

# B 会 場

研究発表要旨

1 B 1

)

3 B 37



泉 研

○ 田中 哲左衛門、田村 昭、黒柳 登喜久、柴田 長夫

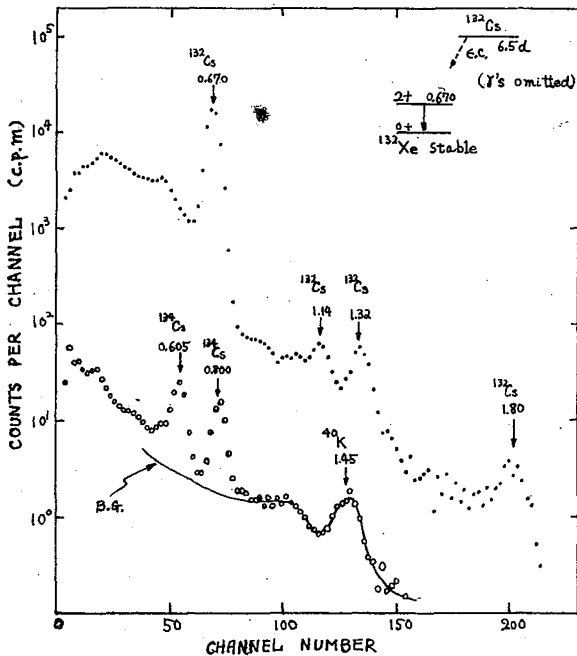
1. 目的；原子炉によるセシウムターゲットの中性子照射によって生成する<sup>134</sup>Cs あるいは核分裂生成物から回収された<sup>137</sup>Cs はともにも半減期が長く、生体使用にたいする許容量が低いので、これらのRIと比較して短寿命のセシウムRIが望まれている。このような目的のもととも適宜なRIとして<sup>132</sup>Cs をあげることができ、<sup>132</sup>Cs の製造を行うはおい上記の目的をたすためには、さらに生成RIの比放射能が十分高いものが必要条件である。このような目的で<sup>132</sup>Cs を製造しようとするさい際これらの核反応は多種あるが、この中で(γ, n)反応について検討した結果を報告する。比放射能については1mc/g以上の製造を得ることを目標にした。

2. 実験；γ線は当所のリニヤアウセラレータによって電子を10 MeV に加速し、2mm厚の白金コンバータを用い制御放射線としたものを使用した。γ線衝撃には0.5cm x 0.5cm x 4.5cm の銅製水没ジャケット付ターゲットホルダーを用いた。衝撃のさいのγ線線束密度分布を求めたのは銅板ターゲットとして用い、放射化法によって測定を行った。ターゲットには高純度の硝酸セシウムおよび塩化セシウムを用いた。このターゲットを1時間衝撃した後、一部を水に溶し、H形陽イオン交換樹脂ダイヤイオンSK #1 100 x ッシュ (10mmφ x 400mm ; 流速 0.8 ml/min) に通す。0.1N塩酸溶液300ml, さらに同溶液200ml, 1N塩酸溶液130ml さらに同溶液290ml を順次流して各フラクションをとり、フラクション1, 同2, 同3, 同4とする。K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>の担体少量加えて(約1mg)各フラクションを0.5mlまで濃縮し、重量をポリエチレン製の測定ビンとする。測定ビン中の溶液量は洗液と合わせて1mlとした。各フラクションのγ放射能およびβ放射能の減衰は<sup>232</sup>ThのNaIクリスタルを用い、TMC製2b4γチャンネルシンチレーションスペクトロメータによって定直体角法で測定した。生成量を求めたさいには上記の結果をTracer-lab 社製リースキャリゲレータによる測定結果と比較した。測定結果はいづかの方法による場合にも較正用線源として絶対測定を行った<sup>137</sup>Cs を使用し、この放射能と比較した。ターゲット衝撃後の残部は薄層形GM計数管による測定はむけにFast Slow Coincidence Spectrometer によるDecay Schemeの測定試料とした。ターゲット中のセシウムおよび分離後の各フラクション中のセシウム量を分析するさいにはタンゲステン酸を用いた重量分析、および蛍光光度法による定量を試みた。さらにアルカリ元素以外のセシウムターゲット中の不純物の分離は硫酸分離法による検討を行った。

3. 結果；このようにして生成した<sup>132</sup>Cs のγ放射能は陽イオン交換樹脂で分離したフラ

クシオン4中K認められ(放射化学収率84.9%), >の半減期は衝撃1日後から、ほぼ10半減期において $6.7 \pm 0.2$  dと認められ、文献値とよく一致した。衝撃した400 mgのターゲットの陽イオン交換樹脂による分離を行ったものは7ラクシオン1および7ラクシオン2からは放射能を抽出することができなかつた。7ラクシオン3および同4のγ線スペクトルおよびその減衰曲線を解析行つて、衝撃したセシウムターゲット中に含まれているおもな放射性不純物は $^{241}\text{Rb}$  および  $^{242}\text{Rb}$  であることが認められた。ターゲット中に含まれていない $^{132}\text{I}$  および  $^{132}\text{Xe}$  の(γ, n) 反応生成物の放射能は、いづれも $^{132}\text{Cs}$  の半減期と比べてきわめて短寿命であるから、>の衝撃直後には存在しても実用上差支えないものと推定された。

衝撃したターゲット中に含まれた放射性不純物として付>のはターゲット物質から生成する(γ, n) 反応以外の副反応生成物と推定されるものは存在しない。>の存在もとも同題と推定される核種は $^{133}\text{Cs}$  (m, γ)  $^{134}\text{Cs}$  反応によって生成する $^{134}\text{Cs}$  である。陽イオン交換樹脂法で分離したセシウム7ラクシオン中の $^{132}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Rb}$ ,  $^{242}\text{Rb}$  の減衰したものを認められた長寿命のRIのγ線スペクトルは $^{134}\text{Cs}$  のそれとよく一致した。>の生成量の比を求めた結果、 $^{132}\text{Cs}$  の場合1半減期経過時において $1.5 \times 10^{-3}$  % であることがわかつた。



以上のごり行換討の結果、 $^{132}\text{Cs}$  の生成量としてピーク強度をもっとも高い位置で衝撃した結果、 $0.7$  mc/g Cs (20 MeV, 30 MA, 1 hr 衝撃直後) という値が得られた。>の結果から1mc/g の比放射能の $^{132}\text{Cs}$  を製造することは比較的容易であることがわかつた。衝撃1半減期後の放射化学的純度は $>99.9$  % であつた。

左図は陽イオン交換樹脂で分離したセシウム7ラクシオンのγ線シンクレーションスペクトルである。

- 衝撃42日後
- 5 30日後

原 研

天野 徳 ○ 海尾 泉 寛 柴田 長夫

1. 目的；短寿命放射性セシウム<sup>137</sup>の製造研究の一環として、キセノンガスターゲットを用いたマイクロトロンによる陽子照射による放射性セシウム<sup>137</sup>の製造する方法を模索した。天然のキセノンガス中には表1の如く4種の安定同位体が存在するが、これらから陽子照射による生成する短寿命放射性セシウム<sup>137</sup>としては Cs-129, Cs-131, Cs-132 及び Cs-136 が考えられる。またこの時 Xe (P, α) 反応による生成するものとして放射性ヨードが考えられる。この放射性セシウム<sup>137</sup>のうち Cs-132 を着目して、<sup>132</sup>Xe (P, n) <sup>132</sup>Cs 反応の選択的に起させるためにはこの反応の励起エネルギーが知られていない場合は存在しないが、Xe (P, Xn) 反応については現在までに記載がない。そこで適当な Q 値等から推定して 10 MeV 附近の陽子エネルギーで選んで実験を行い、天然のキセノンガスターゲットより得られた放射線の放射性セシウム<sup>137</sup>についておのおのの生成比等を求め、短寿命放射性セシウム<sup>137</sup>製造法の基礎データを収集を試みた。

表1 Xe (P, X) 反応による生成核種

核種	割合(%)	反応生成物	半減期	Q値*(keV)
Xe-124	0.096	Cs-124	—	—
Xe-126	0.090	Cs-126	1.6 m	-5580
Xe-128	1.919	Cs-128	3.8 m	-4780
		I-125	60 d	+3860
Xe-129	26.44	Cs-129	30.7 h	—
		I-126	13 d	+4186
Xe-130	4.08	Cs-130	30 m	-3773
		I-127	stable	-4079
Xe-131	21.18	Cs-131	9.6 d	-1138
		I-128	25 m	+4182
Xe-132	26.89	Cs-132	6.2 d	-2600
		I-129	1.7 x 10 <sup>7</sup> y	+4095
Xe-134	10.44	Cs-134	3.2h, 2.1y	-1830
		I-131	8.1 d	+4184
Xe-136	8.87	Cs-136	12.9 d	-690
		I-133	20.8 h	+4520

2. 実験；ターゲットホルダーには角柱状のファラデーカップを用いた。この内部は隔壁をもつアルミニウム小箱をいれ、この内部に白金線をはり、これに外壁に対して直流100ボルトの負の電圧をかけ生成物を白金線に集めようとした。ターゲットのキセノンガスは高純度の高純度ガス(99.9%)で、これをファラデーカップに充填し、東大核

研の15kVマイクロトロンにより陽子照射を行った。陽子のインシデントエネルギーは、15.3 MeV、照射時間は2分であった。アルミニウム吸収板及びターゲットによる吸収等は考慮して各々のセルに入射した陽子エネルギーを計算すると表1の如くになった。表1に示す如く Xe (P, α) 反応の Q 値は正の値を持つているがセシウムと同時にヨードの生成も考えられる。そこで照射後ファラデーカップ内のターゲットガスは亜硫酸ソーダ溶液を通して抜き取り、白金線を取り出し、各々のセルごとセシウムとヨードの担体を加えて化学分離を行い測定を行った。

了、結果；照射を終ったターゲットガス及びその水を通過させた捕集液中には放射能は殆ど認められず、生成した放射性物質の大部分は白金線上に捕集されたものと思われた。

次に白金線から塩酸で洗い出した部分については、セシウムとヨードの担体を加え蒸留によってヨードを分離し、12日後に放射能を測定した結果、いずかのセルについても(6.46 MeV照射のセルは除く)白金線に残った放射能は全体の1%程度であり、またヨードのフランクシオンは0.05%以下であった。従ってこの照射条件では(P,α)反応等のヨードを生成する反応は殆ど起っていないものと思われた。

セシウムフランクシオンについてはβ線とγ線の半減期を追跡し、同時にγ線スペクトルの経時変化を測定した。現在までに確認できた核種は、Cs-129, Cs-132, Cs-131, Cs-136 および Cs-134 の5種であった。このうち Cs-131 についてはγ線の減衰曲線上にほぼ見えないがβ線の減衰曲線からその存在が認められた。最も長寿命の核種はγ線スペクトルより Cs-134 であると認められた。減衰曲線が2.1年を示すように存続した量の量から照射直後の値を出し、各成分から差し引き、各々のセル内に生成したものをその核種の相対量(放射化学的収率)を決定した。表上表にはセルE内に生成した Cs-129 及び Cs-132 の量をそれぞれ100として他のセル内の量を相対的に示した。

表上表 入射エネルギー及び放射性セシウムの生成量の比

セル番号	A	B	C	D	E	F
入射エネルギー (MeV)	13.8	12.6	11.6	10.7	4.65	8.76
Cs-129 ( $T_{1/2} = 30.9 \text{ h}$ )	18	72	160	47	100	—
Cs-132 ( $T_{1/2} = 6.2 \text{ d}$ )	14	62	84	80	100	—

以上の結果より陽子エネルギー 4.65 ~ 13.8 MeV の間では  $^{132}\text{Xe}(\text{p},\alpha)^{131}\text{Cs}$  反応において最大の反応断面積を与えた割合は存在しないが、Xe-132 濃縮ターゲットを用い、適当な陽子エネルギーを選べば、この方法で無担体の短寿命放射性セシウムを比較的簡単に操作で得ることが出来ることを知った。

\* 注) L.A. König, J.H.B. Mattanch, A.H. Wapstra 編 "Nuclear Data Table" Part II Consistent set of energies liberated in nuclear reaction (1961 Feb.)

泉 研 ○ 田 育 英 治 柴 田 長 夫

1. 目的: 原子炉で比較的短寿命のセシウムの製造する場合 Table 1 に示したような核種と反応の利用が考えられる。これから反応のうちで Table 2 からわかるように  $^{136}\text{Cs}$  と  $^{132}\text{Cs}$  を生ずる反応は断面積、存在比からみて実際の製造は困難である。核分裂中核子束を  $1 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/sec とし、放射能の飽和生成量はバリウム 1g を取りそれを水 1 μC, 0.1 μC に過ぎない。  $^{131}\text{Cs}$  を生ずる反応は  $^{130}\text{Ba}$  の存在比が小さく、 $^{130}\text{Ba}$  の半減期が  $^{131}\text{Cs}$  のそれより長いから、 $^{131}\text{Cs}$  の製造は望めないが、核分裂が熱中核子束の起すので前二者と比較すれば可成り有用であると考えられる。上記のセシウムの製造は必ずしも無担体で製造されることの一つの利点である。この報告では JRR-1 原子炉で中性子照射したバリウムについて生成したセシウムの放射能についてその核種の決定と、この方法により短寿命放射性セシウムの製造法について述べよう。

Table 1

Radioisotope	Half-life	Reaction
$^{136}\text{Cs}$	12.9 d	$^{136}\text{Ba}(n,p)^{136}\text{Cs}$
$^{132}\text{Cs}$	6.2 d	$^{132}\text{Ba}(n,p)^{132}\text{Cs}$
$^{131}\text{Cs}$	9.6 d	$^{130}\text{Ba}(n,\gamma)^{131}\text{Ba} \xrightarrow{\beta\text{C}} ^{131}\text{Cs}$ 11.6 d

Table 2

Target	Abundance %	Cross-section mb	Et MeV	Beff MeV
$^{136}\text{Ba}$	7.81	0.1	1.52	9.5
$^{132}\text{Ba}$	0.097	1.0	- 0.32	7.7
$^{130}\text{Ba}$	0.101	10.1 b	—	—

Table 1 に示したような核種と反応の利用が考えられる。これから反応のうちで Table 2 からわかるように  $^{136}\text{Cs}$  と  $^{132}\text{Cs}$  を生ずる反応は断面積、存在比からみて実際の製造は困難である。核分裂中核子束を  $1 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/sec とし、放射能の飽和生成量はバリウム 1g を取りそれを水 1 μC, 0.1 μC に過ぎない。  $^{131}\text{Cs}$  を生ずる反応は  $^{130}\text{Ba}$  の存在比が小さく、 $^{130}\text{Ba}$  の半減期が  $^{131}\text{Cs}$  のそれより長いから、 $^{131}\text{Cs}$  の製造は望めないが、核分裂が熱中核子束の起すので前二者と比較すれば可成り有用であると考えられる。上記のセシウムの製造は必ずしも無担体で製造されることの一つの利点である。この報告では JRR-1 原子炉で中性子照射したバリウムについて生成したセシウムの放射能についてその核種の決定と、この方法により短寿命放射性セシウムの製造法について述べよう。

このことの可能性について検討した結果について述べる

2. 実験: 照射: JRR-1 の No. 3 実験孔で E. Merck 社製の炭酸バリウム 10~20g を 5 時間照射した。

セシウムの分離: セシウムは陽イオン交換樹脂でバリウムから完全に分離できるが、ターゲットの処理量が多いのでイオン交換樹脂を行う前にバリウムを硫酸塩として沈殿させた。照射した炭酸バリウムを必要量の塩酸に溶かし、少量の硫酸を加えて硫酸バリウムを沈殿させた。溶液を一旦蒸発乾燥してから残渣を蒸留水に溶かし、水素形陽イオン交換樹脂柱—ダイヤイオン SK-1, 100~200メッシュ、内径 1cm, 長さ 15cm—に流した。5ml の蒸留水を樹脂柱に流した後 1M 塩酸でセシウムを溶離した。バリウムはその後 1M 塩酸で溶離された。

収率の測定: 分離前のバリウムの溶液およびセシウムフラクションの一部をトリチウム (50.0mg) のセシウムを加えて過塩素酸塩として回収し、その化学的収率と放射能の値から収率を求めた。

放射能の測定：RCL 社製 25b 4 マンネル波高分析器 (3" x 3" NaI (TL) 円筒形クリスタル)、理学電機製 X 線ガスフロー比測計装置、および NMC 社製 2 円ガスフロー計装置を用い、分離されたセシウムフラクションについて  $\gamma$  線・X 線スペクトルの測定、放射能の減衰の測定を行った。

了。結果；製造された核種：25b 4 マンネル波高分析器による測定では約 70 KeV のピーク以外に  $\gamma$  線は検出されなかった。ガスフロー比測計装置による X 線スペクトルの測定では約 35 KeV と 55 KeV の相当する二つのピークが認められた。これは  $Xe$  の  $K\alpha$  および  $L\alpha$  に一致する。Figure 1 に示したように  $^{136}Cs$ 、 $^{132}Cs$  はいずれも  $\gamma$  放射体であるので、この得られた放射能は  $^{131}Cs$  であると推定された。このことは 2 円ガスフロー計装置による放射能の減衰の測定、 $K\alpha$ 、 $L\alpha$  の減衰の測定からも確認された。Table 1 に示した RI の他に長寿命のセシウム RI として  $^{130}Ba$  (M, P)  $^{130}Cs$  ( $T_{1/2}$  26.6 y),  $^{135}Ba$  (M, P)  $^{135}Cs$  ( $T_{1/2}$  3.10 y),  $^{134}Ba$  (M, P)  $^{134}Cs$  ( $T_{1/2}$  2.07 y) および  $^{133}Cs$  (M,  $\gamma$ )  $^{134}Cs$  などの生成が推定されたが、いずれも検出されなかった。

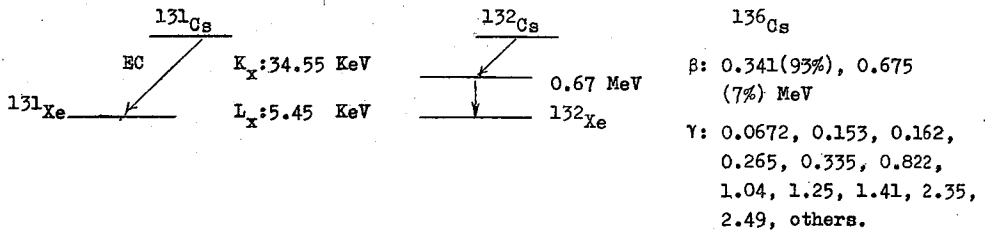
純度： $\gamma$  線が検出されなかったことは、バリウム-セシウムの分離が完全であったことを示す。他に顕著な不純物は検出されなかった。

収率：炭酸バリウムを 5g および 9g 処理した場合それぞれ 100, 70% であった。

収量： $^{131}Cs$  の壊変は EC のみであり得られた放射能の絶対測定ができなかった。計算による中性子束  $1 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/sec で 1 時間照射した場合バリウム 1g をつき 10  $\mu$ C の  $^{131}Cs$  が得られた。

$^{131}Cs$  は EC による壊変だけでなくその測定が困難なため、生体実験には半減期の異なる  $^{132}Cs$  よりよく短寿命のセシウムの RI として十分実用に残りまた原子炉により実用による貯蔵量も供給できると考えられた。

Figure 1.





