

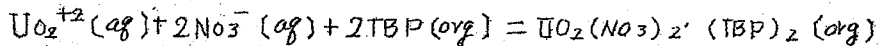
B部会 (应用放射化学)

B-1) ウランのTBP抽出に関する一考察

日本原子力研究所 内藤奎爾、鈴木敏夫

(実験の目的)

TBPによるウランの抽出はウラン精錬工程、原子炉燃料再処理工程などに広く利用されており、これに関連した論文も少なくない。然しその抽出の機構に就ては雑論の域を出ていない様に思われる。一般に溶媒抽出の際に生成すると考えられる錯化合物は、その単離が困難であるためその生成を確認することがむづかしい。ウランのTBP抽出の機構としては、次の反応の生起が予想されている。



然しこの抽出機構を支持するには従来のデータでは余りに乏しい様に思われる。演者等は、先づ分配平衡の測定からこの様な錯化合物を確認する一般的な解析方法を考察し、次にこの解析をウランのTBP抽出について適用しその機構の解明を試みた。

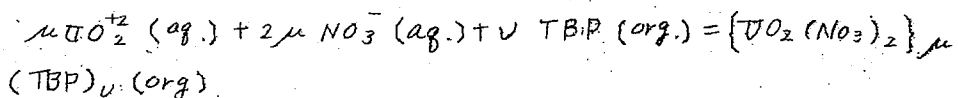
(実験方法)

希釈剤として四塩化炭素及びケロシンを用い、各種のウラン濃度、硝酸濃度、TBP濃度、温度に対応する硝酸ウラニルの分配平衡を測定した。ウランの分析には過酸化水素法を用い、硝酸ウラニル水溶液中の遊離硝酸の測定には過酸化ウラン沈澱法を用いた。また有機相中の水分の測定にはカールフィッシャー滴定を行った。

(実験結果)

25°Cに於ける分配平衡を測定した結果、ウランの分配係数に対する(1)ウラン濃度の影響、(2)硝酸濃度の影響、(3)TBP濃度の影響が求められた。

以上の分配平衡の測定の結果、次の抽出機構が予想出来る。即ち

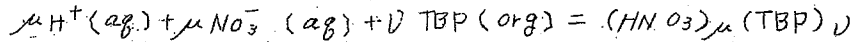


演者等の一般的な解析方法に従つてウランの稀薄溶液に対する分

(58)

配平衡を測定した結果、上記反応の係数 $\mu = 1$ 、 $\nu = 2$ であることを確認した。

またウランの分配係数に対する硝酸濃度の影響から、硝酸酸性溶液からのウランの抽出に於ては次の抽出反応の並発していることが予想された。



同様の解析を試みた結果、 HNO_3 の抽出に対しては $\mu = 1$ 、 $\nu = 1$ であることを確認した。従つて硝酸酸性でのウランの TBP 抽出に於ては、上記の二反応の競合することが予想される。

また上記抽出反応の反応熱を測定した結果 $2 \sim 3 \text{ kcal}$ 程度であることが明らかになった。この値は水素結合の結合エネルギーとほぼ同程度であり、従つてこの錯化合物の安定度は水素結合のそれと同程度であることが示唆される。

なお、従来 TBP に対する水の溶解度から TBP· H_2O なる錯化合物の形成が唱えられていたが、この様な錯化合物の生成は認め難いことも明らかになった。

以上

B-2 TBP による核分裂生成物の分配平衡

日本原子力研究所 梅沢弘一、原礼之助

核燃料化学処理パイロット、プラント設計の基礎となるデータをを得る目的で、Tributyl Phosphate (TBP) によるウランの抽出に引続き、TBP 抽出の際の各種核分裂生成物の行動に関する研究を行った。今回の研究では先づ、各種核分裂生成物の混合物を用いて実験を行い、ついで、個々の核分裂生成物につき実験する予定である。

使用した核分裂生成物は、同位元素協会を通じて購入したもので Batch No. 35 である。

先づこの混合物より核種の決定を行った。方法は通常のイオン交換

換樹脂による分離法を用いた。樹脂は陽イオン交換樹脂 Dowex 50X-8, 100~200メッシュのものを用い、 ϕ 4.7cm x 5cm の樹脂柱を使用した。溶出は、 γ 線放射体に着目して分離を行うために、核分裂生成物の 0.2 N HCl 溶液を通し、通過液と 0.2 N HCl に Ru, 0.5%~0.3% シウ酸で Zr-Nb, 5% クエン酸アンモン PH 3.5 の Ce, PH 5.6 の Cs の溶出を行い、各溶出部は GM カウンター、及びパルスハイト、アナライザーで核種の決定を行った。

抽出実験は 0.1 μ c 程度の放射能を含む核分裂生成物溶液 10 ml, をとり、TBP 10 ml, にて抽出した。TBP 濃度としては、20% 及び 40% をとり、希釈剤として四塩化炭素、及びケロソンを用いた。なお、水溶液の酸性度は、1, 3, 5, 7, 10 N の硝酸濃度について行った。分拆は水層、有機層より、各 1 ml, をとり、蒸発乾涸して放射能を測定した。

何れの場合でも有機層へのうつり方はきわめて少く、水層の 1/100 ~ 1/1000 程度であった。なお有機層にうつる核種の決定も試みた。

B-3 廃棄物処理におけるルテニウムの分離

中井敏夫 矢島聖使
白本原子力研究所
木村 幹 山口千鶴子

目的：核分裂生成物中に含まれるルテニウムは、半減期が比較的長く、そのため生成物中でしめる割合はかなり大きく、かつその壊変の際の放射線のエネルギーも娘核のポロニウムが共存するので相当に強い。その化学的挙動は複雑で、燃料再処理および廃棄物処理においても、多くのフラクシヨソに分散することが知られている。

無担体の核分裂生成物をイオン交換樹脂で分離する場合も、ルテニウムは陰イオン部分のみでなく、アルカリ金属およびアルカリ土類金属と共にその 5~10% が流出し、さらに樹脂柱に強固に吸着されて、各種濃度の塩酸によっても溶出されないで残るものがあるこ

(60)

とがわかった。そこでイオン交換樹脂にかける前にルテニウムを分離することが、ルテニウム利用の面からものぞまれる。

上記の目的にそのようなルテニウムの分離法には、すでにいろいろな方法が報告されているが、化学的処理の簡便さおよび後処理としてルテニウムを除去した試料溶液をイオン交換樹脂に流すことを考え、水酸化鉄による共沈法を利用した。

今回は水酸化鉄沈澱を均一につくるための沈澱剤、pHおよび溶液中の電解質濃度の影響と、ルテニウム以外の核分裂生成物成分の共沈状況等について検討した。

また無担体のルテニウムの溶液中での性質を検討する意味で、かつまた燃料再処理の場合のことを考えて、TBPのケロシン溶液による抽出の実験も併せて行った。

実験方法：1) 共沈法の沈澱剤については、ルテニウムを分離する場合、試料溶液のpHを2~3に調節し、アンモニアガスを吹きこんで水酸化鉄を沈澱させるという報告がある。われわれは水酸化鉄の沈澱を所定のpHで均一につくるために、アンモニア水、アンモニアガス、尿素、ヘキサメチルテトラミン、モールス氏塩と過酸化水素等について検討した。

