

日本原子力研究所

四方午鶴子 四方英治

$^{64}\text{Cu}$  は原子炉照射による  $^{63}\text{Cu}(n,\beta)^{64}\text{Cu}$  反応, 又この反応の Szilard-Chalmers process による濃縮, サイクロトロン照射等を得られるが, われわれは  $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$  反応を利用して  $^{64}\text{Cu}$  と高比放射能を得る事を試みる。亜鉛と中性子照射した場合の反応が考えられる。

Nuclide	Abundance (%)	Reaction	Cross section (b)	Threshold (MeV)	Half Life
$^{64}\text{Zn}$	48.89	$^{64}\text{Zn}(n,\beta)^{64}\text{Zn}$	0.5b		245d.
		$^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$	28, 44, 49, 35mb	-0.21	12.8hr.
$^{66}\text{Zn}$	27.81	$^{66}\text{Zn}(n,p)^{66}\text{Cu}$			5.1m
$^{67}\text{Zn}$	4.11	$^{67}\text{Zn}(n,p)^{67}\text{Cu}$	0.57, 0.54, 0.8mb	-0.21	59hr.
$^{68}\text{Zn}$	18.56	$^{68}\text{Zn}(n,\beta)^{68}\text{Zn}$	0.10b		12.8hr.
		$^{68}\text{Zn}(n,p)^{68}\text{Cu}$	1.0b		52m
$^{70}\text{Zn}$	0.62	$^{70}\text{Zn}(n,\alpha)^{67}\text{Ni}$	0.033, 0.02mb	-0.73	256hr.
		$^{70}\text{Zn}(n,\beta)^{70}\text{Zn}$	80b		3hr.
		$^{70}\text{Zn}(n,p)^{70}\text{Cu}$			22m

この中照射後1日経過したターゲット中の残存する放射性核種として  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  及び  $^{67}\text{Cu}$  が考えられる。よって化学分離により  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Cu}$  と分離精製する必要がある。

実験

照射: JRR-1, No.1 (約  $1.2 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>sec), No.2 (約  $6.7 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>sec) 実験孔で5時間照射した。ターゲットは試薬特級酸化亜鉛を用いた。

分離: 酸化亜鉛を照射した線スベクトル及び半減期を調べた結果,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Cu}$  以外は認められず, 残りの銅と亜鉛の分離を行う。分離方法はこれ迄に確立されたものに若干の改良を加えたものである。多量の亜鉛から微量の銅を分離するので, まずおろしたの亜鉛を取り除くため, メタルバイオレット一次化アンモニウム有機質沈殿に  $^{64}\text{Cu}$  を共沈させ次に陰イオン交換法で  $^{64}\text{Cu}$  を精製した。i) 共沈方法: 酸化亜鉛を塩酸中に溶解し, 0.1N-HCl 酸性とし全容を 20ml とした。室温で 5% NH<sub>4</sub>I 溶液 5ml を加え, かき混ぜながら 3% メタルバイオレット溶液 3ml を加えて沈殿を作った。10分間放置後, 遠心分離し, 0.5% NH<sub>4</sub>I 溶液で1回洗浄した。この場合銅の共沈に及ぼす因子として, 沈殿生成時の酸濃度, 室温, 共存亜鉛濃度, 沈殿量及び共沈して来る亜鉛量等があり, これらについて実験した結果, 上述の様な共沈条件で亜鉛濃度 0.4g/20ml 以下では  $^{64}\text{Cu}$  共沈量 95% 以上であり, 0.5g~0.8g/20ml の範囲では減少することを知った。銅と同時に共沈して来る亜鉛量は  $^{65}\text{Zn}$  のトレーサーを用い, 亜鉛濃度 0.15~0.8g/20ml の範囲について行った結果, 1回の洗浄によりほとんど  $^{65}\text{Zn}$  の放射能が認められない程度に除かれることを知った。ii) イオン交換法: 樹脂はダイキオン SA#100 100~200メッシュ, カラム径 1.2cm, 長さ 10cm を用い, あらかじめ 4M-HCl でよく洗浄しておく。流速は 0.5~0.8 ml/min. で行った。まず,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Cu}$  を含む有機質沈殿を過塩素酸, 過酸化水素で分解した後, 蒸発乾固し, 残りを 5ml 4M-HCl に溶解した後, 上述のカラムに通した。4M-HCl 5ml で洗浄後 0.5M-HCl 15ml で  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Cu}$  を溶離した。溶離された  $^{64}\text{Cu}$  の全容を 25ml とし一定量として放射能を測定した。通常, 銅の溶離は 0.5~1.5M-HCl で行われるが, Kraus 等が発表している各種金属イオンの溶離定数から計算してみても, 又実験の結果から, 十分に 0.5M-HCl にて銅を溶離し, 亜鉛を分離することが可能である。

結果 i)  $^{64}\text{Cu}$  の収量及び収率： $^{64}\text{Cu}$  は  $\beta$  崩壊するので、消滅放射線 0.514 MeV と井戸型シンチレ  
イオンカウンターで測定し、およその収量を求めた。この測定器の消滅放射線に対する  
計数効率は 38% であり、収率については、照射した酸化亜鉛中の  $^{64}\text{Cu}$  の量を分離せずに  
と線、 $\beta$  線を知ることから求めたので、酸化亜鉛を溶かした溶液、及び分離した  $^{64}\text{Cu}$   
溶液の一定量をトリ担体として、一定量の銅を加えてチオシアニド銅の沈殿を作った。化  
学的収量値を補正して、酸化亜鉛ターゲット中最初存在した  $^{64}\text{Cu}$  の量を定め、イオン交換法  
で精製した  $^{64}\text{Cu}$  の収率はこれに対する比率として求めた。結果は表 1 の如くである。

ii)  $^{64}\text{Cu}$  の放射能純度：GM カウンターで半減期を測定した。表 1 の如くになり、 $^{64}\text{Cu}$  だけが  
検出された。又と線スペクトル、ペーパークロマトグラフからは  $^{64}\text{Cu}$  以外は何も認められ  
なかった。iii)  $^{64}\text{Cu}$  溶液中の Cu, Zn, その他定性定量：定性は充分充分分析法で行った。そ  
の結果、銅、鉄が認められ、亜鉛は認められなかった。定量はポーログラフィで行った。  
結果は表 2 に示した。以上から、 $^{64}\text{Cu}$  は純度良く、高比放射能で得られるが、共沈法を用  
意 1.  $^{64}\text{Cu}$  の純度。

照射孔	$^{64}\text{Cu}$ cpm	半減期	$^{64}\text{Cu}$ cpm	半減期	$^{67}\text{Cu}/^{64}\text{Cu}$	$^{64}\text{Cu}$ 純度%
1	$3.6 \times 10^6$	12.8 hr	$2.3 \times 10^3$	58 hr	$6.4 \times 10^{-4}$	99.94
1	$1.9 \times 10^6$	12.6	$2.6 \times 10^3$	59	$1.4 \times 10^{-3}$	99.86
1	$5.0 \times 10^6$	12.5	$3.4 \times 10^3$	59	$6.8 \times 10^{-4}$	99.93
2	$1.68 \times 10^6$	12.8	$3.2 \times 10^3$	59	$1.9 \times 10^{-3}$	99.81
2	$1.67 \times 10^6$	13.0	$3.0 \times 10^3$	58	$1.8 \times 10^{-3}$	99.82
2	$1.35 \times 10^6$	13.0	$2.9 \times 10^3$	58	$2.2 \times 10^{-3}$	99.78
平均		12.8		58.6		99.86

いた場合銅の混入がある。各試薬  
について、銅の空白実験を行った結  
果、メタルバイレット中に含ま  
れたいくつかも確認された。

### 結論

無担体  $^{64}\text{Cu}$  を得るといふ観点から  
は、イオン交換法は十分であるが  
、多量のターゲットを処理する場  
合には樹脂量が相当量必要となり  
操作時間、その溶解物の処理が問  
題となる。共沈法、イオン交換法

表 2.  $^{64}\text{Cu}$  の収率及び比放射能

照射孔	$^{64}\text{Cu}$ mg/g Zn	収率	$^{64}\text{Cu}$ (cpm)/Cu	Cu $\mu\text{g}$	$^{64}\text{Cu}$ (cpm)/Cu	(cpm)/( $\mu\text{g}$ )	番号
1	1.0	85%	$1.6 \times 10^2$	67.5	$1.6 \times 10^6$	1:100	共沈法 イオン交換法
1	1.1	85	$1.6 \times 10^2$	167	$6.7 \times 10^3$	1:42	共沈法 イオン交換法
1	1.0	87	—	105	$9.7 \times 10^3$	1:61	共沈法 イオン交換法
1	0.59	85	—	78.7	$7.5 \times 10^3$	1:47	共沈法 イオン交換法
1	1.0	85	$2.0 \times 10^2$	80	$1.3 \times 10^4$	1:77	共沈法 イオン交換法
1	0.91	>95	$1.58 \times 10^2$	<2.5	$>3.6 \times 10^5$	1:>2300	イオン交換法
1	0.87	>95	$1.58 \times 10^2$	<5	$>1.8 \times 10^5$	1:>1100	イオン交換法
2	44 $\mu\text{e}$	85	65	671	$6.5 \times 10^2$	1:10	共沈法 イオン交換法
2	52	93	78	567	$9.2 \times 10^2$	1:12	共沈法 イオン交換法
2	37	77	56	65.0	$5.7 \times 10^2$	1:10	共沈法 イオン交換法
2	21	>95	—	<6.25	$>3.3 \times 10^3$	1:>61	共沈法 イオン交換法
2	49	>95	77	<6.25	$>7.7 \times 10^3$	1:>100	イオン交換法
2	25	>95	76	<5.0	$>5.0 \times 10^3$	1:>109	イオン交換法

を用いる場合は、メタルバ  
イレットの純度の高いもの  
を用いる限り高比放射能  
のものも得られ、かつ多量  
の処理が可能である。

## A 2 無担体<sup>150</sup>Euの製造および分離

京都大学化学研究所 重松恒信 田伏正之 榎本 彦彦  
 京都大学工学研究所 岩田志郎 藤原 一郎  
 大阪大学理学部 吉澤康和 岡村日出夫  
 大阪府立放射線中央研究所 坂本 浩

1. <sup>150</sup>EuはSeaborg等の表Way等の表によれば半減期13.7時間、最大エネルギー10.7MeVのβ崩壊を行うのみでβ<sup>+</sup>EC崩壊およびγ線についてはその存在が認められていない。しかしこの崩壊形式は種々の点で疑問がありβ<sup>+</sup>EC崩壊が存在しγ線もあるのではないかと考えられる。そこで<sup>150</sup>Euを製造分離して崩壊形式を決定する目的でβ線スペクトル、γ線スペクトルおよびX線の測定を行った。本討論会では主としてγのための<sup>150</sup>Euの製造と分離について述べ、物理的測定についてはその結果のみを簡単に報告する。

2. <sup>150</sup>Euの製造にはターゲットとして天然および濃縮サマリウム同位元素を用い、大阪大学110cmサイクロトロンで11MeV重陽子で照射した。先づ天然のサマリウムの場合についてみると<sup>150</sup>Euの生成反応は<sup>149</sup>Sm(α,n)<sup>150</sup>Euと<sup>150</sup>Sm(α,2n)<sup>149</sup>Euの二つである。重陽子のエネルギーを6MeV, 8MeV, 11MeVとして<sup>150</sup>Euの収量をみた所エネルギーの高い方ははるかに収量が多く、<sup>150</sup>Sm(α,2n)<sup>150</sup>Euが支配的であるようなエネルギー範囲を覆うことが有効であることがわかった。一方<sup>152</sup>Sm(α,2n)<sup>152</sup>Euなる反応で生成する<sup>152</sup>Euは半減期7.2時間でEuのγ線に近くしかも種々のエネルギーのγ線がありEC, β<sup>+</sup>崩壊も行うのでγの妨害が甚しい事が予想された。始めに天然のサマリウムを用いて重陽子のエネルギーを適宜に擇び<sup>149</sup>Sm(α,n)<sup>150</sup>Euの反応断面積が大きく<sup>152</sup>Sm(α,2n)<sup>152</sup>Euの反応断面積の小さい所で照射を行ってみたしかし最も良い場合でも<sup>150</sup>Euと<sup>152</sup>Euの生成量は同じぐらいでしかも<sup>150</sup>Euと<sup>152</sup>Euの比を改善しようとする<sup>150</sup>Euの生成量も小さくなって実験に必要量の製造が困難になった。次に<sup>150</sup>Sm濃縮同位体を使用し<sup>150</sup>Sm(α,2n)<sup>150</sup>Euなる反応で<sup>150</sup>Euを製造した。表に天然サマリウムとともにその組成を示す様なORNLより入手した濃縮同位体<sup>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sup> 116mgを二等分し鋼板の凹みにグリプターをバインガーとして塗りこみ一枚はタンタル箔(20mg/cm<sup>2</sup>)一枚はアルミ箔(55mg/cm<sup>2</sup>)でカバーし重陽子で照射した。その電流は

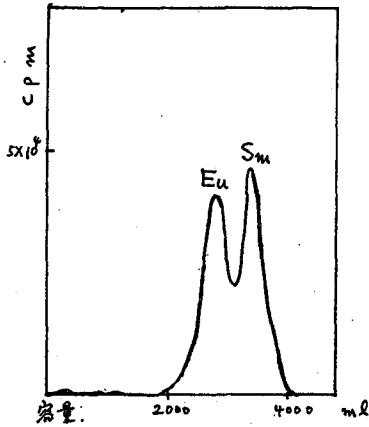
表

同位体 ターゲット	<sup>149</sup> Sm	<sup>149</sup> Sm	<sup>148</sup> Sm	<sup>149</sup> Sm	<sup>150</sup> Sm	<sup>152</sup> Sm	<sup>154</sup> Sm
天然サマリウム	3.16	15.07	11.27	13.82	7.47	26.63	22.53
濃縮サマリウム	0.05	0.34	0.36	0.87	96.37	1.51	0.5

タンタル箔の場合1×2μA 2時間 アルミ箔で5μA×2時間であった。  
 3. 化学分離は最初ジョーンズ還元器を用いてEu<sup>3+</sup>をEu<sup>2+</sup>に還元しBa<sup>2+</sup>を担体としてSm<sup>3+</sup>から分離する方法を試みたがEuそのものを担体として加えないでうまく行かぬ。そこでイオン交換法を採用し重陽子で照射した天然のSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50mgをalouex50×8 100~200メッシュ2N H<sup>+</sup>型直径2.0cm高さ25.0cmのカラムを用い0.20mol/lの乳剤溶液をpH4.2に調整したもので温度73°Cで流速27/cm<sup>2</sup>/minで分離を行った。表一圖にその溶出曲線を示すこの方法によるとEuSmはかなりよく分離して崩壊曲線やγ

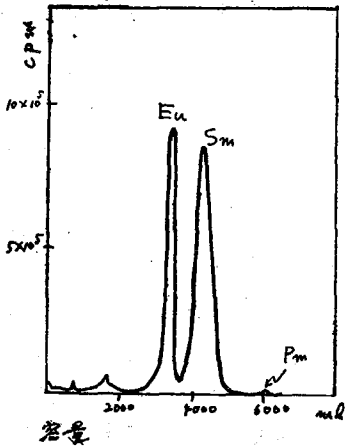
スペクトルではEuフラクション中に<sup>153</sup>SmはみとめられずSmフラクションは<sup>152</sup>Smが主で<sup>150</sup>Eu<sup>152</sup>Euはみとめられない。しかし溶離剤を除去して蒸発乾固してみるとμgオーダーではSmを含んでいる事が認められβ線スペクトルの線源としてはよくなる。またターゲットのSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を増加させると分離が悪くなり他の条件は同じにしてSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量100mgの分離を行うとEu Smが二つの分れたピークとして観察される様な溶離曲線しか得られなかった。そこで更に分離の良い事をおこなうためα-キセイソ酪酸を溶離剤として使用する事にし、カラムの幾何学的条件は同一にしてα-オキシソ酪酸0.200mol/lの溶液をpH4.00に調節したもので温度57°Cで分離を行うとSm, Euを二つの完全に分れたピークとして分離する事が出来た。天然のSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をターゲットとした場合の溶離曲線をホ二圖濃縮<sup>150</sup>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をターゲットとした場合をホ三圖に示す両方ともEuフラクションへのSmの混入は計数の比として10<sup>-4</sup>以下であった。

