

A 会 場

研究発表要旨

1 A 1

(

3 A 39

原 研

渡 辺 賢 寿

ウラン(IV), (III)およびトリウム(III)の塩酸溶液から tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO) による抽出をしらべた。あわせてウラン(IV)塩酸溶液の tetrabutyl methylene diphosphate (TBMDP) およびウラン(IV), トリウム(III)塩酸溶液の tri-n-butyl phosphate (TBP) による抽出について補足的データを求め比較検討した。水溶液中の塩酸または塩化物濃度および有機溶媒中の抽出剤濃度を変えて, ウランまたはトリウムの分配比を測定した。ウランおよびトリウムの放射性指示薬としては, Th-234 およびリニヤックにより, U-238, Th-232 を γ 線照射して得られた U-237, Th-231 を用いた。

TOPO-塩酸系: ウラン(IV), (III), トリウム(III)の分配比はいづれも塩酸または塩化物濃度の変化に強く影響される。酸濃度に対する分配比変化の曲線は, TBP-塩酸系のそれに類似するが, 分配比の値は一般にTBPの場合に比べて高く, 極大値は酸濃度のより低い点で生じている。水溶液が塩酸のみの場合には酸濃度の高い範囲では分配比が減少するが, 0.01 ~ 0.1N塩酸酸性 ~ 10M塩化物の溶液では塩化物の濃度とともに分配比は増加するだけで, 極大値を示さない。ウラン(III)の分配比はほぼ塩素イオン濃度の自乗に比例して変化する。5M塩酸塩溶液では塩酸濃度を変えてもウラン(IV), (III), トリウム(III)のいづれも分配比に大きな変化は認められない。またそれぞれの分配比はTOPO濃度の自乗に比例して変化する。それらの結果から, TOPO-塩酸系では, ウラン(IV), (III), トリウム(III)はそれぞれ, $UCl_4 \cdot 2TOPO$, $UO_2Cl_2 \cdot 2TOPO$, $ThCl_4 \cdot 2TOPO$ の化学形で抽出されると推定される。

TBMDP-塩酸系: 10%TBMDPによるウラン(IV)の抽出では, ほぼTBP-塩酸系に似た結果が得られた。一部のデータに酸濃度の低い範囲で酸濃度の減少について分配比の増大が認められたが, 分解生成物, ないしは不純物の影響と考えられる。

TBP-塩酸系: 0.1 ~ 1N塩酸酸性の5M塩酸塩溶液から20%TBPによる抽出では, ウラン(IV)の分配比に変化は認められないが, 10M塩酸塩溶液では, トリウム(III)の分配比には, 酸濃度に対する依存度が認められる。またトリウム(III)の分配比はTBP濃度のほぼ三乗に比例して変化する。

原 研

渡 辺 賢 寿

○ 小 野 麗 子

照射ウランからプルトニウムを分離する過程の一つに溶媒抽出法を用いてきたが、高フラックスの中性子で照射された試料を取扱う場合、超プルトニウム元素の行動を確認する必要を生じてくる。そこでアメリシウム、キュリウムの硝酸および塩酸溶液から、tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), tri-n-butylphosphate (TBP) などによる抽出を調べた。放射性指示薬としては、Am-241 および J R R - 1 で照射して得た Cm-242 を用いた。またそれぞれの抽出系については、前もつて行動の類似しているユーロビウムを用いて分配比を求め、アメリシウム、キュリウムの値と比較、参照した。

TBP-硝酸系： 0.1N硝酸+~10N硝酸塩溶液からの抽出では、硝酸塩濃度の増加とともにユーロビウム、アメリシウムの分配比は増加し、硝酸塩4~6M以上ではよく抽出される。濃硝酸+硝酸アンモニウム溶液からは硝酸アンモニウムの濃度の増加につれてユーロビウム、アメリシウムともに分配比は減少する。硝酸溶液から25%TBP-四塩化炭素による抽出では、アメリシウム、キュリウムの分配比の曲線の形はほぼ100%TBPの場合に類似し、3~4N硝酸で極大値、6~8N硝酸で極小値を示すが、14N硝酸でも分配比は約1、であり全般に余り抽出されない。100%TBP硝酸系ではMcKay, Peppard等の値と約一致する結果を得た。一般にキュリウムの分配比はアメリシウムより高いようである。

TBP-塩酸系： アメリシウム、ユーロビウムともに分配比は低い。塩析剤として~6M塩化アンモニウムを加えても分配比の著しい増大は認められず、殆んど抽出されない。

TOPO-硝酸系： 主に5%TOPOキシレン溶液を抽出剤として用いた。硝酸溶液からは、アメリシウム、キュリウムおよびユーロビウムのいずれも分配比は、0.1~0.25N硝酸で最大となり、それ以上では硝酸濃度の増加とともに急速に減少する。一般に分配比は、アメリシウムがキュリウムよりも大である。0.1N硝酸+~10M硝酸アンモニウム溶液では、アメリシウム、ユーロビウムの分配比は硝酸濃度とともに増大するがキュリウムにおいては、若干異なつた結果が得られる。

TOPO-塩酸系： 5%TOPO xylene-塩酸溶液の間の分配比はいずれも小さい。

日本原子力研究所

藤野 威男

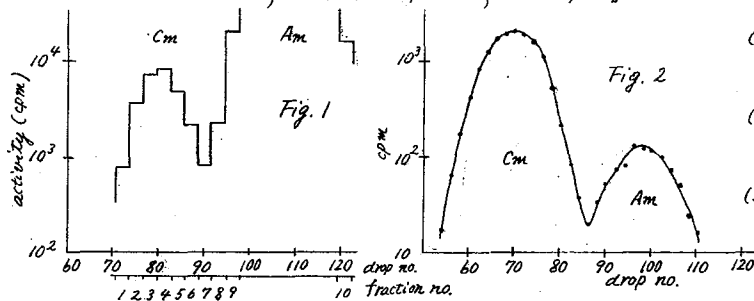
アメリカシウムとキユリウムの分離法のうちで、陽イオン交換樹脂を用いて α -オキシ酸のアンモニウム塩を溶離剤としたイオン交換法はその優れた点が多く、報告によつてすでに認められている。 α -オキシ酸としては乳酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸などのほか、最近では α -オキシイソ酪酸がその分離係数の大きいことから好んで用いられる。これらのうち多くのもの(例えば Choppin *et al.*^(1,2))では Dowex 50 X-12 を用いて 87°C の α -オキシイソ酪酸塩水溶液により溶離を行っている。しかし液温を 87°C に保つには装置が要り、簡便でない。室温における溶離については Smith と Hoffman⁽³⁾ が Dowex 50 X-4 を用いて試みた結果この程度の架橋度のものを用いれば比較的速かに平衡が達せられることを認めた。

本報告では架橋度 8% の Diaion SK#1 を用い、pH 3.68 の 0.5M α -オキシイソ酪酸アンモニウム溶液を溶離剤として、JRR-1 で中性子照射した ^{241}Am から $^{241}\text{Am}(n, \nu) \xrightarrow{242\text{mAm}} \xrightarrow{\beta^-} ^{242}\text{Cm}$ の反応によつて生じた ^{242}Cm を室温において分離した結果を述べる。

樹脂はメノウ乳鉢で磨き、そのうち水中で沈降させて粒度をそろえ、5mmφ × 60~80mm のカラムとして約 5 min/drop の流速を得るものを用いた。カラムは塩酸および塩化ナトリウムにより conditioning をおこなひ、最後に溶離液を通して NH_4^+ 型とした。

試料は 0.01mg の硝酸アメリカシウムを白金板上に乾着したものをポリエチレンで二重に密封し、JRR-1 ($\sim 10^{14}$ n/cm².sec) で約 10 時間中性子照射し、約 1ヶ月 cooling したものを用いた。白金板、および反跳原子の付着しているおそれのあるポリエチレン内壁は塩酸で洗い、一旦蒸発乾固したのち 1 滴の 0.05M 塩酸溶液としてカラムに通した。カラム内壁上端は 2 滴の水で洗い、次いで溶離液を室温で流した。その結果 Fig. 1 のような溶離曲線を得た。これは溶出液の 3 滴を 1 フラクションとしてその一定量をとり数計したものである。

Fig. 1 で 7 番目のフラクションをとり、これをあらかじめ別のカラムに同様にして流した結果 Fig. 2 のような溶離曲線が得られた。Fig. 2 においてアメリカシウムの量はすでにキユリウムより少ないことから Fig. 1 で 1 から 6 までのフラクションをとりばキユリウムが高純度で無担体に得られることが推論される。これらについて実際に α 線波高分析および半減期の測定により放射化学的純度をたしかめた。さらに Fig. 2 の条件においてアメリカシウムとキユリウムの分離係数、分布率を算出し、Smith, Hoffman⁽³⁾ の値と比較検討した。



- (1) G.R. Choppin *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 66 (1956).
- (2) G.R. Choppin *et al.*, *ibid.*, **3**, 153 (1956).
- (3) H.L. Smith and D.C. Hoffman, *ibid.*, **3**, 243 (1956).

東北大学 理学部 ○大森 魏, 若林 俊樹, 塩川 孝信

I. 1-(2-ヒロジルアツ)-2-ナフトール (PAN) およびその類似化合物は、多くの金属イオンと有色キレート化合物を生成するため、キレート滴定における金属指示薬として、また金属イオンの抽出比色試薬として、近年注目されている。しかしながら、キレートの構造、反応性については、まだほとんど知られておらず、分析試薬としての応用面も限られている。

これら一連のヒロジルアツ色素を用いて、アクチノイド元素、希土類元素の相互分離を、溶媒抽出法により検討する目的を、今回は先ず手始めとしてウラニウム-PAN系を選び基礎検討を試みた。ウラニウム-PANについては、すでに有機溶媒の選択性¹⁾、共存塩類の影響²⁾についての異常性が報告されているが疑問の点も多い。

II. 抽出曲線は逐抽出法により求めた。すなわち、水相をウラニウム-PANのキレートを作り、これをクロロホルム層に抽出する。この一定量と、同量の適当な条件に調整した塩化ナトリウム (イオン強度 0.1) 溶液とを、90分振りまぜ抽出率を求めた。pH調節は、酢酸ナトリウム-塩酸、塩化アンモニウム-水酸化ナトリウムの緩衝溶液を用いた。ウラニウムの定量は、クロロホルム層のウラニウム-PANキレートの吸光度 (560 μ) を測定した。なおこの系では、PANおよびウラニウム-PANキレートとも水に難溶であり更にキレートの有機溶媒への溶解度も小さいのを、化学量論的に取扱うのは困難である。

III. ウラニウムはPANと1:2の赤色キレートを作り、クロロホルム層へ抽出される。この溶液は、410, 470 および560 μ に吸収極大を有する。 $[UO_2^{2+}] \simeq 2 \times 10^{-5} M$, $[PAN] \simeq 2 \times 10^{-4} M$ の条件下では、pH 5.5~8.5 の範囲で、ウラニウムは定量的にクロロホルム層へ抽出される (正抽出によっても同じ結果が得られた)。クロロホルム以外では、 α -ジクロロペンゼン、ベンゼン、四塩化炭素とも同様の結果が得られたが、ペンゼン、四塩化炭素へのキレートの溶解度が小さいため、この条件下では界面に沈殿ができて実用的には使えない。

pH > 8.5 を抽出率の減少するのは、ウラニウムの加水分解によるためであり、更にアルカリ側から抽出するには、PANを大過剰に加えるか、水相に適当な錯化剤を加える必要がある。例えばEDTAを $10^{-3} M$ 加えれば、抽出率は狭くなるがpH 9.3に極大のある抽出曲線が得られる。しかしながらEDTAの濃度が $10^{-2} M$ になれば、pH 9.3でも抽出率は61%に減少する。錯形成能の小さい塩素イオンの濃度を変えても抽出曲線は変化しない。共存塩類としては、炭酸イオンの影響が大きく、キレートの抽出は妨害される。

1) K. L. Cheng, *Anal. Chem.*, 30 1027 (1958)

2) S. Shibata, *Anal. Chim. Acta*, 22 479 (1960)

東北大学 理学部 〇若林俊樹 大森 巍 塩川 孝信

I. 1-(2-ポリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)が、希土類元素と錯体を作り、クロロホルム、ベンゼン、アミルアルコール等の有機溶媒に抽出されることは、すでに柴田氏等によって報告されている。⁽¹⁾ 柴田氏によれば、La, Ceは、いずれの溶媒に対しても不安定で分解するが、Nd, Sm, Euなどは抽出される。これらの結果は、PANを用いて希土類元素を相互に分離する可能性を示すものとして興味深い。そこで主としてまだ挙動が知られていないPr(III)について抽出条件を吟味し、Ce(III)とPr(III)の相互分離の可能性を検討した。

II. Pr(III)の硝酸々性水溶液にPANのエタノール溶液を加え、0.1 M硝酸アンモニウム緩衝液を加えてpHを調整し、約30分静置後、クロロホルムを加えて1~2時間振りまぜ遠心分離し、有機層を、560 mμの吸収を測定して定量する。

また、過剰のPANを含む条件でPr-PAN錯体の結晶を作り、これらをクロロホルム、およびPANのクロロホルム溶液に溶かし、水相の条件を種々変え、逆抽出を行った。水相にEDTAを加えた場合も検討した。Ce(III)についてもPr(III)と同一条件の実験を行なって比較した。

III. Pr(III)の場合は、錯体生成時、 $[Pr(III)] \approx 2 \times 10^{-5} M$, $[PAN] \approx 2 \times 10^{-4} M$, (1:10の濃度比)の条件では、EDTAが、Pr(III)と等量以上に存在していても、適当なpHでは安定に抽出される。PANが過剰に存在する時は、pH 12でも、加水分解の影響は見られない。また、抽出後、水層と長時間接触させて置いても、安定である。

これに反し、Ce(III)の場合は、種々の条件下で、安定に抽出されず、一部抽出されても、水層と接触させておくと時間と共に分解する。ベンゼン中の方がクロロホルム中より安定性が高い。しかし結局は分解する。

以上の基礎の上に適当な条件の下では、Ce(III)とPr(III)の分離が可能と考えられる。⁽¹⁾ Ceトレーサーとして実験した下記の条件で、実験誤差の範囲内で満足すべき結果がえられた。

水相の条件は、 $[Pr(III)] \approx 4 \times 10^{-5} M$, $[Ce(III)] \approx 4 \times 10^{-5} M$ (¹⁴⁰Ceを含む) $[PAN] \approx 4 \times 10^{-4} M$, $[EDTA] \approx 4 \times 10^{-4} M$, $[NH_4NO_3] \approx 0.06 M$ 。PANを加えて30分静置、クロロホルムを水相と同容加え1時間振りまぜ2時間静置し水層及有機層の γ -線を測定してCe(III)を追跡し、有機層を比色定量してPr(III)を測定した。pH=11では、Ce(III)が抽出されず、また、水層でも加水分解していないと見做され、Pr(III)は、ほぼ抽出された。pHが更に高い場合でも、Ce(III)は抽出されないが、水相で加水分解するので分離の目的からは適当でない。

(1) 柴田正三、石黒良夫 日本分析化学会 第10年会 講演要旨集 p. B62 (1961)

原 研

石森 富太郎 木村 幹 ○ 鄭 文彬
中村 永子 小野 麗子

すでにとりあげた才二級および才三級のアルキルアミンによる溶媒抽出系, Amberlite LA-1HCl系^{*1}, TIOA-HCl系^{*2}, につづいて, 才一級アミン Primen JMT-HCl系^{*3}をえらんだ。

Primen JMT をキシレンに溶かし, 10% Primen JMT キシレン溶液にしたものを有機溶媒とし, 水相の塩酸濃度を, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 N と順次に変え, 各種のイオンの両相への分配状況をしらべてみた。

すべて放射性トレーサーを用いて, 各塩酸濃度における有機相と水相の放射能を測定し, 分配比Kdの変化をナトリウムからネプツニウムに到る約50種の元素についてしらべ, その結果を Acid dependence curve にかき, これを周期律表にならつてならべ, 一覧表を作つた。

トレーサーとして使うRIは, 一部はJRR-1で高純度ターゲットを照射してつくり, 一部は輸入し, また一部は天然放射性物質から単離調製して用いた。トレーサーの純度は, γ 線波高分析, 壊変曲線, アルミニウム板による β 線吸収等でたしかめた。

抽出する際, 有機溶媒は, すべて, 各種濃度の酸とふりまぜて酸の分配について, あらかじめ平衡に達せしめておき, double centrifugeを行い, 放射能のカウント数を, より正確にカウントして, Kd 値を求めた。原子価が二種以上ある元素は, その本質に影響を与えない還元剤, または酸化剤をえらび, 還元, または酸化した後, Kd 値がほぼ一定になるまで, それぞれ何回もスクラブを行つた。ほかの溶媒で除けるイオン種をあらかじめとり除いて, 一定の原子価のトレーサーを調整した場合もある。たとえば, ネプツニウムN, V, Mの中, 四価と六価は, 100% TBPで抽出して除いたのがその例である。

一般にこの系では, 分配比がほとんど $10^{-1} \sim 10^0$ の範囲にある。塩酸濃度6N以上で抽出されるものとして, 分配比1以上のものをあげると, 鉄(III), ガリウム, アンチモン(V), プロトアクチニウムで, 金だけは, すべての塩酸濃度で抽出されることがわかつた。

〔註〕 *1 Amberlite LA-1は, 商業用の俗名で, 二級アミンの一種。

*2 TIOAは, Tri-iso-octyle Amineの略。

*3 Primen JMT は, 商業用の俗名で, 一級アルキルアミンの一種。その化学式は, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \dots$ でCの数は $\text{C}_{12} \sim 24$ ある。

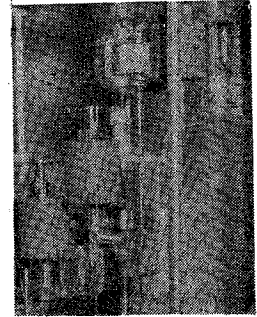
原 研

石森富太郎, ○吾勝常勲, 小林義威

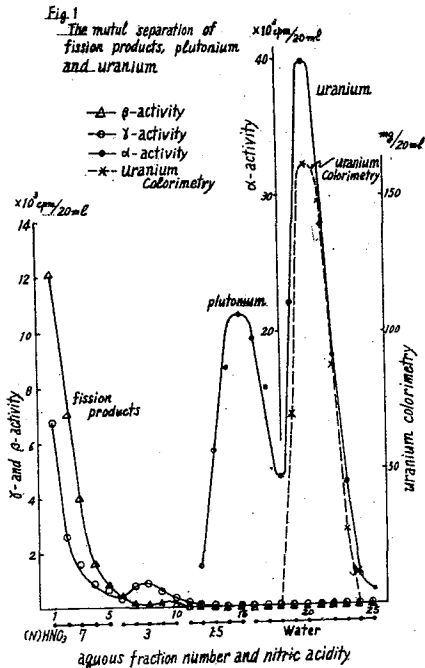
照射ウランから FP, Pu, U を分別的に分離する方法の一つとして、カウンター・カレント抽出装置を用いた方法を日本化学会才 5 周年会で報告した。すなわち有機層を混合管中に固定しておき、水層の酸度を段階的にさげつつ混合管に送りこむ。この方法を直接ミキサー・セトラー装置に応用して分別分離を試みた。

