

B 1. イオン交換法による RI 除去能率におよぼす諸因子

立教大原研

松浦辰男

天然のあるいは合成のイオン交換体をもちいて水溶液中の放射性汚染を除去するさいの除染能率は、当然ながら次の様な種々の因子により支配される。これをまとめてみると、

I. 交換体の性質および状態に起因するもの。

I-1. 交換容量 まず第一にもちいる交換体の量が多ければ多いほど除去率がよくなるのは当然だが、その量の単位として容積又は重量に比例する所の交換容量をとるのが最も理論的取扱いに便利である。

I-2. 官能基の種類 交換容量は同じでも交換にあづかる官能基の種類によって交換の挙動が異なる。一般に弱酸性又は弱塩基性基を主体とする交換体は総合的交換能に劣る。

I-3. 樹脂塩形の種類 交換位置にはじめに如何なる対イオンが存在するかである。一般に天然の交換体はそのまゝの形で用いるよりも例えば食塩水で処理する等、何等かの前処理すなわち樹脂塩形の転換(再生)をおこなっておいの方が目的にかなうことが多い。

I-4. その他(粒度, 交叉結合度等) 粒度は交換平衡速度やカラム処理の場合の流速等に大いに影響するので実用上重要な因子であるが、平衡状態を考える上では問題としなくてもよい。樹脂・交叉結合度も今の場合の基本的因子ではない。

II. RI 種の種類, 性質, 状態によるもの

周知の如くイオンの化学的性質によって交換体に吸着しやすいものとし難いものがあり、すなわち原子価の符号と大小, イオンの水合半径, 分極性, 交換基イオンとの相互作用, 交換体骨組との相互作用, 他のイオンとの錯イオン形成能, 等々の因子によって交換体への選択吸着性を異にするのがイオン交換平衡における通則である。

RI はそれがキャリアフリーの状態に近い場合, 径ミラジオコロイドとなり, その挙動に異常を示すことがあるが今は単純なイオンとして溶存している場合について考察する。なお核種として Pb をもちいるのは, 実用上はともかく, 定量的考察の目的には向かない。

RI 溶液の単位容積当りの Cpm 数であらわした比放射能の大小は, キャリアフリーでしかも吸着剤が少量の場合を除いては殆ど除去率に影響はないと思われる。RI と同種の非放射性イオンがキャリアとして存在する時は除去率は極めて大きい影響を受ける(次項)。

III. 共存電解質の影響

通常 RI を使用する実験室からの廃液は, 非放射性溶存固形物を $500 \sim 1000 \text{ ppm}$ 含み, pH は $3 \sim 5$ 位, 放射能レベルは $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ MC/ml}$ 程度とされている(山本ら, 1959)。これは塩類濃度約 10^{-2} M/l , RI 濃度 $10^{-12} \sim 10^{-17} \text{ M/l}$ 程度に相当する。炉冷却水の様な特殊な場合の廃液で, 純水中にキャリアフリーの RI を 10^{-12} MC/ml 程度含むとすると, 大よそ ^{137}Cs で $1 \times 10^{-9} \text{ M/l}$, ^{131}I では $6 \times 10^{-13} \text{ M/l}$ 程度になるが, なお同時に水中に 10^{-7} M/l の H^+ および OH^- が存在することを忘れてはならない。また寿命の比較的短い核種を約半減期時間放置すればその壊変生成物の濃度が未壊変のものと同レベルになるし, 寿命がたとひ

なり長くても、RI 溶液の調製の条件によつては、当該 RI 以外にそれと化学量論的には
コンパラブルな量で、以前に強い短寿命の RI でありまは全部安定となった元素を夾雑する
という場合もありうる。

この様に見てくると、水溶液中の RI イオンは常時、吸着、イオン交換等の反応を競合
せねばならぬ他イオンの共存のもとにあり、一般に更に外部より電解質を添加するとイオ
ン交換による除去率は低下するのが通則で、特に RI と化学種の同じキヤリヤイオン、又
は化学的性質類似の等原子価イオン、あるいはそれより吸着性の大きいイオンの添加によ
つて除去率の低下が著しいことは改めて述べるまでもない(大山ら, 1957; Dejonghe ら, 1958)。
この当然すぎると思われる現象があまり注目されないのは、以下にのべる様な一見この法
則に反することが間々観察されることと、本質的に、交換体への微量成分の吸着性が、そ
れが主成分である場合より相対的にかなり高くなりうる(Reichenberg ら, 1955)ことと、この
條件に更に劣三の微量の添加成分が加わつても、前二者の分配比をさほど変化させない(
Helfferich, 1959)という二つの経験的事実によるのではあるまいか。

共存塩の添加によってかへつて除去率の増加することが見られた場合(重松ら, 1959; 塩川
ら, 1958)(Dejonghe ら, 前出)についてよくしらべてみると、これらは i) 核種として FP を用いて
いる, ii) 主に三価以上の加水分解しやすい核種についての結果である, または iii) 天然の
無機質または弱酸性交換体を用いているが、のいずれかのカテゴリーに属している。FP
其他ラジオコロイドを作りやすい RI は共沈等の他のメカニズムが起つている可能性が
大いにあり今の議論の対象から除外すれば iii) のケースのみが残るが、この場合は前述の樹
脂塩形の交換と同時におこなつてゐる(その證據に共存量がある程度以上増すと吸着
率は毎分低下する)、と見てもよしまたは例えば交換基に強く吸着していた H^+ がアルカリに
よつて中和されて活量を減じ、RI の競合相手としてより手ごわくないアルカリイオンが
あらわれ、結果的に RI の吸着量が増加した、と解釈できる場合が多い。

一般に pH の影響が一つの重要因子として取上げられるが、イオン交換に關しては水素
イオンも他の金属イオンと同様、單なる対イオンの一種と見做すのが公平で、たゞ交換基
が弱酸性の場合、 H^+ と非解離性対を作つてしまうため H^+ の選択吸着性が異常に大きく、他
イオンとの反応時も微量の H^+ に影響されるにすぎない。一般に酸又は塩基としての電離定
数の小さい交換基を有する交換体ほど pH の影響が大きいことは周知の通りである。

IV. 其の他(交換速度、温度、非交換現象(吸着)等) 略

さて著者は以上にあげた種々の要因を整理し、そのうち最も重要と考えられる因子、す
ばわち 1) 交換容量、2) 関係イオンの種類とそれらの交換体への選択性、3) 共存イオンの全
濃度(および活量)、の三つをパラメーターとして、バツチ過程における除去率(DR)を数式的
に表現し(松浦ら, 原子力総合研究会, 1960; 日化年会, 1960)、一々の系についてこの式の
信憑性は裏付けされてゐると見做してゐる(藤野野ら, 原子力シンポジウム, 1959; 奥野ら, 日化
1960)が、更に今回は交換体として Dowex 50 (X1, X8), IRC-50, 亜炭等の試料を二三の
塩形にして用い、RI として ^{60}Co をもちいて、二三の電解質共存における DR を測定し、
ほど期待された結果を得てゐるので報告する。

静岡大放射化学研, 安倍川工業

○ 長谷川 園彦 塩川 孝信 近藤 博英

陽イオン交換体として交換容量の高いセルローズ誘導体については燐酸化物, スルホエチル化物, カルボキシメチル化合物, コハク酸半エステル化物, 酸化物等が種々提案され又既に多くの研究がなされているが, 演者らはリン酸セルローズをとり上げ主に ^{132}P の捕集について反応速度及び交換容量等の特性とガンマ線によるそれらの影響を併せて検討した。

リン酸セルローズは精製リナーを適當の組成の尿素とリン酸を混合水溶液中に一定時間浸漬し適當の重量まで圧搾後 100°C 1時間予備乾燥し, ついで 100°C で反応させる。

反応物は $1/10$ 規定塩酸及び $1/10$ 規定苛性ソーダによりH形とNa形にしそれぞれ純水で洗滌後のもろを試料とした。

リン酸セルローズ 0.5g (乾燥重量) をとり pH の異つた種々の溶液 20ml を共栓付三角フラスコに入れ, 室温においてふりませ 20 分, 40 分そして 60 分と各時間毎に上澄液 1ml をとり蒸発乾固したのち計測をおこなった。その結果 pH 6において ^{132}P が選択的に最もよく捕集されその時のリン酸セルローズの交換容量は 1g について 6.4meq であった。酸化繊維素に比べて2倍から3倍程度の交換容量をもつたものであるといふことができる。反応速度は 20 分で約 80% 40 分で約 90% 以上捕集される。

更に $1.26\text{cm}^2 \times 10\text{cm}$ のカラムをつくりリン酸セルローズ 0.5g をカラムに充填し, 流速 $10 \sim 20\text{ml}/\text{min}$ の速度で ^{132}P をトレーサーとして漏出曲線を求め, 交換容量を調らべた結果上記の実験と同程度の交換容量を示した。

又同様なカラムに無担体の核分裂生成物(冷却期間: $1 \sim 2$ 年)を通し捕集百分率は 90% 以上の良好な結果を得た。

尚溶離液として揮発性塩である硝酸アンモニウム, 塩化アンモニウムそして酢酸アンモニウムの溶出率とリン酸セルローズのガンマ線に対する交換容量, 交換速度としてセルローズの重合度の関係について述べる。

モレキュラーシーブ 5A による放射性碘素蒸気の
空気中からの吸着

日本原子力研究所

木谷 進・高田 準一

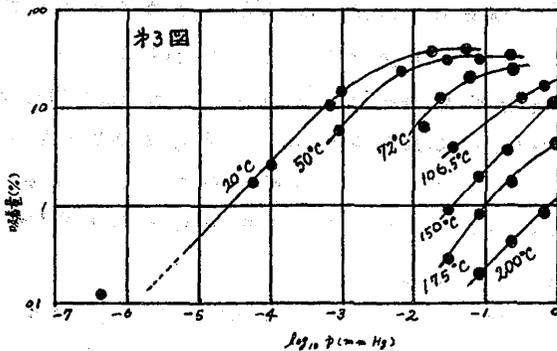
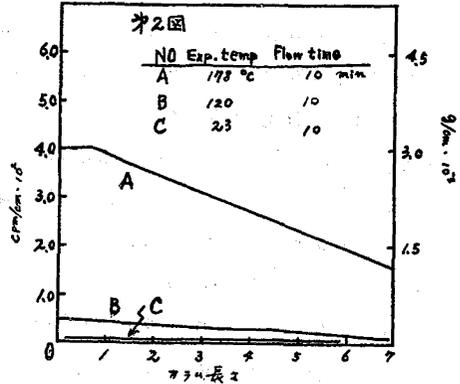
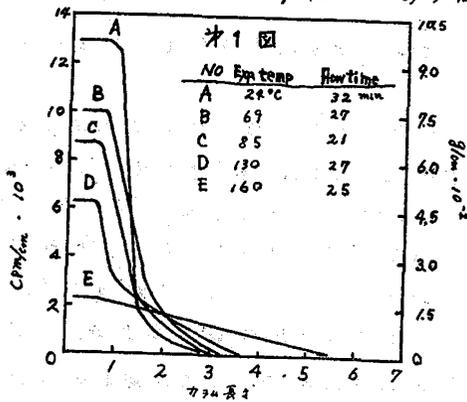
江連秀夫

原子炉材の破損、燃料用処理、放射性同位元素製造等において放出される放射性碘素蒸気の除去の問題は環境における放射線防禦の立場から重要である。除去法については既に多くの研究が発表されているが、われわれはモレキュラーシーブ 5A と吸着剤とした場合の可能性を發表する。この方法の利点は特別な設計を要しない簡単な装置であること、および長期間の操作のために再生が簡易であることである。用いた吸着剤は強い吸湿性を持つので水蒸気による影響について注意を拂った。

② 試料用碘素： ^{131}I を含む碘素蒸気と動的測定の場合に用いた。③ 吸着用カラム：0.50 ~ 0.71 mm 直径の球状モレキュラーシーブ 5A と 75 ± 0.2 mm 内径のガラス管に充填し、D-カラム (200°C, 真空中 5 時間加熱), W-カラム (大気中放置) を得た。

④ 動的測定：約 0.30 mm Hg 分圧の放射性碘素を含む空気と流速 640 cm/min で吸着用カラムと流した。D-カラムの場合には空気と予め濃硫酸で乾燥させた。吸着した放射性碘素の濃度分布とシンチレーション・カウンターで測定し、またその絶対値を他の方法で求めその結果を第 1, 2 図に示す。

