

A 会 場

研 究 発 表 要 旨

1 A 1

}

3 A 50

阪大工、近大理工、品川睦明、大吉 昭、古島一敬、浦杉広春、松根 聖

1. 焦点クロマトグラフ法を用いて、ジルコニウムの焦点化を行ない、焦点化および焦点線の移動、停滞などの状態を検討することを目的とした。

2. 試料は塩化ジルコニウム 0.05 M 溶液および ^{95}Zr のトレーサー溶液 (シウ酸錯塩) に濃硫酸と過塩素酸を加え、加熱し、シウ酸錯塩を分解したのち塩酸により塩化物溶液を試料として用いた。正極液としては 0.1 M 塩酸、0.1 M 塩化ナトリウム、または 0.1 M 塩酸 + 0.1 M 塩化ナトリウムの各種混合溶液を用い、負極液の錯化剤としては、クエン酸、NTA を用いた。加電圧、通電時間、正極液および負極液の pH の変化および負極液の錯化剤の種類を変化させて、ジルコニウムの焦点化の最適条件を検討した。焦点化の状態はアリザリン S による発色で検出した。 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb の焦点帯は、オートラジオグラフによって調べた。さらに、それらの濃縮部位の濾紙片について放射能特性を調べて ^{95}Zr 、 ^{95}Nb を確認した。

実験条件として、加電圧は 500 V ~ 1300 V、通電時間は、6 分、12 分、18 分、および 24 分とした。

3. 結果

3-1; 負極液に 0.1 M クエン酸 (pH 1.75) 溶液を用い、正極液に 0.1 M ~ 1 M 塩酸または 0.1 M 塩化ナトリウム、あるいは両者の混合液を用いた場合、 ^{95}Zr は着点位置から移動しないが、加電圧が高くなると着点帯内で焦点化する。 ^{95}Zr と ^{95}Nb の分離はおこらない。

3-2; 負極液に 0.1 M NTA (pH 8.1, 3% アンモニア溶液に溶解)、正極液に 0.1 M 塩酸を用いた場合は、焦点化の位置は 500 V で 18 分間通電したとき、着点部分にあり、1000 V では、正極側に移動するが、焦点化線から負極側の方向に原点に向けて連続的にテーリングが見られる。しかも着点部分に放射能の残部が検出せられる。

また、正極液として 0.1 M 塩化ナトリウムを用いた場合も同じ挙動を示す。

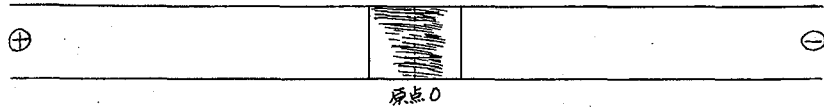
3-3; 負極液として 0.1 M NTA (pH 8.1, 3% アンモニア溶液に溶解)、正極液として 0.1 M 塩酸と 0.1 M 塩化ナトリウムの混合液の場合は、焦点化の位置は、1000 V で 18 分間通電すると、塩化ナトリウムの増加により正極側に移動する。ただし焦点化線より負極側方向にテーリングをともなう。塩酸濃度が増加すると着点近くで焦点化する傾向がある。

3-4; 負極液として 0.05 M NTA (pH 3, 0.4% 水酸化ナトリウム溶液に溶解)、正極液として 0.1 M 塩化ナトリウム溶液を用いた場合は、焦点化の位置は 700 V で 18 分間通電すると、3-2 の場合と同じ結果を得るが焦点化の状態は 3-2 の方がオート

ラジエグラフ上明瞭な黒化を示す。

つぎに焦点クロマトグラフ法による分離図の一例を示す。

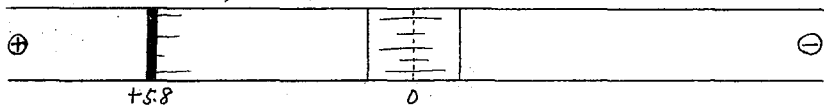
3-1の例 \oplus 0.5 M塩酸, \ominus 0.1 Mクエン酸, 通電時間12分, 加電圧1000V。



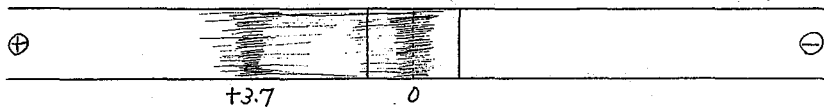
3-2の例 \oplus 0.1 M塩酸, \ominus 0.1 MNTA, 通電時間18分, 加電圧1000V。



3-3の例 \oplus 0.1 M塩酸: 0.1 M塩化ナトリウム=4:6, \ominus 0.1 MNTA, 通電時間12分, 加電圧1000V。



3-4の例 \oplus 0.1 M塩化ナトリウム, \ominus 0.05 MNTA, 通電時間18分, 加電圧700V

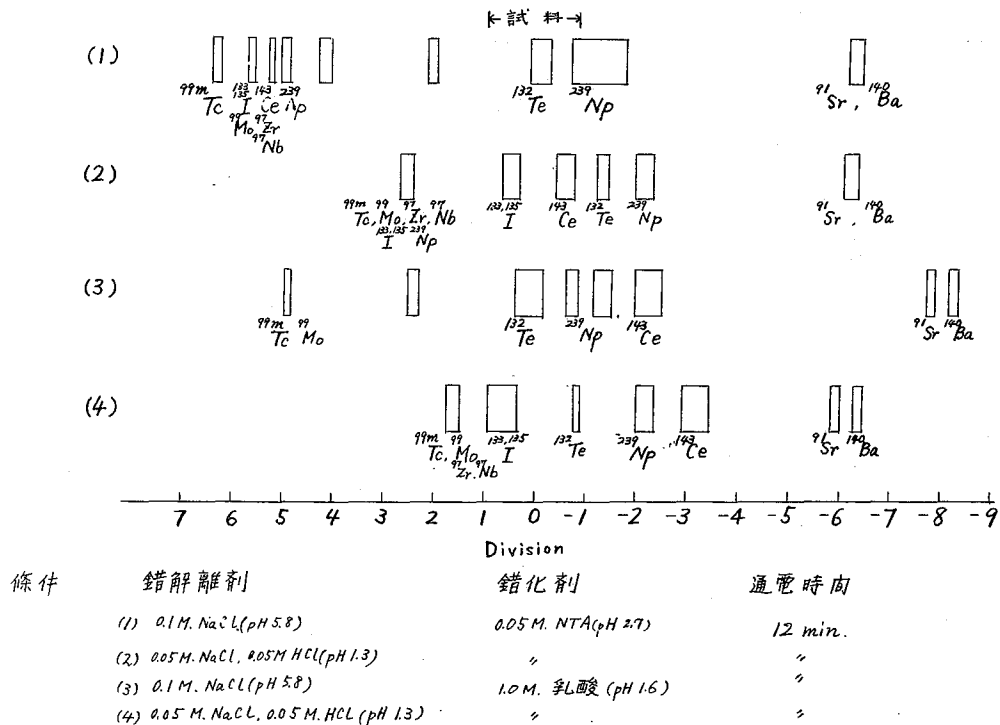


さきにFPについて焦点クロマトグラフ法を行ったとき、ジルコニウムの挙動を多くの他核種の共存でとくに明瞭にとらえらる事ができなかったが本実験により、その基礎的調査としての知見を得た。

焦臭クロマトグラフ法において、通電媒体として東洋ろ紙 No. 50 を用いる場合、試料のウラニルイオンは 10^{-2} m.mol が限度であり、それ以上の試料を用いると着臭部からほとんど移動せず分離の結果がよくない。従来の硝酸ウラニルを JRR-1 (中性子束 3×10^{14} n/sec/cm²) で 2 時間照射した試料では F.P. の生成量が少なく試料の量的制限があり、γ線スペクトロメーターによる分離核種の分析は比較的困難であった。そこで本研究では二酸化ウラン 100 mg を JRR-2 (中性子束 4×10^{13} n/sec/cm²) で 20 分間照射し、硝酸に溶解したものを試料として焦臭クロマトグラフ法を行い短寿命の F.P. を分離した。

錯化剤として 1 M 乳酸および 0.05 M NTA 溶液を、錯解離剤としてイオン強度が 0.1 の NaCl 溶液および NaCl-HCl 混合溶液を用いた。通電条件は、平均電位勾配 45 V/cm、通電時間 10 ~ 15 min. とした。通電後ろ紙を乾燥し、2 mm. の中で切断したものについて、T.M.C 製 400 チヤネル波高解析器により γ線スペクトロメーターを行い、核種の同定、放射化学的純度の測定を行った。

分離結果の例をクロマトグラム (1), (2), (3), (4) に示す。



結果

1. 0.1M NaCl - 0.05M NTA (分離図1)

従来分離が困難であった正極側の分野においての分離に効果がある。特に ^{99m}Tc は他の条件では分離が十分でないが、この場合は純粋に分離しうる。 ^{142}Ce は錯アニオンとして移動し、負極側にある ^{237}Np を汚染しない。

2. 0.05M NaCl, 0.05M HCl - 0.05M NTA (分離図2)

正極側の領域で、 ^{99m}Tc , ^{99}Mo , ^{97}Zr , ^{97}Nb , ^{132}I , ^{135}I , ^{237}Np からなる一つの焦点線を形成する。この効果と焦点線の移動速度が小さいのは、正極液中にあるHClによるものと考えられる。しかし核種の配列順序は1と変りがなく、上記の焦点線の中で ^{99m}Tc は正極に最も近い位置を占めることが認められた。

3. 0.1M NaCl - 1.0M 乳酸 (分離図3)

1.との比較により ^{99m}Tc の移動における錯化剤の影響は見られないが、純粋に分離することは出来なかった。 ^{142}Ce が負極側へ移動するのが認められ、 Ce の錯形成におけるNTAと乳酸の差が著しいものと考えられる。NTAでは認められないが乳酸の場合には ^{91}Sr と ^{140}Ba の分離が認められる。

4. 0.05M NaCl, 0.05M HCl - 1.0M 乳酸 (分離図4)

1, 2の関係でも認められたが、 ^{99m}Tc を含む第一焦点線の移動に対するHClの効果が著しく示される。 ^{132}Te はいずれの条件によっても、着床部から移動しない。この条件でも移動はあまり大きくないが、非常に細い焦点線を形成している。

従来のJRR-1照射試料について十分確認することが出来なかった。 ^{99m}Tc , ^{99}Mo , ^{132}Te , $^{132,135}\text{I}$, ^{97}Zr , ^{97}Nb について、JRR-2照射試料ではγ線エネルギーと半減期とから確認することができた。しかし半減期が6時間以内の核種については、試料照射後の冷却時間および化学処理に要した時間が約8時間であったため十分確認することができなかった。

広島大 理

山本勇麓

〇青木 達

峠 映二

目的：演者らは沱紙電気泳動法により、ラジオコロイドの挙動、および放射性核種の分離について連の研究を行なっている。この際、種々のPHにおいて泳動を行うわけであるが、水素イオン、水酸イオンなどの泳動速度を調べることは基礎的な問題として重要と考えられる。特に焦点クロマトグラフは放射性核種の迅速分離にきわめて有効な方法であるが、このときは水素イオン濃度の勾配が重要な因子となっている。このような点に着目して、万能PH試験紙を媒体として、ヒドロニウムイオン、水酸イオンおよび普通の沱紙との比較のために Na^{22} の電気泳動的挙動を調べた。

実験：従来の通り、手製の多槽式泳動装置により実験を行なった。NaCl でイオン強度を 0.1 に保ち、種々濃度の HCl および NaOH 溶液について検討した。試料を沱紙上に付着させる方法と、陽極槽に HCl または陰極槽に NaOH を入れる方法とについて比較した。泳動度の検出は、 H_3O^+ は赤色、 OH^- は紫色のバンドの位置を測定することによって行なった。 Na^{22} は通常のラジオオートグラフにより検出した。

結果：①試料を沱紙上に附着させると、泳動が進むにつれて、赤色のバンドが不鮮明になる。

②電解槽に HCl または NaOH 溶液を入れ、赤色または紫色の先端が冷却用四塩化炭素槽にまで進んだ一定位置より、泳動度の測定を行なう方法がより有効である。

③電圧、時間、濃度などが泳動距離におよぼす影響を検討した。

200V ~ 600V および 5分 ~ 60分では、水素イオンおよび水酸イオンの泳動距離は、電圧、および時間と比例し、これより泳動度を算出した。例えば 1N では泳動度 (cm/V/cm/sec) であつた。 H_3O^+ (16×10^{-4} cm), OH^- (4.5×10^{-4} cm), Na^+ (2.5×10^{-4} cm) H_3O^+ および OH^- の泳動度は水溶液で電導度法により求められた移動度のそれぞれ約 $\frac{1}{200}$ および $\frac{1}{40}$ である。また、濃度が減少すれば泳動度は小さくなる傾向を示した。これは、沱紙の色素との相互作用によるものと考えられる。 Na^+ については、普通の沱紙上と、万能PH試験紙上では殆んど一致しており、また、O. Schier の化学的方法により求められた値 (4.3×10^{-4} cm) (Principles and Applications of Paper Electrophoresis, P.166 (1961)) と殆んど一致している。

IA 4

沓紙電気泳動による R.I. の分離 (続報) 連続泳動装置の試作と R.I. 分離への応用

広島大 理

山本 勇 麓

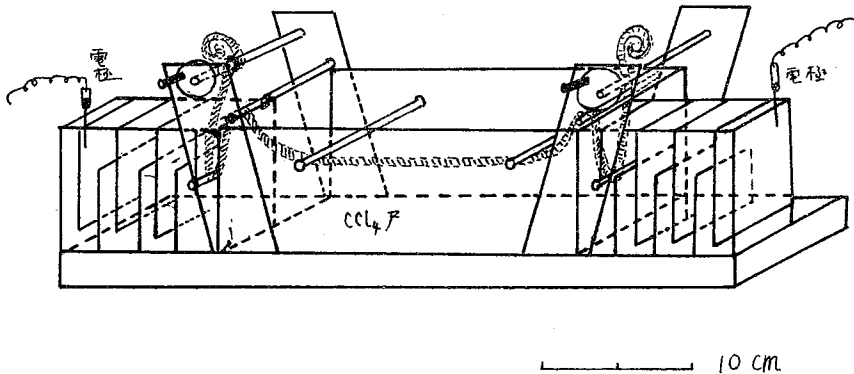
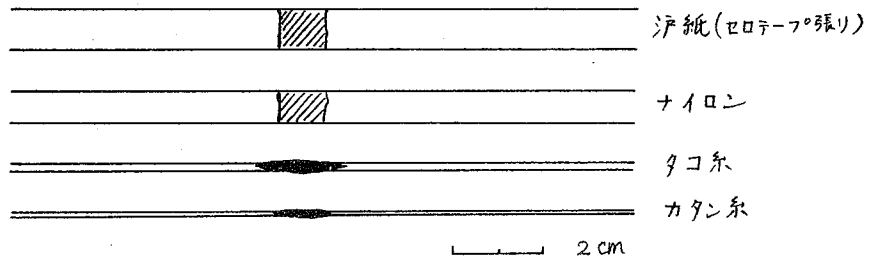
○青木 達

