

A 会 場



放医研 ○阿部道子・阿部史朗

目的 固相における微量放射性物質の存在状態をしらべることには、サンプリング、測定面などの上で、非常にむずかしく、かなりの時間を要する。しかしその存在状態を明らかにすることは、種々の分野において役だつことが期待される。我々は、大気浮遊塵における²¹⁰Poの存在状態を明らかにするため、これまで揮発、溶出などに関する2, 3の実験を行なってきた。揮発については、先づき始めとして酸化性気相(空気)における種々の温度変化に対する挙動についてしらべた。酸化性気相においては、浮遊塵に存在する複成分との二次反応を考慮しなければならないので、今回は、不活性気相として窒素をとりあげ、酸化性気相の場合とどのような挙動の違いを示すかをしらべてみた。

実験 集塵済試料は、ミリポアフィルタでサンプリングを行なったものと使用し、その試料を適当な大きさに分割し、次のような実験を行なった。

一つは、標準操作すなわち加熱しないで試料を湿式灰化し、²¹⁰Poの分析を行なう。他は、同時に、同一試料の残部について、窒素ガスを流しながら、各種温度において加熱したのち、残存している²¹⁰Poを定量した。両者で求められた²¹⁰Po量を比較し、残存放射能比(揮発率)を算出した。

²¹⁰Poの分析法は、0.5N 塩酸酸性において銀板に付着させる電気化学的置換法により行なった。

ガス試料の加熱方法は、ガスクロマトの付属装置である熱分解装置を利用し、電気炉の部分に、きびんだ試料を石英ボートにうつして挿入し、燃焼時の飛散を防止するため石英製のふたをした。次いで窒素ガス(純度 99.999%)を流す。この時常に試料中に窒素ガスが流れていることをたしかめるために、ガスの最後の排出口に石けん膜流量計をとりつけた。流量計で、試料中にガスが流れていることをたしかめた上で所要温度にもつていく。加熱時間は、1時間程度、加熱温度は、200°C ~ 800°Cで、一応の目安をつけるため100°C 間隔とした。加熱後、石英ボート上に残った²¹⁰Poを塩酸で溶かし、標準操作と同じ方法で²¹⁰Poの分析を行なった。

²¹⁰Poのα線計測は、半導体検出器と1284チャンネルパルスハイトアンプライガーの組合わせによるα線スペクトロメータによった。

結果および考察 窒素ガスを流した場合の各種温度変化に対する残存放射能比をFig. 1に示す。200°Cでは全然揮発しないが、300°Cになると約60%近く

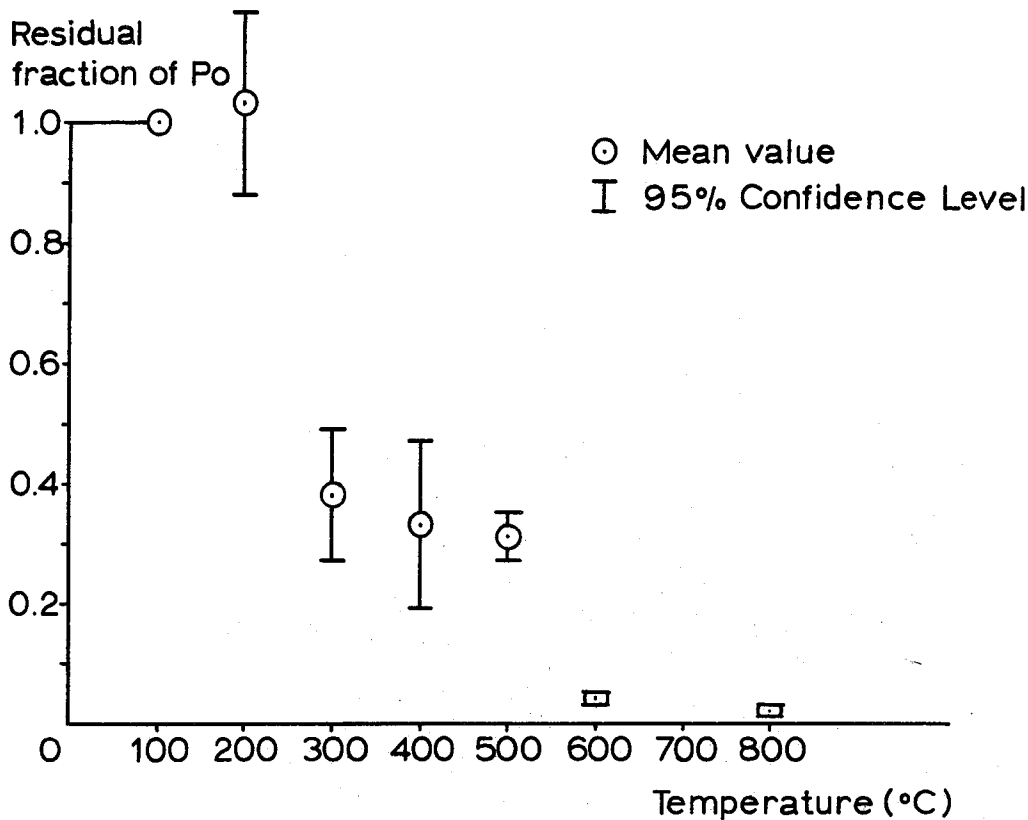


Fig. 1 Volatility of ^{210}Po in airborne dusts in nitrogen gas.

揮発する。300°C~500°Cでは、ほぼ一定の揮発率を示し、600°Cになると95%、800°Cでは殆んど100%揮発してしまう。この結果を酸化性気相(空気)の場合と比較してみると、空気の場合では、200°C~600°Cで40%、700°Cで95%、800°Cで100%の揮発を示している。窒素ガスと空気の場合の揮発の様相は、同じような曲線の形を示しているが、揮発率と揮発する温度のずれがある。しかしいづれにしても揮発に2段階あることはたしかである。つまり

窒素ガスでは、300°C付近と600°C付近

空気では、200°C付近と700°C付近 である。

窒素ガスとPo化合物との間に全く化学反応が行われないと仮定すれば、浮遊塵における ^{210}Po は、2種類以上の存在形態を示すと推定される。これらの化合物の同定は、浮遊塵に存在する複成分とPoとの間につくられる化合物を推定し、その標準物質をいくつか作製し、それらの挙動と比較する必要がある。

環境試料中の²²⁸Raおよび

アクチノイド長寿命諸核種の逐次定量

(金沢大・理)

○阪上正信 今井利夫 野村保 中谷光雄 福島和子

環境試料中の、主としてα放射体のアクチノイド諸核種、さらくそれらの娘核種ラジウム同位体を同一試料より定量することは地球化学的な諸研究や、放射線影響(核燃料再処理等に関連)に関する環境放射能研究に重要である。

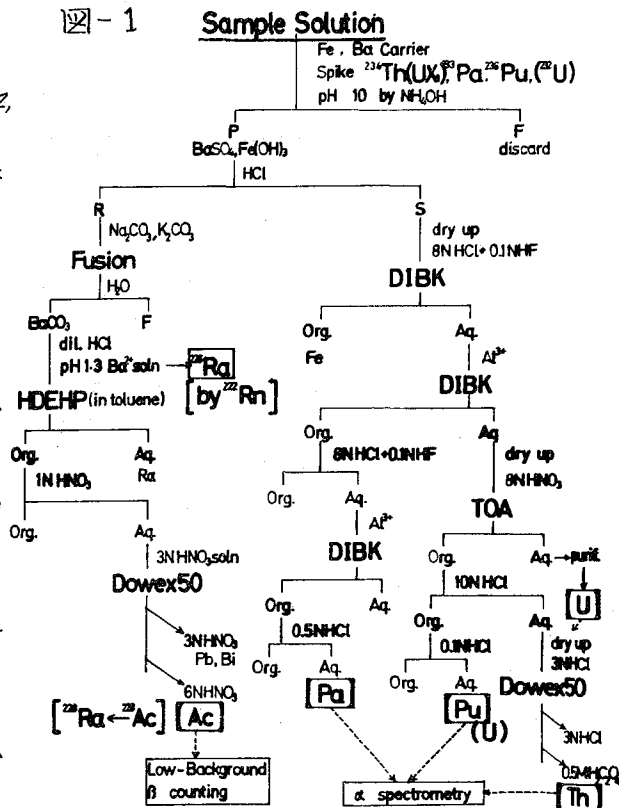
溶液状態とした試料から、Pu, U, Pa, Th, Ra (特に²²⁸Ra)などを逐次定量する方法を検討した。²²⁸Raは、半減期6.7年で、3~30年の時間スケールの海洋化学的研究にも興味ある核種であるのに、多量の²²⁶Ra共存のためその測定が困難で、研究が少く、この定量を娘²²⁸Ac(T_{1/2}=6.13 hr.)のミルキングによって分離定量する方法を開発した。全操作の概要を(図-1)に示す。

試料溶液には、β放射体(²³⁴Th, ²³²Ra), 測定核種とαエネルギーの異なるα放射体(²²⁶Ra, ²³²U)などをそれぞれ目的に応じて添加、Fe(OH)₃, およびBaSO₄沈殿をつくり、アクチノイド元素およびRaを捕集する。トレーサー実験により、80 l 海水からは、(BaCl₂およびFeCl₂それぞれ750 mg 添加)溶液中のTh, Paはいずれも全量として70%近く共沈するが、Paは、そのうちの約半がBaSO₄にも捕集され、一方、ThのBaSO₄に捕集される割合は、全共沈率の5%弱であることがわかった。

上澄み液を除いてのち、沈殿をHCl処理し、Raを捕集したBaSO₄と、アクチノイド元素分析の溶液にする。

酸溶液からは、主として溶媒抽出法により、各元素を放射化学的に分離精製し、各電着線源を作り、

図-1



ニ電格子付電離箱にて、 α 線エネルギー分析を行う。なお、TOA抽出液の8N HCl洗浄を充分行わないと、相対的に多量のUが、Puの部分に混入する場合がある。(図-2)。この場合でも、 ^{232}U の添加がなければ、Pu同位体を充分定量しうる。

添加トレーサーの電着線源上の量を求め、えられた全化学収率は、海水からの場合、各元素につき10~40%である。

BaSO_4 沈殿は、炭酸塩熔融により、 BaCO_3 にかえ、HClに溶解する。この溶液までのRaの化学収率は、ラドン法による ^{226}Ra の定量により求める。すなわち、キュリービンに封入した試料溶液を一ヶ月放置後、真空系の操作により、Rnガスを振動容量型電位計の電離箱(500ml)に導き、測定する。感度は約 10^{-12} キュリーである。つぎに、この溶液から分離精製した ^{228}Ac は、 β 測定(図-3)、 β スペクトル(図-4)で確認定量する。なお、この化学収率を各実験ごとを知るため、3.2 MeVの α 放射体 ^{148}Gd の添加も検討した。この核種は数10 MeVのプロトン照射したEuターゲットから、Znアマルガム還元等で Eu^{2+} を除去し、無担体に調製した。

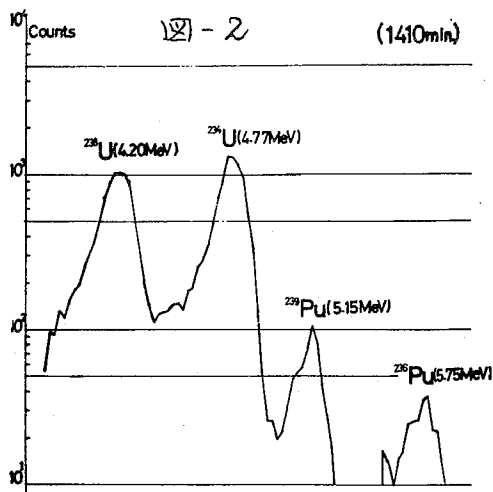


図-4

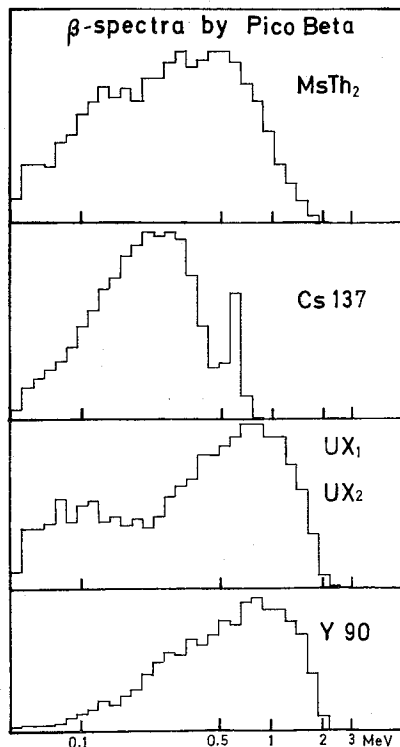
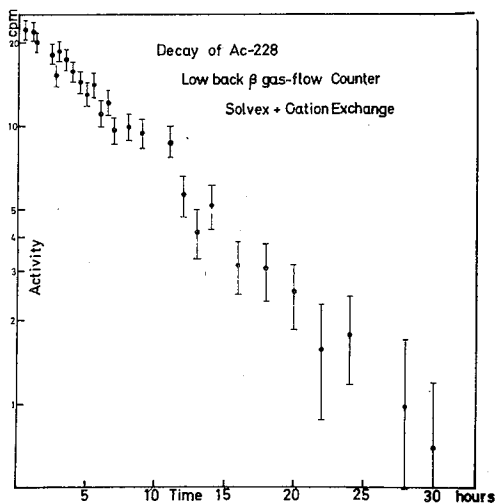


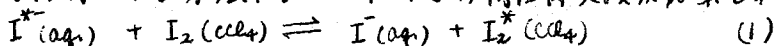
図-3



環境試料中の放射性ヨウ素の分析法

(東教大・理) 池田長生, 〇高橋泰子, 大島延子,
田中霧子, 矢部光雄, 木村幹

雨水, 海水, 土壌, 活性炭フィルターなどの環境試料に含まれる放射性ヨウ素の分析法を検討した。本法においては下記の同位体交換反応系を利用する。



いま無担体の放射性ヨウ素を含む水溶液試料について, その放射能(A_2)を求める場合を考える。試料溶液を分液漏斗にとり, これに一定量(W_1)のヨウ化物の担体を加える。一定量(W_2)の分子状ヨウ素を含む四塩化炭素溶液を加え, 十分に振盪する。交換平衡に達したのち, 四塩化炭素層を分けとり, その放射能(A_x)を測定する。交換平衡においては次式が成立する。

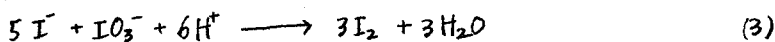
$$\frac{A_x}{W_1 + W_2} = \frac{k A_2}{W_2}$$

先づ四塩化炭素溶液と水溶液に対する分配係数の違いにともなう係数 k があるが, 実験の結果では $k=1.0$ とあける。したがって,

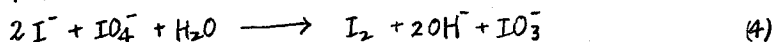
$$A_x = \left(\frac{W_1}{W_2} + 1 \right) \cdot A_2 \quad (2)$$

試料水溶液中のヨウ素の化学形としては, $I_2, I^-, IO^-, IO_3^-, IO_4^-$ などが考えられるが, I_2, I^-, IO^- はたがいに平衡関係にあり, 速い交換反応を起す。また IO_3^-, IO_4^- は I^- とそれぞれ下記のような反応を行う。

酸性溶液において



中性溶液において



これゆえ, 無担体放射性ヨウ素が種々の化学形で存在するとき, 担体として I^- だけを加え中性溶液について上述の実験を行えば, IO_3^- 以外の形のヨウ素(実際問題として主として I^-)の放射能を求めることができ, 溶液を酸性にして同様の操作を行えば, 全ヨウ素(実際問題として主として $I^- + IO_3^-$)の放射能を求めることが出来る。

CH_3I^* は四塩化炭素あるいはベンゼンなどにより, 容易に抽出されるので, 実際分析にあたっては, 試料をまず四塩化炭素と振りまぜて CH_3I^* を抽出する。この際 I_2^* も同時に抽出されるが, 四塩化炭素層を分液漏斗から取り出し溶液と振りまぜることにし, I_2^* は水相に逆抽出され, CH_3I^* は四塩化炭素層に留まるので, 両層の放射能を測定することにより, I_2^*, CH_3I^* を別々に定量することが可能であ

る。

雨水、海水中の I^* , IO_3^- , I_2^* , CH_3I^* の各形態の放射性ヨウ素の系統的、分析法として、下記の方法を考案した。なお全体のフローシートを図1に示す。

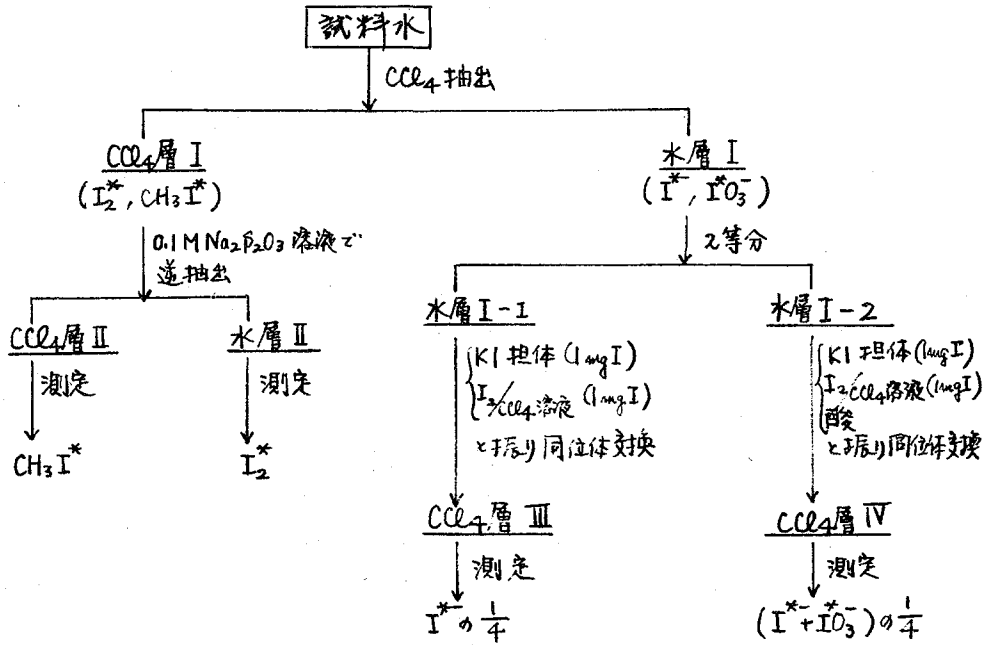


図1 雨水、海水中の放射性ヨウ素の系統的分析法

各形態のヨウ素を添加してこの分析法を検討したところ、各形態の放射性ヨウ素は±5%以内で定量出来ることが分った。

土壤、活性炭においては CH_3I^* は CCl_4 でほぼ完全に抽出されることが分ったが I_2^* は CCl_4 で抽出されないのでこれらの試料の場合には無機ヨウ素の分析についてはなお検討を要する。

結言

環境試料中の放射性ヨウ素を、形態別に定量することは、従来ほとんど行われていないが本研究においては、同位体交換反応を放射化学分析に応用することを試み、雨水、海水については I_2 , CH_3I , I^- , IO_3^- の形の放射性ヨウ素を比較的簡単に分析することができた。

酸性溶液中におけるヨウ素-131の実験装置 表面への吸着

(原子力研)。久保田益充 天野 恕

I、まえがき ウランの核分裂生成物中より短寿命ラジオアイソトープを分離精製する場合、および中性子照射したテルル酸などから ^{131}I を分離する場合、 ^{131}I の収率は空気中への飛散と実験装置表面への吸着などによりつねに低下する。本研究ではアルカリ性溶液中で1価の陰イオンである ^{131}I を用いて、この溶液を種々の酸性度の硝酸または塩酸溶液とした時にガラス装置およびポリエチレンなどの高分子材料に吸着する ^{131}I の量と、ポリエチレン製の容器から漏洩する ^{131}I の量を求め、さらに硝酸酸性溶液とした時に生成するヨウ素の化学形分布を調べ ^{131}I の吸着との関係を調べた。

II、実験および結果 ^{131}I の溶液は原研製造部において製造した ^{131}I 溶液(pH 8~10, 3mCi/ml)から、一部をとって再蒸留水で希釈して調製した。硝酸、塩酸、ヨウ化カリウムおよび四塩化炭素等は市販の特級品をそのまま用いた。吸着実験に使用したポリエチレンなどの高分子材料は市販のものを再蒸留水で洗滌してから使用した。吸着率の測定は一定量の ^{131}I を含んだ溶液を容器に一定時間放置した後、その溶液の一部をとって放射能を測定し、最初に溶液中に存在した ^{131}I の量と比較することによって求めた。四塩化炭素を用いる溶媒抽出法による化学形の決定ではA.W. Castlemanらによる方法¹⁾を用いて I^0 、 I^- 、 $\text{I}^{+5,+7}$ 、その他のフラクシオンに分けた。これらの実験はすべて室温でおこなった。

(1) 硝酸酸性溶液として ^{131}I をガラス容器に保存した場合 0.1ヘ7規定硝酸溶液を用いた場合には酸性度の変化に従ってメスフラスコへの ^{131}I の吸着が認められ、1規定硝酸の時最も良く吸着し約20%にもなった。

(2) ポリエチレン製棒状ビンへの吸着 種々の酸性度の硝酸および塩酸の溶液としてポリエチレン製棒状ビンに保存した時に吸着する ^{131}I の量を求めた結果を図1に示す。約1日間放置した時の ^{131}I の吸着率は硝酸溶液の場合1規定前後で最大となり約35%となった。また塩酸溶液の場合には6規定で最大となり約39%となった。約

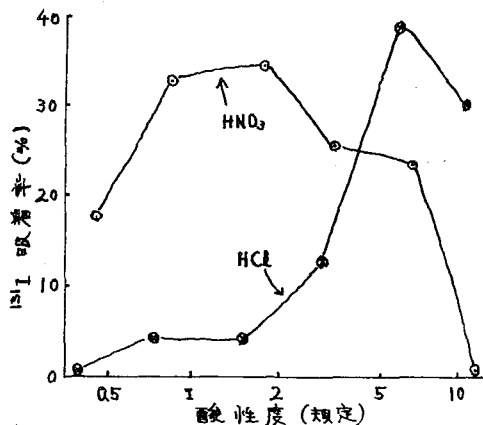


図1. ポリエチレン製容器への ^{131}I の吸着

15日間保存した時には硝酸溶液で70%，塩酸溶液で92%にも達した。

(3) 実験装置に用いる各種高分子材料への吸着 市販されている高分子材料のチューブ(約10mmφ)に ^{131}I を1規定硝酸溶液として保存した時に吸着する量を検討した。その結果，1日間放置した後における吸着率はそれぞれテフロン10%，イラスチック20%，ポリエチレン40%，塩化ビニール42%，シリコンゴム49%，タイゴン72%，パフロン83%となった。

(4) ヨウ化カリウムまたはヨウ素酸カリウム存在下における ^{131}I の吸着 ポリエチレン製棒状ビンに ^{131}I を含む1規定硝酸溶液を入れ，その後種々の濃度のヨウ化カリウムまたはヨウ素酸カリウムを加えて保存した時の ^{131}I の吸着率を求めた。無担体の場合と比較して，ヨウ化カリウムが約 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ の時の ^{131}I の吸着は特に多く1日後で吸着率は74%，4日後で90%にも達した。一方ヨウ素酸カリウムの場合には ^{131}I の吸着は無担体の時とほとんど変わらなかった。

(5) ポリエチレン製棒状ビンからの ^{131}I の漏洩 ポリエチレン製棒状ビン(約1mm厚)に1規定硝酸または7規定硝酸溶液の ^{131}I を入れ，加熱によってポリエチレンを熔封した後，このアンプルをチオ硫酸ナトリウムを含むアルカリ性の溶液に保存した。ポリエチレンの壁を通して漏洩してくる ^{131}I の量はアルカリ性の溶液中に含まれる ^{131}I の量を測定して求めた。結果を図2に示す。吸着実験の傾向とは逆に7規定硝酸溶液の場合により多く漏洩した。

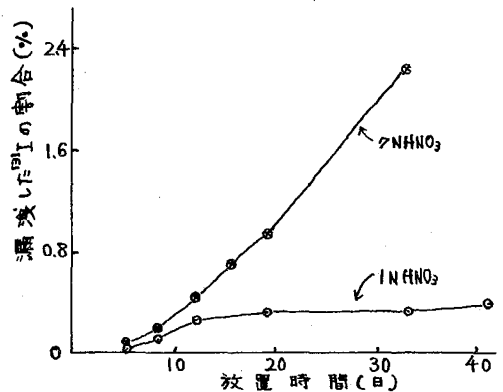


図2 ポリエチレン製容器からの ^{131}I の漏洩

(6) ^{131}I の化学形分佈 アルカリ性溶液中において I^- である ^{131}I は1規定硝酸溶液とした場合にはすみやかに酸化反応が進んで約5時間後にはほとんど平衡に達した。抽出容器表面などへの吸着を除いた収率を100%とした時の化学形分佈は I^0 75%， I^- 11%， $\text{I}^{+5,+7}$ 4%，その他10%となった。

Ⅲ. まとめ ^{131}I の吸着は硝酸溶液の場合，1規定前後で最大となりポリエチレン製の容器に15日間放置した時の吸着率は70%となった。硝酸の濃度が増加するにつれて吸着率は減少した。塩酸溶液の場合には6規定で吸着率は最大となり92%となった。ガラスの表面に対する ^{131}I の吸着率は最大20%となった。

ヨウ化カリウム，ヨウ素酸カリウムを加えた吸着実験および ^{131}I の化学形分佈などから考えて，実験装置表面への吸着は I^0 によっておこると思われる。

参考文献

1) A.W. Castleman, Jr., I.N. Tang and H.R. Munkelwitz; J. inorg. nucl. Chem., 30, 5 (1968)

放射化分析法による骨の中のウランの定量

(東大・理)

浜口博 ○ 壺井雅夫 河島義郎 菅野等

(1) 目的

化石骨の年代は一般に考古学的に推定されるが、化学的な方法として骨の中の成分の含有量から推定する方法がある。土中に埋まった骨は、周囲から種々の元素を吸着又は化合したり、骨自体が分解してその成分は長い間にしだいに变化していく。古くからフッ素法が用いられており、また最近ではマンガンなどの含有量と年代との関係についてもかなり研究されているが、ウランについてはまだデータも少ない。フィッシュトラック法による年代測定および放射性物質による環境汚染のモニタリングとの関係から、骨の中に微量に含まれているウランの定量に興味を持たれる。

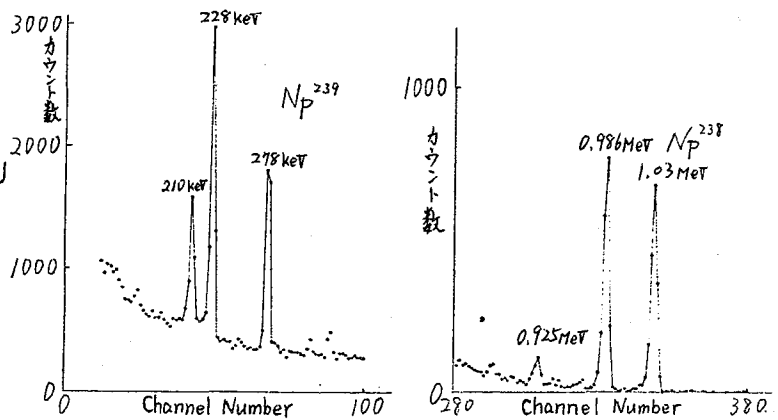
ウランの放射化分析は既に多くの文献がある。野崎らは溶媒抽出を主とした迅速分離法により、骨の中のウランを ^{239}U を用いて放射化分析を行なった。本研究では ^{239}Np を用い、回収率を求めるために ^{238}Np をトレーサーとして用い簡単な化学分離操作によるウランの定量法を確立し、あわせて骨の中のウラン含有量と骨の考古学的年代との関係を調べることを目的とした。

(2) 方法

試料は East Anglian 地方で発掘されたもの、北アフリカ チャド湖から出たものなどの中から10数種のものを選び、それらの粉末化したものをおよそ0.1gとして照射した。また1.9μg

のウランを口紙に浸み込ませたものを標準試料とした。

分析には、 $^{238}\text{U}(\alpha, \gamma)^{234}\text{Th}$ のβ線を検出する ^{239}Np の結果生じる ^{239}Np の210, 228, 278 keVのγ線を使用し、収率を求めるためには ^{238}Np を利用し、化学分離操作には、浜口らの隕石中のウランの定量に用

