

# B 会 場

---

放射化分析

製造

分離・合成



## ウランの新しい放射化分析法について

東教大理 池田長生・木村幹・長谷部信幸・莊司準

ウランの放射化分析には、その核分裂生成物の一つである $^{140}\text{Ba}$ を用いる方法と、 $^{235}\text{U}(n, f)$   $^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$ の反応による $^{239}\text{U}$ 、もしくは $^{239}\text{Np}$ を使う方法が一般に行なわれている。ところで前者は希ガス元素の同位体の一つである $^{140}\text{Xe}$ を経ることと、化学処理操作の複雑さに難点があり、後者は $^{239}\text{U}$ を用いるとすれば多くの核分裂生成物の中から長寿命の $^{239}\text{U}$ をとりだすことにはかなりの困難が伴い、また $^{239}\text{Np}$ に着目しても、回収率を求めるために使用するトレーサーの $^{239}\text{Np}$ が $\alpha$ 放射体であって、測定しにくいという欠点はまぬかれない。そこで本研究では、気体元素を経ない核分裂生成物の一つである $^{132}\text{Te}$ とその娘核種である $^{132}\text{I}$ に着目し、ヨウ素の四塩化炭素溶液とヨウ化カリウム水溶液とにおけるヨウ素の同位体交換反応を利用した分析法により、 $^{132}\text{I}$ の放射能を測定し、その値からウランを定量する方法を確立することを目的とした。

## 実験

核分裂生成物ヨウ素の核データ、ヨウ素の交換分析の条件を考慮して、次のような操作順序を考案した。試料を標準物質とともに中性子照射し、数時間～24時間程度冷却したのち、それまでに生成した放射性ヨウ素を除去する。その後さらに数時間～24時間程度放置し、その間に放射性テルルから生成した放射性ヨウ素(大部分が $^{132}\text{I}$ )を分離、その放射能を測定し、ウラン量を算定する。

試料には酸化ウラン( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 50 mg ずつを用い、日本原子力研究所2号炉(JRR-2)気送管で20分間照射した。このときの中性子束は $8 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>・sec. であった。実験Aにおいては試料は照射後約18時間冷却した。冷却後少量の濃硝酸に溶解し、赤外線ランプを用いて溶液を加温・蒸発乾固させた。ついで蒸発残渣を0.01 N  $\text{HNO}_3$  に溶解し、全容を100 ml とした。この保存溶液から正確に10 ml、20 ml、30 ml をとりだし、それぞれにヨウ化カリウム水溶液(11.6  $\mu\text{g I/ml}$ ) 1 ml を加える。この3つの水溶液とそれぞれヨウ素の四塩化炭素溶液(58  $\mu\text{g I/ml}$ ) 2 ml と分液漏斗中で約2分間振り混ぜ、有機層は捨てる。同様の操作をさらに2度くり返し、そのときに存在している核分裂生成物ヨウ素の大部分を抽出、除去した。次に四塩化炭素2 ml ずつで各水層とも3回洗浄して残存するヨウ素の四塩化炭素溶液を完全に回収、除去する。この3つの水層を約21時間放置した。次に各液にヨウ素の四塩化炭素溶液(58  $\mu\text{g I/ml}$ ) 2 ml を加え、約2分間振り混ぜた。有機層を分離後、四塩化炭素溶液2 ml ずつで水層を2回洗浄した。ヨウ素の四塩化炭素溶液層と、洗浄に用いた四塩化炭素層を合して、ここから正確に5 ml をとってポリエチレン製測定管に入れ、放射能を測定した。実験Bにおいては、試料は照射後約5時間冷却した。その後実験Aの場合と全く同様にして保存溶液を調製した。この保存溶液から正確に10 ml をとり実験Aの場合と全く同じ方法で、この水層をヨウ素の四塩化炭素溶液と振り混ぜ、次に

四塩化炭素で洗浄した。約15時間放置した後、放射能測定試料を作った。

### 結果

実験Aの保存溶液から10 ml・20 ml・30 mlをとってつくった測定試料をそれぞれA-1・A-2・A-3とし、実験Bの保存溶液から10 mlをとってつくった測定試料をBとする。各試料とも、その放射能の減衰曲線は、半減期2.3時間を示す $^{132}\text{I}$ と、20.8時間を示す $^{131}\text{I}$ と、8.06日を示す $^{235}\text{U}$ の部分にはつきりと解析される。全放射能から長半減期を示す部分( $^{131}\text{I}$ と $^{235}\text{U}$ )の寄与と差し引いて、半減期2.3時間を示す部分( $^{132}\text{I}$ )のみの放射能と各試料について比較すると次のようになる。

$$A-1 : A-2 : A-3 : B = 1.0 : 2.1 : 3.2 : 1.0$$

BはA-1, A-2, A-3 に比べて長半減期を示す部分がずうと多いが、解析に支障をきたすほどではない。

### 考察

上記の例にみるように、定量性、再現性ともかなりよいことがわかった。また操作は今までの諸方法に比べて、極めて簡単・迅速であり、本法の重要な利点である。細かい点について言えば、冷却時間を短かくすれば、放射能測定試料中に $^{132}\text{I}$ のほか $^{131}\text{I}$ ,  $^{130}\text{I}$ なども含まれてくるので、減衰曲線と解析するか、γ線波高分析器を併用することが必要となる。一方冷却時間を24時間程度にとった場合は放射能測定試料中に得られるのは大部分 $^{132}\text{I}$ であり、減衰曲線の解析はたいへん簡単になる。

1) N. Ikeda, S. Amano, *Radioisotopes*, 16, 317 (1967)

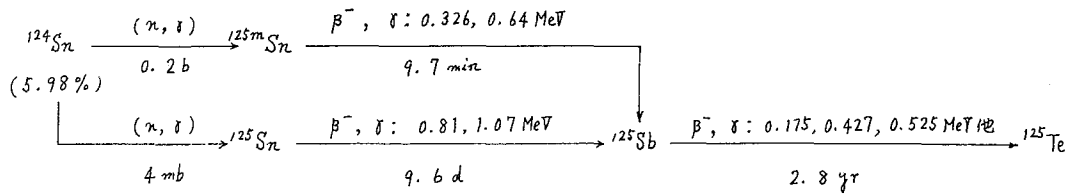
東北大理

岡 好良・加藤 豊明 ○ 蔡 恩沢

目的：熱中性子による放射化学分析は極めて鋭敏な定量法であるが、一般に大きな誤差を伴う場合が多い。すなわち、線束密度の不均一性に帰因する誤差、化学分離後の収率および放射能の測定に伴う誤差等、加算により通常と比較法ではあまり高精度は得られない。本研究では主成分元素と中性子束内部モニターとして用い、これより誤差を軽減する方法について検討した。いま、主成分よりも原子番号が1つおけ大きい目的元素を定量しようとする時、照射後の一定時に主成分の $(n, \gamma)$ 反応生成物の $\beta^-$ 崩壊で生じた核種と目的元素の $(n, \gamma)$ 反応生成物とを分離して線スペクトロメトリーを行なう。両核種の分別計測が可能であれば $\beta^-$ 崩壊生成物の光電ピークを内部モニターピークとして線束較正が行なわれる。この際、あらかじめの既知量の目的元素を含む2成分系混合試料を用いて両核種の生成量の比( $R_{At}$ )と両元素の存在量の比( $R_w$ )との間に  $R_w = k R_{At}$  の関係を明らかにしておけば実試料の分析にあたっては  $R_{At}$  を求めて容易に  $R_w$  を知る事ができる。定量は  $R_{At}$  の測定のみで行なわれるから収率を知る必要がなく、内部モニターにより線束密度の差異は較正され高精度の定量が可能となる。先に、本法をパラジウム中の銀の定量に応用したが本報ではスズに含まれる微量のアンチモンの定量に応用して好結果を得た。

方法：混合試料。調製には高純度の金属スズ粉末を用い、この100mgにアンチモンと0.032~0.89mgにわたって添加した5試料を用いた。別に金属スズ2種をそれぞれ約60mgの小片としアンチモンの含量を調べた。照射は2号炉の熱中性子束  $2 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$  で180時間照射し、照射後10日を経て放射性アンチモンを化学分離した。すなわち、試料を王水に溶解してから8N塩酸溶液としてイソアミルアセートによりアンチモンを抽出分離し、8N塩酸で洗浄の後、ポリエチレン試験管に移して線スペクトルを求めた。測定には東芝製の3"φ×3"NaI(Tl)クリスタルと800チャンネル液相分析器を用いた。

結果：熱中性子による放射化学でアンチモンからは $^{122}Sb$  (2.8d,  $\beta^-$ , EC,  $\gamma$ : 0.564 MeV地) および $^{124}Sb$  (61d,  $\beta^-$ ,  $\gamma$ : 0.603, 1.69, 2.09 MeV地) を生じ、スズからは下記により $^{125}Sb$  (2.8yr) が生成して残留するようになる。



照射後10日程を経てアンチモンを抽出分離すれば $^{122}Sb$ ,  $^{124}Sb$  および $^{125}Sb$  の混合線スペクトルが得られる。

102

混合試料より分離したアンチモンフラクションのγ線スペクトルの例を示した。アンチモンの定量には  $^{124}\text{Sb}$  の 1.69 MeV のピークを利用することができ、スズと熱中性子束内部モニターとして  $^{125}\text{Sb}$  の 0.427 MeV のピーク面積を求めて比較し、各試料について  $R_{At} = \text{cpm} (^{124}\text{Sb } 1.69 \text{ MeV}) / \text{cpm} (^{125}\text{Sb } 0.427 \text{ MeV})$  を算出した。この場合、使用した金属スズ粉末に不純物として存在していたアンチモン、ならびに  $^{122}\text{Sn}(n, \gamma; \beta^-; n, \gamma) ^{124}\text{Sb}$  の二次的反応に帰因する  $^{124}\text{Sb}$  の生成量を次式の  $\alpha$  で補正した。

$$R_w = k (R_{At}^2 - \alpha), \quad \alpha = (R_{At})_{\text{blank}}$$

本実験条件下では  $\alpha = 1.64 \times 10^{-4}$  である。

$R_w$  と  $(R_{At}^2 - \alpha)$  の関係は表示の通り

$$\text{である。} \quad R_w = (1.50 \pm 0.018) \times 10^{-3} \cdot R_{At}^2$$

が得られ本法の内部モニター法は満足すべきものと認められた。

スズ-アンチモン系混合試料の  $R_w$  vs.  $R_{At}$

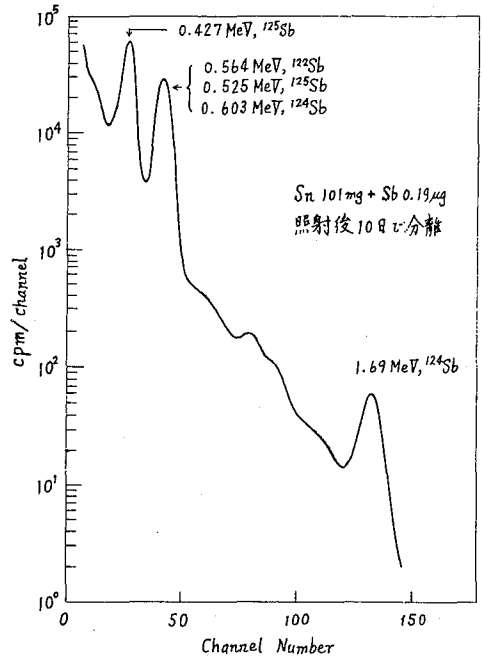
| No. | $R_w$                 | $R_{At}$              | $R_w / R_{At}^2$      |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1   | $8.67 \times 10^{-6}$ | $5.68 \times 10^{-3}$ | $1.52 \times 10^{-3}$ |
| 2   | $3.88 \times 10^{-6}$ | $2.59 \times 10^{-3}$ | $1.50 \times 10^{-3}$ |
| 3   | $1.85 \times 10^{-6}$ | $1.23 \times 10^{-3}$ | $1.50 \times 10^{-3}$ |
| 4   | $1.00 \times 10^{-6}$ | $6.81 \times 10^{-4}$ | $1.47 \times 10^{-3}$ |
| 5   | $3.12 \times 10^{-7}$ | $2.06 \times 10^{-4}$ | $1.52 \times 10^{-3}$ |

平均  $1.50 \times 10^{-3}$

標準偏差  $\pm 0.018 \times 10^{-3}$  ( $\pm 1.2\%$ )

市販の粒状スズおよび電解スズについて本法によりアンチモンの含量を求めると、それぞれ 21 ppm および 3.0 ppm と求められた。

本内部モニター法はスズの中に含まれる約 0.1 ppm 以下のアンチモンと相対誤差  $\pm 2\%$  以内の定量する方法となる。



アンチモンフラクションのγ線スペクトル

An Internal Monitor Method on Activation Analysis (II) -

Determination of Antimony in Tin

By Yoshinaga OKA, Toyooki KATO and Hui-Tuh TSAI

東北大理

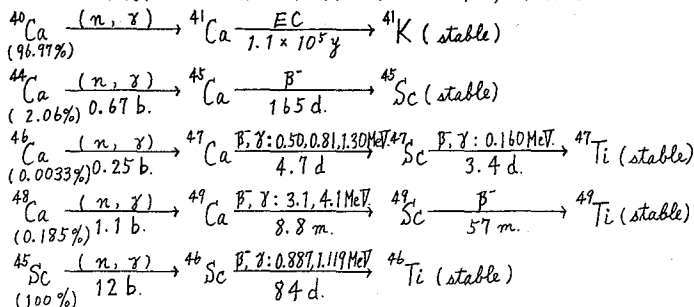
岡好良・野村紘一

目的：熱中性子による放射化分析は鋭敏な定量法として広く行なわれているが、通常の比較定量法では10%程度の相対誤差をとまなう場合が少なくない。本研究では先報(そのⅡ)と同様に、内部モニター法により定量精度の向上を図り、本法によるスカンジウムの定量に関する基礎研究を行なった。スカンジウムは $^{45}\text{Sc}(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$ を利用して鋭敏に定量されるが

