

A部会 (放射化学)

A-1 人形峠鉾山及び倉吉鉾山に於ける 坑内空気中のラドン含量

岡山大 温研 泉燃公社 倉吉

梅本春次 市川倫夫 渡辺昌介

人形峠鉾山のウラン鉾より可成り多量のラドンが放出されている事を確認し、現在探鉾坑道の掘進が行なわれている人形峠鉾山及び倉吉鉾山の坑道の坑内空気中に多量のラドンが含まれている可能性がある。同鉾山の鉾内空気に於けるラドンの濃度とその分布状態を調査した。又放射能泉に供給されているラドンの重要な部分が地中ガス中のラドンからの供給によるものがあるのではないかという推論をしていたので、地中ガスのラドン量の極端な一例としてウラン鉾山の坑内空気中のラドンガスの測定を行った。

測定はIM泉効計を用いた。試料採集はオノ図に示す様な採取器を用いて坑内で採集し、坑口附近の最も適当な場所を選んで測定を行った。

試料採取法：オノ図に示した採取器を坑内に持参し、注射器の軸を数十回動かして採取器の中の空気を完全に坑内空気と置換して100 ml 余の空気を採取し、ゴム管の部分ピンチコックで止めて測定場所に持出す。

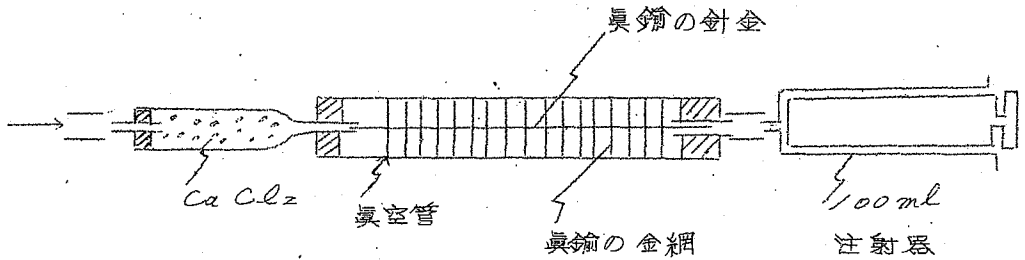
測定法：採取した空気の量を正確に100 ml とし、採取器の先端のゴム管をIM泉効計の電離箱の下端の口に連結し、上端の口を用いておいて、静かに注射器の軸をおして試料空気をうつし終つたら直ちに上下端の口を開く。この時刻を測定開始時刻とする。その後の測定操作は全く水のラドン含量測定と全く同様にして測定を行う。しかしこの場合は電離箱中に水が共存しないので、電離箱中の空気及び水に対する分配に關する補正を要しない。

測定結果は各坑道について図によって示した。(オ2-5図)

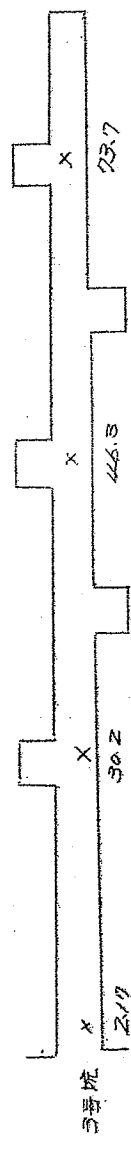
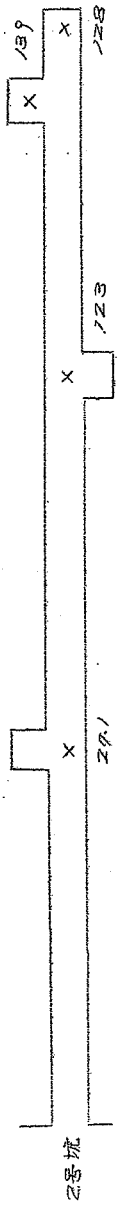
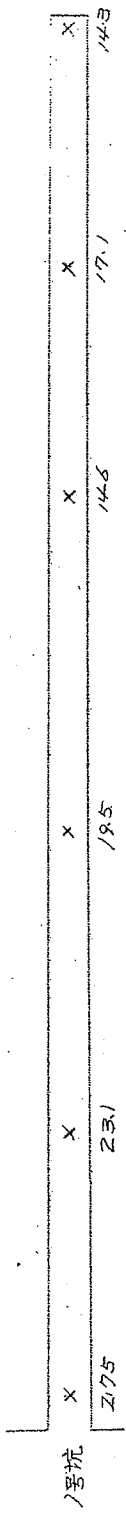
(2)

この測定結果によれば 通風のよい所ではラドン濃度が低く、通風の悪い所でラドン濃度が高い事がわかる。又ウラン含量の高いウラン鉱の見出されている坑道に於けるラドン濃度はウラン含量の低いウラン鉱の見出されている坑道よりラドン濃度が高い傾向にある。最高値は 148×10^{-6} curie./l. である。

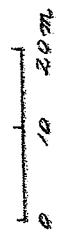
即ち非常に常識的な結果が得られた。



第1図 試料採取器

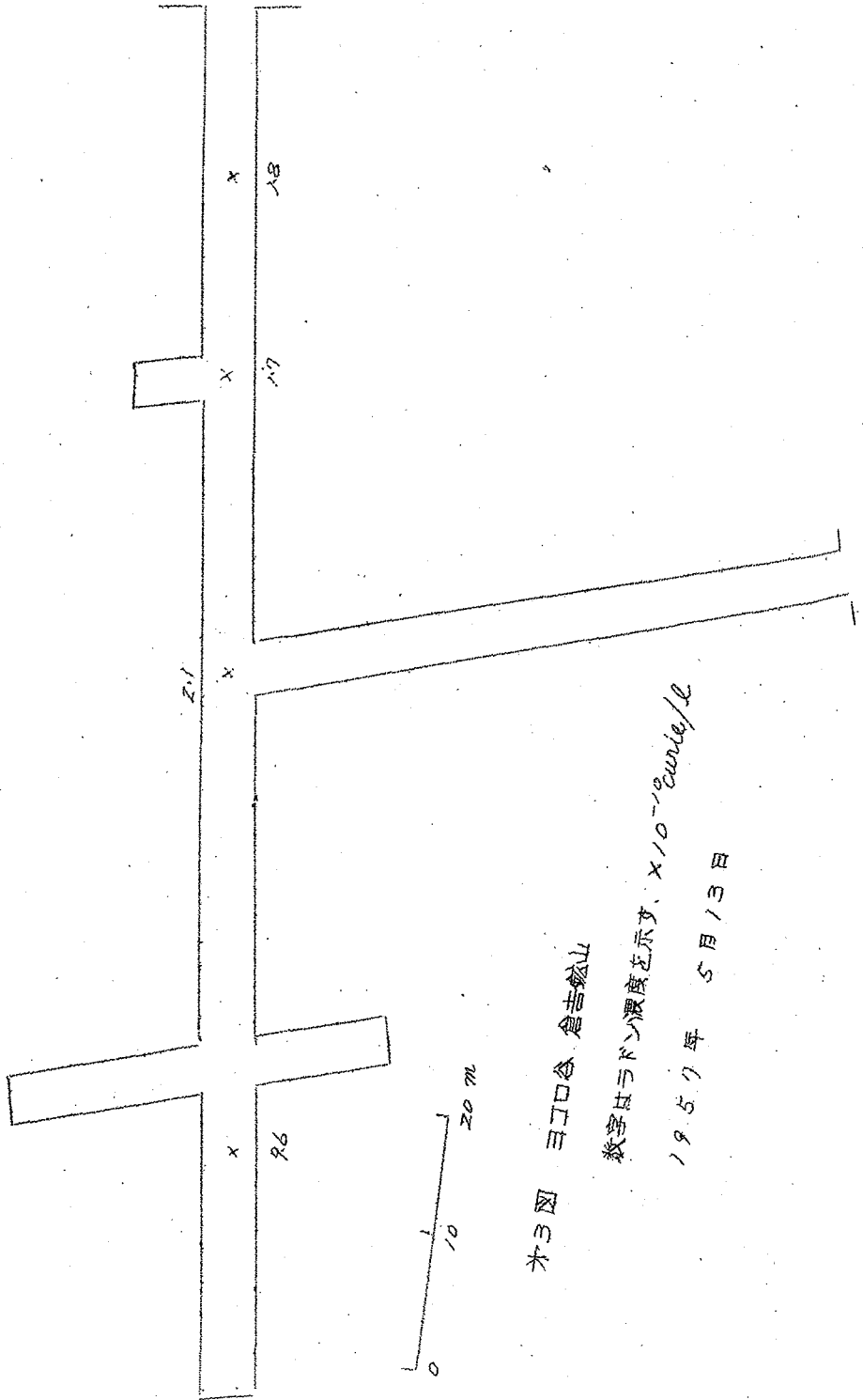


水乙圖 入形洋磁山



数字はトリン濃度を示す。 $\times 10^{-10}$ curie / g
 1957年 5月9日

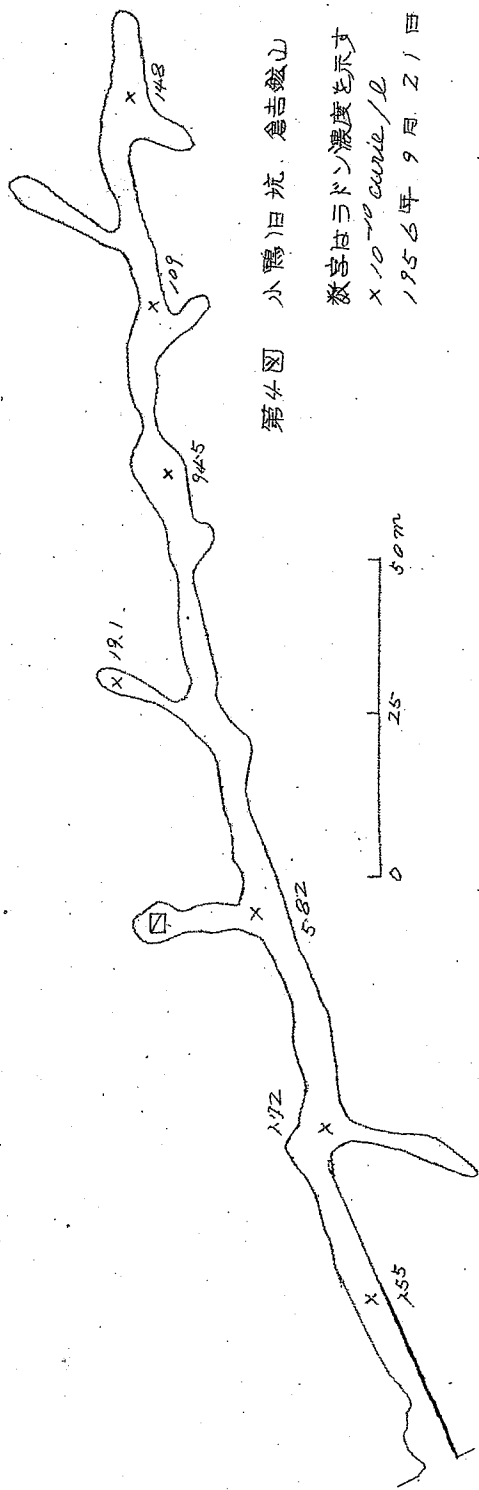
(4)



水3 図 三ツ口谷 倉吉鉾山

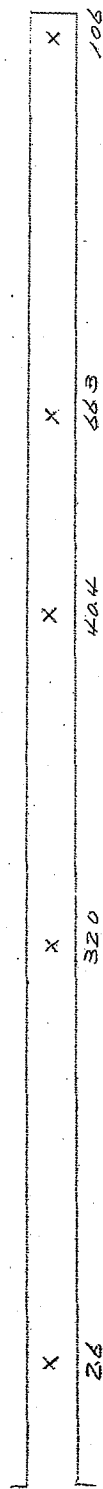
数字はラドン濃度を示す、 $\times 10^{-12}$ curie/l

1957年 5月13日



第4図 小鷲(旧)坑 倉吉鉱山

数字はトリドン濃度を示す
 $\times 10^{-10}$ curie/l.
 1956年 9月 21日



第5図 円谷 倉吉鉱山

数字はトリドン濃度を示す $\times 10^{-10}$ curie/l.
 1957年 5月 16日

(6)

A-2 β スペクトル線源用の無担体 $Mn-52$ の製造

阪大理 音在研放射化学グループ

若槻研 β 線グループ

(代表) 音在清輝

現在 $Mn-52$ の壊変図式として提出されているものは、いずれも不確実なもので、これを確立する爲に吾は協同して $Mn-52$ の β 線スペクトル測定を行っている。此の線源用の $Mn-52$ を阪大の44インチのサイクロトロンを用いて $^{55}Cr(d,\alpha)^{52}Mn$ 反応により製造した。 β 線スペクトルの線源用の無担体核種は

- 1) 共存する化学的な不純物が $0.1mg$ 以下であること。
- 2) 他の放射性核種の放射能が 1% 以下であること。

の二つの条件を充す必要がある。

これまでの無担体 $Mn-52$ の製法としては、H. R. Hadymondら(J. Chem. Phys. 29, 382 (1951))の報告がある。

その方法に基づいて $Mn-52$ を製造したところ上記の二条件を満足し得ないことがわかった。そのため此の方法の改良、或は新しい方法を見つけ出すことが必要となつた。本研究は従来法の改良である。