京大工研, 京大化研 西原大, 岩田支郎, 藤原一郎, 合田四郎, 田伏正之, 重松恒信

1.  $^{153}\text{Tb}$  は半減期 2.3d で  $^{153}\text{Gd}$  に崩壊する。 $^{153}\text{Gd}$  の中性子数は 89 で、これは物理的に興味深い原子核であるが、その準位構造は殆んど不明である。われわれはこれを明らかにするために  $^{151}\text{Eu}$  ( $\alpha, n$ )  $^{153}\text{Tb}$  反応で  $^{153}\text{Tb}$  を製造し、とくに  $\beta$  スペクトル測定用の良好な試料を作る目的で無担体分離法について検討し、イオン交換法によって満足すべき結果を得た。

2. a) 衝撃; ターゲット物質としては ORNL より入手した 92.12% 濃縮  $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $^{151}\text{Eu}$ : 78.8%) を使用し、50 mg/cm<sup>2</sup> とし、Ta 箔でカバーした。核研サイクロトロンを用い、32 MeV  $\alpha$  粒子を 20.5 mg/cm<sup>2</sup> の Ta で 26 MeV にエネルギーをおとし、平均電流 25  $\mu\text{A}$  で約 15 時間内部衝撃を行った。b) 化学分離; 衝撃した試料を  $\text{HNO}_3$  に溶解し Dowex 50 X 8 (100~200 mesh, NH<sub>4</sub>型) の 35 cm x 2.0 cm  $\phi$  のカラムに吸着させたのち、トリクレソルで 87°C に加熱しつゝ 0.2 M  $\alpha$ -オキシイン酪酸でイオン交換を行い (pH 4.2), G-M または井戸型シンチレーション計数管で分離曲線を求めた。分離速度は 10 ml/分、Tb フラクション分離の所要時間は約 2.5 時間である。c) 無担体分離; イオン交換操作によって得られた  $^{153}\text{Tb}$  フラクションを集め、HCl で pH = 2 に調節したのち Dowex 50 X 8 (100~200 mesh, H型) のカラム (4.0 cm x 2.0 cm  $\phi$ ) を通じ  $^{153}\text{Tb}$  を吸着、溶離剤より分離した。 $^{153}\text{Tb}$  は 1 M 酢酸アンモニウム溶液 200 ml で溶出させ、5 mg  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3$ ) を担体として加え、NaOH で  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に共沈させ遠く分離した。沈殿は十分水洗したのち濃 HCl に溶解し、あらかじめ濃 HCl で洗滌処理した Dowex 1 x 8 (100~200 mesh, Cl型) のカラム (2.0 cm x 1.0 cm  $\phi$ ) を通して Fe を吸着除去した。無担体に分離された Tb 溶液は蒸発濃縮后ドロップレット法によって、銀蒸着したマイラー膜上に移し測定用試料とした。

3. イオン交換分離操作における収率はほぼ定量的であり、無担体分離操作を含めた化学収率は約 90% である。また測定用試料作製操作の収率は 70~80% と考えられる。得られた測定用試料の放射能は 1 mC 程度、線径の面積は 2 cm x 0.2 cm であるが、蒸発乾燥して残渣は全くみとめられず、測定された  $\beta$  スペクトルの分解能は 100 KeV 以下のエネルギー域でも 1~2% で、スペクトロメーター (核研 III 型) の分解能に近い。

$^{153}\text{Tb}$  を溶離剤より分離するためにイオン交換法によらず、直接溶離剤を湿式灰化する方法を試みたが、収率がいちじるしく低下して望ましくない。また Fe 担体の除去法としてエーテル抽出法も検討したが、常に少量の残渣のみとめられ、この方法で作られた試料の  $\beta$  スペクトルは余り良好な姿をあたえず、上述の陽、陰イオン交換法に比べるとすぐれていると考えられる。なお化学分離、無担体分離をあわせた所要時間は 5~6 時間である。

# 1B5

## $^{157}\text{Tb}$ の放射化学的確認

京大工研  
京大化研

西 朋太 岩田志郎<sup>○</sup>藤原一郎  
重松恒信 田伏正之、合田四郎

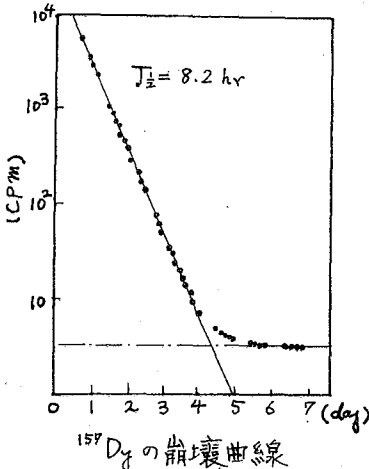
1.  $^{157}\text{Tb}$  は Tb の安定同位元素  $^{159}\text{Tb}$  (100%) に近い位置をいぬながら  $^{158}\text{Tb}$  とともにその半減期すら未だ不明の核種である。 $^{157}\text{Dy}$  は  $^{159}\text{Dy} \xrightarrow[8.2\text{hr}]{\text{EC}} ^{157}\text{Tb}$  である事がわかっていてその崩壊形式も明かであるので  $^{158}\text{Tb}$  の混入なしに  $^{157}\text{Tb}$  を製造するには  $^{157}\text{Dy}$  を製造分離し、これを崩壊し盡させ  $^{157}\text{Tb}$  として再分離するのがよいと考えられる。

$^{156}\text{Gd}$  濃縮同位元素の組成

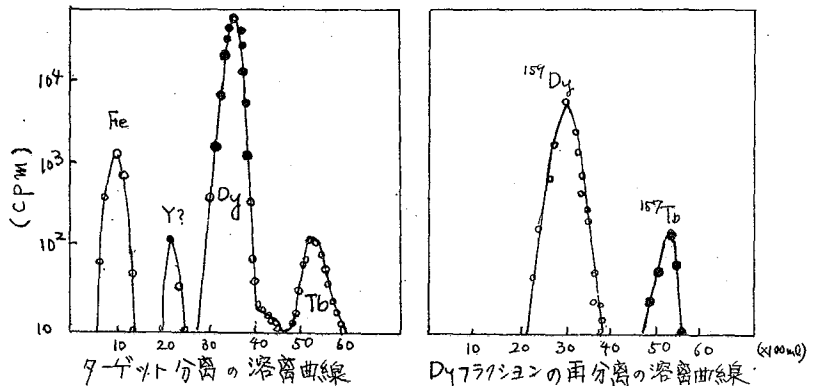
Isotope	Atomic Percent	precision
152	< 0.02	
154	< 0.02	
155	0.67	± 0.05
156	97.01	0.1
157	1.16	0.05
158	0.83	0.05
160	0.34	0.05

2. O.R.N.L. より入手した  $^{156}\text{Gd}_2\text{O}_3$  を厚さ 4/4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  のターゲットとし  $20.5\text{mg}/\text{cm}^2$  のタンタル箔でカバーし核研サイクロトロンで  $38.5\text{MeV}$  の粒子で衝撃した ( $20\sim 25\mu\text{A}$ , 4時間)。  
 $^{156}\text{Gd} (\alpha, 3n) ^{157}\text{Dy}$  で  $^{157}\text{Dy}$  を製造し, allowex  $50\times 8$ ,  $100\sim 200\times 1/2$   $\text{NH}_4$  塩型  $35\text{cm}\times 20\text{cm}$  のイオン交換塔の頂上に吸着させ α-オキシソ酪酸  $0.2\text{mg}/\text{l}$  pH 4.00  $87^\circ\text{C}$  (トリクレン加温) で溶離を行って Dy, Tb, Gd の各フラクションに分

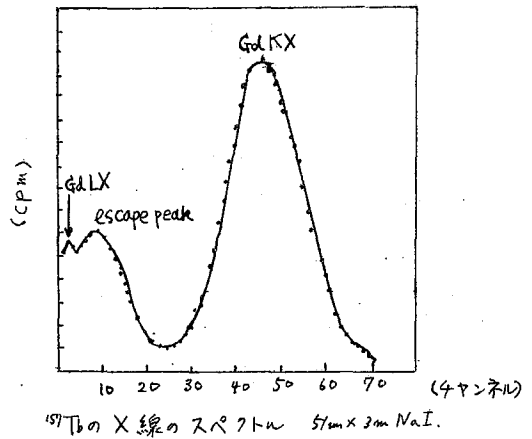
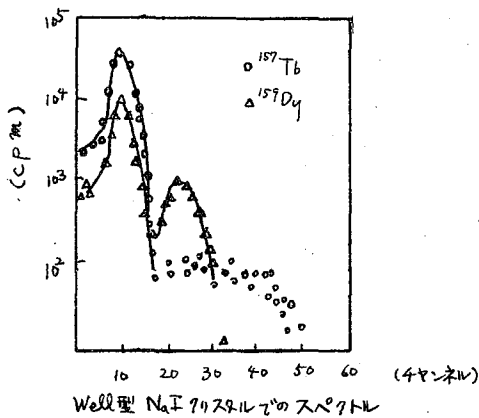
した。この Dy フラクションは G.M カウンターで測った崩壊曲線と NaI シンチレーションスペクトルから完全に  $^{157}\text{Dy}$  であることを確かめた。また  $3''\times 3''$  NaI シンチレーションカウンターを用いて  $327\text{KeV}$  の  $\gamma$  線による定立体角法で  $^{157}\text{Dy}$  の絶対放射能を測定した。



その後約一箇月で  $^{157}\text{Dy}$  が崩壊し盡した後 Tb のキャリア ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$  とし  $20\text{mg}$ ) を加えて再度イオン交換分離を行い Dy と Tb のフラクションを得た (溶離条件は上と同じ)。



これらを  $1\frac{3}{4}'' \times 2''$  Well 型 NaI および  $51\text{mm} \times 3\text{mm}$  NaI シンチレーションカウンターで  $\gamma$ 線 および K, L X線 を測定して Dy フラクションは  $^{159}\text{Dy}$  であることを確認した。Tb フラクションは Gd に相当する K, L の X線 を認められず  $^{159}\text{Dy}$  を混入しない事を確認した。



3. 以上の結果  $^{157}\text{Tb}$  は E. C. 崩壊のみを行う核種で  $\gamma$ 線をともしなはず、親核である Dy の放射能と  $^{157}\text{Tb}$  の放射能から  $^{157}\text{Tb}$  の半減期は  $45 \pm 10$  y と推定された。この値が未だこの様に不正確であるのは L-capture の倚与の決定が正確に行はれていないからである。目下  $C_{\alpha}/C_{\beta}$  を考慮してより正確な半減期を得るための検査を行っている。

日本原子力研究所

○ 夏目増夫・天野智・梅沢弘一・竹腰英子

1. 目的  $S_{m}$  の核構造を研究するに  $S_{m}(p, \alpha n)$  反応により生成する  $^{146}, ^{147}Eu$  を無担体で分離した。この Eu 試料は大部分を  $\beta$  線スペクトロメーターに用いて、内部転換電子スケートルを測定し  $\gamma$  線のエネルギーを正確に算出するため、ある程度収量を犠牲にしても測定試料溶液に含まれる不揮発性物質の量をなるべく少くするべく努力した。またこの実験中、この  $S_{m}$  を希工程元素イオン交換分離のため経験的であらざる不便と避けるため、再現性を高めた。努力した。

2. 衝撃おとす溶解 濃縮安定同位元素、 $^{146}S_{m}$ 、 $^{147}S_{m}$  を酸化物として最高 230 mg をターゲットホルダーに埋め込み、少量グリフトー樹脂で固めて乾燥後タンタル箔で覆って、内部ターゲットとして東京大原子核研究所サイクロトロンで  $E_p = 75 MeV$ ,  $I_p = 40 \mu A$  の条件で最高約 20 時間まで衝撃した。少時間冷却後全裂片へり試料をおとすに  $S_{m}$  が残った。これを 6N HCl 5ml を加え加温して溶解し、過剰の酸は赤外線分析で検出しておき、0.05~0.1N HCl 溶液 10ml をしてカラムに移す。この際グリフトー樹脂が分解してできた炭化物質が残るが放射能は無視出来るので酸化剤などを加えぬ方がよく、とくに  $HNO_3$  は後の加温カラムの発泡の原因となるようである。

3. 粗分離 試料は最高 230 mg の  $S_{m}O_2$  を含むので希工程カラム-乳酸溶液法に導いて大部分の  $S_{m}$  を除去した。カラムはダイアイオン SK-1, #100-200, 12mmφ X 55cm NH4R 型をトリクロルエチレン蒸気でもそのフコ炭に加温し、溶液は 1M 乳酸および乳酸アンモニウム溶液とありおとす調製し使用に際して混合して用い、流速は約 60 ml/hr で Eu を溶離した。この条件下カラムの交換容量の約  $1/30$  が  $S_{m}$  で飽和される。乳酸は二量体と含むためアルカリの過剰で完全に加水分解してから行うため HR 型樹脂で酸にもとして溶液を調製し  $K_d$  の分配係数  $K_d$  の再現性はよくない。この分離にあたり、わがわれは加温時におよび 1M 乳酸に對する  $K_d^{Eu}$  の実験値を  $K_d$  の一定の pH 値に換算し、 $\alpha = K_{d,S_{m}} / K_{d,Eu}$  を文献より 1.25 と推定し、カラム-カラム管の流出液量を  $K_d$  の比で、その形は相似であると推定する。このようにして  $S_{m}$  の溶離曲線をつくらば Eu の溶離に  $S_{m}$  が含まれたと推定できる。上の条件下での分離結果として Eu の収量 90~95% にとりおとす  $S_{m}$  の量

$S_{m}$  の非放射性であるため Eu の溶離に  $S_{m}$  が含まれる  $S_{m}$  の量を  $K_d$  の比で推定した。溶離液の量を近似の条件におよび  $K_d$  の値より一定の pH 値に換算し、 $\alpha = K_{d,S_{m}} / K_{d,Eu}$  を文献より 1.25 と推定し、カラム-カラム管の流出液量を  $K_d$  の比で、その形は相似であると推定する。このようにして  $S_{m}$  の溶離曲線をつくらば Eu の溶離に  $S_{m}$  が含まれたと推定できる。上の条件下での分離結果として Eu の収量 90~95% にとりおとす  $S_{m}$  の量

10数mg以下に減せし、さらに収量を犠牲にするかわりγ-γコインシテンス, α-γコインシテンス測定試料として11十分満足できる試料とすることができよう。

4. 濃縮および再吸着 内部取換電極とスペクトル測定試料として10分Smの量が多いのでさらに精製する必要がある。粗分離りとさらにエグようにして塩化Euフラクシヨンの液量が多いとさらに濃縮しておく方が操作上好ましい。專らEuフラクシオン中に含まれるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と当量のHClを加え多少水を加えて10mmφ×5cm程度のNH<sub>4</sub>R型小カラムに通過させて一度Euを吸着させ、水洗後0.25Mフエソ酸アンモニオン溶液で溶離させ、容量を減じたEuフエソ酸溶液は再び同様の操作を行ってさらに精製用カラムに吸着させる。粗分離りとEuフラクシオン溶液量に著しく多くなければ濃縮操作は省く。

5. 精製 Smの大部分を除き去られた数mg以下とすれば通常の方法で容易にSm-Euと完全に分離することができよう。可能な限り10mmφ×20cm程度のガイアイトンSK-1, #250-300, NH<sub>4</sub>R型カラムで加温乳酸あるいは室温のα-ハイドロオキソレイン酸で溶離すれば定量的に相互汚染が殆どない状態でEuが分離される。一例では12mmφ×27cmのカラムで0.5M α-ハイドロオキソレイン酸77.5:0.5M α-ハイドロオキソレイン酸アンモニオン22.5 (pH 3.39) と混合した溶液中、水柱約50cmの圧力をかけ50ml/hrの流速で溶離を行ひ、約450mlの流出の極大をもつ半値中約100mlのピークとして溶離することができよう。

6. 不純物の除去 上記で得たEu溶液を濃縮と同様の方法で有機酸塩と遊離の酸に変換することができる。同様にガイアイトンSK-1, #100-200, 6mmφ×15cm HR型リチウムカラムとあらかじめ濃HClで十分洗淨して流出液を乾固して蒸発残渣のないことを確かめてから水洗し、Eu溶液と通過させて吸着させる。ついで2N HClと通過させて有機酸、アンモニオン塩、混入してくる可能性のあるイオン、二價金属などの不純物を溶離する。流出液は乾固して塩と残渣と認めなくなつた後、酸の濃度を4Nに切り換えてEuを溶出し初めに行ひ、再び酸を6~9Nに切り換える。流出液は赤外線分析で遊離せぬよう注意して乾固し、0.1~1N HCl 2mlを加え、再び加熱して溶解し測定用試料とし、最後の乾固の際のろ液の混入に注意すれば肉眼的に痕跡のみと認められるEu試料と得ることができよう。

7. 結晶 このような一連の操作によりわれわれは最も満足する<sup>146, 147, 148</sup>EuCl<sub>3</sub>溶液を調製することができよう。全く同様の操作により<sup>154</sup>Sm (n, p) <sup>155</sup>Sm → <sup>155</sup>Eu 反応による<sup>155</sup>Euの無担体製造も可能である。また多少の条件の変更によつて殆ど全ての希土類元素の相互分離を行うことができよう。これらの分離と企画した場合の条件の決定と操作の注意点についての詳細を述べよう。

日本原子力研究所 ○梅沢弘一, 鈴木敏夫, 市川富士夫, 夏目晴夫, 竹腰英子

1. 目的. <sup>239</sup>Npはα線のエネルギーが低く、内部轉換電子の比が大きいので、高純度の<sup>239</sup>Npの試料はβ線スペクトロメーターの分解能を調べるために有用である。Npの陽イオン交換を調べ、それにより高純度の<sup>239</sup>Npを分離したので、その結果を報告する。

2. Npの陽イオン交換. 照射Uの濃HClO<sub>4</sub>溶液からTBPで抽出する方法<sup>(1)</sup>で得た<sup>239</sup>Npを0.2 M HCl 溶液にして、陽イオン交換カラムに通す。樹脂はダイヤイオンSK-1, #100-200. カラムは8mmφ×5cm である。

(i) Np(V). Johansen<sup>(2)</sup>によればNp(V)は2M HNO<sub>3</sub>でUの前に分離流出するが、本実験では0.2 M HCl で容易に流出する。K<sub>d</sub>は5~7である。この部分がNp(V)であることは1M HNO<sub>3</sub>-100% TBP, および2M HClO<sub>4</sub>-100% TBPの系における分配を測ると、 $1.1 \times 10^{-2}$ と $5.0 \times 10^{-3}$ であって石森, 中村<sup>(1)</sup>の求めたNp(V)のK<sub>d</sub>値 $2 \times 10^{-2}$ および $6 \times 10^{-3}$ とそれぞれよく一致する。またフェニルアルソニ酸ジルコウは共沈<sup>(3,4)</sup>しない(共沈率~2%)と確認した。

(ii) Np(IV). 0.2 M HCl で溶解したNp(V)はスルファミソ酸オキシフェニル酸を加えるとNp(IV)に還元されてフェニルアルソニ酸ジルコウに共沈する(共沈率>99%)。陽イオン交換樹脂カラムからは、1M HCl では80 cc, 2M では30 cc, までは全然流出しない。1M NaHSO<sub>4</sub><sup>(5)</sup>, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, または1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でよく溶解できる。95%を溶解するのに要する液量はそれぞれ15 cc, 15 cc, 20 cc, である。6M HCl, 4M HNO<sub>3</sub>, 1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M NH<sub>4</sub>Cl等でも溶解できるが、溶解曲線はゆるやかに多量の溶解液を必要とするので適当でない。

(iii) Np(VI). Ce(IV)で酸化すればNp(VI)にまで酸化されると考えられるが、カラムはCe(IV)の色がみえる間は、0.2 M HCl では少量づつ流出しCe(IV)の色が消えると同時に深かに流出する。これはイオン交換樹脂によりNp(V)に還元されるためと思はれる<sup>(6)</sup>。またこの場合Npの一部は樹脂に残り、2M HCl 75 cc.でも流出しないが、0.5% または5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で流出するのはNp(IV)と思はれる。しかしこれは最初のCe(IV)による酸化が不完全であったためか、またはNp(VI)ないし(V)に酸化されたものの一部が樹脂によりNp(IV)にまで還元されたのかは明らかでない。