装置 = 有機層、水層の各 20ml 及び 100ml ずつ振り合わせるこ
とのできる片流れ式 8 段ミキサー・セトラーを試作した。

操作法 = あらかじめ全混合管に 25% TBP·CCl₄ 溶液を入れて装置を動かしておく。これに 0.5g 照射ウラン (JRR-2 にて 45 時間照射, 100 日冷却したもの) を溶かした 7N HNO₃。溶液を最初の混合管 (才 1 混合管) に送りこむ。この水層が混合、二相分離されたのち、次の混合管に移されるが、同時に才 1 混合管に新しい HNO₃ 溶液を送りこむ。この溶液の濃度と回数は順次 7N ... 4 回, 3N ... 5 回, 1.5N ... 5 回, 水 ... 10 回等である。



装置の一部



才 8 混合管からとり出された各フラクシ
ョンの放射能をしらべると図のようになる。すな
わち U と Pu は FP から分離され、それぞれ水溶液
として得られた。また混合管中の有機層には殆
んど何も残らなかつた。

得られた水溶液をもとにして次のことがら
を検討した。

(イ) ガンマおよびベータ放射能に対するウラン、
プルトニウム部分の D.F. を計算すると、前回は
報告した 5ml ずつ振り合わせるカウンター・カレ
ントの結果に比べて極めて高い値が得られた。

(ロ) 各フラクシジョンの酸度の測定およびイオン
交換による核種の分析をおこない、各フラクシ
ジョンの処置ならびに廃液処理の問題を検討した。

* 日本原子力研究所

* 岩田 芳彦

** 三菱原子力環境研究所

** 杉本 一六、 郡 正治、 竹沢 一見

原研ホットラボを使用し米國 WTR 原子炉で中性子照射された UO_2 燃料体より小規模に Pu を分離する準備を進めて来た。ホットセル内で照射燃料を化学処理する為の処理方法装置については色々と考えられるかはじめての経験であること装置が比較的簡便で信頼性があることなどの理由からアニオン交換樹脂を用いた分離法を取上げた。U, FP のアニオン交換樹脂に対する吸脱着性については前に報告しました。今回は極微量の照射 UO_2 を用いて Pu を分離する予備実験について報告します。

試料；— こいで用いた試料は上記原子炉で 4×10^{20} nvt の中性子照射 (実測値) をうけ約 6 ヶ月間の冷却をした UO_2 ペレットより原研ホットセル内で微量の小片 (約 1mg) を取出したものである。このものは表面で約 20 m/hr の放射能を有して居た。

実験法；— 以上の小片を 10N HNO_3 5cc に溶解し Dowex 1, X4, 100~200 メッシュ (R- NO_3 型) 樹脂 4~5cc のカラムを通し、9~10N HNO_3 で U, FP を流出させ、1N HNO_3 約 5cc で洗ひ、ヒドロキシルアミン溶液で Pu のみを分離溶出させた。

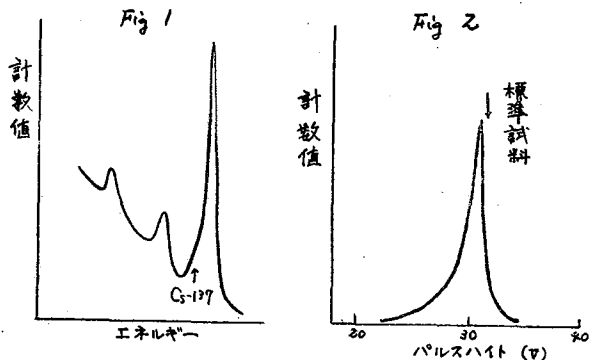
結果；— UO_2 小片の硝酸による溶解はかなりむづかしく 60~70°C に加温し約 30 分間を要した。この溶解液の γ 線スペクトルを Fig 1 に示す。G-137 のピークは $Zr-Nb^{94}$ のピークのすそにかくれて明瞭でない。アニオン交換樹脂よりの流出液中の γ 放射能は全計数と γ 線スペクトルにつき測定をした。この結果 γ 線全体の D.F. は 200~300 であり核種別に見ると $Zr-Nb^{94}$ の D.F. が 50~60 と最も悪い。9~10N HNO_3 の流出量をふまると D.F. 値は数倍の改善がなされるようである。

次に分取流出液中の α 放射能を 2π カスフローカウンターで測定した所硝酸による最初の流出液中に 3 cpm/0.05ml, ヒドロキシルアミン溶液中には 660 cpm/0.05ml の値を得た。前者は U よりの α 放射能であり後者は Pu の α 放射能であろう。Pu の同定は α 線エネルギーを測定し標準の Pu-239 のピークと比較した。(Fig 2)

従って $Pu_{60}/mL(\alpha) \approx 220$ 程度の Pu が含まれて居ることがわかる。

終りに α 線エネルギー測定をお引きうけ下さ、た立教大学道楽、高橋 兩先生、早稲田大学黒沢氏に深く感謝します。

○ 日本化学会第 15 年会で発表



東芝中央研究所 富島 広 ○津久井 一茂 田辺 勇美

演者等がこれまで研究して来た非水溶性ウラン化合物より有機溶媒でウランを抽出精製し原子炉級高純度のウランを得る直接抽出法はイエローケーキからのウランの抽出精製ウラン加工成形物からのウランの抽出、時に原子炉燃料の製造中のスクラップからのウランの回収等に亘してはかなりの成功をおさめ実施している。不純物の大部分をウランと分離すること本可能であるので照射済燃料の再処理に於ては処理初期に於て高放射能の核分裂生成物を核燃料物質から分離することが出来る。また溶媒抽出以後の処理作業が非常に容易となり放射線に対するしゃへい、その他の設備の簡易化が可能で核分裂生成物も濃縮された形で取り出せるのでその処理の容易となることが考えられる。核分裂生成物核種と粗製ウラン中の不純物元素の種類とはもちろん異なるが、上の様な観点に立って核燃料の再処理にこの直接抽出法を適用することは有意義であり、且つこの研究を進めることにより新しい再処理方法が見い出されることを期待される。

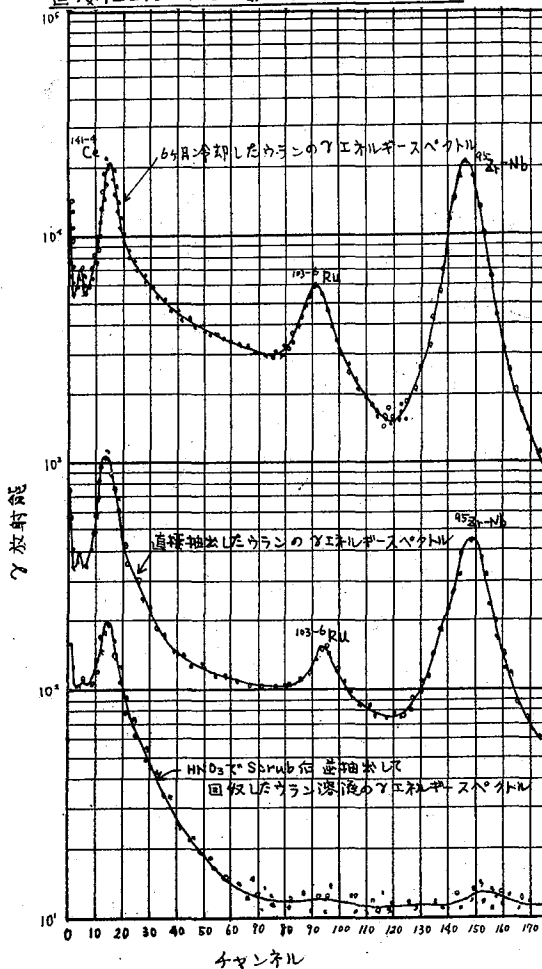
原子炉で照射したウラニヤペレットを空气中加熱酸化により、粉砕しこれを前処理を施した有機溶媒で直接抽出すると核分裂生成物の大部分は有機層には移らず、抽出時に放出される極少量の水滴中に濃縮され、ウランから核分裂生成物を分離することができる。分離の度合は抽出溶媒の組成により変化する。

原子炉(JRR-1)で中性子照射後30~200日冷却して短寿命核種を崩壊させたウラニヤペレットを電気炉中で空気を送りながら300~500°Cに加熱し粉砕したものを試料としこれをビーカーに入れ有機溶媒として硝酸を含ませたT.B.Pで抽出を行う。抽出時には時々ビーカーを振り回す程度の攪拌でよく液液抽出法にみられる様なばげしい振盪攪拌の必要はない。最後に供試試料、ウランを抽出した有機溶液等の放射能をシングル及び256チャンネルシンチレーションスペクトロメーター(いわゆるウエル型NaIシンチレータ付属)で分析し核分裂生成物の挙動をしらべた。

直接抽出法でのウランと不純物の分離は有機溶媒の濃度、有機溶媒中のウランの濃度抽出温度等に因り実験の結果、有機溶媒の濃度の低い程核分裂生成物の除染係数は増大する、つまり溶媒に対するウランの飽和度の大きい程除染効率のよいことになる。又有機溶媒中のウラン濃度は低い方がよく、抽出温度はウランの抽出速度を高める美では高い方がよいが、それにつれて核分裂生成物の有機溶媒への移行も増大するので核分裂生成物の除去という美からみれば抽出温度は出来るだけ低い方が好ましい。適当な条件を選べば抽出段階のみで95%以上の核分裂生成物をウランから除去することが出来る。さらに適当な方法で抽出溶媒のスクラッピングを行うことにより $^{103-6}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Tl-Nb}$ 等は256チャンネルシンチレーションスペクトロメーターではスペクトルに殆んどピークを認めない程度に近除去することが出来る。

次にJRR-1で1週間照射し6ヶ月冷却したウラニヤペレットの処理例をあげる。
 実験結果を次表及び次回に示す、図は試料ウランと直接抽出したウラン溶液及び逆抽出し
 回収したウラン溶液のγエネルギースペクトルを示す。

直接抽出法による核燃料再処理例



この結果によってもわかる様にこの直接抽出法では溶解と抽出が単一段階で行われ且つ処理の初期段階において大部分の放射能が簡単に除去されるために液液抽出法に比較して操作は容易となり又設備の簡易化も可能となることは大きな利点である。

6ヶ月冷却したウランの処理

有機溶媒組成	10% TBP-HNO ₃ [0.4%] _{org.}
抽出温度	室温(約25°C)
試料 採取量	Uとして10gr
全放射能	1.6 × 10 ⁷ cpm.
抽出ウラン溶液放射能	5.4 × 10 ⁵ cpm. (除去率96.6%)
うち ¹⁰³ -Ru	1.6 × 10 ³ cpm. (〃 99.0%)
⁹⁵ -Zr-Nb	4.5 × 10 ³ cpm. (〃 99.8%)
逆抽出後ウラン放射能	1.6 × 10 ⁵ cpm. (〃 99.0%)
うち ¹⁰³ -Ru	3.0 × 10 ² cpm. (〃 99.9%)
⁹⁵ -Zr-Nb	4.0 × 10 ² cpm. (〃 99.9%)
ウラン回収率	98.2%
	ウランの定量はアンモニウム・マグネシウム・リコレート法による。

- 1) ウランその他の原子核の核分裂にともなう諸現象を放射化学的方法を用いて研究することがわれわれの最終目標であるが、そのためには核分裂生成物の信頼しうる分析法を確立することが必要である。核分裂生成物の分離に関しては、いろいろの研究がおこなわれているが、これらの大部分は特定の核種のみを対象として他の核種の収率を犠牲にしたり無視したりしているものが多い。われわれの目的のためには、少量の試料をもちいて mass-yield curve を描きうるほどの核種を定量する必要があるので、同一試料より出来る限り系統的に、また迅速に分離をおこなうことが要求される。このような観点からすると、現在知られている方法ではイオン交換樹脂による分離法がもっともすぐれている。しかしながら、この方法は、核分裂生成物中の比較的核分裂収率の小さな元素 (Cd, Zn, Sn, Sb など) および存在状態の複雑な元素 (I, Ru, Mo, Te など) に対しては必ずしも満足な結果をあたえていない。そこで、われわれは、イオン交換法を中心としてその前後に蒸溜・沈殿、溶媒抽出などの方法を適当に組み合わせることによって、可能な限り系統的な分離法を確立すべく検討を始めた。今回は、イオン交換法で処理し難い諸元素をあらかじめ蒸溜法で分離する際の問題について、若干の知見を得たので報告する。
- 2) ターゲットおよび衝突粒子としては将来いろいろなものがあるが、今回は熱中性子によるウランの核分裂生成物を対象とした。UO₂ 約 100 mg を JRR-1 で 2H⁺ 4W 照射し、これを H₂O₂ をふくむ 5 ml の 1N HCl に加熱溶解する。この溶液に濃 HClO₄ 10 ml を加え、50°C 位で通常蒸溜して ¹³¹I と ¹³²I を追い出し 6N NaOH に吸収させる。つぎに、溶液を強熱して ¹⁰³Ru を蒸溜する。この操作により、I と Ru はほとんど完全に除くことができる。この際、^{99m}Tc が同時に蒸溜されるが、β線スペクトルおよび半減期の差により充分に分別できる。つぎに、残留液に HBr を加えて蒸溜し、Sn と Sb を溜出させる。As, Ge などがあれば同時に溜出する。蒸溜残渣は蒸発乾固してつぎの操作にもちいる。
- 3) 陽イオン交換で確実に処理しうる元素は Zr, Nb, 希土類元素およびアルカリ土類元素である。Te はその挙動が複雑であるが、還元沈殿法により除くことができる。しかし、上記の分離系列中に組込むことには尚問題があり検討中である。Mo はイオン交換法を検討しているが、その存在状態が明らかでないのでさらに研究する。Cd, Zn, Pd, Ag などについては沈殿法と陰イオン交換法を考慮しているが、熱中性子によるウランの核分裂では収率がいさじく低いので満足な結果は得られなかった。これらについては更に研究して続報する。

京大理

藤永 太郎・永井 外代士・森井 ふじ

ステアリン酸による微量金属イオンの抽出分離に関する研究は著者らにより、すでにストロンチウム-イットリウム、核分裂生成物、鉄、銅などにつきなされ報告されている。(第5回放射化学討論会) 今回はトリウム(IV)およびウラン(VI)につき同様の研究を行なった。

実験および結果: トリウムおよびウランは試薬特級の硝酸塩を用いて $10^{-2}M$ 溶液(0.1N 過塩素酸酸性)を調整し貯蔵溶液となし、それより適宜 $1mg/cc$ または $100/cc$ の溶液を調製し実験に供した。トリウムまたはウランの定量はネオトリン(0.1%水溶液)による吸光度法によりなされた。ステアリン酸は試薬特級品をそのまま用いた。緩衝溶液としては pH 1~2 は塩化カリウムと塩酸, pH 3~7 は酢酸ナトリウムと塩酸, pH 8 は酢酸ナトリウム, pH 9~10 は塩化アンモニウムとアンモニア水により調製した。

共栓付エルレンマイヤー(約 30cc)にトリウムまたはウランの $1mg/cc$ 溶液 $1cc$ を加え、そこに緩衝溶液 $2cc$, ついで水を加えて $10ml$ にする。この溶液に粉末クステアリン酸 $0.5g$ を加え水浴上で加熱する。ステアリン酸が溶融したのち3分間は攪しくぶりまぜ更に10分間静置加熱する。冷却後 $40.5C$ の濾紙で濾過し、各 pH の緩衝溶液で洗滌する。濾液および洗液を合し一定量にしたのちトリウムまたはウランを定量する。なお比較のためステアリン酸を加えない場合について同様の実験を行なった。

その結果トリウムについては、濾液中の金属イオンの残存率はステアリン酸を加えない時は pH 1~3 は 100% であり、pH 4 より漸次減少して pH 8 で 80% となり、pH 9~10 では 20% であった。ステアリン酸を加えた場合には pH 1 で 96% となり pH 3 において 87%, pH 4 以上になるとほとんど全くみとめられない。

ウランについては、ステアリン酸を加えない時は pH 1~8 の間ほぼ 100% であるが、pH 9 で 15%, pH 10 で 10% となった。ステアリン酸が存在すると pH 1~3 で 97% であるが、pH 4 で 36% となり、それより漸次減少して pH 8 で約 3% となる。

なおトリウムおよびウランの濃度、ステアリン酸の添加量、加熱時間などに変化した場合の抽出率に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

山梨大学 藝

杉原 健

温泉水中の RaC を分離定量する方法として、クペロンの使用を試みた。クペロンを使用すると、RaA、RaB が抽出されず、RaC のみ抽出分離されるので、極めて都合が良かった。この関係は図 1 から知る事が出来る。

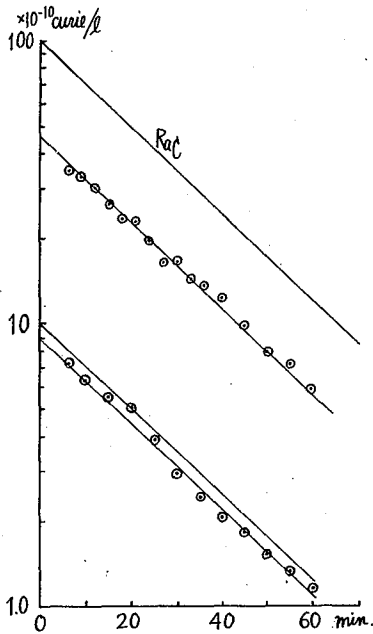


図 1.