⑤ 静的測定：吸着の詳細な機構を知るため、Mc Bain 法によりモレキュラーシーブによる碘素蒸気および水蒸気の吸着を測定した。実験結果から吸着熱を算出したところ、それぞれ 13 Kcal/mol, 22 Kcal/mol であった。第 3 図は碘素蒸気の低圧領域における実験結果



であって、 10^{-6} mm Hg の低濃度において使用が可能である。

以上の結果から適切な水蒸気除去を行うことにより、実用化の可能性を知ることが出来る。(これらの圧力の算出には Cox 線図法による)。

東芝中央研究所

大井 昇 大橋栄二郎

演者らは先の日化才 14 年会で酸性白土によつてウランと核分裂生成物を分離する可能性について述べたが、その際セシウム-137 の吸着が他の核分裂生成物核種にくらべ非常によく行われることを指摘した。その後酸性白土によるセシウムの吸着は n -酢酸ブチルのような有機溶媒からのみでなく、いろいろな水溶液からも非常によく行われることを知つた。このことは廃液中のセシウムの濃縮除去もしくは核分裂生成物中のセシウム-137 の回収に役立つように考えられるので種々の条件のもとでの吸着実験を行つた。

〔実験〕 酸性白土は新潟県青海産のもので小宗化学から入手したものを、そのまま使用した。

セシウムの酸性白土に対する分配係数の測定： $1 \sim 2 \mu\text{C}$ の無担体のセシウム-137 を含む水溶液 10 ml に酸性白土を $30 \sim 50 \text{ mg}$ 加えた。吸着平衡に達した時の水溶液の放射能を測定し吸着量を求め分配係数を算出した。セシウム-137 に比べバリウム-137 は吸着されにくいので放射平衡に達するのをまち測定を行う必要がある。

なおこの分配係数の値は吸着を行う場合の液量、吸着剤の量に関係せず、また脱着を行わせた場合の分配係数ともかなりよく一致した。

〔結果〕 (1) 吸着平衡に達する時間は水から、また塩を含む溶液などからも、約 1 時間であつた。温度は低い方がよく吸着が行われる。

(2) 硝酸、塩酸、苛性ソーダ、硝酸ソーダ溶液からの吸着を図 1 に示す。これによると吸着は水 ($\text{pH}=7$) から最もよく行われるが、溶液中では分配係数はかなり低下する。しかし 0.2 モル程度の水溶液からのセシウムの分配係数は 1000 以上とかなり大きい。

(3) 熱処理を行つた酸性白土によるセシウムの分配係数の変化を図 2 に示す。これによると $400^\circ \sim 500^\circ\text{C}$ に熱処理した酸性白土は非常によくセシウムを吸着することがわかる。比較のため n -酢酸ブチル 0.1 モル硝酸ウラニル溶液からの分配係数も示すが、この方は熱処理による吸着の改良はみられない。これら熱処理の効果については X 線廻折、示差熱分析などと対照を行つている。 1000°C 以上の熱処理で吸着力がほとんどなくなるのは酸性白土の一成分である膠状シリカがクリストバライトに変化したためとみられる。

(4) 水にメタノールやエタノールを加えると分配係数は大きくなる。しかしその増加は著しくなく、またアルコール濃度が $80 \sim 90\%$ のところに最大点がある。例えば硝酸ウラニル 0.1 モルを含む水溶液に $0, 20, 40, 60, 80, 90, 100\%$ のメタノールを加えた場合のセシウム-137 の分配係数は $3500, 3700, 4200, 3200, 11000, 12000, 14000$ であつた。アセトンを加えると分配係数はかえつて減少するが 90% (最大点) では 5100 と大きくなる。

(5) 上記の実験では無担体のセシウム-137 を使用したがセシウム濃度が大きくなると分

分配係数は当然低下する。セシウム濃度 $10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} \text{ M/L}$ でのセシウムの分配係数は各々 6200, 5100, 2300, 700 であつた。また、酸性白土 1 グラムに対するセシウムの飽和吸着量は約 60 mg であつた。(0.44 ミリ当量/1 g に相当)

(6) セシウムを吸着させた酸性白土を 1000°C 程度で灼熱すると吸着したセシウムは固定され、多量の水と煮沸しても溶出しないことがわかつた。

(7) 核分裂生成物の混合物に酸性白土を加えるとセシウム-137 が補集されるが、セリウム、ジルコニウムがセシウムの $1/100$ 程度の分配係数で吸着する。ルテニウムはかなりよく除去できるようである。またこれらの吸着の様子は酸性白土の灼熱温度によつて異なることがわかつた。

(8) 簡単に他の粘土鉱物などとの比較を行つた。水からのセシウム-137 の分配係数はモンモリロナイトで 620、ベントナイトで 700、ポタシウムフルオロフログロバイトで 2100 酸性白土 (400°C 熱処理) で 30000 であつた。

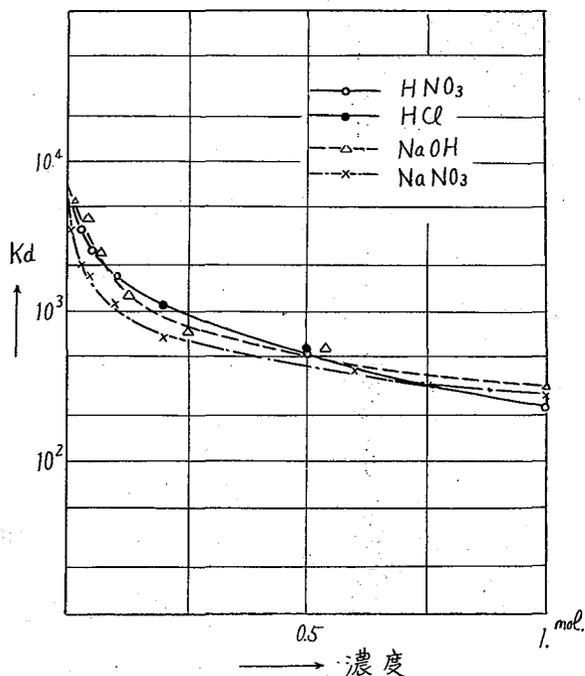


図1. 水溶液の濃度による Cs 分配係数の変化

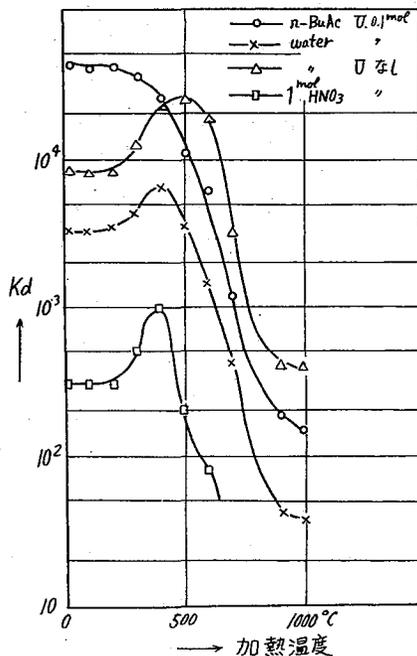


図2. 酸性白土の熱処理温度と Cs 分配係数

日本原子力研究所
荏原製作所

石原健彦 鴨志田厚
角谷省三 見塩規行

再処理廃液のうち高レベル放射性廃液(HAW廃液)は大量の核分裂生成物が含まれていてこれを外部に放出しうる程度に汚染除去するためには $10^8 \sim 10^{14}$ の除染係数をあげねばならない。これをほとんど実現不可能である。現在のヒヨ量も Purex 法では $4m^3/ton U$ 程度なので地下タンクに格納貯蔵する方法が一般にとられている。中レベル放射性廃液(主として LAW 廃液, 被覆除去廃液, 除染廃液, 分析廃液など)は液量が高レベル放射性廃液にくらべて数10倍, ヒヨ量は数100倍にもおよぶので, 高レベル廃液のような高価なタンク貯蔵法をとることは出来ない。しかも外部に放出する場合は放射能レベルはそれほど高く何らかの処理を必要とする。ハンフォードおよびサバンナ・リバーの再処理工場などでは, 大量の廃液の地中処分が行われているがアメリカのような広大な不毛の土地のない我が国では何らかの処理をして海洋および河川に放出することを考えねばならない。

われわれは主として中レベル放射性廃液の処理を対象として模擬再処理廃液を作り, 凝集沈殿および無機イオン交換体による処理の実験を行ったが, 再処理廃液の中で特に長寿命の核種はセシウムとストロンチウムであるのでこれらの除去分離は後のスラッジなどの処理が楽になるばかりでなく, セシウムは濃縮できれば放射線源としても使用できるので両核種の除去および分離の主眼を置いた。

使用した模擬原廃液の組成は Purex 法の場合 L. A. Bray の (Hanford) のおって示されている下の値を用いた。

Constituent	Molar Concentration	Constituent	Molar Concentration
$NaNO_3$	0.6 M	$NiNO_3$	0.01 M
$Fe(NO_3)_3$	0.5 M	H_2SO_4	1.0 M
$Al(NO_3)_3$	0.1 M	HNO_3	2.0 M
$Cr(NO_3)_3$	0.01 M	H_3PO_4	0.01 M

この模擬廃液を希釈し水を ^{137}Cs , ^{89}Sr , M.F.P. などの放射性同位元素を混入して再処理中レベル廃液として実験を行った。

まず酸性廃液から中和セシウムを直接ストロンチウムを分離するため攪拌し液から塩化バリウムを加えストロンチウムを硫酸バリウムと共に沈ませた後上澄液を沈殿と分離して水酸化ナトリウムで中和したヒヨ, セシウムなどの希土類元素は鉄, アルミ, クロム, ニッケルの水酸化物中にとり込まれ, セシウムのみが中和後の上澄液にとり残されることを確認した。そこで上澄液中のセシウムに対して, 無機イオン交換体などの程度のイオン交換能を示すかを実験した。イオン交換能の測定は次のように行った。即ち上澄液中のセシウムの放射能 $Acpm/ml$ が $A'ml$ ある所に $Bmeg/ml$ のセシウム担体溶液 $B'ml$ 加えれば, 放射能 cpm 当りの当量 meg は $B \times B' / A \times A' meg/cpm$ とする。

それ故このセシウムの粗体を含んだ廃液を無機イオン交換体に通し、交換体によって除かれた放射能の量を知ることによりその交換体の交換したセシウムの当量が判り、イオン交換能を算出することが出来る。

その結果交換体100g当りのイオン交換能は Vermiculite で 49 ~ 64 meq, Zeolite で 63 ~ 83 meq, Green-Sand で 20 ~ 26 meq の値を示し、上澄液中のナトリウムイオンにはほとんど影響を及ぼさないことが判った。

Vermiculite と Zeolite を 3.0×10^5 r/hr で10時間照射をした後にセシウムに対するイオン交換能を測定したが、目立った変化は見られなかった。

なお原廃液を中和せずに直接無機イオン交換体に通した場合に示す交換能は、交換体100g当り Vermiculite で 7 ~ 9 meq, Zeolite で 1 ~ 3 meq と少なく、原廃液より直接セシウムを無機イオン交換体で分離除去することは不可能である。

中和の際に生ずる鉄、アルミ、クロム、ニッケルの水酸化物のスラッジの真空ロカ、盡心分離処理にかいても検討を加えた。

以上再処理中レベル放射能性廃液はまず極化バリウムなどでストロチウムを分離した後中和してその上澄液を無機イオン交換体に通すことによりセシウムも、ほとんど分離除去できまた処理の目的も達することが出来ることを確認した。