3. 照射UからNpの分離. JRR-1で一週間中性子照射したUO<sub>2</sub> 100 mg を7M HNO<sub>3</sub>に溶解し、La, Ba, Te(IV), Zr をそれぞれ約10mg 加え、スルファミソ酸オキシフェニル酸でNp(IV)に還元して、フッ化ラテックスに共沈させる。これでUおよび他のFPと粗分離できる。沈殿はH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を小さくむ6M HNO<sub>3</sub>に溶し、NH<sub>4</sub>OHで水酸化物の沈殿にする。7M HNO<sub>3</sub>に溶し蒸発乾固する。0.2 M HCl 溶液とし、酸化剤としてCe(IV)約10mgを加えて陽イオン交換樹脂カラムに吸着させ、10~20分間放置するとCe(IV)の色が消えるので、0.2 M HCl を

流し  $Np(IV)$  を溶離する。次に第一鉄で  $Np(IV)$  に還元して第一のカラムに吸着させ  $HCl$   $0.2M$   $10cc$ ,  $0.6M$   $30cc$ ,  $2M$   $20cc$ ,  $6M$   $5cc$ , 順次洗った後  $6M$   $HCl$   $30cc$  で  $Np(IV)$  を溶離する。

4.  $Np$  の電着  $\beta$ 線スペクトログラフで測定するためには、細い線状試料にする必要がある。陰極は直径約  $0.2mm$  の白金線。陽極は白金線の細線を陰極の周囲に囲った電解槽を用い  $(NH_4)_2C_2O_4$   $0.4g/l$  を電解液として電解を行った。両極の間隔は約  $7mm$ 、電解電圧は  $9\sim 10V$ 、電流密度は約  $40mA/cm^2$ 。電解時間は  $2\sim 3$  時間である。 $Np$  は陰極上に析出する。収率は  $60\sim 70\%$  で  $2$  時間でほぼ飽和に達するようである。電解後電着部分は黒くなるが未熟すると消える。このとき  $Np$  はほとんどとばない。

5. 測定  $256$  チャネー  $\beta$ 線スペクトロメーターで  $\beta$ 線を、 $\sqrt{2}\pi$  多重収斂型  $\beta$ 線スペクトロメーター ( $\gamma=15cm$ )、および大型  $\beta$ 線スペクトログラフ ( $f_{max}=44cm$ ,  $H=66gmm$ ) で  $\beta$ 線の内部転換電子スペクトルを測定した。測定結果は文献値ときわめてよく一致し、またこれらの装置で測定しうる限りでは他の種類の存在はみとめられず、半減期の測定は分離してから半減期の  $20$  倍の期間行ったが  $2.3$  日おりのずれはみられず。

6. 結言 以上により  $0.1\sim 1mc$  の  $^{239}Np$  試料を割合簡単な操作で純度よく調製することができた。フッ化ソーダ沈殿による粗分離は必ずしも必要ではないが、 $U$  が大量にある場合には、粗分離を行う方がイオン交換分離を小さなカラムで行うより有利であろう。

#### 参考文献

- (1) T. Ishimori and E. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 713-720 (1959)
- (2) G. Johansen, Svensk Kem. Tidskr., **65**, 79-88 (1953)
- (3) E. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 702-704 (1960)
- (4) J. J. Katz and G. T. Seaborg, The Actinide Elements, p. 208 (1957)
- (5) E. G. Laggis and C. R. Schmitt, Y-1346 (1961)
- (6) J. C. Sullivan, D. Cohen and J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6203-4 (1955)
- (7) 竹腰, 他, 原子核実験分科会, 於阪大, 4月7日 (1962)
- (8) J. M. Hollander, W. G. Smith and J. W. Mihelich, Phys. Rev., **102**, 740-746 (1956)

日本原子力研究所  
ラジオアイソトープ研究所

○ 山本彬子・村上徳紀雄

ジルコニウムをターゲットとして速中性子により核反応を起す時、 $(n, p)$ ,  $(n, d)$ ,  $(n, \alpha)$  反応により、 $^{90}\text{Y}$ ,  $^{92}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Y}$ ,  $^{93}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{92}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Sr}$  等ができる。又  $(n, 2n)$  反応などによりターゲットにも放射性的な  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$  等ができる。ターゲットより放射性的な Sr, Y を分離する事をクロスセクションの測定及び Sr の半減期の決定等の目的を以て行った。従来提案されている方法は、トレーサー量の Sr, Y の相互分離のみであり、多量の非放射性的な Sr のある場合にこれらの分離を扱ったものはない。ターゲットにはジルコニウム金属が良いが、 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Y}$  の様に短寿命核種を目的とする際は、HF 処理では時間がかなり思わしくない。この場合は Sr の単位質量当り原子数は約 0.6 倍に減るがアセチンで蒸した室温で作った水酸化物を風乾したものの中子照射後の溶解処理時間が短いのでターゲットとして適当である。こゝろターゲットを HF, HCl で溶解した場合、Sr, Y は夫々二価、三価の状態を溶液中に入り、酸化又は還元を必要はなかった。 $^{90}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Y}$ ,  $^{92}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  とターゲットより分離するには次の方法でよい。ジルコニウム金属を強  $4M$  HF + HCl にとかる。(長寿命を目的とし、溶解に 30 分位かけてよい場合は HCl +  $\text{NH}_4\text{F}$  溶解が自費血を使わず便利である。) これに  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  のキャリアーを加え、沈殿を遠心分離し、 $1N$  HF で洗い再び遠心する。沈殿にホウ酸  $1\text{ml}$  + 濃硝酸  $(5\sim 8\text{ml})$  混合溶液を加えて溶解し、室温にてアセチンで水酸化物を沈殿させ、 $\text{Sr}^{2+}$  キャリアーを加えて炭酸硝酸にて  $(\text{NO}_3)_2$  の沈殿を遠心分離し、溶液を蒸発乾固後、 $1N$  酸性として、 $45\sim 50^\circ\text{C}$  でシュウ酸飽和溶液を徐々に加えてイットリウムをシュウ酸塩として落とす。沈殿を 0.5% シュウ酸溶液で洗う。これにより  $^{94}\text{Y}$  の半減期を測定したところ、74% となった。ストロンチウムは  $^{90}\text{Sr}$  (2.8d) と  $^{92}\text{Sr}$  (7m) の分離を目的とした場合は、10 分以内で試料調整まで持っていくようにした。ターゲットとしては室温で作った水酸化物ジルコニウムを風乾したものを用了。これを濃硝酸に溶解後氷浴中で冷却攪拌しつつ炭酸硝酸で硝酸塩として落とす。これを水にとかし硝酸酸性にしてアセチンで蒸したイットリウム、ジルコニウムを除去し、再び  $(\text{NO}_3)_2$  を落とし、水で溶解後炭酸塩でかきとして測定する。

ここで  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  のキャリアーを加えず段階的ホールドバックキャリアーが必要か否かの事が問題となり、又  $\text{Ba}$  と  $\text{Fe}$  として分離する方法も検討した。TTA 及びマンデル酸などで Sr, Y をキャリアーフリー分離ができたことが判った。



1B9

テルル (ターゲット) より アンチモン・スズの放射化学的分離

日本原子力研究所  
アイソトープ研究所

鈴木佳枝・村上悠紀雄

テルルをターゲットとして速い中性子による核反応をおこなうとき  $(n, p)(n, \alpha)(n, d)$  反応がおこり、さらに  $(n, 2n)(n, \gamma)$  反応などもおこる。テルルは同位体(8核種)が多いので上記反応により、さまざまの放射性核種ができる。これらのうち特に  $^{126}\text{Sb}$ ,  $^{128}\text{Sb}$ ,  $^{130}\text{Sb}$  をとらねばならぬため  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  のキャリアーフリー分離法を考えた。

この目的で種々の方法をしらべた結果、酸性溶液よりイソブチルカルビノール・ $n$ -ヘプタン混合溶媒(1:1)に  $\text{Sb(V)}$  を抽出する方法 [R. V. Lowe et al.; Anal. Chem. 33 874 (1961)] がよいことがわかり、酸化、抽出条件、その他を検討した。

ターゲットにはテルル単体や亜テルル酸、テルル酸 $\text{H}_2\text{TeO}_4$ を用いたが、反応後、硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4$ で溶解し、反応生成物やターゲットの原子価をとらえる必要がある。

アンチモンは過マンガン酸カリウム、硫酸セリウム $\text{Ce(IV)}$ などの強い酸化剤を用い  $\text{Sb(V)}$  に酸化しているが過酸化銀試薬により、さまざまに容易に酸化しうることがわかった。1.5N~8N硫酸酸性溶液に少量の過酸化銀試薬を添加して、15分間煮沸の上で加熱すると  $\text{Sb(III)}$  は完全に  $\text{Sb(V)}$  になることがトレーサー実験によってわかった。 $\text{Sb(V)}$  になると定量的に6M~10Mの塩酸および硫酸酸性でイソブチルカルビノール・ $n$ -ヘプタン混合溶媒に抽出されキャリアーフリー分離ができる。

テルルもまた容易に過酸化銀試薬により、1.5N硫酸酸性で酸化されて  $\text{Te(VI)}$  になる。 $\text{Te(VI)}$  はこの混合溶媒で抽出するとき8N硫酸酸性において98%以上が抽出される。しかし、 $\text{Te(VI)}$  はこの混合溶媒では抽出率が1%であった。

$^{124}\text{Sb(III)}$  を用いキャリアーフリーおよびキャリアーの添加の状態において酸性度としらべたが、塩酸酸性で抽出する場合は6M~10Mでは90%以上の抽出率をだし、硫酸酸性では6M以上の酸性度で95%以上の抽出率であることがわかり、硫酸のほうがいい。したがって、酸化後、酸性度をあげて6M以上にして硫酸酸性でイソブチルカルビノール・ $n$ -ヘプタン混合溶媒で抽出する。

この方法の外にテルルを単体でおとし  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  とわけず方法や或はジエチルジチオカルバミン酸抽出法などをしらべたが、これらの結果についてもあつた。下と上げ、テルルターゲットを塩酸にかし、亜硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_3$ がスを通いて、金属テルルを溶解させることができるがこれには  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  が共洗する。しかも共洗量は酸性度の減少と共に30%有効方法といえない。

東大原子核研

○齋藤 一夫・野崎 正・古川 路明・鄭 華生

**目的** 微量酸素の放射的分析には、熱中性子を用いることができる。 $^3\text{H}$ <sup>(1)</sup>、 $\gamma$ 線<sup>(2)</sup>、 $\alpha$ <sup>(3)</sup>、速中性子<sup>(4)</sup>、 $^3\text{He}$ <sup>(5)</sup>、などで照射する方法が提案されている。我々はα粒子照射によって $^{16}\text{O}$  ( $\alpha, \text{p}$ )  $^{18}\text{F}$ 、 $^{16}\text{O}$  ( $\alpha, \alpha$ )  $^{18}\text{F}$ 、などの核反応と利用することが有利であることを提唱し、分析方法の概要<sup>(6)</sup> および上記反応の見かけの励起関数<sup>(7)</sup> を速報した。

高純度ケイ素中に含まれる酸素は決して固体中に一様に分布しているものではなく、表面に多く含まれていることは周知されている。実際の分析に当っては表面に存在する酸素と、バルクに含まれるものとを区別して定量することが望まれる。この目的のためには上記のα粒子による反応によって反跳される残留核 $^{18}\text{F}$ の平均反跳距離を測定し、反跳効果とうけた $^{18}\text{F}$ の分布を知ることが先決である。照射後の試料を処理して表面付近およびバルク両方の $^{18}\text{F}$ 量を知らねば、一定の既知厚さの表面を削りとりが必要であり、この目的には微細な研磨剤による機械的研磨方法が有効である。

酸素含量の決定を行うために放射能測定中、半減期 20 分の短寿命成分の存在が明らかとなった。これは $^{12}\text{C}$  ( $\alpha, \alpha\text{n}$ )  $^{11}\text{C}$  反応で生じた $^{11}\text{C}$ にもとづくものと考えられる。従来高純度ケイ素中の炭素の存在に關しては明瞭に指摘されていなかったが、この方法で大略の値を知ることができる。

**実験方法** (a) 照射 東大原子核研究所のサイクロトロンによる $^{38}\text{MeV}$ のα粒子を用い、 $30 \times 17 \times 1\text{mm}$ の試料片を $10\mu\text{A}$ 以下の電流値で10~20分内部ターゲットで照射した。

(b) 放射能測定 井戸型NaI結晶シンチレータ ( $30\text{mm} \times 36\text{mm}$ )の井戸内に試料を入れ、INR型10チャンネルのシンチレーションスペクトロメータを用いた。 $^{18}\text{F}$ および $^{11}\text{C}$ いずれも消滅ピークの部分を測定した(ハイリアップピークは除外)。絶対測定には崩壊数既知の標準試料で測定器を校正した。

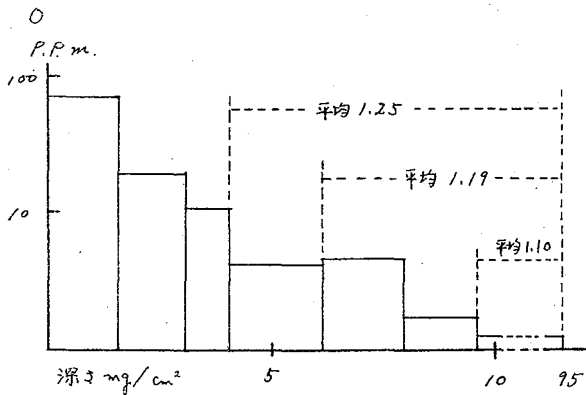
(c) 反跳距離の測定 マイラ-膜 ( $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ )をターゲットとし、 $10\mu\text{A}$ アルミニウム箔と反跳残留核のキャッチャー、10、20、50 $\mu$ のアルミニウム箔を吸収板として用いた。ターゲットおよびキャッチャー中の $^{18}\text{F}$ または $^{11}\text{C}$ の崩壊数を $A_T$ 、 $A_C$ で示すと、平均反跳距離 $R$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )は $R = T / (1 + A_T/A_C)$ で示される。ただし $T$ はターゲット厚さを $\text{mg}/\text{cm}^2$ で示したものである。<sup>(8)</sup>

(d) 試料表面の研磨 化学的にフッ酸などを用いてエッチしようとするとき表面が一様に研磨されるというらみがある。検討の結果平らなガラス板上で、400 meshのアランダムまたはカーボランダムで研磨するのがよいことが分った。研磨した量は試料片の重量減から算出する。

(e) フッ素の分離 この方法は先略既報した<sup>(6)</sup> スライドで示す。

結果 (a) 平均反跳距離 結果と表示する

ゲージット(F)	$E_d$	$R$ (mg/cm <sup>2</sup> )	ゲージット(C)	$E_d$	$R$ (mg/cm <sup>2</sup> )
1	38	0.904	1	38 MeV	0.956
2	35.4	0.88	2	35.4	0.905
3	32.6	0.92	3	32.6	1.01
4	28.9	0.81	4	28.9	0.99
5	26.6	0.94	5	26.6	
しきい値 ( $d, pn$ ):		23.2 MeV	しきい値 ( $d, dn$ ):		24.9 MeV
		( $d, d$ ): 20.4 MeV			



(b) 酸素の分布 表面から削りとった各試料の酸素含有量と表面からの深さに対して目盛った結果を例示する。研磨し残った試料片から<sup>18</sup>Fを分離し定量した結果は、この試料について1.10 p.p.m.であり、表面から約4 mg/cm<sup>2</sup>削った場合1.25, 6.3 mgと1.19となる。ゆえに約5 mg削ればバルウ値に近づく。

(c) 炭素の分析 スライドで示す

- 1) R.H.Osmond and A.A.Smales, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 117 (1954).
- 2) D.D.Beard, R.Y.Johnson and W.G.Bradshaw, *Nucleonics*, **17**, 90 (1959).
- 3) J.W.Winchester and M.L.Bottino, *J. Geophys. Res.*, **65**, 2533 (1960).
- 4) E.L.Steele and W.Wayne Meinke, *Anal. Chem.*, **34**, 185 (1962).
- 5) S.S.Marcowitz and J.D.Mahony, *ibid.*, **34**, 329 (1962).
- 6) T.Nozaki, S.Tanaka, M.Furukawa and K.Saito, *Nature*, **190**, No.477C, 39 (1961).
- 7) M.Furukawa and S.Tanaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 129 (1961).
- 8) H.G.Harvey, W.H.Wade and P.F.Donovan, *Phys. Rev.*, **119**, 225 (1960).

日本原子力研究所

〇岡本 次郎, 土橋 源一

われわれは、先に国産に於ける反跳トリチウムの反応に於ける有機化合物を対象として研究を進めてきたが、今回は均一系反応を試みる目的で LiCl の溶媒として、ピリジンを選び、これに種々の有機化合物(今回は特に芳香族化合物に於ける)を溶解し、ピリジン-LiCl-芳香族化合物の系で、ピリジン、有機化合物に於ける反跳トリチウムの分子内分布に於ける研究を行なった。

用いた芳香族化合物は、ベンゼン、トルエン、アニリンの三種であり、水もガスクロマトグラフで精製した。(条件: カラム: 14中, 1m, 充填剤: TCP (母体はアルカリ硫酸のものを用いた), 一回の処理量: 0.2ml, 温度, Heo 流速は化合物により適当に設定)。

LiCl は市販の精製品をピリジンで再結晶後、真空乾燥をして用いた。

照射 3.716 g LiCl in 100ml ピリジンに 0.1ml トリチウム芳香族化合物をピリジンに溶解し、その割合で加え、0.8 cm O.D. 径 10 cm の石英ガラス製アンビルに減圧封入 ( $10^{-3}$  mmHg) した各試料を JRR-I, No 6 (neutron flux:  $3.8 \times 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>/sec.) で 30 時間連続照射を行なった。

照射後の処理: 照射停止 1 時間後、各試料を取り出し、ドライアイス中保存。順次各試料をガスクロマトグラフでピリジンと芳香族化合物の分離精製を行なった。

測定: 精製各試料を一定量秤量し、測定用試料瓶にピリ Packard 製液体シンチレーションスペクトロメーターで測定した。測定は各精製試料 4, 5 個目のものと対して行った。その誤差は 3% 以内であった。

結果

Benzene-Pyridine	LiCl in No. Pyridine	Aromatic Pyridine, Compounds		Mol Fraction		Activity (cpm/m mol)		
		Pyridine	Aromatic	Aromatic	Pyridine	Aromatic	Pyridine	
1	0.1 ml	--	0.9 ml	83.22%	16.78 %	13280	11070	左の表でモル分率はガスクロマトのチャートより計算し、この表の値と比較した。
2	"	0.2 ml	0.7	56.09	43.91	15620	6330	
3	"	0.4	0.5	31.81	68.19	23430	5380	
4	"	0.6	0.3	16.28	83.72	28900	6330	
5	"	0.8	0.1	5.77	94.23	35930	6800	
Toluene-Pyridine								ロマトのチャートより計算し、この表の値と比較した。
1	0.1 ml	--	1.1 ml	92.12	7.88	1110	7910	
2	"	0.2	0.9	83.81	16.19	1470	7520	
3	"	0.4	0.7	64.39	35.61	2120	4510	
4	"	0.6	0.5	35.79	64.21	4750	4750	
Aniline-Pyridine								この表の値と比較した。
1	0.1 ml	--	0.9	87.02	12.98	3350	7910	
2	"	0.2	0.7	69.32	30.68	4900	5460	
3	"	0.4	0.5	51.63	48.37	7080	4200	
4	"	0.6	0.3	34.37	65.63	7730	4900	
5	"	0.8	0.1	17.14	82.86	37250	8700	