ホ一圖

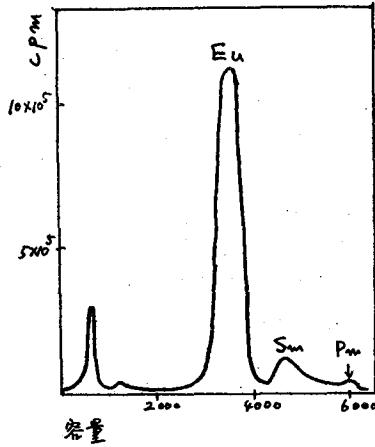


ホ二圖濃縮<sup>150</sup>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をターゲットとした場合をホ三圖に示す両方ともEuフラクションへのSmの混入は計数の比として10<sup>-4</sup>以下であった。

ホ二圖



ホ三圖



4. 次にEuフラクションを集めて数mgの鉄を担体として加之有機物等を焼却除去し塩酸に溶解してアンモニア水で<sup>150</sup>Euを水酸化鉄と共に沈ませ無関係塩から分離し更に塩酸溶液としてエーテルで塩化鉄を抽出除去し無担体とした。

	エネルギー	存在比%
β <sup>+</sup>	1.2	0.58
EC		3.7
γ	0.342	4.0
	0.410	3.0
	0.514	0.28
	0.607	0.10
	0.710	0.17
	0.792	0.08
	0.840	0.33
	0.920	0.33
	1.18	0.40

5. 以上の様にして製造した無担体の<sup>150</sup>Euの崩壊β線スペクトルと線スペクトルX線の測定を行い、半減期1282±0.09時間を得新しくβ<sup>+</sup> EC及びγ線を見出しそれぞれのエネルギーを決定した、その結果をホ二表に示す。またβ線スペクトルは従来の報告ではallowed型であると云はれておるが、allowed型である事を認めた。

- 1) Seaborg et al Table of Isotopes (1958)
- 2) Way Nuclear Data Sheet (1959)
- 3) R.C. Mack, J.F. Neveu and M.L. Pool Phys. Rev 92 (1953) 903

A 3  $Sb(p, xn)$  反応で生成する放射性テルルの無担体分離

東大理学部化学教室 斎藤信房 横山祐之 馬淵久夫 〇莊司準

原子番号 50 の Sn の同位体 (特に 偏-偶核) のエネルギー準位図は Z がマジックナンバーである点と関連して興味ある問題であるが、最近原子核研究所の池上氏らによって系統的な研究が行われていた。その研究の一環として  $^{118}Sn$  のエネルギー準位を調べる際、その親核種である  $^{118}Te$  をターゲットの Sb から分離する方法について研究したので報告する。エネルギー準位研究のための全体の実験操作の概要は次の通りである。

まず原子核研究所のサイクロトロンで  $Sb(p, xn) Te^*$  という核反応を行わせ、生じた  $Te^*$  を Sb から分離し、γ線シンチレーションスペクトロメーターや β線スペクトロメーターにより γ線、β線、内部転換電子等のエネルギーとそれらの強度の時間的変化を測定する。 $^{118}Te$  は  $^{118}Te \xrightarrow[6d]{EC} ^{118}Sb \xrightarrow[3.5m]{\beta^+} ^{118}Sn$  のように崩壊するので親核種の共存のまま測定する。上記の核反応では  $^{118}Te$  のほかに  $^{117}Te$  なども生成するが、半減期が異なるため区別できる。分離の際にこの無担体という条件は β線スペクトロメーター用の試料をつくるためには必要とされるものである。さて、Te がジチゾン塩をつくることは明らかであるが、Sb はこれには難溶である。そこで Sb がジチゾン塩をつくることもできれば、ジチゾンを用いて Te を抽出することが可能であると考えられた。このような点からジチゾン抽出による分離法を検討した。

a) ターゲット処理および Te のジチゾン抽出

ここで特に考慮しなければならないのは次の二点である。

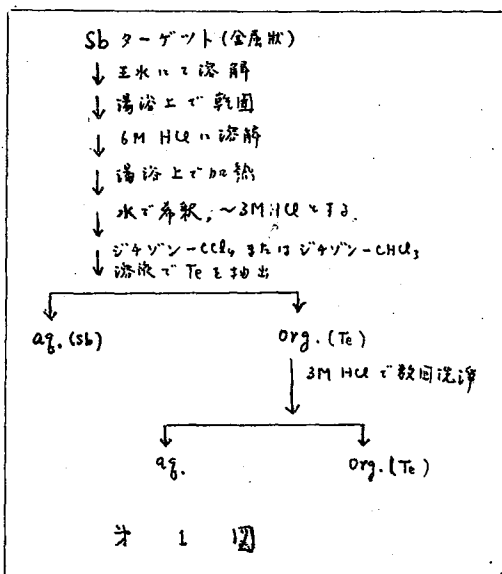
i) ジチゾン塩をつくるのは  $Te(IV)$  であること。

ii) Sb は 3M 以下の HCl 溶液では加水分解し、この際 Te を共沈させること。

これらの点から才 1 図に示すような処理法を考えた。Te は 6M HCl 溶液を加熱することによって十分に溶解される。才 2 の問題点である加水分解を防ぐためには、HCl 溶液の濃度を 3M 以下にしないことが必要である。したがって抽出は 3M HCl 溶液から行なった。Te のジチゾンによる抽出は 0.5M HCl 附近が最適であったが、上記の理由でやむを得ない。この際の抽出率の低下は  $CHCl_3$  を溶媒としてジチゾンの濃溶液をつくることにより補うことができる。

b) Te の水相への逆抽出

γ線の測定には Te のジチゾン塩のままでよいが、β線や内部転換電子の測定のためには、Te を水相へ逆抽出し、適当な条件下で電解して



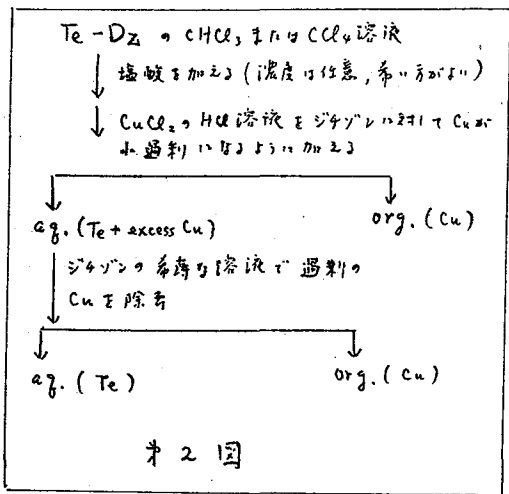
才 1 図

金属箔上への必要がある。そこで才2図に示すような逆抽出の方法を考えた。この方法は、CuとTeが共存している場合にジチゾン抽出を行なうとCuが先に選択的に抽出されるという予備実験の結果を応用したものである。才2図の操作の最終段階で過剰の銅イオンを除くために希薄なジチゾン溶液を用いることもCuとTeの抽出係数の違いを利用したもので、このようにすれば最終でのTeの損失は殆どない。この逆抽出の方法の特長は任意の濃度の塩酸中に溶り度せよと云々、効率のよいことである。

以上 a) と b) に述べた操作で Sb がどの程度まで除去されているかが問題である。予備実験として Sb 1g の試料で a), b) の操作を行ない、得られた Te フラクションに含有した Sb の量をロータミン B 法で比色定量した。その結果によると、抽出に CHCl<sub>3</sub> 飽和溶液を用いた場合には 60% 以下の Sb, CCl<sub>4</sub> 飽和溶液を用いた場合には 30% 以下の Sb が抽出された。これより再抽出を行なうことにより非常に純粋な Te が得られることがわかる。

実際はこのようなターゲットから分離した Sb フラクションと Te フラクションの吸収スペクトルは明らかに異なり、Sb フラクションのスペクトルはピークはすべて Sb の同位体によるものであったことが確認された。

なお Sb(III) はジチゾンと化合物をつくるような形跡があるが、この点は目下検討中である。



才2図

# A 4 パラジウム ターゲットからの放射性銀の分離

日本原子力事業

下島 光

従来サイクロトロン<sup>1)</sup>の 10~55 Mev のプロトンと照射してロジウム、パラジウムの放射性同位体を製造し、化学処理を行なって測定用放射線源をつくる実験を行なって来たが、今回はパラジウムをターゲットとして (p, 3n), (p, 4n) 反応により銀の放射性同位体をつくり、担体も加えて化学分離を行ない、化学的にも放射能的にも純粋な銀の放射線源をつくる研究を行なった。目標とした銀-102の半減期が 10 分程度なので、化学操作をできるだけ短時間で済ませる方法を工夫し、ほぼ目的を達することができた。

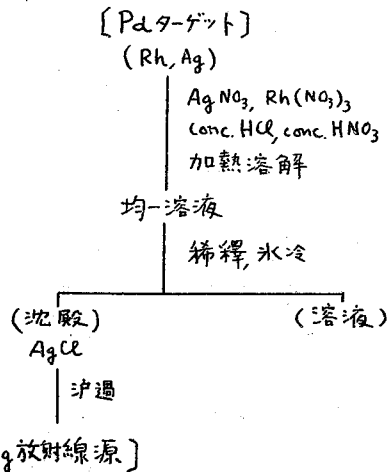
ターゲットに用いたパラジウムは金属細粉で天然同位体組成のもの。サイクロトロンに

よるプロトン照射は核研共同利用実験の物理グループにより行なわれた。照射したターゲットはアルミニウム箔の包から取り出し、担体として銀およびロジウムも加え、熱王水に溶解させる。ターゲットパラジウムの量により溶解の様相はちがいが、金属状のターゲットを完全に溶解するのは比較的容易である。熱王水に溶かして得らるる溶液は濃赤黒色であるので、ターゲットの大部分を溶かした時に溶液を傾しちにより除き、新しい王水を加え繰返し溶解の操作を行ない、微量の不溶解物が残存しないことを確かめる。溶液をビーカーにあつめ、水で稀釋し、塩酸の濃度を下げ、かつ氷水浴中に暫時放置し塩化銀結晶の沈殿をつくる。結晶が充分熟成するのを待ち、ガラス製分離型沈過器を用いて沈殿を濾紙にあつめる。この方法でベータ線およびガンマ線測定用放射線源をつくった。

ターゲットを加熱溶解し均一溶液を得るのに 3 分、稀釋氷冷して塩化銀の沈殿をつくるのに 2 分、沈過を行ない沈殿を濾紙にあつめるのに 2 分、合計 7 分を要する。サイクロトロンの運転を停止し暫時冷却しターゲットを取出した瞬間から、ガンマ線またはベータ線スペクトロメーターにかけ測定をはじめるとして 10 分以内で行なうことが可能である。

この研究は東京大学原子核研究所低エネルギー共同利用実験の一部に協力して行なったものである。

表1 パラジウムターゲットから銀の分離



## A 5 二酸化テルルターゲットによるI-131の製造

日本原子力研究所

正木 典夫、天野 恕、柴田 長夫、

K. Taugbøl その他によればI-131は二酸化テルルを中性子照射したのち、ターゲットを加熱し、ターゲットの結晶の相転移温度のやや上において極めて効率よくI-131を昇華分離しうると述べている。

この乾式法は、I-131製造のための他の方法(テルル酸ターゲットによる蒸留法、金属テルルターゲットによる酸溶解-蒸留法)に比し、装置ならびに操作が簡便であることおよびターゲットを繰り返し使用しうること等の利点をもつ。しかしながら、二酸化テルルの相転移温度については従来の文献には記載がなく、最適の作業条件決定のためにはこの点から検討する必要がある。

著者等は精製過程を異にする二種の二酸化テルルを用い、そのおのおのにつき結晶性、相転移温度の検討と中性子照射を行った二酸化テルルから乾留法により製造したI-131の回収率との関係その他を検討したのでその結果を報告する。

### 1. 実験ならびに結果

結晶性の検討：粉末X線回折法(Cu-K $\alpha$ 線、Niフィルタ使用、電圧50KV、電流15mA)により、二種の二酸化テルルのおのおのにつき、熱処理を施さないものと一旦600°Cに加熱したのち常温にまで放置したものの二種についてX線回折図形を求めた。熱処理を施さないものは相互に異なった複雑な回折図形を示し、数種の結晶の混合物であろうと考えられる。600°Cで熱処理を施した場合は、一方の試料は熱処理を施さない場合と一致する図形を示したが、他方の試料は熱処理により変化を生じ、熱処理後の図形は、変化を示さなかった試料の図形と一致した。試料の精製過程を考慮に入れると、二酸化テルル結晶における相転移は不可逆であろうと考えられる。

相転移温度の検討：示差熱解析法を用いて相転移の有無およびその温度を検討した。対照として用いたのはアルミナであった。二種の試料のうち、熱処理前後においてX線回折図形の変化したものについては、明らかに150、200、420、490°Cに転移点が存在するが他方には転位点は存在しなかった。また二酸化テルルの融点については、諸種の表中にも明確な温度が与えられていないが、実験の結果によれば580°C附近から650°C附近までの相当広い温度範囲で融解を起している事がたしかめられた。

I-131の乾留：上述の二種の試験を実施した二酸化テルル粉末(100~200メッシュ)を日本原子力研究所 JRR-I原子炉で中性子照射を行った。照射は中性子束 $4.8 \times 10^{12}$  n/sec, cm<sup>2</sup>の実験孔中で1日5時間毎で3日間連続して行った。照射終了後の試料はI-131を減衰させるに充分な時間(3~7日間)常温で放置したのち、一定量を石英ボートに秤り取り電気炉中で熱してI-131を留出せしめた。乾留は200、500、600、700、800°Cの各温度に於て7時間行い、1% NaHSO<sub>3</sub>溶液をNaOH溶液でpH8~9に調節した吸収液中に捕集した。吸収液は1時間毎に交換して留出したI-131の放射能を測定



した。1時間毎にとり出したI-131の各フラクション中のI-131の収率は、別に二酸化テ  
ルルターゲットにKIを担体として添加して蒸留精製した化学的収量その他の補正を加え  
た試料を標準としこれに対する百分率として算出した。実験結果は二種の二酸化テ  
ルルとも全く同様の傾向を示し、I-131の収率は乾留温度が上昇するとともに増し乾留温度  
700°C以上では温度による増加は余り認められなかった。留出したI-131についてTe,  
Asその他の不純物の検定をも行ったが、検出されない程度の微量であり、放射化学的純度  
その他も優秀であった。しかしながらI-131の収率をあげるため乾留温度を高くすると、  
電気炉内で二酸化テルルは融解し、その際はなはだしく石英ボートを侵食した。

## 2. 総括

精製過程を異にする二種の二酸化テルルを用いて結晶性ならびに相転移温度について検  
討を行い、ついでこの二種の試料を用いて中性子照射を行い $^{130}\text{Te}(n, \gamma)^{131}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{131}\text{I}$ 反応を生  
起せしめて $^{131}\text{I}$ を製造し、乾留法によりI-131を回収した。その結果、二酸化テルルは数種  
の結晶の混合物であり、相転移も存在するが、その相転移は不可逆のものであり、600°C  
で熱処理を施すと相転移は起らなくなることを知った。また中性子照射を行った二酸化テ  
ルルについての乾留試験では相転移に際してI-131の放出が容易となりそのために収率が  
増すことはなかった。乾留は完全に温度にのみ依存し、特に二酸化テルルの融点以上の温  
度では収率は90%に近い一定した値を示した。また留出I-131の純度も充分満足すべき  
ものであった。従って二酸化テルルをターゲットとするI-131の製造に際しては乾留温度  
を高くすることにより回収率を増すことが出来、二酸化テルル結晶の相転移はI-131の昇  
華には無関係であることをたしかめた。

1) 序 サイクロトロンによる無担体核種の製造の研究の一環として、α粒子に衝突したアンチモンターゲットから無担体ヨウ素を分離する研究を行った。この研究の直接の目的は上記核反応で生成する<sup>210</sup>Pbの崩壊形式を研究するための線源をつくることであり、主としてアンチモンターゲットから無担体状態のヨウ素放射能を取り出すことと、高比放射能のβスペクトル用線源をつくることの二つの研究にある。無担体状態のヨウ素の分離については、これまでいくつかのターゲットについて研究されたが、一般に化学分離の収率が悪く、またアンチモンターゲットからの分離については報告がない。β線測定用の線源の調製については無担体状態のものを共存する塩とともに蒸発乾燥するか、あるいは担体を加えて得た沈澱をマウントする方法しかなく、低エネルギーのβ線の内部転換電子の測定が行えるほど薄い線源を得ることばかりか、アンチモンターゲットから蒸留法でヨウ素を分離し、得られた放射能を銀の薄膜に吸着させるという比較的簡単な操作で十分の結果を得たので報告する。