一例としてモールス氏塩と過酸化水素による場合を述べる。モールス氏塩の適量(0.05g)を水20mlに溶解し ^{106}Ru を(10000~15000cpm)加え、pHを2.25、3.0、3.5、4.0と調節し、5%過酸化水素水5mlをこれに加え、第一鉄を第二鉄に酸化し、加熱後口温し、10mlの蒸留水で洗浄後、温かい2N塩酸で溶解し、その溶液をポリエチレン試料びんに入れ、 β 線シンチレーションスペクトロメーターでスペクトルをとり、放射性核種の共沈状況を調べた。

同時に各pHにおける未反応鉄イオンの定量を行い、共存電解質としては、0.1~5%塩化アンモン溶液について尿素を用いて共沈状況を検討した。

2) 輸入された ^{106}Ru (トリニトратントロシルルテニウムの硝酸溶液)を用いて、各種硝酸濃度で、TBPの0~100%ケロシン

溶液で抽出を行った。

結果：泥凝剤については、アンモニア水およびアンモニアガスを用いた場合はかきまぜるにもかかわらず局部的なPHの上昇があり、均一な泥凝をつくりにくく、尿素の場合は均一な泥凝はできるが、過剰の尿素が口液に残り後処理に不便であり、ヘキサメチルテトラミンを用いた場合はPH4においてのみ泥凝を生成し、それ以下では生成しなかった。モール氏塩に過酸化水素を加えた場合は、均一な泥凝をつくり、局部的なPHの上昇もなく、PHの調節も容易であった。実験結果の一例を挙げると次表のようである。

PH	$^{144}\text{Ce}(\%)$	$^{137}\text{Cs}(\%)$	$^{106}\text{Ru}(\%)$	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}(\%)$
1.5	4	0	14	10
2.0	5	0	67	75
2.5	4	0	80	85
3.0	6	1	77	98
3.5	6	1	81	96
4.0	6	1	75	95

^{106}Ru の80%と $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ の95%が共凝することがわかった。溶媒抽出法では平衡時の水層の硝酸濃度0.5~1Nでもっともよく抽出され、20% TBP ケロシン溶液でみかけの分配係数は1.5であった。

B-4 放射性汚染除去に関する基礎的研究 $\text{F}_2(\text{OH})_2$ の効用

石橋雅義

京都大学理学部分析化学研究室 重松恒信*

○小山睦夫

要旨

1) 核分裂生成物類の中で全放射能に対する寄与の大きい放射性

核種 ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{140}La , $^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}$, $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$.

* 京都大学化学研究所

(62)

などの $Fe(OH)_3$ との共沈について研究し、更に核分裂生成物質そのものについて $Fe(OH)_3$ との共沈による除染効果をしらべた。

適用した沈澱法は、均一沈澱法と不均一沈澱法である。均一沈澱法では、塩化アンモニウム-アンモニヤ-塩酸の緩衝剤により、 PH を約 5, 6, 7, 8 の4段階に調節した $Fe(III)EDTA$ 錯塩の水溶液に、30% 過酸化水素を添加して錯塩を分解し溶液中より均一に $Fe(OH)_3$ を沈澱せしめ、同時に PH の共沈におよぼす影響を検討した。

不均一沈澱法としては、普通行われているように、第二鉄イオンの酸性溶液に濃アンモニヤ水を添加して、 $Fe(OH)_3$ を沈澱せしめる方法をとった。不均一沈澱法では緩衝剤の共沈におよぼす影響をしらべるために、緩衝剤のある場合とない場合について検討した。熟成には常に溶液を室温で20時間放置した。その結果 Y, La, Ce, Pr, Zr, Np など加水分解を受けて沈澱を生じやすい物質は、 PH の低域を除いては、いづれの方法によっても、90% 以上共沈する。しかしアルカリ土類元素の Ba, Sr は、溶液の PH , 沈澱の方法の相違により異った共沈率を示す。その値は、10~80%の間にある。 Cs の共沈率は更に低く30% 以下であつて、 Ba, Sr などと同様の挙動を示す。一般的に言つて、均一沈澱法の方が共沈率は低く又 PH の低い程共沈率は低い。なお緩衝剤のある時はそれのない時に比し共沈率は低い。以上の現象は核分裂生成物質についても同様である。核分裂生成物質の除染係数は一回の共沈について10~50 であるが、一度炒過してその炉液について再び共沈操作を行うと50~100 となつた。

2) 以上はいづれもトレーサスケールの濃度における諸元素の共沈であるが、次いで加水分解を受けて水酸化物の沈澱を生じ難い Sr を対象にして共沈の性質、共沈の飽和限界を研究した。トレーサーとしては Sr^{90} を用いて、これを $10^{-9} m \text{ mol/ml}$ より $10^1 m \text{ mol/ml}$ までの濃度を有する非放射性塩化ストロンチウムの溶液に添加し、 Fe について 0.1 mg/mg , 10 mg の $Fe(OH)_3$ を不均一に沈澱せしめると、モル比にして、 $Fe:S = 2:1$ の濃度までは共沈によ

つて溶液中のストロンチウムの放射能が減少するのを認めた。沈澱と平衡にある溶液中のストロンチウムの濃度と、沈澱における濃度との間には、フロインドリッヒの等温吸着式： $\log c = \log a + \frac{1}{n} \log C$ が成立し、同式において定数 $n=1$ を得た。又定数 a は添加する炭の量によって変る。

またあらかじめ沈澱した $Fe(OH)_3$ を含む溶液にストロンチウム（トレーサースケール、および担体を加えた）を加えてもほぼ不飽和沈澱の場合と等しい共沈率を示すことより、共沈の主な原因が吸着にあることが明らかである。

B-5 稀薄塩酸溶液中の $Zr-95$ 及び $Nb-95$ の強酸性陽イオン交換樹脂に対する挙動

日本原子力研究所 矢島 聖 使

1. 目的 核分裂生成物中の Zr^{95} Nb の含有比率は冷却期間 200 日程度を最大にして相当大きい。したがって燃料再処理、廃棄物処理及び放射能同位元素としての利用の面で ^{95}Zr と ^{95}Nb の分離及び定量が必要である。

従来、核分裂生成物より Zr^{95} Nb を捕集するためには稀薄酸性溶液中よりミリカゲルまたは陽イオン交換樹脂を用いてそれらに吸着せしめる方法があるが吸着がラジオコロイドの性質によるため吸着度に再現性がない。また ^{95}Zr と ^{95}Nb の分離は稀薄溶液より陰イオン交換樹脂を用いて分離する方法とか、TTA などを用いる溶媒抽出法がある。

従者は、稀薄塩酸溶液中の ^{95}Zr 及び ^{95}Nb の強酸性陽イオン交換樹脂に対する吸着度の相違及び溶液調整条件の吸着度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験 基本溶液試料の調整：充分放射平衡に達した Zr^{95} Nb の稀薄溶液より両核種の約 $0.5 \mu C$ 程度をとり濃硫酸と共に熱して稀

