

第 2 日

10 月 7 日 (金)

A 部 会

(午 前 の 部)

第 1 会 場

論文番号 A 20~A 28

+日本原子力研究所
 +日本電電公社
 電気通信研究所

矢島 聖 使⁺ 〇工 藤 洵⁺
 Seishi Yajima, Kiyoshi Kudô

ビスマスを原子炉で照射したときできる ^{210}Po の固体気体反応や、ビスマス冷却剤中からの ^{210}Po の連続除去などの研究を行うためには、 ^{210}Po の分離測定法を確立しておかねばならない。今回は上記目的の基礎として、ビスマス中の ^{210}Po の分離測定法について最も単純なテルルによる共沈法を検討した。

α 計数用の試料調整 α 計数は試料溶液 (HNO_3 酸性) 0.1 ml を測定板にとり、赤外線ランプで蒸発乾固したものを、比例計数管によつて行つた。アルミニウム、銅、ステンレス、白金、銅板に銀および金メッキをほどこしたもの、アルミニウムを濃 HNO_3 で処理したものなどを測定板に用いたが、ステンレス、白金以外の試料板では何れも蒸発乾固の途中で金属表面が侵され、再現性が悪く、この目的のためには使用することができなかつた。ステンレスと白金が測定板として用いられるが、白金では付着した ^{210}Po が通常の化学処理で完全に除去することができず、数%の ^{210}Po が残り不適当である。ステンレスが再現性もよく、安価で最も有効である。表面のよくみがかれたステンレス板を石けん水および蒸留水でよく洗浄し、試料のクリーニングをふせぐため、シリコングリスの1%ベンゼン溶液を一様に塗布したものに試料液 0.1 ml を採取し、温度 50°C で蒸発乾固する方法がα 計数のための試料調製法として最もよい方法である。なお、テルル、ビスマスおのおの $220 \mu\text{g/g}$ 、 $30 \mu\text{g/g}$ 程度までは ^{210}Po の自己吸収は認められなかつた。

テルルによる ^{210}Po の共沈 種々の条件でのテルルによる ^{210}Po の共沈状況について検討した。 ^{210}Po およびテルルを含む HCl 溶液に SnCl_2 を加えて、テルルを還元する。口別したテルルを濃 HNO_3 に溶かし、一定容として放射能測定を行つた。その結果、1N-HCl酸性では ^{210}Po が98%共沈する。酸の濃度が増すと共沈率は若干減少する。ビスマス5%が共存するときは ^{210}Po の共沈率は92.5%となる。 Po の捕集には還元剤として SnCl_2 を用いるのが最もよい。 NH_2NH_2 では ^{210}Po の共沈率はわずか1%である。したがつて、 NH_2NH_2 はむしろテルルと ^{210}Po の分離に有効である。 SO_2 では気体の発生速度が一定になりにくいいため、再現性のある結果は得にくく、共沈率も SnCl_2 より低下する。以上の実験結果から ^{210}Po の分離測定法としてつぎの操作を確立した。

1. 試料を溶かし、6N-HCl溶液とする。
2. 十分量のテルルを加え、 SnCl_2 を用いて還元する
3. 沈殿が凝縮するまで加熱し、30分放冷する。
4. 沈殿を口過し、充分洗浄したのち、濃 HNO_3 に溶かし、一定容にして、放射能測定を行う。

原子炉JRR-1で照射したビスマスについて本操作の適用を試みた。

A21

α照射した Re-ターゲットより無担体放射性 Ir の分離
 Separation of Iridium from Rhenium irradiated by α-particles

東大核研, 東北大金研

齊藤一夫 山崎敏光, 井上泰
 Kazuo Saito Toshimitsu Yamazaki Yasushi Inoue

サイクロトロンにより加速した, 30~40 MeV の α 粒子で Re 金属を照射し, (α, n) ($\alpha, 2n$) ($\alpha, 3n$) 反応などによって得た Ir^{197} , Ir^{198} , Ir^{199} , Ir^{190} などを β 線スペクトル測定用試料に供するため Re ターゲットからの Ir の無担体分離を試みた。

ターゲットを硝酸に溶解させたのち同時に生成すると考えられる Os を除去するため、ほぼ蒸発乾固させたのち残渣を稀硝酸に溶解させる。 Fe^{III} 担体約 1mg を加えたのち、アンモニア水で pH を 8~10 に調節し水酸化第一鉄を沈殿させ、よけに Ir を共沈させ Re から分離する。再沈殿を行ったのち水酸化第一鉄の沈殿を 0.5~1N 塩酸に溶解させ、得た溶液を陽イオン交換樹脂 (Dowex 50W-X8, H^+ 型) を通過させて Fe^{III} を樹脂上に捕捉除去するが、水酸化第一鉄の沈殿を濃塩酸に溶解させ (6N 以上)、よけから Hexone または ether を用いて Fe^{III} を抽出除去して無担体 Ir を得る、よけに β 線スペクトル測定用試料とするため硫酸アンモウムの溶液中から Ir を Ni 箔陰極上に電解析出させ、良好な測定用試料を得ることができた。

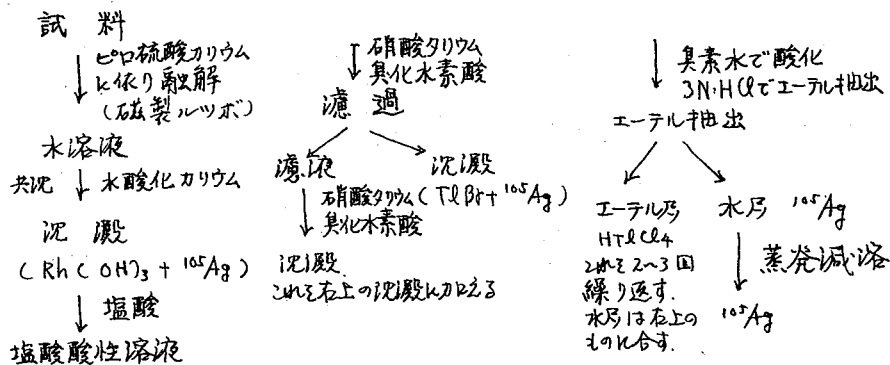
分離の各段階および電解析出に関する諸条件を詳細に検討したので、その結果について報告する。

Rh ターゲットより ^{105}Ag の分離
 Separation of Ag-105 from Rhodium Target

京都大学 理学部 藤永 太郎, 小山 睦夫, 三辻 利一
 Taichiro Hujinaga, Munuo Koyama, Toshikazu Mitsuji

1. サイクロトロンで金属ロゲウムを α 衝撃し、 ^{103}Rh (α , 2n) ^{105}Ag の核反応により生成した ^{105}Ag (40d) の無担体、ソルトフリー分離法を研究し、 β 線スペクトル測定用試料を作るとともに、無担体銀の挙動について検討した。銀の放射性同位元素の中でトレーサーとして用いることの出来るものは、 ^{105}Ag 以外には、 ^{110}Ag (270d), ^{111}Ag (76d), ^{106}Ag (86d) などがあるが、半減期が比較的長く、また Rh から生成させれば無担体であるほどの真において、 ^{105}Ag は有用な核種であると考えられる。微量銀の分離法としては、テルによる捕集法、塩化オースメによる共沈法など既存の方法があるが、本研究においては、臭化オースメへの共沈により主成分のロゲウムを分離、ついで、タリウムを酸化してその塩化物をエーテル抽出して、銀を水層に残すことにより、無担体かつ、ソルトフリーの ^{105}Ag を調製する方法を検討し好結果を得た。

2. 化学操作の概要は次に示す。



以上の操作により得た ^{105}Ag 溶液をアンモニヤ性として金箔上に電着して、核物理学的測定試料を得た。

3. 以上のごとくして分離精製した無担体、ソルトフリーの ^{105}Ag を用いて無担体銀のハロゲン化タリウムへの共沈を検討した。その結果、2N以下の酸濃度で60mg以上のTlを沈殿させた時、 ^{105}Ag はほぼ100%にこれに共沈させることが出来た。また、Tlを沈殿させた時に用いた Br^- の濃度と共沈率との関係調べてみたが、Tlと等量のNaBrを加えると100%Tlに共沈させることが出来たが、それ以上のNaBrを加えるとAgが溶解するであろう結果を得た。同様、 Cl^- , I^- , ほかのハロゲン化タリウムへの銀の共沈については目下検討中である。

本法によれば、共沈分離法としては、かなり選択的分離を行うことが出来、溶解積以下の微量銀の濃縮分離法として一般性を持つと考えられる。

A 23

ロジウム ターゲットからの放射性パラジウムの無担体分離
Carrier-free Separation of Radioactive Palladium from
Rhodium Target

東工大・日本原子力事業

○ 下島 光 ・ 長尾 博之
Hikaru SHIMAJIMA, Hiroyuki NAGAO

A=100 附近の原子核のレベルを決定する仕事の一部として、パラジウム-103の製造・分離を行なった。

金属状のロジウム (Rh-103) にサイクロトロンで 15 MeV プロトンを照射しパラジウム-103 (半減期 17日) をつくった。ロジウムターゲットは硫酸水素カリウム融解ののち、水溶液としておき、生成したパラジウム-103 を無担体の状態で分離した。

パラジウムをロジウムから分離するには、

1. 酸性溶液でパラジウムを4メタルクリオキミ錯塩としてクロロホルムで抽出分離
2. ロジウム、パラジウム両者を陽イオン交換樹脂に吸着させておき、0.2N塩酸でパラジウムのみを溶出させて分離、
3. 塩化アンモニウムを加えてパラジウムを錯陽イオンとしておき、陰イオン交換樹脂柱を通して、陰イオンとなってロジウムから分離、
等の方法を試みた。

ルテニウムにα線を照射しパラジウム-101 (半減期 8h)、パラジウム-100 (半減期 4d) をつくり、ターゲットから分離し、副核反応によって生成する放射性ロジウムからパラジウムを分離するのに本法を応用することができる。

中性子照射酸化トリウムよりU-233の単離
Isolation of U-233 from Neutron-Irradiated Thorium Dioxide

日本原子力研究所

石森 富太郎 ○渡辺 賢寿 木村 幹

Tomitaro Ishimori, Kenju Watanabe and Kan Kimura

酸化トリウムをJRR-1で11週間照射し、約5ヶ月冷却したのち、生成したU-233を、溶媒抽出法によりトリウム、およびPa-233から分離し、イオン交換樹脂法により精製した。

照射した酸化トリウムに、微量の弗化ナトリウムを含む濃塩酸を加え、選流しながら加熱して溶解した。照射トリウムの4~6N塩酸溶液から、1%トリブテフオスフィンオキシドートルエン溶液で数回抽出を行えば、トリウムは水相に残り、Pa-233とU-233は有機相に移る。次にこの有機相をフッ化ナトリウムを飽和した4~6N塩酸溶液で数回洗う。フッ化ナトリウムを飽和した塩酸溶液と1%TBPOとの間の分配率は、プロトアクチニウムでは、塩酸のみからの抽出の場合に比べて、著しく小となるが、ウランにおいては、なお比較的高い値を保つ。したがって数回洗うことによつて、Pa-233の大部分は水相に移るが、U-233は有機相に残る。U-233の逆抽出は、約4N酢酸でおこなつた。最後にU-233の酢酸溶液を、0.02Mのフッ化ナトリウムを含む0.1N塩酸溶液に変え、陽イオン交換樹脂によつて精製した。0.02Mフッ化ナトリウム-0.1N塩酸の約50mlで樹脂を洗えば、Pa-233は殆んど除かれる。2N塩酸15mlにより、U-233を溶離した。

得られた試料は、αスペクトロメトリーにより、エネルギーを測定し、U-233であることを確めた。

広島大理

○ 品川 睦明 大吉 昭 岩重 芳男 佐藤 靖彦
Mutsuaki SHINAGAWA, Akira OYOSHI, Yoshio IWADARE, Yasuhiko SATO

電極間距離 22 cm, 電位勾配 22.7~45.4 V/cm, 錯解離性陽極室液 0.1 M HCl, 錯形成性陰極室液としては, STP, 酒石酸, クエン酸, その他の有機酸のアンモニウム塩, 及び EDTA (0.025~0.1 M) についてしらべた。用いた分離用試料としてはラザウム標準溶液, ラジオ・トリウム (無担体及び鉛含有) を研究の対象とした。

ラザウム標準溶液につき STP を錯化剤として行ったときは, 5 分間にして Ra 帯と Pb + Bi 帯が明瞭に分れるのが X 線フィルムによるオートグラフによって知られる。後者は 10 分後には Pb, Bi 帯に分れる。このことは非活性の Pb, Bi を用いて発色法によって, その位置を簡単に追跡することもできた。なおこのビスマスは $^{210}_{83}\text{Bi}$ (5 日) の核種である筈であるから, 25 日後再び写真をとったところ影像が認められなかった。さらに (+) 側に焦臭を結ばない雲状感光帯があり, 一晝夜すると消える。これについてはラドンなどの短寿命で化学性の弱いものが一応考えられる。

クエン酸アンモニウムを用いた場合, 上述と同様の現象のほか, Bi 帯附近に Po 帯と考えられるものを促えた。酒石酸は短時間内に Ra を単離するに適する。EDTA は各核種分離の目的には不適當である。

ラジオ・トリウム試料については, 明瞭なる帯すなわち Ra-Th 帯, Th-B (^{212}Pb) 帯, Th-X (^{224}Ra) 帯と後者にともなう雲状帯とを写真によって認めた。これらの定性は非活性核種による発色帯域の追跡, ラザウム試料における Ra 帯の位置などによった。

以上の各実験の pH 条件, 通電時間, 共存物などの影響についてしらべたところ述べると共に, 各核種の崩壊特性とオートグラフ技術との関連する原子にも触れたい。

岡山大学温泉研究所

杉原 健
Takeshi Sugihara.