分液ロートに、1%クペロン溶液 5.0 ml、硫酸一定量を加え、クロロホルム 10.0 ml を予め加えておいて、温泉水の一定量を加える事により、pH を 1 になる様に調整しておく。すなわち、温泉水一定量を加えて、pH を 1 にして直ちに正味 30 秒間だけしく振盪する。(20 秒までは、5 秒毎に分液ロートの揺鈴を回して、Rn 等を追出す。) クロロホルム相と温泉水相とが分離するのを待って、クロロホルム相を別の分液ロートに移し、RaC の抽出されたクペロンクロロホルムの 2.0 ml をステンレス試験皿にとつて、蒸発乾燥し、その放射能をローリツェン検電器で測定を行った。

Rn と RaC とが平衡状態にある温泉水について、RaC を測定し、Rn は別に E.M. 象針計を用いて測定した。その結果、Rn 含量と RaC 濃度との間には、表 1 の様な関係が認められ、充分この方法で、RaC ならぬに、Rn の定量が可能であることがわかった。

次に、クペロンは、鉄、銅の有核試薬として用いられているので、鉄、銅が存在する場合について、RaC の抽出分離を試みたが、温泉水に通常存在する程度では、影響のない事が明らかとなった。更に、溶存塩類の影響によって、RaC の抽出などの様な影響を受けるかについて、NaCl、KCl、CaCl₂ 等について、検討したが、通常の温泉水に含まれる程度では、影響のない事が認められた。そこで、山梨県増富温泉で、RaC の測定を行ったので、その 2-3 の結果について示すと、表 2 の様になった。

表 1. RaC と Rn 濃度との関係(平衡状態)

Rn 10 ¹⁰ Curie/l	RaC μCi/g
10.4	0.11
30.7	0.80
91.0	2.16
116.	3.72
136.	3.59
315.	7.83
650.	18.0
675.	18.6

表 2. 増富温泉の RaC 濃度

	RaC 10 ¹⁰ Curie/g	Rn 10 ¹⁰ Curie/l
俊成寮	5.5	7.3
大天天	13600	14600
不老園	23	870
丹生沢	410	1400

日本原子力研究所

西田 啓一 大島 恵一

高温ガス冷却炉の開發研究が各国で進められており、我国においても平均管炉の考案がなされてゐる。この炉の冷却ガスとしては、主としてヘリウムガスが用いられ、循環して再使用される。従つて炉を出たヘリウムガスは核分裂生成物を含んでおり、この生成物の除去は炉の安全運転、中性子経済などの観点から必要となる。ここでは主なる核分裂生成物であるフリプトン及びキセノンのヘリウムガスからの分離について行った実験について報告する。

実験はガスフロマトグラフと同様な方法で行ひ、試料は ^{235}U 及び ^{135}Xe を用ひ、検出は井戸型シンチレーション及びプレートカウンターで行ひ連続的に記録させた。用ひた ^{135}Xe は100mcと約1000倍にヘリウムで薄めたものである。また ^{135}Xe は CO_2 をJRR1で照射し、ヘリウムガス中で硝酸で溶解させ、ヘリウムガスで追い出し苛性カリ、ピロガロール、シリカゲル、液体窒素で冷却したガラスウール充填トラップで精製した後、液体窒素で冷却した活性炭トラップに集めて使用した。 ^{135}Xe の確認は256パルスハイト分析計で行つた。カラムはガラス製で10mmφ×500mmのU字管を用ひ、吸着剤としては活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、モレキュラーシーブ4Aの各10×ツシュのものを窒素及びヘリウムガス気流中で加熱し乾燥して用いた。流速は毎分500ml及び800mlで、温度は70°Cから-110°Cの範囲で測定した。

Browningらのよれば理論段数式から導かれた流出曲線の式は次のように示される。

$$P = \frac{N^N A F^{(N-1)} t^{(N-1)}}{(N-1)! (Km)^N} e^{-N F t / Km}$$

ここでPはキャリアガス中の試料ガスの濃度(atm)、tは試料注入後の時間(min)、Fはキャリアガスの流速(ml/min)、Aは試料ガスの量(ml)、Nは理論段数、mは用ひた吸着剤の重量(g)、Kは吸着平衡恒数(ml/g)である。流出曲線のピークに達する迄の時間 t_{max} は $dp/dt = 0$ とおくことによつて得られ、次の式が導かれる。もしNが十分に大きければその次の式となる。

$$t_{max} = \frac{(N-1) Km}{NF} \quad K = \frac{F t_{max}}{m}$$

実験結果はこの式を用ひて、温度、吸着剤を変えた場合についてKを求め縦軸に $\log K$ をとり横軸に $1/T(K)$ をとつたグラフに示すと各吸着剤について直線が得られた。また t_b/t_{max} の値もカラムの長さを変えた場合について表示する(t_b は破過時間(min))。これらの結果からフリプトン、キセノンのカラムに保持される時間が判るので、decayによるこの放射線ガスの除去量や吸着による除去用トラップの切替時間も決定するところである。

W.E. Browning, C.C. Bolta : ORNL-2116 (1956).

R.D. Ackley, R.E. Adams, W.E. Browning : TID-7593, 199-216 (1961)

武蔵工大¹⁾, 厚研²⁾。丸山芳明¹⁾, 夏目晴夫²⁾, 柴田長夫²⁾

イオン交換樹脂によるアルカリ金属相互の分離は W. E. Cohn¹⁾ 等が Dowex 50, HR 形樹脂を用い HCl を溶離液として初めて行っているが分離不完全であった。今, Kayas²⁾ は Amberlite IR-100, HR 形樹脂と同じく HCl を用いて Na, K, Rb, Cs を完全分離している。石橋³⁾等は Dowex 50-X8, HR 形樹脂, HCl 溶離液系で Rb と Cs の分離条件をバッチ法とカラム法でいろいろ検討している。この実験においては樹脂としては三菱ダイマイオン SK #1 を用い, HCl を溶離液とする Rb と Cs の分離条件についてさらに検討を加え NH₄OAc 水溶液による溶離も試みた。又 Ba(OH)₂ 溶液を溶離液とする粗製 Rb の精製について予備実験を行った。

まずバッチ法により分配係数 Kd の測定を行った。石橋等はバッチ法により分配係数 Kd を求め, Cs の分配係数 Kd_{Cs} は担体¹³⁷Cs の時より担体 CsCl 4.8 mg を加えた場合の方が大きいことを示している。一方 E. R. Tompkins⁴⁾ 等の報告によるのは希土類元素のときには担体がある程度以下の時分配係数 Kd はほぼ一定となり, それ以上になると担体量の増加とともに減少するところから明らかなである。そこで Rb 又は Cs の場合どの程度の量から分配係数 Kd が減少し始めるかを 0.5 N と 0.75 N HCl 溶液について求めた。実験結果より 0.5 N HCl 溶液における分配係数 Kd_{Rb} と Kd_{Cs} は共に 0.75 N HCl 溶液のそれより大きく, Rb 又は Cs が数 mg 増加するまではほとんど一定であり, さらに Rb 又は Cs が増加するにつれて減少を示した。また樹脂相が試料 Rb と Cs で飽和された場合の分配係数 Kd と分離係数 α を求めた。この場合 Rb と Cs の割合をいろいろ変えて行ったが, その結果 0.5 N HCl 溶液の場合分配係数 Kd_{Rb} は 11.8, Kd_{Cs} は 16.1 とほぼ一定であり, したがって分離係数 α も 1.37 となり変化していない。次にカラム法により Rb と Cs の溶離曲線と求めた。イオン交換分離において分離すべき試料の量が用いるカラムの交換容量に対して十分小さく, 樹脂の粒度に対して溶離速度が十分遅ければ, 樹脂相と溶離液相と同一にイオン交換平衡が成り立つと分離は最良の条件で行われる。この操作見地からこの操作条件をえらんだ。粒度 100~300 μ の HR 形樹脂, 0.8 cm φ × 20 cm のカラムを使用した。試料は比放射能 10 mc/g の ⁸⁶Rb と無担体 ¹³⁷Cs で, 0.5 N と 0.75 N の HCl をより流速約 0.2 ml/min にて溶離を行った。又担体として Rb 10 mg を加え, 0.5 N HCl による分離も行った。以上了った溶離曲線より求めた分配係数 Kd と分離係数 α を Table 1 に示す。Table 2 はバッチ法より求めたものである。

Table 1. カラム法による分配係数 Kd と分離係数 α

	溶離液の濃度		
	0.5 N		0.75 N
試料	⁸⁶ Rb	¹³⁷ Cs	⁸⁶ Rb, ¹³⁷ Cs
Kd _{Rb}	45.1	37.5	23.3
Kd _{Cs}	61.3	54.4	36.3
α	1.36	1.46	1.28

但し ⁸⁶Rb は比放射能 10 mc/g のものを ¹³⁷Cs は無担体を使用

Table 2. バッチ法による分配係数 Kd と分離係数 α

	HCl 溶液の濃度	
	0.5 N	0.75 N
Kd _{Rb}	43.0	25.4
Kd _{Cs}	52.6	35.5
α	1.32	1.29

但し Rb は比放射能 10 mc/g の ⁸⁶Rb と Cs は無担体 ¹³⁷Cs を使用

この結果から明らかである。分配係数は0.5 NH₄Cl の時 1.36 と有り 0.15 N の 1.18 より大きく実験と適当と思われず。又分配係数 K_d はバッチ法より求めた値と誤差以内にて一致してゐる。担体 10 mg を加えた場合同じ濃度の遠心液の微量の Rb と Cs の場合と比べて分配係数 K_d は小さくなり、流出がはやくなつてゐる。次に NH₄R 形樹脂に遠心液として NH₄OAc 水溶液を用いた Rb と Cs の分離を行った。使用したカラムは 200~300 × シュ、NH₄R 形樹脂、0.8 cm φ × 20 cm で 0.15 N NH₄OAc 水溶液により流速 0.18 ml/cm にて遠心した。試料は比放射能 20 mc/g の ⁸⁶Rb と無担体 ¹³⁷Cs を用いた。遠心曲線より分配係数 K_d Rb は 47.1 K_d Cs は 52.5 分配係数は 1.12 と有り分離効果はかえりて良くない。

最後に 2.6% の Cs を含む 27 mg の粗製 Rb の精製の予備実験を行った。200~300 × シュ HR 形、0.8 cm φ × 5 cm のカラムに粗製 RbCl を通して既知量から承認したオニカラムに 200~300 × シュ HR 形、0.8 cm φ × 20 cm のオニカラムを接続させた。遠心液として 0.1 N Ba(OH)₂ 水溶液を用い流速 0.19 ml/cm までオニカラムに通し、その流出液は直ちにオニカラムに通す。Rb や Cs は Ba より樹脂に対する吸着力がかなり小さいので水酸化物として遠心した HR 形

Table J. 各フラクションにおける Cs の含有率

フラクション	⁸⁶ Rb の放射能 cpm	Rb mg	¹³⁷ Cs の放射能 cpm	Cs mg	Cs/Rb × 100	Cs の含有率 %
1	120	23.1	15	0.069	0.299%	0.299%
2	210	40.4	39	0.179	0.443	0.391
3	245	47.2	90	0.414	0.877	0.596
4	246	49.4	150	0.690	1.46	0.855
5	241	46.4	197	0.906	1.95	1.10
6	240	46.2	310	1.43	3.10	1.47
7	244	47.0	370	1.70	3.62	1.81
8	150	28.9	350	1.61	5.57	2.14
9	0	0	210	0.965	~100	
10	0	0	20	0.368	~100	
計	1696	326.6	1811	8.53		

樹脂の前端に吸着するオニオニカラムの前端はつきりした吸着体と形成し、不純物 Cs は試料吸着層の上部に濃縮された。放射能は流出液に認められたから 5 ml のフラクションに分割してとり、その放射能から Rb と Cs の量を求めた。Table J をその結果を示す。

* 例之は 0.855% とはフラクション 1 から 4 までと、本場産 Rb 中の Cs の含有率

参考文献 1) W. E. Cohn, H. W. Kohn; J. Am. Chem. Soc., 70, 1986 (1948).
 2) G. Kayas; J. Chim. Phys., 47, 408 (1950).
 3) 藤原義、藤永不二、小山昭夫、内藤義二; 分析化学, 10, 116 (1961)
 4) E. R. Tompkins, S. W. Mayer; J. Am. Chem. Soc., 69, 2859 (1947).

東北大学 後藤秀弘, 鈴木進, 井上泰

放射性廃液処理, 核燃料再処理のために化学に適用する目的で, 現在迄はリン酸スズイオン交換体といふ名の条件下で合成し, 合成法と組成, 交換容量及び化学的安定性の関係などを求め合成の最適条件を得た。またアルカリ金属の相互分離, 核分裂生成物溶液の除去などについても検討し, 良好な分離性を有するところを, 有力な放射能除染剤として使用し得ることを見つけたので, 今回はさらに詳しくその基本的性質——特に放射線及び熱処理の影響——について詳しく述べたのでその結果を報告する。

使用した試料は2水分子の検討の結果, 物理的性状, 交換容量, 合成の効率から考へて最適と考へる $S_{m}: PO_4 = 1:2$ の割合に混合して得た $PO_4/S_{m} = 5/4$ の組成比を有する半透明状のものである。

1. 滴定曲線 約0.1Mのイオン強さに保ち水酸化ナトリウム溶液で滴定曲線をとったところ, 明瞭では無いが2つの変曲点を有する曲線が得られ, かくとも2種の酸性基の異なった交換基が存在すると推定される。

2. 放射線の影響 乾燥状態, 水及び7-N硝酸中で約 1×10^9 レントゲン/照射した, 升量はもちろんのこと, 滴定曲線及び交換容量にも著しい変化はみられなかった。また, NaとCsの分離性も照射前とほぼ同様であり, 2つの程の照射では何等影響を受けなことが明らかとなった。

3. 熱処理の影響 常温から800°Cにわたって示差熱分析を実施した。80°Cから340°Cにわたって中の広い吸熱ピークがみられるが, これは20%程度の交換体に含まれている吸着水の脱水によるものと考えられることが出来る。340°C以上では何等発熱及び吸熱は起らず, 800°C迄は分解, 変態などは起らないと推定される。次に恒量に於ける110°C, 208°C, 320°C, 410°C 及び熱処理をしたところの温度で18.2%, 21.9%, 23.3%, 27.6%の減量がみられた。K⁺によるH⁺の滴定曲線の tailing がやや著しくあるが, 交換容量は110°Cで処理したものに比べて室温で乾燥したものに比べ, 殆んど変化してはいない。しかし208°Cで処理すると半減する。また, NaとCsの分離性は110°Cで処理したものに比べ, 著しく悪くなり, 特に大部分のCsが濃硝酸によっても分離されないのは注目すべき現象である。

4. その他 X線及び電子線回折による構造解析, 交換速度, 各種金属イオンのK_d値, 合成効率, 比重の測定なども行ったのでこれらについても併せて報告する。

東北大理. 静岡大放射化研

塩川孝信, ○長谷川 啓彦

1. 含水アルミノ珪酸塩, アルミニウム, タングステンの酸化物, リン酸セルローズの各交換体を放射線廃液処理および放射性同位体の分離などの適応性を検する目的で交換体について基本的な性質及び耐放射線, 耐熱などの特性を既に報告してきたが, しかし含水アルミノ珪酸塩, アルミニウム, タングステンの酸化物については交換容量, リン酸セルローズについては耐薬品性などにいづれも難点がある。今回は酸性およびアルカリ性いづれの溶液においても難溶性である交換体としてリソリン酸チタニウムを取り上げ, 種々の合成条件下で調整処理されたものから交換体としての最適条件にあったものについて基礎的な性質を検討し, アルカリ金属の相互分離及び放射線の交換体に対する影響など実験結果をあわせて報告することとした。

2. リン酸チタニウム交換体の合成はつぎのよゝに試みた。15%塩化チタニウム溶液を一定の速さで攪拌しながら32%リン酸と12%塩酸の混合液中に徐々に加えながら室温にて沈殿を生成させ, 24時間後濾過したのち十分に水洗しデシケーター中で1週間乾燥した。チタニウムとリン酸の混合比は, $Ti^{4+}:PO_4^{3-} = 1:1, 1:2, 1:3$ (試料番号 R-1, R-2, R-3) のように試みそれぞれ交換体として取り上げた。この合成物は白い粒状で非結晶性のものであると推定される。粒度は100~200 μ 程度と推定され, 交換容量及び反応速度などの測定には, あらかじめ合成物を50°C, 5時間乾燥したものを用いて使用した。なおこのように乾燥して得られたリソリン酸チタニウムの室温乾燥時よりの乾燥減量は1gあたり0.013gである。それぞれの交換体について1N塩化ナトリウム溶液による水素イオンの漏出量より交換容量を測定した結果, セシウムイオンに対し R-1: 1.80, R-2: 1.85, R-3: 2.20 meq/g となりチタニウムに対するリン酸の混合比によつて著しい交換容量の変化は認められなかつた。今までの試みからみてイオン交換体には比相当高い交換容量を示すことが明らかとなつた。合成収率は R-1 < R-2 < R-3 の順に大きくなる結果を得た。滴定曲線をとつて調べた結果弱酸性陽イオン交換体で交換基は2種以上あることが推定された。交換体0.5gをとつて水20mlに懸濁したときのpHはいづれの交換体も同程度であつた。交換反応が平衡に達するに要する時間をアルカリ金属について調べた結果いづれの金属も約10分程度で交換が平衡に達することがわかつた。水素イオンに対するアルカリ金属イオンの選択性は $Li < Na < K < Rb < Cs$ の順である。pHの異なる溶液を調整しpHによる選択性があるかを調べた結果, セシウムについてはpH2以上の溶液に対して一定した交換容量を示すことがわかつた。次に放射線による交換容量の変化は10⁷r程度で微量では殆んど変化しない。この交換体2gを1.26cm²×10cmのカラムとしアルカリ金属の相互分離を試みた。溶離液として硝酸アンモニウムを種々の濃度に調整したものを2行の試みをした結果などを併せて報告する。

2A17

「フェロシアン金属塩と主成分とする無機イオン交換体における¹³⁷Csの捕集」

日本原子力研究所*

荻原製作所**

石原健彦* 見塩現行** 鴨志田* 厚 角谷春三**

Vermiculite や Zeolite などの無機イオン交換体を使って Cs の捕集分離の研究が数多く行なわれているが、核燃料再処理廃液のような強酸性、高塩濃度廃液からではその性質上 Cs と効率良く捕集できない。演着らは強酸性、高塩濃度溶液から交換吸着法で Cs を捕集する目的でフェロシアン金属塩と主成分とする無機イオン交換体を作り、Na、Ca、Al などの塩溶液および硝酸酸性溶液から Cs と吸着捕集する実験を行なった。

〔実験〕 フェロシアン金属塩と主成分とする無機イオン交換体はフェロシアン化カリウムに硝酸ニッケルまたは塩化銅を水溶液中で加えて出来た泥状物に基材としてベントナイトおよびポリアミド系の高分子凝集剤と適量加えてよく攪拌後 -20°C 程度で凍結させ、再び融解すれば粒状固体として水と分離するのでこれを 80°C で乾燥して使用した。

Cs の交換体に対する分配係数の測定は 1~2 μC の無担体 ¹³⁷Cs と含む水溶液 300 ml に交換体 5 g を加え攪拌機 (Jar tester) で 24 時間攪拌し吸着平衡に達した後、水溶液の放射能を測定し吸着量を求めて分配係数を算出した。また一方 Cs の担体と加えたものについて同様な実験を行ない水溶液の放射能を測定して Cs に対する交換吸着能を求めた。

〔結果〕 (1) このバッチ法における除去率と時間との関係は 1 時間で約 80%、3 時間で 95%、24 時間で 99% 以上である。

(2) 水 (pH=7) からの Cs の分配係数は 5×10^4 %g、交換能は 1.2 mg/g であった。Vermiculite Zeolite と比べて分配係数は 2 ケタ程度優れ、交換能は同等またはそれ以上である。

(3) Vermiculite などの無機イオン交換体では酸の影響を受け易く、1N 硝酸溶液中からの Cs の分配係数は 10~100 程度であり、1 オン交換能も数十分の 1 に低下するが、この新交換体では、0.5N 硝酸溶液からでは 9×10^3 %g、3N で 5×10^3 、交換能はいずれの溶液中でも 1.2 mg/g と良い値を示し、強酸性溶液から中和せずに充分 Cs と捕集できることがわかった。

(4) 硝酸ナトリウムについては Vermiculite などでも比較的影響を受けにくい。3N 程度では分配係数が著しく低下する。これに反し、新交換体では 6N 溶液からでも 3×10^4 %g の値を示し影響を受けにくい。

(5) 硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム溶液からでも 0.5N で 9×10^3 %g、3N で 2×10^3 、6N で 1.5×10^3 の分配係数と示し、2価、3価の陽イオンにも妨げられずに Cs だけと非常に選択的に交換吸着することがわかった。

(6) なおセシウムの担体と加えセシウム濃度と 10^{-5} 、 10^{-7} 、 10^{-9} 、 10^{-2} 、1/2 とした場合の分配係数はそれぞれ 4×10^4 %g、 3×10^4 、 9.5×10^3 、 1.5×10^2 であった。