(64)

酸を除去し、さらに硫酸を蒸発し去る。次に濃塩酸を加え加熱し蒸発除去する。再び濃塩酸を加え加熱除去後 $0.2N$ -塩酸 20 ml に溶解する。 ^{95}Zr 及び ^{95}Nb の濃度は約 $0.5 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ で、両者の量は各々 10^{-7} M である。

樹脂柱：樹脂は Dowex 50-X8 (100~200 mesh)、樹脂柱の直径 7 mm 、長さ 650 mm 、樹脂は $3N$ -塩酸で水素型にしさらに、 $0.2N$ -塩酸で充分洗っておく。

流出操作：流速、 0.5 ml/分 、流出液、溶液試料 20 ml 、 $0.2N$ -塩酸 70 ml 、蒸留水 20 ml 、及び 0.5% 蔞酸 40 ml または $3N$ -塩酸 40 ml 。

流出液の放射能の測定：流出液の 1.5 ml または 2 ml ずつを硝子製試料皿にとり乾燥して科研製 Model 100 G.M. 計数装置により測定した。 ^{95}Zr と ^{95}Nb の放射能の区別はアルミニウム吸収板による両者の β -線エネルギー測定及び半減期の測定によった。

3. 結果

i) ^{95}Zr と ^{95}Nb の吸着の相違。上述のような操作によると ^{95}Nb は $0.2N$ -塩酸と共に流出し、 ^{95}Zr は 0.5% 蔞酸または $3N$ -塩酸と共に流出し両者は分離することができた。

ii) 試料溶液の酸濃度と吸着度の関係。 ^{95}Zr 及び ^{95}Nb とも、 $0.1 \sim 0.4N$ -塩酸濃度で吸着度は大きくなるが、 ^{95}Zr の方が ^{95}Nb よりも吸着力は強い。

iii) 試料溶液調整後の時間経過と吸着の関係、前述のように ^{95}Nb は溶液調整直後に於ても吸着力が弱いがその時間の経過に供う変化はない。 ^{95}Zr は時間の経過と共に吸着力が弱まり、したがって、両核種の分離が不完全になる。

iv) 共存陽イオンと吸着の関係、共存陽イオンとして Sr^{++} を換えた。 Sr^{++} 濃度の増加にしたがって ^{95}Nb の吸着が増大し、ある濃度以上になると稀薄塩酸による流出が認められなくなった。このことから推察すると核分裂生成物を陽イオン交換樹脂により分離する際に、試料液容量をできるだけ少量にし Nb を Zr と共に吸着せし

めれば、他のイオンからの分画が可能になる。

V) Zr 及び Nb の濃度と吸着の因係、 Zr 及び Nb の担体をそれぞれ 10^{-6} M/L まで加えた結果は 5×10^{-11} M/L 濃度の場合と同じであった。したがって μ C 程度から μ 程度までの Zr^{2+} 、 Nb については上述のような現象が起ると考えることもできる。

VI) 他の強酸性陽イオン交換樹脂による吸着、ダイヤイオンK及び *Amberlite IR-120* によつて試みた結果は *Dowex 50* の場合と全く同じであった。

VII) Zr^{2+} 及び Nb^{5+} の硝子容器壁への吸着、 $0.2N$ -塩酸溶液中の Zr^{2+} は1ヶ月の経過で約10%、 Nb^{5+} は約20%が吸着した。

B-6. J.R.R.-1 燃料溶解に関する報告

内藤全爾 梅沢弘一
日本原子力研究所 鈴木敏夫 原松之助

日本原子力研究所一号炉 J.R.R.-1 の燃料として用いられたのは硫酸ウラニルの軽水溶液である。燃料の硫酸ウラニルは、19.91%に濃縮したU-235を含み、米國原子力委員会より UF_6 の形で引渡された後、硫酸ウラニル令の加工が、マリンクロット化学製品社により行はれた。

燃料の硫酸ウラニルに対し要求された規格と、実際に分析値は下記の通りであり、これによると化学式は $UO_2SO_4 \cdot 1.207 H_2O + 0.049 H_2SO_4$ (分子量 392.117) となる。

規 格		分 析 結 果
濃 縮 度	U-235 の存在比が最低 19.5% より 最高 20.0% までに濃縮し たウラン	19.91%
形 状	硫酸ウラニル結晶 一般に化学式は $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	U 含量 60.57% SO ₄ " 25.7%

とされているもの。

U:SO₄ 1:1.05

不純物は下記の値以下でなければならない。

	200 (ppm)	60 (ppm)
Fe		
Si	50	50
F	50	50
F以外のハロゲン	5	5
B	0.2	0.1
Ni	50	30
Gd及び稀土類元素	50	50
Cd	0.2	0.2
Nb	20	20
Co	3	0.5
P	20	20

燃料溶液調製に際して特に注意を払ったのは次の諸点である。

i) 不純物の混入—不純物の混入を防ぐため、すべて使用する器具は徹底的に洗滌し、最終洗液のU含量が0.1 ppm以下であることを確認して使用した。

ii) 溶液瓶の配置—軽水に溶解した燃料は、既に減速剤が入った状態となるためそれ自身連鎖反応を起す危険が生ずるので、U-Z35にして400g以上は一ヶ所に置かず、又、各瓶の間にカドミウム板を置いた。

iii) 秤量の正確—秤量は常に二回、出した容器の減量と入れた容器の増量につき行って二重チェックをした。

iv) 燃料の飛散—室内の汚染を防止するため極力燃料の飛散を防いだ。

v) 保健物理—作業に際してはゴム手袋、マスク、オーバーシューズを着用し、且保健物理部員をして常時汚染の検出にあたりさせた。

燃料溶液には硫酸ウラニル、酸性を保つための硫酸及び他に添加無機塩類として少量のFe⁺⁺, Cu⁺⁺, Al⁺⁺⁺を加えた。Fe⁺⁺は氷が

分解して生成する過酸化水素の分解触媒として、 Cu^{++} はその触媒、又、 Al^{+++} は腐蝕の原因となる不純物 F^- と錯イオンをつくり安定化するためのものである。

炉心に於ける燃料溶液の組成はおよそ、ウラン濃度 — $1.25 M/l$ 、硫酸濃度 — $0.4 M/l$ 、 $Fe^{++}(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ — $200 ppm$ 、 $Cu^{++}(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ — $30 ppm$ 、 $Al^{+++}(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ — F^- と当量の量、となることが要求された。

燃料硫酸ウランは長さ約 $90 cm$ 、径約 $15 cm$ の円筒のステンレス容器に入つて来たので、先づこれをポリエチレンの瓶にとり出し、ついで所定の溶液に調製した。

燃料注入に際して先づ約 $7 l$ の添加無機塩類溶液を炉心に注入し、ついで燃料溶液の注入が行はれたが、注入は一回無機塩注入よりギセ回迄、計 $1194.0 g$ ($U-235$) 迄が臨界実験に際し注入され、臨界量は $1170 g$ であつた。後、余剰反応度を与えるため、更に追加注入し、全 $U-235$ 量は $1296.3 g$ となつた。