2) 概要 概要には阪大110cmサイクロトロンで加速した22.1MeVのα粒子を用いたターゲットは高純度のアンチモン金属で、大き約10×10×2mmのインゴットを、水冷できる銅の支持台の上にはんだづけし、内部ターゲットの位置に衝突した。ビーム電流は10~15mAの強さであった。衝突後ははんだをこかしアンチモンを取り出し、化学分離にまわした。

3) アンチモンターゲットからのヨウ素放射能の無担体分離 無担体分離法として蒸留法を採用し、これまで他のターゲットについて行われたいくつかの方法について検討を加えたが満足な結果が得られなかった。硝酸法: ターゲットを硝酸でこかしヨウ素を蒸留する方法で、溶解を容易にするために酒石酸を共存させ、硝酸の濃度をいろいろ変えて試みたが、無担体放射能は約10%程度が蒸留されるに止つた。乾式法: 酸化テルルのターゲットに通用されている方法で、乾式法でヨウ素を蒸留させるもので、いまの場合ターゲットが金属アンチモンであるので、一度加熱酸化させたものからヨウ素を蒸留する方法を試みた。昇華したアンチモン、酸化物からヨウ素を分離するのは失敗した。酸化還元法: テルルのターゲットなどについて行われているが、過マンガン酸カリウムで一度I<sub>2</sub>に酸化させ、後有機酸でI<sub>2</sub>を還元させる方法がある。アンチモンの場合は共存する還元性の物質のために酸化がうまく行かないために失敗したが、共存する硫酸によってヨウ素が蒸留されることを見出し、結局次の硫酸法によって蒸留分離を行った。

熱濃硫酸によってアンチモンがとけ同時にヨウ素が無担体状態に蒸留されることがおかっていたので、アンチモンの溶解性、ヨウ素の蒸留効率、溶液の酸性度などいろいろ硫酸の濃度について検討を加え、結局濃硫酸は60%の水を加えたものを最適なものとしてえらんだ。実際の操作は次のように行った。アンチモンターゲット(約1g)を500mlのガラス製蒸留フラスコに入れ、3mlの水を含んだ30mlの濃硫酸を加え、ガラス栓の沸石を入れ

た後電熱器上でゆるやかに加熱、蒸溜する。溜分は少量の水を入れ、氷で冷却した試験管の内にガラス管で導いて捕集した。100~140°Cの間に約20分ほどで約3 mlの溜分が捕集できるが、この溜分はほとんど水で、ヨウ素の担体気体の役割を果してしていると推定される。さらに温度があがると一旦溜出がとまり、それまでの溜液中に約70%の放射能が溜出され、残りは約2規定とまりである。さらに温度をあげると約90%程度まで放射能を溜出することが出来るが、同時に溜液の酸性は大きくなる。

4) 銀薄膜への無担体ヨウ素の吸着 無担体ヨウ素の放射能が銀の表面に吸着することを見出したので、これを利用して高比放射能のβ線スペクトル用線源を調整することができた。最適条件を求めたため、吸着に影響をおよぼすいくつかの因子について検討した。

ヨウ素の放射能を吸着させる銀の薄膜は、厚さ約0.7mg/cm<sup>2</sup>( $\approx 7 \times 10^{-2}$ )のマイラー膜の上に真空蒸着法によつて約7mg/cm<sup>2</sup>の厚さに銀をのせたものを用いた。βスペクトル線源の中に合せてこの銀つきのマイラー膜を中約2mmにあるおじめ切断し、小ビーカー中の約5~10mlのヨウ素放射能溶液に浸して放射能を吸着させた。瓶への予備テストもこの条件で行った。

上記の濃硫酸法で得られた溜液を用いて以下の実験を行った。吸着するヨウ素の原子価はついでに、溜液をそのままに銀膜を浸してもほとんど吸着が見られず、それにチオ硫酸ソーダの1パーセント1規定力性ソーダ溶液を一滴加えた場合は吸着が認められた。このことから、蒸溜で出たヨウ素はI<sub>2</sub>の型で、これが還元されたI<sup>-</sup>になつてはじめて銀への吸着がおこるものと推定できる。吸着時の液性については、0.1~2規定の可性ソーダおよび0.1~6規定硫酸各液性について24時間後の吸着量を比較した。その結果アノリ性ではほとんど吸着が起らず、酸性において、はじめに吸着することをおもつた。さらに吸着時の共存塩については、0.5規定硫酸液性で硫酸ソーダおよび食塩をそれぞれ0.5~1.0%の濃度に加えたものについて実験した。この場合も、塩の存在の場合と比較し、ほとんど吸着に差はみとめられた。吸着量の時間的変化については、0.5規定硫酸液性について調べたが、10時間後に約50%、24時間後に約70%の放射能が吸着した。おそろしく律速段階は液中の拡散と考へるが、塩析によつて2時間程度の短縮が期待されるが、用いた銀膜の機械的強度が弱いためには人は行かぬであつた。

実際の操作は次のように行った。濃硫酸法による蒸溜で出た溜液を水で約5 mlとし、小ビーカーにうつす。1規定可性ソーダ性1%チオ硫酸ソーダ溶液1滴を加えて攪拌する。上記の方法でつくりだした銀つきのマイラー膜を液中に浸して、一昼夜放置、液から膜を取り出して水浸後濾紙でふいて乾かしアルミの支持枠にはりつけてβ線スペクトル用線源を得ることが出来る。

5) まとめ <sup>124</sup>Iの原子価ゲットの核反応収率は約1μC/μAhr程度である。尚本法に従えばこの核反応による放射能ヨウ素のアノリゲットからの分離及び線源調整も含めた全化学収率は40~50%であつた。又調整された無担体<sup>124</sup>Iのβ線源が吸着した銀の厚さが約7μg/cm<sup>2</sup>であることからしても目的にかなつた理想的なものであつた。

# A 7 シンクロサイクロトロン陽子を用いるタリウム 200 の製造

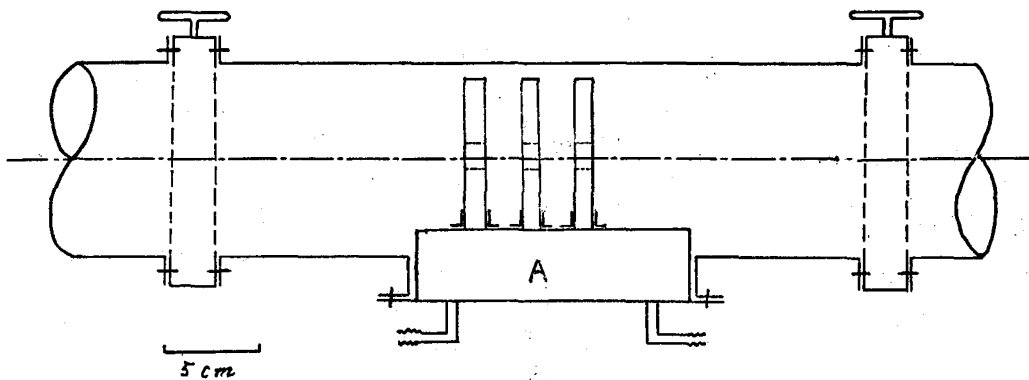
東大 核研

○ 齋藤一夫 古川路明  
富田 功 (東大理)

1. 目的 主として構造の研究に用いる目的で、 $Tl-200$  ( $T=27h$ ) 等の製造方法を研究した。この  $Rf$  はまた無担体トレーサーとしても有用である。この製造には金のターゲットを  $\alpha$  粒子 (35 MeV) で照射しても有効であるが、タリウムターゲットとして、60 MeV 位のやや高いエネルギー陽子で照射し、生ずる  $Pb-200$  より生成するものを用いる方が一層よい。この方法の特色は  $Pb-200$  のやや長い半減期を利用して、他の短半減期同位体と分離することにより、放射化学的に純粋に近い  $Tl-200$  を製造することができるところである。金に対する ( $\alpha, xn$ ) 反応では、 $Tl-201$ ,  $Tl-199$  など生ずるので純度が悪くなる欠点がある。

一方電子捕獲 (E.C.) に伴うホットアトム効果については全く知見がえられていない。この製造過程で  $^{200}Pb \xrightarrow{E.C.} ^{200}Tl \xrightarrow{E.C.} ^{200}Hg$  (安定) の鎖があり、中間の  $^{200}Tl$  のホットアトムの研究に極めて好適であると考えらる。

2. シンクロサイクロトロンの陽子流による照射 加速バコおよびビームダクトの中におけるビームの状態は通常のサイクロトロン (Fixed Frequency) の場合とは異なるため、シンクロサイクロトロン (Frequency Modulated) 用の特別なターゲットシステムが必要である。その状態を図に示す。

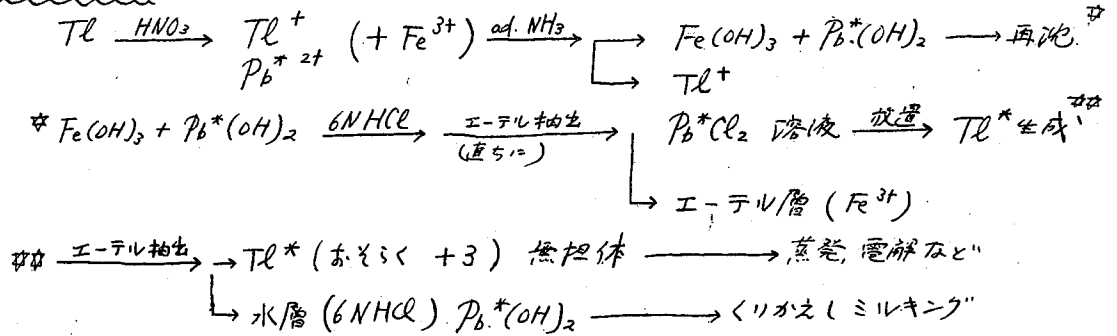


ビームダクトの中部に A というターゲットホルダーを挿入し、これは短冊型のアルミニウム板を立てる。この板には  $10\text{ mm} \times 13\text{ mm}$  の穴があり、この部分にターゲット物質を入れる。FM ビームの強さはこの部分で  $\mu A$  の階級であるから、このターゲットにおける発熱はビームが完全に停止するまでをとりても  $100\text{ W}$  以下である。60 MeV に達すると物質中でのエネルギー損失が大変多くなるので、ターゲット物質の厚みは予製外に大きくする。完全に停止させるには数センチメートルのタリウム金属を必要とする。この方法

では多分スタックターゲットの方式がヒリ入れられているので、エネルギーの異なる陽子流で照射された部分を分けることができる。また場合によっては二種以上のターゲットを挿入することも可能である。

生ずる核反応は主として  $^{203}\text{Tl} (\beta, 4\text{m}) \rightarrow ^{200}\text{Pb}$  である。

### 3. 化学的分離 照射したトリウム金属は硝酸に溶解する。



+3のトリウムが6N塩酸溶液からエーテル類で抽出されることは周知の通りであるが、塩化鉛溶液中で生じたトリウムは特に酸化剤を用いなくてもエーテルによる抽出が可能である。この方法によれば、共沈・鉄の除去に要する時間は1時間以下であり、放射能の抽出による抽出はエーテルの再生しを含めて約30分以内で終了する。

鉛の同位体中比較的短寿命の198, 199, 201, 202mなどの崩壊をまってから上の分離操作を行えば、主として放射化学的純度のよい $^{200}\text{Tl}$ を得ることができる。また $^{200}\text{Pb}$ の半減期は21hであるから、10~20時間おきに、何回かのミルキングでくりかえすことが可能である。

### 4. $^{200}\text{Tl}$ のホットアトムについて 塩化鉛の塩酸溶液中で生成させたとき $\text{Tl}^+$ の状態か、 $\text{Tl}^{3+}$ の状態にあるかは興味深い。 $\text{Tl}^{3+}$ は比較的に生成しにくいもので、強力な酸化を必要とすることはよく知られている。この状態をしらべるために、いくつかのテストを試みた。

- まずエーテル中に存在する過酸化<sup>物</sup>による酸化が考えられるが、完全に過酸化物を除去して抽出を試みても、抽出率に変化のないことから、この考えは否定される。
  - 極微量のおいては $\text{Tl}^+$ も抽出されるのではないかとはいえない可能性は、 $\text{Tl}^+$ の抽出が無担体状態で認められないことにより否定される。
  - 濃度をかえて抽出を行っても、 $\text{Tl}^{3+}$ が存在していることを否定する材料はない。
- これらの点から考えて  $^{200}\text{Pb} \rightarrow \text{E.C.} \rightarrow ^{200}\text{Tl}$  で生じたトリウムは+3価のイオン状態でないのでないかと考えられる。

### 5. $^{200}\text{Tl}$ の内部変換電子の測定 銅箔上に電着した線源を用いて、内部変換電子の満足すべきスペクトルがえられた。

# A 8 $Gr^{69}$ および $Gr^{71}$ の $E_p = 56 \text{ MeV}$ までの $p$ 反応の励起函数の測定

東大原子核研

田中重男, 古川路明, 岩田志郎, 八木益男, 天野恕  
N. T. Porile

1. 核反応機構解析のための一手段として, また核半径, 核の単位密度推定の一方法として核反応断面積の測定は意味がある。今回は励起エネルギーが約  $60 \text{ MeV}$  以下のエネルギー領域について  $Gr^{69}$ ,  $Gr^{71}$  の種々の  $p$  反応の励起函数を測定した結果について報告する。この領域の核反応はいわゆる低エネルギー核反応から高エネルギー核反応へと推移するものと考えられ, 双方の観点から興味がある。今回測定した反応は次の通りである。

- (1)  $Gr^{69} (p, n) Ge^{69}, (p, 2n) Ge^{68}, (p, 3n) Ge^{67}, (p, 4n) Ge^{66}; (p, pn) Gr^{68}, (p, p2n) Gr^{67}, (p, p3n) Gr^{66}, (p, p4n) Gr^{65}; (p, \alpha n) Zn^{65}, (p, \alpha 3n) Zn^{63}, (p, \alpha 4n) Zn^{62}; (p, 3p) Cu^{67}, (p, \alpha pn) Cu^{69}$   
 (2)  $Gr^{71} (p, 3n) Ge^{69}, (p, 4n) Ge^{68}, (p, 5n) Ge^{67}; (p, pn) Gr^{70}, (p, p3n) Gr^{68}, (p, p4n) Gr^{67}; (p, 2pn) Zn^{69m}, (p, 2pn) Zn^{69}, (p, \alpha 3n) Zn^{65}, (p, \alpha p) Cu^{67}, (p, \alpha p 3n) Cu^{64}$

2. 照射は東大原子核研のサイクロトロン (F.M.) の external beam で行われ, 入射粒子数は Faraday cup に集めた電荷を integrator で測って決定した。この方法が正しいことは既知の  $C^{12}(p, pn)C$  の励起函数をこの方法で測定し, 最も正しいと考えられる値と一致することにより確認した。

Target としては, 天然同位体組成をもち  $Gr_2O_3$ , 同位体濃縮を行った  $Gr^{69}O_3$ ,  $Gr^{71}O_3$  (濃縮度  $\sim 98\%$ ) を用い, アルミニウム箔上に沈降させ, ホリ酢酸ビニールで固定して用いた。Target の厚みの均一性は  $\pm 10\%$  と推定される。

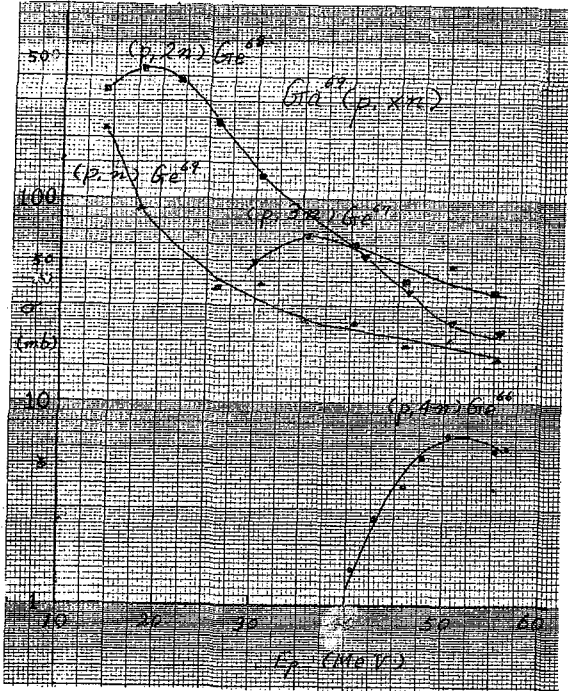
化学分離法として Ge は  $GeCl_4$  による蒸留法, Gr はイソプロピルエーテルによる抽出法, Cu は  $Cu(SCN)_2$  による沈殿法, Zn は  $ZnHg(SCN)_4$  による沈殿法に従った。各々の元素について担体を加えその収量を求めた。