サイクロトロンの内部ターゲットとして、銅板上にクロームを電鍍したものを用い、重陽子のエネルギー $11MeV$ 、電流 $30\sim50\mu A$ の条件で衝撃して製造した $Mn-52$ 、 $T-48$ を用いてトレーサスケールで種々実験を試みた。従来法の特徴は鉄を担体として加え、アルカリ性で臭素により酸化してターゲットのクロームを分離し、後鉄をエーテルで抽出除去するといふ点にある。従来法の追試により $FeCl_3$ と $NaCl$ が相当量残留し、その上 $^{55}Cr(d,\alpha)^{52}Mn$ 反応によって生じた $T-48$ を全く除去し得ないことが、 β スペクトル的及び放射化学的に判明した。吾々は従来法の改良を種々試み、担体としての鉄を全く加えず $Mn-52$ をラジオコロイド

として溶液から直接分離するという方法によって、要求にかなった無担体 $Mn-52$ の製造に成功した。得られた $Mn-52$ 試料中の不純物は $0.1mg$ 以下であり、 $T-48$ も殆ど完全に除去することが出来た。その上従来法に比して操作も遙かに簡便となった。此の方法の欠陥としては、使用するターゲット及び試薬からの不純物、特に鉄を徹底的に除去しておかねばならないこと、及び $Mn-52$ の収率が悪くなることなどがあり、目下一そう改良を研究している。

A-3 $^{17}O(d,n)^{18}F$ 反応による

F-18の調製

東大理 水町邦彦 不破敬一郎 横山祐之

フッ素-18については種々の方法による調整法が研究されているが、これに關しては Katz 等の総説がある (R. B. Bernstein, J. J. Katz, *Nucleonics*, 2, No. 11, p. 46 (1953)) $^{17}O(d,n)^{18}F$ 反応についても $WO_3 \cdot H_2O$, 等をターゲットとする試みがなされた (T. Yasaki, S. Watana-be, *Nature*, 141, 787 (1938))。我々はキャリアフリーの重金属を含まないフッ素のトレーサーを作ることを目指して $^{17}O(d,n)^{18}F$ 反応による ^{18}F の調整を検討した。ターゲットとしては H_2O と $L:OH$ を使い、それぞれについて比較検討した。

操作は次の通りである。

- a) H_2O - ターゲット 再蒸溜水を真鍮製の保持容器中 (内容積 $27ml$) に入れこれをサイクロトロンにアルミニウム箔を通して直接とりつけ、これに d 粒子を照射する。照射中の温度上昇をおさえるため水冷するが、かなり温度が昇り少し泡立つのが見られる。一定時間後これを取り出し、一部を微アルカリ性にして

(8)

蒸発乾固後、放射能を測定してその減衰曲線をとる。この結果によると ^{18}F の半減期 ($t_{1/2} = 112 \text{ m}$) と殆ど平行な直線となり放射能的に極めて純粋であることがわかる。しかしこの ^{18}F の溶液中の溶解状態は単純でない。もしこれが単純陰イオンならば陰イオン交換樹脂に吸着されるはずであるが、この液について陰イオン交換樹脂層を通過させると放射能は流出して来る。これに反し陽イオン交換樹脂には吸着されてしまう。これは ^{18}F が陽イオンのように行動することを意味する。一般に F^- は種々の陽イオンと錯イオンを作る傾向が大きいことが知られている。しかるにこの実験ではアルミニウム箔を用いこれが試料液と直接ふれているために照射中の温度上昇によりアルミニウムが作用を受け一部水中にトけ出しこれが $^{18}\text{F}^-$ と陽の錯イオンを作っているためと考えられる。

b) LiOH ターゲット 特級 LiOH を銅板の上で熔融して薄膜状に附着させ、これに直接 α 粒子を照射する。照射後銅板の表面をうすい硝酸で処理して LiOH をとく。こうして得られた溶液は Cu^{2+} を含んでいるのでこれに H_2S を通じて CuS を沈澱し、濾過し濾液をアンモニアアルカリ性にして H_2O_2 を加え軽く熱して過剰の S^{2-} を SO_4^{2-} に酸化する。この溶液を一部取って蒸発乾固し減衰曲線をとる。極めて純粋な ^{18}F が得られたが放射能の不純物はa)法による調製法に比してやや多い。これは原試料中の微量のナトリウムから生じた ^{24}Na によるものと思われる。又この液を陰イオン交換樹脂に通すと放射能は大部分吸着されるから、a)法の場合のような不純物は少ないことがわかる。

以上二種の方法を比較するとa)法では放射能的に純度の高いものが得られ、一方b)法は操作が簡単で非放射性物質の混入が少く、収量においてもややまさる。

A-4 「 β 線の吸収曲線について」

(日本原子力研究所)

木村健二郎 ○柴田長夫

β 線の最大エネルギーの正確な測定は β 線スペクトロメーターによつてなされる。吸収曲線による方法は前者程の精度は得られないが、特殊な器具を必要とせず比較的短時間で簡単に行えるので放射化学の手段としては便利なものであつて、理論的解析に乏しい等の欠点はあるが一般に最も普遍的に用いられている。一般に β 線の吸収曲線は面積の片対数グラフにプロットされ、吸収曲線が直線となるのを利用するのであるが、この曲線は原素に対し多少凹となる傾向をもつ。この凹となる傾向は β 線を放出する核種、 β 線の最大エネルギー、測定試料の状態、厚み、試料ごら、ジオメトリー、試料と計数管の向における散乱等によつて支配される。之等多くの函数を定量的に角係づけることは困難であるが定性的に説明することに成功したのでこの結果を報告する。

β 線の吸収曲線に関する今迄に得られた一般的経験を綜合すると次に列挙する如くなる。

1. 吸収体の位置の影響。計数管と試料の位置を一定にして吸収体を計数管の窓の近くより試料のほうへ移すと計数値は高まる。之は散乱によつて立体角内に入ってくる β 線の数がふえるためであつて、この効果は吸収体の厚みによつて異なるため、吸収体は窓にできるだけ近くおくのがよい。
2. ジオメトリーの影響。試料を計数管の近くにおいて立体角を大きくすると吸収体を斜めにぬけて計数管に入る β 線の数がよくなる。この効果は吸収体の厚みによつて異なり、吸収体の厚みが増すに従つて吸収曲線の勾配は急となる。この傾向をさけるためにジオメトリーを0.05以下とする。
3. 周囲の散乱による影響。試料台の内部を樹脂のような低原子番号

(10)

きのものでつくとこの影響は無視しうる。

以上のような配置をした場合

4 β 線放出体核種の種類 原子番号最大エネルギーの影響。 β 線放出の際の選択則(禁止度)によって吸収曲線の形は異なり、原子番号の低くなる程吸収曲線は凹となる。

5 又 最大エネルギーがたかくなるに従って凹となる。

6 試料皿による影響 β 線の後方散乱による影響が大きい程、吸収曲線の初めの傾斜を大きくする。

7 試料の厚みの影響 試料の厚みがますに従って各層の吸収散乱が異なり複雑であるが、吸収曲線の初めの傾斜を大きくする結果となる。

以上の諸氏は何れも核種から発する β 線のスペクトルと試料及び試料皿等による β 線スペクトルの変化に基因するものである。 β 線スペクトルを単位エネルギー毎に分割し、単位エネルギー毎の吸収曲線として単一エネルギーの吸収曲線(転換電子の吸収曲線)の経験的知識を利用した。之によって図上作図を行ない積分して吸収曲線をえがく方法を見出し、以上の諸氏の定性的説明を試みた。

A-5 物理的方法による核種の決定の一つの試み

教育大 池田長生 科研 岡野真治

東大 堀江菊子

放射性核種を決定する物理的方法の一つとしてシンチレーションカウンターを用いると有効な場合がある。これに必要な条件は予想し得る核種の数が少く、又放射する γ 線の本数が少ないことである。この方法では予想される核種の放射化学的に純粋な標準を作製し、それと未知の試料の γ 線スペクトルを測定し両者を比較することにより試料中の核種を決定する。

シンチレーションカウンタを用いた際の γ 線スペクトルは単一エネルギーの γ 線の場合にはその波高分布は図の如くなる。 α は微分方式による波高分布曲線でシングルチャンネル又はマルチチャンネル波高分析器を用いて測定出来る。 β は積分方式で簡単な測定器を用いても測定可能である。

α の曲線で E_p は光電効果によるピークであり E_c 以下はコンプトン効果による分布である。その他1 Mev以上の γ 線については電子対創生のピークが存在する。測定に際して必要な数値は光電効果によるピークの両谷の積分方式を用いた計数率 N_{PL} 、 N_{PU} 及び全体の計数率 N_T である。これらのものを標準のものと比較して測定を行う。単一エネルギーの γ 線の場合は N_{PU} は0となる。多くのエネルギーを持つ γ 線についてはエネルギーの高い γ 線につき標準と比較して行う。

未知の試料については先づ微分方式によりピークのエネルギー及び全体の波高分布曲線より予想し得る γ 線のエネルギーを求め既に知られた表及び資料によりそれに相当する核種を推定する。試料及び標準についてエネルギーの最も高いピークにつき前記積分方式により N_{PL} 、 N_{PU} 、 N_T の値を測定し各々の比率が一致したとき微分方式による分布曲線が合致することを認めたとてその核種を決定出来る。

今いくつかの核種より成る未知の試料について N_{PL} 、 N_T を測定して $\alpha = \frac{N_{PL}}{N_T}$ を算出し同様にして標準についての $\alpha' = \frac{N'_{PL}}{N'_T}$ を求めて比較する。 $\alpha < \alpha'$ のときは標準より高いエネルギーの γ 線放射物質が存在し、 $\alpha > \alpha'$ のときは低エネルギーの γ 線の存在を意味する。一般に最も高いエネルギーの γ 線放射物質につきその量を決定し全体のエネルギー分布曲線から決定した核種の計数率値を差引き残部について同様な方法により逐次定める。

これ等の方法によつて核種の決定を試みたものを例をあげて説明する。

(12)

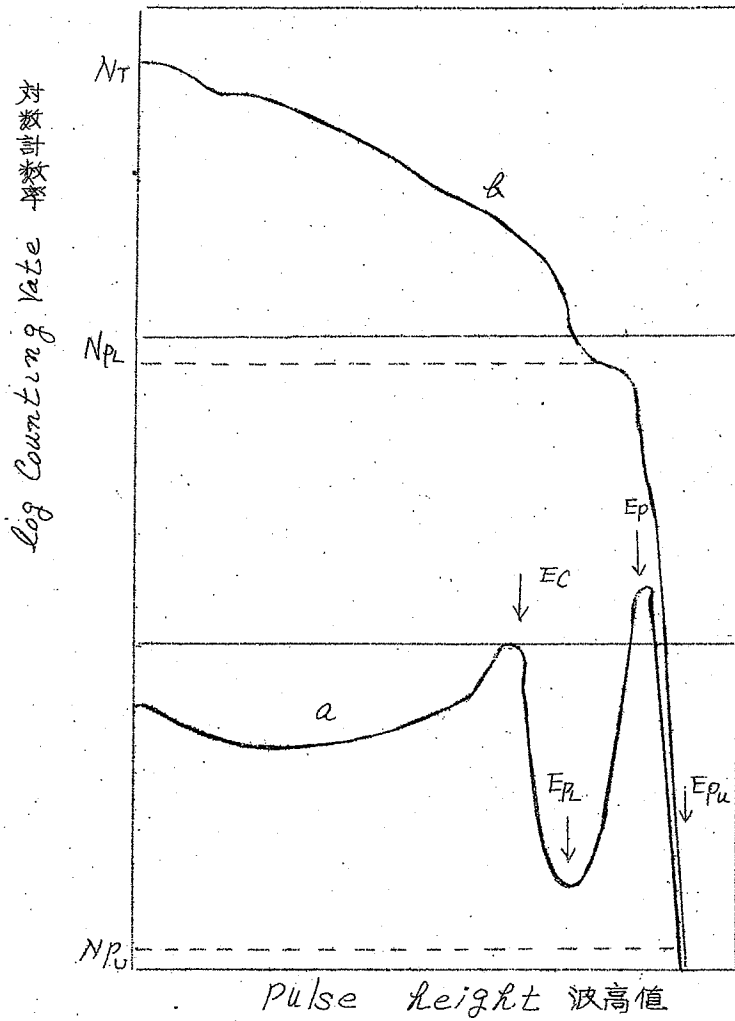


Fig 8

A-6 鉛塩溶液のチエレンコフ放射を利用する荷電粒子 検出用新装置

東大原子核研 齊藤一夫 菅 浩一

1) 目的 一定面積に入った高エネルギー電子ならびにγ線成分

(各々のエネルギーは 10^6 eV 程度) を厚い物質でカスケードシヤワーに変えてそのエネルギー損失から全エネルギーを測定する目的には、原子番号が大で比重の大きい透明な物質からのチエレンコフ放射を利用するのが便利である。核研宇宙線グループは先に硝酸鉛飽和溶液を用いるこのような検出器をつかつて宇宙線空気シヤワーの予備的な測定結果を今夏イタリヤのヴアレナで開かれた国際宇宙線会議に報告した。

一般にチエレンコフ放射により生ずる光の分布は λ^{-2} であるため、光電子増倍管による測定は、いわゆるシンチレーターによる場合よりも感度が劣る。水溶液系におけるチエレンコフ放射を利用する場合には増倍管の高感度波長域 ($4200 \sim 4500 \text{ \AA}$) に合致する波長の光に転換してやれば (ウェイヴレングシフト)、高感度の測定が期待される。

水溶液系におけるこの種のウェイヴレングシフターとして働く物質はあまり多くの種類は知られていない。アミノケ塩 (2-アミノ-5,8-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム) を利用報告がたゞ一つあり、この可能性が示唆されている。演者等はこれを用い、鉛溶液との適当な組合せによつて新しい測定装置を試作検討した。

