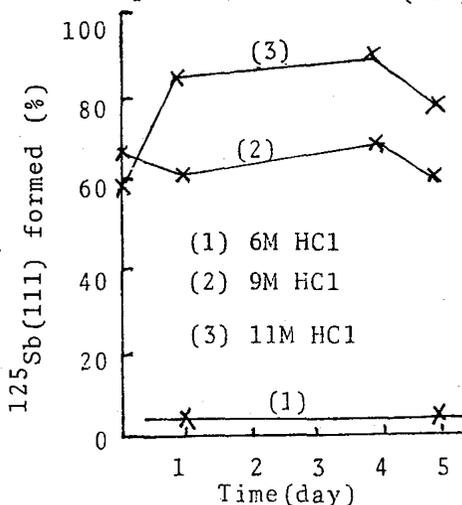


Fig. 2: Stability of $^{125}\text{Sb(V)}$ in HCl

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。

東北大金研 ○川筋伊佐務 鈴木進

(目的) 水溶液中におけるマイクロ量の Pa を定量的に4価に還元する方法として現在まで Cr(IV) 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(IV) 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(IV) は Pa(IV) の分配比に影響を及ぼすため、 Cr(IV) 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(II) の共存下での Zn-Hg 還元を試みたところ、 Cr(IV) は TTA に Pa(IV) と共に抽出されるのに対し、 Eu(II) は $1 \text{M} \sim 10^{-2} \text{M}$ 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當濃度の Eu(II) 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、適當濃度の 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) の分配比の変化を調べた。このとき TTA- Pa(IV) キレートベンゼン相中における安定性をしらべるため、約 $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 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) の影響を調べた。その結果図 3 に示すように $2 \times 10^{-3} \text{M}$ から $4 \times 10^{-2} \text{M}$ 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 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 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 478nm および 740nm の時間的变化をみた。その結果 TTA とキレートしている Pa(IV) の酸化速度は約 $1\%/\text{hr}$ であった。

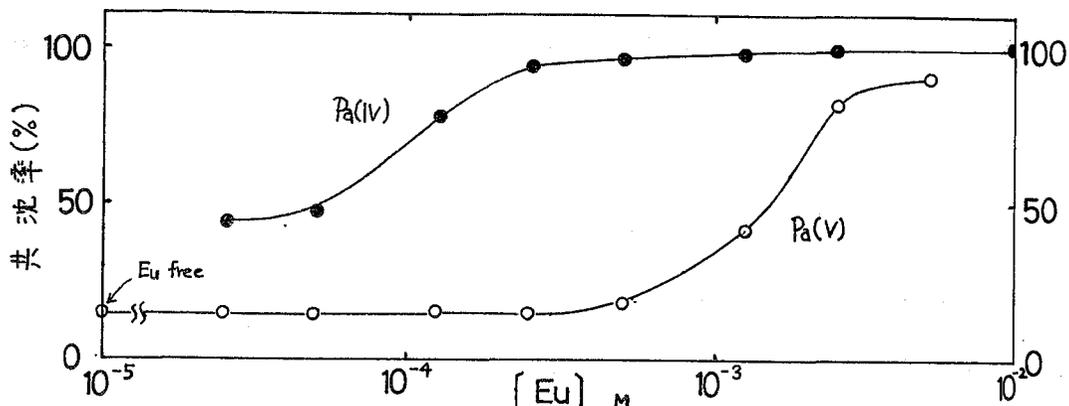


図1. Eu濃度によるPa(IV)およびPa(V)のThF₄共沈率の変化
 ● : Pa(IV) 1M HClO₄ ○ : Pa(V) 0.3 M HClO₄

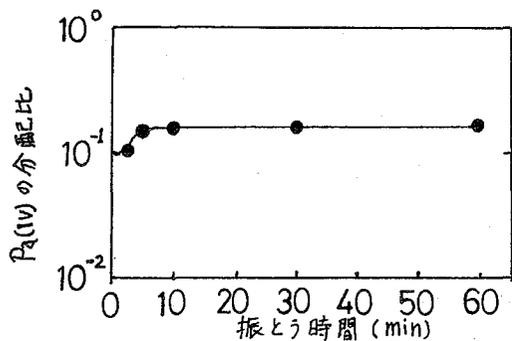


図2. 振とう時間によるPa(IV)の分配比の変化
 有機相: 0.1M TTA-ベンゼン, 水相: $\mu=2$, 1M HClO₄

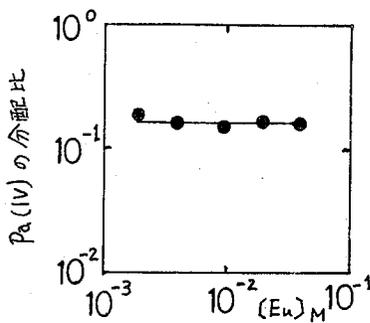


図3. Eu(II)濃度によるPa(IV)の分配比の影響
 有機相: 0.1M TTA-ベンゼン, 水相: $\mu=2$, 1M HClO₄

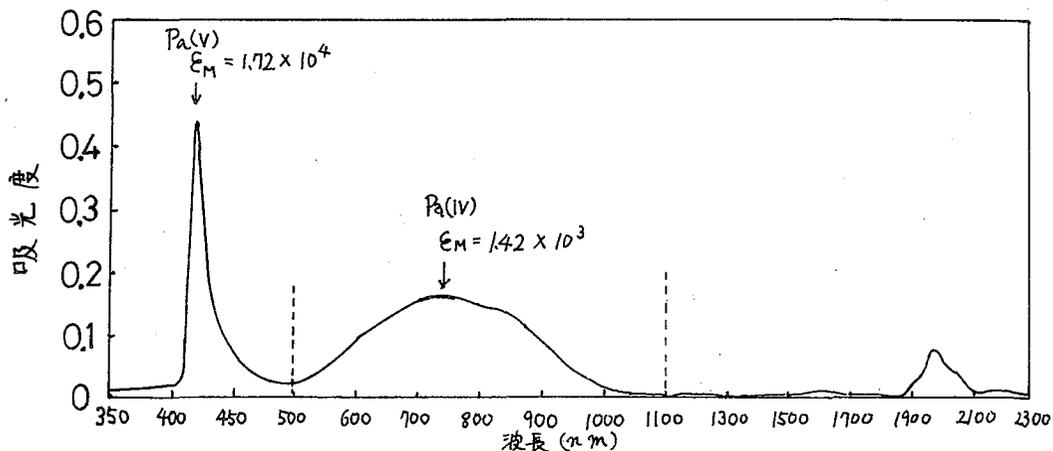


図4. Pa(IV)およびPa(V)のTTAキレートのスเปクトル
 $[Pa] = 1.35 \times 10^{-4} M/L$

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ポルトニウム元素は、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、0.1 M 塩酸を含む 10 M 塩化リチウム溶液、あるいは 2-5 M チオシアン酸アンモニウム溶液を溶着液とする陰イオン交換、ならびに、12.5-13.3 M 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液にアルコールを添加することが試みられた。超ポ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、必然的に溶着曲線の右向き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着液の開発も必要であるが、一方、溶着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、市販の濃塩酸を溶着液とした超ポ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、通常の構造のダイサイオン 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サイオン 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、濃塩酸に煮した状態に、内径 4 mm のガラス管に高さ 240 mm 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}Pr 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 0.1 ml をイオン交換樹脂カラムの上端に加え、同じ樹脂を上 5 mm 厚にのせて試料吸着帯を覆い、

次に特級試薬濃塩酸(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_{Am}^Y	N'
1	DOWEX 50 X-12, $\leq 35 \mu$	0.76	7.0	19.3	2.7	36
2	DOWEX 50 X-4, $\leq 35 \mu$	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、低架橋度のものが、分離係数は若干減るが理論段数はずつと大きい。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、かつ溶離液流速が速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比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(DVB10%)にもかわらず、分離係数がかえっ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か、他のものを用いた場合に比べて著しく減少し、総合的分离性能は最も優秀であった。

以上の結果をもとに、グアイオン CPK08, 35 μ , 4mm径 x 20cmカラムを用いて、超ポルトニウム元素(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、次にランタノイドを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。

(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、液殿法、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 を予の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とき最終目標として、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木素、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、濾過し易い液殿が生じた場合、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、一定時間振り混ぜたのち遠心分離(5000rpm, 2分間)し上澄夜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 であった。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、あまり高くない、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ったが、 ^{85}Sr に対する分配比は、あまり高くなかった。リン酸1木素塩はカルシウム、銅を除いては吸着率が低かった。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った。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った液殿の分配比が最も高かった。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った。演着らが実験を行なった範囲内で、水溶液、0.1M HNO_3 中における ^{85}Sr の分配比がともに高かったのは、リン酸銅、ピロリン酸ジルコニウムの2つであった。

(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ノ木素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。ついで出芽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

表 出芽物質の添加比率と ^{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	吸着率(%)		添加比率	吸着率(%)	
$\frac{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$	水溶液	0.1M HNO_3	$\frac{\text{ZrOCl}_2}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$	水溶液	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			

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。0.1M硝酸中では硝酸銅、リン酸ノ木素2ナトリウムを1:3の割合で加えて作った液殿の吸着率が97%で最も高かつ

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着しく変わった。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つた。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、0.1M HNO_3 中の ^{85}Sr はほとんど吸着しなかつた。なお等量加えて作った吸着体では0.1M 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液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液殿は作れなかつた。以上の検討の結果からリン酸ノ木素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液殿を使って次の実験を行なった。

(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0.1M 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までの向では、担体を加えない場合の吸着率と変わらなかつた。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つた。

(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 $\log K_d$ 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つた。

(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つた。0.1M 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、0.1M 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、0.1M HNO_3 中でそれぞれ吸着された。

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クロンの影響

(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を利用するための第一歩として、オキシゲ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, Sr, Ce, Ru等は、オキシゲ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、ククロンの効果についてしらべ、オキシゲ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}Sr , ^{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。その他、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 $300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ 、平均孔径 90 \AA の $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 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、 0.2 g 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、クク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 の吸着挙動を表ししめす。