B 6 水- ^3H よりフタン- ^3H の調製と、それによるトリチウムの測定

栗大理

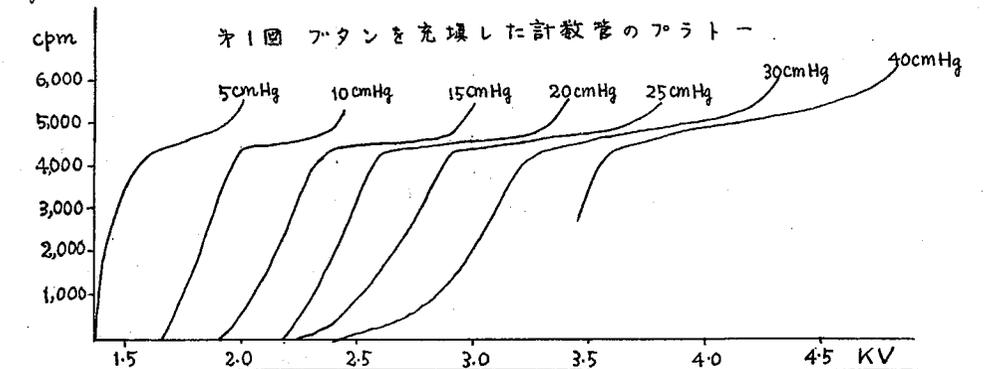
○伊藤良一, 甲村朝郎, 野崎正, 森川尚威, 島村修

軟β線放出核種で標識した有機化合物の放射能を気体試料として効率よく測定する方法の研究の一環として、さきに電離箱-振動容量型電位計方式による ^{14}C の測定¹⁾、およびG-M領域・比例計数領域における ^{14}C の測定²⁾について報告したが、今回はガス計数方式による ^3H のG-M領域における測定について報告する。

^3H のガス計数方式として、従来水素ガス・水蒸気等が用いられているが、これらは充填圧を多く出さないため比較放射能の弱い試料の計数が困難なこと、汚染除去と完全に行なう事が困難なことなどの欠点がある。そこで我々は計数ガスとしてn-フタン(BuH)を用いる事にした。 BuH による ^3H の放射能の気体測定についてはPowell³⁾、Glascock⁴⁾等によって報告されているが、我々は BuH の発生条件および計数特性と更に詳細に検討してみた。

放射能の測定には日本無線に製作させたガス計数管を用い、G-M領域で行なった。はじめに計数管内に一定量の BuH を導入し、Q-ガスで1気圧にして外部線源(^{90}Sr - ^{90}Y)を用いてフラット-を求めたが、 BuH の分圧30cmHg位のところまでしか良好な結果は得られなかった。次に BuH のみを計数ガスとして、その圧をいろいろ変えて外部線源によりフラット-を求めた結果、比較的少量に充填しても十分良好なフラット-を得ることができた。 BuH をより多く充填できる方が測定に好都合であるから、以下 BuH を用いる実験はすべてフタンのみで行うことにした。

BuH の放射能の測定条件を求めるため、一定量の BuH を真空操作により計数管内に導入し、これに BuH を加え、全圧をいろいろかえてフラット-と測定し、第1回および第1表を得た。我々の目的には、フラット-の傾斜ができるだけ少なく、全圧はできるだけ高い方が望ましく、フラット-の中は或る程度以上長い必要はない。これらの点と考慮して全圧を20 cmHgにした時が最も適当であると考えた。



1) 伊藤・森川・島村, 日化才14年会(1961)

2) 森川・野崎・甲村・伊藤・島村, 日化才14年会(1961)

3) T. M. Powell, E. B. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1020 (1945)

4) R. F. Glascock, *Isotopic Gas Analysis for Biochemists*, p180, Academic Press Inc, NY (1954)

Bu³Hの測定は次の様にして行なった。同質の計数管を3本用意し、No.1はBG用、No.2は標準Bu³H用、No.3は試料Bu³H用とする。次にBuHをH₀cmHg充填してBG₁, BG₂, BG₃, およびNo.2, No.3に標準Bu³H(比放射能 S₀mc/mol)をT°KでH₀cmHg充填したときの計数値C₂, C₃を測定し、計数率の比fを求めておく。測定に際してはその直前にNo.3でBGを測定し、次にBu³HをH₀cmHg充填しBuHを加えてH₀cmHg(T°K)にする。No.1, No.2, No.3の計数管を交互に測定し、計数値BG₁, C₂, C₃を求め、次式により試料Bu³Hの比放射能 S₀mc/molを求める。

$$S = S_0 \times f \times \frac{H_0}{H} \times \frac{T}{T_0} \times \frac{C_3 - BG_3}{C_2 - (BG_1 + \Delta BG_2)} \quad \text{但し } f = \frac{C_2 - BG_2}{C_3 - BG_3}, \quad \Delta BG_2 = BG_2 - BG_1$$

オ2表 測定の実験的再現性

実験番号	1	2	3
測定者	M	I	I
T	301	303	304
H	4.97	5.00	5.00
C ₂	4589 ± 15	4591 ± 15	4576 ± 9
C ₃	4459 ± 15	4455 ± 11	4437 ± 9
BG ₁	232 ± 2	229 ± 3	221 ± 3
BG ₃	212 ± 3	206 ± 5	211 ± 5
ΔBG ₂	10.0	10.0	10.0
S	59.09 ± 0.3	59.21 ± 0.27	59.25 ± 0.20

(誤差は計数の統計的変動による標準誤差を示す)

湯とうさせ、発生するBu³Hを液体窒素で集めた。Bu³Hの発生量は³H₂O 1モル当り1.5モルまでは比較的容易であるが、完全に2モル発生させるには、時間を要した。

Bu³Hの発生が不完全であれば、発生の際の同位体効果の問題になる。そこでBu³Hの発生量と比放射能との関係を測定し、その結果をオ3表に示す。これより1.5モル以上のBu³Hが発生する様な条件下では、同位体効果は全く考慮する必要のないことがわかり、この方法で発生させたBu³Hを³Hの測定に用いてよいことがわかった。

オ1表 フォトン充填した計数管のフォトン

全圧(cmHg)	フォトン(KV)	フォトン傾斜(%/100V)
5	なし	-
1.0	2.0-2.3	0.7
15	2.4-2.9	0.7
20	2.7-3.3	1.0
25	3.0-3.7	1.5
30	3.3-4.1	1.6
40	3.8-4.6	1.6

この方法により一つの試料を繰り返し測定した結果をオ2表に示す。これより再現性は極めて良いことがわかる。

汚染の除去については、真空中でBu³Hを除去し、BuHを充填し真空中で除去する操作を3回繰り返ししたところ完全であった。

計数がスとしてBu³Hは次の様にして発生させた。³H-標識有機化合物は乾式酸化法により³H₂Oになるから³H₂Oを出発物質とした。溶媒としては十分乾燥したジエチルカルビトールを用い、臭化n-ブチルと少量の金属コグニウムよりグリニヤール試薬を作った。真空操作により、これに³H₂Oを蒸溜し込み、十分反応させた後、系内の全圧が5cmHgを越えない条件下で加熱

オ3表 同位体効果に対する検討

実験番号	³ H ₂ O (mmol)	反応時間 (min.)	Bu ³ H (mmol)	Bu ³ H/ ³ H ₂ O	Bu ³ Hの比放射能 (任意単位)
1	0.88	30	1.28	1.46	100.9
2	0.96	48	1.61	1.68	98.7
3	0.96	133	1.87	1.95	99.0
4	1.01	-	2.01	1.99	100

B 7 $Zn-65$ および $U-237$ の放射測定を応用する比放射能決定

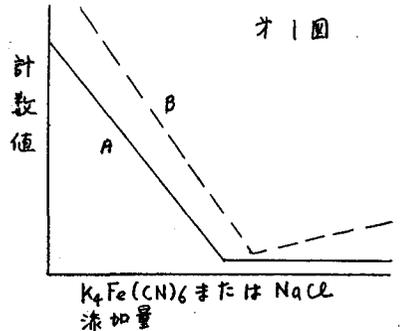
徳島大学薬学部*
日本原子力研**

亀谷富士夫*

木村 幹**

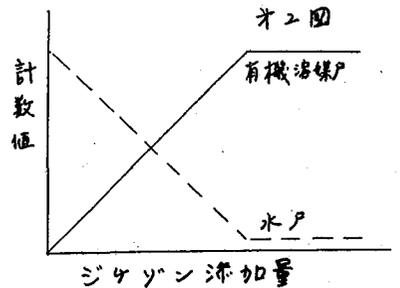
一般にトレーサーに用いるアイソトープを作る場合、その比放射能の高いことが望まれるが、比放射能を測定するとき強い放射能をさけるためにアイソトープの定量は微量分析になり易い。しかし感度を上げるために高価な機器を hot area で使用するのはあまり好ましくないのに対して、放射測定は比較的操作简单で複雑な機器を必要としない利点がある。従来放射測定は非放射性化合物にトレーサー量のアイソトープを加え、その放射能の変化の割合を指示薬のかわりとした。われわれは試料の特性である放射能を直接に利用して、放射測定で試料の比放射能を変えずに定量し、別に放射能の強さを測定することにより比放射能の値を比較的簡単に推定した。今回は $Zn-65$, $U-237$ についてつづる。

(I) $Zn-65$ 比放射能が低い場合には現液測定を利用し、塩化アンモニウム存在下でフェロシアン化カリウム定規液で滴定した。すなわち一定量の試料溶液を数個のス ml 棒びんにそれぞれとり、70°C に加温してフェロシアン化カリウム定規液を 0.1, 0.2, … ml と順次加え、さらに 10% 塩化アンモニウム溶液を加えてそれぞれ全量を 2 ml とする。よくかくはんのち生じた沈殿は遠心分離し、上澄液 1 ml をとり井戸型シンケレーターで計測する。結果はオ1図 A のようになる。



また水酸化ナトリウムで滴定するとオ1図 B のようになり水酸化ナトリウムが過剰になると生じた水酸化亜鉛をとかし、上澄液の計数值は増加して来る。

比放射能が比較的高い場合にはジケゾンの四塩化炭素溶液による抽出滴定を応用した。すなわち一定量の試料溶液と pH 5.2 の緩衝溶液を数個の棒びんにとり、これにジケゾンの四塩化炭素溶液を 0.1, 0.2 … ml と順次加え、さらに四塩化炭素を加えてそれぞれの全量を等しくしておく。約 2 分間振とうのち水層、有機溶媒層をとりさまと同称にして計測する。結果はオ2図のとおりで、この場合は水層を計測するのが便利であろうと思われる。試料のキュリー数は $Zn-65$ の標準試料と比較することにより測定した。



(II) $U-237$ 比放射能が低い場合にはリン酸-水素ナトリウム定規液で pH 5.0 の緩衝溶液を加えてさまと同称に滴定した。比放射能が高い場合にはオキシンのクロホルム溶液によりジケゾンの場合と同称に抽出滴定を行った。試料のキュリー数は線スペクトロメトリーによる方法によった。

B 8 中性子放射化分析法による イッテルビウム の 迅速定量

工業技術院東京工業試験所
日本原子力研究所

岡田 実
亀本雄一郎

中性子放射化分析法が個々の希土類元素の定量に有効であるということは、よく知られているけれども、定量を迅速に非破壊的に行なおうとすると、各種の困難にぶつかるためなかなか成功せず、うまく行った例としてはわずかにジスプロシウム¹⁾とエルビウム²⁾があるにすぎない。他方、希土類元素から中性子照射によって生ずる短寿命核種としては、上記の例で利用された^{165m}Dy (1.3分)と^{167m}Er (2.5秒)のほかに、^mYb (0.15秒)、^mYb (6秒)、^mYb (50秒)、^{139m}Ce (55秒)、¹⁶¹Gd (3.6分)、¹⁵¹Nd (15分)、¹⁵⁵Sm (23.5分)等が知られており³⁾、これらを利用することができれば、それぞれの元素の迅速定量が可能になる。その可能性を確かめることを目標として今回は⁶sec^mYbの利用によるイッテルビウムの定量を試みた。

この核種は0.104(?) MeVの γ 線と0.212 MeVの γ 線を出すと報告³⁾されている。他方、前記の^{165m}Dyから0.108 MeVの γ 線が放射され、同じく前記の^{167m}Erから0.208 MeVの γ 線が放射される。これらのエネルギー値はそれぞれ上記の値に近く、またジスプロシウムもエルビウムも、イッテルビウムと共存する可能性が一般に大きいから、⁶sec^mYbの同定には半減期決定が必要である。イッテルビウムの定量には前記2種の γ 線のうち一方だけ利用すれば十分なはずであるが、吾々は両方を検討した。はじめに0.104(?) MeVの方を利用した結果をのべる。