その際、試料にカルシウムの一定量を内部モニターとして添加しておけば、 $^{46}\text{Ca}(n, \gamma)^{47}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{47}\text{Sc}$ の反応により $^{47}\text{Sc}$ が生成するから、照射後の一定時にスカンジウムを単離し、 $^{47}\text{Sc}$ の生成量によって線束密度の変動を監視することができる。分離後に得られる $^{47}\text{Sc} + ^{46}\text{Sc}$ の混合γ線スペクトルからこの両核種の生成量の比( $R_{At}$ )を求め、これと両元素の重量比( $R_w$ )との関係をあらかじめ混合比が既知の混合試料を用いて明らかにしておけば、実試料の分析にあたっては、照射と測定を混合試料の場合と同一にして $R_{At}$ を求め、容易に $R_w$ を知ることができる。本法は線束密度の不均一性や自己遮蔽による誤差を軽減するだけでなく、結果は $R_{At}$ の実測のみから算出されるから、化学分離の収率を求める必要がない。したがって、担体添加の必要もない。

方法：モニターに用いたカルシウムは、市販の特級の炭酸カルシウムを再結晶により精製したもので、これの約120mg(Caとして50mg)にスカンジウムの一定量(0.04~0.3μg)を添加混合して混合比の異なる5試料を作り、 $R_{At}$ と $R_w$ を求めた。これらの試料は、それぞれ内径5mmの石英管に封入し、JRR-2の垂直実験孔の $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で180時間照射した。約9日間冷却した後、石英管をこわして内容物をビーカーに移し、カルシウムからスカンジウムの分離を行なった。すなわち、希硝酸に溶解の後、pH2に調整し、0.5MTTA-ベンゼン溶液でスカンジウムを抽出分離し、さらに、2NHCl溶液で逆抽出を行ない、ポリエチレン試験管にとり測定試料とした。測定は $3^\circ\text{F} \times 3^\circ\text{F}$  NaI(TL)クリスタルと東芝800チャンネル波高分析器によってγ線スペクトルとその経時変化を追跡した。

結果および考察：主な核的性質は次のとおりである。



分離後のγ線スペクトルには、 $^{47}\text{Sc}$  の 0.160 MeV の光電ピークと  $^{46}\text{Sc}$  の 0.887 MeV および 1.119 MeV のピークが検出され、それぞれの半減期にしたがって減衰した。混合試料のγ線スペクトルから 0.160 MeV および 0.887 MeV あるいは 1.119 MeV のピークの面積計数率を求め、それぞれ分離時(照射後9日)の値 ( $R_{At}$ ) に換算した。混合試料のγ線スペクトルの1例を図1に示す。 $R_{At} = \text{cps}(^{46}\text{Sc}, 0.887\text{MeV}) / \text{cps}(^{47}\text{Sc}, 0.160\text{MeV})$  or  $R_{At} = \text{cps}(^{46}\text{Sc}, 1.119\text{MeV}) / \text{cps}(^{47}\text{Sc}, 0.160\text{MeV})$  を求め、この値と  $R_w (= \text{Sc}/\text{Ca})$  とをプロットすると図2のようになり良い直線関係を得た。 $R_w = (1.162 \pm 0.007) \times 10^{-5} \cdot R_{At}$  および  $R_w = (1.526 \pm 0.012) \times 10^{-5} \cdot R_{At}$  となり、本内部モニター法は満足すべき結果であった。本法によりスカンジウムの定量下限は約 0.0001 μg で相対誤差 ± 2% 以下の定量法となる。妨害反応としては、炉内速中性子による  $^{46}\text{Ti}(n, p)^{46}\text{Sc}$  で  $^{46}\text{Sc}$  が生じるからチタンの共存は妨害となるが、その程度を検討したところ、同様の照射で 10 cps (0.887 MeV) / mg Ti であって、これはスカンジウム約 0.002 μg に相当する。すなわち、通常の試料では妨害の程度は無視できる。また  $^{44}\text{Ca}(n, \gamma)^{45}\text{Ca} \xrightarrow[165d]{\beta^-} ^{45}\text{Sc}(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$  の二次反応の妨害も無視できる。実際の定量例として、テクタイト(印度支那産)および市販の酸化イットリウムに含まれるスカンジウムの定量に本法を適用して好結果を得た。

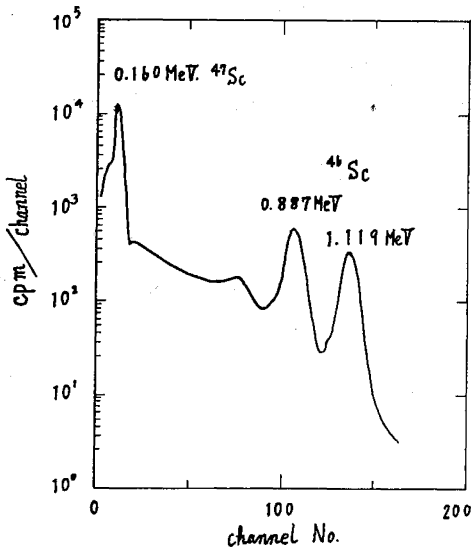


図1 カルシウム-スカンジウム混合試料のγ線スペクトル  
 $\text{Ca}/\text{Sc} = 6.868 \times 10^{-6}$   
 分離後 4.6 day

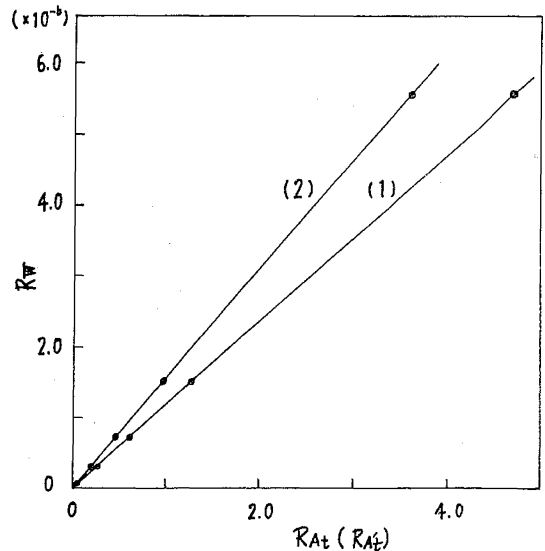


図2  $R_w$  vs  $R_{At} (R_{At})$   
 (1)  $R_w = (1.162 \pm 0.007) \times 10^{-5} \cdot R_{At} (0.887\text{MeV})$   
 (2)  $R_w = (1.526 \pm 0.012) \times 10^{-5} \cdot R_{At} (1.119\text{MeV})$

An Internal Monitor Method on Activation Analysis (III) -  
 Activation Analysis of Scandium

By Yoshinaga OKA and Koichi NOMURA



甲南大 理

〇辻 治雄, 日下 讓, 下中 義政, 好崎 俊一

## 1. 目的

14 MeV 中性子放射化分析法を珪酸塩工業でのシリカおよびアルミナの管理分析に適用すべく, 岩石およびセメント試料中のケイ素およびアルミニウムの非破壊分析法を試みた。14 MeV 中性子照射により生ずる  $^{28}\text{Al}$  ( $^{28}\text{Si}(n,p)$ , 2.31分, 1.78 MeV) および  $^{27}\text{Mg}$  ( $^{27}\text{Al}(n,p)$ , 9.45分, 0.87-1.02 MeV) を利用し, その放射能測定法, 共存元素として鉄による妨害の除去法など種々検討した結果を報告する。

## 2. 方法

中性子源: 中性子発生装置 ( $\sim 200\text{KV}$ ,  $\sim 150\mu\text{A}$ , 5c thin target) を用いて T-d 反応により 14 MeV 中性子を発生させた。ターゲットより 15 mm はなれた試料照射位置での中性子束は,  $0.5 \sim 2 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$  であった。

放射能測定器: 1.75 x 2 インチ井戸型 NaI 検出器を比例増中岩に接続し, その出力を  $^{28}\text{Al}$  測定用および  $^{27}\text{Mg}$  測定用の 2 台のシングルチャネル波高分析器 (SA と略す) と, マルチチャネル波高分析器 (MA と略す) に接続した。2 台の SA はそれぞれの base line および upper level をパルス発生器を用いて校正し,  $^{28}\text{Al}$  測定系では 1.55 ~ 2.00 MeV の,  $^{27}\text{Mg}$  測定系では 0.70 ~ 1.10 MeV のエネルギー範囲の  $\gamma$  線すなわち各核種の光電ピーク全域を測定できるように調整した。MA は  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行うのに使用した。

試料: 分析試料には岩石およびセメントをえらび, 100メッシュ以下の細粉としたのち, ポリエチレンラビット (内容 13 mm  $\phi$  x 20 mm h) にいっぱいになるように詰め (3.0g) で使用した。標準試料には石英ガラスおよびアルミナの粉末を用い, 各々を種々の割合で炭酸カルシウムと混合して種々の濃度の標準試料とし分析試料と同様にラビット中につめた。

内部モニター: 照射ごとの中性子束の変動を測定し, 試料の放射能測定値を一定中性子束でのそれに規格化するため, 石英ガラス塊 (10 mm  $\phi$  x 15 mm h, 2.65g) を内部モニターとし, 試料ラビットの一端に固定して照射し, その生成放射能を  $^{28}\text{Al}$  測定系 SA で測定した。なお試料照射位置での中性子束が  $1 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$  のとき, 内部モニターの比放射能は, 7180 counts/2min/g. であった。

操作: 内部モニターを付した試料は 3 分間の中性子照射の後直ちにとり出し, 照射後 1 分より 2 分間内部モニターの放射能を  $^{28}\text{Al}$  測定系で測定する。次に試料を照射後 3.5 分より 1 分間全測定器を用いて測定し, その後  $^{28}\text{Al}$  の減衰をまつため照射後 25 分まで放置し,  $^{27}\text{Mg}$  測定系 SA で 3 分間, MA で 4 分間の測定を行った。試料についてえられた測定値はすべて同時に照射し, 測定した内部モニターの放射能残度より補正し, 中性子束  $1 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$  での測定値に規格化したのち, 標準試料のそれと比較し定量した。

## 3. 結果および考察

ケイ素は照射後3.5分よりの、アルミニウムは25分よりの測定値により定量することができた。照射後3.5分よりの $^{27}\text{Mg}$ の測定値には $^{28}\text{Al}$ のコンプトンおよびエスケープピークがみえ、大きな妨害となり、SAを用いる場合はもちろんのこと、MAを用いるスペクトロメトリでもその妨害をよりの見ることができなかった。なお上記測定時における標準試料よりえられたケイ素およびアルミニウムの比較射能は、中性子束が $1 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$  のとき、SA測定法では  $12030 \text{ cpm/g SiO}_2$  および  $6800 \text{ counts/3 min/g Al}_2\text{O}_3$  であり MA測定法では  $4930 \text{ cpm/g SiO}_2$  および  $3630 \text{ counts/4 min/g Al}_2\text{O}_3$  であった。

鉄以外のCa、Mgなどの共存元素による妨害はほとんどみとめられなかった。鉄は14 MeV中性子照射により $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  (2.58 h, 0.845, 1.81, 2.13 MeV) を生じ、 $^{27}\text{Mg}$ の光電ピークとみえ、アルミニウムの定量を大きく妨害する。同一条件下でアルミナに同量の酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )はアルミナの約18%の放射能を与えるので、酸化鉄量がアルミナ量の30%をこえる試料では本法の定量誤差(5%)の範囲をこえる誤差を生じ、 $^{56}\text{Mn}$ による測定値への寄与分を補正しなれば定量は不可能となる。本研究ではセメント試料のように酸化鉄量がアルミナ量の30%をこえる場合には25分後の $^{27}\text{Mg}$ の測定を行ったのちに放置して $^{27}\text{Mg}$ の減衰をまって $^{56}\text{Mn}$ の測定を行い25分後よりの測定値への $^{56}\text{Mn}$ の寄与分を求め補正する方法によりアルミナの定量を行った。

岩石試料およびセメント試料について本法を適用した結果を次表に示した。なお表中アルミナ定量値のうち()内は示した値は鉄による影響を補正してえられた定量値である。

シリカおよびアルミナ定量結果

|         |      | 花崗岩 | 粘土a        | 粘土b        | セメントa      | セメントb               | セメントc               |                     |
|---------|------|-----|------------|------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 定量値 (%) | シリカ  | SA法 | 73.63±1.31 | 75.72±0.13 | 66.65±0.53 | 21.56±0.26          | 21.09±0.23          | 24.44±0.53          |
|         |      | MA法 | 77.14±1.35 | 78.46±0.27 | 64.65±0.89 | 21.23±0.58          | 21.01±1.29          | 23.97±0.79          |
|         | アルミナ | SA法 | 17.17±0.51 | 19.63±0.55 | 23.86±0.44 | 6.08±0.10<br>(5.50) | 6.00±0.18<br>(5.48) | 8.66±0.12<br>(8.00) |
|         |      | MA法 | 16.50±1.03 | 17.99±0.46 | 22.84±0.44 | 6.26±0.13<br>(5.64) | 6.13±0.16<br>(5.62) | 9.31±0.08<br>(8.79) |

SA法とMA法を比較するとエネルギー選別岩の較正を正確に行うことができるならばSA法の方が簡便にかつ正確な測定ができ、定量値の偏差も小さくなる。

以上のように珪酸塩試料中のケイ素およびアルミニウムを迅速にかつ非破壊的に定量分析することができる。分析に要する時間はケイ素が約10分間であり、アルミニウムは約30分間である。

(株)日本軽金属総合研究所

石原宗利 ○高田 紘一 福井和弘

## 緒 言

D-T中性子を用いてナトリウムの放射化分析を行なうには  $^{23}\text{Na}(n, p)^{23}\text{Ne}$  および  $^{23}\text{Na}(n, \alpha)^{20}\text{F}$  の二通りの核反応を利用することができるが、 $(n, p)$ 法の場合には生成する  $^{23}\text{Ne}$  ( $T_{1/2} = 40.2 \text{ sec}$ ) による  $\gamma$ 線のエネルギーが  $0.44 \text{ MeV}$  と比較的低いため測定時の  $S/N$  比が一般に悪く、消滅  $\gamma$ 線の現われる  $0.51 \text{ MeV}$  に近接しているため  $\beta^+$ 崩壊核種によつて大きく妨害される。これに対し、 $(n, \alpha)$ 法によれば生成する  $^{20}\text{F}$  ( $T_{1/2} = 10.7 \text{ sec}$ ) による  $\gamma$ 線エネルギーが  $1.63 \text{ MeV}$  と高いので、シングルチャンネル P.H.A. による測定に際して良好な  $S/N$  比が期待でき、さらに予備的実験からかなり高い検出感度が得られることが推定された。筆者らは以上の実に着目して、 $(n, \alpha)$ 法によつてナトリウムを定量するための実験条件、分析感度および分析精度に及ぼす共存元素の影響などについて検討を行なった。