村上 温子

目的： 一般に用いられている電気泳動装置では泳動の場が約 30 cm であって、泳動度のわずかに異なる放射性核種を分離することはきわめて困難である。演者らは下図の如き連続泳動装置を試作し、長時間泳動させることを試みた。

実験： 泳動媒体としては、まきとり沓紙、カタン糸、タコ糸、ナイロンテープなどを用いて、800V/40cm で Na^{22} および Cs^{137} について 0.1N- NaCl 支持電解液で泳動させた。泳動位置はラジオオートグラフにより求めた。

結果： 例えば Na^{22} で 3.5 時間連続泳動させた結果 55cm 泳ぎ、泳動時間と泳動距離には比例性が認められた。その他、媒体の種類による泳動ラジオオートグラムはつぎの通りである。



東北大 金研

鈴木進, 井上泰, 石坂明子

放射性廃液処理, 核燃料再処理など炉化学に適用する目的で熱および放射線の作用に対して安定な無機質イオン交換体の一つとしてリン酸スズをとり上げ, 現在までにその合成法, 組成, 交換容量, 化学的安定性, 熱および放射線に対する安定性, 構造などの基本的な性質を明らかにすると共に, アルカリ金属, 核分裂生成物の分離などに応用してきた。

(*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 印刷中, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1316, 1324 (1963), オウ岡放射化学討論会講演). 前回までの核分裂生成物の分離の研究においては ^{95}Zr - ^{95}Nb は最後までカラムに吸着して残ることを報告したが, 今回はこの ^{95}Zr - ^{95}Nb の分離について研究をおこなった結果を報告する。

リン酸スズイオン交換体は先に報告した最通條件で合成したもの(Nb.7)を使用した。分布係数の測定は水素型の200~300メッシュの交換体0.5gを ^{95}Zr - ^{95}Nb 硝酸溶液と硝酸乾涸物を用いてくりかえして硝酸を完全に分解したのち, アセチルアセトン-ベンゼン抽出法(*T. Shigematsu et al.*, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 41, 212 (1963))により分離調製した ^{95}Zr および ^{95}Nb の溶液50ml中に投入し, 25°Cの恒温槽中で平衡に達するまで設置して(2~3日間)おこなった。カラム操作は水素型の100~200メッシュの交換体2gを7mm径の直径7mmのカラムを用い, 流速0.2~0.3ml/分でおこなった。

塩酸, 塩化アンモニウム, 亜硝酸水素酸などいろいろな溶離剤で検討した結果, 硫酸が最もよく分れていることと認められ, その分布係数を求めた。硫酸0.5N, 1N, 3N, および6N希釈におけるZrの分布係数はそれぞれ1.18, 0.37, 0.10および0.02であってNbの分布係数はそれぞれ1.074, 4.65, 1.10および0.17であった。さらにカラム操作により両者の分離を詳細に検討した。その結果濃硝酸で十分処理した ^{95}Zr - ^{95}Nb の1N硝酸溶液を前述のカラムに通じて吸着させたのち, 2N硫酸によりまず ^{95}Zr を溶離せしめて3N以上の硫酸または3N硝酸+0.01N亜硝酸水素酸混合溶液により ^{95}Nb を溶離させることが最もよい分離条件であることが判った。このとき ^{95}Zr の純度はそのフラクションとアルミニウム吸収板によるエッセイ測定によって確認した。

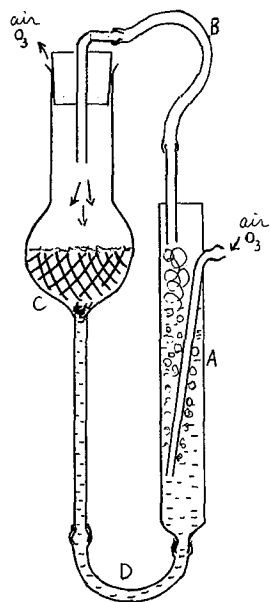
以上の結果を総合して次のような核分裂生成物の分離法を確立した。すなわちRuを過塩素酸処理によりあらかじめ除去した核分裂生成物を交換体に吸着させたのち0.2M塩化アンモニウムでSr, 3.0M塩化アンモニウムでCs, 5N硝酸で希土類元素を分離し, ついで2N硫酸でZr, 3N~5N硫酸でNbを順次分離する。

日本原子力研究所

吾勝常勲

アメリカシウムおよびキュリウムの酢酸緩衝溶液にオゾンを経バブリングするとこれら両元素が酸化され、陰イオン交換樹脂(ダイヤイオンSA #100, 50~100メッシュ)に吸着されることわかった。そこで他のアクチノイド元素と比較して、それらの原子価および化学形を推論した。

従来キュリウムは原子価以外の溶存状態が報告されていない。またアメリカシウムはアルカリまたはpH領域の酸性溶液中でオゾンによって酸化されることが知られているが、その酸化は不完全であり高原子価の溶存状態の研究は非常に困難である。そこで下図のように酸化後直ちに吸着されるような装置を工夫した。すなわちガラス管(A)にアメリカシウムまたはキュリウムの酢酸緩衝溶液を入れ、オゾンを含む空気を吹き込む。溶液の一部は空気とともに細い管(B)を通り、その溶液は樹脂(C)上におち、空気は上部の栓の小穴から放出される。溶液は管(D)を通りガラス管(A)にもどる。この操作を2~3時間続け、溶液をA B C D内で循環させる。この場合樹脂のメッシュは大きいものを用い、(C)部を(A)部よりも高くして循環速度を大きくした。さらに空気量を調節して樹脂上に溶液がたまりないようにつとめた。



オゾンバブリングによる吸着装置

アメリカシウム、キュリウムともに原子価の化学的性質はランタノイド元素と非常によく似ている。もし酸化されずにオゾンの異常現象によるものであればランタノイド元素にも現われるものと思われる。任意に Eu^{3+} を選びオゾンの影響をしらべたが何も変化が現われなかった。 Fe^{3+} についても同様であった。したがってオゾンはアメリカシウム、キュリウムに対して、酸化剤として働いていることがわかった。

つきに両元素が原子価以上の原子価になれば、それらの化学形は他のアクチノイド元素に類似するものと思われる。そこで比較的安定な原子価をもつウラン UO_2^{2+} 、ネプツニウム IV 、 V 、 $\text{VI}(\text{Np}^{4+}, \text{NpO}_2^{2+}, \text{NpO}_2^{2+})$ 、プルトニウム IV 、 $\text{VI}(\text{Pu}^{4+}, \text{PuO}_2^{2+})$ 等、それぞれの固相-液相間の分配比(ml/g)をしらべ、アメリカシウム、キュリウムの分配比と比較すると、 VI 価のアクチノイド元素に、それらの挙動が類似していることがわかった。それ故アメリカシウム、キュリウムの溶存状態として AmO_2^{2+} 、 CmO_2^{2+} を推論した。

日本原子力研究所

吾 勝 永 子
ア カツ

ネフツニウムのフツ化ランタンへの共沈は、古くから、ネフツニウムをウランやポルトニウム、核分裂生成物から分離するときのひとつ手段として使われた現象であり、ネフツニウムが酸化状態にあるときは共沈せず、還元状態で共沈することが知られている。ネフツニウムの水溶液中で安定な原子価としては、4価、5価および6価が存在するが、フツ化ランタンに共沈しない酸化状態とは6価であり、共沈する還元状態とは、5価と4価であるということは、以前にたしかめ、報告した。今回は、このうち5価のネフツニウムのフツ化ランタンの共沈がどのようにして起るかをしらべてみた。

ネフツニウムのトレーサ溶液に、ランタンキャリアを加え、過剰のフツ化水素酸を加えると、生じたフツ化ランタンの沈澱に、ネフツニウム5価が濃縮される。この場合と全く同様にして、ネフツニウムトレーサを含まない溶液にフツ化ランタンの沈澱を、ま之もつて作り、遠心分離したのち、5価ネフツニウムトレーサの希硝酸溶液と、沈澱をとませ、ふたたび遠心分離すると、やはり、ネフツニウムトレーサの濃縮がみられる。したがって、この共沈は、吸着ではなしかと考えられたので、その様子をしらべてみた。すなわち、等モルのランタンと、フツ化水素酸とから、フツ化ランタンを合成し、よく水洗して、乾燥したものを、一定量秤量し、これに5価ネフツニウムをふくむいろいろな種類の塩の水溶液を加えてふりまぜる。フツ化ランタン共沈をふつうに行うときは、フツ素イオンの過剰が水溶液中に存在しており、おなじように、フツ素イオンを含む塩類、たとえば、酸性フツ化アンモニウムなどの水溶液を用いるときは、5価ネフツニウムがよく吸着され、フツ化物塩の濃度に、吸着量が比例する。これに対して、フツ素イオンを含まない塩、たとえば、硝酸ランタンなどの水溶液を用いると、ネフツニウムは全くあるいは、わずかしき吸着されない。このことから、ネフツニウムのフツ化ランタンへの共沈は、フツ素イオンの関与した吸着現象ではなしかと推定される。

このほか、吸着であれば、沈澱の表面の状態によつて、共沈率が変わると考えられるので、フツ化ランタン沈澱の熟成の共沈率への影響をしらべてみた。

日本原子力研究所

渡辺 員秀

HDEHPを用いた逆相クロマトグラフィについては、核分裂生成物中の長寿命核種や微量の希土類元素の相互分離など幾つかの報告がある。ここでは、シリコン処理した珪藻土を保持体としたHDEHPのカラムを用い硝酸を溶離剤とした、Am, Laおよび2, 3の希土類元素の相互分離について調べ、併せてTPOを用いた逆相クロマトグラフィによるAm, La, Euの分離についても検討した。

実験方法はオI報と殆ど同じである。ジメチルジクロロシランで処理した珪藻土と、HDEHPまたは0.8M TPO-キシレンのアセトン溶液をよく混合して放置する。アセトンが揮発し去ってから稀硝酸を加え、珪藻土が沈むまで温浴上で温める。これを水中に貯えておき、必要に応じてカラムにつめ使用する。たゞ、今回はHDEHPの場合は200~400 meshの珪藻土を用い、TPOの場合は前回同様100~150 meshのものを使った。カラムも前回より小さい3mmφ×7cmのものを主に使用した。

希土類元素とAmの分離; トレーサ量のAm, Pm, Euと。カラムの交換容量の約10%に当る1mgのSmと、0.1~0.3N硝酸溶液からカラムに吸着させ、0.3N硝酸でAmを溶離した後、0.5N硝酸でPm, Sm, Euを順次溶離する。Amはこれら希土類元素から充分よく分離される。一般にこの方法による隣合う希土類元素の分離係数は5と云われるが、このような実験条件では分離係数約2でやゝ小さいが、相互分離に支障を来すことはない。La 5mg, Pm 1mgに共沈したトレーサ量のAm, Pmを0.15N硝酸溶液としてカラムにつけ、0.3N硝酸でLa, Am, Pmを、0.5N硝酸でPmを溶離する。AmはPmと重なり分離できないが、Laからは分離される。TPOを用いた系でも、La 5mgに共沈させたAmは、0.25N硝酸でLaから分離できる。また、0.25N HNO₃-2.75M NH₄NO₃ によつてAmとEuも分離できる。2ヶ月間の実験データの中から選出した同一条件におけるAmの溶出位置を次表に示す。

照射NdからPmの分離; 約7mgの硝酸ネオジムをGRR-1で2時間照射し、約20時間放置して^{149,151}Ndを減衰させてから0.4N硝酸溶液として、HDEHP-珪藻土のカラムにつけ、更に0.4N硝酸でカラムを洗つて¹⁴⁹Ndから^{149,151}Pmを分離した。それを減衰曲線、γスペクトルを測定し、放射化学的にはよく分離されていることを確めた。

照射Amの精製; ²⁴¹Amを中性子照射し、^{241,242}Amのγスペクトルを測定する際、Amを精製するためHDEHP逆相クロマトグラフィを用いた。

溶出位置	条 件
2.2 ml	流速
2.1	0.15 ml / cm ² · min.
2.8	溶離剤 0.3N硝酸
2.2	カラム HDEHP
3.0	3mmφ × 7cm

日本原子力研究所

上野 馨, 〇屋 三千男

リン酸トリブチル (TBP) やトリ-*n*-ブチルホスフィンオキシド (TPO) は、それぞれ金属、非金属イオンの溶媒抽出用試薬として広く利用されているリン化合物である。これらの試薬は抽出剤としての利用のほか、最近では逡相フロマトグラフィにも利用され、核分裂生成物や希土類元素などの相互分離の研究が進められている。ここでは、これらの試薬によるジルコニウム - ハフニウムの逡相フロマトグラフィ分離を試み、分離条件を調べた。

ジフロロ・ジメチル・シランで前処理した 80~100メッシュのセライト (保持体) と 10% TBP, 5 および 10% TPO キシレン溶液と重量比で、セライト 2 : 試薬溶液 1 の割合で秤り取る。この試薬溶液に相当量のアセトンを加え、セライトに試薬が均一につくようにしたのち、かきませ 1 日放置する。その後、水を加え湯浴上でしばらく加熱し強にかきませセライトが水に沈むようにする。このようにして試薬処理を終ったセライトを水中に貯え、実験に使用する。セライト層と水層の間のジルコニウムおよびハフニウムの分配比は、次のようにして求めた。すなわち水処理をしたセライトをよく水洗したのち、風乾しその 500mg を秤り取り有栓メスシリンダーに入れる。つぎに分配比を求める溶液の酸と同じ濃度の酸で実験をおこなう 24 時間前に振り合わせる。この酸を実験の前に取替え酸の量を 5ml とし、新たに ^{95}Nb を分離した ^{95}Zr および ^{181}Hf をそれぞれのシリンダーに一定量加え、10, 30 および 60 分間振りませ溶液の 1ml を取り放射能を測定する。1g セライト層の放射能を 1ml 溶液の放射能で割って両層間の分配比を算出した。TBP - セライト系では ^{95}Zr および ^{181}Hf の分配比は 7N 塩酸以上で急に上昇し 7~8N 塩酸における ^{95}Zr および ^{181}Hf の分配比の比 (分離係数) は約 4 で、TPO - セライト系では塩酸の濃度が 1~3N の範囲で約 2.5 であることがわかった。つぎにカラムを用いて塩酸溶液中の ^{95}Zr および ^{181}Hf の TBP - セライトおよび 10% TPO - セライトへの挙動を調べた。TBP - セライト系では 6~7.25N 塩酸では、 ^{181}Hf は比較的容易に溶離され、一方 ^{95}Zr は 7.25N 塩酸ですでに溶離がみづかしのことがわかった。TPO - セライト系では、1~1.5N 塩酸で上記のような溶離の関係が得られた。これらの結果よりジルコニウム - ハフニウムの両元素の分離が比較的簡単にしかも迅速にできることがわかった。

