

# 放射化学討論會

日本分析化学会・日本化学会共催

## 講演要旨集

### 1. 原子炉材料中の不純物の放射化分析

(原研) 〇中井敏夫・矢島堅徳

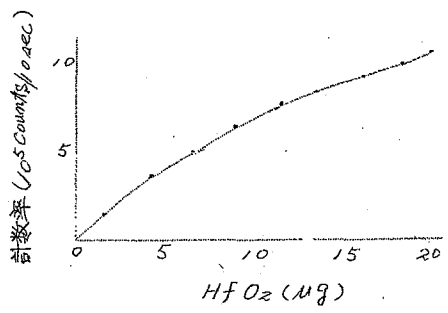
(東工試) 岡田 実

(東芝マダ研) 瀬井 勲

#### 1) 原子炉級ジルコニウム中のハフニウムの放射化分析

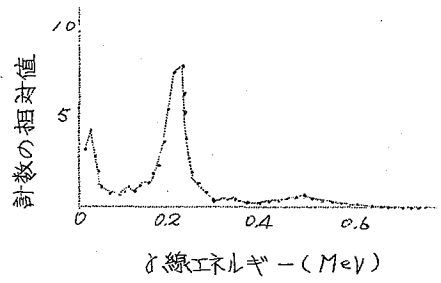
原子炉JRR-1 を利用し、半減期19秒の $^{179m}\text{Hf}$  によるジルコニウム中のハフニウムの非破壊迅速放射化分析法について検討を行った。

ハフニウムの標準試料をポリエチレン製棒ビンに融封し、気送管によってNo.16 実験孔内に送り込み(照射部の熱中性子束は $2 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ ), 短時間照射した後取り出し、照射試料中に $^{178}\text{Hf}$  ( $n, \gamma$ )  $^{179m}\text{Hf}$  の反応によって生成された $^{179m}\text{Hf}$  から放射される215 KeV の $\gamma$ 線によるピークの刻々の成長状態を100チャンネルのパルス波高解折器を用いて観察した。このような方法により照射時間、冷却時間および放射能測定時間を種々変えて実験的に検討し、目的の $^{179m}\text{Hf}$  のピークがブラウン管上に最も顕著に映像される条件を求めた結果、照射60秒、冷却10秒、計数10秒の条件が最適であることが見出された。オ1図にこの最適条件で $\text{HfO}_2$  約100  $\mu\text{g}$  を含むジルコニア試料について求めた $\gamma$ 線スペクトルを掲げる。



オ1図

2~20μg の9種のハフニア標準試料について、それぞれこの条件で放射化と放射能測定を行い、その結果から作成したハフニウムの換算線がオ2図である。



オ2図

この測定において、 $\text{HfO}_2$  の5μg から20μg までの範囲において計数値の標準偏差

は8%未満であった。

ついで従来の分析法では定量の困難であったハフニウム含量100 ppm以下の原子炉級のジルコニウム中のハフニウムの定量に本法を適用し良好なる結果を得た。本法は微量のハフニウムの定量法として、感度、迅速性および繰り返し同一試料を分析できることなどの諸点で従来の分析法よりも優れている。即ち本法の検出下限は  $1 \times 10^{-2} \mu\text{g}$ 、分析所要時間は試料調製時間を含めて一試料数分という短時間である。なお共存元素の影響についても検討を行った。

## 2) 原子炉材料用アルミニウムおよびマグネシウム中の不純物の放射化分析

$\gamma$ 線スペクトロメトリーおよび陰イオン交換樹脂クロマトグラフィーを主体とする放射化分析法により、原子炉材料用高純度アルミニウムおよびマグネシウム中の微量の Cu, Zn, Mn, Sb を定量する方法について検討した結果を報告する。

## 2. 低品位ウラン鉱およびトリウム鉱中のウランおよびトリウムの放射化分析

(原研) 中井敏夫 矢島聖使

○柴 晃行

ウランの放射化分析を行う際には通りの方法が考えられる。一つは $^{235}\text{U}$ の核分裂生成物を分析する方法であり、他方は $^{238}\text{U}$ より生ずる $^{239}\text{U}$ または $^{239}\text{NP}$ を利用する方法である。 $^{238}\text{U}$ の天然における存在比が高いこと、検出感度が高いことおよび $^{239}\text{NP}$ の半減期が手頃である等の好条件に恵まれながら $^{239}\text{NP}$ を利用する放射化分析法は自然界に担体とする同位体が存在しないため、あまりかえりみられな

かった。しかしネプツニウムに関する化学的知識が豊富になった今日ではネプツニウムを無担体の状態で単離することが可能になってきた。

そこで着目等はウランの熱中性子照射によって生ずる $^{239}\text{NP}$ を100%に近い収率で分離精製する方法を検討し良好なる結果を得たので、このNP分離法を活用してウランの分析を試みた。すなわち分離法としては、まずTBP抽出によって大部分の核分裂生成物および鉱物中の共存各種元素からネプツニウムを分離し、さらに強硝酸酸性溶液から陰イオン交換樹脂にネプツニウムを吸着させる操作により精製する方法を採った。

計数には $\gamma$ 線シンチレーションスペクトロメトリーを採用した。 $^{239}\text{NP}$ の $\gamma$ 線スペクトログラムは0.10 MeV および0.21 MeVに二つの大きな光電ピークを持つので、相互の光電ピークを比較することにより $^{239}\text{NP}$ の同定および純度決定を行った。

ウランの標準試料としては100  $\gamma$   $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ml}$ の溶液を作り、その1mlを羊紙に吸わせ、ポリエチレン製ビンに溶けて封入、葉包紙に包んだ分析試料(100mg)とともにカプセル(通称Rabbit)にいれ、JRR-1/No.16実験孔(気送管)に挿入し、中性子流束 $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2/\text{sec}$ の下で2時間照射した。

照射終了後3~4時間経過して前記化学操作に移った。まず試料を王永処理してネプツニウムを溶出せしめ、3M  $\text{HNO}_3$ 酸性溶液から100% TBPを用いて連続二度抽出操作を繰返しネプツニウムを分離した。次に3M  $\text{NH}_4\text{OH}$ でTBP相を中和し、稀釈剤としてベンゼンを加えてから連続二度逆抽出を行った。逆抽出溶液を蒸発乾固して、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を水酸除

去したのち、塩酸およびアスコルビン酸で還元した。蒸発乾燥して塩酸を駆出後  $7M\ HNO_3$  に溶解し、強塩基性陰イオン交換樹脂「ダイマイオン SA#100」のカラムに流入し、ネプツェウムを吸着させた。 $7M\ HNO_3$  で洗ったのち、樹脂をスラリーとしてポリエチレンビンに移し、シングルチャンネルγ線スペクトロメーター（Atomic 社製井戸型シンチレーター付）を用いて  $^{239}Np$  の光電ピークを計数して定量した。

上記の照射条件で  $U_3O_8$  の  $\frac{1}{100}$  γを検出することができた。本法は王水処理によって分解可能な鉱石に対して適用できる。

低品位トリウム鉱石中の微量トリウムの放射化分析についても目下検討中であるが、ウランの場合と同様な照射条件では、 $ThO_2$  として  $\frac{5}{100}$  γを検出しうる。

### 3. 核燃料中の不純物の放射化分析

（泉研） 中井敬夫・矢島聖彦

○藤井 勲・柴足行

核燃料として製造された金属トリウム及びその原料である酸化トリウム中の不純物の分析を中性子放射化分析法によって行った。

トリウム中の不純物の放射化分析において問題になるのは、 $^{232}Th$  から生成される  $^{233}Pa$  の圧倒的少量の放射能を如何に処理するかである。幸いなことに、プロトアクチニウムは親核種であるトリウムとは化学的挙動が異っているので化学的処理によりプロトアクチニウムを除去することは容易である。そこで筆者らは比較的簡単な塩素錯イオンの陰イオン交換クロマトグラフィーを採用した。

約  $100mg$  のトリウム金属または酸化トリウ

ムを標準とともに、JRR-1 の No.16 実験孔 ( $2\sim 3 \times 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/sec) にさし入れ、時間照射を行った。照射終了後3~4時間放置して  $^{233}Th$  を殆んど完全に  $^{233}Pa$  に壊変せしめた後、化学操作に移った。酸化トリウムは、重硫酸カリウムで熔融（少量のフッ化ソーダを加えた）し、稀塩酸で溶解してから、アムモニア水で中和して、 $^{233}Pa$ 、トリウム及び希土類元素を水酸化物として沈澱させ分別した。この沈澱操作を2度繰返した。再沈澱した水酸化物を8N塩酸酸性溶液とし強塩基性陰イオン交換樹脂「ダイマイオン SA#100」に通した。このとき  $^{233}Pa$  は、樹脂に吸着され、トリウム及び希土類元素は流出する。この流出液は濃縮してポリエチレン棒びんに入れ、RCL社製256チャンネルγ線スペクトロメーター（井戸型シンチレーター付）によって、γ線スペクトロメトリーを行った。そのときの結果は、次の通りであった。金属試料のときは、6N塩酸にしかしてから硫酸及び硫酸カリウムで処理し、アムモニアで中和する。以下の操作は、酸化トリウムと同様である。

試料番号	Dy	Sm	La
No1 (TR <sub>02</sub> )	410ppm	250ppm	1100ppm
No2 (TR)	18	15	—
No3 (TR)	7	6	—
No4 (TR)	5	5	—
No5 (TR)	<1	2	—

試料は東北大学金属材料研究所において、熔融塩電解法によって製造精製された金属トリウム及びその原料の酸化トリウムで一連の系列のものである。

4. 半導体材料中の不純物の放射化分析  
 (原研) 中井敏夫 矢島聖使  
 (東芝マツダ研) 藤井 勲  
 (東工試) ○岡田 実

半導体材料中の不純物を分析する実用的な方法を確立するために、分析時間と手数を最小限に留め、なるべく多くの種類の不純物元素を検出しかつ定量することを目的として、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーおよびイオン交換クロマトグラフィーを主体とする放射化分析法を研究した。

$\gamma$ 線スペクトロメトリーを行なう場合には試料中に数種の核種が共存していても $\gamma$ 線エネルギー値が相互に、測定器の分解能以上に離れている限り同時定量が可能である。したがって化学分離操作が相当に簡略化、迅速化され、寿命の比較的短い核種をも計数することができ、しかも化学操作に伴う誤差を避けることができる。また $\gamma$ 線の透過力は大きいからその自己吸収を無視することができ、試料の厚さを制限しなくてよいから大量の試料を用いて計数収量を大きくすることができる。

不純物元素のうち銅、アンチモン、カドミウム、ヒ素の $\gamma$ 線フォトリークは0.51~0.57 MeVに集中的に現われ、スペクトロメーターで分解することはむずかしいので試料を放射化後、計数測定に先立って化学分離する必要がある。本研究においては主として塩素錯イオンによる陰イオン交換クロマトグラフィーによる分離法を用いた。

シリコンおよびゲルマニウム試料の放射化に用いた中性子はJRR-1原子炉の $2 \times 10^{14} n/cm^2/sec$ の中性子束である。本法の検出下限は、ヒ素に対して $4 \times 10^{-3} \mu g$ 、銅 $3 \times 10^{-3} \mu g$ 、アンチモン $1 \times 10^{-3} \mu g$ 、カドミウム

$2 \times 10^{-2} \mu g$ 、亜鉛 $1 \times 10^{-1} \mu g$ 、ナトリウム $3 \times 10^{-3} \mu g$ 、カリウム $3 \times 10^{-3} \mu g$ 、鉄 $4 \times 10^0 \mu g$ である。

5. ラジウム+ベリリウム中性源による銀の放射化分析

(甲南大) ○日下譲・辻 治雄

ラジウム(50mg) + ベリリウム中性子源を用い、パラフィンの中性子減速剤として、

$^{107}Ag(n, \gamma)$   $^{108}Ag$  及び  $^{109}Ag(n, \gamma)$

$^{110}Ag$  反応による銀の放射化分析法を研究した。

半減期24.2秒の $^{110}Ag$ の放射能を有効に測定する為、中性子照射后できるだけ速やかに生成放射能を測定出来る採み装置を作成した。和ち分析試料をAl皿に入れ、中性子照射時には、パラフィン引出板上に設けられた穴の中に置き、この引出板をパラフィン減速剤中に差し込む。ポリエチレン管中に収められた中性子源はAl管内を移動させ、試料直下に1.5cmのパラフィン層を挟んで中性子源がある採にする。この際試料の真上にあるG.M.管の電位は零である。一定時間中性子照射后ポリエチレン管を移動させる等により、中性子源をパラフィン減速剤の横に置かれたPb遮蔽剤中の一定位置に置く。と同時にG.M.管にその作動電位を与え試料中の生成放射能を測定する。この操作により照射后5秒をおいて生成放射能が測定出来た。

定量感度を良くする為には照射及び測定時間をできるだけ短時間(本報では2分)に止め、同じ操作をできるだけ回数多く(本報では7回)繰返して生成放射能の測定計数を積算する事が有利である事を明らかにした。

本法を銀貨幣及び銅線の中核生成物中の銀

の定量分析に適用した。この際前者には検量線法を、後者には試料にAgの一定量を加え、それによる生成放射能の増加度を標準にした所謂附加法を適用し、両者共満足すべき結果を得た。

### 6. 放射化分析における妨害放射能の予想に対するグラフの利用

(東工試)○岡田実・大久保隆二

放射化分析法は微量成分の分析に用いられることが多く、その場合、検出しようとする元素の量が少ないほど多くの種類の共存元素が妨害物となる。微量成分の中の1種を検出しようとするときは、妨害放射能としてすべての元素の誘導放射能を考慮することが望ましく、場合によってはそれが必要である。

放射化分析においては放射化された核種に対してその半減期、 $\gamma$ 線エネルギー、 $\beta$ 線エネルギー、化学的性質などの相異を利用して検出を行なうのであるから、上記の諸性質に関してすべての元素を比較することが必要となる。しかしこのような比較を核種表だけ見ることによって行なうのは容易でない。

そこで実者らは問題となる核的諸性質に關して、それぞれグラフを作り、このグラフの上であらゆる元素を比較できるようにした。グラフの横軸にはいずれも生成核種の半減期を取り、たて軸には下記の諸因子をそれぞれ取った。

- 1) 天然元素単位質量あたりの放射化断面積と生成核種の $\gamma$ 線量子数比、
- 2) 熱中性子で放射化したのち1hr以上たつて著しく認められる $\gamma$ 線のエネルギー、
- 3) 熱中性子で放射化された核種の $\beta$ 線のエネルギー、
- 4)  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ ,  $(n, 2n)$  反応の各しきい値、
- 5) 1.4MeV中性子に対する放射化断面積。

これらのグラフを見れば検出目的の元素に対して妨害となる可能性のある核種をすぐに見出すことができるから、妨害核種を除くのに必要な化学分離法を選定する根拠が得られる。同時にこれは、必要でない化学分離操作を省略する根拠ともなり、分析操作の簡単化・迅速化に役立つ。

### 7. ケイ素中のヨウ素の放射化分析

(電気通信研)○野崎 正・馬場英夫・荒木日出磨

(目的) ヨウ化物法で精製したケイ素中には微量のヨウ素が混入している可能性があるがその確認定量は従来の手段では極めて困難である。そこで、精製途上のケイ素中のヨウ素の放射化分析を行い、同時にヒ素等も定量して精製の確認・改良を行う。

(手段) ヨウ化物を熱分解して作ったケイ素と、塩化物を亜鉛で還元して作ったものとを、ヨウ素とヒ素の標準試料と共にJRR1で1時間照射( $2 \times 10^{14} n/cm^2 sec^{-1}$ )し、気送管で直に取出した。幸い、ヨウ素は短時間の照射で非常に放射化され易いものであり、 $^{127}I$ の存在比が100%、 $\sigma = 5.5 \pm 0.5 \text{ barn}$ 、 $^{128}I$ の $T_{1/2} = 25.0 \text{ m}$ )この条件による照射直後には1gのヨウ素が $2.5 \times 10^{11} \text{ dpm}$ のActivityをもつ筈であるし、またケイ素自身は殆ど $\gamma$ 線を放出しない。更に、他の核種の中には、発光分析等では検出できない程の微量でありながら、相当放射化されてしかも $^{128}I$ と同じ位のエネルギーの $\gamma$ 線を放出し半減期も同じ位になるものはない。そこで先ず、化学分離を行わずに $^{128}I$ の0.46MeVの $\gamma$ 線を測定した。測定器は20 channelのPul-  
Se-

Height Analyserのついたシンチレーションカウンターを用い、 $^{31}\text{Si}$ の $\beta$ 線のBremsungを成可く少くするために、低原子番号のプラスチックで試料をおおい、約0.3 MeVから0.6 MeVまでの $\gamma$ 線のスペクトルの時間的变化を短い間隔で測定した。約5時間後の試料のスペクトル(主として $^{31}\text{Si}$ の $\beta$ 線のBremsung)を、 $^{31}\text{Si}$ の2.62hの半減期を用いて(各測定時に換算し、それをそのときのスペクトルより差引くと、残りは、peakの位置も半減期も標準試料と一致している。標準試料は、照射したヨウ化カリウムを水溶液とし、硝酸と過酸化水素で酸化して生じたヨウ素を四塩化炭素で抽出し、その一部をとって他の試料と成可く計数効率が同一になるようにして測定した。

ヒ素の定量は、ヒ素と銅等のCarrierを加えてケイ素を弗酸と硝酸で除去させた後、アルカリ性として濾過し、溶液のpHを10のえてヒ素を硝酸銀で沈澱させてGMカウンターで測定した。 $\beta$ 線の吸収スペクトルも半減期も $^{76}\text{As}$ とよく一致した。

ケイ素中のヨウ素の量が $1\mu\text{g}$ 以上あるときは上の方法は可なり正確で極めて簡単であるが、 $0.1\mu\text{g}$ 以下のヨウ素を定量する場合は、 $^{31}\text{Si}$ の $\beta$ 線のBremsungがわざわざいし、また途中粒子によって生じたアルミニウムが $\gamma$ 線を放出するし、多くの放射化分析のときは陽電子放出体ができるし、更に $^{228}\text{I}$ は放壊数の7%しか $\gamma$ 線を放出しないので、化学分離が必要となる。そこで次の分離手順を検討確立した。先ず、照射後ケイ素をピストン状の鉄の乳鉢で粉碎し、それを秤量後ヨウ化アルカリのCarrierを加えたアルカリで熔融する。熔融物を稀硫酸に作

用させると、シリカの細かい粉末またはコロイドが現れる。並硝酸を作用させて遊離したヨウ素をキシレンで抽出すれば、シリカは水層にSuspendしたまま流し出される。キシレン層を水洗した後並硫酸ソーダの水溶液でヨウ素を還元抽出し、ヨウ化銀を沈澱させ、硝酸・水・アルコール・エーテルで洗って測定する。この操作は1時間以内で完了し、収率は70~80%であった。

(結果) ヨウ化物を熱分解して作ったケイ素は4~5 p.p.mのヨウ素と0.6 p.p.m位のヒ素を含んでいた。また、化学分離をやったゲルカウンターで測定すれば $3\times 10^{-7}\text{g}$ のヨウ素まで定量できることがわかった。上の試料は更にヨウ素を除く手段をとる必要があることがわかったが、近日中に高熱真空処理をした試料についてヨウ素を定量し、有効な純製手段を求める。