## 装置・試薬

|      |   |                       |          |         |
|------|---|-----------------------|----------|---------|
| 中性子源 | 東芝製 NAT-200   | D-T 中性子発生装置           |          |         |
| 制御系  | 遠隔制御装置  | 気送装置 CR 自動規格化装置       |          |         |
| 測定系  | 3"×3" ウェル型 NaI (TL) 検出器                             | シングルチャンネル P.H.A       |          |         |
|      | 400 チャンネル P.H.A (T.M.C)                             |                       |          |         |
| 試 薬  | 金属ナトリウム   | 塩化ナトリウム               | 塩化アンモニウム | 炭酸ナトリウム |
|      | コハク酸  | (いずれも市販特級品を再純化して用いた。) |          |         |
| その他  | 実験試料はすべて直径 15 mm, 長さ 20 mm のポリエチレン製ラビットケースに封入して用いた。 |                       |          |         |

## 実験結果

- D-T 中性子により 15 秒間衝撃を行なった金属ナトリウムの  $\gamma$ 線スペクトルを Fig. 1 に示した。
- 分析のための実験手順を次のように定めた。これにより 1 試料の分析は 2 分以内に終了する。
  - 気送管を通して試料をターゲット部へ送り、時定数を  $10.7 \text{ sec}$  にセットした CR 制御器によつて自動的に放射化を行なう。
  - 約 5 秒冷却ののち、 $1.63 \text{ MeV}$  に

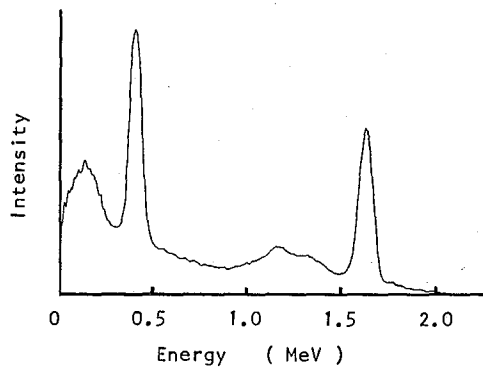


Fig. 1 D-T 中性子による放射化直後の Na の  $\gamma$ 線スペクトル (衝撃 15 秒 冷却 2 秒) (3"×3" ウェル型 NaI (TL) 検出器 - 400 チャンネル P.H.A.)

相当する放射能をシングルチャネル P.H.A によって 30 秒測定し、さらに引続いて 30 秒、残留放射能（主として長寿命核種による寄与）を測定する。

(iii) 長寿命核種による寄与を差引いたのち、標準試料による計数値と比較して定量する。

### 3. 共存元素の影響

$^{20}\text{F}$  による 1.63 MeV の  $\gamma$  線を測定する場合、この付近もしくはこれより高いエネルギーの  $\gamma$  線を放出し、かつその半減期が短いような核種が共存すると測定技術上の分離は困難である。筆者らはこのような妨害が予想される元素の代表的なものとして酸素と塩素を選び、各々のナトリウムに対する共存率とそれらによる妨害の割合との関係を定量的に吟味した。酸素は  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  によって生ずる  $^{16}\text{N}$  の  $\gamma$  線 (6~7 MeV,  $T_{1/2} = 7.35 \text{ sec}$ ) のコンプトン散乱線が  $^{20}\text{F}$  の測定範囲に寄与する。Fig. 2 は炭酸ナトリウムに対してコハク酸を添加してナトリウムに対する共存酸素のモル比を増した場合に、ナトリウムのみかけ上の感度がモル比の増加率に比例して増大することを示す実験結果であり、この図から酸素が共存しない場合の絶対感度  $S_0$ 、および  $\text{O}/\text{Na}$  モル比の増加に対応する感度の増加率 (0%Na モル比 1 のとき約 3%) が明らかとなる。

塩素は  $^{37}\text{Cl}(n,\alpha)^{34}\text{P}$  による  $^{34}\text{P}$  の  $\gamma$  線 (2.10 MeV,  $T_{1/2} = 12.4 \text{ sec}$ ) が直接的に妨害するがこの核子を酸素と同様に、塩化ナトリウムに塩化アンモニウムを加えた系について吟味した結果を Fig. 3 に示した。

4. 本法による場合のナトリウムの定量下限は 0.03 mg, また ナトリウム 10 mg 以上を含む試料についてのくりかえし分析の精度は相対変動率  $\pm 2\%$  以下であった。

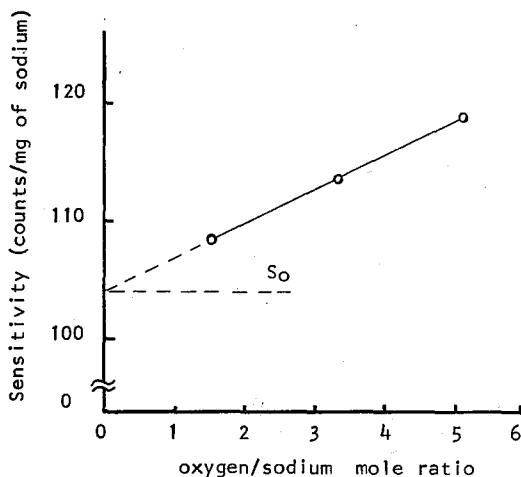


Fig. 2 ナトリウムの検量に及ぼす共存酸素の影響

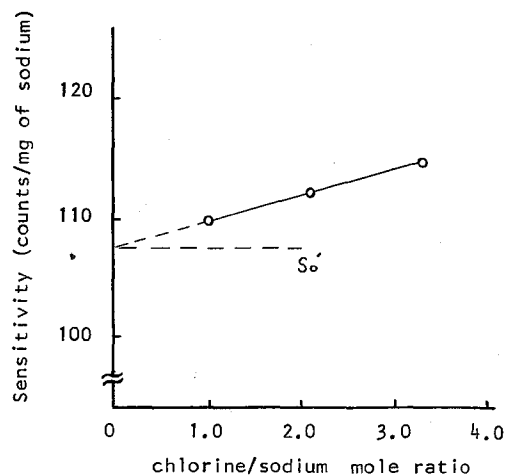


Fig. 3 ナトリウムの検量に及ぼす共存塩素の影響

A rapid determination of sodium by fast neutron activation.

M. Ishihara, K. Takada, K. Fukui

(Nippon Light Metal Research Labs. Ltd.)

原研

○中山了司, 本島健次, 坂東昭次

**目的** 半導体シリコンの電気特性は、その不純物の超微量によって大きく変化する。例えば、5ppbのアンチモンを含むシリコン単結晶の抵抗率は $230\Omega\text{-cm}$ であるが、アンチモンが20ppbに増加すると、抵抗率は $60\Omega\text{-cm}$ に減少する。これに抵抗率に因る $\pi$ ,  $\nu$ 族の不純物と、シリコンのライフタイムに影響する重金属不純物を主体として、高純度シリコン中不純物の熱中性子による放射能分析を試みた。分析試料として、各種の高純度シリコンを用い、従来以上の分析感度を得るために、JRR-2にて照射を行った。

**方法** 照射した試料(5g Si)はHF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O(9:6:5)で洗浄して表面の不純物を取除き、白金蒸発皿(又はテフロンビーカー)に入れ、担体を加えてHF-HNO<sub>3</sub>(3:2)の混酸で溶解し、蒸発乾固によりケイ素の分離除去を行った。

蒸発皿球直を陰イオン交換分離法等の手段により、各不純物を分離し、通常の重量法によって化学収率を求め、ガスフローカウンター、又はマルチチャンネル線スペクトロメーターにより、各元素の放射能を測定し、標準試料との比較を行い不純物量を求めた。

**短寿命核種** (<sup>24</sup>Na, <sup>56</sup>Mn, <sup>65</sup>Ni, <sup>64</sup>Cu, <sup>69m</sup>Zn-<sup>69</sup>Zn, <sup>72</sup>Ga, <sup>76</sup>As, <sup>116m</sup>In)

分析試料(5g Si)は標準試料と共に、JRR-2の気送管( $8 \times 10^{13}\text{neutrons/cm}^2\text{-sec}$ )で20方向の照射を行った。分析感度を高めるには、照射直後に試料を分解しなければならぬが、この試料は強い放射能(約 $70\mu\text{Ci}^{32}\text{Si}$ )を持っているので、簡単な分解装置を試作して、HF-HNO<sub>3</sub>で分解し、蒸発するSiF<sub>4</sub>が飛散しないようにした。装置の概略をFig. 1に示す。塩化ビニール製の半密閉形水冷二重円筒状容器内で分解を行い、塩化ビニールと水で<sup>32</sup>Siの $\beta$ 線(1.48MeV)をシールドし、SiF<sub>4</sub>はトウリフおよびガス吸収塔、ガス洗浄ビン等により捕集され、系外へ出る放射能は $50\mu\text{Ci}$ 程度にする事ができた。試料の分解する間にケイ素の除去に要する時間は約1.5時間である。

分離操作の概略をFig. 2に示す。分離操作の化学収率はIn, Gaが50~70%で、他は大体80%以上であった。尚照射後測定迄の所要時間は約1時間である。

**長寿命核種** (<sup>51</sup>Cr, <sup>59</sup>Fe, <sup>60</sup>Co, <sup>60</sup>Zn, <sup>110m</sup>Ag, <sup>115m</sup>Cd-<sup>115</sup>Cd, <sup>122</sup>Sb-<sup>122</sup>Sb, <sup>195m</sup>Pt, <sup>197</sup>Au)

試料5gを各標準試料と共に、JRR-2の無直交線管( $1 \times 10^{12}\text{neutrons/cm}^2\text{-sec}$ )で180時間の照射を行った。半減期数日のものと、それ以上の核種に分類し、分析を行った。照射後約1週間冷却した試料をテフロンビーカーに移し、HF-HNO<sub>3</sub>を加えて加熱し、分解ケイ素の除去を行った。分離操作の概略をFig. 3に示す。化学収率はSb, Auが60~80%、他は大体80%以上であった。

**結果** 分析結果の数例をTable 1に検出下限をFig. 1表に示す。

検出下限はガスフローカウンターを使用した場合には30cpmを、 $\beta$ 線スペクトルによって測定した場合には $1,000\text{counts}/2,000\text{sec}$ を限界とした。

表1 高純度シリコン分析結果および検出下限 (単位; Ppb)

|      | Mn     | Ni | Cu    | Zn | Ga    | In     | Na   | As   | Cd   | Sb     | Pt | Au      | Cr   | Fe  | Co    | Zn  | Ag   |
|------|--------|----|-------|----|-------|--------|------|------|------|--------|----|---------|------|-----|-------|-----|------|
| 検出下限 | 0.005  | 3  | 0.05  | 1  | 0.05  | 0.002  | 1.5  | 1.5  | 0.2  | 0.007  | 2  | 0.0005  | 0.5  | 15  | 0.15  | 30  | 0.4  |
| 試料 A | 0.009  | <3 | 0.1   | <1 | <0.05 | <0.002 | <1.5 | <1.5 | <0.2 | <0.007 | <2 | <0.0005 | <0.5 | <15 | <0.15 | <30 | <0.4 |
| 試料 B | <0.005 | <3 | <0.05 | <1 | <0.05 | <0.002 | 2.5  | <1.5 | <0.2 | <0.007 | <2 | 0.0005  | <0.5 | <15 | <0.15 | <30 | 0.5  |
| 試料 C | 0.025  | <3 | 0.54  | <1 | <0.05 | <0.002 | <1.5 | <1.5 | <0.2 | 0.075  | <2 | 0.049   | <0.5 | <15 | <0.15 | <30 | <0.4 |

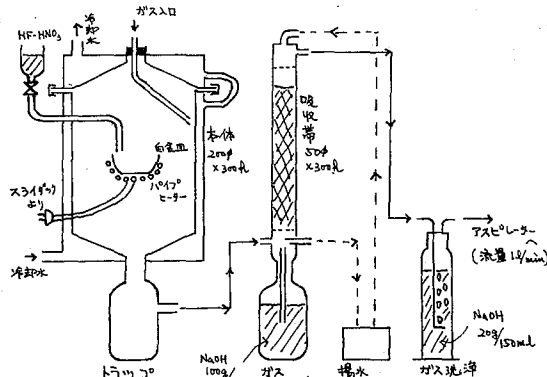


表1図. 4元素分解、除去装置概略図.

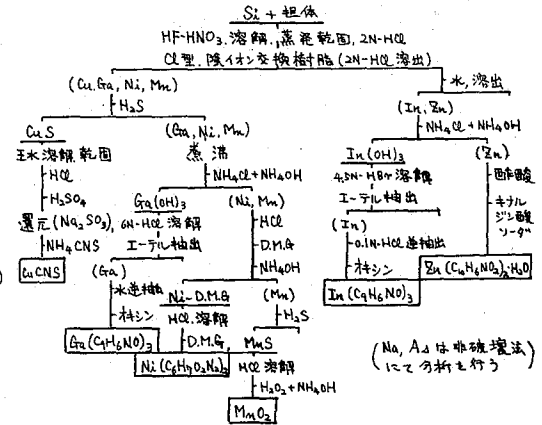


表2図 短寿命核種分離法.

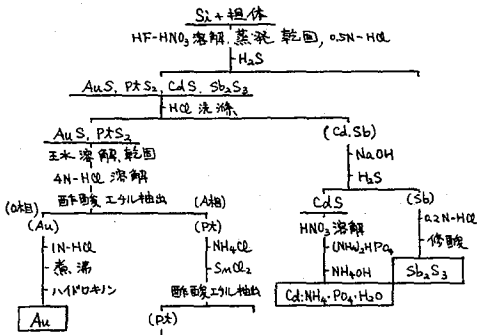


表3図-(1). 長寿命核種分離法 (Cd, Sb, Pt, Au).

