

## 第1日(10月8日)午前

### 1. TBP-塩酸系における諸元素の行動

(原子力研) ○石森富太郎・中村永子・渡辺賢寿

100% TBP-塩酸系の溶媒抽出における、種々のイオンの行動を Na から Cm にわたる 50 余りの元素についてひろく検討した。水溶液の酸濃度を変え、各酸濃度における有機相と水相との間の分配率を求め、分配率と酸濃度との関係を検討した。分配率は、放射性指示薬を使用し、両相の放射能を測定して求めた。放射性同位元素は、一部は輸入したもの、他は J R R - 1 で中性子照射後化学処理して得られたものを使用した。放射化学的純度は、 $\gamma$ -スペクトロメトリー、壊変曲線、アルミニウム板による  $\beta$ -吸収などで確めた。比放射能は、無担体から  $10^4$  cpm/100 microg の間であった。幾つかの元素では、化学形を明瞭には定め得なかつたが、出来る限り最も普通の化学形を選んだ。

2、4、6、9、12 M の各塩酸濃度において、得られた各元素の分配率と、原子番号との間には、ある規則性が認められた。

2つの元素について、それぞれの分配率と酸の濃度との関係を比較すれば、TBP-塩酸系によるそれら2つの元素の相互分離に適した酸の濃度が求められる。同様に、分配率の比較から、多くのグループ分離について論じた。

幾つかの元素の組合について、その分離を行った。

## 2. HDEHP-塩酸系における諸元素の行動

(原子力研) 木村 幹

HDEHP-塩酸系について約50種の元素の抽出率をしらべた。HDEHPすなわち di(2-ethylhexyl)phosphoric acid はDOFまたはD2EHPAとも呼ばれており、トリウム、ウラン等の抽出剤として、特にウラン鉱石の硫酸処理液の抽出分離操作に用いられている。<sup>1)</sup> また希土その他の抽出については若干物理化学的な考察も発表されている。<sup>2)</sup> 本実験ではHDEHP(50容量%トルエン溶液)-塩酸系に主眼をおき、元素の抽出率を広い範囲にわたってしらべ、抽出分離等の基礎データとすることを目的とした。試薬は市販のHDEHP(アメリカ製品)を塩酸処理後エチレングリコールでモノアルキルリン酸を抽出除去し、活性炭で脱色を行って用いた。トルエン、塩酸は市販品そのまま用いた。

抽出率は各元素ともできる限り放射性核種を用い、有機層、水層の放射能をγ線シンチレーションカウンターで測定して算出するようにした。一部γ線を出さないβ放射性核種についてはGMカウンターを用いて求めた。放射性核種はアメリカORNLおよびイギリスアマージヤムの製品のほか、JRR-1に適当なターゲットを入れて中性子照射を行い、化学処理を行ったものも使用した。これら放射能の純度はβ、γ線のエネルギーおよび半減期からチェックした。溶液中の目的元素の濃度は抽出率に影響すると考えられるので、比放射能はできるだけ高いものを用いるようにした。実際には最初の塩酸溶液について、濃度100γ/ml以下、比放射能 $10^4$ cpm/100γ以上である。塩酸の濃度は通常のコプレックス抽出の場合のように1N以下に重点をおき、また加水分解を考慮して $10^{-2}$ N以上を主にしらべた。少数の元素については12Nまで抽出率をしらべた。

結果を概観すると、陽イオンの価数が高い元素の方が一般に抽出率が高い。また多くの場合、陽イオンの抽出率 $K_d$ は酸濃度Nに対し次の関係にある。 $\log K_d = \text{const.} - m \log N$ ここでmは陽イオンの価数である。式からわかるように、低い酸濃度では抽出率が大きくなる。例えばインジウム、ガリウムなどは抽出率が高い。陰イオンの挙動を示す遷移族元素については加水分解が起る等の原因から溶液中の化学的種類、イオン価等がやや不明確なものもあり、余り規則性が認められなかったが、例えばモリブデン、ニオブ等の抽出率は高かった。ハロゲ

ンは抽出率が低い。

得られた抽出率を週期律表の順に配列して展望することにより同族、同列等の中の抽出分離の可否が明かになった。

- 1) C.A.Blake, Jr. et al: A/CONF.15/P/1550 など
- 2) D.F.Peppard, et. al: J. Inorg. Nucl. Chem. Z, PP. 276~285  
など

### 3. Tri-n-butyl phosphine oxide による $^{95}\text{Zr}$ と $^{95}\text{Nb}$ の分離

(原子力研) ○梅沢弘一・原礼之助

放射性  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  を用いて  $\text{HNO}_3$  水相から TBP 等一連の有機リン化合物による抽出を行つたところ、n-alkyl phosphates 類では  $^{95}\text{Zr}$  とその娘核種  $^{95}\text{Nb}$  の挙動に余り差はみられなかつたが、Phosphinate および Phosphine oxide については  $^{95}\text{Zr}$  と  $^{95}\text{Nb}$  の  $K_d$  値に大きな差がみられたので四塩化炭素に希釈した Tri-n-butyl Phosphine oxide (TBPO) を用いて  $^{95}\text{Zr}$  を  $^{95}\text{Nb}$  の分離を試みた。  $^{95}\text{Nb}$  と平衡にある  $^{95}\text{Zr}$  を含む  $2\text{MHNO}_3$  を  $0.01\text{M TBPO}$  とぶりませ分離した後、有機相は  $0.01\text{M TBPO}$  と予め平衡にした  $2\text{MHNO}_3$  で、水相は  $2\text{MHNO}_3$  と予め平衡にした  $0.01\text{M TBPO}$  で各々くり返し洗浄した。有機相には  $K_d \sim 100$  の物質が、水相には  $\sim 0.1$  の物質が得られ  $\beta$  線吸収曲線および半減期より有機相は  $^{95}\text{Zr}$ 、水相には  $^{95}\text{Nb}$  が濃縮されたことが明らかとなった。

かくして得られた  $^{95}\text{Zr}$  および  $^{95}\text{Nb}$  の  $0.01\text{M TBPO}$  の  $1 \sim 13\text{MHNO}_3$  における分配係数  $K_d$  を第1表に示す。

第 1 表

HNO <sub>3</sub>	<sup>95</sup> Zr	<sup>95</sup> Nb
1	1 × 10 <sup>2</sup>	5 × 10 <sup>-2</sup>
2	1 × 10 <sup>2</sup>	7 × 10 <sup>-2</sup>
4	1.1 × 10 <sup>2</sup>	1.3 × 10 <sup>-1</sup>
6	1.2 × 10 <sup>2</sup>	2.4 × 10 <sup>-1</sup>
8	9.5 × 10	3.5 × 10 <sup>-1</sup>
10	5.5 × 10	4.7 × 10 <sup>-1</sup>
13	1.3 × 10	9 × 10 <sup>-1</sup>

水相のHNO<sub>3</sub> 2Mの場合、TBPOの濃度によるK<sub>d</sub>の変化を第2表に示す。

第 2 表

TBPO (mol)	<sup>95</sup> Zr	<sup>95</sup> Nb	<sup>95</sup> Zr - <sup>95</sup> Nb
0.001	2.2 × 10 <sup>-1</sup>	-	-
0.002	5.0	-	3.8 × 10 <sup>-1</sup>
0.005	5.8 × 10	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	5.0 × 10 <sup>-1</sup>
0.01	1.3 × 10 <sup>2</sup>	7.9 × 10 <sup>-2</sup>	7.5 × 10 <sup>-1</sup>
0.02	1.9 × 10 <sup>2</sup>	5.1 × 10 <sup>-1</sup>	6.5
0.05	-	2.6	-
0.1	-	4.0	-

放射平衡にある<sup>95</sup>Zr - <sup>95</sup>Nbを完全に分離すればその放射能の比は1:2となるはずであるから平衡にある<sup>95</sup>Zr - <sup>95</sup>NbについてK<sub>d</sub> 0.5を示すTBPO濃度は0.005Mであるからこの濃度を取り、またHNO<sub>3</sub>濃度に関しては2M以下ではZrの加水分解が起るので水相のHNO<sub>3</sub>濃度は2Mとした。分離操作としては<sup>95</sup>Zr - <sup>95</sup>Nbを含む2MHNO<sub>3</sub>と0.005MTBPO - CCl<sub>4</sub>を等容量づつふりまぜ2相を分離する。<sup>95</sup>Nbは水相に残り<sup>95</sup>Zrは有機相に抽出される。