分析試料としては、イッテルビウムを微量に含む物質としてイッテルビウムの希薄水溶液(0.064%)と酸化ツリウムを選んだ。中性子照射には原子炉JRR-1のNo.16実験孔(気送管付設)を用いた。利用した中性子束密度は約 3×10^{11} n/cm²/secである。試料は6秒間照射し、6秒の向を置いて測定を開始し、計数操作は6秒ずつ数回くり返した。用いた測定装置は厚さ2インチの井戸形NaI(Tl)結晶を256 channel波高分析器に接続したものである。測定のさい試料は井戸の底に置いた。今の場合0.104(?) MeV γ 線の測定を妨害するものは^{165m}Dyの0.108-MeV γ 線だけと考えられる。[Gd(0.102-MeV γ)やSm(0.105-MeV γ)が不純物として存在しても前記の時間的条件のもとでは誘導放射能がほとんど現われないと考えられる。]得られるスペクトログラムには両者の合成のピークが現われるから、このピークの大きさを時間に対してプロットすることにより崩壊曲線を作り、これを解析する。[ピークの大きさとして便宜上高さを取った。その理由のひとつは、0.104(?) MeVという値を実験的に検討した結果約0.109 MeVとなりこれが^{165m}Dyの0.108 MeVにきわめて近いからである。]別に一連の標準試料を用いて検量線(ピーク高さといッテルビウム量との関係図)を作り、前記の解析の結果をこの検量線に照らして定量を行なった。一連の標準試料とは一定量の口紙に一定量のイッテルビウム水溶液をしみとませたものである。その溶液の濃度は標準試料1個ごとに異なり、等比級数的に分布させてある。これにより検量線は

10^{-2} mg から 10^1 mg までのイッテルビウム量をカバーした。

水溶液中のイッテルビウムの定量実験として、一定の方法で作った 8 個の試料を用いて定量値の変動係数を測定した。これらの試料はいずれも 0.25 ml の溶液 (イッテルビウム濃度 0.064%) と 0.1 g の口紙を直径 17 mm のポリエチレンカプセルに封入したものである。前記の方法で中性子照射と放射能測定を行なったが、計数操作は 1 試料につき 1~2 回で打切った。こうして得られた定量値の変動係数は 5% であった。このとき ^{165}Dy 等による妨害放射能も現われず、生成放射能のレベルも測定器に適する程度であったから、この 5% という値は、本法による定量値 (一般試料中のイッテルビウムの定量値) の変動係数の最小限に近いと考えられる。

酸化ツリウム中のイッテルビウムの定量実験では、崩壊曲線が $6\text{sec}^{m}\text{Yb}$ と $1.3\text{min}^{165m}\text{Dy}$ の 2 成分から成り、イッテルビウムを前記の方法で定量すると同時にジスプロシウムをも同様の方法で定量した。ジスプロシウムに対する検量線は $10^{-1}\mu\text{g}$ から $10^1\mu\text{g}$ までのジスプロシウムをカバースルように作った。また、母体の構成元素であるツリウムは中性子吸収断面積が大きいから、(その大きさは希土類元素中第 6 位) この場合中性子に対する自己遮蔽効果が現われるおそれがある。そこで各試料を大小 2 通りに秤り取り、定量結果に差が生ずるかどうかも見ることにした。これは、多い方の試料に対する定量値が他方に比べて低く出たら自己遮蔽の疑いありと判断するためである。定量結果はつぎの通りになった。

酸化ツリウムの分析結果

試料	用いた試料の量 (mg)	イッテルビウム定量値 (%)	ジスプロシウム定量値 (ppm)
I	122	0.057 ^{a)}	5.6 ^{a)}
	76	0.062	6.2
II	124	0.083 ^{a)}	5.5 ^{a)}
	70	0.075	6.0

注 a) 計数装置の数え落としの補正を施せば、これよりも少し増大する可能性がある

この表で、イッテルビウム定量値とジスプロシウム定量値は共に試料量に無関係のように見える。したがってこれらの試料における中性子遮蔽効果は無視できる。また、用いた試料中のジスプロシウムはわずか 6 ppm であるけれども、その光電ピークは相当大きく現れたので、イッテルビウムの定量下限を左右すると考えられる。定量下限を、崩壊曲線の視察によって推定すると、ジスプロシウム 6 ppm に対して約 0.01% と考えられる。

つぎに 0.212 MeV の方の利用を検討した結果をのべると、この場合には得られる光電ピークが小さいためと妨害放射能があるため、崩壊曲線の再現性が悪くて信頼できる定量値が得られなかった。

文献 1) 岡田, 亀本, 柴, 半田, 日化 82, 845 (1961).

2) Minoru Okada, *Nature* 188, 52 (1960).

3) D. Strominger, J.M. Hollander, G.T. Seaborg, *Rev.*

Mod. Phys. 30, 585 (1958).

B 9 ビスマス中の塩素、マンガンの放射化分析

日本原子力研究所 龜本雄一郎, 山岸 滋

ビスマスは近年高純度のものが原子炉冷却材や電子冷凍素材として注目されはじめたのは周知の事実である。純度が高まるにつれて、微量に含まれている不純物の定量法の開発が要望されて来た。著者らは中性子放射化分析によりビスマス中の不純物を定量しようと考え、その分析法を検討して来た。すでに金、ヒ素、アンチモン、銅、ナトリウムについては非破壊法および分離法の両法により定量し、その結果を報告した。今回は塩素およびマンガンについて報告する。

中性子源としては JRR-1 原子炉を使用し、中性子束 $\sim 3 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ で 2 時間中性子照射を行なった。

試料約 1g を希硝酸、水、アルコール、エーテルで洗淨して表面の汚染をとりのぞき、中性子照射後、まず非破壊的に定量せんと試みた。試料をポリエチレン製棒状ビンに移し、5x5 インチ NaI(Tl) シンチレーター（井戸型）にマウントし RCL-256 チヤネル波高分析器により γ 線スペクトルをとり、ピークのエネルギーと半減期より核種を同定した。塩素-38 の 1.60 MeV, 2.15 MeV の両ピークは共に共存するナトリウムにより妨害され定量できず、マンガン-56 の 0.845 MeV のピークは試料により認められるものと認められないものとがあった。これは共存する不純物の影響が相当あるのではないかと考えられた。

そこでこれらのピークが共存する他の不純物によりどの程度の妨害があるかを検討した。即ち、至 2cm の口紙に種々な割合で混ぜたこれら混合物（ピークの見られた金、銅、ヒ素、アンチモン、ナトリウムについて検討した）を中性子照射し、 γ 線スペクトルを測定して、塩素、マンガンのピークの高さが共存する他の核種の量によりどの程に変化するかを調べた。仮りに 10% の誤差を許すとして、1.059 mg の塩素に対してナトリウム $\sim 200 \mu\text{g}$ 以上存在すると定量を行なえず、また 0.02 μg のマンガンに対して金 13.6 μg , 銅 3.6 μg , ヒ素 4.8 μg , アンチモン 12.9 μg 以上含まれると定量不能となることが明らかとなった。

ビスマス中の塩素、マンガンの量に対して共存不純物の量はこの限界を上廻ることが予想されたので、つぎに放射化学的分離を行なって放射化学的に純な試料をとり出し、 γ 線の全計数率を標準と比較して定量した。（用いたシンチレーターは 1 $\frac{3}{4}$ インチ x 2 インチ 井戸型である）。

照射したビスマスを硝酸にとかし、塩素、マンガン、ナトリウムの組份を加えた後、塩素は塩化銀として沈殿をくり返し、マンガンは陰イオン交換樹脂を用いてビスマスと分離後、二酸化マンガンとして沈殿させ、沈殿をくり返して精製した。測定試料の放射能はいろいろ少なく、中性子源としてさらに高中性子束のものの使用が望まれる。

結果を表 1 に示す。

表1 定量結果

試料	塩素 (ppm)	マンガン (ppm)
Bi-A	0.5, 0.5, 0.9	0.003, 0.001
Bi-B	4, 4,	0.002, 0.004
Bi-C	2, 3, 2,	0.0008, 0.0005
Bi-D	3, 1,	0.02, 0.02
Bi-E	2,	— —
Bi-F	1, 0.5,	0.003, 0.004

B 10 非破壊法による作物体中の銅の放射化分析

農業技術研究所・日本原子力研究所

○ 渋谷政夫 亀本雄一部 矢島聖使

原子炉が利用できるようになってから、中性子照射による放射化分析法が発達し化学的研究に使用されるようになった。土壌肥料の研究にこれを使用したものとしては、三井博士等の土壌中のバリウム、ストロンチウムの研究、山田博士等の植物体中の銅、マンガンの他の成分を分析した研究がある。

著者等は放射化分析が感度が高く、作物の微量成分の研究に便利ではあるが、放射化後の化学的分離操作を伴うために、多数の分析を行う場合に能率的でない点とみた。このため放射化分析を簡易化して日常の土壌肥料研究に用いやすくするために、化学的分離操作をばべいた非破壊法による水稻体中の銅の放射化分析法を試みた。

すなわち、分析試料として岐阜稲害地水田の水稻茎葉三種とN県多収穫水田の水稻茎葉を用いた。試料量100mgを秤量して葉包紙にフタポリエチレン袋に封入、銅標準試料とともにキャセルに入れ、JRR-1実験炉No.16(熱中性子束 $4 \times 10^{14} n/cm^2 \cdot sec$)に挿入して1-2時間照射して銅を放射化した。照射試料を50時間冷却した後、試料を葉包紙からとり出し測定用ポリエチレン樽ビンに移してRCL-256チャンネル線波高分析器(NaIクリスタル $56 \times 56 \times 5 \text{ cm}$)を用い、アルミニウム吸収板(0.79 g/cm^2)で β 線をカットし、 ^{64}Cu の光電ピーク(0.57 MeV)の波高値を測定した。

本分析法を確立するために、中性子照射時間、照射試料の冷却時間、試料採取量、分析値の再現性および回収性を詳細に検討した結果：

中性子照射時間は1-2時間($4 \times 10^{14} n/cm^2 \cdot sec$)、冷却時間は ~ 50 時間、試料採取量は10 ~ 100 mgまではきわめてよく一致した値を示したが、300mg以上になると $\sim 5\%$ の誤差を伴った。回収性では、水稻茎葉100mgを秤取しこれに既知濃度のCuを添加して試料と同じ添加量の銅標準試料のみのもと同条件で分析値を比較すると、2 $\sim 60.8\%$ Cuの範囲できわめてよい直線性を示し、水稻茎葉100mg中に含有されていた銅が回収された。再現性の精度は2-3%であった。

ある元素を放射化分析法によつて定量する場合、問題とする元素より生ずる核種のActivityとその元素の標準試料のそれとを比較するのが普通であり、いわゆる絶対法による場合は希である。

比較法によつて特定元素を定量する際の正確さや精度がSelf Shielding Effectなどに左右されることは周知の通りですが、最近J.Hosteらは、比較法に適當な補正をほどこすInternal Standard Method という方法によつてそれらの影響を減ずることができるとしている。

一方、放射化分析的に二成分と考えられる試料を一定時間熱中性子照射し、適當な方法で計数を行いDecay Curveをつくり解析するならば照射直後におけるそれら二成分のActivityを求めることができ、それらの比から一成分を定量することができる。その様な方法で、浜口、川島は既にサイクロトロンによる放射化によつてYttria中のDysprosiaの定量を試みている。

こゝでは、同様の方法で、原子炉を利用し、分析した値とY-ray Spectrometryによつて定量した値とを比較検討した結果について述べる。

Yttria 中の Dysprosia 含量を Dy_2O_3 (%) であらわすと、

$$Dy_2O_3 (\%) = R [1 - R + \dots + (-1)^n R^n] 100 \dots \dots (1)$$

$$R = \frac{M_{Dy_2O_3}}{M_{Y_2O_3}} = \frac{376}{276} \frac{1}{\alpha} \frac{\int \sigma_Y dt}{\int \sigma_{Dy} dt} \frac{F_Y}{F_{Dy}} \frac{A_{Dy}}{A_Y}$$

F: Saturation factor [1 - exp (-λt)]

α: Atomic abundance.

$$R = 5.92 \cdot \frac{\bar{\sigma}_Y}{\bar{\sigma}_{Dy}} \cdot \frac{F_Y}{F_{Dy}} \cdot \frac{A_{Dy}}{A_Y}$$

$$\bar{\sigma}_Y = 1.2, \quad \bar{\sigma}_{Dy} = 800$$

$$R = 8.87 \cdot 10^{-3} (F_Y / F_{Dy}) (A_{Dy} / A_Y)$$

$$R_1 = 3.46 \cdot 10^{-4} (A_{Dy} / A_Y) \quad \text{for 1 hr irradiation.}$$

$$R_2 = 4.01 \cdot 10^{-4} (\quad) \quad \quad \quad 2 \text{ hr}$$

$$R_3 = 4.57 \cdot 10^{-4} (\quad) \quad \quad \quad 3 \text{ hr}$$

Table 1. Determination of dysprosia content in yttria prepartate by radioactivation analysis

Y-Ray Spectrometry			
Sample	S - St.	Dy ₂ O ₃ Content (%)	
		93 Kev. Peak	47 Kev. Peak
Y-1	3 - 2	3.00 + 0.30	3.08 + 0.22
	6 - 2	3.73 + 0.11	3.66 + 0.07
	2 - 2	3.50 + 0.07	3.50 + 0.05
Y-2	2 - 2	0.038 + 0.005	0.043 + 0.003
	2 - 2	0.055 + 0.001	0.054 + 0.001
	3 - 2	0.054 + 0.002	0.053 + 0.001
β-Counting (Conventional Method)			
Y-1	3	3.26 + 0.06	1 hr irradiation
	1	3.10	"
	3	3.36 + 0.04	"
	3	3.46 + 0.17	2 hr irradiation
	3	3.42 + 0.08	3 hr irradiation Kaken Cyclotron
Y-2	2	0.109 + 0.006	1 hr
	3	0.086 + 0.004	1 hr
	3	0.093 + 0.001	2 hr irradiation.