1A12

Tetraphenylarsonium Chloride によるルテニウム酸根の抽出

近畿大 研, 広大理
阪大工

○ 原田 武夫
品川 睦明

山本 勇 麓

ルテニウム化合物は+1~8の原子価をもち、錯生成、重合など化学的挙動が複雑である。焦点クロマトグラフにも複雑な焦点線を現わす。ホーラログラフ法その他の研究もなされているが、ここでは ^{103}Ru をトレーサーとして用い、ルテニウム酸根 RuO_4^{2-} のtetraphenylarsonium chloride(以下TPACと略称する)とクロロホルムとによる抽出について報告する。0.1M- RuCl_3 溶液は市販の三塩化ルテニウム(Ru(III) 及び Ru(IV) も含む)を0.1N-HClに溶解して調製し、濃度はGrendeninの方法に従って、金属マグネシウムで還元し、金属ルテニウムとして秤量して求めた。 RCC の $^{103}\text{RuCl}_3$ に担体として0.1M- RuCl_3 を混合して、約0.1 $\mu\text{C}/\text{ml}$ の ^{103}Ru 、0.1M- RuCl_3 および0.1N-HClを含む溶液をつくり、その溶液1mlをとり、12N-NaOH 0.5mlを加えてアルカリ性にし、5%NaClO 0.5mlによって酸化するか、または RuCl_3 をアルカリよりゆして RuO_4^{2-} の赤褐色の溶液をつくつた。[この溶液の吸収スペクトルはLarson(1959)の値、最大465m μ と一致した]。pHを1~12に整え、水で9mlにすめ、0.1%TPAC水溶液1mlとクロロホルム10mlとによって1~2分間抽出し、ウエル型5in. x 5in.中のNaI(Tl)結晶を備えたシンチレーション計数器を用いて計数した。

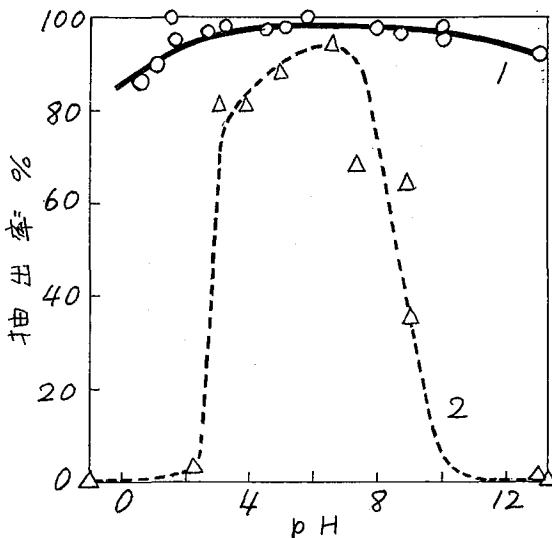


Fig. 1. TPACによる RuO_4^{2-} の抽出
1. $\text{RuO}_4^{2-} + \text{TPAC} + \text{CHCl}_3$
2. $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CHCl}_3$

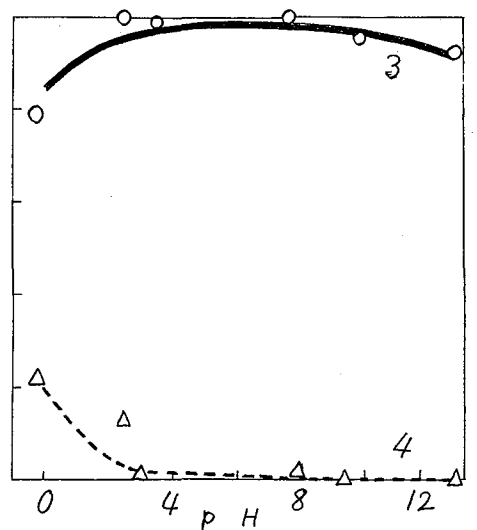


Fig. 2 TPACによる RuO_4^{2-} の抽出
に対する NH_4^+ の妨害
3. $\text{RuO}_4^{2-} + \text{TPAC} + \text{CHCl}_3 + \text{PO}_4^{3-}$
4. $\text{RuO}_4^{2-} + \text{TPAC} + \text{CHCl}_3 + \text{NH}_4^+$

抽出率はpH 2~10において95%以上であつた。ふりませの時間は1~2分の短時間が適当であつて、10~30分になると一部が逆抽出されて抽出率が低くなる。抽出された化合物が安定でない事が分かる。比較のためにTPACを加えず、ルテニウム酸をクロロホルムのみによつて抽出すると、抽出pH範囲も狭く、pH 3~7の間で80%以上の抽出率を示す。酸化を行わぬ場合、すなわち担体を含む 10^3RuCl_3 をTPACとクロロホルムによつて抽出した時は、抽出率は2%以下であつた。ルテニウム酸塩のTPACによる抽出において、緩衝溶液として酢酸ナトリウムは有効であつた。リン酸ナトリウムの存在は抽出率の数値には影響しなかつたが、還元され易くなり、特にpH 8以上のアルカリ性において黒色を呈した。アモニウム塩は RuO_4^- のTPACによる抽出の全pH領域において好ける。またTPACによつて抽出した後、還元剤—ヒドロキシルアミン塩酸塩または亜硫酸—によつて逆抽出される。

日本原子力研究所

石原健彦 ○古牧睦英

I 目的

演者らはこれまで、トリウム系燃料を再処理する際の核分裂生成物、およびトリウム、プロトアクチニウム等のアミン溶媒による抽出挙動について検討してきた。その際、アミンの金属硝酸塩の溶解度を増す目的でしばしば長鎖アルコールが加えられるが、一方それらアルコールには、例えば Di iso butyl carbinol, Di iso propyl carbinol 等のようにプロトアクチニウムの優れた抽出剤として知られているものがあり、アミンにアルコールを添加した際のプロトアクチニウムの分配挙動を知るために若干の実験を行なったのでその結果をここに報告する。

II 実験

使用したアミンは主として Tri octyl amine (TOA) であり、アルコールとしては n-Butyl alcohol, n-Amyl alcohol, n-Hexyl alcohol, n-Heptyl alcohol, n-Octyl alcohol, n-Nonyl alcohol, n-Decyl alcohol, n-Dodecyl alcohol (n-Lauryl alcohol, LA と略) を用い、希釈溶媒には主にクロシン (K と略) を用いた。プロトアクチニウム-233 は JRR-1 にて照射した硝酸トリウムから分離し、硝酸溶液中に貯蔵し、ほぼ 1 ヶ月以内で使用するようにいたし、その放射能純度は γ 線スペクトルと半減期の測定によつて確かめた。

実験操作はポリエチレン棒状瓶を用いバッチ法により 1~2 時間放置後 ($26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$) 主に分配平衡値を求めた。

III 結果

クロシン希釈のラウリルアルコールによる各種硝酸濃度の硝酸の抽出実験において、硝酸溶液と接触振盪している時間、平衡に達するまでに要する時間等を検討した結果、振盪時間による差はほとんどなく、放置時間についても種々濃度の硝酸溶液においてほぼ 1 時間以上であれば充分であることを確認した。

ラウリルアルコール/クロシン溶媒 (LA/K) と種々の硝酸濃度におけるプロトアクチニウムの分配挙動を調べると、1~6N にかけてほぼ勾配 1.1~1.8 と連続的に変る直線関係が得られ、酸濃度が大きい程その分配値は大きくなる。また 0.5N 以下、10N 以上の濃度では信頼性ある値は得られ難かつた。酸濃度 3N 附近の 5% LA/K ではプロトアクチニウムの分配値が非常に小さいこともわかつた。

つぎに TOA/K 溶媒に対し酸濃度を増すと、ほぼ 7N 前後に Pa の分配平衡値の極大があり、3N 附近の酸濃度では小さな値である。また溶媒中のアミン濃度を变化させると、約 2% 以上ではオ 3 相ができる、それ以下では Pa の分配比の勾配は約 1.4 の直線を示す。これらのことはそれぞれプロトアクチニウム：アミンまたはアルコールの比が 1~2 の割合で結合するためと考えられる。

クロシンで種々の濃度に希釈したラウリルアルコール溶液中に、5Vol% の Tri octyl amine (TOA) を混合した溶媒を用い、同様にしてプロトアクチニウムの挙動を調べると、個々の成分の分配値の

単なる加値よりもはるかに大きな分配値が得られることがわかった。なお、3級アミン5%の場合ラウリルアルコールがクロシン中1~2%以下であると才3相が現われた。

一方5%ラウリルアルコール/クロシン中に種々TOAアミン濃度を变化させると、8%TOA/5%LA/K附近に分配値の極大が現われる。これら大きな分配値は、クロシン中でアルコールとアミン間に何んらかの相互作用が働きそれが新たにプロトアクチニウムの抽出に影響を与えていると考えられる。なお、ラウリルアルコールについて云えば、混合するアミンの抽出能力は3級、2級、1級の順に小さくなる。

ラウリルアルコール以外に、種々の1級直鎖アルコールを加えると、ヘキシルアルコールで混合した場合にプロトアクチニウムの分配値は極大を示し、アルコールの炭素数が増加するにつれて漸次減少していくことがわかった。これらの場合の体積変化をしらべてみたがほとんど無視出来る程であった。

希釈剤の影響をみるため、5%TOA/5%Octyl alcohol/diluents-3N HNO₃系において、希釈剤13種につきしらべてみたが、多くはクロシン程度の分配値を示したなかで、クロロホルムの場合に小さく、ニトロベンゼンでは異常に大きな値を示すことがわかった。

Solvents		Diluents	Kd(Pa)	Alcohols		Diluent	Kd(Pa)
5%	Cyclohexyl di lauryl amine	Kerosene	0.35	5%	Butyl alcohol	Kero- sene	0.0045
	Tri octyl amine		0.17		Amyl alcohol		0.09
	Amberlite LA-1		0.02		Hexyl alcohol		0.25
	Amberlite LA-2		0.01		Heptyl alcohol		0.15
	Primene JM-T		0.003		Octyl alcohol		0.12
					Nonyl alcohol		0.1
					Decyl alcohol		0.09
					Dodecyl alcohol		0.076
5%	Cyclohexyl di lauryl amine	5% Lauryl alcohol /Kerosene	13.4		at 3N HNO ₃ (25°C±1°)		
	Tri octyl amine		7.5				
	Amberlite LA-1		3				
	Amberlite LA-2		0.8				
	Primene JM-T		0.25				

東工試 ○佐藤太一・西崎 誠・山田勝道

I. 目的

演者らは既に Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (DEHPA) による硫酸および硝酸溶液からのウランの抽出実験を行ない、それらの研究結果の一部を発表した。¹⁻³⁾ 本報告はさらに引続き DEHPA によるウラン-塩酸系の抽出に対して検討した結果を発表する。

II. 実験

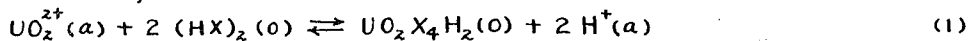
ケロシンを希釈剤とした DEHPA 溶液により塩酸溶液からのウランの抽出を行ない、塩酸濃度、ウラン濃度、抽出温度などの分配平衡値に及ぼす影響を調べた。そして希釈剤の相違による抽出効果に及ぼす影響を調べ、また Tri-n-butyl phosphate (TBP) の協同効果^{3,4)}につき検討を加えた。

III. 結果

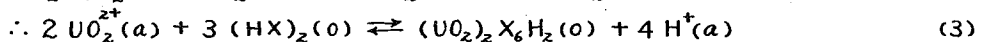
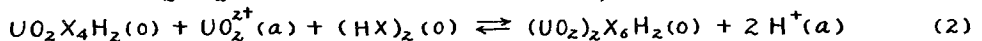
a) 塩酸濃度、DEHPA 濃度およびウラン濃度の影響

DEHPA によるウランの抽出効果は水溶液の塩酸濃度の増加に従って著しく減少するが、塩酸濃度が約 6 M 以上ではウランの分配平衡値はあまり変化しない。

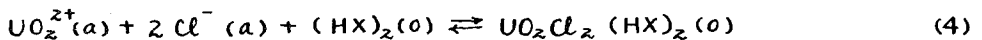
そして分配平衡値の DEHPA 濃度に対する依存性および有機相中に抽出されるウラン濃度と水溶液相中のウラン濃度との関係を調べた。その結果 DEHPA による塩酸溶液からのウランの抽出は、一般に



のようなイオン交換反応¹⁻⁴⁾ (ただし (a) および (o) はそれぞれ水溶液相および有機相を示し、 $\text{X} = (\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2$ である。) により行われるが、ウラン濃度が高い場合には



の polymeric U(VI)-DEHPA complex の生成に基づく反応により支配されるものと思われた。そのうえ塩酸濃度が高い場合には、DEHPA-ウラン-硝酸系²⁾におけると同様に



の溶媒和反応が随伴すると考えられる。

b) 抽出温度の影響

分配係数の抽出温度に対する依存性を調べた結果、抽出温度が上昇するに従って分配係数は低下することがわかった。なお測定結果より抽出平衡の反応熱が求められ、生成する錯化合物の結合エネルギーが推定された。

c) 希釈剤の影響

種々希釈剤を変えDEHPAによるウランの抽出能力を比較した。その結果を例示すると表1表のようであり、希釈剤の種類により抽出能力は大きく左右されることがわかる。

表 1 表

希釈剤	抽出率(%)	希釈剤	抽出率(%)
ケロシン	88.5	クロルベンゼン	69.9
ニトロベンゼン	85.0	ベンゼン	68.9
四塩化炭素	74.9	クロロホルム	43.2

d) TBPの協同効果

DEHPAにTBPを共存させた場合、塩酸溶液からのウランの抽出能力は著しく増大されるが、その協同効果の作用はウラン-硫酸系^{1,3)}の場合のそれに著しく類似していることが明らかになった。

文 献

- 1) T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 699 (1962).
- 2) T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 109 (1963).
- 3) T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 311 (1964); 佐藤, 才7回放射化学討論会講演要旨集, p.17 (1963).
- 4) E. g., C. A. Blake, Jr., C. F. Baes, Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman and J. C. White, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 28, p. 289, United Nations (1958).