2) 方法と結果 市販のアミノケ酸を水溶液から再結晶して精製したのち、この水溶液について蛍光の変化を各種条件の許で測定した。蛍光の最大波長は 4450 \AA にあり、その強度は pH によつて著しく変化するが、蛍光曲線の形は変らない。各種緩衝溶液によつてイオン強度を一定に保つたまま、pH による強度を測定すると、強酸性および強アルカリ性溶液では蛍光は消失し、微酸性の pH 3 ないし 5 において最大強度を示した。pH を一定に保つて硝酸ナトリウムを用いてイオン強度を変化させると、蛍光強度はイオン強度と共に減少するが、 $\mu = 1$ 以上においてはほぼ一定値を示す。蛍光強度はアミノケ酸の濃度と共に増すが、大略 100 mg/l で既に飽和に達する。

(14)

純粋な水によるチエレンコフ放射の光を最適条件でイオン強度
0のまま、アミノ酢酸を用いて波長転換を行うと、えられるパルス波
高は約2.2倍に増加した。これはアミノ酢塩について報告されてい
る値にくらべ、8.7倍に相当する。

アミノ酢酸は鉛イオンの存在する場合は蛍光を失い、多量の場合
は泥でんする。多量の鉛を含む溶液中でこの蛍光体を用いるには、
鉛を錯塩にかえ、イオン濃度を無視しうる程度に下げなければなら
ない。可溶性の鉛錯塩としてはEDTA錯塩が最も適当であることを
たしかめ、この錯塩の濃溶液にアミノ酢酸を加える方式をとった。

イオン強度の増加に伴う蛍光強度の減少は避けられないとしても
出来る限り無色透明な錯塩溶液をうることが重要である。アミノ酢
酸は強い光によって分解し、着色すると共に蛍光強度を減少するか
ら、直射光を避けて溶液を調整することが必要である。また不純な
EDTAは濃い溶液中で淡黄色を示すことがあり、 $4.200 \sim$
 4.500 \AA の光を吸収するので、この精製も大切である。

現在迄にえられたパルスハイトの増加は約8.2倍に止るが、溶液
の改良によって更に増加することが期待される。この研究は宇宙線
のエネルギーデテクターの研究として発足したが、同じ原理のもの
は、サイクロトロンでの放出粒子、またはγ線によるコンプトン電
子の測定にも用いられる可能性がある。

A-7 放射化分析における半減期測定の精度

工業技術院東京工業試験所

岡田 実

I 実験式

放射化分析において、核種判定の目的で行なわれる半減期測定については今まで充分には検討されておらず、測定対象半減期の数倍の時向だけ測定することが一般に推奨されているが、著者はマンガンの工業分析法を研究する途中で半減期測定時向と測定精度との関係を求め、半減期の $1/2$ 以下の測定時向でも十分な精度で測定出来る場合のある事を示したが、⁽¹⁾本研究においては半減期測定値 T に対する標準偏差 δT の比すなわち $\delta T/T$ 、全計数値 N 、および測定に費やした時向 $\Delta \theta$ 、以上3者の向の関係を一成分系について実験的に求め次の式を得た。

$$\delta T/T = 8.3 T / \Delta \theta \sqrt{N} \quad (1)$$

(1) 式中の8.3という定数を定める時に使った実験値をTable Iに示す。

Table I 実験値

$\Delta \theta / T$	N	$\delta T / T$	比例定数	Weight	* weighted mean
0.093	75×10^4	0.39	9.9	8	8.3
0.186	18×10^5	0.092	7.3	7	
0.326	2.9×10^5	0.043	7.5	4	
2.9	2.7×10^2	0.14	6.6	2	

* 半減期測定回数 $1/3$ に等しい値をとった。

(16)

2. 核種特注値の導入

(1) 式の中の N を核種特注値の函数として表わすために次の計算をする

放射化終了時に測定されるべき計数率を n_0 とし、放射化終了から測定開始までの時間を θ_1 とすれば

$$N = \int_{\theta_1}^{\theta_1 + \Delta\theta} n_0 \exp(-\theta \ln 2/T) d\theta$$

$$= (n_0 T / \ln 2) \left[\exp(-\theta_1 \ln 2/T) - \exp\{- (\theta_1 + \Delta\theta) \ln 2/T\} \right] \quad (2)$$

(1) と (2) から

$$\Delta T/T = (8.3/\Delta\theta) (T \ln 2)^{\frac{1}{2}} \left(n_0 \left[\exp(-\theta_1 \ln 2/T) - \exp\{- (\theta_1 + \Delta\theta) \ln 2/T\} \right] \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

こゝに

$$n_0 = k_2 A_t$$

$$= k_2 N_A f W (\sigma_c K/M) \{1 - \exp(-t \ln 2/T)\}$$

こゝに k_2 は計数効率、 A_t は放射化終了時の放射能、 N_A はアボグドロ数、 f は衝突粒子束密度、 W は問題とする元素の重量、 σ_c はその核種の放射化断面積、 K はその核種の存在化、 M はその元素の原子量、 t は照射時間、 T は生成核種の半減期。

つぎに 実際的なふたつの場合を取りあげて検討する。

3. 特定の場合 そのI

つぎの3条件を決定する。

(1) $t \gg T$

(2) $\theta_1 \ll T \ll \Delta \theta$

(3) 一定の計数率 n_2 になるまで測定する。したがって

$$\Delta \theta / T = k_3 (\ln n_0 - \ln n_2)$$

以上の条件を(3)式へ入れると

$$S_T / T = (8.3 \sqrt{\ln 2} / k_3) \left\{ \ln(n_0 / n_2) \right\} \sqrt{n_0 T}^{-1} \quad (4)$$

4. 特定の場合 そのII

つぎの条件を決定する。

(1) $t \gg T$

(2) $\theta_1 \ll T \ll \Delta \theta$

(3) 計数率が $n_0 e^{-k_4 t}$ になるまで測定する。すなわち

$$n_2 = n_0 e^{-k_4 t}$$

したがって

$$\Delta \theta / T = k_3 k_4 \quad \text{-----} (a2)$$

ここに k_4 は設定された定数

これらの条件を(3)式へいれると

$$S_T / T = 8.3 \sqrt{\ln 2} / (k_3 k_4 \sqrt{n_0 T})$$

$$= \left\{ 8.3 \sqrt{\ln 2} / (k_3 k_4 \sqrt{k_2 N_A}) \right\} \left\{ f_w(\frac{hc K}{M}) T \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

上式中の核種特性値 すなわち $(\frac{hc K}{M}) T$ の値を各種の元素について比較するために 横軸に T をとり 縦軸に $\frac{hc K}{M}$ をとって諸元素の値をかきいれると ㉑/㉒が得られ ㉒中で

(18)

は $(\frac{2.718}{M}) T$ の値の等しい核種は図中に示した実線と同一の傾きを有する直線の上に配置される。たとえば $^{115}In(n, \gamma)^{116}In$, $^{93}Nb(n, \gamma)^{94m}Nb$, $^{64}Ni(n, \gamma)^{65}Ni$ の3者を較べると 前記の値はほぼ等しいから 測定条件が前記の通りであれば 等しい精度で半減期が測定される筈であり。その例として In と Ni をこの条件のもとで放射化ならびに測定し 予期どおりほぼ等しい \sqrt{N} の値を得た。(ただし 実験では $t = T$ とした。) したがってこの場合両者の $\Delta T/T$ もほぼ等しいと推定できる。

一方両者の計数率は 1000:1 である。従来 計数率 n_0 のみに着目して諸元素の放射化分析感度を判定していたが、適当な条件のもとでは 半減期を考慮した類別方法が一層実際的であることを強調したい。

- (1) 青木文雄、岡田実：マンガン鉱石中のマンガンの放射化分析
(昭和32年化学関係学協会連合秋季研究発表大会 講演番号
23A06)

A-8 (γ, γ)反応による放射化について(オ3報)

 $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma)^{115m}\text{In}$ 反応の放射化断面積について

日本原子力研究所 吉原 貴二

東京教育大学理学部化学教室

池田 長生

オ1報¹⁾においてコバルト60によるインジウムのγ線照射の結果 ^{115m}In (半減期4.5時間)が生成することをとり、オ2報²⁾においてコバルト60による(γ, γ)反応の結果生成する ^{115m}In の生成量とγ線量との比を Harbottle の同様な実験³⁾と比較して大体一致した値となることを示した。本報においてはさらにコバルト60によるインジウムのγ線照射をおこない、 $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma)^{115m}\text{In}$ の反応の放射化断面積を算出した。

前報においてはγ線量の測定が困難であったため、近似的な計算によってそのオーダーを推定したが、今回は一定のγ線量が得られるような条件で実験をおこなった。すなわちキュリー数の検定された公称1000キュリーのコバルト60マルチキュリーソースの中心軸の真上に、一定距離のところインジウムの試料を置き、生成する放射能がほとんど飽和に達するまでの時間γ線の照射を行ったのち、放射能の減衰状態をしらべた。同時にパルスハイトアナライザーによってγ線のエネルギースペクトルを測定した。その結果検出された放射能の半減期は4.5時間、γ線エネルギーのピークは0.338 MeVのところにあつて、 ^{115m}In のそれと一致した。

この実験の結果から、コバルト60のγ線による $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma)^{115m}\text{In}$ 反応の放射化断面積を計算し 10^{-52}cm^2 のオーダーの値が得られた。この値は Harbottle が述べている 10^{-32}cm^2 のオーダーの値とはことなる。しかしながら Harbottle の実験結果を整理してこの反応の放射化断面積を再計算してみたところ、やはり 10^{-52}cm^2 のオーダーの値をとることが明らかになった。

(20)

また以下に述べるような理論的計算によっても 10^{-52}cm^2 のオーダーの放射化断面積が得られ、われわれが実験的に得た放射化断面積の値をよく裏付けることが出来た。

(γ, γ) 反応はすなわち原子核の励起反応であるが、励起はある特定のエネルギーの有効と線によってのみ起るものと考えられる。

(い)かえると(γ, γ) 反応は γ 量子のラーフを線吸収にもとづくものと考えられる。したがって γ 線のエネルギー分布がことなれば放射化の様子はまったくことなってくる。Waldman と Miller⁽⁴⁾ はファンデグラフの装置によって $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma)^{115\text{m}}\text{In}$ の放射化をこなしたが、ファンデグラフの装置による場合と、コバルト 60 による場合とでは放射化の様子がことなる。ファンデグラフの装置による場合は電子線の Bremsstrahlung により、コバルト 60 による場合は γ 線のコンプトン散乱によって(γ, γ) 反応を起しているからである。しかしながら有効と線に対する吸収断面積はいずれの場合にも共通であるので、これを用い、また両者の場合の γ 線エネルギー分布を考慮して、両者の場合を関係づけることは可能である。Waldman と Miller は $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma)^{115\text{m}}\text{In}$ 反応に有効な、 1.04 MeV の γ 線(中 0.004 eV)に対する吸収断面積 σ_a は 10^{-22} cm^2 のオーダーのもので計算している。また有効なコンプトン散乱と線フラックス f はコバルト 60 の γ 線照射の場合について、Klein-仁科の式から理論的に誘導することが出来る。そのとき生じる $^{115\text{m}}\text{In}$ の放射能 A は、 N を ^{115}In の原子数として

$$A = N \sigma_a f \quad (1)$$

であらわされる。また A は全体の放射化断面積を σ 、コバルト 60 の γ 線の全体のフラックスを F とすると、

$$A = N \sigma F \quad (2)$$

であるから、結局 σ は

$$\sigma = \sigma_a f / F \quad (3)$$

であらわされる。(3)式により計算した σ は 10^{-32} cm^2 のオーダーの値となり、われわれの実験値と一致した。

また逆にファンテグラフの表量によらず、コバルト60による(8,8)反応の実験結果から、 ^{215}In の $^{215}\text{In}(8,8)^{215\text{m}}\text{In}$ 反応下閉する σ_a を計算することもできる。その結果はおよそ 10^{-22}cm^2 のオーダーの σ_a が得られている。

参考文献

- 1) 池田, 吉原, *Radioisotopes* 5, No. 1, 11 (1956)
- 2) 池田, 吉原, *Radioisotopes* 5, No. 2, 11 (1956)
- 3) G. Harbottle, *Nucleonics*, 12, No. 4, 65 (1954)
- 4) W. C. Miller, B. Waldman, *Phys. Rev.* 75, 425 (1949)

A-9. $\text{Ra} + \text{Be}$ 中性子源による硼素の定量について

(中性子吸収法の適用)

甲南大理 O日下 謙 辻治雄

硼素は熱中性子に対して大きな吸収断面積(775バール)を有している。演者等は此の硼素の著しい熱中性子吸収能を利用して硼玻璃がガラス中の硼素を定量する事を試みた。

中性子源として $\text{Ra} 50 \text{mg} + \text{Be}$ を使用し、中性子減速剤としてパラフィンを用いた。中性子検出器には Ag 又は In の円板(直径 230mm)を用いた。 Ag 板を用いる時には中性子照射時間を20分とし、照射后50秒から5分間、 In 板を用いた時は2時間照射し、照射后10分から20分間、M. 計数管(雲母膜: $1.96 \text{mg}/\text{cm}^2$)で生成放射能を測定した。熱中性子強度を測定する為には Cd フィルター(厚サ 0.8mm)を用い、フィルターを挿入した時の検出器の生成放射能値を、フィルターを挿入しない時の生成放射能値から差引く事により熱中性子のみによる放射化強度を測定した。