## 8. サイクロトロンのプロトン照射を受けたスズターゲットより放射性アンチモンの分離

(東大核研) 瀬戸拓夫・

○鈴木信男・斎藤夫

(目的) 中重核と重核の境に位する核種の励起エネルギー準位のスピンを精密に測定する研究の一環としてガンマーガンマーの角度相関測定用試料とするため $^{120}\text{Sn}$ を30~500  $\mu\text{C}$ を0.05 cc中に含有する程度の比放射能の高い液体試料を調製する。この目的のために放射性アンチモンの純粋分離を検討する。

ことに陽イオン交換法および有機溶媒抽出法に中心をおいた。(スズターゲットは常に不純物としてアンチモンを含むから、キマリマーフ

リーにはなりえない。またガンマ線測定のためにはその必要もない。

〔方法〕 先ず市販の<sup>124</sup>Sbを用い、陽イオン交換法(木村他3名、日化、24、305(1953))および溶媒抽出法(参考文献、White他1名、Anal. Chem. 25 351(1953))について検討した。その結果前者によるとアンチモンおよびスズが低い原子価の場合、アンチモンを殆ど完全にスズより分離できることを知った。後者の方法は有機酸の異種役割が明らかでない。単なる塩酸酸性から、アンチモンとスズを高い原子価において、酢酸アミルで、抽出する方法は小容量の溶媒でも、100%の抽出が可能であり、上記の方法より、優れているように思われた。これを基礎として次のような本実験の方法をきめた。

照射はINS-サイクロトロンを用い、14 Mevのプロトンで、40μA 5時間、(計200μAh)および15μA、8時間(120μAh)の二回の照射を行った。ターゲットはアルミ=ウム板に深さ約1mmの溝を1.2cmにわたってほり、これにスズ金属を流したものをを用いた。またオス図照射には一部酸化スズをグリフタルでかためたものも併せ用いた。オス回の照射ではスズ金属は融けて若干流れたが、オス回ではそのようなことはなかった。

スズターゲットを塩酸にとかしたもの(溶解に10時間位かかる)および王水にとかしたものの(溶解は30分位で終る)を分離用溶液とした。前者ではスズ、アンチモン共に低原子価であり、後者では両者高原子価にあるものと考えられる。

溶媒抽出法は後者の溶液を塩酸約10Nに調節し、1cc当りスズ約20mgを含む200

mlにうすめ、蒸留精製した酢酸アミル15ccを5回に分けて毎回1分間はげしくふりまぜて抽出した。抽出液は約10N塩酸10ccずつを用い7回洗浄して抽出されたスズを除く。有機溶媒相は赤外ランプで加熱濃縮した。

陽イオン交換法は低原子価にある溶液を用い、Dowex 50W(100mesh以下)H型のカラムを通した。スズ溶液は酒石酸0.4%、スズ約10mg/ccを含む液とした。

〔結果〕 溶媒抽出法—酢酸アミル相の量が今回の場合のように着しく少ない場合では、抽出率は計80%に止まるようである。結局約10mcの<sup>120</sup>Sbより出発し、目的とする試料数個を作成することが出来た。

陽イオン交換法は条件によりアンチモンが樹脂極に吸着され、容易に流出しない場合のあることが分った。照射されたスズターゲットを塩酸にとかしたものをpH0.65位の0.4%酒石酸溶液とし、陽イオン交換樹脂極を通過させたものは陰イオン交換樹脂Dowex 1x8(100~200mesh)Cl型には容易に吸着された。

9. 放射化法による<sup>58</sup>Ni(p,pn)<sup>57</sup>Ni, <sup>58</sup>Ni(p,2p)<sup>57</sup>Co, および<sup>58</sup>Ni(p,d)<sup>55</sup>Co反応の励起函数の測定

(東大核研) 田中 重男

<sup>58</sup>Ni(p,pn)<sup>57</sup>Ni, <sup>58</sup>Ni(p,2p)<sup>57</sup>Coの放射化断面積については、Cohenら<sup>1)</sup>の21.5 MeVのプロトンに対する実験がある。

$$\sigma \{ (p, 2n) + (p, pn) \} 21.5 \text{ MeV} = 240 \text{ mb}$$

$$\sigma (p, 2p) 21.5 \text{ MeV} = 680 \text{ mb}$$

$\sigma(P, \alpha p) \gg \sigma(P, p n)$  の事実は複合核の蒸発理論では説明がつかないことは自明であり、さらに核子間の直接相互作用を考慮しても計算に合わない。

Cohen<sup>2)</sup>はのちに同時計数法で $\sigma(P, \alpha p)$ が確かに大きいことを再確認している。演着はさらに、これら反応の“しきい値”から14 MeVまでのエネルギー範囲について励起函数を求め、この核( $^{58}\text{Ni}$ )の異状性を確めた。この際、 $^{60}\text{Ni}(P, d)^{57}\text{Co}$ 反応による $^{57}\text{Co}$ が目的の $^{58}\text{Ni}(P, \alpha p)^{57}\text{Co}$ 反応による $^{57}\text{Co}$ と区別がつかない。その符号をはっきり確認する為、間接的ではあるが、 $^{58}\text{Ni}(P, d)^{55}\text{Co}$ の励起函数もあわせて測定した。

反応全断面積は残留核の放射能を測定する放射化法によって求めた。ターゲットには天然組成のニッケル箔を用い、アルミニウム箔を吸収体として、 $35\text{mm} \times 30\text{mm}$ のstacked foilにし、核研65時サイクロトロン集束プロトンビーム(エネルギー100以内、ターゲットの位置でのビームの広がり約 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ )で照射した。ビームの測定にはファラデーカップを用い、ファラデーカップに受けたシグナルをビームカレントインテグレーターに導いて記録した。

照射終了後、ニッケルターゲットを塩酸に溶かし、Ni, Co, Cuを陰イオン交換樹脂Dowex 1×8で相互に完全に無担体に分離した。

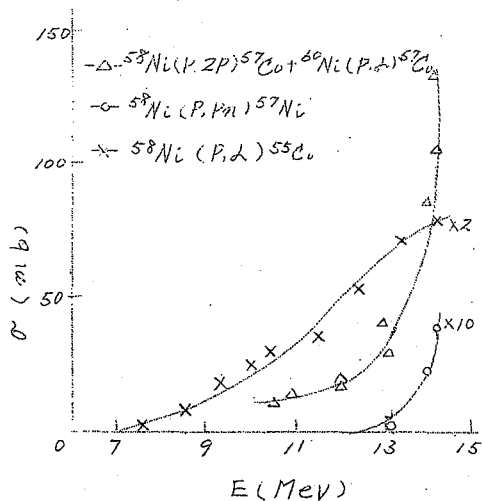
$^{57}\text{Co}$  (270日)流出分の一定部分を点試料

とし、CsI(Tl)結晶の中央に密着せしめ、その137 KeVおよび123 KeVの $\gamma$ 線を50%の幾何学的効率で完全に吸収させ、得られたパルス波形を波高分析器に入れて解析し、上記 $\gamma$ 線のみを計測して絶対値を求めた。

$^{57}\text{Ni}$  (36時)は $^{57}\text{Co}$ に壊変させて後再び陰イオン交換樹脂でCoをmilkして、 $^{57}\text{Co}$ として上記の方法で測定した。

$^{55}\text{Co}$  (18.2時)は4 $\pi$ ガスフロー計数管で、Qカス(ガイガー領域)とメタンカス(比例計数領域)を用い、一つの試料について絶対測定を行い、他の試料についてはGM計数管で相対測定を行った。 $(\beta^+)$ の分岐比の値として69%をとった)

得られた結果を図示する。



10. 放射化法による $^{61}\text{Ni}(P, n)^{61}\text{Cu}$  および $^{64}\text{Ni}(P, n)^{64}\text{Cu}$ 反応の励起函数の測定

(東大核研) 田中重男・三雲 昂・古川路明

$^{61}\text{Ni}$  および $^{64}\text{Ni}$ の(P, n)反応の全断面

文献1) Cohen, Newman, and Handley;

P.R., 22, 723 ('55)

2) Cohen, P.R., 108, 768 ('57)



積については, Blaseyら<sup>1)</sup>と Blosserら<sup>2)</sup>の測定がある.

	Blaseyら		Blosserら	
	$\sigma$ (mb)	誤差	$\sigma$ (mb)	誤差
$^{61}\text{Ni}(P,n)^{61}\text{Cu}$	240	20%	590	160mb
$^{64}\text{Ni}(P,n)^{64}\text{Cu}$	400	10%	1210	450mb
プロトエネルギー	4.7MeV		12MeV	

演者らは, (P,n)反応の励起函数のデータを増し核反応機構の解明に寄与しようという一連の計画の一端として, 上記の反応について5 MeVから14 MeVまでの励起函数を求めた. 反応全断面積は残留核の放射能を測定する放射化法によって求めた.

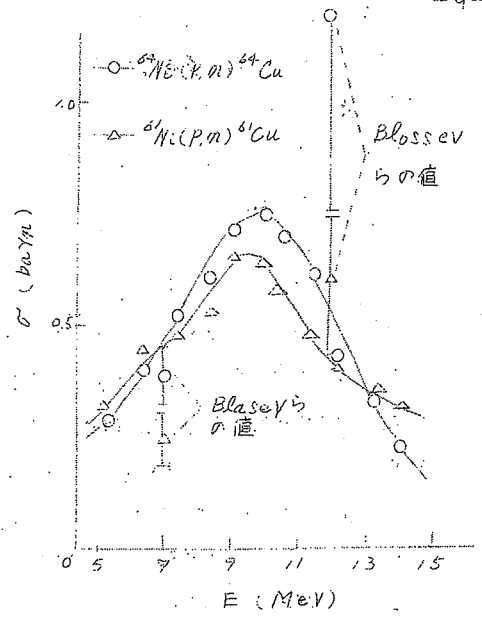
照射および化学分離については $^{58}\text{Ni}(P,2p)^{57}\text{Co}$ 等を測定した実験と全く同一である.

$^{64}\text{Cu}$ (12.8時)は4 $\pi$ -ガスフロー計数管で, その $\beta$ 線測定により絶対値を求めた. ( $\beta^+$ の分岐比の値として57%をとった)

$^{61}\text{Cu}$ (3.3時)はGM計数管による壊変曲線を解析して, ( $\beta$ 線の窓および空気による吸収と後方散乱とを補正) $^{64}\text{Cu}$ との比から絶対値を求めた. ( $\beta^+$ の分岐比の値として66%をとった)

すべての試料について上記絶対測定を行い, 他の試料についてはGM計数管でそれぞれの壊変曲線を取りながら相対測定を行った.

得られた結果を図示する.



### 11. JRR-1 原子炉を利用する中性子放射化分析の感度

(原研 東教大理) 中井敏夫  
○ 浜口 博

中性子放射化分析の感度は目的核種の種類と平衡条件によって左右される. 本邦オ1号原子炉JRR-1の目下の運転状況では, 最も順調に平衡が行われた場合, 毎日5時間(午前11時-午後4時)の平衡を3日毎繰返し, 翌朝試料を取出すことができる. このような条件下において,  $\beta$ 放射能計測による放射化分析の感度を推定する計算を試みた. 計算に当たって次の諸項を仮定する.

感度: 分離した試料の放射能1.00 CPMを得るに必要な元素量( $\mu\text{g}$ ).

中性子流束:  $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{Sec}$

平衡終了時より計測試料調製までに要する時間: 48時間

化学収率: 50%

計数効率(GM計数器による): 10%

文献1) Blasey, Boehm, Marmier, and Scherrer; Helv. Phys. Acta, 24, 441 ('51)  
2) Blosser, and Handley; P. R., Leo, 1340 ('55)

以上の仮定の下に算出した感度は次の如くである。

感度 (ug)	元 素
0.001 ~ 0.01	Eu, Au, Lu, Ho, Ir
0.01 ~ 0.1	Sm, Re, Yb, La, Pr, As, W, Sb, Tm
0.1 ~ 1	Y, Br, Sc, Cu, U (Np による) Tb, Pd, Na, Ga, Ta, Os, Gd, P, Cd, Nd, Hf
1 ~ 10	Cy, Cs, Co, Pt, Ce, Hg, Ru, K, U ( <sup>40</sup> Baによる), Mo, Sn, Ag
10 ~ 100	Rb, Te, Bi, Tl, Zr

これらの諸元素のうち、As, W, Sb, Pd, Ir, Pt, Zr については上に推定した感度が実際に得られた感度とほぼ一致することを認めた。

## 12. 中性子放射化による隕鉄中のタングステン の定量

(東教大理・原研) 浜口 博・  
中井敏夫・○井出野栄吉

隕鉄中のタングステンについては、まだ信頼するに足る定量値がない。演者らは、中性子放射化分析法を、隕鉄に適用してタングステンの定量を試み、満足すべき結果を得た。

定量に当って目標とした放射性タングステンは<sup>186</sup>W に対する (n, γ) 反応による<sup>187</sup>W (T<sub>1/2</sub> 24.8, β<sup>-</sup> 0.62 Mev) であるが、<sup>184</sup>W に対する (n, γ) 反応による<sup>185</sup>W (T<sub>1/2</sub> 73 d, β<sup>-</sup> 0.428 Mev) も認められた。

中性子源には JRR-I を用いた。中性子束

は  $\sim 3 \times 10^{11} n/cm^2/sec$  で停留時間は  $\sim 3$  日 (毎日最大5時間運転) であった。試料は隕鉄母体から 0.5 ~ 1g のブロックを切りとり石英管に封入し、別に一定量のタングステンを含む標準試料 (偽隕鉄) を作製して同じく石英管に封入し、両者を並べて同一条件下に停留した。

化学分離操作の大略は次の如くである。試料は王水に溶解し、タングステンの Carrier 15mg を加え、蒸発乾固後、稀塩酸で洗滌、残留物をアンモニア水に溶解し、リンの Carrier を加え、マグネシア混床で沈澱除去する。溶液に濃塩酸を加えて濃縮し生じた WO<sub>3</sub> を遠心分離してアンモニアに溶かし、モリブデンの保持担体 (モリブデン酸アンモン) を加え、大部分のアンモニアを除去してから、濃硫酸と稀硝酸少量とを加え、加熱し、WO<sub>3</sub> を沈澱、遠心分離、アンモニア水に溶解する。Fe<sup>III</sup> による Scavenger の後タングステンをオキシ塩として沈澱、ロ紙上に mount して 120°C で乾燥、秤量する。収率は 25 ~ 50% であった。計測には料研 G-M Counter を用い、放射化学的純度は半減期及び β エネルギーの両者により、確めた。

試料と偽隕鉄とに対して全く同様の化学処理を施し、得られた放射能強度を比較することによって定量を行った。なお、両者の計数値には試料厚みによる自己吸収の補正を行った。

試料による neutron shielding について検討した結果、1g 以下の試料についてはこの現象はないことを認めた。

Canon Diablo と Henbury との二種についてそれぞれ 3 回及び 5 回の実験を行ったが、平均して前者は 1.0 p.p.m. 後者は 0.8

p.p.m. Wの値が得られた。

### 13. 中性子放射化による隕鉄中のヒ素及びアンチモンの定量

(東教大理・原研) 浜口 博

・中井敏夫・O遠藤 正

隕石中のAs及びSbの存在量については既にいくつか報告があるが、それらの間には大きな差異があり、又その量が微量であるため従来の分析法の感度すれすれであるなどの点からも更に検討されることが望まれる。よって極微量分析に有効な中性子放射化分析法を適用し、これらを定量することを考えた。今回は隕鉄で得られた結果を報告する。

As定量の同位体としては $^{75}\text{As}$  ( $n, \gamma$ ) $^{76}\text{As}$  Asにより生ずるAs-76 ( $T_{1/2} = 26.7$  日,  $E = 3.0$  Mev) を, Sbには $^{121}\text{Sb}$  ( $n, \gamma$ ) $^{122}\text{Sb}$  によるSb-122 ( $T_{1/2} = 66$  日,  $E = 2.0$  Mev) を用いた。Sbには更に $^{123}\text{Sb}$  ( $n, \gamma$ ) $^{124}\text{Sb}$  によるSb-124 ( $T_{1/2} = 60$  日,  $E = 2.3$  Mev) も生ずる。これによる定量も可能で両者から得られた値は実験誤差内で一致した。中性子源はJRRR-1を用いた。中性子流束は $\sim 3 \times 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>/secで照射時間は2~3日(毎日最大5時間運転)であった。試料は0.5~1.2gのブロックを石英管に封入し、別に一定量のAs, Sbを含む標準試料(偽隕鉄)を作製して同じく石英管に封入し、両者を並べて同時に照射した。

放射化した目的同位体を放射化学的に純粋にとりだすため化学的分離精製を行った。試料をCarrierを加えた王水に溶解、チオアセトアミドにより硫化物として分離、次にカセイソーダに溶解、カセイソーダ不溶物を分離、再

び硫化物とし発煙硝酸に溶解。次にハロゲン化合物として蒸留した。AsとSbは蒸留段階で留出温度の差により分別蒸留して分離した。As留出液は強酸性下で $\text{SnCl}_2$ で金属状Asに還元、濾紙上にとり秤量、計測した。Sb留出液は $\sim 9N$ 酸性にし更にAs carrierを加え、Asを硫化物として分離、次にシュウ酸を加えた後稀硝酸硫化物として濾紙上にとり秤量、計測した。

放射化学的純度は半減期及び $\beta$ エネルギーの両者により検定した。収率はAsは20~80%, 平均52%, Sbは10~70%, 平均55%であった。

試料と標準試料とに対して同じ化学操作を施して、得られた放射能強度を比較することによって、それぞれの定量を行った。分析された隕鉄はHembury, Cañon Diabloのもので、それぞれ4回、3回の実験を行った。得られた平均値は、Asはそれぞれ14.3, 12.5 p.p.m., Sbは0.45, 0.34 p.p.m.であった。

### 14. 白金族元素の放射化分析II

中性子放射化による隕鉄中の白金、パラジウム、イリジウムの定量

(東教大理, 原研) 浜口 博

中井敏夫・O龜本雄一郎

1) 微量の白金族元素を放射化分析により定量する目的で本研究を始めた。日本化学会第11年會に於て、基礎研究として料研のサイクロトロンを用いて行った白金族元素の分離定量法の検討結果を報告したが、今回はJRR-1を用いて行った隕鉄中のPt, Ir, Pbの放射化分析について報告する。

2) 先ず試料の *Shielding* による影響を調べるため、Au を *standard* として放射化を行い、Goldberg らとほぼ同様な方法で放射化学的に純な Au をとり出し検討の結果、試料約 4g までは *Shielding* の影響のないことがわかった。

3) 白金族元素の分離精製法はほぼオノ報と同様であり、その概略を示すと、i) Mg による還元、ii)  $NH_4Cl$  による沈澱、iii) P. C. Stevenson らのイオン交換分離法を行い、更に Pt は酢酸エタールによる抽出法、Mg による還元を行って *Pt-metal* として定量し、Pd はジメチルグリオキシムによる沈澱、Fe による *scavenge*、ジメチルグリオキシムによる沈澱を行って *Pd-グリオキシム塩* として定量し、Ir は Mg による還元を行って *Ir-metal* として定量した。

4) 試料と *standard* との放射能の比較は Pt は半減期 18R の  $^{197}Pt$ 、Pd は 13.6 R の  $^{109}Pd$ 、Ir は 19 R の  $^{194}Ir$  及び 74.4 d の  $^{192}Ir$  について行った。

5) 隕鉄中の Pt, Pd, Ir について定量した結果は次の表に示す。( )内は実験回数

隕鉄名	Ptの定量値 PPM	Pdの定量値 PPM	Irの定量値 PPM
Canon Diablo	12.6 (3)	4.1 (2)	0.3 (3)
Henbury	9.8 (3)	4.7 (3)	7.3 (3)
Carbo	30 (2)	3.4 (2)	3.5 (2)