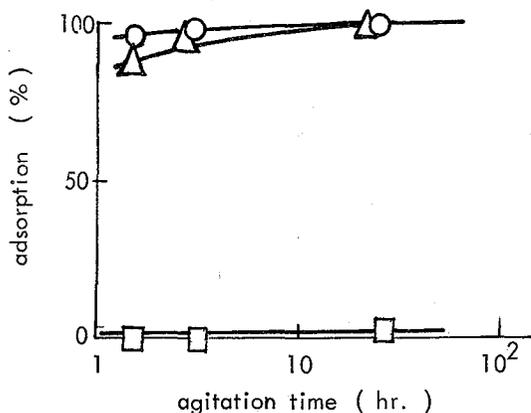
^{60}Co はXAD-2それぞれ自身にはほとんど吸着されないが、オキシゲンの場合と同様に、ククロンを加えることにより、酢酸アンモニウム溶液および海水中から、比較的短時間でほぼ定量的に吸着されるようになる。同様の傾向は、 ^{59}Fe , ^{95}Sr , ^{106}Ru , ^{144}Ce 等でも認められた。また、塩酸溶液中からは、 ^{60}Co がククロンを加えてもほとんど吸着されないのに対し、 ^{59}Fe および ^{95}Sr は、高い吸着率をしめ

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ハ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、クハ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。

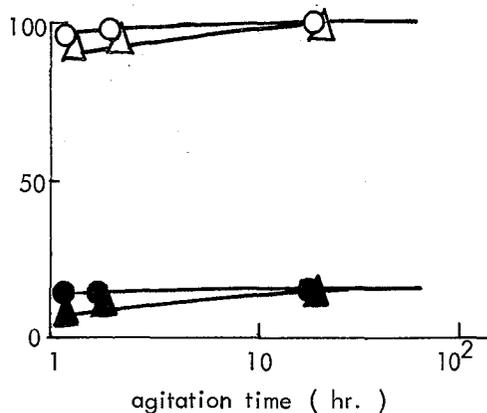
Adsorption of ^{60}Co on XAD-2



○ 1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
 △ sea water
 □ 1N HCl

} with cupferron

Effect of Cupferron



○ pH 7 } with oxine
 △ sea water }
 ● pH 7 } without oxine
 ▲ sea water }

Effect of Oxine

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 渡利一夫 今井靖子 伊沢正美 : 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)

熊大工 ○大古債美子, 大古昭, 京大原子炉 玉井忠治,
阪大工 品川睦明

錯化剤を用いる濾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いた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、 $[\text{DTPA}] = 5 \times 10^{-3}$ M, $\text{pH} = 1.7$ 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37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) はまだ存在するか、 ^{143}La は大部分崩壊して ^{143}Ce ($T_{1/2}$: 33日, 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るれば、 ^{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。

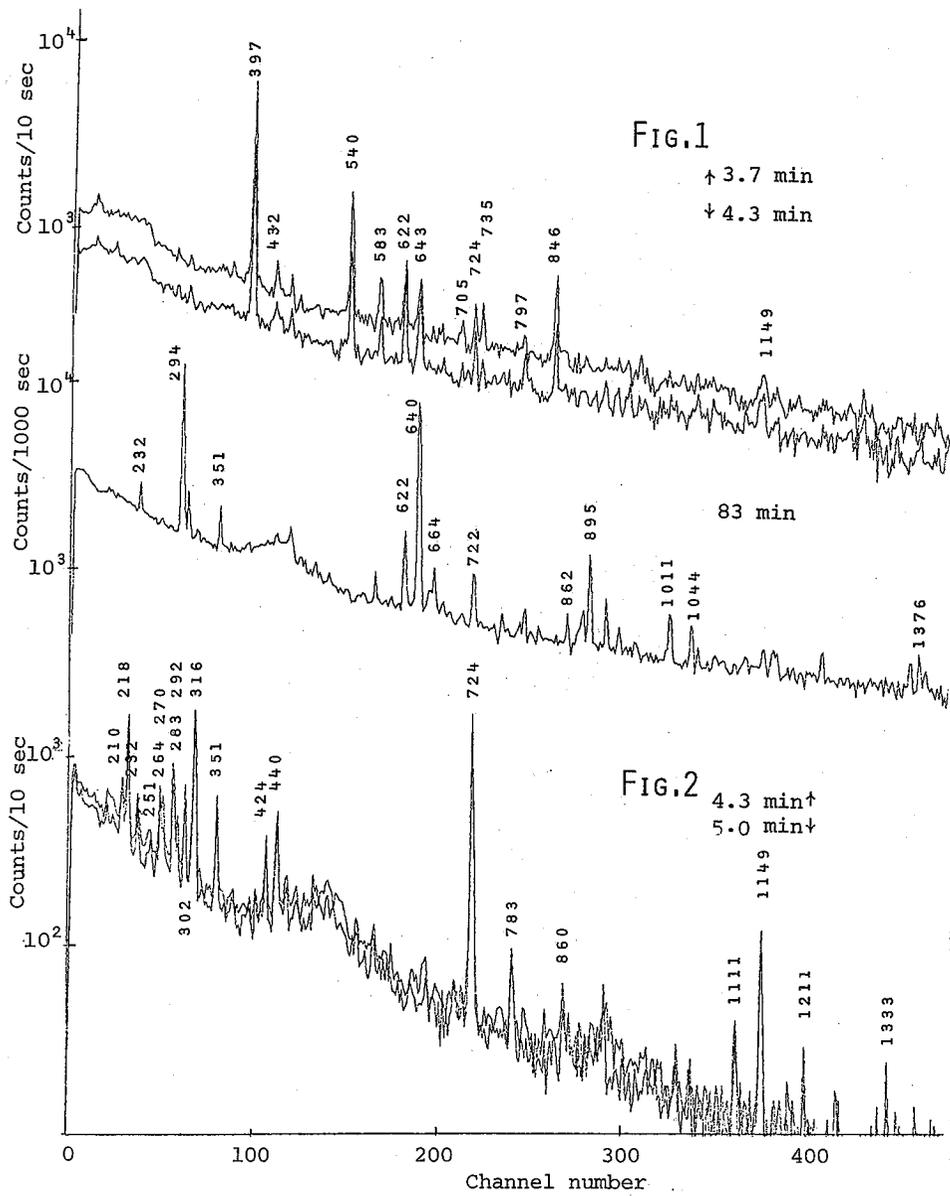


Fig.2に
照射後4.3分
と5.0分に測
定したCeの
γ線スペク
トルを示す。
図中に示さ
れた光電ピ
ーク、210、
218、251、
264、316
keVは半減
期14分の¹⁴⁶
Ceに、232、
283、351、
424、440、
724、860、
1149keVは
3分の¹⁴⁵Ce
に帰属され
る。302keV
のピークは
測定初期
に若干の生
長が認めら
れ、その後
2.3分の半減
期で崩壊す
ることから

¹⁴⁸Prのピークと考えるべきであり、すでに¹⁴⁵Ce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¹⁴⁸Prのピークが生長する現象は、¹⁴⁸Ceの存在を示唆
するものと思われる。Fig.2に示した2つのスペクトルの比較から、270、292keV
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¹⁴⁸Prと2.9分の¹⁴⁹Pr以外に短
寿命核種は見出されなかった。

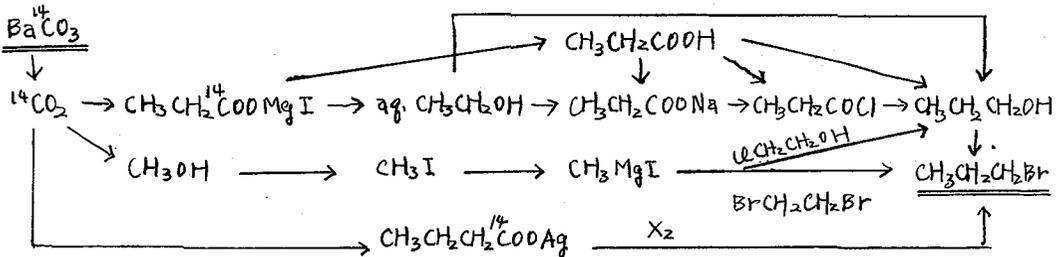
(京大原子炉) ○北岡祥伯, (Brookhaven Natl. Lab.)

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, ¹⁴C と ³²P で二重標識された化合物を合成し, ³²P の ³²S への崩壊後に残された崩壊生成物を¹⁴C 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のため, 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。

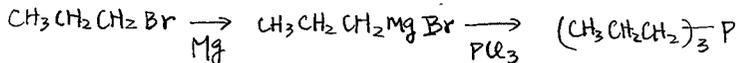
実験と結果

放射性核種を効率よく利用するためには, 出来るかぎり高收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收率が異なるため最高收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¹⁴C と ³²P 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, 少量で高收率でえられる実験法を考察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, ¹⁴C 源として Ba¹⁴CO₃, ³²P 源として ³²PCl₃ 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



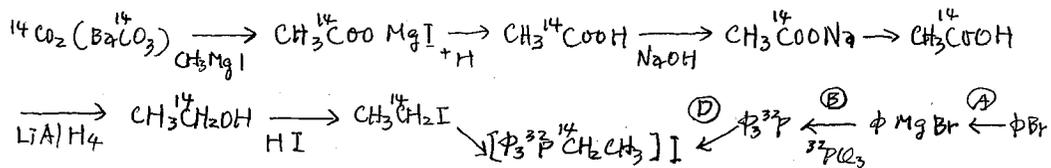
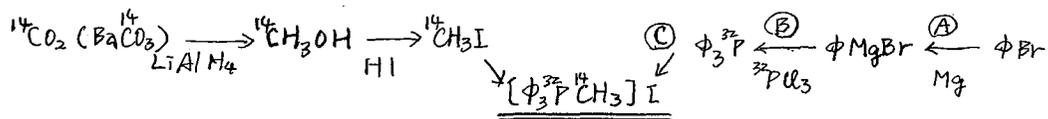
定はガスクロ, NMR, IR, 融点, 元素分析によった。

このようにして得られた n-プロピルブロミドと PCl₃ とのグリニャー反応から



トリ n-プロピルホスフィンを收量よく生成する反応条件を検討したが, 11がれか一方の試薬を多くして生成物の收量高めることは, 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收量を与える実験