先づ照射に於けるパラフィンの幾何学的配置を検討した際、次の

(22)

結果を得た。30.0cm × 30.0cm × 15.2cmのパラフィン層中に表面中央より1.5cm下の位置に中性子源を置き表面上に一定の厚さのパラフィン板を重ねて行く際の表面中央に於ける熱中性子束の強度は、中性子源より約2.5cmの所で極大となる事を認めた。次に重ねるパラフィン板の中央に直径4.2cmの穴を作る時は、中性子源より約5.0cmの所で、穴の無い時より熱中性子束の強度が2倍強も強くなる事を認めた。

よって本法に於いてはプラスチック容器に収めた分析試料を上記のパラフィンの穴の中へ置き、試料表面の中央にInターゲットを置く。ターゲット、上面にCd フィルターを置き、裏面から来る(試料を通じない)熱中性子を遮断する。

照射試料として、アルミナ又はシリカと硼酸、アルミナと硼硅酸ガラスの混合試料(25gr)、及び硼硅酸ガラス粉末(7gr)のみを用いた場合等を検討した。

之等の場合の試料の中に硼素含有量とIn検出器の熱中性子による放射化強度の関係を求めた。いづれの場合も硼素含有量の増加につれて硼素の熱中性子吸収により放射化強度は減少するが減少率は指数函数的ではない。

検量曲線を用いて測定を行えば、0.1%オーダーの硼素含有効下定量分析が出来る。ガラス中の硼素の分析には硼素含有量既知のガラスで検量曲線をあらかじめ作成して置く事が望ましい。

別法としてガラス粉末に一定量のMn粉末を加え、Mnの放射化強度より硼素を間接的に定量する方法を試みた。この場合の照射法は前報(日化キ>の年会講演)に準じた。

本法によれば広範囲の硼素含有量の試料中の硼素を化学処理せずに定量出来る。更に本法は中性子吸収断面積の大きな元素の定量に適用が可能である。

A-10 Ra-Be (混合) 中性子源による放射活性化 に関する研究

静岡大教育 塩川孝信 八木益男
山成舒夫

Ra-Be (Ra: 100mg) 中性子源を用いて放射活性化の基礎的研究を試みた。そして得られた結果はフェロバナジウム中のバナジウムの放射活性化分析に応用した。

Ra-Be 中性子源より放射される中性子は 0 から 1.5 MeV までわたっているので、放射活性化に適用するためには適当な減速剤を用いて減速しなくてはならない。一般に放射活性化によって生成される放射核種の量は、照射時の中性子密度に比例するが、Ra-Be 中性子源よりの中性子密度は比較的小さいから、それによる放射活性化は、反応断面積が大きい核種か、またはそのほかのエネルギーによる共鳴吸収をもった核種に用いられれば効率よくそれが行われる。

用いた中性子源は Ra 100mg と Be の混合物で小さなアルミニウムのカプセルに入れられてあり、用いる時はポリエチレン管に入れて用いた。

先づ始め銀とマンガンについてパラフィンと減速剤としてそれによる照射法を若干検討し、次いでバナジウムについても同様検討した。

バナジウム-51 は熱中性子では 45 ± 0.9 バーンの放射化断面積を有していて 3.76 eV のバナジウム-52 に放射活性化されるが 4200 eV と 6500 eV の中性子によっても共鳴吸収を起す。それ故バナジウム-51 は大きな反応断面積をもった核種と同様に容易に放射活性化される。バナジウムの試料は 30 分照射して照射後 30 秒より G-M 計数器によって測定したが、生成した放射核種はバナジウム-52 のみであることと、放射活性化に当っては、中性子源と試料間には減速剤を置かない方がよいことがわかった。ただし

(24)

中性子源と試料のまわりは減速剤でつまねば効率よく放射活性化されなかつた。次いでフェロバナジウムについて、若干の分析を試み、検量線を作成し、フェロバナジウム中のバナジウムの分析を数パーセント以内の誤差で分析することができた。

A-11 放射性ルテニウムの酸化について

名 義 試 甲 田 善 生

放射性ルテニウムは核分裂生成物中に数%存在し、化学的挙動が複雑なため核分裂生成物の分析あるいは燃料処理の際に汚染を起しやすい。従つて放射性ルテニウムを核分裂生成物から定量的に除去する目的で分離に適すると思われる酸化について2, 3の実験を行った。

核分裂生成物より無担体ルテニウムの分離についてはD. N. Humeの過マンガン酸カリによる蒸溜法があり、また神原氏により重クロム酸カリによる蒸溜法が提唱されており、いずれもよい結果が得られている。しかし定量的分離については疑向の多い。

重クロム酸カリ-硫酸液は高温においてはルテニウムをよく酸化するが、常温では RuO_4 への酸化は起らない。過マンガン酸カリ-硫酸液は常温でも $Ru^{III} \rightarrow Ru^{VII}O_4$ への酸化を起すことができるので主に過マンガン酸カリ酸化を行った。実験に使用した放射性ルテニウムはオークリッジ、N, L, から輸入した ^{103}Ru - ^{106}Ru 混合物(Ru^{III})を用い、蒸溜法以外の実験には科研製GMカウンターを用い、蒸溜法の実験にはEKCの社製シンチレーションカウンターを使用した。

(1) ポリエチレン膜への付着量の測定。放射性ルテニウムは酸化剤の共存下でポリエチレンに強く付着する性質があるのでこの性質を利用して付着量を測定した。ルテニウムトレーサーと過マンガ

ン酸カリの一定量をベニシリン瓶に入れ、これに種々の濃度の酸あるいはアルカリを加え、ポリエチレン膜で栓をして 20°C の恒温室内で一定時間振盪した。アルカリ性では付着量少なく、酸性では酸濃度が上昇すると次第に付着量を増すが、この外 $1/100 \sim 1/10 \text{ N}$ の弱酸性側に著しいピークが表れた。

また別に調製した放射能 RuO_4 を用い、ポリエチレン膜への付着量を測定すると弱酸性側に頂上を持つゆるやかな曲線を与え、著しいピークを示さない。ルテニウムは過マンガン酸カリによって弱酸性において酸化されやすいことがわかる。また過マンガン酸カリの濃度を $4.5 \sim 0.03\%$ まで変えて実験を行ったが付着量はほとんど一定であった。

(II) 揮発法による測定。 RuO_4 の酸化生成を揮発法により測定した。ポリエチレン製試験皿に一定量のルテニウムトレーサーと過マンガン酸カリを入れ、これに種々の濃度の酸あるいはアルカリを加え混合後、上部をストリップペイントを塗った硝子板で覆い一定条件で赤外線ランプで加熱し、 RuO_4 が水とともに揮発して硝子板に付着する量を測定した。溶液がアルカリ性から酸性に変化するとルテニウム揮発量が次第に多くなるが、 $1/100 \sim 1/10 \text{ N}$ 酸性側で同様に著しいピークを示した。

(III) 蒸溜法による検討。以上の結果から放射能ルテニウムは弱酸性溶液から容易に酸化蒸溜を行いうることが推定されたので、D. N. Hume と同様の方法を用い、硫酸濃度を種々に変えて蒸溜を行った。その結果 $0.01 \text{ N} \sim 16 \text{ N} - \text{H}_2\text{SO}_4$ の範囲では収率 $60 \sim 80\%$ で大体同様の結果であった。この収率はこれまでの文献値より低いが、母液中に残留する放射能はいずれも全体の $1 \sim 3\%$ に過ぎず、残余の $20 \sim 30\%$ の放射能は冷却器等の硝子壁に付着した。

蒸溜法によつて放射能ルテニウムの定量を行うためには硝子壁へのルテニウムの付着(反応を起していると思われる)を防止することが最大の問題であることがわかった。

A-12 陰イオン交換による核分裂生成物の分屈

大阪市大理工 工藤 一郎 本岡 中八郎
山 寺 亦 雄

1. 目的 : 簡単な操作によつて比較的大量のカルシウムその他元素の存在の下で、核分裂生成物を確実に分屈すること。特にセシウムとストロンチウムの分離を主眼とする。
2. 方法 : pHを調節したフエン酸アンモニウムを使用する陰イオン交換法。

使用樹脂その他 — (a) 樹脂は Dowex 1 × 4, 100 ~ 200 メッシュ, 樹脂柱は試料数 + mg 迄に対して容積約 5 ml (径 7 ~ 10 mm, 高 70 ~ 140 mm) (b) 使用溶液は次の三種 (A) フエン酸 2.1 g + 6N NH₃ 40 ml 水で全体を 100 ml に希釈する。pH 約 10.3 前後。(B) フエン酸 2.1 g + 6N NH₃ 10 ~ 15 ml 水で全体を 100 ml に希釈する。pH 約 9.5 前後。(C) フエン酸 2.1 g + 6N NH₃ 6 ~ 7 ml 水で全体を 100 ml に希釈する。pH 約 5.1

- (1) 予め ROH 形になっている樹脂柱に (A) 液 100 ml を通して条件を調節する。
- (2) 試料の希塩酸溶液を湯浴上に蒸発乾涸し、0.5 ml 以内の水にとかし、これに (A) 液 10 ml を加える。
- (3) 試料を樹脂柱に通し、更に (A) 液 5 ml 及び水 10 ml で洗う。この操作でセシウムは完全に樹脂柱を通過し、カルシウム (及びマグネシウム) 希土類元素その他は残る。
他のアルカリ金属はセシウムと行動を共にする。
- (4) 次に (A) 液を 30 ~ 40 ml (30 ml 以内で事実上充分であるが) 通すと、ストロンチウムが溶離されて来る。カルシウム、希土類等は残る。
- (5) 更に (B) 液 50 ~ 100 ml、あるいはそれ以上で洗うことによつ

てカルシウム(及びマグネシウム)が溶離され、希土類及び鉄等は残る。(但しこの(5)では溶離液が非常に多量になって取扱いが不便であるので、別法として次の方法に依つても良い。)

(6) (5)の操作について、水10 mlで樹脂柱を洗った後、1N HCl 10~20 mlでカルシウム(及びマグネシウム)、希土類等を全部洗い出し、溶液を湯浴上でなるべく速かに蒸発して塩酸の大部分を追出す。冷却後これに(C)液を10 ml加える。もしこのとき沈殿が生ずる様なことがあればアンモニアを滴下して沈殿が消失するに至らしめる。このときアンモニアは決して過剰にならない様に注意を要する。この操にすればpHは5.1前後に保たれるはずである。この溶液を予め(C)液100 mlを通して条件を調節しておいた樹脂柱に通すとカルシウム(及びマグネシウム)は通過し、希土類等は樹脂柱に止まる。更に(C)液5~10 mlで洗う。

(3)の操作で分離したアルカリ金属部は溶離剤として用いたクエン酸アンモニウムを多量に含むのでpH型にした樹脂柱を通すことによつて除去出来る。全様の操作は(4)で分離したストロンチウム部についても行ひ得るわけであるが、マクロ量で行つた結果では恐らく炭酸塩と思われる沈殿が樹脂柱において生じやすいので、充分な注意の下で行うか、或は一層のこと避け方が無難であろう。

3. 結果 : 樹脂柱ノ本にクエン酸アンモン-アンモニア溶液三種を使用するだけで割に簡単にマクロ量の分厘が行われ、セシウムとストロンチウムの分離も確實且容易であり更にストロンチウムと多量に存在するカルシウム等との分離が行われた。

クエン酸の代りに酢酸を用いて類似の方法を試みたが、それは満足すべき結果が得られなかつた。

A-13 修酸型陰イオン交換樹脂による ^{90}Sr と ^{90}Y の分離

日本原子力研究所 矢島聖枝, 四方英治
山口千鶴子

1. 目的

最近陰イオン交換樹脂による陽イオンの分離の新方法として、“沈澱-沈澱”法が報告されている。^{1), 2), 3)} すなわち分離を目的とすると陽イオンとよく沈澱を生ずるような反応基をあらかじめ陰イオン交換樹脂に吸着せしめ、これに試料溶液を流して対象陽イオンのみを沈澱として樹脂内にとどめ、他のイオンはそのまゝ流出せしめる。このような方法によれば対象陽イオンがマクロ量の場合は勿論、しばしばトレーサー量の場合でもよく樹脂内にとどめる事が出来る。強放射性物質を取り扱う場合に、このような方法を用いれば容器の容量、試薬の量を他の方法と比較して小さくすることが可能であり、また沈澱、沈澱を同時に行うことができ、操作も単純であるから遠隔操作、汚染防禦が比較的容易に行うことができる。更に普通の共沈法と比較して選択性が高いなど種々の利点がある。

著者らの研究では修酸型陰イオン交換樹脂にトレーサー量の $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ を流した場合、 ^{90}Y のみを樹脂柱にとどめる事がわかったので、 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ 溶液の種類、濃度、pH値などについて検討を加えて分離の最適条件を求めた。

2. 実験

陰イオン交換樹脂としてDowex-1, $\Sigma \times \Sigma 5$, 50-100メッシュのものを用い、樹脂柱は直径6mm, 長さ100mmで、これに要する樹脂量は風乾樹脂/gであつた。流速は0.5ml/minであつた。予備実験として水酸型、炭酸型、修酸型の樹脂について定性的な $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ の分離実験を行い、結果について検討を加えたところ修酸型陰イオン樹脂が最もよいと考えられたので、この