放射能測定には種々の標準試料によって校正された GM 計数管, NaI 結晶を用いた  $\gamma$  線シンチレーション・スペクトロメーター, 同時計数を利用した消滅放射線の測定装置などを併用した。

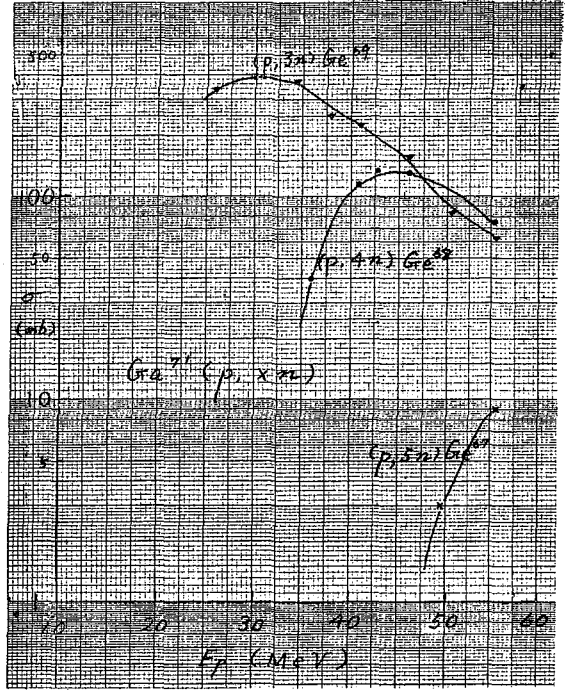
各 Target を通過した陽子のエネルギーは, 入射粒子のエネルギーを既知として, アルミニウム吸収板中のエネルギー損失を阻止能の値から算出して定めた。低いエネルギーにおいてはかなりの誤差があると考えられる。

3.  $Gr^{69,71}(p, xn)Ge^*$ ,  $Gr^{69,71}(p, p xn)Gr^*$  の各反応について得られた励起函数を次に示す。また多少断面積の絶対値に検討の余地があるので, 細かい議論は避けるが, (1)  $(p, xn)$  反応の断面積が対応する  $(p, p \alpha - 1n)$  反応の断面積より小さいこと, (2)  $(p, xn)$  反応よりも  $(p, p xn)$  反応の方が tailing が著しいこととの二点は認められると思う。

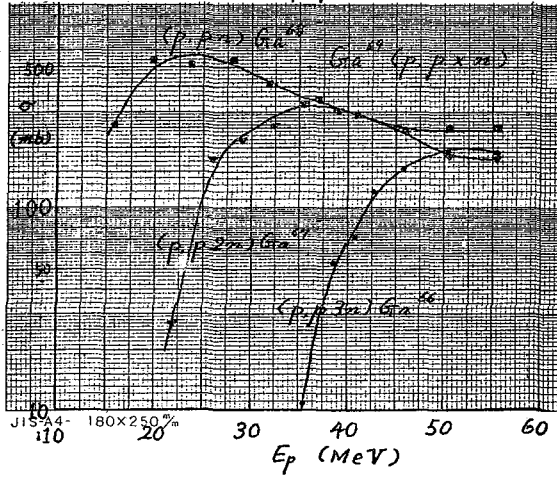
※1図  $Gr^{69}(p, xn)$



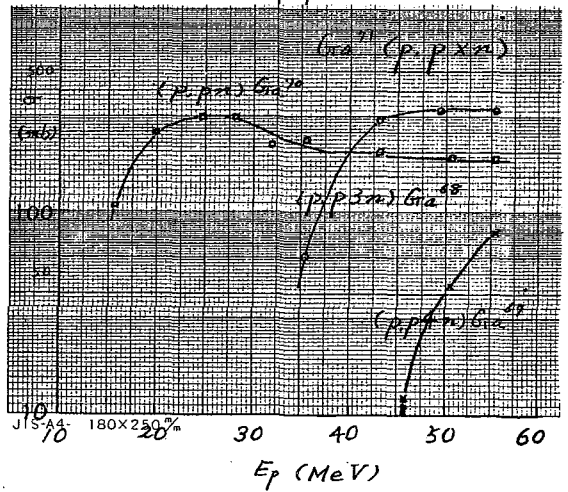
※3図  $Gr^{71}(p, xn)$



※2図  $Gr^{69}(p, p \times n)$



※4図  $Gr^{71}(p, p \times n)$



Cu と Zn の励起係数についてはグラフを省略するが、 $Gr^{69}(p, \alpha pn) Cu^{68}$ , および  $Gr^{69}(p, \alpha n) Zn^{65}$  の2つの反応の断面積が大きいことと  $Gr^{71}(p, \alpha p) Cu^{69}$  の励起係数の形が非常に平坦なことは注目してよいと思ふ。

岡山大学温泉研究所

杉原 健

温泉水中のRaCの分離定量法については、黒田横山氏の方法、八多江氏の方法、木村氏の方法等が見られる。しかしながら、黒田氏等の方法は、試料をそれぞれ一定時間放置したものを蒸発乾固して、放射能を測定し、その壊変曲線を解析することによつて、RaA、RaB、RaCを定量しており、操作が面倒で、しかも解析が大変やつかいである。八多江氏の方法では、RaAが抽出されるので分離が不十分である。また、木村氏の方法もRaAが同時に抽出され測定にかゝっているので、RaCのみの測定ではない。

そこで、演者は次の様な方法によつて、RaCからRaAを除去した。即ち、最初にはやくRaC、RaAを同時に抽出した後、EDTA溶液によつて、すばやくRaCとRaAを分離する方法を用いた。先づ大型分液ロートに1N硫酸(試料水の量によつて異なり、全体の州が2~3になる様に調整)を加え、更に、担体としてBi 50g、保持担体としてRb 100gを加え、ジチゾンクロホルム溶液20cc(0.1gのジチゾンと300ccのクロホルムにとかす)を加えて置く。これに試料水100~500ccをすばやく注射器にて加え、はげしく30秒間よく振り、この間最初の20秒間は5秒毎にロートの活栓をゆるめてRnを追出す。そして、ジチゾンクロホルム相と水相とが分離したら、直ちに、別の50cc分液ロートにジチゾンクロホルム相を移す。(このロートにはあらかじめ蒸留水20ccに1N硫酸0.4cc、5%EDTA溶液20ccを加えて置く)そしてすばやくはげしく30秒間振盪してから、クロホルム相をロートから取除く。次に、ロート中に残つた水相に2ccのクロホルムを加えて振り、しばらく放置して、残留してゐるジチゾンクロホルム相が分離してから、これをロートから再び取除いた後、5%ジエチルジチオカルバメイト溶液0.4ccを加え、更にクロホルム10.0ccを加えて、1分間よく振盪した後放置する。すると、クロホルム相と水相とが分離して来たので、クロホルム相だけを、別の分液ロートに移し、その2.0ccを試料皿にとつて蒸発乾固した後、冷却してローリツフエン検電器で放射能を測定することによつて、RaCの分離定量を行った。

以上の様に、RaA、RaCの抽出されたジチゾンクロホルム相をEDTAの溶液で振りこむによつて、RaAのみがクロホルム相に残り事が確かめられた。

次に、試料水を100~500ccの間に、容積を種々変えてRaCの抽出を行った際に、どの程度の変化が生じるかについて測定を行ったが、その結果は、試料水100~500cc程度では、殆ど変化が見られなかつた。即ち、注射器にて5時間以上放置した試料水を前述と同様にRaCをローリツフエン検電器にて測定し、測定開始時刻に壊変曲線を外挿して求めた1分間に動く目盛数と、別にF.M.泉動計にてRn濃度を測定した値とは、表Iの通りとなり、よく一致が認められた。

次に、実際の温泉水の場合には、採水直後に前述と同様にRaCを測定するとともに、注射器に試料をとり、4時間以上放置し、採水直後の試料と同一の条件に於て、Rnと平衡



にある  $RaC$  を求め、更に必要に応じて、工業用計にて  $Rn$  濃度を測定して、 $Rn$ 、 $Rn$  と平衡にある  $RaC$ 、ならびに採水直後の  $RaC$  の値を求めた。

鳥取県三朝温泉において測定した  $RaC$  濃度の一部の値を表 2 に示した。この結果では、採水直後の  $RaC$  は、 $Rn$  との平衡量に達していないものが比較的多く、 $Rn$  濃度の高いものは  $RaC/Rn$  の値が低い値を示す傾向にある事が知られる。

郡是神泉寮の湯では、 $RaC = 235 \times 10^{-10} \text{ curie/l}$  に対して、 $Rn = 640 \times 10^{-10} \text{ curie/l}$  で、 $RaC/Rn = 0.37$  となり、平衡量の半分以下であった。しかし、花屋の湯では、 $RaC = 210 \times 10^{-10} \text{ curie/l}$ 、 $Rn = 210 \times 10^{-10} \text{ curie/l}$  で、 $RaC/Rn = 1.0$  に近くなり、殆ど平衡状態に近い値を示した。

表 1

$RaC$ の $10^{-10} \text{ curie/l}$	$Rn$ 含量 $10^{-10} \text{ curie/l}$
2.2	100
4.7	210
15	610
33	1220
50	1724

表 2

No.	泉名	泉温 $^{\circ}C$	$RaC$ $10^{-10} \text{ curie/l}$	$Rn$ $10^{-10} \text{ curie/l}$	$RaC/Rn$	備考
1.	ひさの湯浴槽	54.1	31	135	0.23	
2	ひさの湯浴槽	36.6	156	750	0.21	
3.	山田区共同湯	51.0	220	440	0.50	
4	株 湯	41.8	16	16	1.0	
5.	花屋の湯	36.6	24	34	0.71	採水後11分経過
6	横手の湯	34.5	20	20	1.0	採水後7分経過
7	郡是神泉寮の湯	45.8	235	640	0.37	採水後7分経過
8	花 屋	62.0	210	210	1.0	採水後10分経過
9	ことぶき墓の湯	44.1	23	35	0.66	採水後3分経過

A 10 無機負イオン交換体に関する研究(第1報) 磷酸スズ交換体による放射性核種の分離

東北大学金属材料研究所 後藤秀弘, 鈴木 進, 井上 泰

最近放射性廃液処理剤として無機負イオン交換体が耐放射線性, 耐熱性に勝っているため脚光を浴びている。このうち天然物の粘土鉱物などは比較的交換容量が小さく, 再現性のあるものを得るのが困難である。これに反して人工的にはイオン交換樹脂に匹敵する容量を有するものを再現性よく製造し得る可能性がある。例へば磷酸ジルコニウム交換体については詳細な研究がなされ, この交換体として勝水長兵衛がいろいろ認められている。

ゆえゆえは主として放射性廃液処理に適用する目的で, 交換容量大きく, 耐熱性, 耐放射線性, 耐薬品性に優れた交換体の合成及び性質の検討を行っているが今回はスズの磷酸塩を合成し基本的性質の研究及び核分裂生成物溶液の除染能力などについて検討したのでその結果を報告する。

まず2価のスズと磷酸との化合物をいろいろの条件下で合成したがこれはいろいろもさらさらした細粉(400メッシュを通過する)でこのままではカラム操作に通用し難いので用いず, 主として4価のスズと磷酸塩との化合物を種々の配合比, pH条件下に合成しその性質をしらべた。

結果の一例として  $\text{Sn(IV)/PO}_4^{3-} = 1$ , 沈殿時の  $\text{pH} = 2.9$ , 温度  $25^\circ\text{C}$  で沈殿させ乾燥した試料についてみると滴定曲線をとった結果弱酸に典型的な形を示し, 弱酸性陽イオン交換体であることが分った。又完全に酸で処理した交換体を水中に浸漬すると水の pH は加水分解のためほぼ3前後を示す。又中性の NaCl 溶液で充分処理した交換体を水中に浸漬したときを示す水の pH は6前後, 微酸性であり後に述べる吸着, 溶離の結果と考慮せると  $\text{pK}_a$  の性質のかなり異なる交換基が2種以上存在すると推定される。交換体を  $29 \times 7 \times 2.0 \text{ mm}$  程のカラムとして  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  などの吸着, 溶離を行ってみると300cc水も最初は速かに交換が起るが, 後にだんだんと度を引くようになり完全に可逆的に交換が直らないが中性付近では約  $0.5 \sim 1.0 \text{ meq/g}$  の交換容量を有することが分った。次に核分裂生成物(冷却期間1~2年)を  $0.1 \text{ N-HNO}_3$  酸性として  $\text{H}^+$  型に交換した交換体を通過させると  $\beta$  除染率95%,  $\gamma$  除染率93%程度であり, 漏出した放射性核種の  $\gamma$  線スペクトルをしらべたところ, 主として  $\text{Ru}^{106}$ - $\text{Rh}^{106}$  が見つかったことが分った。  $\text{Ru}^{106}$  が陰イオンの形で存在していることが当然の結果である。このことから他の何等かの方法で  $\text{Ru}^{106}$  などの陰イオンの割合を除去し得ることはほぼ100%の効率で核分裂生成物の除染が可能であると思われる。

日本原子力研究所  
(國立臺灣大学)

陳英茂

陰イオン交換樹脂 Dowex-1 を用いて Np の硝酸溶液中での性質を調べた。Np として JRR-1 で照射した硝酸ウランを過塩素酸に溶かし、TBP 法により Np-239 を抽出分離したものを用いた。今まで Np(IV) については比較的よく研究されておるが主に Np(IV) 及び Np(V) について調べた。此のためには Np-239 を目的により酸化又は還元してから溶媒抽出法で一定の原子価状態の Np を得、これを樹脂に吸着させて用いたり又は単に硝酸セリウムで酸化した Np を硝酸セリウムと共に樹脂に吸着させたものの二通りの試料を用いた。此所で用いた方法は溶離法で上記の如く吸着させた Np を濃度の異なる硝酸で溶離させた。此の溶離液を適当な間隔を置いて一滴ずつ口紙上に取り次に此の口紙の比放射能をウエル型のシンチレーションカウンターで測定した。此の流れた溶離液の滴数と比放射能で溶離曲線を得られ、又曲線のピークの位置の滴数を ml に換算する事により常法の様に  $K_d$  値を求める事が出来る。此の研究は3つに分ける事が出来る。即ち始めに樹脂の Cross Linking と吸着の関係を調べ次に他の硝酸濃度での溶離と高い硝酸濃度での溶離とに分けられる。先づ樹脂の吸着と Cross Linking の間の関係を調べた。異なる濃度の Cross Linking の樹脂に硝酸セリウムで酸化した Np の試料を硝酸セリウムと共に樹脂に吸着させてから 6N の硝酸で溶離して溶離曲線を得た。此等の曲線は2つのピークがある。始めのものは小さなピークで後のものは大きなピークである。此の大きなピークの位置対し上記の様にして  $K_d$  値を計算し、 $K_d$  値と Cross Linking の割合の関係を求めたら、Cross Linking が8次下の時は Cross Linking の減少に従って直線的に  $K_d$  は増加するが8次上になると急に減り始める。此のピークの位置附近の溶離液を集めて  $\alpha$ -Phenylarsenate 及び  $\text{LaF}_3$  の共沈法をしたら Np は V 価のものである事がわかった。次に Np-239 を酸化又は還元してから溶媒抽出法により Np(IV), Np(V) 及び Np(VI) を造り、これを樹脂に吸着させてから稀硝酸 (1N, 2N 及び 4N) で溶離した。此の場合溶離のしやすさは Np(V) > Np(VI) > Np(IV) の順であった。Np(V) が最も容易に Np(IV) が最も難しい。硝酸濃度 4N 以上では今までの様な溶離に寄る滴数内では全然 Np が溶離出来な程であった。最後に硝酸セリウムと共に樹脂に吸着させた Np-239 を濃度の異なる硝酸で溶離した。此の時硝酸濃度 6N 以上になると2つのピークがある。共沈法で始めの小さなピークは Np(V) と Np(VI) の混合物であり、後の大きなピークは Np(V) である事がわかった。ピークの位置より  $K_d$  値を求め Np(VI) 及び Np(V) について計算し、濃度に対してみると夫々 Np(V) と Np(VI) の酸化濃度に対する関係が求められる。Np(VI) は Slope がほぼ  $m=1$  に相当し Np(V) は  $m=2$  に相当する。文献より Np(VI) を水は  $m=3$  となった。他の Actinide と比較すると Np(VI) は U(VI) と Np(V) は Pa(V) とは又 Np(VI) は Th(IV), Pa(IV) とによく似ておる事がわかる。又 IV の Actinide の場合には  $K_d$  値は原子番号の増加に伴って大きくなるが V 及び VI 価の場合には逆に小さくなる。