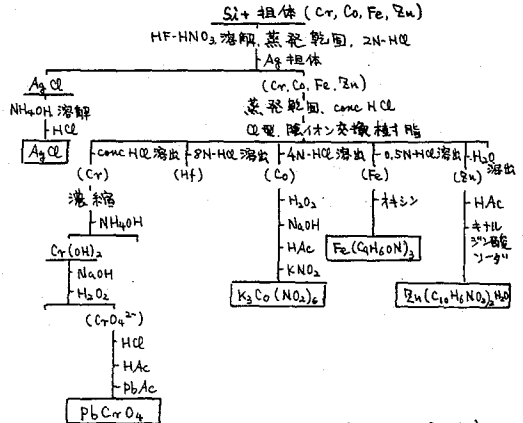


表3図-(2). 長寿命核種分離法 (Cr, Fe, Co, Zn, Ag)

Activation analysis of impurities in pure silicon for semiconductor.  
Ryoji Nakayama, Kenji Motojima, Syoji Bando

## 1 B 7

## 中性子放射化法による高純度リン中銅, ヒ素, アンチモンの定量

原 研  
三菱金属工業中研

○ 坂 東 昭 次  
岸 肇

## 目 的

高純度リンはシリコン半導体における添加剤として広く用いられているが、不純物として存在する三族、五族の金属はシリコン半導体の諸特性に大いに影響を及ぼすものとされている。これら不純物のうち特に放射化分析的に感度の高い銅, ヒ素, アンチモンをとり上げて中性子放射化分析によって定量を行った。対象核種は $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$ ,  $^{76}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$ ,  $^{121}\text{Sb}(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$  の反応を利用した。試料のリンは熱中性子照射によって $^{32}\text{P}$ を生成し、極微量存在する銅, ヒ素, アンチモンなどを直接 $\gamma$ 線スペクトルによって非破カイ的に求めることは、 $\beta$ 線による制動放射が大きいことと、これら三元素の生成核種の $\gamma$ 線エネルギーが $^{64}\text{Cu}: 0.51 \text{ MeV}$ ,  $^{76}\text{As}: 0.56 \text{ MeV}$ ,  $^{122}\text{Sb}: 0.566 \text{ MeV}$ と非常に相似しているために困難である。従って多量に存在する $^{32}\text{P}$ とまた固々の目的核種とも相互に分離する必要がある。この目的のために硫化物による沈殿分離と陰イオン交換分離を適用し、収率補正の可能な方法を見つけ加之沈殿の形で回収を行った。

## 試料および中性子照射

黄リンを蒸溜精製し赤リンに変態を行った試料(純度 99.999%)をメノウ乳鉢で約 100~150 メッシュに細粉したのち 0.2 g をはかりとり、小さなポリエチレン製瓶に封入し、これを更にポリエチレン製袋に入れ照射試料とした。標準試料としては純金属銅(99.99%以上)を希硝酸に溶解し、希釈して 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の濃度のものを、ヒ素は特級試薬亜ヒ酸を少量の水酸化ナトリウムで溶解し、塩酸で酸性として 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の溶液を、またアンチモンは純金属アンチモンを少量の王水にとかし 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の溶液を調製した。調製された標準溶液はおのおの約 0.1 ml を小さなポリエチレン製瓶にとり、試料と同様に封入し同一の照射容器に納めた。中性子照射は JRR-2 2 $^\circ\phi$  気送管 ( $8 \times 10^{13} \text{ n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) において 20 分間の照射を行った。

## 分析操作

照射した試料はおのおのの担体 10 mg および濃硝酸を加之加熱溶解し、蒸発乾固したのち塩酸および酒石酸を加之して加温溶解させた。水を加えて酸濃度を 1~2 M に調節し、チオアセトアミドを加えて硫化物の沈殿を作って遠心分離し、更に王水を加えて沈殿を溶解し再沈殿を行った。沈殿は遠心分離後、水酸化ナトリウムを加えて銅をアンチモンおよびヒ素より分離し、王水に溶かし蒸発乾固して 2 M 塩酸としたのち、還元して陰イオン交換樹脂に吸着させ、過酸化水素を含む塩酸で溶離を行った。溶離液はアンモニアで中和しチオシアン酸アンモニウムを加え、チオシアン酸銅として沈殿を作り、通常の方法に従って口過、洗浄、秤量したのちガスフローカウンターで放射能を測定し、試料と同様に処理した標準試料(照射後 0.02 ml を採取)の計数値と比較して定量を行った。また $\gamma$ 線ス

パクトルおよび半減期を測定し、放射化学的純度を確かめた。一方水酸化ナトリウムによって銅と分離した溶液は再び酸性にして硫化物の沈殿を作り、王水に溶解し蒸発乾涸させ、9M塩酸で陰イオン交換樹脂に通しアンチモンヒ素の分離を行った。ヒ素はその溶出液から塩化オースミウムで還元し金属ヒ素として沈殿を作り、アンチモンは2M水酸化ナトリウムによって樹脂より溶離させ、酸性一硫化水素によって硫化物の沈殿を作り、硫化アンチモンとして秤量し、銅と同様に放射能の測定を行った。

### 分析結果

同一試料を3ヶ所分析を行った結果は表に示す如くである。本操作による分解より測定までに要した時間は約6時間であり、おのおのの化学収率は平均銅：86%，ヒ素：85%，アンチモン：79%であった。それぞれの放射能の減衰を測定した結果、ヒ素の部分に試料および標準試料ともに90日前後の長寿命核種の汚染が約1%認められたが、 $\beta$ 線

定量結果 (PPM)

| 試料  | Cu   | As   | Sb   |
|-----|------|------|------|
| I   | 0.14 | 0.32 | 0.02 |
| II  | 0.13 | 0.35 | 0.01 |
| III | 0.14 | 0.36 | 0.02 |

スペクトルによる測定では $10^4$  sec 測定を行ったがピークは認められなかった。錫は熱中性子により $^{123}\text{Sn}$ その他が生成され、長寿命核種がもしも $^{113}\text{Sn}$  ( $T_{1/2}: 119d$ )であるとすれば当然以前に $^{121}\text{Sn}$  ( $T_{1/2}: 27.5d$ )

が存在し、 $\beta$ 線の測定からは $^{76}\text{As}$  ( $T_{1/2}: 26.4d$ )と似ているため重大な誤差ともなる。 $^{76}\text{As}$ と $^{121}\text{Sn}$ とは $\beta$ 線エネルギーに大きな差があるので、吸収板を使用すれば $^{76}\text{As}$ のみ計測することは可能であるが、 $^{121}\text{Sn}$ が $\beta$ 線のみの壊変によることより $\beta$ 線スペクトルを測定し、 $\beta$ 線計測との定量値の比較を行ったが両者の結果は全く同一であった。このことから汚染核種は $^{113}\text{Sn}$ によるものではなく他の核種と考えられる。

本操作においてバックグラウンドの2倍を検出下限とすれば銅： $7 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ ，ヒ素： $5 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ ，アンチモン： $4 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ が検出出来る。試料採取量と多くまた照射時間と長くすれば感度はより増大するが強放射能に対する取扱い方法および迅速な試料の分解方法を考慮する必要がある。



京大原子炉

岩田志郎, 西川佐太郎, 笹島和久, 河合建一, 玉井忠治

筋萎縮側索硬化症は運動神経の麻痺を起す病気であつて、古来本邦において和歌山県牟婁地方に多発しており、一名牟婁病とも呼ばれているが、その原因が不明のため、現在まで治療の方法がなく、患者は数ヶ月ないし数年の間に全身硬直して悲惨な最後を遂げる業病である。この病気はグワム島、ニューギニア諸島等太平洋にある諸島にも見られ、特にグワム島は多発地域として知られている。その原因については病理学的あるいは遺伝学的に長年にわたつて研究されたが、病理学的には脳に細菌性でない異常が認められるが、遺伝学的には特に有意な結果は得られていないようである。一方、グワム島にはマンガング山があり、戦時中マンガング鉱採掘に従事していた土人の間に多発している上、その症状がマンガング中毒によく似ている関係上、マンガングがその原因に何らかの相関があるのではないかとの想定のもとに、これら発症地域における、水、空気、土壌、植物、動物等環境要因中のマンガング分析を試みた。このよう環境要因の一部については、既に京都府立大学の森田氏らが通常化学分析の方法によつて調べられ、1966年の太平洋科学会議(東京)で報告されているが、牟婁地区については却つて水中のマンガング量が本邦河川水中のマンガング量より少ないという結果が得られている。そこで、患者らは、試料採取の方法および分析法をさらに詳細に検討する必要を感じ、種々の採取条件、液の酸性度によるマンガングの挙動等に注目して、KURによる放射化分析によりマンガングの存在量を調べた。

**実験:** (1) 牟婁地方、グワム島における河川水、飲料水につき、それぞれ約10ℓを各2個のポリエチレン容器に入れ、一方は採取時の液性のまゝ(pH約5.6)、他方は精製してマンガングを完全に除いたHClを添加して0.5N HCl酸性とし、ともに約2ヶ月放置後、各1ℓをとり、無担体 $^{54}\text{Mn}$ をトレーサーとして加え、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を添加してpH8.5で $\text{CaCO}_3$ の沈殿にマンガングを共沈させて、これを濾紙上に捕集して照射試料とした。この操作の収率は $^{54}\text{Mn}$ の放射能より亦めた。これをKURのニューマチックチューブ( $\phi 4.5 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ sec}$ )で約1時間照射後 $3 \times 3 \text{ NaI Crystal}$ で $^{56}\text{Mn}$ の0.84 MeV Photo-peakの計数によりマンガング量を求めた。その結果の一部を表1表に示す。

- (2) 牟婁地方三尾川地区の空気中のマンガング量を、径47mmのミリポールフィルター(AAWP 04700, 25ea, AA 0.8μ)に4時間平均5.7 $\text{m}^3$ の割合で空気を通して付着させ、これを前記ニューマチックチューブで照射して測定した。その結果を表2表に示す。
- (3) 土壌については、かなり多量の鉄を含んでおり、これが放射化分析の際 $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$ により $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ の測定妨害になる。そこでKURのグラフアイトサーマルカラム( $\sim 10^8 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$  カドミウム比10%以上)で照射して(n,p)反応のみで生成する $^{56}\text{Mn}$ の量を測定した。その結果を表3表に示す。

表1 水中のマンガン量

| 地方   | 採取場所 |                 | Mn量(Mg/l) |      | 比定によるFe量(%) | 備考  |
|------|------|-----------------|-----------|------|-------------|-----|
|      |      |                 | 0.5NHCl   | 自然水  |             |     |
| 牟婁地方 | 河川   | 小川              | 2.4       | 1.7  | 22          | 少発  |
|      |      | 三尾川             | 2.4       | 1.5  | 22          | 多発  |
|      | 飲料水  | 老泉寺             | 4.2       | 1.9  | 42          | 湧水  |
|      |      | 患者A宅            | 8.6       | 3.9  | 62          | 湧水  |
|      |      | "B"             | 1.8       | 1.4  | 17          | 川水  |
|      |      | "C"             | 6.8       | 6.0  | 240         | 浅井産 |
| グアム島 | 河川   | Umatac River(西) |           | 11.8 | 38          |     |
|      |      | " "(東)          |           | 31.9 | 35          |     |
|      |      | Merizo River    |           | 67.2 | 53          |     |
| グアム島 | 飲料水  | Umatac Tap      |           | 1.7  | 22          |     |
|      |      | Merizo Tap      |           | 2.7  | 81          |     |
|      |      | Inarajan Tap    |           | 11.2 | 200         |     |
|      |      | Talofoto Tap    |           | 4.8  | 110         |     |
|      |      | Yana Tap        |           | 5.3  | 125         |     |
|      |      | Guam Tap        |           | 99.7 | 63          |     |
| 泉南   | 河川   | 犬鳴川             | 2.5       |      |             |     |

表3 土壌中のマンガン量

| 地方   | 採取場所     | Mn量 (ppm)       |     |
|------|----------|-----------------|-----|
| 牟婁地方 | 畑地       | A宅畑             | 93  |
|      |          | A宅畑             | 100 |
|      |          | C宅畑             | 118 |
|      |          | C宅庭             | 66  |
|      | B宅庭      | 61              |     |
| 山    | C山       | 19              |     |
|      | 三尾川原道端   | 57              |     |
| グアム島 | 川原       | Umatac River(西) | 108 |
|      |          | (東)             | 424 |
|      | 井産土      | Merizo River    | 624 |
|      |          | Inarajan        | 162 |
|      | Talofoto | 72              |     |
|      | Yana     | 620             |     |

表2 空気中のマンガン量

| 採取時間          | Mn量(μg) |
|---------------|---------|
| 15時44分~19時36分 | 0.375   |
| 19時41分~23時41分 | 0.162   |
| 0時00分~4時00分   | 0.097   |
| 4時00分~8時00分   | 0.167   |
| 8時01分~12時01分  | 0.354   |

考察: (1)水中のマンガン量の分析については、試料採取の際、酸性度が低いときには容器に付着して分析値の正しい値が得られないおそれがある。また濃縮操作にも注意する必要がある。  
 (2)空気中のマンガン量は時間変化が認められるが、絶対量については他の地方との比較をする必要がある。  
 (3)土壌中の他の元素の存在状態も調べる必要がある。

以上の結果に注目してさらに検討を続けている。

Studies on Endemics ALS by Activation Analysis

Shiro Iwata, Sataro Nishikawa, Kazuhisa Sasazima, Kenichi Kawai and Chuji Tamai

武蔵工大原研

○ 丸山 芳明 · 万里 輝男

目的 原子炉照射による核反応で二次反応が起るといふことはよく知られてゐる。核反応 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ により生じたトリチウムは $(t, n)$ ,  $(t, p)$ ,  $(t, \alpha)$ 等の核反応を起すことができる。また中性子と水素原子, 中性子と重水素原子との衝突により生じた陽子と $\alpha$ 重陽子と $(p, n)$ ,  $(p, \gamma)$ ,  $(p, \alpha)$ ,  $(\alpha, n)$ 等の核反応を起すことができる。