15. 反跳による核分裂生成物とウラン、ネプツニウム等重元素の分離

(原研) 中井敏夫・○矢島聖使  
(東芝マッダ研) 藤井 勉

(目的) 核分裂のさい分裂片が大きな運動エネルギーをもって反跳することはよく知られている。核分裂性物質粒子の直径が分裂片の粒子中の飛程より小さい場合は核分裂生成物は粒子外に跳出す。したがってそのような条件を満足させる核分裂性物質粒子を適当な他の物質に分散させておくと核分裂生成物を分散媒中に捕集することが出来る。もし核分裂性物質と分散媒の化学的、物理的性質が異っているため、その分離が簡便、迅速に行うことが可能となれば、従来の使用済み燃料の再処理法に比べて多くの点で有利である。

核分裂の反跳現象については核物理の分野で多くの研究がなされているが、核分裂性物質と核分裂生成物の分離を目的としてこの現象が利用された研究としては、その報告が復られるに過ぎない。

著者らは原子核工学的に注目すべき酸化ウラン ( $U_3O_8$  または  $UO_2$ ) - グラファイト系試料を JRR-1 により中性子照射を行い、生じた  $Np-239$  および核分裂生成物の両相における分布状況と酸化ウランおよびグラファイトの粒子直径、酸化ウランとグラファイトの混合比などとの関係について検討し、さらに実験結果についての理論的考察を行った。

(実験) 直径 1 ミクロン以下の酸化ウラン ( $U_3O_8$  または  $UO_2$ ) 30mg と直径 70 ミクロン以下のグラファイト 0.2-2.1g まで種々の重量比で混合して試料をつくり、JRR-1 により短時間 (約 2 分) 中性子照射する。照射済み試料は臭化亜鉛紅溶液 (酸化ウランの溶解を防ぐために少量の苛性ソーダを添加してある) 中に加え、よくかき混ぜたのち遠心分離を行い、上層にグラファイト、中間層に臭化亜鉛溶液、

下層に酸化ウランを集める。各部分をポリエチレン棒びんに集め、RCL-256 チャンネル線線スペクトロメーターにより線スペクトルを調べた。

(結果) 1) 酸化ウラン、グラファイト、臭化亜鉛溶液、試料包紙各部分の核分裂生成物存在比率を調べた結果、臭化亜鉛部分にはほとんどその存在を認めなかった。またグラファイトと酸化ウランの重量比が増大するにつれてグラファイト部分の核分裂生成物の存在比は増大し、重量比3で70%、50で96%以上となる。試料包紙部分の存在比はグラファイトと酸化ウランの重量比が増大するにつれて減少するが、全重量比領域にわたり大きな値ではない。

2) 線スペクトルで調査の結果ネプツウム-239のほとんど全部が酸化ウラン部分に残留していた。

3) 酸化ウラン直方は約8ミクロン以下であることが必要であり、その条件を考慮した理論値は1の実験結果とよく一致する。

4) 臭化亜鉛を媒体とする遠心分離法のかわりに、7規定硝酸を照射済み試料に添加して加熱し酸化ウランを溶解し、グラファイトと分離後核分裂生成物の分布状態を調査した。その結果、遠心分離法による場合と同じ結果を得たのでグラファイトに捕集された核分裂生成物は硝酸処理で溶出しがたいことがわかった。

5) グラファイトの代わりにシユウ酸を分散媒として使い、照射済み試料を水に溶解して酸化ウランとシユウ酸を分離した結果、シユウ酸溶液中の核分裂生成物が酸化ウラン表面に吸着するために重元素と核分裂生成物の分離はよくなかった。

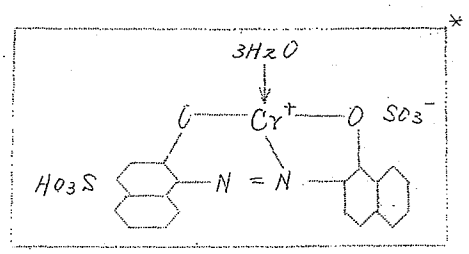
### 16. ホットアトム効果による比放射能の高い放射性クロム<sup>51</sup>Crの製造

(原研) 柴田長夫・吉原賢二

比放射能の高い<sup>51</sup>Crは電磁分離された<sup>52</sup>Crを原子炉中で中性子照射して作られているが、この方法では濃縮係数に限度があつて、あまり比放射能の高いものが得られない。近年クロム酸または重クロム酸塩を中性子照射するときに生じる<sup>51</sup>Crが、ホットアトム効果によって3価の形になることが見出され、これを利用して高い比放射能の<sup>51</sup>Crを分離する試みがあるが、収率はそれほど高くない。

われわれはクロムの有機錯塩であるパラチン・ファースト・ブルー GGN を原子炉(JRR-1、中性子フラックス $10^{14}n/cm^2 \cdot sec$ )中で中性子照射して、ホットアトム効果で錯塩分子から飛び出してくる<sup>51</sup>Crを濃縮分離することを検討した。この有機錯塩は図に示すような構造のものであつて、堅固な度のできる染料として用いられている。

中性子照射をおこなった試料粉末を水にとかし、これを陽イオン交換樹脂に通すと、母体染料は樹脂を通過し、<sup>51</sup>Crの放射能の大部分が樹脂に付着する。これはCr(III)にもとづくものであり、200mlの2N塩酸で溶離される。



Para Time Fast Blue GGN

溶離のさいに $(Cr(H_2O)_6)^{3+}$ 、 $(Cr(H_2O)_5Cl)^{2+}$ 、 $(Cr(H_2O)_4Cl_2)^+$  の三つのピーク

があらわれる。これらを $CrO_4^{--}$ の形に酸化する。収率は70%以上にも達するが $10^3$ 以上の高い濃縮係数を示し、母体染料の混在や、他の核種の放射能の存在はみとめられない。またこのほかに $^{51}Cr$ の大部分は $CrO_4^{--}$ の形で陰イオン交換樹脂に付着する。ただしこの部分は溶離のさいに母体染料がまじり、 $^{35}S$ 、 $^{32}P$ などの不純放射能をとまうので、製造の目的には利用価値が低い。

クロムの有機錯塩を用い、 $(n, \gamma)$ 反応のさいにホットアトム効果によって3価の遊離されたクロムを陽イオン交換樹脂で分離する方法は、操作も簡単で短時間におこなえ、また精製も容易であるので、高い比放射能の $^{51}Cr$ の製造には有利な方法であると思われる。

### 17. 亜硫酸イオンの酸化の過程における同位体の分別

(東工大) 岩崎若次・○福富博  
・下島 光

自然界におけるイオウ同位体の分別現象については既に多数の研究が行われ、その結果、重い同位体 $^{34}S$ が軽い同位体 $^{32}S$ よりも高酸化段階の化合物に濃縮されることが明らかになった。演者等は既に硫化物と硫酸塩の間の酸化還元反応においてイオウ同位体の分別と考えられる現象を放射性同位体 $^{35}S$ を用いて研究した。<sup>1, 2)</sup>

本報告は引きついで行われた亜硫酸イオン

- 1) I. I. Wasaki, H. Fukutomi and H. Shimojima, Bull. Chem. Soc. Japan 31 495-496 (1958)
- 2) I. I. Wasaki, H. Shimojima H. Fukutomi, ibid 31 496 (1958)

を硫酸イオンに酸化する際に生ずるイオウ同位体の分別現象について行。実験は次のように行った。 $^{35}S$ でラベルした亜硫酸ナトリウムを調製する。

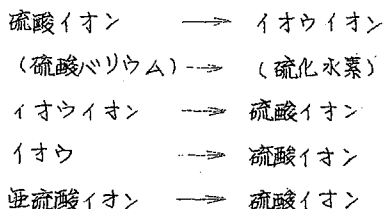
このために演者等は $^{35}S$ でラベルした硫酸鉛を、黄鉄鉱粉末と共に真空中で加熱し、生じた放射性の亜硫酸ガスを粒状の水酸化ナトリウムに吸収させて亜硫酸ナトリウムを調製した。これを溶液とした後、一定量の臭素水を加えて亜硫酸イオンの一部を硫酸イオンに酸化する。溶液を入れた容器に窒素ガスを導入できるようにした栓をほどき、溶液中に窒素ガスを通しながら塩酸を加えて溶液を酸性とし、亜酸化の亜硫酸イオンを分解する。引きつぎ窒素ガスを通して溶液中に溶解した亜硫酸ガスを追い出し、これを水酸化ナトリウム溶液に吸収させる。亜硫酸ガスを追い出した溶液には塩化バリウム溶液を加えて硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈澱させる。水酸化ナトリウム溶液に吸収された亜硫酸ガスには前述のように一定量の臭素水を加えてその一部を硫酸イオンに酸化し、以下同様に操作する。このようにして放射性亜硫酸イオンを硫酸イオンに分別的に酸化する操作をくり返し、1連の実験で約10%程度の硫酸バリウム試料を作製し、これらの放射能強度を無限厚み法で測定する。亜硫酸イオンを酸化する際に、イオウ同位体の分別が起らなければ、これら試料の比放射能は実験誤差内で等しいはずである。実験の結果によれば、僅かではあるが試料の比放射能は異なり、酸化反応の初期に得られた硫酸バリウムの方が、後期のものに比較して僅かに大きい比放射能を有する。この結果は高酸化段階の化合物に重い同位体が濃縮されるという従来の結果に一致する。以上の実

験を種々の条件において行った結果について若干の検討を加える。

18. イオウ同位体の酸化および還元における分別効果

(東工大) 〇下島 光・福富博  
・岩崎岩次

われわれは次に示すイオウ化合物の酸化および還元反応の際に同位体効果のあらはれることを調べて来た。



実験から得られた結果を説明するのに、酸化還元状態における同位体の平衡のほか、反応速度に及ぼす同位体効果を考慮する必要がある。これらの結果を総合して述べる。

イオウの硫酸イオンへの酸化は次の如くに行った。S-35 でラベルした結晶イオウを四塩化炭素溶液とし、1N. HCl. Br<sub>2</sub> を加え攪拌器の上で四塩化炭素層と水溶液層とをよく混ぜながら反応を起させる。一定時間後、水溶液層を分離し、塩化バリウムを加え、加熱熟成した後、硫酸バリウム沈澱をあつめ、無限あつみの方法で放射能を測る。酸化反応の最初と最後に得られた試料の比放射能の変化は約10%程度であった。

19. Szilard-Chalmers 法によるケイ素-31 およびリン-32 の同時製造について

(東工大) 池田長生

(原研) 〇海老原 寛

放射性同位元素を製造する最も一般的な( $n, \gamma$ ) 反応に於いて生成したアイントーフを濃縮するには Szilard-Chalmers process を用いるのが実用的である。

この報告では無担体のケイ素-31 およびリン-32 を製造する目的で Tributyl phosphate に中性子を照射してホットアトム効果によって飛び出してくる <sup>32</sup>P および <sup>31</sup>Si を Szilard-Chalmers 法によって分離することを試みた実験結果について述べてある。これに似た報告としては、O. Erbacher および K. Philipp が Triphenyl phosphate をベンゼンと混じて中性子照射をし、水または活性炭と振ることによって <sup>32</sup>P を高い比放射能で得ている。この場合 ( $n, p$ ) 反応によって生成する <sup>31</sup>Si は Cool し去り、<sup>32</sup>P のみについて結果を出しているが、<sup>32</sup>P にくらべて数十倍の割合で生ずる <sup>31</sup>Si は半減期(2.6 日)は短くても、分離して測定するには充分な量があるので <sup>31</sup>Si についても抽出率等を出すことにした。

本実験に用いられた中性子源は科学研究所のサイクロトロンである。尚中性子束はターゲット積算電流 300μA で約 10<sup>7</sup> n/cm<sup>2</sup>/sec に相当する。

この実験で得られた結果を次にまとめる。

- 1) 中性子照射をした T. B. P. を pH 12.5 のアルカリで抽出することにより <sup>32</sup>P は全放射能の 54.3%, <sup>31</sup>Si は全放射能の 87.5% を T. B. P. 層から水層へとり出すことができる。
- 2) 中性子照射終了後分離までの時間を種々に変えて抽出率の変化を調べた所、<sup>32</sup>P については全放射能の 69% が分離可能なもので

あり、47%は充分時間を経た後も分離可能な形である。

3) 水層中の $^{32}P$ と $^{31}Si$ を鉄型の陽イオン交換樹脂で分離することによりそれぞれの核種を無担体でとり出し、アルミニウム板による吸収曲線および半減期の測定によりその放射化学的純度は、 $^{32}P$ は100.0%、 $^{31}Si$ は99.93%のものを得ることができる。

### 20. TBPの中性子照射におけるホットアトム効果 - ( $n, \gamma$ ) および ( $n, p$ ) 反応での相の影響 (phase effect)

(東大理・科研) 斎藤信房・

○ 佐野博敏

現在まで多くの有機ハロゲン化物の( $n, \gamma$ )反応で、その凝固点以下の温度で中性子照射した場合と、凝固点以上での場合とでは、一般に“有機収率”が異なり前者の方が大きいことが知られている。これは反跳原子におよぼす媒体の密度もしくは結晶構造の影響と考えられ、“相の影響 - phase effect” とよばれている。温度の影響はそのほかにも再結合の際の因子となり得るが、相の変化による影響の方が一般に優勢であると考えられる。われわれはTBP (tributyl phosphate) のリンを対象として中性子照射時のホットアトム効果をしらべた。

TBPの凝固点は約-80°Cである。この実験ではTBPを液体窒素を入れたデュワーびん内(約-196°C)または、室温(20~30°C)において中性子照射した。中性子源は科研サイクロトロン、Be-D反応で生成する中性子を用い、中性子束は約 $10^{-7}n/cm^2/sec$ で、2~3時間照射した。この場合 $^{31}P$ ( $n, p$ ) $^{31}Si$ 反応、 $^{31}P$ ( $n, \gamma$ ) $^{32}P$ 反応の二音が生じ、 $^{31}Si$ (半減期2.6hr)と $^{32}P$

(半減期14.3d)の放射能が得られる。20mlのTBPを照射後、20mlの石油エーテルと20mlの水と混合振とうして水層を分離、有機層にさらに20mlの水を加えくり返し振とうして分離、水層と有機層はそれぞれ50mlの定容フラスコに移し、水層の方は水で、有機層の方はエタノールで刻線までろすめる。放射能測定は神戸工業製液浸型G-M管によった。

得られた壊変曲線から、それぞれの層の $^{31}Si$ と $^{32}P$ の放射能の強さが求められ、固体および液体の場合の“有機収率”が算出された。この場合“有機収率”とは有機層に残る放射能の両層全体に対する割合を意味する。その結果、( $n, \gamma$ )反応で生成する $^{32}P$ の有機収率は固体においていちぢるしく大きくなり、一般の有機ハロゲン化物の相の影響と同様な傾向を示すが、( $n, p$ )反応で生成する $^{31}Si$ の有機収率は相の変化によってほとんど影響されない。このことは反跳原子が有機部分と再結合をほとんどしなしたためか、もしくは( $n, \gamma$ )反応よりもはるかに大きい反跳エネルギーを与える( $n, p$ )反応のために再結合の際におよぼす相変化の影響が少いたためと推測される。

### 21. ( $n, p$ )反応による生体試料中のリンの放射化分析 (予報)

(東大理・科研) 佐野博敏・

○ 西達寺永康・斎藤信房

通常行われている生体試料中の総リンの定量法は、分析操作中一部のリンの逸散、共存物質による妨害などの為、再現性が保たれ難く、且つ、煩雑な操作を必要とする。近年、生体内リンの放射化分析が行はれる様になったが、そ



の多くは $(n, \gamma)$ 反応を利用したものである。この場合充分なる $^{32}P$ を得る為には、比較的長時間の中性子照射を必要とし、また一般に生体内に共存する塩素から、熱中性子によって $^{36}Cl$  ( $n, \gamma$ )  $^{32}P$  反応が起り妨害する。そのため我々は $^{31}P$  ( $n, p$ )  $^{31}Si$  反応で生成する $^{31}Si$  を測定することによって、試料中のリンの定量を試みた。中性子源としては料研サイクロトロンによる速中性子(中性子流束  $10^6 \sim 10^7$   $\mu/cm^2/sec$ )を用い、照射時間は1~3時間で、毎回標準試料(リン酸カルシウム)を同時に照射して比較した。

本報では放射化分析の基礎的条件の検討を目的として、試料中リンの量と生成 $^{31}Si$ 放射能の量的関係、試料による自己吸収、試料に共存すると予想される元素による影響等をしらべた。最も妨害となることの考えられるのは、他の元素から $^{31}Si$ を生ずる場合であるが、その一つとして、試料中にイオウが存在すれば、 $^{34}S$  ( $n, \gamma$ )  $^{31}Si$  反応が起る。しかし、通常の生体試料中のイオウ含有量は低いので、看しい妨害は認められないと考えられる。一つには $^{30}Si$  ( $n, \gamma$ )  $^{31}Si$  反応による $^{31}Si$ の妨害であるが、これも無視されうる程度であった。また、他の生成核種の放射能による妨害を知るため、ナトリウム・塩素・カリウム・その他についてその影響をしらべた。これらが多量に存在する場合は減衰曲線の解析を困難にするが、少量の場合には充分解析し得る。

22. ヒ酸水素ナトリウムの中性子照射の研究 - ターゲットの温度のRetention値に与える影響

(東大理・料研) 青藤信房・○富田功

種々の化合物の中性子照射をおこなって、生じた放射性核種の原子価状態をしらべてみるとターゲット物質が水溶液の場合と固体の場合とでRetentionの値<sup>1)</sup>が異なり、一般に固体のまま照射した場合の方が高い値を示す。我々はさきにヒ酸塩水溶液について約15% (pHまたは濃度に依存しない)、ヒ酸水素=ナトリウム結晶について約65% という値を得た<sup>2)</sup>。

この値のもつ意味を検討するに当って、ターゲットが結晶の場合には、中性子捕獲に伴う反跳によってたち切られた結合が、ふたたび結合する可能性が大きいと仮定すると、再結合の過程は、当然熱運動のエネルギー程度で起る化学変化であるから、照射中および照射後の温度が反応速度に影響するはずである。したがってこの影響を実験的に確かめれば、再結合が起っている可能性があるかどうか、またそれがRetention値にどの程度寄与しているかを知ることが出来る。

実験は、ヒ酸水素=ナトリウム七水化物の結晶 ( $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ ) についておこない、中性子照射は料研サイクロトロンによった。照射温度は主として  $-195^\circ C$  (液体窒素)、 $-72^\circ C$  (ドライアイス-エタノール)、 $20 \sim 30^\circ C$  (水または室温) の三段階である。照射後一定時間の後とり出して放射性ヒ素の原子価をしらべると低温の二つの場合は大差なく、これらと室温の場合とでは後者が15%程度高いRetention値を示す。また照射後化学操作を加えるまでの放置時間の影響を検討したところ

$$1) \text{Retention 値} = \frac{I_{As(V)}}{I_{As(V)} + I_{As(III)}} \times 100$$

但し、Iは放射能強度

2) 一回放射化学討論会にて講演

る。低温で保存したときは18時間後でも Retention 値は殆ど変化せず、室温で放置するときは、なお数%の増加が認められた。これらの事実は、さきへのべた「再結合」という仮定と矛盾しない。