芳香族化合物に於ける反跳トリチウムの量はピリジン中に存在する芳香族化合物の濃度が小さくなるに従って減少となり、またピリジン中の量は約 10% 程度で最も少ない値を示す。この他各組成比に於ける芳香族化合物中の反跳トリチウムの分子内分布に於ける比較検討の結果を報告する。

立教大 原研

松浦 辰男

イオン交換樹脂系のホットアトム効果については、青藤ら(57, 59)池田ら(58)の研究のほか比較的その例が少い。演者はこの問題について、まず陽イオン交換樹脂をヘキサアンミンコバルト錯イオン形にしたものを原子炉で照射して、(n,  $\alpha$ ) 反応でできた $^{60}\text{Co}$ のホットアトムの挙動を照射後ならびに照射中の溶離によってしらべたので報告する。

もちいたイオン交換樹脂はおもに Dowex 50 X8 (100~200メッシュ) を  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  形にしたもので、"バッチ実験"においては湿膨潤状態で容積 0.5~1 cc を、場合によっては他の塩形の樹脂で稀釈して、少量の水と共にトリガ型原子炉の気送管にて 100 KWT (熱中性子束は  $9 \times 10^{10}$  n/sec.cm<sup>2</sup> 程度) で 5 分間照射し、取出し後直ちに、あるいは室温で放置後 0.5% クエン酸アンモン溶液 (pH 5) で  $\text{Co}^{++}$  成分だけを溶離し、溶離液および樹脂中の  $^{60}\text{Co}$  の放射能をシングルチャンネルの PHA 付シンチレーションカウンターにて測定し、同時に溶離液中の全コバルトをニトロソR塩による比色分析によって定量して、 $^{60}\text{Co}$  のうち  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  形になって残っている割合(リテンション値)ならびに溶離液の比放射能および濃縮比を算出した。

その結果、リテンション値は固体錯塩について報告されている値よりも小さく、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{R}_3$  形の場合照射直後で 17~18%、数日間の放置で 25~36% 程度の値を示した。また  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{R}_3$  形を  $\text{NH}_4\text{R}$  形樹脂の約等容積で稀釈するとリテンション値は小さくなり(直後で約 10%)、HR 形であるときは更に小さくなった(1~3%)。アンニローグについても  $\text{NH}_4\text{R}$  の稀釈ではその効果はほとんどあらわれなくなり、HR 共存では逆の傾向すなわち放置と共にリテンション値は更に小さくなった(0.1%程度まで)。比放射能および濃縮比は、リテンション値の小さいものほど大きく、濃縮比は  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{R}_3$  形の場合 40~80、 $\text{NH}_4\text{R}$  形共存で 190~240、HR 形共存で 220~400 という値を示した。濃縮比がこの程度の値に止まったのは、樹脂相中で  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$  イオンが一部分解又は還元されてクエン酸アンモンで溶離される成分が多少できるためと考えられるが、また後述の裸に照射による効果も明らかにあざかっている。

次に"カラム実験"として  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{R}_3$  形樹脂を約 5 cc ポリエチレン製カラムに入水原子炉炉心部近傍(熱中性子束密度約  $1 \times 10^{10}$  n/sec.cm<sup>2</sup>) にそう入して、0.5% クエン酸アンモン溶液 (pH 5) を通して、照射したところ、原子炉の出力に応じて一定の放射能濃度をもった溶離液が回収されてできた。このときのリテンション値は 1% 以下であり、比放射能もこの中性子束密度で約 0.5  $\mu\text{C}/\text{mg}$  という良好な値が得られた。注目すべきことは、このとき原子炉の出力上昇とともに溶離液中の放射能濃度にほぼ比例して非放射性コバルトの量も増加することが見られたが、これはホットアトムの二次的衝突によるものか、それとも速中性子のせいか、又は  $\gamma$  線の放射線分解に起因するものかまだよくわからない。

東大・理・化学 齋藤信房 ○富永健 佐野博敏

核反応に伴う反跳反応(ホットアトム反応)によつてターゲット物質とは別の新しい化学形の物質が生成することはすでに種々の化合物について研究が行われている。とくに固体における反跳反応の場合には、反跳原子のエネルギーが比較的高い初期の状態でおこる、通常の化学反応とはや、異つた primary な反応の段階(これは非常に短い時間におこるものと推定される)と、これに続いておこり放射線や熱エネルギーで促進される、通常の化学反応に近い性質を示す secondary な反応の段階とがあることが知られている。筆者らはこれまでに多数の金属錯塩について主として上記の primary な反応段階を対象として同相における反跳反応の機構を研究してきた。前報ではヘキサアンミンコバルト(III)錯塩<sup>1)</sup>、ペンタアンミンコバルト(III)錯塩<sup>2)</sup>などについてそれらの配位圏外の陰イオンがこのような反跳反応に及ぼす影響について報告したが、本報ではそれに引続いて類似の系としてトリスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩をとり陰イオンの効果を研究した。

トリスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩,  $\text{Co(en)}_3\text{X}_3$ , で陰イオン成分 X として  $\text{NCS}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  などを含有各種の塩をターゲットとして用いた。これらの塩の結晶を JRR-1 原子炉中で  $\sim 3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  の熱中性子束で 1 時間照射したのち、水溶液とし、生成した放射性化学種の分離を行った。分離法は前報で示されているものと同じで、ろ紙電気泳動法、イオン交換法、沈殿法などをあわせて用いた。

反跳反応の結果生じた  $^{60}\text{Co}$  でラベルされた放射性化学種の分布をみると、これまでに報告した他の錯体の場合と同様、ターゲットと同じ化学形(すなわち retention)および  $\text{Co(II)}$  の形がもっとも多く、この他ターゲット錯体の配位圏内に陰イオンの移行した形の錯体も相当生成していることが明らかである。配位圏外の陰イオンの種類の異なる塩を比較するとこれら放射性生成物の分布にはかなりの差がみとめられた。retention 値ならびに、 $^{60}\text{Co}$  でラベルされた全錯体に対する配位子内に陰イオンが移行した置換形錯体( $^{60}\text{Co}$  を含む)の相対的な生成比率(S)は、陰イオンの種類によって前記ヘキサアンミン、ペンタアンミン錯塩の場合とほぼ同様な傾向で変化してをり、これらの系における反跳反応は同一の機構によるものと推定される。なおトリスエチレンジアミンコバルト(III)硝酸塩については Zuber<sup>3)</sup>, Sutin<sup>4)</sup>らの研究がある。

文献。1) 齋藤, 富永, 佐野, 第10報, 第11回錯塩化学討論会講演(1961, 大阪);

Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 365 (1962)

2) 齋藤, 富永, 佐野, 第11報, 日化第15年会(1962, 京都)

3) A. Zuber, USAEC Document NYO-6142 BNL

4) L. L. Williams, N. Sutin, J. M. Miller, J. Inorg. & Nuclear Chem., **19**, 175 (1962)

東大・理化学, 理研

斎藤信房 ○伊藤静子 佐野博敏

コバルト錯塩に中性子を照射した場合, 反跳効果によりターゲット物質以外に $^{60}\text{Co}$ でラベルされた種々の形態の錯体が生成する。本実験では, このようにして生成した錯体のうち, 主としてテトラアンミンコバルト錯体に着目し, そのシス体とトランス体がどのような割合で生成するかを調べた。

ヘキサアンミンコバルト(III)硝酸塩, およびモノニトロペンタアンミン硝酸塩をJRR-1原子炉で1時間照射したものを水溶液としイオン交換分離を行った。照射試料の水溶液にシスおよびトランスのテトラアンミンコバルト(III)塩化物を担体として加えたものを陽イオン交換樹脂柱に吸着させ, 吸着したものは水で洗い出す。流出液はさらにこれを陰イオン交換樹脂柱に吸着させた。陽イオン交換樹脂柱にはマロン酸ナトリウム溶液(1N)を溶離剤として用い, コバルト(II), トランス体, シス体の順序で溶離させた。さらに吸着性の強いものは塩化アンモニウム(3M)で溶離を行った。一方陰イオン交換樹脂柱には, 塩化ナトリウム(4M)溶液を通して錯陰イオンの溶離を行った。溶出液は10 mlずつリサド型シンチレーションカウンターで $^{60}\text{Co}$ の $\gamma$ 放射能を測定した。コバルト(II)についてはジチゾンを用いて溶媒抽出を試みたが, イオン交換によるよりもや、多い分布値を与えた。

得られた実験結果では, シス体とトランス体の割合は, 試料照射後の保存条件によって相当に左右されること示された。

たとえばヘキサアンミンコバルト(III)硝酸塩では照射直後ドライアイス中に入れて保存し適宜分析したものでシス体の方がトランス体より多くその比は約2:1であった。しかし原研から単に運ばれた試料を東京の実験室到着後ドライアイス中に入れて保存したものはシス体とトランス体は同程度の割合を示す。

またモノニトロペンタアンミンコバルト(III)硝酸塩でも, 同じように照射直後ドライアイス中に入れて保存したものでシス体の方がトランス体より多く3:2程度であるが原研から単に運ばれたものを上記と同様に処理したものは逆にトランス体が多くなって2:1程度となる。

これに関連して実験室内でシス体およびトランス体分布の加熱経時変化をしらべた結果, 分布の比率は変化することを確認した。

以上の実験からはまたきわめて定性的な結論を得たが, 低温において短時間照射を行い, 熱や $\gamma$ 線によるアンニヒリングの影響が無視できるような条件では, シス体の方がトランス体よりも多くできると思われる。

東大・理・化学

斎藤信房 ○安川民男 佐野博敏

コバルト錯塩中の $^{59}\text{Co}$ は熱中性子を吸収すると2~6 Mev 程度の capture  $\gamma$  を放出し、このため $^{60}\text{Co}$ は反跳を受け150~350 eV 程度の運動エネルギーを得て配位圏外にとび出す。この $^{60}\text{Co}$ は適当な温度では時間とともに再び配位子と結合してもとの錯イオンの形にもどることが知られているが、この実験ではこの過程を固相反応として取扱ひ、i) この反応の機構、ii) とび出した $^{60}\text{Co}$ がその周囲の結晶格子に与える disorder の程度と性質、などを知らることを目的としている。

今回の報告ではトリオキザラトコバルト(III)カリウムについての実験結果を中心として述べる。種々の条件で処理した試料の分析には、溶媒抽出法、電気泳動法、イオン交換法を用いたが、主として用いた溶媒抽出法では試料を $\text{Co}^{2+}$ の担体を含むクエン酸緩衝溶液に溶解し、オキシンのクロホルム溶液(1%)で $\text{Co}^{2+}$ の状態にあったものをオキシネートとして抽出し、水相と有機相の放射能を測定した。

実験結果としてはつぎのような結果が得られた。

I. JRR-1 気送管H照射の試料を78°, 63°, 49°C の各温度に保ち、それぞれの一部を一定時間ごとに取り出し再結合の時間的進行状況を見た。retention はH照射のみでは3%であるが、78°C 8時間後には50%程度にあがる。この際の初期の活性化エネルギーは0.97 eVであった。またH照射の試料に $3 \times 10^7$  rad の電子線照射をしたものについて同じような実験を行った。この際の78°C 8時間後の retention は60%に増大し活性化エネルギーは小さくなっている。

II.  $^{60}\text{Co}$  をトレーサーとして含むコバルトを用いてこの種の錯塩を合成し、これに $3 \times 10^7$  rad の電子線照射を行ない、放射線により分解のおきているものにつき上と同様な条件で8時間放置を行ったが、どの温度でも再結合はみられなかった。

III. 錯塩の水溶液に $^{60}\text{Co}^{2+}$ を加え、アルコールで沈殿をつくると、カリウムの1/10程度がコバルトで置換された程度のもので得られた。この試料を78°C に8時間保ったが錯イオンに $^{60}\text{Co}$ の入った形態のものは得られなかった。また水溶液中でも室温では52時間後においても $\text{Co}^{2+}$ と錯イオン中のコバルトの間の同位体交換は認められなかった。

以上の結果を考察するに、IIの結果は電子線照射によりコバルトとの結合の切れたシエウ酸イオンが結晶中を拡散して他のコバルトと新しく結合することはないことを示すものと考えられ、これはヘキサアンミン錯塩やプロモペンタアンミン錯塩で $\text{NH}_3$ 分子が結晶内部を移動して再結合するのと対照的である。IIIの結果は $[\text{Co}(\text{ox})_3]$ の生成が、結晶中 interstitial に存在する $^{60}\text{Co}$ と $[\text{Co}(\text{ox})_3]$ との固相における同位体交換によるものではないことを示すものと考えられる。これらの結果を基礎としていわれる hot zone model についても批判を加えたい。



テルル酸液に中性子を照射すれば、 $\alpha$ ,  $\gamma$  反応により種々の放射性テルルを生ずるがその中には  $^{125}\text{I}$  が  $\beta$  崩壊をして生ずる  $^{125}\text{I}$  が存在する。

さきに、TBP抽出による微量のテルルとヨウ素の分離法を創案し検討した結果、両者をほとんど完全に分離することが出来ることを報告したが、無担体の  $^{125}\text{I}$  をテルルより分離することや、無担体の  $^{125}\text{I}$  を抽出相より水相に逆抽出する点についてはまだ検討の余地が残されていた。今回は同じ方法をを用いて、中性子照射したテルル酸より  $^{125}\text{I}$  を無担体に分離することを検討した。なおあわせて、このさい生じた  $^{125}\text{I}$  の化学形についてしらべた。

まず予備実験としてトレーサスケールの  $^{125}\text{I}$  を含む  $0.05\text{N} \sim 0.3\text{N}$  までの塩酸溶液に、30% 過酸化水素水 1 滴を加え、あらかじめ同じ濃度の塩酸溶液で平衡にした同量の TBP を加えて 2 分間振り混ぜたのち、二相を分離してヨウ素の分配係数  $K_d$  を測定した。0.05N では  $K_d$  は 5.0 であり、塩酸濃度が高くなるにつれ  $K_d$  値は増加するのがみられた。つぎに同じくトレーサスケールの  $^{125}\text{I}$  を 0.3N の塩酸溶液 20ml とし、10% 過酸化水素水を 1ml 加え、TBP を 5ml 加えて 2 分間振り混ぜて抽出率をしらべたところ、2 回の抽出で 98% 以上が抽出された。また、TBP 相より  $^{125}\text{I}$  を逆抽出するために、5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液、10%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液、5%  $\text{NaHSO}_3$  溶液、10%  $\text{NaHSO}_3$  溶液、 $\text{NaHSO}_3$  および  $\text{NaOH}$  をそれぞれ 1% 含む溶液、 $\text{NaHSO}_3$  および  $\text{NaOH}$  をそれぞれ 2% 含む溶液、などをそれぞれ 20ml づつ用いて、振り混ぜ時間および逆抽出の回数を変化して水相に逆抽出されるようすをしらべた。その結果、 $\text{NaHSO}_3$  および  $\text{NaOH}$  をそれぞれ 1% 含む溶液を用いた場合に最も回収率が良いことが示され、2 分間づつ振り混ぜて 2 回逆抽出をくり返せば、約 94% 程度が無担体に水相に回収された。

また、担体を I $^-$  として 10  $\mu\text{g}$  だけ KI として加え、同様の操作で抽出した場合は、2 回の抽出で 99% 以上が抽出され、2 回の逆抽出で 99% 以上が水相に回収された。

つぎに本実験として、テルル酸に JRR-I で 1 時間あるいは 5 時間中性子を照射し、0.3N の塩酸に溶解したのち、0.3N の塩酸溶液 20ml とし、10% 過酸化水素水 1ml を加え、TBP を 5ml 加えて 2 回抽出をくり返した。二相を分離したのち、TBP 相は 0.3N の塩酸 20ml を加えて 2 分間振り混ぜ、微量に附着したテルルを洗浄し、 $\text{NaHSO}_3$  および  $\text{NaOH}$  をそれぞれ 1% づつ含む溶液 20ml を加えて 2 回逆抽出をくり返した。このように無担体に抽出したさいには、抽出された  $^{125}\text{I}$  の約 90% が水相に逆抽出された。また I $^-$  として 10  $\mu\text{g}$  の担体を加えて同様の操作を行なったさいには抽出された  $^{125}\text{I}$  の量は、無担体抽出の場合とほとんど同じであるが、逆抽出のさいには 98% 程度が回収された。なお、この分離した TBP 相について  $\gamma$  線スペクトロメーターにより放射線のエネルギーを測定したところ、 $^{125}\text{I}$  の  $\gamma$  線のエネルギーと一致した。

また、このさいの  $^{125}\text{I}$  の化学形についてしらべるために、中性子照射したテルル酸を 0.2N

の塩酸、あるいは0.1Nの硝酸に溶解した試料を0.5Nの水酸化ナトリウム溶液とし、 $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $IO_4^-$  の塩化をIとして約10mgづゝ加えて沈殿法により分離し、各フラクションについてGM計数管により放射能を測定した。原子炉で5時間照射した試料を室温で約10時間放置後に0.2Nの塩酸に溶解したものは、I部に75.1%、 $IO_3^-$ 部に8.6%、 $IO_4^-$ 部には16.3%の $^{131}I$ の放射能が測定され、0.1Nの硝酸に溶解したものは、I部に27.3%、 $IO_3^-$ 部に11.1%、 $IO_4^-$ 部には61.6%の放射能がみられた。

泉研<sup>1)</sup> 東大理<sup>2)</sup> ○田中吉左衛門<sup>1)</sup> 柴田長夫<sup>1)</sup> 富田功<sup>2)</sup>

1. 目的；リニマアクセラレータで発生する高エネルギーのγ線をヒソの酸化物および2種の酸素酸塩に衝撃して、 $^{241}\text{As}$  (Y, n) 反応で生成するさいの  $^{241}\text{As}$  の化学形分布を検討し  $^{241}\text{As}$  濃縮の材料を得ることとを目的とした。これらの化学形分布は照射条件に依り左に示した事実は (n, γ) 反応のさいのホットアトム効果であることを認められている。リニマアクセラレータによる衝撃において衝撃のさいのターゲットの温度、衝撃ビームのエネルギー、衝撃時間などの化学形分布に及ぼす影響が与えられた。

2. 実験；ターゲット物質としては  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaAsO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  を用いた。

$\text{As}_2\text{O}_3$  は  $\text{As}_2\text{O}_5$  を濃硝酸で酸化して、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  は  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を真空中で  $40^\circ\text{C}$  に一昼夜放置して調製したものである。これらのターゲット物質を冷却剤を充てたビーカーに入れた一定時間衝撃し、衝撃後カチドドライアイスに入れカデュービンに貯蔵した。真空中で衝撃を行うときはターゲット物質をあらかじめ真空中で  $80^\circ\text{C}$  に一昼夜放置したのちガラスアンブレに真空封入した。化学形分布を検討すべくは分離の直前に衝撃したターゲット物質をデュービンから取り出し、0.1N NaOH 溶液に溶し、試料溶液を調製し、水に示すような方法で分離を試みた。i) 僕イオン交換法；試料溶液に濃塩酸を加え、10N 塩酸溶液とし僕イオン交換樹脂を用いて分離する方法 ii) ペーパークロマトグラフ法；ろ紙の一端に少量の試料溶液をつけ 20% 酢酸溶液を展開溶媒として約 20 時間展開する方法 iii) 電気泳動法；0.01N NaOH 溶液を展開液として 2 時間塩酸処理をしたろ紙上で泳動させる方法 iv) 沈殿法；マグネシヤ混液を用い As(V) を沈殿する方法 v) 溶媒抽出法；ジメケルアンモニウムジエチルジケオカルバミン酸塩のクロホルム抽出による As(III) 抽出法；以上のようにして分離した  $^{241}\text{As}$  の放射能の測定にはγ線シンチレーションスペクトロメータ、GM カウンタを用いた。As の定量にはモリアデンブルー法を利用した。原子核による放射化法でターゲットの分析を試みた。