由する放射化学的研究第1報)

東北大理化<sup>†</sup> 電電公社電通研<sup>‡</sup>

鈴木信男<sup>†</sup> の 工藤 洵<sup>‡</sup>

1. 目的 トリウムの中性子照射によって生ずるプロトアクチニウム-233は化学的挙動が複雑なため興味もたれている。イオン交換法、溶媒抽出法によるプロトアクチニウムの分離に関してはすでにいくつかの報告がなされている。しかし、共沈法のみによる無担体分離については成功した例が見当たらない。そこで共沈法、特に最近話題になっている有機共沈法によるプロトアクチニウム-233の無担体分離について検討を試みた。

2. プロトアクチニウム-233の調製 プロトアクチニウム-233はトリウムを原子炉で照射し、従来法であるニ酸化マンガンの共沈、ジイソブチルケトンでの抽出、硝酸での逆抽出の操作より分離精製したものをを用いた。すなわち、トリウム金属を熱濃硝酸に溶解(必要に応じてフッ化水素酸を加える)、硝酸マンガンを過マンガン酸カリウムにより、ニ酸化マンガンの沈殿を作る。沈殿をヒドロキシルアミンに溶解し、再びニ酸化マンガンを沈殿させる。ニ酸化マンガンの沈殿操作を3回反復する。最後の沈殿を8N-塩酸に溶解し、ジイソブチルケトン(8N-塩酸飽和)の等量で2分間抽出する。有機層を8N-塩酸で洗浄したのち、4N-塩酸または3.5N-硝酸で逆抽出し、プロトアクチニウム-233無担体溶液をえた。なお、えられたプロトアクチニウムが純粋なプロトアクチニウム-233であることを線スペクトロメトリーにより確認した。

3. 無機共沈実験 種々の無機沈殿へのプロトアクチニウムの共沈を検討した。プロトアクチニウム-233を含む溶液に担体を加え、適当な条件で沈殿させる。沈殿を遠心分離したのち、母液と沈殿部分の放射能を測定し、採取時の放射能とからプロトアクチニウム-233の共沈状況を検討した。その結果、リン酸ジルコニウム、リン酸ニオブニウム、酸化ニオブニウムについては共沈率90-100%とかなり良好であるが、ニ酸化マンガンを以外後処理の簡単な沈殿、例えば、塩化銀、リンモリブデン酸アンモニウム、シウロ酸ランタン、シウロ酸トリウム、クロウム酸バリウムでは共沈率がきわめて悪く分離の目的には不適当であった。

4. 有機共沈実験 以上の結果から有機共沈法によるプロトアクチニウムの分離法を検討した。プロトアクチニウムの抽出試薬と沈殿試薬に使用できそうなもの、およびトリウム、ジルコニウムの沈殿試薬から6種の試薬(N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール、キサントゲン酸カリウム、 $\Delta$ キサメチレンテトラミン、テトラフェニルアルジン酸、 $p$ -ハイドロオキシフェニルアルジン酸ナトリウム)を逐次実験を試みた。操作は無機共沈の場合と同じであるが、担体としてジルコニウムを用いた。その結果、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール(無担体およびジルコニウム担体)、キサントゲン酸カリウム(モリブデン担体)では共沈率8-35%できわめて低かった。 $\Delta$ キサメチレンテトラミン、テトラフェニルアルジン酸は塩酸酸性においてジルコニウムを担体とした場合、ともに沈殿せず、 $\Delta$ キサメチレンテトラミンはpH5においてトリウム担体でプロト

アクリル酸を98-100%共沈した。p-ヒドロキシフェニルアルギン酸ナトリウム、N-ベンゾイルフェニルヒドロキシシリンはグルコニウム担体に用いた場合おのおの97% (1.6N-塩酸酸性)、78% (1.2N-塩酸酸性)共沈する。また、N-ベンゾイルフェニルヒドロキシシリンはグルコニウム担体なしで53%共沈した。後処理の難易を考慮し、N-ベンゾイルフェニルヒドロキシシリンのみを共沈剤に用いた場合について詳細に検討した。塩酸の濃度、試薬の量、沈殿の熟成条件などを検討した結果、1.6N-塩酸酸性、0.2g、4%アルコール溶液5ml、70℃30分加熱、80分放冷の場合、プロトアクリル酸の共沈率が最も高く、96%であった。なお、この場合、トリウムは沈殿には残らなかった。

以上の結果より、トリウムから放射化学的に純粋なプロトアクリル酸- $^{233}$ を高収率で無担体分離できる。

放射線医学総合研究所

○河村正一，伊沢正実

希土類元素を迅速簡便に分離する目的で，滲紙電気泳動法による分離の検討を行なった。装置は簡便にするため，実験の再現性に必要にして十分な，流水を通した冷却槽と滲紙を覆う，プラスチック板を用いた。プラスチック板は滲紙面からの蒸発を防ぐ目的で，滲紙面を覆わない場合よりも移動度が大きくなる。電解液としては，クエン酸，ギ酸，酢酸に水酸化ナトリウムを加えてpHを変えたもの，および各種pHのEDTA溶液を用い，分離状態をしらべた。希土類の試料は輸入RI，またはJRR-1で中性子照射して作ったRIを用いた。操作は東洋滲紙，No.51，2×40 cmを10%塩酸で処理し，滲紙の中央に試料（担体として0.05 Mを含むもの，ただし<sup>147</sup>Pmはトレーサー量）0.005 ccをスポットし，滲紙を冷却槽の上におき，その上に，プラスチック板をのせ，一定電圧で泳動した後，滲紙を乾燥し，ペーパークロマトグラムスキヤナーで計数するか，或はオートラジオグラフを取って，分離状態をしらべた。いま電圧，10 V/cm，泳動時間/時間の結果をまとめると，つぎのようである。

1) 0.05 M クエン酸アンモニウム (pH 5.0) を電解液とするときは，Erは陰極側に 5 cm，Smは原臭に留まり，Pmは陽極側に 5 cm 移動する。

2) 0.1 M 酢酸アンモニウム (pH 4.3) を電解液とすると，Tmは陰極側に 7 cm，Smは 2 cm，Ndは陽極側に 1 cm 動く。

3) 0.1 M ギ酸アンモニウム (pH 3.5) を電解液とすると，Tmは陰極側に 8 cm，Pmは陽極側に 1.5 cm 移動する。

4) 0.05 M EDTA·2Na - 0.2 M 酢酸，酢酸ナトリウム (pH 3.3) では Tm，Sm，Pmは相互分離する。

さらに詳細に，種々の電解液について，濃度，pH，泳動電圧，泳動時間，滲紙の長さを検討し，迅速分離法および連続滲紙電気泳動によって分離した結果を報告する。

名古屋工業技術試験所

甲田善生

放射性ルテニウムは核分裂生成物中に数%存在するが、原子種が変り易いため化学的挙動が複雑で、核分裂生成物の分析あるいは燃料再処理の際に汚染を起し易い。他方、最近では<sup>106</sup>Ru-<sup>106</sup>Rhの高いβ線エネルギーを医療用その他に用いる目的で、核分裂生成物から多量に分離され始めた。従つて、これ等の目的のために放射性ルテニウムを定量的に分離することは、依然として重要な問題であると思われ。

蒸留法によつて放射性ルテニウムを分離する方法には、D. N. Humelの過マンガン酸カリと硫酸を用いる方法があり、神原氏により過マンガン酸カリの代りに重クロム酸カリを用いる方法が提唱されている。これは純度の高い放射性ルテニウムを得る点ではすぐれているが、収率の点では充分とは云えない欠点がある。

酸化蒸留法で定量的な収率を得ない理由は、酸化生成物であるRuO<sub>4</sub> (b.p. 100°C)が不安定で蒸留中に硝子器具の各所に分解、沈着し、不溶化するためであることはすでに著者が指摘した(オノ同放射化学討論会およびオノ同原子力平和利用国際会議報告20, pp. 216~217 (1958))。蒸留法によつて放射性ルテニウムを定量的に分離する試みは、硫酸(b.p. 338°C)の代りに過塩素酸(72%水溶液のb.p. 203°C)を用いたり、硫酸の他にCl<sub>2</sub>ガス(b.p. -34°C)を通じたり、HBrを添加したり(Br<sub>2</sub>のb.p. 59°C)して行なわれている。これはRuO<sub>4</sub>の安定化に有効であり、高い収率が得られている。

著者はマクロ量のRuO<sub>4</sub>を用いる実験中に、RuO<sub>4</sub>は中性および塩基性の水溶液中では著しく不安定で短時間内に分解してしまうが、還元性を持たない酸の水溶液中では比較的安定なことを見出した。又、このことと関連して、これ迄RuO<sub>4</sub>が二重結合を持つた有機化合物と反応するとこれを迅速に酸化(一部は分解)して自身はRuO<sub>2</sub>に分解すると報告されていたが、反応を酸性で行うと生成物が変わり、(一部~~は~~ジメチル<sup>ジメチル</sup>の助けを借りて)RuO<sub>4</sub>が二重結合に付加した形の新化合物がほとんど定量的に得られることが分つた。この結果はRuO<sub>4</sub>の反応性が中性、塩基性の場合と酸性の場合と異なることを表すと思われ。

ガス状のRuO<sub>4</sub>は500°C迄の温度では分解しないことが知られているので、これ迄のRuO<sub>4</sub>の分解は蒸留されて凝縮したばかりの比較的温度の高い中性の水にRuO<sub>4</sub>がとけて、この水溶液が自発的にあるいは器壁等と反応して分解していたものと推定される。従つて、蒸留法で放射性ルテニウムの高い収率を得るためには、RuO<sub>4</sub>を還元性の無い揮発性の酸と共に蒸留してやればよいことが分る。還元性の無い揮発性の酸としてはCF<sub>3</sub>COOH (b.p. 72°C), CH<sub>3</sub>COOH (b.p. 118°C), HNO<sub>3</sub> (70%水溶液のb.p. 123°C), H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>等がある。実際にこれらの酸を用いてRuO<sub>4</sub>の蒸留を行うことにより、おおむね所期の結果を得ることができたので報告する。(なお、CO<sub>2</sub> (b.p. -78°C), HClO<sub>4</sub> (72%水溶液のb.p. 203°C)を用いる方法がすでに経験的に知られているが、これは酸としての溶解度や解離定数が小さかつたり、沸点がやや高過ぎる欠点を持つとは云え、RuO<sub>4</sub>

の酸化安定化と云う共通の目的に用いられて来たものと解釈される)。

実験に当つては、放射能ルテニウムは Amersham (英国) から輸入した  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  の希硝酸溶液を用い、放射能の測定には医理科学製の井戸型シンチレーションカウンターを用いた。酸、その他試薬は可能な限り特級品を用い、特に  $\text{RuO}_4$  と共に蒸留する酸には還元性物質を含まないよう予め過マンガン酸カリを用いて酸化精製した。蒸留用器具は全共通すり合せのクライゼンフラスコを用いた。一部には全共通すり合せの抜付きフラスコも併用した。実験方法は D. N. Hume 法とほとんど同じである。

実験は最初予備的に放射能を用いず、非放射性のルテニウムレットを用いて行った。先づ、 $\text{KMnO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いる Hume 法では蒸留器具にかたりの黒泥が凝附着し、 $\text{RuO}_4$  の分解が起つたことが分つた。Hume 法を  $\text{CO}_2$  ガス中で行う方法では、ルテニウムレットが 10 mg 程度の少量では分解が起らないが、100 mg 以上の多量を用いると分解が認められた。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の代りに  $\text{HClO}_4$  を用いる方法では抜付きフラスコでは分解が起らないが、クライゼンフラスコを用いて  $\text{HClO}_4$  の飛沫同伴を防止すると分解が起ることが認められた。これらに反し、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いたものはほとんど分解が認められなかつた。別に、全装置に Ar ガスと充した中で Hume 法による蒸留を行ったが、空气中と同程度の分解を起し、 $\text{RuO}_4$  の分解に空気はほとんど影響しないことが分つた。

放射能 ( $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ ) を用いる実験では、無担体の場合、 $\text{HNO}_3$  では定量的収率に近い値が得られたが、母液中になお 1~2% 残留する。醋酸でも同様であるが、母液中に 5~6% 残留するので収率は 90% 程度に下つた。 $\text{CF}_3\text{COOH}$  では沸点が低いためか、冷却器で凝縮し切らずに洗気瓶で捕集される  $^{106}\text{RuO}_4$  がやや多く (1% 程度) なり、母液残留放射能は更に増加した。ただし、いずれの場合にも硝子器具に付着する放射能はほとんど無く、この点は著しい改善であることが認められた。

$\text{RuO}_4$  の沸点が比較的に高 (100°C)、これが水と共沸する場合にも少くとも 80°C 程度の沸点を有することから、沸点の低い酸のみを用いたのでは母液に残留する  $\text{RuO}_4$  を完全に駆出できないので、この点を改善する目的で、更に沸点の高い  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加して実験を行った。結果的に見れば、Hume 法に揮発性の酸を添加した形になるが、この方法により  $^{106}\text{RuO}_4$  の母液残留量を減らし、収率を定量値に近づけることができた。

担体の存在する場合の実験も、Ru 金属と  $^{106}\text{Ru}$  塩を同時にアルカリ熔融した試料を用いて行ったが、無担体の場合と同様な結果が得られた。

なお、 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  を用い、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HNO}_3$  の場合の飛沫同伴量を同一条件で実験して測定したが、 $10^{-4}$  程度の汚染が認められた。



## A 15 電解による核分裂生成物中のルテニウムの分離

立大理 奥野久輝 小林義威 山寺秀雄

電気化学的方法で、核分裂生成物中のルテニウムを分離するため、主として、ルテニウムの塩化物について、塩酸溶液で基礎的実験を行い、昨年の北海道地方大会、および、14周年会において、その結果を報告した。今回は、その結果にもとづいて、実際に核分裂生成物からのルテニウムの分離を行った。

今までの報告した結果は、0.1 M 塩酸溶液、および、陰極電位  $-0.5V$  (vs. SCE) 附近で、電解を行うのが適当であること、陰極白金板上に析出したルテニウムは、および、電解によって、完全に溶液中にもどすことができる、などである。

核分裂生成物の試料は、その硝酸塩の 2 M 硝酸溶液 (Ork Ridge National Laboratory, assayed at 1958, 10, 16) に濃塩酸を加え蒸発乾固し、0.1 M 塩酸溶液としたものを用いた。この試料 10 ml をビーカーにとり、陰極液とし、陽極液との混合をさけるため、陽極のまわりには、素焼の隔壁を設けた。陽極液には、試料を含みぬ 0.1 M 塩酸溶液を用い、陰極には、白金板、陽極には、白金線を用い、銀塩化銀電極を参照電極とし、陰極電位を  $-0.5V$  に制御し、陰極液を攪拌しながら電解を行った。

電解後、電解液を一定量とし、その一部を下記のごとく、四塩化炭素でルテニウムを抽出し、放射能を測定して、残存するルテニウムの量を求めた。また、陰極に析出したルテニウムは、0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で、その陰極白金板を陽極とし、陰極を素焼の隔壁中に入れ、白金板上の放射能のなくなるまで電解を行い、溶液の放射能を測定して析出したルテニウムの量を求めた。