型の樹脂について研究を進めた。

はじめ pH をそれぞれ 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0 に調節した 1% 硝酸アンモニウム溶液で陰イオン交換樹脂柱を前処理し、これに同じ pH の硝酸アンモニウム溶液 20 ml に約 $1 \mu\text{C}$ の ^{90}Sr - ^{90}Y を加えて流した。流出液は 1 ml のフラクションとり、試料皿で乾固して G-M 計数装置により放射能を測定した。試料溶液を流し終ったら蒸留水を流して放射能の流出が認められなくなる迄洗浄した。次に 0.5N の塩酸で溶離を行い、溶離液は同様に 1 ml のフラクションについて放射能を測定した。 ^{90}Sr と ^{90}Y の β 線を区別するため 266 mg/cm^2 のアルミニウム箔を材料皿にのせて ^{90}Y の β 線のみ測定することも行った。各フラクションの全放射能とアルミニウム箔をのせた場合の放射能とから溶離曲線を作り、 ^{90}Sr - ^{90}Y の流出の状況を検討した。最初の流出部分と塩酸の溶離部分のうちから放射能の強いフラクションについてアルミニウム箔による β 線の吸収の測定及び半減期の測定を行い、 ^{90}Sr と ^{90}Y の分離の状態を検討した。試料溶液を塩化アンモニウム溶液にした場合についても硝酸アンモニウム溶液の場合と同様の実験を行い、塩化アンモニウムの濃度、pH が分離に及ぼす影響を検討した。

3. 結 果

1% 硝酸アンモニウム溶液の場合には pH 2.0 ~ 7.0 で ^{90}Sr - ^{90}Y 混合物中の ^{90}Sr は完全に流出し、 ^{90}Y のみ樹脂に吸着された。pH 8.0 ~ 10.0 では ^{90}Y は完全に吸着されるが、一部の ^{90}Sr も共に吸着され分離は不完全であった。

塩化アンモニウム溶液の場合にはその濃度が pH 2.0 の場合に 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 5%, pH 6.0 の場合に 0.5%, 1% の溶液について検討を加えた結果、pH 2.0 の場合は 1%, 5% では分離が不完全であった。0.5 ~ 0.1% では稍不完全であった。pH 6.0 の場合 1% では ^{90}Sr の流出に引続き直ちに ^{90}Y

(30)

が洗滌水で流出し、分離には不適當な条件であつた。0.5%では
ほとんど完全に ^{90}Sr と ^{90}Y が分離された。

- 1) R. W. Perkins, *Anal. Chem.*, 21 152-3 (1957)
- 2) J. L. Wordhead-Ray et al., *Analyst*, 81 570-1 (1956)
- 3) R. H. James, G. A. Welch, *Nature*, 177 183-184 (1956)

A-14 羧酸型陰イオン交換樹脂による核分裂生成物の分族

日本原子力研究所 矢島聖侯, 四方英治
山口干麿子

1. 目的

冷却期間約1年を亘た核分裂生成物中の主な核種は ^{137}Cs , ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{106}Ru , $^{95}\text{Zr-Nb}$ 等である。このような核種に分族、分離は廃棄物処理及び放射性同位元素としての利用の面からも重要であり多くの報告がある。しかしこれらの多くはマクロ量(従つて個々の核種の放射能強度は100~1000キュリーに及ぶ)を対象としているので必ずしも我が國の実情に適したものととは考えられまい。

我者らのオーの目的はトレーサー量からマクロ量にわたる核分裂生成物が分族できる方法を求めることであつた。次に強放射性試料を扱う場合に放射線防護の面で遠隔操作を必要とすることは六つまでもない。従つて処理過程はできるだけ単純で、処理容器量及び使用する試薬の量も少量であること、放射性物質の存在位置が処理過程中容易に確認可能であること及び使用容器の汚染が小範囲にとどまることなどが必要である。このような実を満足させる方法を求めることがオーの目的であつた。

従つて我者らは、別に報告するように ^{90}Sr と ^{90}Y が羧酸型陰イオン交換樹脂により分離出来たので上述の目的を達成するため

に、さらに同型の陰イオン交換樹脂柱により核分裂生成物の分族を試みた。

2. 実験

陰イオン交換樹脂は *Dowex 1-X75*, 50 ~ 100メッシュ長さ100mmのものを用い、樹脂の前処理は5%硝酸溶液により硝酸型にし、流速 0.5 ml/min の樹脂柱を使用した。予備実験として希土類に属する核種 ^{144}Ce , ^{147}Pm 及び ^{155}Eu をそれぞれ pH 2.4 及びその0.5%塩化アンモニウム溶液の各々に加え上述の樹脂下流した結果、いずれの場合にも完全に吸着され、さらにそれらは 0.2 N-HCl で容易に溶出することがわかった。

次に ^{137}Cs , ^{144}Ce , $^{95}\text{Zr-Nb}$ 及び ^{206}Ru の各々約 $1 \mu\text{C}$ を加えた0.5%塩化アンモニウム溶液20ml, 蒸留水20ml, 0.2 N-HCl 20ml, 0.5 N-HCl 20ml 及び 1 N-HCl 20ml を順次上述の樹脂柱に流し、流出液は2mlずつポリエチレンの試料びんととり、γ線シンチレーションスペクトロメータによりスペクトルを測定した。流出液中の核種の定量は、えられた各核種のスペクトルにより、各核種の光電効果によるピークの高さをもつて行った。さらに定量値より各核種の溶離曲線をつくり、核種の流出状況を検討した。 ^{95}Zr と ^{95}Nb の定量は両者のγ線エネルギー値が似通っているため、アルミニウム吸収板によるβ線エネルギーの測定によった。

この結果、 ^{206}Ru は量に多少はあるが全フラクションに流出し、しかも 3 N-HCl 下よっても流出しない部分があったので、モール氏塩を加えた試料液を pH 2.5 に調節し、過酸化水素による水酸化オキシ鉄との共沈により ^{206}Ru の約80%を除去した試料について同様に分族を試みた。さらに 3 N-HCl 5ml を試料溶液に加え、徐々に赤外線ランプで乾燥した試料についても分族を試み、約3年を経たと考えられる核分裂生成物についても分族を試みた。

(32)

3. 結果

1) ^{106}Ru を除去しない場合

○ 試料溶液 pH 2

流出部分	^{137}Cs	^{144}Ce	^{95}Zr	^{95}Nb	^{106}Ru
塩化アンモン溶液	100%	0	0	0	40~45
0.2N-HCl	0	100	0	0	3~6
0.5N-HCl	0	0	100	0	2~3
1N-HCl	0	0	0	100	
樹脂柱残	0	0	0	0	45~55

○ 試料溶液 pH 6

流出部分	^{137}Cs	^{144}Ce	^{95}Zr	^{95}Nb	^{106}Ru
塩化アンモン溶液	100%	0	0	0	40~45
0.2N-HCl	0	100	0	0	15~16
0.5N-HCl	0	0	100	0	6~7
1N-HCl	0	0	0	100	5%以下
樹脂柱残	0	0	0	0	25~35

2) ^{106}Ru の 80% を除去した場合

この場合、共存する ^{95}Zr 及び ^{95}Nb は全部 ^{106}Ru と共に除去された。

○ 試料溶液 pH 2.5

流出部分	^{137}Cs	^{144}Ce	^{106}Ru
試料溶液部分	100	0	10
0.2N-HCl	0	100	0
樹脂柱残	0	0	10

3) 3N-HCl で処理した場合

試料溶液 pH 6.5 において ^{106}Ru の 5~10% が最初の部分に流れ出し、残部分は樹脂に吸着していた。したがって上述の何れの場合よりも良好に分離が可能であった。

4) 核分裂生成物について 3N-HCl で処理した場合も良好な結果を得た。

A-15 溶媒抽出法によるテルル(IV)の分離について

核分裂生成物中のテルル分離の試み

名 工 試 田 中 吉 左 右

1 目的 ; Te(IV)の有機溶媒抽出に際しては2,3の報告があり、エチルエーテル—塩酸系、ジエチルジチオカルバミン酸ソーダー—ベンゼン系、ジチゾン—四塩化炭素系の抽出等が既に検討されている。しかし種々の有機溶媒に対するTe(IV)の行動は、詳細に検討されたものが乏しく、核分裂生成物からの分離法として抽出分離を行った報告はみられぬ。

本報では、核分裂生成物から迅速かつ高収率にテルルを抽出分離することを目的とし、主としてハロゲン化水素酸溶液からTe(IV)の抽出を試みた。溶媒はメチルイソブチルケトンを用いたが、数種の他の溶媒についても一定条件下で分配率を測定し、結果を比較した。一方核分裂生成物中に含まれる他の核種についても、それぞれ各分属中の代表的核種を選び、テルルの抽出条件における分配率を求めた。

2 操作 ; テルル単体を市販最終亜テルル酸カリウムから沈澱法によって精製し、分光分析によって純度を確認した単体テルルを、濃硝酸に溶解後蒸発乾固し、4Mの酸に溶解して非放射性テルル(IV) 5mg/ml 溶液を得た。一方上記と同じく精製後調製した放射性テルル(テルル単体濃度 12mg/ml) 溶液を試料とし、両者から各々分配率を求めてその結果を比較した。抽出は1mlの試料溶液を分液漏斗にとり、4mlの酸溶液を加えて全量を5mlとし、等量の溶媒を加えて20°Cの恒温室内で1時間ふりまぜ、3時間静置した。非放射性テルルの場合は両相からそれぞれ2mlの溶液を採取して蒸発乾固し、4Mの塩酸2mlに溶解後ジエチルジチオカルバミン酸ソーダー—ベンゼン抽出により吸光度を測定する(日立光電比色計 430 mμ フィルター使用)。放射性テルルの場

(34)

合は両相の各 1 ml をガラス製試料皿にとり、赤外線ランプ下で乾燥後 GM 計数管で測定した (科研 GM カウンター; マイカ窓の厚さ 3 mg/cm^2 , 試料と GM 管窓との距離 10 mm)。テルル以外の放射性核種は大部分核分裂生成物溶液から分離して使用した。分配率の測定は放射性テルルの場合と全く同様に行った。

3 結果; メチルイソブチルケトン; イソプロピルエーテル, アミルアルコールとハロゲン化水素酸溶液向のテルル (IV) の分配率はオノ表に示されている。

オノ表 Te (IV) の分配率 ($20^\circ \pm 1^\circ \text{C}$)

溶 媒	酸 濃 度	Te (IV) 分配率 放射化学分析	吸光測定
メチルイソブチルケトン	6 M HCl ^{a)}	6.9×10^{-4} ^{d)}	1.2×10^2
"	4 M HBr ^{b)}	1.8×10^{-2}	1.7×10^2
"	4 M HNO_3 ^{c)}	6.3×10^{-3}	—
イソプロピルエーテル	6 M HCl	6.2×10^{-2}	—
アミルアルコール	6 M HCl	1.0×10^{-1}	—

a); 酸濃度 $2 \sim 4\text{ M}$ で分配率は酸濃度の増加と共に急激に上昇するが、 $4 \sim 6\text{ M}$ では傾斜も緩く単調に増加する。

b); $1 \sim 3\text{ M}$ で分配率は上昇し 3 M 以上では略一定となる。

c); $2 \sim 5\text{ M}$ の範囲で分配率はかわらない。

d); 分配率 50 以上では測定誤差のため信頼度は低くなる。

ハロゲンイオン濃度を 4 M とし水素イオン濃度をかえた場合 Te (IV) の分配率は水素イオン濃度の減少と共に低下するが、対応するハロゲン化水素酸の濃度における分配率と比較して可成り異っている。

核分裂生成物中半減期の長い核種および各分属中の代表的核種について、メチルイソブチルケトン — ハロゲン化水素酸で求めた分配率をオノ表に示す。

表2 核分裂物質中の核種のメチルイソラクトン-ハロゲン化水素酸の分配率 ($20^{\circ} \pm 1^{\circ}C$)

核種の種類	濃度	分配率	
		4M HBr	6M HCl
^{137}Cs (無担体)		3.4×10^{-4}	5.9×10^{-4}
^{90}Sr ()		4.6×10^{-4}	1.0×10^{-3}
^{90}Y ()		6.6×10^{-4}	1.4×10^{-4}
^{95}Zr ()		4.8×10^{-2}	2.8×10^{-2}
^{106}Ru ()		5.0×10^{-1}	2.7×10^{-1}
^{99}Mo		—	1.7×10
I_2 ($8 \times 10^{-1}M$)		$> 10^2$	$> 2 \times 10^2$
U ($4 \times 10^{-3}M$)		4.4×10^{-2}	1.2×10^{-1}

以上の結果からTe(IV)の核分裂物質からの単一バッチ抽出ではRu, Zr, Uの汚染を考慮しなければならぬことがわかる。溶液相へTeをふりもどす際のTe(IV)とMo(VI), I_2 との分離, およびTe(IV)ハロゲン錯塩の性質について考察する。

A-16 クマロン-ククロホルム系による核分裂

生成物の抽出分離

金沢大学 ○木羽敏泰, 金谷光恵

目的 先に著者らはTTA(*o*-*thenoyl trifluoro acetone*)—ベンゼン溶液を用い水溶液中からの核分裂生成物の分離を溶媒抽出法によって行い、酸性溶液からZrを、 $\text{PH} 5-6$ にて希土類およびYを抽出分離し、水溶液相にSr-90, Cs-137を残す方法を発表した。しかしTTAは高価であるから同時に溶媒抽出される他のイオン、たとえば Fe^{+++} などが多量存在する場合に

(36)