B-7 イオン交換樹脂による水中の放射性物質の分離 定量について——特に夾雑物及び Carrier の処理について

(神戸大、理) 〇坪田博行・北野 康

イオン交換樹脂を用いて水中の放射性汚染物質の分離定量をより迅速に、且つ確實に行うために考えなければならぬ諸点について検討した結果、イオン交換法に加えられるべき改良点として、先づ溶剤について検討した。従来、希土類元素 (以下 R, E と略す) とアルカリ土類 (A, E と略す) 元素の分離にはクエソ酸、酪酸等のアソモニウム塩が用いられて来たが、これらは溶液の調整保存及び後処理が困難であるので、実際使用に当つては、特に *Routine* の分離には不向きである。此等の点に特に留意して種々検討した結果、ギ

(68)

酸アンモニウムは分離効果もよく、又、液の調整保存及び後処理が容易であるから、溶剤として適当であることがわかった。これら
の研究の一部は既に報告したが、結果は次の如くである。即ち、

1) 核分裂生成物 (F.P.) の分離: Dowex 50, x8, 100~150 mesh, 2.0 x 1.1 φ Cm のカラムを用い、1M 硝酸アンモニウム PH 3.2 で Cs, PH 3.8 で R.E., PH 4.2 で Sr を夫々分離溶出出来る。又、樹脂の粒度を細くし、カラムを長くすることにより、R.E. を相互に分離出来る。

2) 10 Cm の長さのカラムを用いてアルカリと A, E を硝酸アンモニウムの濃度及び pH を変えることにより完全に分離出来る。

3) F.P. が天然水中に存在するとき、本法によれば R.E. は Mg と重なるが Mg は半減期の短い R.I. のみであるから、この事は天然水中の放射性物質の定量に妨害にはならないと考えられる。

以上の結果から、硝酸アンモニウムを水中の化学成分及び放射性元素の分離に用い得ることがわかった。併し、実際に雨水或は海水の分析に本法を用いる場合、種々の問題を生じる。即ち、

1) 雨水や *fall out* を一定期間毎に採取してその中の放射性物質を定量する様な場合、可成りの量の夾雑物が混入して来るから、それらの除去その他の対策を必要とする。

2) 海水は濃度が高いので、海水中の放射性物質の分析に樹脂法をそのまま用いることは実際には不可能であるので、従来から行われている様に *Carrier* を加えて共沈させる方法をとつた場合、Fe や Ba をそのまま残して計数することは正確な測定が望めない。此の時、共沈後、Fe や Ba を分離しておくことが望ましい。

1) について特に問題となるのは Fe と少量の Al であり、2) については Fe であること、及び Fe の量は大量になることもあり得ることを考慮しなければならない。又、2) については Fe の除去は勿論 Na も除去出来れば、殆ど *Carrier free* に近い状態で測定出来る。

Fe を他の金属イオンから除去するのにイオン交換樹脂法を用い

る場合、2つの方法に大別される。即ち陽イオン交換樹脂を用いる場合と、陰イオン交換樹脂を用いる場合とである。後者は交換速度、其の他の本質的な制約があること及び、なるべく1本のカラムで処理したい等の理由から陽イオン樹脂柱でFeのみを簡単に除き得るかを検討した。

イオン強度1に於けるA.E.及びR.E.とギ酸イオンの作る錯イオンの安定定数は我々は既に報告したが大凡20乃至50であるから、若しFeがこれらのイオンに比して安定定数の値が非常に異れば分離は容易且つ確實に行われるので、Fe-H₂CO₃系について錯安定定数を測定した。結果は表1に示す様に非常に大きく、しかも陰イオンを作るので、ギ酸アンモニウムのpHを小さくして充分他のイオンから分離溶出出来ることが予想される。

Dowlex 50, x8又はAmberlite IR-120, 100~150 mesh, 11.0×11 φ cmのカラムを使った実験でFe及びALはpH 2.8~3.2で完全にR.E.やA.E.と分離されて出て来る。Feが2 meq以下の場合は0.2N-HClでNa, 0.5N-HClでKを溶出した後、1M-ギ酸アンモニウムのpHを漸次上げて溶出することにより、Fe, Mg及びR.E., Ca, Srをそれぞれ分離溶出出来る。又、ギ酸アンモニウムの濃度及びpHを調節することにより、Na及びFe, K及びCs, AL, Mg及びR.E., Ca, Sr, Baをそれぞれ分離出来る。Feが2~10 meqの範囲では1M-ギ酸アンモニウムのpHを変えることにより全てのアルカリ及びFe, AL, Mg及びR.E., Ca, Srの順に分離溶出出来る。この結果はそのまゝ雨水の化学成分及び放射性物質の分析に適用出来る。

海水中の放射性物質の定量のために、海水1ℓに一定量のFeを加え、これにFeを5, 10, 15 mgr 加えた上夫々にNH₄OHを加えてFe(OH)₃の泥澱を作り、濾別後、泥澱を少量のHClにとおして陽イオン交換樹脂柱で展開分離した。溶出液を陰イオン(Raを含む)アルカリ, R.E., A.E.の4部に分けて計数した結果、Feの量の増加と共に計数値が増えることが認められた。

(70)

第 1 表 鉄-マ酸系の錯安定定数

	K_n	K_i/K_{i-1}
K_1	$(70 \pm 25) \times 10^2 M^{-1}$	
K_2	$(41 \pm 25) \times 10^4 M^{-2}$	60
K_3	$(9 \pm 3) \times 10^4 M^{-3}$	25
K_4	$(25 \pm 12) \times 10^6 M^{-4}$	28

但し、錯安定定数を次の様に定義する

$$K_n = \frac{[\text{Fe}(\text{HCOO})_n^{3-n}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HCOO}^-]^n}$$

B-8 雨水及びフォールアウト中の Sr-90 の定量について

放射線医学総合研究所 伊沢正実、永井 充
国立予防衛生研究所 岩田辰夫、榎谷 修
安食洋子

雨水及びフォールアウト中に含まれる Sr-90 の定量法を検討し、定期的に測定し得るようになったので、1956年10月より毎日実施している。

1. 試料の採取、分析に必要な量を得るため、及び計算上の便宜のために面積 1m^2 深さ約 30cm の水槽を予研屋上に設け、約一ヶ月分の雨水及びフオール、アウトを採取する。水槽は鉄板に厚くビニル塗料を塗ったもので、底面が露出しないよう、又雨期にはあふれないように注意する。冬期凍結しないようにするよい方法は検討中である。

2. HCl 可溶部分の抽出

先ず土などの入った水を濃縮する。Sr-90 及び Cs-137 は殆ど完全に溶液中にうつることをたしかめた。従って実際には2回の濃縮抽出液を合して分析に用いれば充分である。

3. Sr-90 の分離

この溶液に Sr 20mg 及び Cs 50mg キヤリヤーを加え、発煙硝酸法による Sr-Ca の分離を数回行う。後 Ba キヤリヤーを加えて Ba 及び Ra 等をクロム酸塩として分離する操作2回行う。次に Sr を Sr₂CO₃ として沈澱させ、放射能を測定する。この試料を2週間以上放置して Y-90 を生ぜしめた後、酸に溶解、Y キヤリヤーを加えてこれを先ず水酸化物として分離、最後に oxalate として沈澱させ、放射能を測定する。