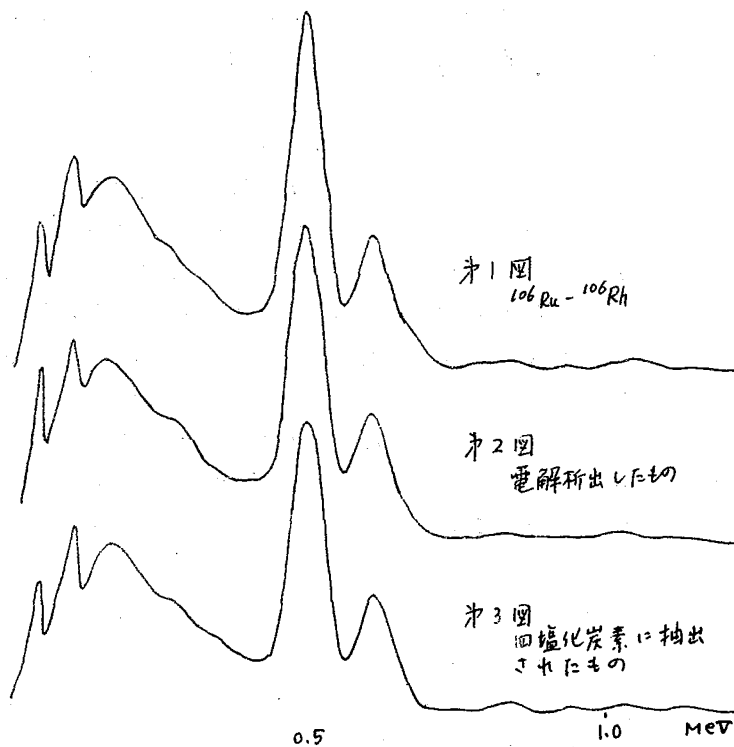
ルテニウムの定量には、ルテニウムを四酸化物に酸化し、それを四塩化炭素で抽出する方法を用いた。すなわち、ルテニウムを含む塩酸溶液に硫酸を加え、加熱濃縮し硫酸溶液とし、水酸化ナトリウム溶液でアルカリ性とし、1 ml の市販のアンチフォルミン (次亜塩素酸ナトリウム溶液) と加える。しばらく放置後、四塩化炭素を加え、1 M 硫酸で酸性に振りまぜると、ほとんど瞬時的に、四酸化ルテニウムは四塩化炭素相に移り、数分間振りまぜ、さらに数分間放置後、四塩化炭素相をとりその放射能を測定し定量を行った。この方法では、98.2 ~ 98.5% ほどのルテニウムが抽出された。ルテニウムの塩酸溶液を用い、硫酸の代りに塩酸を使用して、同様の抽出を行うと 85% ほどが抽出されるだけであった。溶液の放射能の測定は、BaIRD Atomic 社製のシンチレーションカウンターで行った。また、 $\gamma$ 線スペクトルの測定は、東芝製 256 チャンネルの  $\gamma$ 線スペクトロメーターで行った。

核分裂生成物から電解によって析出したもの、および、酸化されて四塩化炭素に抽出されたものが、ルテニウムであるかどうかを確かめる一つの手段として、 $\gamma$ 線スペクトルを測定した。 $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  の  $\gamma$ 線スペクトルをとるために、英国の The Radiochemical Centre Amersham 製の、 $^{106}\text{Ru}$  を含むルテニウム塩化物の塩酸溶液と、四酸化ルテニウム蒸溜法

によって精製したものを試料として用いた。電解によって析出したものは、さらに、電解によって0.1 M 水酸化ナトリウム溶液にとがしたものと、また、四塩化炭素に抽出されたものは、3 M 水酸化ナトリウム溶液で逆抽出したものと、試料とした。

第1図、第2図、第3図は、以上3種類の試料のγ線スペクトルの測定結果を示す。これによつて、3つとも、2つの大きなピークをもち、そのエネルギーは、各々0.51、0.62 MeVに相当する。また、2つのピークの面積の比を比べると、3つともほぼ同じである。2つのピーク外のエネルギー領域では、3つとも誤差の範囲を越えるような差はなからず、また  $^{127}\text{Cs}$  の0.661 MeV、 $^{144}\text{Pr}$  の0.696 MeV、に相当するピークのないことから、以上の核種はほとんど存在しないと考えられる。 $^{144}\text{Pr}$  の存在しないことから、他の希土類、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ 、 $^{151}\text{Sm}$  の存在も考えられなからず、しかし、 $^{90}\text{Sr}$  -  $^{90}\text{Y}$  に対しては、γ線スペクトルからでは、その存在を結論できなからず、それで、 $^{90}\text{Sr}$  の溶液に、非放射性性ルテニウムを加え、電解および、四塩化炭素による抽出を試みた結果、 $^{90}\text{Sr}$  はほとんど、電着しなからず、抽出もされなからず、したがって、核分裂生成物からの実験においても、 $^{90}\text{Sr}$  -  $^{90}\text{Y}$  の存在は、ほとんどない、と考えられる。

電解によって、核分裂生成物から分離されたルテニウムは、常温で2時間から3時間電解して、73% 程度、 $25^\circ\text{C}$  近くでは、2時間で97% 程度であった。また、非放射性性ルテニウムを加え、酸化窒素ガスを通じ、濃塩酸を加え蒸発乾固し、つぎに、0.1 M 塩酸溶液として電解すると、常温で95% 程度分離された。

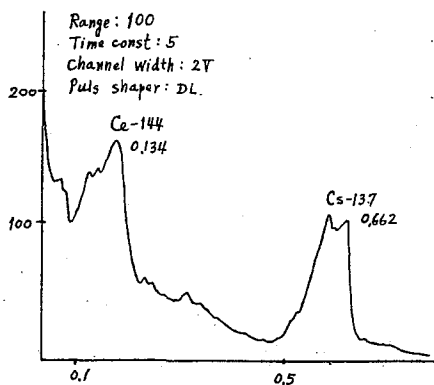


- 1 目的 ステアリン酸を用いて放射性核種を抽出する方法について基礎的な検討を行った。ステアリン酸は、融点 $70^{\circ}\text{C}$ であって加熱すれば液体、放冷すれば固体となる。溶液中でステアリン酸の金属塩はステアリン酸自身に抽出されると考えられるので抽出後冷却すれば金属イオンは固層であるステアリン酸に残り水層から容易に分離される。
- 2 方法 pH1より4までに調整した金属イオンを含む溶液1.0 mlを山梨エルレンマイヤーガラスコップに取りステアリン酸を加えて湯浴中で加熱しステアリン酸が溶解したのを小りませる。温度が $80^{\circ}\text{C}$ 以上であれば3分間小りませれば各金属イオンについて抽出平衡に達することを確かめたので以下の実験では温度 $80^{\circ}\text{C}$ 小りませ時間3分とした。冷却後水層を分離し必要の場合には濾紙で濾過し、放射能測定あるいは分光光度法により水中に残存する金属イオンを測定して抽出率を求めた。放射性物質としては $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ , 核生成物質として非放射性物質としては鉄および銅を用いて実験した。鉄はd,d'-dipyridylにより銅は6N塩酸溶液の紫外吸収を用いて測定した。
- 3 結果 pHと抽出率の関係: 鉄はpH4以上で100%抽出される。pH10以上では一部ケン化がみられ水溶液が白濁するので濾過後過塩素酸で灰化したのを測定した。銅はpH3より徐々に抽出されるがpH5以上では100%に達する。ステアリン酸層は青色になり銅ステアレート生成を示している。無担体 $^{90}\text{Y}$ は $^{90}\text{Sr}$ よりラチオクロイト法で分離したものをを用いた。pH3より80%以上抽出され。pH8以上ではやや抽出率は低下する。 $^{90}\text{Sr}$ は $^{90}\text{Y}$ と放射平衡であるものを用い、 $^{90}\text{Y}$ を補正して抽出率を求めた。pH6において100%抽出される。 $^{106}\text{Ru}$ は全pHにわたって約30%しか抽出されない。核分裂生成物質Oak Ridge National Lab, Batch No 32のもので約4年経過したものの抽出率はpH5以上で70%に達する。その他、錯化剤、担体の存在が抽出率に及ぼす影響について述べる。

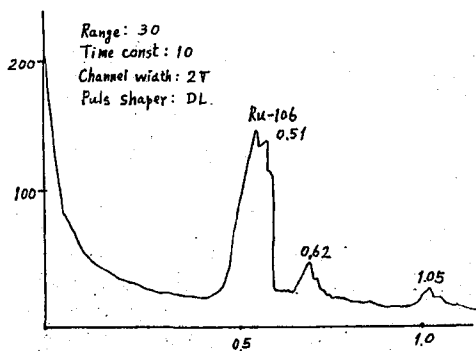
先に演者らの研究室においては放射性ルテニウムを水溶液中から溶媒抽出法によって分離する一方法として、溶液を4N-水酸化ナトリウムと7%次亜塩素酸ナトリウムの濃度に調節し、しばらく加温するとルテニウムはすべて $RuO_4^-$ となり、ピリジンと振りまぜると、ピリジン相へ移ることを報告した。この方法は水溶液中で種々の化合状態にあるルテニウムの分離の困難なルテニウムをすべて単一の酸化形に持ち来して抽出分離するので、全ルテニウム量を決定するには比較的操作が簡単で、金属状のルテニウムでも次亜塩素酸ナトリウム溶液に溶解することができる。核分裂生成物中のルテニウムの分離については、先に一部報告したが、これを核分裂生成物中の核種ごとに、この抽出法を行なう場合の行動について詳細にしらべ、分離されたルテニウムの他の核種による汚染状態、担体の添加による分離の実施、混合溶媒の使用による分離など、この抽出法の仕上げともいふべき、各種実験を行ったので、これらを取りまとめて報告する。

核分裂生成物は冷却期間約3.5年のものを対象とした。この中にRu-Rh-106は約3%含まれているものと思われ、共存する核種としてCe-Pr-144, Pm-147, Sr-Y-90, Cs-137-Ba-137m, Sr-89, Y-91などを考慮に入れた。これら各RI硝酸塩の1N-硝酸溶液を取り、その1mlが大體10,000 cpmとなるように調製し、10N-水酸化ナトリウム3 ml, アンケホルミン7 mlの混合溶液に加え、3時間湯浴につけて約80°Cに加温後、4N-水酸化ナトリウムで飽和したピリジン11 mlを加え、分液漏斗中でよく振りまぜ、両相が分離後、各相の1mlづつを取り出して計数し、さらに有機相を上記組成の水溶液にて溶媒相洗浄を行ない、各分離段階における両相の放射能を測定して各核種の分配状況を調べた。この抽出においては水酸化ナトリウムが相当量ピリジン相にとけこむのでアルカリおよびアルカリ土類金属であるCs-137やSr-90の混入が考えられるが上記条件での抽出分配比はそれぞれ $1.4 \sim 2.0 \times 10^{-2}$ ,  $8.1 \sim 14.0 \times 10^{-4}$ であり、Ru-106のそれは21.3~25.4である。よって溶媒相洗浄を1~2回行なうと汚染除去係数を $10^3$ 程度とすることができる。従ってこの抽出法によりルテニウムが選択的に抽出分離されるものと見てよしかえぬ。

抽出相、残留水溶液相および溶媒相洗浄液について神戸工業KK製γスペクトロメータRSP-101, パルス高分析器AN-105, シンチレーションプローブPS-200を用いてスペクトルを求めRu-106の分離の際に混入してくるCs-136およびCe-144について追跡した。Ce-144などについてはラジオコロイドの形成とそれの有機相への分散が考えられるからである。核分裂生成物(10 $\mu$ C)について、上記条件で抽出を行ない、つづいて有機相についてback-washingを行なったところ、第1回の洗液については図1に示すスペクトルを得、これによってCe-144, Cs-137は初めの抽出で有機相に相当混入することを示しており、一方、洗浄後の有機溶媒相については図2のようになり、Ru-106のみスペクトルを得ている。よってback-washingは必ず行なわれなければならない。



( 図 1 )



( 図 2 )

核分裂生成物中からの放射性ルテニウムの分離に担体を加えて行くと、着色しているため操作が行ないやすい。ルテニウム金属を4N-水酸化ナトリウムとアンテホルミンの混合溶液にとがしたものは黒褐色を呈し、これを抽出操作前に加える。担体量 0.1~2 mg/ml の範囲で抽出百分率は99.1~99.7であり、抽出の目安は良好である。

有機相に混入する水酸化ナトリウムの量を少なくするため混合溶媒の使用を試み、ピリジンの希釈剤として5種の溶媒を用いたが酢酸-n-ブチルが最良でピリジンと1:1の希釈で90%の抽出率が得られ、有機相中に溶存する水酸化ナトリウムは7.4 mg/10 ml から 0.7 mg/10 ml に減じる。

比較的多量の担体を加え、抽出溶媒の容積を小にして抽出を行なうと、水酸化ナトリウムの混入を少くし、残渣の少ない試料を得られるが、この場合、ピリジンのみを用いるのと上記の混合溶媒を用いるのでは相違があり、Ru 担体 10mg、水溶液相 10 ml につき、ピリジン 2 ml で抽出すると91.2%の抽出百分率を得るが、混合溶媒 5 ml ではわずかに

23.1%しか抽出されない。また担体の量を Ru 1 mg とすると 81.3% の抽出率を得る。この事実は  $RuO_4$  がピリジンのみに結合抽出されたときは極めて安定であるが、ピリジンが希釈されると不安定になり、酢酸ブチルを分解して、自らは低酸化数の状態となって溶媒相から脱離して行くものと考えられ、黒カッ色ないし赤色であった溶媒相の退色によってもそのことを推察できる。よって混合溶媒を用いる場合には担体を加えられない。

## A 18 希土類元素 (La, Ce, Nd, Sm 等) のオキシシキレート の溶媒抽出法

広島大学理学部 品川睦明 〇山本勇麓 木曾義之

Moeller 等によれば (Anal. Chem. 22, 1393 (1950)) Nd, Sm 等の希土類元素のオキシシキレートはクロロホルムへは定量的に抽出されず、ジクロロオキシシキレートをを用いれば殆んど100%抽出されるとされているがオキシシキレート抽出についてはその他にはあまり報告されていない。演者らは希土類元素の放射性核種を用いてその溶媒抽出の基礎的自検討を行った。用いた放射性核種は何れもRCAより輸入されたものであり、Sm-153, Nd-147, La-140, Ce-144, Y-90, Sc-46 である。

抽出法の条件としては 1) オキシシキ濃度, 2) pH, 3) 溶媒の種類 4) 他の錯化剤の共存等の影響について検討した。抽出法の一般的操作は適当量の核種試料液をとり、これにオキシシキ酢酸溶液を加えたのち、pHを調節してクロロホルム10mlで抽出したのち、水戸および有機戸の1mlずつ試料皿にとり、乾燥後G.M-カウンターで計数し、抽出率を求めた。また、水戸にオキシシキを加えて後、クロロホルムで抽出した場合とオキシシキ-クロロホルム溶液で抽出した場合とを比較した。

得られた結果は 1) 何れもpH6附近より抽出され始め、pH8~9で最高の抽出率(95~100%)を示す。2) 各元素間について最高の抽出率のpH範囲はあまり差異は認められ区別が、Sm, Nd, Sc, Y等の順序で徐々にアルカリ側へ寄る傾向を示す。3) EDTA, STP, 酒石酸等の錯化剤が共存すれば希土類元素は殆んど抽出されない。4) 高いpH(>10)ではクロロホルムの場合には有機戸と水戸との境界にウズ膜を生じ、これに目的の希土類元素が殆んど濃縮されている現象が認められた。これはオキシシキレートが分解し、希土類元素の水酸化物コロイドが境界戸に集るためではないかと考えられる。また、100%近くの抽出率を得るためには、オキシシキの大過剰濃度が必要であり、これは過剰のオキシシキが中性附近で沈殿するので、これに希土類オキシシキレートが随伴し、これらが共に有機戸へ抽出される、即ち有機試薬による共沈の現象があるものと考えられる。

また、溶媒の種類は醋酸エチル、クロロホルムについて検討したが余り差異はなかった。

なお Th 中に含まれる希土類元素を分離する目的で、Th共存時について、種々錯化剤を加えて上記の抽出法を検討した。この場合キレート剤としてはオキシシキの他、アセケルアセトン、T.T.A. 等についても検討し、一般に用いられるTh-NO<sub>3</sub>系の溶媒抽出法における希土類の挙動を比較した結果について述べる。

A 19 中止

A 20 Zr-95, Nb-95 の溶媒抽出分離の検討—トリエンジルアミン—塩酸系 (その2)

東北大・理 鈴木信男 ○大森 義

1) 溶媒抽出法は分離法として広く用いられてゐるが定量的な取扱いをした報告はそれ程多くない。しかし分離法として一般的に利用されるためには、全反応が十分に理解され理論的考察がなされてゐることが望ましい。分離に最適の条件も、金属イオンの存在状態、抽出機構が明らかになれば比較的容易に求めることができると考えられる。