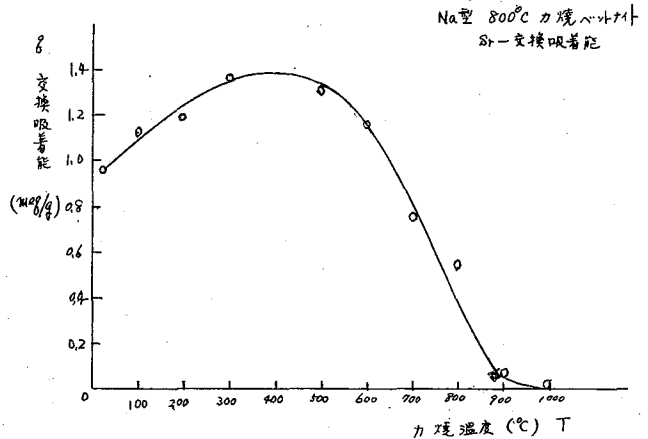
京都大学

岩井重久 大塩敏樹 北尾高嶺

栗田工業総研

西土井 睦

ベントナイトは天然無機イオン交換体としてはその交換能が高い部類に属している。しかし膨潤性が非常に大きいので水中に微粒子となって分散する。高い交換吸着性を示すにもかかわらず水からの分別が困難であるため放射性廃液の除染にはあまり経済的な方法とはいえない。これを改善するためにが焼する事によって水中に分散しない粒状の吸着剤を作り得た。のが焼交換体によるセシウムイオンの交換吸着性がが焼温度と塩酸処理および性ソーダ処理による関係から検討した結果はすでに発表した。セシウムイオンにたいしては700~800°Cのが焼する事によって選択吸着性が甚しいことを発見した。しかしこれまでの実験は主として吸着平衡について検討してきたので固分テストに主眼を置いていた。が焼温度が700°C以下では水中に分散するため800°Cを下限温度とした。造粒法としては種々考へられ、筆者等は粗細物が20~60メッシュの粒子をもったベントナイト(豊順鉱業)を800°Cに電気炉中で30分間が焼したものを原試料とし、10% HClを1時間加熱処理(100°C)したものをH型、6% NaOHで1時間熱処理したものをNa型試料として各交換体のBreak Through Capacityの測定をおこなった。流速によって100% Break Through Capacityは大体一定であるものと考えうるが、漏出率(%)は非常に影響を受ける。そのため流速と(C/c)と処理液量の相関関係について実験式を求めなるべく実験をおこなった。同一ベントナイトを粉末(100~200メッシュ)にしてNaOH処理した試料についてSr(NO₃)₂を原液としてSrの吸着能と温度の関係と測定した結果次の図を得た。この結果からわかることは400°Cが焼かSrには最も有効であると認められ、これはセシウムにたいしては700~800°Cに最高値があるというT Tamura (ORNL)の結果とは異つたものとなった。



広島大理

○山本勇麿

木曾義之

中林清治

目的： 著者は先に濾紙電気泳動法によりラジオコロイド(R.C)の生成条件を追求しうることを報告した。(日化会15年会、1962年) R.Cについては①それが生成するのに放射能が必要であるかどうか、②共存する微量の不純物がどのような影響を与えているか③トレーサー濃度より生成する化学種をコロイドと云い得るかどうか等の問題が未解決である。今回は濾紙電気泳動法と濾紙による濾過法を併用して、上記の点に主眼目を置いて実験した結果、得られた知見を報告する。

実験： 核種は Ba^{140} , Sr^{90} より夫々濾紙電気泳動法によって分離した La^{140} , Y^{90} およびJRR-1により照射して得られた Sm^{153} の低濃度のものを使用した。手製の多管式四塩化炭素冷却装置により200V/30cm, イオン強度0.1(NaCl), 50 min.の条件で泳動させ、G.M.カウンター下の走査法ならびにラジオオートグラフを併用して泳動距離を測定した。

結果： ①(1)非放射性La(硝酸塩) 5×10^{-2} , 5×10^{-3} および 5×10^{-4} Mの溶液について、pH1~9において濾紙電気泳動を行ったのち、各濾紙をJRR-1により1hr照射した場合と、C.F.の La^{140} に担体を加えて上記と同じ条件において電気泳動を行った場合とについて夫々泳動度-pH曲線(U-pH曲線)を作成し比較した結果、その形には両者について殆んど差異が認められなかった。(2)更に、Smの $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Mについて非放射性のものを濾過したのち、濾紙を照射した場合と、 Sm^{153} とについて、夫々濾紙吸着量-pH曲線(F-pH曲線)を作成し両者を比較した。以上の結果より、溶液中よりR.Cが生成する場合には放射能は殆んど影響しないように思われる。

② Y^{90} (C.F.)について、(1)不純物として $Fe^{3+} 10^{-4}$ M(硝酸塩)を加えたもの(2)通常の手法(3)各pHに調節した溶液をあらかじめ2~3回濾過したのち Y^{90} の微量を加え一定時間(30分)後に濾過したものの三者についてF-pH曲線、U-pH曲線を作成比較した。夫々の濾紙に対する最大吸着率を示すpHは、(1)pH>6.4(98%) (2)pH \approx 7.0(90.8%) (3)pH \approx 5.2(78%)であり(1)のF-pH曲線は僅かに酸性側へずれる。 Fe^{3+} が存在する場合には、 Y^{90} の吸着率にかなりの影響を与えるが、F-pH曲線の形には殆んど影響を与えない。

③YおよびLaのU-pH曲線について、C.F.の場合と担体を加えた場合とを比較すれば、C.F.では立上りがシャープであるが核種の濃度が高くなるにつれてU-pH曲線はゆるやかとなり、且C.F.の場合よりもアルカリ側の方へ移動する。これは濃度が高くなるに従って、コロイド性が現れて電気泳動性を示すものと考えられる。またU-pH曲線と濃度との関係は、水酸化物の溶解度積より計算された孤殻開始pH-濃度曲線とは逆の傾向を示す。これは、トレーサー量の低濃度においても、溶質は完全解離しているのではなく、依次に重合したヒドロキソ錯体の生成を示唆するものであり、このような化学種がR.Cの本体であると考える。

広島大学理学部
大阪大学工学部

○木曾義之・山田逸子・山本勇麗・品川睦明

目的 演者らはさきに錯化剤の共存する場合の濾紙電気泳動度-pH 曲線 (U-pH 曲線) の解析を行い、曲線の中点の示す pH を ψS 値と定義し、数種金属の分離に対する最適条件を予測することが可能であることを報告した (木曾, 日化オ15年会 1962)。

最近, Schumacherらは焦炭クロマトグラフ法により, EDTAを錯化剤として数種の希土類元素の分離線を得ている。(Helv. Chim. Acta, 44, 1829 (1961)) しかし焦炭クロマトグラフ法においては, 多数の因子 (電圧, 泳動時間, 錯化剤の種類, 濃度, pH, 温度など) が複雑な影響を与えるのであるが, これらの因子のうち最も重要と思われる錯化剤の濃度および両極の pH の選択については未だ充分な基礎的検討がおこなわれていない。本研究では数種の R.E. について U-pH 曲線を求め, 通常の濾紙電気泳動法による分離の基礎的條件を明らかにしたのち, 焦炭クロマトグラフ法における最適分離のための両極における pH は U-pH 曲線より得ることを明らかにし, これを実験的に確かめた。求められる ψS 値と相関関係にあることを明らかにし, これを実験的に確かめることを目的とする。

実験方法 装置としては既報の電源 (0~1000V, 500mA), 多槽式泳動槽を使用した。

試料は Y-90, Sm-153, La-140, Ce-144, などの各トレーサースケールの塩化物の塩酸酸性溶液で, 錯化剤としては NaCl でイオン強度 0.1 に調節した 10^{-2} ~ 10^{-4} M/L の EDTA 水溶液を支持電解液とした。操作法は先づ濾紙 (東洋紙 No. 50, 1cm x 40cm) をあらかじめ, pH 1~9 の範囲に調節した EDTA 溶液で一樣にしめらした後, 上述の試料約 0.005ml をキヤピラリーで各濾紙片の中央部に塗着 (巾 2~3mm) して, 塩化炭素冷却槽の中にとりつけ, 300V/30cm の加電圧で, 33分間通電後, これら泳動紙片を直ちに赤外線乾燥して, そのオートラジオグラムから, 泳動度-pH 曲線および分離状態を調べた。焦炭クロマトグラフ法による試料塗着中は約 3cm で, 加電圧 600~800V/30cm で 10~20分間の通電時間であった。

結果と結論 a. 錯化剤濃度の U-pH 曲線および泳動帯におよぼす影響

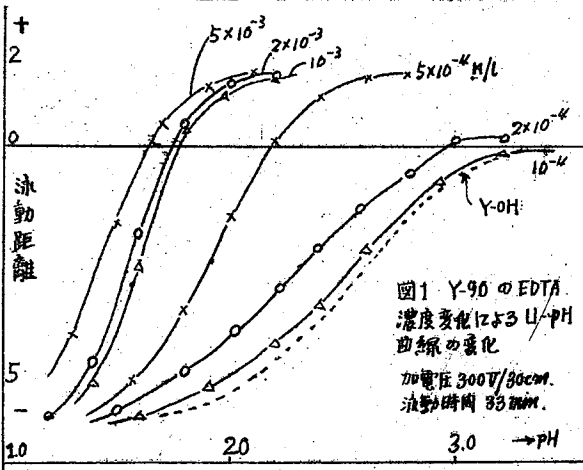
錯化剤の濃度は泳動金属イオン濃度と比べ非常に大であるにもかかわらず, その低下とともに図1に示すように U-pH 曲線は高 pH 側に理論曲線以上に移動し, また陽極側への泳動度は減少し, ついに水酸化物の U-pH 曲線と一致する。また泳動帯の中は錯化剤濃度の減少とともに, 拡がる傾向が大となる。したがって分離には錯化剤濃度 (5×10^{-2} ~ 10^{-3} M/L) が適当である。

b. 図2は各 R.E. の U-pH 曲線を示し, 各曲線の中点の pH を ψS とする。図より予想されるように各 R.E. の ψS の中間の pH を選べば, 各 R.E. の泳動度の差が最大となり, したがって最適の分離が得られるはずである。図3は 3成分混合試料の各 pH における分離状態を示し, 最適分離の pH は上記の各 ψS の間に存在することが判る。

c. 焦炭クロマトグラフ法の最適 pH 勾配

焦炭クロマトグラフ法では陰陽両極の pH 値が分離線の分解能および位置に大きく影響

する。陰陽両極の pH を種々変えて R.E 分離を試みた結果はつぎの通りである。陽極の pH は 2-b に得られた最適 pH に固定し、陰極の pH はそれと同じ及至はそれ以上可成り高くても分離線の位置にはほとんど変化は認められない。一方陽極では最適 pH より ±0.2 以上の変化があれば分離能は悪化し、分離位置は変化する。以上の実験結果より、錯化剤と試料金属イオンの錯定度が既知のときは μS 算出により、最適分離の選取が可能であることを分った。以上焦臭クロマトグラフ法によれば錯化剤濃度および最適 pH を選ぶことによつて安定度の接近した金属イオン相互の分離が可能であるための条件を明らかにした。



て安定度の接近した金属イオン相互の分離が可能であるための条件を明らかにした。

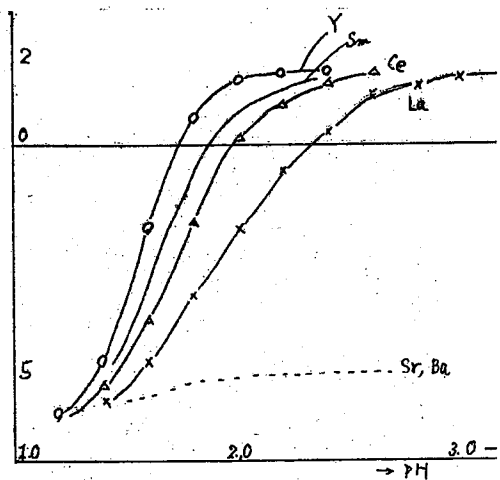
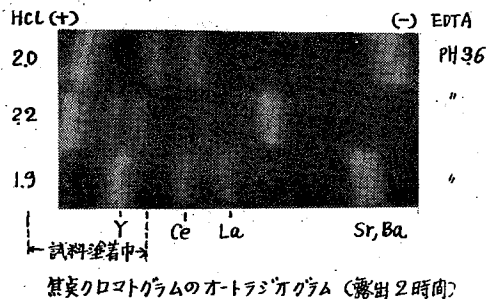
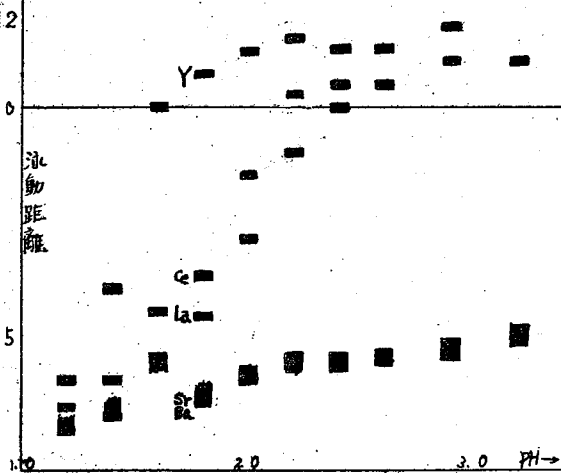


図3 混合試料の pH 変化による分離状態 (錯化剤 2.12 用)



原 研

亀本 雄一郎・萩谷 公子 山岸 滋

1 希土類元素の放射化分析についてはすでに幾つかの報告がなされている。しかし、いずれも希土類元素の相互分離が困難であるため、環状曲線と解析していくつかの希土類元素を定量しているに過ぎない。近年焦点クロマトグラフ法の研究により短時間で希土類元素の分離が可能となつて来た。演者らは担体存在下にも分離可能とするため口紙パイプ、棒状口紙紙などの使用の検討を行つたが今回はその基礎研究である通常のペーパークロマトグラフ用口紙を用いた希土類元素の相互分離について報告する。

2 ペーパークロマトグラフ用東洋口紙 No. 50 の中央部に希土類トレーサー溶液 0.1ml をミクロピペットで塗着する。この試料塗着の陽極側は 0.01N 塩酸溶液 (PH 2.0), 陰極側は 0.1M クエン酸溶液 (PH 4.4) で一様に浸した後泳動槽に、両極槽内の口紙の長さが 20cm に作る様にこの口紙をセットし、 $1000V/30cm$ で 20 分間通電する。通電後口紙片を泳動槽からとりはずし、直ちに赤外線ランプ下で乾燥した。口紙上の各種の分離線の位置は富士 X 線フィルムによるオートラジオグラムから決定する。

3 分離線に影響をあたえると思われれる諸条件を検討した。

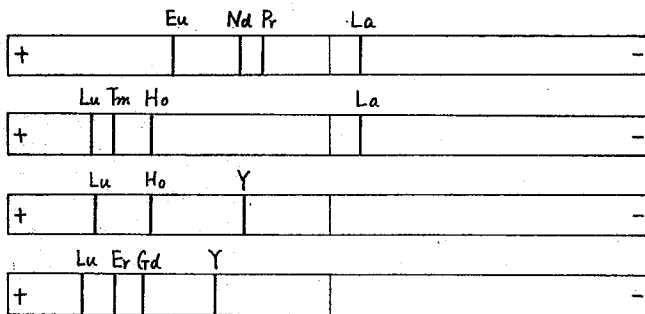
硝酸根の影響: トレーサー溶液に種々の量の硝酸根を含ませて実験を行つたところ、硝酸根が多くなる程分離が不明瞭となり、また分離後の位置も変化する。

PH 勾配の影響: 塩酸の濃度, PH, クエン酸の PH をいろいろに変えて分離線の位置をしらべた。この結果 0.01N 塩酸 (PH 2.0) — 0.1M クエン酸 (PH 4.4) の時最良の結果を得た。

通電時間の影響: 通電時間を 5 ~ 25 分に変化させて分離後の位置をしらべたところ、5 ~ 15 分では分離線の移動が比較的早く、20 ~ 25 分ではほぼ同一の位置に分離線を示した。

そこで通電時間として 20 分間を採用した。

4 分離線の位置は希土類元素の軽い方から重い方に向つて順次に ⊖ から ⊕ の方に並び、軽い方ほど分離後の相互の間隔がせまくなる。クロマトグラムの一例を図に示す。

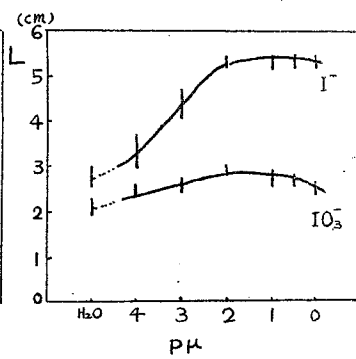
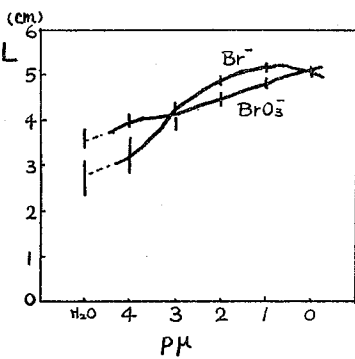
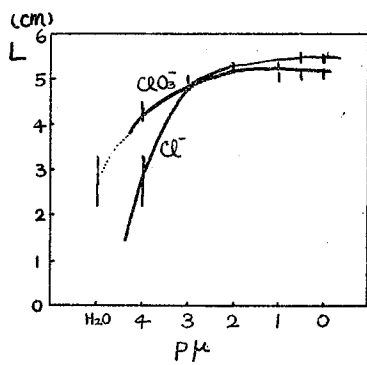
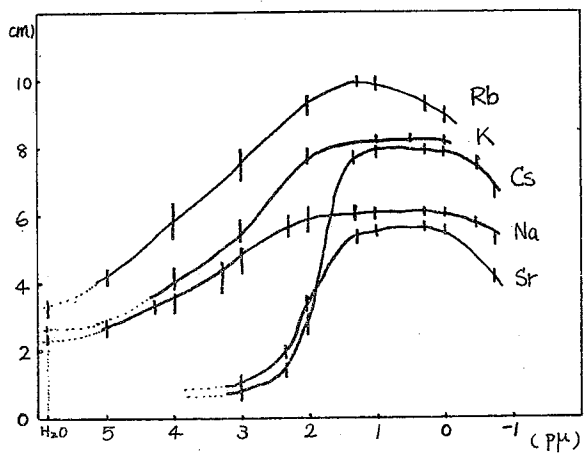