純度 95 % および 99.9% と称する酸化イットリウムを硝酸溶液とし、その適當量を JRR-1 で所定時間中性子照射を行つた。その試料を洗滌した後波高分析器にかけ、Y-Spectrometry を行つた。

一方β-Counting を行うには、イットリウム Carrier 加え Oxalate とした。その結果求められた照射直後における Activity の比 A_{Dy} / A_Y から照射時間に応じて R_1, R_2, R_3 を求め(1)式から Dy₂O₃ (%) を求めた値を Y-Spectrometry によるそれらと共に Table-1 に示した。

B 12 アンチモン ^{124}Sb (III) の自己放射線酸化

東大教養

松浦二郎 栗村芽実

III価のアンチモンはイオン化放射線によりV価に酸化される。 ^{60}Co の γ 線では放射線化学収率は1N硫酸溶液で $G = 3.4$ (空気), $G = 0.45$ (窒素中), 1N塩酸溶液で $G = 3.4$ (空気), $G = 0.36$ (窒素) であつた⁽¹⁾。また放射性アンチモンは自己放射線による酸化でV価の状態に酸化されているのがふつうである。放射性アンチモンを含む溶液の自己放射線酸化速度およびその放射線化学収率を測定する実験を行った。この測定は神原(富)氏の測定⁽²⁾があるが、われわれは、III, V価のアンチモン濃度をポーラログラフ的に測定した。 ^{124}Sb 放射性核より放射される β , γ 線のエネルギー値と、水溶液に対する吸収係数、ならびに前記のアンチモンの ^{60}Co - γ 線による放射線化学収率などを考慮し、自己放射線酸化収率をもとめた。さらに全アンチモン濃度、溶液中に於けるアンチモン以外の溶質の濃度などによる収率の変化も測定する。

(1) 一部は理研報告 26 558 (昭和35年)

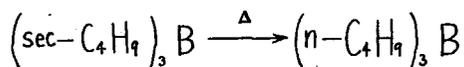
(2) 神原 35年 放射化学討論会講演

埼玉大・資源技試

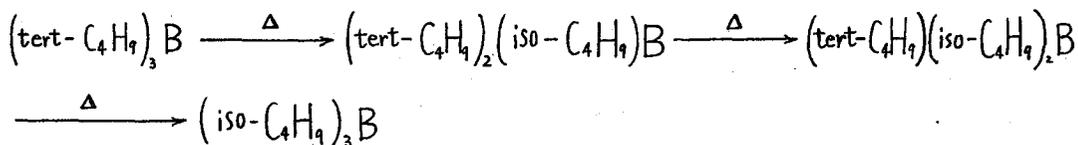
○田中豊助, 中村次郎

柴崎武義, 竹内 正, 永田賢司

トリアルキルボランのうちアルキル基の炭素数が3箇以上のものはその沸点附近で数時間加熱すると, たとえば次式のように異性化することが知られている。Hennionら, J. Amer. Chem. Soc. 79, 53 (1957), Brownら, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6434 (1959)



着者らはこれを追試して, この異性化は3つのアルキル基がそれぞれ別個に異性化してゆくことを確かめた。



トリアルキルボランに中性子を照射したとき, このような異性化が如何におこるかを調べた。すなわち トリ-tert-ブチルボラン, トリ-sec-ブチルボラン, n-プロピルボラン, iso-プロピルボランなどを石英管に入れて, 中性子を6時間照射した後この試料の核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)を測定し, そのスペクトルの分裂, 形状の変形を調べた。中性子だけの影響をみるために, 中性子照射時にもなう80℃の温度, ガンマ線の照射の影響を除くことを試みた。すなわち, 同じ試料物質を中性子照射のときと同じ容器に入れて, それぞれ80℃に6時間加熱したときのNMRの変化, ガンマ線だけを照射したときのNMRの変化を調べて, それらと中性子照射のNMRの相異を比較検討した。

日本原子力研究所

岡本次郎

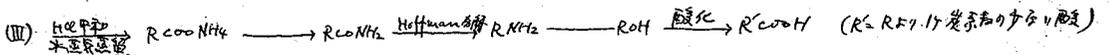
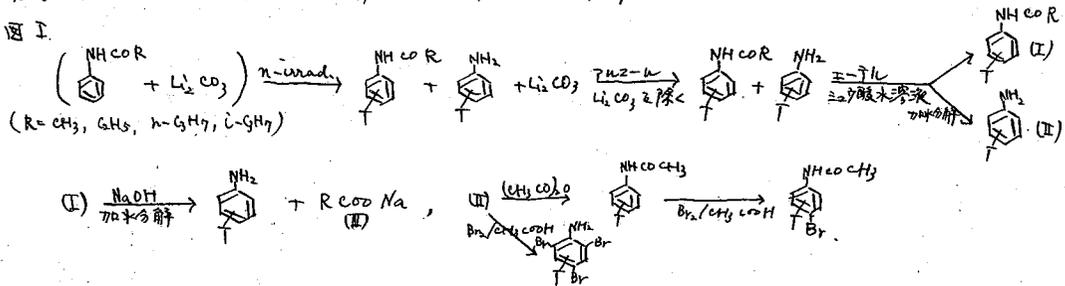
有機化合物トリチウムの塩と混合し熱中性子照射を行なうとLi(n,α)T反応が生ずるトリチウムの反跳エネルギー2 MeVをもつ有機化合物と衝突しなごうとのエネルギーを失い化学結合エネルギーに比し状態有機化合物の水素原子と置換しトリチウムで標識された有機化合物を生成する。この場合反跳トリチウム、α粒子、γ線及び中性子などの影響を考慮に入れこの反応のメカニズムを論ずる必要があるが実際問題としては非常に困難なものである。

そこで我々は有機化合物の分子内に結合したトリチウムの分布を調べその反応のメカニズムの解明の目的の一掃とし、二、三のアニライド(アセトアニド、プロピオニド、ブチルアニド、イソブチルアニド)にこの反応を試みた。

実験 照射方法: 各アニド1gと炭酸トリチウム1gを良く混合しJRR-I, No.6実験炉で15時間断続照射を行なった(neutron flux = 2×10^{14} n/cm²/sec, 5 hrs/day.)

照射後の処理: 中性子照射後の試料を20 mlアルコールに溶かし不溶の炭酸トリチウムを分別、溶液部分を濃縮、残渣ロアニリン、1g、右無標識アニライド2gを加えてアルコールに溶かしニウ酸酸化水素でアニリンをニウ酸塩とし水層を抽出図Iに示す方法で各誘導体を生成し分子内トリチウムの分布を測定した。

図 I



生成物の放射能を一量に作り再び結晶、昇華等を経験した

測定: 各試料を一量秤量しDPO, POPOPのトルエン-アルコール溶液に溶かし約20ccの試料の中心に水溶液を3-4レーンスペクトロメータで測定した。

結果: 各アニドに結合したトリチウムは側鎖のトリチウムの存在比はアセトアニドで9%, プロピオニドで8%, ブチルアニドで3%であり、又各アニドのメタ位のトリチウムの全トリチウムに占める割合はそれぞれ29%, 24%, 23%である。アセトアニドより放射能分解で生成するアニリンは53%, m: 26%, p: 21%であった。

以上の結果から側鎖のメタ位のトリチウムの置換部分に入り得る位に放射能の影響は小さい。又ブチルアニドの場合メタ位の放射能が非常に少ないことが、恐らくRawlandのcis-cinnamic acidで行った場合と同様の放射能の影響の小さいことが示唆される。

B 15 無機リン化合物の反跳効果(第6報) 無機リン化合物にたいする γ 線の

作用について

日本原子力研究所

島場 宏 田中 吉 左右

2, 3の無機リン化合物を中性子照射したとき生成する ^{32}P の化学形と、固体結晶中の ^{32}P の熱による経時変化を調べた。ここでは各種の化学形に見出される ^{32}P の比放射能を定める因子である γ 線の作用を調べること、また中性子照射後の ^{32}P の化学形の γ 線による経時変化、 γ 線照射後に中性子照射をすることによって、 γ 線によって結晶内に起った変化が反跳 ^{32}P の化学形の分布にたいしてどのような影響を及ぼすかについて2, 3の検討を行った。

この実験に用いた試料はこれまでの実験に用いたものと同じように、市販の特級試薬を含水塩の場合にはそのまま、無水塩の場合には含水塩の結晶を一昼夜真空中で 100°C に加熱して脱水したものである。これらの塩から生成する ^{32}P の化学形は2*N*硝酸を飽和した α -ブタール溶液を展開剤とする一次元ペーパークロマトグラフ法および陰イオン交換樹脂を用いる分離法によって調べた。陰イオン交換樹脂はダイヤイオンSA100の50~100メッシュのものを長さ8mm長さ100mmのカラムとし、0.08*M*塩酸+0.02*M*塩化カリウム溶液を溶離液として亜リン酸、正リン酸、ピロリン酸成分を溶出し、10*N*塩酸溶液でポリリン酸成分を溶出した。この実験には試料としてリン酸1ナトリウム、リン酸2ナトリウム、リン酸3ナトリウム、リン酸1カリウム(無水塩)、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム(含水塩)等を用いた。特に付記しなかつたものは無水塩、含水塩の両者を使用した。ナトリウムあるいはカリウム塩中のナトリウムあるいはカリウム含量は蛍光分光分析による確認を行い、試料の純度は放射化学法によって確かめた。

正リン酸ナトリウム塩を加熱するとピロリン酸が生成する。この傾向はリン酸1ナトリウム塩でもっともいっぢりしく、 160°C で長時間加熱するとピロリン酸の生成が認められる。リン酸2ナトリウム塩の場合には 160°C ではピロリン酸の生成速度ははるかに遅い。 -70°C において 260Co の γ 線を正リン酸ナトリウム塩の結晶に $1.2 \times 10^{17}\text{r/hr}$ の線量率で $3.8 \times 10^7\text{r}$ 照射したとき、亜リン酸成分、ピロリン酸成分、ポリリン酸成分(メタリン酸成分を含む)はいづれもペーパークロマトグラフ法による検出限界以下であった。(G値が1よりも小さいことを意味する) ピロリン酸ナトリウム塩、亜リン酸ナトリウム塩を上の場合で γ 線照射したときにも他の成分の生成は検出されなかつた。このことは無水塩および含水塩の両者について確認された。

JRR-1の気送管(熱中性子束 $6.4 \times 10^{11}\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$)で中性子照射した試料をドライアイスを入れたジャーの中におさめ、 25 ℃から -70°C まで 60Co の γ 線を照射した結果(線量率 $1.0 \times 10^{15}\text{ r/hr}$, 全線量 $1.7 \times 10^6\text{ r}$)、正リン酸ナトリウム塩ではいづれの塩のはいにも次亜リン酸成分および亜リン酸成分が減少し、ピロリン酸成分とポリリン酸成分の含量が増加する(この事実は原子炉における照射時間の延長に伴って亜リン酸成分の量が低下する現象とよく対応している)。ピロリン酸ナトリウム塩のはいには正リン酸

成分、亜リン酸成分が減少し次亜リン酸成分の減少はきわめてわかである。亜リン酸ナトリウム塩では次亜リン酸成分の減少が認められる。これらの結果からγ線による反跳³²Pの経時変化は熱による経時変化とは異なり、リテンションの増加は若干起るけれども、リテンション以外の成分にも明らかに増加するものがある。熱による反跳³²Pの経時変化ではリテンション以外の成分も単調に減少し、リテンションの増加が起るだけである。