23. ヨウ素酸塩の中性子照射におけるホットアトム効果

(東大理・科研) 齊藤信房  
・佐野博敏・O塩夏玲子

ヨウ素酸塩のホットアトム化学に関しては、すでに固体、水溶液については、研究がなされている。私達は、異なった分析法を用いることにより、それを追試するとともに、陰イオン交換樹脂にヨウ素酸塩を吸着させて照射した場合のホットアトム効果、並びに固体について、照射時の温度の影響を低温について研究した。

ヨウ素酸カリウムを、パラフィンブロックにより、減速した中性子(流速  $\sim 10^{17}n/cm^2/sec$ )で照射した。沈澱法又はイオン交換樹脂法により  $IO_3^-$  と  $I^-$  とを分離した。沈澱による分離は、アンモニア溶液に硝酸銀を加えて、ヨウ化銀を沈澱させる方法により、またイオン交換法による分離は、まず 0.1N の  $KNO_3$  で  $IO_3^-$  のみを溶離し次に 2.0N の  $KNO_3$  により  $I^-$  を溶離する。

固体と水溶液との retention は、先になされた研究の結果と大体において一致している。固体の場合、常温(20~30°C)で約70%であり、温度の低下と共に徐々に減少を示した。また、水溶液の場合の retention は 25%であった。イオン交換樹脂に吸着させて照射した場合は、retention は5%となり、他の場合における値と比較すると、はるかに小さい。こ

れは樹脂が遷元的作用をするためかもしれない。陰イオン交換樹脂に吸着したヨウ素酸塩の照射と処理によって、比放射能の高い放射性ヨウ素が得られることがわかった。なおこの場合、樹脂に一部放射性ヨウ素が濃縮され、溶離されない現象が見られる。これは、樹脂とヨウ素とが有機的に結合したものとみられる。

24. ウラン塩のホットアトム化学(オー観  
(東大理) 齊藤信房・O奥根達也

かつて、J. W. Irvine, Jr., は中性子照射を受けた酢酸ウラニルアンモニウム中の  $^{239}U$  が、溶液の加水分解によって生ずる沈澱の最初のフラクションに約10倍濃縮することを報じ、これは  $U(VI)$  が中性子捕獲の際  $U(IV)$  に還元するためにおこる現象であろうと述べているが、演者らは Irvine の用いた  $Ra-Be$  の中性子源の代りに、サイクロトロンでの  $Be-d$  反応により得られるもっと強力な中性子を用いてこの実験を追試してみた。すなわち中性子を照射した酢酸ウラニルアンモニウム溶液を、少量の酢酸アンモニウムを含む沸騰水に注ぎ、生成する塩基性ウラニル塩の沈澱を分別し、これを硝酸と酢酸の熱混合溶液で溶解し、得られる溶液に酢酸ナトリウムの大過剰を加えて酢酸ウラニルナトリウムの沈澱を作り、これを分別乾燥した後 $\beta$ 放射能を測定したが、繰返し行なわれた実験のどの場合にも Irvine の記載したような加水分解生成物への  $^{239}U$  の濃縮は観察されなかった。

演者らはまた、ウランの硫酸塩溶液につき次のような実験を行なった。すなわち三種の (A)  $U(VI)$ , (B)  $U(VI)+U(IV)$ , (C)  $U(IV)$ , の如きウランの硫酸塩を含む溶

液に中性子を照射し、(A)には U(IV)を、(C)には U(VI)をそれぞれキャリアとして加え、各々の U(IV)をクベロン塩の形でクロロホルム抽出を行ない、これを熱硝酸で処理して U(VI)の硝酸溶液となし、前記の実験の方法に従って酢酸ウラニルナトリウムの沈澱を作り、 $\beta$ 放射能を測定した。その結果、(1) U(VI)中の $^{239}\text{U}$ の殆ど大部分は U(VI)の状態で存在する。(2) U(IV)中の $^{239}\text{U}$ の半分以上が U(VI)になることが判明した。又、別の実験では (C)中の $^{239}\text{U}$ は約50の係数で U(VI)中に濃縮することがわかった。以上のことから演者らは U(IV)中の $^{239}\text{U}$ が U(VI)になるのはホットアトム効果によるものであることを結論する。

## 25. テルルのホットアトム化学(オ4報) 樹脂中および TBP 中のテルル(IV)に中性子を照射したさいの放射性テルルの酸化状態と濃縮

(東大理・科研) 斎藤信房

・〇 稲荷田万里子

いろいろなテルルの化合物に種々の条件のもとで中性子を照射したさい各種のテルルの放射性同位体が生成するが、その放射性テルルがどのような酸化状態で存在するかということは興味ある問題である。演者らはオ4報として樹脂および TBP 中のテルル(IV)に中性子を照射してその酸化状態とホットアトム化学的な濃縮についてしらべた。

4価のテルルを4N、6Nの塩酸酸性で陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-400(R・L型)100×200×20mmに附着させたもの、および4価のテルルを4N、6Nの塩酸溶

液から TBP(100%)に抽出して、その抽出液に、科研サイクロトロン(中性子束: $10^6 \sim 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ )で約2~3時間中性子を照射してのち、陰イオン交換樹脂による分離および TBP抽出による分離法で4価のテルルと6価のテルルの分離を行い、各部分の放射能をしらべた。なお TBP とジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる光度定量法を用いて微量テルルを定量し、このさいの比放射能を測定した。

その結果、陰イオン交換樹脂に附着させた場合は全放射能の95%が4価の部分にみられ、濃縮は6価の部分にみられた。

また、TBPに抽出したものは全放射能の80%内外が4価の部分にみられ、濃縮は6価の部分にみられた。

なお、この実験操作途中における酸化状態の変化の有無をしらべるために $^{125}\text{Te}$ を用いて、樹脂中、および TBP 中のテルルの安定度についてしらべたところ、何れも5時間放置した結果ではほとんど変化は、みとめられなかった。

## 26. マンガンクロロフィルのシラルドチャルマー反応について

(東大理) 〇 鈴木桂枝、原研)・村上延紀雄

(目的) クロロフィルの中心金属を色々とかえて熱中性子照射をこころみる。(9, 8) 反応の結果うまくシラルドチャルマー反応をおこし、アイトーフの製造に利用できるものを見つける。

(方法) クロロフィルの中心金属のマグネシウムをマンガンにおきかへ水溶性にした化合物を複製してターゲットにする。このマンガン

クロロフィル水溶液に科研サイクロトロンにより熱中性子照射をおこなった。 $^{55}\text{Mn}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ )  $^{56}\text{Mn}$ がおこる。ある時間照射後これを弱酸性として有機溶媒にてターゲット分子を抽出する。水層に全く緑色がみとめられなくなるまで抽出をくりかへす。水層と有機溶媒層とにわけその放射能を測定する。両層にあるマンガンはそれぞれ過酸化銀過ヨウ素酸塩法にて比色定量した。

〔結果〕 弱酸性にすることによりクロロフィルは完全に有機溶媒層にうつり水層には全く残存しない。マンガクロロフィルの放射能分解はこの照射時間ではほとんど無視してよい。

両層の放射能はあきらかに $^{56}\text{Mn}$  (2.8時間,  $\beta$ ,  $\gamma$ )によるものであり。その比放射能を比較してみるとあきらかに水層の方が高かった。水層と溶媒層の比放射能の比をみると、1~3となった。しかしこの比がまったく逆に変わった場合もあった。リコイルされたMnは種々の酸化状態にあることは容易に想像されることであり。これらについて種々検討を加へ、抽出分離法を考へターゲット分子とMnとの交換反応についてもしらべた。さらに照射前のターゲットの状態もかえてみている。これらの結果について報告する。

## 27. 放射線測定用新蛍光物質 — セキシフェニル

(東大核研・電々公社通研\*)

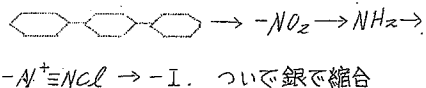
○ 斎藤一夫・菅 浩一

・野崎 正\*・田村道子

〔目的〕 シンチレーターまたはウエイヴレングスシフター用蛍光体に用いられる有機化合物のうち、パラポリアフェニル化合物が優れてい

ることは多くの研究の一致する所である。この系列中、現在までに製造され、実用化されているのはクオーターフェニルまでであり、より高級なものは優れた特性が各種の点から予想されるにもかゝらず、このような目的をもった研究が行われた例はない。我々はセキシフェニルの合成(文献あり)、精製、および蛍光特性、シンチレーターとしての性能テストを試みた。

〔方法〕 合成は二方法を試みた。一つはクオーターフェニルより出発し、次の段階をへて *p*-ヨードターフェニルとし、これをウルマン縮合さ



せる。他は、*p*-ニトロビフェニル およびベンジジンより出発して、*p*-ヨードビフェニル および *pp'*-ジヨードビフェニルとし、これをウルマン縮合させる。

精製には真空昇華法および再結晶法を併用した。真空昇華法は、大型ベルジマー中で水銀柱  $10^{-4}$  ないし  $10^{-5}$  mm で  $300^\circ$  附近で昇華させる。再結晶溶媒は高沸点のものに限られる。o-ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、酢酸アミル、テトラリン、*m*-メチルナフタリンなどを試みた。セキシフェニルのこれらの溶媒中への溶解度は著しく少で、室温においてはどの溶媒にも測定できる程とけない。テトラリンの沸点でその100cc中に0.1g程度とけると思われる。

物質の同定は融点 ( $480^\circ$  位といわれる) 測定が少々困難であるため、昇華温度および紫外部吸収スペクトルによるが、何れの測定も容易ではない。蛍光測定は日立分光光度計の耐風装置によった。

シンチレーター特性の測定は、ポロニウム-210の $\alpha$ 線を用い、フォトマルチプライヤーおよび通常の波高選別器を用いた。単結晶のセキシフェニルがえられないため、これと屈折率をほぼ同じにする $\alpha$ -ブROMナフタレンおよび $\alpha$ -クロロナフタレンの混合物で細かい結晶をうるおし、これにポロニウム-210の $\alpha$ 線をあてて、生ずるパルスの測定を行った。

〔結果〕セキシフェニルは何れの方法を用いても合成可能である。しかしその収率は著しく悪い。その原因はウルマン縮合の際の低収率にあると考えられる。ヤ=法による場合、共生するクオーターフェニルとの分離には真空昇華がよいようである。

再結晶の量的効率は大変よいが、くりかえさないと精製は不充分である。テトラリンから結晶したものは無色のものがえられる程再結晶を繰返しても外観は結晶とならず、 $\alpha$ -メチルナフタレンから再結晶すればリン片状の結晶としてえられる。しかしシンチレーター特性の測定結果によると、再結晶したものは、これを真空昇華したものにくらべ能率が悪い。これは蛍光阻害物質が溶媒から入りこむためではないかと考えられる。

## 28. ( $\gamma, \gamma$ ) 反応による放射化について

(キフ報)

インジウムの( $\gamma, \gamma$ )反応によるコバルト60 $\gamma$ 線源の線量測定法

(原研) 池田長生・高原賢二

・O鳥田一夫

筆者らはさきに銀およびカドミウムの<sup>107,109</sup>Ag ( $\gamma, \gamma$ )<sup>107m,109m</sup>Ag および<sup>111</sup>Cd ( $\gamma, \gamma$ )<sup>111m</sup>Cd 反応の放射化断面積を求めた。

<sup>115</sup>I<sub>2</sub> ( $\gamma, \gamma$ )<sup>115m</sup>I<sub>2</sub> 反応を標準として用いる( $\gamma, \gamma$ )線量測定法を適用してみたが、今回はさらにこの( $\gamma, \gamma$ )線量測定法の適用範囲を明らかにするために、日本原子力研究所の10キロキュリーのコバルト60 $\gamma$ 線源を用いて検討した。

インジウム・バクを2cm×3cmの大きさに折りたたみ、10キロキュリーコバルト60 $\gamma$ 線源の周囲のいろいろの位置において、生じる放射能がほぼ飽和に達するまで照射をおこなった。これとともにビクトリーン線量率計および化学的線量測定法によって線量測定をおこなった。

インジウムの放射能(飽和値)は線源中心からのいろいろの距離において他の線量率測定法によって得られた線量率と比例する。すなわちインジウムの( $\gamma, \gamma$ )反応に対する放射化断面積の値を知って、コバルト60 $\gamma$ 線の線量測定をおこなうことができる。いろいろの高さにおいてもこの線量測定法による線量率の値と、他の方法による値とは一致する。ただしホットセルの壁に近づくとき、この方法による値は他の方法による値とは一致しなくなる。これは壁からの散乱線の影響が、他の方法においてはみられるのに、( $\gamma, \gamma$ )反応による方法ではみられないからである。

インジウムを用いる( $\gamma, \gamma$ )線量測定法はコバルト60 $\gamma$ 線源附近の高い線量率の測定には適することが明らかになった。また壁などからの散乱線の影響のあるところで、一次 $\gamma$ 線の線量率を決めることもこの方法では可能である。

## 29. アクチニドのトレーサー化学的研究

(オズ報)

TBP-鉍酸のネプツニウムの分配

(原研) 石森富太郎・中村永子

$^{239}\text{Np}$ を用いて次の諸系について溶媒抽出をしらべた。

- (1) 硝酸とTBP (2) 塩酸とTBP
- (3) 硫酸とTBP (4) 過塩素酸とTBP

スクラビングの手法と化学処理を組合せて  $K_d$  値をもとめた。硝酸、塩酸および硫酸の系ではネプツニウムの酸化状態  $\text{IV}$ ,  $\text{V}$  および  $\text{VI}$  に対するとしてよい3種の  $K_d$  を得たが、過塩素酸系では  $\text{Np}(\text{IV})$  に属せられるべき  $K_d$  値が得られなかった。

これらの結果をウラン、プルトニウムなどの結果と比較する。硝酸系では  $\text{Np}(\text{VI})$  は  $\text{U}(\text{VI})$  や  $\text{Pu}(\text{VI})$  と似た *acid dependence* を示す。また、 $\text{Np}(\text{IV})$  と  $\text{Pu}(\text{IV})$  の  $K_d$  値は硝酸濃度に対して殆んど全般的な変化を示す。さらに、 $\text{U}(\text{VI})$  と  $\text{Np}(\text{VI})$  は塩酸系で極めてよく似た *acid dependence* をあたへる。 $\text{Np}(\text{V})$  の行動は  $\text{Pa}$  の行動と比較する。

30. アクチニドのトレーサー化学的研究

(\*3報)

クペロンによるプロトアクチニウムおよびネプツニウムの溶媒抽出

(原研) 木村 幹

酸性水溶液とクペロンのクロロホルム溶液より成る系についてネプツニウムおよびプロトアクチニウムの分配を研究した。

使用したトレーサーは  $^{233}\text{Pa}$  および  $^{239}\text{Np}$  で、これらは硝酸トリウムおよびウラニルを JRR-1 で照射して調製した。

- (1) 塩酸系、金風亜鉛の存在でネプツニウム

は  $0.5 \sim 4\text{N}$  塩酸から  $K_d$  約  $10$  で容易に抽出される。 $<0.5\text{N}$  塩酸での行動は調べてない。また塩素ガスが存在すると  $K_d$  値は極めて小となる。プロトアクチニウムも  $0.5 \sim 4\text{N}$  塩酸から抽出されるが、金風亜鉛あるいは塩素ガスの存在で  $K_d$  値が変化しない。

$1\text{N}$  塩酸についてプロトアクチニウムおよびネプツニウム両者の  $K_d$  値と溶媒中のクペロンの濃度との関係が調べられた。

- (2) 硝酸系。ネプツニウムは  $0.5 \sim 1.5\text{N}$  硝酸より  $K_d = 10$  位で抽出されるが、プロトアクチニウムは  $1\text{N}$  以上の硝酸からは抽出されない。還元剤の  $K_d$  と酸濃度の関係をトリウムの場合と比較する。 $\text{UxI}$  をトリウムのトレーサーとして用いた。

- (3) 過塩素酸系。  $2.5\text{N}$  過塩素酸よりネプツニウムは  $K_d = 1$  位で抽出される。

上述の如くクペロンによる抽出は比較的高い酸性で行えるので、プロトアクチニウム、ネプツニウムの精製に利用できよう。

31. TBP (tributyl phosphate) による Zr の分配平衡

(原研) O 坂沢弘一・原礼之助

Zr の TBP-硝酸系での分配平衡を測定し、Zr の TBP 抽出機構と抽出反応の平衡定数を推定した。また TBP と他のリン酸エステルとの比較も行った。

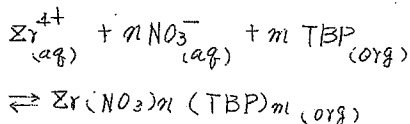
Zr は  $^{95}\text{Zr}$  の tracer を用い、carrier free 及び  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  の carrier を加えた場合について行った。

TBP その他は四塩化炭素中に  $20\%$  に希釈したものを用いた。一部の実験は  $5, 10\%$  の TBP 濃度で行い、 $23^\circ\text{C}$  及び  $10^\circ\text{C}$ ,  $50$

に於て、1~10M硝酸溶液との分配係数を測定した。

TBP及びTPP (tripropyl phosphate) TOP (trioctyl phosphate) では何れも硝酸濃度の増大と共に分配係数は増大する。またリン酸エステルのアシル鎖が長くなる程大きな分配係数が得られる。

Zrの抽出は



と考えると。

$$K = \frac{\{Zr(NO_3)_m(TBP)_m\}}{\{Zr\} \{NO_3\}^n \{TBP\}^m}$$

$$= \frac{K_d}{\{NO_3\}^n \{TBP\}^m}$$

TBP濃度一定で硝酸濃度を変えた場合の分配係数 $K_d$ と、硝酸濃度一定でTBP濃度を変えた場合の $K_d$ よりZrは $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$ の形でTBPに抽出される。23%に於けるこの反応の平衡定数としては

$$K(23\%) = 2 \sim 3 \times 10^3$$

の値を得た。

### 32. TTAを用いる<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y系の溶媒抽出分離に関する検討

(東北大・理) 鈴木信男・

○加藤豊明

<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Yの分離については種々の方法があるが、抽出分離の報告は少なく、わすかにTTA (2-Thienyl trifluoroacetone) によるYの抽出の報告があるのみで、Srの挙動に対する研究は、あまりされていない。そこで本研究では、TTAによるSr及びYの抽出

に関する種々の基礎検討を行い、これらの結果を基にして、最適条件を求めて、<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Yの無担体分離を試みたところ、両者を完全に抽出し分離することが出来たので報告する。方法としては、特に断りなき限り次の如くである。分液漏斗に<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y又は<sup>89</sup>Sr水溶液(α 0.1μc.)及び緩衝溶液、更に必要に応じて担体等を添加し、水にて全容1.5mlとする。これにTTAを各種溶媒に溶解し所定の濃度とするもの2mlを加え、2分間振り混ぜた後、両相を遠心分離し、有機層は蒸発乾燥の後、GMカウンターでβ計数し、水層はpHを測定する。先づ0.1M TTA-Benzeneで抽出したところ、一回の抽出によりYがpH 8~9で93~95%抽出されたが、Srは全く抽出されずに残る。しかし水層にMethanol, Acetone, Dioxane等を添加して、水層の性質を変えて抽出してみると、Dioxane添加の場合には、Y及びSrも抽出され、Srの抽出率はDioxane添加量を増すと増加して、6ml添加の場合には、pH 9~11で95~98%である。又、種々の溶媒のTTA溶液について検討したところHexane及びisoamylacetate等ではSrが90%以上抽出可能で、最適pH或はあまり差がなく8~9である。

以上の結果に基づいて、<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Yの双方を無担体分離する操作法を組み、実際にこの操作法により、極めて良好な分離が出来ることを認めた。