有機相は別に0.005MTBPOと予め平衡にしておいた2MHNO<sub>3</sub>の等容量で1回洗浄し、CCl<sub>4</sub>で2倍に希釈してから濃HNO<sub>3</sub>で逆抽出する。等容量の濃HNO<sub>3</sub>で2回逆抽出

を行うと  $^{95}\text{Zr}$  は 95% 逆抽出できる。逆抽出液は  $\text{CCl}_4$  で洗って  $\text{TBPO}$  を除去する。 $^{95}\text{Nb}$  を含む水相は予め  $2\text{M HNO}_3$  と平衡しておいた  $0.005\text{M TBPO}$  で 1 回洗浄しついで  $\text{CCl}_4$  で洗浄して水相に溶解している  $\text{TBPO}$  を除く。この操作で分離した  $^{95}\text{Zr}$  と  $^{95}\text{Nb}$  は、前に充分精製した  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  について得られた  $0.01\text{M TBPO}$  に対する  $K_d$  値と同じ値を示し、 $\beta$ 線吸収、半減期の測定からも各々充分きれいな  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$  が得られたことを確認した。抽出溶媒  $\text{TBPO}$  は  $\text{TBP}$  等にくらべかなり水によく溶解するので逆抽出液は予め用いるのと同じ濃度の有機相とふつておくことが必要である。また  $\text{HCl}$  系では  $^{95}\text{Zr}$  と  $^{95}\text{Nb}$  は第 3 表に示す如く似た分配係数を示し相互分離は不可能であつた。

第 3 表

$\text{HCl}$	$^{95}\text{Zr}$	$^{95}\text{Nb}$
1	0.2	0.18
4	1.1	1.4
8	11	11
12	19	14

#### 4. アジン系化合物によるトリウムと稀土類元素の分離

(東芝マツダ研) 多田格三・大井 昇・津下恭子

1. ケトンとヒドラジンの縮合物であるアジン系化合物 ( $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{NCR}'\text{R}$ ) をメチルイソブチルケトン (ヘキソン) に混合した溶媒によつて、硝酸塩溶液からのナトリウムの抽出および稀土類元素との分離を効率よく行い得る。
2. アジンとしてメチルイソブチルケタジン、イソホロンケタジン、ジベンザルヒドラジンを、これらを種々の割合にヘキソンに溶解してトリウム ( $0\sim 0.5\text{M}$ ) の抽出を行い (塩

析剤硝酸アンモニウム)、トリウムの分配係数および共存する稀土類元素トレーサー( $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{144}\text{Pr}$ 、 $^{152-154}\text{Eu}$ 、 $^{153}\text{Sm}$ 、 $^{170}\text{Tm}$ )の分配係数を測定した。

3. これらアジン類の添加はヘキソンの稀土類元素分配係数を増加させるが、その場合はトリウムの抽出率上昇に比べてかなり少なく、大きい分離係数が得られる。(TBPの100~1,000倍)しかし稀土類元素の抽出を2%以下に抑えるためには、アジンを20 vol%以上に加えることは好ましくない。しかしこの場合でもトリウムの抽出はかなりよく行われ、 $0.2\text{ M Th}(\text{NO}_3)_4$ 、 $7.5\text{ M NH}_4\text{NO}_3$ の組成の供液からトリウムを99%抽出する。(ヘキソンのみでは2%)
4. 稀土類元素の抽出されやすいこの順序は、 $\text{Ce} > \text{Eu} > \text{Sm}$ である。全核分裂生成物はさらによく抽出される。また供液のトリウム濃度が増加するとトリウムおよび稀土類元素の分配係数は減少する。稀土類元素の分配係数は、供液の混合稀土類塩濃度によってほとんど変わらない。
5. 次に硝酸トリウム抽出の際の各種溶媒によるトリウムおよび $^{152-4}\text{Eu}$ の分配係数を示す従来用いられているヘキソン、TBPにくらべてヘキソン-アジン混合溶媒がかなり有効に用いられることがわかる。特に単一接触によって抽出を行う化学分析の分離に有効である。

○  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  0.1 M -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  7.5 M

	$D_{\text{Th}}$	$D_{\text{Eu}}$	分離係数 ( $D_{\text{Th}}/D_{\text{Eu}}$ )
TBP (20%) $\text{CCl}_4$ (80%)	8.5	0.38	23
ヘキソン	0.02	* -	-
メチルオキサイド	0.40	0.003	130
ヘキソン-メチルイソブチルケタジン (80%) (20%)	1,000	0.012	90,000
ヘキソン-イソホロンケタジン (76wt%) (24wt%)	200	0.027	7,400

○Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.25 M - Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 4 M - HNO<sub>3</sub> 3 M

TBP (20%) CCl <sub>4</sub> (80%)	0.99	** -	-
ヘキソン	1.29	0.0153	84
ヘキソン-メチルイソブチルケタジン (80%) (20%)	10.9	0.0085	1,300

\* ほとんど抽出されない。

\*\* 第三相形成し測定できず

#### 5. アセチルアセトンによる Ce-144 の抽出分離の検討

(東北大理) 鈴木信男○大木昭八郎

核分裂生成物中に大きな割合を占める Ce-144 の簡便迅速な無担体分離法として、アセチルアセトンを用いる溶媒抽出法を検討した。

Ce-144 (III) を含む水溶液 5 ml に 1 M 臭素酸ナトリウム 1 ml と 20% アセチルアセトン四塩化炭素溶液 3 ml とを加えて 3 分間振り混ぜる。この操作により PH 4~9 で Ce-144 を定量的に有機相に抽出することができる。臭素酸ナトリウムを加えないでも 90% 以上抽出ができるが、完全に抽出するには更に振り混ぜる時間を長くしなければならない。臭素酸ナトリウムを加えれば 3 分間で抽出は完全である。

抽出溶媒として、四塩化炭素、ベンゼン、クロロホルム、キシレン、酢酸イソアミル、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテルについて調べたが、四塩化炭素、ベンゼン、クロロホルムがよく、抽出域もほとんど同じである。また、有機相に抽出された Ce-144 は 0.1 N 以上の氫酸と振り混ぜれば容易に完全に水相に振りもどすことができる。

次に Ce-144 の抽出最適条件における核分裂生成物および稀土類核種、即ち Sr-90 (Y-90)、Zr-95(Nb-95)、Ru-106、Cs-137、および Eu-152-154 の混入率を求めた。各々の核種を含む水溶液 5 ml に 1 M 臭素酸ナトリウム 1 ml と 20% アセチルアセトン四塩化炭素溶液 3 ml を加えて 3 分間振り混ぜる。この有機相をあらかじめ 20% アセチルアセトン四塩化炭素溶液 3 ml と振り混ぜて飽和しておいた 1 M 臭素酸ナトリウム 1 ml を含む  $p_{\text{H}} 5.4$  の水溶液 6 ml で洗い、等容積の 1 N 硝酸で振りもどした水相の放射能を測定した。この条件で Ce-144 は 99% 以上回収できるが、Sr-90(Y-90)、Ru-106、Cs-137 および Eu-152-154 の混入率はおよそ 0.1% 以下である。Zr-95(Nb-95) は同様の操作によりかなり混入してくるが、抽出の水相の条件をえらべば無視できる程度にできる。

実際の核分裂生成物についてこの抽出法を適用して高純度の Ce-144 を無担体で簡便迅速に分離できた。また、Ce-144 とその娘の Pr-144 の分離は、Pr-144 の半減期がかなり短いので(17.5分)、他の方法では通常困難であるが、本抽出法では Pr は抽出されないから簡単に分離できる。さらに四塩化炭素に抽出された Ce-144 の放射平衡を待つて、この有機相 6 ml をあらかじめ 20% アセチルアセトン四塩化炭素溶液と振り混ぜて飽和しておいた 1 M 臭素酸ナトリウム 0.5 ml を含む  $p_{\text{H}} 5.4$  の水溶液 3 ml と振り混ぜ、とり出した水相をさらに四塩化炭素で洗い、放射化学的純度 99.5% 以上の Pr-144 を得た。この所要時間は約 3 分であった。

## 6. 放射性ルテニウムのおキシン塩としての溶媒抽出

(東北大理) ○加藤豊明・岡 好良

核分裂生成物からルテニウムの無担体分離法として蒸溜法やイオン交換法が良く行われてお



り、抽出分離法としてはデフェニルチオ尿素を用いる方法が報告されている。ルテニウムは種々の有機試薬と有色化合物を生じることが知られており、数種のニトロソ化合物によるルテニウムの溶媒抽出法が報告されている。