温泉水中の RaA の定量法は、黒田、横山によって行われた一定時間経過毎に試水を蒸発し、その変化曲線を解析して求めた方法と、石森によって 3% 硝酸酸性で、dithizone CCl_4 溶液で抽出する方法が述べられている。黒田、横山の方法は操作や解析がややつかいであり、石森の方法では、 Bi が多量に存在すれば抽出されるおそれがある。また試薬として、dithizone を使用しているので、蒸発の際、RaA の dithizone 塩が揮発しやすいために、RaA が逃げのおそれがあるので、演者は Bi が抽出されないように、EDTA のナトリウム塩の溶液を添加し、試薬として、di- β -naphthylthiocarbazon を使用して、RaA 抽出後 CCl_4 を蒸発する際、揮発して逃げる量も出来るだけ少くした。PH を種々に変えて RaA の抽出を行った結果、PH が 11 より高くなると、放射能は増大するが、EDTA による Bi 、 Pb のおさえが不十分になる。

Rn と RaA とが平衡に達した後、種々なる塩類溶液に於て、RaA の抽出量を検討したが、 NaCl 2g/l, NaHCO_3 2.4g/l, Fe 24mg/l, Al 40mg/l, Ca^{2+} 400mg/l, Na_2SO_4 20g/l, Mg^{2+} 10mg/l 程度の変化量に対しては、十分に、 Rn 濃度と RaA 含量とが直線関係を示した。試水の量 0.25~0.5l の間では Rn 含量と RaA 含量との間に直線関係が成立する。

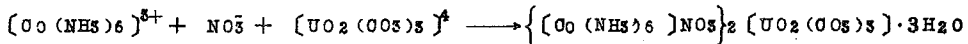
RaA の分離定量法は次の様に行つた。大型分液漏斗に 5% の EDTA のナトリウム塩溶液 5cc をとり、重炭酸ナトリウム溶液 20cc ($\text{NaHCO}_3 = 1.34\text{g}$) を加え、それに手早く試水 250ml (RaA 含量によって量を適当に変える。) をとり、濃硝酸 (13.3N で 14cc) を加え、さらに、di- β -naphthylthiocarbazon の CCl_4 溶液 10cc を加えて、30秒間ほげしく振盪する。(30秒間の間に、20秒までは 5秒毎に活栓をゆるめて Rn を追出す。) PH は重炭酸ナトリウムが硝酸と反応して 2 となる様に硝酸を加える。1分間放置して分離した CCl_4 相を他の分液漏斗に移し、その一定量を試料皿にとりて蒸発乾燥した後、ローリツェン検電器で RaA を測定し、測定開始時刻 0 に外挿して RaA の放射能強度を求めた。

RaA の標定には、 Rn と RaA とが平衡にある試水について、RaA の強度を前述の様にして求めると同時に、 Rn を EM 象効計により測定して、RaA の濃度を標定した。

日本原子力研究所

上野 馨 〇弦巻 一郎
 Ueno Kaoru Tsurumaki Ichirō

ウラン(VI)は硝酸イオンを含む中性または弱アルカリ性の炭酸アンモニウム溶液の中で塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)と反応し次式によりオレンジ色の沈澱を作る。



この沈澱による重量分析法は1958年N. Jiberivによつて報告されている。

演者らは、この反応を利用し、つぎのような方法によりウラン(VI)の定量を行つた。0.05M炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムの混合溶液の中でウラン(VI)の炭酸錯塩と塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)を反応させ、 $\left\{ [\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{NO}_3 \right\}_2 [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の沈澱を作る。この沈澱は1~6N塩酸に容易に溶解し、473m μ に極大吸収をもつオレンジ色の溶液になる。473m μ の吸光度を測定して比色分析により1.0~10.0 μg のウラン(VI)を $\pm 2\%$ の誤差で定量した。473m μ の吸光度は塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)の濃度だけに比例するので検量線は標準ウラン溶液を用いずに試薬だけでできる。またこの沈澱を1N塩酸に溶解し、水酸化アンモニウムで中和して、炭酸アンモニウムの存在しているところで硫化ナトリウムを加え、硫化コバルトの沈澱を作りウランとコバルトを分離する。硫化コバルトを硝酸コバルトに変え希塩酸で抽出し、分離されたコバルトをチオシアン酸溶液から塩化トリメチルフェニールアンモニウムを用いて発色させクロロホルム層に抽出し620m μ における吸光度を測定する。コバルトを比色定量し間接的に0.025~0.50 μg のウランを $\pm 2\%$ の誤差で定量した。最後に ^{60}Co でラベルした塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)を用い放射分析により0.02~0.50 μg のウランを $\pm 5\%$ の誤差で定量した。

共存イオンによる妨害の程度をアルカリ土類、鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、銅(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)、トリウム(Ⅳ)などのイオンを用いてしらべた。その結果多量のカドミウム(Ⅱ)銅がわずかにウランの定量に妨害をあたえることがわかつた。したがつてウランの定量の前にカドミウムおよび銅を分離しておく方がよい。

この定量法は比較的簡単な操作で短時間に分析ができ、他のイオンの妨害を受けることがすくない。

HDEHP^{*}抽出における4価、5価、および6価ネプツニウムの行動をしらべた。同時にウラン、トリウム、プロトアクチニウム、ジルコニウム等の抽出行動もしらべて比較検討してみた。その結果から、ネプツニウムのHDEHP錯塩がどのようなものであるかを推定した。

ネプツニウム・トレーサーは、JRR-1で照射したウラン化合物から、 $Np-239$ を分離精製した。

4. 5. および6価ネプツニウム・トレーサーの調製は、前報(Bull Chem. Soc. Japan 33: 702 (1950))にのべた方法にしたがつて、適当な酸化還元剤を用いて行つた。

4価ネプツニウムは、塩酸溶液、5価と6価は過塩素酸溶液とHDEHPトルエン溶液との間に分配させて、有機相、水相のネプツニウムによる放射能を、ガンマ線により測定し、 K_d 値をもとめた。その K_d 値のacid-dependenceおよびsolvent dependenceをしらべた。

これらの実験結果を、他の元素の行動と比較し、次のようなことが分つた。6価ネプツニウムはウランとよく似ており、その錯塩は、 $NpO_2A_4H_4$ (AはHDEHP陰イオン)であるらしい。

4価ネプツニウムは、ジルコニウムとは似ておらず、やはりアクチニド元素に属するトリウムと類似した $NpA_2(HA_2)_2$ として、抽出されるらしい。

5価ネプツニウムは、プロトアクチニウムとは全く異なつた行動を示した。

* ビス(エチルヘキシル)水素・リン酸

第 2 日

10 月 7 日 (金)

B 部 会

第 2 会 場

論文番号 B 22~B 31

原子炉、インパイループ、燃料再処理における燃料の溶解等の際排出される廃気より放射性希ガスを分離精製するため、活性炭による放射性希ガスの相互分離について研究を行つた。キセノン、クリプトン、アルゴンの追跡子としてそれぞれキセノン-133 (半減期 5.2 日)、クリプトン-85^m (半減期 4.4 時間)、アルゴン-41 (半減期 1.8 時間) を用い、担体ガスとしてはヘリウムを使用した。用いたキセノン-133、クリプトン-85^m は微粉末の 2 酸化ウランと天然黒鉛を重量比で 1 対 10 に混合したものを JRR-1 原子炉で中性子照射を行つたのち、各々の希ガスの存在比が最大となるまで、すなわちキセノン-133 の場合は 5 日、クリプトン-85^m の場合は 1 日冷却する。その後担体ガスであるヘリウム気流中で約 800°C に加熱して、黒鉛中に捕獲されている核分裂生成物からそれぞれの希ガスを分離した。アルゴン-41 は天然に存在するアルゴンガスを中性子照射し $^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$ の反応で生成した。得られた各々の放射性希ガスを一定量の活性炭層に吸着させ、活性炭層へ温度、担体ガスの流速等の条件を変えて、各希ガスの活性炭層よりの溶離曲線をもとめ、希ガス相互の分離の最適条件を決定した。溶離曲線は一定時間ごとに活性炭トラップをとりかえて、活性炭層より脱着した放射希ガスを 256 チャンネル、ガンマ線波高分析器で測定してもとめた。

その結果分離の条件としては、使用した活性炭 1g、ヘリウムの流速 50 ml/min の場合分離時間を 3 時間としたときのキセノンとクリプトンの分離の最適温度は -50°C、クリプトンとアルゴンは -100°C であつた。また本実験より得られた結果は、W. E. Browning および C. C. Bolta によつて得られた希ガスの活性炭層への保持時間に対する実験式の結果ともよく一致した。

以上のように活性炭により分離した放射性希ガスには不純物として水素、窒素、炭化水素等の気体が含まれているので、さらに精製過程においてこれらの気体を除去し、比放射能の高い希ガスを得ることができる。

無担体 ^{113}Sn および ^{117m}Sn の製造
 Productions of carrier-free ^{113}Sn and ^{117m}Sn

大阪大学理学部

福島昭三, 久米三四郎, 岡村日出夫, 者在清輝
 Fukushima Shozo, Kume Sanshiro, Okamura Hideo, Otosai Kiyoteru
 吉澤康和, 林 智, 坂本浩, 辻野隆三
 Yoshizawa Yasukazu, Hayashi Satoshi, Sakamoto Ko, Tsuzono Ryuzo