条件を検討した。その結果、n-プロピルブロミドとPCl₃のモル比は5:1で、PCl₃については30%の収率で、n-セ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、BaCO₃からの収率は数%になった。この程度の収率では2ヶ月の3Pの崩壊を待って崩壊生成物をラジオが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。次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⑥については、PQ₃とφMgBrとのモル比が1:8で60分、15°Cの条件が好収量を与えた。また、③④の反応については、極性溶媒であるクロホルムを使用するとよりよみが分った。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のが今回の実験がはじめて明らかになった。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、次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がスクロマトグラフィーで検出することにした。

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

1 B 11

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 ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ によつて生ずる反脱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脱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 $10^3 \sim 10^4$ mmHgの空気減圧下に封入した。これらにTRIGA MARK II原子炉(立教大原研)で 5×10^{14} n/cm²sec の中性子を6時間照射した。照射後、アンプルを密封して、すぐに非放射性的のベンゾニトリル、トルエンの等モル混合溶液をキャリアーとして加えた。この反応混合物から炭酸リチウムを口過法によつて除いた後、反応液から蒸留によつてトルエン、ベンゾニトリルを得た。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、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的の同一化合物で希釈して、それよりメジロモアセトアニリド、2,4,6-トリブromo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
メジロモアセトアニリド	8.08×10^6	4.62×10^6
2,4,6-トリブromo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
ナブロモアセトアニリド	1.03×10^7	5.55×10^6
2,4,6-トリブromo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。

既報の結果をも合わせて考察を加える。

- | | |
|---------------|-------------------|
| 1) 渡口, 森川, 島村 | 第14回放射化学討論会(1970) |
| 2) 渡口, 森川, 島村 | 第15回放射化学討論会(1971) |
| 3) 渡口, 森川, 島村 | 第16回放射化学討論会(1972) |

○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³⁵Cl(n,p)³⁵S反応により生成する³⁵S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>CH₃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³⁵S原子が挿入する割合はほぼ1:1であった。また50%水溶液で照射時間を変えたと、>Hから>SHが生成する収率に変化が認められた。このことから>Hに³⁵S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。

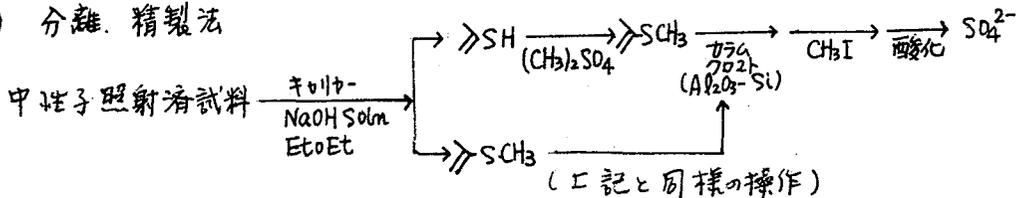
これらの結果より³⁵S原子が>Hに挿入する場合と>CH₃に挿入する場合とでは挿入の型式が異なるものと思われる。

Larry B. Church等はアロハンの1位のC-H結合に³⁵S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、これによると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ArEを加えるとその比は更に大きくなる。このように³⁵S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>CH₃でも³⁵S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 Radiolchimica Acta 16 55 '71)

今回は濃度効果および酸素効果、更には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、キャリア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: $7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$. 290時間: $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$.
- (4) 分離、精製法



表I 濃度効果の収率(%)

照射 材料	H塩酸塩					CH ₃ 塩酸塩					
	290hr		20min			290hr		20min.			
濃度 %	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
>SCH ₃	-	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		CH ₃ 塩酸塩	
	20min.		20min	
>SH	2.4	4.4	1.2	1.0
>SCH ₃			1.2	1.3

表III 50%水溶液のスカベンジャー効果の収率

照射 材料	H塩酸塩					CH ₃ 塩酸塩				
	O ₂ ガス			NOガス		O ₂ ガス			NOガス	
濃度 %	72	94	191	5	50 150	8	100	5	50 150	
>SH	2.0	0.3	0.05		0.2	0.9	0.5			
>SCH ₃						0.8	0.5			

(結果) (1) 固相 20分間照射の場合 >H および >CH₃への³⁵Sの挿入の割合は $\frac{>SH}{>SCH_3} \approx 3$ であり >Hの方が >CH₃結合よりも挿入し易い。これは³⁵S原子が >SH結合へ挿入する場合、溶液の結果から推察して thermal 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る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に差があると予想したが 50~75%の濃度範囲では大至相違はないように思われる。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³⁵S原子が thermal 反応で挿入するのでないことを示唆している。

(3) スカベンジャー効果 >Hに³⁵S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 反応が大至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³⁵Sが挿入する場合には酸素効果の影響は見られず >CH₃への³⁵S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³⁵Sの挿入の比は全体的には >Hへの挿入の方が大至のホット反応による直接挿入の比は >CH₃の方が大至のことになった。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。

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狀態が異なるので、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。

²³⁵U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板に附着させた酸化ウラン (²³⁵U 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 $10^{19} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, 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驱体を含むエ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

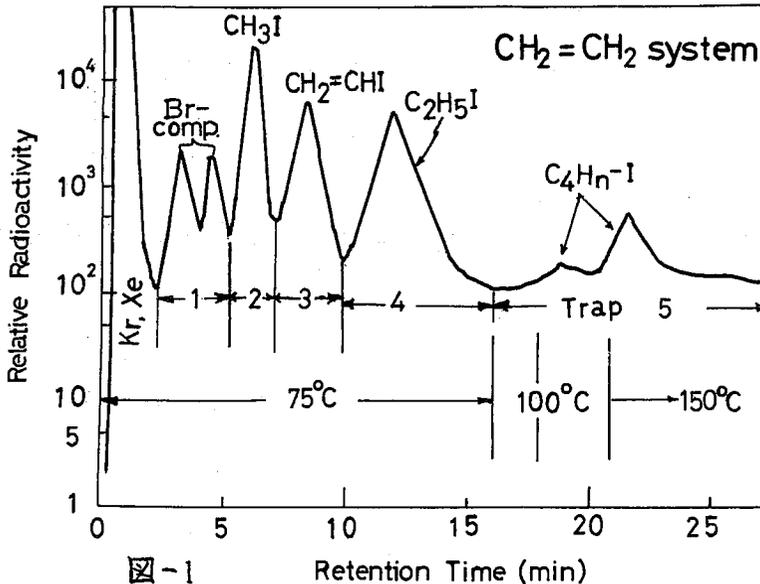


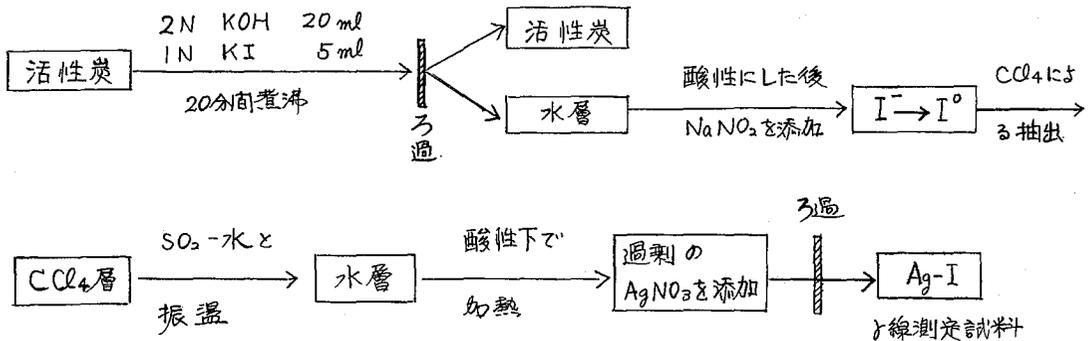
図-1

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。

b) 次に同量のガスを活性炭に吸着させ, 全ヨード測定を試料とした。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-同位体の性質と有核収率

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)で求めた有核成分と無核成分の比の補正を行なえば気体有核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核収率を示している。また表-2に $CH_2=CH_2$ に対する結果の一例を掲げる。

表-2 有核生成物収率

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ものに対し、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).

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

1 B 14

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も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抜にあたり、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)、臭化ペンチモン(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。これらの反応系に対する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)、臭化ペンチモン(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を60-90分間暗所に保存した(室温: 約20°C)。 ^{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°C)または包接化合物クロマトグラフ法¹⁾(固定相: [Ni(SCN)₂(4-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 PBr₃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⁾ SbBr₃系においてハロゲン分子(Br₂, I₂)またはハロゲン原子分子(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-Iyer⁴⁾の結果(SrBr^{80m}Br(I.T.))とともに表1に示す。SbBr₃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)との間に相関係がみられるが、これらが収率決定の主要因子では無いことを意味している。PhRにおける収率の増加の傾向はI_p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I_pとの間に相関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見つけた。このことは*Br for H過程のほか*Br for X過程が存在するためであると考えられる。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SbBr₃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の生成機構としてピリヤード球型衝突および励起中間錯体を経由する機構を比較考えられた。

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1. アルキルベンゼン系におけるOY_{hot}

反跳源 \ PhR	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.

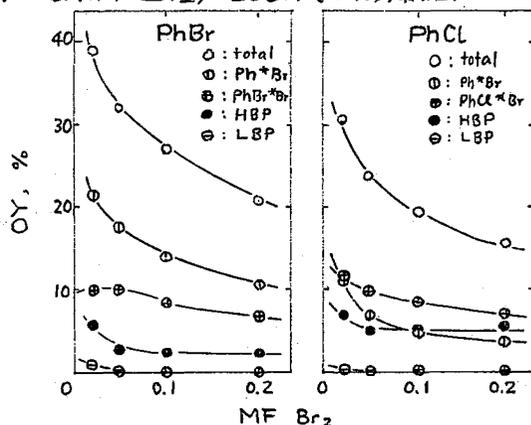


図1. SbBr₃-PhX系における臭素スカベンジャー曲線.

表2. PhBr系における生成物分布

反跳源 \ 生成物	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) ⁸¹Br(nr+IT)⁸²Br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, Radiodrem. Radioanal. Letters, 2, 1 (1971).