Sandell は、著書に Ru(III) がオキシソと acetate medium で緑色化合物を生じ、これがクロロホルムに抽出されると記しているが、その詳細は不明なので、本実験に於いて、無担体ルテニウムの溶媒抽出法として基礎検討を加え、抽出の条件を明らかにした。

放射性ルテニウムは輸入配分された放射性三塩化ルテニウム ( $^{106}\text{Ru}$ , C.F.) を過酸化鉛酸化蒸溜法で蒸溜し、3%過酸化水素、1N 硝酸に受けて得た放射性硝酸ルテニウム溶液を用いた。非放射性ルテニウムも三塩化物を同様に処理して得た深赤色の硝酸ルテニウムを用いた。

実験操作としては、小型試験管にオキシソのプロパノール又は酢酸溶液及び緩衝剤溶液をとり、水で全容 6 ml に整え、これに放射性ルテニウム溶液 0.1 ml (約 0.05  $\mu\text{c}$ ) と必要に応じて担体ルテニウム溶液 0.1 ml (Ru, 10  $\mu\text{g}$ ) を加え、恒温槽中で加温してオキシソ塩を生成させ冷却後、内容物を分液漏斗に移して各種溶媒 2 ml と 1 分間振り混ぜて抽出する。分液後、各層の放射能を井戸型シンチレーションカウンターで計測する。

1. 0.05 M オキシソ-プロパノール溶液を毎回 2 ml 用いた場合、60°C で 1 時間加温して生成せるオキシソ塩をブタノールで抽出し、最適 pH 域 4~6 で 1 回の抽出により殆んど 100% の抽出率を得る。溶媒はブタノールが最も良いが他種の溶媒によつても大体 90% 以上抽出される。種々の組成の緩衝溶液で pH を調節して抽出すると、酢酸塩、フタル酸塩緩衝溶液で高収率が得られるが、クエン酸塩、リン酸塩、アンモニウム塩緩衝液では生成が妨害される。又、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、硼酸塩の共存は差しつかえない。
2. 1 M オキシソ-10 N 酢酸溶液を毎回 1 ml 用い、2 N 酢酸ソーダ水溶液 1 ml を加え pH を調節してオキシソ塩を生成させると加温時間は 60°C で 30 分又は 80°C で 10 分間で充分であり、抽出溶媒の種類による抽出率の差は殆んど無くなり、ベンゼンによつて完全に抽出される。
3. 試料放射性ルテニウムとして放射性三塩化ルテニウムを用いても抽出の挙動に大差はなく、上記の操作で完全に抽出される。

4. 2の操作で得たベンゼン層を等容積の鉱酸と10分間振り混ぜ、逆抽出を試みると1N程度の鉱酸では全く振りもどせず、濃塩酸によつても10%が水層に移るのみである。しかし1.8N硫酸で逆抽出を2度繰り返すと定量的に振りもどせる。
5. 2.と同一条件の抽出で無担体の $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Y}$ の抽出は1%以下であり、 $^{144}\text{Ce}$ は2%、 $^{95}\text{Zr}$  ( $^{95}\text{Nb}$ )は87%が抽出される。しかし、これらは1N程度の鉱酸で容易に振りもどせて $^{106}\text{Ru}$ と分離される。

7. 薄いTBPによる、核分裂生成物よりジルコニウムおよびニオブの抽出  
(原子力研) 石森富太郎・梅沢弘一○渡辺賢寿

TBP-塩酸系の溶媒抽出において、ジルコニウムおよびニオブは、8~10Nの塩酸溶液から、トルエンで希釈したTBPに比較的よく抽出される。ジルコニウムおよびニオブの、有機相と水相との間の分配率は次の通りである。トルエンのみでは、ほとんど抽出されない。

トルエン中の TBP 濃度 %	分 配 率			
	ジ ル コ ニ ウ ム		ニ オ ブ	
	8N-HCl	10N-HCl	8N-HCl	10N-HCl
100	$7.0 \times 10^2$	$3.6 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	$9.9 \times 10^2$
50	$7.1 \times 10^2$	—	$2.0 \times 10^3$	—
20	$5.8 \times 10^2$	$2.3 \times 10^3$	—	—
10	$3.3 \times 10^2$	$6.7 \times 10^2$	$6.1 \times 10^2$	$1.0 \times 10^3$
5	$1.8 \times 10^2$	—	$1.8 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$
2	$3.0 \times 10^2$	$1.5 \times 10^2$	—	—
1	8.8	$5.9 \times 10$	8.1	$2.8 \times 10$
0.5	2.3	$1.6 \times 10$	—	—
0.2	$4.0 \times 10^{-1}$	3.6	$4.2 \times 10^{-1}$	1.2

ジルコニウムおよびニオブ以外の元素で、非常にうすいTBPに、比較的よく抽出されるものは少いので、1% TBP-トルエン溶液により、ウランの核分裂生成物の8~10 N塩酸溶液から、ジルコニウムおよびニオブを分離することを検討した。

- (1) 古い核分裂生成物に、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ を加え、蒸発乾涸した後、10 N塩酸にとかし、1% TBPにより抽出、有機相を10 N塩酸で洗ってから、0.5 N塩酸で逆抽出した。γ-スペクトロメトリーにより、0.5 N塩酸溶液に $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ が回収されることを確めた。
- (2) 酸化ウラン粉末と、シュウ酸粉末を混合したものを、J.R.R-1で2時間照射、一昼夜放置してから、0.5~1 N塩酸にシュウ酸をとかす。核分裂生成物はその溶液中に集められる。これを蒸発乾涸し、シュウ酸を昇華させてから、残った核分裂生成物を8 N塩酸にとかした。核分裂生成物の8 N塩酸溶液を、1% TBP-トルエン溶液とふりませ、分離した後、有機相を8 N塩酸で洗ってから、0.5 N塩酸とふりませ、ジルコニウムおよびニオブを水相に逆抽出した。得られた水相は、 $^{97}\text{Zr}-^{97}\text{Nb}$ 約99%、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 約1%で他に $^{239}\text{Np}$ を僅かに含む。この場合、10 N塩酸溶液からの抽出は、 $^{97}\text{Zr}-^{97}\text{Nb}$ とともに、 $^{239}\text{Np}$ が、かなり抽出されるので不適當である。
- (3)  $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、および少量のその他の核分裂生成物とからなる混合物( $^{239}\text{Np}$ を含まない)の10 N塩酸溶液より、同様に、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ を分離した。この方法は、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ トレーサーの精製に、便利な方法と考えられる。

## 8. β-ジケトン-金属錯塩の溶媒抽出

β-ジベンゾイルメタン錯塩としてウランの抽出

(京大化研) 重松恒信・田伏正之

β-ジケトンの金属錯塩の溶媒抽出について一連の研究を行つてきて、先にアセチルアセトン

を試薬とする各種金属の溶媒抽出に関して報告した。今回はジベンゾイルメタン塩としてウランを抽出分離し、また抽出有機溶媒での吸収を利用して定量する方法について報告する。

ジベンゾイルメタンはウランと安定な錯塩を作り、Yoe 等はアルコール溶液中でウランの比色定量に利用し、またPr  $\gamma$   $\gamma$  1 等は、ジベンゾイルメタン-エステル溶液を使用してウランの抽出を行った。しかし、試薬をあらかじめ抽出溶媒中に溶かしておく方法は多量の試薬を必要とし、振とう時間も又長くしなければならないという欠点がある。

演者等は、ジベンゾイルメタンをアセトン溶液として、試料水溶液に加え、加熱反応させた後、酢酸ブチルで抽出する方法をとった。抽出率の測定には、溶媒層におけるウラン錯塩の呈色を利用した。

抽出操作は次の通りである。

試料溶液に10% EDTA 溶液 2 ml、これを当量の  $CaCl_2$  溶液を添加し、PH を 6~7 とする。5% ジベンゾイルメタン-アセトン溶液 0.5~1 ml を添加し、約 40 ml としたのち約 70°C で 10~15 分加温する。冷却後分液ロートに移し、酢酸ブチルと約 5 分振とうしウラン塩を抽出する。

ウラン-ジベンゾイルメタン錯塩は、酢酸ブチル層で 400 m $\mu$  に吸収極大を示すとき吸収スペクトルを示し、この波長においては Beer の法則が成立し、ウランの定量に利用出来る(分子吸光係数、約 19,000)。抽出率を求めるにあつては、別にウラニル-ジベンゾイルメタン錯塩を結晶として得、組成が  $UO_2 (DBM)_2$  であることをたしかめた後、これを酢酸ブチルに溶かし、その溶液の吸光度を基準とした。