京大化研

重松恒信 田伏正之 松井正和

1. しゅう酸カルシウムによる共沈殿は稀薄溶液から稀土類元素、スカンジウム、ストロンチウムなどのイオンを分離濃縮するのに利用される。これらの元素がしゅう酸カルシウムに対してどのような挙動を有するか興味のある問題である。共沈殿には2つの理論的な系があり、その一つ均一分布則と呼ばれるものは溶液-固相間に真の化学平衡が成立しているとして仮定したものであり、もう一つの対数分布則は固体表面と溶液の間に化学平衡が成立するとして求めたものである。分布係数に対して種々の因子が影響を与えると考えられるが、その真に関する研究はあまり進んでいない。著者らはジメチルしゅう酸を用いて均一溶液からしゅう酸カルシウムを沈殿させ、その際 pH、酢酸の濃度、イオン濃度などを変化させ、主として稀土類元素 (R.E.) の共沈殿挙動を検討した。

2. 実験方法の一例は次の通りである。Ca²⁺ 0.2M、R.E. 10⁻⁴M、酢酸 (またはぎ酸) 緩衝液 1M、pH調整に用いる NaOH、ジメチルしゅう酸 0.1M からなる 200ml の溶液をエrlenmeyer フラスコにとり、恒温槽に入れる。フラスコには蒸発を防ぐために冷却管をつけ、また過飽和状態をさけるためにかきませ器をつける。適当な時間ごとにガラスフィルターを通して正確に 2ml の上澄液をとり、放射能測定により溶液中の微量成分の量を測定する。さらにその溶液を塩酸で洗いだし、過塩素酸で充分灰化後 EBT を指示薬として、EDTA-Mg を含む EDTA 溶液で滴定し Ca²⁺ の量を求める。これらの値より均一分布係数 D、および対数分布係数 λ を計算した。追跡子として Sr-89, Sc-46, Y-91, Ce-144, Eu-152, Lu-177, などを使用した。

3. 3-1 稀土類元素はしゅう酸カルシウムに対して対数分布則に従い共沈殿する——Ce³⁺, Eu³⁺, Y³⁺ および Lu³⁺ についてしゅう酸カルシウムに対する分布を諸条件のもとで実験したところ、分布係数が変化する場合も含めすべて対数分布則に従う。しかし Sc³⁺ は R.E. と少し異った挙動をしめす。すなわち pH が低い場合は λ が一定になるが、pH が高くなるにつれて次第に対数分布則に従わなくなり、また沈殿の速度の影響も与える。Sr²⁺ はいずれの分布則にも従わず不可解な共沈挙動をしめす。

3-2 分布係数にもっとも影響を与える因子は共存するイオンによる錯生成と考えられる——R.E.-Ca 系の共沈殿は溶液の pH によって変化する。例えば Ce(III)-Ca 系の場合、酢酸 1M 溶液より共沈殿すると pH が 4.90, 4.42, 4.08 と減少するにつれて対数分布係数は約 13, 15, 17 と増え、ぎ酸 1M 溶液でも pH が 4.06, 3.50, 2.92 と低くなるにつれて λ は約 40, 50, 75 と増加する。同様に酢酸濃度による影響も著しい。例えば Lu-Ca 系において pH 4.50 で共沈殿した場合、酢酸濃度が 2M, 1M, 0.5M と減少するにつれて λ は約 8, 22, 60 と増加する。しかし共存するイオンの濃度による影響はあまり大きくない。すなわち前述の 0.5M

酢酸 pH 4.50 の溶液からの入は約 60 であるが、(イオン濃度は大体 0.7N) NaCl をそれぞれ 1M, 2M になるように加えた場合も殆んど同じ値をしめす。ジメチルシウ酸の量を変えて沈殿速度を変化させたがその影響は殆んどなく、また R.E. の濃度による影響も検討した濃度範囲では殆んど認められぬ。これらの事実から R.E.-Ca 系で入に最も大きな影響を与えるのは緩衝溶液として用いた有機酸イオンの濃度であり、その錯生成による影響と考えるのが妥当である。すなわち溶液の pH が低くなるにつれて、あるいは有機酸の濃度が低くなるにつれて溶液中に存在する R.E. (および Ca) の錯イオンの量は減少する。その傾向は 3 価である R.E. の方が Ca より大きく、したがって入が大になると考えられる。硝酸の場合と酢酸とでは入の値に明らかに差異が認められ、このような錯イオンの種類による共沈殿の差も興味のある問題である。Sc-Ca 系は R.E. にくらべ少し違っており、固体内での Sc は R.E. より不安定である。

3-3 Ce^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} の順に対数分布係数は増加する——同一液性の溶液から R.E. イオンを共沈殿し、入の値を比較した。その結果は次の通りである。pH 3.50 (硝酸 1M 溶液) Ce^{3+} : 約 50, Eu^{3+} : 約 85, Lu^{3+} : 160 (?) pH 4.50 (酢酸 1M 溶液) Ce^{3+} : 約 15, Eu^{3+} : 約 18, Lu^{3+} : 約 22 Y^{3+} は Eu^{3+} に近い値を示すが、 Sc^{3+} は他元素にくらべかなり低い値となる。 Sc^{3+} は Ca^{2+} にくらべてかなりイオン半径が小さいため、シウ酸カルシウムの固体の中では不安定な挙動をしめすと考えられる。 Y^{3+} を含む稀土類元素はイオン半径が Ca^{2+} に近いため、これらの元素の塩基性の強弱と相関性をもつのかも知れない。

演者らは、さきにタンクステン、ルテニウム、レニウムなどの原子価並びに pH と水酸化オニ鉄への共沈の関係を調らへ、微量放射性核種の分離濃縮の基礎的検討を行なってきた。ところで今回はテクネチウムについて水酸化オニ鉄にたいする共沈の挙動を検討した。

試料： 実験に用いたテクネチウムは Tc^{95m} 、 Tc^{96m} および Tc^{99} である。 Tc^{95m} 、 Tc^{96m} は京都大学化学研究所サイクロトロンにより $Mo(p, n)Tc$ 反応により製造し、ピリジンによる抽出法および陽イオン交換樹脂によるイオン交換法により Mo より分離、精製し最終的に $NaTcO_4$ の水溶液として用いた。 Tc^{99} は Radiochemical Center Amersham より購入したもので化学形は NH_4TcO_4 の水溶液であった。

装置： 放射能の測定には、大阪電液製 GM 計数管、メトロ電機製 GM 計数管を用いた。その他、島津製 RS-20 型自記光電分光光度計、柳本製作所製 PB-105 型ポラログラフなどを使用した。

実験法： 塩化オニ鉄あるいは硫酸オニ鉄の水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液をビュレットにより滴下し、中性近傍で水酸化オニ鉄を生成させ、同時に pH を調節した。上記の溶液に、あらかじめ pH を調節したテクネチウムの原液を加え、必要に応じて各種酸化剤あるいは還元剤を加え、一定の容量にした。pH 調節に際しては、緩衝溶液を用いた場合もあり、用いなかった場合もあるが、イオン強度は 0.1 とした。上澄液をピペットで取り放射能を測定し、さらに沈殿をロ別しその放射能を測定して共沈率を求めた。

結果： 酸化剤たとえば、臭素水を加えると、テクネチウムは、すべての pH 領域においてほとんど共沈しない。一方、レニウムは ReO_4^- として水溶液中でまわめて安定であり、かついかなる pH においても水酸化オニ鉄に共沈しない。この事実から、テクネチウムは TcO_4^- として存在する場合には共沈しないと考えられる。

過テクネチウム酸の化学形で加えると、酸化剤が共存しない場合には、緩衝溶液を用いた場合にも、用いない場合にも、初期にはほとんど共沈しないが、放置すれば中性近傍で徐々に共沈しはじめ、45 時間の後には約 50% に達する。しかるに、酸性側およびアルカリ性側では、共沈率は約 25% にしか達しない。したがって酸化剤が共存しない場合には、トレース量の TcO_4^- は、徐々に還元されて、水酸化オニ鉄に共沈しやすい原子価たとえば TcO_2 になるものと考えられる。

還元剤を加えた場合には、目下検討中であるが、明らかに言えることは、硫酸オニ鉄の溶液より水酸化オニ鉄を沈殿した場合にはテクネチウムはほとんど 100% 共沈する。

原研

○ 滝本 雄一郎

山岸 滋

(1) ビスマスに中性子照射を行なうと $^{209}\text{Bi}(\alpha, \gamma)^{210}\text{Bi} \xrightarrow{5d} ^{210}\text{Po}$ の核反応により ^{210}Po を生成する。演者らはビスマスからポロニウムの分離法として融解塩抽出法の通用を試み、既に KCl-LiCl 共融混合物—金属ビスマス間のポロニウムの分配について報告した。この実験において融解塩中のポロニウムは極めて蒸発しやすく、その蒸発したガス状ポロニウムの固定の必要性が明らかとなった。

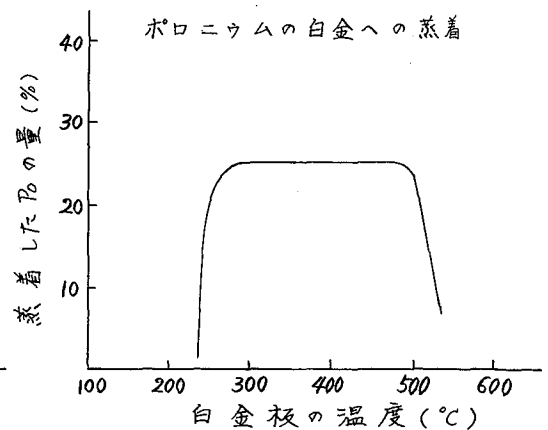
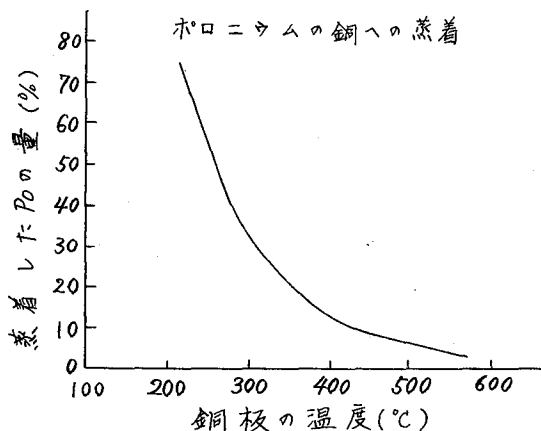
そこで今回は ^{210}Po のトレーサーを用い KCl-LiCl からの蒸発、蒸発したガス状ポロニウムの金属板上への固定、その固定時のポロニウムの化学形態などの検討を行なったので以下に報告する。

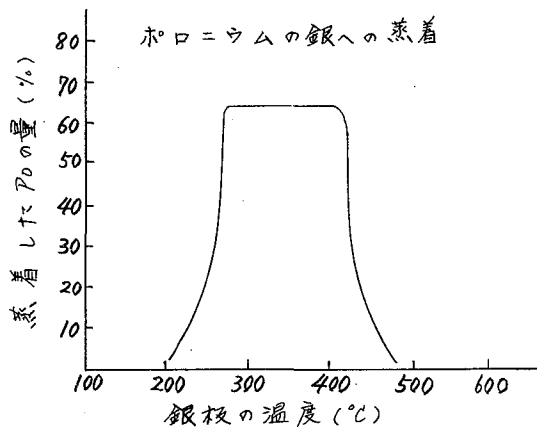
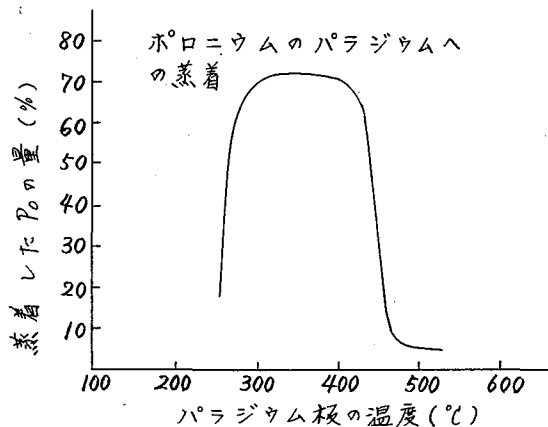
(2) 既知量の ^{210}Po を含んだ KCl-LiCl 共融混合物をアルゴン雰囲気中、種々温度に3時間保った後冷却し、塩の一部をサンプリングして ^{210}Po を定量することにより、ポロニウムの蒸発率を求めた。同時にこの融解塩の上部にあかれた金属板(種々温度に保持した銅、白金、パラジウム、銀板、 $\phi 20\text{mm}$ 円板状)に蒸着した ^{210}Po を測定し、ガス状になったポロニウムの金属板への蒸着率を求めた。

ポロニウムの定量はプロポーションナルカウンターによる α 測定により行なった。融解塩中のポロニウムは希硝酸に溶解した後銀板上に析出させ、 α 測定を行なった。

(3) KCl-LiCl 共融混合物からの ^{210}Po の蒸発は加熱時間3時間、アルゴン雰囲気では 400°C で96%、 450°C で99%程度である。

蒸発したポロニウムを金属板上に蒸着させる場合の温度と蒸着率との関係を銅、白金、パラジウム、銀板について実験した結果を図に示す。高温におけるポロニウムの蒸着量





の低下は一度金属板上に蒸着したホロニウムの金属板からの蒸発によると考えられる。銅以外の金属板の場合に低温においても蒸着量が減少しているが、この理由としては後述の様にホロニウムは単に塩化ホロニウムとして蒸着しているのではなく金属状ホロニウム（或は酸化ホロニウム）として蒸着するのであり、塩化ホロニウムから金属状ホロニウム（或は酸化ホロニウム）に変化するために或程度の温度が必要なのではないかと考える。

(4) ホロニウムを蒸着させた金属板はアルゴン気流中で種々温度に1時間加熱し、金属からの²¹⁰Poの蒸発率と温度との関係をもとめた。別に²¹⁰Poのトレーサー溶液から²¹⁰Poを析出させた金属板について同様の実験を行なった結果と比較した。両者の蒸発率-温度の関係は銅、銀については極めて類似した関係を示した。

またこれら金属板に蒸着させた²¹⁰Poは水や弱い酸に溶解しない。

これらのことから融解塩から蒸発したホロニウムは金属板上に単に塩化ホロニウムの形で蒸着しているのではなく、*Spontaneous*に析出させたホロニウムと同様な形で蒸着していると考えられる。したがって金属状ホロニウムとして或は酸化ホロニウムとして蒸着していると考えられる。

原 研

亀本 雄一郎 ○ 山 岸 滋

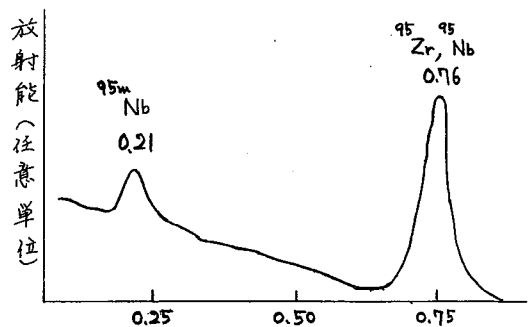
(1) 融解塩系における UO_2 からの FP の分離については、塩化物系について多くの研究がなされている。 UO_2 を塩化物系に溶解する方法は、融解塩中に UO_2 を分散させ、 $Cl_2 + O_2$, $Cl_2 + HCl$, $Cl_2 + CO$ などの混合ガスをスパージする方法がほとんどである。

演着らは、 UO_2 を硝酸アンモニウムを含む融解塩と加熱した場合、 UO_2 は硝酸アンモニウムと反応し容易に融解塩中に溶解することを見出した。この UO_2 の溶解法は塩化物系におけるガススパージ法に比較して低温かつ短時間で行える利点を持つと考えられる。そこで硝酸塩系において UO_2 より FP を分離することを試み、沈殿生成法、吸着法などによるいくつかの結果を得たので報告する。

(2) 用いた硝酸塩は、市販特級の硝酸アンモニウム、硝酸リチウム、硝酸カリウムであるが、これらは実験に用いる前に一たん融解し煮沸したのちデシケータ中で冷却、固化したものを使用した。実験はすべて空気雰囲気で行ない、融解塩の容器はすべてハリオガラス(硼硅酸ガラス)製のものを用いた。