あらかじめ⁶⁰Coのγ線を低温(-70°C)で照射し、ドライアイス中で冷却しておき、中性子照射の直前にジャーから取り出して照射を行ったには、γ線による経時変化の実験とまったく同一の照射条件にした場合には、γ線による経時変化を行ったものは大きな変化はみられなかった。この場合には正リン酸塩ではポリリン酸成分とピロリン酸成分の含量は増加する。亜リン酸成分の減少はリン酸3ナトリウム塩、ピロリン酸ナトリウム塩ではみられるが、リン酸2ナトリウム、リン酸1ナトリウム塩ではほとんど認められなかった。

以上によって無機リン化合物を中性子照射した場合には生成する反跳³²Pのリテンション以外の各成分にたいして原子炉内のγ線による分解が³²Pの比較射能を低下する等々はきわめて少々であり、γ線による経時変化は熱による経時変化とはもう機構が異なると考えられる。

B 16 中性子照射した 2, 3 の無機リン化合物から生成する反跳³²P の水溶液

中における化学形の変化

日本原子力研究所

田中吉左右

無機リン化合物の中性子照射によって生成する反跳³²P の熱による経時変化を調べる場合、結晶を水溶液にしたもの、ペーパークロマトグラフ法によって分離を行い化学形を確認する方法を用いてきた。しかしもし水溶液中において分離されてくる各成分の成分比が時間の経過とともに変化すれば、この間の時間的変化量を補正する必要が起る。

ここでは上に述べたような化学処理に伴って起る化学形の変化を調べることによって、中性子照射した結晶を水に溶解した直後の水溶液中における化学形を確認するという目的と、さらに化学分離によって分離された各成分の水溶液中における性質を調べることによって各成分の同定を行うための知見を得る目的でこの実験を行った。

無機リン化合物としてリン酸エナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムを用いた。これらの結晶を JRR-1 の垂直孔で 1 週間照射（有効照射時間 15 時間、熱中性子束 $4.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}$ ）したのち、常温に放置して 2~3 週間経過したものを使用した。中性子照射した結晶は水に溶かし、30 分~2 時間後に一定濃度の試料溶液をたとえば 0.05 M 塩酸 + 0.05 M リン酸エナトリウム溶液とした。これを恒温容器中に放置し、一定時間ごとに試料溶液をセリ分離を行った。化学分離には 2N 硝酸を飽和した m-ブタノール溶液を展開剤として用いる一次元ペーパークロマトグラフ法、1N アンモニア水、ジオキサン、m-ブタノールをそれぞれ等量混合した溶液を展開剤とする一次元ペーパークロマトグラフ法、陰イオン交換樹脂による方法を用いた。放射能の測定には薄窓型ガスフローカウンタを用いた。比放射能を知るためにモリブデンブルー法によって各成分中のリンの量を求めた。結晶の純度はあらかじめ蛍光分光分析および放射能分析を行って確かめた。

ペーパークロマトグラフ法による分離を行った結果、水溶液の pH によって化学形の変化が左右され、酸の濃度が高くなるにしたがって変化が促進されることを認められた。このさい陰イオンの効果はほとんど認められなかった。過マンガン酸カリウムの希硫酸溶液中では亜リン酸成分の消滅がみられた。リン酸塩の濃度はほとんど影響が及ばないようにみえるが、塩の濃度が飽和に近くなるとペーパークロマトグラフ法による分離が不完全となるために、リン酸エナトリウム塩の場合はほぼ 1M 以上では濃度の影響を確かめることができなかった。陰イオン交換樹脂で分離を行った結果ピロリン酸の生成が認められた。0.08 M 塩酸 + 0.02 M 塩化カリウムの混合溶液から樹脂に吸着される成分の比放射能はきわめて高い。この成分を 10N 塩酸溶液で溶離し、加熱して蒸発乾固させさらに濃塩酸溶液に溶解したのち水を希めてこの試料のペーパークロマトグラフ分離を行うことによって亜リン酸の生成が認められた。水に溶かした場合には 30°C で 8 日間放置しても化学形の変化はきわめてあがらなかつた。中性塩をたとえば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム溶液中の変化は水に溶かしただけでほとんど同じ結果を得た。

1. ベータ-壊変によって生成される娘核種の、壊変時の反跳による化学的影響を、 $^{125}\text{Sb} - ^{125m}\text{Te}$ 系について検討し、その機構を考察することを試みた。

^{125}Sb (2.6年) は最大エネルギー 0.612 MeV (14%) および 0.444 MeV (12%) のベータ-壊変をへて、 ^{125m}Te (5.8日) を生成する。 ^{125m}Te のうる反跳エネルギーは、中性微子と電子へのエネルギーの分配およびそれらの角相関を考慮すると、ほぼ 0.2 ~ 4 eV の範囲と考えられる。

2. ^{125m}Te フリーの ^{125}Sb を調製し、アンチモン(III) および (V) の種種の無機標識化合物を合成し、それを室温、暗所に 2~4 週間保持し ^{125m}Te を生成させた。娘核の ^{125m}Te はテルル(IV) および (VI) の担体を添加し、沈殿法によって親核種 ^{125}Sb からそれぞれ分離し、テルル(IV) および (VI) への分配率を求めた。また同時に親核種 ^{125}Sb についても、その状態を再確認するためアンチモン(III) および (V) に分離分析し、それぞれの含有率を求めた。

3. えられた結果は下記の通りであった。

標識化合物	^{125}Sb (親)の状態		^{125m}Te (娘)の分配	
	Sb(III) (%)	Sb(V) (%)	Te(IV) (%)	Te(VI) (%)
Sb_2O_3 (固体)	99	1	99	1
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{SbCl}_3$ (固体)	100	0	99	1
SbCl_3 (3NHCl 溶液)	100 → 減	0 → 増	99 → 減	1 → 増
$\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (固体)	3	97	5	95
SbCl_5 (3NHCl 溶液)	41	59	2	98
Sb_2O_4 (固体)	51	49	51	49

以上のことから固体でのミルキングにおいては、アンチモン(III) からは約 99% がテルル(IV) の状態で、同(V) からは約 97% が (VI) の状態で、また水溶液でのミルキングにおいては、アンチモン(V) からテルルは一部還元型(IV) でえられることがわかった。

上記結果およびその他から $^{125}\text{Sb} - ^{125m}\text{Te}$ 系で生成される娘核種は、壊変時の反跳によって化学的影響をうけることが認められた。

B 19 フェニル砒酸塩を用いる As^{96} のホットアトム化学 (続編)

東北大学金属材料研究所 後藤秀弘, 鈴木 建, 井上 泰, 岸本睦義

我々は先に(第3回放射化学討論会, 於静岡) $Zr\text{-phenylarsenate}$ が水又は稀塩酸に難溶性であること及び Zr の熱中性子吸収断面積及び活性化断面積が小さいことに着目し, スチラード・チャルマース法による As^{96} の製造に応用し, 比較的簡便な操作でほぼ放射化学的且つ化学的に純粋に 10^4 程度の濃縮係数で As^{96} の濃縮を行うことに成功した。さらに得られた As^{96} の酸化状態についても検討し $50\sim 70\%$ が As^{5+} として存在することを見付けた。しかしこの方法では固-液抽出法を用いることによる操作の不便さ及び Zr を導入することによる不純物導入の可能性もあり, 完全に放射化学的に純粋に As^{96} を得るには蒸留法を併用する必要があるなど種々不利な点がある。従ってわれわれは適当な分離法が見付かぬ限りターゲットとしてフェニル砒酸をその子を用いた方が有利であると考へ種々検討した結果簡便且つ迅速な方法を見出したので, この方法による As^{96} の製造を試みた。

As^{96} の反跳片の分離は現在迄にいろいろ行われているがそのうち $Fel(OH)_3$ による共沈法 (H. Laurant et al. *J. Phys. Radium* 14, 273 (1951)) マグネシア混液による分離法 (W. Riederer et al. *Acta Phys. Austriaca* 4, 457 (1951)) などは現在の目的に適用できると考えられるが, 操作が煩雑であるので我々はより簡単な液-液抽出による分離法を検討しほぼ満足すべき結果を得た。

G. O. Brink 氏 (J. A. C. S., 28 1303 (1951)) は $As(III)$ の種々濃度の塩酸といろいろ有機溶媒間の抽出平衡について研究しているが, それによると例へばベンゼンを用いた場合 $10.3N\text{-HCl}$ 溶液における $As(III)$ の分配比は 17.7 , $11.9N\text{-HCl}$ 溶液で 18.3 のような値で濃塩酸溶液から $As(III)$ はベンゼン中に抽出される。又 M. Green 氏 (J. Chem. Phys., 22, 760 (1951)) は $As(V)$ はこの系では分配比 0.003 以下で全く抽出されない。一方フェニル砒酸はベンゼン, 四塩化炭素のよう非極性溶媒には全く溶解せず, 水溶液, 塩酸溶液中からは乙醚, 有機溶媒には抽出されない。 $As(V)$ を有機層中に抽出するには適当な還元剤で $As(V)$ を還元する必要があるが酸性溶液中で容易に還元する HBr はフェニル砒酸の一部を分解する恐れがある。しかし後述するように反跳片は大部分 $As(III)$ となっているので効率を多少犠牲にするのはこの還元操作は不要で As^{96} を濃縮することが出来る。以上の考察からわれわれは以下に述べる分離法を確立し As^{96} の分離を行った。

即ち約 100mg のフェニル砒酸を濃塩酸に溶解させ, ベンゼンで抽出を2~3回繰返し不純物として共存している $As(III)$ を可及的完全に抽出除去した。すなわち HCl 層を蒸発乾固し, 水をかへて数回乾固を繰返し完全に HCl を除去した。すなわち得られたフェニル砒酸を粉末にし, J.P.R.-1 中で ($\sim 10^4\text{m}^2/\text{cm}^2\text{-sec}$) 2時間照射する。照射後 $11N\text{-HCl}$ 10ml に溶解させベンゼン 10ml を用いて As^{96} を抽出する。 (As^{5+} とはならない) ベンゼン層を濃塩酸 5ml で洗滌した。すなわち水 5ml で逆抽出して水層中に As^{96} を得る。こうして得た As^{96} は完全に As^{5+} の状態である。一例として照射後約1日経過したターゲットを処理した場合濃縮係数約 2.6×10^3 , 収率は 6.2% であった。 γ 線スペクトル, 半減期を測定した結果放射化学的に

純粋であることを認めた。次に基礎的実験として水溶液中における $As^{3+}-As^{5+}$, As^{3+} -フェニル砒酸, As^{5+} -フェニル砒酸間の砒素の同位元素交換反応について常温、種々の酸性度においてしるべたところ、2日後にも交換が起つていふことが分つたので、分離操作の便宜上ターゲットを $As^{3+}-As^{5+}$ 組体溶液に溶解させたのち変へたベンゼン抽出及び D.R.C.- CCl_4 抽出と組合せ、Retention, 及び砒片の酸化状態等について検討した。その結果 Retention は 15~20%, 及び砒片の酸化状態は 80% 前後が 3 価の状態であることを確かめた。2 水の結果を先の Zr 塩を用いた場合と比較検討し報告する。

B 20 臭素酸塩のホットアトム化学

東京大学理学部化学教室

斎藤信房 ○安部文敏
佐野博敏

臭素酸塩のホットアトムの研究は既に多数報告されているが、研究の対象は殆んどアルカリ金属の塩に限られている。そこで種々の金属の臭素酸塩を調製し、原子炉を用いて中性子照射し、 (n, γ) 反応に伴う臭素原子の反跳効果を研究した。特に ^{79}Br から生成する ^{80m}Br と ^{81}Br から生成する ^{82}Br の両方についてリテンションの値を測定し、これらの間の同位体効果について検討した。

下表に示す臭素酸塩の結晶をJRR-1の実験孔No.16中で1時間照射した。中性子束は約 3×10^{11} neutron/cm².secと推定される。照射終了の数時間後に結晶を溶解し、ろ紙電気泳動法又は陰イオン交換法により分離した。

- (1) ろ紙電気泳動法: 0.01 M NaOH soln. を電解液とし、600Vで1時間泳動。
- (2) 陰イオン交換法: NO₃形のDowex-1に吸着させ、0.5 M及び2 M NaNO₃ soln. により夫々BrO₃⁻, Br⁻を溶離。