ウランは、ジベンゾイルメタン濃度 0.2% 以上、PH 4.5~8 で定量的に抽出される。

EDTA をえんべい剤として使用するときウランの抽出率は減少するが、EDTA と当量の塩化カルシウム溶液を添加すると、PH 6~7.5 で定量的に抽出される。この際 Ca-EDTA より安定な EDTA 錯塩を作る金属は全てえんべいされ、ジベンゾイルメタンはウランに対し選択的となる。核分裂生成物よりのウランの分離に本法を適用したが、放射能に関し除染係数は  $10^4$  のオーダーであつた。

## 9. オニウム化合物によるウランの抽出に関する研究

(広大理) 品川睦明○桂 幸昭

オニウム化合物の分析化学への適用について種々当研究室において行つて来たが、こゝでは核燃料の再処理、またはウラン鉱石からウランを分離する場合などの基礎的検討を行う目的で溶媒抽出法を試みた。用いたオニウム化合物はテトラ・フェニル・フオスフォニウム・クロライド(以下TPPCと略す)が主である。TPPCをウランの抽出剤として用いるために、ウラニルを安息香酸で錯陰イオンとした。錯化剤として安息香酸ナトリウムも同時に加えたので緩衝剤としての役目も果たすこととなる。このようにして錯陰イオンとなつたウラニルはTPPC溶液と白い沈澱を生ずる。この沈澱はクロロホルムによく抽出される。

最適の条件を見出すため、TPPC濃度と抽出率との関係、及びPHの相異による抽出率の変化を検討した結果、PH5附近が最もよいことがわかつた。ウラニルの定量はポーログラフ的に行つたので、大体 $10^{-3}$ M/L程度の濃度である。即ちクロロホルムで抽出後両相(水相とクロロホルム相)について0.5M  $H_2SO_4$ を支持電解質、0.003% Tween-80を極大抑制剤として、ポーログラフ的測定を行つた。TPPCによるウラニルの電流滴定でウラニル対TPPCの結合化は1:1であることがわかつた。

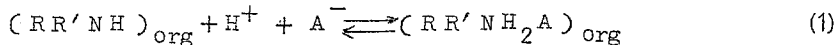
ウランと分離除去すべき核分裂生成物については次の検討を行つた。前記最適条件において、核分裂生成物を無担体の場合と、担体を加えた場合との夫々について抽出を行つた結果、無担体のときはわずか2%であり、担体を加えた場合でも9%程度しかクロロホルムに抽出されないことがわかつた。なお担体としてはLa: $2.22 \times 10^{-3}$ M、Sr: $5.57 \times 10^{-4}$ M、Zr: $8.73 \times 10^{-4}$ Mを用い、 $\beta$ 線の測定により抽出率を定めた。

目的とするウラニルの抽出率は1回の操作で最高98%であつた。なお抽出には $V_0/V_a=1$ とし、 $25 \pm 0.1^\circ C$ において20分間保ち、平衡を待つて分けた。得られた結果からこのTPPCの抽出剤としての適用性について考察する。

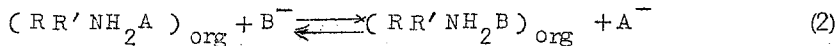
10. 液状陰イオン交換体によるトリウム、プロトアクチニウムおよびウランの抽出分離について

(原子力研) ○市川富士夫・宇留野仁

アミンによる鉱石からのウランの抽出については、すでに知られており、その抽出機構は(1)式および(2)式に示される如く陰イオン交換によるものと推定されている。すなわち、第二級アミンを $RR'NH$ とすれば、



(1)式により酸は中和され、さらに(2)式によつて第二の陰イオン $B^-$ と第一の陰イオン $A^-$ の間に交換が起る。



本報告では第二級アミンのAmberlite LA-1を用い、 $HCl$  &  $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$ からのTh、Pa、及びUの抽出について検討し、その結果を陰イオン交換樹脂Dowex-1について測定した $K_d$ 値の変化と比較し、さらに $HCl$ 系でのLA-1によるTh、Pa、Uの分離を行い、最後にLA-1の放射線による損傷について実験した結果を報告する。

得られた結果を列記すると次のようになる。

- 1) Amberlite LA-1によるU、Pa、Thの抽出率の酸濃度による変化とDowex-1による $K_d$ のacid dependencyを比較すると、前者ではUに対する選択性が大きい事が判る。
- 2) U、Pa、Thの8N HCl溶液から30% LA-1のケロソン溶液によりUとPaが抽出されるがThは全く抽出されない。さらに3NのHClで逆抽出するとPaが殆んど回収される。最後に0.1Nの $NaNO_3$ でstripすると60%のウランが回収される。
- 3) U、Pa、Thの3N HCl溶液から上記LA-1溶液によつてUのみが選択的に抽出される。0.1Nの $NaNO_3$ で逆抽出し100%のUが回収される。
- 4) 10000キュリー $Co^{60}$   $\gamma$ 線源による照射後ジオキサン溶液中で0.2Nの $HClO_4$ によりLA-1の交換容量を測定した。また、8N HClからのPaの抽出率を測定した。両者の結果から判断して全線量 $5 \times 10^6$ レントゲン迄はLA-1の放射線損傷は認めら

れない。

## 1.1. イオン交換膜を用いる放射性元素の分離（第2報）核分裂生成物への 応用

（東北大金研）鈴木 進・斎藤 節○岸本陸義

前報に引き続き放射性同位元素の分離濃縮を目的として、イオン交換膜に対する核分裂生成物の挙動を調べ、carrier free の放射性同位元素の濃縮の可能性について研究を行った結果を報告する。

例へば、イオン交換膜は陽イオン交換膜としてアンバーライトIR 102×C、陰イオン交換膜としてアンバーライトIR 101×A を使用し、試料溶液のpHは $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 緩衝溶液を用いて10.0に調節した。電解槽は第一報に発表した通りで、槽の数は九槽でA・B……Iの如く並べA～Eを陰イオン交換膜、E～Iを陽イオン交換膜で連結した。両極（A及びI槽）には1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を入れ、E槽に酸化状態を揃えpHを10.0に調節した核分裂生成物を入れ、電圧12.0V、電流1.5mAで69時間電解を行った後、各槽の液をとり出し、蒸発乾固後、放射能を測定した。次に陽イオン交換樹脂を用いて各槽中の各成分の分離を行い（希土類元素とCsの分離は蓚酸ランタン共沈法により行った。）放射能を測定した。その結果G槽にSr-Yが、H槽に希土類元素が、I槽にCsが夫々濃縮された。

## 1.2. $^{99}\text{Tc}$ 溶液に混在する $^{106}\text{Ru}$ のイオン交換膜による除去

(名工試) ○河島達郎・甲田善生

Oak Ridge National Laboratory から送られてきた  $^{99}\text{Tc}$  トレーサーには、 $^{106}\text{Ru}$  が混在しており、添付された分析表によると、 $^{106}\text{Ru}$  の比放射能は  $6.04 \times 10^{-4}$  mc/ml である。この汚染の割合は大きいものではないが、 $^{99}\text{Tc}$  の  $\beta$  線エネルギー (0.293 Mev) が低く、一方  $^{106}\text{Ru}$  の娘核種である  $^{106}\text{Rh}$  の  $\beta$  線エネルギー (3.53 Mev) は高くその上  $\gamma$  線を放出するので、 $^{99}\text{Tc}$  をトレーサーとして放射能測定をするときは無視できない。たとえば、原液を蒸発乾固して、その放射能を G.M. 管窓から 2 cm の距離で計測し、 $A \ell$  吸収の  $0 \text{ mg/cm}^2$  に外挿すると、 $^{106}\text{Ru}$  による計数値は全計数値の 1.26% に達した。試料の位置がさらに G.M. 管窓から離れていたり、また沈澱とか多量の塩類を含むときは、両者のエネルギーの差が大きいから  $^{106}\text{Ru}$  -  $^{106}\text{Rh}$  による放射能の影響はさらに増大する。このように  $^{99}\text{Tc}$  溶液が  $^{106}\text{Ru}$  を含んでいるのは、恐らく F.P. 溶液を蒸溜して  $^{99}\text{Tc}$  を分離したからで、Ru も揮発し易い性質を持つているために、一部の  $^{106}\text{Ru}$  が同時に留出し、その除去が Ru の複雑な化学的挙動と微量のために困難だからと思われる。