(3) NH_4NO_3 系における $^{95}Zr-^{95}Nb$ のハリオガラスへの吸着：照射後約 200 日冷却して UO_2 100mg を 2g の硝酸アンモニウムに溶かし、 $180^\circ C$ に保った 50~100 メッシュのハリオガラスのカラム(8mmφ × 65mm)の上部にのせ、 $180^\circ C$ の硝酸アンモニウムでウランの色が流出しおわるまで洗い出した。このウランを含む部分に含まれる $^{95}Zr-^{95}Nb$ は全体の 20% 以下であり、80% 以上がカラムに吸着された。このカラムを、さらにシュウ酸を含む硝酸アンモニウムで洗うことにより、吸着されていた $^{95}Zr-^{95}Nb$ の ~100% が洗い出された。この部分の γ 線スペクトル(オ1図)は得られた $^{95}Zr-^{95}Nb$ が放射化学的にかなり純粋ものであることを示している。

(4) $LiNO_3-KNO_3$ 系における含ウラン塩の沈殿生成による分離：演着らは、 UO_2 とアルカリ硝酸塩と共に加熱した場合(アルカリ金属の種類によって温度は異なるが) UO_2 は硝酸塩と反応し、黄色ないし黄褐色の沈殿が生成することを見出した。この系の温度を反応温度以下に下げ硝酸アンモニウムを加えよるとこの沈殿は容易に溶解し、また昇温して硝酸アンモニウムを蒸発(分解を伴う)させると前記の沈殿が得られることを見出した。



γ線エネルギー (MeV)

オ1図：分離した $^{95}Zr-^{95}Nb$ の γ 線スペクトル

この沈殿生成の際のFPの除去率を調べた。

NH_4NO_3 1g - $LiNO_3$ 10g - KNO_3 10g の混合融解塩と、 UO_2 100mg とトレーサあるいは照射 UO_2 100mg とを反応容器中で加熱し、 $\sim 260^\circ C$ で UO_2 を溶かして黄色の透明な液にし、さらに $285 \sim 320^\circ C$ で加熱することにより硝酸アンモニウムを除去、含ウラン塩の沈殿をつくる。沈殿の生成前と生成後の上澄液の一部をそれぞれ採取し、また含ウラン塩を採取してそれぞれの放射能をγ線スペクトロメータで測定し、除去率を求めた結果をオ1表に示す。

(5) NH_4NO_3 系におけるシュウ酸カルシウムへの吸着：硝酸アンモニウム20gに ^{140}La , ^{147}Nd のトレーサあるいは照射 UO_2 を溶かしこみ一部を採取したのち、0.5gのシュウ酸カルシウムを加えて一度 $180^\circ C$ に放置し、上澄液を採取する。その後硝酸アンモニウムを冷却してかため、水で洗ってシュウ酸カルシウムを分離する。この三者の放射能をγ線スペクトロメータで測定し吸着率を求めた。その結果をオ2表に示す。

(6) 以上の結果より、FPのうち半減期の比較的長いCs, Sr, Zr-Nb, Ru-Rh, 希土類などのうち、Zr-Nbはハリオガラスへの吸着によりCs, Srは含ウラン塩の沈殿生成によりRu-Rhは硝酸塩中での加熱によりウラン部分からの分離が下りの除去率で行われることがわかった。

オ1表 含ウラン塩への共沈率

核種	担体量	含ウラン塩への共沈率	上澄液に残る率
Cs-137	carrier free	< 1 %	99 %
Sr-85	~ 3 mg	< 1 %	98 %
Nd-147	< 1 mg	< 1 %	100 %
Ce-144	carrier free	~ 100 %	~ 0 %
Ba-140	carrier free	< 15 %	85~100 %
La-140	carrier free	Ba-140より多い	
Ru-103	carrier free	< 5 %	< 5 %

オ2表 シュウ酸カルシウムへの吸着率

核種	担体量	CaC ₂ O ₄ への吸着率	上澄液に残る率
La-140	0.1 ~ 1 mg	> 84 %	9 %
Nd-147	0.1 ~ 1 mg	82 %	18 %
Ce-144	carrier free (ウランを含む)	20 ~ 30 %	70 ~ 80 %

〔目的〕 極低濃度における物質の挙動の異常性については既にいくつかの事例が報告されている。所謂無担体の放射性同位体を取扱うに際して、これらの異常性についての基礎知識を知ることは極めて重要である。我々は、極低濃度の物質を取扱う際の技術的問題を検討すると共に、異常性を出来る限り定量的に記述することを目的として研究を始めた。今回は主として遠心分離によりユーロピウムの溶存状態を検討した。遠心分離は他の因子に比較的妨げられずに粒子の大きさを反映させることが出来る。又、極低濃度の物質を検出する方法としては放射能にたよる必要はないが、放射線自身が及ぼす影響の有無については現在のところ確證がない。我々は、適当な半減期の無担体放射性同位体があり、且天然に存在する非放射性同位体の放射化断面積の大きい元素としてユーロピウムを選んだ。

〔方法〕 (a) 使用した水は、パイレックスガラス製の蒸溜器で1回、石英製蒸溜器で2回蒸留した後、24000 rpmの遠心分離器で1時間遠心分離した。全ての試薬も同様に遠心分離した後に用いた。チンダル光を利用した検査によれば(市販の微粒子記録測定装置)、水中の不溶性成分の量は遠心分離により効果的に減少するが完全ではない。水の精製に関しては更に改良の必要がある。塵埃の混入を防ぐために実験室の換気は停止した。又、実験室内で強酸および濃アンモニアの使用を避けた。

(b) 非放射性ユーロピウムの $10^{-10} \sim 10^{-8}$ M溶液をNaOHならびにNH₄OHによりpHを調整し、遠心分離(16000 rpm, 1時間)した後、上澄一定量を濾紙にしみ込ませて乾燥し、JRR-1またはJRR-2の気送管で中性子照射して放射化し、生じた¹⁵²Eu(半減期9.2h)を²⁴Naその他から化学分離してその放射能を測定して遠沈率を計算した。

(c) JRR-2で4サイクル中性子照射した¹⁵⁴Sm₂O₃から¹⁵⁵Euをイオン交換分離し、この¹⁵⁵Eu(半減期1.7Y)をトレーサーとして、これに非放射性ユーロピウム $10^{-10} \sim 10^{-8}$ M溶液を加えてNaOHでpHを調整し、恒温遠心分離(24000 rpm, 1時間)した後上澄一定量を採って放射能を測定し遠沈率を測定した。

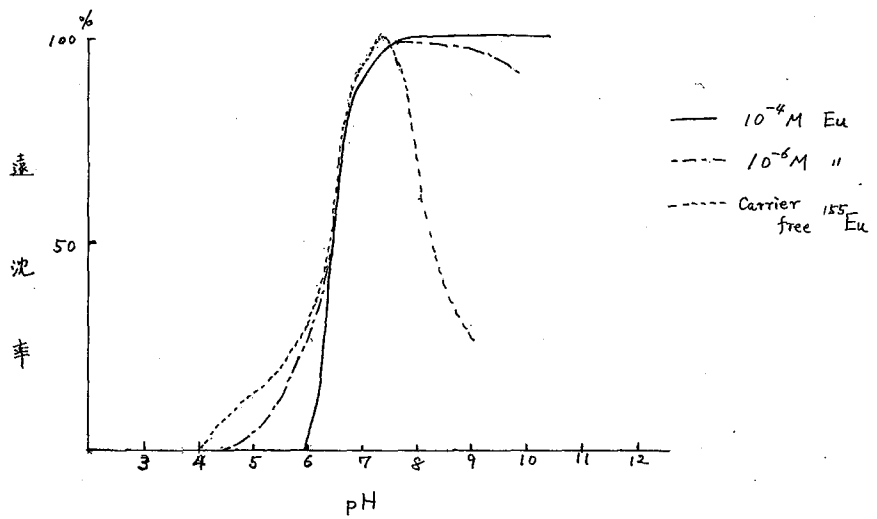
〔結果〕 (1) ユーロピウムの遠沈曲線(遠沈率—pH)の立ち上りpHはユーロピウム濃度が減少する程低い方へ移動する。これは、溶解度積一定の法則から見掛け上外れるものであり、又、イットリウム、セリウム等についての報告とも一致する。

(2) 極低濃度ユーロピウムの場合、pHが6.5~7.5で遠沈率は100%に近くなるが、これ以上のpHでは次第に遠沈率が減少する。この傾向は 10^{-8} Mでは全くみられないが、ユーロピウム濃度の減少する程大きくなり、無担体の場合(10^{-11} M)には、pH 10

で僅か20%しか沈降しない(図参照), この現象はマクロ量の水酸化ユーロピウム の沈降の知識からは予測出来ないものである。pH 9.5で無担体ユーロピウム の遠沈率は、回転数と共に増加するので、ユーロピウム を含む粒子の細分化がこの現象をもたらすものと考えられる。

(3) 非放射性同位体と放射性同位体の間の挙動の差は、この実験では認められなかった。

(4) その他、共存イオンの影響、温度効果などについても報告する。



放射医 研

○河村正一, 伊沢正実, 松下恵己

検 査

シリカゲルに TTA を加えたプレートおよび、シリカゲルのプレートをつかって、これらのプレートに対する放射性核種の挙動をしらべた。試料は主として核分裂生成物および誘導放射性核種とえらび、担体 $0.0\mu\text{M}$ と加えたもの、担体を加えないものについて実験をおこなった。プレートに用いたガラス板は長さ 20cm 、巾 5cm で、展開槽は、よこ型（角型）で内側の周辺および底面に、ろ紙をしま、上昇法で展開した。

1. TTA を含むプレートを使用するとき

TTA はよく用いられているキレート剤で、溶媒抽出法による分離の際に、広く利用されている。その多くは、液相で利用されていて、固相で利用されることは、ほとんどない。TTA を含んだプレートをつくり、放射性核種をスポットし、展開剤に浸し上昇させ、その挙動をしらべ、固相と液相のクロマトグラフ法による分離ができるかどうか、たしかめた。

a) 実 験

展開剤には 1M 酢酸にアンモニア水を加えて pH を調整したもの、および 1M エノクロル酢酸などもちいた。この実験を行なうには、先ず、使用できるような TTA を含むプレートを作ることが課題である。プレートの表面は平滑で、均一であり、クロマトグラフ的な効果をもち、薄層クロマトグラフ法の操作に、たえるような強度をもっていることが必要である。このような必要条件を備えたプレートを作るため、種々、検討した結果、つぎのような方法で作ったプレートを使用することにした。すなわち、Seiler の方法で精製したシリカゲル 23g に TTA 17g を加え、乳鉢でよく混合する。この混合物を、水 50cc 、でんぷん 10g の懸濁液に、少しずつ、よくふりまぜながら加える。これを、水平台上のプレート作成台においたガラス板上に、Applicator をつかって、 0.25mm の厚さで、ひきのばした。これを自然乾燥してもちいた。

b) 結 果

シリカゲルを加えないで、TTA と結合剤としての、でんぷんを加えたプレートも作つたが、強度の点で問題がある。シリカゲルを加えると強度がますのでよいように考えられる。このとき、加えたシリカゲルの分離効果におよぼす影響については検討中である。

ストロンチウムの R_f は、低い pH では約 0.7 であるが、展開液の pH をあげると下がるようである。セシウムの R_f は展開液の pH 2.3 から 6.3 の間では、ほとんど一定で約 0.7 であつた。亜鉛の R_f は展開液の pH 3 では、約 0.7 であつた。しかし展開液の pH 5 以上では原点にとどまる。コバルトは展開液の pH 1.6 では原点に一部とどまり tailing する。

しかし、展開液の pH 2 から 6 の範囲では原点にとどまるような傾向を示し、pH 5 以上では完全に動かない。ジルコニウムは展開液の pH 2.3 から 6.3 までの間では動かない。TTA と試料がキレート化合物を、つくるような条件で、プレートに、とどまるような傾向であると考えられる。このとき、キレート化合物の安定度定数が、 R_f 値に、なんらかの関係があるのではないかと考えられる。いずれの場合も、試料に担体を加えた場合と、加えない場合とでは、 R_f の値が、ほとんど変わらない。これらの結果から、セシウムとコバルト、ストロンチウムとコバルト、セシウムとジルコニウム、ストロンチウムとジルコニウム、ストロンチウムと亜鉛、セシウムと亜鉛などが相互分離できることがわかった。なお、ジルコニウムをシリカゲルと吸着剤として分離した結果を、つぎの 2, a) に示す。

2 シリカゲルのプレートを使用するとき

a) ジルコニウム-ニオブの分離

従来の蒸層クロマトグラフ法による分離は、ほとんど HF を展開剤にもちいているので取り扱いに不便である。したがって、HF を用いない展開剤で分離できるかどうか、たしかめた。

実験 シリカゲルのプレートは、Seiler の方法でメルク製シリカゲルを精製して用いた。その組成は、シリカゲル 40g、水 40cc、 CaCl_2 4g である。

結果

担体を加えないジルコニウム、ニオブは、展開剤として、^{12.5N}硝酸を使って分離できた。硝酸の濃度による分離のようすをしらべたところ、10N 以下では、うまく分離できなかった。なお、12.5N 硝酸でも、試料に担体を 0.01M 程度加えると分離できなかった。硝酸のかわりに塩酸をもちいたが分離できなかった。

b) ラジウム D, E, F の分離

RaD, E, F のペーパークロマトグラフ法による分離は、きわめて長時間を要する。^(24h)蒸層クロマトグラフ法で迅速に分離できるかどうかしらべた。

結果

n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール（あらかじめ 7N 硝酸リチウムと 2N 硝酸の溶液で飽和してある）を展開剤とした場合、1.5 時間程度で分離できた。

神奈川工試
原 研

○ 島津 康行
村上 悠紀雄

^{99}Mo より生成する $^{99\text{m}}\text{Tc}$ をキャリアフリーに分離することを目的として薄層クロマトグラフィーを応用した結果迅速簡便に目的を達しうることがわかった。

試料には精製した酸化モリブデンを原子炉にて熱中性子照射を行った。照射後、試料は0.1N NH_4OH 溶液に溶かし、およそ $\text{Mo } 5\text{mg/ml}$ になるように調製し、以下の実験に用いた。吸着剤は市販の薄層クロマトグラフィー用シリカゲル(Wakagel B5)を用い、これを約2倍量の水でぬりませ、ガラス板上にスプレッターを用いて均一な厚さ(250 μm)の薄膜をつくり、110 $^{\circ}\text{C}$ で1時間乾燥した。展開剤として各種溶媒—塩酸系—チオシアネート系その他を用いて検討したところ比較的よい結果を与えたのはアセトン、メタノール、エタノールをそれぞれ単独に用いた場合であった。これらにつきえられた各々の R_f 値及び、展開時間を示すところの通りである。

Developer	Developing time (min)	Front line (cm)	R_f	
			^{99}Mo	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
Acetone	30	11.8	0.04	0.98
Methanol	60	10.5	0.05	0.70
Ethanol	90	9.2	0.05	0.65

但し展開時の室温は32 $^{\circ}\text{C}$ である。

この中でアセトン展開は最もよい分離結果をうることが出来た。

R_f 値は展開分離した薄層板に鉛スリット(巾10mm、厚さ10mm)をあき、シンチレーションカウンタ($\text{NAI } 1 \times 1$)によりスキヤニングして、 ^{99}Mo と $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の γ 線を測定したところ下図の如きを得た。これより R_f 値をピークの位置より求めた結果両者がきれいに分離していることがみとめられる。更にこれをX線フィルム(Fuji 200)を用いてこの薄層につきオートラジオグラフを試みたところ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ はシャープな線状をしめし、 ^{99}Mo は原点を中心とした小さな円状でとまっておき、スキヤニングで得たピークとオートラジオグラフの像とはよい一致を示していた。