### 33. 種々の有機酸塩を含む水溶液中よりY-90の溶媒抽出分離について

(金大理) ○木羽敬泰・河島拓治

〔目的〕 種々の有機酸塩をふくむ溶液中に存在する<sup>90</sup>Sr(<sup>90</sup>Y)から<sup>90</sup>Yを簡単に分離することは、例えばイオン交換樹脂法による溶解液中の<sup>90</sup>Srを定量する方法としても大切であり、一方これら溶液中からの溶媒抽出分離に関してはまだ報告されていないので、特にクエン酸、シュウ酸塩を含む溶液からのTTA-Hexone, TTA-ベンゼンによる溶媒抽出を試みた結果を報告する。

〔方法〕 <sup>90</sup>Sr(<sup>90</sup>Y)の放射平衡にあるRIの硝酸溶液をその0.2 mlに約15cpmを含むように調整し、これを上記塩類溶液(クエン酸アンモニウム5% (0.19M), シュウ酸アンモニウム0.25M)を塩酸およびアンモニア水で各pHに調整したものの5 mlに加え、これを水相に取り、0.05M-TTA-Hexone または0.05M TTA-ベンゼンの2 mlを有機相に取り、分液漏斗中で5分間振りまぜて後、両相をわけ、それぞれを上と同容積の水相と有機相で洗滌後、各相を蒸発乾固して計数し全体としての抽出率を求め、またそれぞれについてHarley plot を求めてその放射化学的純度を求めた。

〔結果〕 抽出に関する結果は<sup>90</sup>Sr(<sup>90</sup>Y)について、

	クエン酸塩溶液中から	
	0.05MTTA-B	0.05MTTA-H
抽出の始まるpH	7	7
最高の抽出率を示すpH	8.0~8.5	8
最高抽出における		
有機相中組成	{ <sup>90</sup> Sr-90 70%	88%
	{ <sup>90</sup> Sr-90 33%	21%
	シュウ酸塩溶液中から	
	0.05MTTA-B	0.05MTTA-H
抽出の始まるpH	8	8

	0.05MTTA-B	0.05MTTA-H
最高の抽出率を示すpH	9	9
最高抽出における	{ <sup>90</sup> Sr-90 76%	81%
有機相中組成	{ <sup>90</sup> Sr-90 17%	24%

以上のように、先に行った酢酸塩が存在の場合のように<sup>90</sup>Sr-90, と<sup>90</sup>Y-90をTTA-ベンゼンによって完全に分離できないのみならずTTA-Hexoneによっても100%抽出されないことが明らかになった。

### 34. アセチルアセトンによるウランの抽出分離

(京大化研) 重松恒信  
・田伏正之

ウランをアセチルアセトネートとして抽出分離する際の条件につき検討し、核分裂生成体およびトリウムとウランの分離を行った。

ウランの定量にはロダミン酸塩法およびアセチルアセトン法を用いた。アセチルアセトン法については定量条件も併せて検討し有効な方法であることを確かめて利用した。すなわちウランのアセチルアセトネートを酢酸ブチルで抽出し、その350~365 mμの吸収を利用して光度定量する。

ウランのアセチルアセトネートをクロロホルムあるいは酢酸ブチルで抽出する際の溶液のpHは6~7が適当であるが、このpH域は塩の存在、EDTAの添加などによって変化する。アセチルアセトン濃度が高い程ウランの抽出率は高くなるが、約50 mlの溶液より500 μg程度のウランを抽出する際、2%アセチルアセトン、0.2% EDTA、10%塩化ナトリウム、pH7よりクロロホルム(2×10+5 ml)で抽出すると90%以上のウランがクロロホルム層



に移る。硝酸アナル抽出では、塩化ナトリウムの代りに EDTA と当量のサルシウム塩を加えると、ウランを略定量的に抽出することができる。

上記抽出条件で、混合核分裂生成物からウランを抽出分離した際、有機溶媒層に移る方射能は  $10^{-4}$  以下であり、またトリウムとの分離では有機溶媒層に移るトリウムは 1% 以下で殆んど完全に分離できる。

### 35. 過テクネチウム酸の陰イオン交換

(東大教養) 小島益生・

○松浦二郎

過テクネチウム酸の陰イオン樹脂に対する吸着性を異る酸溶媒についてバッチ法によりしらべた。過テクネチウム酸の陰イオン交換は、硫酸型あるいは塩素型樹脂に対しては複雑であるが、硝酸及び過塩素酸型樹脂に対しては、1価-1価陰イオン交換が行われる。前者においては、1価-1価陰イオン交換に、さらに他の過程による吸着が行はれていると考えて、後者の結果から得られた1価-1価交換の寄与を差引くと、分配係数の対数  $\log K_d$  は溶離液である酸の活量に対して無関係であることが認められる。一方アミルアルコールによる過テクネチウム酸の抽出における分配率と、陰イオン交換吸着による過テクネチウム酸の分配係数  $K_d$  とは、水相の酸の種類による依存性が同様である。これはアミルアルコールと酸イオンとの会合性イオンが溶媒抽出の効率を左右するもので、陰イオン交換吸着と対比される。溶媒抽出と陰イオン交換吸着との両過程から、過テクネチウム酸は少くとも希塩酸溶液中からは  $\text{VII}$  価の  $\text{TeO}_4^-$  として抽出または吸着されるものと推

定した。

### 36. ルテニウム溶媒抽出(オー報)

ニ、三のニトロソ化合物によるルテニウムの抽出について

(名工試) ○田中吉左右・甲田善生

コバルトの沈澱試薬として知られている *l*-ニトロソ-*m*-ナフトール、*m*-ニトロソ-*l*-ナフトール、*o*-ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルは、コバルト以外の重金属とも化合物を生ずることが知られており、*l*-ニトロソ-*m*-ナフトールによるパラジウムの光電比色定電法<sup>1)</sup>、あるいはウラニルと *l*-ニトロソ-*m*-ナフトールとの化合物の抽出<sup>2)</sup>が報告されている。ルテニウムについてはニトロソ化合物の一つである *p*-ニトロソメチルアミン<sup>3)</sup>が有色化合物を生ずることが Curran 等によって検討され、ルテニウムの吸光定量に応用されている。一方、核分裂生成物からルテニウムを分離する方法として蒸留法、イオン交換法が良く知られており、また抽出分離法としてはガフェニルチオ尿素による抽出法<sup>4)</sup>が報告されている。

ルテニウムは種々の有機試薬と有色化合物を生ずるが、これらのうちニトロソ化合物の代表例として上記の三化合物およびクマペロンを選び、種々の有機溶媒による生成物の抽出分離法を検討した。

非放射性的ルテニウム塩はルテニウムレッドを過マンガン酸カリウム-硫酸(1N)蒸留法によって四酸化ルテニウムとして *m*-硝酸溶液中に回収し、冷時少量の過酸化水素水を加え 40℃ に加熱して生成する深赤色の硝酸ルテニウム溶液を試料とした。放射性ルテニウムの試

料は購入した放射性ニトロニルテニウム(無担体)に担体としてルテニウムレドを添加し同じく蒸留後、過酸化水素水を加えて加温し、放射性硝酸ルテニウム溶液を得た。

抽出には20cc容の共栓付試験管を用い、試料ルテニウム溶液、有機試薬水溶液、市販試薬の1/1000-M溶液、緩衝剤溶液を加えて混合水浴上で加熱する。加熱後数分すると着しい着色か、あるいは暗色の沈澱が生成するが、さらに10分間熱したのち冷知し、溶液と等量の溶媒を加えて1方向激しく振とうする。液を遠心分離したのち両相から1cc宛の試料をガラス試験皿にとって蒸発乾燥し、放射能を測定する。測定には科研製GMカウンターを用いた。

一方試料の吸光スペクトルを島津分光光度計を用いて測定した。

1-ニトロ-2-ナフトールとルテニウムの硝酸塩溶液は緩衝剤の存在下に加熱すると暗褐色の沈澱を生成する。この沈澱は通常の有機溶媒にたやすく溶解し、沈澱を含む溶液をヘキソンあるいは醋酸エチル-アミルアルコールのような有機溶媒とふりまぜれば溶媒相に抽出される。

0-ニトロソゾルシンモノメチルエーテルはルテニウムの硝酸塩と反応して赤褐色の水溶性化合物を生じ、このものもヘキソンに容易に抽出される。

硝酸溶液から以上の三試薬を用いて抽出を行うばあいには分配係数は1M-硝酸酸性溶液で最小値をとるが、硝酸濃度の増加とともに試薬は退色し、加熱しても着色は現れない。また水溶液のpHと分配係数および種々の溶媒によるルテニウムの抽出率を求めた。

### 37. アクチドのトレーサー化学的研究

(報1)

硝酸によるネプツニウム(IV)の酸化

(原研) 〇石森富太郎・中村水子

ネプツニウム(IV)および(V)を含む1N硝酸を100%TBPとふりまぜる。

有機層には繰りかえし新しい硝酸を加えてスクラップをつづけると、 $K_d$ は次第に大きくなってゆき遂に一定値に近づく。 $K_d$ の変化は(1)式で表わせる。

$$K_{dn} = \frac{(K_d^V)^{n+1} (1+K_d^V)^{-n} + (K_d^V)^n (1+K_d^V)^{-n} + (K_d^{IV})^{n+1} (1+K_d^{IV})^{-n} K}{(K_d^{IV})^n (1+K_d^{IV})^{-n} K} \quad (1)$$

ここに  $K_{dn}$ :  $n$  番目のスクラップに対する  $K_d$  値

$K_d^{IV}$ :  $Np(IV)$  の  $K_d$

$K_d^V$ :  $Np(V)$  の  $K_d$

$K$ : 最初の溶液中での

$\left\{ \frac{Np(IV)}{Np(V)} \right\}$  なる比

他方、 $n$  回スクラップで得られた水溶液を新しいTBPでスクラップしてゆくと  $Np(V)$  に対する一定の  $K_d$  を得るにいたる。 $K_d$  は(2)式により変化する。

$$K_{dn} = \frac{K_d^{IV} K (1+K_d^{IV})^{-n} + K_d^V}{K (1+K_d^{IV})^{-n} + (1+K_d^V)^{-n}} \quad (2)$$

一定の  $K_d$  を示す両フラクションは、それぞれ、TTA、亜鉛臭素酸カリウムなどに対する化学反応によつて  $Np(IV)$  および  $(V)$  とすることが出来る。

(1)式および(2)式でわかるように、 $K$ 、すな

わち  $Np(IV)$  と  $(V)$  の比を上述のスクラビングで求めることができる。従って、3N硝酸を数分加熱することによって起る  $Np(IV)$  の酸化をに値の変化を追って研究した。

38. VII面のホロニウム存在について

(東大教養) 松浦=郎

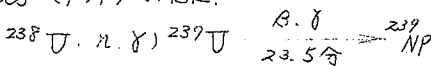
$10^{-10}M$  程度のホロニウム (IV) のメチル、イソプロピルケトンに対する抽出は、硝酸、塩酸溶液からでは、1~6Nの濃度の間でほぼ一定で80%程度である。これに強酸化剤を加えると抽出率は殆ど0となるが、過酸化水素を加えると、再び抽出率は80%に回復する。

抽出率は加える酸化剤の濃度により変ることを実験的に確かめたので、セリウム (IV) 及び重クロム酸 (Cr VI) を用いて、ホロニウムの高酸化状態の酸化電位を決定しようと試みた。溶液中における限定されたホロニウム (VI) の溶存状態に対して、このホロニウムの酸化電位は1.5ボルトと推定した。この値は、ホロニウムの陽極酸化の電位の測定値や、210Poの6価の酸化物または塩の溶液が遊離されない事実と一致する。6価のホロニウムの塩を遊離するには、210Poより長寿命の同位体について行うべきことを結論した。

39.  $NO_3$  型陰イオン交換樹脂によるネプツニウムと核分裂生成物の分離について

(原研) 市川富士夫

(目的) ウランの熱中性子照射に際しては、 $^{235}U$  の核分裂により生ずる *Fission Products* (F.P) の他に、



の反応により大量の  $^{239}Np$  が生成する。 $^{239}Np$  は半減期2.33日で崩壊して  $^{239}Pu$  になるが生成量がF.P. に比し大なるため、F.P. 中のとくに短寿命核種を扱う場合は予め  $^{239}Np$  を迅速除去することが必要である。本報告は  $NO_3$  型の陰イオン交換樹脂による  $^{239}Np$  と F.P. の分離法について検討し、更に  $Np$  と同じくアクチノイド元素に属する Pa, Th, および U の  $NO_3$  型陰イオン交換樹脂に対する行動について言及する。

(実験)

1) カラム法による  $^{239}Np$  と F.P. の分離

JRK-1 の No. 16 孔 (中性子束  $n \times 10^{10} / cm^2 / sec$ ) において2時間中性子照射した硝酸ウラニル 20mg (U 10mg) を 1N 塩酸 2ml に溶解、数 mg のアスコルビン酸またはドロキシルアミンを加えて還元後蒸発乾固し、残渣を 7.5N 硝酸 2ml に溶解して予め *Concl* *Lioning* を行った  $NO_3$  型 *Dowex 1* (X8, 100~200 mesh)  $1.5 \times 4$  cm カラムに通す。カラムを 7.5N 硝酸 50ml で洗滌する。ついで 0.7N 硝酸を通せば吸着されていた  $^{239}Np$  が溶離する。single channel pulse height analyzer により各フラクションの  $\gamma$  線スペクトルを調べた結果 7.5N 硝酸のフラクションには  $^{239}Np$  の存在が全く認められず、0.7N 硝酸のフラクションには F.P. は殆んどなく、 $^{239}Np$  の典型的なスペクトルがみられた。本法において還元操作を行わず、または、Zn 粒により還元 (Np は 4 価と考えられる) または、硫酸ホニセリウムによる酸化 (Np は 6 価と考えられる) を行った場合は、7.5N 硝酸により Np の全部または一部が流出する。

2) バッチ法による  $NO_3$  型樹脂と硝酸における  $Np$  の  $K_d$  の測定

上記の方法で分離した  $^{239}Np$  を用い、塩酸溶液でアスコルビン酸またはヒドロキシルアミンで再処理したものについて、0.5g の  $NO_3$  型 Dowex 1 と 5ml の 0.1 ~ 1.5N 硝酸を加えて 24 時間放置して硝酸濃度による  $K_d$  の変化を調べた。その結果は、何れの場合も硝酸濃度が 0.1 ~ 1.0N において  $K_d$  値は最高で  $10^3$  の Order を示し、1 ~ 8N で  $K_d$  の勾配は +3 で増加し、1.0N 以上で急激に減少する。なお、 $Cl^-$  滴定によれば、硝酸で 24 時間処理した Dowex 1 の変換容量には変化はない。

3)  $NO_3$  型樹脂に対する  $Th$ ,  $Pa$  および  $U$  の行動

$Th$  の中性子照射により生ずる  $^{233}Pa$  および  $^{238}U$  の崩壊生成物  $UX_1$  をそれぞれ  $Pa$  及び  $Th$  のトレーサーとして用い、前と同様にして  $NO_3$  型 Dowex 1 と 0.1 ~ 1.5N 硝酸における  $K_d$  を測定した。 $UX_1$  の  $K_d$  は 0.1 ~ 1.0N で最高値を有し、 $Np$  と同傾向を示すが、 $^{233}Pa$  はプラスの勾配で増加し、何れも最高値は  $10^2$  の Order である。 $U$  は  $K_d$  が極めて小さく事実上吸着されない。

(結果)

1)  $Np$  は 2.5N 硝酸溶液で錯陰イオンを作るが、 $U$  及び  $Th, Pa$  は作らない。故に  $NO_3$  型陰イオン交換法により、中性照射したウランより  $^{239}Np$  を分離することができる。

2)  $Np$  の  $NO_3$  錯イオンの形については吸収スペクトル等の決定的データが得られないが、5価の  $Np$  が寄与するものと推定される。

3)  $UX_1$  および  $^{233}Pa$  も  $NO_3$  錯イオンを形成し、 $NO_3$  型陰イオン交換樹脂に吸着され

る。 $U$  は殆んど吸着されない。この差を利用して  $U$  から  $UX_1$  の分離が可能である。

#### 40. 陽イオン交換樹脂によるナトリウム同位体のイオン交換平衡

(名大・理) ○大龍仁志

・垣花秀武・山崎一雄

同位体の分離は現今広い分野にわたって極めて重要な課題となっており、その目的の爲にいろいろの方法が採用されて来た。イオン交換を用いる分離法は極めて有用なものと考えられるがそれに関する十分な研究はまだなされていない。一方溶液中の誘電率の変化は交換の選択係数に著しい影響を与える事が知られているがそれに関する説明もまだ充分とは云えない。

我々は種々の割合のエタノール - 水の混合溶液中の  $Na^{23}$  と  $Na^{24}$  との選択係数を種々の塩濃度及び種々の架橋度の樹脂を用いて測定し、同位体分離に関する基礎知識を得るとともにイオン交換平衡の基礎理論の導入に対する示唆を提出せんと試みた。

電解質は塩化ナトリウム、樹脂は  $Na^{23}$  形 Dowex 50-X1, X4, X8, 及び X12 が用いられた。放射性  $Na^{24}$  は科学研究所のサイクロトロンにより作られた。アルコール濃度は 0, 20, 34, 50 及び 74 Vol. % 溶液が電解質濃度としては 0.01M, 0.1M 及び 1M が用いられた。実験はバッチ法で行われた。

選択係数  $K' = (Na^{23}) (Na^{24}) / (Na^{24}) (Na^{23})$  が求められた。ここで ( ) は溶液相中のイオン濃度、( ) は樹脂 1g 中のイオンのミリモル数を示す。 $K'$  の値は表 1 に示す。

更に isoprestic method により樹脂中

の溶媒の分布を測定し、いくつかの仮定のもとに樹脂中の誘電率を計算し、次の実験式を提出した。即ち

$$\log K = a(m-b) \left( \frac{1}{D_{soln}} - \frac{1}{D_{resin}} \right) + c$$

ここで a, b, 及び c はいづれもある定数で、m は溶液相中の塩のモル濃度、D<sub>soln</sub>、及び D<sub>resin</sub> はそれぞれ溶液中及び樹脂中の誘電率である。

オ ー 表

0.01M NaCl 系		
樹 脂	アルコール濃度 Vol. %	K'
Dowex50-X1	0	1.004
"	20	1.008
"	34	1.038
"	50	1.005
"	74	0.946
Dowex50-X4	0	1.027
"	20	1.059
"	34	1.069
"	50	1.010
"	74	0.945
Dowex50-X8	0	1.019
"	20	1.048
"	34	1.055
"	50	1.036
"	74	0.919
Dowex50-X12	0	0.987
"	20	1.033
"	34	1.056
"	50	1.023
"	74	0.933

0.1M NaCl 系		
樹 脂	アルコール濃度 Vol. %	K'
Dowex50-X1	0	1.003
"	20	0.964

樹 脂	アルコール濃度 Vol. %	K'
Dowex50-X1	34	0.930
"	50	0.959
"	74	0.965
Dowex50-X4	0	1.027
"	20	0.952
"	34	0.903
"	50	0.970
"	74	0.985
Dowex50-X8	0	1.029
"	20	0.992
"	34	0.935
"	50	0.990
"	74	1.025
Dowex50-X12	0	1.001
"	20	0.955
"	34	0.944
"	50	0.979
"	74	1.027