気相系, 臭化エチルにおける $^{79}\text{Br}(n, \alpha)^{80m}\text{Br}$ 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 Acceleratorを用いる手法, (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-説を用いて求める手法の三法がある。(1)についてはWolfgang¹⁾らによるCyclohexane等の報告があり, (2)にはPolanyi²⁾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 $^{79}\text{Br}(n, \alpha)^{80m}\text{Br}$ 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)の手法により ^{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 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}^{80m}\text{Br}$ を生じ, これは一分子分解により $\text{C}_2\text{H}_3^{80m}\text{Br}$ 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 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4^{80m}\text{BrBr}$ 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, $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ は充分なキャリア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 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, 親分子の $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CH_2Br_2 , $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$ 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なることが認められる。しかしながら注目している $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ と臭素とは定量的に反応し $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$ にはならず, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ 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。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ と $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ の収率は圧力の増加に伴って減少したが, CH_3Br と $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ の収率は増加を示し, $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 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奪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-C₂H₄Br₂とC₂H₃Br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-C₂H₄Br₂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。一オ C₂H₃Br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、2C₂H₃Br + 1,2-C₂H₄Br₂は全圧力の下で一定とならず0.5から15cmの範囲では減少し励起分子がC₂H₃Br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CH₃Br, C₂H₃Brの収率が非常に大きく、1,2-C₂H₄Br₂の収率は小さく、分解生成物のC₂H₃BrのH脱離または1,2-C₂H₄Br₂のC-C結合切斷の分解反応が考えられる。このC₂H₃Br以外へ分解する分解過程は不明であるが、全圧力下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。エネルギー分布関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関数の範囲は2.7から3.5 eV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¹⁸Fの6.7 eVよりは低い値であるが³⁸Cl, ³⁹Clの3 eV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。

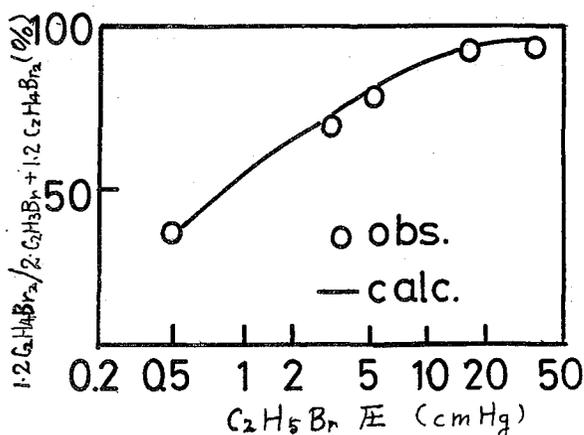


図 励起分子の安定化確率

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 , $^{83m}\text{Se} \xrightarrow{\beta^-} ^{83}\text{Br}$ 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)・木曾義之・松下鉄治・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_3^- , IO_2^- の化学形のもものが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_3^- , 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因りなく, 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方がいにより差がある結果と異なることに存る。したがってこの原因を明らかにするためには, 照射試料中に含まれるSeとBrの各化学種を濾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 $2.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 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。分離方法としては濾紙(東洋濾紙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。2 μl の試料を濾紙に着点後, 電解槽にセットして, 電位勾配4000V/30cmで5分間泳動した。泳動後濾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べた。泳動帯のBrとSeの核種の同定およびその強度はCambera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。

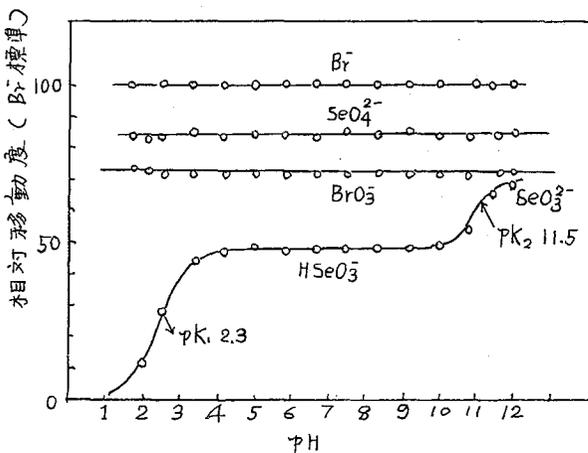


図1 相対移動度とpHの関係

結果と考察 照射試料濃度が $2 \times 10^{-2} M$ 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。 $8 \times 10^{-2} M$ 以上の流動試料濃度とするとターゲット化学種の流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 pK₁ 2.3 (文献値 2.45) と pK₂ 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%²⁾ 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なった結果となった。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むおよび交換反応を利用した化学分離であったため、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学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 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。

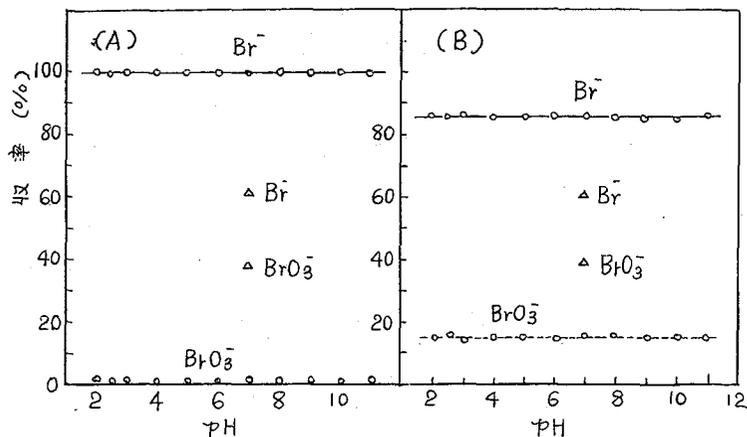


図 2 Br^- , BrO_3^- の相対収率と pH の関係
(A) 照射試料: K_2SeO_3 , (B) K_2SeO_4 , Δ 文献値

- 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).

(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て、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 $110^{\circ}C$ で乾燥して α 形混晶を、さらに $300^{\circ}C$ で真空加熱して β 形混晶を得た。混合物試料は① $\alpha-CoPc$ と $\alpha-CuPc$ 、② $\beta-CoPc$ と $\beta-CuPc$ 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/cm^2 で加圧して調製した。厚さは $50\sim 70\text{ mg/cm}^2$ 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 $7 \times 10^{13}\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$)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、生成する沈殿を分別する。沈殿と母液の ^{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、 $\alpha\text{-CoFe}$ と $\alpha\text{-CuFe}$ 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 $\beta\text{-CoFe}$ と $\beta\text{-CuFe}$ 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。

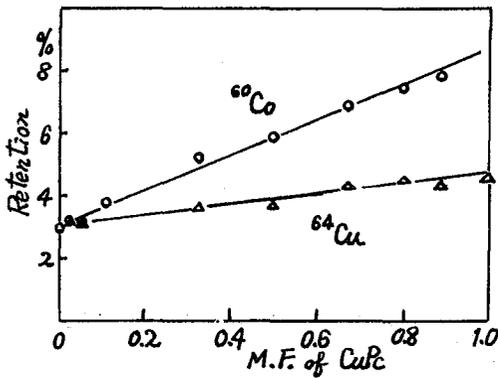


図1. α 形混晶における ^{60}Co と ^{64}Cu のリテンション

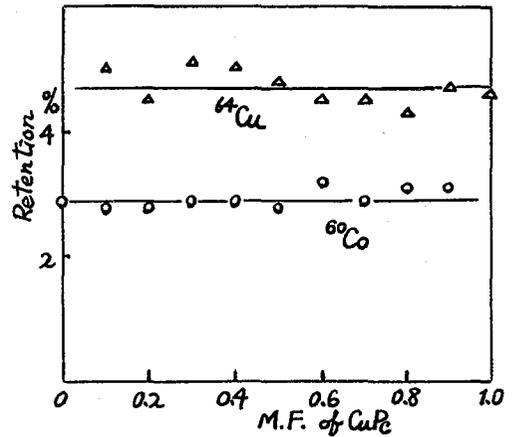


図2. $\alpha\text{-}\alpha$ 形混合物における ^{60}Co と ^{64}Cu のリテンション

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-PCl_2 , $\text{Th}(\text{acac})_4$, $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ 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、さらにアメリカ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時間程度攪拌する。合成した試料($\text{Pr}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, $\text{Sc}(\text{dpm})_3$)は、 180°C , 2hrの昇華で精製した。混合錯体($(\text{Pr}+\text{Eu})\text{X}(\text{dpm})_3$, $(\text{Pr}+\text{Eu}+\text{Sc})\text{X}(\text{dpm})_3$, $(\text{Pr}+\text{Gd})\text{X}(\text{dpm})_3$, $(\text{Pr}+\text{Yb})\text{X}(\text{dpm})_3$)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。 $(\text{Pr}+\text{Eu}+\text{Sc})\text{X}(\text{dpm})_3$ 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($170\sim 180^\circ\text{C}$, $\sim 10^{-3}$ 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 $\text{Ge}(\text{Li})$ 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

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

(2). 混合錯体の核反応に伴う効果

$(Pr + EuX)(dpm)_3, (Pr + Eu + Sc)(dpm)_3, (Pr + GdX)(dpm)_3, (Pr + Yb)(dpm)_3$ 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 の収率が大き、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。

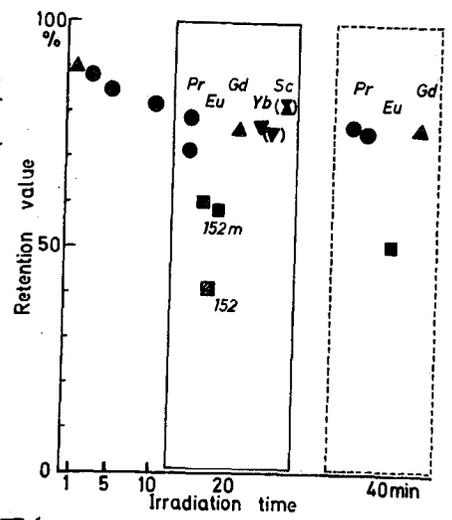


図 1. Each compound irradiated separately

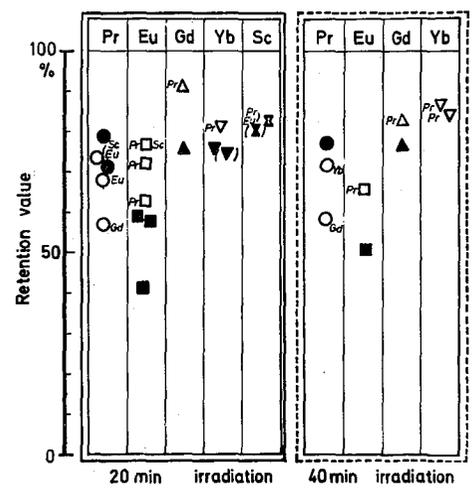


図 2. Irradiation of composite compounds (●■▲▽□: irradiated separately)