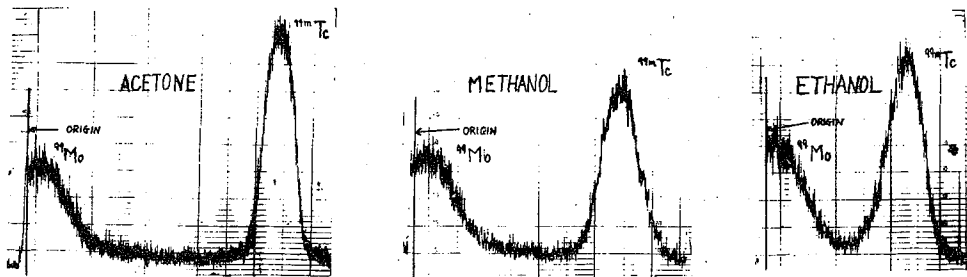
これらの位置が ^{99}Mo と $^{99\text{m}}\text{Tc}$ であることは次の如き方法により確認した。

(1)展開後プレート上の吸着剤をはがし、オートラジオグラフでしめされたそれぞれのフラクションをわけ、その半減期を測定したところ、 ^{99}Mo 66時間、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 6時間の文献値とよく一致した。

(2)ついでこれらの γ 線スペクトルをとり、その光電ピークの位置よりエネルギーをもとめたところ、文献値(0.140MeV)とよく一致した。

(3) ^{99m}Tc と ^{99}Mo との間には放射平衡の成立することを確認の一助として用いた ^{99}Mo のフラクシヨンの崩壊を170時間余り追い続け ^{99m}Tc を新たに生成して放射平衡の成立するのをみとめた極大となる時間は計算値22.8時間とよく一致した。

また分離した ^{99}Mo のオ線スペクトルをみていると、はじめ ^{99m}Tc の小さな光電ピークがみられるが、これは時間経過とともにそのピークの成長がみとめられる。これよりピークの高さと経過時間との関係を求め、これを尤=0に外挿するとき ^{99m}Tc の存在はまったくないことがわかった。すなわち ^{99}Mo のフラクシヨンは分離直後では ^{99m}Tc は全く残らばいといえる。かくして分離した ^{99}Mo はキャリアフリーである。これを得るには ^{99m}Tc のあるとみられる部分のシリカゲル吸着層をはがし、これを水で洗い渡すと100%水層に ^{99m}Tc はうつることがわかった。この際ラジオコロイドの生成はみられなかった。



日本原子力研究所

吉原賢二

1. 目的 ニッケル錯塩のホットアトム化学は従来あまり研究されていない。とくにニッケル錯塩において核反応あるいは嬗変によつてニッケルからコバルトが生成するさいのホットアトム効果は、昨年の放射化学討論会において演者らが報告した以外まったく研究例がない。(n, r) 反応のさいのホットアトム効果は一般にアニーリングのため親の化学形が増加する現象——親の化学形への強い指向性がみられるが、原子番号変化をとまなり過程ではアニーリングにさいして親の化学形への指向性というものはない。したがつて後者は前者に比べてもつと異質なアニーリング過程を示すかも知れない。両者の比較は非常に興味あることであり、重要なことでもあるが、今までほとんど研究されていなかつた。

ニッケルとコバルトは三つ組元素に属する性質の似通つた元素であるので、この意味から本研究では $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_2$ (X = Cl, Br, I, NO_2) における $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)$ ^{57}Co 反応あるいは $^{57}\text{Ni} \rightarrow ^{57}\text{Co}$ (β^+ およびEC) 嬗変の化学的効果をとらあげた。核反応によつて生成する ^{57}Co と嬗変によつて生成する ^{57}Co の化学的挙動の相違を比較し、さらにこれについてのアニーリングのさいの挙動を(n, r) 反応によつて生じる ^{60}Co 反応原子のそれと比較した。

2. 方法 ニッケル錯塩 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_2$ (X = Cl, Br, I, NO_2) は文献による方法を用いて調製し濃アンモニア水中から再結晶した。 ^{57}Ni でラベルされた $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_2$ は、あらかじめ精製金属ニッケル粉末を20MeV直線加速器で照射し、(r, n) 反応によつて ^{57}Ni を作り、これより出発して上と同様な操作によつて錯塩を作つた。

r線の照射は直線加速器を用い、最大エネルギー20MeV、平均電流30 μA の条件で使用し、必要に応じて照射温度を-78°C

才I表 $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)$ ^{57}Co 反応の化学的効果

(ドライアイス), -196°C (液体窒素) に保つた。

生成した ^{57}Co の化学形はイオン交換法によつて決定された。照射した錯塩を0.1N塩酸に溶解し、H型の陽イオン交換樹脂ダイヤイオン交換カラム(10mm ϕ ×70mm)に通し、0.9MKCl+0.1MHCl, 2MHCl, 8MHCl, 12MHClの順に溶離した。これによつて Co^{2+} , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

ターゲット	照射条件	保存条件	アニーリング	Co^{2+}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	-79°C 30min	-79°C 15min		82.0%	4.4%	13.6%
	"	"	87°C 30min	53.8	23.7	21.7
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$	-196°C 30min	-196°C 15min		81.5	0.4	18.1
	"	室温 11d		84.2	0.3	15.5
	"	"	87°C 60min	58.6	28.4	13.0
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$	室温 30min	-79°C 3d		66.2	12.0	21.8
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_2$	-79°C 30min	-79°C 12d		73.6	~2	20.2

才II表 $^{57}\text{Ni} \rightarrow ^{57}\text{Co} (\beta^+, \text{EC})$ 変遷の化学的効果

試料	保存条件	アニーリング	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{X}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
$^*\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	-79°C 37d, air		66.9%	5.1%	27.2%
	-79°C 37d, air	87°C 60min	46.5	1.4	49.2
	-79°C 20d, Ar		65.7	1.6	31.6
	-79°C 21d, Ar	87°C 60min	51.6	1.2	45.2
	室温 37d		44.2	1.6	51.0
	-79°C 62d, air		80.5	~0	19.5
$^*\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$	-79°C 64d, air	87°C 60min	68.8	~0	30.4
	室温 60d		63.1	7.8	27.4

などが分離できた。

測定は ^{57}Co の γ 線を 20 チヤンネ
ル γ 線スペクトロメーターによつ
て測定した。

3. 結果 いろいろな化合物
について $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$ 反応によつ
て生じた ^{57}Co の化学形分布をしら
べた。その結果は才 I 表に示すと
おりである。低温照射直後の分布
はいずれの場合も $\text{Co}^{2+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$
> $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の順になり、ペン

タ成分は少量であることがわかる。熱によるアニーリングによつておもに増加する成分は
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ である。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ターゲットの場合は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ も増加しているが、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$
ターゲットの場合 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の成分はやや減少する傾向にある。室温で照射した $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ター
ゲットの場合かなりの放射線分解が起つているが、生成した ^{57}Co の相当の部分が $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$ とな
つていることが注目される。 $^{57}\text{Ni} \rightarrow ^{57}\text{Co} (\beta^+, \text{EC})$ 変遷についての化学的効果を研究した結果を才 II
表に示す。 ^{57}Ni でラベルした試料は表示する条件下で十分長く放置して、 ^{57}Ni をほぼ完全に ^{57}Co に
変遷させたものである。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ でも $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ でもアニーリングによつて増加する主成分
は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ である。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ では $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ の成分はアニーリングによつてむしろ減少す
る傾向がある。これらのことは核反応によつて生じた ^{57}Co の化学的行動といちじるしい対照をなし
ている。室温に放置した試料は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 成分がふえ、アニーリングと同様の効果を示す。

以上を総合すると、(r, p) 反応により生じた ^{57}Co についてアニーリングによつて増加する主な
成分は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ であり、変遷により生成する ^{57}Co についてアニーリングによつて増加する主な
成分は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ である。そこで(r, p) 反応のさいには反跳原子の周囲の fragmentation が大きく
アニーリングの過程は再成型となり、再結合の過程でペンタができるものが主流になることが推定
される。変遷のさいには反跳エネルギーそのものは小さく、反跳による fragmentation は少ないであ
らうから、変遷原子の電荷による周囲の electronic disturbance が化学結合に影響する。今の場合
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ からかなりの割合で $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ となることが考えられる。このさいのアニーリング反応は
electronic 型となり $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (水溶液中で不安定) が周囲の electronic defect に電子を放出して
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (水溶液中で安定) となることが推定される。このようにして核反応によつて生じた ^{57}Co
のアニーリング反応と、変遷によつて生じた ^{57}Co のアニーリング反応の傾向の差異が理解される。
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ 中で (r, p) 反応により生じた ^{57}Co のアニーリング反応を、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ 中で (n, r)
反応によつて生じた ^{60}Co のそれと比較すると、前者では主流をなすものはペンタアンミン成分の
増加であるのに対し、後者においてはヘキサアンミン成分の増加である。前者では親の化学形への
指向性がないのでこのような結果になつたものと考えられる。

理化学研究所

稲荷田 萬里子

1. 目的 テルル酸塩に中性子を照射したさいの (n, γ) 反応におけるホットアトム効果による放射性テルルの濃縮をしらべること、高比放射能のテルルのラジオアイソトープを調製するために意義のあることである。

テルル酸あるいはテルル酸ナトリウムに中性子を照射し、 (n, γ) 反応あるいは $(n, 2n)$ 反応における反跳効果による放射性テルルの酸化状態の分布をしらべ、濃縮係数を算出した。

2. 方法 テルル酸およびテルル酸ナトリウムをターゲットとして用い、何れも市販特級品を使用した。先づ、試料に JRR-2 で 2 時間中性子を照射し、0.3 N 塩酸、4 N 塩酸、1 N 酢酸、1 N 水酸化ナトリウム溶液および 1 N 炭酸ナトリウム溶液のそれぞれの溶液で溶解し、テルル(IV)とテルル(V)の分離を行ない、酸化状態の分布をしらべ濃縮をしらべた。また、15 時間中性子を照射して放置時間あるいは保存温度を変化して濃縮に対する影響をしらべた。

(n, γ) 反応により生成する放射性テルルの中には、 ^{125}Te が β 崩壊をして生ずる娘核種の ^{125}I が存在するので、先づ ^{125}I を除く必要がある。ターゲット溶液を 0.3 N の塩酸溶液として I⁻ として 1 mg の KI 溶液を担体として加え、過酸化水素水を加えて暫く静置して I⁻ を I₂ に酸化したのち、TBP により 2 回抽出すれば ^{125}I はほとんど完全に TBP 相に抽出され、Te(IV) と Te(V) は水相に残るので 2 相を分離したのち、水相をさらに 4 N の塩酸溶液に調節して TBP 抽出法による分離法で Te(IV) と Te(V) の分離を行なった。すなわち、^{母と娘核種}試料溶液を 4 N の塩酸溶液に調節して 20% TBP-ケロシン溶液を加えて 1 分振り混ぜる。2 回抽出をくり返し、2 相を分離する。Te(V) はほとんど完全に TBP 相に抽出され、Te(IV) は水相に残る。TBP 相中のテルルは 0.5 N の塩酸を加えて 2 回逆抽出をくり返せば Te(IV) は容易に定量的に水相に回収されるという分離法である。Te(IV) と Te(V) の各フラクションについて井戸型シンチレーションカウンタにより放射能を測定し、4 価のフラクションについてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる比色定量法により金属イオンを定量し、濃縮係数を算出した。

なお、テルル酸ナトリウムをターゲットにした場合は照射後 10 日間放置したのち ^{24}Na が減衰したのち分離を行なった。

また、理研のサイクロトロンにより速い中性子を照射して $(n, 2n)$ 反応による放射性テルルの濃縮についてしらべた。

3. 結果 ターゲットを 2 時間 JRR-1 原子炉 ($\sim 3 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で照射した場合、いろいろな溶液で溶解したが、0.3 N の塩酸で溶解したさいには 4 価のフラクションの放射能は 45.6 % で、濃縮係数は 137 倍であり、他の溶液に溶解した場合より、高い値を示した。15 時間照射して 0.3 N の塩酸に溶解したさいには、4 価のフラクションの放射能は同じく 45.5

%であるが、濃縮係数は 25×10^3 という高い値を示した。また、室温で放置した場合、液体要素を冷却した場合、あるいは 80°C で保存した場合について濃縮の影響を調べたが、 80°C に保温した場合にや、濃縮係数が減少した程度で、温度の影響は余りなかった。

また、テルルのフラクレーションについてγ線スペクトロメーターによるγ線スペクトルを測定した結果 ^{125}I の放射能はみとめられなかった。

高比放射能のアイソトープを調製するにはこの方法は操作が簡単でしかも高純度のRIが得られると有利だと考えられる。なお、 ^{126}Te 、あるいは ^{128}Te の濃縮安定同位元素を用いて中性子照射を行ない、この方法で濃縮すれば、 $^{129\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{129\text{m}}\text{Te}$ のえられるRIを調製することが可能である。

2A24 無機化合物における反跳アンチモン原子の原子価分布

静軟放射研* 清華**、神原富尚* 柏平伸幸* 柯炯輝**

1. 序論

アンチモン酸カリウムを熱中性子で照射した際に生ずる反跳アンチモン原子の retention については、T. Andersen & A. B. Knutsen¹⁾ および J. F. Facetti²⁾ によって研究されている。我々は市販のピロアンチモン酸カリウムおよび G. Brauer³⁾ の方法で合成したアンチモン酸カリウムを中性子照射して Sb(V) の retention 値をしらべ、結晶水と retention 値の間にある知見を得た。

2. 実験

2.1) 照射試料および照射

(A) 市販のピロアンチモン酸カリウムは試薬特級品を用いて、精製あるいは前処理することなしに中性子照射した。(B) G. Brauer の方法に準拠して次のように合成した。すなわち試薬特級三酸化アンチモンを水酸化カリウム溶液に溶かした後、過酸化水素を添加し 30~40 分間、約 60°C に保ちながら酸化を完了する。メタノールを加えて結晶を析出させ温浴上で乾固したものを照射した。

試料(A)(B)は JRR-2 により、 4×10^{13} neutrons·cm²·sec⁻¹ の中性子束で 5 分間照射した。

2.2) 化学操作および放射能測定

中性子照射した試料は、¹²⁵I
6M HCl に溶解した。しかし(A)は 6M HCl に溶けにくく溶解するのに数分間を要した。¹²⁴Sb(V)と¹²⁴Sb(III)の分離は、N. A. Bonner⁴⁾の方法に従って行った。すなわち 2.14M MgCl₂ の 6M HCl 溶液とイソプロピルエーテルを含む分液漏斗に試料と適当な担体を添加し十分に振盪して¹²⁴Sb(V)をイソプロピルエーテルで抽出した。

¹²⁴Sb(V)を含むイソプロピルエーテル相と¹²⁴Sb(III)を含む HCl 相とは、井戸型線用シンチレーターにて計数し、¹²⁴Sb(V)の retention 値を求めた。