サイクロトロンを用いて, $\text{In} + \alpha$ 反応で出来る ^{113m}Sn , $\text{In} + d$ 反応で出来る ^{113}Sn , $\text{Cd} + \alpha$ 反応で出来る ^{113}Sn と ^{117m}Sn 。以上三反応についてそれぞれの Sn の核反応収率(厚いターゲット)を求め更に無担体錫の製造を行い、この化学収率を求めた。又その核反応収率について三反応を比較した。術量: $^{115}\text{In}(\alpha, pn)^{113}\text{Sn}$ 反応については箔積重法と厚いターゲット法の二方法について実験した。箔積重法では厚さ約 25 μm の銀箔上に In を約 10 μg 電鍍したものを積み重ね東大核研の 63 インチサイクロトロンで 40 MeV α 粒子で術量し、入射粒子量は積分計で讀んだ。厚いターゲット法は目的金属を圧延して 100 μm 以上の厚さの板にし入射粒子量測定のために約 10 μg の銀箔を目的とする金属板の上のせ更にエネルギーを落とす必要がある場合はアルミニウム吸収板をその間に挟んだ後直径約 2 cm の円形スリットをあけた銅板でおさし銀箔を通過した粒子は必ず目的金属に当るようにした。術量は阪大 63 インチサイクロトロンで 228 MeV α 粒子或は 11.4 MeV の d 粒子で行った。各ターゲットは術量に際し 2 μA アンペア以下におさえて金属はインジウム及びカドミウムの熔融から守った。核反応収率用化学分離: 術量後 5-6 日おぼ放射能核種として ^{113m}Sn 又は ^{113}Sn 或は ^{117m}Sn と ^{117}Sn が残るのみである事が分ったので、おぼおぼの試料に約 30 mg の錫担体を加え簡単な化学分離を経て 2 ml の溶液として $^{113}\text{m}\text{Sn}$ と ^{117m}Sn を β -カウンタで測定した。但し電流測定用の銀箔についてはカドミウム担体を加えて硝酸で溶かし 1M pH カリウム性で銀イオンを除去しカドミウムを硫化物として後 5 ml の溶液として ^{113}Cd の 58 KeV γ を測定した。その結果 $^{115}\text{In}(\alpha, pn)^{113m}\text{Sn}$ の核反応収率は入射粒子エネルギー 16.8, 19.9, 21.3 MeV のそれぞれについて $(3.9 \pm 1.0) \times 10^8$, $(2.23 \pm 1.04) \times 10^8$, $(4.71 \pm 0.5) \times 10^7$ $\mu\text{C/Ah}$ を得、 $^{115}\text{In}(d, 2n)^{113}\text{Sn}$ では 15.6, 26 μA 11.3 MeV についてそれぞれ $(6.97 \pm 0.69) \times 10^8$, $(5.87 \pm 0.56) \times 10^8$, $(1.67 \pm 0.16) \times 10^7$ $\mu\text{C/Ah}$, $\text{Cd} + \alpha$ 反応については 11.7, 14.9, 21.2 MeV についてそれぞれ ^{113}Sn が $(1.48 \pm 0.18) \times 10^8$, $(2.09 \pm 0.23) \times 10^7$ $\mu\text{C/Ah}$, ^{117m}Sn が $(1.67 \pm 0.2) \times 10^8$, $(2.01 \pm 0.25) \times 10^8$, 1.11 ± 0.14 $\mu\text{C/Ah}$ を得た。無担体用化学分離: インジウムターゲットは塩酸に溶解後銅担体を加えて 0.5N 塩酸酸性とし硫化水素を通過して錫を共沈させた後塩酸で溶かし 2N 溶液を作り、アンバライトに通し 2N 塩酸で溶解後 2N 硝酸で溶出させる。カドミウムターゲットは水で溶解し鉄の担体を加えて 2N pH カリウム性にして錫を共沈させた後塩酸で溶かし銅担体を加えてインジウムターゲットと同じ操作をする。インジウムターゲット中の無担体錫の収率は 81%, カドミウムターゲット中のそれは 94% であった。又除染係数は両者とインジウムは 10^6 以上カドミウムについては 10^8 以上であった。尚更に β スペクトル用高放射活性度の試料を作る為にはイオン交換樹脂から溶出した液を 0.3N 塩酸酸性としたものについて内部電解法を用いた所約 20 時間後にマイラ膜に蒸着した金上に 80% 無担体錫を電着する事を得た。以上の結果この様な入射粒子エネルギーでは ^{113m}Sn のみならず ^{113}Sn のみを必要とする場合はおぼおぼ $\text{In} + d$ 或は $\text{In} + \alpha$ 反応が望ましい。多量の ^{113m}Sn が必要の場合は ^{113}Sn を混入した $\text{Cd} + \alpha$ 反応が望ましい。

日本原子力研究所

馬場 彦
 Hiroshi Baba

〔目的〕 塩素化合物の中性子照射により無担体で製造される³⁵S中に含まれる恐れのある不純物は³²Pと³⁶Clである。一方、硫酸の形で賣り出される製品中に他のイオン形がどの程度含まれるかという問題は、有機性硫黄化合物に肉して特に重要である。以上述べた二つの理由から、浮紙電気泳動法によるS、P及びClの種々の化学形の分離を行う。

〔実験〕 装置は東洋浮紙株式会社製浮紙電気泳動器C号を用いた。これは開放型水平一次元泳動法である。浮紙は東洋浮紙No51Aを用いた。電解液にはpH3~13の範囲におよぶ各種の電解液を用い、電解液の濃度・泳動時間及び電圧を変えて泳動を行う。

問題となるべき化学形として、硫黄については酸性溶液中で存在し得る化学形の大部分を、磷については PO_4^{3-} , PO_3^{2-} , $P_2O_7^{4-}$ を、又塩素については Cl^- を探り上げた。検出はNuclear Chicago社製のクロマトグラフスクリーナーによる放射能の測定と発色法とを併用した。放射能の定量はRaD-E-F標準試料との比較測定により行った。

〔結果〕 開放型であるため、泳動距離が泳動時間又は電圧と共に直線的に増加せず、しばしば飽和する傾向を示す。そのための泳動時間及び電圧の異なったデータを、泳動速度を用いて統一することができない。

泳動可能な部分が25cmしかないので、一つの泳動条件ですべてのイオンを分離することは不可能であり、着目するイオン毎に泳動条件を変えて泳動しなければならない。各イオンに対して定めた泳動条件及び泳動距離を表に示す。

イオン	泳 動 条 件			泳 動 距 離		最近接イオンとの間隔
	電 解 液	電 圧	泳動時間	当該イオン	SO_4^{2-}	
$SO_4^{2-} + HS^-$	NH_4OCOCH_3 0.1 N	500 V	1 hr	164 mm	164 mm	44 mm
SO_3^{2-}	NH_4OCOCH_3 0.025 N	"	"	30	119	27
$SO_5^{2-} + org.S$	NH_4OCOCH_3 0.1 N	"	"	0	86	62
$S_2O_8^{2-} + SO_5^{2-} + org.S$	$(NH_4)_2CO_3$ 0.1 N	"	"	0	89	40
$S_nO_6^{2-}$	$(NH_4)_2CO_3$ 0.05 N	"	"	126	155	12
HS^-	NH_4OCOCH_3 0.025 N	"	"	149	119	30
org.S	NH_4Cl 0.1 N	"	"	0	80	70
oxy anion of P	NH_4Cl 0.05 N	"	"	80	121	20
$P_2O_7^{4-}$	NH_4Cl 0.025 N	"	"	113	149	35
Cl^-	NH_4OH 0.05N + $(NH_4)_2CO_3$ 0.05N	"	"	20	164	20

以上の結果をもとにして³⁵S中の³²Pの定量を行い、検量曲線求めた。

B25

生体中のセシウムの放射化分析
Neutron Activation Analysis of Cesium in Human Tissues

国立公衆衛生院
群馬大学工学部

〇山 縣 登
田島 栄 作
Noboru Yamagata, Eiyaku Tajima

フールアウトによる環境汚染、および放射性セシウムの体内最大許容量の問題と関連して、人体組織中の非放射性セシウムの濃度を決定するために、放射化分析を試みた。

試料は人体組織灰 0.1 g とし、JRR-1 により 3 日間の断続照射 (計 15 時間、中性子束は $n \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) をおこなひ、標準試料としては Cs として約 0.5 μg を含むカリウムジピクリルアミネートを使用した。冷却期間は約 1 年である。

照射、冷却した試料は希塩酸に溶解し、Cs-担体 20 mg および Fe^{3+} を加えてから、水酸化ナトリウム溶液中で中和して pH 8~9 としてから濾過、濾液にかきまぜながらナトリウムジピクリルアミネート溶液を加え、5°C で一晩放置後濾過する。沈殿を濾別し、冷水で洗浄、乾燥してから、これをメチルイソブチルケトンに溶解し、希塩酸で抽出、蒸発乾固してから水に溶解し、塩化白金酸を加えてセシウムを沈殿させ、秤量してから ^{134}Cs (^{133}Cs (n, γ), 半減期 2.3 年, $\beta = 0.66 \text{ Mev}$) の放射能を GM カウンターで測定し、標準試料と比較した。セシウム分離操作の化学的収率は 80~85% である。

上記の照射条件で 1 mg のセシウムは、測定効率約 10% の GM カウンターで 116 cpm を与えたが、0.1 g の人体組織灰中のセシウムは min. 0.02 μg 、通常 0.1 μg 程度であるから、場合により測定効率約 30% の低バックグラウンドカウンターを使用して、測定誤差を 10% 以内にとどめた。

^{134}Cs と共存する核種は 1 年の冷却後では、ほとんどベータ放射体のみで、セシウム分離過程における放射能の追跡、試料灰および沈殿させられた BaSO_4 についてのアルミニウム吸収板によるエネルギー測定の結果、大部分は ^{35}S であることが判った。また、分離した ^{134}Cs の放射化学的純度については Activity が低いため、完全な検討はできないが、吸収板によるベータ線エネルギーの測定、およびリサイクリングによれば、満足すべきものであった。

15 体の臓器組織別試料 202 個の分析結果は、生体量 1 g 当り 1~10 m μg の Cs を含むものが 134 個、10 m μg 以上のもの 67 個、min. 0.7 m μg , max. 337 m μg であった。これらの値は Oak Ridge National Lab. から出された放射化による人体中セシウムの分析値より、はるかに低く、I. H. Tipton 等の分光分析による結果に近いものと思われる。

分析結果の詳細および解釈については、地球化学討論会および日本放射線影響学会において発表の手定である。

+日本原子力研究所
 #日本電気株式会社
 #農林省農業技術研究所

矢島聖使[†] 亀本雄一郎[†] ○小野田儀弘[#] 渋谷政夫[#]
 Seishi Yajima, Yuichiro Kamemoto, Yoshihiro Onoda, Masao
 Shibuya

1. 硫化鉛は近年半導体材料として注目されているが微量に存在する不純物はその性質を左右することが極めて大きく、その微量不純物の定量が重要である。

演者らは中性子放射化分析により硫化鉛中の銅、ヒ素、アンチモン、マンガ、ニッケル、塩素の定量法を検討した。塩素のみは非破壊分析法で定量し、その他のものは放射化学的分離を行なった。いずれも γ 線スペクトロメトリーを適用した。硫化鉛精製段階における塩素含有量の減少を合せ検討した。

2. 硫化鉛試料約1gをポリエチレン製袋に封入し、各標準試料とならべてキャプセルに入れる。これをJRR-1中で1時間～3日間中性子照射を行なう。(銅、ヒ素、アンチモンの定量の場合は2時間、1日、3日間；マンガ、ニッケルの定量の場合は2時間；塩素の定量の場合は1時間又は2時間；いずれも中性子束約 3×10^{11} n/cm²/secで照射を行なった)照射した試料は塩酸に溶解し、加熱して硫化水素を追い出した後、各担体(約10mg)を加えた後、鉛を塩化鉛、硫酸鉛として除去する以後数段階の分離操作を行ない、最後に銅はチオシアン酸銅とし、ヒ素、アンチモンは硫化物とし、マンガは二酸化マンガ、ニッケルはジメチルグリオキシム塩として、それぞれを秤量し収量を求めた後 γ 線スペクトル及び全計数率を測定する。

塩素の定量は試料を中性子照射後いかなる化学的操作も加えることなく、 γ 線スペクトロメトリーを適用して行なった。

γ 線スペクトロはいずれも試料をポリエチレン製棒状ビンに移した後、1 $\frac{3}{4}$ インチ×2インチのNaIクリスタル(井戸型)にマウントしRCL-256チャンネル波高分析器により測定した。全ての定量値は γ 線スペクトルの光電ピークのエネルギーと半減期により汚染のないことを確かめた後、ピークの高さを標準と比較して求めた。

3. 演者らの得た結果の一部を次表に示す。

試料番号	定 量 値 (PPM)					
	銅	ヒ素	アンチモン	マンガ	ニッケル	塩素
PbS-1	0.4	0.3	1.4	0.1	<200	100
PbS-2	0.4	0.2	0.2	-	<200	11

+ 日本原子力研究所
日本電気株式会社矢島聖使⁺ ○亀本雄一郎⁺ 柴 是行⁺ 小野田儀弘[#]
Seishi Yajima, Yuichiro Kanemoto, Koreyuki Shiba, Yoshihiro Onoda