図1 Np のγスペクトル

いた方法を改良単純化したものを使用した。

(3) 結果及び考察

こうして得られたNpのγスペクトルを図1に示した。低エネルギー領域にあるピークが ^{239}Np のもので、高エネルギー領域にあるピークが ^{235}Np のものである。

^{239}Np と ^{235}Np のγ線のエネルギーは、かなり大きく違っており同時測定が可能である。また、半減期も ^{235}Np は2.10 d、 ^{239}Np は2.346 dとかなり近く、したがって測定時刻の補正は小さく、場合によっては無視できる。さらに収率の計算も簡単で測定時間の補正は、同時測定のため不必要になるという利点もある。なお、 ^{239}Np には106 keVの最も大きなピークがあるが、これは約104 keVのPu K X線と重なっている。Pu K X線は ^{238}Np からも出るので、 ^{235}Np と ^{239}Np を同時に測定する場合にはこのピークは使えず、それだけ感度が落ちるといふ欠点はある。

図2に化石骨の年代とウラン含有量との関係を示した。図からもわかるように、ウラン含有量と骨の年代との間には年代

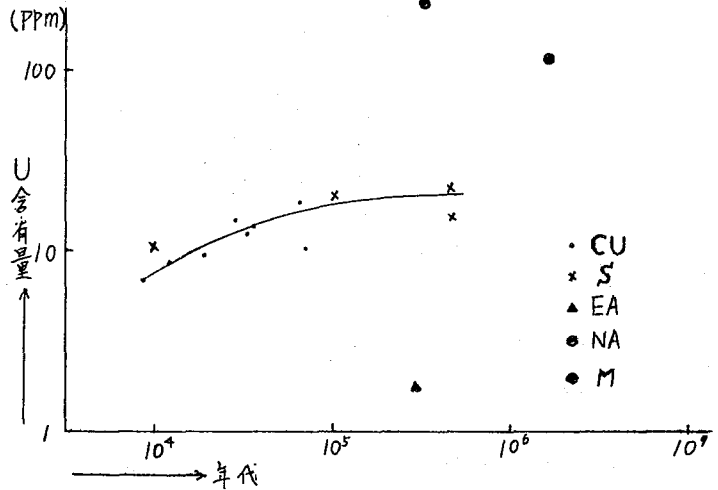


図2 骨の年代とウランの含有量

が古くなるほど含有量が増すという傾向がある。いくつかの点は曲線から顕しくはずれているが、このバラツキは、例えば発掘された地域の岩石中のウラン含有量の違い、骨の部位による違い、あるいはその地域の雨量により吸着速度が違ってくることなどによりおこると考えられる。これは同時にこの年代推定法の欠点でもある。

(4) 参考文献

- 1) T. NOZAKI, M. ICHIKAWA, T. SASUGA and M. INARIDA
J. Radioanal. Chem. 投稿中
- 2) H. HAMAGUCHI, G. REED, A. TURKEVICH,
Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 337(1957)
G. Reed, H. Hamaguchi, A. Turkevich
Geochim. et Cosmochim. Acta, 13, 248(1958)

非破壊放射化分析による化石骨中のマンガンの定量

(東大・理)
次口 博

(東大・理)
○本村碩敏

1) 目的

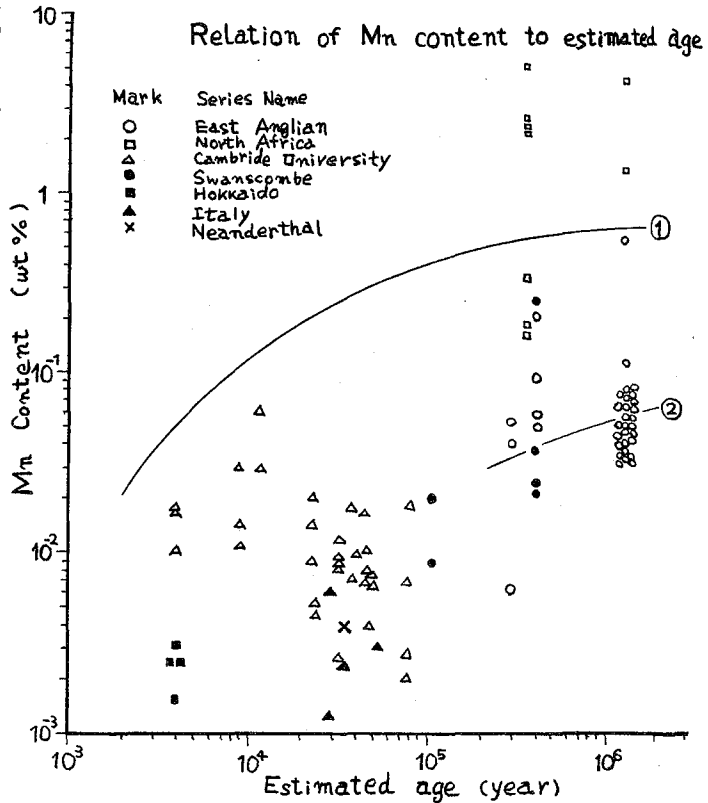
現世動物の骨には約 1 ppm のマンガンが含まれているが、死後地下に埋没し化石化するに伴い、地下水に溶解しているマンガンが骨に固定される。この固定量と化石骨の相対年代との関係を求める試みは既に行われており、マンガンの定量に過ヨウ素酸塩法(比色分析)を用い、図の曲線①で示されるような結果が得られている*。この結果は日本各地および台湾から出土した骨について得られたもので、出土地が様々であるにもかかわらず、¹⁴C法による絶対年代、古生物学的方法による相対年代と非常に高い相関を示している。

本研究では、マンガンによる相対年代決定法の有効性をさらに検討するため、世界各地から出土した化石骨125個について、比色法では定量できなかったマンガ含有量 0.01% 以下の試料についても感度良く定量することを考慮し、非破壊放射化分析によりマンガンを定量し、推定年代との関係について考察した。

2) 方法

天然に存在するマンガンの核種は ⁵⁵Mn のみで、(n, γ) 反応により ⁵⁶Mn を生成し、半減期 2.58 時間で壊変する。α線スペクトルの光電ピークは 0.847 MeV が最も強く現れる。

本研究では Ge(Li) 半導体(容量 30 cc) を用いて α線スペクトルを検出し、0.847 MeV のピークについて標準試料との比較定量を行なった。



化石骨は水洗により表面の汚れを除去し、乾燥した後表面から1 mm程度を削り取ったものを試料とし、一試料につき約100 mgを分析に用いた。標準試料は金属マンガン(純度99.99%)を0.1 Mの特級硝酸に溶解し希釈し、標準試料1個当りマンガン約10 μgを含むよう濾紙に吸収させたものを用いた。

曲線④から 10^3 年程度の化石骨には~0.02%のマンガンが含まれることが予想され、化石骨試料100 mgを 8×10^3 neutron/cm²sec (JRR-2)で60秒照射した場合に得られる放射能は、

$$\begin{aligned} A &= N f \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \\ &\approx N f \sigma \lambda t \quad (\because \lambda \gg t) \\ &\approx 5.2 \times 10^5 \text{ dps} \end{aligned}$$

となり、検出効率の低いGe(Li)検出器でも十分検出できるので60秒気送管照射とした。

3) 結果と考察

γ線スペクトルは⁵⁶Mnの0.847 MeVのほか、²⁴Naの0.51, 1.37, 1.73, 2.24 MeVの各光電ピークが強く現われたが、⁵⁶Mnの定量に妨害となるピークは認められなかった。分解能は0.847 MeVで1%と極めて良く、含有量の最も少なかった試料についても 1.6 ± 0.2 ppmと十分定量できた。最終的な測定誤差は、試料と検出器との間のgeometric errorが大きかったため15~20%見込まれる。

図はマンガン含有量を推定年代に対しプロットしたものである。この図から古は化石骨ではマンガン含有量が少いことが認められる。しかし曲線①と比べて全体にその含有量は少く、バラつきが極めて大きく、④のようなきれいな関係はない。

マンガンの富化機構はHydroxy apatiteへの地下水中のマンガンの吸着であることが知られている。従ってマンガンの富化量は化石骨の埋没環境や骨の形状により差異が生じると考えられる。一例としてAmud洞窟で発見されたネアンデルタール人骨についてみると、マンガン含有量は0.0039%とその推定年代 $3 \sim 3.5 \times 10^4$ 年に対応する値としてはかなり低い。しかし、この骨が洞窟内の乾燥した地層中に埋没し、地下水との接触が少なかったであろうことを考えるならば説明できよう。今回の分析に用いた化石骨はその大部分が、埋没環境についての資料がなく詳しく論ずることはできない。図の曲線②は、出土地が近く埋没環境が比較的類似していると思われるSwancombeとEast Anglianの試料について引いてみたものであるが、こうした推定年代とマンガン含有量の一般的な相関関係を求めることは、相当難かしい。マンガン含有量から推定年代を求めることは、ごく限られた地域内の一連の地層について、埋没環境と、骨の形状について十分な検討がなされた上で始めて可能と見るであろう。

4) 文献

* 下田 北海道考古学 第5号 1

松田泰彦，湯浅嘉之，中北 孝

日本原子力事業KK 田村俊幸，村田 徹，谷 彰，河井直幸

数マイクロ秒ないし数秒の半減期をもつ放射性核種の検出法について、先に本討論会（才11回）で報告を行なった。しかし当時の測定系には信頼性、安定性の点でまだ若干の問題点があり、これらを検討改善して、測定系の安定化等をはかったので今回改めて報告する。

さらに、短寿命核種を生成する核反応のしきい値などの違いを利用し、また照射中性子のエネルギーを適当に選択することにより、バックグラウンドの減少、S/N比の改善を行なうとの観点から照射中性子のエネルギー選択が可能な4MVバンデグラフ加速器（以下VdGと略す）のパルス化を行なった。

これらの改良した装置により、先に報告した $\text{Na}^{24\text{m}}$ 、 $\text{Pb}^{205\text{m}}$ 、 $\text{Pb}^{207\text{m}}$ に加えて、 $\text{As}^{75\text{m}}$ 、 $\text{Br}^{79\text{m}}$ 、 $\text{In}^{114\text{m}}$ 、 $\text{Bi}^{208\text{m}}$ の γ 線エネルギースペクトルを測定し、ヒ素、ビスマス、鉛に関しては定量分析を試み、分析感度の検討等をおこなった。

実験

中性子源 4MV VdG；加速粒子 陽子・重陽子，ターゲット トリチウム・ターゲット，中性子発生量 10^7n/S.E.C ，パルス巾 1ミリ秒～数秒可変，パルス周期40ミリ秒以上可変。

測定器 検出器 25cc Ge(Li)検出器， $3''$ NaIシンチレーション検出器，1024チャンネル波高分析器。

制御系 主制御系（4パルス発生器），VdGデフレクタ高電圧スイッチング回路
装置構成 構成は図1に示す。主制御系よりのパルス①により、VdGデフレクタに印加する高電圧が切れて、パルス状中性子を発生する。さらに、主制御系よりのパルス②、③、④により、波高分析器のサブ・グルーピングを行ない、適当な時間間隔で γ 線スペクトルを3組測定する。

測定手順 1) パルス中性子で衝撃、パルス巾(PL)，2) 才1遅延時間(W_1)，3) 才1計測 時間(C_1)波高分析器0～255チャンネルに記憶，4) 才2遅延時間(W_2)，5) 才2計測 時間(C_2)波高分析器256～511チャンネルに記憶，6) 才3遅延時間(W_3)，7) 才3計測 時間(C_3)波高分析器512チャンネル～767チャンネルに記憶，8) 1)に戻る、繰返し周期(PP)

試料 酸化鉛、硝酸鉛、酢酸鉛； ^3S 硫化ヒ素，Ga—As；ビスマス金属粉末；その他

結果 ビスマスの測定例として $\text{Bi}^{208\text{m}}$ のガンマ線スペクトルと減衰曲線及び定量カーブを図 2、3、4 に示す。 $\text{Bi}^{208\text{m}}$ は半減期約 2.6 ミリ秒で 0.510 MeV と 0.920 MeV の γ 線を放出する。

数グラムのビスマスに対し定量精度 10% 前後で、現在の装置で定量下限は 100 ミリグラム程度である。ヒ素についても同程度の精度を得ることができ、定量下限は数十ミリグラム程度であった。

考察 計数値を多くすることにより、定量精度はより改善される。

また、計数率からして測定系はまだ十分余裕があるので、照射中性子量を増加することにより、定量下限をさらに小さくしうる。

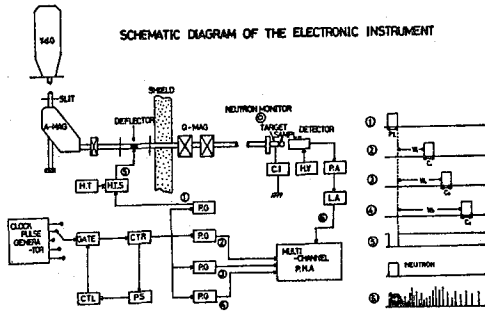


FIG 1

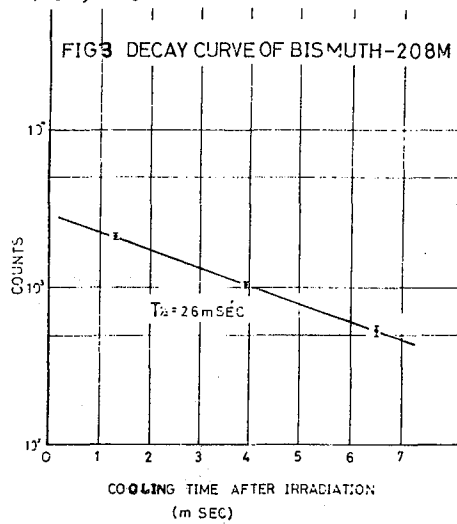


FIG 2 GAMMA-RAY SPECTRA OF BISMUTH-208M

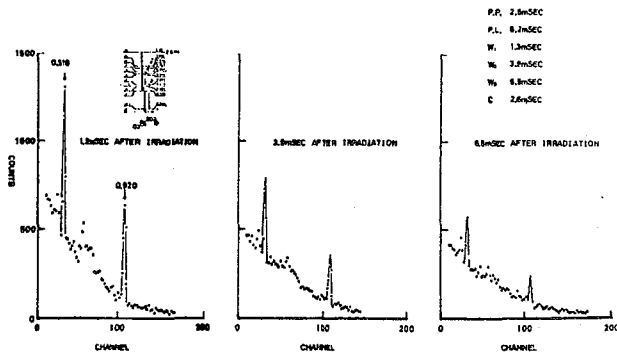
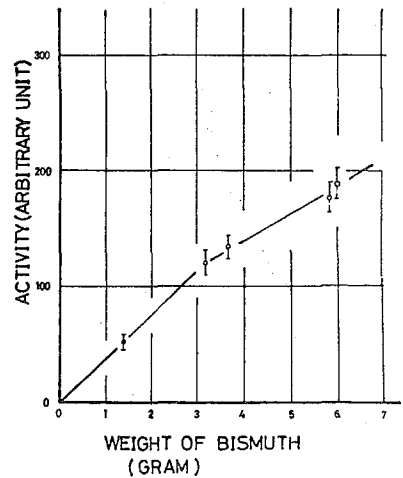


FIG 4 CALIBRATION CURVE FOR BISMUTH



有機捕集剤を用いる水試料の放射化分析

1A-8

(京大理) 藤永太郎、小山睡夫、奥田 潤、高松武次郎
(甲南大理) 日下 譲、辻 裕雄、今井佐金吾、尾崎 醫生
(奈良教大教育) 三辻利一

前報(第13回放射化学討論会)に引続き、放射化分析の前濃縮法としての有機沈殿による捕集法、その化学収率および応用分析につき検討した。

捕集法は次の如くである。試水(pH 1.5) 500 ml に5%オキシン溶液(10%酢酸性) 10 ml を加え、6Nおよび1N NH_4OH により pH 5.2 にする。この溶液を 60°C で20分間加熱したのち、オルトフェニルフェール(OPP)粉末2gを投入し、10分間よくかき混ぜたのち氷冷する。20分間放置したのち、ミリポアフィルター(1.2 μ)でろ過し、0.1%オキシン溶液(pH 5.2)で洗い風乾する。

中性子照射はKURの気送管系を用いて行った。(熱中性子束 = $2 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) 照射時間は、Al、V および Cu の定量には1分間、そして Mo および U 定量には5分間とした。照射した試料を CHCl_3 5 ml に溶かし、24 cc Ge(Li) 検出器付1024チャンネル波高分析器を用いて γ 線スペクトロメトリーした。

分析に用いた核種の特性を Table 1 に示す。

この捕集法によってえられる諸種元素の化学収率を、放射化分析法およびRIトレーサー法により求めた結果を Table 2 に示す。このように収率は、各元素の微量乃至極微量領域にわたって、ほぼ一定値がえられた。そしてオキシン- CHCl_3 抽出系で定量的抽出ができる元素は本系でも定量的収率がえられると考えられる。また pH と収率の関係についても、本系と抽出系はよく類似している。結論として水溶液より定量的に沈殿し、または有機溶媒相に定量的に抽出されるオキシネート錯体は、本系により定量的に沈殿するといえる。

本系を天然水試料中の微量溶存元素の放射化分析法の前濃縮法に適用した。試料には、地下水(西宮市久保町、菊正宗酒造 K.K. 井戸)、湖水(ビワ湖中心部 深度 70 m) および海水(白浜沖 5 km、表面)を用いた。これらの試料はミリポアフィルター(0.45 μ)でろ過したのち、6N HCl で pH 1.5 にしたものに前記の沈殿操作を行った。

分析結果の事例を Table 3 に示す。

Table 1. Nuclear Data

Nuclide(θ %)	RI (T)	σ _{act} (barn)	γ-Ray
²⁷ Al (100)	²⁸ Al (2.31 m)	0.21	1.780
⁵¹ V (99.76)	⁵² V (3.76 m)	4.5	1.434
⁶⁵ Cu (30.9)	⁶⁶ Cu (5.1 m)	1.8	1.038
⁹⁸ Mo (23.75)	⁹⁹ Mo (67 h)	0.13	0.740
	^{99m} Tc (6.0 h)		0.141
¹⁰⁰ Mo (9.62)	¹⁰¹ Mo (14.6 m)	0.20	0.191
	¹⁰¹ Tc (14.0 m)		0.307
²³⁸ U (99.28)	²³⁹ U (23.5 m)	2.8	0.075
	²³⁹ Np (2.35 d)		0.106 (Pu-X _{ray})

Table 2 Collection Yield by the Method

Element	Al	V		Mn	Co	Cu	Zn		Y	
Amount (μg)	10	2.4	40	10	8·10 ⁻⁴	10	10	4·10 ⁻¹	10	8·10 ⁻⁹
Yield (%)	95	90	98	79	98	97	100	100	100	36
Zr	Mo	Ag		Sb	Cs	Ce	U			
4·10 ⁻⁴	50	6·10 ⁻³	10	6	1·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵	3.6			
82	96	52	56	7	0	54	95			

Table 3 Analytical Results (μg/l)

Sample	Al	V	Cu	Mo	U
Underground Water	3.14	1.26	2.20	1.9	1.11
	3.72	1.84	1.60	2.1	1.53
	2.12	1.26			1.13
Lake Water	6.90	0.12	2.86	not detectable	0.90
	8.92	0.12	2.10		0.63
	7.50	0.10	2.60		0.76
Sea Water	8.26	1.08	1.12	31.4	3.16
	6.64	1.34	1.92	31.6	3.66
	7.32	0.88	1.72		3.44

金属ロタン錯体抽出分離法の放射化分析への応用(その1)
Sb中のSnの迅速分離

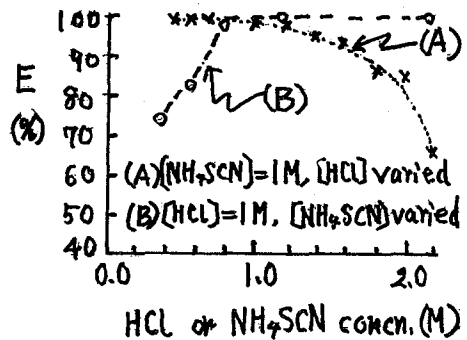
(静大理・教, 信大理) 〇神原富尚・鈴木謙亨
浅羽潤江・中村俊夫

(1) 緒言: 放射化分析において比較的短い半減期の核種をえらび、これにターゲットから迅速且つ定量的に分離後、高分解能のγ線用スペクトロメーターにより計数する方法は高感度で迅速簡易である利点をもっている。迅速分離法としては抽出法が一番すぐれていると考えられる。さきに演者はマクロ量のスズとトレーサー量のアンチモンとの抽出分離する方法として、塩酸溶液からSn^{IV}とロタン錯体としてイソプロピルエーテル(IPE)による抽出分離に成功した。今回はマクロ量のアンチモンからトレーサー量のスズとロタン錯体として迅速定量的に抽出分離する方法について検討し良好な結果を得た。それ故、本分離法を用いて金属アンチモン中の微量スズの放射化分析による定量を試みた。

(2) 実験および結果: ¹¹³Snおよび¹²⁴Sbをトレーサーとして用い、抽出分離法を検討した後、金属アンチモンに中性子照射してスズの放射化分析を試みた。

(2.1) トレーサー実験: (a) HCl濃度のeffect; Sb^{III}の6M HCl溶液1ml (Sb 25mg/含)に¹¹³Snの2M HCl溶液2mlおよび2M NH₄SCN 5mlを加えたものに水またはHCl溶液を加えて酸濃度を調節し10mlとした。これを10mlのIPEと分液漏斗中で1.5~3.0分振盪後、5分静置した。有機相および水相について計数(¹¹³Sn-^{113m}Inの平衡)して抽出率(E)とHCl濃度との関係をしらべた。その結果はFig 1(A)に示す。これらの場合アンチモンの抽出される量は0.1%以下であつた。この結果[NH₄SCN]=1MとしてHCl濃度を変えたとき、1.2M HCl以下のHCl濃度においてEは97%以上を示すことがわかつた。

[Fig 1]



(b) NH₄SCN濃度のeffect; (a)と同様に抽出操作を行つて、[HCl]=1Mとして[NH₄SCN]を変化させて抽出分離を行つたときのEの変化をしらべた。その結果はFig 1 (B)に示す。これから[HCl]=1Mとしたとき[NH₄SCN]=0.8M以上で、Eは97%以上を示すことがわかつた。この場合アンチモンの抽出量は(a)と同様微小で無視できた。

(C) 金属アンチモンからの分離: 実際にターゲットを化学処理するための模型実験として次の操作を行った。金属アンチモン粉末25mgを三角フラスコ中で0.2mlの王水に溶解, $^{113}\text{Sn}^{\text{IV}}$ の2MHCl溶液0.5mlを添加後乾固近くまで蒸発した。これに2MHCl 4mlを添加溶解後2M NH_4SCN 5mlを添加した。10mlのIPEと1.5分振った後5分静置した。両相について計数した結果, スズのEは98.0%であった。

(2.2) 金属アンチモン中のスズの定量: 金属アンチモン粉末25mg(無規格)を秤量しとり茶包紙につつま, ポリエチレンの袋に封入したものをラビットにいれ京大原子炉のPn-2により5分間中性子照射した。照射後すぐに(C)の操作に準拠して ^{113}Sn の抽出分離を行った。Ge(Li)(30cc)検出器により ^{113}Sn (39.5分)の γ (0.153 Mev)の光電ピークについて計数した。スズの標準試料について同時に照射。合様に計数してアンチモン試料中のスズの量を求めた。その結果276および266 ppmと求められた。本分離操作に要する時間は20~30分で比較的短い半減期のスズの分離法として極めて有効であると考えた。

Ge検出器を用いた非破壊放射化分析法による
毛髪中の砒素の定量

大阪府公衆衛生研 ○大森さよ子
 京大原子炉実験所 岩田志郎
 京大原子炉実験所 笹島和久

緒言：

原子炉中性子による放射化分析法で毛髪中の砒素を定量する場合、 ^{76}As (半減期26.4時間) とガンマ線エネルギーが似ている ^{82}Br (半減期35.3時間) および、 ^{122}Sb (半減期2.8日) の共存により妨害されるので、従来、化学分離を要する破壊法で測定されてきた。しかし、非破壊で測定できれば、迅速性に富み、かつ、1試料から同時に多数元素を定量することができる。そこで毛髪中の砒素量を、Ge(Li) 半導体検出器を用いて迅速に定量する非破壊法の可能性を検討した。

実験方法：

1. 試料：

正常者および砒素製剤内服により中毒症状を呈した患者の毛髪を用いた。なお標準試料としては、 As_2O_3 、 NaBr および Sb_2O_3 を用いた。

2. 前処理：

毛髪をノニオン洗剤で洗い、水洗後、脱脂、脱水のためアセトン、エタノールで洗浄乾燥させた。標準試料は、砒素0.1, 1.0, 5.0, 10.0 μg 、臭素10.0 μg 、フenchモン10.0 μg をろ紙につけ乾燥させた。

3. 照射条件：

毛髪0.2~0.3 g および標準試料をそれぞれポリエチレン袋に入れ、ラビットカプセルに収めてKURの圧気輸送管R-3 (熱中性子束 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で1時間照射した。

4. 測定：

照射後約1日冷却後、砒素 (^{76}As , 559, 657, 1220 KeV)、臭素 (^{82}Br , 554, 619, 698, 777, 828, 1044, 1317, 1475 KeV) およびフenchモン (^{122}Sb , 564, 686 KeV) の混合ガンマ線スペクトルと、777 KeVにおける ^{82}Br のホトピークおよび、686 KeVにおける ^{122}Sb のホトピークの経日変化をORTEC製2cc Ge(Li)検出器(プレーナ型、分解能 ^{60}Co 1.33 MeVで2.3 KeV) に512チャンネル波高分析器を接続して計測し、その減衰を追跡した。その結果、 ^{122}Sb の存在は極めて少なく、これを無視しても、559 KeVのホトピークの計数の統計誤差以下であることがわかった。(このことは、非破壊法による測定値の妥当性を見るために行なった破壊分析によっても確認された。) したがって、 ^{76}As の559 KeVホト

ピークで砒素を定量する場合、毛髪中に含まれている臭素 (^{82}Br の 554 KeV ホトピーク) が問題になる。毛髪中の砒素と臭素の比は正常者では大体 1:5 程度である。そこで、臭素標準試料の ^{82}Br の 554 KeV / 777 KeV のホトピーク面積比を求め、559 KeV における ^{82}Br の寄与を差し引き、 ^{76}As の放射能強度を算出した。また、 ^{76}As の 1220 KeV ホトピークによる定量、硫酸で湿式灰化して ^{82}Br を追い出し、 ^{76}As のみをカウントする破壊分析法とも比較した。

実験結果:

- ① ^{76}As , ^{82}Br , 毛髪 のガンマ線スペクトルを図 1 に示す。
- ② 砒素の検量線を図 2 に示す。この方法による毛髪試料中における 1 μg 以下の砒素の定量は困難である。
- ③ 砒素と臭素の比が 1:10 までは測定が容易である。
- ④ 同じ毛髪試料につき、破壊法と非破壊法で砒素の量を定量した結果の比較を表 1 に示す。

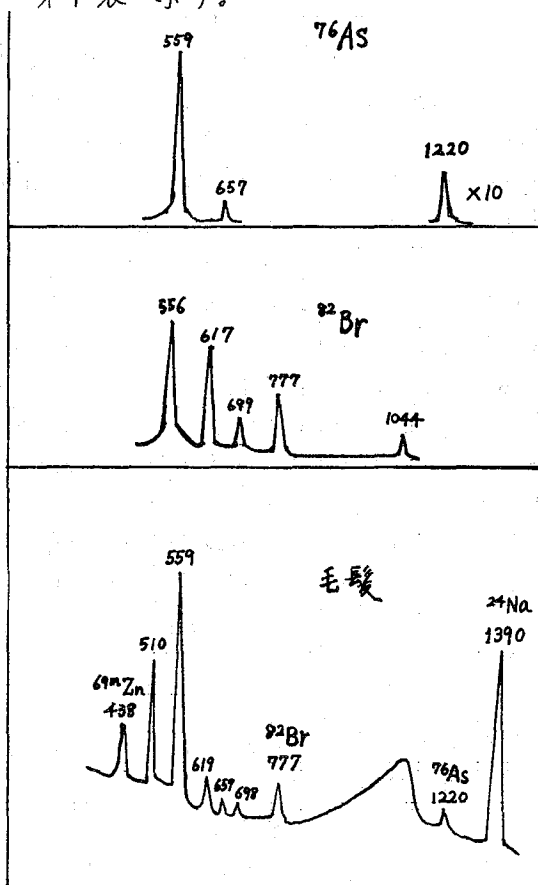


図 1 γ スペクトル (Ge 2cc)