TTAの多量を要し、一般の仕事には不向きである、その代りにクペロンを用い、クロロホルム抽出を行うことによつて、"aged" fission products について同様の目的を達成し、かつ共存する Fe^{+++} , Tl^{4+} , UO_2^{++} などをも溶液中より抽出除去する方法をもあわせて行い、Sr-90, Cs-137 を水溶液相に残す迅速な方法を求めようとした。クペロン (nitroso phenyl hydroxylamine) はそのアンモニウム塩として市販され、強酸性において Zr と、微酸性において 3~5 価の金属イオン¹⁾と、PH 3~4 において希土類²⁾および Y とキレートを作り、多量の場合は沈澱を生ずる、これらのキレート化合物および過剰のクペロンは容易にクロロホルムに抽出される。この特性を核分裂生成物の相互分離に適用しようとする。

- 2 方法: (a) クペロンは市販1級品の5%水溶液をその都度作成。(b) Fission products は Batch No. 35. 冷却期間約3年、0.02 N 塩酸溶液としその0.2 ml. に約1万 cpm を有するように調製。その他 Sr-90 (Y-90), Zr-95 (Nb-95), Ru-106 (Rh-106), Ce-144, Pm-147 などの RI, および UO_2^{++} , Fe^{+++} , Tl^{4+} などの塩類を抽出実験に用いて、抽出の場合のそれらの行動を調べた。(c) 抽出液塩酸の 0.5~1 N の各濃度、および PH 域 (1~7) について行った。Buffer solution は 0.5 M 酢酸-酢酸アンモニウムを用い、ガラス電極 PH マーターで測定した。(d) β カウントは神戸工業 No. 131 GM 管 (雲母窓 2.2 mg/cm^2 , 計数効率 11.7%), γ カウントは Nuclear 社 Model D47, シンチレーションカウンティングセットによつた。(e) 分液ロートは 30 ml. 首の細い、短い太い脚を有するものを用い、ホリませは電動式上下振動により1分間、220回。(f) 実験操作: 分液ロートに約1万 cpm に相当する FP または RI を採取し、全容 5 ml. となるように所定の酸度または PH 値を有する水溶液に調製、これにクペロン水溶液 2 ml. を加えて、軽く手で振り、つぎにクロロホルム 2 ml を加えて5分

向かりませる。水相と有機相を分別後、別の分液ロートで各々を洗い、洗液も合して後各相を遠心分離器(3000 r/m)にて完全に分離後、磁製測定皿に取り、蒸発乾固後カウントし、またそれらの放射性特性(減衰、Horley 法による測定)を求めた。

3 結果: gross fission products についての抽出は pH 1 付近より始まり、PH 4.7 において全放射能の約 68.5% が有機相に抽出される。クペロン-クロホルム相の蒸発乾固は赤外線燈の下で極めて迅速であり、赤熱すると酸化物を得る。振りもどしの必要ある時は任意の濃度の塩酸または硝酸で行うとクペロンは溶出せず、金属イオンのみが水溶液に入る。各々の核種が抽出の場合にどのように行動するかを見るため、上と同じ抽出を単独の RI を用いて行うと、PH 4.7 で希土類と Y は完全に抽出分離される。これを利用して Sr-90 + Y-90 から Y-90 のみを簡単に分離でき、各々を 98% 以上の放射化学純度で得られる。共存する Fe^{+++} , Tl^{+++} などは微酸性 (PH 0.5~1) でクペロンと結合し抽出されるが、 UO_2^{++} はキレートを作らない。よって分液ロートに亜鉛アマルガム (3% Zn) を入れ、1N 塩酸中で空気存在のもとを振ると $UO_2^{++} \rightarrow U^{++}$ となる。アマルガム分別後、クペロンを加えてクロホルムと振ると、 U^{++} は抽出除去される。よって PH 1 付近で Fe^{+++} , Tl^{+++} および U^{++} を除去し、溶液の PH を 4~5 として再び抽出を行うと、Sr-90, Cs-137 を水溶液相に残すことができる。以上の実験は小容積の溶液について行ったのであるが、この抽出法を大容積の試料について適用する場合についての結果を検するため、350 ml 容の分液ロートを用い、100 ml の水溶液に gross fission product (約 1 万 cpm) を加くもの、5% クペロン水溶液 5ml を加え、クロホルム 5ml を加えて 2~3 回抽出をくり返すと、有機相に抽出されるものの含量は小容積の場合とよく一致する。

文献

- 1) D. Dyressen, V. Dahlberg, Acta. chim. Scand.

(38)

7, 1184 (1953).

2) A. I. Popov, W. W. Wendlandt, Anal. Chem., 26,
883 (1954)

A-17 溶出法による放射性ランタン¹⁴⁰Laの無担体 分離法について

東 敏 大 ・ 理 池 田 長 生
日本原子力研究所 海 老 原 寛

放射性バリウム¹⁴⁰Baからその娘核種の放射性ランタン¹⁴⁰Laを無担体に分離する方法としては、共沈法、イオン交換樹脂法、ラジオコロイド法、ペーパークロマトグラフ法などがすでに報告されており、それらのいずれについても一応満足すべき結果が得られている。¹⁴⁰Laの分離にあたっては、その半減期が40時間と比較的短寿命であるので、分離操作がなるべく簡単で、短時間で済む様な方法が望ましく、かつ新核種の¹⁴⁰Baからミルキングにより繰返して¹⁴⁰Laを抽出できるような方法が好都合である。このような見地から、筆者らは、¹⁴⁰Baを含む硫酸バリウムの沈澱を口紙上で塩酸で洗浄して、¹⁴⁰Laだけを溶出させる分離法を検討した。この種の溶出法により¹⁴⁰Laを¹⁴⁰Baから分離した例はいままで報告されていない。

放射性バリウムの水溶液(¹⁴⁰Baおよびそれと過渡平衡にある¹⁴⁰Laを含む)に担体として塩化バリウム(Ba^{++} 100 mg)を加えて、均一溶液よりの沈澱法を適用して¹⁴⁰Baを含む硫酸バリウムの沈澱をつくった。沈澱を東洋口紙 No. 5B 又は No. 5C の口紙を用いて口別し、ロートに入れたまま6日間放置して¹⁴⁰Laを沈澱中に生成させた。つぎに口紙上の沈澱に全容 50 ml の温希塩酸(0.005 N - 6.0 N)をどそぎ、溶出液について¹⁴⁰Baと¹⁴⁰La

の定量を行なった。すなわち溶出液にオニ鉄イオンとバリウムイオンを担体として加え、まずアンモニア水で水酸化オニ鉄と沈澱させこの部分について ^{140}La の放射能を測定した。つぎに水酸化オニ鉄を口別した口液を塩酸で弱酸性にし、硫酸を加えて硫酸バリウムを沈澱させ、この沈澱について ^{140}Ba の放射能を測定した。このようにして溶出液をいろいろに変えて、 ^{140}La の溶出の最適条件を求めようとした。

以上の結果、つぎのことがわかった。

- (1) 溶出される ^{140}La の量は塩酸の濃度が $1.5 \sim 2.5\text{N}$ の時最大値をとる。
- (2) 普通の沈澱法によって作った硫酸バリウムを用いるよりは、母一溶液から沈澱させる方法で作った硫酸バリウムを用いたときの方が ^{140}Ba の混入が少ない。
- (3) 口紙は東洋口紙 No. 5B を2枚重ねて用いるのが効果的である。
- (4) 溶出剤として、塩酸を単独で用いるよりも、それと等容のエナルアルコールを加えたものを用いるのが効果的であり、 3N 塩酸とエナルアルコールの等容混合溶液が最適であることが明らかになった。

A-18 Fission Products の分析法の研究

仙台市片平丁東北大学金属材料研究所

後 藤 秀 弘

天 野 愨

核分裂生成物による各種金属材料表面の汚染及びその除去法の研究に当って最も必要とされるのは表面を汚染した放射性核種を迅速且正確に分析することである。

著者等は汚染及びその除去法を検討するに当っての基礎手段とし

(40)

て、核分裂生成物中に含まれる種々の放射性核種の分析法について検討したのでその結果を報告する。

試料表面に付着した放射性物質は試料を陽極として電解法により溶液中に移す方法が最も簡易且迅速であつた。

之により得られた試料溶液を分析する方法としては、イオン交換分離法、蒸留法、有機溶剤抽出法等各種の方法が考えられるが、イオン交換分離法を採用することとし、基礎的な点の検討を行った。樹脂としては *Dowex-50* 及び *Dowex-1* を用い、試料には米国の *Oakridge* 国立研究所より入手した *Fission Products* の硝酸溶液を用いた。

最初に 0.5% 蓚酸、5% 酒石酸 (PH 2.6)、5% 酒石酸 (PH 5.0) 及び 3% *N*-塩酸による溶離を行い、大部分が ^{95}Zr + ^{95}Nb 、 ^{90}Sr + ^{90}Y 及び *R*、*E*、其他が存在することをたしかめた。而し乍ら酒石酸其他による溶離は、溶理後の処理に於て、溶離剤の分解を必要とする場合に極めて不利である。よつて次に *EDTA* による溶離を試みた。最初 *EDTA* による溶離は極めて不満足な結果を示した。この原因は *PH* の変動 (特に溶離操作中における溶離剤の *PH* の変動) によると思はれたので、 ^{45}Ca による検討を行つて見た。即ち樹脂柱に ^{45}Ca を吸着せしめ之を *EDTA-2Na* (*PH* を約 10 とした) により溶離した。放射活性度より求めた溶離曲線は極めてなだらかな形を示し、溶出液の *PH* は *Ca* が溶出しはじめると急激に低下して約 3.0 ~ 2.5 にまでなつた。其後徐々に *PH* の値は高くなって来る。次に *EDTA-2Na* と *EDTA-4Na* を等モル存在させて溶離剤として使用したところ、*PH* の変動は見られず且溶離曲線も急なピークを示した。以上の事から *EDTA-2Na* と *EDTA-4Na* の等モル混合溶液が溶離剤として有効であることを知つたので、之を用いて各種元素の溶離を行うことを検討した。又 ^{90}Sr と ^{137}Cs のみを吸着した樹脂柱から ^{137}Cs のみを溶出させるには $\text{NH}_4\text{OH} - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合溶液が有効であることをたしかめた。以上の如く各種の溶離条件の検討を行つた結果につき報告する。

A-19 放射性同位元素の電解分離の研究 Sr- γ , Ag について

京都大学理学部分析化学研究室 石橋雅義

藤永太郎

○斎藤篤義

要 旨

Sr⁹⁰- γ ⁹⁰の放射平衡混合物を水銀陰極二重セルを用いて電解分離する方法は金属イオンのアマルガム化エネルギーの相違を利用して、担体及び無担体の何れを問わず、充分満足の出来る結果を得ることが出来た。マクロ量とマイクロ量との相違は電解時間と電流値の相違として表わすことが出来た。特にマイクロ量の電解には、定量の困難なイオンも、所定のイオンの放射性同位元素を用いれば簡単に定量し得る。(一部は日化オノの年会に報告済)

次に Ag の定電位電解の基礎的研究について報告する。

定電位電解法によつて金属イオンを分離する場合、重量分析法を用いて電着状態を調べるのが普通である。分離金属イオンがマクロ量の場合は、重量測定によつて充分その目的を達する事が出来るがマイクロ量になると重量増加から推定は不可能となり他の方法を考慮する必要が生ずる。その内電着が完全であるか否かについては放射性同位元素をトレーサーとして用い、放射線測定によつて確認する手段が最も有効且つ便利である。この方法は担体量を増減させて、マクロ量からマイクロ量までの電解挙動の研究に利用出来る。

我々は銀の定電位電解分離に對して今までに報告された電解液溶液4種(硫酸、硝酸、醋酸アンモニウム-醋酸、アンモニア性溶液)について定電位電解を行い、トレーサーとして Ag-110 を用いた。主として電解溶液中に残った Ag-110 の計数を行い、計数値の減少を時間の函数としてグラフ上にプロットして上述電解液溶液の各々の得失について考察した。

電解用ビーカーは、150 ml のポリエチレン製を用い、陰極とし

(42)

て JIS 規格の $5\text{cm} \times 1.2\text{cm}$ の白金網電極、陽極としてラセン状白金線、参照電極には飽和カロメル電極を用い飽和硝酸カリウム溶液を満した塩橋を電解溶液中に押入している、攪拌はマグネチックスターラーを用いた。

銀の溶液は特級硝酸銀を正確に秤量して $25.4\text{mg Ag}/1\text{ml}$ のものを作り、放射性同位元素としては Ag-110 (P) AgNO_3 溶液を $6500\text{CPM}/\text{ml}$ に希釈したものを $3\sim 4\text{ml}$ づつ電解溶液に加えた。総ての実験は電解溶液 120ml 、室温 (15°C) を行った。

電解溶液に Ag-110 を加えて充分攪拌した後、ガラス製計数皿に 3ml をスポイトで取り出す。(電解前計数測定)。陰極電位を設定した後電極を挿入して電解を行い、一定時間毎に 3ml づつとり出して、乾燥後、計数する。時間に対して計数値をプロットして、計数値から銀の残留量及び電解された銀のパーセントを算出した。

120ml 電解溶液中銀 10.16mg ($7.8 \times 10^{-3}\text{M}$)、 10.16mg ($7.8 \times 10^{-4}\text{M}$)、 10.16mg ($7.8 \times 10^{-5}\text{M}$)、 0.1016mg ($7.8 \times 10^{-6}\text{M}$) を含む場合について、同じ陰極電位で電解を行った結果、溶液中に残留する銀の絶対量は略々同じオーダーになることが確かめられた。陰極電位は銀の析出電位より遙かに低くとられているから、銀銅の分離は良好な精度で行うことが出来る。4種の電解溶液の中で、時間的に欠点があると思われるが、 NY モニア溶液の電着が光沢があって良好である。硝酸、硫酸も電解される銀量は略々定量的であるが、陰極電位を最初から高くして電流を流しすぎると粗い電着状態になることが分った。醋酸アンモニウム-醋酸はこの条件では電解が不完全で銀の粒子が溶液中に沈降する事がある。