3. 結果；18 MeV, 20 μA の制御放射線衝撃によって生成する  $^{241}\text{As}$  の生成量を求めた実験から 0.3 mc/g (As) · hr という値が得られている。このさい得られた試料中の放射能およびその減衰からみて、衝撃 1 日後の  $\text{As}_2\text{O}_3$  および  $\text{As}_2\text{O}_5$  中には  $^{241}\text{As}$  以外の放射能を抽出することができなかった。NaAsO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> をターゲット物質としたときに生成する  $^{24}\text{Na}$  については、生成量が  $^{241}\text{As}$  に比しきわめて小さいので結果の補正は容易であった。化学種の分離を行った結果によれば、 $\text{As}_2\text{O}_5$  については 20 MeV, 1 時間 (真空中、ドライアイス-EtOH 冷却) の衝撃のさい As(III) のフラクションが明らかに濃縮が認められた。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaAsO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> については同一条件における衝撃でリテンションが小さく、リテンション以外の成分が濃縮は認められなかった。衝撃のさいの放射線化学的效果についての検討も並せて行った。

[1] 目的: 塩酸溶液中での放射性アンチモンの放射線酸化の機構を究める目的で本研究を行った。すなわち放射性アンチモン(3価)の塩酸溶液およびその担体のみの溶液を試料として、これらに<sup>60</sup>Coからのγ線を照射し、この際生成する<sup>124</sup>Sb(V)の量を測定し、種々の塩酸濃度について<sup>124</sup>Sb(V)の生成速度と酸化収率(G値)との関係をしらべた。

[2] 方法: Sb(III)のHCl溶液([HCl]=6.0~11.9M, [Sb(III)]=8.2×10<sup>-4</sup>M)に<sup>60</sup>Coからのγ線を照射(一定線量率=414r/min)して、生成Sb(V)をイソプロピルエーテル抽出分離, イソプロピルエーテル蒸発後, ヨードカリウム法で比色定量して, アンチモンの放射線酸化収率(G値)を求めた。

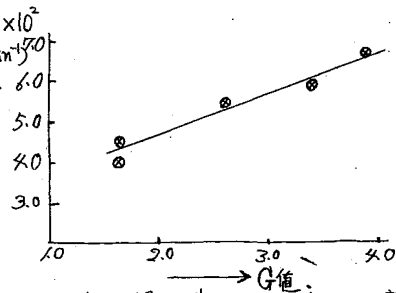
上記と同様の溶液に<sup>124</sup>Sb(III)を添加含有させた溶液に, γ線を照射(一定線量率=414r/min)して, 生成<sup>124</sup>Sb(V)をイソプロピルエーテルにより抽出分離, エーテル層を井戸型γ線用波高分析器により計数し, <sup>124</sup>Sb(V)の生成率と照射時間との関係を求めた。

[3] 結果: HCl濃度を6.0~11.9Mまでに種々に変えた試料を一定線量率で照射し, 放射線酸化収率(G値)を求めた結果は表1の如く示された。また<sup>124</sup>Sb(III)を含有させた試料を同様γ線照射した結果, <sup>124</sup>Sb(III)の減少率(%)の対数と照射時間との関係は直線関係を示した。この場合のHCl濃度と半減期(t<sub>1/2</sub>; <sup>124</sup>Sb(III)が50%酸化されるに要する時間)との関係は同じく表1に示す通りである。

表1: G値とt<sub>1/2</sub>との関係

HCl濃度(M)	G	t <sub>1/2</sub> (min)	1/t <sub>1/2</sub> (min <sup>-1</sup> )
6.0	1.7	250	0.040
7.5	3.4	169	0.059
8.9	3.8	151	0.067
9.9	2.6	185	0.054
11.9	1.7	222	0.045

また表1のG値と1/t<sub>1/2</sub>の関係は表1図の如き直線関係を示すことを知つた。



以上, <sup>124</sup>Sb(V)の生成過程は担体の放射線酸化と電子受授による交換反応とに基づく

と推論されるが, N.A. Bonner等の研究結果によると9M HCl附近で交換速度が最大であるという結果とよく一致した。

表1図: G値と1/t<sub>1/2</sub>の関係

東北大理

塩川孝信 ○佐藤敏郎

核反応にともなう生成する反跳原子が有機化合物におよぼす効果、なかんづく化合物におけるretentionの機構に因しては、ハロゲン化合物を中心として、多くは(n,β)反応の場合について種々論議されている。これは他の核反応過程で起る化学効果を追究し(n,β)反応の場合との反跳エネルギー、あるいは核反応過程において化合物のおかれる条件などの相異に由来する実験結果の相異を比較検討して、その機構を一層明白なものとなし得るものであろう。このような立場でみると、(n,β)反応の場合より一般に反跳エネルギーが大きい(n,2n)反応についてSchulerらが試みている研究、さらに(β,n)反応の場合についてのRichardsonらの研究は興味深い。しかしながらこれらはいづれも有機臭素化合物について試みているのみで、塩素化合物についての(β,n)反応の化学効果に因する例はまだない。(n,β)反応においても塩素化合物は、他のハロゲン化合物とは特異な様相を示すので、(β,n)反応における化学効果を前記臭素化合物の場合、あるいは(n,β)反応の場合と対比する目的でニニの検討を行った。

塩素化合物として、ニ塩化メチレン(I)、四塩化炭素(II)、塩化プロピル(III)を用い、照射は東北大学25 MeV ベータートロンおよび原子力研究所20 MeV LINACよりの制動放射線により、その強度は前者では30~40%/min、後者では $5 \times 10^6$  %/minのものを使用した。硬質ガラスアンブレ中、約1~2gの試料をベータートロンでは30~60分間、LINACでは1分間照射した後直ちに亜硫酸ナトリウム水溶液による抽出を行い、無機体塩素を水溶液層に移し、有機体と分けてから、それぞれの放射能を測定して、有機層におけるretentionを算出した。この核反応過程では33.2分の $^{36}\text{Cl}$ と同時に生成する20.4分の $^{12}\text{C}$ と分別して $^{36}\text{Cl}$ のみにつき放射能を測定する方法をとらねばならない。化学的にこれらを分別した後測定することも考えているが本実験では、ガンマースペクトロメーターによる方法をとった。

有機層におけるretentionはII>I>IIIの順になっており、これは(n,β)反応の場合と同一傾向を示した。同種化合物については(n,β)反応の場合よりいづれも高いretention値を示し、このような結果は臭素化合物についてRichardsonらが(β,n)反応で、Schulerらが(n,2n)反応で得たものと同様である。さらに室温の他、0°C、-70°Cにおける照射をおこなって、温度効果につき検討したが、retentionに顕著な変化を認めなかった。LINACによって照射する場合特に放射線分解が考慮されるので照射後の皿についてガスクロマトグラフによる分解生成物の検出を試みたが行ったような実験条件では特に著しい放射線分解は認められなかった。反跳原子の有機体への再結合反応が熱エネルギー領域で起るものか、またはそれより高いエネルギー領域で行われるものかということについては一般にスカビンジャー効果によって識別する方法がとられている。また有機体中の分布を精細に追究することも核反応の化学効果に対する知見を得るために不可欠である。前述の試みにこれらの実からも検討を加え従来の関連実験例とも対比して考察を進める。

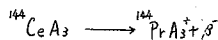
東北大理

塩川 孝信

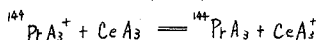
○ 八木 益男

希土類元素におけるベータ壊変の化学的効果に關しては既に R. Edwards, C. Coryell 等<sup>1)</sup> が  $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$  系におけるアセチルアセトン錯塩について、また P. Glentworth, R. H. Betts 等<sup>2)</sup> が  $^{177}\text{Yb} - ^{177}\text{Lu}$  系における EDTA 錯塩について検討している。

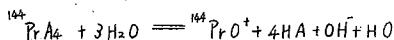
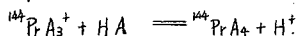
前者は  $^{144}\text{Ce}$ -アセチルアセトンのベータ壊変においては、その結合は本質的には切断されず、つぎのような反応が起ると推定した。



過剰のアセチルアセトンが存在しない場合



過剰のアセチルアセトンと水が存在する場合



一方後者は  $^{177}\text{Yb} - \text{EDTA}$  錯塩のベータ壊変においては、娘原子  $^{177}\text{Lu}$  のうる最大反跳エネルギーは約 9.1 eV であるにもかかわらずその結合は切断されて約 56~59% の  $^{177}\text{Lu}^{3+}$  を検出確認した。

そこで  $^{143}\text{Ce}$  (33時) —  $^{143}\text{Pr}$  (13.8日) 系および  $^{144}\text{Ce}$  (285日) —  $^{144}\text{Pr}$  (17.3分) 系のそれぞれ  $^{143}\text{Ce}$ 、および  $^{144}\text{Ce} - \text{EDTA}$  錯塩におけるベータ壊変の化学的効果について検討することを試みた。

$^{143}\text{Ce}$  の 1.4 MeV ベータ壊変で娘原子  $^{143}\text{Pr}$  のうる最大反跳エネルギーは約 12.6 eV であり  $^{144}\text{Ce}$  の 0.32 MeV ベータ壊変で娘原子  $^{144}\text{Pr}$  のうるそれは約 1.6 eV である。それ故この程度の反跳エネルギーではそれぞれの EDTA 錯塩における結合の切断は全く期待することができない。

実験は次のようにしておこなった。 $^{143}\text{Ce}$  は JRR-1 で中性子衝撃した  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  を利用し  $^{143}\text{Pr}$  を含め  $^{143}\text{Ce}$  (III) とした。 $^{144}\text{Ce}$  は核分裂生成物から分離されたものを利用し  $^{144}\text{Pr}$  は分離せず  $^{144}\text{Ce}$  (III) とした。

それぞれ調製された  $^{*}\text{Ce}$  にやや過剰または不定の EDTA を加えて pH 6 でその錯塩を形成させ陽イオン交換樹脂にそれぞれを通して  $^{*}\text{Ce} - \text{EDTA}$  錯塩のみを分離した。

えられた錯塩は  $^{143}\text{Ce}$  系においては約 100 時間、 $^{144}\text{Ce}$  系においては約 2 時間室温で放置してそれぞれの娘を生成させそれら EDTA 錯塩において結合を切断した  $^{*}\text{Pr}$  が生成したか否かを陽イオン交換樹脂法あるいは濾紙電気泳動法で検討した。

その結果  $^{*}\text{Ce} - \text{EDTA}$  錯塩の放射能を種々変化してもまた過剰の EDTA を含め場合  $\text{Pr}$  (III) 担体を添加して娘を生成させてもまたその放置時間を種々変化させても  $^{*}\text{Pr}$  イオンは全く検出することができなかつた。

1) R. Edwards, C. Coryell; A E C U - 50 (1948), BNL - C - 7 (1948)

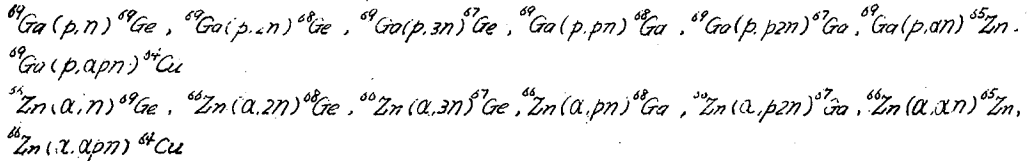
2) P. Glentworth, R. H. Betts; Can. J. Chem., 39, 1049 (1961)

$^{66}\text{Zn}$  の  $\alpha$  粒子による反応

東核研\* 東理  
原研\*\*

古川路明\*, 齋藤信房, 馬淵久夫, 富田功, 佐藤 純  
荻司 準, 岡田 勲, 物井澄子\*\*

I. 目的 核反応を解析する際、之を複合核の生成と其の崩壊として考察する場合がある。 $^{69}\text{Ga} + p$  反応と  $^{66}\text{Zn} + \alpha$  反応に就いては、いずれも  $^{70}\text{Ge}$  が複合核として生ずることから、此の二つの反応の *specific cross section* 或いは *total cross section* と比較検討することを目的とした。その他 *activation method* を用い励起エネルギー 40 MeV 以下のエネルギー範囲で実験を行った。解析の手段としては、或る励起エネルギーに於ける *specific reaction cross section ratio* と比較すること、および G. Igo 或いは M. Shapiro 等の理論から求められた *total cross section* と測定した各 *specific cross section* の総和として求めた *total cross section* とと比較することとした。今回測定した反応は次の通りである。



## II. 実験方法

照射 (1)  $^{69}\text{Ga} + p$  反応 東大原子核研究所のサイクロトロン of FM proton の external beam ( $\sim 0.2 \mu\text{A}$ ) を用いて *stacked foil method* で照射を行った。

Target ... 天然同位体組成の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  或いは  $^{69}\text{Ga}_2\text{O}_3$  を Al foil 上に沈降付着させたものを使用。

Beam energy... Range data を使用して定める。

Beam flux ... Current integrater を使用して定める。

(2)  $^{66}\text{Zn} + \alpha$  反応 同上サイクロトロン FF alpha の external beam ( $0.3 \sim 0.5 \mu\text{A}$ ) を用いて *stacked foil method* で照射を行った。

Target ...  $^{66}\text{Zn}$  を Fe の foil 上に電着させたものを使用。

Beam energy... Stopping power を計算して定める。

Beam flux ... (1) の場合と同様である。

化学分離 Target は backing と共に溶解し、之より下記の様な化学操作に依り、夫々の元素を分離した。

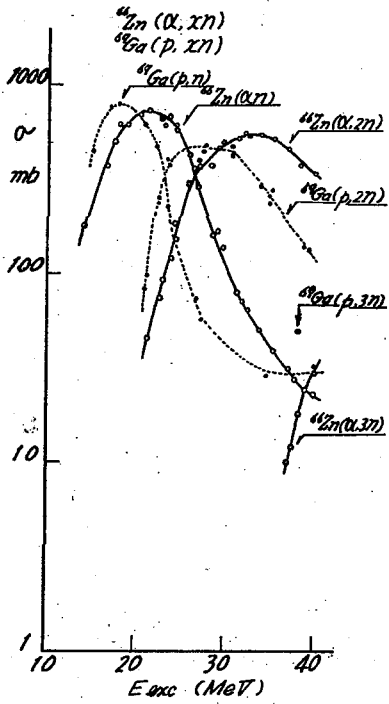
Ge:  $\text{GeCl}_4$  として蒸溜 Ga: 塩酸溶液から iso-propyl ether により抽出

Zn, Cu: 陰イオン交換樹脂による chromatographic elution

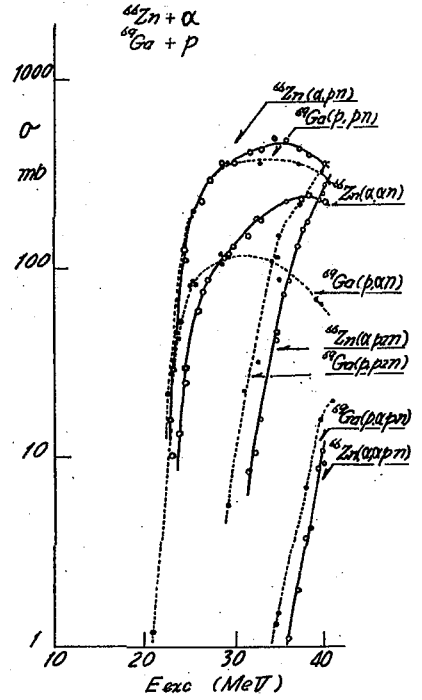
測定 (1)  $\beta^+$  emitter ( $^{69}\text{Ge}, ^{68}\text{Ge}, ^{67}\text{Ge}, ^{68}\text{Ga}, ^{64}\text{Cu}$ ): 消滅  $\gamma$  線の同時計数および  $^{14}\text{C} \times 2$  NaI 結晶を用いた scintillation counter

(2)  $\gamma$  emitter ( $^{67}\text{Ga}, ^{65}\text{Zn}$ ):  $1\frac{3}{4} \times 2$  NaI 結晶を用いた well type scintillation counter

※1 図

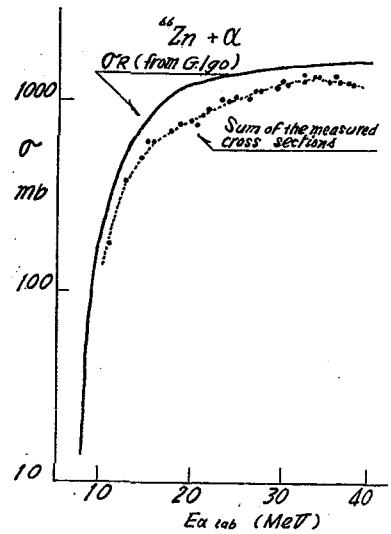


※2 図



III. 実験結果 此の実験の結果として得られた specific reaction cross section は、※1 図と※2 図に示してある。また、G. Igo の計算による total cross section との比較は、※3 図に示してある。

※3 図



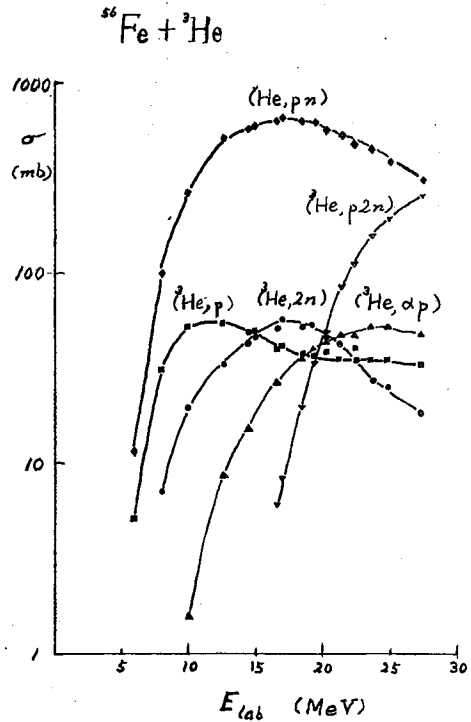
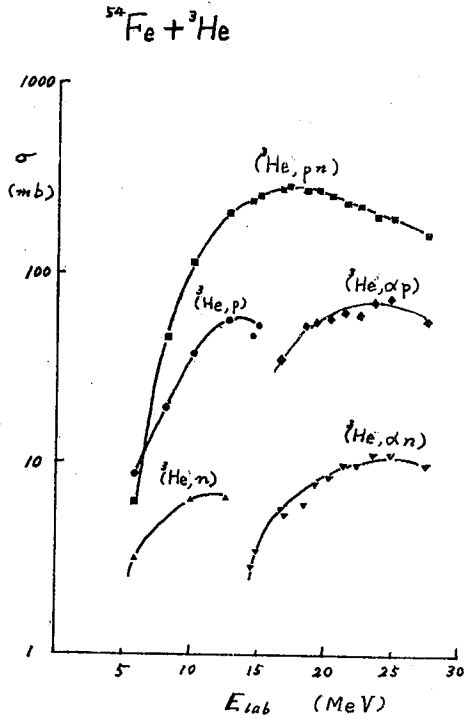


<sup>54, 56</sup>Fe の <sup>3</sup>He による反応

東核研\* 東大理  
京研\*\*

古川路明\*, 齋藤信房, 馬淵次夫, 富田功, 佐藤 純  
荏司 準, 岡田 勲, 物井澄子\*\*

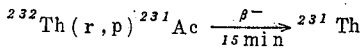
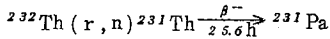
<sup>3</sup>He による反応に関する励起関数はいまだに測定例が少なく、その反応機構については概略さえも判っていない。<sup>3</sup>He は重陽子ほどではないが、結合エネルギーが小さい粒子 (7.7 MeV) であるから、ある種の反応については直接過程を経由する機構が予想される。ターゲットとしては圧延した鉄箔 (天然同位元素組成) を用い、<sup>54</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe に対する励起関数を求めた。照射粒子数の測定は Faraday cup に集めた電流量を測定して行い、残留核の放射能測定には井戸型 NaI 結晶を用いたγ線シンチレーション・スペクトロメータ、NaI 結晶二個と同時計数装置を用いて消滅放射線のみを計数する装置などを併用した。得られた結果を下に図示した。天然同位体組成のターゲットを用いているために、<sup>56</sup>Fe (<sup>3</sup>He, p) の励起関数には <sup>57</sup>Fe (<sup>3</sup>He, p) 反応の寄与が加わっている。



原 研

中村 永子

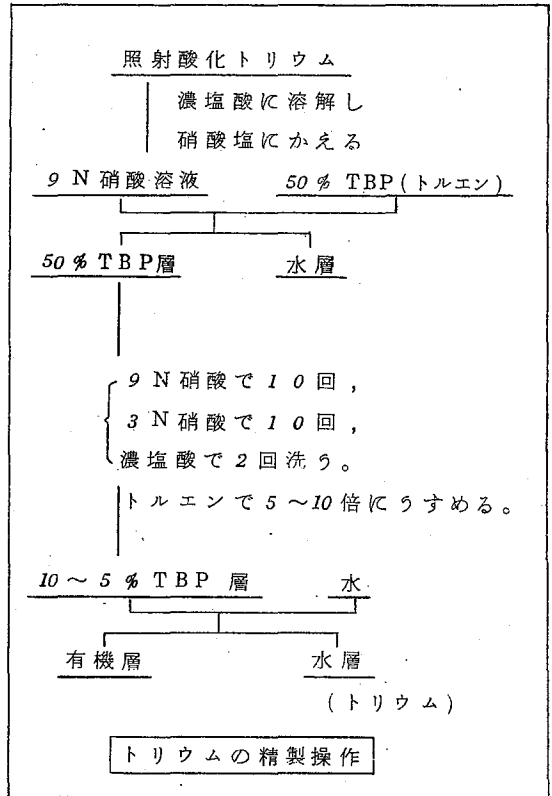
トリウムを高エネルギーのガンマ線で照射すると、主として、つぎのような核反応が起る。



Th(r, f)F.P.