広島大理

○山本勇麗・木曾義之・青木達

目的: トレーサー量のR・Iを分離するのに沱紙電氣泳動法はしばしば都合よく用いられる。例えば演者らはBa-140, Sr-90よりC.F.のLa-140, Y-90を得るのに, ラジオコロイド法を用いたが, 沱紙電氣泳動法によつている。加電圧300V/30cm, イオン強度0.1(NaCl又はNaNO₃), 33.3min⁻¹, pH3~9でSr-90を泳動させれば, Sr-90は5.5cm泳動するがY-90は泳動しない。このようにして分けられたら, Y-90の附着部分を切り取り, 少量の塩酸又は硝酸に溶解すれば, 目的の形でC.F.のYが簡単に得られる。このさい, 演者らの試作した多槽式泳動装置を用いれば, 1回で20本の沱紙(巾1cm)上で分離することが出来, 高い放射能の核種が簡単に得られる。この沱紙電氣泳動法においては, 加電圧, 電流, 泳動時間, イオン強度, 錯化剤の種類および濃度, 温度, pH等の諸因子がイオン泳動度に大きな影響を及ぼすが, これ等の諸因子について逐一系統的に検討しており, その1部はすでに報告した。(日化第15年会, 1962年)今回はアルカリ, アルカリ土類, ハロゲン(ハロゲン酸)の各イオンについて, イオン強度の電氣泳動度に及ぼす影響について主として報告する。実験: 泳動装置, 泳動度の測定等は2A-19の場合と同じである。用いた核種は, 輸入したNa-24, Cs-137, Ca-45, Sr-90, Ba-140およびJRR-1により照射して得たK-42, Rb-88, Cl-38, Br-80, I-128等である。

結果: ① NaClでイオン強度(pM)を種々変化した場合の泳動距離との関係(U-pM曲線)を各核種について図に示す。(300V/30cm, 20分(および33.3分), 温度 $\approx 20^{\circ}\text{C}$.)アルカリイオンの場合, pM ≈ 0 で最大一定の泳動度を示すが, その順序はRb>K>Cs>Na>Srである。しかし, pMが大きくなるとCsの泳動度は急激に減少し, pM₃以上では殆んど無泳動となる。このU-pM曲線を利用すれば, 各アルカリイオンの分離が可能である。pMが ≈ 0 以下に減少すると何れの場合にも, 泳動度が減少する傾向を示すが, これはイオン間の相互作用が大きくなり, イオンが動き難くなるためと考えられる。pMが大きくなると何れの場合も泳動度が小さくなるのは, 沱紙に対する吸着性が増すためと電導性が小さくなるためである。アニオンの場合, ClO₃⁻, Cl⁻およびBrO₃⁻, Br⁻ではU-pM曲線に余り差異がないが, IO₃⁻, I⁻では大きな違いが認められる。何れの場合にも蒸留水枠でもかなり泳動することは興味深い。② Rb, Csについて, 濃度と泳動度との関係を調べた結果, 濃度が大きいほど泳動距離がやや増える傾向が認められるが, テーリングは少くなる。③ Ca, Sr, Baでは, pH_{1/2}以上で無泳動となるが, これはR.C(ラジオコロイド)の生成によると思われる。この時錯化剤としてEDTA, ケエン酸, 酒石酸を加えた場合のU-pH曲線より, これらを分離する基礎的条件を考察できる。④ その他, イオン強度の影響を更に詳細に検討するため, (NaCl), Na₂SO₄, CaCl₂, CuSO₄等と支持電解質としてU-pM曲線を作成してその影響を検討した。



阪大工

品川 睦明 大吉 昭 大古 優美子

放射性アルカリ金属核種 ^{24}Na , ^{40}K , ^{86}Rb , ^{137}Cs に対し、種々の陰極剤を用いて焦臭クロマトグラフ法を行い、それらの挙動を調べた。

陰極剤として用いたものは次のものである。乳酸、乳酸+アセチル、テトラアルデヒド、塩化アセチル+アセチル、EDTA、NTA、フェール+塩酸、p-アミノフェール、サリチルアルデヒド、STP、塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム。これら陰極剤濃度は0.05~1Mとし、陽極剤はすべて0.1M塩酸を用いた。通電時間は10~15分、電圧勾配は500V/22cm~1000V/22cmで行った。

1) 乳酸を陰極剤とするとき、アルカリ金属イオンは速かに移動し、短時間で陰極槽中に泳動して入る。乳酸にアセチルを加え(pHは3.9)で行えば、移動度は著しく小さくなり、良好な焦臭化を示す。しかし相互分離は行われぬ。

2) $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{CO}$ では各イオンとも移動距離は小さいが焦臭化は良好であり、特にCsはよく焦臭化する。ただし混合試料よりの分離はこれによつて行われぬ。

3) $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ ではCsを除きほとんど着臭に残り、Csのみが僅かに負移動して焦臭化する。

4) EDTAでは各イオンともよく移動し、焦臭化は良好である。特にNaとK, Rb, Csの分離が完全に行われる。

5) NTAでは特にNaの焦臭化がよくなる。NaとK, Rb, Csの分離はEDTAよりさらに良好である。

6) フェール+塩酸ではCsの焦臭化は良好であるが、他のイオンの焦臭化はよくない。

7) p-アミノフェールでは大体フェールに似た挙動を示すが、フェールよりも一般に焦臭化はよい。

8) サリチルアルデヒド。これはアルカリ金属とキレート化合物を作るものとして知られており、全般によく焦臭化するがアルカリ金属相互の分離は困難である。非イオン性のため、NaOHで少し導電性を与えた。

9) STPではCsは2~3種の分離帯を示す。

10) KClO_4 ではNaと他のイオンの分離が可能である。しかし、Naは焦臭化線から陰極側へかけて連続的にテーリングする。

11) NaClO_4 は KClO_4 と同様の焦臭化を示すがNaと他のイオンとの分離はできない。

以上のようにアルカリ金属は一般に錯イオンを作りにくいものとされているが、焦臭クロマトグラフ法によって有意の差を生ずる程度の場合を認めることができた。この事実から直ちに錯イオンの生成を論ずる事はできないが、単イオンの電気泳動と異なる点からして、いわゆる複塩化イオンは弱い錯体をつくるものと考えられる。ただし本法では現在までのところNaと他のイオンの分離は可能であるが、K, Rb, Cs相互についてはそれぞれが単独で移動する際その移動距離に若干の差があるが、それらを混合した試料について相互分離はまだ成功してはいない。

阪大工

品川睦明 大吉昭 大吉優美子

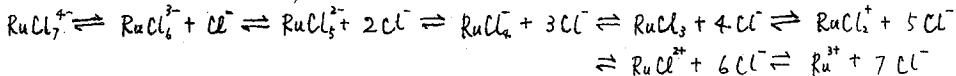
- (1)分離後において、焦臭化現象に錯化剤加じのようになんぞしているか、錯化剤イオンあるいは分子か、濾紙ストリップ上にどんな状態で分布しているかを知るために、 $\text{H}_2\text{P}^{\text{O}}_4$ を錯化剤として展開した後オートラジオグラフによって、錯イオン、リン酸イオンの分布状態を検討することを目的とする。
- (2) $\text{H}_2\text{P}^{\text{O}}_4$ を含む 1.0 M のリン酸を錯化剤とし、 0.1 M HCl を錯解離剤として用いた。試料としては、リン酸とよく錯化する γ -鉄を用いた。その焦臭化位置は $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ による発色により検出しこの位置とリン酸の分布の関係をオートラジオグラムと比較検討した。実験条件は 15 mA の定電流とし、電位勾配は通電中に $23 \sim 32 \text{ V/cm}$ の間に変化した。分離状態に影響する因子と考えられる pH 勾配および通電時間を変化させてその効果を検討した。錯解離剤を一定に保ち、錯化剤の pH を水酸化ナトリウムにより $0.8, 2.7, 5.2, 7.0, 10.7$ と変化させ pH 勾配を与えた。通電時間は、 $5, 10, 15, 20$ 分とした。
- (3) γ -鉄のリン酸錯体には正負あることが知られている。 $\{\text{FeHPO}_4^+, \text{Fe}(\text{HPO}_4)_2\}$ 。 γ -鉄の焦臭化位置とオートラジオグラムとを比較すると、正負両錯体の示す鉄の発色位置は明らかに黒化しており、リン酸根の集まっていることが分る。他の部分の黒化状態、すなわち錯化剤の分布の状態については、濃度勾配に簡単な規則性を見出すことは出来なかった。しかし着臭位置より正域にはほとんど背景の黒化はなく、負域では明瞭な背景の黒化があることはめざましい。錯アニオンの線と錯カチオン帯の間は、ほとんど黒化していないが、この部分は呈色反応によると、極く僅かながら γ -鉄の存在を示している。このことは移動によって平衡がずれ、錯アニオンの解離してできた Fe^{3+} がリン酸根の供給が不足しているために、再び錯塩を形成すること加えず、徐々に陰極側へ引寄せられつつあるものと考えられる。鉄の焦臭化位置のほか、それよりすと陰極側で黒化の著しい部分があるかこのわけは、アルカリの焦臭化に関係があるものと考えられる。通電時間を変化させて見ると、錯アニオンの移動度は錯カチオンのそれに比して大きい。なお錯アニオンは線杯のみであるが、錯カチオンは時間の経過とともに徐々に帯の中が拡がってくる。黒化度もそれに従って変化する。また pH を上げるに依り、元素帯中のせまい錯アニオンの焦臭化にはほとんど影響はないが帯中の広い錯カチオンの方は徐々にせままって焦臭化が進行する傾向をみす。黒化度もそれに従って変化するが著しい変化はない。以上焦臭化現象には錯化剤加せずなんぞしていること、また錯化剤のリン酸イオンは通電時間を増加させても正域にはほとんど分布するに至らないことが分った。

阪大工 近畿大原研

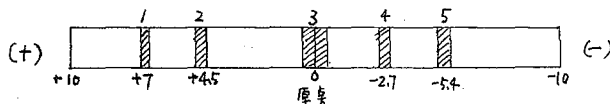
品川 睦明 大寺 昭 永井 君子
古島 一 敬 山本 巖

放射性ルテニウム ($^{106}\text{RuCl}_3$, 8 M HCl 溶液) を試料とし HCl - NaCl 系による焦炭クロマトグラフ法を行い、同時に行つたイオン交換法の結果と総合して Ru の化学形を検討した。焦炭クロマトグラフ法で陰陽極向に pH 勾配を与えない HCl - HCl 系による場合、焦炭化は明確でないが、HCl - NaCl, HCl 系 (pH 勾配 0.3/22 cm) では明確な共存化学種の分離が可能となり、試料溶液の pH 1 ~ 2 の範囲でそれぞれ 7 ~ 9% のオニオン形、30 ~ 40% のオニオン形、4 ~ 7% のオニオン形のように pH と共に増すもののほか、2 ~ 1% のオニオン形、33 ~ 28% の非解離形のように減するものを検出し得た。試料の pH 1 ~ 2 の範囲では焦炭化位置はほとんど変化しないが、焦炭化は pH の増加と共に悪くなる。これらの化学形がオニオンであるかオニオンであるかを知るためリン酸ジルコニウム、水知酸化ジルコニウム、活性アルミナによる $^{106}\text{RuCl}_3$ 溶液からのルテニウムの吸着状態を調べた。その結果は、特に水知酸化ジルコニウムでは pH 1 から 3 に至る間にこの吸着量が著しく増加し、オニオン形の移行が考えられる。

Wyatt らによれば、3 種の Ru の化学形として次の如きものがある。陽イオンとして、 RuCl_2^+ , RuCl_2^+ , Ru^{2+} 。陰イオンとして、 RuCl_4^- , RuCl_3^- , RuCl_2^- , RuCl_4^- 。分子状として、 RuCl_3 。これらの化学種の間には、当然次の平衡が成立するものと考えられる。



次に焦炭クロマトグラフ法による分離図の一例を示す



放射能分布 7.7% 32.7% 32.5% 4.7% 1.8%

(放射能の残部は 1 と 2, 2 と 3 の間に分布している)

原液に残存する Ru は分子状 RuCl_3 であり、 Cl^- の濃度は大過剰であるから 4, 5 は Ru^{2+} よりむしろそれぞれ RuCl_2^+ および RuCl_2^+ と考えられ、移動距離についてもまた分布量についても陽荷電数に比例していることは興味がある。正側の 2 つの焦炭位置は上掲の 4 種のオニオン形のいずれかに相当するものと考えられるが、いずれの 2 つとも定め難い。しかし RuCl_2^+ , RuCl_2^- とすれば、おおよその純泳動距離の 86, 83% の位置にある。これが 100% に満ちるのは錯形成による Cl^- 濃度の局所勾配を生ずる焦炭クロマトグラフ法によるものと考えれば一応納得される。

名工試

甲田善生

〔目的〕 鉄共沈法は放射化学の分離法として古くから広く用いられて来た。その特徴は云々までもなく簡単、迅速と云う他の方法では代え難い長所にあるが、分離の性能が余り良くないため、最近では分離率の高いイオン交換や溶媒抽出法で置き換えられつつある。しかし、放射化学の実験書には鉄共沈法がしばしば採用され、放射性降下物の分析や核化学の研究で使用されることも少なくないので、この方法の再検討も決して無意義ではない。

著者は以前、 $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ の混合物から ^{90}Y を純度良く分離するために鉄共沈法、イオン交換法、溶媒抽出法の5種の分離法を比較検討したが、鉄共沈法だけが分離率が著しく劣っていた。この分離率を改善することはそれ以来の懸案であったが、最近、鉄を用いるピリジンの滴定定量の際に生ずる水酸化イオン=鉄の沈殿がきわめてさらさらしてきれいなので、これを用いて $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ の共沈分離を行なえばより高い分離率が得られる可能性があると思われたので以下の実験を行った。その結果、予想の通りこれまでの方々に比べ格段にすぐれた分離率が得られた。

〔方法〕 50°C のペーカーに無担体の $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ を約 $10,000,000$ cpm, ^{90}Y の担体として FeCl_3 溶液を Fe^{3+} として 1mg 相当量加え、これに必要に応じて K_2SO_4^- および $\text{Sr}^{2+}\text{Cl}_2$ 溶液適当量を加え、加温下にアンモニア水あるいはピリジン溶液を加えて水酸化イオン=鉄を沈殿させる。沈殿熟成後、これを 50°C の遠沈管にとり、2回遠沈洗浄し、濾過塔を用いて濾過し、濾紙上の試料をそのままステンレス試料皿に張り付けて放射能を測定した。放射能の測定には料研製100連GM計数装置を用いたが、分離後まだ ^{90}Y の減衰が小さい間は放射能が数百万カウントに達してそのままでは測定できないので、ジュラルミン板に直径 2mm および 10mm の穴をあけた絞り板を用い、かつ試料との距離を調節して、約 $1/1000$ および $1/50$ に計数値を減少させて測定を行った。この方法によると同一の測定試料で数百万カウントから数千カウントまでの広範囲な減衰を測定することができる。

上記の方法で分離された ^{90}Y の放射能を3~4日毎に測定し、減衰曲線を描く。 ^{90}Y の減衰が終り、 $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ が平衡すれば放射能は一定値になるので、この値の $1/2$ を混入 ^{90}Sr の量とし元の ^{90}Y の量で割って ^{90}Sr の汚染率を出した。この減衰法では 10^{-5} 程度の低い汚染率の場合には分離後平衡に達するまでに2ヶ月以上を要した。実験時間を節約するため分離した水酸化イオン=鉄をクエン酸アンモンにとかし、pHを調節して陰イオン交換樹脂塔に通じ、 ^{90}Y を吸着させ ^{90}Sr のみを溶出させて溶出液を液浸カウンターで計数する方法を検討中である。

〔結果〕 鉄共沈法の常法は $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ 溶液に ^{90}Y の担体として $\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3$ を、 ^{90}Sr の担体として $\text{Sr}^{2+}\text{Cl}_2$ を加え、加温して希アジモニア水で水酸化イオン=鉄を沈殿させて ^{90}Y を分離するのであるが、この実験では最初には $\text{Sr}^{2+}\text{Cl}_2$ を加えず ^{90}Sr については無担体の状態で希

アンモニア水で沈殿させた。この場合には ^{90}Sr も ^{90}Y もほとんど全部共沈し、減衰曲線はすくりに平衡した。この実験で K_2SO_4 を2%加えて共沈を起させると両者の分離が起り、 ^{90}Sr の汚染率は $1/10$ 程度に減じる。別に常法に従い、 $\text{Sr}^{++}\text{Cl}_2$ を加えて共沈させると汚染率は K_2SO_4 の場合の $1/2$ 程度であつた。 K_2SO_4 と $\text{Sr}^{++}\text{Cl}_2$ の両方を添加して共沈を起させると ^{90}Sr の汚染率はその何れよりも小さくなる。

ピリジンを沈殿剤に用いる時にはアンモニアの場合と著しく異り、 ^{90}Sr の担体も K_2SO_4 も加えず、 ^{90}Sr については全く無担体状態でも 10^{-4} 程度の低い汚染率が容易に得られる。これに K_2SO_4 を0.1~5.0%と順次加えて行くと更に ^{90}Sr の汚染率を減少して行き、 10^{-5} orderの分離率も容易に得られる。この場合も K_2SO_4 と $\text{Sr}^{++}\text{Cl}_2$ を共用するとその作用が重なり、汚染は更に少くなる。 K_2SO_4 2%, Sr^{++} 0.2mgでは 3.2×10^{-5} と云う低い値が得られた。ピリジンの場合、反応液を加熱せず常温で沈殿を行うと汚染率は1桁程多くなる。

これらの結果をまとめると次表の通りである。

No.	沈殿剤	K_2SO_4 量	Sr^{++} 量	共沈 ^{90}Y 量	共沈 ^{90}Sr 量	汚染率	備考
1	アンモニア	—	—	4,897,500 cpm	3,512,500 cpm	7.2×10^{-1}	
2	〃	2%	—	6,902,700 〃	577,300 〃	8.6×10^{-2}	
3	〃	—	1 mg	6,719,600 〃	250,400 〃	3.7×10^{-2}	常法
4	〃	2%	1 mg	7,028,500 〃	144,500 〃	2.0×10^{-2}	
5	ピリジン	2%	—	3,728,000 〃	2,566 〃	3.4×10^{-4}	常温沈殿, 遠心洗浄せず
6	〃	2%	—	2,657,000 〃	1,236 〃	2.3×10^{-4}	常温沈殿
7	〃	—	—	4,020,000 〃	1,101 〃	2.7×10^{-4}	
8	〃	0.1%	—	6,290,000 〃	396 〃	6.3×10^{-5}	
9	〃	1%	—	6,100,000 〃	232 〃	3.8×10^{-5}	
10	〃	2%	—	5,540,000 〃	231 〃	4.2×10^{-5}	
11	〃	5%	—	4,520,000 〃	167 〃	3.7×10^{-5}	
12	〃	2%	0.2 mg	5,500,000 〃	175 〃	3.2×10^{-5}	

これらの現象が起る原因については ^{90}Sr - ^{90}Y の側よりも水酸化ホウ酸の側に主な原因があると思われる。ピリジンが弱塩基なこと、沈殿がきれいなこと等から均一沈殿と類似の機構が考えられるが、ピリジンは最初から全量が存在すること、沈殿は速かに起ること、 SO_4^{--} の影響がかなりあること、効果の加減性があること等から必ずしも同一の機構ではないと思われる。

ピリジンと硫酸塩を用いる分離法はこれまでの方法に比べて格段にすぐれているので、今後分析ヤトレーサーの調製に実用されるものと思われる。

電電公社電通研[†] 茨城大文理[†]○ 工藤 訓[†] 久保田益充[#] 富永英子[#] 三村義昭[†]

1. 目的 従来、ホウフッ化水素酸を分析試薬に用いた例は少なく、アメリカシウムとプロメシウムの分離にケイフッ化水素酸の使用が報告されているのみである。演者らはトリウム、ウラン、核分裂生成物などからセリウムを沈殿分離する一方法として、ホウフッ化水素酸の使用を考へ、主としてセリウムとホウフッ化水素酸との反応によつて生ずる沈殿への種々の元素の共沈量について検討を試みた。