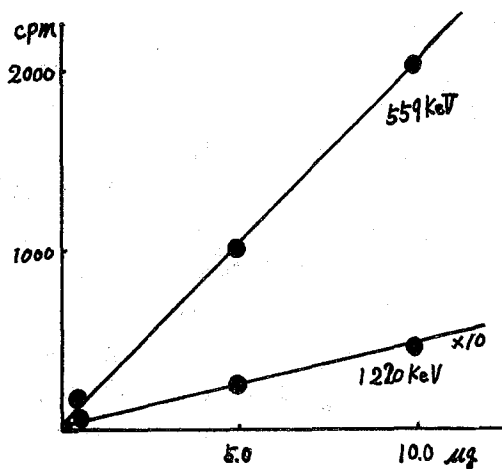


図 2. 砒素の検量線

表 1 毛髪試料中の砒素量 (ppm)

破壊法	非破壊法		
	559 KeV	1220 KeV	Bias Amp法
15.1	15.1		
0.4	0.4		
1.5	1.8		
1.3	1.3		
	6.6	6.0	
	8.9		9.8

京大原子炉 岩田志郎 三井石油化学○荷福正隆

緒言 非破壊放射化分析法は、近年 Ge(Li)半導体検出器の開発により飛躍的な進歩を遂げた。しかし、この方法も試料中の極微量の成分元素の分析については自ら限界がある。含有量が ppb order である場合、他元素の妨害、さらにはコンプトン散乱等のバックグラウンドの影響により非破壊放射化分析は困難である場合が多い。有機化合物中の砒素の放射化分析は、A. Fourcy等⁽¹⁾により、蒸留分離法によりおこなわれている。我々は破壊の困難なポリエチレンについて、酸素ボンブ法により破壊後、妨害元素である ^{82}Br を追出し、砒素を3価に還元してのち、10N HCl-クロロホルム系にて抽出分離⁽²⁾し、NaI(Tl)シンチレーションで測定する迅速分離分析法を検討した。

方法 ポリエチレン 1gr および標準試料として、砒素の硫酸塩溶液を適量濾紙に添加したものを、それぞれポリエチレン袋に封入し、気送管用ポリエチレンカプセルに入れ、京都大学原子炉実験所 KUR 気送管にて、原子炉照射する。その時の熱中性子束密度は、 $2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、照射時間は30分である。照射試料の迅速破壊分離法を図-1に示す。破壊後クロロホルム層について、3" x 3" Na

図-1 迅速破壊分離法

- ① 照射試料 1gr を15時間 Coolingしたのち酸素ボンブ法により灰化する。条件 酸素圧; 20 Kg/cm²、吸収液; 5% アンモニア水 10ml, 砒素溶液 1mg/ml を 1ml 添加する。
- ② 灰化後ビーカーに移し、10 mg/ml NH₄Br 溶液 1ml, および、10 mg/ml CuSO₄ 1ml を加えた後、40ml HNO₃+H₂SO₄(1:1) を加え、加熱する。硫酸の白煙が出はじめてから、20~30分経過するまで加熱しつづけ、 ^{82}Br を完全に追出す。
- ③ その後、硫酸ヒドラジン(30mg/ml) 5ml 加え、180℃ ~ 200℃ で20分加熱する。
- ④ 冷却後、Conc HCl 50ml 加え、10cc CHCl₃にて砒素を抽出する。

I(Tl) シンチレーション および 400 channel TMC にて、砒素のホトピークを測定する。使用した核反応は、 $^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$ 。 ^{76}As の半減期は、26.5 hr、 γ 線のホトピークとしては、0.560, 0.656, 1.212 MeV があるが、最も感度のは 0.560 MeV を用いた。

結果 1. 砒素の回収率の検討 標準試料を用いて、ホーラログラフーおよび放射化分析にて、図-1の分離法による砒素の回収率を検討した。その結果を、表-1に示す。全回収率は、40%程度になる。表-1中*⑤の操作は、ホーラログラフーで測定するために、クロロホルム層から水層に逆抽出する操作である。

表-1. 回収率の検討

操作法	①	②	③	④	⑤
(A)ポロログ ラフィーによる		←100%→		←75%→	
		←40~38%→			
(B)放射化分析 による。	←52%→			←85%→	
		←44%→			
		←38%→			

(注)

(A)ポロログラフィーは、柳本製作所製PA(102型)の直流ポロロを用い、支持塩として1NHClを用いた。

(B)放射化分析は、2cc Ge(Li) diode detectorを用い、0.560 MeV砒素のホトピークを測定して、回収率を検討した。

2. 妨害元素の除去、測定γ線のエネルギーおよび、半減期より、妨害の予想される元素は、 ^{82}Br 、 ^{64}Cu および、 ^{122}Sb である。ポリエチレン中の、Cu、BrはLocalizationもあり一概には言えないが、2~3ppm程度含まれている。従って1ppb程度の砒素を検討するためには、分離操作により、CuやBrを、 $1/5000$ 以下に減少させる必要がある。上記分離法における、CuおよびBrの除去率を、放射化した ^{64}Cu 、 ^{82}Br を用い、Ontec社製2cc Ge(Li)半導体検出器により測定し、検討した。その結果を(表-2)に示す。これより、図-1の操作法により、 ^{64}Cu 、 ^{82}Br 共にAsより分離可能であると言える。

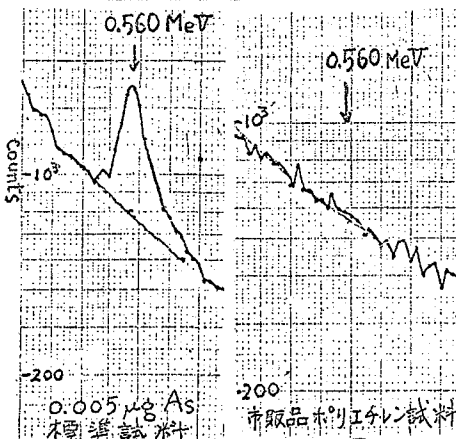
表-2 妨害元素の除去率

操作 元素	*② Brの追出し			④抽出
	0分	10分	30分	Cuの分離
^{82}Br キャパ使用 キャパなし	$1/775, 1/907$	$1/1550$	$1/4600 \sim 10^4$	$1/10^4$
		$1/270 \sim 1/300$		$1/1000 \sim 1/1100$
^{64}Cu キャパなし キャパ使用		$1/1.07$		$1/120 \sim 1/130$
				$1/4400 \sim 10^4$

また、 ^{122}Sb は、その存在量が少ないので定量的に検討することは難しいが、交流ポロログラフィーを用いて検討した結果、③④⑤の操作に於て $1/30$ に減少している。

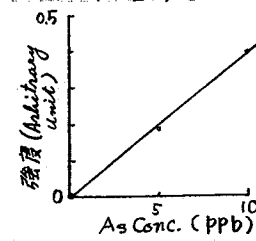
3. 検量線の作成と結果 上記操作法を用い、標準試料について測定し、検量線を作成した結果を図-2に示す。さらに、同様に市販のポリエチレンの試料

図-3 ポリエチレンと標準試料



について測定した例を図-3に示す。図-3には、比較のため、標準試料の $0.005 \mu\text{g}$ についても示した。この方法の検出限界を、Back Groundの10倍 Count 数がある時と仮定すると1ppbとなる。ポリエチレン中の砒素は、この検出限界

図-2 検量線



以下であると考えられる。さらに、この検出限界を2cc Ge(Li)半導体検出器を用いる、非破壊放射化分析法と比較すると、ポリエチレン試料の場合50倍程度長い。

文献(1) A. Fer & A. Fourdy; Nuclear Appl., 6, 360 (19) (2) E. Basl et al; Anal. Abstr., 5, A604 (57)

水中水銀, ヒ素の放射化分析

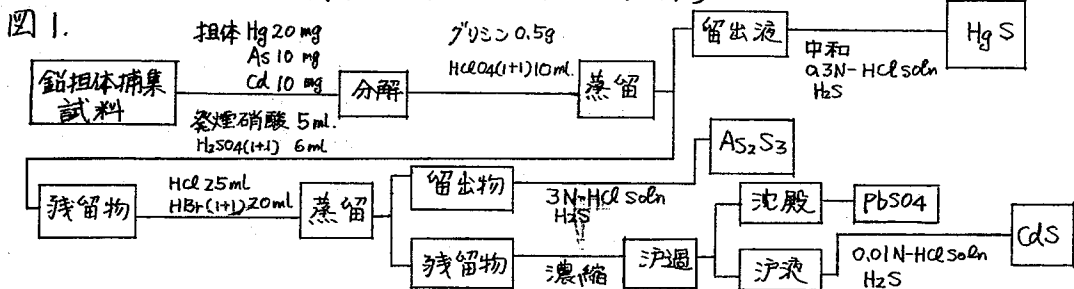
(原研) の坂東昭次, 今橋 強

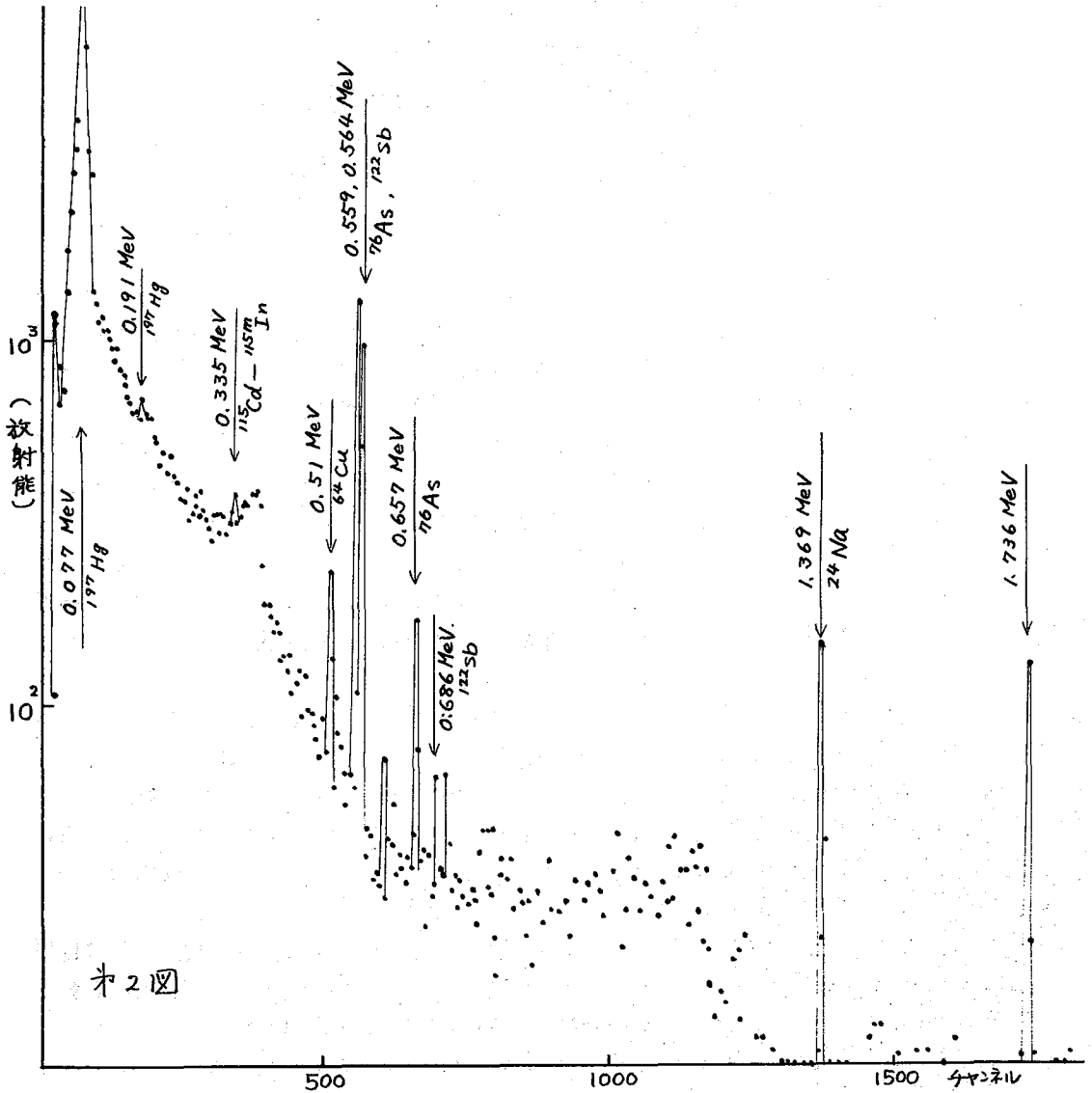
水中微量の水銀およびヒ素の定量法として鉛担体捕集法を用いる放射化分析を試みた。天然水, 海水中の水銀の定量法としてはジチゾン法が多く用いられ多量の試料からの分離, 濃縮手段として溶媒抽出法のほか銅, カドミウム, 亜鉛などを担体とする硫化物の共沈, 捕集法が使用されている。一方放射化分析法において水銀は検出感度の高い元素の一つでありこのことから採取試料が少なくて済むという利点がある。しかし反面水溶液試料の照射にあつては放射線による水の分解ならびに試料の中性子に対する自己吸収を考慮しなければならない。簡単な試料の処理方法として蒸発濃縮も行なわれているが時間がかかること, 蒸発時の汚染, 損失をとともなうことからこれら水溶液試料中の水銀, ヒ素など重金属元素の濃縮法として鉛担体捕集法を放射化分析に応用し, 二, 三の検討を行なつた。

実験(I) 鉛担体試料の精製: 酢酸鉛を水に溶解し, 硫化水素飽和溶液と4~5滴加え, 硫化物沈殿における溶解度の小さい水銀などを一部の硫化鉛に共沈させ除去する。3~5回沈殿分別を行なつたのち炭酸水素アンモニウムを加え, 炭酸鉛の沈殿をつくり, 濾別, 精製した。

(II) 水銀, ヒ素の捕集: 水銀, ヒ素を含む溶液に捕集用鉛担体100mgを加え, 0.03N塩酸酸性からチオアセトアミド0.5gを加え加温する。沈殿を濾過, 乾燥し, その一定量を採取する。硫化鉛より試料の水銀, ヒ素の共沈捕集率を求めた。

(III) 中性子照射: 試料を小さな石英管に封入し, JRR-2気送管($8 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)で20分照射を行なつた。1日冷却し ^{65}Si の放射能を減衰させたのち, 4.2cc, Ge(Li)検出器を接続した4000チャンネル波高分析器を用いてγ線スペクトルを測定した。ついで試料の石英管を密封し, 蒸留フラスコに入れ, 第1図に示す分離操作を行なつて水銀, ヒ素を測定した。重金属類を鉛担体により捕集し, 中性子照射を行なつたγ線スペクトルを第2図に示す。





鉛は熱中性子に対する放射化断面積が小さくまた生成する放射性核種の半減期が短いところから捕集剤として適当であり、硫化鉛による捕集において水銀、ヒ素共に100%共沈されることわかった。またホ2図のγ線スペクトルから ^{197}Hg の77KeVが確認されるこのピークによって分析が可能である。しかし低エネルギーのため他の核種による影響があると思われる。 ^{76}As においては559KeV, 657KeVのもの他があるが559KeVでは ^{122}Sb が存在すれば564KeVに影響される。従って657KeVを使用すれば非破壊定量が可能である。非破壊分析法と分離法について比較検討し、合せてカドミウムについても同時定量すべく検討した。

14MeV中性子によるセレンの放射化分析

1A-13

(甲南大. 理) ○辻 治雄 佐香祥幸 日下 譲

目的 14MeV中性子放射化法は、迅速非破壊分析法として開発され、すでに酸素、フッ素、ケイ素、および窒素の工業的分析などに応用されている。従って、この分析法の通用範囲をさらに拡大すべく、基礎的な検討を行なった。

すなわち、14MeV中性子放射化法の通用できる元素のなかにも、生成核種の半減期が1分以内であり、放出するγ線エネルギーが0.15~0.40MeVの範囲にある一群の元素がある。これらの元素を放射化分析するため、代表としてセレンをとり、 $^{76}\text{Se}(n, n')^{77m}\text{Se}$ および $^{78}\text{Se}(n, 2n)^{77m}\text{Se}$ [$T_{1/2}=19\text{sec}$, $\gamma_{\text{ray}}=0.16\text{MeV}$] 反応を利用して分析を行なった。そして、中性子モニターに分析元素を用い、同時照射・同時測定するための試料とモニターの位置関係および測定器の配置について検討し、さらに ^{77m}Se のγ線に比較的低エネルギーγ線をスペクトロメトリーするとき特に妨害となる、共存元素より生成するβ壊変体にもとづく0.51MeVγ線のコンプトン効果による寄与を減少できる測定法を確立した。すなわち、銅を共存元素として添加した場合の ^{62}Cu ($^{63}\text{Cu}(n, 2n)$, $T_{1/2}=9.8\text{分}$, β^+) の0.51MeVγ線による0.16MeV光電ピークへの寄与を、NaI検出器を用いるγ-γ逆同時計数法の採用により減少し、 ^{77m}Se の測定時の妨害を減少できた。そしてこの方法を銅精錬中間産物中のセレンの分析に適用した。

方法 試料：セレン粉末(99.9%)とグラファイト粉末を種々の割合で混合し標準試料とし、分析試料はグラファイトと混合し(2~3倍希釈)、これらの5g量を精秤してポリエチレンラビット(内容：3.5cm \times 1.3cm \times 厚5mm)につめた。中性子モニター：セレン粉末とグラファイト粉末の混合物(Se:40%)5gを上記ラビットにつめた。試料とモニターは6.0cmのスプリングで連結し照射した。

放射能測定：図1に示す測定系を用いた。中性子モニターは1 $\frac{1}{4}$ " \times 2"井戸型NaI(TL)検出器を用い、シングルチャネル波高分析器で0.12~0.21MeVの全γ線を測定した。試料は1 $\frac{1}{4}$ " \times 2"NaI(TL)検出器と2" \times 2"NaI(TL)検出器では5分逆同時計数法により測定した。すなわちβ壊変体によるバックグラウンドをできるだけ除去し、1 $\frac{1}{4}$ " \times 2"NaI検出器の信号をマルチチャネル波高分析器で0~0.73MeVの範囲スペクトロメトリーした。

操作：T-d反応により14MeV中性子を発生させ、中性子束が適当な強度($1\sim 3\times 10^8\text{n/cm}^2/\text{sec}$)に達したとき、試料が中性子源直下に置かれるように気送管を用いて試料 — モニター連結試料を送り込み1分間の照射後直ちに試料を取り出す。

気送管を通ってきた試料は測定系の定位置、すなわち中性子モニターは開戸型検器の開戸の中に、試料は相対する2つの検出器の中央に停止する。試料がモニターのともに、照射後10秒より30秒間測定を行なう。さらにモニターについて照射後1分10秒より30秒間2回目の測定をして、この値をバックグラウンドとして1回目の測定値より差引きモニター測定値とし、この強度より試料の測定値を規格化した。

結果 連結試料による中性子モニター法は、分析元素自体をモニターとして使用でき正確な規格化が行なえる。また試料の放射能測定を妨害せず、モニター自体の測定にも取りはづしその他の手間はかかるので短寿命核種を用いる放射化法には有効な手段である。本法による ^{75}Se の光電ピーク測定値は常法によるものとほぼ一致し、測定値にもとむく差異は認められず、 $1.5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ での放射能は2500c/30sec/0.1gであった。一方 ^{62}Cu によるセレンの光電ピークへの寄与は完全に除去することのできなかったが、常法では150c/30sec/0.1g Cuの寄与を有するのに対し本法ではこれを5分の1量に減少でき数倍量の銅共存下でセレンの定量が可能となった。分析試料についてえられた本法によるγ線スペクトルを常法によるものと比較して図2に示した。本法の分析感度はセレン0.01g、5g量の試料では0.2%と考えられるが、容易に中性子束を増大すれば試料量の増加を行なえるので更に低濃度のSeの分析は可能である。

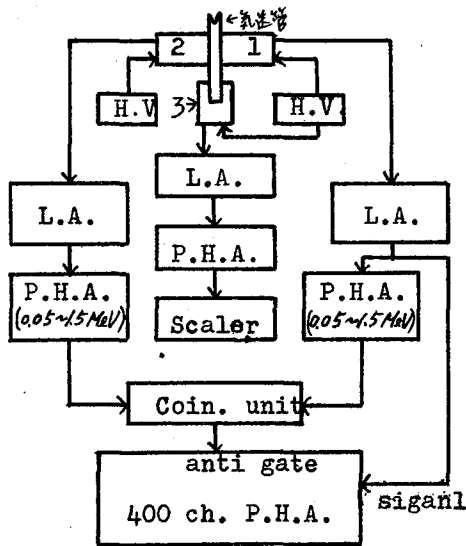


図1. 測定器系統図
 1. $1\frac{1}{4} \times 2$ " NaI(Tl) 検出器
 2. 2×2 " NaI(Tl) 検出器
 3. $1\frac{1}{4} \times 2$ " 井戸型 NaI(Tl) 検出器

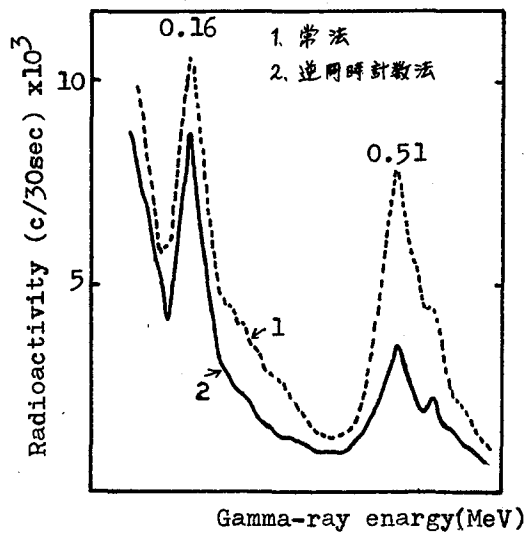


図2. γ線スペクトル
 試料 銅電解物 (Se 5.00% Cu 13.28%)
 γ-γ重合物 (1:1) 5g
 測定 照射後10秒より30秒間

〔目的〕半導体ケイ素に含まれる ppb 量までの超微量の窒素と酸素にたいする, 信頼できる分析法を確立し, 種々の方法で製造された半導体ケイ素中におけるこれ等 2 元素の濃度を求めて, 製造過程との相関性を知る。また, とくに帯融解のときの, これ等の挙動を解明する。

〔方法〕分析手段としては, 荷電粒子放射化分析がこの要望にかなう唯一の方法と考えられるので, これを用いた。理研のサイクロトロンで照射し, $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$, $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ 反応により生ずる ^{11}C , ^{18}F を化学分離して測定した。詳細はすでに報告してある (T. Nozaki, Y. Yatsurugi, N. Akiyama, J. Radioanal. Chem., 4, 87 (1970))。試料は, 小松電子金属で Mono-silane 法で製造したものを多く用いたが, 他の方法によるものも分析した。酸素の定量結果は, 炭素の定量結果とともに, 赤外線吸収法によって求めた結果と比較した。挙動を調べるために, 窒化ケイ素や酸化ケイ素と接触させて, ケイ素を適当な条件下で融解させて試料を作成した。

〔結果〕放射化分析の結果は, 赤外吸収の結果とかなりよい一致を示しており, 放射化分析の感度は赤外吸収より 1 桁以上優れている。

半導体ケイ素の窒素含量は, つねに 2.0 ppb 以下で, 2, 3 ppb かそれ以下のことが多い。図 1 に, 窒素を多く含む特殊のケイ素棒に, 1 回だけ融解体を通した

図 1 帯融解後の窒素の偏析

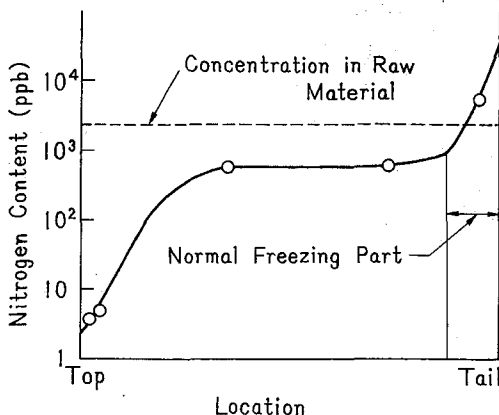
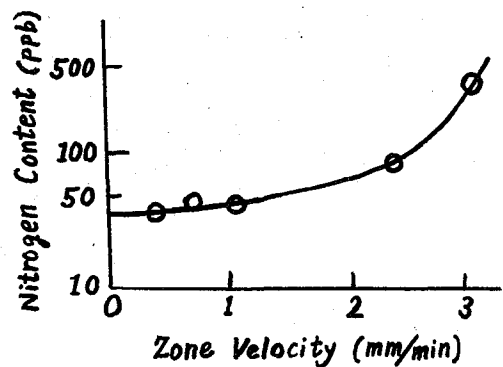


図 2 融解帯移動速度と, 窒素濃度との関係



後の窒素の分布を示す。固体ケイ素と液体ケイ素の間の窒素の平衡分配係数を、つぎのようにして求めた。窒化ケイ素を十分塗布したケイ素棒に種々の速度で融解帯を通じ、その後の窒素含量の分布を測定した。試料棒の表面に窒化ケイ素粉末が析出しているときは、帯融解の頭部に近い所でも尾部に近い所でも、窒素濃度は一定であった。これは、2成分系で、気相の他に液体ケイ素、固体ケイ素、窒化ケイ素の3相が存在していたので、自由度がゼロになっていたのだから、当然である。この窒素含量は、融解帯の移動速度に依存するが、これは、熱力学的平衡が達成されていなかったためと考えられ、したがって、無限小の速度で融解帯を通じたときのこのような窒素の濃度が、融点における固体ケイ素中への窒素の溶解度となる。種々の融解帯移動速度にたいする上のような窒素濃度を図2に示す。図2から、固体ケイ素中への窒素の溶解度が約40 ppbであることがわかる。平衡分配係数は、この40 ppbを、融点における液体ケイ素中への窒素の溶解度で割った値となる。液体ケイ素中への溶解度は、窒素で飽和させた液体ケイ素を急に固化させ、その窒素含量を測定した結果、約60 ppmであることが知れた。そこで、窒素の平衡分配係数は 5×10^{-4} と 1×10^{-3} の間であることがわかった。同じ値を、 10^{-7} 程度と推測している報告があるが、これは正しくないことになる。また、窒素は半導体ケイ素中では電気的には活性でなく、赤外吸収にも不活性なことが明らかになった。

表1には、モノシラン法による半導体ケイ素の製造過程における、酸素および炭素の含量の変化を示す。他の結果とも総合してみると、酸素濃度は、化学的精製法よりも、結晶化のときの条件によって大いに変化していることがわかる。二酸化ケイ素と液体ケイ素を接触させても、酸素の溶解速度が遅く、一方、液体ケイ素中の酸素は一酸化ケイ素として揮発し易い。そこで、平衡分配係数や溶解度の測定

の試料は、石英封管中で作製せねばならなかった。融点における液体ケイ素中の酸素の溶解度は約25 ppmと求められた。平衡分配係数は1に近く、したがって帯融解のさいにあまり偏析されないが、雰囲気との間の出入りによる効果の方が強く観測されることが多かった。

表1 半導体ケイ素の製造過程における
酸素・炭素含量の変化

	酸素含量 (10^{17} atoms/cm ³)	炭素含量 (10^{17} atoms/cm ³)
原料	10	> 40
多結晶	0.80 ~ 0.85	0.20 ~ 0.25
アルゴン中 FZ*	0.06	0.15
真空中 FZ*		
1回	0.03	0.03
3回	0.015	0.02
アルゴン中 OZ*	4	1.0

* 製品棒の中央部の値

種々の放射化学的手段による半導体ケイ素中の炭素の存在量と挙動の研究

(理研) (小松電子)