これらの操作において Sr の回収率は主として発煙硝酸法による分離で済むが、夾雑物をなるべく除くためには収率は幾分落ちて数回くりかえしを行うので、3回の分離操作で 60~80% であった。

BaCrO₄ 沈澱による除去率はあまりよくなく 80~90% 位であるので、Ba-140 を多く含む場合には少くとも2回 BaCrO₄ 沈澱を行う必要がある。又 Y キヤリヤーを加えての oxalate 沈澱の回収率は略々 100% にちかい。

4. 測定

測定はすべて端窓型 GM 管を用いて行った。測定されるカウント数は高々 10cpm ~ 100cpm 位 (Y fraction) なので出来れば anti coincidence 回路による低いバックグラウンドカウンター

(72)

で測定することが望ましいが、現在迄の外、鉛製試料台を用いて30～60分測定している。尚Y-fractionについては減衰曲線をとつて他核種による汚染の有無と、半減期164時間を確認し、Sr-fractionについても長期間dataをとつて、放射能はSr-89とSr-90とから成るとして計算によつてそれらの含有量をたしかめた。

測定効率を電気試験所より入手したSr-Y-90よりSrCO₃及びY-oxalateの濃度をたかり、試料と同じ条件で測定して決定した。又これを入力する以前はSr-Y比較試料(科研製)によつてSr-Y-90に対する効率を求め別にSr-90のgrowth curveの並跡からSr-90とY-90に対する効率の比を求めて計算した。実際にはY-90に対しては効率27% Sr-90に対しては22%として計算している。又Ra DEF standardによる測定でもチェックした。

5. 分析結果

1956-10月より1年間の測定結果は1日当りSr-90降下量は $10^{-6} \sim 10^{-5} \mu\text{c}/\text{m}^2$ 程度、1年間の総計は約 $6 \text{ m}\mu\text{c}/\text{m}^2 (=6 \text{ mc}/\text{R}^2)$ となる。全体としての誤差は $\pm 20\%$ と考えられる。尚毎月のSr-90降下量の実測値三宅氏等の計算値とよく一致している。

B-9 雨及び落下塵の放射性ストロンチウム含有量について

気象研究所 三宅泰雄 杉浦吉雄
猿橋勝子 葛城幸雄

われわれの研究室では昨年7月より東京において採集した雨、および落下塵中の放射性ストロンチウムの分析を行っている。

試料は、 $1m^2$ のビニール布を張った採水器を用いて1ヶ月ごとに集めた。

上記のようにして集めた試料は蒸発乾固して分析に用いた。蒸発残渣は10gから20数gの多きに達する。Srの分離には、本国のハーレイ、その他が行っている方法を参照し、大略はこれに従ったが、二、三検討すべき点を認めためて特に報告する。

先ず、米国その他で用いている方法の梗略を記すと、試料に塩酸を加えて湿浸し、可溶性の塩類を抽出した。この塩酸溶液から、まず $SrCO_3$ を除去する。濾液は NH_4Cl-NH_4OH でFe, Al等を除去する。Fe, Alの沈澱を塩酸にとかし、Srをキャリアーとして加え、放射性Srを回収する。濾液に炭酸ソーダを加えて、アルカリ土類元素を沈澱させ、濾過する。沈澱を硝酸塩に変え、発煙硝酸を加えて一晩放置し、Caを除去する。沈澱を温水にとかし、Feを加えアンモニヤ・アルカリ性で沈澱をつくり、濾過する。濾液にBaを加え、酢酸-酢酸アンモニウムでpHを6に調節し、クロム酸カリウムを加えてBa, Raを除去する。Baを除去した濾液を室温で2週間放置し、Feを加えて沈澱とし、放射能を計測する。一方、この濾液から炭酸ストロンチウムの沈澱をとり、放射能の計測を行った。

以上の操作で問題となるのは、前に述べたように、蒸発残渣が10gから20数gにも達するため、塩酸抽出によつてFe, Al, $SrCO_3$ 等あわせて数g以上も共存することである。したがって、着者は、特に次の点に検討を加えた。

(74)

Fe, Al 等, 多量に共存する塩類の分離について。

Fe を水酸化物として分離する時には, Sn の若干が, Fe の沈澱に移行する。水酸化物に移行した Sn は, 再沈を繰返しても回収はむづかしい。しかし, エーテルで抽出を行うと, Sn の損失を全く伴わずに, Fe の除去が可能である。

なお, Al については, NaOH および, Na_2CO_3 を用いて沈澱に残し, 炭酸塩として Sn を分離することが出来る。

又, 試料を HCl で抽出し, SiO_2 を除いた後溶液と硝酸塩に変え, 多量の Fe, Al の共存状態において, 直ちに発煙硝酸を用いた場合の Sn の分離についても検討を加えた。

B-10 フォールアウト中の Sn-90 および Sn-89 の分析について

東大理 齊藤信房 千葉盛人
科 研 橋爪 朗

フォールアウトの分析は, 水盪法, ガムドペーパー法, フィルターペーパー法等で集められた試料について行われるが, 大量の試料を集めることは困難である。幸に紙フィルターを用いて大量の空気を口過した空中ちりの試料を得たので, 特にストロンチウム及びプルトニウムの分離を目的に実験を行った。

試料は 1957 年 2 月以降東京の地上で, 約 $1.2 \times 10^7 \text{m}^3$ の空気を口過して集められたものである。

- 1) 試料を蒸発皿に入れ炭化した後, 電気炉で約 500°C に熱して灰化する。
- 2) 炭化試料に濃硝酸を加え, 更に担体として, ランタン, シルコニウム, ストロンチウム, およびセシウム各 20mg を加えて湯浴上で長時間加熱溶解する。水でつすめてから口別する。
- 3) 口液は蒸発乾固し, 塩酸を加えて蒸発乾固を繰返し, SiO_2