これ等の二次反応は軽元素の放射性同位体を製造するのに利用できる。例之は $^{18}\text{F}$ は炭酸リチウムのような酸素を含んだリチウム化合物を原子炉で照射して製造されてゐるが、これは核反応 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ によつて生じたトリチウムが酸素原子と核反応 $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ を起すことを利用したものである。また $^{23}\text{Mg}$  はリチウム-マグネシウム合金を原子炉で照射し、 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ ,  $^{26}\text{Mg}(t, n)^{23}\text{Mg}$  の二段階の核反応によつて製造されてゐる。

ところでJ. C. Roy等はフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )を原子炉で照射すると $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}(t, 2n)^{11}\text{C}$ 反応により $^{11}\text{C}$ が得られることを確めてゐる。そこでこの実験においてはフルオホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )をTRIGA-II型原子炉の気送管にて照射し半減期20分間の陽電子放射体 $^{11}\text{C}$ の製造を試みた。 $^{11}\text{C}$ の分離精製はイオン交換樹脂のカラムによつた。また水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を中央実験孔で照射して $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$ 反応により半減期53.6日の $^7\text{Be}$ の製造を試みた。

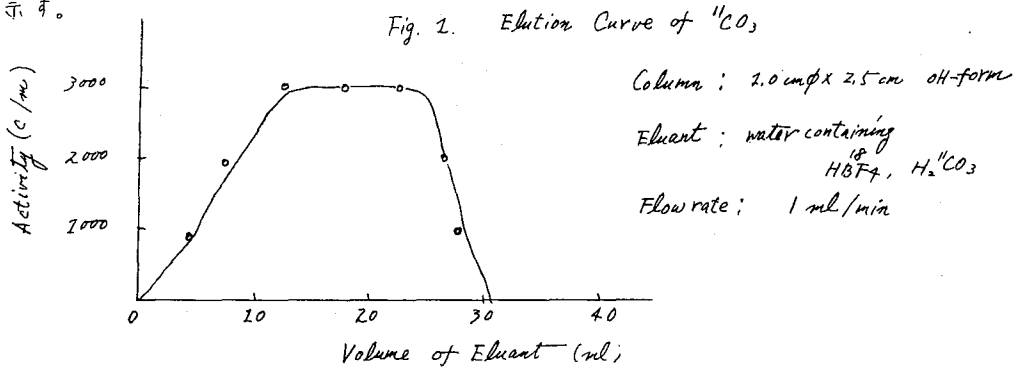
### 実験

$^{11}\text{C}$ の製造 ターゲットとしては高純度のフルオホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を用いた。照射はこの化合物約2gを径0.4cm, 長さ5cmの円筒状のポリエチレン製の容器に封入してTRIGA-II型原子炉の気送管にて30分間照射した。このときの熱中性子束は $1.2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ , 速中性子束は $9 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。

照射したターゲットは約5分間冷却して約5日立製400チャンネル波高分析器により $\gamma$ 線スペクトルを測定したところ $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ 反応により得られた放射量の $^{18}\text{F}$ の0.51 MeVの $\gamma$ 線のみであった。 $^{18}\text{F}$ の放射能がほとんど減衰した20時間冷却の後においてはターゲット中の微量不純物より生じた $^{64}\text{Cu}$ の $\gamma$ 線と $^{24}\text{Na}$ の1.368 MeVの $\gamma$ 線が検出された。

そこで次のような方法により放射性不純物 $^{18}\text{F}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{24}\text{Na}$ 等と多量に存在するフルオホウ酸リチウムをとりのぞいた。まず照射したターゲットを15mlの蒸留水に溶解し、これを水酸化カリウム2gを含む溶液5mlを加えてフルオホウ酸イオンをカリウム塩として沈殿させた。次にこの液を樹脂の大ききマ6V100~200メッシュのH形のイオン交換樹脂のカラム1.5cmφ×5cmにかけ、多量に存在する水酸化リチウムをとり除いた。また放射性不純物 $^{24}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ もこのカラムによつてとり除いた。カラムからの流出液中には沈殿としてとり除かれたものが少量のフルオホウ酸( $\text{HBF}_4$ )が含まれてゐるが、この化合物中のフッ素の一部が $^{18}\text{F}$ と交換されてゐるとはわかつた。そこでこのイオン交換カラムの下に

樹脂の大きさが 100~200 ヶツシユの弱塩基型イオン交換樹脂の OH 形のオニのカラム  
 1.0 cmφ x 2.5 cm をとりつけフルオボウ酸イオンをとりのでき、弱酸の炭酸のみの溶液とした。  
 この溶液の放射能はγ線のエネルギーと半減期より  $^{11}\text{C}$  であることを確認した。Fig. 1 に分離  
 曲線を示す。



$^7\text{Be}$  の製造 ターゲットとしては特級の水酸化リチウム ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。  
 照射は  $^{135}\text{Cs}$  の化合物約 1g をアルミニウムの箔でつくった容器に封入して TRIGA-II 型原子炉  
 の中央実験孔にて一日 5 時間で 3 日間おこなった。このときの熱中性子束は  $7.2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、  
 速中性子束 ( $> 1 \text{ MeV}$ ) は  $2.0 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  であった。

照射後 1 週間冷却してからγスペクトルを測定したところ  $^7\text{Be}$  の 0.48 MeV のγ線以外  
 に  $^{135}\text{Cs}$  の 0.605 と 0.796 MeV のγ線を検出した。そこで次のような方法により放射性不純物  
 と多量に存在する水酸化リチウムをとり除いた。まず照射したターゲットは 20 ml の蒸留水  
 に溶解して樹脂の大きさが 100~200 ヶツシユの F 形のイオン交換樹脂のカラムに  
 リチウムイオンはフッ化リチウムの沈殿としてカラム中に捕捉させ、水酸基は樹脂に吸着  
 させてとり除いた。流出液はオニ交換カラムにしておし  $^7\text{Be}$  と  $^{135}\text{Cs}$  を樹脂に吸着さ  
 せ両者を分離した。

Production of  $^{11}\text{C}$  and  $^7\text{Be}$  by TRIGA-II reactor

Yoshiaki Maruyama, Teruo Manri

熊大工

四宮知郎 ○吉田烈 大吉昭

1) 目的 含硫有機化合物, 特にメルカプタン類は強い悪臭を発生し公害の問題にとりあげられている。メルカプタンは銀, 水銀, 銅, 鉛などの重金属とメルカプタドを生成することが知られている。Co(II)硫化物が難溶性であるところからメルカプタン類の捕集剤としてCo(II)塩水溶液の利用の可否を検討するため, 本研究はメチルメルカプタンコバルト塩の水に対する溶解度を $C_0$ を用いるトレーサー法により測定した。さらに溶解度が共存する水素イオン濃度の関数として示されることから種々の水素イオン濃度の溶液に対するメチルメルカプタンコバルト塩の溶解度を測定することにより, メチルメルカプタンの解離定数を算出した。

2) 方法 塩化オーコバルト6水塩の0.1M水溶液に放射性 $^{60}Co(II)$ 約2mCを添加しそのうちがくはんしつ, 等モル量のメチルメルカプタンナトリウム塩を反応させた。生成した泥ではガラスフィルターでろ過し, ろ液が中性になるまでくり返し蒸りゅう水で洗浄した。この泥での熱分析の結果から100°Cを乾燥温度と定めて恒量化したものを溶解度測定用の試料とした。約100mgの試料を反応容器中の32°C, 40°C, 60°C, 70°Cの蒸りゅう水中に添加して溶解させ, グラスフィルター(G4)付ピペットで溶液の約1mlを適時採取して, その重量と放射能を測定した。種々の水素イオン濃度の溶液は0.1M塩酸と水酸化ナトリウムを混合して調製した。溶解度 $S$ はメチルメルカプタンコバルト塩の比放射能 $A$ ( $^{60}Pm/mg$ )を測定し, 次にサンプリングした溶液の放射能 $B$ ( $^{60}Pm/g$ )を測定し次式により算出した。

$$S = \frac{B}{A} \times 100 (\text{mg}/100g-H_2O)$$

| 温度  | 32°C  | 40°C  | 60°C  | 70°C  |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 溶解度 | 2.87  | 4.88  | 10.55 | 12.23 |
| 偏差  | ±0.07 | ±0.18 | ±0.21 | ±0.18 |

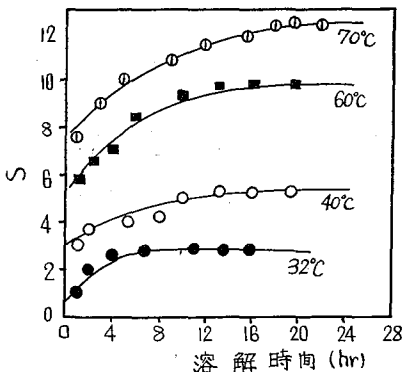


図-1 純水における溶解速度

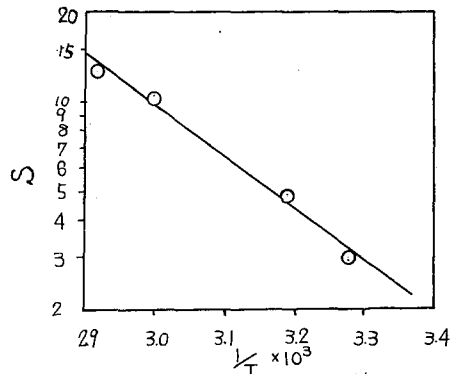
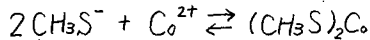


図-2 溶解熱の算出

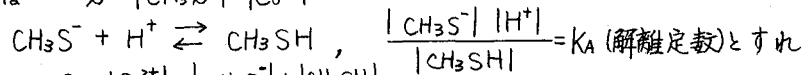
### 3) 結果と考察

3-1) 純水における溶解度, 溶解熱, 溶解度積。メチルメルカプタンコバルト塩の32°C, 40°C, 60°C, 70°Cの純水における溶解速度を図-1に示す。この図で溶解平衡は14~20時間で達成されている。各温度における溶解度を表-1に示す。表-1の結果を用い Van't Hoff の平衡式にしたがい  $\log S \sim 1/T$  プロットしたものを図-2に示す。直線は最小2乗法によるものである。この直線の傾斜値,  $-1.74 \times 10^3$  が求められ, さらに溶解熱は  $7.94 \text{ (Kcal/mol)}$  であると算定された。溶解度積は32°Cで  $1.1 \times 10^{10}$ , 40°Cで  $5.4 \times 10^{10}$ , 60°Cで  $5.3 \times 10^9$ , 70°Cで  $8.3 \times 10^9$  なる値が得られた。

3-2) メチルメルカプタンの解離定数。溶液のpHがそれぞれ4.25, 6.20, 6.80, 11.60における溶解速度を図-3に示す。溶解は約30時間で平衡に達することがわかった。平衡到達後3回サンプリングし, それらの放射能測定によって溶解度の偏差はいずれも2%以下であった。溶解平衡時の水素イオン濃度と溶解度Sの関係を図-4に示す。難溶性塩であるメチルメルカプタンコバルト塩の解離を次式のように仮定すれば



溶解度積  $\Delta$  は  $\Delta = |\text{CH}_3\text{S}^-|^2 |\text{Co}^{2+}|$



溶解度Sは  $S = |\text{Co}^{2+}| = |\text{CH}_3\text{S}^-| + |\text{CH}_3\text{SH}|$

これより  $S^{3/2} = \sqrt{\Delta} \left( 1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_A} \right) \text{ --- (1)}$

(1)式にSと|H<sup>+</sup>|の実測値を代入してK<sub>A</sub>を算出した結果  $K_A = 5.3 \times 10^{11}$  を得た。電位差滴定法によるとメルカプタン類解離定数は10<sup>11</sup>のオーダーであることが報告されており<sup>1)</sup>, ほぼ「妥当な結果である」と考えられる。

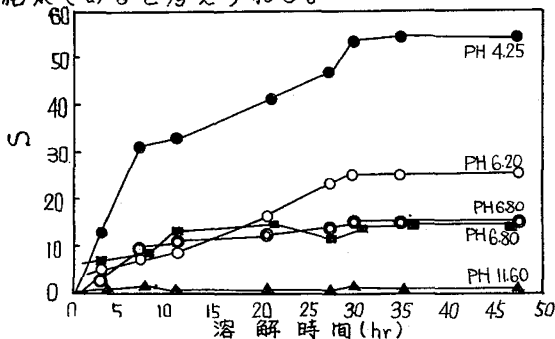


図-3 種々の水素イオン濃度(W=0.1)における溶解速度 (30°C)

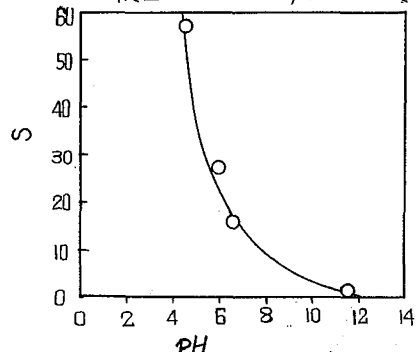


図-4 水素イオン濃度による溶解度 (30°C)

文献) 1) D.L. YABROFF, Ind. Eng. Chem., 40, 258 (1940).