3. 結果および考察

試料(A)および(B)について、¹²⁴Sb(V)の retention 値をしらべた結果は Table 1 に示すとおりであった。

ピロアンチモン酸カリウムは L. Pauling⁵⁾ によってすでに正アンチモン酸カリウムと同一物であることが指摘され、その化学式は $KSb(OH)_6 \cdot xH_2O$ であらわすことができる。 $KSb(OH)_6$ については、T. Andersen et al¹⁾ によって $70.1 \pm 1.2\%$ および J. F. Facetti²⁾ によって 70.9% と求められており、我々の実験結果に比べて低い retention 値を示している。

Table 1: Retention value

Sample (A)			Sample (B)		
$^{124}\text{Sb(III)}$ found (%)	$^{124}\text{Sb(V)}$ found (%)	Average (%)	$^{124}\text{Sb(III)}$ found (%)	$^{124}\text{Sb(V)}$ found (%)	Average (%)
12.6	87.4	86.8	15.0	85.0	85.2
13.6	86.4		14.6	85.4	
—	—	14.9	85.1		

この本実験との差異は結晶水の量のちがいにほとんどずくものと考えられる。

ピロアンチモン酸カリウムの組成式を上記の化学式を書きかえて、 $\text{KSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と仮定し、市販のピロアンチモン酸カリウムを分析し、カリウムとアンチモンを各々

硝酸コバルト塩および黒色硫化物として定量した結果から結晶水を推定してみると、大体 $n=4\sim 4.5$ となった。この値と T. Andersen らおよび J. F. Facetti の結果を用いて、Retention 値と結晶水との関係を図示すると Fig 1 のような直線関係を示すことが分った。

別に照射試料の一部をとって thermal annealing および γ線 annealing を行ったが、いずれについても retention 値に顕著な変化はみられなかつたので annealing 効果については更に検討中である。

文献

- 1) T. Andersen and A.B. Knutsen; J. Inorg. Nucl. Chem 23 191 (1961)
- 2) J.F. Facetti; J. Inorg. Nucl. Chem 25 759 (1963)
- 3) G. Brauer; Handbuch der preparativen Anorganischen Chemie pp 1255 Stuttgart (1954)
- 4) N.A. Bonner; J.A.C.S. 71 3909 (1949)
- 5) L. Pauling; J.A.C.S. 55 1895 (1933)

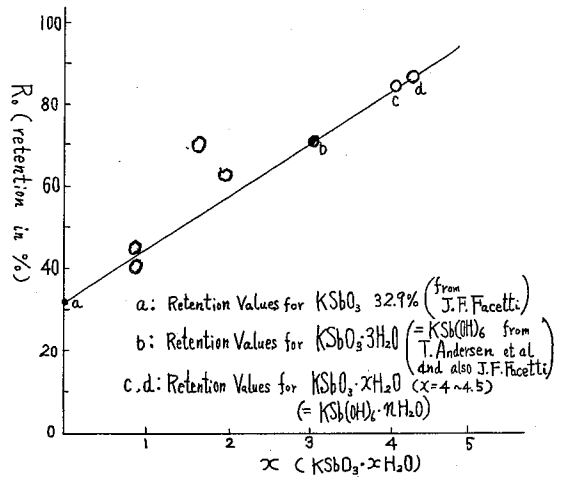


Fig 1: Variation of retention with the changes of amounts of crystal water

トリオキザレートクロム錯イオンを陰イオン交換樹脂に吸着させたものは、流動法による Szilard-Chalmers 反応を研究すべき典型的な対象のひとつである。前報¹⁾ではバッチ法について報告したので、今回はこの系に流動法を適用した場合について、照射位置は原子炉内のサーマルコラムに固定しまた照射時間も一定にして、主に収率および濃縮比におよぼす溶離液の組成および pH 等の影響に注目して実験をおこなった。

実験方法としては、このイオンの形にした精製済樹脂試料約 10 ml を自製のポリエチレン製コラムに取り、更に別に樹脂ベッド²⁾として酢酸形樹脂約 1 ml を小さいコラムに取ってこれらとを連結し、鉛シールド炉に収めこれをトリガ II 型原子炉のサーマルコラム内に挿入した。次にこれらコラムに連結してあったポリエチレン管を通して、所定の溶離液を一定流速 (2.1 ml/min) にて通しつゝ、原子炉出力を 100 kW (サーマルコラムでの熱中性束 $\sim 3 \times 10^{10}$ n/sec/cm²) に上昇させ、管の出口から溶離液を一定容積ずつフラクションコレクターに採取した。なお、一部の実験では、このときフラクションコレクターの前に HR 形樹脂約 5 ml を置き、溶液中にてきたクロムの陽イオン成分の大部分をこゝへ濃縮した。炉運転時間はすべて 2 時間とし、炉停止後は流速をや、早くして更に 1.5 ~ 2 時間溶離を続け、炉運転開始時から全体で約 600 ml の溶離液を採取した。溶離後、HR 部分に濃縮されたものは 6 N HCl 50 ml で溶離し、また又どの樹脂及びベッド樹脂に残ったものはおもにこのイオン形をみなして 1 N NH₄NO₃ (pH 1.0) で (250 ml) 溶離した。

得られた結果を才 1 表に示すが、これによると一般的に pH が低くなると Cr の陽イオン成分への収率が増加している。これはバッチ法における傾向と同一である。酢酸および硝酸を使用したとき、同一 pH ではバッチ法の場合よりも明らかに陽イオン成分への収率が増加していることがわかる。(バッチ法では陽イオン成分の収率の最大値は、硝酸による pH 2.0 で 42% であった。) 酢酸を溶離液としたときは pH よりむしろ酢酸濃度に依存する傾向があらわれた。しかし酢酸添加の場合でもかりに樹脂ベッドを置かなかつたときの全分離成分を考えるとその量ならびに pH 依存性は酢酸単の場合と似てくる。

濃縮比については、実験的困難さのため数値は多少不正確であるが、観察された最高値は約 1000 である。一般的傾向として、pH の増加と共に濃縮比は増加する様である。同じく陽イオン成分中でも、HR に吸着された成分の方が、HR を通りぬけた成分よりも同一実験では多少大きめに出現していることは興味がある。

¹⁾松浦, 泉水; オク回放射化学討論会, 於仙台; Y. Sensui and T. Matsuura, to be published.

Table 1. Results of Flow Method in $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{R}$

Run No.	Eluent		Yield of ^{51}Cr (%)		Enrichment factor of cationic species
	Concentration ^{a)}	pH	Original form	Cationic species	
1 ^{b)}	A.	3.70	58.6	41.4	1300
8	A.	3.70	68.1	31.9	890
2 ^{b)}	A.	3.15	48.9	51.1	510
7	A.	3.15	45.5	54.5	830
15	A.	3.00	47.3 (7.6) ^{c)}	52.7 [30.9] ^{d)}	870 [1200] ^{e)}
4 ^{b)}	A.	2.40	32.5	67.5	600
20	N.	4.00	86.1	13.9 [13.9] ^{d)}	[380] ^{e)}
18	N.	3.00	63.7	36.3 [34.0] ^{d)}	[940] ^{e)}
14	N.	2.89	72.8	27.2	730
9	N.	2.00	18.2	81.8 [20.2] ^{d)}	240
17	N.	2.00	19.9 (0.3) ^{c)}	80.1 [16.3] ^{d)}	330 [600] ^{e)}
21	O. $0.16 \times 10^{-2} \text{ M/l}$	3.70	78.4 (25.2) ^{c)}	21.6 [21.6] ^{d)}	[730] ^{e)}
19	O. $0.32 \times 10^{-2} \text{ M/l}$	3.43	79.2	20.8 [20.8] ^{d)}	[690] ^{e)}
16	O. $0.64 \times 10^{-2} \text{ M/l}$	3.11	85.4 (30.9) ^{c)}	14.6 [14.6] ^{d)}	[370] ^{e)}
11	O. $0.64 \times 10^{-2} \text{ M/l}$	3.00	83.8 (36.3) ^{c)}	16.2	
12	O. $1.27 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ + NaOH $1 \times 10^{-2} \text{ M/l}$	3.10	82.0 (38.2) ^{c)}	18.0	720 (710) ^{f)}
13	O. $1.27 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ + NH_4OH $0.63 \times 10^{-2} \text{ M/l}$	3.12	84.1 (38.6) ^{c)}	15.9	750 (990) ^{f)}
3 ^{b)}	O. $0.32 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ + A. 0.0454 N	3.00	60.8	39.2	
10	O. $0.64 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ + A.	2.78	81.1	18.1	

^{a)} A.: acetic acid ; N.: nitric acid ; O.: oxalic acid

^{b)} different lot of resin

^{c)} yield in the fraction adsorbed on the bed resin

^{d)} yield in the fraction adsorbed on the HR resin

^{e)} e. f. in the ~~HR~~ resin

^{f)} e. f. in the ~~HR~~ resin

東大教養

○松浦二郎 室島和子 栗村芳実 古橋昭子

トリポリリン酸ナトリウム $Na_5P_3O_{10}$ の 10 水塩および無水塩を⁶⁰Coのγ線で照射生成物をDowex-X8カラムで塩化カリウム溶液により溶出分離(1)し、放射線分解収率を測定した。また原子炉中で³²Pを生成させ、上と同様の方法で陰イオン交換溶離クロマトグラムを観察した結果を報告する。

γ線照射は理研の2Kキュリー線源で約15 Mrまで照射を行い、原子炉はNAIG統研の中性子束 $3 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ で4~5時間照射した。縮合リン酸は加水分解後、モリブデン青の比色分析により測定し、³²Pの放射能は比色後の溶液を液浸型計数管で測定した。

トリポリリン酸塩のγ線照射後にえられる溶離クロマトグラムを図1に示す。真線は未照射試料についての結果をあらわす。γ線量の増加によるピロリン酸イオンの生成量の増加の関係についてえられた結果を図2に示す。10水塩と無水塩の放射線分解収率の相違は有意の相違がある。トリポリリン酸の放射線化学収率の決定は、未照射試料に含まれるピロリン酸塩の測定、つまり試料純度の決定の困難さのために正確な値はえにくい。これは図2の原長縦軸の真を決定するのに溶離条件や樹脂柱の大きさなどにより再現性の乏しい結果から判断せねばならぬからである。

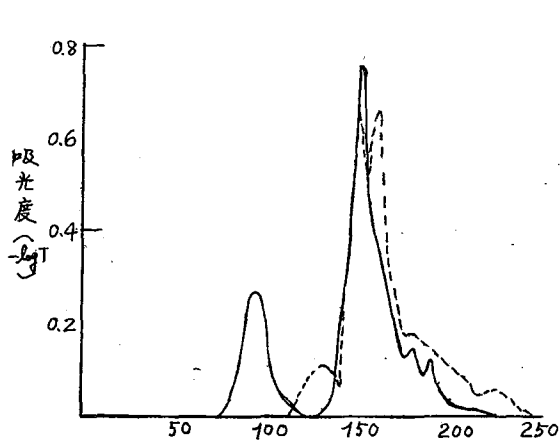


図1 溶離流量 (ml)

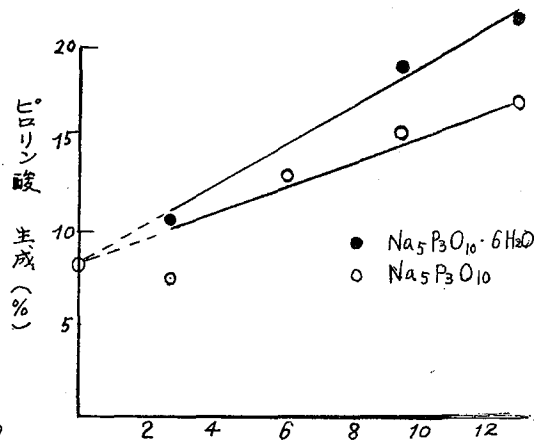


図2 照射線量 ($\times 10^6 \text{ r}$)

トリポリリン酸の放射線分解の結果生成するピロリン酸の放射線による二次的分解も行われる。14.6 rのγ線照射の結果ピロリン酸塩($Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$)から生成するオルトリン酸イオンは、イオン交換溶離クロマト分析の結果では、14% (Pの量で

比較), ピロリン酸二水素ナトリウム塩 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) では, ほぼ 1% であった。ただし後者酸性塩では逆にピロリン酸の放射線分解の結果トリポリ塩の生成が観察される。同様にトリポリリン酸塩の放射線分解により生成するオルトリン酸の放射線による二次的分解についても検討を行った。リン酸二水素ナトリウム (Na_2HPO_4) の無水, 2水, 10水塩について放射線分解生成物をしらべたが, δ 線量 14.6 Mr まででは 10水塩以外はモリブデン青で観察される量の変化はなかった。10水塩ではほぼ 7% (Pの量で比較) の減少がみられた。オルトリン酸塩の ^{60}Co γ 線による分解収率の結果は最近英文日誌に発表された田中の論文⁽²⁾の収率と変らず, 2水塩, 無水塩の推定収率は 0.15 以下となる。これに対してトリポリリン酸の放射線分解収率はかなり大きい値を示し, 二次的なピロリン酸イオンの分解を考慮すればその分解収率は多くの固体無機塩と比較して著しく大きいことが注目される。次亜リン酸, 亜リン酸, 次リン酸の生成についてはモリブデン青の比色分析に直接測定されないので, 上記の方法で推定される収率は実際の分解収率より小さい値を与えている。

つぎに原子炉中で照射を行なった場合, 生成する ^{32}P の放射能および全 P の比色分析の結果を, ピロリン酸ナトリウム (10水塩) およびトリポリリン酸ナトリウム (6水塩) 標的について測定した。放射能のピークと比色分析による全 P 濃度のピークは必ずしも一致していない。 ^{32}P の溶離クロマトグラムの方が一般に簡単であって, 生ずる ^{32}P を含むリン酸イオンの種別が少く簡単なパターンとなっている。

イオン交換クロマトグラフィーを用いる方法は, 田中または Linder Harbottle⁽³⁾ の浄電気クロマトグラフィーよりも生成物の定量がしやすい利点があるが, 多量のイオン種から微量の他のイオン種の生成量を決定しうるほどの精度がないので縮合リン酸の放射線分解収率の詳細を論ずるに至っていない。

(1) 小林, 日化, 85, 317 (1964)

(2) K Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap., 37, 1032 (1964)

(3) L. Linder & G. Harbottle, "On the Chemical Behavior of P-32 Recoils in Inorganic Crystalline P Compound."