2. 種々の金属イオンとホウフッ化水素酸との反応 まず、単独の金属イオンまたは二種の金属イオンを含む溶液(担体10mg, 0.67N-硝酸酸性, 全容3ml)にホウフッ化水素酸(5%溶液4ml)を加えた場合の沈殿の生成状況について観察した。その結果、単独の金属イオンの場合ではランタン, セリウム(3価), サマリウム, トリウム, カリウムが沈殿するが、セリウム(4価), ジェコニウム, ウラニル, 鉄(3価), ルテニウム(3価), ストロンチウム, セシウムは沈殿しなかった。また、セリウム(3価または4価)と他金属イオンを組合せた場合、(例えばセリウム(4価)10mg, ランタン10mgをとり、0.67N-硝酸酸性, 全容3mlとし、ホウフッ化水素酸を加える)には沈殿を生ずるのに時間のかかる場合もあつたが、最終的にはすべて沈殿を生じた。以上の結果からセリウム(4価)と3価の希土類および3価または4価のセリウムと他元素との分離が可能のように思われたので、放射性同位元素を用い、適當な条件下でのセリウムの沈殿率に対する種々の金属イオンの共沈率について検討を試みた。

3. セリウム(4価)と希土類の分離 セリウム-144を含むセリウム(4価)の担体溶液に3価の希土類の担体溶液をとり、これにホウフッ化水素酸を加へ、一定時間放置して沈殿を生じさせる。生成した沈殿を遠心分離または口過して放射能測定試料を調整し、計数を行う。採取したセリウム-144の放射能との比較からセリウムの沈殿率を求めた。一方、この操作と平行して、セリウム-144の代りに他の希土類のトレーサー(ユーロビウム-152, プロメシウム-147)を加えた溶液を作り、上と全く同一の条件下で沈殿反応を行い、沈殿の放射能測定から希土類の共沈率を求めた。担体としてセリウム(4価)とランタンを用い、トレーサーとしてユーロビウム-152またはプロメシウム-147を用いた場合における沈殿の放置時間、沈殿時の酸性度、ホウフッ化水素酸の濃度、酸化剤の影響、ランタンの代りにサマリウムを用いた場合の影響などについて検討した。その結果、何れの場合もセリウムの沈殿率の増加とともに希土類3価の共沈率が増加してくる。そしてセリウム(4価)の沈殿率90%に対し、希土類3価の共沈率は15~30%となつた。なお、3価の希土類の相互分離についても検討したが、良好な結果はえられなかった。

4. セリウムと種々の金属との分離 セリウムと希土類以外の元素との分離について放射性同位元素を用い検討した。セリウム(3価)の担体溶液に他担体3価は担体10mgを合

放射性核種の溶液を加え、0.6N-硝酸酸性溶液とし、これに5%ホウフッ化水素酸の溶液4mlを加え、30-50分放置する。生じた沈殿を分離し、放射能測定を行い、採取した放射能との比から共沈率を求めた。セシウム-137、ストロンチウム-90、ルテチウム-106およびジルコニウム-95について行ったが、無担体および担体を含む場合でのセシウムへの共沈率はそれぞれ0.2%、0.5%（セシウム）；5%、13%（ストロンチウム）；2%（ルテチウム無担体）、19%、6%（ジルコニウム）であった。また、トリウムへの希土類の共沈についても検討したが、希土類の共沈率は11-24%であった。

京大理

藤永太郎・沢井外代士・森本 融

一般にRuの化学的挙動が複雑であることはよく知られており、この複雑性はRuが多くの原子価を持ち幾種かの酸化状態のものが共存すると同時に多くの錯体種を形成することによる。この点を解明するために演者らは得られた結果に基づいて一部報告したが(小山: 日化 52 1182 (61), 特に8.7.6頁の水溶液中における溶存条件及び共沈について, 藤永, 永井, 三上: 分析化学講演要旨集 B49 (62'), 37.7.22~25 (札幌), 特に塩酸酸性中でのRu(III), Ru(IV)の挙動について) 今回は(III), (IV)の溶存条件および安定性についての知見と, それらの $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への共沈について検討した結果を報告する。

装置ならびに試薬

放射性ルテニウム: Radiochemical Centre, Amersham の ^{106}Ru - ^{106}Rh を用いた。バッチ No. 34-111
三塩化ルテニウム: 三津和化学薬品製, 純度99.9%の塩を $(\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 稀塩酸に溶解し, 濃度Ru 1mg/ml のものを調製貯蔵液とした。Ru(III), Ru(IV)として供試するには後述の操作を参照)

その他の試薬: すべて特級品を用いた。

吸収スペクトルの測定: 島津製作所製自記分光光度計RS-20並みにBeckman分光光度計を用いた。

放射能の測定: Xトコ電機製GMカウンタ-(GM-132A, 窓厚1.95 mg/cm²)

Ru(III), Ru(IV)の溶存状態について

Ru(III), Ru(IV)は酸性溶液中では, 安定に存在しうる化学種であり, それらは溶液の組成に応じて錯イオンを形成しうるものと考えられている。塩酸酸性中でR.E. Connickらは(例として: J.A.C.S 52 3414 (61)) 錯体種を推定しRu(III)を RuCl_3 , RuCl_2^+ , RuCl^{2+} は, いずれも300m μ 近傍に吸収極大を持つことを見出している。演者らはさき一部報告したように, Ru(III)を濃塩酸中に溶解せしめるとRu(IV)が生成し, この物は400~500m μ にわたってブロードなピークを形成することを見出し, これを主体にして種々の酸化剤, 還元剤の効用について検討したが, 今回は, この内, 酸化剤として Cl_2 を還元剤として SO_2 を用い種々検討を加えた結果について報告する。すなわち前記 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶を単に純水溶液とした場合には新しく620m μ 附近に吸収を持つことが認められるが, 稀塩酸に溶解するとこの吸収が消失し480m μ 附近にピークが生じる。この様な現象を原子価と錯化状態を考慮しながら, 酸性, 中性, アルカリ性に分けて吸光度的に解析した。一例をあげれば, 酸性でRu(IV)をアルカリ性にし再び酸性側へ返しても変化がみられず逆に反し, 酸性でRu(III)の状態をアルカリ性にし再び酸性側へ返すとRu(IV)の状態になるものと考えられる。酸性溶液中でRu(III)は SO_2 の還元によって得られ, Ru(IV)は Cl_2 の酸化により定量的に生成する。

共沈実験操作

100mlのビーカーに, 一定量の放射性ルテニウムを含む0.1N塩酸酸性溶液(前記した方法によつ

て、3個あるいは4個に原子価を整えたRuの溶液を調製し、ml, 水10mlを入れたものを供試溶液とする。添加法の場合は、供試溶液のpHを整え新しく生成させた水酸化オキシゲン共沈殿 (Feとして5mgを含む)を添加し、よく攪拌したのち静置熟成する。不均一沈殿法の場合は、供試溶液に塩化オキシゲン(0.1N-塩酸酸性溶液Fe(1mg/ml)溶液5mlを加え十分攪拌したのち0.1N-NaOH溶液を加えpHを調節する。NaOHの添加量はピレットを用いて正確に読取る。以上のようにして得られた一定のpHに調整した溶液を10時間放置熟成せしめたのち遠沈分離し、上澄液1mlをステンレス製皿に分取して乾燥し、GM計数管を用いて放射能を測定する。共沈率Pは次式で求めた $(1 - \frac{A}{B}) \times 100 = P$ 、ここでAは添加Ru(C.P.M.)/全容量(ml)、BはC.P.M./上澄液(ml)

なお水酸化オキシゲン量と共沈率の関係も求めた結果、pH7.5でFe³⁺が1mg以上存在すれば、共沈率に変化がみられないことが分かったので以後の実験ではすべてFe³⁺量5mgを用いて検討を行った。又熟成温度も30°C以上ではアルカリ側で影響があると考えられるが5~30°Cの範囲では共沈率に変化は認められなかったのち以後の実験はすべて室温で行った。

4個のpHと共沈率の関係

無担体および担体を加えた場合について、添加法および不均一沈殿法による共沈を検討した結果が、いづれの方法においてもpH8以下では、ほぼ90%程度の共沈率を示すがpH8以上になるに従って漸次減少する。一般にCarrier freeの場合には担体の存在するときよりも共沈率は減少することが知られた。

3個のpHと共沈率の関係

3個の場合も同様、無担体および担体を加えた場合について、吸着および不均一沈殿法による共沈を検討した結果、いづれの方法を用いてもpH7以下では、ほぼ80%程度の共沈を示すことが認められたが、それ以上になれば減少し、pH11前後ではほぼ30~40%程度しか共沈しない。又4個の場合と同様に担体を添加すると共沈率が僅かに増加することも認められた。

前記した様に酸性において3個に調整したRuを用いてもアルカリ性溶液では4個に酸化されるものと考えられるのでpH8以上では実際は4個のRuの共沈を行っているものと推定される。

立大 理

奥野久輝・福家元・関戸清種
石森達二郎・水町邦彦

微量ルテニウムの各種沈澱への共沈を研究した。沈澱としては水酸化物、硫化物、塩化物、フッ化物、シュウ酸塩、ヨウ素酸塩をえらび、ルテニウムのイオン種としては $Ru(III, IV)$ および $Ru(III)NO$ をえらんで測定をおこなった。

方法： Ru^{106} をトレーサーとして含む $Ru(III, IV)$ および $Ru(III)NO$ の塩酸溶液または過塩素酸溶液に 1~5 mg の金属イオンを加えて全容 10~15 ml の溶液から沈澱を生成せしめた。沈澱生成前のルテニウムの濃度は $10^{-7} M$ 以下で pH, 熟成温度, 熟成時間等, 種々の条件で沈澱を生成させた。沈澱は遠心分離または濾過によって分離し, 溶液に残存するルテニウムを Ru^{106} (Ru^{106}) の放射能測定によって求め共沈率を算出した。

結果：(1) 水酸化物への共沈。鉄(III)またはアルミニウムを含む塩酸溶液にフッ化水素を加えて水酸化物を沈澱せしめ, 沈澱生成後の溶液の pH と共沈率との関係をしらべた。水酸化鉄への共沈は $Ru(III, IV)$, $Ru(III)NO$ とともに pH 4~9 の間で 94~99% である。水酸化アルミニウムへの共沈率は, $Ru(III, IV)$ は pH 5~7 で 85% 以上, pH 5.4 で 95% であるが, $Ru(III)NO$ は pH 5.2~8 で 95% 以上である。またマクロ量の $Ru(III, IV)$ および $Ru(III)NO$ 水酸化物生成と比較すると, 特に $Ru(III)NO$ に際してはマクロ量の場合に単独では沈澱が生成しない条件でも水酸化鉄へよく共沈するこゝがわかった。

(2) 硫化物への共沈。塩酸酸性溶液から銅(II), 水銀(II)の硫化物を沈澱せしめ, 塩酸濃度と共沈率との関係をしらべた。0.1 M 塩酸溶液からは $Ru(III, IV)$, $Ru(III)NO$ とともに共沈率 90% 以上を示すが, 塩酸濃度の増加に伴い, $Ru(III, IV)$ の共沈率はあまり変化がないのに反し, $Ru(III)NO$ のそれは明らかに減少する。0.1 M : 90%, 0.3 M : 77%, 1 M : 29%, 3 M : 19%。

(3) 塩化物への共沈。過塩素酸溶液にキャリアとして銀を加え, さらに過剰の塩酸を加えて塩化銀を沈澱せしめた。 $Ru(III, IV)$ の共沈率は 10% 以下であるが, $Ru(III)NO$ は塩酸濃度が低くまた常温で沈澱, 熟成すると共沈率は 70~80% を示し, 塩酸濃度の増加, 沈澱熟成温度の上昇にしたがって共沈率は減少した。

(4) ネオジムのフッ化物, シュウ酸塩, ヨウ素酸塩への共沈。過塩素酸溶液からこの3種のネオジムの塩を沈澱させ共沈率を測定した。フッ化物, シュウ酸塩への共沈率はいずれの場合にも数%程度であるが, ヨウ素酸塩には $Ru(III, IV)$ が約 76% のかなり高い共沈率を示した。

ルテニウム(III, IV)とニトロシルルテニウム(III)の分離

立大理

奥野久輝 石森達二郎 塩見玲子
三木瑛一

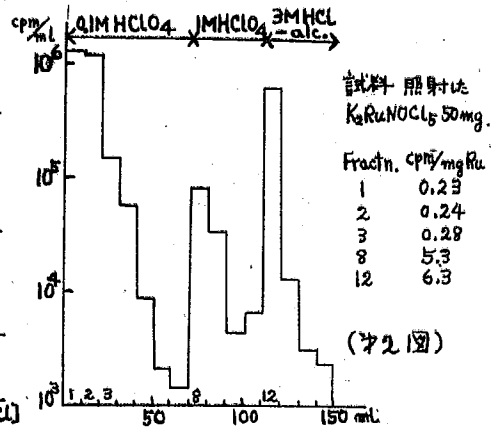
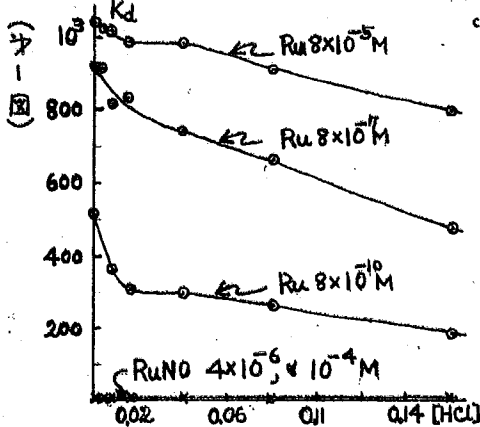
Ru(III)NO は Ru(III, IV) とその化学的挙動を異にすることが多く、またかなり安定なイオン種として存在するので、これら両イオン種の分離を試みた。塩素イオン濃度が低い過塩素酸溶液において、Ru(III, IV) は陽イオン交換樹脂(HR形)によく捕捉されるが、Ru(III)NO は殆んど捕捉されないことを見出したので、陽イオン交換樹脂を用いる分離を行った。

Ru(III)NO は合成した $K_2Ru(NO)Cl_5$ と、0.1M塩酸に溶解したもので、Ru(III, IV) は四酸化ルテニウムを塩酸-アルコール溶液に蒸留、溶液を蒸発乾固したものを過塩素酸溶液としたものを用いた。また ^{106}Ru によるラベルした両イオン種の試料溶液を用いた。ルテニウムの定量は、フエントロリン法、チオウレア法により、また放射性ルテニウムの測定はγ線シンチレーション計数によりおこなった。

陽イオン交換樹脂に対する吸着性 ^{106}Ru を含む試料溶液を蒸発乾固し、過塩素酸溶液に溶解、 $[HClO_4] 0.15M$, $[HCl] 0 \sim 0.16M$ の溶液として、これに Dowex 50, X-4 (HR形) を加えて K_d を測定し、塩酸濃度と吸着性の関係を見た。(Fig. 1) Ru(III)NO は陽イオン交換樹脂に殆んど吸着されない。Ru(III, IV) は $[HCl] < 0.01M$ では陽イオン交換樹脂によく捕捉され、1-2M のように高い塩酸濃度では殆んど吸着されなくなる。また吸着性は Ru(III, IV) の濃度と関係がある中で、Ru(III, IV) の濃度が低い程、吸着性が低い。

分離実験 - Ru(III, IV), Ru(III)NO を含む試料を過塩素酸として蒸発乾固、0.1M過塩素酸溶液とし、加熱してから陽イオン交換樹脂層(Dowex 50, X-4 3cc)に通し、0.1M過塩素酸溶液で洗浄して、Ru(NO)を溶出させ、吸着した Ru(III, IV) は 3M塩酸-エタノール(1:1)にして溶出し分離する。分離は殆んど完全に行われる。陽イオン交換体はや、架橋度が低いものがよく、また常温より 40~50°の方がよいことが分かった。

分離実験の利用として、 $K_2Ru(NO)Cl_5$ を熱中性子照射し、これを分離操作にかけた例を図示する。 ^{108}Ru の生成が考えられ、Ru(III, IV) 部分の比放射能が高いことが分かった。(Fig. 2)



* 東京教育大学理学部化学教室
 ** 群馬大学理学部化学教室
 *** 愛媛大学教育学部化学教室

○ 浜口 博* 細原 匠** 河津 訂明***
 光林 哲哉* 小沼 直樹*

1. 緒言 従来, Goldschmidt, Peters, Wedepohl, Onishi, Sandell, Borchert, Dybek 等の多くの研究者によつてスズの地球化学的研究が発表されて来た。しかし、これらの研究では定量結果に相当のばらつきがあり信頼すべき地球化学的データが得られていない。よつて汚染の心配がすくなく、優れた検出感度を有する中性子放射化分析を用いて信頼すべきスズの定量方法を確立し、あわせてスズの地球化学的データの集積に寄与する目的で本研究を行った。さらに、従来報告された地球化学的試料中のスズの定量値の相違は特に充分分析法と通常の化学的分解法をふくむ分析法との間にみられるが、この原因については、試料中のスズ石の分解法に問題があると考えられるので、硫酸分解法ならびに過酸化ソーダ溶融法を用いてこの試料分解の問題についても検討を行った。

2. 実験

a) 核種の選定。 定量に用いたスズ核種の核的データは、核種： ^{120}Sn 、存在比：32.97%、中性子放射化断面積： 0.14 barn 、生成核種： ^{121}Sn 、半減期： 27.5 hr 、崩変型及びエネルギー： β^- 0.38 MeV である。

b) 感度。 スズを JRR-1 で 1 日 5 時間 3 日 間断続照射し、以後 48 時間と経過して 30 cpm の β^- 放射能を得るために必要な μg 数は、中性子束を $3 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ とし化学収率を 50%、GM カウンターの計数効率を 10% とすると $2.2 \mu\text{g}$ である。

c) 照射条件ならびに測定装置。 風乾したケイ酸塩岩石粉末 (約 0.5g) ならびに海水 10 L 中のスズを約 30 μg 以上捕集した試料を小型のポリエチレン製カプセルに入れて Al 箔で包装、比較試料はスズ 414 μg を口紙の上にもまきポリエチレン製袋に封入、Al 箔で包装して両者と規定のポリエチレン製カプセル (33 x 75 mm) に収めて JRR-1 (中性子束： $3 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) 中で 1 日 5 時間 3 日 間断続照射した。用いた放射能測定装置は理研製 γ -ガスフロー比例計数装置である。

d) 試料の処理およびスズの汚染除去化学

(i) ケイ酸塩岩石試料の処理。 照射した岩石試料は約 1 日冷却した後スズ担体を加之次の二方法で分解を行った。その一は白金皿で硫酸による方法、その二は過酸化ソーダ溶融である。この二方法で得られた溶液に酒石酸を加えてスズを硫化物として沈殿させ、さらに汚染除去化学を行った。