Solubility Measurements of Cobaltous Methyl Mercaptide

Chirō Shinomiya, Isao Yoshida, Akira Ohyoshi

静大放射研

○神原高尚, 安藤恒征

## 1. 目的

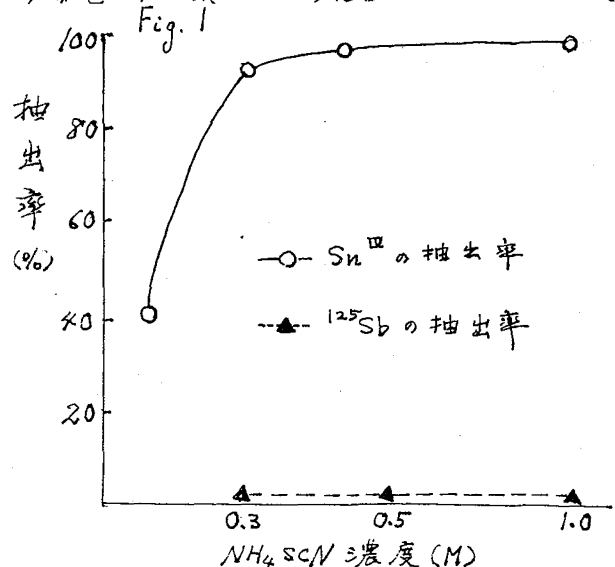
中性子照射した金属スズターゲットから,  $^{124}\text{Sn}(n, \gamma) ^{125}\text{Sn}(9.4\text{d}) \xrightarrow{\beta^-} ^{125}\text{Sb}(2.7\text{y})$  ができる  $^{125}\text{Sb}$  の無担体分離法についてはこれまでいろいろ報告されている。演者らは, 多量のスズをロタン錯体の形で低濃度の塩酸溶液からインプロピルエーテルにより抽出し, そのさい共存する  $^{125}\text{Sb}$  と分離する方法を検討して良好な結果を得たので, 本法をスズターゲットからの  $^{125}\text{Sb}$  の無担体分離に適用した。スズ錯体をエーテル抽出により分離後, 塩酸中の  $^{125}\text{Sb}$  の精製を試みた。すなわち結晶硫化カドミウムを用いて  $^{125}\text{Sb}$  を捕集した後, そのカドミウム塩を塩酸に溶解してから MIBK により  $^{125}\text{Sb}$  を抽出, 最後に水で逆抽出して  $^{125}\text{Sb}$  の精製をおこなった。本法によると, 3つらの試薬を用いて特殊な分離技術を用いることなくスズターゲットから  $^{125}\text{Sb}$  を分離できるのでここに報告する。

## 2. 実験方法および結果

2.1 (a) 試料および試薬: 基礎的な検討実験には processed unit の  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  および  $^{125}\text{Sb}$  を tracer として用いた。インプロピルエーテルは試薬1級品を蒸留したものを用い, その他の試薬はすべて特級品を用いた。金属スズターゲット試料は英国から輸入したもので, 1962年7月照射されたものである。これについて  $^{125}\text{Sb}$  ( $^{125}\text{Te}$ ) 以外の放射性核種は見出されなかった。(b) 測定:  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  および  $^{125}\text{Sb}$  の計数には, すべて井戸型シンチレーションカウンターを用いてこれらの  $\beta$  線について計数した。チオシアンイオン ( $\text{SCN}^-$ ) の微量定量は, 赤色ロタン鉄法により光密度法で定量した。

## 2.2 スズの抽出分離

$\text{Sn}^{IV}$  の HCl 溶液 ( $^{113}\text{Sn}$  レベル, 0.1~1.0M HCl) に結晶  $\text{NH}_4\text{SCN}$  を添加,  $\text{SCN}^-$  の濃度をいろいろ変えたものをインプロピルエーテルと振盪した。(水相, 有機相各 10ml; shaker で 5分) エーテル相への  $\text{Sn}^{IV}$  の抽出率をいろいろ検討した結果,  $[\text{HCl}] = 0.3\text{M}$ ,  $[\text{SCN}^-] = 1.0\text{M}$  とした溶液から抽出したとき  $\text{Sn}^{IV}$  は 99% 以上抽出された。このさい,  $^{125}\text{Sb}$  は 1% 余りエーテル相に見出された。この結果を図示すると Fig. 1 の通りである。



### 2.3 ターゲットより $^{125}\text{Sb}$ の分離精製

前記の結果にもとづいて、つぎの過程により金属スズターゲットから  $^{125}\text{Sb}$  の分離精製をおこなった。金属スズ試料 (0.6~0.8g) を王水に溶解後蒸発乾固、さらに過酸化水素を含む塩酸溶液を加えて乾固した。残渣を conc. HCl 20ml に溶解し、 $^{125}\text{Sb}$  を分離精製法を検討するための原試料溶液 ( $\text{Sn}^{IV}$  濃度 = 30~40 mg/ml) を調製した。

この原試料溶液を水で20倍にうすめた後、その5mlをとり2M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液5mlを加えて  $[\text{HCl}] \approx 0.3 \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_4\text{SCN}] = 1 \text{ M}$  の溶液10ml ( $[\text{Sn}^{IV}] = 7.5 \sim 10 \text{ mg/ml}$ ) をつくった。この溶液 (10ml) を10mlのイソプロピルエーテルと5分間振盪器を用いて振盪抽出した。ついでエーテル相を除いてから、さらに新しいイソプロピルエーテルで全様に抽出をおこなった。その後、 $^{125}\text{Sb}$  を含む塩酸相をガラス濾過器 (酸化カドミウム結晶粉末40~50mgを濾過板上にひいたもの) を搅拌し下ろして吸引濾過した。(予備実験の結果、 $^{125}\text{Sb}$  は99% CdS 固相粉末に捕集された) 濾過後、CdS 粉末を10mlの0.3M HCl 洗滌してから9mlの8M HCl ( $\text{H}_2\text{O}_2$  含) にこの粉末溶解後さらに conc. HCl 1ml で処理した。得られた約8M HCl 溶液を MIBK 10ml と5分間振盪して  $^{125}\text{Sb}$  を MIBK 相に抽出した。(予備実験では約92%の  $^{125}\text{Sb}$  が抽出された) 最後にこの MIBK 溶液を10mlの水(1~2滴の conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  含) と5分間ふつて  $^{125}\text{Sb}$  を逆抽出して分離精製した。全分離精製過程を通じて約80%の  $^{125}\text{Sb}$  が分離できた。なお、水相中に見出された不純物として、 $[\text{SCN}^-] \approx 0.03 \text{ mg/ml}$ ,  $[\text{Sn}^{IV}] \leq 0.05 \text{ mg/ml}$  であった。

### 3. 考察

多量のスズを  $^{125}\text{Sb}$  から分離するのに、本イソプロピルエーテル抽出法は極めて有効であると考えられる。塩酸相中に残った  $^{125}\text{Sb}$  を精製するのに、酸化カドミウム粉末層を通して捕集する新しい方法を試みたが、より純粋な  $^{125}\text{Sb}$  を得るためにはこれに関連する過程を検討して改良する必要があると考えている。

Separation of  $^{125}\text{Sb}$  from Metallic Tin Target.

Tomihisa Kambara and Tsuneyuki Andō



2 B 13 リコイル原子による  $^{32}\text{P}$  フォスフィン酸の合成 : シリアチンの合成

静岡大・教・化学

○八木達彦 相沢登美男

(本研究は京都大学原子炉実験所で行なった.)

リン酸とグリセロールの混合物を中性子照射すれば,  $^{32}\text{P}$ -亜リン酸,  $^{32}\text{P}$ -次亜リン酸のほか, 多数の  $^{32}\text{P}$ -有機化合物が生成する. その一部がグリセロ- $^{32}\text{P}$ -亜リン酸, 2,3-ジヒドロキシプロパン- $^{32}\text{P}$ -フォスフィン酸であることとをすでに発表した (JACS, 85, 3462, 1963. 第6回放射化学討論会 1962). 無機リン酸と有機物の混合物を単に中性子照射するだけで  $^{32}\text{P}$  ラベルされた有機化合物が生成するので, この反応を  $^{32}\text{P}$ -フォスフィン酸,  $^{32}\text{P}$ -フォスフィン酸の合成に積極的に利用することが可能ではまいかと考えられた.

今回,  $^{32}\text{P}$  ラベルしたシリアチン (2-アミノエタンフォスフィン酸) とハイポシリアチン (2-アミノエタンフォスフィン酸) の合成に成功したので報告する. なお, シリアチンは生物体より発見された唯一のフォスフィン酸である.

材料と方法

標準シリアチン 東大農学部 神立誠教授より恵賜されたものである.

中性子照射  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (市販品 85%) 230 mg (0.002 モル) とエタノラミン (市販品) 366 mg (0.006 モル) を混合すると結晶性の固体 (エタノラミンリン酸塩) ができる. これをポリエチレンチューブに二重封入し, 京大原子炉ニューマチックチューブで 30 分中性子照射した. 中性子の線量は  $4\sim 5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/sec である.

結果と考察

エタノラミン- $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合物の中性子照射物のペーパークロマトグラムを図 1 に示す. 微量の  $\text{H}_3^{32}\text{PO}_3$  のほか, 多数の  $^{32}\text{P}$ -化合物が得られる. これからシリアチンまたはハイポシリアチンを単離するためカラムクロマトグラフを用いた.

エタノラミン- $\text{H}_3\text{PO}_4$  中性子照射物を約 3 ml の水に溶解し Dowex 50W-X8 ( $\text{H}^+$  型) 200~400 メッシュ (0.8×20 cm) カラムに通す.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3^{32}\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3^{32}\text{PO}_2$  などの酸性物質は素通りし, アミノ基をもつ物質だけが吸着される. カラムを水洗後 1 N  $\text{NH}_3$  で溶出される放射性物質を集める. この溶出液をそのまま Dowex 1-X8 ( $\text{OH}^-$  型) 200~400 メッシュ (0.8×10 cm) カラムに通す. エタノラミンなどの塩基性物質は素通りし, 酸性基をもつ物質だけが吸着される. カラムを水洗後 1 N 酢酸で溶出される放射性物質を集め

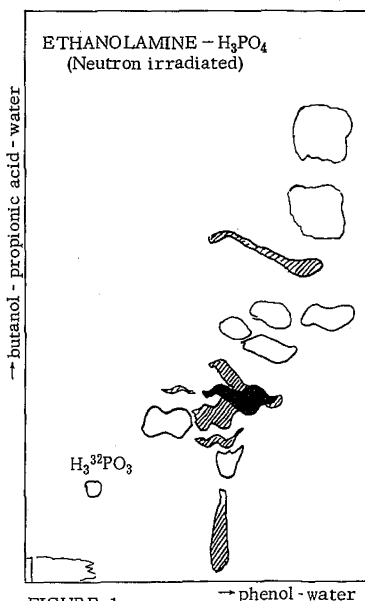


FIGURE 1.

る。この区分(両性物質区分)に、導入された全放射能の20%が集る。この溶出液はペーパークロマトグラフィーにより7つのスポットを與える(図2)。これら

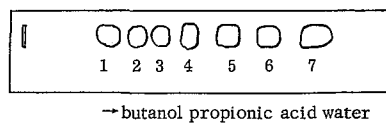


FIGURE 2.

らはすべてペーパークロマトグラムでシリアチンと一致し、pH 6における電気泳動易動度は0、また2N HCl 100° 120分処理しても易動度は0である。各スポットを1N NH<sub>3</sub>で抽出し室温(25°)で一夜臭素処理した後CCl<sub>4</sub>で脱臭素した。Dowex 50W (H<sup>+</sup>)カラムに吸着し1N NH<sub>3</sub>で溶出される物質とシリアチンを較べた。スポット(4)の臭素処理物とシリアチンが一致した。したがって、スポット(4)は、両性物質で、酸化されてシリアチンを生ずる物質、すなわちハイポシリアチンと結論される。その他のスポットも両性で、電気泳動易動度は0であるが構造決定には至らぬ。

<sup>32</sup>P-シリアチンの合成 上記両性物質区分をそのまま室温で臭素処理し、CCl<sub>4</sub>で脱臭素後Dowex 50W (H<sup>+</sup>)カラムに吸着し1N NH<sub>3</sub>で溶出される区分をペーパークロマトグラフした。主スポットは、表Iに示す三溶媒で、ペーパークロマトグラフに標準シリアチンと完全に一致した。放射能収率はoverall 1%である。

TABLE I.

|  | Ciliatine Product |      |
|--|-------------------|------|
|  |                   |      |
| Phenol - Water (4:1)                         | 0.29              | 0.29 |
| Butanol - Propionic acid<br>- Water (10:5:7) | 0.34              | 0.34 |
| Butanol - Acetic acid<br>- Water (4:1:2)     | 0.25              | 0.25 |

<sup>32</sup>P-フォスホン酸を合成するには、揮発性の<sup>32</sup>P-亜リン酸トリエチルエステルと有機臭化物を特殊な装置で還流するなど複雑な操作を要する。<sup>32</sup>Pのリコイルを利用すれば、無機リン酸と有機化合物の混合物を中性子照射するだけで目的物が生成するので、あとは単離するだけである。フォスホン酸の代謝経路の研究に<sup>32</sup>Pラベルのフォスホン酸やそれに相当するフォスフィン酸が必要であるが、その一般的合成法はまだ確立されていない。今回は<sup>32</sup>P-シリアチン、<sup>32</sup>P-ハイポシリアチンの合成を<sup>32</sup>Pのリコイルにより行ったが、さらに複雑なフォスホン酸類の合成も検討したい。

SYNTHESIS OF <sup>32</sup>P-PHOSPHONIC ACIDS BY RECOIL ATOMS: Synthesis of Ciliatine

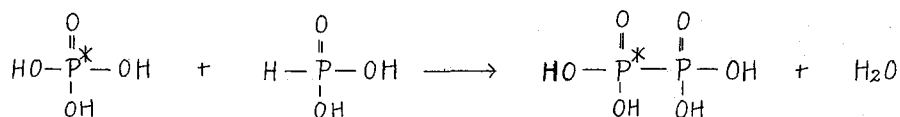
Tatsuhiko Yagi and Tomio Aizawa

## 放射性次リン酸塩の合成

九大理

大橋茂・与座範政・中村照正・古賀一蔵

次リン酸の加水分解反応を研究するにあたって、放射性次リン酸塩（市販品はない）の合成が必要である。入手しやすい放射性オルトリン酸を出発物質として、次に示す脱水縮合反応により  $P^*-P$  結合をもつ次リン酸塩の合成ができれば最も好都合であるが、現在のところ成功していない。



従って本実験では、放射性次リン酸塩を合成するのに三つの異った方法、すなわち (1) 放射性赤リンをゆるやかに酸化分解し、 $P^*-P$  結合を残存させる。(2) オルトリン酸塩の ( $\alpha, \gamma$ ) 反応による  $P^*-P$  結合の反跳合成 (3) 次リン酸塩の直接標識等に関して種々の問題点を検討した。