○野崎 正, 巻出義紘, 八剣吉文, 秋山信之, 遠藤是行

〔目的〕半導体ケイ素中の炭素含量については、二三の定量法が用いられているが、定量結果に大きなばらつきがあり、信頼できる結果は得られていなかった。この研究の目的は、(1)荷電粒子放射分析による信頼できる手法を確立し、(2)種々の方法で製造した試料を分析して製造方法と炭素含量の相関性を知り、(3)ケイ素の精製過程における炭素の挙動、とくに液固相ケイ素間における炭素の分配係数、および、C-Si系の超微量炭素濃度領域における状態図を求め、また、(4)特殊なトレーサー技術を開発して、融解ケイ素中の炭素の、雰囲気との間における出入を調べる。さらに、これ等の研究手段を、多くの高純度物質の研究にも適用できるように、一般化する。

〔方法〕荷電粒子放射分析には、理研のサイクロトロンを用い、 $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ 反応を利用した。手法の詳細はすでに報告してある(T. Nozaki, Y. Yatsurugi, N. Akiyama, J. Radioanal. Chem., 4, 87 (1970))。トレーサー技術としては、40 MeV程度の ^3He 照射により、ケイ素自身の核分裂等によってかなりの放射能を有する ^{11}C が生成することを見出し、これをトレーサーの導入法として用いた。また、 B_2O_3 をヘリウム気流中で陽子照射し、 $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$ 反応で生じた ^{11}C を無担体状態でヘリウム気流とともに他の室に導き、液体窒素で冷却しながらガラス綿上に捕集し、その雰囲気中でケイ素を高周波融解し、 ^{11}C の挙動を調べた。

〔結果〕表1に、種々の半導体ケイ素の炭素および酸素の定量結果を示す。炭素含量は、製造過程における化学的精製法よりは、多結晶の単結晶化の条件でもに決定されていることがわかる。つぎに、炭素の挙動を調べるため、高純度ケイ素棒に、種々の量の炭素粉を塗付し、

表1 半導体ケイ素の炭素・酸素含量

	炭素含量 (10^{17} atoms/cm ³)	酸素含量 (10^{17} atoms/cm ³)	
多結晶	0.20~0.50 [0.84]*	0.80~3.0 [0.04]*	
単結晶	アルゴン中 FZ	0.080~0.35	0.05~0.20
	真空中 FZ	0.030~0.40	0.010~0.030
	アルゴン中 CZ	0.30~3.0	2.0~10
	無欠陥 FZ	0.40, 0.13, 0.016	0.013, 0.019
	0.30	0.026, 0.10	

* カッコ中の値は例外的な試料のもの

それを帯融解し，炭素の分布を放射化分析で定量した。帯融解の頭部は尾部より炭素含量が少なく，尾部には炭化ケイ素粉が析出していた。この部分では，炭素の塗付量によらず，炭素含量が $3.5 \pm 0.4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ という一定値となった。これは相律から考えて当然のことで，この値が，融点における固体ケイ素中への炭素の溶解度となる。つぎに，上の試料の炭化ケイ素のない部分に，いろいろな速度で融解体を通じ，後の炭素分布を求めて，おのおのの速度にたいする炭素の実効分配係数 K_{eff} を得た。これを図1に示す。図1の曲線を速度ゼロへ

図1 融解帯速度と K_{eff} の関係

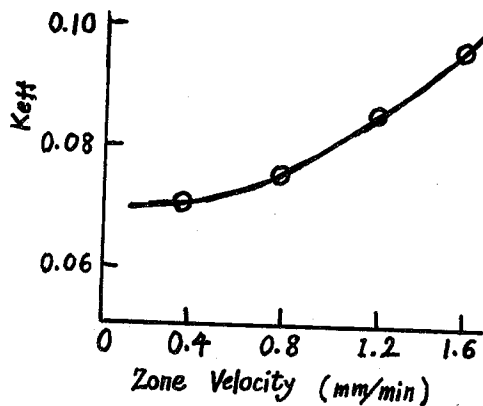
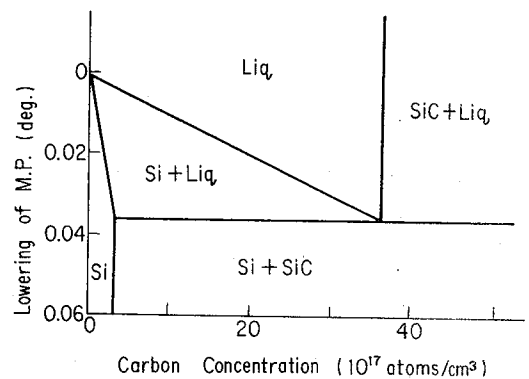
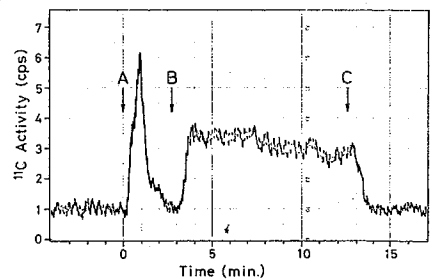


図2 炭素の極低濃度領域における C-Si 系の状態図



外挿すれば K_{eq} となるが， $K_{eq} = 0.07 \pm 0.01$ となる。上の2つの定数から，図2に示した状態図が得られる。このような帯融解と荷電粒子放射化分析を用いる極低濃度の C, N, O にたいする状態図を求める方法は，将来広く応用できるものと思われる。 ^{11}C のトレーサー実験によっては，つぎの諸結果が得られた。(1) ケイ素が融解すると，たゞちに炭素の一部が逃げ去る，(2) 高純度ケイ素上で試料を融解したときは，それ以上は炭素の逃げ去りはおこらないが，石英皿中の融解では逃げ去りが継続する；(3) 真空中の融解では，逃げ出た ^{11}C の大部分は微量生じた蒸着物に含まれるが，ヘリウム中だと ^{11}CO となる；(4) 雰囲気中の ^{11}C は，融体と加熱された固体ケイ素にも取り込まれる。図3に，ヘリウム中で ^{11}C を含む試料を融解したときの ^{11}CO の発生を示す。

図3 融体ケイ素からの炭素の蒸発



Evolution of gaseous ^{11}C from a silicon mett.
A: melting of the silicon sample
B: contact of the melt with quartz
C: solidification of the melt

フェロシアン化亜鉛・フェロシアン化ジルコニウムの イオン交換吸着

放医研

○河村正一, 柴田貞夫, 黒滝克己, 大網保司, 伊澤正實

現在まで、一連のフェロシアン化物に対する¹³⁷Csの吸着挙動をしらべているうち、¹³⁷Csのフェロシアン化亜鉛ナトリウム[Na₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ 略称 NaFeZn) に対するイオン交換吸着速度が、きわめて早いことが分かった。¹⁾ NaFeZnはこのようになすぐれた吸着特性をもちながら、非常に細かい粉末であるためカラム法としては使用できず、わずかに薄層クロマトグラフ法の吸着剤として使えるに過ぎなかった。フェロシアン化ジルコニウム(略称 FeZr) は結合剤として役立ちそうぞ、イオン交換能ももっているので FeZr を NaFeZn にまぜて沈殿を作り、カラム法に適する吸着体が調製できるかどうか検討した。その結果、一定のメッシュサイズの吸着体が調製でき、これに関連するつぎのような実験を行なった。

実験

吸着体の調製: ZrOCl₂·8H₂O 38.67g を 3N HCl に溶かし 225 ml の A 液を作る。Na₄Fe(CN)₆·10H₂O 72.62g を水に溶かし 225 ml とし B 液を作る。B 液に NaFeZn それぞれ 10g, 40g, 60g 加えてかきまわし、それぞれ A 液を加え、さらによくかきまぜる。沈殿を濾過、洗浄、乾燥後ふるいでふるい主として 200-300メッシュをバッチ法に 100-200メッシュをカラム法に用いる。これらの吸着体をそれぞれ No. 1, No. 2, No. 3 とよぶ。

吸着率の測定: 吸着体 0.1g に放射性核種を含む溶液(約 5 万 cpm/ml) 5 ml を加え一定時間ふるいませたのち、遠心分離(5000 rpm, 3 分間)した上澄液の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し算出した。

結果

(1) NaFeZn に対する放射性核種の吸着速度の検討

フェロシアン化亜鉛・フェロシアン化ジルコニウムの構成成分である NaFeZn に対する水溶液中での⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr の吸着速度をしらべたところ、これらの放射性核種は Cs と同じように吸着速度が早いことが分かった。さらに塩濃度の高い溶液として用いた海水に、⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr, ¹³⁷Cs を加えて吸着率の時間変化をしらべた。その結果は第 1 表に示すように、種々の無機、有機成分が溶解している海水中で水溶液中と同じように、これらの放射性核種の吸着速度が早かった。

(2) カラム法の使用に耐えうる吸着体の調製

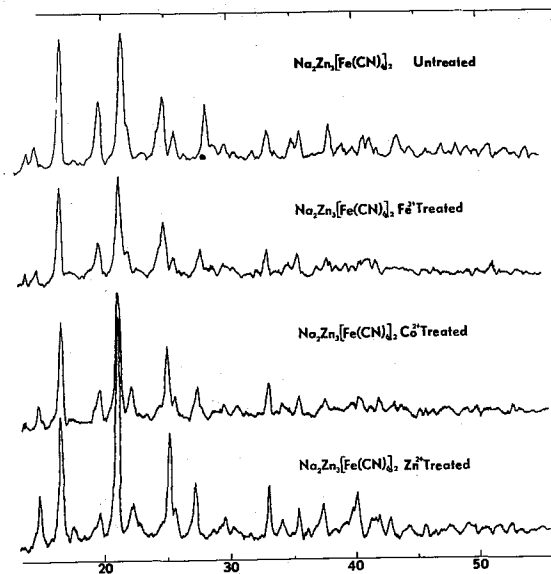
最初、FeZr と NaFeZn の沈殿を粉末にして固めようとしたがうまくいかなか

第1表 NaFeZnに対する吸着率

海水中の核種	ふりませ時間		
	5分	30分	24時間
^{59}Fe	99.3	99.3	99.5
^{60}Co	98.3	98.1	98.0
^{65}Zn	99.7	99.6	99.7
^{144}Ce	91.0	92.0	95.7
^{95}Zr	74.8	90.7	96.7
^{137}Cs	99.0	99.4	99.3

(3) NaFeZnの吸着前後のX線パターン

前記の実験で水溶液および海水中の ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn などの吸着速度が ^{137}Cs の吸着速度と同じように早いことが分かった。NaFeZnは非常に細かい粉末であるため、結晶形の変化はX線廻折法(粉末法)によるほかない。0.1M Fe^{2+} , 0.1M Co^{2+} , 0.1M Zn^{2+} 溶液中で NaFeZnとふりませ、吸着飽和させて乾燥した粉末のX線



パターンの図のように、いずれも吸着の前後でほとんど変わらなかった。以上の実験結果から ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn の吸着速度の早いのは、Csの場合と同じように吸着によってNaFeZnの結晶形が変わらないためであると考えられる。

つた。A液とB液と混合してFeZrの流殿を作り、これにNaFeZnを加えて吸着体の調製を試みたが、均質な吸着体を作ることができなかつた。そこでB溶液にNaFeZnを加えて、A液を加えて一定のメッシュサイズの吸着体を作る方法に切りかえた。この方法で作った吸着体は均質でカラム法の使用に耐える吸着体である。

(4) カラム法の吸着体としての利用

前述の方法で調製したフェロシアン化亜鉛・フェロシアン化ジルコニウム(100-200メッシュ)5gをカラムにつめ、塩濃度の高い溶液として使った海水中に ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn を加えカラムに流した。その結果海水1l中のこれ

I. S. Kawamura, H. Kuraku and K. Kurotaki, Anal. Chim. Acta 49, 317 (1970)

(現 研) ○稲荷田萬里子, 林岡栄毅, 島村 晃

化学的あるいは生物学的研究においてトレーサーとして有用な ^{133m}Ba を製造する目的で, 理化学研究所の160-cmサイクロトロンで $^{133}\text{Cs}(d, 2n)^{133m}\text{Ba}$ の核反応を行なわせ ^{133m}Ba を製造し, ^{133m}Ba をセシウムターゲットから無担体で分離する方法を考案し確立した。従来, 無担体状態の ^{133m}Ba の分離法として M.H. Kurbator, Fu-chun Yu¹⁾らが塩化セシウムに重陽子を照射して塩酸に溶解し, 3価の鉄を加えて pH10 の溶液からバリウムを共沈法により沈殿させ, 再沈殿を繰返したのち pH5.4 の溶液から鉄とバリウムの分離を行なっているが, この方法は操作に長時間を要する上に回収率も良くないという欠点がある。著者らは溶媒抽出法を用いて ^{133m}Ba とセシウムから分離する方法を考案し検討した結果, 短時間で満足すべき放射化学的純度の ^{133m}Ba を収率よく分離することができた。

実験および結果: 予備実験として ^{133m}Ba と ^{134}Cs をトレーサーとして使用し抽出分離法を検討した。 ^{133m}Ba は現研の160-cmサイクロトロンで CsCl に重陽子を照射したものから M.H. Kurbator らの方法で ^{133m}Ba を分離して使用し, ^{134}Cs は輸入したものを使用した。また, ^{134}Cs と ^{133m}Ba をトレーサーとして1%クペロン-TBP-HCl系, 0.1M TTA-TBP-HCl系および1%クペロン-0.1M TTA-TBP-HCl系におけるそれぞれの分配係数を濃度で測定した。pH1.1~5.0までの塩酸溶液に1%になるようクペロンを加え, 一定量の ^{133m}Ba を加えて共沈つきメスシリンダーに各々2.5 ml とり, 有機相として TBP, あるいは0.1M TTA-TBPを2.5 ml ずつ加えて1分間はげしくふりまぜたのち, 遠心分離器で二相を分離した。二相から一定量の溶液をとり, 井戸型シンチレーションカウンターで放射能を測定し, 分配係数(D)を測定した。一方セシウムについて同じ条件のもとに分配係数(D)を求めた。結果は

Fig. 1 に示す通りで, バリウムは1%クペロン-TBP系あるいは0.1M TTA-TBP系において分配係数は低い値を示すが, 1%クペロン-0.1M TTA-TBP系抽出の場合には pH3.1 の塩酸濃度で D値31.9を示す。一方セシウムは同じ条件で 2.9×10^{-3} の値を示した。この条件において両イオンの分離が可能であることがわかった。つぎに TTA の量と抽出率の関係を明らかにバリウムの最大抽出率を得るための TTA の量を求める実験を行なった。pH3 塩酸-1%クペロン溶液においてバリウムの量を一定にし, TTA の添加量を覚えて溶解した TBP を加えて1分間はげしくふりまぜたのち放射能を測定してバリウムの抽出率をしらべた。モル比法によつて測定した結果バリウムの最大抽出率を得るためにはモル比でバリウム1に対し TTA を2

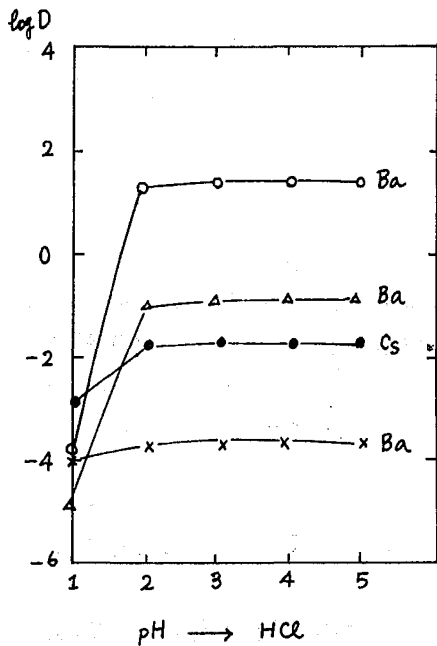


Fig. 1 Distribution of Ba and Cs
 ○●, 1% cup.-0.1M TTA-TBP system
 △, 1% cup.-TBP system
 ×, 0.1M TTA-TBP system

以上添加する必要のあることが示された。すなわちクペロン溶液においてバリウムの TTA 錯体はバリウム 1 に対し TTA 2 の組成で TBP に抽出されたことがわかった。つぎにバリウムを有機相から逆抽出する方法を検査した。その結果、有機相の 2 倍量の 1:1 硝酸溶液で 1 分間ほげしく振りまぜれば 1 回の逆抽出で 99% 以上が水相に回収されることがわかった。つぎに本実験として塩化セシウム 200 mg を 10 μ のアルミニウムはくにかき、蒸餾水冷却ターゲットホルダーに取りつけ、16 MeV の電子線を 50 μ のアルミニウムはくの窓を通して真空中で 30 分間照射した。ビーム電流は 1~2 μA の強さであった。ターゲットは照射後約 5 時間放置して ^{133m}Ba の減衰を待ち、pH 3 塩酸 1% クペロン溶液 10 ml に溶解し、分液ロートに移し、0.1 M TTA-TBP 10 ml を加えて 1 分間ほげしく振りまぜて有機相に ^{133m}Ba を抽出分離した。暫く静置して二相を分離し 2 回

抽出をくり返した。有機相に pH 3 塩酸 1% クペロン溶液 10 ml を加えて 1 分間振りまぜて洗浄し、抽出された微量のセシウムを除き、有機相に 1:1 硝酸 40 ml を加えて 1 分間振りまぜて水相にバリウムを逆抽出した。水相にクロロホルム 10 ml を加えて振りまぜて微量の TBP を取り除いたのち水相に 60% 過塩素酸 5 ml を加えて蒸発乾固し、有機物を分解し精製した。バリウムのフラクションについて 4004 チャンネル波高分析器により γ 線スペクトルを測定した結果、^{133m}Ba の文献値と一致する光電ピークを得た。

また半減期を測定した結果 32.9 hr の ^{133m}Ba の半減期に一致し、ごく微量の ¹³³Ba (7.2 y) とみられる放射能がみとめられ満足すべき放射化学的純度で ^{133m}Ba が得られたことがわかった。回収率は 95% 程度であった。以上述べたように、簡単にかつ迅速に ^{133m}Ba を無担体で分離することができた。

* サイクロトロンターゲットより無担体 RI の調製 (VI)

1) M.H. Kurbator, Fu-Chun Yu and J.D. Kurbator, J. Chem. Phys. 16, 87 (1948)

銅-ジチゾン錯体によるポロニウムとビスマスの分離

2A-3

静大理 ○波多江一八郎・菅沼英夫・篠田恭雄

(緒言)

ジチゾン四塩化炭素溶液はポロニウムの抽出定量に便利に利用できるが、極微量のビスマスも低いpH領域において同時に抽出されるため、天然の放射壊変系列の核種を含む試料を取扱う場合には極めて都合が悪い。そこで酸性領域におけるその安定度がポロニウムとビスマスの中間にあると考えられる銅-ジチゾン錯体を用いて両者の分離を試みたところ、満足すべき結果が得られた。

(実験)

^{210}Po はRCC製のものを、 ^{210}Bi は同じくRCC製の ^{210}Pb からミルクキングによりイオン交換分離したものをを用いた。すべての試薬ならびは蒸留水中に存在する極微量の不純物に対しては特に細心の注意を払った。

抽出には50ml.シリンダー型分液ロートを用い、分配平衡の成立後 CCl_4 層の一定量または全量をステンレス製試料皿に取り温風機により乾燥後放射能を測定した。

抽出に用いた $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ 溶液は、当量より過剰の Cu^{++} を既知濃度の $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CCl}_4$ 溶液により抽出し、水で数回洗浄したものをstock soln.とした。なおこの溶液は着色ビン中約2週間にわたって有効に使用できた。

(結果)

1) 銅-ジチゾン錯体の最適濃度

予備実験の結果から $^{210}\text{Po}/3\% \text{HNO}_3$ 溶液20ml.に、種々の濃度の $\text{Cu}(\text{HDz})_2/\text{CCl}_4$ 溶液1ml.を加えて1.5分向子りませで抽出を

おこなった結果を表1.に示した。表からわかるように $\sim 2 \times 10^{-5}$ mole/l.あたりから抽出率はだんだん低下する。 $\sim 8 \times 10^{-5}$ mole/l.程度が最適の濃度であると思われる。

2) 抽出時の水相の最適pH

^{210}Po を含む水相の HNO_3 濃度を変化させて抽出率を調べた結果を図1.に示す。 $3\% \text{HNO}_3$ ($\sim 0.7\text{N}$)において抽出率が最大となった。用いた $\text{Cu}(\text{HDz})_2/\text{CCl}_4$ の濃度は 7.8×10^{-5}

表1. $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ 濃度による Po 抽出率の変化

$\text{Cu}(\text{HDz})_2/\text{CCl}_4$ 濃度 (mole/l.)	1回目の抽出率 (%)	5回抽出の合計 (%)
1.57×10^{-4}	85.2	90.6
7.87×10^{-5}	91.3	94.7
3.94×10^{-5}	88.5	92.3
1.97×10^{-5}	84.1	89.3
9.84×10^{-6}	67.6	79.6
7.16×10^{-6}	53.7	—
6.56×10^{-6}	48.7	—
5.62×10^{-6}	45.1	—
4.92×10^{-6}	44.1	—
2.46×10^{-6}	10.7	—

mole/l. のもので、毎回 1ml を用いて 5 回抽出したものの合計をそれぞれプロットした。(210Bi については後記)

3) くりませの時間

1 分間のくりませでほぼ分配平衡に達し、1 分半で充分であることがわかった。

4) 放射能測定試料の自己吸収

210Po は α 放射能を測定するために、試料の自己吸収の検討をおこなった。
~4 × 10⁻⁵ mole/l. のうすい Cu(HDz)₂ 溶液を用いて 210Po を抽出したものを試料皿に重ね

て行った結果、本溶液 16ml を使用しても自己吸収の影響は全く環われず、本研究における最適の実験条件はこれより約 1/6 の濃度で行うので全く無視してよいことがわかった。

5) ビスマスおよび鉛による妨害の検討

水相に Bi および Pb を 0~10 mg までの範囲で加えて 210Po 抽出をおこなった結果、何れも全く妨害がないことがわかった。

6) 共存銅イオンの影響

Cu(HDz)₂ による Po の抽出は酸性溶液における両者の錯体の安定度の差によるものと考えたので、共存する Cu⁺ が高濃度になるとかなりの妨害を及ぼすものと思われる。実験の結果を表 2. に示した。Cu⁺ 60ppm 位から僅かに影響が現われ始め、1,300ppm で抽出率はほぼ 50% となることがわかった。

表 2. Po の抽出率におよぼす Cu⁺ の影響 (1 回抽出)

Cu ⁺ 濃度 (ppm)	Po 抽出率 (%)
0	91.6
63	89.9
130	86.5
630	67.1
1,300	51.9 50.9
13,000	17.2

なお一般の天然試料では ppm オーダーであるので無視することができる。

7) ビスマスの抽出率

以上述べた実験条件で 210Bi を抽出したところ、図 1. に併記したように 3% HNO₃ 酸性溶液から抽出をおこなえば Po と Bi の分離は完全である。

なお古い 210Pb 試料溶液について 3% HNO₃ 溶液から Cu(HDz)₂/CCl₄ 溶液で 210Po を抽出し、つぎに H₂Dz/CCl₄ 溶液により pH ~ 3 で 210Bi を抽出すれば、水相には 210Pb のみが残留する。これは NH₄OH-KCN 系から同じく H₂Dz/CCl₄ によって抽出することができる。これらの実験例について満足すべき結果が得られた。

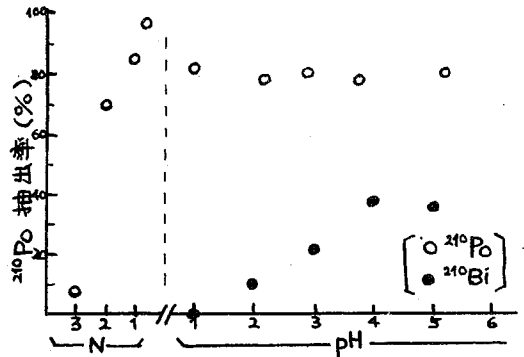


図 1. pH と 210Po 抽出率の関係

過塩素酸ナトリウムと各種1価アニオンを含む水溶液中の
ベリリウム-7の溶媒抽出

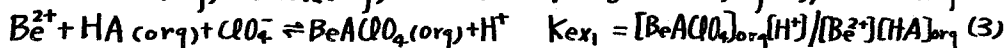
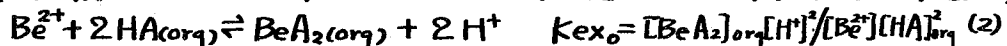
(東京理大・理) ○小松 優, 坂入三男, 関根達也

トレーサー濃度のベリリウム(II)の化学的挙動を知ることは、分析化学的観点からもこの金属を用いる諸過程における安全確保の点からも重要である。本研究は、従来比較的遅い反応であるとされていたBe(II)のキレート剤による抽出を既に報告した速度論的なデータに基づいて、MIBK-過塩素酸ナトリウム溶液系の使用によって解決し、この金属イオンの Cl^- , Br^- , NO_3^- , SCN^- 錯体の生成平衡を液-液分配法で測定したものである。

実験 実験はすべて25°Cの恒温槽で行なった。20 mlの共栓付遠心管にキャリアフリーのベリリウム-7と13.13の濃度のリガンド(L)を含む4.0Mの $\text{Na}(\text{L}, \text{ClO}_4)$ およびTTAのMIBK溶液あるいはTBPのヘキサン溶液を加えて-振盪とうし、遠心分離後各相の一定量をピペットで試験管に移し、ウェル型シンチレーションカウンターで放射能を測定した。また水相の一部をとり電位差法で水素イオン濃度を測定した。錯形成の測定にあたっては、水素イオン濃度は $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Mに保った。得られた放射能の強度から、分配比を次のように計算した。

$$D = [\text{Be(II)}]_{\text{org, total}} / [\text{Be(II)}]_{\text{total}} = (\delta \text{ cpm per ml. org}) / (\delta \text{ cpm per ml. aq.}) \quad (1)$$

数式的取扱 抽出剤HAによる過塩素酸定イオン溶液中の Be^{2+} の抽出は



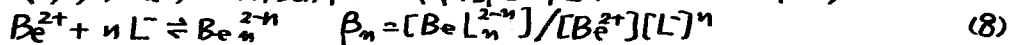
これらの平衡を考えると、式(1)で与えた分配比は次のように表わされる。

$$D = ([\text{BeA}_2]_{\text{org}} + [\text{BeA}(\text{ClO}_4)]_{\text{org}} + [\text{Be}(\text{ClO}_4)_2]_{\text{org}}) / [\text{Be}^{2+}] \quad (5)$$

$$= K_{\text{ex}_0} ([\text{HA}]_{\text{org}} / [\text{H}^+])^2 + K_{\text{ex}_1} ([\text{HA}]_{\text{org}} / [\text{H}^+]) + K_{\text{ex}_2} \quad (6)$$

$$D ([\text{H}^+] / [\text{HA}]_{\text{org}})^2 = K_{\text{ex}_0} + K_{\text{ex}_1} ([\text{H}^+] / [\text{HA}]_{\text{org}}) + K_{\text{ex}_2} ([\text{H}^+] / [\text{HA}]_{\text{org}})^2 \quad (7)$$

もし有機相中に BeA_2 のみが分配する実験条件を用いれば、次のように水相内におけるベリリウム(II)とLの錯体の生成平衡を測定することが出来る、



式(2)と(8)と(5)に代入すると、リガンド濃度が[L]の場合次の関係が得られる。

$$D ([\text{H}^+]^2 [\text{HA}]_{\text{org}}^2 K_{\text{ex}_0}) = (1 + \sum \beta_n [\text{L}]^n)^{-1} \quad (9)$$

水相内の基荷錯体 BeL_2 がTBP(濃度一定)を含む有機相に抽出されるときは、

$$D = [\text{BeL}_2]_{\text{org}} / ([\text{Be}^{2+}] + [\text{BeL}^+] + [\text{BeL}_2] + \dots) \quad (10)$$

ここで中性錯体の分配定数, $K_{DM} = [BeL_2]_{org} / [BeL_2]$ と、式(8)を用いて、

$$D[L]^{-2} = K_{DM} \beta_2 / (1 + \sum \beta_n [L]^n) \quad (11)$$

結果と考察 得られた結果は次のように要約することが出来る。(i) 過塩素酸ナトリウム溶液中の Be^{2+} は、TTA を含まない MIBK 中にもかなり抽出される。(ii) 従って、このような水溶液から TTA を含む MIBK への $Be(II)$ の抽出(図1)には、式(5)~(7)を用いなければならぬ。得られた抽出定数を表 I に示す。