1. 白金、ロジウム、パラジウム、金などの貴金属中に含まれる微量のイリジウムを定量する放射化分析法を検討した。これらの金属中には多くの場合微量のイリジウムを含み、その放射化学的分離法は先に報告した。今回は非破壊法によりイリジウムを定量する放射化分析について報告する。
2. 上記の試料はいずれも大きな中性子放射化断面積を持ち、中性子照射により強放射性となる。したがって短寿命核種を利用する非破壊分析法は行ない得ない。イリジウムは放射化分析により高感度で定量できる元素であり、半減期 19 hr の ^{192}Ir のほかに半減期 7.44 d の ^{192}Ir を生ずる。試料の誘導放射能はいずれも比較的短寿命であるから、中性子照射後適当な冷却期間を置くことによつて、試料の誘導放射能の減衰を待ち、 γ 線スペクトロメトリーによりイリジウムを定量することができる。演者の 1 人は日本化学会才 11 年会において科研サイクロトロンを用いた研究結果から、この方法の可能なることを示した。
3. 演者らの採用した方法を示すと次のようである。試料の表面を洗浄後適当量を精秤し、比較標準としてイリジウム標準溶液 0.1 μg を口紙にしみこませたものをそれぞれポリエチレン製袋に封入し、並べて同一キャプセルに入れた。気送管を利用して JRR-1 原子炉中で 1~2 時間中性子照射する (中性子束約 $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) 適当時間放置して試料の誘導放射能の減衰を待ち、試料をポリエチレン製棒状ピンに移して γ 線スペクトルを測定する。測定器は 1 $\frac{3}{4}$ インチ \times 2 インチの NaI クリスタル (井戸型) を ROL-256 チャンネル波高分析器につないで使用した。0.31, 0.47, 0.63, 0.80 MeV の光電ピークの高さの比を試料と標準と比較することにより γ 線スペクトルに妨害のないことを確かめ、定量には最も感度のよい 0.31 MeV のピークを用いた。
4. 既知量のイリジウムを添加した試料について、この方法を適用した結果実験誤差内で加成性がなりたつことがわかつたので、この方法が未知試料中のイリジウムの定量に使用しうる事が明らかとなつた。

実際に分析した結果をまとめて次表に示す。

試料	定量値 (PPM)	試料	定量値 (PPM)
白金箔 1	390, 320, 320	パラジウム	1.4
白金箔 2	100, 95	金箔	27, 30
白金線	<8, <12	金 1	<30, <30
ロジウム	100, 120	金 2	<30, <30

工業技術院東京工業試験所
Government Chemical Industrial Research
Institute, Tokyo
日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

○岡田 実
Minoru Okada
亀本雄一郎, 柴 是行, 半田 宗男
Yuichiro Kamemoto, Koreyuki Shiba and Muneo Handa

鉱石類の中の微量のスカンジウムとジスプロシウムを迅速に定量することを目的とした。方法は中性子照射とγ線スペクトロメトリーの組合せであって、化学分離は行なわない。本実験では 4×10^{10} n/cm²/sec の中性子を試料(1.5~85 mg)に30秒間照射し、10秒の向を置いて30秒間計数を行ない、さらに30秒間冷却してから30秒間計数した。用いた計数装置は直径1/2 inch 厚さ2 inch の井戸形 NaI(Tl)結晶を256 channel 波高分析器に接続したものであって、最初の30秒に128 channel を用い、第2回の計数に残りの128 channel を用い、計数終了後、ブラウン管式モニター上にγ線スペクトルを映像させ、それを写真にとった。同定はγ線エネルギーと半減期によって行ない、定量は光電ピークの高さによって行なった。定量のさいには、あらかじめ標準試料を用いて作った検量線(図1)を用いた。

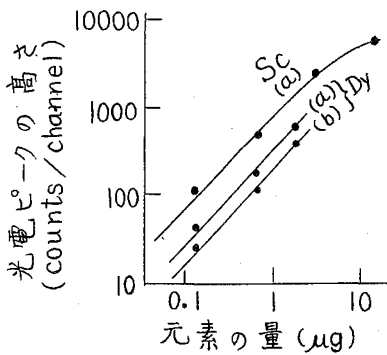


図1 検量線

(a) は第1回計数から得たもの
(b) は第2回計数から得たもの

本法によって得られる分析値の変動係数をどの程度まで小さくできるかを知るために、スカンジウムおよびジスプロシウムの標準試料数個に対して前記の分析法を適用し、表1に示す変動係数を得た。

取扱った濃度範囲はスカンジウムが0.4~50 ppm、ジスプロシウムが2.0~700 ppmである。γ線スペクトルの例として福島県産コロンブ石47.5 mg から得た写真を図2に示す。(図2から Sc 24 ppm, Dy < 8 ppm と得られた)

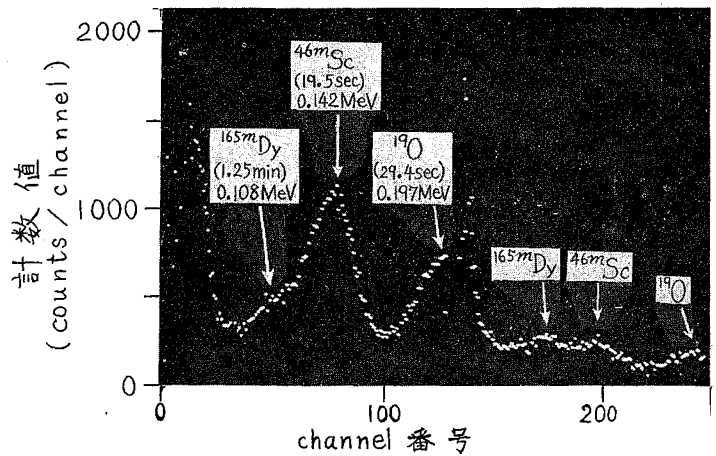


図2 γ線スペクトル写真の例

表1 変動係数の例 および 対応する光電ピークの高さ

試料	試料個数	変動係数 (%)	ピーク高さ (counts/chan.)	ピーク面積 (counts)
3.07 μg Sc	5	第1回計数 3.8	1.88×10^3	4.3×10^4
1.62 μg Dy	4	第1回計数 2.1	4.6×10^2	7.4×10^3
		第2回計数 9.5	2.60×10^2	4.7×10^3

アルミニウム箔中のコバルトの放射化分析
Activation Analysis of Cobalt in Aluminum Foil

東海区水産研究所

深井 麟之助 *Rinnosuke Hukai*

熱中性子を用いて放射化分析を行う際、中性子の線束を測定するために、試料と同時に、重量既知の適当な金属箔を照射して、これに誘起された放射能から、中性子線束を計算する方法が、通常用いられている。演者が、生物灰中の数種の元素について放射化分析を行った際は、短時間照射（ここでは15分以内）に対しては金箔を用い、長時間照射（3時間以上）に対してはアルミニウム・コバルト箔を用いた。本報告では、このアルミニウム・コバルト箔中のコバルトを、放射化分析法によって、非破壊で分析した過程および結果を述べる。

試料として1~2mgのアルミニウム・コバルト箔（厚さ、0.05mm）をとり、ポリエチレン管中に封入し、ミシガン大学付設のスイッチング・プール型原子炉（最大出力5Mw；操業出力0.1~1Mw）中で、1~2.5分間、通気管系を用いて照射した。照射中中性子線束は、各照射毎に、ポリエチレン管中に、約1mgの金箔（厚さ、0.025mm）を同封し、この誘起放射能から計算した結果、 $4 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}$ n/cm²/sec.であった。

試料は、照射後30分放置し、アルミニウムの誘起放射能（²⁸Al：半減期2.3分；γ線エネルギー1.78 Mev）を減衰させた後、直接に100チャンネルγ線検高分析器（NaIクリスタル3"×3"）を用いて、γ線スペクトルを測定した。コバルトの定量には⁶⁰Coのピーク（半減期10.5分；γ線エネルギー0.059 Mev）を用い、毎分の計数を10分間追跡し、図上で外挿して原放射能を求め、予め既知量のコバルトの照射によって作製した検量線と比較して、試料のコバルト含量を計算した。検量線を作製する場合には、各測定値は、標準照射条件、すなわち" 1×10^{12} n/cm²/sec.の熱中性子線束における2分間照射"という条件に換算してプロットした。

一方、試料の熱中性子に対する自己遮蔽効果を吟味するために、既知量のコバルトのみと、同量のコバルトをアルミニウム箔（厚さ、0.025mm）で、両面を遮蔽したものとを、同時照射して、コバルトの誘起放射能を比較したが、両者の差は2%以内で、殆んど自己遮蔽の影響を無視しうることを確かめた。

3回の分析の結果は次表に示し、コバルト含量は $0.356 \pm 0.002\%$ であった。

No.	Material	Weight (mg)	Irrad. Time (min.)	Neutron Flux (n/cm ² /sec.)	Obtained Initial Activity (c/m/peak)	Normalized Activity 2min. irradi. at 10^{12} n/cm ² /sec. (c/m/peak)	Co - content	
							μg	%
1	Al-Co foil	1.6	2.5	4.98×10^{11}	16,800	26,930	5.7	0.356
2	"	1.9	2.0	4.99×10^{11}	16,000	32,060	6.8	0.358
3	"	1.3	1.0	5.50×10^{11}	6,000	21,820	4.6	0.354
							Av.	0.356

1. 放射化分析を行なうに際して誤差の原因となる1つに中性子遮蔽と、キャプセル中の中性子束の不均一とが考えられる。

放射化分析を行なう時にはまず種々の量の試料を採取して中性子遮蔽の見られない量の試料を使用する手数をかけねばならない。演者らはいろいろな金属について中性子放射化を行ない遮蔽の起りは始める量とその中性子吸収断面積の関係を求め、実際に放射化分析を行なう時に採取すべき試料の量を簡単に知る方法を見出すことを目的として本研究を行なった。

2. まずキャプセル中の中性子束の差異の有無を調べた。金の標準溶液(金 $198.6 \mu\text{g}/\text{ml}$) 0.1 ml を径 2 cm の口紙2枚にしみこませ、ポリエチレン製袋に封入して、キャプセルの先端，後端，中央部，中心部などに固定して、JRR-1原子炉中で中性子照射を行なった。照射後各試料の放射能を比較して中性子束のキャプセル中の変動を調べた結果、ほとんど差異は認められなかった。異なるキャプセルの場合は並べて中性子照射を行なっても、 $20\sim 30\%$ の差がみとめられた。

3. 中性子遮蔽について。高純度の金属塊から、なるべく相似の形になるように、いろいろな量の金属塊を切りとり、表面を充分洗浄した後、それぞれポリエチレン製袋に封入し、同一のキャプセルに封入した。これを気送管を利用してJRR-1原子炉中に入れ、数分～2時間中性子照射を行なった。(中性子束約 $3 \times 10^{11} \sim 10^{10} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)

照射後試料を溶解し正確にうすめ、それぞれの一部をとり出し γ 線計数を行なった。(放射能値がほぼ同一程度になるように採取量を加減して、計数誤差を最小にするように務めた)試料の放射能はすべて $13/4$ インチ \times 2インチのNaIクリスタル(井戸型)により測定し、 γ 線スペクトルをROL-256チャンネル波高分析器(クリスタルは同型)により測定し光電ピークのエネルギーを調べ半減期と合せて放射化学的に純であることを確かめた。 γ 線全計数率から各試料の比放射能を計算し、中性子遮蔽の起る量を求めた。

用いた試料は金，銀，銅，クロム，マグネシウム，インジウム，アンチモン，カドミウム，テルル，セレン，水銀，鉛などである。

試料が塊状である場合と粉末状態で広がっている場合とで中性子遮蔽の起りは始める量が異なるのは当然のことであるが、塊状の場合には大略次のような関係が見出された

$$\frac{\text{中性子遮蔽の起る量}(\varphi) \times \text{中性子吸収断面積}(b)}{\text{試料の原子量}} \div 20$$

試料の原子量

この式は概略の関係式であることは明らかであるが、実際に放射化分析を行なうにあたって試料の量をきめる場合に助けとなるものである。

立教大学原子力研究所

○松浦辰男・高石哲男

Tatsuo MATSUURA and Tetsuo TAKAISHI

現在トリガ型原子炉を建設中の立教大学原子力研究所(所在地:神奈川県横須賀市大楠町)は原子炉附属施設としてホットセル及び放射化学実験室を原子炉建屋内に建設中であるが、その設計の概要について報告する。(設計施工担当業者は清水建設)