A-20 ホットアトム効果による放射性同位体の濃縮

(その一) ヒ酸塩および亜ヒ酸塩の中性子照射により生ずる

As-76の酸化状態について

東大理科研 齊 藤 信 房
 喜 田 功
 ○古 川 路 明

1940年 W. F. Libby による一連の実験が行われて以来、ヒ酸塩および亜ヒ酸のホットアトム化学についてはいくつかの研究がなされているが、その結果については必ずしもよい一致がみられなかった。今回の報告では従来行われなかった比放射能測定の結果を加えホットアトム効果を確認する事を目的とした。

三価のヒ素と五価のヒ素の分離にはマグネシヤ混液による沈澱法と塩素錯陰イオンの陰イオン交換樹脂への吸着を利用した方法を併用した。後者の採用により無担体で分離が可能となり、比放射能測定もできるようになった。放射能測定は前者の分離法に従った時は沈澱を試料皿にとり普通の G-M 計数管で測定した。後者によった時は β 線用液浸型計数管を使用した。微量ヒ素の定量にはモリブデン青を利用した比色法に従った。中性子照射は科研サイクロトロンで加速された重陽子による Be-D 反応で生じた中性子を使用して行われ、照射時間 2.5~3 時間、中性子流束 $10^6 \sim 10^7 / \text{cm}^2 \text{秒}$ であった。試薬はできる限り純粋なものを購入して処理を加えずに使用した。実験はヒ酸塩、亜ヒ酸塩の溶液および固体について行われた。溶液ではかなり広い範囲の PH の領域にわたって実験を行ったが、どの場合においても ^{76}As の約 85% が三価に、15% が五価に相当する部分に見出され、もとの原子価状態によらない。溶液の PH、濃度にも実験した範囲では依存しないようにみられた。たとえばヒ酸二ナトリウムの水溶液 (PH 8.9) を煮沸すると放射性ヒ素

(44)

が五価に移る事が認められた。またこの溶液に微量の三価のヒ素を加えておかないと三価の状態にある ^{76}As が多少減少する傾向がみられる。固体としては主としてヒ酸二ナトリウムセ水化物および亜ヒ酸の結晶について実験を行った。亜ヒ酸では稀硫酸に溶解した場合は殆ど100%の ^{76}As が三価に行き、25N水酸化ナトリウムに溶解した場合は約97%が三価の状態に見出された。この差は本質的なものでなく、 ^{76}As は三価にあるものとして考えてよい。一方ヒ酸二ナトリウムにおいては結晶を水に溶解した時に再現性のある結果を与えなかった。このような結果は亜ヒ酸塩を溶した溶液の中に結晶を溶す等によって避けられ、その際には再現性のある結果が得られる。それによると ^{76}As の約65%が五価の状態にあり溶液の場合よりも五価の割合が増している。この結晶についてはなおいくらか検討を要するものと思われる。

A-21 ホットアトム効果による放射性同位体の濃縮

(その二) 陰イオン交換樹脂を利用する $\text{As}-^{76}$ の濃縮

東大理科研 齊藤信房 古川路明 ○ 畠田 功

ヒ酸イオンを吸着させた陰イオン交換樹脂を熱中性子照射し、これの化学処理によって ^{76}As の濃縮に成功した。

すなわち、陰イオン交換樹脂として、主として Dowex 1 X-8 (100~200メッシュ) を用い、PH 2.2, 4.6, 8.9 のヒ酸およびヒ酸塩溶液からヒ酸イオンを吸着させ、水洗後風乾する。この樹脂約3g をポリエチレンで包み、さらにパラフィンブロックにおさめて、科研サイクロトロンによって2~3時間中性子照射する(中性子流束は $10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 程度)。照射後、25g の樹脂を30ccの蒸留水に約1時間浸す。次に、これを底部に約0.5gの Cl^- 型の同種樹脂を入れたカラムに注ぎ込み、およそ径1cm長さ10cmの樹脂柱と

する。通過液を集めてフラクション / (F-1) とする。次に 20 cc の蒸留水で洗い (F-2)、さらに 20 cc の 8 N-HCl, 20 cc の 1 N-HCl で溶離し F-3, F-4 を得る。最後に樹脂柱を水洗する (F-5)

各フラクションについて、全放射能の測定 (端窓 GM カウンター、液浸型カウンター)、三価ヒ素と五価ヒ素の比率測定 (マグネシヤ混液による沈澱法で分離、放射能測定)。また各フラクションの全ヒ素の定量 (沈澱法、モリブデン青による比色法) をおこなった。以上の測定値から、各フラクションの ^{75}As の比放射能 (単位 $^{\text{CPM}}/\text{ng As}$) および *Enrichment Factor* を計算することが出来る。その結果の若干を表 1、2 に表す。なお、この計算の便宜のために標準試料として亜ヒ酸粉末を同一条件で照射し、この比放射能を測定する。

表 - 1 各フラクションの放射能百分比

Fraction \ PH	2.2	2.2	4.6	8.9
F - 1	51.2	47.2	47.4	11.6
F - 2	5.3	3.1	5.6	3.0
F - 3	6.3	13.5	9.5	41.2
F - 4	5.3	7.8	8.5	12.4
F - 5	—	—	—	0.7
樹脂層	31.8	28.4	29.0	31.1

表 - 2 濃縮の一例

吸着条件 PH 2.2

照射時間 : 2 時間 20 分

重陽子電流 25 μA . hr

	全放射能に対する 百分比 (%)	照射終了時に於る 比放射能	<i>Enrichment Factor</i>
F - 1	51.2	454000	1.5×10^3
F - 2	5.3	18800	60
F - 3	6.3	28	0.1
F - 4	5.3	1880	6
樹脂層	31.8	—	—
標準試料	—	312	1

(76)

前頁に示すように、 ^{76}As は、照射樹脂を単に蒸留水で処理するだけで、濃縮した形で得られることが知れるが、さらにF-1に含まれる ^{76}As の原子価状態をみると、ほとんど全てが三価の還元状態に存在することが判った。

比放射能から考えて、五価のヒ酸イオンの形で樹脂に吸着されたヒ素は、(n, α) 反応におけるホットアトム効果によつて、三価の還元状態になる傾向をもつと推定される。なお、吸着されたヒ酸イオンの大部分は8N-HClによつて(すなわちF-3)溶離される。三価のヒ素(アヒ酸イオン)が蒸留水で溶出されることに對しては、予備実験によつて亜ヒ酸イオンが中性溶液からは、陰イオン交換樹脂に吸着されにくいことが觀察されており、これと關係があると考えられる。また表-1から明らかなるように、アルカリ性側から吸着させた場合には、蒸留水でとれてくる部分は少くなる。(Enrichment Factor は、同程度)

樹脂層に残る部分については、各種の溶離剤を用いて溶離を試みたが、溶離は困難であつた。また、*cross-linking* の数の異なる樹脂を用いても(Dowex / X-1) 残る部分は大体同じ(29.2%)である。このように、全放射能の約30%が溶離されないが、樹脂に残っているヒ素の量は微量で、樹脂柱にも ^{76}As が濃縮されていることが知れた。なお、中性子照射の際に、陰イオン交換樹脂が破壊されることが考えられるが、照射の前後において交換容量の変化は認められなかつた。

A-22 ポロニウム有機錯塩の揮発性について

東大理 馬 淵 久 夫

ポロニウムのジチゾン塩が約 $120^{\circ}\text{C}/1$ 気圧で揮発し始めることは既に報告した。ポロニウムは元素揮発性の化合物を作り易いものであるが、普通の無機塩ではこのような低温で揮発する例は知られていない。この揮発性がジチゾン塩に固有のものであるか否か、また塩の構造とかなる関係があるかを知る一つの手がかりとして、下記のごとき一般に有機溶媒で抽出されるポロニウムの化合物につき揮発性を調べた。試料はステンレス鋼製の放射能測定皿に入れ、加熱には熱板を用いた。ポロニウムの定量はそのアルファ線とローリツェン検電器で測定して行った。

- Group I: a) Thiourea b) β -Hydroxy quinoline
 c) Na-diethyl dithiocarbamate d) Theoyl trifluoro acetone
 e) S -diphenyl thiourea f) diphenyl carbazone
 g) diphenylcarbazide h) diphenyl thiocarbazono
 i) di- β -naphthyl thiocarbazono

以上、a) i) までの試薬とキレートを作つて有機溶媒に抽出されると考えられるポロニウム。

Group II.

a) $0.5\text{M KI} + 3\text{N HCl}$ 溶液よりイソプロピルエーテルによつて抽出されるポロニウム。

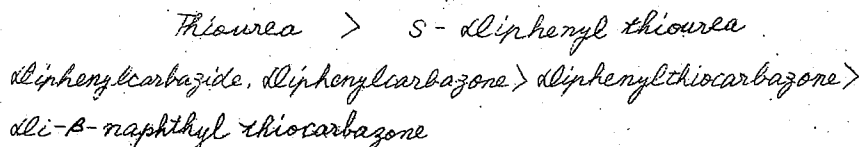
b) $0.5\text{M KI} + 1.5\text{N HCl}$ 溶液よりメチルイソブチルケトンによつて抽出されるポロニウム。

結果、要約すると次の如くなる。

- group I のものは程度に差はあるが全て $160^{\circ}\text{C}/1$ 気圧で揮発するが、group II のものは 200°C に到るも殆ど揮発は認められない。
- 類似構造ともし有機試薬の塩について揮発性の大小をくらべ

(48)

ると次のような傾向が見られる。



- 3) diphenylcarbazone, diphenylcarbazide, diphenylthiocarbazone
の塩は揮発性が著しく、特に前二者は $100^{\circ}\text{C}/1$ 気圧以下で揮発する。

以上述べた現象の一つの応用として、演者はジフェニルカルバゾドを用いて RaD, RaE, RaF の水溶液から RaF を蒸留することを試み、放射化学的に純粋な RaF を殆ど完全に単離することに成功した。

参考文献 * 日本化学会第 8 年会にて講演

K. Kimura and H. Mabuchi, Bull. Chem. Soc.
Japan 28, 535 (1955)

A-23 酸化過程におけるイオウ同位体の分別

東京工業大学 岩崎岩次 福富 博

天然のイオウ化合物や単体中のイオウ同位体の存在比については従来種々の興味ある研究がなされて来た。その結果、酸化段階の高いものは低いものに比べて重い同位体が濃縮される傾向のあることが理論的にも実験的にも認められた。その程度は酸化段階の開きの大きいものほど大きくなるので、硫酸塩と硫化物の間ではかなりの程度にイオウ同位体の分別が見られる。従来の研究は重量分析計を用いて同位体の存在比を求め、これから同位体の分別の程度を算出したのであるが、演者等は放射性のイオウ同位体 ^{35}S をトレーサーとして用いて、低い酸化段階から高い酸化段階に上がる時に果して得られた硫酸塩中の ^{35}S の存在量に変動を生ずるかどうかについて研究を行って、特に硫化物と硫酸塩の間の分別について実験した。

実験方法は³⁵Sでラベルした硫酸バリウムと木羽氏等の強リノ酸一塩化オ一錫系の還元法を用いて硫化水素まで還元する。(還元の際の同位体の分別については既に一部発表した)。得られた硫化水素を酢酸亜鉛(又は酢酸カドミウム)溶液に導いて硫化亜鉛(又は硫化カドミウム)の沈殿をつくる。この沈殿を口過、酢酸アンモニウム溶液で洗った後、アンモニア水を加えて懸濁液をつくり、これをよくかきまぜながら一定量の臭素水を滴下して硫下物と硫酸塩まで酸化する。この際単体イオンが析出しないように注意して行う。未酸化の硫化亜鉛(又は硫化カドミウム)を口別し、酢酸アンモニウムでよく洗う。これは再びアンモニア水中に懸濁させ、同様にして酸化する。口液は塩酸で酸性とした後、塩化バリウム溶液を加えて硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させ、口過、乾燥した後、無限厚みの方法でその放射能を測定する。このようにして約10ヶの試料を一つの懸濁液からつくり、各試料の放射能を測定する。若しこれら硫酸バリウム試料の間に同位体の分別が無いとすれば、実験誤差内で各試料は等しい比放射能を持つと考えられる。しかし実験の結果によると、これら試料の計数値の間にはかなりの変動が見られ、初期の酸化操作により得られた硫酸バリウムの方が、後期の酸化により得られた硫酸バリウムに比較して強い放射能をもつてゐる。この変動はかなり規則的であり、しかも予期される程度の実験誤差を超えるものである。現在の所この変動がどんな理由により起るものかを早急に結論づけることはできないが、その理由の一つとして、硫化物を酸化する際にイオン同位体の分別が行われ、重い同位体が酸化過程の初期に濃縮されるといふことが考えられ、これは従来の、重い同位体が硫酸塩に濃縮されるといふ結果に一致する。

A-24 放射性アンチモンの化学的行動について

静岡大学教育学部 ○神原富尚、齊藤忠一、清達彦

放射性アンチモンの塩酸溶液中の原子価状態について種々疑問を
持たれてゐるので、これについて検討を行い、それにもとづいて全
放射性アンチモンを定量的にアンチモン沈澱に捕えて求める方法に
ついて検討した。