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) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 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

$\text{Cr}(\text{acac})_3$ を JRR-2 で2分間、ドライアイス温度を照射した。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アセチルアセトナ-ベンゼン溶液)に溶解後、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ および $\text{cis-Cr}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2^+$ を担体として含む 10^{-3} M 過塩素酸溶液と振り混ぜて、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 cm ϕ \times 20 cm)を用いて、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 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, 7 cm ϕ \times 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 $\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2^+$ を、次に0.2M NaCl - 10^{-2} M HClO_4 溶液により $\text{Cr}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ を溶離し、最後に1M NaCl - 10^{-2} M HClO_4 溶液により $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ を溶離した。

^{51}Cr の放射能は、well-type $\text{NaI}(\text{Tl})$ シングルチャンネル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 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 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、 $\text{cis-Cr(acac)}_2\text{aq}^+$ 、 Cr(acac)aq_2^{2+} および Cr(aq)^{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^{2+} および Cr(aq)^{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、 $\text{cis-Cr(acac)}_2\text{aq}^+$ の他、 $\text{trans-Cr(acac)}_2\text{aq}^+$ 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、 $^{51}\text{Cr}(\text{tta})_3$ 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。

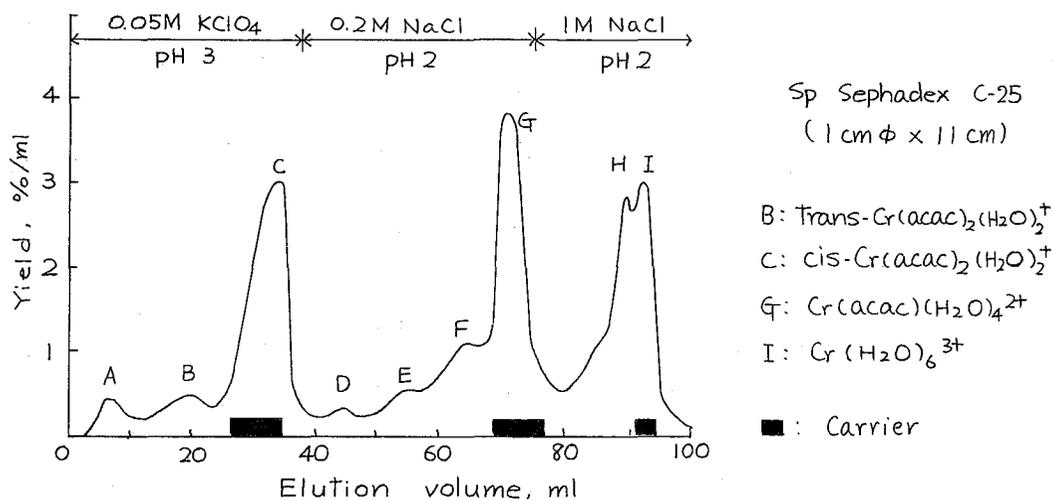


図1. 水相に抽出された ^{51}Cr の分離曲線 (初期収率)

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 バンゼン

*2 バンゼン; 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

$^{133}\text{Te}^{m,g}$ 崩壊.

東大原研 西 朋太, 藤原 一郎, 今西 俊嗣, 森山 崇夫

目的: $^{133}\text{Te}^{m,g}$ 崩壊で生ずる γ 線の相対強度 ω は長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 線の絶対強度は長く定まっているので, これを基として $^{133}\text{Te}^{m,g}$ の γ 線の絶対強度を定めた。また内部変換の化学効果を利用して, $^{133}\text{Te}^g$ を $^{133}\text{Te}^m$ から分離し, $^{133}\text{Te}^m$ 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: $^{233}\text{U}_3\text{O}_8$ (^{233}U は $12100\ \mu\text{g}$) を京大原子炉 Pn-2 気送管で 30 分間照射し, 約 1 瞬内冷却後, 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 $10\ \text{mg}$ を入れた $3\ \text{M} \cdot \text{HCl}$ 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 1×8 のイオン交換樹脂カラム ($2.0\ \text{cm}$ 中 $\times 3.0\ \text{cm}$) 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, 一方はそれぞれ 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 -4K PHA 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, $^{133}\text{Te}^g$ (半減期 12.5 分), $^{133}\text{Te}^m$ (半減期 55.4 分) の崩壊がほとんど完全にすんだ時点で, $^{133}\text{Te}^{m,g}$ 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: $^{133}\text{Te}^{m,g}$ の放射平衡状態での γ 線の絶対収率 ϵ_i^m は

$$\epsilon_i^m = \frac{\epsilon_k \eta_k^I}{\epsilon_i} \frac{\lambda_I}{\lambda_m - \lambda_I} \left[1 + \frac{\lambda_m b_{IT}}{\lambda_g - \lambda_m} \right] \frac{[A_i] \lambda_m}{[A_k^I] \lambda_I} \quad (1)$$

$$\eta_i^g = \frac{\epsilon_k \eta_k^I}{\epsilon_j} \frac{\lambda_I}{\lambda_g - \lambda_I} \frac{[A_i] \lambda_g}{[A_k^I] \lambda_I} \quad (2)$$

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 を示す添付である。 $[A]_\lambda$ 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

[A₆₊]と9は

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

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

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

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

$$\frac{[A^{IT}]_{\lambda_m}}{[A_i]_{\lambda_m}} = \frac{\epsilon_{IT} \cdot b_{IT} \frac{1}{1+\alpha}}{\epsilon_i \eta_i^m} \quad (5)$$

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Fig. 1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.
$^{133}\text{Te}^m$	55.4 min	913.0	0.88 ± 0.04	$^{133}\text{Te}^g$ 0.29 ± 0.01	1.3 ± 0.1
$^{133}\text{Te}^g$	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 $^{133}\text{Te}^m$ および $^{133}\text{Te}^g$ の生成量を測定し、 ^{133}Sb の ^{133}Te アイソマー

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

への分岐比を定めた

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

核分裂によって生成する Te 核種の化学形態。

2 B 5

京大原研 西 朋太、藤原一郎、今西信嗣、森山裕文。

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す実験を行った。

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、KUR の氣送管 (Pn-2) で 5 MW 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 10 mg づつ加え、6 N HCl 溶液として、Dow-EX 1x8 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、6 N HCl で洗って後、0.2 N 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+} の形をとっているが、 ^{131g}Te では Te^{4+}

に多くの方が多いため、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+} の化学分離が終わった時点のものである。予備実験によつて、6 N 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+} の形をとることがわかつている。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。したがつて照射の終了から分離までの崩壊で生成した 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
 定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るところに
 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
 核種の累積収率又は独立収率を用いて、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収率(%)の形にして、
 核分裂で独立収率の形で生成したTe核種が Te^{6+} , Te^{4+} の形に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
	Independent 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
 それぞれの独立収率に
 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
 し引かれたために少な
 なる値となつて、まあま
 あ零に近いと云つてよ
 い。しかしむしろは
 Te^{6+} の値はすべて多少
 独立収率より大きい傾

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の一部が照射後も 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 実験の条件で Sb から崩壊
 したものが Te^{4+} の形となり、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 となつて Table I の値 / 0.34 とはいちじる
 しく相違する、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つて居らず、かなり異
 常の認められる領域に一般的なか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+} の比は大きく替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、これ
 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。

^{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 壊変にもとづく 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 Ersler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、 $^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ 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の亚克力槽をステンレスベース上においた金又は銀蒸着ポリエチレンフィルム上にネオプレン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 $\alpha/\text{M HCl}$ 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1つ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包み固定した。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 の自然析出は Po の精製、濃縮や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攪拌操作により 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攪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攪拌した時よりも長い間、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、空气中に放置した場合には ^{210}Po 原子の放出は少く、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.では空气中の10倍、更に真空度が上昇して 10^{-2} ~ 10^{-5} torr.の領域では、ほぼ一定の ^{210}Po 原子の放出が壊変毎に起っておりその値は $2\sim 8\times 10^{-3}$ 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438 $^{\circ}$ ($7.44\mu\text{g}/\text{cm}^2$)の値が得られた。

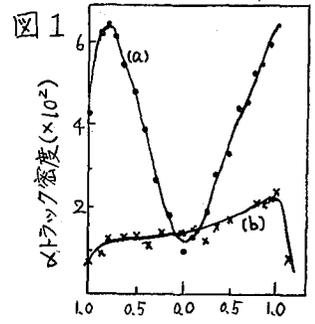


図1 (a)回転子を利用 (b)静止のまま放置

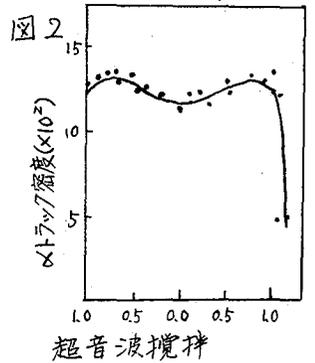


図2 超音波攪拌

表1 ^{210}Po α 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 (cpm)	真空度 (torr.)	捕集時間 (min)	α 壊変当りに飛び出る ^{210}Po 原子数
1	16081	$10^{-2}\sim 10^{-3}$	5457	1.54×10^{-3}
2	132436	"	"	1.44×10^{-3}
3	822998	"	"	0.81×10^{-3}
4-1	6790031	$10^{-2}\sim 10^{-5}$	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).