(ii) 海水中のスズの場合。 スズを捕集した水酸化鉄照射試料はスズ担体を加えて塩酸に溶解し、酒石酸を加えてスズを硫化物として沈殿させ、汚染除去化学を行った。

(iii) スズの汚染除去化学。 概略は As, Cu を硫化物として除去し、Te のスキヤベンチンを行い、Mo, Sb を水素酸存在のもとで硫化物として除去した後、スズを SnO_2 としてマウント、カウンティングを行った。(詳細は講演にゆづる)

3. 結果 以上の操作によって得られた試料の放射能の壊変曲線と解析した結果は文献値とよく一致し化学収率は平均50%, 汚染除去化学に要する時間は岩石試料では6時間であった。 ^{137}Cs の線最尤エネルギーは0.38 MeVで測定ソースにおける自己吸収, 自己散乱の影響は多少あるが本法の化学収率はほぼ50%の標準値を示すから実用上は補正の必要はない。

3-1 岩石分解の問題を検討するため, 国際標準試料G-1および産久島花崗岩試料(Y-73)についてスズを定量した結果を他の研究例とともに表1に示す。

表1 G-1, Y-73 中のスズ含有量

Authors	G-1 (Sn ppm)	Y-73 (Sn ppm)
Chodos (Spectrochemical)	5	—
Onishi and Sandell (Chemical)	2.3 (av.)	—
Brooks et al (Spectrochemical)	8.8	—
Herz and Dutra (Spectrochemical)	5.1 (av.)	—
Carmichael and MacDonald (Chemical)	3.3	—
This Work	3.5, 3.4, 3.2, 3.3, (av. 3.4) ... $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ 3.8, 4.0, 3.5, (av. 3.7) ... Na_2O_2	5.6 ... $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ 5.3 ... Na_2O_2

表示のごとく, 硫酸分解, 過酸化ソーダ熔融分解とも一致した定量値を与える発光分光分析法による値よりも通常の化学的方法を用いた値に近い定量値を示した。この結果上記のスズ分解不完全という問題は解消し放射能分析法の定量値は信頼するに足るデータを与えることと示唆した。(したがって発光分光分析では恐らくマトリックス効果により高い値を与えるものと考へらる。

3-2 次にケイ酸塩岩石および海産土中のスズの定量結果を表2表, 表3に示す。

表2 表3 ケイ酸塩岩石中のスズ含有量

試料	スズ (ppm)
花崗岩混成試料 (20種)	2.7
花崗閃緑岩混成試料 (5種)	1.9
かんらん岩	0.6
角閃かんらん岩	0.5
安山岩混成試料 (15種)	2.0
玄武岩混成試料 (5種)	3.0

表3 海産土中のスズ含有量

試料	測定回数	スズ含有量範囲 (ppm)	スズ含有量 (ppm)
太平洋赤粘土	11	1.4 ~ 7.5	4.5
日本海底土	3	3.9 ~ 4.3	4.1
太平洋孔虫軟泥	3	1.4 ~ 1.6	1.5
太平洋火山泥	4	0.8 ~ 1.8	1.4

3-3 海水中のスズ含有量

海水中のスズ含有量を海水10ℓより鉄30mgを用いて2ℓづつ5回に分けて捕集したものを定量した結果についても報告する。

低レベル中性子源による諸種元素の放射化強度

甲南大理 ○日下 讓, 辻 治雄, 足立 寿由

一般に非破壊放射化分析の適用範囲を明らかにするためには、中性子照射法および放射能測定法を適当に定め、これらの一定条件下でえられる諸種元素の放射能強度を実験的に測定し、比較検討することが重要である。低レベル中性子源による方法もこれにより適用範囲が明確になる。

本研究においては一定量の試料をポリエチレン管(16mmφ×86mmh, 1mm厚)に入れ、ラジウム(50mg) + ベリリウム中性子源を用いて熱中性子照射した(照射装置; 田化 81, 1087 (1960) 日下, 辻 参照)。用いた試料は金属, 酸化物, 炭酸塩および酢酸塩などである。照射時間は10分, 1時間および17時間とし、生成放射能は照射後20秒をおりて3分, 10分および30分間井戸型NaIシンチレーター(1 3/4"φ×2"h)を用いて測定した。

これらの実験結果を図1, 2および3に示す。これらの図においては横軸に生成放射能半減期(2種以上混在するときは照射直後の放射能強度の大きいものを採用した。)をとり、縦軸には元素1グラムあたりの推算放射能測定値を示した。なお図1は放射化強度の比較のために元素のみを記入した。

これらの図は低レベル中性子源による放射化分析法の実用性を論ずる場合に極めて便利なものとなるであろう。

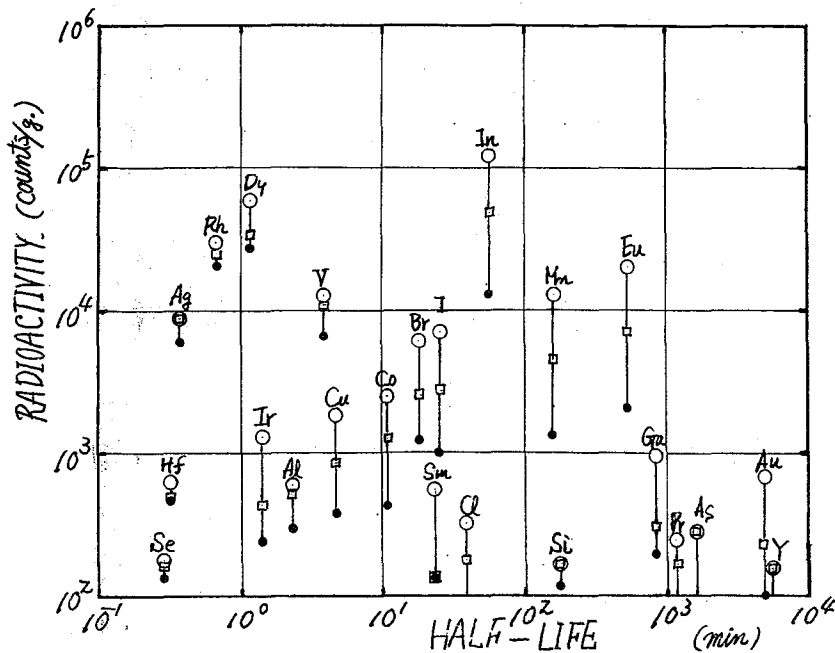


図 1
10分照射の場合の
放射化強度

- ; 3分測定
- ; 10分測定
- ; 30分測定

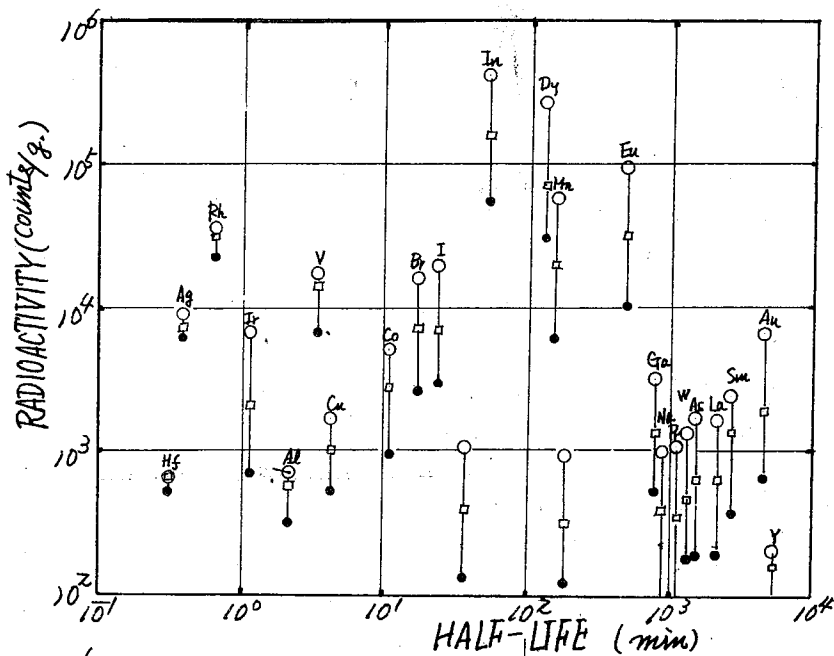


図 2.
1時間照射の場合
の放射化強度

- ; 3分測定
- ; 10分測定
- △; 30分測定

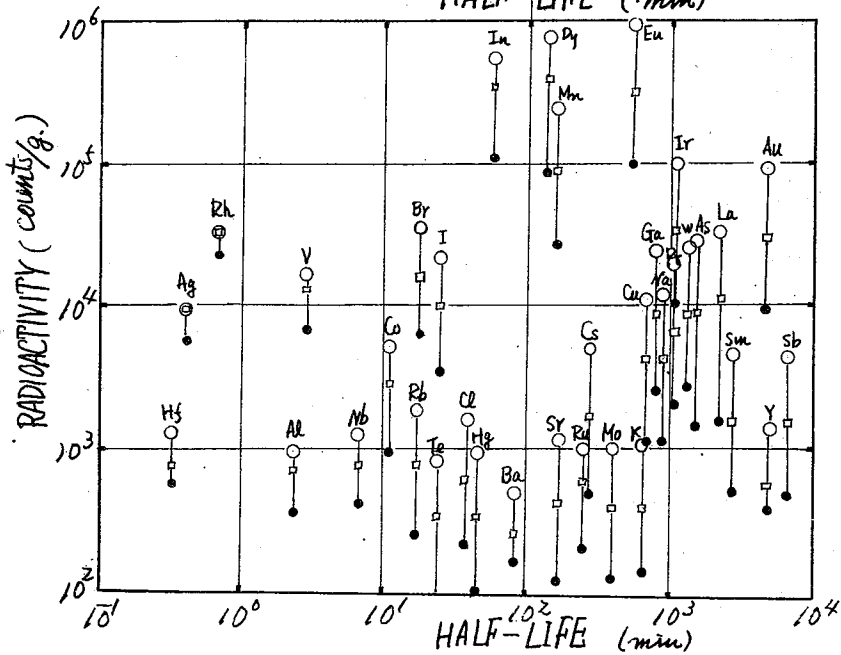


図 3.
17時間照射の場合
の放射化強度

- ; 3分測定
- ; 10分測定
- △; 30分測定

東芝中研, 東芝玉川 ○藤井勲, 小川一行, 三好克彦, 武藤治夫,

原子炉を中性子源とする放射化分析法は原子炉の誕生以来、大いに研究、利用され、原子炉材料、半導体材料などの極微量不純物の定量に活用されてきた。しかしこの方法の欠点は多くのすぐれた利点をもつにもかかわらず、その利用が原子炉をもつ施設の研究者に限られていることであろう。この問題を解決するため Ra-Be, Sb-Be などの中性子源を利用する方法が研究されたが、中性子束が小さいために実用に供するに至らなかつた。最近、原子炉と Ra-Be 中性子源の中間の出力をもつコッククロフト・ウォルトン型の中性子発生装置が市販されるようになり、これを中性子源とする放射化分析法の開発研究が盛んになる気運があるので、非破壊迅速放射化分析を目的とする装置の研究および試作をおこなつた。

試作した装置は、14 MeV 中性子発生装置 (10^{10} neutrons/sec), 3チャンネル気送系, 3チャンネル測定系, 中性子モニタ, CR型モニタ(假稱); δ - γ コインシデンス測定装置などからなつている。図にその構成の概要をしめした。

1. 中性子発生装置

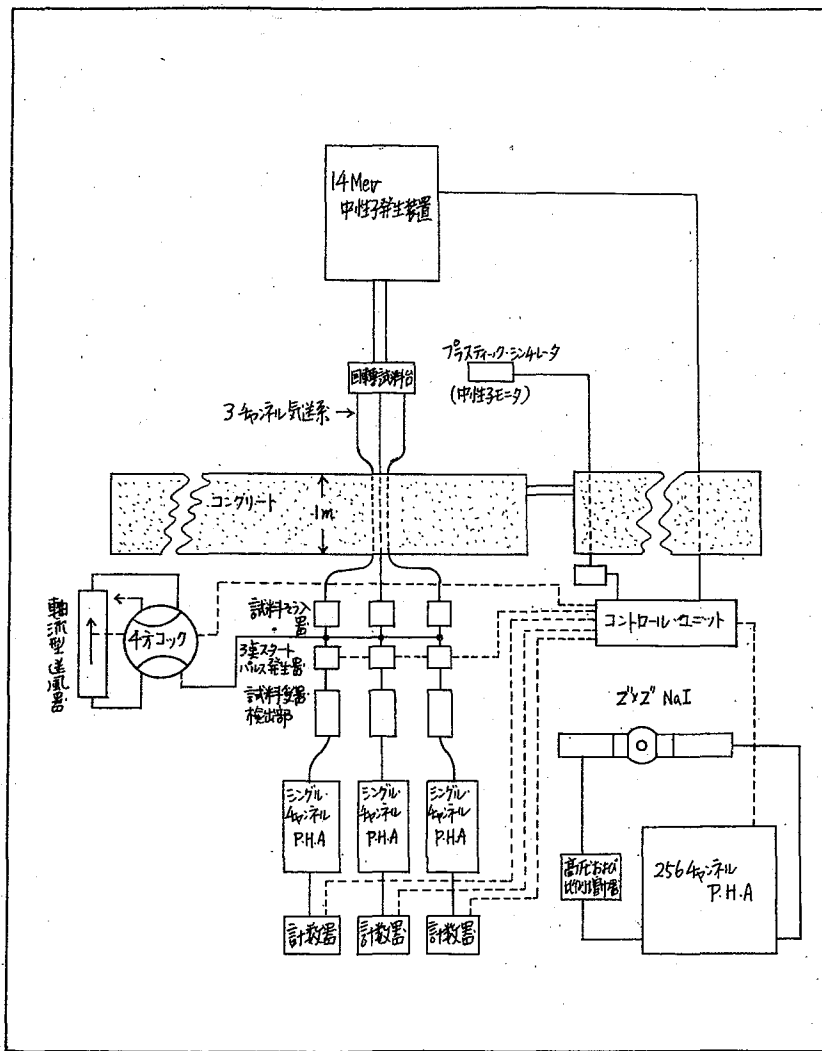
加速器は電圧分割抵抗器を内蔵した定電位傾度型のもので、水平に支持されてイオン銃部が補助電源に突込んである。補助電源は内部に重水素供給用の重水電解器、重水束流量調整器、重陽子発生用高周波発振器 (15~20 Mc), 重陽子引出用高圧電源、重陽子ビーム焦点調整用高圧電源を収容し全体が +200KV に浮いている。焦点はターゲット位置で直径 1mm までスムーズに絞ることができるが、10mm 位で使用した。加速電圧はセレン整流体によるコッククロフト・ウォルトン方式によってえた。ビーム電流、加速電圧は遠隔操作によって制御される。ターゲットは東京ハール研究所製のもので直径 28mm の銅板上に蒸着されたタタン P に約 6C のトリチウムを吸着させたものである。

2. 気送系

分析試料を衝撃位置に送り込むこと、中性子衝撃の間、試料をトリチウムターゲットの回りに回転すること、衝撃終了後、試料を検出器の検出位置に戻すこと、3ヶの試料の内、最後の試料が検出器に到着したとき直ちに計数を開始させることなどの動作を自動的におこなわせるため軸流型送風器 (500W), 塩化ビニールフレキシブルチューブ, 4方コック, 回転試料台などを用いて気送系を試作した。3チャンネル方式にしたのは1ヶの試料あたりの分析時間を短縮すること、およびトリチウムターゲットの経済性向上などを考慮したためである。また、最後の試料が到着したとき計数を開始させるためラスタースタートパルス発生器を試作した。これはフォトランジスタ回路とリレー回路からなり検出器に入る直前に取付けられている。

3. 測定系

検出部および試料受け器は炭化ナトリウム結晶 (15×20mm 井戸型) と、その試料ろう入孔に



に入れた0.2mm厚のアルミニウム製の筒からなっている。測定部は、3台のシングルチャンネル波高分析器およびγコインシデンス測定用256チャンネル波高分析器からなっている。これらの計数器は3チャンネルスタートパルス発生器からの信号で動作する。

4. 中性子モニタ
中性子の発生状況をみるために用いた。プラスチックシンレータ、レートメータ、電子管自動平衡記録計からなっている。

5. CR型モニタ
この種の放射化分析においては各実験時の試料からの計数値は、中性子数または、その目的元素と同じ元素から構成される化学的モニタの計数値により規格化されるのが普通である。

ある。ここでは適当な電子管回路を設けて上記2ヶの手法を必要とし無い装置を試作したので報告する。これはCとRを直列に接続しその両端に中性子出力に比例した電圧を与えたもので、Cの端子電圧は時定数と目的核種の半減期に一致させておけば生成放射エネルギーに比例する。これをモニタとして用いると試料を衝撃位置に送り込むだけで、あとの操作をすべて電気的におこなわせることができる。この手法は自動的に規格化をおこなうのが特徴である。

東芝中研, 日本原子力

藤井 勲, 武藤治夫, 谷 彰

3A33において報告された14 MeV中性子放射化分析装置を用いて酸素の非破壊迅速放射化分析法の研究をおこなった。

1962年, SteelらとVealらは, それぞれ独立にホウ素, フッ素を含まぬ試料中の酸素の非破壊迅速法を発表した。Steelらは10mg, またはそれ以上の酸素を含む試料について±10%の精度で定量できたことを報告し, また大きい試料を用いれば10ppmの濃度の酸素を±10~15%の精度で分析できるとのべている。またVealらは, ほとんど同様の方法で水, フタル酸カリウム, 2-chlorobenzoic acidなどの酸素定量をおこなっているがUnterzaucher法に比して所要時間を $\frac{1}{2}$ に短縮できたとのべている。非1%の酸素に対して±17%の精度がえられたことを報告した。

筆者らは, 上記の精度をさらに改善することを目的として次にのべる検討をおこなった。

1. 重陽子ビームのトリチウムターゲット上での衝突位置の変動
2. 試料の容積の変動
3. 3チャンネルの計数器動作開始の同時性
4. モニタ方式の適否

1に關しては, 3A33にのべたようにバラツキの重要な原因となると考えられるので, 回転試料台を設けることにした。2に關しては試料を横切る中性子数に変化があると考えられるので試料粉末を黒鉛粉末と混合してペレットとし常に同一の容積となるよう考慮した。3に關しては, 半減期の比較的長い ^{140}Pr の場合と異り, ^{16}N のように74秒という短い半減期のために計数開始の同時性は重要である。3ヶの試料の内, 最後のものが到着したときに3桌スタートパルス発生器が動作して計数器に動作を開始させるが, パルス発生器と検出部が同一位置にないため最後の試料の計数がおくれる傾向がある。そこで限時リレーを用いて0.5秒の後計数器が動作するようにした。

このようにして分析をおこなったときの再現性は良好で±3%(σ)の精度がえられた。

測定にはシングルチャンネル波高分析器を用い, ディスクリミネータのカットオフレベルは256チャンネル波高分析器を用いて定めた。この値は約5 MeVである。

核種の確認にはγ線スペクトル, 半減期の測定結果を用いた。半減期測定は256チャンネル波高分析器とtime to pulse height converterを用い, 壊変曲線のデータをプリンタに記録した。

モニタ方式は化学的モニタとCR型モニタを使用した。酸素の分析にはCR型モニタの方が便利であった。

また, ^{16}N のγ線を, S/Nを大きくとつて測定するため, 3結晶同時計数法を試みたが, 計数が余りにも少く, この研究の目的には不適であることがわかった。