測定はすべて自己吸収を無視出来るようそのし標を測定した。

- (1) ^{124}Sb の試料溶液 (SbCl_3 5 N HCl, 英国, 1957年9月
14日) について、 Sb^{3+} の *carrier* を添加して W. F.
Baldrige および D. N. *Mume* の行った方法によりアンチモン
ピロガレートの沈澱を生成、これについて秤量計数した結果、
この沈澱法によつては全放射能の約15%しか得られなかつた。
又一方 *carrier* 添加以前に臭素水により予の酸化処理を行つ
た試料について同様にして Sb^{5+} のピロガレート沈澱を生成秤
量計数した結果に於ては約1%の *activity* がピロガレート沈
澱から求められた。

なお試料に *carrier* を添加後、臭素水酸化および亜硫酸還元
による酸化還元 *cycle* を行つたものについて得られたピロガレ
ート沈澱からはほとんど全部の *activity* が求められた。

以上の結果、 SbCl_3 (Sb^{5+}) として供給されるものの ^{124}Sb
自身の放射線によつてその大部分が5価になつてゐることが推
定出来た。

- (2) 試料に Sb^{3+} の *carrier* を添加後硫化水素法により生成させ
た橙色硫化アンチモン沈澱を秤量計数した結果、この方法によ
つて全部の *activity* が求められることと認められた。すなわち酸化
還元 *cycle* による処理を行わなくても放射性アンチモンとアン
チモン *carrier* との原子価の交換は硫化水素法によると完全に

(51)

非常にすぐれていると認められた。しかしこの硫化物沈澱の沈澱速度がおそく、組成が不定、なお又乾燥の際沈澱表面に割れ目を生じたりする欠点があるので、硫化アンチモン沈澱生成の際して少量のアルミニウム粉末を添加して黒色硫化アンチモン沈澱を生成させ、沈澱洗滌乾燥秤量固定計数する方法を検討してみた。

この方法によると放射性アンチモンと *carrier* との原子価の交換がすぐれている上に得られた黒色硫化物沈澱は沈澱が容易で、重量組成が一定で且つ計数の為の幾何形態も良好であった。その結果放射性アンチモンの全 *activity* を求める上に良好な結果が得られた。

又この方法を塩化オークロム (CrCl_2) により *carrier* を還元して金属アンチモンとして全放射性アンチモンの *activity* を求める方法と比較検討した結果、この方法の方が化学操作がより容易であると同時に塩化オークロム法と同様のすぐれた結果が得られることを認めた。

- (3) 同様にして ^{125}Sb の試料溶液 (SbCl_3 HCl , 英国, 1957年6月/日) についても (2) および (3) と同様の検討を行(), 相似の結果を得た。

A-25 輸入された「単体イオウ- ^{35}S 」の化学式

および二三の性質について

東京工業大学 資源化学研究所 池田朔次

米国または英国から輸入された単体イオウ- ^{35}S の純度およびその化学式を決定し、また二、三の性質についてしらべた。

結晶イオウは 50°C で約 8×10^{-5} mm Hg の蒸気圧をもつて()るので、単体イオウ- ^{35}S を密封されて()なり状態を取扱うときには ^{35}S の蒸発ある()は昇華が起ることと考慮しなければ()けなり()で

(52)

ある。特に取扱う量が微量であり希釈されて()ない()ときには、 ^{35}S の損失やまた場合によつてはそれによる汚染が相当起ることに注意する必要がある。例えば輸入されたまゝ単体イオウ ^{35}S のベンゼン溶液(以下原液と())を()マイカ板上に落して作った計数試料は定温でもすみやかにその放射能が減少する。これをふせぐには、約0.5%のポリスチレンのベンゼン溶液に原液を加えたものから試料を作るとよい。この場合には10時間以上放置しても放射能の減少は無視出来る。

アルミニウムによる吸収曲線からは他の核種の存在を認めることが出来なかつた。しかし原液中には水溶性の ^{35}S が若干含まれて()たので、希釈法でその分析を行った。原液をそれぞれ蒸留水、0.1 N H_2SO_4 溶液、 S^{2-} を微量含む、0.1 N NH_4OH 溶液等とふりまぜ、ベンゼンで単体イオウを抽出した残りの水溶液を口過し、必要に応じて、溶液中の SO_4^{2-} の量が BaSO_4 の沈澱にしたときに丁度60mg \pm (無限厚みの計数試料を作るに充分な量)になるように0.1 N H_2SO_4 溶液を加えた後、0.1 N BaCl_2 溶液を加えて BaSO_4 の沈澱を作つた。さらに同様にしてベンゼン抽出を終わつて口過した溶液に3% H_2O_2 溶液を数滴加えて加温したものからも BaSO_4 の沈澱を作つた。このようにして得られた6種の BaSO_4 の沈澱の比放射能($\text{cpm}/2\text{cm}^2$ 無限厚み BaSO_4 で測定された)はそれぞれ計数誤差範囲内でほとんど一致して()た。原液の比放射能と希釈のため加えられたイオウの量とから計算すると、4種の原液について、この量は全 ^{35}S の2%以内に相当した。原液中に存在するであろう水溶性のイオウとしては HS^- または S^{2-} 、 SO_2 または SO_3^{2-} 、および SO_3 または SO_4^{2-} 等が考えられるが、上の結果からこの水溶性の ^{35}S は全て SO_3 または SO_4^{2-} の形で存在して()たと考えられる。

単体イオウ ^{35}S の化学式を決定するために、結晶イオウに混合して分別結晶を行つてみた。結果イオウを溶解したベンゼン溶液に原液を加え、メタノールを少量ずつ加えて結晶したイオウを口過し4つの

フラクションを作った。最後に残った溶液は窒素を通して蒸発乾固してオウのフラクションとした。それぞれのフラクションは臭素-水と煮沸して酸化した後 $BaSO_4$ の沈澱として比放射能を測定した。最初の4つのフラクションの比放射能は計数誤差範囲内で一致し、その平均値は $9390 \text{ cpm}/2 \text{ cm}^2$ 無限厚み $BaSO_4$ であった。最後のフラクションの比放射能は 10019 cpm で、上の平均値との差は、原液中に存在して(1)の水溶性 ^{35}S の量に相当した。原液を混ぜた結晶イオウの溶液を $120^\circ C$ で20 時間加熱した後に行った分別結晶においても、同様の結果が得られた。さらに最初の分別結晶を得られたフラクションノから4までのイオウを集めて再び分別結晶を行ってみた。この場合には、全部のフラクションの比放射能が一致し、その平均値は 9359 cpm であった。

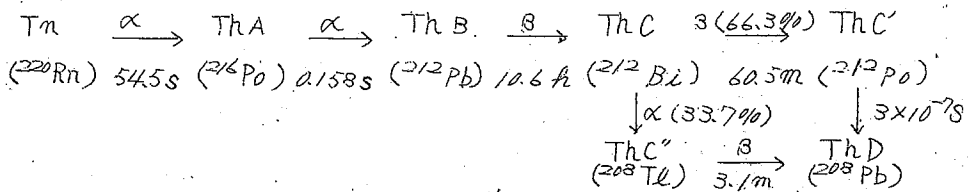
以上の結果から、原液中の単体イオウ- ^{35}S の純度は 98% 以上でありました。その化学式は結果イオウのそれと等しく、 S_8 であることが決定された。

A-26 トロンの放射性沈積物の捕集について

東 大 理 佐 野 博 敏

ラドンまたはトロンを含む気流中から、それらの壊変生成物を適当な電極上に沈着捕集し得ることは古くから知られて(1)るが、電圧をかけた(1)物体の表面への沈着ももちろん起る。この場合、異なる表面-面たとえば金属と非金属では沈着現象に何らかの差異は生じない(1)であろうか。表面の物質が変われば、その化学的組成や界面電位差など、化学的、物理的性質が変化する。これらの影響の有無、影響があればその因子を探るために実験は行われた。ラドンよりも壊変種の種類が少く、またそれらの半減期も短く取扱(1)の易し(1)トロンの用(1)られた。トロンの以下の壊変系列を示すと次のようである。

(54)



トロン源としては、ThX とほぼ放射平衡に達して(いる)と考えられる硝酸トリウムの特晶、約 300g を広ロビンに入れ、捕集板を附したコルク栓を塞栓する。捕集板としては同型の銅板、ポリエチレン膜、および蒸留水の水面も用いられた。蒸留水に捕集された核種の放射能は、水を他の測定皿に移して乾固して後測定された。銅板、ポリエチレン膜についてはそのまま測定皿に入れて測定された。すべて G-M カウンターを用いた。窓からの距離は出来る限り同一条件に従い、得られた計数値に対しては同時計数損失による補正を加えた。

得られた放射能の値は、使用した異なる物質の表面積が全くは等しくないので厳密には与えないが、概略値としては銅板とポリエチレン膜ではほぼ一致している。水面についてはその表面積も、またトロン気流中の挿入の方法も他の二者と異なるので比較できない。しかし壊変曲線の形状については、これら三者の間に若干の差異がみられる。すなわち、片対数グラフ上において、銅板によるものは、ほぼ直線的に減衰し、その半減期は 10.6 μ を示す。一方、ポリエチレン膜のそれは、最初の数時間において直線より外れてわずかなくうみを示し、数時間以後は 10.6 μ の半減期を示す直線となる。水面については両者の中向の傾向が得られた。この最初の部分のくうみは、トロン壊変生成物の各核種の半減期を考慮すると、これが ThC の生成に由来して(いる)であろうと容易に推定される。銅板に析出した ThB と ThC はほとんど平衡関係にあり、ポリエチレン膜上では ThC が ThB との平衡量には達していなかったと考えられる。この原因としては、表面の界面電位差、形状、各核種原子と表面との化学結合などの差異によつて、衝突した原子のうち沈着する割合(沈着効率と仮に名附ける)が異なるか、ThC が ThB から生ずる際の

α - または β - 反跳による損失か、あるいはその両者によるものと想像される。この考えに従つてさらに定量的に問題を取扱つたために、先ず ThB (Th , ThA も含めて)、 ThC の捕集板上析出速度 (= 衝突頻度 \times 沈着効率) を $\lambda_B \cdot b$ 、 $\lambda_C \cdot c$ とすると、

$$dN_B/dt = \lambda_B \cdot b - \lambda_B \cdot N_B$$

$$dN_C/dt = (\lambda_B - k) b - (\lambda_B - k) b \cdot e^{-\lambda_B t} - \lambda_C N_C + \lambda_B \cdot c$$

ここに、 k は ThB の原子数に比例して ThC が反跳逸出するとしての場合の比例定数である。この式をもとにして計算を進めてゆき、結果をまとめると、ふくらみは全く示さないで直線的に減衰する場合は、

$$b/c = (\lambda_C - \lambda_B) / (\lambda_B - k)$$

ふくらみを示す場合は、

$$b/c > (\lambda_C - \lambda_B) / (\lambda_B - k)$$

の一般式が得られる。また別に導かれた式および各種原子の衝突頻度がそれぞれの平均寿命に比例するとの仮定に基いて、ポリエチレン膜では ThB の沈着効率が ThC のそれの $20 \sim 30$ 倍、水面では $10 \sim 20$ 倍大きいと評価された。同様な仮定のもとに、銅板に於ける壊変曲線を直線とみて k を評価すると約 $0.8 \sim 0.9\%$ の値を得る。しかしこれらの値についてにはさらに検討を要することは(うまでもない)。

A-27 微量重金属の同位元素稀釈定量—植物中

の水銀の分析

東北大・理 鈴木 信 男

主として、有機物を分解するさいに起こる避けられない水銀の損失の阻止、ならびに極微量の水銀の簡単なしかも信頼のおける定量法が充分確立されてないために、生物体中の水銀の正確な定量は困難をやっかである。

(56)

そこで ^{203}Hg をトレーサーとして用いた基礎的な2, 3の検討後、
“同位元素希釈定量法”により植物(米)中の水銀の定量を試みた。
この方法は、別に微量の銀の定量と共に報告するように、同位元素
希釈法と同じ原理で、もちろん損失の補正が可能であり、また最終
の定量は放射能の測定だけでおこなえるから、従来の化学的方法
に比して感度ならびに精度共にすぐれておりかつ便利である。

ジチゾン試薬として用いたが、ある一定量のジチゾンと結合す
る水銀の量は、水銀の過剰量に無関係に常に一定であることをまず
たしかめた。また用いる ^{203}Hg の担体の濃度をきめるため、一定
量の ^{203}Hg に種々の量の水銀を加えて、これを不足量のある任意な
一定量のジチゾンで抽出して放射能をはかれば、放射能がはじめの
半分になるに要した水銀の量が担体量を示す。

妨害金属である銅と銀のうち銀との分離はチオシアノ酸塩の存在
で可能であることを見つけたが、実は本法においては 1Mg 以下
の水銀に対し、ミリグラム程度の銅や銀の共存も妨害とはならぬ。
過剰のジチゾンと希アンモニア水で除くとき、 $0.01N$ のアンモニ
ア水を用いれば水銀-ジチゾン塩の分解はおこらぬ。また水銀-
ジチゾン塩を硫-硝酸で分解するさい、硫酸と硝酸の混合比を変え
てみたが、回収率はおよそねらうパーセント程度である。

実際に、米試料について分析した。即ち試料に既知量の ^{203}Hg を
添加し、硫-硝酸で湿式灰化後、ジチゾン四塩化炭素溶液により抽
出をくりかえし、抽出部を濃縮後再び硫-硝酸で分解し一定量に稀
釈、放射能をはかり定量を求め、また同位元素希釈定量法によつて
分析をおこなひ、得られた分析値にブランク補正および定量補正を
して正しい得を得る。