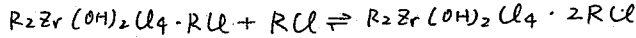
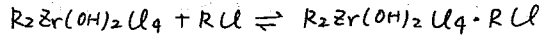
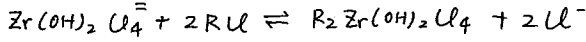
高分子量アミンを用いる方法は、近年溶媒抽出法のひとつの分野として盛んに研究されてゐるが、先に演者らはニオブを塩酸溶液からトリエンジルアミン(TBA)を用いて抽出する際の機構およびニオブの存在状態について検討を加えた<sup>1)</sup>。引き続き今回はジルコニウムについても同じ系について種々の検討を加えた。従来抽出の報告では温度についてもあまり考察が加えられてゐないが、ニオブの場合と同様今回も抽出の際の重要なファクターのひとつである温度の影響についても実験をおこなった。さらにこれらの結果をニオブの場合と比較し、種々の抽出条件におけるニオブとジルコニウムの分離係数を求め相互分離の可能性についても考察を加える。

2) Zr-95 は Zr-Nb-95 に過酸化水素を加えニオブをマスクした右アセチルアセトンにより抽出をくりかえし、次に有機相より塩酸で逆抽出して塩酸塩溶液を調製した<sup>2)</sup>。これをあらかじめ塩酸と振つて平衡に達したTBA-クロロホルム溶液で抽出した後、この有機相の一定量を種々の濃度の塩酸(または塩酸-塩化リチウム)と1時間恒温器中で振り混ぜた。静置後両相より一定量をトリムエル型シンチレーションカウンタにより放射線を測定し分配比を求めた。Zr-95 の測定にあつては増核種 Nb-95 の生成による誤差を防ぐため Zr-95 は分離後4時間以内で使用した。なお実験は  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$  にあつておこなつた。

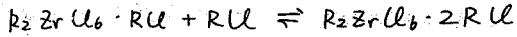
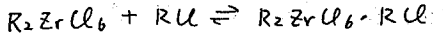
3) 塩酸溶液からの抽出にあつてはどんな試薬濃度の場合でも塩酸濃度が増すと共に分配比は急激に上昇し  $0.2\text{M TBA-Cl}$  の  $\log D$  は約2に達する。酸性を一定にして分配比の試薬濃度に対する依存度をしらべると  $\log D$  vs.  $\log(RCL)$  のプロットはアミン濃度が増大になると勾配は約4の直線が示される。塩酸の影響をしらべた実験におつては分配比は水素イオンと塩素イオンの二重の効果のあらわれであるから内容の解析は容易ではない。そこで種々の濃度の塩酸-塩化リチウムを組み合せた系についても実験をおこなつた。水素イオンおよび塩素イオンの分配比への寄与を検討したが、ニオブの場合に比べて水素イオンの役割が大きい。なお今回の実験も高濃度の塩酸を用いた場合における抽出であるから当然濃度は活動度に換算して結果の解析をおこなふよう留意した。

高分子量アミンによる塩酸系におけるニオブの抽出機構は水相で生成する錯陰イオンがアミン塩化物の塩素イオンと交換することにより有機相に抽出され、さらにこの錯体は有機相においてアミン塩化物がより安定な錯体になると考えられる<sup>1)</sup>。ジルコニウムの場合はについてもほとんど同様に解釈することができ、おもしろく一連のジルコニウム

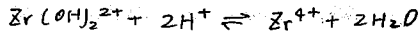
4クロロ錯体の抽出されたアミン濃度の高さと、これらはさらに2分子までのアミンが附加する。この抽出可能なジルコニウム錯体の代表的な形は  $Zr(OH)_2Cl_4^-$  および  $ZrCl_6^{2-}$  である。すなわちこれらの反応として、



同様にして  $ZrCl_6^{2-} + 2RCl \rightleftharpoons R_2ZrCl_6 + 2Cl^-$



水相におけるジルコニウムは水素イオン濃度のかなり大きさと、これらは  $Zr(OH)_2^{2+}$  として存在し、さらに水素イオン濃度が増すに従って次の反応が起る。



ジルコニウムはクロロ錯体の生成定数は小さい濃硫酸中では陰イオンとして存在する割合はとれ程大きくなり、推定される。また水素イオン濃度が充分大になると、これらは加水分解生成物および重合体の生成がみられ極めて複雑な形で存在する。

温度の影響はこの系において最も顕著で、同一試薬濃度では温度上昇と共に分配曲線は酸性の低い方にずれる傾向があり、また形もかわる。

ジルコニウムはニオブと同様に複雑な挙動を示す元素であり完全に定量的な取扱いは困難であるが、水素イオン、塩素イオン、試薬濃度、温度などの影響が明らかになつたので相互分離に適切な条件をみることが容易である。すなわち塩酸溶液では25°Cで分離係数の最大値は約100であるが、塩酸-塩化リチウム混合溶液では分離係数はそれより大きくなり、また一般に温度を下げれば分離係数はさらに大きくなる。しかしTBA-HCl-LiCl系では両元素に対する分配比はそれほど大きくないためこの分離法を簡便な実用法として用いるには問題があるが、この点は第一級、第二級アミンを用いることはさらに改良できるであろう。

1) 鈴木, 大森; 日化分14年会(1961), Bull. Chem. Soc. Japan 投稿中

2) 鈴木, 大森; 第4回放射化学討論会(1960), Bull. Chem. Soc. Japan 投稿中



# A 21 TR-TTA 錯体の芳香族溶媒への分配 (溶媒抽出、基礎的研究—第4報<sup>\*)</sup>)

東北大学理学部 鈴木信男、大木昭八郎、大森魏、若林俊樹

溶媒抽出において溶媒の選択はより効果的に抽出を行うために極めて重要であるにもかかわらず、被抽出分子と溶媒分子の相互作用が解明されないうちに溶媒選択の合理的基準が与えられていない。そこで我々は先ず比較的単純なキレート系を選んだ溶媒抽出における溶媒の効果について検討を加えて来た。

溶媒分子の双極子能率を溶媒の特性としてとりあげると、被抽出分子と溶媒分子の双極子能率の相互作用の結果として溶媒による分配の差が説明される。しかしながら、溶媒の効果は溶媒分子の化学構造によってもあきらかな差が見られる。即ち、パラフィン系溶媒と芳香族系溶媒では双極子能率の分配に対する寄与が著しく傾向を異にする。キレート剤 (TTA)、金属キレート (TR-TTA) のつれの場合も同様の傾向が見られる。<sup>\*)</sup>

本報は TR(IV)-TTA 抽出系において芳香族系純溶媒と混合溶媒についての実験結果である。

フクロン法により硝酸ウラニルから分離した <sup>234</sup>TR(IV) をあらかじめ種々の有機溶媒の 0.01 M TTA 溶液に抽出し、これを種々の pH のイオン強度 0.1 の過塩素酸ナトリウム水溶液とふりませ分配平衡に達せしめた後、遠心分離し、両相の同量をとりそれぞれをウエルタイアシンケレーションカウンターで検測し分配比を求めた。平衡時、pH は精密級 pHメーターで測定した。実験温度は 25.0°C とした。

芳香族系純溶媒では、ベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼンの系列と、ベンゼンモノクロルベンゼン、オルトジクロルベンゼンの系列とに分けることが出来る。前者では溶媒分子の双極子能率が増加するに従って急激に分配定数が減少し、後者では前者に比してゆるやかに減少する。この傾向はキレート剤の分配についてみれば場合と類似している。<sup>\*)</sup> この差は二つの系列では双極子能率の向きが互に逆になっているためであろう。地方パラフィン系溶媒では双極子能率の増加により分配定数が著しく増加するが、両者の相違について検討する。<sup>\*)</sup>

ベンゼン-エチルプロマイド混合溶媒系ではエチルプロマイドのモル分率 0.8 において分配定数は極大値をとるこゝが認められた。これはエチルプロマイド分子間の双極子能率の相互作用がベンゼンを混合することにより減少し、一方において被抽出キレート分子 (TR-TTA) とエチルプロマイドとの相互作用は尚ほ強く作用する結果であろう。

\*) 第1報 TTA の純溶媒への分配

第2報 TTA の混合溶媒への分配

第3報 TR-TTA 錯体のハロゲン化アルキル溶媒への分配

以上分析化学会第10年会 (1961, 東京) にて発表

放射線医学総合研究所

坪田博行 渡利一夫

希土類元素は核分裂生成物中重要な元素で、その化学的性質は殆んど同じである。その相互分離については、イオン交換法等で研究されてきたが、非常に長時間を要する。

我々は溶媒抽出法が若し使之らば、短時間のうちに処理できると考えた。特に希土類元素の僅かの差まできりだけ強調できると、およそミクロ量〜マクロ量にわたって適用しうることを考慮し、イオン交換溶媒抽出法をとりあげた。

溶媒にはアルキルリン酸が放射線に対して安定であること、およそ D.F. Reppard らの報告<sup>※1</sup>をみて D2EHPA (Di(2 ethyl hexyl) phosphoric acid) に依る希土類元素の相互分離が可能であろうと考へて、アルキルリン酸を用いた。しかし市販のアルキルリン酸は組成が一定せず、例えば D2EHPA 中にはかなりの M2EHPA (Mono(2 ethyl hexyl) phosphoric acid) が含まれている。その精製は非常に煩雑であり実際に使用する際、いちいち精製することは殆んど不可能であるので、我々は D2EHPA 中に含まれている M2EHPA の量を調べつつ特別に両者を分離することなく使用した。主として各種濃度の硝酸溶液中での各元素の分配比を調べ、比較のために硝酸リチウム、塩酸溶液中でも行った。

実験方法はトレーサー量から 0.01 M の濃度の希土類元素 (放射性同位体でラベル, La, Ce, Pr, Nd, Pm, <sup>Eu</sup>, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, ) の 0.01 M ~ 6 M 硝酸溶液 5 ml と、あらかじめ同じ濃度の硝酸で前処理した D2EHPA 又は M2EHPA のトルエン (25%) 溶液 5 ml を共栓試験管にとり、2 分間振り混ぜた後両相より 1 ml ずつ取り出し放射能を測定する。

両相の分離には必要に応じ遠心器を使用した。

トレーサーとして使用した放射性希土類元素は、輸入配分されたものおよび日本原子力研究所 JRR-I で中性子照射したものを用い、短寿命の核種は原研で実験を行った。

トレーサーの純度はγ線波高分析、壊変曲線等で調べた。

使用したアルキルリン酸は、専ら化学工業製のもので、D.F. Reppard らの方法に従い不純物を除去したのち、D.C. Stewart らの方法<sup>※2</sup> (水酸化ナトリウム滴定曲線より純度をみる方法) およびその他の方法より M2EHPA の含有量を決めた。

その結果 D2EHPA 中に M2EHPA が含まれると、分配比は D2EHPA のみの時よりも一段と大きくなるが、逆に隣接する希土類元素の分配比の差については、小さな値が得られた。しかしながらカウンターカレント法を利用すれば、相互分離は可能であろう。

分配比・硝酸濃度に依る影響は、各元素共硝酸の濃度が小さい程分配比は大きくなる。

又有機相の硝酸に依る逆抽出では、更に大きな分配比が得られた。

※1 D.F. Reppard et al. J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 334 (1957)

※2 D.C. Stewart and H.W. Crandall J. Amer. Chem. Soc. 73, 1377 (1951)

日本原子力研究所 石森高太郎 中村米子 吾勝常熟

ジケゾンは種々の金属イオンに対するキレート抽出剤としてしばしば用いられる。ジケゾン塩をつくる元素は約20ばかり報告されているが、テクネチウムについてはまだ報告がなかった。しかし、テクネチウムは周期律表のVI族に属する元素であり、これと同族のマンガンがジケゾン塩をつくることが知られているので、テクネチウムも適当な条件下でジケゾン塩を作るのではないかと予想された。本研究において、ヒドラジンや亜鉛金属などの還元剤によって還元されたテクネチウムが、0.1M硝酸水溶液から、クロロホルムまたは四塩化炭素のジケゾン溶液に容易に抽出されることがわかった。さらにこの塩の化学組成ならびに平衡定数についても研究した。

## 実験方法

少量のジケゾン有機溶液と等体積のテクネチウム-99を含む酸性水溶液とを常温(22°C)にて振り合せたのち、有機層を同じ酸性水溶液にて2回スクラブした。さらに、3回目には充分振り合せたのち、両層の等量を計数皿上に乾燥させて両層のテクネチウム放射能を測定した。有機層のカウント数を水層のカウント数で割り、分配比Kdを計算した。

## 実験結果と考察

## 1. テクネチウムジケゾン塩の形成

テクネチウムは2%のヒドラジンを含む0.1M硝酸水溶液からジケゾンクロロホルム(または四塩化炭素)の溶液によく抽出される。しかし、水溶液にヒドラジンが含まれていないと殆んど抽出されず、これらの分配比を表1に示した。ヒドラジンの代わりに亜鉛金属も還元剤として有効であった。しかし、亜鉛はそれ自身および、それに含まれる不純物(例えば銅)がジケゾン塩をつくるからこの実験に不適当である。それ故本研究では還元剤としてヒドラジンを採用した。

表1 様々な条件におけるKd値

有機層	水層	還元剤	Kd
$H_2D_2 \cdot CHCl_3$ ( $9 \times 10^{-4} M$ )	0.1M $HNO_3$	2%ヒドラジン	27.32
	〃	—	$4 \times 10^{-3}$
$H_2D_2 \cdot CCl_4$ ( $9.6 \times 10^{-5} M$ )	0.1M $HNO_3$	2%ヒドラジン	26.1
	〃	—	$3.6 \times 10^{-3}$
$CHCl_3$	0.1M $HNO_3$	2%ヒドラジン	$1.1 \times 10^{-1}$
$CCl_4$	〃	〃	$7.2 \times 10^{-2}$

一方有機層のテクネチウムは25%の過酸化水素水2.3滴を含む0.1M硝酸水溶液に逆抽出される。この事実から還元状態のテクネチウムだけがジケゾン塩をつくることがわかった。還元剤を含む0.1M硝酸水溶液中のテクネチウムはジケゾンを溶かしきれないクロロホルム、または四塩化炭素と振り合せたが殆んど水層に

とどまった。このときのKd値も表1に示したが、たとえ還元状態のテクネチウムであって

も有機溶媒だけでは抽出されないことがわかった。

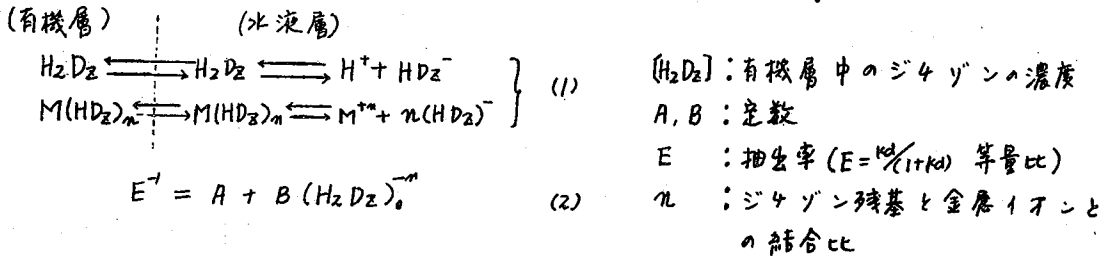
有機溶媒中のジケゾン濃度を一定( $3.2 \times 10^{-2} M$ )にして硝酸濃度を変化させた場合、テクネチウムの分配比は表すの如くになり、酸度の減少と共にKd値は急に増大してくる。したがって、高酸度(>4M)の硝酸では逆抽出される。これはジケゾン塩にみられる一般的な特性の一つである。

表 2 酸濃度変化によるKd値

M HNO <sub>3</sub>	4	2	1	0.5	0.1
Kd	3.8	4.84	18.75	21.7	38.8

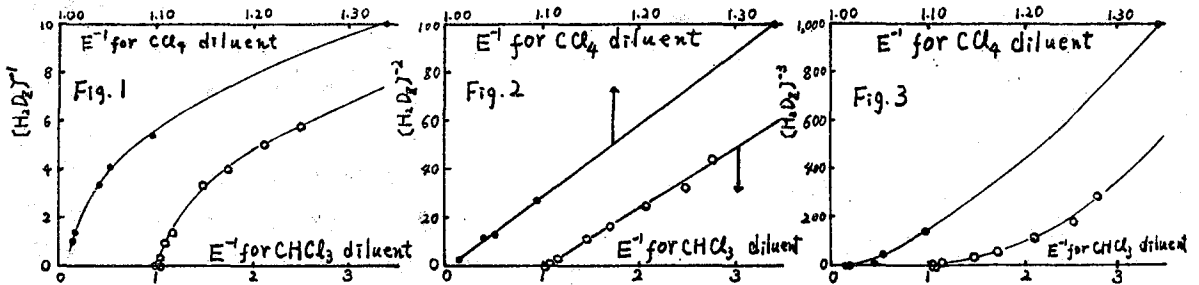
### テクネチウムジケゾン塩の組成

著者の一人は次の抽出平衡(1)からすでにつぎのごとく式(2)を導き出していた。



式(2)は適当なnの値に対してジケゾン濃度とEとの間の直線関係を表わす。有機層中のジケゾン濃度を色々かえたときのKdからEを計算し、nに1, 2, 3等を入れてグラフにし、これからnを決定する。なおジケゾン濃度以外の条件は一定に保つ。