(i). K_{ex0} および K_{ex2} から数学的に計算した混合錯体の抽出定数は、実験的に得られたものの約3倍である。(ii). 0.1 M TTA-MIBK 溶液を用いる時 $[H^+] \leq 10^{-2} M$ の範囲では、有機相中には BeA_2 のみが抽出されると考えてよくこの条件では、式(9)を用いて水相内錯体の安定度定数を定めることが出来る。(表 II) (iii). 1 から 10 から、 I^- , SCN^- の系では、リガンドを含む錯体の抽出によつて、式(9)の適用は困難である。(iv). 一オキソ配位を含むハキサン中への $Be(II)$ の抽出は、 SCN^- 系においてのみ顕著で他の系では非常に小さい。(図2) (v). 抽出された $Be(SCN)_2$ 錯体は、TBP の3分子によつて水和されたり、その抽出定数, $K_{DM} = [BeL_2]_{org} / [BeL_2]$ は、0.2 M TBP で $10^{1.71}$ である。また図2のデータを式(11)を用いて解析し、安定度定数を得ることが出来る。(表 II)。

これらの結果から次のように結論される。(i) 他のアルカリ土類イオンがこれらとはほとんど錯体を作らないのに反し、 Be^{2+} が極めて不安定なから錯体を作るのはそのイオン半径が小さいためであろう。(ii) このように不安定な錯体である、 $Be(II)$ の抽出には大きな影響を及ぼす。例えば図2にみられる抽出は、 β_1 , β_2 が小さくても、 K_{DM} が大きいために可能となる。

(iii) TTA-MIBK による Be^{2+} の抽出速度は、同一水相から TTA- CCl_4 への抽出よりかなり大きい。この事実と上記の $Be(ClO_4)_2$, $BeA(ClO_4)_2$ の抽出には、関係があるように思われる。

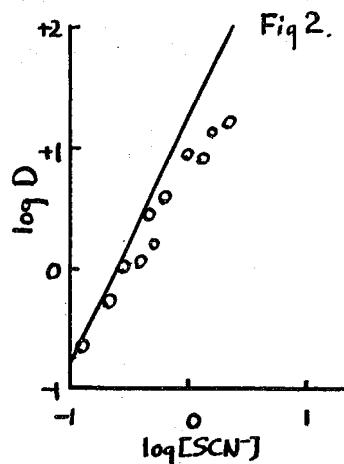
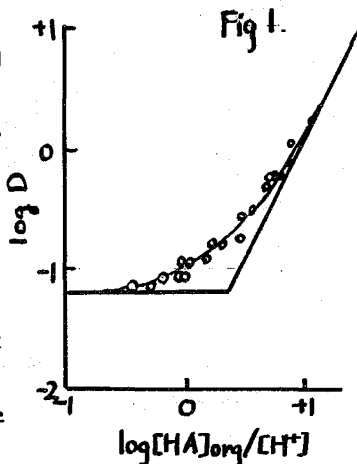


表 I. TTA による Be の 4.0 M $Na(ClO_4)$ から MIBK への抽出。

$\log K_{ex0}$ (式(2))	-1.80
$\log K_{ex1}$ (式(3))	-1.64
$\log K_{ex2}$ (式(4))	-1.16

表 II. 4.0 M $Na(L, ClO_4)$ 中における $Be(II)$ 錯体の安定度定数。

リガンド	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SCN^-
$\log \beta_1$	-0.35	-0.70	-0.63	-0.16
$\log \beta_2$	-0.70	-0.80	—	-0.60

陰イオン交換樹脂による放射性スズおよびアンチモンの分離
および精製

(静大理) の神原 富彦・末満利男

(1) 緒言: 輸入した processed unit の ^{113}Sn 中に可成りの量の ^{125}Sb が含まれていた (第14回放射化討論会発表)。*Sn および *Sb の混合物から両者をそれぞれ塩化物の塩酸溶液の形の RI として分離精製する方法を考へ立つことは重要であると考えられた。陰イオン交換樹脂である Dowex-1 (RCL型) を用いて両者の分離が検討されたが *Sn の溶離に HCl + HF が用いられ好しくない。弱塩基型の陰イオン交換樹脂である Amberlite CG4B (RCL型) に対するいろいろな元素の塩酸溶液からの K_d 値が最近星田らにより報告された (Anal. Chem. 40, 1503 (1968))。これでは Sb $^{5+}$ に対する K_d 値が求められていたものでこれについて検討した。その結果 Sn IV と Sb $^{5+}$ とを HCl 溶液から Amberlite CG4B により分離精製できると考えられ、カラム法により両者の分離を試みた。

(2) 実験および結果

(2.1) HCl 濃度と K_d 値の関係: Amberlite CG4B (RCL型, 50~100 mesh) を用い、バッチ法により HCl 濃度の变化に対する $^{124}\text{Sb}^{5+}$ および $^{125}\text{Sb}^{5+}$ (^{125m}Te) についての K_d 値の变化する関係を求めた。その結果は、星田らの結果とともに

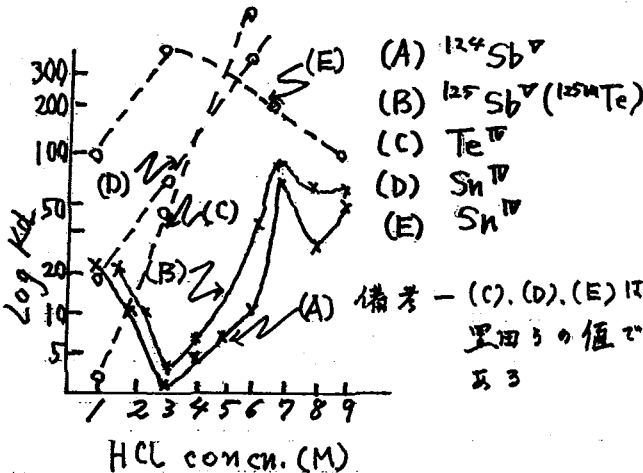


Fig. 1 に示すとおりである。Fig. 1 の曲線 (D) から Sn IV の 3MHCl における K_d 値は約 90 で、 $^{124}\text{Sb}^{5+}$ および $^{125}\text{Sb}^{5+}$ (^{125m}Te) の K_d 値は 5 以下であり、カラム法によりこの樹脂を用いて *Sn IV および *Sb $^{5+}$ を分離できることが期待できた。なお $^{124}\text{Sb}^{5+}$ と $^{125}\text{Sb}^{5+}$ (^{125m}Te) との K_d 値の差は僅か曲線 (A) および (B) の関係からみられたが、これは ^{125m}Te の差によると考えられた。

(2.2) カラム法によるスズとアンチモンの分離: 前記とおなじ様子を繰り返したカラム (0.8×13 cm) を作り、R-CL型としたものを3MHCLで十分に洗った。10 ml の ^{125}Sb 溶液 (3MHCL) をカラムに加えた後、50 ml の3MHCLで順次溶離しを (流速0.7 ml/min)。溶離液の各5mlについて計数した結果、Fig 2(A) によく似た溶離曲線が得られた。全標にして ^{125}Sb ($^{125\text{m}}\text{Te}$) についてもおなじような結果が得られた。

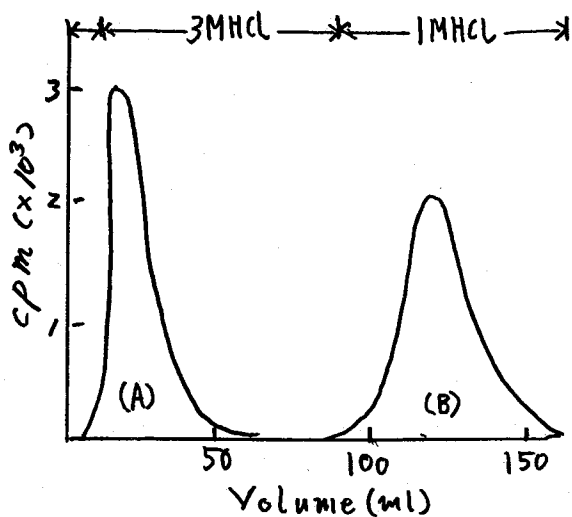


Fig 2: ^{125}Sb ($^{125\text{m}}\text{Te}$) と ^{113}Sn との分離

全標にして輸入した ^{113}Sn (^{125}Sb を含む) の3MHCL溶液10 ml をカラムにいれ、Fig 2 のように3MHCL、1MHCLと順次に溶離した結果、 ^{125}Sb ($^{125\text{m}}\text{Te}$) に相当するフラクション(A) と ^{113}Sn のフラクション(B) とに分離できた。なお(A) は放射化学的純度99.9%以上で、(B) は98%であった。(B) については $^{125\text{m}}\text{Te}$ の少量の混入が推定できた。

フタロシアニン亜鉛のチラルドチャルマ-法による高比放射能
 ^{65}Zn の分離について

(原研) ○高橋 智子 黒沢 清行 田中 吉左右 天野 勉

1. 目的: チラルドチャルマ-法を利用する定常的な Rf 製造の問題又は高い収率で、高比放射能の製品を得るところにある。 ^{65}Zn は半減期が長い(245日)ため、長時間、高い中性子束の照射が必要であり、このような場合にはチラルドチャルマ-法においても再結合反応による収率の低下や、放射線によるターゲット物質の分解の問題を不可避とする。フタロシアニン亜鉛のチラルドチャルマ-効果に関してはB. R. Payneら⁽¹⁾⁽²⁾の報告があるが、讀者らはワンバッチ当りミリキュリレベルの高比放射能 ^{65}Zn の調製を想定して、高い中性子束で長時間照射したフタロシアニン亜鉛について ^{65}Zn の分離をふこなった。この分離法として酸溶出法、濃硫酸溶解法を比較検討した。

2. 実験: ターゲットとして α 形フタロシアニン亜鉛を用いた。フタロシアニン亜鉛はフタロジトリルと亜鉛粉末の混合物を 270°C に加熱して調製した粗製塩を温水と温かいエタノールで洗浄し、濃硫酸に溶解し、ついで氷水中に滴下して生じた沈殿を 2N 水酸化カリウムの溶液で処理して精製品としたものである。精製したフタロシアニン亜鉛はX線回折により結晶形を確認するとともに、濃硫酸と過塩素酸で分解し亜鉛含量を求め、この結果から生成物がフタロシアニン亜鉛であることを確かめた。

中性子照射はJRR-2, VT孔やJRR-3, VR孔でそれぞれ280時間まで照射した。熱中性子束は最大 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ であった。

分離法は、遠隔操作法がフタロシアニン銅で確立されている濃硫酸溶解法、また遠隔操作上これとほとんど差のない希酸による溶出法の両者を検討した。濃硫酸溶解法では照射したターゲットを濃硫酸に溶解したのち氷水中に滴下し、沈殿をろ別する。溶出法は照射したターゲットを濃度の異なる酸溶液に17分浸し、室温で、あるいは加熱して放置したのちろ別する。沈殿と溶液中の ^{65}Zn の放射能をγ線スペクトロメーターにより測定し収率を求めると同時に溶液中の亜鉛の定量をふこなない、比放射能を求めた。

亜鉛はジチオンによる吸光光度法を用いて定量した。

3. 結果と考察: 結果の一部を表に示した。 ^{65}Zn の収率はこゝでふこなった最大全中性子数($2 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$)の条件下でも十分高い値を与えることがわかる。溶出法のばあい、室温では溶出液の酸の濃度の影響が少いのにたいし、加熱すると収率、亜鉛量とともに変化量が大きくなる傾向がみられる。一方濃硫酸溶解法では

⁶⁵Znの収率は高いが同時に溶液中の亜鉛量も高くなっている。未照射フタロシアニン亜鉛の処理の結果から亜鉛溶出率は、溶出法では～0.1%、濃硫酸溶解法では～0.5%という結果が得られ、表中の亜鉛溶出率が高い値を示していることは、中性子照射中の放射線や熱による分解がその原因と考えられる。フタロシアニン銅から⁶⁴Cuを分離した結果えられた銅溶出率の値はフタロシアニン亜鉛よりも若干低い(～10%)。照射条件の相違にもとづく⁶⁵Znの収率、亜鉛溶出率について、とくに溶出法、濃硫酸溶解法で得られた結果の差異について検討した結果を報告する。

ターゲット	分離法	酸濃度	照射孔	全中性子数 $\frac{1}{cm^2}$	収率 %	リテンション %	溶出率 %
フタロシアニン 亜鉛	溶出法	硫酸 0.01N 室温	JRR-2 VT-4	1.8×10^{19}	33	67	5.6
フタロシアニン 亜鉛	溶出法	硫酸 2N 室温	JRR-2 VT-4	1.8×10^{19}	42	58	4.7
フタロシアニン 亜鉛	溶出法	硫酸 2N 90°C	JRR-2 VT-4	1.8×10^{19}	56	44	7.2
フタロシアニン 亜鉛	溶出法	硫酸 4N 室温	JRR-2 VT-4	1.8×10^{19}	44	56	6.9
フタロシアニン 亜鉛	濃硫酸 溶解法	濃硫酸	JRR-2 VT-4	1.8×10^{19}	68	10	19
フタロシアニン 亜鉛	濃硫酸 溶解法	濃硫酸	JRR-2 VT-4	2.1×10^{19}	79	8.5	34
フタロシアニン 銅	濃硫酸 溶解法	濃硫酸	JRR-2 VT-4	1.6×10^{19}	41	59	1.4

- 1.) B. R. Payne, P. Scalgill, G. B. Cook; UNESCO Intern. Conf. Paris. 1957
2, 157 (1958)
- 2.) D. J. Apers, F. G. Dejehet, B. S. van Oustryed' Ydewalle, P. C. Capron;
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 927 (1962)

2A-7 ルーテオ塩によるアクチノイド硫酸錯体の沈殿
 (第3報) ウラン, ネプツニウム, フルトニウム, アメリシウム
 の VI 価・硫酸錯体の沈殿

(原研) 上野 馨 ○星 三千男

ウラン(VI)の硫酸錯体のルーテオ塩による沈殿, $\{[Co(NH_3)_6]HSO_4\}_2[UO_2(SO_4)_3] \cdot 5H_2O$ の生成は, ウラン(VI)を含む硫酸アンモニウム溶液に, ルーテオ塩を加えることによって簡単に得られる。

アクチノイド元素でVI価の酸化状態を示すネプツニウム, フルトニウム, アメリシウムにおいても同じような沈殿が得られ, それらは組成分析, X線回折による結晶系の決定, 炭酸ナトリウム溶液に溶解して測定された吸収スペクトルからウラン(VI)の化合物と類似のものであることが確かめられた。

実験と結果

希硝酸中の約1mgのVI価のネプツニウム, フルトニウム, アメリシウムは硝酸銀と過硫酸アンモニウムの酸化剤を使用し, 80°C以上に1時間加温することによって得た。

VI価のアクチノイド元素の溶液と2Mの硫酸アンモニウム溶液 0.15 ml, 更にルーテオ塩の溶液 (0.05Mの $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$) 0.25 mlを加えて, 沈殿を生成させた。この場合の全容積は1mlであった。

沈殿のなかの, ヘキサアンミンコバルトイオン, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ は 475 m μ における吸光光度法, 硫酸イオンは, 硫酸バリウムとして沈殿させた後に, EDTAに溶解し, 亜鉛を用いての逆滴定法, ネプツニウム, フルトニウム, アメリシウムは放射化学的方法により定量した。結果は表1に示す。

表1. 組成分析
 メタルを1とした場合のモル比を表わす。

	ヘキサアンミン コバルト $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	メタル Me	硫酸根 SO_4^{2-}
ウラン化合物	2	1	5
ネプツニウム 化合物	2.1	1	5.2
フルトニウム 化合物	2.1	1	5.1
アメリシウム 化合物	1.7	1	5.2

X線回折は粉末の試料をガラスのキャピラリーに詰め, 理学電機製の装置により行った。これらの沈殿はダイヤモンド型の立方晶系に属するものであり, 格子定数は, ウラン化合物 10.80 Å, ネプツニウム化合物 10.74 Å, フルトニウム化合物 10.71 Å, アメリシウム化合物 10.74 Å の値とそれぞれ得た。

これらの沈殿は、炭酸ナトリウム溶液にはよく溶ける。炭酸ナトリウム溶液中に溶かして測定された吸収スペクトルは、プルトニウム、アメリシウムの場合今まで炭酸イオンの存在下で測定された、VI価の状態のスペクトルとよく一致している。ネプツニウムの吸収スペクトルは文献値はまだ見い出せないでいるが、以上の実験結果から判断して、VI価の吸収スペクトルであると考えて、さしつかえないと思われる。

得られた吸収スペクトルは図1に示す。

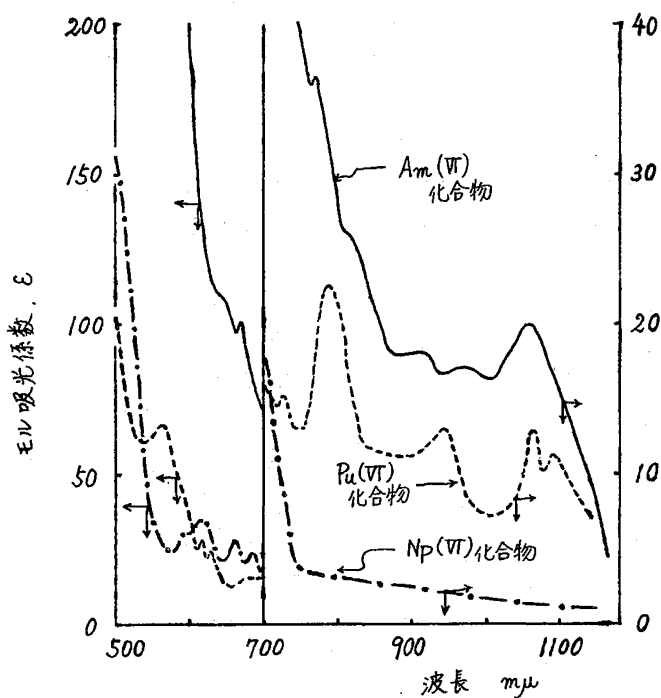


図1. 炭酸ナトリウム溶液中のネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム化合物の吸収スペクトル

ピロジンを沈殿剤とする鉄共沈法による
海水中の放射性生核種の分析(その1)

名工試 *公衆衛生院 **放医研

○甲田善生 岩島清* 小柳卓** 渡利一夫**
伊沢正実**

(目的) 原子力発電所などの原子力施設から放射性廃液が放出されてお
ける海洋汚染の状況を正確に把握するためには、海水中の放射性核種の分離分析
法をより容易なものに改善しておく必要がある。海水中の放射性核種分析の第1
段階の1つとして、これまでアンモニア水による鉄共沈法が用いられてきたが、
この方法は捕集力が大きい反面、核種の相互分離が良くなく、沈殿の取扱いがや
っかいな欠点を持っている。

鉄共沈法においてアンモニア水の代わりにピロジンを沈殿剤として用いると沈殿
の処理が容易になり、放射化学的分離性が格段に向上することはすでに報告¹⁾²⁾
したが、この方法を海水に適用し、計数効率の高いNaI(TL)を用いるシンチレ
ーションスペクトロメトリーと組合せて、原子力施設から放出が予想される長半
減期核種の各々を容易に分析する方法を確立することを目的とした。

(方法) 今回は核種の相互分離のための基礎的なデータを出すことに主
眼点を置いたため次の様な方法をとった。代表的放射性核種として¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr,
¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr, ¹⁰⁶Ru, ⁶⁵Zn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Coを選び、これらを希塩酸溶液として別々に
100 ml の海水に加え、塩化鉄(III)を添加後、室温でかきまぜながらピロジン溶
液(20% v/v)あるいはその半量を塩酸で中和した溶液(以下、ピロジン-塩酸
ピロジンと略称する)を加えて沈殿を生成させる。時々かきまぜながら1時間以
上放置して沈殿の熟成を待ち、ろ紙を用いてろ過し、洗浄する。ろ液は200 ml
に希釈し、その中から一定量をとり放射能測定試料とする。原液の放射能と沈
殿またはろ液の放射能から各核種の共沈率を計算する。

(結果) ピロジンを用いる鉄共沈法で核種の分離性が期待できる理由と
して次の3つが考えられる。(1)沈殿時のpHを低くかつ一定に保てること(2)ピ
ロジンが幾つかの金属と錯イオンを作ること(3)その他であるが第1の理由と
なる海水のpH滴定の結果を図1に示す。

共沈実験の結果としては、¹³⁷Csと⁹⁰Srは全く共沈しないが、⁵⁹Feは完全に沈殿
する。⁹⁵Zr-⁹⁵Nbはピロジンの添加量を海水100 ml 当り20~1 ml の間に変化
させても共沈率は常に99%以上を示す。^{Fe}2+の量を5~0.5 mg の範囲に変えても
99%以上共沈する。ピロジンの代わりにピロジン-塩酸ピロジンを用いても一様に
99%以上の共沈率を示す。

¹⁴⁴Ceはピロジンを5 ml 以上添加すると99%以上共沈するが、それより添加量が

少ないと共沈率が低下し、ポリジン-塩酸ポリジンを5ml用いると約70%になる。しかし、ポリジンを5ml以上用いれば Fe^{3+} の量を変えても99%以上の共沈率を示し、 Fe^{3+} の量には影響されない。ポリジン-塩酸ポリジンを用いる場合には Fe^{3+} の量が減るとそれにつれて共沈率が下る。 ^{65}Zn はポリジンを20ml使用しても38%しか共沈しないが、ポリジン量を減らすと更に共沈率を減じ、1mlのポリジンでは6%になる。ポリジン-塩酸ポリジンでは0.9%に低下する。 ^{106}Ru は塩化物については96~98%の共沈率を示すが、化学種が変わると共沈率が異なり $RuNO(III)Cl_3$ では52%であった。 ^{60}Co はポリジンを20ml用いても15%の共沈率しか示さず、ポリジン量を2mlにすると6%が共沈し、大部分は溶液中に残る。

以上の結果のうち、各核種についてポリジン20mlを用いたときの共沈率を表1にまとめて示す。

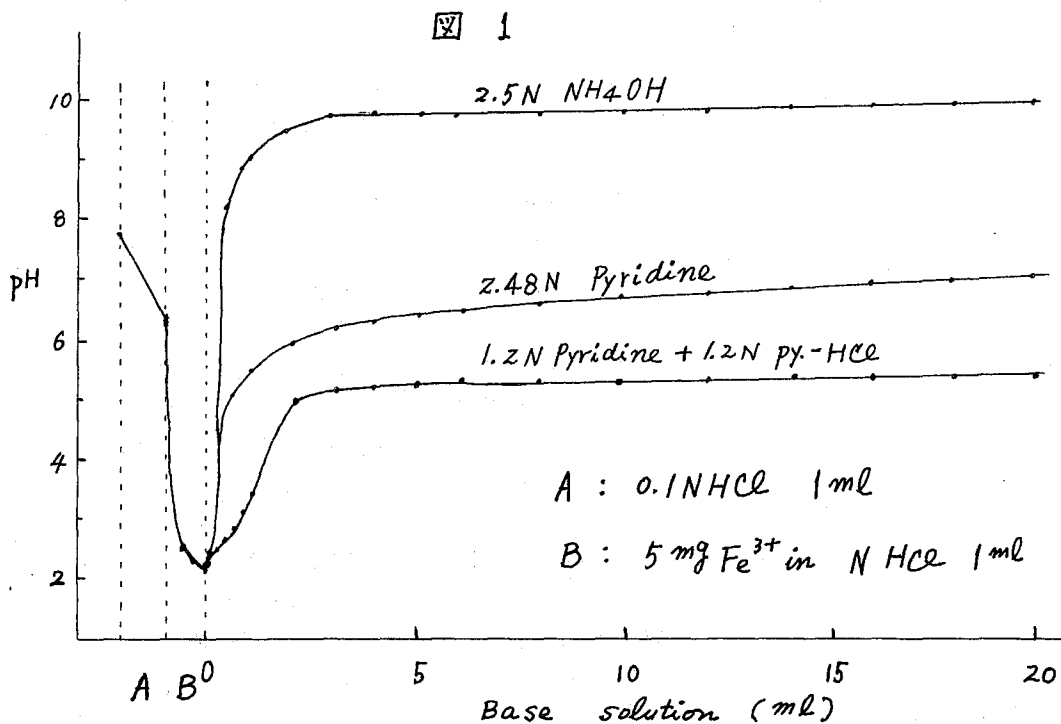


表 1

核種	^{137}Cs	^{90}Sr	^{144}Ce	^{95}Zr	^{106}Ru	^{65}Zn	^{59}Fe	^{60}Co
共沈率(%)	0.0	0.0	99.8	99.8	97.0	38.2	99.7	15.0

(文献) 1) Y. Koda : J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 733 (1963)

2) Y. Koda and S. Takegi : *ibid* 26, 2303 (1964)

東教大理 木村 幹, ○丹伊田 敏, 西井重一, 池田長生

緒言 海洋に放出された放射性核種の化学的挙動を解明し, その移行蓄積について基本的データを得るためには, 実験室規模でのトレーサ実験によるデータの集積とともに, 実土の海洋環境中の放射性核種の挙動を追跡することが必要であり, この後者の目的のためには, これら海洋系試料中の放射性核種の分析法を開発, 確立しておくことが不可欠となる。この観点から, これら試料中まず海水に着目し, その中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析法を検討して先に報告した。これは水酸化ランタンによる共沈濃縮後, 塩酸に溶解, 5%リン酸トリブチル(TBPと略す)—トルエン溶液で抽出する方法である。

今回はこれにひきつづき海砂中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析法を検討しその結果を報告する。

実験 東海村沖の海砂と, その主要成分であるモンモリロナイトおよび石英に ^{95}Zr - ^{95}Nb をバッチ法により海水より吸着後, 分離実験に供した。また適宜, 他の核分裂生成物中の放射性核種をトレーサとして分離の効率を検討した。

結果 検討の結果を総合して, 標準分析法および簡易分析法を開発した。方法の概略を図1および図2にそれぞれ示す。通常土壌中の放射性降下物の ^{137}Cs , ^{90}Sr の分析法では, 塩酸抽出法あるいは硝酸アンモニウム溶液抽出法などが用いられているが, ^{95}Zr - ^{95}Nb については塩酸による抽出率は低いことがわかったので, シュウ酸による抽出法とフッ化水素酸による分解・抽出法をとりあげた。

フッ化水素酸処理法(図1)では, 海砂, モンモリロナイト, 石英ともに97%以上が10N塩酸に抽出される。このあと海水の分析法と同様に5.0% TBPによる溶媒抽出法を適用すればよいが, 鉄が多い場合にはこの抽出率が低下するので, イソプロピルエーテルを用いて鉄などを除去しておく。全体の収率はトレーサを用いて95%以上であるから, 化学収率に対する補正の必要はない。また化学操作の所要時間は~3時間である。

次にシュウ酸溶液抽出法(図2)では, シュウ酸溶液による抽出率は海砂で75~85%, モンモリロナイト65~73%, 石英75~80%であり, 全操作を通じて70±15%の周の収率となる。従って最終測定値に100/70をかけて ^{95}Zr - ^{95}Nb の概略値を求め得ると考えられる。化学操作の所要時間は1~1½時間であり, フッ化水素酸のような薬品を使用しないので, 簡易法として用いられよう。

[Fig. 1 Standard method]

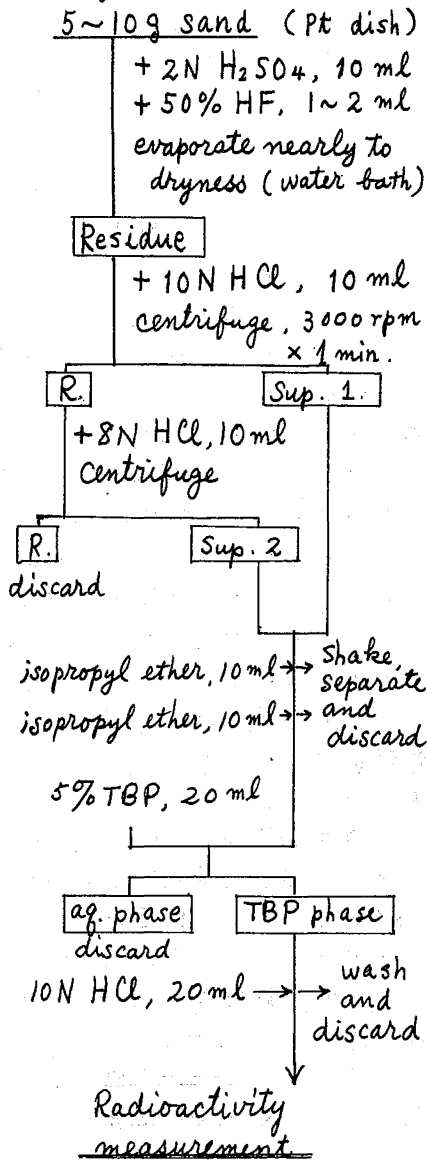


図1 標準分析法

[Fig. 2 Rapid method]