1M NaCl 系		
樹 脂	アルコール濃度 Vol. %	K'
Dowex50-X8	0	0.930
"	20	0.862
"	34	0.953
"	50	1.152
Dowex50-X12	0	1.042
"	20	0.833
"	34	0.954
"	50	0.953

41. イオン交換樹脂に依る稀土類元素の分離

(京大・工研) 岡田辰三

・西 朋太・〇藤原一郎

カチオン交換樹脂とクエン酸溶液を用いる稀土類元素の分離については Spedding 等がかなりくわしい研究を行っているが、著者等はこ

れを改良して鉍石等より得た稀土類元素の混合物から *light rare earth* をトリウムについては完全に定量的に分離出来る条件を見出した。所が今日一般に市販されている稀土類元素はトリウム及びそれに由来する放射性同位元素を多少とも含んでいてそれ自身が弱い放射能を帯びていて、微弱な放射能の *carrier* として用いるのに適さない。そこで上記の分離法をモノズ鉍より得た稀土類混合物に適用して、Th 及び各稀土類元素を分離し、その  $\alpha$  及び  $\beta$  放射能を計って、この方法で得た、Th, La, Ce, Nd 等が、化学的のみならず放射化学的にも純粋で微弱な放射能のキャリアーとして充分使用し得る事を認めた。

次に得られた稀土類元素をキャリアーとして用いて核分裂生成物のイオン交換に依る分離を行い低エネルギーの  $\beta$  放射性同位元素である  $Pm^{147}$  の分離の状態を検査した。

〔実験〕 Dowex 50  $\times$  8 50~100 mesh の直径 4.0cm 長さ 50cm のカラムをアンモニア型に調整してモノサイトより得た稀土類酸化物 10.000g を塩酸に溶解して、カラムのトップに吸着させ 0.1モルのクエン酸溶液を濃アンモニア水で pH を調節したもので溶離を行い約 10 づつのフラクションに分けて硝酸と塩酸を加えて pH 2.50 として硝酸塩として沈殿させ、濾過焼却して酸化物として Th 及び稀土類を回収した。先づ pH 3.00 で Th のみが溶出し、次に pH 3.40 で *heavy rare earth* の Lu --- Y --- Eu, Sm 迄が相互に重り合ひながら溶出し、次にそれらと完全に分離して Nd のみが溶出した。次で pH 3.70 として Pr が分離され続いて Ce が溶出する。その後 pH. 5.00 として La を溶出させる。こ

の採にして得られた各フラクションよりの酸化物から *scout* を採って Al 板上ルマウントして GM カウンター (GM-132) とがスフローヌルカウンターで  $\alpha$  及び  $\beta$  放射能を測定した所 Th の部分に強い放射能が認められた以外は自然計数とほとんどちがはない値を示すのみであった。普通市販の稀土類は弱い放射能を持つて居り Ce などは数十  $\mu$ uc/g に及ぶ等があるが、これに対して上記の稀土類元素は充分放射化学的にも純で微弱な放射能のキャリアーとして使用出来ると思はれる。

更にかくして得た Ce, Nd, Y の酸化物各 1 ミリモルづつを約 3 年を経過した核分裂生成物にキャリアーとして加へ、Dowex 50 の直径 1.0cm 長さ 50cm のカラムに吸着させ、0.1モルクエン酸の pH を先の如く調節しながら溶離して各キャリアーを完全に分離させた。Ce<sup>144</sup>, Pm<sup>147</sup>, Y<sup>91</sup> が完全に分離され、Pm<sup>147</sup> は Nd の部分に集められていた。

## 42. 重アルカリ金属のイオン交換樹脂による分離

(京大理) 石橋雅義・藤永太郎  
・内藤泰二・○小山陸夫

重希アルカリ金属の分離定量については、先きに石橋一石原、石橋一原田、石橋一原等の沈殿分離重量法、スペクトル法、比色法等がある。演者等は、今回  $^{86}Rb$ ,  $^{137}Cs$  をトレーサーとしてイオン交換樹脂による一斉分離の可能性を検討し、ほゞ所期の結果を得たので報告する。

### 1) K<sub>2</sub>と Cs の相互分離

樹脂としては Dowex 50, 200~400メッシュ、溶離剤として HCl を用い、分離の基礎

的条件をバッチ法ならびにカラム法によって検討した。

すなわちバッチ法では、0.1 ~ 2.0 NH<sub>4</sub>Cl 溶液中における Rb と Cs の分布率を求め、それらの比をとって分離の目安とした。その結果塩酸濃度が濃い程よく分離されることが予想出来た。

つぎにカラム法では、Rb と Cs の単独溶離曲線をレートメーターによって自動記録し、溶出位置と曲線の状態を検討した。溶出位置は、バッチ法によって予想した如く、塩酸の濃度が濃い程それらの距離がはなれて分離に好適であるが、曲線の幅が広がると、山の高さは低くなることが示された。Rb, Cs の添加量が多くなると、溶離前端が早く出て、山の左右対称形がしだいにくずれテリングを示す。以上の検討後、分離に要する時間をも考慮に入れて、カラム 2.5.5 cm × 0.6 cm (中) の場合、溶離剤 0.5 N HCl 流速 0.20 ~ 0.25 ml/min で分離を行えばよいことが分った。本法によって 7 mg RbCl, 9.8 mg CsCl を定量的に分離し得た。

2) Cs の溶離曲線に及ぼす他アルカリ金属の影響分離実験において、Rb, Cs の添加量が増すと、相互の溶出位置が前に出る現象が認められたので、トレーサー量の Cs について、毎モルの Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を共存してそれぞれの溶出位置と、Cs の溶離曲線に及ぼす影響を検討した。Na<sup>+</sup> (38 mg) は 4.4 ml より 60 ml の間に出て Cs の溶離曲線には影響はない。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (31 mg) は 5.4 ml より 8.5 ml の間に出て Cs の溶離に影響はない。K<sup>+</sup> (40.4 mg) は 9.2 ml より 14.8 ml の間に出て、Cs の溶出位置を早める。Rb (70 mg)

は 100 ml 以後に出て K<sup>+</sup> よりも更に Cs の溶出位置を早める。上記イオンが共存する場合は、Cs の担体を加えた場合と異って、溶離曲線は左右対称形を保つ。

以上の基礎の上に立った燐雲母中 Cs の分離の結果につき報告する。

#### 43. 陽イオン交換樹脂による無担体硫酸とリン酸の分離

(原研) 四方英治・山口千鶴子

<sup>35</sup>S は周知の様に <sup>35</sup>Cl (n, p) <sup>35</sup>S の核反応により製造されるが、この際副反応の主な生成物としては <sup>32</sup>P が考えられる。そこで我々は無担体の <sup>35</sup>S を得るためにリン酸と硫酸とをランタン形及び鉄形陽イオン交換樹脂柱により分離することを試みた。

用いた樹脂柱は H 形樹脂ダイヤイオン SK-1, 100 ~ 200 マッシュ、風乾量 1g を径 0.6 cm, 長さ 10 ml のカラムにつめ、0.5 meq/ml の塩化ランタン溶液及び塩化鉄 0.1 規定塩酸溶液 15 ml をそれぞれ別々のカラムに流し、更に 10 ml の蒸留水を流してランタン形及び鉄形としたものである。流速は 0.5 ml/min であった。予備実験として、無担体の <sup>32</sup>P を pH 2, 4, 6 及び 8 の 0.5 % 塩化アンモニウム溶液 10 ml に入れ上述のランタン形樹脂柱に流した結果、pH 8 以上で完全に吸着されることがわかった。従ってまず上述の樹脂柱を用い <sup>32</sup>P 及び <sup>35</sup>S が単独に存在する時についての流入液の pH の影響、溶液濃度の影響を調べ、次に既知混合試料を作り最適条件で分離を試みた。流出液は流入液の部分、洗浄液の部分、2 規定塩酸溶出部分の三つに分け、それぞれにキャリアーとしてリン酸-氷晶

アンモニウム溶液、硫酸の一定量を加え、 $(NH_4)Mg^*PO_4$ 、 $Ba^*SO_4$ として放射能を測定した。自己吸収、後方散乱についての補正は使用した $^{32}P$ 及び $^{35}S$ と同量のものについて同じ条件で沈澱を作り放射能を測定し比較検討した。又 $^{32}P$ 及び $^{35}S$ の確認、収率、純度についてはアルミニウムによる吸収曲線及び崩壊曲線によった。又フラクシオンコレクターにより=音の流出曲線もとった。

以上の結果から (1)ランタン形樹脂柱を用いた場合、 $^{32}P$ はpH8以上で完全に吸着され、 $^{35}S$ はpHに関係なく流出するがその中5%ほど樹脂柱に残る。(2)鉄形樹脂柱を用いた場合 $^{32}P$ はpHに関係なく完全に吸着されるも $^{35}S$ の5%は樹脂柱に残った。(4)既知混合試料についての分離状況は次の如くであった。

流出部分	$^{32}P$ (%)	$^{35}S$ (%)
流入液(10ml)	0	65
洗滌液(10ml)	0	29
$2N-HCl(10ml)$	100	6
純度	100	100

#### 44. 同位元素稀釈定量法による植物中の銀の定量

(東北大・理) 鈴木信男

ある量の比放射能既知の放射性同位元素(放射能A、質量 $M_i$ )と未知量( $M_s$ )の元素を含む試料溶液に、生成物の分離が容易で、しかも全元素量より少ない限定されたある量( $M_r$ )と反応するだけの量の試薬を加えて得た生成物を分けその放射能( $A_e$ )を測定すれば $A_e = A \cdot M_r / (M_i + M_s)$ の関係から $M_s$ を求めることができる。この同位元素稀釈定量法は同位元素稀釈法と同じ原理であるが、定量は放射

能測定だけでできるいくつかの利点がある。

本法による植物(米)中の水銀の定量についてはすでに別に報告した。生物中に広く銀が含まれていることは明らかであるが、その定量はほとんどなされていないので本邦特産のハッカ草を対象とし銀の定量を試みた。

植物体の乾式灰化ならびに銀の抽出濃縮のさいに銀の損失のおこらないことはすでにたしかめたがそれに従って次のようにした。すなわち風乾ハッカ草を約600℃で恒量まで灰化しこれに $^{109}Ag$ の既知量を加え稀硝酸処理、なお不溶性残渣は酸性弗化アンモンで処理後残渣を稀硝酸にとかし先の可溶部と合し、pHをほぼ5にした後EDTA添加、ジチゾン塩化炭素抽出をくりかえす。ジチゾン層を分解し一定容積の試料溶液を得る。こゝで放射能をはかり収率を求める。採用した処理法による回収率は良好とみられるが、あとで収率の補正が可能であるからここでは諸操作を適当に簡略にした、よって収率はおよそ80%程度であった。

試料溶液の一部をとりこれに含まれている銀に対し不足量のジチゾン溶液を加えて抽出しその放射能をはかれば先の関係式より分析値が求まる。別に、使用した試薬のブランクとして本法により酸性弗化アンモン中の銀の含有量を求めた。先に得た分析値に対し収率ならびにブランク補正をして正しい値とした。その結果、ハッカ草の銀の含有量として風乾物に対し葉部では0.86p.p.m.、同じく莖部では0.15p.p.m.の値が得られた。

#### 45. $\beta$ 線の後方散乱を利用した金蛋の分析法の研究

(東北大・金研) 後藤泰弘・池田重良



## 要 旨

$\beta$ 線の飽和平方散乱係数が反射物質の原子番号によって異なる性質を利用し、二元合金の非破壊分析への応用を試みた。 $\beta$ 線源として $\gamma$ -90 ( $Sr-90$ )  $P-32$  を用いこれ等を鉛と半用鉄でつくった小さい容器に入れて一次線源を遮蔽し試料片は $\beta$ 線源に相対する面のみ切抜いたポリエチレン板に密着させて散乱 $\beta$ 線のみをG.M計数管を用いて測定するようにした。G.M計数管と線源との間にはAl吸収板を入れた。この方法によってフェロタングステン中のタングステン及びアルミニウム銅合金中の銅の定量を試みた結果を報告する。

## 46. ジルコニウム中のハフニウムの同位元素稀釈分析法

(東北大・金研) 天野 悠

Zr中のHfの定量法としては古くは重量法による間接定量法が用いられ最近では蛍光分光分析法、放射活性化学分析法が用いられている。而して放射分光法も放射化学法も装置その他が一般的でない欠点がある。

演者は同位元素稀釈分析法を利用してZr中のHfの定量を試みた。

予備実験としてHfの標準溶液 $0.023 \text{ mg/ml}$ を各量とり、これに $^{181}\text{Hf}$ を添加してある標準溶液( $0.12 \text{ mg/ml}$ )を加えて $50 \text{ ml}$ に稀釈し、その $0.5 \text{ ml}$ をとって、比放射活性度の逆数とHf量との関係を検討した。その結果 $^{181}\text{Hf}$ 添加標準溶液の比放射活性度を充分大とすれば $0.012 \text{ mg/ml}$ から $1 \text{ mg/ml}$ の間で直線関係を示し、また比活性度はアリザリン赤Sによる光度法で試料溶液 $1 \text{ ml}$ 中のHf量を定めて算出すればよいことをたしかめた。

次に稀釈分析法に必要なHfの単離のために陽イオン交換樹脂法を用いることとして条件を検討した。文献に見く如く $0.05 \sim 0.1 \text{ M}$ の各種酸性溶液からZr+Hfは樹脂に完全に吸着され、ついで $0.045 \text{ N-HNO}_3 + 0.095 \text{ N-クエン酸}$ 溶液によりZr、Hfの順で溶離されて来る。而してHf/Zrが $1/100$ 以下になると、Zrがそれを引いてHfを汚染して来る事を知った。交換樹脂分離を2回行ってもHf/Zrが $1/1000$ 以下では成功しない。そこでロダン錯塩-ヘキソンの抽出法によりHfを濃縮した後に、イオ交換法を行った所 $0.018\%$ のHf量まで定量出来た。

以上実験結果をまとめて報告する。

## 47. 核分裂生成物中のルテニウムの分離に関する研究

(東北大・理) 工藤 洸

核分裂生成物(以下F.P.)中に存在する放射線性ルテニウムは存在量も比較的多く、化学的挙動が複雑なため、通常分析操作では汚染を起しやすく、分離が困難である。従ってRuの分離には $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ による蒸留法が最も多く用いられている。

そこで演者はF.P.中のRuを無担体で沈澱法により分離することを最終目的として、三の実験を試みた。

(I) 硫化物への共沈：酸性で $\text{Ru}_2\text{S}_3$ が沈澱することに着目し、F.P.を用いて $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{Se}^{4+}$ を担体とした時の共沈沈澱を検討した。

担体 $\text{Cu}^{2+} 5 \text{ mg}$ 、保持担体( $\text{Fe}^{3+} 5 \text{ mg}$ 、 $\text{Ca}^{2+} 5 \text{ mg}$ )を加えた場合、加えない場合 $\text{Te}^{4+} 10 \text{ mg}$ 、 $\text{Se}^{4+} 10 \text{ mg}$ を用いた場合

について、 $H_2S$  ガス (0.3N-HCl 酸性) により沈澱させた。その結果  $CuS$  には約7%の  $F, P$  が只沈し、 $Te, Se$  の場合でもほぼ同程度であった。 $CuS$  の試料について  $Al$  板に対する吸収、半減期の測定を行い、共沈核種の決定を試みたが、多数の核種が混在しているようで決定は出来なかった。 $Ru$  のみでなく、例えば  $Ce-Pr$  等の希土により  $D$  相当汚染されているように思われる。

(II) 核分裂生成物の沈澱法による分析：  
 $Ru$  の挙動に特に注意しながら沈澱反応のみによる  $F, P$  の分析を試みた。操作の概略は次の如くである。

1)  $F, P$  に担体  $Fe^{3+}, La^{3+}, Ca^{2+}$  を附加  $KOH, K_2CO_3, KNO_3$  で熔融。水で抽出。

2) 水溶液部： $HCl$  酸性とし、担体  $Fe^{3+}, La^{3+}$  を附加、 $Fe(OH)_3, La(OH)_3$  を沈澱。 $^{106}Ru-^{106}Rf$  検出。 $^{137}Cs-^{137m}Ba$  が混在。

3) 2) の口液について  $NiS$  沈澱。口液  $La(OH)_3$  沈澱。 $NiS, La(OH)_3$  各々の部分から  $^{106}Ru-^{106}Rf$  検出。この部分にも  $^{137}Cs-^{137m}Ba$  混在。

4) 3) の口液を蒸発乾固、 $NH_3$  除去後  $Cs$  担体を附加、 $HCl$  ガス吹き込みにより  $K$  除去。最後に  $CsClO_4$  として沈澱。 $^{137}Cs-^{137m}Ba$  検出。 $^{106}Ru-^{106}Rf$  の汚染全然認められず。

5) 下添部分： $HCl$  に溶解。 $Cu^{2+}$  担体附加  $CuS$  沈澱除去。

6) 5) の口液について  $Fe(OH)_3, La(OH)_3$  沈澱。

7) 6) の口液について  $CaCO_3$  を沈澱。再沈。 $^{90}Sr-^{90}Y$  検出。他核種の汚染なし。

8) 6) の沈澱を再沈。 $HNO_3$  に溶解。酸化。 $Tl^{4+}$  担体附加。 $Tl(IO_3)_4$  沈澱。再沈。

9) 8) の口液について  $La(OH)_3$  を沈澱。再沈。 $^{144}Ce-^{144}Pr$  検出。 $^{147}Pm, ^{106}Ru-^{106}Rf$  若干混在しているようである。

10) 8) の  $Tl(IO_3)_4$  を  $HCl$  に溶解。 $HCl$  にて  $TlF_4$  を沈澱。 $^{144}Ce-^{144}Pr, ^{106}Ru-^{106}Rf$  が混合しているようであった。

11) 10) の  $TlF_4$  沈澱の口液について  $H_2SO_4$  を加え、加熱発煙。 $Fe(OH)_3$  を沈澱。 $^{95}Zr-^{95}Nb$  未検出。

以上検出核種は  $^{106}Ru-^{106}Rf, ^{137}Cs-^{137m}Ba, ^{90}Sr-^{90}Y, ^{144}Ce-^{144}Pr$  であり、 $^{147}Pm$  も存在するものと推定される。またアルカリ熔融により希土。アルカリ土類は水溶液部に来ないが、 $^{106}Ru-^{106}Rf$  は希土の部分にも行く。 $^{106}Ru-^{106}Rf$  は一回の水酸化物沈澱では完全に捕捉出来ない。

(III)  $^{106}Ru-^{106}Rf$  トレーサーによる実験

： $^{106}Ru-^{106}Rf$  トレーサーを用いて(II)の操作を再試し、収率を検討した。すなわち  $^{106}Ru-^{106}Rf$  に  $Fe^{3+}, La^{3+}, Ca^{2+}$  担体各  $10mg$  を附加。アルカリ熔融。水で抽出。溶液部を  $HCl$  酸性とし、 $Fe(OH)_3$  で2回沈澱。 $iso-propyl ether$  で  $Fe$  を除去した場合と  $Ru$  の担体として更に  $TeCl_4$  を附加した場合について実験を行った。その結果

1) 10~15%の  $Ru$  が  $Ni$  ルンボに吸着する。

2)  $Te$  を加えない場合では約80%の  $Ru$  は不溶部分に残る。従って  $^{106}Ru-^{106}Rf$   $CF$  ( $HCl$  溶液) として得られるのは10%程度である。

3)  $Te$  を附加した場合では70~80%

の  $Ku$  が  $K_2TeO_4$  と共に水溶液部に來る。しかし  $Fe^{3+}$  担体で  $Ku$  を共沈、 $Fe$  抽出除去での收率は余り良くない。高收率で無担体分離を行うためには他の補集剤を考慮せねばならない。