BrO₃⁻, Br⁻の各フラクションの ^{82}Br のβ線をアルミニウム箔で遮蔽し、 ^{80m}Br のβ線をGMカウンターで測定した。ついで ^{80m}Br が壊変し去ったのち、シンチレーション・カウンターを用いて ^{82}Br の放射能を測定した。

得られた結果を下に示す。数字は各同位体についてのリテンション値(%)である。

	^{80m}Br	^{82}Br		^{80m}Br	^{82}Br
Ba(BrO ₃) ₂ ·H ₂ O	12±3	14±2	TlBrO ₃	11±2	5±2
KBrO ₃	14±2	17±2	Co(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	22±2	24±2
NaBrO ₃	15±3	17±3	Ni(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	20±2	26±3
Mg(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	21±3	24±1	Cu(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	27±2	31±2
Zn(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	23±2	25±2	AgBrO ₃	—	49±3
Ca(BrO ₃) ₂ ·2H ₂ O	16±2	22±1			

トリウム塩を除くすべての塩において、 ^{82}Br のリテンションは ^{80m}Br のリテンションより数パーセント高い値を示している。また ^{80m}Br , ^{82}Br の両者のリテンションも陽イオンの金属の標準電極電位と共に増大する傾向が見られる。ここでモタリウム塩は明らかに例外となっている。

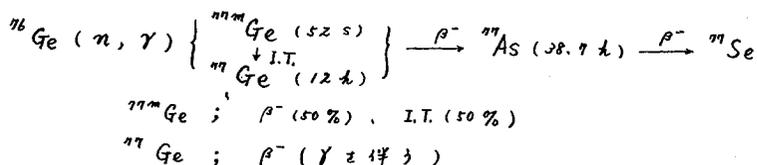
いくつかの臭素酸塩について、熱アンニリングによるリテンションの変化を調べた。アルカリ・アルカリ土類金属以外の金属の塩では熱アンニリングの影響が非常に大きいことが認められた。

B 21 二酸化ゲルマニウムの中性子照射により生ずる As-77 の酸化状態について

東大理学部化学教室 齋藤信彦 富田 功 高木仁三郎

I. 目的

^{77}As は次の様な核反応から生ずるに伴う β 崩壊などにより生成する。



したがって ^{77}As の酸化状態に寄与する因子としては、核反応の際に放出される γ 線による反跳のほか、 ^{76}Ge の β 崩壊、 ^{77m}Ge の核異性体転移から生ずる内部変換電子の放出など核外の電子配置に影響を及ぼすと考えられる現象と、ホットアトムのおがれている化学的環境の影響が考えられる。本実験では、これまでにはなっていないホットアトム化学と関連して、これらの諸因子の寄与についての知見を得ることを目的とし、ターゲットとして二酸化ゲルマニウムを送りて以下の様な実験を行なった。

II. 実験

ターゲットとしては i) 市販特級 (99.99%) の GeO_2 粉末、ii) i) の粉末を水酸化ナトリウムにより溶解後、塩酸性から GeCl_4 として蒸留し、この水の加水分解で生じた沈殿を 110°C に加熱処理した GeO_2 粉末を用いた。i) の市販品は水に難溶であったが、この様にして製造した ii) の GeO_2 は水に可溶である。中性子照射は、原研 JRR-1 によった。照射時間は約 1 時間の場合 (H) と約 5 時間の場合 (D) とがある。

照射後、ターゲットは担体として As(V) 1 mg、 As(III) 1 mg をおおく 1 M NaOH に溶解し、この溶液を 1 M HCl で中和してこれを試料溶液とした。ヒ素の酸化状態としては、一価三価と五価を考へ、次のような分離法を用いてゲルマニウムから As(III) または As(V) 、またはその両者を分離した。

(1) 塩素コンプレクス法による溶媒抽出。 試料溶液を約 10 M 以上の塩酸性として Ge(IV) と As(III) に付きそれぞれ塩素コンプレクスを生成させ、 CCl_4 を用いて抽出する。水層には As(V) のみが残る。同時に等量の試料溶液に H_2O_2 を加えてすべての As を五価とした後、同様の抽出法によって全ヒ素を水層に残す。これから $\text{As}^*(\text{V}) / \text{As}^*(\text{total})$ が求められる。(As^* は ^{77}As を意味する)

(2) *Diethylammonium diethyldithiocarbamate* (以下 DDC と略す) を用いる溶媒抽出法。 As(III) と DDC とのコンプレクスを生成せしめてこれを CHCl_3 で抽出する。この場合シュウ酸アンモニウムを加えておいて Ge(IV) と DDC の間の錯形成をシヤ蔽する。別に還元剤 (ヨウ化カリウム - アスルビン酸) を用いて As(V) を三価に還元しておけば、同様の方法で $\text{As}(\text{total})$ が求められる。これから $\text{As}^*(\text{III}) / \text{As}^*(\text{total})$ が得られる。

(3) 沈殿法。 マグネシア混液を用いて As(V) をヒ酸マグネシウムアンモニウムと

して沈殿させる方法であるが、この場合クエン酸アンモニウムを加えておいて Ge(IV) の沈殿を防ぐ。また As(V) を分離した後、酸化剤を加えれば As(III) が V 価に酸化されて沈殿するのでこれを Ge から分離する。この際はとくに $As^*(total)$ を求めなかった。

(4) イオン交換法。 試料溶液を 8M 塩酸酸性とし、DOWEX 1-X8 (100~200メッシュ) のカラムに通して As(V) を流出させる。別に $As^*(total)$ をこの方法で分離して $As^*(V)/As^*(total)$ を求める。

(5) 口紙電気泳動法。 試料の水酸化ナトリウム溶液を用いて、この方法で分離を試みたが良好な結果を得られなかった。

放射能測定はすべて溶液の形で井戸型シンチレーションカウンターを用いて γ 線を測定した。測定された半減期は正確に文献値と一致した。

また一部の試料については、照射後、80°C、200°C などの温度で Thermal Annealing の実験を試み、また一度照射した試料を適当時間放置して再び照射するなどの一種の Radiation Annealing をも試みた。

III. 実験結果。

こゝまでに得られた結果で主なものをごりると次の通りとなる。

(1) 二酸化ケルマニウムの水溶性のものとは難溶性のものとは、As(III) と As(V) の間の放射能の分布が多少異なる。水溶性のものの方が As(V) の状態にある割合が大きい。すなわち、難溶性のものでは As(V) が ~20% 程度であるのに対し、水溶性のものでは 25~40% に達する。

(2) 分離法によって両者の分布が異なる。得られたデータは、照射条件やその後の保存の条件を一切無視して概略的に整理すると次表のようになる。() 内の数字は実験回数。

分離法	難溶性 GeO_2	水溶性 GeO_2
塩素コンプレクス法	As(V) 19.3% (4)	As(V) 37.0% (5)
DDCコンプレクス法	As(III) 73.9% (2)	As(III) 73.1% (1)
沈 殿 法	As(V) 22.1% (3)	As(V) 37.0% (2)
イオン交換法	As(V) 16.0% (4)	As(V) 24.8% (1)

表 1.

(3) Thermal Annealing においては、通常の中性子捕獲の場合に見られるような固相内での反応の進行はみとめ難い。(表 2 参照)。また Storage の影響もそれ程大きいとはみとめられず。しかし、二酸化ケルマニウムの製法とか、放射線照射による結晶構造の相異や変化が、分布値に影響を与えることは十分考えられる。

(4) 元素状態の As の存在を直接確かめることはしなかったが、二、三の実験結果から考察すると、その存在はみとめ難い。すなわち存在し得る原子価は III 価以上であると一考せられる。

これらの実験事実につき若干の検討を加える。とくに分離方法による分布値の差異とホットアトム ^{75}As の化学的挙動との関連性は興味ある問題と考えられる。

表 2.

Thermal Annealing の実験例。	
試料: 水溶性 GeO_2	
温度: 202 ± 1°C	
Annealing の時間 (hr)	$As^*(V)$ (%)
0	35.5 ± 0.3
1.0	38.3 ± 0.3
3.0	37.5 ± 0.3
5.0	36.8 ± 0.3
10.0	37.1 ± 0.9
18.0	35.7 ± 0.4

東大理学部化学教室

斎藤 信房 ○ 富永 健・佐野 博敏

(1) ヘキサアンミンコバルト(III)錯塩, ニトロアンミンコバルト(III)錯塩を中性子照射した際ホットアトム効果によって生ずる ^{60}Co ラベルされた放射性化学種の中にはターゲット錯塩中の陰イオン成分がコバルトの配位圏内に移行した置換生成物が多数含まれることは既に報告した¹⁾。このような反跳にもなる各種の放射性化学種の合成の機構は未だ推測の域を出ないがこれを解明する一つの手がかりとして筆者らはヘキサアンミンコバルト(III)錯塩における陰イオンのホットアトム効果に対する影響を系統的に研究している²⁾。他方、コバルトの錯陰イオンであるcobaltate錯塩において陽イオン成分を変え、そのホットアトム効果に及ぼす影響を比較することによっても別の手がかりが得られるかも知れない。cobaltate錯塩で従来ホットアトム化学的研究の対象となっているものはhexacyanocobaltate錯塩^{3,4)}、oxalatocobaltate錯塩^{5,6)}およびammonium tetranitrodiamminocobaltate⁷⁾などであるが、いずれも陽イオンの影響についての系統的な研究は行われていない。そこで筆者らは主としてhexacyanocobaltate錯塩について異なる陽イオンを含むもののホットアトム効果を比較し、又他の若干のcobaltate錯塩のホットアトム効果についての実験結果とあわせて報告することにした。

(2) hexacyanocobaltate錯塩, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ などをJRR-1原子炉で中性子照射した。試料は中性子束 $\sim 3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で1時間又は5時間炉の温度にて照射され、照射後ドライアイス中で分離まで冷却された。分離は主としてろ紙電気泳動法を用い、展南分離されたフロマトグラムは ^{60}Co 以外の放射能を放置冷却した後シンチレーション計数装置を用いて放射性化学種の分布を測定した。1時間照射試料のretention ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ としての ^{60}Co の%)は20-35%程度で、この値は陽イオンが異ると若干変化し、また照射時間が長くなるとかなり増加する。HARBOTTLEら³⁾は、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ のみについて研究を行っているがその結果と比較するとJRR-1炉での1時間の照射でも照射中に多少annealingが進行しているものと推定される。

hexacyanocobaltate錯塩のretention値に対する陽イオンの影響を検討した結果によると、K塩、Na塩はCa塩よりもretentionが大きく、 NH_4 塩のretentionはもっとも小さい。

tetranitrodiamminocobaltate錯塩, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ および $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ は同様に中性子照射後主としてろ紙電気泳動法によって分離した。1時間照射のretention値 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ として)は NH_4 塩で約18%, K塩で31%であるが5時間照射後にはそれぞれ33%, 34%となる。尚 NH_4 塩では配位圏内に NH_3 の移行した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ の生成がかなりみとめられるがK塩ではこれがほとんど減少しているの注目される。

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ は照射後ろ紙電気泳動法又はイオン交換法によって分離された。1時間照射のretention値は15%程度である。なお、既に報告されたtrioxalatocobaltate錯塩のretention値は5%程度である⁶⁾。

文 献:

- 1) N. SAITO, T. TOMINAGA AND H. SANO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 1621 (1960).
- 2) 斎藤・富永・佐野, 未発表 (錯塩化学討論会講演予定, 1961).
- 3) H. RAUSCHER AND G. HARBOTTLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4 155 (1957).
- 4) 斎藤・富永・佐野, 錯塩化学討論会講演 (1960, 仙台).
- 5) 斎藤・佐野・富永, 放射化学討論会講演 (1960, 東海).
- 6) 斎藤・佐野・富永, 日化第14年会講演 (1961, 東京).
- 7) 斎藤・富永・佐野, 日化第14年会講演 (1961, 東京).