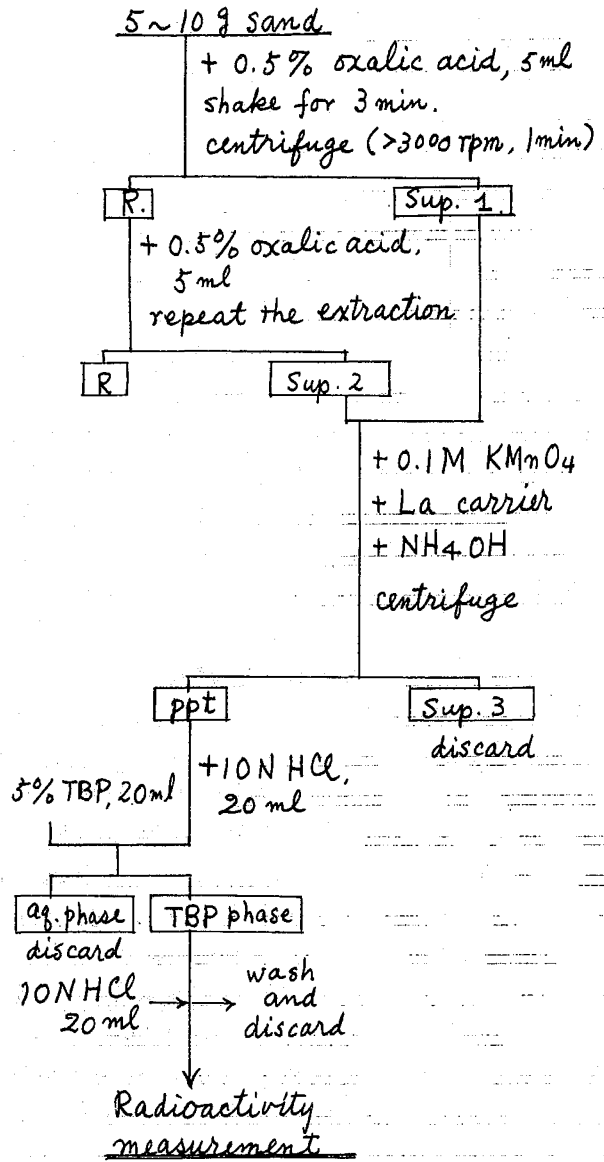


図2 簡易分析法

以上海砂中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの分析法について標準および簡易の二方法を開発した。

放射研

臨海実験場 平野茂樹 小柳卓 佐伯誠道

緒言、核燃料再処理廃液中に含まれて海洋に放出される ^{144}Ce は海藻や魚貝類の肉臓などへの濃縮が著しく、また沿岸の産物に対する吸着が大きいことなどから重要視される放射性核種であるが、その海水中における物理化学的挙動は核爆発実験に由来するものを除けばほとんど知られていない。本報では ^{144}Ce の塩酸溶液を海水に添加しその溶存状態と沈殿生成について検討を加えた。

実験1. 沈澱. 海水は茨城県那珂湊市磯崎海岸で採取しこれを 0.45μ のミリポアフィルターで濾過したものを用了。またPH調整はHClと Na_2CO_3 溶液を用いて行なった。実験試料は ^{144}Ce の塩酸溶液の一定量を海水に添加し、その後PH5.5から8.5までの種類の ^{144}Ce 添加海水を調整し、これを200ml 共栓三角フラスコに入れ振とう器で連続的に振とうした。この海水の一定量をビレットで取り孔径が 0.0μ 、 0.1μ 、 1.2μ および 5μ の四種類のミリポアフィルターで吸引濾過を行なった。このフィルターをガンマ線測定用ポリ試験管に入れ1mlのアセトンを用いてフィルターを溶解した後四時間放置してからガンマ線測定を行なった。沈澱率は次式により求めた。

$$\text{沈澱率}(\%) = \frac{\text{ミリポアフィルター上の放射能計数率(CPM)}}{\text{原海水の全放射能計数率(CPM)}} \times 100$$

実験2. イオン交換. Na型に調整した陽イオン交換樹脂Dowex 50W-X8 1.0gを100ml 共栓三角フラスコに入れこれに濾過実験に用いた海水と同じ方法で調整した海水20mlを添加し一時固振とうした後上澄液1mlを取りポリ試験管に入れガンマ線測定を行なった。分配係数 K_d は次式により求めた。すなわち。

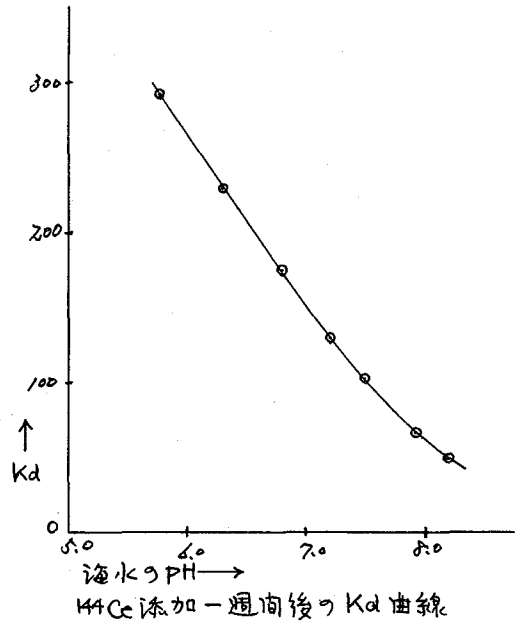
$$K_d = \frac{\text{原海水の全放射能計数率} - \text{上澄液の全放射能計数率}}{\text{上澄液1mlの放射能計数率}}$$

さらにはDowex 50W-X8, Na型 およびDowex 1-X8, Ce型のイオン交換樹脂を各2gずつ内径10mmのカラムに充填しPH調整したRI海水10mlをカラムに通しHClによる溶離を行なった。

実験3. 溶媒抽出. PH8の海水から直接0.5Mオキシネンクロホルム溶液でセリウムが抽出されることを知ったのでConnickらの方法⁽¹⁾を用いて溶媒抽出による海水中のセリウムの溶存状態の推定を行なった。まず実験1と2に用いたと同様にPH5.5～8.5までの段階の ^{144}Ce 添加海水を作る。次は0.5M～0.025Mまでの段階のオキシネンクロホルム溶液を作りこの溶液10mlとPH既知のRI海水10mlを50ml分液漏斗で60分振とう後二相を分離し有機相と水相から各1mlを取り放射

能測定を行ない分配比を求めた。

結果および考察. 水酸化アンモニウムを用いてpH調整を行なった場合、標準海水のpH値 ≈ 8 近傍では ^{144}Ce の沈殿率は僅か数パーセントであり明らかに沈殿が生成すると思われるのはpH9付近からであった。炭酸ソーダでpH調整を行なった海水の場合にはpH6付近で沈殿の生成が始まりpH8.5以上ではほぼ100%沈殿した。また陽イオン交換樹脂でバッチテストを行なった結果 ^{144}Ce の分配係数はpH5.8の290からpH6.4の160まで直線的に下がっており(右図)、pHの上昇と共にセリウムの加水分解の程度が進んでいくことを示しているが、カラム実験ではpH8の海水から陽イオン交換樹脂に定量的に吸着した。pHを一定にしてオキシンの濃度の対数を横軸に、分配比の対数を縦軸に取るとpH5.8では勾配が $2.5 \sim 3.0$ であるがpHが高くなるにつれて勾配は徐々に下がり、pH8付近で勾配が約1となる。以上の結果からpH8付近の海水において塩酸溶液として添加された $\text{Ce}(\text{IV})$ はかなり加水分解を受けているが、 Ce^{3+} 、 CeOH^{2+} 、 $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ および $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 等の化学種が混在していると思われる。



(1) Connick, R.E. and McVey, W.H., J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949)

東教大理 ○木村 幹, 藤本英治, 池田長生

緒言 放射性廃液の海洋放出にあたっては、突さりの放出に先だつて、廃液中の各放射性核種について、その海洋環境中における化学的挙動、移行蓄積の状況を把握しておくことが重要である。この見地から、放射性廃液中にかなりの割合を占めると予想される ^{95}Zr - ^{95}Nb について、海水から魚網、海藻への吸着をしらべて先に報告したが、今回は ^{95}Zr - ^{95}Nb の海砂などへの吸着をしらべた結果を報告し、また先の海藻の場合などと比較考察する。

実験 方法はすべて実験室において ^{95}Zr - ^{95}Nb トレーサを用い、バッチ法によつた。すなわち東海村沖の海砂、久慈川の川砂、海砂中の主要成分であるモンモリロナイトおよび石英のいずれの試料についても、そのある定まった量(例えば0.1g, 0.5g, および1g)を共栓つき三角フラスコまたは遠心沈殿管にとり、東海村沖沿岸水の一定量を加え、さらに ^{95}Zr - ^{95}Nb の既知量を加えて、毎分120回の割合で攪拌させる。一定時間後に遠心分離して上澄海水の一定量を測定管にとり、その放射能を測定した。ここで使用した ^{95}Zr - ^{95}Nb は市販のシュウ酸溶液、およびシュウ酸溶液を硝酸と蒸発乾固をくり返し、最終的に2N硝酸溶液としたものを用いた。一部の試料については脱着をもしらべたが、方法は、吸着実験で得られた ^{95}Zr - ^{95}Nb をその試料に新しい海水の一定量を加え、吸着実験と同様の操作でおこなった。測定には $1\frac{3}{4} \times 2$ インチ型NaI(Tl)シンチレータつき線計数装置を使用した。

結果は吸着百分率(% ads.)および分配比(D_r)の形式で整理した。ここには

$$\% \text{ ads.} = (\text{海砂などに吸着した放射能} / \text{全放射能}) \times 100$$

$$D_r = \text{海砂などの1gあたりの放射能} / \text{海水1mlあたりの放射能}$$

結果 結果の一例を図1に示す。図1はモンモリロナイトを用いた場合で、曲線aはその1g, bは0.5g, cは0.1gをとつた場合である。海水は4mlをとり、これに ^{95}Zr - ^{95}Nb 2N硝酸溶液の1滴を海水20mlに加えたもの1mlを加えて用いた。a, b, c いずれの場合も、5時間ですべて90%以上が吸着し、それ以後の吸着の増加は少い。石英では5時間における値は30~70%であるが、5時間以降の増加はモンモリロナイトの場合のよう小さい。海砂、川砂でもほぼ同様の傾向が見られた。また比較のために海藻(ワカメ)の場合を図2に示す。図2の曲線aはワカメ0.86g, 曲線bは2.57gをそれぞれ用いた場合であるが、a, b はほとんど一致し、ワカメに対する吸着はワカメの重量によらないという

結果となった。これに対して、モンモリロナイト、石英では、試料の重量によるという通常の結果が得られ、また D_r の値も各時間についてはほぼ同様の値となった。また ^{95}Zr - ^{95}Nb シュウ酸原液を用いた場合も硝酸原液を用いた場合と同様な結果が得られた。

考察 モンモリロナイトおよび石英は、実さいの海砂中のものでもないので表面状態が実さいのものとは異なることも考えられる点、また海水の容量が少いから、固体試料からの溶出物などがあった場合はその濃度が大容量の場合に比してかなり高くなる点など、実さいの場合との差異がいろいろ考えられるが、いずれにしても ^{95}Zr - ^{95}Nb の海砂、モンモリロナイト、石英などによる吸着率は高い。

海藻の場合は、海藻重量、ひいては海藻の表面積によらないという結果が出たが、これについては、対応する化学種などについていまだ不明の点も多いため、海水中に吸着率が大きくかつ吸着反応の速やかな化学種と吸着率の小さい化学種とがあり、この吸着率が小さい化学種が時間とともに吸着率の大きい種に変化していくという仮説を立てた。

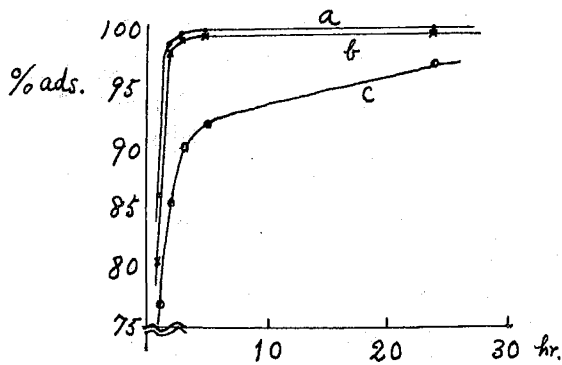


図1 ^{95}Zr - ^{95}Nb のモンモリロナイトへの吸着

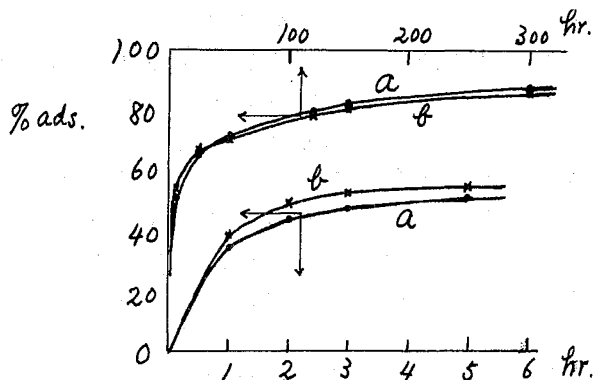


図2 ^{95}Zr - ^{95}Nb の海藻(ワカメ)への吸着

東北大金研 鈴木 進 ○田中 紘一

目的 融解塩系における液-液抽出実験方法の確立、および種々の金属イオンの相互分離の可能性についての知見を得ることを目的とし、先ず B₂O₃-Na₂CO₃/NaCl 系融解塩中における Eu(III), Am(III), および U(VI) の分配比を求めた。

実験方法 あらかじめ融解することによって脱水した B₂O₃ の一定量および十分に乾燥し水分を除去した Na₂CO₃ の一定量を、容量 20 cc の白金ルツボに取り、これを電気炉に入れて温度をゆっくり 900°C に上昇させて融解し、十分にかまきせて均一な溶液を得たのち室温付近まで放冷する。次にこのルツボに、目的の金属イオンを含み溶融固化してある NaCl の適当量を入れ、再び温度をゆっくり 900°C まで上昇させて融解する。約一時間二相をかまきせたのち急冷固化し、二相を分離し、両相の溶質の濃度を求める。分配比 K_d は次式によって求めた。

$$K_d = \frac{\text{酸化物相 1g 中の溶質濃度}}{\text{塩相 1g 中の溶質濃度}} = \frac{\text{酸化物相 1g 中の放射能強度}}{\text{塩相 1g 中の放射能強度}}$$

なお U(VI) の NaCl 溶液は UO₂Cl₂ を用いて約 10⁻³ M/L に調製し、Eu(III) 溶液は natural Eu に ^{152,154}Eu を加えて約 10⁻³ M/L に調製し、また Am(III) については ²⁴¹Am を用いてトレーサスケールの濃度で実験した。Eu(III) および Am(III) についての両相の放射能強度の計測は、井戸型 NaI(Tl) シンチレーションカウンターで行ない、U(VI) については通常の化学分析によって濃度を求めた。

結果および考察 B₂O₃-Na₂CO₃/NaCl 系融解塩における Eu(III), Am(III), および U(VI) の分配比を、酸化物相中の B₂O₃ に対する Na₂CO₃ の濃度の関数として求めた結果を、図 1 に示した。曲線は Na₂CO₃ 濃度の増加に伴って上昇し、Na₂CO₃ 24 モル% 付近で極大に達するがのち減少する。これらの分配曲線の挙動は次のように考えられる。即ち、B₂O₃ は融解状態で網状構造を有する巨大分子を形成し共有結合性が強いので、塩化物相中の金属イオンは B₂O₃ 相中に移行し難い。しかし Na₂CO₃ 等の添加に伴い B₂O₃ の網状構造の B-O-B 結合が切断され、B-O などの陰イオンが生成され、これらの陰イオンが金属イオンとの反応に関与するものと考えられ、したがって Na₂CO₃ 濃度の増加即ちこれらの陰イオンの増加によって分配比が大々くなるものと考えられる。また分配比は Na₂CO₃ 24 モル% 付近以上で減少するが、これは Na₂CO₃ 濃度の増加に伴って、酸化物相と塩相間の相互溶解性が増大するためと考えられる。

次にこれらの金属イオンの分配曲線をそれぞれ比較した場合、Eu(III) と Am(III)

のそれは Na_2CO_3 0~30 モル% の濃度範囲にわたって類似した形を有しているが、U(VI) の分配曲線は Eu(III) および Am(III) のそれらとは多少異なり、特に Na_2CO_3 の低濃度領域における U(VI) の分配比は他の二つの金属イオンのそれに比べて著しく大きく、また Na_2CO_3 の増加に伴う分配比の増加率は他の二つの金属イオンのそれよりも小さい。この現象は 酸化ホウ素/塩系融解塩における金属イオンの抽出機構が、溶媒和効果とイオン交換反応の二つの反応から成り立つとすることによる報告¹⁾と一致するものである。即ち、低濃度 Na_2CO_3 領域においては非極性溶媒とイオン性溶媒への溶解性が抽出機構に大きく関与しており、一般にオキニ金属イオンは金属イオンに比べて酸化物系融解塩に溶解し易いため、U(VI) の分配比は Eu(III) および Am(III) のそれと比べて大きくなる。これに対して、 Na_2CO_3 濃度の増加は B_2O_3 の組成を変化させ、イオン交換反応が抽出機構に大きく影響するため、U(VI) の分配比の増加率は Eu(III) および Am(III) のそれと相違する。

図1からみても、これらの金属イオンの相互分離の可能性は大きくはないが、 Na_2CO_3 の低濃度領域において U(VI) と Eu(III) および Am(III) の分離が、また Na_2CO_3 24 モル% 付近において Eu(III) と Am(III) の分離がある程度出来る。

またこれらの結果から、融解塩系における液-液抽出においてこの実験方法は妥当なものであり、特に融解状態において B_2O_3 と同様に巨大分子を形成している融解リ-酸塩系における金属イオンの二相分配への応用が容易に行なえる。さらに、液-液抽出系における欠点の一つである溶媒の相互溶解性の影響を小さくするためには、塩相の金属イオンの BaO などある種の酸化物への吸着性を利用して溶媒和効果の大きい組成領域を利用することによって可能であり、それに伴って種々の金属イオンの相互分離の可能性も高められるものと考えられる。

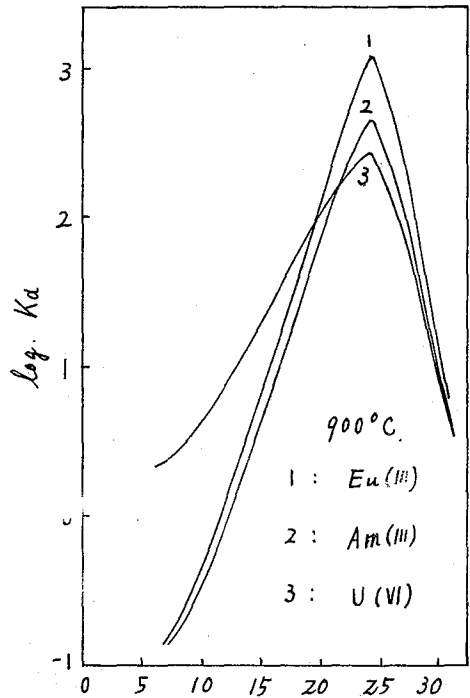


図1. B_2O_3 - Na_2CO_3 相における Na_2CO_3 のモル%

- 1) M. H. Rowell : Inorg. Chem., 4(12), 1802, (1965).
- R. C. Scheidt, et al. : J. Phys. Chem., 69, 1784, (1965).

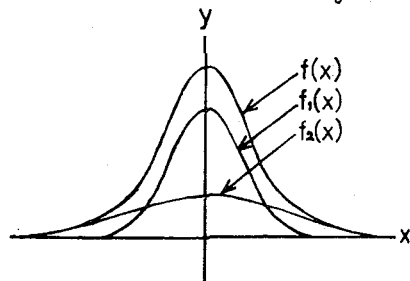
薄層クロマトグラフィにおける展開された試料の形の伝達関数による検討

神奈川県工試 ○ 牧 康行 野尻利明 都立大 村上悠紀雄

薄層クロマトグラフィにおける試料の移動現象は試料(溶質), 展開剤(移動相) 吸着剤(固定相)の三者の相互作用によつてきまる。今、原真にスポットした試料が展開剤によつて吸着剤を移動するというを伝送という見地から考えると、その移動は伝達関数で表現できる。この場合の伝達関数とは、展開前と展開後の試料の広がりのスペクトルの間を結びつける関数として表現できる。この伝達関数は解析してみると様々の因子、即ちクロマトグラフィにおける溶質、移動相、固定相の働きに起因することがわかる。したがつてこれらの伝達関数を解析することによつて、いろいろな因子のクロマトグラフィにおける役割を解明することができると思われる。前回は試料の広がりや移動距離における波形スペクトルの検討について述べたが、今回は伝達関数を求めることを試みた。

前回の研究と今回の伝達関数的検討とは数学的には同じ操作で行える。又、実験操作も同様に、即ち、試料に³²P-正リン酸、展開剤にジオキサン 65, 水 27.5, トリクロロ酢酸 5, アンモニア 0.25, を混合したもの、吸着剤にメルクセルロス薄層プレートを使用した。試料の展開は、展開剤のフロントが原真から 5, 7.5, 10, 13, 15 cm と各々の場合に達したとき終了し、各々のスポットの放射能を前回と同様スキヤニング法で測定し濃度分布曲線をしコーダーに書かせた。これらの分布曲線はFig 1に示すように2つのガウス分布を合成したものととして次のように表わすことができた。

Fig 1



$$f(x) = f_1(x) + f_2(x) \dots (1)$$

$$\text{但し } f_1(x) = Ae^{-ax^2}, f_2(x) = Be^{-bx^2}$$

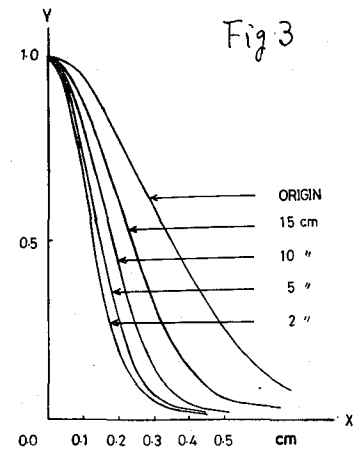
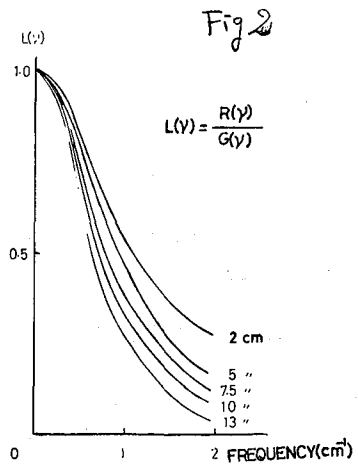
A, B は各々 $f_1(x), f_2(x)$ の高さを,

a, b は裾の広がりを表わす

次にこの $f(x)$ をフーリエ変換すると波形スペクトル $R(v)$ は

$$\begin{aligned} R(v) &= \int_{-\infty}^{\infty} f_1(x) \cos 2\pi vx dx + \int_{-\infty}^{\infty} f_2(x) \cos 2\pi vx dx \\ &= A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} \cos 2\pi vx dx + B \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} \cos 2\pi vx dx \\ &= A \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} e^{-\frac{(\pi v)^2}{a}} + B \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{b}} e^{-\frac{(\pi v)^2}{b}} = A \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} e^{-\frac{(\pi v)^2}{a}} + B \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{b}} e^{-\frac{(\pi v)^2}{b}} \quad (2) \end{aligned}$$

(2)式より各スポットの波形スペクトルを求め、これを前回求めた測定系のレスポンス $G(\nu)$ で修正すると真の波形スペクトル $L(\nu)$ が Fig 2 のように示される。スポットの移動距離が小さいほど周波数 (ν) の高い割合が大きくなり、即ち、スポットの X 軸方向の幅が小さくなる。次に与えられた波形スペクトル $L(\nu)$ を $f(x)$ と同様に 2 つの曲線に分けてから逆フーリエ変換すると

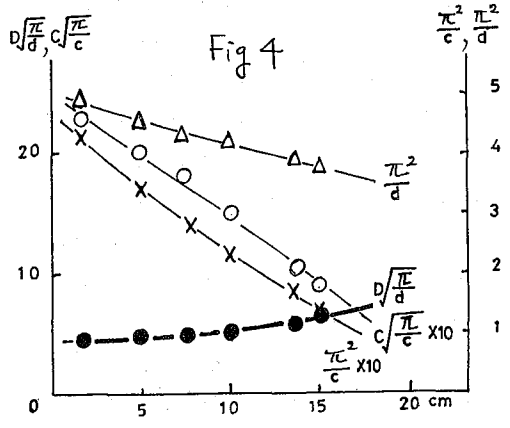


$$L(\nu) = \frac{R(\nu)}{G(\nu)} = L_1(\nu) + L_2(\nu)$$

$$= C e^{-c\nu^2} + D e^{-d\nu^2}$$

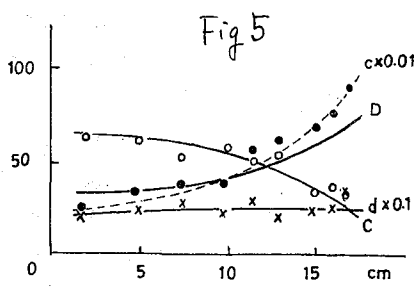
$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L_1(\nu) \cos 2\pi x \nu d\nu + \int_{-\infty}^{\infty} L_2(\nu) \cos 2\pi x \nu d\nu$$

$$= C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-c\nu^2} \cos 2\pi x \nu d\nu + D \int_{-\infty}^{\infty} e^{-d\nu^2} \cos 2\pi x \nu d\nu \dots (3)$$



$$= C \sqrt{\frac{\pi}{c}} \exp\left(-\frac{\pi^2}{c} x^2\right) + D \sqrt{\frac{\pi}{d}} \exp\left(-\frac{\pi^2}{d} x^2\right)$$

Fig 3 で示されるように測定系の影響を除いたスポットの真の濃度分布曲線 $g(x)$ がえられる。これは試料を X 線フィルムでとったオートラジオグラムと比較するとよい一致を示している。(3)式における C, D, c, d 及び $C\sqrt{\frac{\pi}{c}}, D\sqrt{\frac{\pi}{d}}, \frac{\pi^2}{c}, \frac{\pi^2}{d}$ とスポットの移動距離との関係をみると Fig 4, 5 のように示され、試料の移動距離による変化がよく見られる。現在いろいろな溶剤による伝達関数を検討中である。



(放医研) ○柴田貞夫, 河村正一, 伊澤正實, 田中栄一

近年低バックグラウンドβ線スペクトロメータを使用することにより放射性核種の混合物を化学的に分離しないで測定している。この方法によれば、例えば、⁹⁰Sr-⁹⁰Yの場合⁹⁰Yミルキングの必要がなく迅速、簡便に定量できる。演者らは従来のNaI(Tl)γ線検出器では分解能が低く測定不可能であった⁹⁵Zrとその銀核種である⁹⁵Nbの放射能比を、これらの核種から放出されるβ線の最大エネルギーが比較的離れていることに着目し、低バックグラウンドβ線スペクトロメータで定量できるかどうかしらべ、あわせて関連する測定条件の検討を行なった。

測定器

測定には放医研物理研究部の低バックグラウンドβ線スペクトロメータを用いた。その概略をFig. 1に示す。⁽¹⁾これは薄い透過型ガスフロー式GM管と、その後方におかれたプラスチックシンチレータとの同時計数方式により計数を行うものであり、このためβ線のみが測定される。

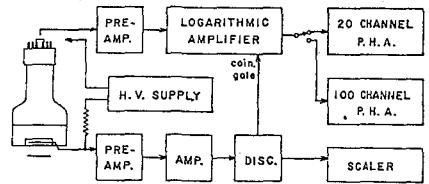


Fig. 1 Block-diagram of the electronic system.