48. ガリウムの放射分析 一 特にタリウム、インジウムとの分離定量について (九大理) 高島貞正

要旨. 本研究はヘキサアンミンコバルト(III)塩化物とフッ化ナトリウム(又はフッ化アンモニウム)を用いる一種の金属イオンの分析化学的研究の一つとして行われた。タリウム(III)、インジウムの塩酸性溶液に放射性ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物(ルーテオ塩)試薬を加え、各金属の錯塩を沈澱分離し、放射分析をする方法はすでに石森氏らによって行われている。カリウムも同じ方法によって沈澱を生ずるがその沈澱領域が6N以上の濃い塩酸性溶液であるため試薬が一諸に沈澱し、又沈澱したカリウム錯塩の溶解度がかなり大きいためにカリウムの定量は不可能である。澳者は同じ試薬を用いてカリウムの定量を可能にするため塩酸の代りにフッ化アンモニウムを用いて実験を行った。まづ重量法で試験した結果によればカリウムはpH 3~6の溶液から定量的に沈澱を生じ、その組成は  $(Co(NH_3)_6)GaF_6$  である事がわかった。Ce-60 をラベルとした放射性試薬を用いれば微量のカリウムの定量が可能となる。タリウム(III)、インジウムはこの条件で単独では沈澱を生じないが、カリウムと共存する時にはわづかに共沈する。その共沈量は沈澱の比放射能を測定すれば推定できる。塩酸系でまづタリウム(III)、インジウムを夫々  $(Co(NH_3)_6)TlCl_6$ ,  $(Co(NH_3)_6)In$

$Cl_6$  として沈澱分離し、その溶液に本法を適用すると、容易にそれらの金属とカリウムの分離定量ができる。

49. 溶媒抽出法によるジルコニウムとハフニウムの分離

(京大工研) 岡田辰三・西 朋太・〇松本智恵博・浅島利郎

溶媒抽出法によるジルコニウムとハフニウムの分離には、錯化剤としてチオシアン酸、燐酸トリブチル、TTA 等を用いる方法が知られているが、チオシアン酸は分解し易いので筆者はサリチル酸を用いる方法について研究を行った。サリチル酸は酸性では水に難溶性であるので有機溶媒のメチル・イソブチル、ケトンに溶解して用いた。ジルコニウム及びハフニウムは硫酸塩として濃硫酸中より3回再結晶を行って精製し、放射性  $^{90}Hf$  を加えて以後の実験におけるトレーサー並びにハフニウムの定量のために用いた。放射能の絶対測定にはガスフロー型スベカウンタを用いた。ジルコニウムとハフニウムは硫酸塩及びオキシクロライドの水溶液とし、分配係数及び分離係数に及ぼす酸及びアンモニウムの濃度の影響を検討するために硫酸アンモニウム及び塩化アンモニウムを酸と共に加えた。水相及び有機相を各10cc、かつ分液漏斗にとり、一定の温度に保った後5分間振盪し、2相に分離後有機相を乾燥灰化し、重量並びに放射能の強さを測定して分配係数を求めた。

酸及びアンモニウム塩の濃度の影響  
ジルコニウム及びハフニウムの硫酸塩及びオキシクロライドは強酸性では安定であるがpHが3の近くでは不安定で加水分解を起し、pHの

影響は大きく、pHの大きい程分配係数も大きくなるが、3を越えるとサリチル酸ジリコウムが生成して振盪後又相への分離が困難になる。アンモニウム塩の添加は緩衝作用で分配係数を大きくする。

有機相でのサリチル酸の濃度は大きい程良いが余り大きな影響は示さなかった。

分配係数及び分離係数は20°Cで各因子の変化によりそれぞれ3.4~300と1.5~10の如き結果が得られた。

分配係数及び分離係数に及ぼす影響は水相のpHが一番大きくpH 2.5~3にすればよい結果が得られることが判った。

### 50. バリウム・ランタン放射平衡混合物より無担体ランタンの分離

(京大理) 石橋雅義・瀧永太郎  
・斎藤篤義・松田訓三

筆者らは先に $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 放射平衡混合物より電解によって $^{90}\text{Y}$ を単離する方法について報告したが、今回、同じアルカリ土類金属、希土類元素に属する $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$ 放射平衡混合物について、水銀陰極を用い、アマルガム形成能の相異を利用して $^{140}\text{La}$ を分離する実験を行った。

$^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$ の分離法については、イオン交換法、共沈法などが報告されているが、電解による分離についてはあまり研究されていない。

さて常量の場合、バリウムについては水銀とアマルガムを形成し、ランタンについては、一部アマルガムを形成するということが報告されている。

1) 石橋雅義, 瀧永太郎, 斎藤篤義,  
日化 79, 978, (1958)

本研究においては、電解分離にはHillebrandの二重円筒セルを用いた。二重セルの内室に $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$ 放射平衡混合物6000 cpm/mlを含む塩酸塩溶液を加え20mlとし、外室には蒸留水40mlを加える。陰極として水銀、陽極として銀板を用いて電解する。電解前並びにその途中において内室溶液の1mlを取出し、これに $^{140}\text{La}$ の捕集担体として塩化オス鉄、 $^{140}\text{Ba}$ の保持担体として塩化バリウム溶液を加え、アンモニア水で水酸化オス鉄と $^{140}\text{La}$ を沈殿させ、沈殿(La)及び母液(Ba)について放射能をGM計数管を用いて計数した。外室液については乾燥後同様に計数した。

電解によって、内室の $^{140}\text{Ba}$ はアマルガムとして逐次に外室に移動する。 $^{140}\text{La}$ は部分的アマルガム形成によって、時間の経過と共に内室の計数値は減少するが、外室への移行は認められず、電解後の放置又は水銀を分液漏斗で振とうすることによって、溶出させ得ることがわかった。

共沈法又は上記電解法によって単離された $^{140}\text{La}$ 無担体溶液を用いて、二重円筒セルにおける $^{140}\text{La}$ の挙動をも検討した。加電圧10~15Vで1時間内室を2時間電解することによって $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$ 放射平衡混合物から無担体 $^{140}\text{La}$ のみを単離することが出来た。

$^{140}\text{Ba}$ (t/2: 12.6d)  $^{140}\text{La}$ (t/2: 40.2h)の定性については、上記担体共沈法の他、半減期測定によって確かめた。

### 51. $^{131}\text{I}$ の製造研究

(原研) 四方英治

金箔テルルをターゲットとして、これに原子炉中で中性子照射を行い、 $^{130}\text{Te}$ (71.8)  $^{131}\text{Te}$

→<sup>131</sup>I で生成した<sup>131</sup>Iを分離抽出する研究を行った。

中性子照射を行ったテルルを処理するには、濃硫酸-フロム酸で処理する方法、水酸化ナトリウムで融解処理する方法などが報告されている。筆者は濃硝酸と還流加熱してテルルを溶解し、この際ヨ-素酸に酸化された<sup>131</sup>Iを還元して硝酸酸性溶液から遊離した<sup>131</sup>Iを四塩化炭素と振って抽出を行った。テルルを溶解するのに最初湯浴上で濃硝酸に溶解し一旦蒸発乾固してから所定濃度の硝酸に溶解して四塩化炭素による抽出を行ってみた。抽出の際の硝酸濃度、還元法、担体など種々の条件について実験したが、抽出率は28%~72%近で再現性がなかった。この原因としてテルルを硝酸に溶解する操作が不適当あるいは不完全なことが考えられたのでテルルを還流冷却器をつけたフラスコ中で溶解し、なお暫く加熱還流を行った。この方法で中性子照射したテルル100mgを濃硝酸5mlで処理した溶液1ml、6規定硝酸3mlを加え、担体としてヨ-素酸(0.5mg I)を加え、過酸化水素で還元して3mlの四塩化炭素で3回振り、さらに重硫酸ナトリウムで水層に逆抽出して<sup>131</sup>Iを分離した。この際抽出率は88.3%であった。このような方法で処理したテルルの硝酸溶液について、担体の種類と量、還元方法、抽出の際の硝酸濃度、さらにテルルを硝酸で溶解する場合の還流加熱時間などの条件について抽出率を検討した。その結果担体としてヨ-素酸を加え、ヨ-化カリウムで還元した場合、ヨ-化カリウムを担体として加え過酸化水素で酸化した場合、担体濃度が0.5mg I~0.005mg Iの範囲で抽出率は90~85%程度であった。無担体の試料溶液に過酸化水素を加えて抽出を

行った場合には抽出率は19%~72%で再現性がなかった。硝酸濃度は4~8規定の範囲で特に最適の濃度はなかった。溶解の際の加熱時間は0分、25分、2時間と実験を行った。25分以上は90%位の抽出率が得られた。

<sup>131</sup>Iの抽出と同じ条件で中性子照射を行わないテルルについて同様な実験を行い、抽出液を蒸発乾固し発光分光分析で抽出液中にテルルがこないと確認した。

### 52. 各種リン酸塩の分析化学的研究 (VIII) オルソ、ピロ、トリ、トリメタ、ヘキサメタリン酸のカルシウム錯塩の安定度について

(広大理) 木曾義之

オルソ、ピロ、トリメタ、トリ、ヘキサメタリン酸のカルシウム錯塩の錯化力を比較検討する目的で、イオン交換法により安定度恒数を測定した。放射性カルシウム45でラベルした塩化カルシウムを上述のリン酸塩の種々の濃度で混合して錯イオンを形成させ、それにイオン交換樹脂(Dowex 50)、ナトリウム型、の一定量を加えて交換平衡させ、それら各濃度におけるカルシウムの分布率を測定した。カルシウムの検出並びに定量はガイガー・ミューラー計数器で行った。測定法はSchubertの理論に基づいて行った。

この実験結果より、各種リン酸錯塩の安定度を計算し、その順序はヘキサメタ、トリ、オルソ、トリメタリン酸の順であった。

又同時に種々のpHの変化による錯イオン形成の影響も調べた。一般にpHの上昇と共に錯形成は進行し、pH値2~3の附近では殆んど錯形成は行はず。唯ヘキサメタリン酸はその附

近でも錯形成は可成り行われている。

### 53. 吸着法による無担体 $^{90}\text{Y}$ の簡単な調製

(教育大) 池田長生

(原研) 赤石 洋

(教大) 小野良高

放射性溶液を保存するさいに、容器の壁に放射性元素が、どの程度付着されるかということは重要な問題である。この問題をしらべるために、筆者らが黄銅、トタン、アルミニウム、ステンレス鋼、ビニール、ポリエチレン、ガラスなどの各種材質に対するいろいろの放射性元素の付着を検討したところ、ビニールに対して $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ のうち、 $^{90}\text{Y}$ だけが多量に吸着されることを見出した。この方法を用いる時は、 $^{90}\text{Y}$ が無担体の形で簡単に分離できるのでさらに細かい分離条件を検討した。

3cm × 3cm のビニール布の片面に放射性物質の吸着を防ぐためにパラフィンを塗り、 $^{90}\text{Sr}$ と $^{90}\text{Y}$ を放射平衡の状態に含む水溶液に入れ、室温で48時間浸したのち、とり出して水洗し、放射能を測定し、減衰状態をしらべた。いろいろのpH値の放射性溶液について付着量をしらべたところ、pH9付近において、 $^{90}\text{Y}$ の付着がもっとも多いことがわかった。また同時に吸着される $^{90}\text{Sr}$ の量はいずれの場合にも、分離直後の $^{90}\text{Y}$ に対し、放射能的に、0.5~2%であった。ビニール布上に付着した $^{90}\text{Y}$ の分布は、全般的にはほゞ一杯であるが、X線フィルムを用いてオートラジオグラフをとったところ、斑点状の不規則な分布が見られ、化学的な結合よりは、むしろラジオコロイド的な吸着の機構と考える方が適当であることが示された。

これらの結果より $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ の水溶液より

$^{90}\text{Y}$ を簡単に得るには、溶液のpHを9前後に調節して、室温で2~3日間放置してから、とり出せばよい。これを稀塩酸で洗うことにより $^{90}\text{Y}$ の無担体塩酸溶液を得ることができる。

### 54. 人尿中の $\text{Cs}-137$ の迅速定量法

(東京都大理) 半谷高久

・○柳原栄一

(目的)  $\text{Cs}-137$ の人体への侵入をすみやかに知ることは、原子力の平和利用あるいは原子爆の爆発からの放射性物質の人体への影響を検討する上に必要なことである。その手段の一つとして常時人間より排泄される尿中の $\text{Cs}-137$ を迅速に定量する方法を発見しようとした。

(方法) 人尿中に $\frac{1}{2}$ 量の濃硝酸キャリアとして塩化セシウム、トレーサーとして $\text{Cs}-137$ をいれ、それに燐酸及びモリブデン酸アンモニウムを沈澱剤として加へ、生成する燐モリブデン酸アンモニウム中の $\text{Cs}-137$ の収率を検討した。

(結果) 一定量の人尿に相対したキャリアおよび試薬の量と $\text{Cs}-137$ の回収率の関係は次の通りである。すなわち実験No.15の条件を採用すれば人尿中のセシウムを90%以上は確実に沈澱中に捕集することが出来る。なおこれらの方法による普通人の尿中の $\text{Cs}-137$ の検出限界を現在検討中である。

実験番号	尿. ml	硝酸 ml.	塩化セシウム mg	10%モリブデン酸アンモニウム ml	10%硝酸 ml	Cs-137 収率 %
1	1800	400	10	20	2.5	0
2	1800	400	20	40	10	0
3	1800	400	40	80	10	0
4	1800	400	60	120	15	111
5	1800	400	80	160	20	102
6	1800	400	100	200	25	101
7	1800	400	150	300	40	109
11	1800	400	80	10	2.5	0
12	1800	400	80	20	2.5	0
13	1800	400	80	40	5.0	2
14	1800	400	80	80	10	67
15	1800	400	80	120	15	103
16	1800	400	80	160	20	108
17	1800	400	80	200	15	104

55. 雨塵中のセシウム137の定量について

(群馬大工) ○山縣 登

・山縣頼子・松田俊治

放射能降下物中のセシウム137を定量するために、リン・モリブデン酸法 - 塩化白金酸法の二つの方法を組合わせた沈澱法を採用し、他の核分裂生成物および自然放射能元素のルビジウム86、カリウム40よりの除染を検討した。

面積1平方メートルにおいて1ヶ月間採集した雨塵を蒸発乾固した後、塩酸 - 硝酸で有機物を分解し、微酸性で抽出してケイ酸を除いた溶液から沈澱し、まづその一部をセシウム定量用に取り分け、残留二相体セシウム20mgを添加し、塩化バリウム溶液を加え、微アルカリ性として硫酸バリウム、リン酸塩、鉄、アルミニウム等を除く。この際、他の核分裂生成物中問題にすべきストロンチウム90、セリウム144やラ

ジウムなどの大部分が除かれる。溶液に硝酸を加えて約0.6N酸性とし、リン酸(5mg)を加えた後、50~60°Cでモリブデン酸アンモニウム10%水溶液を500ml滴加し、よくかきまぜてリン・モリブデン酸アンモニウムセシウムを沈澱させる。この際のストロンチウム90、その他のF.P.の共沈率は小さい。次に沈澱をアンモニア水に溶解し、煮沸して過剰のアンモニアを除去した後、濾過して溶液を水で約300mlとし、塩化白金酸10%溶液を1ml加えて、塩化白金酸セシウムを沈澱させる。この際ルビジウムやカリウムが除かれる。全体として除染率は、ストロンチウムに対して $3 \times 10^5$ 、セリウム $2 \times 10^5$ 、イットリウム $1.5 \times 10^5$ で、最後の塩化白金酸セシウムと共存するルビジウム、カリウムはそれぞれ、10mg、数10mg程度でβ線の測定誤差に比し無視しうる。

昭和33年7月1日～31日の間に降下したセシウム137は上記の方法で測定した結果は1平方メートルにつき350muc すなわち Fall-out rate は  $0.35 \text{ mc } ^{137}\text{Cs} / \text{km}^2 / \text{month}$  すなわち  $4.2 \text{ mc } ^{137}\text{Cs} / \text{km}^2 / \text{y}$  となった。また  $^{137}\text{Cs}$  activity / gross activity はほぼ1%であった。

56. 1957～58年 新潟における雨水中の  $\text{Sr}^{90}$  の含量

(新潟大. 理) 小山誠太郎

・O外林 武

I. Ca, Sr の分離法の検討

イオン交換樹脂法の場合, Sr を含む溶出液の後処理が簡単迅速であることが必要, このためには現在の所  $\text{H}\cdot\text{COONH}_4$  か  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  が適していると思はれるので, 両者の Ca, Sr に対する分布率 ( $K_d$ ), 分離係数 ( $K_d^{\text{Sr}} / K_d^{\text{Ca}}$ ) を吟味した。

溶離液の濃度(M)	H·COONH <sub>4</sub>	
	$K_d^{\text{Sr}} / K_d^{\text{Ca}}$	$K_d^{\text{Ca}}$
1.0	1.87	17.8
1.2	1.93	12.8
1.4	1.83	9.7
1.6	1.86	7.5
溶離液の濃度(M)	CH <sub>3</sub> ·COONH <sub>4</sub>	
	$K_d^{\text{Sr}} / K_d^{\text{Ca}}$	$K_d^{\text{Ca}}$
1.0	2.28	17.5
1.2	2.12	12.4
1.4	2.1	8.3
1.6	2.19	6.3

上表のように,  $\text{NH}_4\text{OAC}$  の方が分離能率が良好である事が分る。こゝで  $\text{NH}_4\text{OAC}$  につい

てはすべて1.6Mとし, 溶媒にメタノール-エタノール-アセトン-水系等を用いた時の分離係数は

有機溶媒	溶媒:水	分離係数
メタノール	4:6	2.44
"	6:4	3.01
アセトン	6:4	2.50
エタノール	4:6	2.63
"	5:5	2.89
"	6:4	3.12

この結果から, 分離にはエタノール-水系を(1:1~6:4)として用いる。

実際には, 分選法で得られた  $\text{CaCO}_3$  0.5gr 以下を希塩酸にとかし, 中15mm×150mm のカラム (Dowex-50 100~200メッシュ) を用いて上記溶離液100mlでCaが分離除去される。次に2N  $\text{NH}_4\text{OAC}$  100mlでSrが溶出するから, これから測定試料を作る。

II. 57～58新潟における  $\text{Sr}^{90}$  の雨水中の含量

上記の方法を雨水中の  $\text{Sr}^{90}$  決定に用いて得た結果を下表に示す。

採水時期	$\text{Sr}^{90} / \text{ml}$	$\text{Sr}^{90} / \text{Sr}^{89} (\%)$
4-20~5-7	8.84	11.6
5-11~6-8	4.66	7.7
6-19~7-3	1.34	-
7-4~7-20	0.24	-
7-21~7-31	0.52	-
8-3~8-10	1.92	-
8-12~8-25	0.84	-
8-29~9-7	1.00	-
9-8~9-20	1.62	4.0



採水時間	$Sr^{90}/\mu c/l$	$Sr^{90}/Sr^{89}$ (ppb)
9-24 ~ 10-6	3.16	3.5
10-8 ~ 10-20	3.48	2.9
10-21 ~ 11-2	2.80	4.2
11-3 ~ 11-7	2.14	—
11-8 ~ 11-22	10.08	4.2
11-23 ~ 12-8	4.44	15.0
12-9 ~ 12-28	5.84	20.0
12-31 ~ 1-20	11.00	—
1-21 ~ 2-3	6.96	17.2
2-7 ~ 2-20	12.20	10.3
2-23 ~ 3-6	10.56	11.2
3-7 ~ 3-28	11.20	11.0