を除く。

- 4) $BaCO_3$ からの口液および洗液を合して 0.3N 塩酸酸性として硫化水素を通じ硫化物を沈澱させ、口別洗浄する。
- 5) 口液、洗液を合し硫化水素を追い出し、鉄を酸化した後、塩化アンモニウムおよび CO_2 を含まないアンモニアを用いて水酸化物の沈澱を作る。沈澱は塩酸に溶解し、再沈澱を2回繰返す。
- 6) 水酸化物からの口液および洗液を合して加熱し、炭酸アンモニウムを加えてアルカリ土類元素を沈澱させる。
- 7) 炭酸塩の沈澱を硝酸に溶解し発煙硝酸を加えてストロンチウム塩およびバリウム塩を沈澱させる。ガラスフィルターを用いてカルシウム塩を口別する。
- 8) 沈澱は水に溶解し蒸発乾固し、 $160^\circ C$ の空気浴中で1時間乾燥する。冷却後水 10cc に溶解し発煙硝酸 ($d = 1.52$) 26ml を徐々に加えて硝酸塩の沈澱を作る。この操作を2回繰返す。
- 9) 硝酸塩の沈澱は $160^\circ C$ で乾燥した後少量の水に溶解し、 Ba^{2+} の塩体 20mg を加えアンモニアで pH 8 にする。6M 酢酸 1ml, 6M 酢酸アンモニウム 2ml を加えて $90^\circ C$ に煮する。1.5M フロム酸ナトリウム 1ml を加えてバリウムおよびラジウムを沈澱させる。
- 10) 口液はアンモニアでアルカリ性とし、炭酸アンモニウムを加えてストロンチウムを炭酸塩として沈澱させ希硝酸に溶解した後(8)の方法によりストロンチウムの沈澱を作り、ガラスフィルターで口過し乾燥後ストロンチウムの重量を秤る。
- 11) 硝酸ストロンチウムの沈澱を水に溶解し、炭酸ストロンチウムとして沈澱させ、口過後棒を用いて口過し、口紙ごと沈澱を放射能測定用試料皿に移し、放射能を測定する。
- 12) γ -90 の生成を待ち炭酸ストロンチウムの沈澱を少量の塩酸に溶解し、 Fe^{3+} の塩体 5mg を加える。塩化アンモニウムおよび CO_2 を含まないアンモニアで水酸化鉄の沈澱を作る。沈澱は塩酸に溶解して再沈を行う。口過棒を用いて口過し沈澱を

(76)

試料皿に移し $Y-90$ の放射能を測定する。一方、 $Sr-90$ を含む
沈澱における $Y-90$ の生長を測定し、両方より試料の $Sr-90 +$
 $Y-90$ の量を求め、 $Sr-90$ は試料のストロンチウム部分全放射
能から $Sr-90 + Y-90$ を除いて計算した。

B-II 1956~7年新潟における雨水中の Sr^{90} の含量

新潟大学理学部 小山 誠太郎
外 林 武

〔おねび〕英文抄録これより/日延着いたします。

放射能雨の Sr^{90} の濃度は、これまで放射能化学分析にかけるこ
となく、その総カウント数とハンター・パローの表とから算出せら
れていた。しかし最近核爆発実験が繰返し行われるようになって
で、一つ一つの爆発の影響が別々に評価されることなく、互に重なり
あつて現われるようになった。そこで今日個々の雨水試料に放射
化学分析を適用する必要が生じた。

雨水30~100ℓを蒸発乾固し、試料の事情によつて次の二様
に処理する。

- (A) 蒸発カスの多い(数百mg)場合。0.6N塩酸による抽出液をす
ぐ陽イオン交換樹脂に適す。アンパライトIR120, 100~200
×フン, 柱φ14mm×150mm, 流速毎分1ml, 0.5%シュウ
酸で Np, U 等を溶出した後, 1.6N NH_4Cl , 3% NH_4OAc ,
(1:1) NH_4OH の混合液($PH 9.6$)をもつて Sr を溶出す
る。ただし、はじめ60mlの溶出液は Sr と違つたので別にする。
 Sr フラクションを集めシュウ酸カルシウムに共沈させて Sr^{90}
測定用試料として保存する。希塩酸に溶けなかつた部分は、 HF ,
 $HClO_4$, HNO_3 処理によつて可溶化した上で同じくイオン交
換分離にかける。しかし、このあとの Sr フラクションは多くの
場合無視できる程度である。

(B) 雨の蒸発カスが多く(数%)、希塩酸抽出液に Fe , Al , Ca , Mg イオンが多量に含まれる場合。イオン交換分離法によらず、珪酸塩分析の常法に従つて、まず $1N HCl$ $200ml$ づつ3回使つて煮沸・遠心分離を繰返して抽出し、珪酸を除いた後、常法の分量法により、シエウ酸カルシウム沈液中に Sr を共沈させて、これを Sr^{90} 測定用試料とする。さて(A)または(B)による Sr^{90} 測定用試料を20日以上放置した後に塩酸にとかして $Y90$ の分離を行う。すなわち(a) キャリヤーとして Fe^{+++} $5mg$ を添加して $Fe(OH)_3$ に $Y90$ を共沈させるか、あるいは(b) イオン交換樹脂法にかけて、まず $NH_4Cl + NH_4OAc$ ついで $6N HCl$ を溶離剤として $Sr^{87} + Sr^{90}$ から $Y90$ を分離し $Fe(OH)_3$ に $Y90$ を共沈させて $Y90$ の放射能測定試料とする。その減衰曲線および Al 吸収曲線から判断すると、(A)-(a), (B)-(a), (B)-(b) の組合せでは、得られた $Y90$ 測定試料に数%の長寿命の汚染をまぬかれなかつたが、(A)-(b) または (B)-(a)-(b) の処理法によれば、純粋な $Y90$ が得られることかひかつた。

上記の方法によつて、新潟地方の放射能雨に含まれている Sr^{90} の濃度を定量した結果を表の1欄にしめす。また、雨の総カウント中に Sr^{90} の占める割合につき、 $Y90$ の実測値から算出したもの(2欄)とハンター・バローの表から読取つたもの(3欄)とを比較した。両者のかなり大きく喰違つている場合がみられるので、現段階では総カウント数とハンター・バローの表とから、雨水中の Sr^{90} の含量を算出することは望ましくない。

	雨1ℓ当り Sr^{90} 含量	雨の総カウント中に占める Sr^{90} の割合		推定爆発日よ りの経過日数
		実測より	ハンター・バロー表	
1956. 3. 21-24	6.2 $\mu\mu C$	0.15%	0.01%	10日
1956. 6. 30	1.5	0.04	0.03	19
1956. 8. 4	1.5	0.32	0.05	24
1956. 9. 14	24.5	2.3	0.04	22
1956. 10. 2	11.0	0.25	0.06	30

(78)

1956. 11. 26	3.0	0.30	0.16	76
1957. 3.	5.5	0.68	0.27	118

B-12 天然水中の ^{90}Sr の辺速分析法について

鹿野島大文理

鎌田政明

大西 富雄

天然水中の ^{90}Sr の辺速分析法は各方面より要望される所であるが、一般にCaの相当量の共存があるので、比較的微量の ^{90}Sr を定量することは従来の方法では不充分、且、困難なことが多い。従来からは ^{90}Sr をアルカリ土類として分離せず、 ^{90}Sr より生ずる ^{90}Y を定量することにより逆に ^{90}Sr を定量する事が適当であると考え、またイオン交換樹脂を用いる場合の溶離剤としては、その分解方法を解決すればクエン酸アンモニウムかやはり最も適当であると考え、次の如き方法を採用した。

分 析 法 :

試水中の有機物を完全に分解後0.2Nの塩酸200ccに溶かし、1cc/分 の流速(以下同様とする)で陽イオン交換樹脂*(Amberlite IR-120, R-H型, 100~150 x ツシユ, 1.0 x 100mm)に流し、次いで0.2N塩酸を50cc, 0.5% シユウ酸50ccを順次流してカラムを洗い、次にPH3.1に調整した5%クエン酸アンモニウム溶液100ccを流し、 ^{90}Sr から生じた ^{90}Y を含めて稀土類を溶離させ、溶離終了時刻を記録し $t=0$ とする。溶離後カラムを一定時間放置する。(1~2日、あるいはそれ以上、特別の場合に数時間)。放置時間下において、カラム中の ^{90}Sr から生成した ^{90}Y をPH2.9に調整した5%クエン酸アンモニウム溶液30ccにて溶離する。PHを2.9に調整するのはカラム中に残つてなる可能性ある ^{140}Ba から生成した ^{140}La の溶離を防ぐためである。