ホットセルは照射用としてではなく化学用としての性格を有し、すなわち、最高出力100 KWの原子炉での照射によってできるアイソトープを取扱うためのもので、最高 C_0 にして約60キュリー程度が取扱える計算になっている。すなわちこの壁は厚さ90cmの普通コンクリートでできているが、少量の砂鉄を混じブレパクト工法により比重は2.3~2.4を下ることはない。ホットセルの内部の面積は25平米で、操作はセルの床面より更に80cmだけ低くなっている操作室からマニプレータ(三菱電機製MAP型)によりおこなわれるが、このマニプレータの操作範囲はほぼセルの床面全域をカバーする。のぞき窓は小原光学製の主に比重3.6の非褐色化ガラスよりなり、その放射線遮蔽能はコンクリート壁とほぼ等価となる様にし、窓の周囲の壁の薄くなった部分は鋸鉄製の枠によって遮蔽能を補ってある。作業室側の扉は厚さ60cmの重コンクリートからできており、この扉は操作室側のインターロックによって、ケーブル内部のモニター指示を見て安全とみとめた上で押釦が両側で押されてはじめて動作する。ケーブル内面は鉄板ライニングにR1R塗料を施した仕上げとし、適時除染作用がおこなえる様にしている。原子炉で照射され生産されたRIはキャプセルのまゝ二種の気送管によってケーブル内に搬送される仕掛けになっている。ケーブルを利用する実験に便な様に、内部には水栓、ガス栓、電気コンセントを有するほか、壁を貫通して曲ったパイプが十数本と、直径20cmのスリーブ及びプラグが2本、および放射化学実験室側には特殊構造を有する抽出しが埋込まれ、その他セル床面にはRI保管用のピットが2本掘られ、またこの上にはIビームが設置してある。内部の照明は水銀燈及び蛍光灯により、のぞき窓を通じての有効照度は250ルクス程度である。内部の換気回数は毎時20回で、排気の浄化装置としては放射化学実験室のフード類からの系統と同様に、湿式のキャピラリー型空気洗滌器、乾式のグラスウールフィルター及びアブソリュートフィルターが必要に応じて施せる様になっており、モニターによって監視されている。

放射化学実験室は広さは洗滌室共で約78平米、床仕上げは塩化ビニルシートを用いて目地が生じない様にした。フードはオークリツダ型が4台、カリフォルニヤ(変型)が1台、グローブボックスは1台備えつけることにしたが、比較的高レベルのRIを使用するフードは、と線の下方向への放射にたいする遮蔽を考慮してフードの架台をコンクリート造りにした。その他、洗滌室に隣る一隅に廃棄物一時保管のためのコンクリート造りの棚と造ったこと、測定室側に測定試料保管用のスペースを考慮したこと、作業室の気送管操作機を近接にRI貯蔵庫を共に設計したこと等がこの部屋の設計の特記すべき点であらう。

第 2 日

10 月 7 日 (金)

A 部 会

(午 後 の 部)

第 1 会 場

論文番号 A 29~A 36

第 2 会 場

論文番号 A 37~A 47

A29

TBPによる種々のウラニル塩の抽出機構

The Mechanism of extraction of several uranyl salts by TBP

日本原子力研究所

内藤奎爾 鈴木敏夫
Keiji NAITO, Toshio SUZUKI

従来、硝酸酸性溶剤からのウランの抽出は詳細に調べられているが、硝酸以外の酸溶剤からのウランの抽出についてはほとんど知られていない。

筆者らは硝酸、塩酸、過塩素酸、硫酸、リン酸、酢酸などの酸溶剤からのウラニル塩の抽出を試みた。

種々のウラニル塩の分配に及びす酸濃度の影響、塩析剤濃度の影響、TBP濃度の影響を検討し、抽出機構として一般に $UO_2^{+2}(aq.) + \frac{n}{m} X^{m-}(aq.) + mTBP(org.) \rightleftharpoons (UO_2 X_{n/m})(TBP)_m(org.)$ であること、また抽出された錯化合物の組成として $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$, $UO_2Cl_2(TBP)_2$, および $UO_2(OAc)_2(TBP)_4$ であることを推定した。

またウラニル塩の抽出の挙動は共存する酸の抽出によって著しく影響される事がありこの効果はHClO₄酸性溶剤からのウラン抽出に於ては特に著しい。これに対して酢酸、リン酸、硫酸などの酸性溶剤からの抽出では、これらの酸の陰イオンとウラニルイオンとの錯体生成が抽出に対して大きく影響することが認められる。

然しながら、酸濃度の稀薄な領域ではこれらの影響は比較的小さく、抽出され易い順位として $UO_2(ClO_4)_2 > UO_2(OAc)_2 > UO_2(NO_3)_2$, $UO_2Cl_2 > UO_2SO_4$ の順序が得られる。この順位はそれぞれの陰イオンの水相中での水和の強さとほぼ逆の関係にあることが注目される。

酸性におけるラジオコロイドについて (スズおよびアンチモンのラジオコロイド)
On the radiocolloids in acidic medium (Sn and Sb radiocolloids)

大阪府立堺工業高等学校
大阪大学理学部

○ 広瀬 修, 音在 清輝
Osamu Hirose, Kiyoteru Oozai

種々の放射性同位体がアルカリ性のもとにおいてラジオコロイド(以後略してRC)となることについては既に知られてゐるが酸性のもとにおけるRCについてはその報告がない。スズが特に加水分解を俟けやすいものであることに着目して酸性のもとにおいて実験を行つたRCを確認できた。更にアンチモンについても生成状況の検討を行つた。

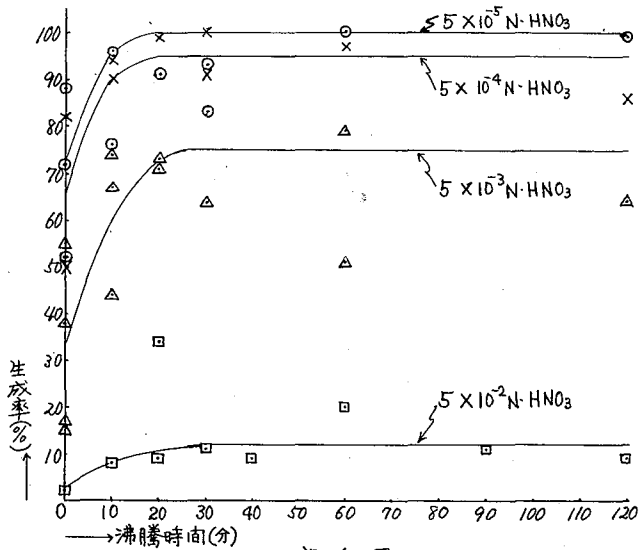


図 1

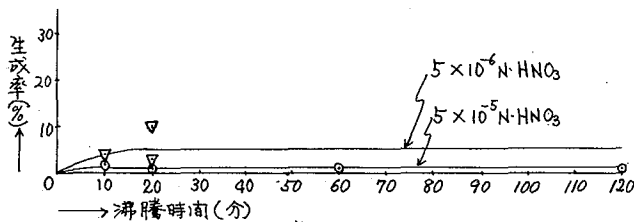


図 2

無担体スズはカドミウムターゲットをα衝撃して得られたものを共沈法およびイオン交換法により精製し、無担体アンチモンの方はスズターゲットをd衝撃して得られたものを外部電解法により分離したものをを用いた。製品はガンマ線スペクトルの測定により放射化学的に純粋なスズおよび^{117m}Sn, ¹¹³Sn および ¹²⁰Sb, ¹²⁵Sbを確認することが出来た。

硝酸の種々の液性について実験を行つた結果を図1図および図2に示す。無担体同位体は何れも水中で酸化して乾固したものを30ml溶液とし100mlビーカーで時計皿の蓋をして沸騰させた、このとき注湯により液量を常に一定に保つことに留意した、放冷後ガラスフィルター(NR4)によりRCを濾別し、これを濃塩酸により溶解させ液とし、もとの濾液とについて同じジオメトリーでシンチレーション計数器で測定しRCの生成率を算出した。

図のように無担体スズでは5 x 10⁵規定において殆んど100%のRCの生成をみるが無担体アンチモンではこの5 x 10⁵規定においては1%以下のRCしかできない。沸騰0分においては不明の原因によつて著しく再現性がわるいが、沸騰をすれば再現性は段々よくなる。

静岡大学教育学部
放射化学研究施設

○神原富尚 大場 裕 塩沢カヨ子
Tomihisa Kambara, Yutaka Ōba, Kayoko Shiozawa,

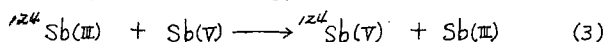
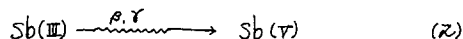
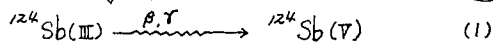
I) 目的: さきに放射性アンチモン($^{124}\text{SbCl}_3$ および $^{125}\text{SbCl}_3$ の塩酸溶液) が3価のものとして精製されたものが、大部分5価の状態に変化していることが確認された。(松浦・戸村; 分析化学6, 205; 神原; Radioisotopes, 7, 112). さらに如何なる過程を経て塩酸溶液中の3価の放射性アンチモンが5価に変化するかを追究した。すなわち、種々の濃度の塩酸溶液試料について、 $^{124}\text{Sb(III)}$ が $^{124}\text{Sb(V)}$ に変化する速度を調べ、それと同時に共存させた Sb(III) (非放射性) の影響および Sb(III) の量の変化を調べて、 $^{124}\text{Sb(V)}$ の生成機構を考察した。

II) 実験方法、使用した放射性アンチモンは ^{124}Sb ($^{124}\text{SbCl}_3$ の塩酸溶液、比放射能 = 1.365 mC/g) で、この原液を塩酸により適当にうすめて実験に用いた。

微量の Sb(III) を含ませた ^{124}Sb の塩酸溶液を二酸化硫黄により還元し、その一定量とり塩酸を加えて塩酸濃度 $1M$, $3M$, $6M$, $12M$ の各試料溶液を調製した。これら試料溶液を室温において放置し、 $^{124}\text{Sb(V)}$ の生成量および Sb(III) の減少量を放置日数に対して調べた。

$^{124}\text{Sb(V)}$ の分離測定法は Norman A. Bonner により提唱 (J. Am. Chem. Soc., 71, 3909) された方法に準拠して行った。すなわち ^{124}Sb を含む試料溶液の一定量を $6M \text{ HCl}$ ($2M \text{ MgCl}_2$ を含む) 溶液に添加し、これをイソプロピルエーテルと撹拌して $^{124}\text{Sb(V)}$ を抽出分離した。そしてその抽出液の一定量をポリエチレン容器にとり、γ線波高分析器により計数した。一方、用いた全放射能を含む標準溶液について同様に計数し、試料中の $^{124}\text{Sb(V)}$ の百分率を求めた。なお、この場合の計数に関し、試料液体の比重の差による計数の変化が無視できなかったため補正した。非放射性の Sb(III) の量はモリブデン青生成法により比色定量した。

III) 結果: 上記各種塩酸濃度の試料溶液について約1ヶ月にわたって室温における $^{124}\text{Sb(V)}$ の生成速度を調べた結果、塩酸濃度が大きい程その生成速度が大であった。また何れの試料についても非放射性の Sb(III) の量は著しく減少することを認めた。また同濃度の塩酸試料溶液については、 Sb(III) を余計添加したものは $^{124}\text{Sb(V)}$ の生成速度が抑制されることを認めた。以上の事実から $^{124}\text{Sb(V)}$ の生成される過程は次の様な反応機構によると推定した。



なお(3)式の反応について Bonner (上記文献) は塩酸濃度が大きい程交換反応が早く進むことを示した。同時に彼の実験から演者等の実験結果がよく説明できると考えられた。

著者の一人はかつて強放射能泉の成因機構を解明する目的で含ラジウム物質から放出されるラドンの量について研究したが、その際媒質の性質や状態によってラドンの放出能が種々変化することを明らかにした。その後さらに媒質の性質や状態による放出能を調べたところ従来ありまいであった若干の問題について新見知、ことに硫酸ナトリウムの存在がラジウム溶液のラドンの放出を妨害するという結果を得たのでここに報告する。

1 実験方法 ラジウム溶液としては直当量の池田鉱泉泥澱物を濃塩酸ごとかし、不溶解分を口別後、 NH_4Cl NH_4OH にて水酸化鉄と共沈させる。そのままでは鉄を除いて塩酸3N溶液として貯蔵する。この溶液に相当量の塩を加え、最終的には全容250ml、1N塩酸溶液として600mlと容量のネリ一瓶に封入し、常温1ヶ月放置後放出されたラドン量を測定する。

放出されたラドンをラドン計に導入するには従来のキユリ一瓶を沖騰中に浸漬後に行う方法に加えて、常温あるいは適当温度でも行つてみた。この場合塩を添加して口ければ常温で行つても前者と同じ結果が得られる。すなわち沖騰水浸漬30分後は 20.2 div/min 、20%では 20.0 div/min を示した。ある一定温度でラドンを放出させる場合はキユリ一瓶をその温度の恒温槽に約1時間保持し続け、そのまま密封してラドン計にラドンを導入するようになった。