Ru は周期律表において第 8 属であることから明らかなように、いろいろな原子価状態をとり、またそれが他の配位子の存在によつていろいろの電荷を持った錯化合物となり、複雑な化学的挙動を示すので、元来 F.P. 処理において最も困難なものの一つにされている。Ru は硝酸溶液中で陽および陰イオン性の錯塩となり、この溶液を  $^{106}\text{Ru}$  をトレーサーとしてイオン交換膜を用いて電解し、電解後の膜の各部分の放射能を測定して、Ru のイオン交換膜に対する透過性をしらべた。その結果によると、Ru は陽イオン性膜では大体において膜の各部分に均一に分布しているものと見做されたが、陰イオン性膜では大部分の Ru は原液側の膜面近くに存在し、膜内部に進むにしたがつて減少し、反対側の膜面にはきわめて少なかった。Ru が陰イオン性膜に対してこのような挙動を示すのは、おそらく硝酸溶液中に存在する Ru の長大な錯陰イオンのために、陰イオン交換膜が一種の分子篩の効果を演じているからであろう。

したがつて、演者らは、 $^{106}\text{Ru}$  の陰イオン交換膜に対する挙動を、 $^{99}\text{Tc}$  溶液に混入している  $^{106}\text{Ru}$  の除去に利用した。実験にはイオン交換膜として Amberplex A-1 (陰イオ



ン性)とAmberplex C-1(陽イオン性)を用い、放射能測定にはTracerlab社製のオートスケーラーを使用した。 $^{99}\text{TcO}_4^-$ を含む硝酸溶液を電解し、 $^{99}\text{Tc}$ の約90%を回収した液中の $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$ に基づく放射能を、1枚の陰イオン交換膜によつて約 $\frac{1}{30}$ に、また2枚の膜を使つて約 $\frac{1}{50}$ に減少することができた。

#### 14. 炭酸形陰イオン交換樹脂を用いる無担体イットリウム-90並にランタン-140の分離法

(九大理) 三角省三〇竹田 津富次

炭酸塩溶液中でイットリウム-90が陰イオン交換樹脂に強く交換吸着することは、すでに報告されているが、ランタン-140も同様に交換吸着する。演者らは炭酸塩溶液中のストロンチウム-90とバリウム-140の陰イオン交換樹脂に対する挙動を調べた結果、これらより生成する娘核種イットリウム-90とランタン-140とがそれぞれ無担体で分離されることを認めた。まずストロンチウム-90とイットリウム-90およびバリウム-140とランタン-140の放射平衡混合物を用いて、パッチ法により樹脂に対する交換吸着度をそれぞれ求めたところ、イットリウム-90、ランタン-140のみが交換吸着し、ストロンチウム-90、バリウム-140はほとんど交換しないことを見出したので、両者の分離を試みて良好なる結果を得た。すなはちそれらの放射平衡混合物を含んだ0.08moleの炭酸アンモニウム溶液50mlを炭酸形のDowex-1, x-8(50~100メッシュ)をつめた樹脂柱(7cm×0.4cm)を通過させ、次に0.01moleの炭酸アンモニウム溶液または、水50mlで樹脂柱を洗つた後、1N塩酸50mlを通した。流速は1.5ml/minであり、おのおの流出液10ml宛集めて、蒸発乾涸した後、GM計数装置でそれからの放射能強度を測定した。塩酸で溶離するとき、炭酸ガスの発生のため、樹脂層が攪乱されるが、樹脂に交換吸着している

のは、イットリウム-90又はランタン-140のみであるから、実際上の支障は起らなかった。結果を第1図に示す。

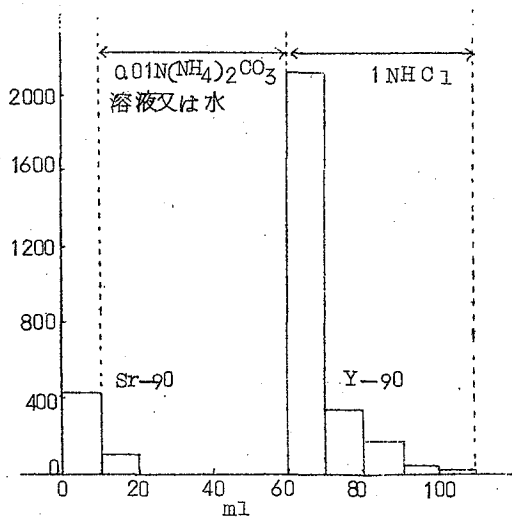
図からわかる様に、ストロンチウム-90又はバリウム-140は樹脂柱を通過し、イットリウム-90又はランタン-140のみが交換吸着することがわかる。とくに洗浄液として蒸溜水が使用されるので、塩酸で溶離したイットリウム-90またはランタン-140の溶液は、他の塩を含まず、実際的に便利である。以上の操作で得られた各種濃度のイットリウム-90およびランタン-140の減衰曲線を第2図に示す。

この実験法で得られたイットリウム-90の純度を調べるために、担体として数mgの鉄およびストロンチウムイオンを加えて、通常の方法でおのおのを分離し、塩化第二鉄、硫酸ストロンチウムとして、それぞれに含まれる放射能を測定したところ、ストロンチウム-90による放射能は全放射能に対して0.5%以下であった。

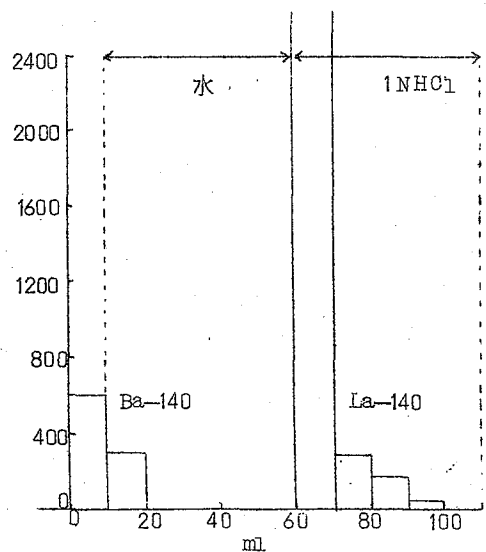
イットリウム-90を除いたストロンチウム-90を含む流出液を放置して、放射平衡に達せしめてから、再び本操作を繰返すことによつて、第1回の操作で得られたイットリウム-90が得られた。

他の炭酸塩、すなわち炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いて検討したところ、陽イオンの影響はなく、同程度の強さのイットリウム-90が得られた。