東芝中研, 日本原子力,

藤井 勲, 石 彰, 武藤 治夫, 小川 一 行

3A33において14MeV中性子放射化分析装置の試作について報告したが、ここではこの装置を用いたプラセオジウムの非破壊迅速放射化分析について報告する。

14MeV中性子を利用した従来の研究をふりかえってみると、マクロ成分の分析への應用としてはTurnerのヴァンデグラーフ加速器を用いたシリコンおよびアルミニウムの放射化分析、多田らのフッククロフト・ワルトン装置を用いた14MeV中性子によるネオジウムとプラセオジウム混合物中のプラセオジウムの非破壊迅速放射化分析の報告などがある。また、ミクロ成分の分析への應用としては、Colemanらのフッククロフト・ワルトン装置を用いたベリリウム金属中の微量酸素の放射化分析、StealらおよびDealらの各種試料中の酸素の非破壊迅速放射化分析の報告などがある。

最近の研究の傾向は、微量酸素の定量に関する研究が多く、マクロ成分の分析への應用は少ないが、十分の精度がえられるなら、従来の機器分析と同様に、マクロ成分の迅速機器分析法の一つとしての匣中性子放射化分析法を考へることができると思はれる。ここでは、このような考へ方の一例としてマクロ成分のプラセオジウムの定量法の研究をおこなった。プラセオジウムを対象にえらんだのは、この元素が半減期と断面積の点でもつとも研究しやすいと考へられたからである。

すでに報告したように、通常のγ線測定法では ^{144}Nd の妨害のために混合系のプラセオジウムの検量線と單獨時のそれとは一致せず、實際の試料の分析にあつては混合系の検量線を用いていた。そのため2成分系以外の試料の分析は困難であつた。ここでは ^{144}Nd の妨害をのぞくため、 $\beta\text{-}\beta$ コインシデンス法を採用し ^{140}Pm から放出される消滅放射の測定をおこなつた結果、その妨害をほとんど完全にのぞくことができた。えられた検量線は混合系、單獨時の双方について全く一致した上、S/Nが非常に改善されたので分析精度も大きく向上した。

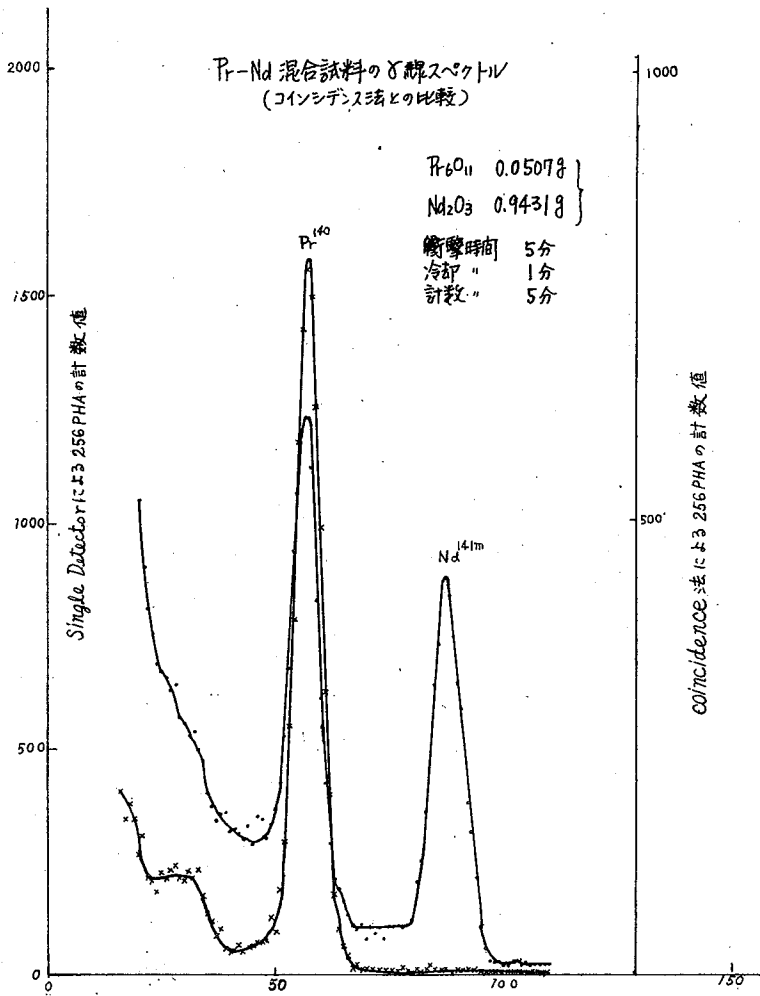
次に分析法の概要を記す。

1. 試料調製

試料約1gをはかりとり、これに分光分析用黒鉛粉末4gを加へ十分混合したのち、分光分析用導電ブリケット調製用油圧型プレス器によりペレットに整形する。ポリエチレン製容器に入れパッキングをつめる。

2. 中性子衝撃および測定

気送系のチャネルに化学的モニタ、チャネルに検量線用衝撃試料または試料を、試料をうへ器より入れ衝撃位置におくり込む。衝撃時間は5分である。5分経過後、気送系を動作させて試料を検出部に戻し1分後計数をはじめ。測定時間は5分である。冷却時間は $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ により生成される ^{16}N (74秒)の妨害をのぞくためである。



3 計算

検量線用試料および試料について示されたコインシデンススペクトルから510KeV光電ピークの面積を求め、各同時に衝撃した化学的モニタの単位質量に関する計数値を用いて規格化をおこなう。次に検量線求めて試料中のプラセオジムの量を求める。以上。

左図に Single detectorによる合成試料のγ線スペクトルおよびコインシデンススペクトルを示した。

上記の方法により、酸化プラセオジム0~20%を含む11種の合成試料につき4回、2種の混合希土につき1回の分析をおこなう。合成試料についてはその誤差の分散を、混合希土については比色法の結果と比較する。

また分析結果の統計的考察についてのべる。

通 研

○ 川 島 敏 松 田 吉 夫

希土類元素試薬の不純物分析法は、近年、希土類元素の相互分離精製法の発達と相俟つてかなりの発展をして居り、不純物量が1%~0.1%程度のものに対しては発光分光分析法あるいはケイ光X線分光分析法が用いられるに至っている。

ところが更に純度の高い試薬の分析になると発光分光法のみには依存せざるを得ないというのが現状である。そこで、われわれはそれらの分析法として放射化分析法がどの程度適用できるかを検討した。

さて、希土類元素の放射化分析に関する研究は数多く報告されているが高純度希土類元素試薬中の不純物希土の定性、定量法を扱つたもの、あるいはそれらに応用し得るものは殆んどなく、たゞ、岡田らが短寿命核種を利用し、テルビウム中のジスプロシウム、トリウム中のイッテルビウム、テルビウム中のジスプロシウム、などの定量法を報告しているに過ぎない。そこで、われわれは熱中性子照射による核反応の結果生ずる核種で半減期が1時間以上のもの(第2表参照)を対象として希土の相互分離をすることなくそれらのγ線スペクトロメトリーあるいはβ線計測にもとづく定性定量を行つた。

分析試料としての希土類元素試薬は、いづれも酸化物(Pr_2O_3 , Tb_2O_3 以外は M_2O_3)の形で横沢化学から購入した。それらはAmerican Potash & Chemical Corp. 精製のもので、分析表(分光分析)による不純物の量は第1表下段に示されている通りであり、いずれの酸化物も純度99.9%以上とされているものである。

熱中性子照射; 希土類酸化物を硝酸塩形に変え、それぞれの一定量を溶解の状態でポリエチレン袋内のロ紙に吸着させ、比較標準試料とともにカプセルに収めJRR-1(No. 16 or No. 2)で所要時間(1~5hr)中性子照射した。

γ線スペクトロメトリー; 中性子照射済の試料を表面洗浄し、測定用ポリエチレン管に入れ、東芝製井戸型256 PHAで計測し、得られたγ線スペクトルの特定ピーク的位置からエネルギーを定め、そのピークの高さあるいは面積から比較法で定量を行うかまたはピークの差引による時間比に基づく方法で不純物量を定めた。

以上のようにして得られた結果を第1表上段にかゝけておいた。それらの値を分光分析値(たゞし分析表による)と比較してみると、放射化分析法はセリウム中のジスプロシウム、ガドリニウム中のユウロピウム、テルビウム中のジスプロシウム、イットリウム中のジスプロシウム、ホルミウム中のジスプロシウムなどの定量法として発光分光分析法に優るがいずれの場合も定性法としては発光分光法に劣るということができよう。

Table I Rare Earth Matrix & Its Impurities

M	I	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
La				25	...													
Ce											50							
Pr		N.D			N.D	N.D												
Nd				<0.1%		100	100											
Sm		500			120		280	350				N.D & Tho	N.D					
Eu																		
Gd						40	1500 350		305		320							
Tb							38	N.D			<20 N.D	59						
Dy									500			400? 540	50					
Y				60	70	N.D		N.D	N.D	230 50		50						
Ho											<200 320	40	N.D					
Er											<100 70		30	20	20			
Tm																		<200
Yb													110	50				<700 10
Lu																		780 ThO ₃

M: Matrix

I: Impurity

Table 2 Nuclear Data

40 hr-Lanthanum-140	18 hr-Gadolinium-159	101hr-Ytterbium-175
33 d-Cerium-141	73 d -Terbium-160	33 d-Ytterbium-169
33 d-Cerium-143	2.3 hr-Dysprosium-165	3.7 hr-Lutetium-176m
19 hr-Praseodymium-142	64 hr-Yttrium-90	
2 hr-Neodymium-149	37 hr-Holmium-166	
47 hr-Samarium-153	7.8 hr-Erbium-171	
9.2hr-Europium-152	1:9d-Thulium-170	

原子力研究所

○ 島本雄一郎, 山岸滋, 萩谷公子

1. ジルコニウム中には多くの場合不純物としてハフニウムが存在し、その定量は相当に面倒な問題である。ジルコニウムを原子炉材料として用いる場合には、中性子吸収断面積の大きいハフニウムの分析が重要となる。中井ら、Mackintoshらにより ^{179m}Hf を用いるすぐれたハフニウムの放射化分析法が報告されたが、この方法は原子炉のそばに γ 線スペクトロメーターを設置する必要があり、一般に広くこの方法を利用するには困難な面が多い。最近放射能測定器のめざましい発達により比較的エネルギーの弱い γ 線スペクトルも正確に求められるようになった。したがって ^{181}Hf を用いて 0.066, 0.14, 0.33, 0.46 MeV の光電ピークより定量を行なう得ると考えられる。この ^{181}Hf の半減期が 46 日であるので、中性子照射後試料を持ち帰りゆっくり測定することができるので一般に利用するには便利であろう。このような考えにもとずき、ジルコニウム中のハフニウムの定量法を検討し、ほぼ満足の結果を得た。

2. 試料として 4 種のジルコニウム金属およびジルコニウム化合物を約 100 mg 正確に秤量し、葉巻紙に包み、ポリエチレン製の袋に封入した。標準試料として直径 2 cm の口紙に微量のハフニウム ($\text{Hf } 90.734 \mu\text{g}, 45.367 \mu\text{g}, 9.0734 \mu\text{g}$) をミミマせたものをポリエチレン製の袋に封入した。試料と標準試料を並べて同一のポリエチレン製カプセルに入れ、JRR-1 原子炉中での 1 日間 (1 日最大 5 時間)、中性子束 $\sim 3 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ で中性子照射を行なった。照射した試料を数日間冷却した後、試料および標準試料をそれぞれポリエチレン製棒状ピットに移す。3x3 インチ NaI クリスタル上にマウントした RCL-256 ケヤネル γ 線波高分析器により γ 線スペクトルを描いた。0.066, 0.14, 0.33, 0.46 MeV のピークの高さを同一条件で求めた検量曲線と比較してハフニウムの量を求め、各光電ピークの高さの比を試料と標準試料と比較して妨害の少ないことを確かめた。結果の一部を下記に示す。

	試料	試料の重量	光電ピークのエネルギー	Hf の含量
3. 本法の定量限界を添加法により検討したところ Hf 90 ppm であった。ジルコニウムの生成放射能による妨害は 0.066, 0.14 MeV のピークを定量に用いればほとんど認められぬ。0.33, 0.46 MeV のピークは多少のそばにジルコニウムのピークが僅かに認められ、感度の衰と考え合せハフニウムの定量に用いるにはあまり適当でない。0.066, 0.14 MeV の γ 線と誤認するおそれのある他の核種	Zr-1	131.8 mg	0.066 MeV	1.2 %
			0.14	1.1
			0.33	1.1
			0.46	1.6
の γ 線のうち、両ピークに近いエネルギーの γ 線とともに持ち、且寿命の長いものは ^{75}Se のみである。核反応断面積、Zr 中の存在量よりみて Se の妨害も無視しうると考える。	Zr-2	103.8 mg	0.066 MeV	0.7 %
			0.14	0.8
			0.33	0.7
			0.46	0.9

原子力研究所

中井敏夫, 龜本雄一郎, 魏明通

1. 中性子放射化分析法がすぐれた分析法の一つであり, 種々な試料について広範囲な研究がなされていることは周知の事実である。当研究室において多くの試料の分析に本法が適用され, 銅試料についてもすでにAu, Sb, Agの定量を報告した。今回は銅中のAu, Mn, Naの放射化分析法と銅試料自体を中性子束モニターとする定量法の検討をふこなしたので結果を報告する。

2. 銅試料の中性子セッパは銅1.6gまじは見られなかったが, 銅の放射化断面積が大きく, 照射によって生ずる放射能が極めて強くなるので1回の試料として200-250mgを用いることにした。試料約200mgを正確に秤量しポリエチレン製の袋に封入した。Au, Mn, Naの標準溶液0.1mlをそれぞれを2cmの口紙にしみこませたもの(Au 17.86μg, Mn 20.4μg, Na 27.0μg)を標準試料とし, ポリエチレン製の袋に封入した。試料ならぬに標準試料と並べて同一カプセルに入れJRR-1原子炉中で中性子束 3×10^{14} neutrons/cm²secで2時間中性子照射を行った。照射後試料を希硝酸にとり, Au, Mn, Naの担体各10mgを加え, Auは酢酸エチルによる抽出法, Cuは硫化水素法, Mnは硫化水素法により, Naはろ過により分離する。Au, Mnのフラクションはさらに精製操作を行ない, Auは金属状で, Mnはニ酸化マँगーとして沈殿させ, 収率を定める。Naは第一段の分離の残液を精製することなく, このまま測定した。この操作のNaの収率はトレーサーを用いて実験を行ったところ, 約100%の値を示したが, 以後収率を定めることなく100%として計算した。測定試料はポリエチレン製棒状ビンに移した後, 3x3インチNaIシンチレーターにマウントし, RCL-256チャンネル波高分析器によりγ線スペクトルを測定した。Au, Mn, Naの定量は¹⁹⁸Auの0.411eV, ⁵⁶Mnの0.82, ²⁴Naの1.37MeVの光電ピークの高さによる比較法で行なった。分離したAu, Mnは放射化学的に純であり, Naは約0.5MeVにピークが認められたが1.37MeVの光電ピークの壊変曲線を追跡したところ妨害は認められなかった。結果を下記に示す。

3. 銅試料自体を中性子束モニターとする方法を下記のようにして検討した。Cu, Au, MnおよびNaの標準試料を同一カプセルに入れ2時間中性子照射を行ない, 各放射能のγ線スペクトルを測定した。各光電ピークの高さを照射直後の値に換算した後Au, Mn, Naの放射能とCuの放射能比を求めた。7回の実験でAu/Cu, Mn/Cu, Na/Cuの放射能比の平均はそれぞれ7.74, 18.0, 0.205であり, 毎回の値は10%以内で一一致した。したがってこの比を一度使用される照射条件, 測定器について求めれば, 以後標準試料を用いることなく, 銅自体を中性子束モニターとしてAu, Mn, Naを定量しうることがわかった。著者は本法で得た定量値と比較法で得た定量値を比較してみたとすると±10%以内で一一致した値を示した。

試料	Au (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)
A	39 ± 4.5	0.46 ± 0.06	6.2 ± 1.7
B	46 ± 4.1	0.23 ± 0.04	7.6 ± 1.4
C	41 ± 4.0	0.24 ± 0.04	5.2 ± 1.5
D	45 ± 6.7	0.31 ± 0.1	5.1 ± 0.7

都立アイト-ポ総合研究所

小林昌敏・永塚澄子・沢井照子

アルミニウムは原子炉構成材料や宇宙用合金材料が最近運輸を始めとして長期間照射用の照射管として用いられてきたため、その微量不純物は誘導放射能などの莫大の種々問題となるので、讀者らは99.99%アルミニウム中の不純物について放射化分析法を用い、沈殿分離法、イオン交換分離法、抽出分離法を併用して簡単な分離法を試み、Ga, Cu, Sb, Sc, Fe, Cr, Zn等を定量した。

中性子線としてTRR-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、1週間、2週間、3週間、4週間の照射を行った。測定には Nuclear Data 2564 eV 近辺の ^{54}Mn 、 ^{67}Ga 、 ^{65}Zn の光電ピークの重複がみられるので半減期に依りよく分離して分析した。

99.99%アルミニウムを2時間以上の照射をうけると0.5 MeV 附近の Cu, Sb, 0.8 MeV 附近の Mn, Ga, 1.1 MeV 附近の Sc, Fe, Zn 等の光電ピークの重複がみられるので半減期に依りよく分離して分析した。

Ga... 2時間照射した試料を濃塩酸に溶解し、Sbをヨウ素-ヨウ素化物で除く試液から6N-HClにて抽出を行った。

Cu... 1週間照射試料を濃塩酸に溶解し、Cu, Sbの両者を0.5N-HCl 溶液から硫化物として分離、Sbは1N-NaOH で分離しCuSをCuOとして定量した。

Sb... 1N-NaOH でCuと分離した試液を再度酸性に調製しSb₂S₃として定量した。

Sc... 1週間以上の照射試料についてScのピークがみられるので、試料を濃塩酸に溶解し硫化物を除く試液から水酸化物として分離し、さらに昇化物として分離する方法と、陰イオン交換樹脂(Dowex 1×8 Cl型)を用い、通過液からTBP抽出法を行った。1-オクタヒドロキノンを用いて検討した。昇化物分離法は再現性悪く、TBP抽出法は良好な結果を示した。

Cr... 3~4週間試料をうける陰イオン交換樹脂に吸着させた後0.5N-HCl で溶離しBaCrO₄として分離した。

Fe... 3日に吸着させた樹脂から1N-HCl で溶離し水酸化物とし、さらにエーテル抽出を行った。

Zn... 3日の樹脂の最後のH₂O洗淨液にSbと共に溶離され、Sbを塩酸で硫化物として除く試液中中和して1%ピロリン酸-1%ピロリン酸-1%溶液から硫化物として分離、ZnOとして定量した。

以上の分析結果を下表に示す

分析元素	Mn	Ga	Cu	Sb	Sc	Fe	Zn	Cr
分析用核種	⁵⁴ Mn	⁶⁷ Ga	⁶⁴ Cu	¹²² Sb	⁴⁶ Sc	⁵⁹ Fe	⁶⁵ Zn	⁵¹ Cr
含有量 (ppm)	13.6 (非破壊)	0.25	20.6	0.13	0.06	40.0	8.7	確認