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・立川円造

〔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領域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才 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。

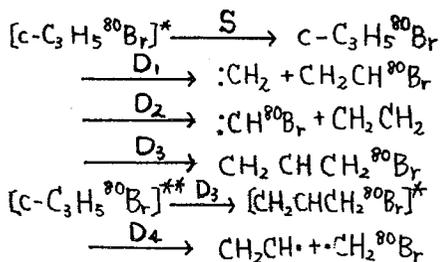
〔実験〕 次の 4 つの系について全圧を変化し実験した。



反応系(1) 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 $^{79}Br, (n, \beta)^{80}Br$ 反応により得た。その他の方法は従来の方法に倣した。

〔結果および考察〕 反応系(2) および(4)の生成物とともに、 $CH_3^{80}Br$ (I), $CH_2CH^{80}Br$ (II), $CH_2CHCH_2^{80}Br$ (III), $c-C_3H_5^{80}Br$ (IV) および $CH_2^{80}Br \cdot I$ (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 $CH_2^{80}Br \cdot Br$ (VI) のほか、(II) が $CH_2Br \cdot CH^{80}Br \cdot Br$ (VII) として確認される。しかし(III) は ^{80}Br の交換反応のため検出されない。(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 $\cdot CH_2^{80}Br$ (V または VI) の和を 1 とした相対収率の全圧 100 mm Hg 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 から D₃ が考えられる。



D₁ 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から主な過程とは考えられない。

D₂ はカルベン ($\cdot CH^{80}Br$) 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、反応系はエチレン

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、茲報ではD₂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。

D₃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、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-C₃H₅⁸⁰Brから生ずるCH₂CHCH₂⁸⁰Brはまたかなり励起しており、ひきつづいてD₄が起っていると考えられる。

一方反趾⁸⁰Brの直接開環反応で生ずる生成物は・CH₂CH₂CH₂⁸⁰Brであり、分解してやはり・CH₂⁸⁰Br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CH₂CH₂CH₂⁸⁰Brの収率は反応系(1)では生成物(IV)の1/100程度であり、直接開環反応の影響は無視することか出来る。

D₃の活性化エネルギーは47.3 Kcal/molと報告されているが、D₄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90 Kcal/molであり、たゞ下り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-C₃H₅Brをtargetとした場合の方が2倍以上大きい。さらに全圧100 mmHg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-C₃H₅Brをtargetとした場合は、D₄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48~90 Kcal/molの間にその大部分があると推定される。

Table 1 全圧100 mmHg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-C ₃ H ₅ ⁸⁰ Br	0.071	0.062	0.171	0.151
・CH ₂ ⁸⁰ Br	0.900	0.862	0.789	0.813

c-C₃H₆をtargetとした場合は、大部分がD₃にひきつづきD₄を起していると考えられ、平均励起エネルギーは90 Kcal/mol以上であると推定される。

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 7.4 ns 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奇子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 $Pu-3$ ($\phi_{th} 2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で常温、30分あるいは 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り除去できた。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(左ロシアン化カリ法)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左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 が子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

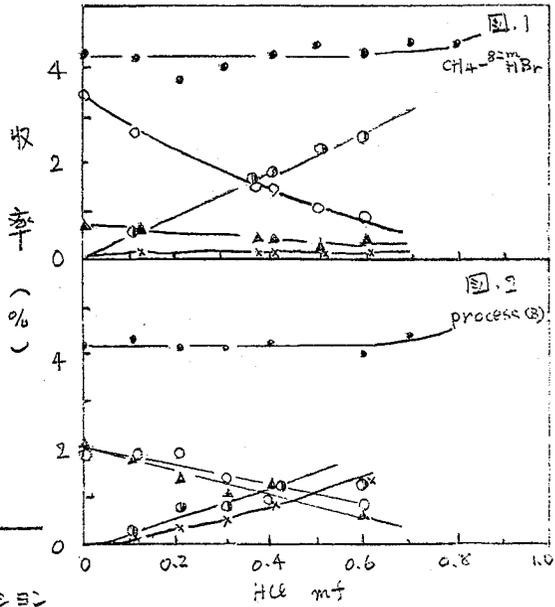
^{80m}Br の核異性体転移にもとづく化学的効果は次の二つに分けることが出来る。

- 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 $\times 0.39$ に等しい。図 1, 2 に $\text{CH}_4\text{-H}^{80m}\text{Br}$ および $\text{CH}_4\text{-H}^{80}\text{Br}$ 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 m_f では ^{82m}Br 系では $\text{CH}_2\text{Br}_2 > \text{CH}_3\text{Br}$ であるのに対し ^{80}Br (process (B)) では $\text{CH}_3\text{Br} \geq \text{CH}_2\text{Br}_2$ であり、また process (B) では CH_2BrCl とならんで高沸異フラクシオ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作られる。いま ^{80m}Br の第一段転移で生成する $^{80}\text{Br}^+$ イオンが反応するに要する時間か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、同位体効果を生ず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。ここで引き続き内部転換にともなうクーロン反撥で $^{80}\text{Br}^+$ に運動エネルギーを与えない H^+Br , Br_2 のような化学形を取っているとすると、この場合を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 $^{80}\text{Br}^+$ 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、引き続き核異性体転移で ^{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き ^{80}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) において高沸異フラクシオ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がきまらぬかもしれない。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なされる。



●-: 有機収率 ○-: CH_2^*BrBr
 △-: CH_3^*Br □-: CH_2^*BrCl ×-: 高沸異フラクシオン

α放射体によるポリエチレンの分解

2 B 9

理研 国友忠夫*・○荒谷美智・斎藤信秀

〔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、飛跡をつくりやすく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、これまでの物質ごいづ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つ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。この点の特異であったので、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ひ、実際に長期間照射したポリエチレンから生じるイオンと比較、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取り、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。へ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。

* 現所属 トーヨーサッシ株式会社

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	$C_2H_n^+$

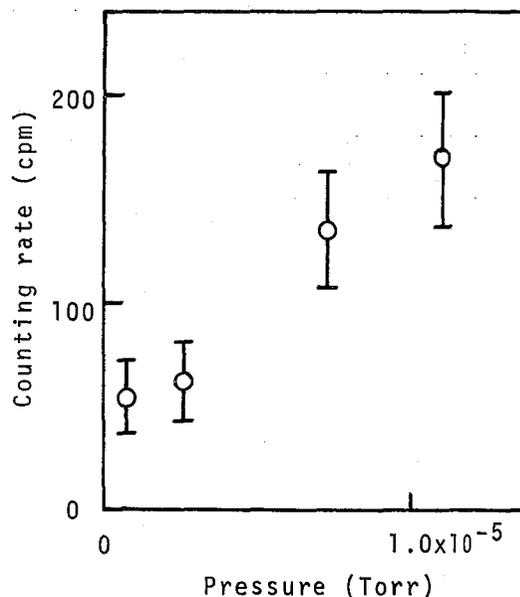
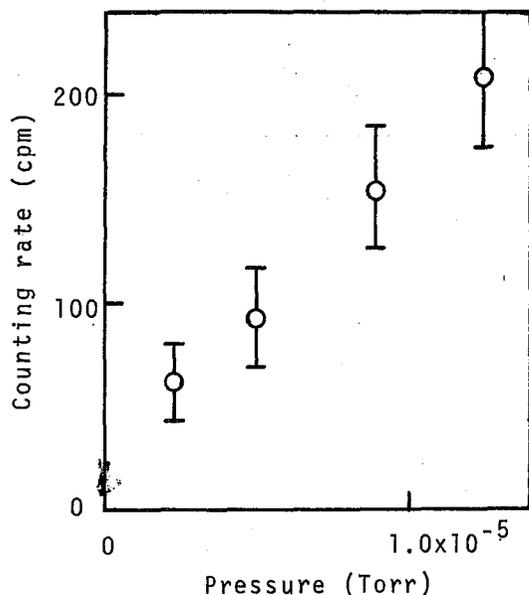


図1 E-1のガス圧依存性(部分) 図2 E-2のガス圧依存性(部分)

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 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ 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、 $3 \sim 4 \times 10^{-5}$ Torrで飽和の傾向をみせはじめのピーク(B-1, B-2, E-1)がある場合は、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、 $C_3H_4^+$ 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くイオンのみかできています。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、やがて小さくて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-ブタンに達しているものと思われる。

(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配位圏のイオンか中心金属の核変換に際してどのような影響をもつかを明らかにする目的で、 $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ と $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 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

$[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の合成 ^{57}Co の希塩酸溶液に 120mg の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を粗体として加え、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で、沈澱を徹底させるために、pH 6 に調節した $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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。速度の検量には、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 $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の、図2が $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 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個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 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 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⁾

オキサト錯体 > 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好な対応をしている。 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 $^{60}\text{Co}^{2+}$ の存在比に関する報告^(2,3) ^{59}Co (γ, n) ^{58}Co の核変換後の, $^{58}\text{Co}^{2+}$ の存在にかんする報告からも同様な結果が見出される。変換する核の酸化状態は, 周囲の化学的状态に強く依存している。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, 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。

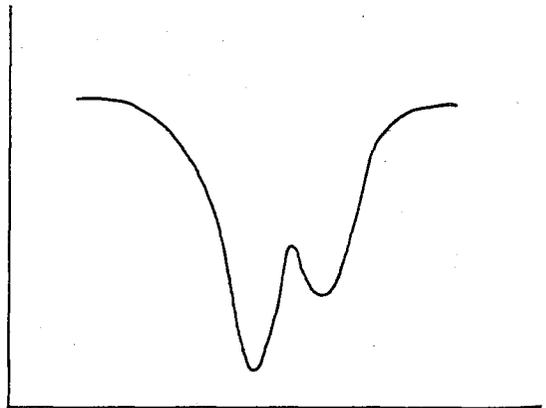


図1. $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (線源: 78°K)
 メスバウアー-スペクトル概形

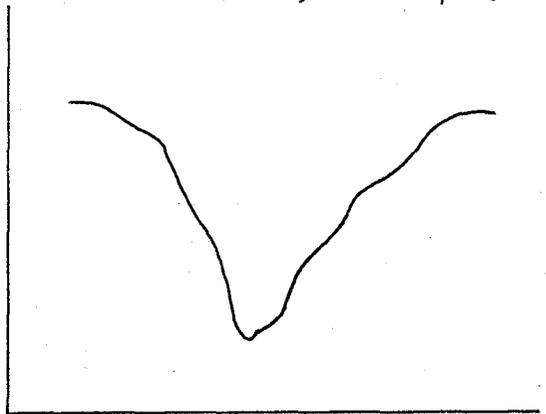


図2. $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (線源: 78°K)
 メスバウアー-スペクトル概形

- (1). H. Sano, N. Matsubara, N. Saito
- (2). N. Saito, T. Tominaga, H. Sano
- (3). N. Saito, H. Sano, T. Tominaga

Bull. Chem. Soc. Jap. 38, 333 (1965).
 J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1539 (1962).
 Chem. & Ind. 1964, 1622.