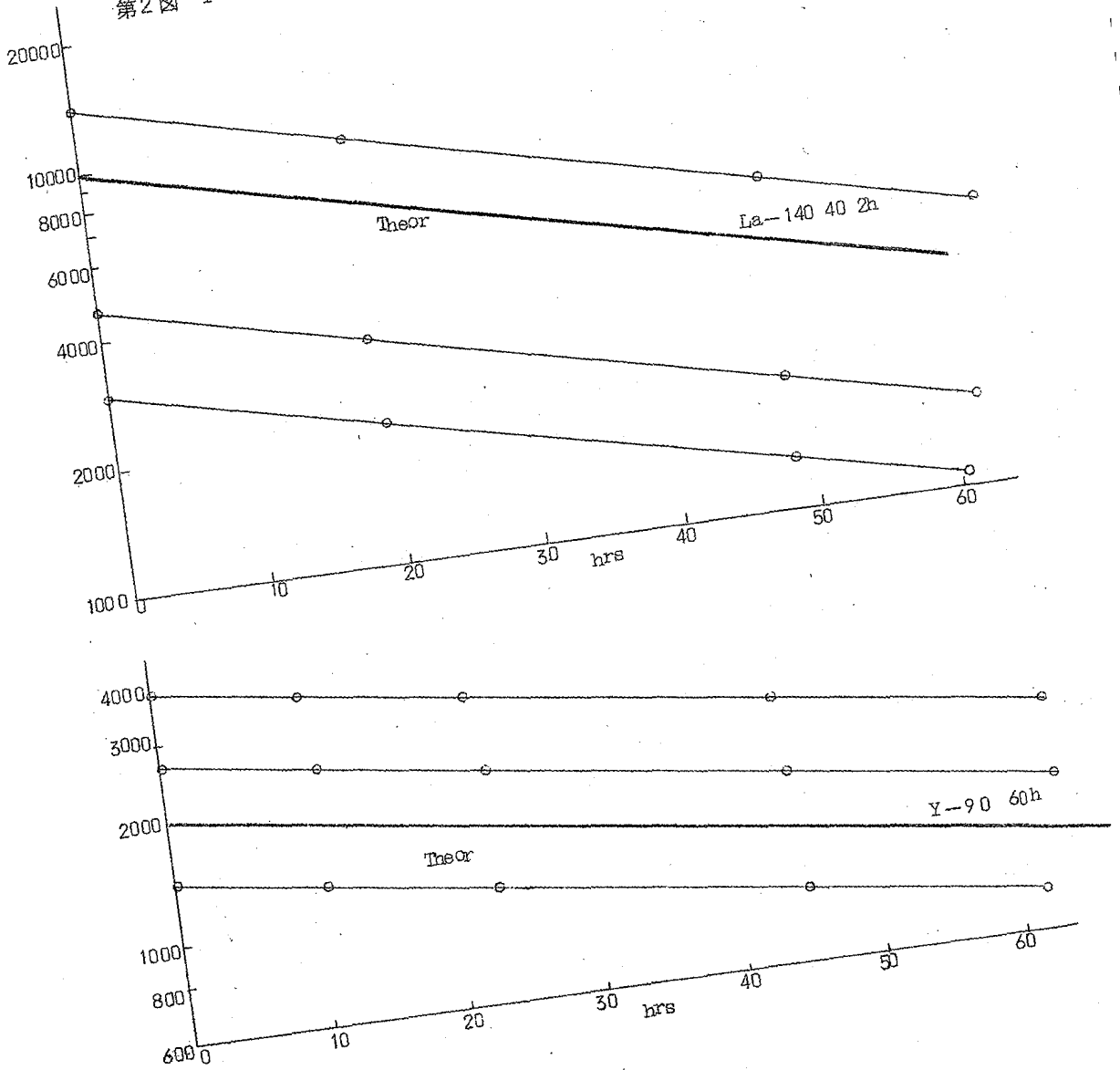
第1図 (a) Sr-90とY-90の分離例



第1図 (b) Ba-140とLa-140の分離例



第2図 Y-90およびLa-140の減衰曲線



15. 蒸溜法によるテクネチウムの分離

(静岡大放射化研) 塩川孝信○八木益男

核分裂生成物からのテクネチウムの分離は多く過塩素酸又は硫酸等による蒸溜分離法によつ

て行われている。しかし細部が不明であるので重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過塩素酸あるいは硫酸等による酸化蒸溜法によるテクネチウムの分離を種々検討した。

テクネチウムトレーサーはモリブデン-99の娘であるテクネチウム-99mを用い、これは使用の都度イオン交換樹脂法によつてモリブデン-99から分離調製した。また測定は井戸型シンチレーションカウンターによつて行つた。

上記蒸溜法の最適条件は、重クロム酸カリウム法においては硫酸17.5 ml、重クロム酸カリウム1gを含有し全容40 mlの場合、過マンガン酸カリウム法においては硫酸22 ml、過マンガン酸カリウム0.5gを含有し全容50 mlの場合、過塩素酸法では60%過塩素酸40 mlを含有し全容50 mlの場合、硫酸法においては硫酸25 mlを含有し全容50 mlの場合が収率はそれぞれ最高であつた。

最良条件におけるテクネチウム-99mの収率と蒸溜時間は下記のごとくであつた。

蒸溜法	収率 (%)	蒸溜時間 (分)
重クロム酸カリウム法	83	90
過マンガン酸カリウム法	79	90
過塩素酸法	95	90
硫酸法	55	240

## 16. ネプツニウムのフッ化ランタンとの共沈

(原子力研) 中村永子

ネプツニウムは還元するとフッ化ランタンと共沈し、酸化すると共沈しないことは、よく知られている。

これは、フッ化ランタンサイクルとして、ネプツニウムの分離にも用いられている。ところ

が酸化したとき、あるいは還元したとき、ネプツニウムが何価であるか、フツ化ランタンと共沈するのは、何価のネプツニウムであるか、ということについて、定説がないようである。4価のみが共沈するとするものや、4価、5価ともに共沈するとするもの、また、the lanthanum fluoride carriable state という表現を用いている例などがある。

この研究では、4.5.6価のネプツニウムについて、NP-239のトレーサーを用いて、共沈現象をしらべてみた。ネプツニウム・トレーサーは、溶媒抽出法(トリブチルホスフェート、またはテノイルトリフルオロアセトン)を用いて原子価のはつきりしたものを調製した。同時に、リン酸ジルコニウムとの共沈を実験した。トリブチルホスフェートと、種々の無機酸に対するネプツニウムの分配についてはすでに、去年の放射化学討論会で報告した。そのデータと、共沈実験に用いたトレーサーの $K_d$ とを比較して、原子価を推定した。また、あわせて行なったリン酸ジルコニウムによる共沈では、4価のみが共沈し、5.6価は共沈しないことが知られている。

結果から、4価と5価のネプツニウムは、フツ化ランタン共沈では、区別できないことが分かった。しかし、溶媒抽出と、リン酸ジルコニウム共沈における行動によつては区別されている。そこで、フツ化ランタンと共沈するのは、4価と5価のネプツニウムであり、6価が共沈しない酸化状態であると結論した。

## 17. ゲルマニウムターゲットより無担体ヒ素の分離

(東大工)

稲荷田万里子

ゲルマニウムをターゲットとして中性子を照射すれば、 $^{76}\text{Ge}(\text{n}, \gamma) ^{77}\text{Ge} \xrightarrow{\beta} ^{77}\text{As}$ の反応で $^{77}\text{As}$ が生成するので、 $^{77}\text{As}$ をゲルマニウムから無担体に分離する目的で実験を行った。ゲルマニウムからヒ素を分離する方法は、今迄に蒸留法、イオン交換樹脂法、ベンゼンに

よる抽出分離法が研究されているが、演者は TBP 抽出による分離法を試みた。

まず無担体の  $^{77}\text{As}$  をトレーサーとして用いてヒ素の TBP と塩酸間の分配係数を測定し、また  $^{77}\text{Ge}$  ( $2 \times 10 \text{ M}^{-2}$ ) を用いてゲルマニウムの TBP と塩酸間の分配係数を測定して分離条件を検討した。無担体ヒ素は 3 N の塩酸溶液から TBP に抽出されるが、ゲルマニウムは殆ど抽出されなかつたので、原子炉で中性子を照射した金属ゲルマニウムおよび酸化ゲルマニウムから無担体ヒ素の分離を行つた。

金属ゲルマニウムは還流しながら王水に溶解し酸化ゲルマニウムは水溶液として使用した。ターゲットの溶液を 3 N の塩酸酸性として全量を 10 ml とし、50% TBP-ケロシン を 5 ml 加えて 1 分間振りまぜて二層を分離した。TBP 層に更に 3 N の塩酸 10 ml を加えて振りまぜて分離したのち 1 N の塩化ナトリウム溶液 10 ml を加えて振りまぜてヒ素を水層に逆抽出してヒ素の担体を加え、塩酸溶液として硫化ナトリウムを加えてヒ素を沈澱させ放射能を測定した。抽出率は一回の抽出で 60% 前後であつた。なおこのフラクションの半減期を測定したところ  $^{77}\text{As}$  (38.7 hr) の文献値に一致した。

## 第1日(10月8日)午後

### 18. プロトン照射したGeターゲットから As等の分離

(東大核研) 斎藤一夫

(東北大金研) 池田重良 ○斎藤 節

金属Geをターゲットとして東大核研サイクロトロンによりプロトン照射してAsの放射性同位元素を生成せしめ、 $^{74}\text{As}$ のベータ線スペクトロメトリー用の測定試料を調製する目途をもつてGeよりキャリアフリーのAsの蒸溜法および溶媒抽出法を検討した。

Asの蒸溜法については最初殆んど完全にGeを $\text{Cl}_2$ ガス気流中で蒸溜し、ついでHBrの存在で $\text{AsCl}_3$ としてAsを蒸溜した。その時の蒸溜速度、および、試薬の影響等について検討した。その結果、蒸溜速度については、大部分のAsは最初の蒸溜液の5ml中に検出された。蒸溜率は95.8%であった。

Asの抽出法については、Geターゲットからキャリアフリーの $^{74}\text{As}$ の分離に関する簡単な報告がM. Green (Green and Kofalas J. Chem. Phys. 22 (1954) 760)等によつてすでになされてあるが、演者らは普通比色分析に用いられているD. D. J (diethyl-di-thio-carbamate)によるAsの抽出法がキャリアフリーのAsの場合にも適用できるかどうかについてくわしく検討を行つた。