2. 測定結果 上記のラジウム溶液に塩化カルシウムをそれぞれ1g, 5g, 10g, 加えてそのについて測定すると、キユリ一瓶密封後30分沖騰水につけたものの、20%で1時間保持させたものについてほぼ同じ値すなわち約 20 div/min が得られる。このことは塩化カルシウムはラドンの放出能に対して少なくとも10gまでは影響がなく、さらに温度にも影響されないことを示す。硫酸ナトリウムの場合であると沖騰水30分浸漬後では約 20 div/min が得られ何等の影響もみられないが、20%で測定すると Na_2SO_4 1g, 5g, 10gでそれぞれ大約 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{20}$ に減ずる。 Na_2SO_4 の量を多くすると放出量は指数的に減少する。測定温度30%, 50%でも同様の関係がみられるが、放出量は20%で測定した場合よりも多い。

Na_2SO_4 と CaCl_2 を同時に加えた試料については Na_2SO_4 1gに CaCl_2 をそれぞれ1g, 5g, 10gを加えたもので何れも約 20.0 div/min の値が得られ放出は完全であった。この場合硫酸カルシウムの結晶は生成しない。 Na_2SO_4 はラドンの放出量を減じさせるものに対し、 CaCl_2 は Na_2SO_4 のこの作用を妨害するかのようである。

東工大・日本原子力事業

下島光, 谷彰
Hikaru SHIMOJIMA, Akira TANI

軟ベータ放射能の測定に最も適したものの一つは液体シンチレーション法であるが、なお検討すべき点が少ない。基礎的な性質を明らかにし、測定の精度をあげ感度を高めるために影響のある種々の因子について調べた。

装置は光電子増倍管 (DuMont 6292), Non Overloading Amp. (Baird Atomic Model 215), Single Channel Pulse Height Analyzer (Isotope Development Lab, Type 672), Scaler (EKCO, Type NS30 D) を組合せたものを使用し、シンチレーターは p-terphenyl 又は PPO と POPOP とをトルエン溶液として用い、試料としては C-14 で標識されたトルエン、マヨノール 等を用いた。

測定の感度をあげるために、装置のもつバックグラウンドを減らすこと、シンチレーター内で発生した光子を効率よく光電管のフォトカソードへ達せしめること等が必要であり、これらの点に影響を及ぼすと思われる因子のうち、次の諸点に重点を置いて検討した。

1. 光電子増倍管のサーマルノイズに対する温度の影響
2. 試料瓶の材質、形態と大きさ
3. 試料のおき方 (試料の位置、反射体の有無など)
4. 試料の濃度、量、性質

我々はフオールアウトなどの人体への影響をしらべる一環として尿中の Cs-137 の調査を行っている。その場合、微量の Cs-137 の測定が必要である。

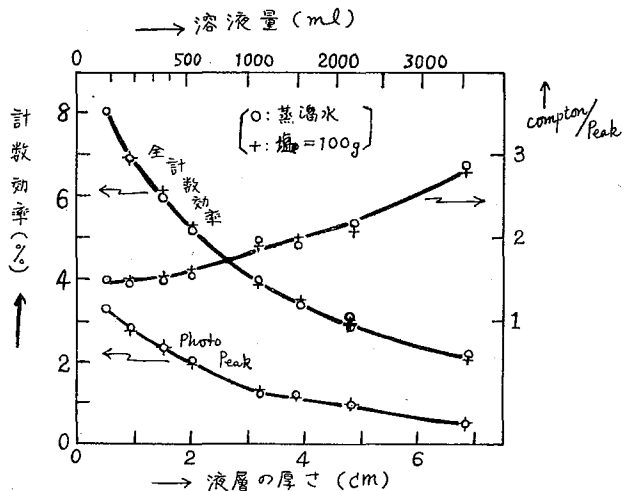
微量の Cs-137 の測定は Cs を純粋に分離し、低バックグラウンド GM カウンターで測定することも可能であるが、分離操作がはん雑なので多数の試料の処理には不適當である。そこで測定は Cs-137 の娘核種 Ba-137m の γ 放射能によることとし、かつ、固体の試料の測定には種々の困難を伴うので、シンチレーターを液体試料中に浸漬して測定する方法をとり、そのための諸条件を検討した。その結果は尿中の Cs-137 の分析のみならず、微量の γ 放射能の測定に利用できると考えられる。

装置は米国 RIDL 製 シングルチャンネルパルスハイトアナライザー及び英国ハーショー製 2" X 2" NaI(Tl) クリスタルを主として用い、鉛または鉛でシールドした。Cs のフォトピークの部分のバックグラウンドは約 8 cpm であった。浸漬の方法はクリスタルの周囲の液層の厚さが等しくなるようにした。フォトピークは 0.66 MeV を中心として 0.52 ~ 0.82 MeV の向をとった。コンプトンは 0.12 ~ 0.52 MeV の向をとり、これより低エネルギーは切った。

結果を図にまとめる。計数効率はやつて変化し、液の比重（モリブデン酸アンモニウムの含量）にはよらない。このことは実際の測定において非常に便利である。液の量が増加するに従つて全計数効率に対するコンプトンの部分の割合が増加する。しかし、計数効率をあげるために、コンプトンの部分も含めて測定することは正確な測定のためには好ましくない。

これらの結果から、1 $\mu\text{C}/\text{ml}$ の Cs-137 を含む試料溶液 1 l を 60 min で 5% の精度で測定できることがわかった。この試料溶液を 500 ml に濃縮すれば 30 分で 5%、60 分で 3% の精度で測定が可能である。

尿中の Cs-137 は普通 20 ~ 30 $\mu\text{C}/\text{l}$ ぐらい含まれている。我々は尿 10 l を処理して 1 つの検体としているので、その中に含まれている Cs-137 の量は約 200 ~ 300 μC である。これを 500 ml の溶液とすれば 60 分で 5% の精度で測定できることがわかった。



日本原子力研究所化学部

矢島聖使, 〇市坡純雄, 亀本雄一郎, 柴 是行

Seishi Yajima, Sumio Ichiba, Yuichiro Kanemoto, Koreyuki Shiba

Hahn は天然に存在する放射性ラドンを使用して emanation 法を開発した。この方法ではラドンの親核種であるラジウムまたはトリウムを試料と共沈さすか、または試料に沈着させて、試料中にラドンを合体さす。その後この方法は、沈澱の生成、結晶構造の変化、分解反応、固相間反応等の研究に応用された。しかし、この方法は化学処理により試料を調整しなくてはならないこと、測定器の未発達のため、発展しなかつた。核分裂の現象が発見されてから、核分裂生成物中の放射性稀ガスすなわち、クリプトンおよびキセノンを emanation 法に使用することが示唆されていた。

本研究においては、結晶構造中への核分裂放射性稀ガスの合体法およびそれらの emanation 法としての有用性を、数種の hematite 試料につき X 線高温カメラを併用して検討した。

核分裂稀ガスの合体法としては、試料粉末と酸化ウラン粉末との混合物を中性子照射すると、核分裂の際の反跳エネルギーにより結晶構造中によく捕獲されることがわかっている。しかし emanation 法の場合においては、高温において試料と酸化ウランが反応し、heating curve が妨害されるので、照射後酸化ウランを除去しなければならない。二酸化ウランの微粉末(粒径 $\sim 0.2\mu$)を含むホルムバールの薄膜の細片と試料粉末とを混合したものを照射し、照射後金網により核分裂生成物と合体した試料を容易に分離することができた。

hematite 試料による実験においては、 γ -hematite が α -hematite に結晶構造が変化する際加熱曲線に顕著な peak が見られた。この温度において、結晶構造が変化することは X 線高温カメラを使用した振動法により確認することができた。その他、emanation 法による heating curve より X 線廻折法等により検知し得ない微細な差異を知りうることもわかつた。また本法の物理化学の研究分野における有用法についても検討した。

従来、黒鉛中の核分裂生成物の拡散の現象は Fick の式に基づき取扱われてきた。しかし著者らのこれまでの研究の結果、黒鉛中の拡散の如く簡単に Arrhenius^{us} の式に従わないで複雑な挙動を示すものは Fick の式をもとにして解析することが不適当であることがわかった。したがって本研究においては、黒鉛中に捕獲された核分裂生成物キセノン-133 の拡散を、従来とは異つた方法により考察した。黒鉛中の欠陥にエネルギー E で捕獲されている核分裂生成物の放出速度 V は次の式で表わされる。

$$V = -\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{n(x,y,t)}{a(x,y)}\right) dx, dy \nu \exp\left\{-\frac{E+E_D}{kT}\right\} \quad (1)$$

こゝに、n : x と x + dx および y + dy の範囲に捕獲されている核分裂生成物の数、a : 黒鉛から脱出するために要する段数、 ν : 核分裂生成物の黒鉛中の振動数、k : Boltzmann 定数、 E_D : 核分裂生成物の拡散の活性化エネルギー、T : 温度

いま黒鉛試料を加熱して温度 T_1 、時刻 t_1 における核分裂生成物の放出速度 V_1 を測定し、次に試料の温度を瞬間的に ΔT だけ上昇させた T_2 において同様に放出速度 V_2 を求め両者の比をとれば

$$E_D + E = \frac{2.303}{T_2 - T_1} k T_1 T_2 \log(V_2/V_1) \quad (2)$$

となる。(2)式より放出の活性化エネルギーを求めることができる。著者等はウランの核分裂によつて黒鉛中に捕獲された Xe-135 の放出の活性化エネルギーを天然および人工黒鉛の試料について約 300~1200°C の温度範囲の間で(4)式により求めた。また各種の黒鉛試料の Heating Curve (試料を一定の温度上昇速度で加熱し一定時間に放出される Xe-133 の量を時間に対してプロットしたもの) を求めた。以上の実験結果から次のことがわかった。①黒鉛中の Xe の放出の活性化エネルギーは簡単な Arrhenius^{us} の式に従うようなものでなく複雑なものである。②活性化エネルギーに関しては天然黒鉛と人工黒鉛について差異はほとんど認められなかつた。③実験を行つた温度範囲(300~1200°C)における天然黒鉛からの Xe の拡散量は人工黒鉛に比べて著しく大きい。このことは Heating Curve が活性化エネルギーの分布を示しているものと考えられるがその Xe の活性化エネルギーの分布によつて説明される。すなわち、天然黒鉛では低エネルギー部分に Xe が多く分布するが人工黒鉛では高エネルギー部分に多く分布する。④等温拡散曲線における「速い」拡散と「遅い」拡散も同様に活性化エネルギーの分布により説明される。

ニッケルの α 反応について

Reactions of Nickel with Alpha-particles

0(核研) 田中重男 (核研) 石川 睦明 (東大理工) 八木益男 (東大理工) 井口 明
 Shigeo Tanaka Michiaki Furukawa Masuo Yagi Akira Iguchi
 (京大工研) 岩田 志郎 (原研) 天野 彦 (研研研) 千葉 実
 Shiro Iwata Hiroshi Amano Minoru Chiba

次表に示したニッケルの α 反応の断面積を Stacked-foil technique を使った放射化学で 8 Mev から 40 Mev のエネルギー範囲にわたって測定した結果を報告する。

ターゲット核	反応
^{58}Ni	$(\alpha, p + \alpha, n)$ $(\alpha, pn + \alpha, 2n)$ $(\alpha, \alpha p)$
^{60}Ni	(α, an) $(\alpha, \alpha pn)$ $(\alpha, \alpha 2n)$ (α, n) (α, pn) $(\alpha, 2n)$ $(\alpha, \alpha pn)$ $(\alpha, p 2n + \alpha, 3n)^*$
^{61}Ni	$(\alpha, p)^*$
^{62}Ni	(α, n) $(\alpha, pn)^*$ $(\alpha, \alpha p)$
^{64}Ni	(α, p) $(\alpha, 3n)^*$