生成したトリウム-231, アクチニウム-231は、それぞれベータ崩壊し、プロトアクチニウム-231, トリウム-231となる。

日本原子力研究所にある線型加速器を用いて加速された電子のビームを白金コンバーターにあてて、制動放射を発生させることができる。これを用いて、上述の核反応を起させ、トリウムを核分裂生成物から精製して、生じたトリウム-231を確認した。



照射には、650°Cで焼灼した酸化トリウム粉末をアルミ箔に二重につまんで用いる。一回の照射量は50mgである。試料をしんちゆう製冷却管に入れ水冷しながら照射する。照射条件は、電子ビームで19MeV, 平均37μA, 制動放射で約10°レントゲン/分, 照射時間は1~2時間である。

照射後、附図の分離法にしたがい、トリウムを分離精製すると、照射終了時に換算して、約2mCのトリウム-231が得られる。半減期の測定、ベータ線・ガンマ線スペクトロメトリーにより、トリウム-231の確認を行つた。

上述のようにトレーサとして十分な量が容易にえられるトリウム-231は、さらに娘核種プロトアクチニウムが3×10<sup>4</sup>年ときわめて長寿命であるので、トリウム-231よりも便利に使用できるトレーサである。

立大 原研

○ 戸村 健児, 石原 義弘

中性子放射化分析に利用される核反応は主として、おそく中性子による  $n, \alpha$  反応である。しかるに、原子炉中には多かれ少かれ MeV 領域の速い中性子が共存し、 $n, p$   $n, \alpha$   $n, n$  などの副反応を起させ、 $n, \alpha$  反応を用いる放射化分析の妨害となる。また、逆に特に軽い元素では、これらの副反応の放射化断面積がかなり大きいことを利用した速い中性子による放射化分析も可能になる。従って放射化分析やアイソトープの製造にあたって、原子炉中における中性子のエネルギー分布を大まかにでも知っておくことが望まれる。中性子のエネルギー分布はニュートロンスペクトロメーターにより正確に測定できるが、これには相当の経費もかかるし、また原子炉中のあらゆる部分の測定をすることは非常に困難がある。そこで、逆に  $n, p$   $n, \alpha$   $n, n$  などのしきい値、放射化断面積が既知な元素を照射し、生じた放射能を測定し、しきい値以上のエネルギーの中性子線束密度を算定することが考えられる。これが Threshold Detector である。

使用した Detector に関する核データならびに照射条件を第一表に示す。

第一表 核データならびに照射条件

照射条件				核データ			
物質	重量	出力 (kW)	時間	核反応	半減期	放射化断面積 (barn)	しきい値 (MeV)
単体いおう	約 10mg	100	3時間	$^{235}\text{U}(n,p)^{235}\text{P}$	14.3日	$60 \times 10^{-3}$	2
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	約 20mg	10	2時間	$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Si}$	14.3日	0.19	—
"	"	"	"	$^{31}\text{P}(n,p)^{31}\text{Si}$	2.63時	$30 \times 10^{-3}$	2
Al (99.99%)	4~20mg	1	20分	$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Mg}$	2.24分	0.21	—
"	"	"	"	$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Si}$	9.51分	$31 \times 10^{-3}$	3
"	"	100	2時間	$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	15.01時	$0.56 \times 10^{-3}$	3

測定を行った主な場所は廻転試料棚ならびに気送管である。廻転試料棚は燃料棒を囲むグラフアイト反射体の上に装備され、40ヶ所の照射孔が円周上に等間隔に配置され、それぞれの孔には上下2個のキャプセルが挿入できる。40個所の照射孔の中より45°間隔に8個の孔を撰び、それぞれに Threshold Detector を入れ、第一表の条件にて照射した後、生じた放射能をマイカ端窓型 GM 計数管を使用し、測定した。計数効率塩化カリ中の  $\text{K}$  により行った。照射したいおうは、ろ紙を敷いた測定皿の中に移し、二酸化炭素で溶かし、乾燥後、計数した。アルミニウム吸収板を用い吸収曲線を描き、 $\text{P}$  の放射能を求めた。照射した  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  は、ろ紙を敷いた測定皿に移し、温水に溶かした後、乾燥し、Decay Curve より  $^{31}\text{Si}$  と  $^{32}\text{P}$  に解析し、速い中性子とおそいえれとの線束密度を同時に算定

した。アルミニウムは照射後 20 分以内に測定皿のほぼ中央に載せ、測定を開始する。30 秒  
 プラフ 1~2 分間隔で計数し、照射後 1 時間値まで計数を行う。Decay curve より  $^{24}\text{Mg}$  と  
 に解析する。なお、この際、翌日の計数値より  $^{24}\text{Na}$  による放射能の補正を行った。また、  
 $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$  については別試料を採り、照射条件を変えて、Decay curve より照射終了直  
 後の  $^{24}\text{Na}$  を求め、3 MeV 以上の速い中性子の線束密度の算定に利用した。

回転試料棚の水平方向の線束密度の変化の他に、上下方向の変化を見るために、1 番左  
 りかに 21 番の実験孔には上下二段にキヤプセルを入れ、同時に照射を行った。またこの測  
 定の再現性を検討するため、同じキヤプセルのなるべく同じ位置に 2~3 個の Detector を  
 入れ、測定を行った。

また、気送管については 15 mg の  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を 10 KW の出力で、10 分間照射し、Decay  
 curve より  $^{32}\text{P}$  と  $^{31}\text{Si}$  の解析を行った。10 mg の 99.99% アルミニウムは 1 KW で 2 分間照射し  
 $^{27}\text{Al}$  と  $^{24}\text{Mg}$  とより中性子線束密度を測定した。これらの結果を表にまとめた。

表 2 測定結果

回転試料棚の中性子線束密度 ( $\times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ )

核反応	中性子エネルギー (MeV)	照射孔番号									
		1	6	11	16	21	26	31	36	1上	2上
$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$	> 2 MeV	0.41	0.67	0.62	0.49	0.41	0.41	0.33	0.40	0.24	0.24
$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Si}$	thermal	3.28 3.33 3.25	3.4	3.7	3.7	3.7	3.2	3.4	3.5	—	—
$^{31}\text{P}(n,p)^{31}\text{Si}$	> 2 MeV	0.502 0.545 0.546	0.51	0.50	0.73	0.58	0.78	0.63	0.54	—	—
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Al}$	thermal	3.09 3.08	3.3	4.8	5.1	4.0	3.2	3.2	3.1	—	2.1
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	> 3 MeV	0.449 0.419	0.51	0.74	0.68	0.53	0.49	0.52	0.49	—	0.29
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	> 3 MeV	0.43	0.49	0.59	0.59	0.78	0.46	0.28*	0.44	0.29	0.29

\* 31 番の上段

気送管の中性子線束密度 ( $\times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ )

$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Si}$ (thermal)	8.07, 8.31, 8.42, 8.52
$^{31}\text{P}(n,p)^{31}\text{Si}$ (> 2 MeV)	0.616, 0.625, 0.587, 0.629
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Al}$ (thermal)	8.84, 9.03, 9.50, 10.73
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$ (> 3 MeV)	0.545, 0.612, 0.622, 0.625



日本原子力研究所

市坂 純雄

通常のトレーサ法ではある元素の同位体である放射性標種をトレーサとしてその元素を含む物質の化学的挙動を追究する。この方法は気体、液体、固体物質の諸元素に適用され、それらの化学的挙動の追査を行い、ネオトリウム、セシウム、あるいは天然放射性物質からの放射性ラドンによる場合には気体や物理的挙動の追査が可能である。

放射性気体元素の場合には又他の目的にも使用し得る。或る物質が放射性気体を生ずる親物質または放射性の気体を包含し、これら放射性気体が化学作用を伴わない場合、即ち希ガスの場合には、物質の変化に伴い放出される放射性希ガスを追跡することによりこれら物質の変化を追査することが可能である。

O. Hahn はかかる観点より放射性ラドン親物質と固体粉末とを混合せしめ、固体の表面積およびその変化、結晶構造の変化、化学変化、固体反応等の研究を行った。

報告者はこの追う研究において放射性ラドンの代りに核分裂反応により核分裂生成物として固体粉末に混合せしめ放射性セシウムをトレーサとして加熱曲線により粉末の結晶構造の変化、分解、脱水、酸化還元反応の研究を行った。また加熱曲線は粉末の粒度分布、結晶の不整、表面積、前処理等を含む諸性質に極めて敏感に反応することを見出し、

本実験においては酸化亜鉛と酸化第二鉄との反応に本法を適用してその反応過程を連続的に観察した。また酸化亜鉛と酸化第二鉄の反応体の生成条件を種々変化せしめて構造敏感性と反応性との関連も観察した。加熱曲線の各ピークにおいて存在する相の判定にはX線回折法を用いた。

得られた結果をまとめるとつぎの通りである。

- 1) 酸化亜鉛と酸化第二鉄の反応は二つの過程において進行する。即ち約 $90^{\circ}C$ 以下の温度における反応は酸化第二鉄の構造敏感性に依存し、これに続いておこる反応はParrall温度以上における酸化亜鉛の格子弛緩によつて生ずる反応と推定される。
- 2) 反応によつて気体を放出しない固体反応の連続的観察は従来適当な方法がなく、構造敏感性に依存する固体反応の観察も極めて困難なことであったが本法により連続的に観察することを得た。
- 3) 放射性希ガスをトレーサとする固体反応の観察では、O. Hahn の法を用いる方法では $R_n$ の放出は反跳と拡散により放出されるが、本法による場合には放射性セシウムは拡散のみにより放出され、また $R_n$ の場合、崩壊生成物がCounting Chamberの内壁に附着して生ずるいわゆる"deposited background"も除去され高感度の反応過程の追査が可能である。

原子力研究所

○ 亀本雄一郎, 山岸 滋

1. ビスマスに中性子照射を行なうと  $^{209}\text{Bi}(n, \gamma)^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}\text{Po}$  の核反応により  $^{210}\text{Po}$  を生成する。  $^{210}\text{Po}$  が  $\alpha$  放射体であり、ポロニウムが有毒な元素であるため、ビスマスを原子炉冷却材として使用する場合には、ビスマスからの連続除去法の開発が望まれている。ビスマスからのポロニウムの連続除去法の一つとして融解塩抽出法が考えられているが、さらに融解塩から金属上へポロニウムを析出し固定させることを検討した。今回は融解塩として KCl-LiCl の共融混合物を用い金属ビスマスとの間のポロニウムの分配、融解塩中のポロニウムの白金、銀板への析出、融解塩から蒸発したポロニウムの白金、銀、パラジウム、銅板への蒸着について報告する。
2. 既知量の  $^{210}\text{Po}$  を含んだ融解ビスマスを融解塩と温度  $550^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気中で5〜7時間接触させた後両相をそれぞれサンプリングし  $^{210}\text{Po}$  を定量した。分配率を計算したところ 0.1〜0.2 の値であった。
3. 既知量の  $^{210}\text{Po}$  を含んだ融解塩に白金板を浸しアルゴン雰囲気中で約  $550^\circ\text{C}$  に2〜8時間保つた後、白金板をとり出し  $\alpha$ -counting を行なって析出した  $^{210}\text{Po}$  の量を求めた。また白金板を浸す前後で塩の一部をサンプリングして  $^{210}\text{Po}$  の量を求め、塩からの  $^{210}\text{Po}$  の除去量を求めた。この結果3時間程度で  $^{210}\text{Po}$  のほぼ100%が白金板に析出することがわかった。長時間  $550^\circ\text{C}$  に保持することは  $^{210}\text{Po}$  の揮散量が増加し望ましくない。
4. 既知量の  $^{210}\text{Po}$  を含んだ融解塩をアルゴン雰囲気中で種々の温度に3時間保ち  $^{210}\text{Po}$  の揮散量を求めたところ約60%の値をしめした。さらにガス状ポロニウムが金属板(白金、銀、パラジウム、銅、いずれも至2cmの円板)へ蒸着する割合と金属板の温度との関係を求めた。例えば銀では  $300\sim 420^\circ\text{C}$  で約24%、パラジウムでは  $310^\circ\text{C}$  で41%であった。しかしパラジウムでは最高の蒸着率を示す温度範囲が極めてせまい。
5.  $^{210}\text{Po}$  のビスマスから融解塩への抽出率は連続除去法に用いることには分配率が低い。しかしこれは融解塩として水酸化ナトリウムを用いることにより改善されると期待され、現在検討中である。また一度塩に抽出されたポロニウムの連続除去は、そのまま金属板上へ析出させる方法でも蒸発法でも可能と考えられる。  
 ガス状ポロニウムの金属板上へ蒸着したものは、希硝酸、水で洗浄しても溶出せず、塩化ポロニウムとして蒸着したものではなく、金属板と反応を起していると考えられる。ポロニウムの蒸着率の悪くなる銀板の温度が塩化銀の融点に極めて近いことは興味のあることである。

\* 東北大学工学部

\*\* 原研

○ 何部 重喜\*

矢島 聖枝\*\*

半田 采男\*\*

1. 種々の金属表面に析出したポロニウム-210の高温における離脱機構について知見を得ることを目的として次の実験を行った。

2. Poは自然析出法により、稀薄塩酸溶液からNi, Ag, Cu, Pt内板(径20mm)上に置換電着したものをを用いた(Ptの場合は水素飽和溶液から析出させた)。この金属板を内径35mmの石英管に入れ、加熱した銅鋼片より金属ウラン屑上を通した酸素を十分除去したArガスを一気流送で流して、所定温度で一定時間加熱した。加熱後に金属板を取り出し、加熱前後のPoの放射能強度より、加熱温度に対する蒸発曲線と複製した。Arガスのかわりに酸素ガスを用いて同様に蒸発曲線と求めた。

さらに加熱前後の金属板表面をオートラジオグラフにより観察した。

3. Arガス雰囲気中ではNi, Ag板表面からのPoの蒸発はよく似た傾向を示し、400℃付近からPoの蒸発が認められた。いずれの場合も550℃前後で半分のPoが蒸発したが、600℃に行くとAg表面から蒸発する割合の方が大きくなり、700℃では100%のPoがAg板から蒸発した。Cu表面からの蒸発は約400℃前後から始まったが、温度の上昇に伴って急激に蒸発が進み450℃で60%、500℃で95%のPoが蒸発し、Ag, Niの場合とは別の曲線が得られた。Pt表面からの蒸発はいずれの場合とも異なり600℃にのりまるとほとんど認められず、700℃で7%程度、800℃で60%のPoが蒸発し残った。

一気酸素雰囲気中では、Pt表面からのPoの蒸発はAr中より低い温度で起り、700℃で約50%、800℃ではほとんど全部蒸発した。またAg表面からではAr中とくらべてPoの蒸発は起り難く、500℃ではほとんど蒸発は認められず、600℃にのりまると少数%であった。酸素雰囲気中ではPo原子は主として酸化物を生成して蒸発するものと考えられるが、Ar中にくらべてと異なる金属による蒸発温度の相違は小さかった。さらにオートラジオグラフィによりPoの加熱後の分布状態を見た。Pt表面の場合には、Poの蒸発がほゞ中から低い温度(例えば400℃)では一律に感光したオートラジオグラフが得られるが、800℃では斑状に強く感光した部分が見られた。

以上いずれもPoを金属表面に自然析出させたから、さらに加熱処理して蒸発する様子を見ることがあるが、Po試料の経時変化による蒸発率との関係とオートラジオグラフと対比して測定することによりPo原子と異なる金属原子との相互作用について考察を行った。



日本原子力研究所

○山岸 滋 尾本 正雄 一部

〔目的〕 融解ビスマスは、原子炉の燃料媒体として、また冷却材としてすぐれた特長をそなえている。また、融解塩と、それと同じく有望なものであるばかりでなく、融解ビスマス燃料媒体、冷却材中に生ずる不溶な生成物を連続除去する処理材としても非常に有望視されている。このより高温融解状態のビスマスや塩の状態や性質についての知識を得ることは極めて重要なことである。従って、この研究の一環として融解ビスマス—融解塩系における種々元素の分配について研究を行ない、既にその結果の一部は、原子力原子力研究総合発表会(1962.2)、日本化学会第15年会(1962.4)で報告した。今回は、主としてその後に得られた結果について報告する。

〔実験〕 ビスマスは99.999%のものを使用し、塩は脱水精製したLiCl-KClの共融混合物を使用した。一回に両相はそれぞれ20gずつ用い、分配比を求める目的の元素は最初はいずれか一方の相に(塩相の場合は塩化物、ビスマス相の場合は金属の形で)と入れし入る。両相は、11リットル製容器中で、550°C、アルゲル雰囲気中で接触させ、4hr, 1d, 2d, 4dの各時間がたつたのち、両相を少しずつ採取して各相の目的元素の濃度(または放射能)を調べ、その値より分配比( $K = \text{塩相中の目的元素量} / \text{ビスマス相中の目的元素量}$ )を求めた。

〔結果〕 接触時間が4hr, 1d, 2d, 4dの時の一連のK値の変化のようすから平衡に達した時のK値を求め、先に得られた結果と合わせて図に示した。図中○印の値は、[Bi → salt] (最初目的元素をBi相に入れたこととを表わす) [salt → Bi] の両方の実験で得られた値であり、□印、△印はそれぞれ[salt → Bi]、[Bi → salt] のみの実験で得られた値である。この図より、平衡時のK値は、周期律表のビスマス周辺と白金族の二価所で極小になる傾向を知ることができる。また、各元素の塩化物の生成自由エネルギー(-ΔH: kcal/g-atom of Cl) との関係を調べてみると、-ΔH が大きいものはK値が大きく、小さいものはK値が小さい傾向があることがわかる。