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

2 B 11

(東大理) ○酒井 拓彦 富永 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、独特の強い色を出す化合物として知られているが、原子価の異なる原子の、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、X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〕

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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、室温で空气中に放置する。1週間後、析出した黄褐色の結晶が、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ である。これを粉碎し、100°C前後で窒素気流中で2時間加熱すると、深赤色の粉末である、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が生成する。これらの試料を、室温および、液体窒素温度で、Xスバウアー分光法を測定した。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、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 標準溶液で滴定した。

〔結果と考察〕

分析結果から、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が生成していると考えられる。図に、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の、それぞれ液体窒素温度及び、室温でのXスバウアー分光法を示す。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。 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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極子分裂を併った、Feの2価に対応するピークと、小さい4極子分裂を併った、異性体シフトの小さい、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 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_2$ のデータ²⁾ と比較した結果、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の方が、4極子分裂が大きいことがわかった。また、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を合成し、このXスバウアー

ペクトルと比較した結果, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の Fe の 3 価のピークと, 異性体シフト, 4 極子分裂ともほとんど一致した。ただし, 混合原子価化合物のため, 1.5 倍程度, 線幅が広いことがわかった。また, H₂O 溶液に鉄粉を溶解し, 上澄液を短い時間放置した時に, 析出する緑白色の結晶の X 線パワースペクトルは, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の Fe の 2 価のピークとよく一致することがわかった。 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 極子分裂と比較して小さく

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, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 価のピークと比較して, 線幅が狭くなっており, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルに, 線幅でもかなりよく一致することがわかった。

これらの結果を, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の構造と関連して考察した。

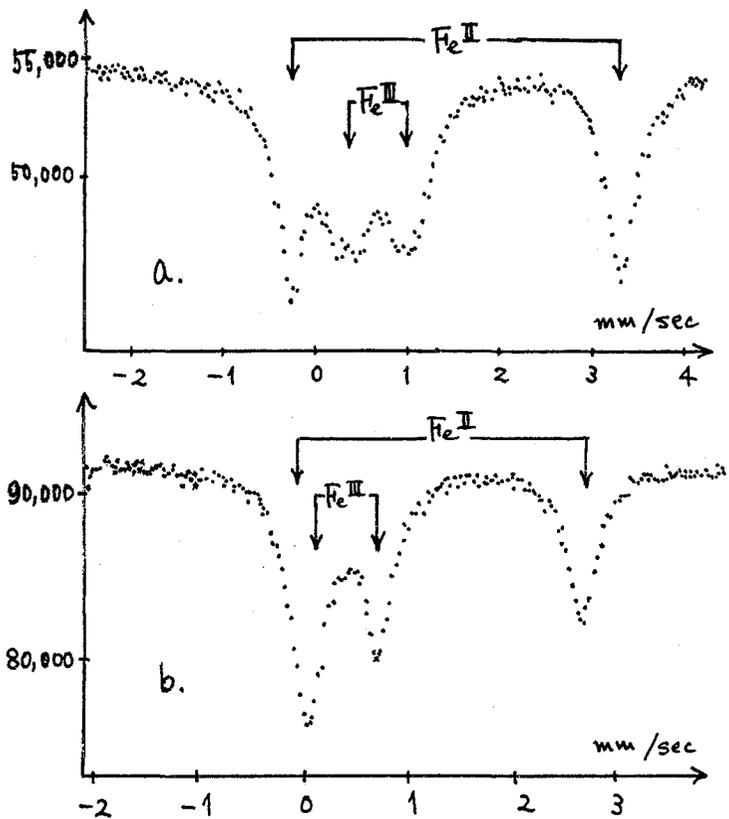


図 X線パワースペクトル

a. $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (80 K)

b. $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (室温)

異性体シフトは, 310SS (ステンレス) 基準

[文献]

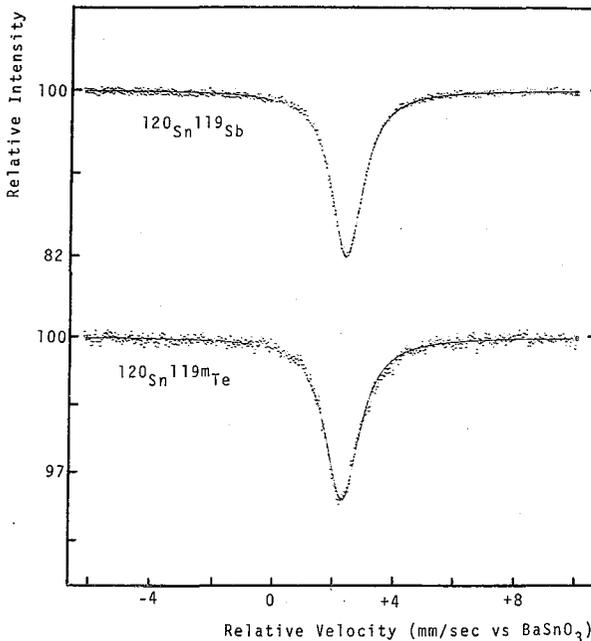
- 1). G. Brauer and M. Eichner, Z. Anorg. Allg. Chemie **296**, (1958) 13.
- 2). N. N. Greenwood, A. T. Howe, and F. Ménil, J. Chem. Soc. (A) 1971 2218

^{119}Sb を利用したメソパウア-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・安部壽子・斎藤信房

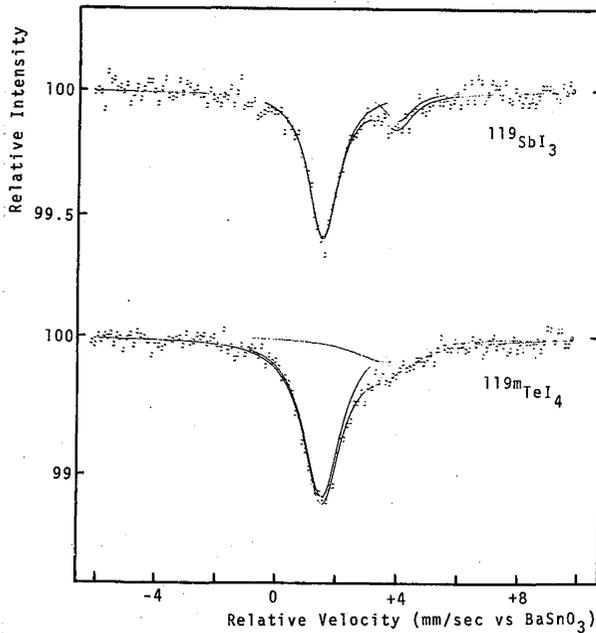
固体中の不純物原子あるいは欠陥原子の化学は表面の化学と共にもっとも研究のおくれている分野の一つと云える。わが国ではこの分野で ESR とつながって有力な手段であるメソパウア-発光分光法に注目し、サイクロトロム照射で製造される ^{119}Sb およびその親核種である ^{119m}Te を利用し、アチモンおよびテルルの金属・酸化物・カルコゲン化合物中に生成する微量 ^{119}Sn 原子の化学状態を研究してきた。¹⁾ 本講演では荷電粒子照射したスズターゲットから ^{119}Sb , ^{119m}Te を分離精製する方法およびこれまでの研究の延長として行ったスズのアチモン化合物・テルル化合物、アチモン・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 サイクロトロムで加速した 15 MeV γ プロトン, 35 MeV アルファ粒子で照射し, ^{119}Sb , ^{119m}Te をそれぞれ製造した。スズターゲットは c. HCl + c. HNO₃ に溶解し, < 100°C で乾固した。 ^{119}Sb は残渣を 9 M HCl に溶解し, Cl₂ 処理したのを 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。



[図 1]

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 Na₂SO₃ を加え ^{119}Sb を Sb(III) に還元したのを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。この溶離液に微量の粗体を加えたのを, 金属アチモンあるいは Sb₂O₃ 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, Na₂SO₃ + NH₂NH₂ · 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 2]

応する二つのピークを示す。この結果は Sb_2Te_3 において $Sm(IV)$ が見られる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た。 $^{119m}TeI_4$ も同様に $Sm(II)$, $Sm(IV)$ の二本のラインを示し、 TeO_2 の場合 $Sm(V)$ のみが見られたと著しい対照を存している。

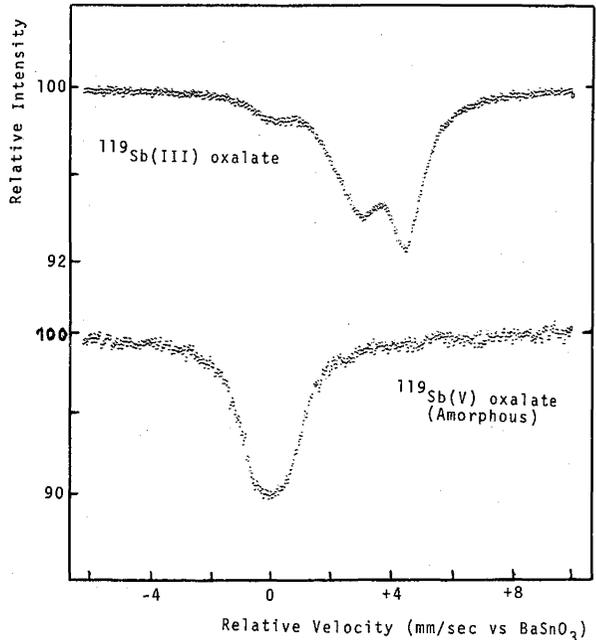
シュウ酸塩は配位子の複射線分解がもっともけんちく存例としてよく知られているが、 $Sb(III)$ 塩の場合予想通り大部分の ^{119}Sm が $Sm(II)$ として観測された。 $Sb(V)$ 塩では ^{119}Sm が $Sm(IV)$ であった。(図3)

1) F. Ambe et al., 5th Nat Atom Chem. Symp. (Brookhaven); Chem. Phys. Lett. 15 522 (1972); Phys. Lett., A43 399 (1973); 日化秋季学会, 広島 (1973).