(I) 放射性赤リンの酸化分解 中性子照射した赤リンの骨格中にある  $P^*-P$  結合を、できるだけ切断しないように酸化分解し、次リン酸塩を単離する方法である。非放射性次リン酸塩の合成法<sup>1)</sup>を若干改良して行なった。すなわち 4 N 塩酸で前処理した赤リン 0.8 g 程度を京大原子炉  $Pz-3$  で 10 分間照射する（ドライアイス温度）。水に可溶な成分と抽出分離（遠心分離）した後、20 ml の水に懸濁させ、30% 過酸化水素 15 ml を加えて酸化分解する。沙別した液を pH 4.5 に調整し、 $\frac{1}{2}$  容のエチルアルコールを加えて晶出させる。さらに (1:3) エチルアルコールから再結晶させ、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の結晶を得る。

以上のようにして得られた放射性次リン酸塩の純度をしらべるために (1) 40°C, 4 N HCl 中で 8 時間加水分解し（約 50% の次リン酸が加水分解する）、比放射能が一定であることを確認した。(2) 0.1 M KCl-0.1 M KCl および 0.1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -0.6 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  を溶離剤とするイオン交換クロマトグラフ法 (gradient) により、溶離ピークが単一であること、比色によるピークと放射能測定によるピーク的位置がよく一致することを確認した。なお、0.77 g の赤リンから得られた次リン酸塩の化学的収率 ( $^{32}\text{P}$ ) は 12.8% で、放射化学的収率 ( $^{32}\text{P}$ ) は 12.6% である。両者がかなり近い値を示すことから、中性子照射した赤リン骨格中の  $P^*-P$  結合はあまり切断されていない（再結合も含めて）と考えられる。

(II) オルトリン酸塩からの反跳合成 オルトリン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の照射生成物中には、10% 前後の次リン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) が生成する（電気泳動法で検出）という報告<sup>2)</sup>がある。本実験では、その生成物を結晶として単離し、確認することとこころみた。約 0.1 g の  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  をドライアイス温度で 10 分間照射 ( $Pz-3$ ) し、その一部につき、担体として 0.5 g 程度の  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と加え、40°C, 4 N HCl 中で約 8 時間保つ（次リン酸が約 50% 分解）。この溶液を pH 4.5 に調整し、(I) の実験操作に従って

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として晶出させ、比放射能を求めた。次に示す逆同位体希釈法<sup>2)</sup>により放射性次リン酸塩の生成率,  $R(\%)$ , を算出した。

$$R(\%) = \frac{(W_1 + W_2) \times S \times 100}{A_t}$$

$A_t$ ; 全放射能

$W_1$ ; 試料に含まれる次リン酸塩の量

$W_2$ ; 加えた次リン酸塩の量

$S$ ;  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の比放射能

得られた  $R$  の値は、いずれの場合も従来の報告<sup>2)</sup> から期待される値を示さない。讀者らのイオン交換クロマトグラフ法による結論<sup>3)</sup> とは一致する。

Ⅲ 次リン酸塩の直接標識 次リン酸塩そのものを中性子照射した場合、ある程度  $\text{P}^{32}$ - $\text{P}$  結合が切断されないで残り、次リン酸塩の直接標識が可能である。

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  を京大原子炉  $\text{P}_2-3$  で 10 分間照射し (ドライアイス温度), その 1 部につき、オルトリン酸塩の照射生成物の処理に準じて行ない、逆同位体希釈法により、次リン酸のリテンションを求めた。

| 試料      | $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ | $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
|---------|---|--------------------------|------------------------------------|---|--|
| $R(\%)$ | 0.09  | 0.18                     | 0.22                               | 7.99  | 6.09   |

以上の結果から、Ⅲの反応合成は放射性次リン酸塩の合成の目的には全くそぐわない。

Ⅰ) と Ⅱ) を比較した場合に、比放射能は Ⅰ) の方が大きい。

文献 1) N. Yoza and S. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1408 (1965).

2) R. F. C. Claridge, *Trans. Faraday. Soc.*, **61**, 897 (1965), J. Fenger and S. O. Nielsen, "Chem. effects of Nucl. Transformations", Vol. II, IAEA (1965), p. 93.

3) 与座, 浅野, 大橋, 日化才 20 年会予稿集 II, p. 187.

Synthesis of  $^{32}\text{P}$ -labelled hypophosphate

Shigeru Ohashi, Norimasa Yoza, Terumasa Nakamura and Ichizo Koga

原 研

天野 恕 四方英治 〇高橋智子 加瀬利雄

1. 目的： いわゆるミルキングカウシステムで $^{132}\text{I}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ をとりだそうとするとき、または $^{18}\text{F}$ を精製しようとするときなどにはアルミナカラムが用いられることが多い。このようばあい、アルミナカラムからの Al の溶出量や種々のイオンの吸着量を知っておくことが製造技術開発上必要である。しかしこれらに関する報告はほとんどないため、実験をおこなつて確める必要があつた。本報では種々の前処理をおこなつたクロマトグラフ用活性アルミナを用いて、HCl および NaOH 溶液を流したばあいの Al の溶出量を比較した。Al の溶出量はアルミナの製造工程の違いによつても、あるいはアルミナの変態によつても差があるのではないかと考え、これらについても検討するとともに、アルミナを異つた条件で保存したときの Al の溶出量と  $\text{Ce}^-$  の吸着量の経時変化も検討した。また RI 製造のためにはカラムからの他の不純物の溶出も少ないのが望ましいので各メーカーのアルミナの不純物の相対的な比較もおこなつた。

比較的 Al の溶出量が少ない方法で前処理したアルミナを用い  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  などいくつかのイオンの吸着量をしらべたが、とくに  $^{132}\text{I}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  をミルキングして製造するばあい、親である Te, Mo の吸着、溶離を知ることが必要なので、これらについては詳細に検討した。

2. 実験： 市販クロマトグラフ用活性アルミナを用いて次の前処理をおこなつた。1) 水でデカンテーション 2) 400°C で 10 時間加熱 3) 2) のあと希 HCl で煮沸 4) 希塩酸で煮沸 5) 1% NaOH 溶液で煮沸 6) 5) のあと 400°C で 20 分間加熱。これらのアルミナで 0.8 cmφ × 2.5 cm のカラムをつくり、1N HCl 50 ml, 水 50 ml を流してコンデショニングしたのち、0.01N, 0.1N HCl または NaOH 溶液を 40 ml 流して、この部分に溶出した Al をアルミノンによる比色法で定量して比較した。 $\text{Ce}^-$  の吸着量はコンデショニングしたのち 0.1N  $\text{KNO}_3$  溶液 20 ml で  $\text{Ce}^-$  を溶離し、それを  $\text{AgNO}_3$  溶液で滴定して求めた。保存状態と経過時間による Al の溶出量と  $\text{Ce}^-$  の吸着量の変化は、400°C で 10 時間加熱したのち希 HCl で煮沸したアルミナを水中、0.1N NaOH 溶液中、シリカゲルを入れたデシケーター中に保存し、適当に時間をおいてカラムをつくり前述の方法で検討した。アルミナの変態の同定は x 線回折装置 "Norelco" を用い Cu Kα (Ni フィルター) 30KV, 11mA 2θ が 2°/min の条件でおこなつた。またアルミナおよび溶離液中の不純物の分析は日本ジャーレルアツツユ社製分光器を使用し、DC アーク 10 A 40 秒露光で常法に従つておこなつた。

以上の実験で決定した前処理法は 400°C で 10 時間加熱したのち希 HCl で煮沸する方法である。このように処理したアルミナを用いて、 $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{TeO}_4^-$ ,  $\text{TeO}_3^-$  の吸着量および Mo, Te に関しては吸着、溶離条件をトレーサーを用いておこなつた。 $^{35}\text{S}$ ,  $^{18}\text{F}$ ,  $^{123\text{m}}\text{Te}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Mo}$  をトレーサーにし、既知量の担体を入れた溶液を 0.8 cmφ × 2.5 cm のアルミナカラムに通し、通過した液と通過させる前の液の放射能の比較から吸着量を求めた。Mo, Te に関してはカ

ラムにつけるときの溶液の pH および担体量を変えて吸着量の変化も検討した。また溶離実験は 1cmφ×5.5cm のカラム (~5g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に全吸着量の 1/5 をつけ種々の濃度の NaOH, NH<sub>4</sub>OH 溶液で溶離状況を検討した。測定は <sup>35</sup>S は BaSO<sub>4</sub> の沈殿をつくり GM 計数管により, 他のもは溶離液を濃縮して 2 ml とし, 測定用試料びんに入れ, 3"φ×3" NaI クリスタルをもつ 256 チャンネル波高分析器で測定した。

表 1 前処理と Al の溶出量および Ce<sup>-</sup> の吸着量

3 結果: 前処理法と Al の溶出量, Ce<sup>-</sup> の吸着量の比較を表 1 に示した。

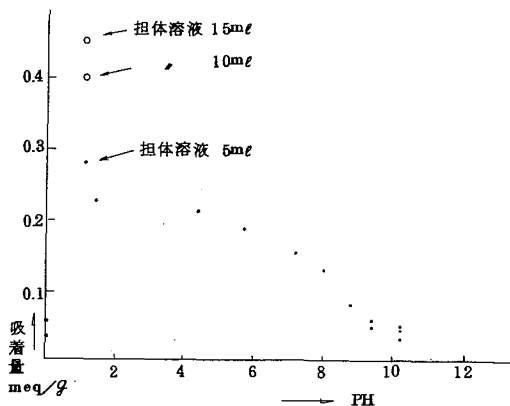
これらの間には大きな差は認められなかつたが, 400°C で 10 時間加熱したのち, 希 HCl で煮沸したものが比較的 Al の溶出量が少なく前処理法としてすぐれていると云える。種々の保存状態での Al の溶出量と Ce<sup>-</sup> の吸着量の経時変化をしらべた結果, とくに変化は認められなかつた。また 3 種類のアルミナの Z 線回折パターンは 2 つのタイプに

| 前処理法<br>溶液    | 未処理     | 酸洗い   | 400°C<br>で加熱 | 加熱後<br>酸洗い | アルカリで<br>洗う | アルカリ洗い<br>後加熱    |
|---------------|---------|-------|--------------|------------|-------------|------------------|
| 0.01N<br>NaOH | 1 1.19  | 0.498 | 白沈           | 0.408      | 0.864       | 1.23             |
|               | 2 0.867 | 0.208 | 0.982        | 0.273      | 0.352       | 0.514            |
|               | 3 0.529 | 0.181 | 0.593        | 0.171      | 0.239       | 0.326            |
| 0.1N<br>NaOH  | 1 2.33  | 1.10  | 2.02         | 1.06       | 1.31        | 1.364            |
|               | 2 1.12  | 0.646 | 1.34         | 0.508      | 1.10        | 0.662            |
|               | 3 1.45  | 0.874 | 1.07         | 0.462      | 0.722       | 0.469            |
|               | 4 0.599 | 0.383 | 0.766        | 0.424      | 0.674       | 0.382            |
|               | 5 0.483 | 0.308 | 0.953        | 0.228      | 0.927       | 0.341<br>mg Al/g |
| 吸着量<br>meq/g  | 0.084   | 0.153 | 0.081        | 0.130      | 0.123       | 0.149            |

わけられたが Al の溶出量とはとくに関連はなかつた。分光分析の結果, アルミナ中に含まれる主な不純物は Cu, Mg, Fe, Si などで 3 種類のアルミナのこれらの不純物の相対的な量は同じであり, 製造操作上妨害となるような量ではない。

SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> の吸着量は適当な酸性溶液では Ce<sup>-</sup> の吸着量とほぼ同じで ~0.16 meq/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であつた。Mo の吸着条件に関して吸着させる時の溶液の pH, 担体の量の違いによる吸着量の変化を第 1 図に示した。その結果 pH ~ 1 附近での吸着が最大であり, しかも担体の増加と共に増加する。また吸着された Mo は 1N 以上の濃度の NaOH, NH<sub>4</sub>OH 溶液のいずれでも, ほぼ 20 ml を流すことで 95% 以上が溶離される。Te も同様に pH によつて影響され, さらに化学形によつても影響される。

第 1 図 MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の吸着量の変化



放射研

○阿部道子, 阿部史朗

目的 Po元素の特徴的な性質の一つとして揮発性があげられる。このような性質については、Poおよびその化合物についてかなりくわしいデータ<sup>1),2)</sup>があるが、実際の試料については、3の試料(生物、植物試料)についての報告があるのみで、これらの研究においては正確な、定量的結果が得られているとは言いがたい。

そこで我々は、ダスト中に存在する<sup>210</sup>Po(トレーサーレベル)の化学的な性質の違いを明らかにする手始めとして、加熱温度の差によってこれらがどの程度揮発するかをしらべてみた。

実験方法 ミリポアフィルタでサンプリングを行なった集塵済試料を二分割し、一方は、各種温度において加熱したのち、<sup>210</sup>Poを定量した。他方同時に同一試料の残部について加熱しない操作を行ない、<sup>210</sup>Poを測定し、両者間で求められた<sup>210</sup>Poを比較した。

<sup>210</sup>Poの分析方法は、Poの分析法として有用なElectrochemical displacement法を用いた。即ちダスト試料を硝酸で湿式灰化後、塩酸におよかえ、0.5N塩酸酸性に調整し、銀板にPoを付着させた。分析方法および銀板への付着条件などは、前回の放射化学討論会において発表<sup>3)</sup>したものと同一である。

ダスト試料の加熱方法は、試料を石英試料皿にうつし、ミリポアフィルタの燃焼時の飛散をふせぐために、さらに石英試料皿で蓋をし、電気炉で所要温度において、3~4時間加熱した。加熱後の試料は、塩酸で溶出し、<sup>210</sup>Poの分析を行なった。加熱温度は、Po化合物の揮発温度を参考にして一応200°C, 400°C, 900°Cとした。参考までに、揮発に關係ある主なPo化合物について