* Natural isotopic abundance のターゲットを便しているので、対象反応と混みになるが、その寄与を差引いて推定したものである。

二三の結果を示すと

- (1) σ_{total} ^{58}Ni の反応については $(\alpha, 2p)$ 反応を除いてほぼ全部の主な反応の合計が測られている ($E_\alpha \leq 30 \text{ Mev}$ まで)。それから推定すると Shapiro の Continuum theory による計算の $\sigma = 1.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ の値に合うように見える。又 Igo の optical model analysis による σ_{total} とも大体合うが、Igo の計算は多少大き過ぎる感がないでもない。
- (2) "fence" の観測 ^{58}Ni の (α, an) 反応の立ち上り直後 ($E_\alpha = 23 \text{ Mev}$ 附近) に小さな "fence" が観測された。
- (3) Ghoshal 式比較 (a) ^{60}Ni の α 反応と ^{63}Cu の p 反応: この比較は Ghoshal 実験そのものであるが、最近エネルギー軸が mass の値と合わないなどは無いかという事が問題となっている。我々は Ghoshal 実験の α 反応の方だけをやり直したわけだが、我々の結果も含めて Ghoshal 以後得られているデータを比較照合したところ、Ghoshal の実験結果だけからエネルギー軸のずれをなす事は非常に危険のように思われる。まず現在得られている実験からでは「仮し Compound nucleus theory と矛盾はしない」という結論しかできない。
- (b) ^{62}Ni の反応と ^{65}Cu の p 反応: この比較からも (a) と同じ結論しかできない。
- (4) 競争過程の分岐比 ^{58}Ni , ^{60}Ni に対してはプロトン放出がニュートロン放出より大きいという結果が例外的に示された。 ^{60}Ni 等については事情は逆である。これは核子の結合エネルギーと残留核のエネルギー準位密度に関するもので統計理論からの予想と著しくかけ離れたものではないと思はれる。

La^{139} の α 反応

Reaction of La^{139} with α particles

田中重男(阪研), 古川路明(阪研), 岩田志郎(京大工研), 八木益男(東北大理)
 Shigeo Tanaka Michiaki Furukawa Shiro Iwata Masuo Yagi
 天野恕(原研), 井口明(東邦大理), 千葉実(材技研)
 Hiroshi Ameno Akira Iguchi Minoru Chiba

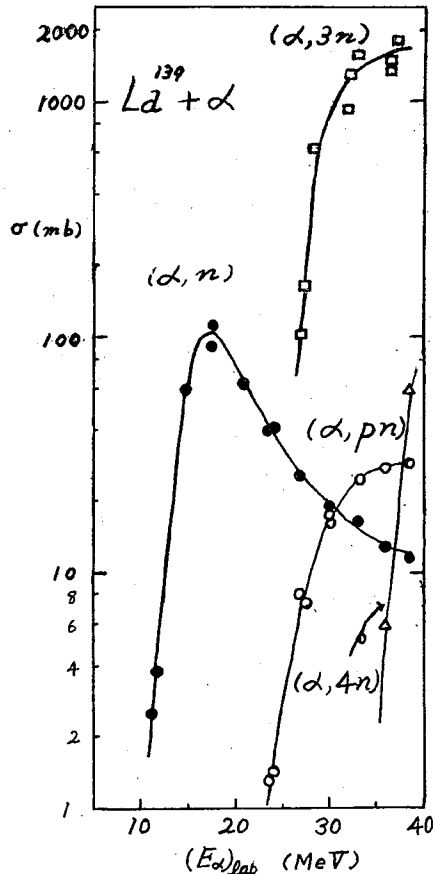
次に示す La^{139} の α 反応の励起函数を Stacked-foil method を用いた放射化学法により $E_{\alpha} = 10 \sim 40$ MeV の範囲にわたって測定した。

La^{139} の α 反応は Ce^{142} の p 反応と複合核が同一となり 原子核反応の複合核形成理論の適用性を知らすのによい実験例となる。

ターゲットとしては高純度の LaF_3 をアセトン中で 10μ アルミニウム箔または 9μ 鉛箔の上に沈降せしめやすい層を作り, 上澄を除いた後少量のポリ酢酸ビニールを加えて固定したものをを用いた。照射には東大核研 160 cm サイクロトロンで加速された α 粒子のビームを用い, 入射エネルギーは 40 MeV と 32 MeV を選があるエネルギー範囲は二度の照射を重ねたようにした。照射後ターゲットは発煙硝酸で処理しアルミニウム箔と分けてホウ酸を加えて加熱し LaF_3 を溶解した。蒸発乾固後残渣を $3N$ 硝酸に溶解し $Ce(10)_4$ による沈澱法によってセリウムと他の希土類元素を分離した。 Pr^{142} は較正された GM 計数管で β 線を測定し放射能の絶対値を得た。 Ce^{141} および Ce^{139} はそれぞれ放出する低いエネルギーの γ 線を井戸型の NaI 結晶を用いたシンチレーションカウンタで測定し推定した計数効率を適用して絶対値を得た。 Pr^{140} については短い照射の後ターゲットを鉛板にはさまみ消滅放射線をたがいに線源に対して 180° に位置させた二つのシンチレーションカウンタの同時計数をとって測定した。絶対値は以前に較正した Na^{22} 標準線源によって計数効率を求め, その値を適用して得られた。

結果は右図に示す通りである。

	半減期	壊変型式
$La^{139}(\alpha, n) Pr^{142}$	19.2 時	β^- , γ (弱)
$(\alpha, pn) Ce^{141}$	32.5 日	β^-
		γ 0.142 MeV
$(\alpha, 3n) Pr^{140}$	3.5 分	β^+ , EC
$(\alpha, 4n) Pr^{139}$	4.5 時	EC, β^+
\downarrow Ce^{139}	140 日	EC, γ 0.166 MeV



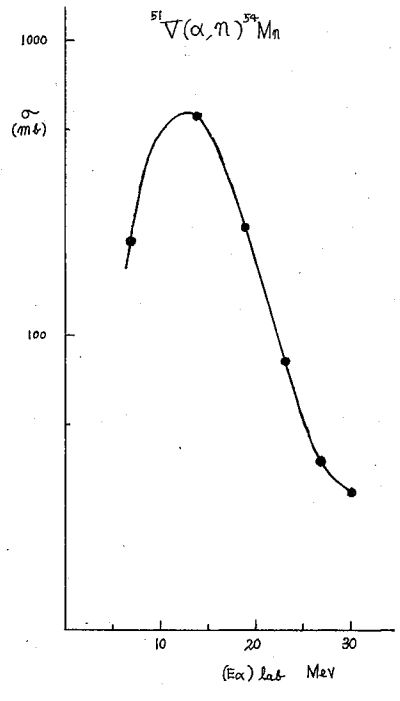
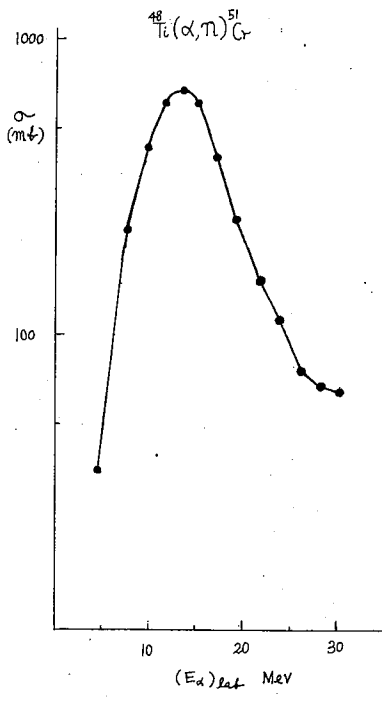
^{48}Ti および ^{51}V の (α, n) 反応
 (α, n) Cross Sections for ^{48}Ti and ^{51}V

○ (東邦大理) 井口 明 (核研) 田中 重男
 Akira Iguchi Shigeo Tanaka

^{48}Ti , ^{51}V の (α, n) 反応の断面積を $E_\alpha = 31 \text{ MeV}$ まで Stacked-foil technique を用いた放射化法で測った結果を報告する。これらの反応は ^{51}Cr および ^{54}Mn の無担体放射性同位元素の製造に対しても考慮すべき経路の一つである。入射エネルギーは 30 MeV を選んだ。

照射には径 160 cm サイクロトロンを使用し、ビームの強さはフラデー・カップを用いて測った。ターゲットとして ^{18}O の金属箔を用い、バナジウムターゲットとしてはアルミニウム箔の上に TiO_2 を少量のクリヤーラッカーと共に吹きつけて作ったものを用いた。照射後短寿命放射能を崩壊させてのち、 ^{51}Cr の 325 KeV- γ 線 および ^{54}Mn の 840 KeV- γ 線を $1\frac{1}{2} \text{ in dia} \times 2 \text{ in high}$ の井戸型 NaI シンチレーターで測定した。ターゲットとして ^{48}V やその他の妨害核種と ^{51}Cr とを分離するため、減衰を追った。放射能の絶対値は γ 線の光電ピークの計数値に光電ピーク効率の乗算値を乗じて求めた。325 KeV, 840 KeV の γ 線に対してはそれぞれ 94, 0.085 の効率を採用した。得られた反応断面積の結果をエネルギーの函数として図示する。

この結果を製造に便利なように thick-target yield (厚いターゲットに於ける反応効率) に換算すると $^{48}\text{Ti}(\alpha, n)^{51}\text{Cr}$ に対しては $21.5 \mu\text{C}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$ $^{51}\text{V}(\alpha, n)^{54}\text{Mn}$ に対しては $2.54 \mu\text{C}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$ となる。



日本原子力研究所 ラジオ
アイソトープ 研究所
多摩化学 K.K

村上 悠紀雄, 鈴木佳枝, 長連英
Ukio Murakami, Y. Suzuki, T. Cho

目的 有機金属化合物のシラルドチャルマー反応に関する研究の一部としてトリフェニルステビニオキサイドのシラルドチャルマー反応を試みた。比放射能の高い放射性マンガンを用いるための条件さらにその機構についても考察を行なった。生成する放射性マンガンは $1/22m$ (半減期 3.5m) / $1/22$ (半減期 2.8d) / $1/24m$ (半減期 1.3m) / $1/24M$ (半減期 2.1m) / $1/24$ (半減期 60d) である。

実験方法 中性子源として JRR-1, Ra-Bc 中性子源を用いた。ビニール袋に封入した試料に 2 時間熱中性子を照射したのち、ベンゼンとカシ各種の液性で抽出し分離後両層を一定容にしてウレライプレンチレーンカウンタにて測定する。抽出方法は 0.1NHCl 水, 1N NH₄OH についてしらべた。さらに照射時の試料の状態による差をしらべるために 0.1N CH₃COOH 水, 0.1N NH₄OH 性水溶液に試料を浮遊させて照射後 0.1N アニモニアアルカリ性で抽出し測定しておれが下りがした。

比放射能を求めよるために Sb の定量法は「過酸化銀-ローグミンB法」を用いた(昭和 35 年 6 月 分核化学討論会で発表)。すなわち有機層及び水層に含まれる有機物を完全に分解し Sb は過酸化銀で酸化してローグミンBを加えてベンゼンで抽出して 560mm で比色定量し、これと放射能測定より比放射能を求めた。

実験結果 1) 抽出時の液性: 0.1NHCl, 中性, 1N NH₄OH についてしらべた。水層への抽出率は 1N NH₄OH が一番高く 70% であり、0.1NHCl では 46.4% であった。またトリフェニルステビニオキサイドはトリフェニルステビニ(昭和 35 年 7 月 日本化学会北海道大会に発表)と同様にアルカリ性のほうが抽出率がよい。

2) 照射時の状態の差: 0.1N CH₃COOH, NH₄OH, 水に浮遊させた試料及び粉末のもの、の状態を実験によりリリテンション及び濃縮係数をしらべた結果を下に示す。

状態	リリテンション	濃縮係数
粉末	22.9	3.5
水	25.7	4.6
0.1N NH ₄ OH	31.8	3.4
0.1N CH ₃ COOH	57.8	4.1

3) リコイルした Sb の原子価: Sb(V) と Sb(III) は 6.5N ~ 8.5N HCl 酸性でイソプロピルエーテルに抽出し水を加えたらトリフェニルステビニオキサイドには Sb(V) で入っていき照射すると約 40% の Sb(III) の存在が認められた。

4) 放射線安定度: トリフェニルステビニオキサイドを固体として線小線 3.7×10^{14} r/h で 2 時間照射した結果 10.2% の分解があった。

結論 トリフェニルステビニオキサイドの小線に対する放射線安定度はトリフェニルステビニに比べて低く、そのためにリリテンションが低く、よい濃縮係数がえられなかった。照射時は水に浮遊させ 0.1N NH₄OH 抽出法がよい。一例として ^{122}Sb $7.0 \times 10^3 \mu\text{g}$ の比放射能であった。参考までに ^{122}Sb の飽和時の比放射能 52m% から 2 時間照射して求めた値は $1.1 \times 10^3 \mu\text{C/g}$ である。