金属テルル, TeO_2 を調整した。これらの原料から上記の標識化合物を調整し、これを線源とし液体窒素温度でメスパウア-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"共線"線の自己吸収を避けるためスズとしては濃縮同位体 ^{120}Sm (^{119}Sm 0.39%) を用いた。結果は図1に示す通りで、117μm 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なる状態にある欠陥原子となっていることが指摘される。

$^{119}SbI_3$ は $Sm(II)$, $Sm(IV)$ にそれぞれ



[図 3]

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、オノ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、このような研究のなめ一般に利用可能な加速器が少なく、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である。

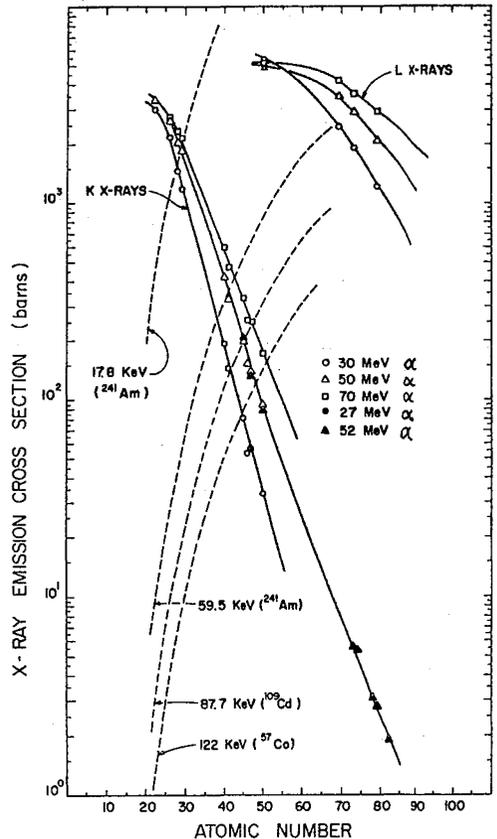


Fig. 1. Alpha particle X-ray emission cross sections.

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、これからRIから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分析、これから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線での高原子番号の元素の微量分析が有効に行なえるのではないかと考え、そのための線源の調製、性状、ターゲットとの相対配置、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。

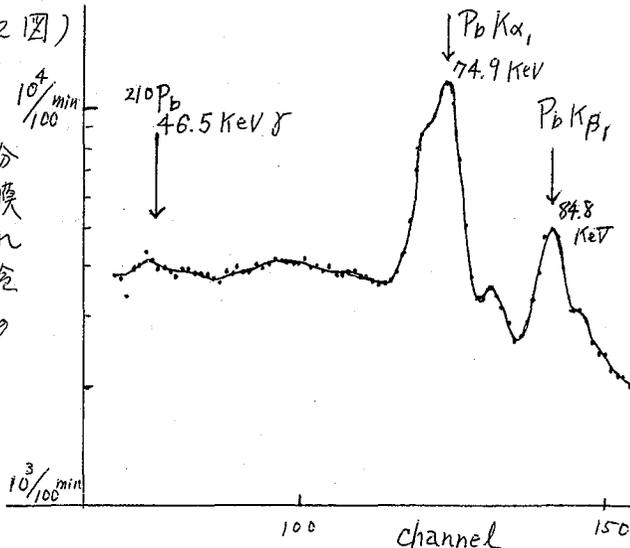
II. ^{210}Po 線源の調製

^{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、石森氏の方法によりRaDから分離調製した。すなわち、予め、12N-HClでConditioningして10φ×100mmのアンバーライトI, R, A-411イオン交換カラムに、約10mCiのRaD 2mlを流し、12NHCl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-HNO₃で溶離し、50mlの溶離液を蒸発濃縮後、円板状のアクリル板 (40φ×8mm) の中心に旋盤で6φ×1mmの孔を削ったところの中心に少シ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 $1.1 \times 10^{-3}\%$ の0.803 MeVガンマ線を、IAEA標準試料で放射能値が校正されている ^{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。(才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エのプロステ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。



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

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

東北大理九大*：○許俊男, 鍛冶東海, 盐川孝信
森田右, 石井慶造, 俵博之*

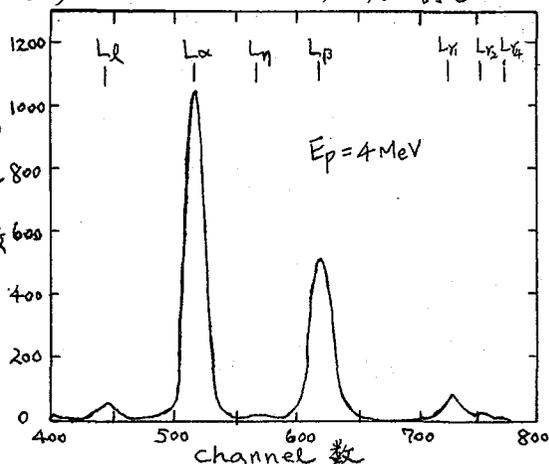
緒言 陽子または重イオンの衝撃によってターゲット原子の内殻電子が放出されると、内殻に出来た空席へ外殻の電子が遷移するのに伴ってターゲット原子の特性 X 線が発生する。この特性 X 線の発生断面積が大きいのでこの特性 X 線のスペクトルを解析することによって試料中の微量元素の分析が可能である。

この方法は CPXE 法 (Charged Particle X-ray Excitation 法) と呼ばれる電子線を照射して特性 X 線を生じさせる方法と比べて制動放射によるバックグラウンドが小さく、また Si(Li) 検出器が一般に利用できる様になったと共に数年前から急速に関与されてつづめる。

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 $10^{-9}g$ までの分析が可能である。従って微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 4 MeV の陽子と 3He を用い、 $10 \mu m$ の mylar のバックギ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 5 MeV の Van de Graaff を用い、照射粒子としては 3He と p を用いた。ビームの大きさは直径 3 mm にコリメして照射した。試料を支えるサンプターは真鍮でバックグラウンド X 線をおさえる為に 5 mm の acrylite で内張りをしたのを用いた。X 線の測定は 1 mil の Be の窓で直径 4 mm の Ortec 製 4K PHA. で測定した。

結果 測定したスペクトルの一例として第 1 図に 4 MeV 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 L X 線のスペクトルを示す。10 μm の mylar を 3.5 MeV と 4 MeV の p と 3He 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



第 1 図 陽子照射による Pb の L X 線スペクトル

かる様に ^3He で照射した方が、バックグラント低いことがわかる。
 BEA (Binary Encounter Approximation¹⁾)によるイオン化断面積を採用しての上記 $10\mu\text{m mylar}$ を使用した際の感度を表す図に示す。 $Z=30$ (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L X線、それ以下の測定にはK X線を測定した方が感度がよいことがわかる。

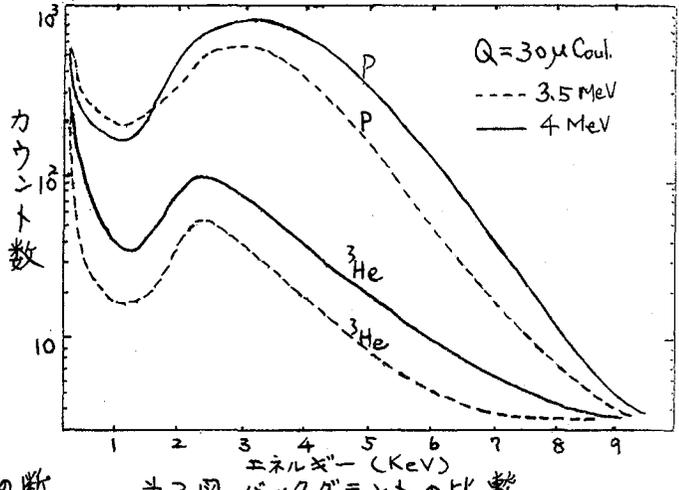


表2図 バックグラントの比較

試料中の元素の定量にはBEAの断面積を採用し、以外、PbとCdに関しては蒸着によりセルフサポータ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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の溶液 0.015 ml をmylar上に直径 12 mm 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桁であった。

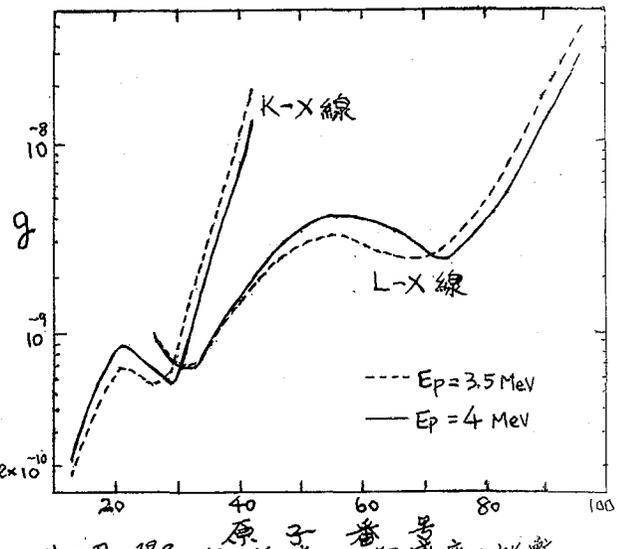


表3図 陽子のエネルギー変化による感度の比較

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 0.013 ng 、CdではL X線を測定して 0.57 ng 、PbではL X線を測定して 22 ng 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。

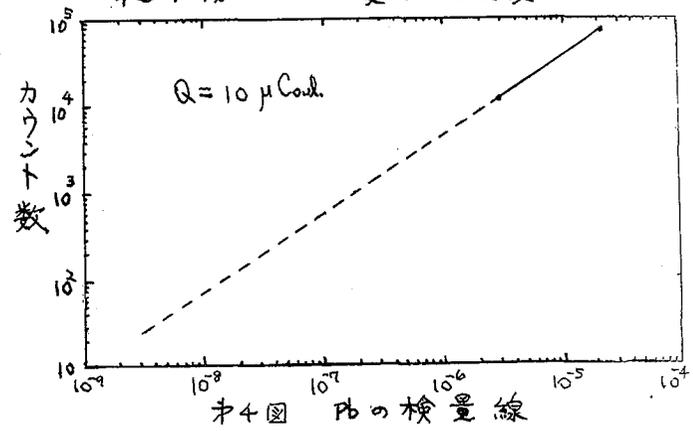


表4図 Pbの検量線

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