溶離液は5~10 C.C迄濃縮後キエルダールフラスコ(100 C.C)に移し3 C.Cの過塩素酸(Conc)と25 C.Cの30%過酸化水素水を加える。フラスコを傾けながら徐々に加熱する。液量が最初の半分になったら強熱し、内容物が粗く黒色になったら火を少し弱め注意して分解する。はげしい分解が止んだのち、再び強熱し、炭質物をも完全に分解する。最後に0.02N. 塩酸20 C.Cでフラスコの内壁を洗い、小ビーカーで濃縮し、試料皿に移す。赤外線ランプで乾燥後、放射能を測定する。 ^{90}Y の減衰曲線から時間Tにおける ^{90}Y の放射能を求め、T時間内に ^{90}Sr より生成する ^{90}Y の平衡量に対する割合を考慮に入れて試料中の ^{90}Sr の量を計算する。 $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ の既知濃度のものについて上方法を試み実験操作上入る因子をふくめた一種の検元係数を、Tの種々な値に対して計算し、用意しておけば便利である。

* 試水によつては樹脂の交換容量が、不足することもあり得る。この時は実験のスケールを拡大する。

B-13 K含有試料の ^{40}K の補正について

東 大 理 村 上 悠 紀 雄

自然放射能の調査のフールアウトによる放射能汚染の調査にさいしては、Kを含有する試料(これらの場合がほとんど全部であるが)にあつては ^{40}K (0.0119%)の β 、 γ 放射能(β 1.36 Mev. 1.0β Kにつき1.8, 0.66 Mev.の割合)の存在のために単にその全放射能の測定によつては、真の放射能汚染の程度をしる事はできない。したがつて化学的或は分光分析的にKを定量して、これの計数への寄与の割合を実験的にもとめるか、或は理論的にこれを算出して補正を行う事が行われる。

実際に試料中のK含量は、きわめて広い範囲にちらはつており、用いる試料の性状、使用量などにより吸収散乱などの効果かかさな

(80)

り、正しい寄与の割合をしり補正值を定める事は容易でない。その上に調査にあつては数多くの試料を処理せねばならないので、従つて用いる定量方法にも一定の制限を自づから生じてくる。

よく行われる方法は KCl 法, $KClO_4$ 法, K_2PtCl_6 法, Na_2K_2CO (NO_2) $_6$ 法等或は焰光分析法などである。漢者はカリウム, セシウム, ルビジウムなどに対し, テトラフェニルホレート ($Na[B(C_6H_5)_4]$) (及びその誘導体) を使用する放射化学分析の研究を行つてゐる。

現在までにえられた結果によれば K_2CO_3 , KCl , $KClO_4$ 等ではいつれる ^{40}K による放射能は $500 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上で無限厚みに達する。これだけのカリウムを用いて定量するという事は、實際上不可能に近い事である。したがつて実際上はもつと少ない量で行わねばならないので補正の方法はむづかしく又補正值の大きくなる事はやむを得ない。

又、カリウムの焰光分析を行つて定量をして、その結果から単に $1 \text{ } \mu\text{g K}$ につき $\beta 30 \text{ d.p.s.}$ として理論的に計算する事が最も容易である。或は試料と同量の KCl の放射能を測定し、上記定量値より比例関係により算出して補正值をたす事がおこなわれる。勿論この方法にも亦問題があるが、少量の試料を限られた時間に扱う場合には、すてがたい方法である。

テトラフェニルホレート法は $5 \sim 10 \text{ mg}$ の K の定量が容易で、且つ、精度がよく行つ争かでき、その換算係数は K として $F = 0.10912$ であり、きわめて小さく都合がよい。そして $250 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 位で無限厚みに達する。 K を含有する試料の代表的なものとして植物灰があるが $8 \sim 15\%$ 位の K 含量のものが大部分である。

これら上記の方法はいつれも ^{137}Cs を共定するわけであり、この点で分離して放射能を測定する事につき若干の問題がある。

上記各種の方法についての実験結果について報告する。

B-14 フォールアウト中のアルミニウムの分析について

	脊	藤	信	房
○	岡	根	達	也
	道	冢	忠	義

1957年2月以降東京の地上で、 $1.2 \times 10^7 m^3$ の空気を通じた空気口過機の口紙から、核爆発による放射性物質を含むちりを蒸発して化学分析を行い、Pu-239を検出した。この放射化学分析及び放射能の測定の手操作は、以下の如くである。

1. 放射性のちりを含む試料の紙を蒸発皿に入れ、電気炉で約 $500^{\circ}C$ に熱して灰化する。
2. 得られた灰をビーカーに入れ、少量の水で湿してから濃硝酸を加え、更に担体 $20mg$ ずつの、ランタン、ジルコニウム、ストロンチウム、セシウムを加えて湯浴上で、長時間加熱し、水ですすめしてから口別する。不溶物は稀硝酸で洗う。
3. 口液を湯浴上で蒸発乾固し、残留物に塩酸を加えて、蒸発乾固を繰返した後、塩酸を加えてシリカを口別する。
4. 口液、洗液を合し、 $0.3N$ の塩酸酸性としてから硫化水素を通じて硫化物を沈澱せしめ、これを口別する。
5. 口液、洗液を合し、煮沸して硫化水素を追い出し、臭素水を硝酸で Fe^{2+} を酸化した後、過剰の臭素を除去し、塩化アンモニウムと新しく蒸留した水酸化アンモニウムを加えて、 Fe^{3+} の水酸化物を沈澱させる。この沈澱を口別して塩酸に溶解し、更に二回水酸化物の沈澱操作を繰返す。
6. 上の操作で得られた沈澱を濃塩酸に溶解し、塩酸濃度を $8N$ に調節した後イソプロピルエーテルで三価の鉄を抽出する。数回抽出操作を繰返して鉄を除去した後、塩酸酸性の水層を蒸発乾固する。残留物に硝酸を加え蒸発乾固を繰返す。
7. 上の残留物を $1N$ の硝酸に溶解し、溶液に亜硫酸カスを通じた

(82)

後30分以上放置してフルトニウムを還元し、フッ化水素を加え(3Nになるように)得られた希土フッ化物の沈澱を遠心分離する。沈澱は亜硫酸ガスを通じた硝酸とフッ化水素のつすい溶液で洗った後、ホウ酸を飽和した濃硝酸に溶解する。このフッ化物沈澱の操作を更に、二度繰り返す。最後に得られた沈澱を同様に溶解した後、蒸発乾固する。残留物には硝酸を加えて蒸発乾固を繰り返す。