東大 理
理 研

齋藤 信房 ○ 富田 功 佐々木 徹
NOBUFUSA SAITO, ISAO TOMITA and TORU SASAKI

ハロゲン酸素酸塩の中性子照射を、固相、液相、樹脂相などの種々の相に於ておこな
い、その際に観察されたホットアトム効果に関する知見のうち、臭素酸塩¹⁾、ヨウ素酸塩²⁾
についてはすでに報告した。今回は塩素酸塩に関する実験の結果を述べる。中性子捕獲に
よって生ずる³⁶Clが異なる化学的挙動をとり、固相(結晶)、樹脂相の二相に於て観
察した。

中性子照射は従来通り理研サイクロトロン($\sim 10^7 n/cm^2 \cdot sec$)に依つたほか JRR-1 ($3 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot sec$) を併用した。照射試料は固相照射の場合には $KClO_3$ および $NaClO_3$ 結晶を
用いた。樹脂相照射の場合には陰イオン交換樹脂 Dowex 1X-8 (100~200 mesh) RNO_3 型
を $KClO_3$ 水溶液で処理して $RClO_3$ 型とし、水洗、風乾してターゲットとした。調製から照
射までの経過時間は約40時間以内である。

照射した結晶に於て、³⁶Clが塩素の種々の酸化状態にどのような分布を示すかは、K.J.
McCallum³⁾ が用いた方法に準じて調べた。その結果、得られた放射能はほとんど Cl^- と
 ClO_3^- の酸化状態に分布することが明らかとなったので、以後の実験ではこの両者の分離の
みをおこなった。すなわち、 Cl^- は $AgCl$ として分離し、溶液中の ClO_3^- は硝酸酸性で $NaNO_2$ に
よって還元し、同じく $AgCl$ として分離した。また、樹脂相照射の場合には、予備実験の結
果から明らかに Cl^- と ClO_3^- との分離をおこなうことは³⁶Clが短寿命であるために適当でないこと
が明らかとなったので、照射した樹脂のカラムに $2M KNO_3$ を充分通して両者を同時に溶
離し、溶出液を結晶の場合と同様に処理して分離した。結果を次表に示す：

(結晶の照射)

結晶	照射条件	照射時間	照射終了後の 溶解に	溶解後の 分離まで	放射能計測 測定まで	放射能強度 cpm Cl^- ClO_3^-	RETENTION (%)
$NaClO_3$	サイクロ トロン	60 min	20 min	5 min	120 min	2040 (0~5)×20	0~5
$KClO_3$	"	60 "	20 "	20 "	90 "	3280 (0~5)×20	0~5
$NaClO_3$	"	120 "	43 "	7 "	90 "	2930 (0~5)×20	0~5
$KClO_3$	"	120 "	43 "	22 "	110 "	2110 (0~5)×20	0~5
$KClO_3$	JRR-1	10 "	24 "	溶解直後	99 "	19300 1150	5.6±0.2
$KClO_3$	"	10 "	119 "	"	169 "	9620 541	5.3±0.2

(樹脂相の照射) (JRR-1に於て)

実験 番号	1		2	
	cpm	%	cpm	%
Cl^-	16300	79.0	14200	84.1
ClO_3^-	171	0.8	46	0.3
樹脂相	4160	20.2	2640	15.6
TOTAL	20631	100.0	16886	100.0

(各ハロゲン酸塩の間の比較)

ハロゲン	RETENTION (固相照射) (樹脂相)	樹脂相に於ける分離 の ACRIVITY (%)	研究者
Cl	5~6 <1	15~20	齋藤、富田、佐々木
Br	~20 ~1	12~20	齋藤、富田、石川
I	~70 ~5	~10	齋藤、佐野、塩見

1) 齋藤、富田、石川 日本原子力学会誌 5, No. 3, 196 (1959)
2) 齋藤、佐野、塩見, 日化学工四放射化学討論会講演, 京都 (1958)
3) K.J. McCallum and O.G. Holmes, Can. J. Chem., 29, 691 (1951)

ミス及トランスジニトロテトラアンミンコバルト(III)錯塩を熱中性子照射し, コバルト原子の(n, γ)反応によるホットアトム効果を調べた。試料(硝酸塩)はJRR-1の水平実験孔で数時間照射したのち, 生成物を下記の三種類の方法によつて分離し, 各フラクシヨンの ^{60}Co による放射能を測定した。また Co(II) のフラクシヨンについて, ニトロソ-R塩法により enrichment factor を求めたところ, あきらかにホットアトム効果がみとめられた。

分離法: (1) 試料の水溶液をR-Na形にしたDowex-50W, X-8(100~200 mesh)約15 mlに通し, 0.3M NaCl溶液(陰イオン+中性分子を分離), 1M NaCl溶液(トランス錯イオン, ミス錯イオン+ Co(II))を順次分離, 3~5M NaCl溶液で順次分離した。1M NaClのフラクシヨンの後半は, Co(II) の祖体を加えたのち, NaOH溶液で Co(II) を沈殿させて, ミス錯イオンから分離した。

(2) R-NH₄形のDowex-50W, X-8(100~200 mesh)約15 mlに試料の水溶液を通し, 0.3M NaCl溶液(陰イオン+中性分子を分離), 1M NH₄OH+1M マロニ酸溶液(Co(II) , トランス錯イオン, ミス錯イオン)を順次分離, 3~5M KClで分離した。

(3) 0.1M ユニウ酸アンモニウム溶液を電解質として, 口紙電気泳動法によつて試料の分離を行った。

結果: 各フラクシヨンに対して, 下表のような ^{60}Co の放射能の分布が得られた。

	ミス錯塩	トランス錯塩
陰イオン・中性分子	~ 6 %	3 ~ 6 %
Co(II)	~ 40	35 ~ 44
ミス錯イオン	41 ~ 46	1 ~ 9
トランス錯イオン	4 ~ 7	45 ~ 57
2+, 3+イオン	2 ~ 7	0 ~ 4
その他	≤ 1	≤ 0.5

A 43

コバルト錯塩のホットアトム化学(第5報) トリス・ジメチルグリオキシマト錯塩 および
トリス・ニトロソナフトラト錯塩

Hot-Atom Chemistry of Cobalt Complex Salts V Tris-dimethylglyoximate-
and Tris-nitrosonaphtholato- Complexes.

(東大理化)

斎藤 信房 ○ 富永 健 · 佐野 博敏
N Saito, T. Tominaga, H Sano

二座配位の配位子 A を含む CoA_3 型の錯塩を中性子照射した際のコバルトのホットアトム効果は A がエチレンジアミン¹⁾, グリシン陰イオン²⁾, アセチルアセトネート²⁾, オキシネート²⁾ の場合については既にこれまでに報告されている。筆者らは CoA_3 型の錯塩で A にジメチルグリオキシマトイオン, 1-ニトロソ-2-ナフトラトイオン又は 2-ニトロソ-1-ナフトラトイオンを含むものをそれぞれ中性子照射してコバルトのホットアトム化学の研究を行った。本報の結果を既知のもの及び次報³⁾に含まれるオキサライトイオンについての結果とあわせて比較してこれら CoA_3 型錯塩において $Co(II)$ の形でターゲットから分離可能な放射性コバルトの割合が配位子 A の種類によってどのように変化するかを検討した。

試料錯塩(固体)は JRR-1 原子炉の水平実験孔で約 5 時間中性子照射された。トリスジメチルグリオキシマト錯塩は, 照射後, 口紙電気泳動法(酢酸塩緩衝液又は 1% 塩化ナトリウム水溶液中), ペーパークロマトグラフィ(アンモニア・メタノール・アセトン系展開剤), 溶媒抽出法(2-ニトロソ-1-ナフトールを用いベンゼンに抽出), 沈殿法(0.1M NaOH で Co^{2+} を沈殿)及びイオン交換樹脂法などを用いてターゲットから $Co(II)$ の形の放射能を分離した。生成した放射性コバルトの 45~58% が 10^2 程度の濃縮係数で $Co(III)$ として分離され, ホットアトム効果が認められた。1-ニトロソ-2-ナフトラト及び 2-ニトロソ-1-ナフトラト錯塩では溶媒抽出法によって放射性コバルトの 10~16% が 10^2 以上の濃縮係数で $Co(II)$ として分離され, これらについてもホットアトム効果が認められた。

ホットアトム効果の研究されたこれらの CoA_3 型錯塩において $Co(II)$ として分離可能な放射性コバルトの割合を比較すると配位子 A の分子量の大きいものほど $Co(II)$ として分離可能な割合が小さくなり従って Retention が増加する傾向がみとめられるようであるが, これはホットアトムの反応の機構を推定する上で興味がある。

文 献:

- 1) Zuber, A., USAEC Document, NYO-6142, BNL.
- 2) Nath, A., Shanker, J., and Srivastava, S. B., Proc. 2nd. Intern. Conference, Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 20, 58 (1958)
- 3) 斎藤, 佐野, 富永, コバルト錯塩のホットアトム化学(第6報), 日化放射化学討論会講演(1960)

東京大学理学部化学

斎藤信房, 佐野博敏, 富永健

Nobufusa SAITO, Hirotoishi SANO and Takeshi TOMINAGA.

Hoffman および Martin¹⁾ は $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3H_2O$ を約 70 Mev の γ 線で照射し, $^{59}Co(\gamma, n)^{58m}Co, ^{58}Co$ の反応で生ずる放射性コバルトの 97~100% がホットアトム効果により $Co(II)$ の状態で得られることをみているが, この錯塩の $^{59}Co(n, \gamma)^{60m}Co, ^{60}Co$ 反応によるホットアトム効果の研究は今日までおこなわれていない。

(γ, n) 反応と (n, γ) 反応におけるコバルト原子の反跳エネルギーは, 後者に比較して前者の方が圧倒的に大きい。したがって両反応による結果を比較することは, ホットアトム効果の研究上興味のあることと考えられる。今回はこの目的に加え, さらに数種のオキサラト錯塩におけるホットアトム効果を相互に比較するために実験をおこない, またその結果をクロム錯塩における結果²⁾と比較した。

用いた試料は, $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3H_2O, NH_4[Co(NH_3)_2(ox)_2] \cdot H_2O, [Co(NH_3)_4(ox)]Cl$ および $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_2(ox)] \cdot H_2O$ の錯塩を, 原子炉 JRR-1 で約 5 時間中性子照射したものである。分離操作はその第一として, 上記試料の一定量をとり水に溶かし, イオン交換樹脂法によつて, $[Co(NH_3)_4(ox)]Cl$ に対しては陽イオン交換樹脂柱を用い, その他のものについては陰イオン交換樹脂柱を用いた。また第二の分離法としては, 口紙電気泳動法を用い, 発色は口紙上の錯塩を加熱分解後, α -ニトロソ β -ナフトールの氷酢酸溶液を噴霧しておこなった。この発色位置と放射能ヒストグラムの対照から, ホットアトム効果があきらかにみとめられたが, さらにイオン交換樹脂法で分離した各部分について, 錯イオンを酸で分解後ニトロソ R 塩法によりコバルトの比色定量をおこない, Enrichment Factor をもとめた。

これらの結果として, ^{60}Co の約 70% 以上は $Co(II)$ の状態で見出された。ただし $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_2(ox)] \cdot H_2O$ の場合には $Co(II)$ の部分は例外的にひくく約 30% 程度であり, この値はオキサラト錯塩の値よりも, ニトロアンミン錯塩における値³⁾に近い。さらに "Retention" の値についても $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_2(ox)] \cdot H_2O$ の場合は, 他のオキサラト錯塩の値より高く (約 40%) ニトロアンミン錯塩の値に近い。またクロムオキサラト錯塩においてみられたように, 3 価の錯陰イオンの塩を照射したものからは 1 価の陰イオンの部分に ^{60}Co の分布がみられるが, 逆に 1 価の錯陰イオンの塩を照射したものからは 3 価の陰イオンの部分に ^{60}Co の分布はほとんどみられないようであった。

文献

- 1). D. C. Hoffman and D. S. Martin, Jr., J. Phys. Chem. **56**, 1097 (1952).
- 2). 斎藤, 佐野, 富永, 錯塩化学討論会(仙台) 1960年9月
- 3). 斎藤, 富永, 佐野, 日本化学会第13年会(東京) 1960年4月; 本討論会第4報参照