テクネチウムについては図1, 2, 3から最も直線となるのはnが2のときである。それ故テクネチウムのジケゾン塩はテクネチウム/原子につきジケゾン残基2つを含むことがわかった。通常テクネチウムは硝酸水溶液中でパーテクネートとして陰性イオンであるがヒドロジン存在ではH<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>Oに還元されるものと思われる。そこで著者はテクネチウムジケゾン塩の化学組成をTc<sup>IV</sup>(HD<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Tc<sup>IV</sup>O(HD<sub>2</sub>)<sub>2</sub>と推論した。



### 3 平衡定数

ジケゾン抽出において、つぎの抽出平衡を考える。  $\text{M}^{m+} + n(\text{H}_2\text{D}_2)_0 \rightleftharpoons \text{M}(\text{HD}_2)_n + n\text{H}^+$

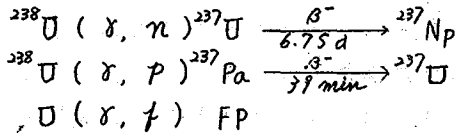
$$K_e = \frac{[\text{M}(\text{HD}_2)_n] [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{m+}] (\text{H}_2\text{D}_2)_0^n} = K_d \frac{[\text{H}^+]^n}{(\text{H}_2\text{D}_2)_0^n}$$

この平衡定数は右のようになるが、右辺のKd (H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>)<sub>0</sub>, および[H<sup>+</sup>]は実験値であり、nは上述のように2と定められたので定数を求める

ことが出来る。この方法を先述既知の重鉛ジケゾン塩につき試みた。テクネチウムのジケゾン塩に適用し、そのn値を求めることを試みた。

日本原子力研究所 石森島太郎 黒柳登善大 中村水子

天然ウランを高エネルギーのガンマ線に照射すると、主として次のような核反応が起る。



生成したウラン-237, プロトアクチンウ-237は、それぞれベータ崩壊し、ネプツニウム-237, ウラン-237となる。

日本原子力研究所にある線型加速器を用いて、加速された電子ビームを白金のコンバーターに当て、制動輻射を発生させることができる。これを用いて、上に示した核反応を起させ、生じたウラン-237, プロトアクチンウ-237 および その崩壊生成物であるネプツニウム-237をそれぞれ分離確認することを試みた。

照射試料は、ホウ酸( $\text{H}_2\text{BO}_3$ )と、ニ酸化ウラン(天然ウラン)とを細かく砕いた後ペレットにつくったものを使う。ホウ酸とニ酸化ウランの比は、10:1 一回の照射量は、ペレットにして、10グラム程度である。照射は、レンヂウ製の冷却管中に水冷しながら行う。照射条件は、電子ビームについて、19MeV 37mA(平均) 制動輻射にして約 $10^6\text{r/min}$ で、3時間程度である。

照射後ただちに試料を処理して、プロトアクチンウ-237をとることが出来る。大量のプロトアクチンウ-237が得られれば、この方法によつて、キャリア・フリーのウラン-237トレーサがえられると考えられる。

照射終了後数時間してから、試料を処理して、ウランを分離精製すると、ミリキュリー・オーダーのウラン-237がえられる。これは、ウランのトレーサとして、ウラン-233より実験に便利なものであり、また充分利用できる量である。分離精製法は、図-1に示す。

約60日、ウランを放置してベータ崩壊生成物である、ネプツニウム-237とウランから分離することも試みた。

照射済の  $\text{UO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$  ペレット

1N NaOHで、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ をとこし去る。  
熱水で、 $\text{UO}_2$ を洗う。

$\text{UO}_2$   
少量の濃硝酸にとかす。

乾固

6N  $\text{HNO}_3$ とする。50% TBP-トルエン

水相 (FP)

2N  $\text{HNO}_3$  有機相 (U, Zr-Nb etc.)

水相 (Zr-Nb) 有機相 (U)

$\text{H}_2\text{O}$  ベンゼンで10倍に希釈

水相 (U)

ベンゼンで洗う。

ウラン水溶液

図-1

日本原子力研究所

○小林紀昭 三島昌夫 岩本亨実  
下川純一 山本寛

UO<sub>2</sub>-黒鉛分散系核燃料(平均値核燃料)に於て核分裂の際生じるF.P.は、黒鉛中に反跳捕獲されており、硝酸溶解では容易に析出せず比較的安定に黒鉛中に存在することが知られていた。併しながら我々がこれまで行って来た平均値核燃料の再処理(塩素化法、硝酸溶解法等)によると、F.P.の溶出は加熱温度によって大きく左右されることがわかった。この様な事象から再処理を行う際、熱に対してF.P.を黒鉛中に安定にとどめておく方法を研究した。

実験を行うにあたって、先ず黒鉛粒径、UO<sub>2</sub>粒径、UO<sub>2</sub>及び黒鉛の混合比等を各々変化させて四塩化炭素ガスで塩素化を行い、反応後の黒鉛中のF.P.残存率を求めた。又塩素化と平行して同条件下で、硝酸溶解によるF.P.残存率も調べた。さらに、再処理の一方法として、ウラン塩化物の沸点以下で塩素化を行い、熱水と有機溶媒によってウランとF.P.の分離を試みた。

実験装置はすむばの国原子力研究総合発表会で報告したものと同一のものを用いた。即ち石英の炉心管(30×1<sup>m</sup>)中に粉末にした試料を置き、管状電気炉で加熱、フルゴンガスによって送られたCCl<sub>4</sub>ガスで塩素化を行うものである。

実験の際の諸条件は次の通りである。

A: 実験試料条件				B: 実験条件	
黒鉛粒径	UO <sub>2</sub> 粒径	UO <sub>2</sub> :黒鉛 混合比	ペレット比重	反応温度(°C)...	硝酸濃度...
30μ	8μ	1:50	1.7~2.0	300~800	7 mol/l
		1:25		反応時間...	四塩化炭素...
3μ	1μ	1:10		2時間	2~4 g/hour
				溶解時間...	Ar流量...
				2時間	5~10 ml/hour

実験順序は三方法に分け、次の様にして行った。

1. 塩素化法: 照射済み平均値核燃料の塩素化を行った後、移動したウラン塩化物を黒鉛と分離し、更に黒鉛中の残存ウラン量、F.P.残存率、黒鉛粒径及び黒鉛の放射線損傷について調べた。
2. 硝酸溶解法: 照射済みの試料をAr気流中で加熱し、冷却後硝酸溶液(90~100°C)で溶解し、溶液と黒鉛とを分離して各々のF.P.のγ-activityを測定した。
3. 低温塩素化法: ウラン塩化物の沸点(350°C)以下で塩素化を行い、塩化物について熱水及び有機溶剤で溶解し、濾過を行った後溶解したウラン、黒鉛に残ったウランを各々比色定量を行う一方、他の方法と同様、F.P.の測定を行った。

以上の様な条件及び方法で実験を行い次の様な結果を得た。

1. 硝酸溶解及び塩素化で黒鉛粒径30μのものは高温(800°C)でもF.P.は安定であり、混合比によっても変化はないが、3μのものは混合比及び温度の影響が大きい。
2. UO<sub>2</sub>粒径は小さいものがF.P. recoilの結果がよく出てくる。
3. 塩素化(260°C)の結果はF.P.塩化物を熱水(90~100°C)で溶解させても90%以上黒鉛に残る。
4. 低温塩素化は反応終了後ウランを熱水で溶解するとその収率は85%以上になる。

日本原子力研究所

○三島昌夫 岩本多実 下川純一 山本寛

照射済の  $UO_2$ -黒鉛分散系核燃料雨処理研究の一環として、湿式法による電気化学的雨処理を行った。一般に雨処理実験を行うにあたり、ペレットをあらかじめ解砕しておく必要がある。この保存方法処理を行うことにより、ウランの回収率を向上し、又回収に要する時間を短縮される。ペレットの解砕にはこれまで種々の実験を行い報告したが、いづれも良好な結果が得られなかった。又ウラン抽出に際しても色々実験を行ったが、その結果硝酸による溶解法が最も良いことを知った。現在では前述の如く、解砕と抽出の二つの方法を併せて実験を行って来たが、これらを一ツキさとの実験操作の簡易化を目的としたのが電気化学的方法である。

本法はペレットを電極として通電、 $UO_2$ を酸化して  $UO_2^{2+}$ とし硝酸溶液中に析出させる。又通電することによりペレットも解砕され、この二つの操作が同時に電解槽中で行われるのが特徴である。

実験装置は、ペレット<sup>K</sup>極性をあて、対極は白金を用いて硝酸溶液に浸漬した。装置には数種のものを考へられ、今回の実験に用いたのは次の三種である。

1. 電解槽を内筒、外筒の二つに分け、内筒にペレット電極を置き、対極は内筒の外壁に巻いたものである。通電により  $UO_2$ を内筒へ電気的に蒸流させる方法である。本装置に期待する実験結果はすでに報告されたので今回は省略する。
  2. 内筒、外筒の二つに分け、内筒の底部をガラスフィルターとし、対極としてこれに宛て白金板を釘じ出し、ペレットを内筒に置いた。ガラスフィルターを用いることにより硝酸溶液と黒鉛との浮遊を可能にするのが目的とした。
  3. 電解槽を一ツとし底部にペレット極を置き、その上部に対極を設置したものである。これは浮遊操作を全く別視したものであり、解砕、溶出のみを析出とした装置である。
- 実験を行うにあたり、諸条件は次の通りである。

## 実験試料条件

- |                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| 1. ペレット              | $30^{mm} \times 30^{mm}$ |
| 2. 重量比 ( $UO_2$ /黒鉛) | 1/50                     |
| 3. 黒鉛種               | 天然及び人造                   |
| 4. 見掛け比重             | 天然 2.0202      人造 1.6202 |

## 実験条件

- |         |                              |
|---------|------------------------------|
| 1. 使用電流 | 直流及び交流                       |
| 2. 電流密度 | $< \sim 1 \text{ Amp. cm}^2$ |
| 3. 電圧   | $< \sim 4 \text{ Volt.}$     |
| 4. 硝酸濃度 | 8 Mol / l.                   |

## 中性子照射条件

- |                 |  |
|-----------------|--|
| 1. 中性子密度        | $3 \times 10^{14} \text{ n. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ |
| 2. 熱出力          | 50 KWH   |
| 3. 照射時間         | 1H ~ 8 Weeks.  |
| 4. 冷却時間         | 1 ~ 100 Days.  |
| 5. J. R. R-1 使用 |  |

実験は下表の組合せで行った。表よりわかる様に、バレットの極性を正及び負の両方について行い、この結果より交流についての実験を行った。

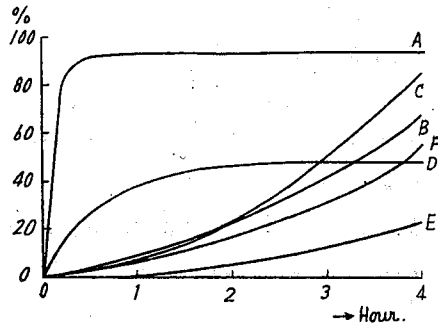
実験法	電流	バレット極性	黒鉛種	解砕状況	U O <sub>2</sub> yield %	F.P. recoil %
A	DC	+	天然	極良	94	95
B	DC	-	'	良	68	97
C	AC	+	'	'	85	92
D	DC	+	人造	極良	48	93
E	DC	-	'	否	21	93
F	AC	+	'	極良	58	92

以上の各実験条件及び方法により得た結果を表及び図-1, 2に示した。これらより2次の推察を推察出来る。

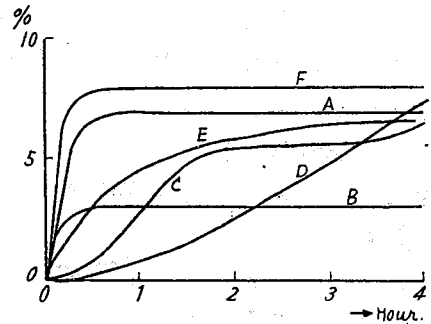
1. 実験法 A 及び E 以外は通電終了後電解槽中で約 50~70% のウランを溶出が見られ、これは予選後充分な leaching を行うことにより収率は更に上昇する。
2. 人造黒鉛に關しては、いつれの場合についても天然黒鉛のものとよりウランの収率が低い。
3. 交流で行った場合は、天然及び人造の中間の値を示している。
4. 電解後の下中残存率は 6% 以上であった。これはバレットの極性あるいは交流、直流とは無関係であった。

以上の推察結果より次の結論として推察される。

1. 本項のバレットの解砕及びウランの回収に極めて有効な手段であり、ウラン回収率は充分な leaching を行うことにより 99% 以上の結果が得られる。
2. 交流による方法は、充分な解砕が行われればその応用は非常に有効な手段であり、従って、今後交流両用の方法を研究しめし。
3. 人造黒鉛の再処理には Binder の研究を充分行う必要がある。
4. 更に同法を行うにあつて、ウランと黒鉛の分離予選操作が今後課せられなければならない。



図一  
ウラン溶出曲線



図二  
F.P. 溶出曲線 (全F.P.量)



日本原子力研究所

矢島聖使 市坂純雄 岩本多実 柴 是行

黒鉛二酸化ウラン分散系燃料において核分裂反応により黒鉛中に捕獲された核分裂生成物の拡散に関する著者等のこれまでの研究の結果次の諸点が明らかにされた。

- 1) 黒鉛中に捕獲された核分裂生成物は硝酸等の酸処理により溶出しない。
- 2) 拡散の等温曲線は初期の rapid diffusion とそれに続く slow diffusion の二部分よりなる。
- 3) 1500°Cまでの温度においては天然黒鉛の放出量は人工黒鉛のそれより著しく大きい。
- 4) 天然黒鉛の加熱曲線はスペクトラムをなし、各々のピークは黒鉛中に生じた欠陥の捕獲のエネルギーに対応すると考えられる。
- 5) 1100°C までの各温度におけるキセノン放出の活性化エネルギーは単一ではなく約 20~80 kJ/mol の間の種々の値からなっている。

本研究においては、黒鉛中に捕獲された核分裂生成物の濃度を  $2.4 \times 10^{12} \sim 4.4 \times 10^{16}$  /cc の範囲にわたり変化させて、Xe-133 をトレーサーとして加熱曲線の変化を測定し、黒鉛中に捕獲されたキセノンの拡散を考察した。  $8.6 \times 10^{14}$  /cc 以上の照射は Brookhaven National Laboratory の Graphite Reactor により照射を行った。

天然黒鉛中に捕獲された核分裂生成物の濃度による加熱曲線の変化を図に示す。核分裂生成物の濃度が増大すると 1100°C 前後のピークは増大し、それ以下の温度において現れる各ピークは低下した。また各ピークの高温度へのシフトが見られた。

500°C における炉内照射試料および照射済み試料を高温において anneal した試料についても加熱曲線を求めた。また中性子照射を行った黒鉛試料についての stored energy, 電気抵抗, 熱伝導の測定の結果を参照し比較考察を行った。

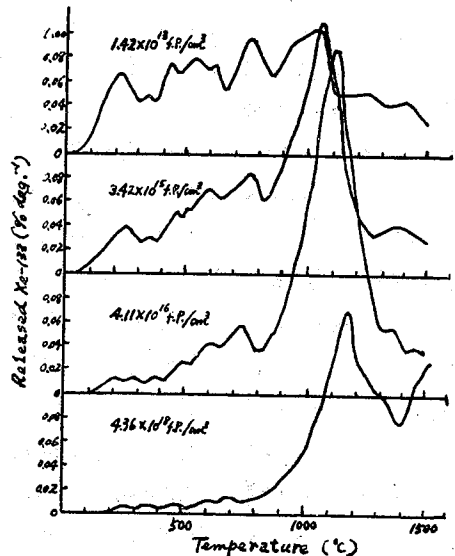


Fig. 1 Heating curves (5°C/min) of natural graphite.