その結果D. D. Jによる抽出はD. D. J試薬の量が抽出率に大きな影響のあることを確めた。抽出率は最もよい条件で80%以上であった。

## 19. プロトン照射したZrターゲットから $^{92}\text{Nb}$ 等の分離

(東大核研) 斎藤一夫

(東北大金研) ○鈴木進・斎藤節

金属Zrをターゲットとして核研サイクロトロンによりプロトン照射してNbの放射性同位元素を生成せしめ、 $^{92}\text{Nb}$ のベータ線スペクトロメトリー用の測定試料を調製する目的をもつてZrよりキャリアフリーのNbの溶媒抽出法を検討した。

TBA (Tribenzyl amine) -  $\text{CHCl}_3$  溶液によるNbの抽出分離に関する報告はJ. Y. Ellenburg (J. Y. Ellenburg, G. W. Leddicott, and F. L. Moore, Anal. Chem., 26 (1956) 1045) 等によつてTa中のNbの抽出分離についてなされているが、演者らは本法をプロトン照射したZrターゲットからキャリアフリーのNbのTBAによる抽出分離に応用し、さらに、NbのTBA- $\text{CHCl}_3$ 抽出液からの逆抽出の検討も行う目的で実験を行つた。

11 M-HCl溶液中でのTBA- $\text{CHCl}_3$ によるNbの抽出率はHFの存在のもとで第1回の抽出で75.1%であり5回の全抽出率は97.2%であつた。また逆抽出は稀アンモニア水、3%- $\text{H}_2\text{O}_2$ および2 N-HClの何れでも可能でこの逆抽出溶液からNbのラジオコロイド生成を利用してキャリアフリーのNbをつくつた。また、W. C. Milner等の報告 (Analyst, 80 (1955), 380) によるUまたはZr合金中のNbおよびTaの定量法を応用して上と同様にZrターゲットよりNbの分離を検討した。その結果は10 M-HF, 6 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2.2 M- $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液よりヘキソン抽出によりNbはよく分離出来る。ただし、このときの溶媒中に相当量の弗化物が溶解しているので強熱して追い出す必要があつた。



## 2.0. テクネチウムの分離について

(京大理)石橋雅義・藤永太一郎○小山陸夫

テクネチウムの核物理学的測定用試料調製のため、モリブデンよりの無担体分離を研究するとともに、あわせて核分裂生成物よりのテクネチウムの分離法についても検討を行った。

試料テクネチウムは東大原子核研究所のサイクロトロンを用い、 $M O ( P , n ) T C$ 反応によつて調製した。本試料は約2ヶ月の冷却後 $\gamma$ 線スペクトロメータによつて測定した結果、 $95mT C$  および  $96T C$  からなり他の放射性同位体は見出せなかつた。

蒸溜法  $T C$  の  $M O$  よりの分離には、濃硫酸溶液中より  $T C_2 O_7$  として蒸溜する方法が知られている。この方法は比較的蒸溜に時間を要し、かつ多量の硫酸が同時に溜し勝ちである。演者らは本研究において、硝酸、過塩素酸などの酸化性の酸を用いることによつて  $T C$  の蒸溜を促進しうることを見出した。加熱、キャリアー・ガスの流速などを一定に保ち検討した結果過塩素酸、硫酸の混酸が最も蒸溜が速やかになる。蒸溜の間2~3回適宜に過塩素酸を添加するようにすれば、約45分間で終了する。同一条件においてルテニウムが蒸溜される。

上記の酸以外の酸化剤についても、その効果を検討中である。

抽出法  $T C O_4^-$  は  $M n O_4^-$  ,  $R e O_4^-$  , などととも  $4 N - K O H$  溶液中よりピリジンに抽出されることが知られている。本法を検討した結果、 $T C$  は99%以上が抽出されるのに対して  $R U$  ,  $M O$  はその一部が抽出されることがわかつた。しかし後3者は逆抽出法を適用すれば  $T C$  から完全に除去しうる。またその他の核分裂生成物、 $S r - Y$  ,  $C e - P r$  ,  $Z n$  , 硫酸イオン、塩素イオンなどは完全に除去される。従つて本抽出法は核分裂生成物あるいは  $M O$  よりの  $T C$  の分離に極めて有力な手段であるといふ。なお混在してくるカリウムイオンはH型陽イオン交換樹脂を通すことによつて除去しうる。

## 2.1. 放射性ロジウムの分離

(東工大) 下島 光

ロジウム-102の変遷をしらべる目的で、なるべくキャリアフリーかつソルトフリーの状態に放射性ロジウムの試料をつくるためにターゲットからの化学分離を行った。放射性ロジウムは、天然の同位体組成のルテニウム金属粉末に原子核研究所サイクロトロンからのプロトン照射してつくった。

分離方法としては(1)共同沈澱捕集剤を加えておき沈澱生成反応を利用して分離する方法、(2)イオン交換樹脂を用いる方法、(3)溶媒抽出法、(4)電解還元法について基礎的実験を行ない、いろいろに組合せて分離およびリスマウンティングを実際に行なってみた。

分離に際し、キャリアとしてロジウムを加えた場合と加えない場合とでいちぢるしい化学的挙動の差がみとめられる。これらについて一部はすでに発表した(日本化学会 年会講演 昭和34年4月)その後の発展など二三の点について述べる。

### (I) アルカリ融解および硫酸水素カリウム融解

試料に水酸化カリウム、硝酸カリウムおよび捕集剤として鉄(塩化鉄)を加えニッケルルツボで400°Cに20分間加熱する。少量の水および2N水酸化カリウムで浸出溶解しビーカーに移す。この操作でルテニウムは水溶液となり、ロジウムは酸化物となり残渣に残る。この時ルテニウムの加水分解をさげ、コロイドにならないようにする。残渣をアルカリでよく洗滌した後、6N塩酸で磁製ルツボに移しとり、硫酸で処理したのち、硫酸水素カリウムを加え融解を行う。これでロジウムを完全に溶液の状態にもつてくることできる。

### (II) 塩酸溶液中で塩化第一スズによりロジウムを低原子価状態に還元し、有機溶媒により抽出する方法

有機溶媒としてはエーテル、酢酸エチル、T・B・D・、ニトロベンゼン、シクロヘキサノール、n-ブチルアルコール等を用いた。還元を完全にすればそれぞれ適当な塩酸濃度において抽出率は良好。キャリアのない場合にも、ロジウムの80%以上を有機溶媒層に抽出することができる。ただし、スズがある程度一緒に抽出されるので除去する必要がある。

### (III) イオン交換樹脂法

ロジウムキャリアーを加え、塩化ロジウム・塩酸系溶液について、バッチ法でイオン交換樹脂に対する吸着率を求めると、陽イオン交換樹脂Dowex50w-x8 に対しては0.1、0.3、1.3、6.9、12 N 塩酸のいずれにおいてもほとんど吸着されず、陰イオン交換樹脂Dowex 1-x8 に対しては3.6、9.12 N 塩酸においては吸着されず、低濃度塩酸では相当量吸着される。ただし溶液の前処理の仕方で溶液中のロジウムの状態が異なり、吸着性もちがって来ることも知られた。一方キャリアーのない状態でロジウムの一部は極めて強く吸着され、分離は非常に困難で、濃塩酸で長時間加熱するなどの処理によらなくては分離することができない。

ロジウムのキャリアーのない場合も、ルテニウム、鉄等の除去は容易かつ完全である。

以上にのべたような方法により、一応、 $\beta$ 線スペクトロメーターのためのソース、 $\gamma$ - $\gamma$ 角度相関測定のためのソースを得ることに成功したが、なお短寿命ロジウム同位体の研究に適するように分離方法の改良に努力している。

特別講演（山本寛氏）

要旨は別刷

## 2.2. 半均質燃料におけるガス状核分裂生成物の拡散

（原子力研） 矢島聖使・市波純雄・龜本雄一郎○柴是行

目的：半均質燃料は核燃料としての二酸化ウラン粒子が減速材としての黒鉛中に分散した状態にある。二酸化ウラン粒子の直径が核分裂片の飛程より小さい場合には、酸化ウランに対する黒鉛の重量比が10～20になると、生じた核分裂生成物の80%以上が黒鉛に捕獲される

ことが特徴であった。このような分散型核燃料において、生じた気体状核分裂生成物の挙動は原子炉工学的に重要な意味がある。本報告ではXe-135 および I-133 の高温における拡散状態を調査した。