上表から新潟にて霰雪の降る期間(11月~4月)の  $Sr^{90}$  の値は5月~10月の数倍である。年平均約  $5 \mu c/l$  に当り この向の総降雨量は  $1640 mm$  であったから雨水で運ばれた  $Sr^{90}$  の降水量は約  $8.2 \mu c/km^2$  と推定される。尚、11月から4月までの期間の  $Sr^{90}/Sr^{89}$  の値も大きいことは注目すべき事である。

57. 雨水及びフオール・アウト中の  $^{137}Cs$  の分析法の検討

(国立予防衛生研) 永井 充  
・ 安食洋子・伊沢正実

雨水及びフオール・アウト中に含まれる  $^{137}Cs$  は、 $^{90}Sr$  とならんで障害防止上重要視される核種なので、同一試料から  $^{90}Sr$  と  $^{137}Cs$  とを分離定量する方法を検討し、併せて長期間にわたっての  $^{137}Cs$  の地表への累積を知る目的で実験を行った。

(1) 試料の採取 所謂水盤法により行い後

器は集水面積  $1 m^2$ 、深さ  $40 cm$  で鉄板の内面を厚くビニール塗った水槽を用いた。採取位置は国立予防衛生研究所分室屋上(地上約  $1.2 m$ )で底面は露出しないように注意し、一定期間(約1ヶ月)にたまった水(及び不溶解物)を採取した。

(2) 分析方法 一 採取した試料を濃縮し、濃塩酸で3回抽出、この溶液に  $Sr 20 mg$ 、及び  $Cs 50 mg$  のキャリヤーを加える。 $Sr$ -フラクシオンを発煙硝酸分離後の残液を濃縮し、濃塩酸と燃して完全に塩酸塩とする。6N塩酸溶液とし、硅タンクステン酸塩として沈澱させ、一夜放置する。これを少量の水酸化ナトリウムで溶解し、6N塩酸熱液を加えて煮沸する。更に硝酸及び、過塩素酸を加えて白煙が出てくるまで注意して煮沸し、硅酸及びタンクステン酸を遠心分離して除去する。その上澄に氷浴中でアルコールを添加して過塩素酸セシウムの沈澱をつくる。これを水に溶解し、水酸化鉄によるスキマベンジを2回行う。アンモニアを煮沸して除去し、再び硝酸及過塩素酸を加え、煮沸前と同杯にして沈澱させる。この操作を2回行い、過塩素酸セシウムの沈澱を作る。これを乾燥し、秤量後放射能を測定する。

(3) 方法の検討 一 採取した試料より  $^{90}Sr$  と  $^{137}Cs$  を分離定量するため、濃塩酸によって抽出すると1回の抽出で  $^{90}Sr$  は  $80\%$ 、 $^{137}Cs$  は殆んど完全に溶液中にうつる。しかし実際は  $^{90}Sr$  も同時に出来るだけ抽出するため、3回の濃塩酸抽出液を合して分析に用いた。Csは1回目の発煙硝酸処理で完全に浮遊側に残る。又、発煙硝酸分離後の残液中に  $^{90}Sr$  が入ってくる事はさけられないので  $^{90}Sr + ^{90}Y$  を加えて、硅タンクステン酸及び過塩素酸を用いる操

作法によるCsへの混入をしらべた所(表)のように完全に除去出来ることがわかった。又、稀土類、その他についても同様にR. I を加えて検討した。即ち、 $^{106}\text{Ru}$  +  $^{106}\text{Rh}$ ,  $^{127}\text{Te}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ , 等を夫々加えCsを分離したが(表)に示すように殆んど除去された。

添加した K-I	加えた activity	CsClO <sub>4</sub> 中の activity
	CPM	CPM
$^{90}\text{Sr}$ 190Y	5,200	-28 ± 1.3
$^{45}\text{Ca}$	8,200	2.1 ± 1.3
$^{59}\text{Fe}$	5,600	-0.2 ± 0.9
$^{106}\text{Ru}$ + $^{106}\text{Rh}$	13,200	8.1 ± 1.0
$^{127}\text{Te}$	7,400	1.4 ± 1.2
$^{147}\text{Pm}$	7,200	-0.6 ± 1.7
$^{22}\text{Na}$	9,700	48.5 ± 1.7

即ち、この方法によってアルカリ金属以外は殆んど完全に除去可能と考えられる。

Cs以外のアルカリ金属の activity はフォール・アウト中では殆んど問題とならない。安定なアルカリ金属が過塩素酸セシウムの沈澱に混入して収率に影響することは殆どない事を確かめた。又、珪酸ヒタンゲスラン酸の除去に際し、加熱、冷却が不完全であると過塩素酸セシウムと共に沈してくる。Fe キャリヤーでスキマベンジにアンモニアを使用するがこれを完全に除去しないと過塩素酸アンモンとして共沈してくるので収率に影響を来たすから注意すべきである。

Cs キャリヤーを加えてから過塩素酸セシウムまでの回収率は50 ~ 60 % である。又、1957年5月から1年間の測定結果によれば1日当りの $^{137}\text{Cs}$ の降下量は約 $10^{-5} \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度であった。

### 58. ヒキニの灰の放射化学的研究(オ三報) 長半減期核種の検出について

(静岡大・放射化学所)

○ 堀川孝信・八木益男

ヒキニの灰の放射化学的研究結果はすでに報告したが、その時には長半減期の核分裂生成物や誘導放射核種については、十分に検討しなかつた。そこで短半減期核種の大部分が崩壊するのをまって、四年後に再びそれを分析することを試みた。

分析は担体法によっておこない、核種の決定はガイガーカウンターとガンマ線スペクトロメーターを用いておこなつた。

試料はボンデン竹先のシユロを用い、これを灰化後、硝酸に溶かし、不溶性残渣は炭酸ナトリウム熔融後、同様に硝酸に溶かして、両液を合併して分析試料溶液を調製した。コバルト、銅、亜鉛、ストロンチウム、ルテニウム、アンチモン、テルル、セリウム、セシウムの担体を添加し、蒸発乾固後、まぐルテニウムを過塩素酸によって蒸溜分離し、ついで珪酸を除去した。溶液を0.3 N酸性にして硫化水素で銅、アンチモン等を沈澱分離し、その溶液は二回硫化アンチモン沈澱によってスキマベンジした。セリウム等は水酸化物として沈澱分離し、それを再沈澱させてから、亜鉛等を硫化水素によって沈澱分離し、その溶液については同様に硫化亜鉛によるスキマベンジをおこなつた。ストロンチウム等は炭酸塩によって分離し、最後にセシウムを塩化白金酸によって沈澱分離した。

このように分離した各グループのそれぞれの元素は要に担体法によって分離して、核分裂生成物として、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{127}\text{Te}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  を誘導放射核種として $^{60}\text{Co}$  を検出した。 $^{90}\text{Sr}$  および $^{137}\text{Cs}$  につ

いては普通の核分裂生成物の組成と比較した場合、非常に少いことが判った。またテクネチウムは本試料中には検出することができなかった。

### 60. 放射性物質による綿布の汚染に対する除去剤の研究

(原研) 〇堀田 寛・和達嘉樹  
・福田治入

放射性物質による汚染の除去法を研究する目的で、綿布を<sup>90</sup>Co をトレーサーとしてふくむ  $CrCl_2$  水溶液で試料当り  $10^{-8}$  mole 汚染せしめ、各種除去剤水溶液で各種条件下で洗浄試験機を用いて除去し、残存汚染量と除去条件とを比較した結果、興味ある二つの知見を得たので、ここに報告する。

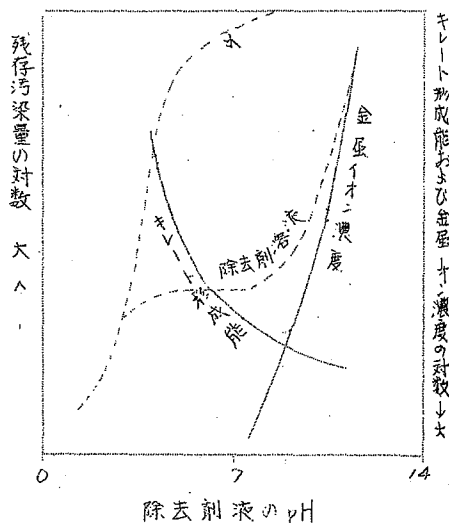
用いた除去剤はキレート形成剤たる燐酸塩(ヘキサメタ燐酸、トリメタ燐酸、ピロ燐酸、燐酸のナトリウム塩)と有機酸塩(エチレンジアミン四酢酸、脛酸、クエン酸、酒石酸、酢酸ナトリウム)および界面活性剤(ドデシル硫酸ナトリウムと矽石鹼)である。

得られた結果は、キレート形成剤たる多価の縮合燐酸塩および有機酸塩が除去作用大であつて、一価のそれ等はあまりよくない。界面活性剤では矽石鹼は殆ど効果なく、ドデシル硫酸ナトリウムはミセル形成臨界濃度以上で若干有効である。キレート形成剤の除去効果はキレート安定定数が大なる程大である。

これ等除去剤水溶液の pH を塩酸および水酸化ナトリウムで変化させて除去作用を比較すると図の如くなり、蒸留水の pH を変化させた場合と pH の低いところでは一致する。この最も低い pH ではキレートは安定化し得ないので塩酸による除去作用と思はれる。少し微酸性にな

るとキレート形成剤が存在するときだけ除去効果がある。キレートは pH が高くなる程安定化するので高 pH では除去効果は大になるように予想されるが、高 pH では金属塩は加水分解して金属イオン濃度は急減するので、実際の除去曲線が図の如くなることが理解される。

<sup>90</sup>Sr をトレーサーとする  $Sr(NO_3)_2$  溶液で汚染させた場合も同じ結果が得られたので、上記の結果は水溶液金属イオン 全体に対して適用し得るものと思はれる。



### 61. 放射能ホーログラフ法(オ1報) 蛋白液におけるコバルトの役割について

(広島大理) 呂川 啓明  
・〇根津弘幸・山田哲也

シスチンおよび血清をコバルト塩の  $NH_4OH-NH_4Cl$  緩衝溶液に添加して得られるホーログラフ的接触波について電極過程におけるコバルトの役割は微妙であるが電極反応への参与についての機構は不明である。従つて通常ホー

ラログラフによって得られる知見のうち次の事項について実験を行った。

- i) 接触波を生ずる電位においてもコバルトは定常的に還元を受けているか否か。
- ii)  $C_0^{II} \rightarrow C_0^0$  の還元波はセラチン・シスチン・蛋白等を添加すると正方向に電位がずれ、ある条件下では二重波の極相を呈する。
- iii) コバルトの極大波が現はれる電位においてコバルトは電極表面に如何なる具合に析出しているか。

以上の点について  $C_0^{60} Cl_2$  を用い C.P.m. 対加電圧図を得る *deue* の方法と通常ポーラログラフ法とを比較検討した。実験は担体を含む場合・含まない場合の両試料について行い、装置は島津ホーラログラフ RP-1 型, Philips のシンチレーション・カウンター、放射ホーラ用セルを用いた。尚このセルに充填する有機溶媒としては四塩化炭素、トリクレシルフォスフェイトについて検討し、計数に適量の氷銀滴を吟味した。

上記三項目について実験した結果

- i) 接触波を生ずる電位のもとでコバルトの析出増加の傾向は認められず、ほぼ定常であった。
- ii) 実験的にこの現象を説明することは困難であったが錯化反応の知見に従って説明可能である。
- iii) 通常ポーラロでみられる極大に対称して放射ホーラロでもコバルトの析出量に極大がみられた。

これらの実験結果に基づいて放射ホーラログラフ法の基本条件および蛋白波を生ずる  $C_0$ -鉄衝突 - 蛋白系の電極反応機構を論議する。

## 62. 水酸化オニ鉄によるバリウムの共沈について

(京大理) 石橋雅義  
・藤永木一郎・〇小川陸夫

演者らは、先に  $^{90}Sr$  を用いて水酸化オニ鉄によるストロンチウムの共沈を検討し、その結果共沈は主として吸着に基づくものであり、*Freundlich* の等温吸着式に従うことを示した。今回はそれとの関連において、 $^{140}Ba$  を用いて水酸化オニ鉄によるバリウムの共沈を検討した所、以下のことが明らかとなった。

### 1) *Freundlich* 式への適合性

塩化オニ鉄： $0.0179 \text{ m mole}$  (*Fe* として  $1 \text{ mg}$ )、バリウム：無担体より  $1 \text{ m mole}$  を含む  $0.1 \text{ N}$  塩酸溶液  $15 \text{ ml}$  に、炭酸ガスの影響を除くため窒素ガスを通気しつつ、アンモニマ水を滴下し、 $\text{pH}$  を  $9.0 \sim 9.5$  に調節して、沈澱する水酸化オニ鉄にバリウムを共沈させた。沈澱前の溶液および沈澱の放射能を  $^{140}Ba$  について補正し、それらの値を比較することにより共沈量を求めた。その結果、*Freundlich* の等温吸着式： $ln \frac{x}{m} = ln c = ln a + \frac{1}{n} ln c$  において、バリウム添加量が  $10^{-4} \text{ m mole}$  までは  $n=1$ 、 $10^{-3} \text{ m mole}$  よりは  $n$  が次第に大きくなり共沈飽和量に達する。

### 2) 共存塩の影響

ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウムの塩化物を共存せしめた溶液について同様の実験を行った。ナトリウムは  $0.1 \text{ m mole}$  まで存在していても、バリウムの共沈率には変化はない。カルシウム、ストロンチウムの影響は大きくて、 $1 \text{ m mole}$  も存在すれば、バリウムの共沈率は殆んど 0 になる。従ってこれはホールドバックキマリマーとして作用する

ことを示す。アルミニウムは、pH 9.0~9.5  
でそれ自身沈澱を生じるが、バリウムの共沈率  
はむしろ減少する。

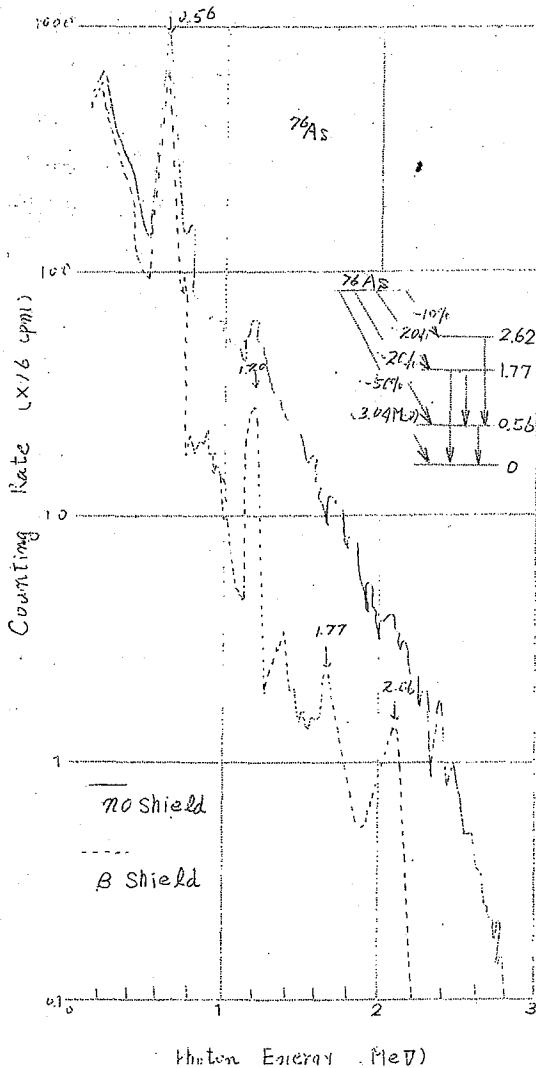
3) 共沈したバリウムと他の陽イオンとのイオ  
ン交換

バリウムを水酸化オニ鉄に共沈し、その溶液

に種々の塩類を加えて、共沈したバリウムとの  
イオン交換性を検討した。ナトリウム、カルシ  
ウム、ストロンチウムは、2)における結果と  
平行性があるが、アルミニウムについては、共  
沈率の減少は僅かに止まる。

### 63. $\gamma$ -Spectrometry の際の $\beta$ 線の影 響について

(原研) 〇 渡辺 鏡・馬場 宏



近年になってシンチレーション計数管  
が非常に発達し放射化学などの分野では  
 $\gamma$ 線のエネルギー測定、KI中の不純物  
の決定など数年前には考えられなかった  
ような威力を発揮している。このような  
 $\gamma$ 線の測定のためのシンチレーション計  
数管は $\gamma$ 線の光電効果、コンプトン効果、  
電子対生成などの反応で蛍光体中に発生  
した二次電子の量に比例した光を蛍光体  
が発するので、この光の強度を測定する  
ことによって蛍光体に入った $\gamma$ 線のエネ  
ルギーを測定することができる。従って  
これらの蛍光体は $\gamma$ 線ばかりでなく $\beta$ 線  
にも感ずる筈である。普通 $\gamma$ 線の測定に  
よく用いられている蛍光体はNaI(Tl)  
の単結晶を薄いアルミニウムの缶の中に  
封入したもので、 $\beta$ 線のエネルギーが大  
きい場合には $\beta$ 線はこのアルミニウムを  
透過して蛍光体に到達して検出される。  
一般にKIから放出される $\gamma$ 線のみ、 $\beta$   
崩壊の後に出るものが多い。従ってその  
 $\gamma$ 線の測定に際して spectrum は $\beta$ 線  
の影響を受け小さい $\gamma$ 線の photo -  
peak は $\beta$ 線のために殆んど消える場  
合もある。このような欠点は蛍光体に入  
る $\beta$ 線を適当な吸収板を用いて遮へいす

ることにより取除くことができる。吸収板としては出来る限り原子番号の小さいものを用いて制動放射線が出ないようにすることが必要で筆者らはアクリル樹脂板を用いた。一例として図に $^{24}\text{As}$ の $\gamma$ -spectrumを示す蛍光体は $1\frac{3}{4}'' \times 2''$ のNaI(Tl) (井戸型)でアルミニウム缶の厚さは $0.032''$  ( $0.229/\text{cm}^2$ )である。

この蛍光体の上に厚さ $1.568/\text{cm}^2$ のアクリル樹脂板をのせた時の $\gamma$ -spectrumを点線で示す。吸収板を用いない時の $\gamma$ -spectrum (実線)と比較して見ると小さいphoto-peakが明瞭に現われていることがわかる。

### 59. 数種の金属の放射性汚染について

(東北大金研) 後藤秀弘

・○天野 恕

数種の金属の放射性汚染を検討した。鉄、下鉄鋼、銅、真鍮の厚さ $1 \sim 1.5\text{mm}$ 、径 $25\text{mm}$ の円板を製し、之をメタアクリル樹脂中に埋めこみ、表面をエメリー紙、00、まで磨いた。此の試片をpH 1.4に調節した、核分裂生成物溶液(全計数値で約 $27000\text{cpm}$ )中に浸した。1週間放置した後、表面の水の噴流

をよく洗った後計数し、更に試料を陽極として $3.0N$ の硫酸中で電解研磨した。溶液を分析し、表面に残っていた、放射性核種を分析した。

実験の結果の一部を述べると、汚染は表面に一杯に吸着されており、表面の腐蝕とは直接な関係は見られなかった。又供試金属に依じた特殊な核種の吸着は観察されなかった。