B 23 クロム錯塩のホットアトム化学 (第2報)

東大理学部化学教室

斎藤 信房・O 富永 健・佐野 博敏

(1) 二座配位の配位子 A を含む CoA_2 型のコバルト錯塩 ($A =$ 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⁾, オキサラト, ジメチルグリオキサトイオン, ニトロソナフトラトイオンなど) を中性子照射した際にホットアトム効果によって $Co(II)$ としてターゲットから分離し得る放射性コバルトの比率は一般に A が大きい分子又はイオンになるほど減少する傾向を示すことは既に報告した³⁾。しかしながらその後, 原子炉中での照射条件によって $Co(III)$ として分離される放射能の比率はかなり変化することが知られており, 更に A がベンゼンアゾ- β -ナフトラトイオンのように分子量が大きくなる $Co(III)$ として分離される放射能の比率がかなり大きいものがあることが報告されているので⁴⁾ A と $Co(III)$ として分離される放射能の比率との関係については尚検討を要するようである。

そこで筆者らは若干の CrA_3 型のクロム錯塩 ($A =$ アセチルアセトネート, オキシネート, キサントゲナトなど) を用い $^{50}Cr(n, \gamma)^{51}Cr$ 反応で生成する ^{51}Cr のホットアトム効果について同様な研究を行いコバルト錯塩の場合との比較を試みた。

(2) クロムのトリスアセチルアセトネート錯塩, トリスキサントゲナト錯塩, トリスオキシネート錯塩などを JRR-1 原子炉で中性子照射した。照射した試料はいずれもクロホルムに溶解し HCl, あるいは $Cr(III)$ と $Cr(VI)$ の担体を含む水溶液とじて溶媒抽出を行い, 有機相および水相についてそれぞれ放射能を測定し, またジフェニルカルバジド法でクロムを比色定量して Enrichment factor を求めた。

いずれの錯塩についても, ^{51}Cr は水相中に濃縮されて分離されることが明らかとなった。水相中に分離される ^{51}Cr の比率は酸の濃度などによって多少変化する。酸の濃度が大きくなるとターゲット錯塩がかなり分解するものと相違される。0.1M-HCl で分離される ^{51}Cr の比率は1時間照射した場合はトリスアセチルアセトネート錯塩で約 80%, トリスキサントゲナト錯塩で約 60%, トリスオキシネート錯塩で約 70% であるが5時間照射ではこれよりも低い値となる。

CrA_3 型錯塩で既にホットアトム効果が研究されているものにはエチレンジアミン⁵⁾ およびオキサラト⁷⁾ 錯塩がある。これらとあわせて配位子 A と ^{51}Cr の分離抽出率との関係を検討した。

文献 1) A. ZUBER, USAEC Document NYO-6142 BNL.

2) A. NATH, J. SHANKER AND S. B. SRIVASTAVA, Proc. 2nd. Intern. Conference, Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 20, 58 (1958).

3) 斎藤・富永・佐野, 放射化学討論会講演 (1960, 東海)

4) A. NATH, AND J. SHANKER, Paper presented at the IAEA Symposium on the Chemical Effects of Nuclear Transformations, Prague, 1960.

5) A. TURCO, AND M. SCATINA, Ricerca Sci., 25 2651 (1955).

6) A. TURCO, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 200 (1960).

7) 斎藤・佐野・富永, 錯塩化学討論会講演. (1960, 仙台).

東大理 齋藤信房の塩見玲子 佐野博敏

ニッケルおよびパラジウム錯塩のホットアトム効果に関しては、充分には研究が行われていない。この研究では、種々の錯塩につき、中性子照射の結果生ずる反跳原子の行動をしらべるとともに、化学的性状の似ているニッケル塩とパラジウム塩とを比較した。

照射はすべて乾燥した固体試料を用い、1時間ないし数時間行った。照射試料はクロホルムに溶解し、水、フッ化水素酸または適当なpHの誘液で抽出を行った。一般にニッケルの場合は、1回ないし2回ほどほとんど完全に抽出が終了したが、パラジウムの場合は数回抽出したのちもさらに水相に移るフラクシオンがあり、このためニッケル、パラジウムの錯塩も定量的に比較することは困難である。

水相に担体イオンを加えて抽出を行ったときのレテンションの変化をしらべると、一般に担体を加えた場合は、加えぬ場合に比してレテンションが下る傾向がある。この原因としては、問題の水-有機誘液系で、担体の存在が再結合による錯塩形成を妨げるものと考えられる。この研究で取扱った例では、すべての錯塩について交換反応に基因すると思われるような著しいレテンションの変化は認められなかった。

ニッケル塩のレテンションは、およそつぎのようである。メチルキサントゲン酸塩、エチルキサントゲン酸塩、*n*-プロピルキサントゲン酸塩、イソプロピルキサントゲン酸塩は、いずれも90~99%、ジエチルジケオカルバミン酸塩~60%、ジメチルグリオキシル塩、 α -フリルジオキシル塩 5~10%、 α -ベンジルジオキシル塩 ~60%。

パラジウム塩のレテンションはつぎのようである。メチルキサントゲン酸塩、エチルキサントゲン酸塩、*n*-プロピルキサントゲン酸塩、イソプロピルキサントゲン酸塩はいずれも~90%、ジエチルジケオカルバミン酸塩 80~90%、2-メルカプトベンズチアゾール塩~80%、 α -フリルジオキシル塩、 α -ベンジルジオキシル塩 60~70%、ジメチルグリオキシル塩~50%、オキシル塩~40%。

これらの結果にはとくに規則性はないが、反応する有機化合物の種類によるレテンションの差は、ニッケル、パラジウムの両者につきその傾向が一致しているようである。これは結晶構造の類似から期待できることである。またイオンで配位している化合物は、窒素やOで配位しているものと比較すると、レテンションの高い傾向がある。 α -ベンジルジオキシル-ニッケル塩のレテンションは他のオキシル塩より異常に高いが、これはこの物質がホットアトムを再結合させたことに関して非常に都合のよい構造をもつためかと考えられる。

この実験により、オキシル塩の照射により、比放射能の高いニッケルおよびパラジウムが得られることがわかる。わかれの結果では、ジメチルグリオキシル法の比色により、ニッケルでは、水相の比放射能は有機相の $10^3 \sim 10^4$ 倍、パラジウムについては $10^2 \sim 10^3$ 倍であることがわかった。これらはトレーサー製造に利用される可能性がある。

B 25 クロム錯塩のホットアトム化学. 第3報. イソシアナト錯塩.

東大理 斎藤 信房, 〇佐野 博敏, 富永 健

われわれは, さきにクロムのオキザラト錯塩のホットアトム効果について研究したが, その際, 中性子照射した $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ から $40 \sim 52\%$ の Cr-51 が $[Cr(C_2O_4)_2]^-$ の部分に分布しているのに対し, 照射した $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ から $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ の部分への Cr-51 の分布はほとんどみとめられなかつた (錯塩化学討論会, 1960年10月, 仙台). この現象は, 反応 Cr-51 イオンが $3 \sim 4+$ の電荷をもつて 2 段階でシユ酸イオンとの再結合がすすみ, 両者間の静電的引力によつて $[Cr(C_2O_4)_2]^-$ まででは反応が容易に進行し, それ以上のシユ酸イオンの附加は静電的反抗力のためにおこりにくいと説明された. この場合はリガンドは2座配位子であるシユ酸イオンであるが, 今回はいソシアナトイオンかやほか同様の現象を示すかどうかをしらべる目的で実験をおこなつた. 試料錯塩は, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 2/3 H_2O$, $(NH_4)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, および $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ の3種である. 中性子照射は, 原子炉 JRR-1 の実験孔を用い, 中性子束は $3 \sim 5 \times 10^{11}$ n/cm².sec. で, $1 \sim 30$ 時間照射をおこなつた. 照射試料は口紙電気泳動法によつて各化学種の分離をおこなつた. 結果を表示するとつぎのようになる.

照射試料	照射時間	照射後保存時間	Cr-51 の分布 (%)			
			陽イオンまたは中性	$[Cr(NCS)_4]^-$	$[Cr(NCS)_5]^{2-}$	$[Cr(NCS)_6]^{3-}$
$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 2/3 H_2O$	1 h	6 h	95.0 ± 7.5	9.9 ± 2.6	0.3 ± 0.4	0 ± 0
	5 h	1 d	84.3 ± 1.9	14.7 ± 1.8	1.0 ± 0.1	0 ± 0
	30 h	5 d	59.8 ± 4.7	35.3 ± 2.6	4.6 ± 1.7	0.4 ± 0.4
$(NH_4)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$	1 h	6 h	49.7 ± 1.6	21.8 ± 2.0	21.3 ± 0.4	7.2 ± 0.7
	5 h	1 d	29.6 ± 0.3	17.9 ± 2.7	30.3 ± 1.0	22.2 ± 3.9
	30 h	5 d	5.5 ± 0.2	10.5 ± 1.5	47.2 ± 0.5	36.9 ± 0.9
$K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$	1 h	6 h	37.2 ± 0.2	27.4 ± 0.8	27.7 ± 1.6	7.7 ± 2.3
	5 h	1 d	29.4 ± 1.2	14.8 ± 3.4	32.5 ± 8.6	24.3 ± 10.8

これからわかるように, $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ または $(NH_4)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ の照射では, かなりの量の Cr-51 の分布が $[Cr(NCS)_4]^-$ の部分にみとめられるのに対し, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 2/3 H_2O$ から $[Cr(NCS)_5]^{2-}$ または $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ の部分への Cr-51 の分布はほとんどみとめられなかつた. したがつて, この場合もオキザラト錯塩の場合と同様に反応 Cr-51 イオンは $3 \sim 4+$ の状態に達したところで再結合をすすむものと考えられる.

東大理 斎藤 信房, ○佐野 博敏, 富永 健

いままでに報告されていゝコバルトのホットアトム効果の多くは, Co(III) の錯化合物についてであり, もしくは Co(II) 化合物からの放射性 Co(II) の分離についてであり, したが, Co(II) 化合物からホットアトム効果によ, Co(III) 化学種の生成することは報告されていゝない. しかしながら, 反跳過程の初期において, ホットアトムは一般に高度に電離されていゝと推定されるので, Co(II) 化合物を中性子照射した場合, 反跳 Co-60 原子の多くは3+以上に電離された段階を経て減速し, その際に周囲のフラグメントと再結合などの反応をおこして安定化すると想像されよう. したが, Co(II) 化合物から Co(III) 化学種がホットアトム効果によ, 当然生成するものと予想され, このことを実験的に確認するために数種の Co(II) 化合物を用いて研究をおこなつた.

使用した試料は, $\text{K}_2\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{edta})] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, および $\text{Co}_3^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の3種である. 中性子照射は, 原子炉 JRR-1 の実験孔を使用し, 照射時間は1~30時間であり, 中性子束は $3 \sim 5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であり, 分離法は, $\text{K}_2\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ の場合には, 照射試料を 2M KCN と 1M KOH をおこす水溶液に溶解し, 陰イオン交換樹脂法を用いた. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ は 2M KCN および 1M KOH をおこす溶離剤で溶離され, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ は 2M KSCN 溶液で溶離される. 両フラクションにおくまれるコバルトの量は, 錯イオンを分解してからニトロソR塩法によ, 定量した. $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{edta})] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ の場合には, 照射試料を pH 約 4.8 の溶液としてから口紙電気泳動法により分離した.

$\text{Co}_3^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の場合には, 照射試料を希塩酸で処理したあと, 水酸化カリウムの溶液を加えて Co(II) を水酸化物として沈殿分離し, 口液には Co(III) のシアノ錯イオンが残る. 各フラクションの Co-60 の測定には井戸型シンチレーションカウンタを用いる. この場合にも用いたが, 最後の場合には混在する Cr-51 の影響を除くために, とくに液高分析器を使用した.

その結果, $\text{K}_2\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ および $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{edta})] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ については, ホットアトム効果によ Co(III) 化学種のはまりした生成はみとめられなかつたが, これは試料の "ワケ" の影響によ, 生成したものが失われるのかもかもしれない. これに反し, $\text{Co}_3^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の場合は, 生成した $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ は同形の $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ のワケによ, 保護されると考えられ, 事実ホットアトム効果によ $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ の生成がみとめられる. すなわち, 口液の部分への Co-60 の分布は約 20~30% であり, 濃縮率 (Enrichment Factor) は約 10 であり, 濃縮率がある程度大きいのは, 試料の照射中および分離操作中などの変化によるものであろう. ヘキサシアノコバルト(III)錯化合物の結果(本討論会, コバルト錯塩のホットアトム化学. 第9報. 参照)と比較すると, Co(II) から生じた反跳 Co-60 原子(イオン)の約 50% 以上が, その電荷が3+の段階附近に達した際に周囲と再結合などの反応をすするものと推論できよう.