Na · Mg		平衡に達した時のK値 (550°C)																		注)		
>400		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	* InはBi相より順次塩相に抽出されるが、InCl <sub>3</sub> は揮発			
>190						>2000	10 <sup>5</sup>	>100	>900		7	>2000										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo**	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I						
										0.05	>1500	*	<0.6	0.003	<0.05							
Cs	Ba		Hf	Ta	W**	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At						
>10 <sup>5</sup>		>2000																				

La Gd

性であるので最後には両相のInは定量化できなかった。

\*\* MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>-</sup> の形で塩相に加えた。

原研

矢島聖使 ○柴是行 半田宗男

酸化ベリリウムは熱電導率が高く、熱中性子吸収断面積が小さい等の特徴と持っているので、単に原子炉の減速材、反射材としてのみでなく、セラミック質核燃料の基材として注目されている。演者らは二酸化ウラン-酸化ベリリウム系燃料中の核分裂生成物の拡散の挙動を調査することを目的として、酸化ベリリウム中の核分裂キセノンの拡散について研究した。

もちいた酸化ベリリウム試料は列表に示すように、純度および粒度で区別される。二酸化ウランの純度は 99.9%、平均粒径 0.1μ以下である。

酸化ベリリウム粉末 (500mg) と二酸化ウラン粉末 (500mg) の混合物を TRR-1 (熱中性子束  $\sim 5 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 15 時間照射し、酸化ベリリウム中に核分裂生成物と反応捕獲した。この試料を 5 日間冷却した後、混合物を硝酸処理して、二酸化ウランを溶解除去した。酸化ベリリウムは水およびセトンで洗い、100°C で 2 時間乾燥し、実験試料とした。この試料粉末をアルミナボートに移してアルミナ管に挿入し、シリコンカーバイド炉により 5°C/min の温度上昇速度で外部加熱した。拡散したキセノン-109 はアルミナ管を流れる精製アルゴンガスによってドライアイスで冷却した活性炭トラップで捕捉し、吸着させた。トラップは 5 分ごとに取換え、1550°C で試料の加熱を続けた。加熱終了後、試料をニッケルルツボに移し、過酸化ナトリウムで溶解し、残存するキセノン-109 を捕集した。トラップの放射能はシングルチャンネル線スペクトロメータで測定した。全放射能に対する各トラップの放射能の比と各トラップについての上昇温度で割りその値を縦軸に温度を横軸にプロットして拡散の加熱曲線と求めた。

	平均粒径 (μ)	不純物 (ppm)							
		Si	Ca	Na	Mg	Fe	Al	Zn	Mn
CH-A	0.6	100	100	50	20	20	10	3	10
CH-B	0.2	同上							
CR-A	0.6	500	500	200	100	100	50	50	30
CR-B	0.2	同上							

CH試料の加熱曲線は 100°C に、CR試料のそれは 100°C 以上で 1500°C 以上にローブを持ち、1550°C までの加熱によりキセノン(それぞれ約 100% および約 80% 拡散する。このことはキセノンの拡散に酸化ベリリウム中の不純物が関与していると考えられる。一方、各試料の粒度による差は認められなかった。

別に、照射処理前の試料のアニール処理、核分裂生成物濃度などがキセノンの拡散に及ぼす影響、および 100°C のローブに対する拡散の活性化エネルギーについて報告する。

原稿

矢島 理侯

柴 是行

○半田 栄男

演者は日本化学会、第15年会に於いて、次の実験結果を発表した。中性子照射した二酸化ウラン、二酸化ウラン-黒鉛混合物のよみ核分裂生成物と反応捕獲した黒鉛を加熱することにより拡散した核分裂ヨウ素が、1) 不溶性がス容囲気中で500~600°Cに加熱した黒鉛表面に沈着する。2) 化学形は通常考えられているヨウ素元素ではなくヨウ化物である。3) このヨウ化物はヨウ化ウランと推定できる。

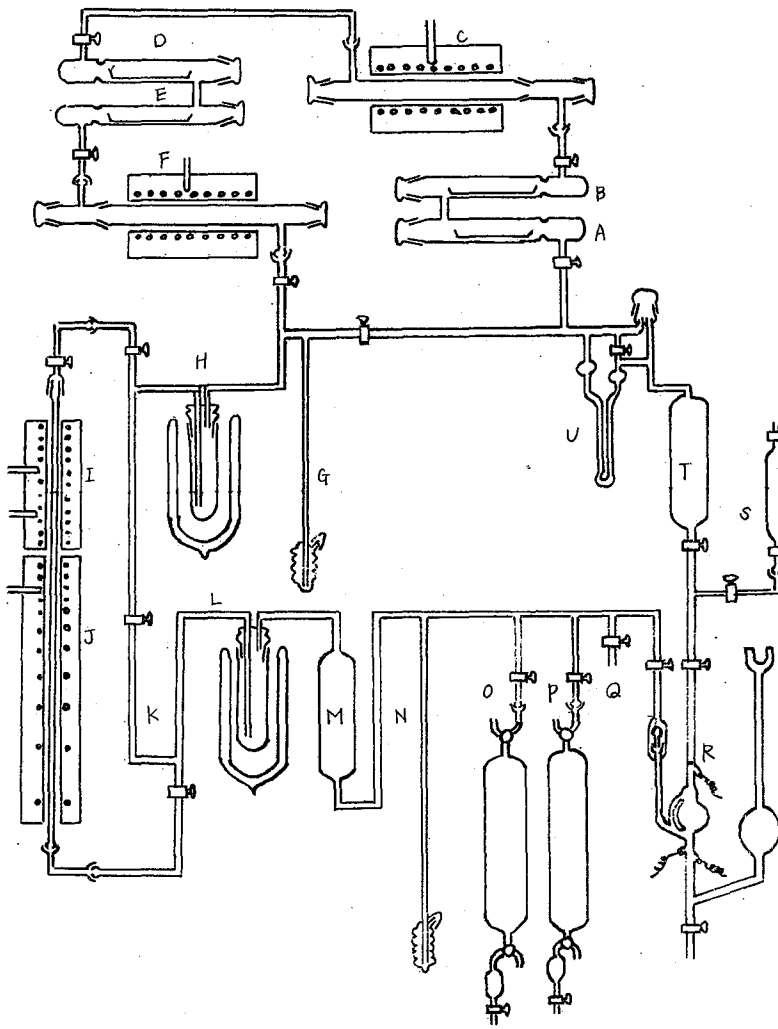
本報告は、サーモクロマトグラフを用い、試料から拡散したヨウ化物が酸素と反応し、酸化の諸段階をへたヨウ素元素に下る過程とヨウ化ウランの酸化過程と対比して得た実験結果である。セラミック燃料に反応したヨウ素はヨウ素元素の形で拡散するものと見做されてきたが、これは実験条件が厳密な作いたため、ヨウ化物が酸化したものと考へては作らない。特に実際のセラミック燃料の燃焼時には吸着酸素、水蒸気作りの放出があり、拡散したヨウ化物の酸化が起ると考へられる。したがって、拡散したヨウ素化合物の酸化過程の解析は重要である。

サーモクロマトグラフの概略を次ページに示す。装置の主要部分は、石英粉末(40~70μ)を1000°C、5hrs、真空加熱による脱ガス処理(不)と充填した内径6cm、長さ110cmの石英管、担体イルガンガス純化装置、自動テンプロープである。石英管は図示した如く80cm間隔にわたり、1000°Cから室温までの温度勾配をもつて外部加熱がされる。

まず1000°Cに加熱予定の位置(石英充填剤上部)に試料を置き、装置内に28mmHgのイルガンガスを導入する。ガス純化装置と稼働させ、イルガンガス中の酸素、水蒸気と十分除去した後既知量の酸素を系内に添加する。次に石英管を所定の温度勾配をもつて加熱し、テンプロープと稼働して担体ガスを高温から低温方向に流す。

試料として、二酸化ウランと天然黒鉛を重量比1:1で混合したものを1gと、JRR-1(熱中性子束:~5×10<sup>14</sup>n/cm<sup>2</sup>.sec)で1時間照射後、5日間冷却して用いた。添加酸素量は0、100ppm、1000ppm、1%、10%と変え、それぞれ500°C、400°C、300°C、200°C、100°Cの位置にヨウ素の存在を示すピークがみられる。各ピークに対応するヨウ素の化学種決定のため、ヨウ素-131とラベルした三ヨウ化ウラン、四ヨウ化ウランを7〜7、この試料と同様に同様に加熱処理し、ヨウ素-131の沈着位置を定める。ヨウ素-131の放射能強度とラベルした添加ヨウ化ウランの放射能強度から各ピークのヨウ素の絶対量がわかる。

担体ガス中の酸素はガスクロマトグラフにより定量し、各ピークに対応する酸素量を測定する。各ピークに於けるヨウ素量、酸素量から化学量論的にウラン量と化学種を決定して報告する。



- A. 水酸化カリウム
- B. 五酸化リン
- C. 銅網 (300°C)
- D. 水酸化カリウム
- E. 五酸化リン
- F. ウランターニフ (300°C)
- G. マノメーター
- H. 水銀トラップ (-78°C)
- I. 電気炉 (試料加熱用)
- J. 電気炉 (1000°C ~ 窒素)
- K. バイパス
- L. 水銀トラップ (-78°C)
- M. バッファータンク
- N. マノメーター
- O. キャリアガス容器
- P. キャリアガス容器
- Q. 大気へ
- R. 自動エアラーポンプ
- S. キャリアガス捕集容器

T. バッファータンク  
 U. 流量計

日本原子力研究所  
放射化学研究室・建設部設備課

○ 渡辺賢寿 富村和夫 松本初夫

α放射体を取扱うグローブボックスとして、筆者らの研究室では、これまで木製、または、金属性の所謂標準型（巾約800、奥行約600、高約600mm、前面傾斜約45°）ボックスを使用してきたが、プルトニウムの分離精製の過程で、これまでのボックスに収容し難い大きさの装置、器具を用いる必要を生じたため、図1に示すようなボックスを試作し、種々の性能試験を行つた。ボックスの材料としては、強度、耐火性、耐薬品性、汚染除去、および価格を考慮して、ポリエステル系合成樹脂の、fiberglass reinforced plastic (FRP) (図2)を用いた。試作ボックスは、塩酸および四塩化炭素、ケロシン、ベンゼン等には異常なく、硝酸、過塩素酸、アルカリの使用にも耐えるが、硫酸、クロロホルム、アセトンに弱い。耐火性は、木製と金属性ボックスの間である。エーテル200mlの火災に対して、ボックス本体に異常は認められなかつた。価格は木製品を若干上まわる。現在、その成形法として、ポリエステルの特徴の發揮できる手積法によつてゐるが、作業が手加工であり、常温成形で、樹脂の硬化速度が遅く、作業能率の悪い欠点がある。硬化性の改善には、まだ問題があるが、これが改良されれば価格は、さらに下げられるものと考えられる。FRPボックスの特徴は、曲面を多くもつような特殊な形態のものを、高い強度で容易に、且つ、安価に製作できることである。なお、ボックスの試作に伴い、エアタイトドアおよびグローブリング等、部品の試作も行つた。これは、将来グローブボックスの各部品を標準化することを目的としたものである。

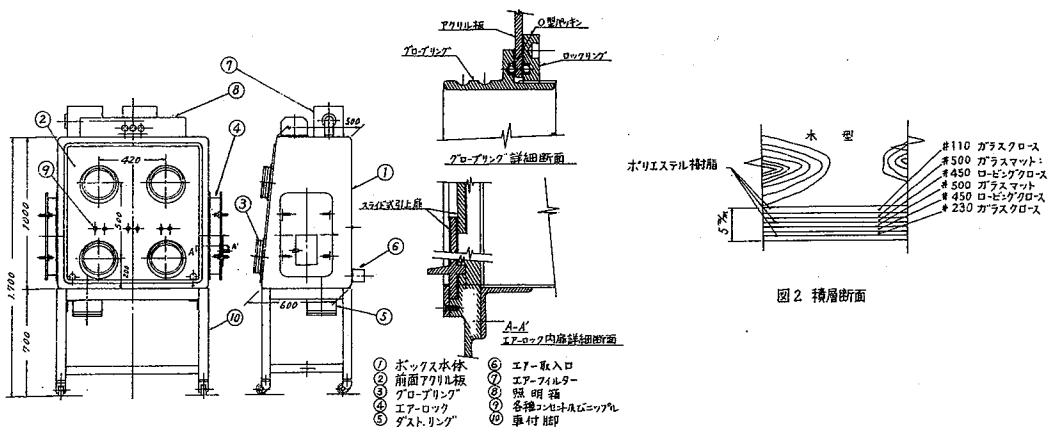


図2 積層断面

学習院大. 理

木越 邦考

天然に存在する C-14 の測定は、通常の年代測定並に地球化学および地球物理的な研究に利用され、精密な測定を必要とする場合があるためその限界についての検討を行った。

放射能の計数率については長寿命の放射能であれば、測定時間を長くすることにより、測定誤差は原理的にはいくらでも小さくすることができる。しかし試料自身の放射能については 1) 試料から測定に用いる気体をつくる化学的操作における同位体効果および他の物質の混入、2) 測定中の特性の変化、3) 特性曲線の再現性、4) 動作電圧の決定とその再現性などの問題があり測定精度をあげてゆく上での限界があることになる。

1) については化学的収率を 100% 近くすることにより同位体効果は殆んど無視しうるようになることが原理的に可能であるが、他の物質の混入については個々の化学操作により異ってくる。これらの操作の例として  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  を計数気体とする場合を説明し、空気中の  $\text{CO}_2$  および水或は水素ガス中のトリチウムの影響を述べる。結論としては、これらの影響は充分に注意すれば除きうるが、場合により約 0.5% 程度までの誤差の原因となる。2) については  $\text{CO}_2$  の場合通常 2~3 日計数を続けることによりかなり特性曲線がくずれてくるといわれているが、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の場合約 6 日間の連続計数で特性曲線が急激に悪化して測定不能となる。この期間はカウンターの容積 (1.1 l および 7 l の場合) に殆んどかわらず従って計数の誤差は計数管の容積を大きくすることにより精度を上げてゆくことができる。

3) については特性曲線が試料気体の不純物によりどの程度影響をうけるかによって定まる。 $\text{CO}_2$  の場合はかなり細心の注意を以て精製を行う必要があるように考えられるが、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の場合は 2~3 回の蒸留による精製で完全な再現性が得られる。但し特性曲線は試料気体の圧力に依存するため、温度の変化によって測定中に変動することを注意する必要がある。また特性曲線の plateau slope はカウンターが細長いほど一般に小になる傾向があるため、大容積で slope の小さいものをつくることは必ずしも難しくなる。現在使用している 7 l のカウンターでは slope は  $2.0 \pm 0.3\% / 100 \text{ volts}$  で、高圧電源の安定性および電圧測定誤差を考慮すればこの slope による計数誤差を 0.2% 以下にすることはかなり困難である。

4) の動作電圧は特性曲線の立ち上る電圧の測定値を基準として定められるが、この電圧の決定も 10~20 volts の誤差を伴い、計数誤差としては 2% slope の場合 0.2~0.4% の誤差になる。またあまり長期間の測定を行う場合は測定中の誤差変化による圧力の変化も考慮しなければならぬ。以上のような誤差の検討により、現在用いられているプロポーションナルカウンターによる C-14 の測定方法では誤差を 0.3% 以下にすることは殆んど不可能に近いこと、および多くの場合 0.3% 近くの誤差が計数の統計誤差以外にはいつて来ているものと考えられることが結論としていえることができる。

日本原子力事業

下島光 高木仁三郎

## 1. 目的

$\alpha$ 線スペクトルを測定する為の試料は、薄くて均一であることが必要である。プロトアクチニウム、トリウム、ウラン等の天然に存在する $\alpha$ 放射体の場合には、これ等が長寿命で比放射能が少ないので、試料の厚さを適当に保ちながら測定に有利な放射能をもち、且つ比較的小面積のものを作製することは非常に困難となるが電気分解によるのが最も良いと思われる。本実験では白金板上に定電流電気分解による電着を試み、これによって $\alpha$ スペクトル線源を作製することを目的とした。

## 2. 実験

ウラン、トリウムについてはすでに多くの報告がなされているが中でも Roy, Ko<sup>1)</sup>による方法が優れていることが分ったので、この方法については若干の検討を加え、 $\alpha$ スペクトル線源として必要な条件を検討した。プロトアクチニウムについては今までに詳しい報告がなされていないので、電解溶液の組成を色々変えて高効率で白金板上に電着する最適な条件を求めた。

電解槽には、Cameroon<sup>2)</sup>によって報告されたセルを改良して用い、陽極にはうすまき状に削った白金線(0.5mmφ)を用い、これをモーターに付きいて100rpmの速度で攪拌させた。陰極に用いた白金板は有効部分の直径が21mmのもので、陰陽両極間の距離を約10mmとした。電源には6Vバッテリーを用い、電流密度は20~100mA/cm<sup>2</sup>とした。室温で一定時間上記の条件で電気分解を行った後白金板をとり出し、表面をアセトンで洗ってからバーナーで赤熱させて白金を加熱してやった。

## 3. 結果と検討

- i) 実験条件と他の場合の効率を表に示す。この値は溶液の放射能を井戸型シンチレーションカウンタにより測定し算出した。
- ii) 白金板表面の状態によっても結果が非常に異なることが判った。最も望ましいのは、白金板表面を細かい粒子でみかくことである。この実験では、約600×10<sup>3</sup>のアルミニウム粉末でみかくのが一番うまくいった。酸で表面を処理するのは必ずしも均一な電着が起らずあまり良い結果を得なかった。
- iii) ウランに関しては表に示す如き方法で1mg/cm<sup>2</sup>の厚さまで定量的に電着することが出来る。ウランの線源としてはすでに0.1mg/cm<sup>2</sup>以下の厚さが望ましいことが判っている<sup>3)</sup>。この厚さでは、ウランはきれいな干渉膜を作った均一な線源が得られる。
- iv) トリウムは効率があまり良くないが、用いるトリウムの量を0.20mg/cm<sup>2</sup>程度以上にすると効率が一層低下する。0.1mg/cm<sup>2</sup>の厚さが望ましいがこの厚さでは小面積では、スペクトル線源としては、放射能が少ない。但し電着膜は又々で均一である。

V) プロトアクチニウムに関する実験はすべて<sup>231</sup>Paを用いて、硫酸酸性溶液中で行ったが、 $H_2SO_4 0.1N - HCO_2NH_4 0.1N$  溶液からの電着が最も収率が良かった。この方法によって得られた試料は固着性も良くプロトアクチニウムのスペクトル線源の作製方法として有効と思われる。

VI) なお、これ等得られた線源の実際のスペクトルを測定し (Gridded Ionization Chamber & Silicon Counter による)、スペクトル線源としての優秀さを検討した。

元素	電解溶液の組成	電流量	試料の量	収率
ウラン(天然)	$HCO_2NH_4 0.2N, HCO_2NH_4 0.2N$	180mA×1h	0.1~3mg	100%
トリウム( <sup>232</sup> Th)	$H_2SO_4 0.05N, HCO_2NH_4 0.1N$	60mA×8h	0.1mg	74
	$HCO_2NH_4 0.1N, 99-100$ 水の 2:1 溶液)		2mg	88
プロトアクチニウム ( <sup>231</sup> Pa)	$H_2SO_4 0.1N, HCO_2NH_4 0.1N$	180mA×4h	~0.1μg	73
	"	"	"	79
	"	"	"	81
	$H_2SO_4 0.2N, HCO_2NH_4 0.2N$	"	"	54
	$H_2SO_4 0.2N, HCO_2NH_4 0.2N, HCO_2NH_4 0.2N$	"	"	40
	$H_2SO_4 0.1N, HCO_2NH_4 0.2N$	"	"	0
	$H_2SO_4 2N, HCO_2NH_4 0.2N, HCO_2NH_4 0.2N$	"	"	53
	$H_2SO_4 0.1N, NH_4Cl 4N$	"	"	67

1) Roy Ko *Nucleonics* 15 no.1 72 (1957)

2) A.E. Cameron and R.H. Morris, Report B-6, 460, 16. May, 1960.