また、シンチレータ出力を対数増幅しているためスペクトルは高エネルギー側で鋭く直線的に落ち、最大エネルギーを容易に決定できる。

測定試料の調製

1年以上放置したORNL製の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbシュウ酸性水溶液に濃硝酸を加え加熱してシュウ酸を分解し、硝酸を除いて⁹⁵Nbおよび^{95m}Nbをオキシソクロロホルム相に抽出分離する。⁽²⁾水相に濃硝酸を加え加熱して残留有機物を破壊した後⁹⁵ZrをTTA-ベンゼン相に抽出分離する。これらの有機相数mlを3cmシャーレにとり、赤外ランプで蒸発乾固して有機溶媒を除き⁹⁵Nbおよび⁹⁵Zrの測定試料とした。

放射能比の計算法

試料についての44~147 keVに相当するチャンネルの正味計数を n_1 、147~386 keVのそれを n_2 と置く。分離後t時間における⁹⁵Nb試料の計数比 n_2/n_1 を k_1^t 、⁹⁵Zr試料の計数比 n_1/n_2 を k_2^t とすれば、⁹⁵Zr試料中のZrとNbとの放射能比Rは

$$R = \frac{{}^{95}\text{Nb} + {}^{95m}\text{Nb} \text{ の放射能}}{{}^{95}\text{Zr} \text{ の放射能}} = K \cdot \frac{n_1 - k_2^t n_2}{n_2 - k_1^t n_1}$$

で与えられる。したがって k_1^t 、 k_2^t およびKを決定すれば n_1 、 n_2 を測定することによって放射能比をきめることができる。そこで k_1^t 、 k_2^t の経時変化からがいそうし

て k_1^0 , k_2^0 を決定し, この k_1^0 , k_2^0 および 過渡平衡にある ^{95}Zr - ^{95}Nb の放射能比 R が 2.20 であることから K が決定できる。

結果と考察

測定された β 線スペクトルの例を Fig. 2 に, k_1^t および k_2^t の経時変化を Fig. 3 に示す。

Fig. 2

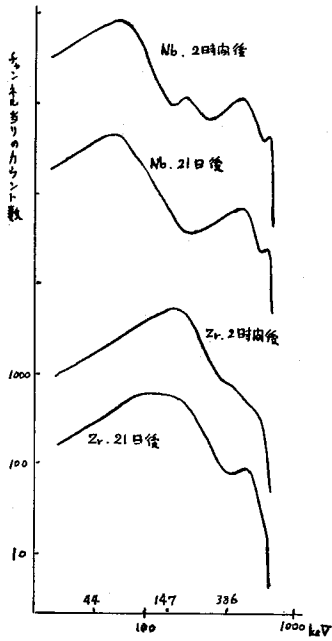


Fig. 3

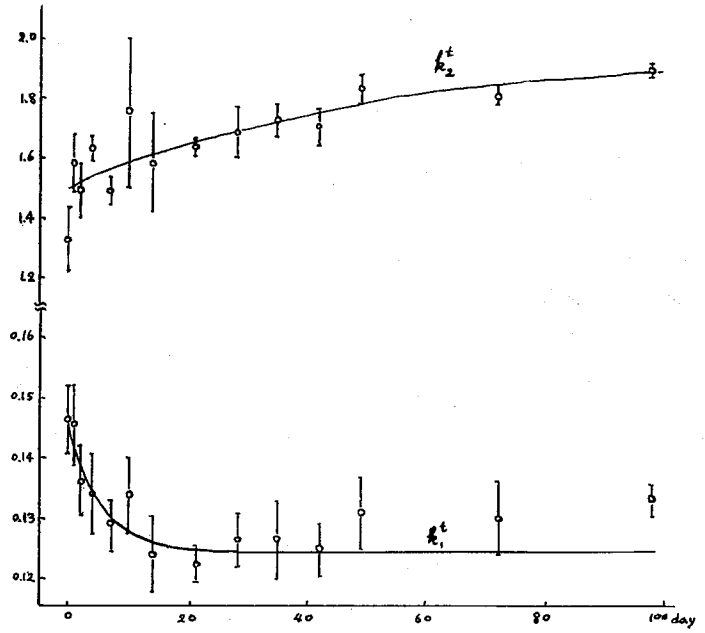


Fig. 3 より

$$k_i^t = a + b \exp(-ct) \quad (i=1, 2 ; a, b, c \text{ は定数})$$

が成り立つと仮定すると, 実測値から

$$k_1^0 = 0.146, \quad k_2^0 = 1.50, \quad K = 3.54$$

となり, ^{95}Zr と ^{95}Nb ($+^{95m}\text{Nb}$) との放射能比 R が下記の式から求められる。

$$R = 3.54 \times \frac{n_1 - 1.50 n_2}{n_2 - 0.146 n_1}$$

この測定法は β 線を利用しているのだから当然自己吸収の影響を受ける。自己吸収のないよう条件で測定しなると β 線スペクトル中の低エネルギー部分が吸収されるので試料の調製には注意を要する。

(1) E. Tanaka et al, Int. Appl. Radiat. Isotopes, 18, 161 (1967)

(2) K. Motojima et al, J. Nucl. Sci. Technol., 3, 326 (1966)

低バックグラウンドβ線スペクトロメーターによる
環境試料中の放射性核種の定量
——とくに⁸⁹Sr, ⁹⁰Sr, ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ceについて——

(放医研) ○鎌田 博, 三田雅枝, 鈴木禎子, 佐伯誠道

[緒言] 昨今の環境モニタリング試料の中には, ⁸⁹Sr, ⁹⁰Sr, ⁹⁵Zr + ⁹⁵Nb, ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁴Ce等が検出されている。これらの放射性核種の濃度を測定するにあたり, 化学分離されたSr, Ru, Ceの各フラクションの放射能を測定し, ⁸⁹Srと⁹⁰Sr, ¹⁰³Ruと¹⁰⁶Ru, ¹⁴¹Ceと¹⁴⁴Ceを算出することは, 非常に手数を要する。またγ線スペクトロメトリーを行う際, NaI(Tl)検出器を用いる場合は, ¹⁰³Ruと¹⁰⁶Ru, ¹⁴¹Ceと¹⁴⁴Ceがγ線エネルギーが非常に近似しており, スペクトルが重複する故, 各核種を測定および算出することは煩雑な手順を要する。Ge(Li)検出器を用いる場合は, バックグラウンド, 測定効率等の諸点からみて低レベル放射能試料の場合には適応性が少ない。これらの各核種の判定および計測にあたり, 上述の様な計測器の短所を補うためには最小限の化学分離操作と低バックグラウンドβ線スペクトロメーターの併用が有効であると考えらる。

[⁸⁹Sr, ⁹⁰Srの測定] ⁸⁹Sr, ⁹⁰Srおよび⁹⁰Yのβ線スペクトルの一例を図-1に示す。発煙硝酸法等により化学分離されたSrCO₃の測定試料のβ線スペクトルの中, ~0.54 MeV, 0.25 ~ 1.45 MeV, 0.55 ~ 2.2 MeVの測定値をそれぞれN⁹⁰Sr, N⁸⁹Sr, N⁹⁰Yとし, 各フラクション内に実際に含まれている⁹⁰Sr, ⁸⁹Sr, ⁹⁰Yのカウント数をそれぞれI⁹⁰Sr, I⁸⁹Sr, I⁹⁰Yとすれば(1)式が成立する。式中f_nmは核種のスペクトルのフラクションがm核種のスペクトルのフラクションにおよぼす係数であり, 試料と同形同重量のそれぞれの核種の標準体のスペクトルの各フラクションの測定値から計算により求められる。

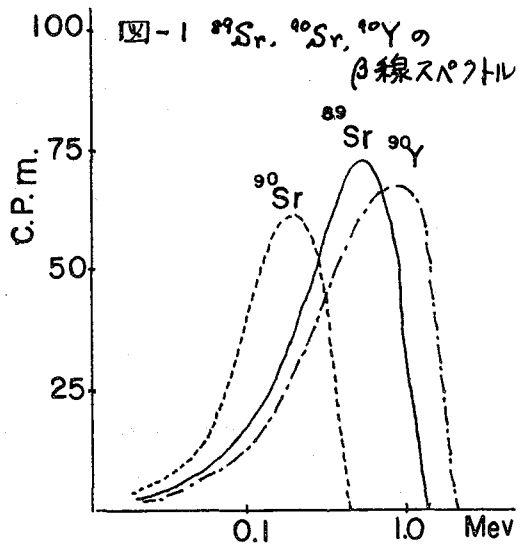


図-1 ⁸⁹Sr, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Yのβ線スペクトル

$$\left. \begin{aligned} N^{90Sr} &= 1.000 \cdot I^{90Sr} + f^{89Sr^{90Sr}} \cdot I^{89Sr} + f^{90Y^{90Sr}} \cdot I^{90Y} \\ N^{89Sr} &= f^{90Sr^{89Sr}} \cdot I^{90Sr} + 1.000 \cdot I^{89Sr} + f^{90Y^{89Sr}} \cdot I^{90Y} \\ N^{90Y} &= 0.000 \cdot I^{90Sr} + f^{89Sr^{90Y}} \cdot I^{89Sr} + 1.000 \cdot I^{90Y} \end{aligned} \right\} (1)$$

(1) 式より $I^{90}\text{Sr}$, $I^{90}\text{Y}$, $I^{90}\text{Y}$ を算出し、 ϵ - γ 比、測定効率等を補正して放射能強度を求める。

[^{103}Ru と ^{106}Ru の測定] ^{103}Ru , ^{106}Ru - ^{106}Rh の β 線スペクトルの一例を図-2 に示す。 ^{106}Ru - ^{106}Rh のスペクトルのうち 0.70 ~ 3.55 MeV の中 ($N^{106}\text{Rh}$) では ^{103}Ru のスペクトル ~ 0.69 MeV ($I^{103}\text{Ru}$) の影響を受けないことから (2) 式が得られた。

$I^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh} = f^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh} \cdot N^{106}\text{Rh} \cdot I^{106}\text{Rh}$ (2)
 $I^{103}\text{Ru} = N_{\text{RuRh}} - I^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$
 ここで、 N_{RuRh} は測定試料の全スペクトルの測定値である。環境モニタリング試料の場合には蒸留法により得られた金属 Ru を測定試料とした。

[^{141}Ce , ^{144}Ce の測定] ^{141}Ce , ^{144}Ce - ^{144}Pr の β 線スペクトルの一例を図-3 に示す。 ^{144}Ce - ^{144}Pr のスペクトルのうち 0.59 ~ 3.0 MeV の中 ($N^{144}\text{Pr}$) では ^{141}Ce のスペクトル ~ 0.58 MeV ($I^{141}\text{Ce}$) の影響を受けないことから (3) 式が得られた。

$I^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr} = f^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr} \cdot N^{144}\text{Pr} \cdot I^{144}\text{Pr}$ (3)
 $I^{141}\text{Ce} = N_{\text{CePr}} - I^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}$

環境モニタリング試料の場合の化学分離法として L. F. Glendenin et al. (Anal. Chem. 37, 59~60, 1955) 等の方法を適用した。

[結論] 以上の方法を適用することにより十数 pCi 程度の放射性核種を含む環境モニタリング試料でも定量可能であり、とくに ^{89}Sr , ^{90}Sr の定量にあつては、測定試料中の ^{90}Sr と ^{90}Y が放射平衡に達する以前でも、つまり二週間以上静置しなくとも ^{89}Sr , ^{90}Sr の定量は可能である。 ^{90}Y のミルキングおよび ^{90}Y の減衰状態の測定は不要となる。

図-2 ^{103}Ru , ^{106}Ru - ^{106}Rh の β 線スペクトル

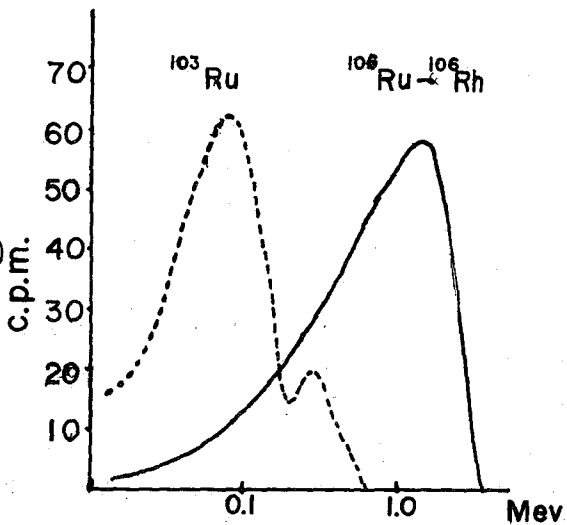
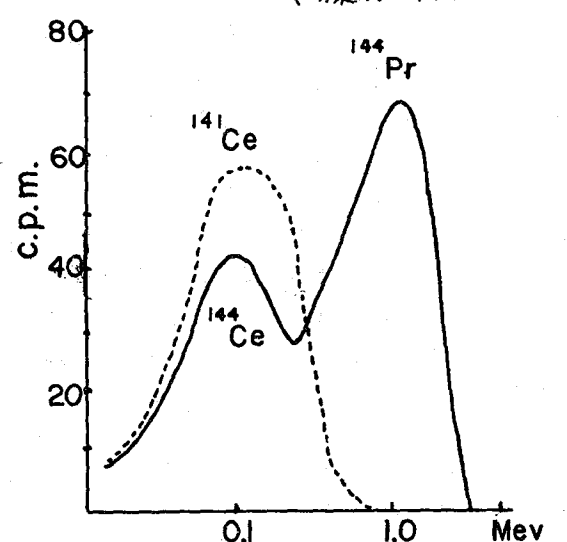


図-3 ^{141}Ce , ^{144}Ce - ^{144}Pr の β 線スペクトル



液体シンチレーション法による環境中の低放射能トリチウムの測定

放射研：○前林愛子，岩倉哲男，樫田義彦

目的 最近，水溶性試料に対して非イオン界面活性剤による液体シンチレーション法で測定する方法が賞用されてきた。この乳化シンチレータには，ジオキサンシンチレータに比べ水の添加量の多いことおよび測定効率の高いことなどの利点がある。種々は既知¹⁾の通り国産非イオン界面活性剤による種々の乳化シンチレータについて検討した結果，実際に応用できることが判ったので，今回は電解冷却用水にふくまれる自然レベル微弱放射能のトリチウムを測定する目的で行った前処理としての電解濃縮法および乳化シンチレータを用いた測定法について報告する。

実験 1) 電解濃縮；実験は Allen²⁾や，高橋，浜田³⁾の報告にならうたが，細部は若干改良した。Allen型 *Brox* ガラス製電解槽（下部角型：横 $2 \times$ 高さ $3 \times$ 奥行 1.5 cm ，容積約 10 ml ，中部角型：横 $6 \times$ 高さ $1.6 \times$ 奥行 1.5 cm ，容積約 140 ml ，上部円筒；半径 $3 \times$ 高さ 1.5 cm よりなり最高 500 ml の試料が濃縮に（たがい小容積に集中するようになる）に陰陽2枚のニッケル極（ $6 \times 3 / \times 0.15 \text{ cm}$ ）を入れる。この電解槽に Na_2O を 0.5% 溶解した試料の水を等量（通常 $100 \sim 150 \text{ ml}$ ）入れ，第10番目の槽には濃縮係数を求めるため，放射能既知のトリチウム標準試料を添加する。10本の電解槽はカトマン循環恒温装置（温度調節範囲 $0 \sim 15^\circ\text{C}$ ）と連結したセキスイバス（強化ポリエスチル製，容量 240 l ）の低温浴に入れ， 5°C 以下に保つ。浴槽の側部，底部には鏡を置き電解状況の観察をたやすくした。電極は直列に連結して 3 A の直流で電解すると， $1/10$ の濃縮の所要時間は平均 160 時間であつた。濃縮係数は前記のトリチウム添加の便法によつた。

2) 測定法；上記の方法で濃縮した試料水を蒸溜したのち，次のように処理してトリチウム濃度を求めた。シンチレータとしては，ジオキサン系および乳化系の2種を併用した。前者は，Dioxane : Anisole : Ethyleneglycol dimethyl ether = $6 : 1 : 1$ (PPD 8.9 g/l , POPOP 0.19 g/l) の組成のジオキサンシンチレータで，水 4 ml を添加し全量を 20 ml とした。後者は，Williams の処方⁴⁾ Triton : Toluene : H_2O = $24.5 : 45.5 : 30.0$ (PPD 7.09 g/l , POPOP 0.35 g/l toluene) を標準とし，水 6 ml を添加し全量を 20 ml とした。試料の調製は，室温でシンチレータと水を $100 \mu\text{Ci}$ の vial に加えたのち， $40 \sim 50^\circ\text{C}$ の湯に一時間放置後，蒸解になるまで振って混合した。 vial はガラス製に $10 \mu\text{Ci}$ Background 計数の少く加り工チレン製品を使用した。測定には Nuclear Chicago Mark-I の液体シンチレーションカウンタを用い， 8°C で操作し，測定効率 は外部線源法より求めた。

測定値は次の式にしたがってよりけり比 (T.R.) に換算した。T.R. は、よりけり原子数と水素原子数の比 $H/H_0 \times 10^{10}$ であることを表し、T.R. = 7.2×10^3 cpm/ml に相当する。T.R. = $cpm / 7.2 \times 10^3 \times EV$ E = 測定効率、V = 水の容量 ml

結果 このようにして得た測定結果を示す。(単位 T.R.)

地区	場所	採水年月日	乳化シンチレータ	ジオキサンシンチレータ
孰賀	海水	1967. 10. 18.	54 ± 3	44 ± 8
美浜	馬背川	1967. 10. 18.	76 ± 3	—
	落合川	"	78 ± 5	76 ± 11
川内	葛山池	1968. 11. 1.	75 ± 5	74 ± 16
	轟川海水	"	14 ± 3	20 ± 10
玄海	切木川	1968. 10. 31.	53 ± 2	44 ± 4
	下場溜池	"	37 ± 1	27 ± 3
	有浦川	"	78 ± 4	108 ± 12
	初田浦	"	—	24 ± 4
熊取	冷却水原水	1967. 10. 18.	231 ± 7	174 ± 17

考察 この実験の問題点として 1) 非イオン界面活性剤の比較、2) 濃縮係数の求め方、3) vial 材質の影響、4) Background の扱い方、5) ジオキサンシンチレータと乳化シンチレータの優劣などが考えられる。このうち今回は特に 1) について下記の表を用いて論及したい。

各種非イオン界面活性剤の FM および検出感度 (cpm) の比較

	8°C			
	6 ml	7 ml	8 ml	9 ml
RH	125.4 (110.8)	128.1 (108.4)	*81.6 (170.2)	*86.4 (160.8)
LT	123.0 (112.9)	127.4 (109.0)	136.8 (101.5)	128.7 (107.9)
NCJ	126.6 (109.7)	152.6 (91.0)	131.2 (105.9)	132.3 (105.0)
NCK	127.6 (109.2)	*128.1 (108.4)	*108.5 (128.3)	*96.3 (144.2)
1°C				
RH	*106.8 (130.0)	*81.2 (171.0)	—	*63.2 (219.8)
LT	126.6 (110.0)	*109.2 (127.2)	—	*95.4 (145.6)
NCJ	131.0 (106.0)	*134.4 (103.3)	—	*110.7 (125.4)
NCK	*114.0 (121.8)	*77.7 (178.8)	—	*78.3 (177.4)
24°C				
RH	136.2 (102.0)	—	—	148.5 (93.5)
LT	130.8 (106.2)	—	—	139.5 (99.6)
NCJ	87.0 (159.6)	—	—	145.8 (95.3)
NCK	134.4 (103.3)	—	—	146.7 (94.7)

FM = Figure of merit

= H_0 測定効率 × 水の添加量

検出感度 = T.R./cpm

RH = Rhm & Haas 炭

Triton X-100

LT = ライオン油脂炭 Triton X-100 相当品

NCJ = Liponox-NCJ

NCK = Liponox-NCK

* opaque-white および milky の状態

参考文献 1) T. Iwakura et. al.; *Radioisotopes (Tokyo)*, 18, 40-43 (1969)

2) R. A. Allen et. al.; *Nucl. Inst. Methods*, 45, 61-71 (1966)

3) T. Takahashi et. al.; *Radioisotopes (Tokyo)*, 17, 357-362 (1968)

4) P. H. Williams ; *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, 18, 377-383 (1968)

最近10年間の福岡産米の放射性炭素含有量について

(九大理) 高島良正, 長田美弥子, (九大農) 山田芳雄

九大放射性同位元素総合実験室に、米国 Radiochemistry 社製の気体用低バックグラウンド放射能測定装置が設置されたので、その諸特性を調べ、さらにこれを用いて最近10年間の福岡産米の放射性炭素(C^{14})の含有量を測定した。

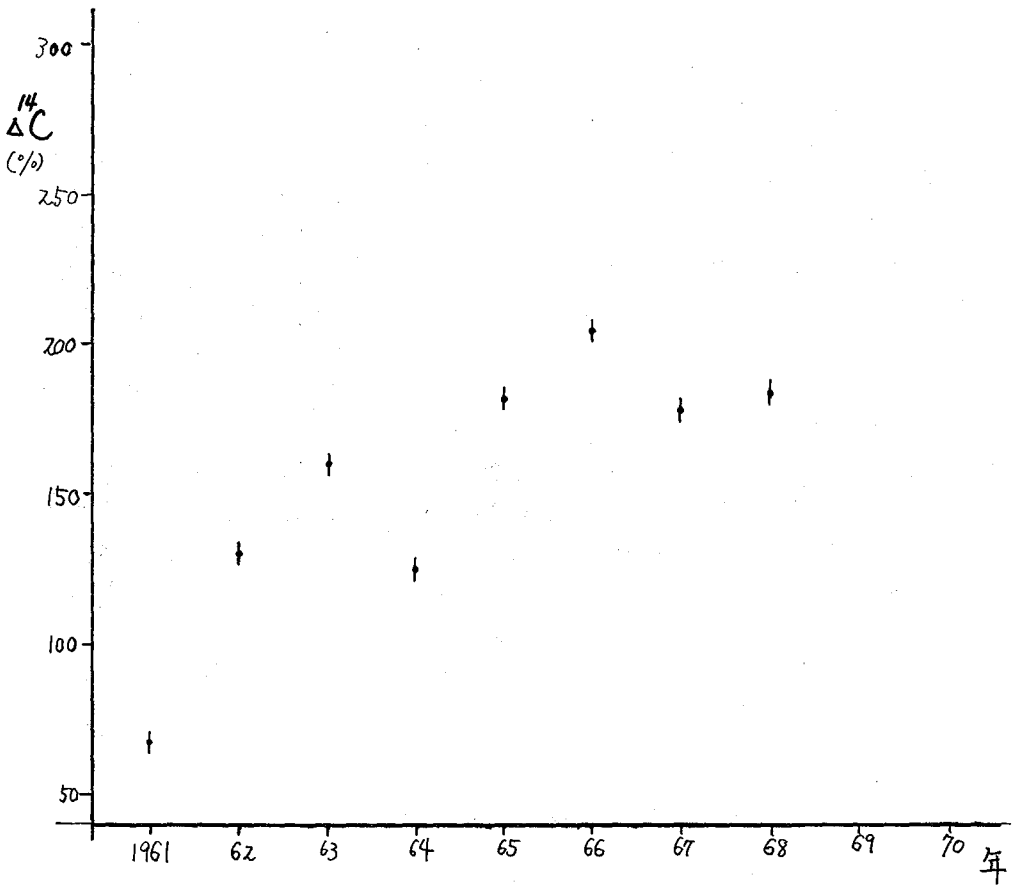
手法と結果 Radiochemistry 社製の装置は、従来の同種測定装置の気体試料調製部分をパネルに統一し、取り扱ひ容易な構造をもっている。カウンターはガードカウンターとセンターカウンター(2L)からなるが、それに約16 cmの厚さの鉛の遮蔽を施し、かつガードとセンターカウンターの間に厚さ2 cmの水銀遮蔽を施した。ガードとセンターカウンターの間には逆同時計数回路が組込まれており、両カウンターはGM領域でも比例計数領域でも作動させることができるが、本研究では両カウンターとも比例計数領域で作動させた。試料は米粉のみを、約3%水酸化ナトリウム溶液と、約5%塩酸溶液で洗浄し、乾燥後、酸素気流中で燃やして CO_2 とし、それに水素ガスと混合し、金属ルジニウム触媒を用いて、反応器中でメタンガスとして測定にかけた。メタンを封入し測定した場合のカウンターのプラトーは、ガードが約600 D、センターが300~400 Dの電圧幅をもち、逆同時計数回路を用いる場合のそれぞれの計数率は、ガードが1000 c.p.m.、センターが200 c.p.m.であった。

試料の測定を行なう前に、 C^{14} を含まないと考えられる石炭より調製したメタンガスでバックグラウンドの値を測定し、試料ガスの測定値との差をその測定値とする。バックグラウンドはセンターカウンターの圧力により依存せず、~6 c.p.m.であるが、試料の計数率は圧力と共に直線的に増大し、200 cm Hgまでは13.55 c.p.m./100 cm Hgの上昇率を示した。試料は100 cm Hg前後の圧力で測定した。標準試料として、N.B.S.シュウ酸より調製したメタンガスを用い、この測定値の0.95倍の値を1950年の宇宙線レベルとした。

以上のような特性を示すに、最近10年間に、福岡県粕屋郡粕屋町の九大付属農場でとれた稲の種子中の放射性炭素含有量を測定し、核爆発の影響による宇宙線レベルからの上昇率を調べた。結果は次のようにならわした。

$$\Delta^{14}C (\%) = \frac{A_{\text{sample}} - 0.95 A_{\text{N.B.S. sd.}}}{0.95 A_{\text{N.B.S. sd.}}} \times 100$$

得られた結果は次の図に示すようにであり、核爆発の起因する放射性炭素が異常に増大していることがわかる。すなわち1961年において50%を越え、66年に200%に達している。さらに年代順の増大は直線的に推移する。63年、66年にピークがみられる。これは福岡県における放射性炭素の降下が年毎にほぼ一定であることを示すもので、地域に特異的な現象と考えられる。



(原 研) ○ 関根俊明・馬場宏・天野惣

緒言 NaI(Tl) シンチレーターと波高分析器とを用いて、単色 γ 線源のスペクトルを測定すると、光電ピークより高エネルギー側に連続したスペクトルが観測される。この現象は計数率が高くなるに従って顕著になる。これは検出器で生じたパルスが先行パルスの上に乗ることによって起きるものであって、パルスのパイルアップと呼ばれている。パイルアップはスペクトルを歪ませるので、スペクトルを定量的に解析しようとするとき大きな障害となる。高計数率の測定においてパイルアップの効果が大きくなることが指摘されているが、それを定量的に評価した研究は見られない。ただ最近になってGe(Li)検出器のパイルアップの補正について、Anders¹⁾がパルスジェネレーターを併用する補正法について報告している。ここではNaI(Tl)検出器系でパイルアップによって生じる面積の誤差を実験的に求める方法を論じ、 ^{137}Cs の放出する0.662 MeVの γ 線についての実験結果を報告する。

理論的考察 パイルアップが起きているとき、チャンネルIの観測される計数率 $N(I)$ は、分解時間を τ とすると

$$N(I) = N_0(I) + \sum_{J,K} \{ C_+(\tau, I, J, K) N_0(J) N_0(K) - C_-(\tau, I, J) N_0(I) N_0(J) \} \quad (1)$$

と表わすことができる。ここで第1項はパイルアップ効果がない理想的条件での計数率、第2項はパイルアップ効果を表わす項である。すなわち第1項はチャンネルJとチャンネルKにそれぞれ入るべき波高をもつ2個のパルスが増幅器中でパイルアップしてチャンネルIに入る確率、第2項はチャンネルIに入るべきパルスがチャンネルJに入るべきパルスとパイルアップして、他のチャンネルに移動してしまう確率である。チャンネル I_1 から I_2 までの観測される計数率の和を S とし、

$$S = \sum_{I=I_1}^{I_2} N(I) = S_0 + S_p \quad (2)$$

$$S_0 = \sum_{I=I_1}^{I_2} N_0(I), \quad S_p = \sum_{I=I_1}^{I_2} \sum_{J,K} \{ C_+(\tau, I, J, K) N_0(J) N_0(K) - C_-(\tau, I, J) N_0(I) N_0(J) \}$$