今迄にしらべられた結果を表1に示す。

表1. Poおよびその化合物の揮発性

| 物 質               | 融点(°C)  | 沸点(°C)       | 備 考           |
|-------------------|---------|--------------|---------------|
| Po                | 254     | 962          |               |
| PoO <sub>2</sub>  |         |              | 885°Cで揮発      |
| PoCl <sub>4</sub> | 294     | 390          |               |
| PoCl <sub>2</sub> | 355     |              | 窒素ガス中190°Cで揮発 |
| PoBr <sub>4</sub> | 330     | 360/200 mmHg |               |
| PoBr <sub>2</sub> | 270~280 | 110/30 μHg   |               |
| H <sub>2</sub> Po | -36     | 35.5         |               |
| Po-dithizonate    |         |              | 120°Cで揮発      |

放射線計測は、半導体検出器と付した1284チャンネルパルスハイソライザの組合わせによるα線スペクトロメータによつた。

結果および考察 測定結果を図1に示す。この図から明らかのように、ダ

スト中<sup>210</sup>Poは、900°Cにおいては殆んど100%揮発する。200°C, 400°Cにおいては、試料ごとに相当大きく変動するが、平均的に云つて数10%程度の揮発がみられた。また200°Cにおける揮発の割合は、400°Cにおけるものより少ないようである。

図1から明らかにわかるように、ダスト試料を200°C以上の温度で加熱すれば、大なり小なり<sup>210</sup>Poの減少がみられることがわかったが、果してこの減少がダスト中<sup>210</sup>Po自身のみの揮発によるものかどうか確かめる必要がある。ダスト試料を加熱したときにおこる<sup>210</sup>Poの減少の原因としては、

- (1) ダスト中<sup>210</sup>Po自身の揮発
- (2) 機械的飛散
- (3) 加熱容器への吸着

が考えられるが、(2)は蓋をすることにより防止、(3)に関しては、溶出後の石英試料皿中の<sup>210</sup>Poを測定したところ殆んど0であった。このことからダストを加熱したときにおこる<sup>210</sup>Poの減少は、ダスト中<sup>210</sup>Po自身の揮発と考えてよいであろう。

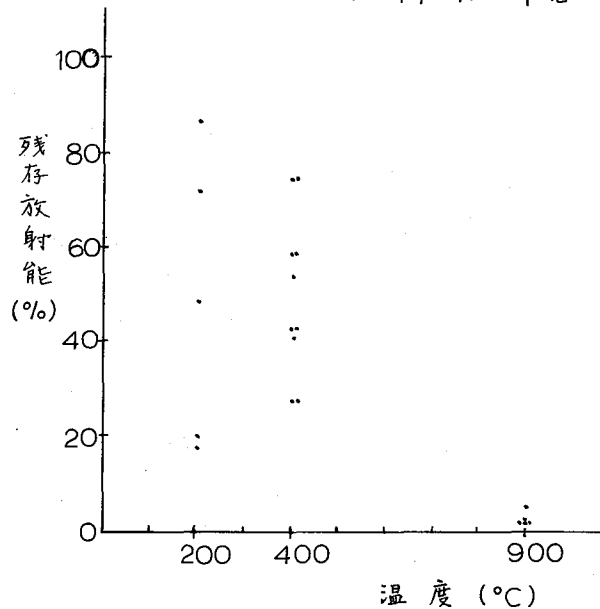
加熱温度によって<sup>210</sup>Poの損失の割合が違ふことにより、ダスト中<sup>210</sup>Poの存在形態は、一種類ではなく、数種類のものより構成されているように思われる。又サンプリングの日によって、この比率は一定ではなく、変動することが推察される。

これ以上のことは、種々の試薬に対する溶解性、加熱温度による揮発などに関するより一層綿密なる実験にまたなければならぬ。

#### 参考文献

- 1) 馬淵; 日本化学雑誌, 79, 1259 (1958)
- 2) P. E. Figgins; NAS-NS 3037 (1961)
- 3) 阿部<sub>道</sub>, 阿部<sub>隆</sub>; 第10回放射化学討論会講演要旨集, p20 (1966)

図1. ダスト試料中<sup>210</sup>Poの揮発



Volatility of <sup>210</sup>Po in Airborne Dusts at Various Temperatures

Michiko Abe and Siro Abe



放医研

O渡利一夫

今井靖子

伊沢正実

## 目 的

“金属塩-イオン交換樹脂”はイオン交換樹脂に難溶性の金属塩を生成せしめたもので放射化学の分野で有用な手段を提供することを見出した。たとえば、水酸化第二鉄、硫化銅、リン酸カルシウム、フェロシアン化銅などの“金属塩-イオン交換樹脂”はそれぞれの金属塩の特性に応じていろいろな放射性核種をこれまでふつうに用いられてきた共沈法にくらべ容易かつ迅速に捕集することができる。また、これら“金属塩-イオン交換樹脂”は、金属塩の性質とともに保持体であるイオン交換樹脂本来の性質も保持しているので放射性核種の捕集効果と組合せてイオン交換法による核分裂生成物の相互分離などに利用することができる。

“混合金属塩-イオン交換樹脂”は、1つのイオン交換樹脂相中に2つ以上の金属塩をふくんでいるものであり、それぞれの性質を有し、またイオン交換能も保持している。したがって、これまで報告してきた単一の“金属塩-イオン交換樹脂”よりも放射性核種の捕集効果の増大、分離分析への応用が期待される。

本実験ではその第一段階として、代表的な長寿命核種である $^{137}\text{Cs}$ と $^{90}\text{Sr}$ を対象としそれぞれの捕集剤として効果のあることが知られているフェロシアン化ニッケルとリン酸カルシウムの“混合金属塩-イオン交換樹脂”を作成しその捕集効果、吸着機構について検討した。

## 実 験

○ “フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”の作成……………  
OH形のAmberlite IRA-904に0.5Mフェロシアン化カリウム溶液を加えフェロシアン形にする。水洗後、1M酢酸ニッケル溶液を加えるとフェロシアン化ニッケルが、陰イオン交換樹脂に生成する。（“フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”）これを水洗後、1Mリン酸ナトリウム溶液を加え陰イオン交換基をリン酸形にする。水洗後、1M酢酸カルシウム溶液を加え加熱すると、“フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”にリン酸カルシウムが生成し“フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”ができる。これを水洗、風乾して用いた。

○ 操作……………吸着の基礎データはバッチ法で求めた。すなわち、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ を加えた各種試料溶液に、上記風乾した“樹脂”を加えふりまぜる。一定時間後に水溶液中の放射能を測定し、はじめに加えた放射性核種の濃度から計算して吸着の程度をしらべた。その他、代表的な核分裂生成物の吸着挙動をしらべた。

## 結果 および 考察

得られた結果の一部を表に示す。

| 溶液<br>種類<br>樹脂 | 0.1M NH <sub>4</sub> Cl - PH 8 |                   | 0.1M NH <sub>4</sub> OH - PH 10 |                   |
|----------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
|                | <sup>85</sup> Sr               | <sup>137</sup> Cs | <sup>85</sup> Sr                | <sup>137</sup> Cs |
| A              | ≈ 0 %                          | ≈ 0 %             | ≈ 0 %                           | ≈ 0 %             |
| B              | 3.7                            | 99.9              | 6.7                             | 99.8              |
| C              | 94.7                           | 7.9               | 99.1                            | 3.5               |
| D              | 82.0 89.6*                     | 99.9              | 96.1 97.4*                      | 99.9              |

樹脂 0.5g - 溶液 30ml 攪盪時間 18 時間

- A : Amberlite IRA-904 Cl-形  
 B : "フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂"  
 C : "リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂"  
 D : "フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂"

"フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂"には<sup>137</sup>Csは吸着するが<sup>85</sup>Srは吸着しない。一方、"リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂"には<sup>85</sup>Srは吸着するが、<sup>137</sup>Csは吸着しない。しかし、この2つを同時に生成させた"フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂"は<sup>137</sup>Csと<sup>85</sup>Srとも同時に捕集することができる。表中の\*印は上記作成法の逆で"リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂"にフェロシアン化ニッケルを生成させたもので、同様の効果がみとめられた。この"混合金属塩-イオン交換樹脂"の保持体である陰イオン交換樹脂、Amberlite IRA-904には、Cs、Srとも全く吸着しないので両核種の吸着は、それぞれこの"樹脂"中の金属塩の部分によるものであることがわかる。

また、Amberlite IRA-904はMacro-reticular typeで、大きなアニオンを吸着する能力がすぐれているので樹脂中にこの種の金属塩を生成するのに適している。

また、"フェロシアン化金属-陰イオン交換樹脂"についても、同種または2種以上のフェロシアン化金属をくり返し生成させたものは、この"樹脂"の単位重量当りのCsの捕集能力が増大する。以上の結果から、"混合金属塩-イオン交換樹脂"は適当な条件を選ぶことにより、希望する組合せのものを作成することができ、容易に粒状固体が得られるので、実験操作を簡便化することができる。

本実験では、フェロシアン化ニッケルとリン酸カルシウムの含有量を変化させ、また担体量や共存イオン等が吸着におよぼす影響についてしらべるとともに、いわゆる"金属塩-イオン交換樹脂"の構造についても検討した。

Preparation of "Mixed Metal Salts-Ion Exchange Resin" and its Application in Radiochemistry  
 Kazuo Watari, Kiyoko Imai, Masami Izawa

放医研 化学

○河村正一, 工樂華子, 大網保司, 伊沢正史

研究目的

フェロシアン化亜鉛はアルカリ金属とくにセシウムをよく吸着することが認められている。このフェロシアン化亜鉛とフェロシアン化亜鉛ナトリウムへのセシウムの吸着平衡達成に要する時間および吸着にともなつて溶出するイオン種について検討したところ、前者では24時間を経て亜鉛が溶出するに對し後者は10分で平衡に達してナトリウムを溶出した(第10回放射化学討論会で発表)。今回はX線回折法(粉末法)で、この2つの交換体がセシウムとイオン交換したときの面間隔の変化と吸着平衡に要する時間の対応をしらべた。なおX線回折法(粉末法)の測定によればフェロシアン化亜鉛は調製法により面間隔の異なる粉末結晶がえられることも分かった。

実験方法

実験に用いた試料は、つぎの割合で加えて作った(表1)。

表1. 実験に用いたフェロシアン塩

| 名稱 | 出 発 物 質 と 混 合 比   | 備 考  |
|----|---|--|
| A  | 0.1M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ : 0.1M $\text{ZnNO}_3$ 1 : 3   |  |
| A' | 0.1M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ : 0.1M $\text{ZnNO}_3$ 1 : 3   | 0.1M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ に $\text{HNO}_3$ を加え pH 4 |
| D  | 0.1M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ : 0.1M $\text{ZnNO}_3$ 1 : 1.5 |  |

前記の試料の面間隔、強度比などは断わりのないがぎり調製後、風乾してX線回折法(粉末法)で測定した。これらの試料のうちセシウムとイオン交換する場合は試料0.2gにセシウム塩溶液20mlを加えバッチ法で一定時間ふりまぜ、8000Gで10分向遠心分離し十分水洗風乾し乳鉢で粉砕したものを用いた。測定には理学電気K.K製、自動記録式強力X線回折装置を使用した。

実験結果

A, A'およびDについてセシウム吸着後の $d$ および $I/I_0$ は表2, および表3に示す通りである。この表であきらかなようにDの $d$ 値は吸着前後で全く変化が認められなかった。しかしながらA, A'の $d$ 値は吸着前後で、はつきり差異が認められた。Aを0.01M溶液で処理した場合のデータは0.1M溶液でふりまぜた $d$ 値と、Aそのものの混合であり、変化の途中の過程と考えられる。このような実験結果からセシウムとイオン交換するときに、イオン交換平衡に達する時間が遅いAは結晶形が変わり、平衡に達する時間が早いDは結晶形が変わらなかった。

表2 A, A' のセシウム吸着による面間隔の変化

| 吸着前  |                  |      |                  | 吸着後(A, A') |                  |         |                  |
|------|------------------|------|------------------|------------|------------------|---------|------------------|
| A    |                  | A'   |                  | 0.01M Cs   |                  | 0.1M Cs |                  |
| d    | I/I <sub>1</sub> | d    | I/I <sub>1</sub> | d          | I/I <sub>1</sub> | d       | I/I <sub>1</sub> |
| 4.33 | 0.85             | 4.33 | 1.00             | 4.35       | 0.90             |         |                  |
| 3.80 | 1.00             | 3.80 | 0.62             | 3.80       | 1.00             |         |                  |
|      |                  |      |                  | 3.63       | 0.44             | 3.69    | 1.00             |
| 3.29 | 0.19             | 3.29 | 0.10             | 3.30       | 0.18             |         |                  |
| 3.16 | 0.08             |      |                  |            |                  |         |                  |
|      |                  |      |                  | 2.98       | 0.12             | 3.01    | 0.14             |
| 2.86 | 0.33             | 2.86 | 0.23             | 2.86       | 0.27             |         |                  |
| 2.64 | 0.21             | 2.64 | 0.16             | 2.63       | 0.15             | 2.59    | 0.35             |
|      |                  |      |                  | 2.29       | 0.25             |         |                  |
|      |                  |      |                  | 2.13       | 0.15             | 2.13    | 0.17             |

表3 D のセシウム吸着による面間隔の変化

| 吸着前  |                  | 吸着後      |                  |         |                  |
|------|------------------|----------|------------------|---------|------------------|
|      |                  | 0.01M Cs |                  | 0.1M Cs |                  |
| d    | I/I <sub>1</sub> | d        | I/I <sub>1</sub> | d       | I/I <sub>1</sub> |
| 5.44 | 0.85             | 5.47     | 0.59             | 5.47    | 0.19             |
| 4.53 | 0.59             | 4.53     | 0.45             | 4.53    | 0.30             |
| 4.11 | 1.00             | 4.11     | 1.00             | 4.11    | 1.00             |
| 3.60 | 0.86             | 3.60     | 0.58             | 3.60    | 0.66             |
| 3.48 | 0.40             | 3.49     | 0.28             | 3.49    | 0.30             |
| 3.16 | 0.57             | 3.15     | 0.35             | 3.15    | 0.40             |
| 3.01 | 0.39             | 3.02     | 0.20             | 3.02    | 0.20             |
| 2.71 | 0.30             | 2.71     | 0.20             | 2.71    | 0.18             |
| 2.57 | 0.28             | 2.56     | 0.15             | 2.56    | 0.14             |
| 2.53 | 0.35             | 2.52     | 0.14             | 2.52    | 0.18             |