3) 大井・高木, 江原, 小林, 日本化学会第15年会講演



金沢大理

○ 阪上正信, 大沢真澄, 石田宏二, 酒井 孝

格子付電離箱と波高分析器により求めたα線のエネルギースペクトルと、化学的分離分析法を組合せて、α放射性核種の検出、定量を行う場合の予備的基礎的な下記の諸実を研究の対象とした。とくに当面の目標として、地球化学的にも興味のあるプロトアクチニウム-231 についての分離法を検討した。

1. 波高値(チャンネル番号)とエネルギー値との直線的關係についての検討。U-238, U-234, Pa-231, Po-210 (RDEF線源使用)の各エネルギーピークを利用。
2. 波高値の時間的、経日的ずれの検討。およびU-238, U-234 に相当する全計数値の実験回数による変動と相互の比較。電着ウラン標準試料を使用。
3. 粉末試料を種々の重さ(おさ)でステンレス板上に付着させた場合、懸濁液よりろ紙を用いた紙上に捕集した場合、電着線源をマイラー箔でおおった場合等について、エネルギースペクトルの形状の比較検討。またこのような方法を用いて粉末天然試料に含まれる主なα放射性核種の定性的検出の可能性および化学的分離法選択のための利用を検討した。
4. RCCより入手した3M硫酸溶液のPa-231を6NHCl, 0.1NHFにて稀釈し、白金板上に分取し蒸発乾固後焼付けたもの、酢酸アンモニウム、アルコールを含むpH 6の溶液より白金陰極に電着させたもの、二酸化マンガンを共沈後6NHCl, 0.1NHF溶液としたもの又は塩化アルミニウム添加後ジイソブチルケトンに抽出6NHCl, 0.1NHFにて逆抽出した溶液の極少量をステンレス板上に分取し蒸発乾固後焼付けたもの等それぞれについて、エネルギースペクトルの比較およびαシンチレーション計数値の分離操作による変化について検討した。
5. ウラン(硝酸ウラニル)又はトリウム(硝酸トリウム)それぞれ水2~4gに対して5~10μgのPa-231を含む溶液について、上記の化学的分離法(二酸化マンガンを共沈、又はジイソブチルケトン抽出)とそれぞれ水を行った場合、各部分のαシンチレーション計数値およびエネルギースペクトルの状況によりα放射性諸核種の分離回状状態を検討した。
6. 以上諸実の検討により上述の二分離法を組合せ、2種の天然産試料—ウラニナイト(Ur)および鳥取県東御飯山産マンガネ石(HM)について、Pa-231の検出を試みた。

東大教養学部

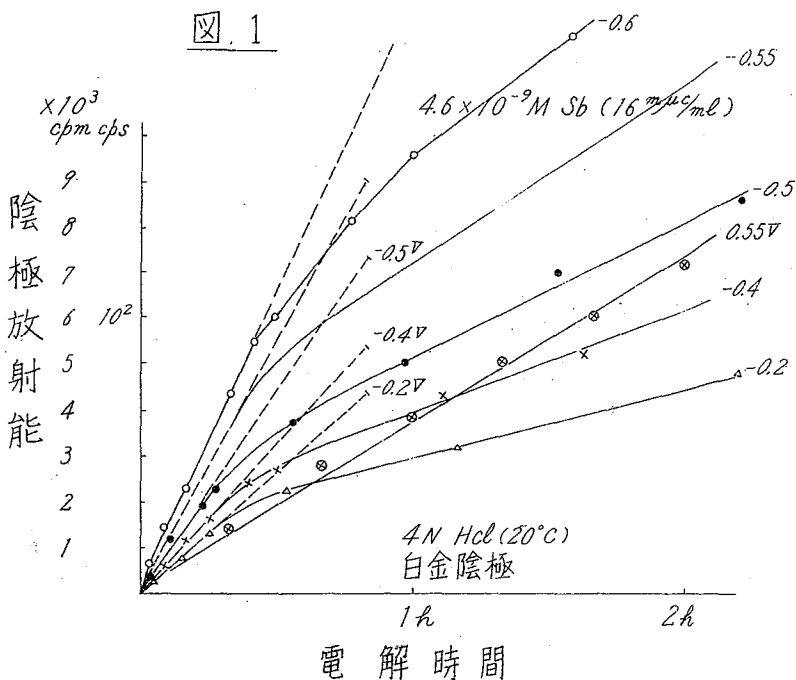
松浦 二郎

栗村 芳実

放射性アンチモン溶液の水溶液化学には未解決の興味ある問題がある。例えば  $\text{Sb(III)} - \text{Sb(V)}$  同位元素交換反応<sup>(1)</sup>,  $\text{Sb(O)} - \text{Sb(III)}$  異相同位元素交換反応,  $\text{Sb}$  放射性トレーサー溶液の自然酸化<sup>(2)</sup>,  $\text{Sb(III)}$  溶液のチロキシル共存による放射線連鎖反応酸化<sup>(3)</sup> などを見ることができ、市販の放射性アンチモン溶液、放射化学的アンチモン化合物を溶解した液なども放射化学的見地から、酸化状態、溶存分子種状態を明かになるように精製を行わないと正しい実験結果の解釈が困難となることが多い。ここに放射性アンチモンの電気分解による精製法の基礎として、 $10^{-9}\text{M}$  オーダーの  $^{124}\text{Sb}$  溶液の臨界析出電位を薄板白金電極、プラスチック電解槽<sup>(4)</sup> を用いて測定した結果について報告する。

4N 塩酸溶液、白金電極を使用した測定結果の一例を図 1 に示す。20°C の室温において、電着速度法、最大析出量法いずれの決定法によっても  $-0.54 \sim -0.55\text{V}$  (vs. S. C. E.) の臨界析出電極電位を示した。ただし電極反応は  $\text{Sb(III)} \rightarrow \text{Sb(O)}$  のみ、簡単なものではなく電着速度曲線に彎曲点が見られる。また  $10^{-5}\text{M}$  のアンチモン溶液で 4N 塩酸を含む場合における臨界析出電位は  $-0.27 \sim -0.28\text{V}$  (vs. S. C. E.) を示すので、白金陰極では  $10^{-9}\text{M}$  ぐらいまでの希薄溶液であれば、ネルンストの式をほぼ満足するような臨界析出電位であるとしてよい。

塩酸濃度による析出電位の移動はポラログラフ・アンチモン還元波の塩酸濃度依存性とよく一致している。すなわち 2N 塩酸ではかなり高い過電圧を必要とし、1N 塩酸、あるいは 2~6N 硫酸溶液からの電着は著しく困難であることが観察された。例えば、 $2 \times 10^{-5}\text{M}$  Sb 濃度 2N 塩酸では  $-0.61 \sim -0.63\text{V}$  の臨界析出電位を示すのに対し、ポラログラフイ



Sb(III) → Sb(0) 還元半波電極電位は  $-0.25 \text{ V}$  (vs. S. C. E.) である。臨界析出電極電位がネルンストロ式に従うものと仮定し、 $(-0.61 + 0.10) - 0.25 \cong -0.25, 0.25 \text{ V}$  の過電圧が存在することになる。このような過電圧はおもに  $4 \text{ N}$  以上の塩酸溶液と  $2 \text{ N}$  以下の塩酸溶液でアンテモン(III)の溶存化学種の変化の非可逆性によるものであろうか、放射線性アンテモン溶液の自己酸化、電極表面の性質などによることも否定できない。

臨界析出電位に関する実験の結果を用い、 $^{124}\text{Sb}$  を含む溶液から白金板に数  $\mu\text{g}$  ~ 数  $\text{mg}$  のアンテモンを電着し、これを濃硫酸に溶解し精製  $^{124}\text{Sb}$  を含む希硫酸溶液、(Sb濃度  $10^{-8} \text{ M} \sim 10^{-10} \text{ M}$ ) をつくることができた。なおこの  $^{124}\text{Sb}$  希硫酸溶液におけるアンテモンの自己酸化収率、臨界析出電位の塩酸濃度依存性、電極種類に対する相違について検討中である。

#### 文献

- 1) 神原, 大場, 塩沢, *Radioisotopes* 10 217 (1961), 神原, *Radioisotopes* 2, 112 (1958), *Chem. Ber.*, 83, 80 (1961), 80, 85 (1961)
- 2) 神原, 放射化学討論会 (1959), 松浦, 放射化学討論会 (1960), *分析化学* 6 205 (1957)
- 3) 栗村, 塩沢, 松浦, 理化学研究所報告 38 328 (1962)  
     日化. 83 556 (1962), *Sci. Pap. of Institute of Phys. Chem. Research.* 55, 224 (1961), *理研報告* 38 41 (1962), 37 345 (1961), 36 558 (1960)
- 4) Joliot, *J. chim. phys.* 27 119 (1930)  
     尾崎, 黒田訳, ハイセンスキー: 極希薄物質溶液の電気化学, (中央出版社)

東京医歯大学  
Univ. of California, LA

八木達彦  
A. A. Benson

核反応によつて生成するリコイル原子は普通の化学結合エネルギーより強いリコイルエネルギーを持っている。このようなりコイル原子を利用して複雑な有機化合物に $^{32}\text{P}$ またはハロゲンを標識する反応は数多く知られている(1-3)。無機リン化合物たとえばリン酸も有機化合物存在下に熱中性子照射を行えば生成する $^{32}\text{P}$ のリコイルエネルギーによつて $^{32}\text{P}$ -リン酸エステルが得られるという予想のもとに、比較的構造が簡単でしかも生化学的に重要なグリセロールを選択、これとリン酸またはリン酸塩の混合物に熱中性子照射を行った。放射性生成物を二次元ペーパークロマトグラフィーにより分析した結果、始めの予想に反して $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_4$ 自身またはそのグリセロールエステルは得られなかつたが、 $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_4$ 、 $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_2$ のほか、有機化合物としてはグリセロ亜リン酸( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}^{32}\text{O}_2\text{H}_2$ )、3-フオスフィンプロパンジオール-1,2( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{P}^{32}\text{O}_2\text{H}_2$ )が確認された。その他1-フオスフィングリセロール( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{P}^{32}\text{O}_2\text{H}_2$ )および $^{32}\text{P}$ を含む $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 化合物の存在が推定された。

### 実験方法

リン酸またはその他のリンのオキシ酸とグリセロールの混合物を内径1mmのポリエチレンチューブに封入し、これを他のポリエチレンチューブに入れて中性子リアクター中で熱中性子照射を行う。条件は $10^{12}\text{n/cm}^2/\text{sec}$  in a swimming pool-type reactor at the Pennsylvania State University (at  $25^\circ$ ) または $2 \times 10^{11}\text{n/cm}^2/\text{sec}$  in the Argonaut 10kw reactor at the University of California, Los Angeles (at  $40^\circ$ )である。照射済の試料は数日放置して放射性不純物を冷却すると $^{32}\text{P}$ のみが放射性同位元素として検出された。照射済試料はそのまま二次元ペーパークロマトグラフィーで分離した。X-方向としてはPhenol-Water、Y-方向にはButanol-Propionic acid-Waterを溶媒とし(4)、ロ紙展開乾燥後常法に従つてラジオオートグラムを取つて放射性化合物のスポットを検出した。非放射性化合物の検出にはHanes and Isherwood(5)のリン酸スプレイ法およびジオール検出用のPeriodate-Schiffスプレイ法を利用した(6)。

グリセロ亜リン酸はCarréの方法(7)によつて合成した。3-フオスフィンプロパンジオール-1,2はProf. Jensenより提供されたものでPreis et al.により合成されたものである(8)。

### 実験結果と考察

グリセロールとリン酸(モル比2:1)混合物を $2 \times 10^{11}\text{n/cm}^2/\text{sec}$ にて40時間照射した試料を二次元ペーパークロマトグラフィーで分離した放射性生成物のラジオオートグラムをFig.1に示す。グリセロール:リン酸氷(3:1:2)、グリセロール: $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (9:1)、グリセロール:亜リン酸(3:1)、グリセロール:次亜リン酸氷(3:1:4)等の混合物に対し異なる時間(4~40時間)中性子照射を行った場合も似たようなクロマトグラムを得た。各放射性生成物は、市販または化学合成によつて得られた標準物質と共にクロマトグラムを作り、放射性スポットと帯色法によるスポットとが完全に一致することを確認して同定した。その結果をFig.1およびTable Iに示す。

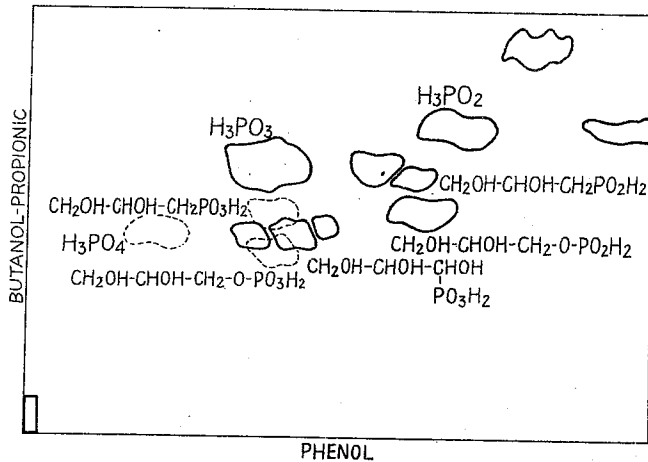


Fig. 1. Radioautogram of the Neutron Activation Products.

Table I. Neutron Activation Products Separated on Paper Chromatograms and Their Derivatives.

Compound	R <sub>f</sub> (a,b)	Electrophoretic Mobility at pH 6	Radioactive Yield (%)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(14, 27)	100(standard)	0
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	(27, 36)	122	19 ± 5
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	(49, 41)	129	11 ± 3
α-Glycerophosphoric Acid	(28, 24)	94	0
1-Phosphoglycerol (erythro- and threo-forms)	{(26, 26), (30, 26)}	{81, 81}	{2 ± 1, 4 ± 1}
3-Phosphopropanediol-1,2	(28, 29)	--	0
Glycerophosphorous Acid	(45, 29)	81	9 ± 2
3-Phosphinopropanediol-1,2	(44, 34)	81	3 ± 2
"C <sub>1</sub> "	(40, 35)	101	3 ± 1
"C <sub>2</sub> "	(58, 52)	111	5 ± 1
The Remains <sup>c</sup>	(60-90 <sup>a</sup> )		over 40

(a) Phenol-Water Solvent

(b) Butanol-Propionic acid-Water Solvent

(c) この区分はペーパークロマトグラフィーでは完全には分離しない

"C<sub>1</sub>"または"C<sub>2</sub>"誘導体を含む数種成分より成りと思われる。

生成物の一つであるグリセロ亜リン酸は、低温臭素処理により酸化されてα-グリセロリン酸(78%)とβ-グリセロリン酸(14%)を生じた。

リン酸(85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)のみ同条件下の中性子照射では、放射性生成物はH<sub>3</sub>P<sup>32</sup>O<sub>4</sub>のみであった。結晶亜リン酸H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>の場合はH<sub>3</sub>P<sup>32</sup>O<sub>3</sub>(95%)とH<sub>3</sub>P<sup>32</sup>O<sub>4</sub>(5%)を得た。次亜リン酸(50% H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>)の場合はH<sub>3</sub>P<sup>32</sup>O<sub>2</sub>(60%)とH<sub>3</sub>P<sup>32</sup>O<sub>3</sub>(40%)を得た。このように、リンのオキシ酸自身の中性子照射生成物については他の研究者達の結果と一致している(9)。

化合物中のリン原子が熱中性子を捕獲しP<sup>31</sup>(n,γ)P<sup>32</sup>の反応によりP<sup>32</sup>になるとき、P<sup>32</sup>がもとの化合物中に留まっている例として、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸(9)、三塩化リン(10)等の例が知られている。吾々の実験においては共存しているグリセロールの還元性のため数多くの還元化合物やそのグリセロール誘導体が生成したものと考えられる。

文献 (1) J.E. Willard, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 3(1953)193 (rev.) (2) A.P. Wolf, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 10(1960)259 (rev.) (3) S. Oae et al. 第13回有機反応機構討論会(1962) (4) A.A. Benson et al. *J. Am. Chem. Soc.* 72(1950)1710 (5) C.S. Hanes and F.A. Isherwood, *Nature* 164(1949)1107 (6) J.G. Buchanan et al. *J. Chem. Soc.* (1950)3162, J. Baddiley et al. *J. Chem. Soc.* (1956)2818. (7) P. Carré *Compt. Rend.* 133(1901)832 (8) S. Preiss et al. *J. Am. Chem. Soc.* 77(1955)6225 (9) T.R. Sato and H.H. Strain, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, International Atomic Agency, Vienna, 1961, pp.504-516 (rev.), T.R. Sato et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11(1959)84 (10) P.K. Conn and R.E. Hein, *J. Am. Chem. Soc.* 79(1957)60

日本原子力研究所

木本徳太郎

・木本 悌二

## I. 概要

当研究室は放射能の特により高い物質 例えは照射済燃料の化学処理等、その他放射化学分析等を行う所であつて、ホット・ラボラトリーと呼ばれる。高放射能物質を取扱う爲に、その実験は遮蔽壁を通して行う事になり、従つてコールドで使用される実験装置は遠隔化の改造が必要とされる。ここで報告するのは、当研究室のジュニャーケーブに内装される遠隔用タイトレーターの試作についてである。

## II. 構造(写真参照)

この装置は S社製自動電位差滴定装置を遠隔化したもので、ジュニャーケーブに内装される。使用に際しては放射性汚染が必然的に起るもので、その除染の観点からケーブ内に挿入されるものは出来る丈にコールドエリアに置かれる様にした。即ちケーブ内への挿込みは、電極、滴下嘴及びビスター等である。これ等を不銹鋼のボックス上につける。このボックスは電極等より成る上部と廃液槽より成る下部から出来ている。ボックス上部には上記の外に洗滌用ジェットが左右側面に、又蛍光ランプを取付けて内部の観察が出来る様になつてゐる。下部の廃液槽にはビーカー支持台及び底部に洗滌用ジェットが取付けられてゐる。

## III. 作業動作

作業動作は次の順序で行われる。(1) エレベーター上方へ S・ON。(2) トングスによつて、ビーカーを支持台に入れる。(3) エレベーター下方へ S・ON。(4) 制御装置によつて滴定。(5) 滴定終了後エレベーター上方へ S・ON。(6) 前部のツマミをトングスで 180° 回転(廃液を廃液槽へ移す) 再びもとの位置に返す。(7) 排水コックを開いて廃液処理。(8) エレベーター下方へ S・ON。(9) 除染液でビーカー等の除染を行い (5) (6) (7) を繰返す。(10) ビーカーをもとの位置に返し、ジェットによつてビーカー等の水洗を行う。(11) 排液は排液槽より排液タンクへ移す。(12) エレベーター下方へ S・ON。開始時の状態へ返す。

## IV. 性能

(S : スイッチ)

遠隔化の改造によつて分析に及ぼす精度の劣化は認められない。この装置を使つて実用に供する事が出来る。