と表わす。ジオメトリーの変化によって計数率が l 倍になった場合、すなわち(2)式における $N_0(I)$ が $lN_0(I)$ に、 $N_0(J)N_0(K)$ が $l^2N_0(J)N_0(K)$ になる場合を考えると、チャンネル I_1 から I_2 までの和 S_0 は

$$S_0 = lS_0 + l^2S_p \quad (3)$$

となる。さらに放射能強度の異なる2個の同一核種の線源AとBとを用いて同一ジオメトリーで測定したスペクトルの強度の比をとれば、パイルアップの項 S_p が

次のように簡単に求められる。線源AとBとを基準のジオメトリーでの計数率の l 倍のそれになるジオメトリーで測定した計数率の和を、それぞれ S_{AE} , S_{BE} と表わし、線源Bの放射能強度は線源Aのそれの k 倍であるとすると、

$$\frac{S_{BE}}{S_{AE}} = k + l \left\{ k(k-1) \frac{(S_A)_p}{(S_A)_0} \right\} \quad (4)$$

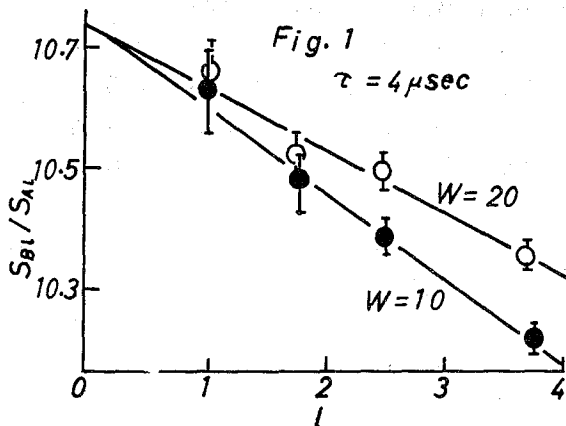
なる式が得られる。 $(S_A)_p$, $(S_A)_0$ は基準のジオメトリーで線源Aを測定した場合に(2)式で得られる量である。(4)式の導出には $(S_{AE})_p / (S_{AE})_0 \approx l (S_A)_p / (S_A)_0$, $l (S_A)_p / (S_A)_0 \ll 1$ という2つの近似を使った。(4)式により k と $(S_A)_p / (S_A)_0$ を求めることができる。また、 S_{AE} , S_{BE} に生じた誤差の真の計数値に対する割合を、それぞれ δ_{AE} , δ_{BE} と表わすと、

$$\delta_{AE} = l (S_A)_p / (S_A)_0, \quad \delta_{BE} = k l (S_A)_p / (S_A)_0 \quad (5)$$

なる関係式が得られる。

実験 ^{137}Cs の γ 線スペクトル測定には、 $3'' \times 3'' \phi$ の NaI(TL) クリスタル, Ortec 社製 440A 型増幅器, ND 社製 ND520 型 1024 チャンネル波高分析器を用いた。測定した ^{137}Cs は IAEA 製標準線源で測定時の放射能強度は $0.958 \mu\text{Ci}$ (A), $10.11 \mu\text{Ci}$ (B) であった。線源とクリスタルとの距離は 14, 18, 22, 30 cm と変え、増幅器の時定数を 0.25, 0.5, 1, 4 μsec と変えて測定した。

結果 計数率が増加するに従ってスペクトルは高エネルギー側にシフトするので、計数率の和を求めるには(2)式のような固定した中をとらず、光電ピークを中心を決定したのち、その中心を含む W チャンネルの和を求めた。 $W=10$ と 20 の場合について検討した。 S_{BE}/S_{AE} を l に対してプロットした結果は図1に示したように、直線関係を満足する。この直線の勾配が負であることは、パイルアップによって光電ピークからパルスが失われていることを示している。いろいろな時定数での測定で得られた k の値は標準偏差の範囲で一致している。以上のことから、この場合(4)式がよく成立すると考えられる。相対誤差 δ_{AE} , δ_{BE} は増幅器



の時定数の約 0.4 乗に比例することが知られた。時定数を $1 \mu\text{sec}$ で測定した場合、 ^{137}Cs の光電ピーク面積のパイルアップによる誤差を 1% 以下に押えようとするに、全計数率を 2000 cps 以下にすることが必要である。

1) O. U. Anders: Nucl. Instr. and Methods, 68, 205 (1969)

原研 ○ 馬場澄子 鈴木敏夫 岡下宏 馬場宏

I. 緒言 高分解能 γ 線検出器の出現は、波高分析器の容量を飛躍的に増大させ、そのために、従来のような人カによるデータ処理が不可能になった。電算機によるデータ処理のために、種々のプログラムが工夫され使用されているが、CDC-6600のような大型計算機を必要とするものを除くと、包含される機能または計算速度の点で満足な状態にあるとはいえない。我々は中型計算機によって速やかにデータ処理が行なえるプログラムを現在開発中である。その主要部分となるデータ平滑化とピーク認識の副プログラムについては、すでに今年の原子力学会年会において報告した。その後、一次微係数法を基調としたデータ解析法をもって一応プログラムの完成をみたので報告する。

II. ピーク面積の定量性 ピーク認識の副プログラムによってピークが見出だされその両端のチャンネルが定められる。我々のプログラムでは、コンプトン散乱の連続部分およびバックグラウンド（以後両者を含めてバックグラウンドと称する）の計数より増加している計数値を、ピークに属する全チャンネルにわたって加え合わせて、ピーク面積としている。バックグラウンドは、ピーク両端の計数値を、対数目盛上で直線に結んだものとする。かくして算出されるピーク面積の定量性が、測定条件やスペクトル形を変化させた場合どの程度保たれるかを、次のような種々の方法で検討した。

(i) 計数値の変化 $10\mu\text{Ci}$ の ^{137}Cs 線源を、20cc同軸型Ge(Li)検出器をもちいて、測定時間のみ10秒から8000秒まで種々に変えて γ 線測定した。662 keV γ 線のピーク面積と測定時間は、計数値の統計誤差の範囲内で比例した。

統計誤差の影響を除くために、次のようなテストも行なった。即ち、 ^{60}Co の γ 線スペクトルを、30cc同軸型Ge(Li)検出器をもちいて測定し、この各チャンネルの計数値を機械的に 2^N 倍 ($-6 \leq N \leq 3$)して得たスペクトルについて解析を行ない、1.17および1.33 MeV γ 線ピーク的面積を算出した。この結果、面積はすべて 2^N 倍になった。

(ii) バックグラウンド強度の変化 前記の ^{60}Co のスペクトルと、これと同じ条件で測定した ^{137}Cs のスペクトルをもちい、両者にそれぞれ係数をかけてチャンネル毎に加え合わせたスペクトルを作った。かくして得られたS/N比の異なる ^{137}Cs の662 keV γ 線ピーク的面積について定量性のテストをした。S/N比が1以上では良好な結果が得られた。

(iii) ピークの半値巾の変化 ^{137}Cs のスペクトルを、70cc同軸型 Ge(Li) 検出器で測定した。その際ゲインを変えることにより、662 keV の線ピークの半値巾 (FWHM) を5チャンネルから20チャンネルまで種々変化させた。これらのスペクトルについて解析を行ない、上記の線のピーク面積の定量性が保たれることを認めた。

(iv) その他

III. γ 線のエネルギーおよび強度決定 このコードでは、ピーク認識副プログラムで標準線源のスペクトルからピークを見出し、それぞれのピークのチャンネルと面積を算出した後、それらの値とインプットされているエネルギー値および線強度から、校正曲線を作成する。エネルギーはチャンネルの3次式に、計数効率の対数はエネルギーの対数の3次式に、それぞれ最小二乗法でフィットされる。これらの校正曲線により、未知試料のスペクトルから見出された γ 線の、エネルギーと強度が決定される。

標準線源として、低エネルギー範囲 (300 keV 以下) では ^{182}Ta を、より広範囲 (1.8 MeV 以下) では IAEA 標準線源 (^{22}Na , ^{60}Co など8核種) をもちいた。エネルギー校正曲線の精度は、前者が 0.16 keV、後者が 0.6 keV であった。計数効率校正曲線の精度については目下検討中である。

IV. 結語 このプログラムによれば、FACOM 230-60 をもちいた場合、2047チャンネルのスペクトルを解析するのに要する時間は、20-25秒である。所要時間ならびに人力の節約という、データ処理機構への電算機導入の頭初の意図は、その後得られる結果の信頼度を高めるという方向へ変りつつある。我々の今回の報告も特にその点に留意しているが、今後この方向に向って現プログラムの検定と改良をかさねる予定である。最終的には、一次微係数法とピークフィッティングを組み合わせたプログラムとなるであろう。しかし、その場合は60K程度のメモリーを持つ電算機が必要となるため、32Kで使用可能な現プログラムの有用性は残ると思われる。

熊大工 〇城 昭典 篠原哲夫 大吉 昭
四宮知郎

アメリカシウムの銀触媒を用いた過硫酸イオンによる酸化反応に関しては, Moore, Asprey, Ward, の報告があるが, 反応速度に関する定量的な知見が少ないのでその検討を行なった結果について報告する。

〔実験〕

過硫酸アンモニウム, 硝酸銀または硝酸銅, 硝酸又は過塩素酸, およびイオン強度を一定に保つための硝酸ナトリウム又は過塩素酸ナトリウムよりなる酸化剤溶液を調製して恒温にしたのち, 硝酸アメリカシウム溶液を加えよく振とうした。添加の時刻を反応開始時刻とし, そののち適当な間隔で反応液の一定量を採取し氷冷した硝酸ランタン溶液中に加えた。これをよく振とうしたのち, 一定量のフッ化アンモニウム溶液を加え, ふたたび振とうしたのち, 3000 r.p.m.で4分間遠心分離した。上澄み液の一定量を採取し, その中に含まれるアメリカシウム²⁴¹のガンマ放射能をNaI(Tl)シンチレーションカウンターで測定し, これよりアメリカシウムのⅢ価とⅤ価の存在率を決定した。

〔結果と考察〕

1. 共沈率について, 共沈に影響を及ぼす因子として, 共沈液の承素イオン濃度, 保持担体の有無およびその濃度, 遠沈管の材質(パイレックスと硬質ガラス), および共存イオンの効果について検討した。アメリカシウムの液相と固相の分配率に最も大きな影響を与えるのは溶液の承素イオン濃度であることが明らかになり, pHが1.5~3.6の硝酸溶液の場合最もバラツキが小さかった。保持担体としてのウラニルイオン, 遠沈管の材質による影響は見出されなかった。また共沈液に 10^{-3} M以上の硫酸イオンが共存すれば, 共沈率のバラツキが大きくなることが明らかになった。

2. 酸化速度に及ぼす過硫酸イオン及び銀イオン濃度の効果について, Fig. 1に示すように, 酸化速度が式(1)で表わされることがわかった。ここで k_{obs} は擬一次

$$-\frac{d[Am(III)]}{dt} = k_{obs}[Am(III)] \quad (1)$$

速度定数である。 k_{obs} と過硫酸イオン濃度及び銀イオン濃度との関係はそれぞれFig. 2, Fig. 3に示した。これらより式(2)と式(3)が成立する。

$$k_{obs} = k_0' [S_2O_8^{2-}] \quad (2)$$

$$k_{obs} = k_1' + k_2' [Ag^+] \quad (3)$$

3. 共存アニオンの効果について、酸化溶液の共存アニオンとして、過塩素酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンについて検討した。Fig.4にみられるように反応の速度は、過塩素酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの順に減少していった。この結果はこれらのアニオンの塩基性の増大する順序と等しいので、錯形成が関与しているのであろう。過塩素酸イオンの場合、イオン強度の効果についても考察した。Debye, Hückelの限界則が成立しないイオン強度の大きな範囲に対して補正されたイオン強度と速度定数のあいだの関係式(4)を用いた。結果をFig.5に示した。これより、 $z_A z_B = -4.37 \pm 0.26$ を得た。

$$\log k = \log k_0 + \frac{2A z_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}} + C \mu \quad (4)$$

〔ここで a, A, B, C はイオンに関する定数、 μ はイオン強度、 $z_A z_B$ は反応イオン種の電荷の積である。〕

4. 銅イオンの触媒作用の検討、銅イオンが過硫酸イオンの酸化作用を増大するという報告があるので、硝酸銅を使用してみたが、触媒作用は見出されなかった。そのほか反応温度などの効果についても報告する。

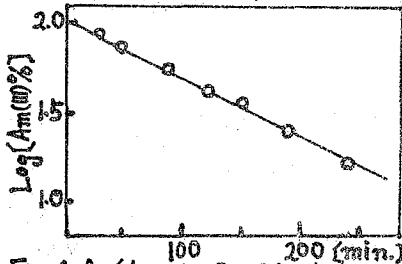


Fig. 1 $\log [Am] (\%)$ と反応時間の関係
 $[Ag^+] = 10^{-3} M, [S_2O_8^{2-}] = 2 \times 10^{-2} M, 50^\circ C, \mu = 0.5$

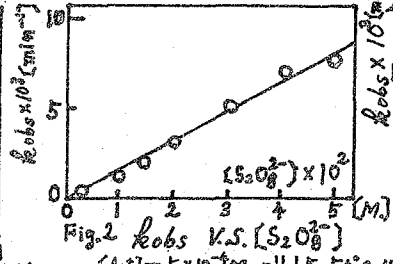


Fig. 2 $k_{obs} \times 10^3$ v.s. $[S_2O_8^{2-}]$
 $[Ag^+] = 5 \times 10^{-4} M, pH 1.5, 50^\circ C, \mu = 0.5$

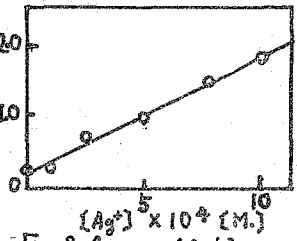


Fig. 3 k_{obs} v.s. $[Ag^+]$
 $[S_2O_8^{2-}] = 0.01 M, pH 1.5, \mu = 0.5, 50^\circ C$

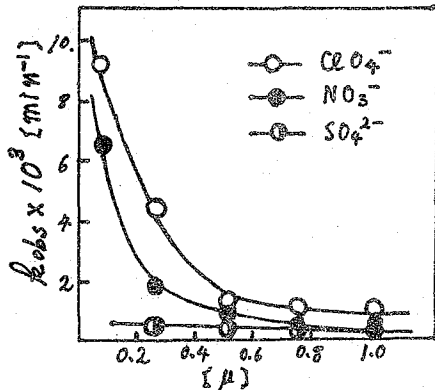


Fig. 4 k_{obs} に与える共存イオンの効果
 $S_2O_8^{2-} 0.01 M, Ag^+ 5 \times 10^{-4} M$
 pH (相当する酸) 1.5, Temp. $50^\circ C$

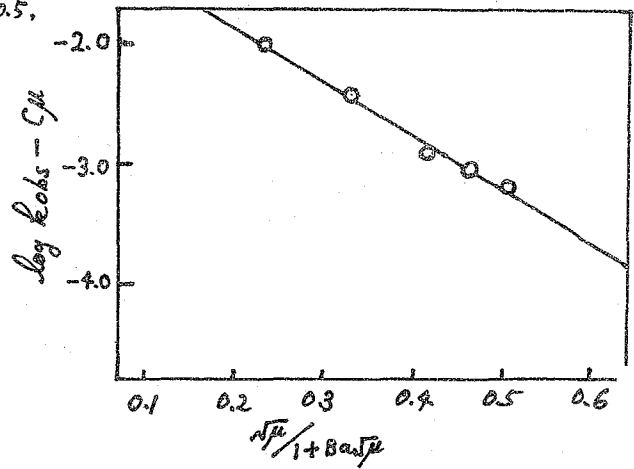


Fig. 5 $NaClO_4$ によるイオン強度の効果
 $S_2O_8^{2-} 0.01 M, Ag^+ 5 \times 10^{-4} M, pH(HClO_4) 1.5, 50^\circ C$

^{239}Np の電解還元

熊大工。池田裕 四宮知郎 大吉昭

アクチノイドの電着に関して種々研究が行なわれているが、これは均質な電着面を得ることにより、 α 放射体の測定試料の調製や使用済みウラン燃料からのアクチノイドの電解分離などが目的とされている。従来の研究には ^{239}U を担体として飽和塩化アンモニウム溶液からアクチノイドの回収¹⁾、非水溶液から白金上への金属ウランの析出²⁾および硝酸塩溶液からAl-Zn合金へのアクチノイドの析出³⁾などがある。本実験では、支持電解質として、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液およびギ酸アンモニウム-ギ酸緩衝溶液を用いて Np(IV) のアルミニウム板上への電着の挙動を定電位電解法により研究し、電着速度および電着量の電位依存性、イオン強度依存性、水素イオン濃度依存性等について検討した結果を報告する。

実験 1. 試料の調製

I-1) ネプツニウム試料溶液 UO_2 を JRR-2 で 20分照射し、濃硝酸に溶解させたのち硝酸を留去し、0.1M塩酸溶液とした。塩酸、塩化ナトリウム-乳酸系による口紙電気泳動により ^{239}Np を分離し、塩酸で溶離した。この ^{239}Np を含む塩酸溶液を蒸発乾固したのち、0.1M塩酸溶液として Np(IV) を調製した。 Np(IV) の確認はTFA-ベンゼンを用いる2相分配法により行った。

I-2) アルミニウムは 東洋アルミニウムK.K.製の純度99.99%、面積12cm²のものを用い、アセトン、炭酸ナトリウム溶液、純水で洗浄したのち乾燥して使用した。

2. 装置 電源として、北斗電工製PS-1000型ポテンシostatを、陽極および陰極に各々白金回転電極、アルミニウム金属を使用した。 ^{239}Np の放射化学的純度はTMC400チャンネル波高分析器によって測定した。 ^{239}Np の γ 放射能は、ワイル型ZnXZnNaI(Tl)-シンチレーション計数装置により測定した。

3. 方法 恒温にした支持電解質溶液の一定量にネプツニウム試料溶液 10^7cpm/ml を添加、かくはんしたのち、この溶液を電解槽に注入し、定電位電解法により電解液中の ^{239}Np の γ 放射能の経時変化を追跡した。電解後、アルミニウム陰極に析出した ^{239}Np の γ 放射能は電解液中の ^{239}Np の γ 放射能の減少量と一致することを確かめたのち、電着速度を溶液中の放射能の減少速度から算出した。

結果 1. 電着量および電着速度の電位依存性

塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (pH=9.7, イオン強度 0.2) を支持電解質, 白金陽極, アルミニウム陰極を使用した場合, アルミニウムの陰極電位を飽和甘汞電極に対して -1.1 - -1.4 V に設定し, ^{239}Pu の電着量の経時変化を測定した結果を Fig. 1-a に示した。電着速度は N_p (M) の濃度に関して 1 次であり, 各々の電位における見かけの速度定数 k_{obs} の対数は電位に無関係な一定値を示す (Fig. 2-a)。Fig. 3-a に示す電着量の電位依存性から電着量は その電位における反応電流に相当すると考えられる。ギ酸アンモニウム-ギ酸緩衝溶液 (pH=3.75, イオン強度 0.2) を支持電解質として使用した場合, ^{239}Pu の電着量の経時変化 (Fig. 1-b) より, 電着速度は N_p (M) の濃度に関して 1 次であり, 見かけの速度定数 k_{obs} の対数に対する電位のプロットを Fig. 2-b に示す。電着量の電位依存性を Fig. 3-b に示す。

2. 電着量および電着速度のイオン強度依存性

塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (pH=9.7) のイオン強度 0.2-2.0 における電着量の経時変化より 電着速度は N_p (M) の濃度に関して 1 次であり, 電着量のイオン強度依存性は, 直線的関係を示す。 k_{obs} の対数のイオン強度の平方根に対するプロット (Fig. 4) は, 勾配 -1 の直線を示した。

3. 電着量および電着速度におよぼす水素イオン濃度の影響

塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (イオン強度 0.2) の pH=7.5-9.7 における電解電位 -1.2 V での電着量の経時変化より, 電着速度は N_p (M) の濃度に関して 1 次であり, k_{obs} の対数と水素イオン濃度の対数は直線関係を示し, 勾配 0.5 を得る (Fig. 5)。

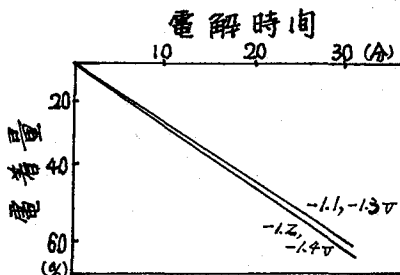


Fig. 1-a

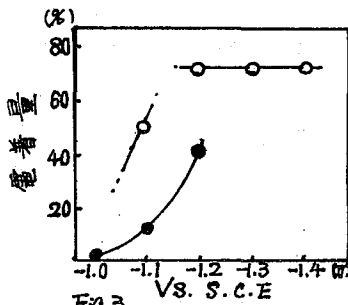


Fig. 3

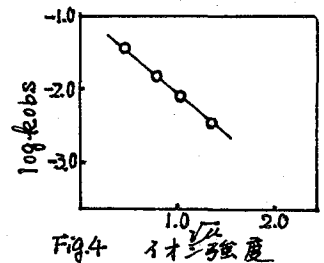


Fig. 4

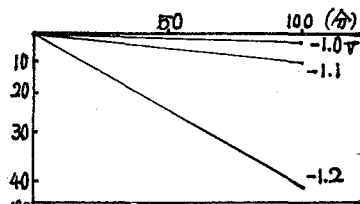


Fig. 1-b

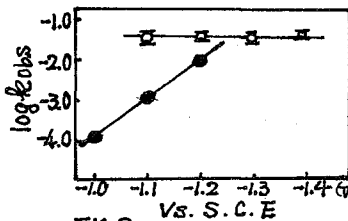


Fig. 2

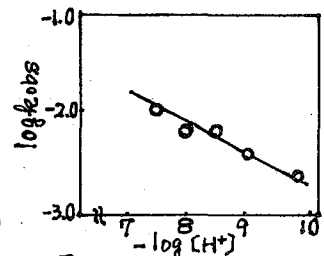


Fig. 5

文献 1) M.Y. DONNAN, E.K. DUKES, *Anal. Chem.*, 36, 392 (1964).

2) WOLFRAM LAMPEN, A.G., German Pat. Nos. 231657 and 237,014 (1911).

3) C.R. WILSON AND LANGER, *Nucleonics*, 11, [8] 48 (1953).

(原 研) H. P. Malan 小林義威 石森富太郎.

すでにウラン(VI)が水溶液中で、ナトリウムアマルガム(Na-Hg)によって還元され、水銀中にアマルガムとして抽出されることを報告した⁽¹⁾。今日は、この反応に対する酸の種類、ウランの濃度、 $[Na(Hg)]/[HX]$, $[X^-]/[UO_2^{2+}]$ などの影響について比較検討した。その結果、ほぼ完全にウランが水銀中に抽出されること、また一度の還元抽出操作で 50 mg U/m Hg の濃度のウランアマルガムが得られることなど明らかとなった。

〔実験〕 Na-Hg の調製：水酸化ナトリウム水溶液の電解または金属ナトリウムを直接水銀中に溶解して調整し、その濃度は酸滴定により求めた。**ウラン溶液**：既知量のニ酸化ウランを過酸化水素を含む 6 M 塩酸に溶かしたのを蒸発乾固し、水に溶解し $5 \sim 50 \text{ mg/ml}$ の溶液とした。²³⁷U トレーサーは、(x, n) 反応で作った。**試料溶液**：任意の量のウラン溶液、各種酸溶液、²³⁷U トレーサーをとり蒸留水で 5 ml とした。各種の酸とは、塩酸、酢酸、酢酸、プロピオン酸、フェニ酸である。pH の測定は pH 試験紙で行った。**操作**：試料溶液 5 ml を 50 ml の分液漏斗にとり、2 ml の Na-Hg を加え 30 秒振り混ぜる。の水層と水銀層とを分離し(水銀中のウランは 6 M 塩酸中に溶解する)水層が水銀層中の ²³⁷U の放射能測定により、抽出率、抽出されたウランの量を求めた。ウランの濃度は $5 \sim 200 \text{ mg/5ml}$ $[Na(Hg)]/[HX]$ の比は 0.5 ~ 1.5, $[X^-]/[UO_2^{2+}]$ の比は主として 10 ~ 100 の範囲で行った。

〔結果・考察〕 酸の種類の影響：酸の種類と抽出率の関係を表 1 に示した。酢酸、プロピオン酸溶液中では、ほぼ同様の抽出率を示しウランを還元抽出する観点からすればこれらの酸が通してよいことがわかる。フェニ酸溶液中では、ウランはほとんど抽出されない。これは、ウランがフェニ酸と比較的に安定な錯体を形成するためと考えられる。塩酸溶液中でも一部ウランは抽出されるが、比較的低い pH 領域で加水分解を起し、沈殿の生成が見られ全般的に抽出率が低い。

$[Na(Hg)]/[HX]$ の影響：表 1 から明らかなように $[Na(Hg)]/[HX]$ の比(これを α とする)が 1 において高い抽出率を示している。 α が 1 である場合は、 $[Na(Hg)]$ の濃度は H^+ および UO_2^{2+} を還元するに不十分な量であるため、また $\alpha > 1$ では酢酸-酢酸ナトリウムの緩衝作用の範囲外となりやすく pH が高くなり、ウランの加水分解生成物の沈殿が見られるため、ともに抽出率は $\alpha \approx 1$ の場合より低くなっている。

酢酸とウラン濃度の影響：酢酸溶液で行った $[ACO^-]/[UO_2^{2+}]$ の比(これを β とする)と抽出率の関係から、($U: < 80 \text{ mg/5ml}$) β が 1.2 ~ 9.5 と増加するとともに抽出率も増加

$\lambda \geq 50$ では90%以上の値となる。 $\lambda = 12$ と一定にし、 $[ACO^-]$ 、 $[UO_2^{2+}]$ をともに増加させて行くと抽出率は徐々に増加し、 $[ACO^-] = 1.0M$ 、 $[UO_2^{2+}] = 100mg/5ml$ で60%の最大値を示すが、それ以上に両者の濃度が増加すると減少して行く。また別の実験から $[ACO^-]$ の濃度が増加すると、抽出率は減少する。高い抽出率を必要とする場合は $[ACO^-]$ の濃度が2.0M以下であることが望ましい。U-Hg中のウランの濃度：金属ウランの水銀中への溶解度(0.91g/l Hg)以上のウランが、容易に水銀中に抽出されていることが明らかとなり、一回の還元抽出の操作で50mg U/ml Hgの高濃度のU-Hgが得られる。U-Hg中のウランの量と溶解度との関係を調べたため、ガラスフィルター(G3:20~30 μ m)を用い高濃度のU-Hgを減圧で過した。その結果大部分のウランは、フィルター上に析出し、フィルターを通過した水銀中のウランの量は、金属ウランの溶解度から予想される値とほぼ同じ値であった。このことから、溶解度以上抽出されているウランは、ウラン水銀化合物(UHg₂)の比較的大きな結晶として水銀中に存在していると考えられる。

水溶液中からウランを電解で金属状態まで還元することは困難とされているがNa-Hgによる還元では、ウランは容易に金属状態まで還元されることが明らかとなった。このような現象は、希土類元素では、1940年代から知られていることである。

ウランについての演者らの報告と同時にMaly⁽²⁾によって報告されているが、ここではウランの抽出率は~10%とされている。これは、 $[ACO^-]$ の濃度が2.0Mで行った還元抽出の結果である。このことは本実験から $[ACO^-]$ の濃度が高くなるというウランの抽出率が減少するという結果と一致している。

表1 酸の種類と抽出率の関係

Acid	[Na]/[HX]					[HX] = 0.2N [U] = 5mg/5ml () 内の数字は抽出前後のpHの値
	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	
塩酸	3 (0.6/1.0)	24 (0.6/1.0)	39 (0.6/3.6)	43 (0.6/11.6)	36 (0.6/12)	
硝酸	33 (1.6/3.6)	63 (1.6/4.4)	80 (1.6/9.2)	74 (1.6/11.8)	64 (1.6/12)	
酢酸	44 (1.8/4.4)	74 (1.8/5.0)	93 (1.8/5.6)	95 (1.8/11.6)	88 (1.8/12)	
70%アンモニア	52 (2.0/4.6)	74 (2.0/5.2)	93 (2.0/5.4)	92 (2.0/5.8)	89 (2.0/11.2)	
7%ニ酸	0 (1.6/4.2)	<1 (1.6/5.4)	<1 (1.6/6.0)	<1 (1.6/6.4)	0 (1.6/6.4)	

(1) Y. Kobayashi & T. Ishimori, J. inorg. nucl. chem., 31 981 (1969)

(2) J. Maly, J. inorg. nucl. chem., 31 1009 (1969)