8. 上のようにして得られた残留物を少量の水に溶解し、塩酸を加えて約60mlの10N塩酸酸性溶液とする。

9. 強塩基性陰イオン交換樹脂, *Dowex 1 X-8*, 100~200 \times ツシュを用いて0.5 $cm^2 \times 5 cm$ の樹脂柱を作り、これにあらかじめ充分10Nの塩酸を通しておく。この樹脂柱の上に得られた溶液を0.3~0.5 ml/minの流速を通じ、更に10N塩酸少量を洗う。

10. 樹脂柱に吸着されたフルトニウムを1N塩酸で溶離する。溶離液は蒸発乾固した後、混入する有機物を少量の混酸と蒸して分解し、ガラス板上にマウントし、赤外線灯下で蒸発乾燥する。

上記の分析操作で得られたガラス板上の試料につき、 α 線電離器及びこれに連結されたグレイ・ウェッジ解析器、又はシンフルチャネル波高解析器を用いて、 α 壊変数、 α 線のエネルギーを測定した所、52 MeVのエネルギーをもつ α 線が検出された。

上記の放射化学的及び物理学的実験から、この α 線はPu-239より放射されたものと考えられるが、又多少のPu-240が同時に存在する可能性もあると思われる。

東京における地上の空気中のPu-239の濃度は、もし空気口過機のフルトニウム捕集の効率及び化学分析の回収率がともに100%であると仮定すれば、1957年2月から3月までは 1×10^{-8} $\mu\mu C/l$, 4月から6月までは 2.5×10^{-8} $\mu\mu C/l$ となるが、もとよりこの値は存在可能なPu-239の量の最低極限值を与えるものに過ぎない。

B-15 食品、人体、土壌等におけるセシウム¹³⁷の 濃度決定

群馬大工〇山 県 登
松 田 俊 治
山 県 穎 子
田 島 栄 作

放射性降下物による自然物の汚染のうち、セシウム¹³⁷によるものについては、ストロンチウム⁹⁰ほどデータが出されていない。そこで、次に述べるような原理に立脚して分離定量法を定め、検討し、吾々の自然物について定量した結果を報告する。

原 理

放射能測定はもつと普及して使用されているβ線用GM計数管を使用して行う。そしてセシウム（アルカリ元素）の分離操作としては、なるべく蒸餾を必要とせず、また充分検討されている方法を使用する。

方 法

自然計数は $10 \sim 12$ cpmであり、測定時間を最大1時間として、測定誤差10%以内におさえるために、最低 $60 \mu\mu\text{C}$ のセシウム¹³⁷を測定する必要がある。試料としては $100 \mu\mu\text{C}$ 程度含むものから出発する必要がある。

つきに、共存する可能性のある他の放射性核種としてストロンチウム⁹⁰、稀土類、ラジウムなどが考えられるが、これらは、通常行われているアルカリ元素の分離操作、硫酸バリウム、一水酸化物—炭酸塩—シュウ酸塩の各沈澱を作る際に殆ど完全に除かれるはずであり、この理由から慣用のアルカリ分離法を採用した。

従つて、アルカリ部に來る放射性元素としては天然のカリウム⁴⁰およびルビツウム⁸⁷である。このうち後者のβ線のエネルギーは 0.135 MeV で非常に低く、また自然物中の含有量も

(84)

小と同題でならぬが、カリウムはできるだけ分離する必要があり、分離法としては水溶液中での塩化白金酸塩の溶解度の差を利用する方法を採用した。

セシウムノゾクの絶対測定は、科研山崎研究室で製作された標準試料との比較によつた。

結 果

土壌5, 野菜6, 穀類11, 肉類7, 標準食2, 海藻2, 粉乳4, 人血2, 人尿25, その他3, 凡計65試料について、セシウムノゾク含量およびカリウム含量を測定した。その結果をセシウムユニット ($\mu\mu\text{C } \text{Cs}^{137}/\text{g K}$) で示すと昨年産玄米で31~66, 野菜類は低く2.8~11, 獣肉36, 44であるが、海産の魚や海藻は低くて33~11であつた。結局、厚生省栄養研究所の標準コン立では5, 8月分につき31, 32を1日の摂取量は49, 51 $\mu\mu\text{C}$ である。

人血2例は62, 79セシウムユニット, 人尿では特例4例を除いたものの平均は41となつた。

B-16 フォールアウト及び植物中の Sn-90 及び Cs-137 の放射化学分析

静岡大教育 塩川 孝信 入木 益男
小林 啓示 曾根 教夫

植物中の Sn-90 及び Cs-137 の濃度の年次変化及び地域別変化を測定するために、同一試料より Sn-90 及び Cs-137 をそれぞれ分析することを試みた。そしてこの方法をフォールアウトの分析にも適用した。またこれらの方法は Sn-90 及び Cs-137 によつて検討された。

植物は灰化後塩酸に溶解し、 Sn^{2+} 及び Cs^+ 担体を加え、不溶性

残渣は炭酸ナトリウム溶融をおこない溶解後、両者は合併した。蒸縮後、濃塩酸によつて珪酸の脱水をおこない、珪酸を除去後、磷酸第二鉄によつて磷酸を除いた。次いで銻酸アンモニウムによつて、Ca 及び Sr を沈澱せしめ、更に濾液に Ca^{2+} 担体を加えて銻酸塩を沈澱させて Sr の回収を行った。としてこの時の濾液は Cs-137 分析用として保存した。

得られた沈澱は合併して灰化し、硝酸に溶解してマンガンの酸化物を除き、発煙硝酸法によつて Ca と Sr の分離をおこなつた。硝酸ストロンチウムは水に溶解後、クロム酸バリウム及び水酸化鉄によつて汚染核種を除き、炭酸塩として沈澱させた。次いでこれを希硝酸に溶解して Y-90 を生成させるために 2 週間以上放置し、 Fe^{2+} 担体を加え水酸化ナトリウムで pH 8 にし、水酸化鉄に Y-90 を捕集して、 β 線計数によつて測定し、Sr-90 の濃度を求めた。

一方 Cs-137 は先に保存した濾液を蒸縮し、濃硝酸によつて、銻酸アンモニウムを分解後、塩化物にかえ、中性溶液より亜硝酸コバルトナトリウムによつて K 及び Co を分離した。次いで沈澱は亜硝酸ナトリウムと共に溶融し、水に溶かした後コバルトの酸化物を除き、亜硝酸を塩酸によつて分解し、珪タングステン酸法によつて Co を分離した。珪タングステン酸セシウムは少量の水酸化ナトリウム溶液に溶解し、過塩素酸にそれを分解し、珪酸及びタングステン酸を分離した。セシウム溶液に更に過塩素酸を加えて、白煙が発生するまで、蒸縮し、アルコールを添加して過塩素酸セシウムを沈澱せしめ、水に溶解して、水酸化鉄による汚染除去をおこない、再び過塩素酸セシウムを沈澱せしめて、それを β あるいは γ 線で計数し、Cs-137 の濃度を求めた。

分析結果より Sr-90 の濃度の年次別変化は、顕着なことを認められたが、Cs-137 の濃度については Sr-90 の濃度に比例してゐないことがわかつた。これらの結果から Sr-90 及び Cs-137 が夫々植物に含まれるに至るまでの経過を考察し、その差違の説明を試みた。