実験：種々の黒鉛試料に重量比で  $1/50$  の二酸化ウラン粉末を均一に混合したものをJRR-1により中性子照射した。照射済み試料を規定硝酸で処理して、酸化ウランおよび生成したネプツニウムを溶解除去し、黒鉛残留物を実験試料とした。黒鉛試料中に反跳により捕獲された核分裂生成物はこのような化学処理によつてほとんど溶出しないことが確かめられている。

照射および化学処理を受けた黒鉛試料は、一定流量のアルゴンガス気流中で400°C、800°C および1200°C に加熱され、拡散したXe-135 およびI-133 はドライアイスベンゼンにより冷却された活性炭および400°Cに加熱された銅片により捕集した。トラップは一定時間間隔をおいて更新した。トラップ中のXe-135 およびI-133はそれぞれ250KeVおよび530 KeV の $\gamma$ 線を $\gamma$ 線スペクトロメーターにより定量し、時間と拡散量の関係を求めた。

実験結果： 拡散はみかけ上二つの機構より構成されている。すなわち、試料の加熱開始約1時間までに急速な拡散があり、その後ゆるやかな拡散がある。急速な拡散部分は、結晶の進んだ天然黒鉛においては1200°C で捕獲されたXe-135 全量の約70%であるが、結晶の進まない無定形炭素、人造黒鉛では数%に過ぎない。このような相違は結晶のdislocation と深い関係にあることが推定される。

ゆるやかな拡散部分から求めたXe-135 の活性化エネルギーは約2000cal/moleであり、I-133のそれは約4000cal/moleであった。

### 23. 炉廃棄物よりのアメリシウムの精製

(原子力研) 内藤奎爾

ハンフオード原子炉よりの放射性廃液約5.6ℓよりアメリシウムの分離を行い、大量の不純物より約50%のアメリシウムを回収した。まず最初に沈澱法によつてアメリシウムの粗分離をアルミニウム、ビスマス、プルトニウムの如き不純物より行い、ついで精製は陰イオン交換樹脂による方法を用いた。まずプルトニウム、鉄、およびビスマスは9M HCl 溶液で溶離しラオンタンは5M NH<sub>4</sub>SCN 溶液で溶離した。最後にのこつた不純物アルミニウムは陽イオン交換樹脂に2M NaOHをくり返しくり返し流して除去しアメリシウムを樹脂上に残した。かくして約95 ml の分光学的に純粋なアメリシウム溶液を得、これより100%の収率でアメリシウムを回収した。(本研究はRadiation Laboratory, University of California にて行つた)。

### 24. JRR-1 一次冷却水中の微量放射性核種の定量

(原子力研) 上野 馨

強い中性子束が出る原子炉を、水で冷却し運転する為に、冷却水中の放射性核種を検出定量する事は、重要な事である。1959年5月9日に取出された不銹鋼管中のJRR-1 一次冷却水は約 $10^4 \mu\text{C}/\text{ml}$  の $\gamma$ 線放射体を含んでいた。

この様な冷却水は通常半減期の異つた多数の放射性物質を含んでいる。これらの核種は中性子によつて、放射化されたものか、核分裂によつて生成したものである。従つて、試料水中に存在する $\gamma$ 線放射体の核種を検出する為に $\gamma$ 線スペクトル法で検べた。 $\gamma$ 線スペクトルには0.32, 0.51, 0.83, 1.1および1.3 Mev にエネルギー山があつた。この様な $\gamma$ 線スペ

シトルの分析を容易にする為に、次の様な操作を行った。

試料水を蒸発乾固し次に1.4 N塩酸に溶解する。この溶液をH型Dowex 1陰イオン交換樹脂柱(φ1cm~10cm 100~200 mesh)に移し放射性核種を吸着させる。酸の濃度を下げてニッケル、マンガン、コバルトおよび鉄の順に溶離する。この溶離溶液のγ線スペクトルを256チャンネル波高分析機により測定する。γ線のエネルギー、化学的性質および半減期より放射性核種の確認をした。その結果および核種生成反応は第一表に示す。

第一表 不銹鋼管中の冷却水の放射性物質

核種	半減期	存在量	生成反応
54 Mn	310日	12%	$^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$
58 Co	72日	58	$^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$
60 Co	5.3年	13	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$
65 Zn	245日	9	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$
未知物質		8	

冷却水中の放射性核種は普通次の様にして出来ると考えられている。

- (1) 水中の不純物が放射化される。
- (2) 水自体が放射化される。
- (3) 腐蝕および管石形成物が放射化される。
- (4) 核燃料や核分裂生成物が核燃焼管から漏れる。

今度の結果は、定量された放射性核種が水中の不純物および腐蝕によつて出来た物が放射化されたものであることを示している。

## 25. 放射性廃水処理に関する研究 水酸化鉄による $Ca, Sr$ の除去

(京大工) 岩井重久・筒井天尊

1. 目的 比較的多量の低レベル放射性廃水から放射性物質を水酸化鉄沈澱によつて除染するにあつて、アルカリを加えて沈澱を生成させた後、沈降によつて沈澱物を分離し、上澄液をそのまま、または浮遊物を濾過した後、中和して河川などに放流するとすれば、中和処理後の処理水は、河川に放流する下水の水質と同様に、放射性物質以外の物質について考慮する必要がある。

沈澱生成に用いるアルカリのうち、アンモニヤは中和処理後もアンモニウム塩として溶存し、石灰は中和後、微細な固形物を生ずるなどの問題がある。従つて使用するアルカリは特に必要な場合を除いて、 $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ などがよいと考えられる。水酸化鉄によつて除染を行うにあつて、通常の水処理におけるPH 7~8では、Y、Ceなどはよく除去されるが、Sr、Laなどは0~15%であり、また、アンモニウム塩の共存で、 $NaOH$ を用い99%のSrが除去されたという報告があり、Sr、Caの除去には高PHが必要のようである。従つて除染に最適のアルカリ、PHなどを明らかにするためにこの研究を行った。

2. 実験方法 用いた試料は全量100 mlになるように第2鉄溶液(0.1564 M/l)を5 ml、 $^{89-90}Sr$ 、(C.f.)または $^{45}Ca$ (P-2)(約25,000 CPM/ml)を1 ml担体としてSrまたはCa溶液(0.001 M/l)を0~30 ml、蒸留水を必要量、これにアルカリ溶液( $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NH_4OH$ )を加えた。沈澱生成後、1~2時間放置し、沈澱を沈降させた後、上澄水を計数し、除去率を算出した。アルカリ量とPHとの関係はR. I. を含まない試料について求めた。用いた試料は緩衝作用がとぼしいのでPH 5~7ではPH値が変動しやすい。

### 3. 実験結果

使用した三種のアルカリでは、いずれの場合でもPH 3~5で生成した水酸化鉄によるSr、Caの除去率は極めて低い。

$NaOH$ を用いた場合、PH 10.5で95%の除去率がえられ、担体量を $3 \times 10^{-4} M/L$ まで

増加しても、除去率にはあまり影響はない。しかし、NaOHをさらに増すと、水酸化鉄の沈降が悪くなり、除去率が若干低下する。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた場合にはPH7.0で70% PH9.2~9.6で97%に達し、このPH範囲では担体量を $3 \times 10^{-4}$ M/Lまで増加しても除去率はほとんど変化せず、94~98%である。

NH<sub>4</sub>OHを用いた場合、担体濃度が低い場合にはPH7でいどで約50%の除去率であるがPH8.7で92~96%となる。しかし担体量が増加すると、担体量に比例して、除去率が低下し、 $2 \times 10^{-4}$ M/Lでは70%まで低下する。

4. 結論 水酸化鉄沈澱によつてCa、Srを除去する場合には、通常の濁度除去などの場合のような中性付近のPHでは、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた場合のほかは、除去率は極めて低い。PHを高めると、担体濃度が低い場合には、NaOH、NH<sub>4</sub>OH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のいずれも95%以上の除去率がえられ担体濃度が $3 \times 10^{-4}$ M/L程度まではNaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いれば、影響がない。NH<sub>4</sub>OHを用いることは担体量の影響を受けることと、放流水質の点から好ましくない。NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いることは担体量の影響が少ない点ですぐれているが、NaOHは大過剰を使用すると沈澱の沈降性が悪くなり、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>使用のときは攪拌を十分行なわないと、発生するCO<sub>2</sub>ガスによつて沈澱物が浮上するおそれがある。

特別講演（菅浩一氏） 要旨は別冊