教育大学理化

池田長生・斉藤健治

目的

ホットアトム効果により、錯塩、とくにエバルト錯塩の *outersphere* に配する原子が、リガンドと置換するという報告は幾つかある。しかし中心金属との置換に関しては報告されていない。この実験では、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (試料 A)、および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ (試料 B) を用いて、中性子照射を行なった場合、*outersphere* のクロム原子が中心金属のコバルト原子と置換して、 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を生成する可能性を調べることを目的とする。

実験方法

上記の試料 A, B, ならびに比較のためにコバルトとクロムの原子比が試料 A, B と等しくなるように混合した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の混合物 (試料 C) と、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3 の混合物 (試料 D) を、文教大学 TRIGA 型原子炉で、熱中性子束 $3 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2\text{-sec}$ 出力 100 kW, カプセル内の温度 55°C の状態で 6 時間照射した。それぞれの試料につき、つぎの方法で $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の部分を分離し、その放射化学的収率を求めた。

試料 A, C

20 ml の水に担体として CoCl_2 溶液 2 ml (Co^{2+} 10 mg), CrCl_3 溶液 2 ml (Cr^{3+} 10 mg), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 5 ml (CrO_4^{2-} 5 mg), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 (5 ml, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 5 mg), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液 5 ml ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10 mg) を加える。これに適当量の照射済みの試料を溶かす。

生成した ^{59}Cr の全放射能 (Total- Cr^*) を求めたために、そのうちの 5 ml を採り、 NaOH (4N) を 2 ml 加え、しばらく熱して $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を分解させ、冷却後 2 ml の 30% H_2O_2 を加え、ふたたび加熱する。陽イオン交換樹脂ダイヤイオンSK#1 (NH_4R 形, 100~200メッシュ) を用いて、 $\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$ を 60°C から分離する。通過液を 5 ml に濃縮し、井戸型シンチレーションカウンターで放射能を測定する。(計数值 A_1 cpm)

残った 25 ml の試料溶液に濃硝酸 40 ml を加え、生成した沈殿物を口過する。沈殿を水に溶かし、保持担体として Co^{2+} (5 mg), Cr^{3+} (5 mg) を加え、濃硝酸を加えて再沈殿させぬ。つぎに担体を加えずに、もう一度再沈殿を行う。このようにして得られた沈殿を水に溶かし、上述の $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 酸化、イオン交換法で、 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の形になった ^{59}Cr を CrO_4^{2-} の形にして分離し、放射能 (A_2 cpm) を測定する。つぎに放射能測定済みの溶液を 25 ml にうすめ、光電比色計で吸光度 (d_2) を求めた。

最初に加えた担体 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と同濃度の溶液を別に 1 ml 採り、 CrO_4^{2-} に酸化し、その吸光度 (d_1) を求めぬ。 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学的収率は、(1) 式より求められる。

試料 B, D

担体として、 CoCl_2 溶液 2 ml (Co^{2+} 10 mg), CrCl_3 溶液 2 ml (Cr^{3+} 10 mg), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液 1 ml ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 10 mg), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液 5 ml ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10 mg) を加え、あとは試料 A, C の場合と同様に処理する。 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学的収率は、(1) 式より求められる。

熱による影響

$[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学的収率に対する熱の影響を調べるために、照射済みの試料 A, B をおびで 20 時間加熱した。この試料を上述の方法と同様に処理し、(1) 式より放射化学的収率 η を求めぬ。

$$\eta = \frac{5 A_2 d_1}{6 A_1 d_2} \quad \text{--- (1)}$$

結果

上記の方法により得られた $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学的収率は、条件により異なるが、つぎの範囲の値になる。

試料 A	1 ~ 2 %
試料 B	2 ~ 3 %
試料 C	0.5 ~ 1 %
試料 D	0.5 ~ 1 %

クロム原子がコバルト錯イオンと同一の結晶中にある試料 A, および B においては、生成する ^{59}Cr の 2 分前後が $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の形の錯イオンになる。これに対し、コバルト錯塩とクロム化合物とをたんに機械的に混合した試料 C, および D では、放射化学的収率は幾分低下するが、比較的大量の $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が生成することは注目される。

照射済みの試料を 80°C で 20 時間加熱した場合には、 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学的収率は、例えば試料 A の場合には、6 ~ 7 % に増大する。

お茶の水大理・理研

佐野博敏

目的 多くの錯化合物や酸素酸塩のホットアトム効果において、中性子照射の際の試料の温度が室温よりもひくい場合には、いわゆるリテンション値が室温照射の場合よりも一般には小さくなることが知られている。ところが以前発表したように、過マンガン酸カリウムにおいては低温で中性子照射してもひくいリテンション値を示さず、かえつてわずかに高い値を与える。¹⁾ 一方、最近過マンガン酸カリウムを低温で照射し低温で溶解し分析したものでは、室温照射の場合よりもひくいリテンション値が報告されている。²⁾ これらの結果は一見矛盾するものようであるが、この相違の原因について検討するために実験をおこなった。

方法 低温照射をおこなうためには、既報の場合と同様に理研サイクロトロンを利用し、ドライアイス・エタノール中に精製過マンガン酸カリウムをおき、中性子照射した。照射試料をあらかじめ約 -50°C に冷却したアセトンに溶解し、冷却したうすい過塩素酸マンガン(A)のアセトン溶液を微量添加し、生成した二酸化マンガンの沈澱をロ別する。ロ液と沈澱の Mn-56 (半減期 2.58 時間) の放射能を測定し、ロ液にくる Mn-56 の割合をリテンション値とした。室温照射の試料については水またはアセトンに溶解し、同様の操作で分布をしらべた。

原子炉 JRR-1 により中性子照射した試料については、2 時間の照射後試料を室温および液体窒素の温度に 2 日間保存し、Mn-56 がほとんど崩壊し去つたのちに、ふたたび 30 分間 JRR-1 で中性子照射した。オー一回の照射直後およびオ二回の照射直後の試料について、水に溶解後上述と同様の操作で Mn-56 の分布をしらべた。

結果 ドライアイス・エタノール温度において中性子照射し、約 -50°C のアセトン溶解処理した場合には、あきらかにひくいリテンション値が得られた。また、溶解の際に用いたアセトンと水によるリテンション値の差異は小さいことが、室温照射試料についてたしかめられた。

つぎに、JRR-1 で中性子照射したものを、室温および液体窒素温度で 2 日間保存したあと再照射したものは、液体窒素温度で保存したものの方が室温保存のものよりも高いリテンション値を示した。またオー一回の照射後のリテンション値と、室温保存後再照射したもののリテンション値とはほとんどひとしかつた。このことは、最初の照射においてうけた放射線損傷が室温保存では保存中にやきなましをうけて回復するが、液体窒素保存では回復せずそのまま再照射に際して影響を与えるものと解釈される。

以上の結果から、過マンガン酸カリウムを室温以下の温度で中性子照射後室温の水に溶解してしらべた場合に、室温照射の場合よりもわずかに高いリテンション値を示した原因としてつぎのよう

に説明することができよう。すなわち、低温照射中に過マンガン酸カリウム結晶内に、 γ 線、中性子線、反跳原子などにより生成した放射線損傷がやきなましをうけないうで保存され、これが室温における試料の溶解操作の間に反跳原子の再結合過程に影響を与えるものと考えられる。

Table I

Irradiation		Storage		Dissolution		Medium	Retention
Temp. ($^{\circ}$ C)	Time	Temp. ($^{\circ}$ C)	Time	Temp. ($^{\circ}$ C)	Time		(%)
25	150 min.	room	30 min.	room		H ₂ O	21.6 ⁽¹⁾
-72	150 min.	room	30 min.	room		H ₂ O	22.5 ⁽¹⁾
-196	150 min.	room	30 min.	room		H ₂ O	23.4 ⁽²⁾
30	15 sec.	25	2 hr.	2	5 min.	H ₂ O	20.7 ⁽²⁾
30	15 sec.	25	2 hr.	-60	10 min.	acetone	19.3 ⁽²⁾
-78	15 sec.	-78	2 hr.	-60	10 min.	acetone	8.9 ⁽²⁾
-195	90 min.	-195	1 hr.	-90	15 min.	acetone	5.1

Table II

Irradiation		Storage		Dissolution		Medium	Retention
Temp. ($^{\circ}$ C)	Time	Temp. ($^{\circ}$ C)	Time	Temp. ($^{\circ}$ C)	Time		(%)
20	180 min.	20	30 min.	20	5 min.	H ₂ O	21.8
20	180 min.	20	30 min.	20	5 min.	acetone	18.7
-72	180 min.	-72	30 min.	-50	10 min.	acetone	10.2

Table III

Time of 1st Irradiation (hours)	Storage Temp. ($^{\circ}$ C)	Time of 2nd Irradiation (minutes)	Retention (%)
2	---	---	28.2
2	25	30	28.1
2	-196	30	33.9

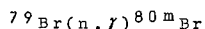
1) H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 33, 1738 (1960).

2) S. R. Velikovic and G. Harbottle, J. Inorg. and Nuclear Chem., Vol. 23, 159 (1961).

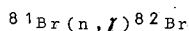
理 研・東大理

齋藤 信房・○安部 文敏・佐野 博敏

オ1報¹⁾において各種の臭素酸塩の臭素原子の(n,γ)反応に伴う反跳効果について報告し、同位体効果や陽イオンの影響について述べたが、照射中及び保存中のアニーリングの効果が無視できないと考えられたので、可能なかぎりアニーリングが阻止されると思われる条件で再び実験を行い、これまでに得られた結果との比較検討を試みた。問題とする核反応は



及び



で、表Iに示す11種類の臭素酸塩について実験を行った。

〔実験〕

試料約10mgを粉末の状態にJRR-1の気流管中で5分間照射し、照射後ただちにドライアイス中に保存した。90分後担体として0.1mg/mlの臭化カリウムを含む0.5mlの水約10mlに溶解し、Na形の陽イオン交換樹脂Diaion SK#100約3mlに通し、放射性的陽イオンを除いた。洗液を合せて約30mlとし、臭素酸ナトリウム1gを加えたのち、10mlをビベットで採り、全放射能測定用の試料とした。残りの液に硝酸銀15mgを固体のまま加え、十分攪拌して溶解させたのち乾いた濾紙で濾過した。濾液から10mlをビベットで採り、臭素酸イオンのフラクションの放射能測定試料とした。

${}^{80\text{m}}\text{Br}$ の量は分離後約3時間放置し ${}^{80}\text{Br}$ と放射平衡の状態にしたのちGMカウンターで測定した。 ${}^{82}\text{Br}$ のβ線はアルミ板で吸収し、 ${}^{82}\text{Br}$ のγ線の寄与は壊変曲線を解析して除いた。 ${}^{82}\text{Br}$ の放射能は ${}^{80\text{m}}\text{Br}$ が壊変し去つたのち、NaIシンチレーションカウンターで測定した。分離が完全に行われていること及び分離中に同位体交換反応が起きていないことは ${}^{82}\text{Br}$ をトレーサーとして確認した。また半減期の測定・化学分離等の結果から目的とする ${}^{80\text{m}}\text{Br}$ 及び ${}^{82}\text{Br}$ 以外の核種の放射能は無視しうる程度と考えられる。

〔結果〕

実験の結果は表Iに示す。数字は5回の実験値の平均値とこれに対する平均誤差である。

〔検討〕

表IIに1時間照射し、室温に数時間放置したのち分離した場合の結果を示す。今回の実験の結果はこれと比較して明らかにリテンション値が低く、照射中又は保存中のアニーリングがかなり大きかつたことを示している。いずれの実験においても、タリウム塩を除くすべての塩において ${}^{82}\text{Br}$ のリテンションは ${}^{80\text{m}}\text{Br}$ のそれに比して数%高いことが結論される。この同位体効果はアルカリ金属塩についてはすでにJ. Jaeh等の報告²⁾があり、低温照射した場合同位体効果はなく、熱アニーリングの結果初めて差が現れて来ることが示されている。今回の実験では低温照射を行なかつたので、この差がアニーリングの結果であるかどうかは判定できない。陽イオンの金属によつてリテンション値が異なる原因としては、(1)反跳原子の酸化還元反応の過程で金属の電気陰性度の差による電子及び酸素イオンとの親和性の違いが影響する、(2)結晶水による結晶格子のすき間の増加が拡散の過程に影響する等が考えられるが、(n, 2n)反応で低温照射した場合ナトリウム塩とニッケル塩でリテンション値に差がない³⁾こと等から考えて(2)の効果が大きいように思われる。タリウム塩が他の塩と比較してやや異常な

値を示すことは Tℓ(I) と Tℓ(III) の間の酸化還元反応が反転した臭素原子の酸化還元反応と関係しているものと考えられる。照射したナトリウム塩を Tℓ(I) を含む溶液に溶解してもリテンション値は殆んど変化しないのでこの効果は固相での反応によるものと考えられる。

- 1) 斎藤, 佐野, 安部, 才5回放射化学討論会(1961, 東京)
- 2) J. Jach and G. Harbottle, Trans. Faraday Soc., 54, 520-5 (1958)
- 3) 斎藤, 佐野, 安部, 日化才17年会(1964, 東京)

表 I

	^{80}mBr	^{82}Br
NaBrO ₃	12.6 ± 0.3%	14.2 ± 0.3%
KBrO ₃	12.8 ± 0.2	14.6 ± 0.2
Mg(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	14.5 ± 0.3	18.4 ± 0.4
Ba(BrO ₃) ₂ ·H ₂ O	11.7 ± 0.3	12.4 ± 0.2
Al(BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O	27.0 ± 0.3	31.5 ± 1.3
TlBrO ₃	8.9 ± 0.2	7.2 ± 0.1
Co(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	15.2 ± 0.3	18.2 ± 0.2
Ni(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	14.8 ± 0.3	19.0 ± 0.3
Cu(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	17.4 ± 0.4	22.2 ± 0.3
Cu(BrO ₃) ₂ ·2H ₂ O	14.0 ± 0.3	15.9 ± 0.4
Zn(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	14.8 ± 0.4	20.8 ± 0.4

表 II

	^{80}mBr		^{82}Br		イオン交換法
	電気泳動法	溶媒抽出法	電気泳動法	溶媒抽出法	
NaBrO ₃	15%	17%	15%	22%	—%
KBrO ₃	15	19	17	22	—
Mg(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	21	28	25	35	—
Ba(BrO ₃) ₂ ·H ₂ O	13	18	14	18	—
TlBrO ₃	11	10	6	7	5
Co(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	22	30	25	36	—
Ni(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	21	26	27	32	—
Cu(BrO ₃) ₂ ·2H ₂ O	28	37	29	40	—
AgBrO ₃	—	47	—	48	49
Zn(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O	22	35	31	37	—
Cd(BrO ₃) ₂ ·2H ₂ O	16	25	22	26	—

東大理 斎藤信房・富永健 ○竹田満洲雄

目的

外圏イオンとして臭素を含む錯塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{2,3}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Br}_{1,3}$ ($\text{X} = \text{NH}_3$, NCS , NO_2 , OH_2 , ONO_2 , Cl , I , Br) を熱中性子照射する際、 (n, γ) 反応で生成する $^{80\text{m}}\text{Br}$ 及び ^{22}Br のホットアトム反応については、既に研究が行われている。^{*1)}

本実験では (n, γ) 反応との比較を目的として、同じ一連の化合物について速い中性子 (14.1 Mev. $\text{T} + \text{d} \rightarrow \text{He} + \text{n}$) で照射する際、 $(n, 2n)$ 反応で生成する ^{78}Br のホットアトム反応を研究した。

実験方法

サンプル(粉末)約 10^{-4} モルを 14.1 Mev. 中性子(速中性子束 $\sim 10^9 \text{ n/sec}$) で 12 分間室温照射後室温 (10°C) の水に溶解。直ちに陽・陰イオン交換樹脂に通して分離を行ない、それぞれを F-I, F-II とする。照射終了後 12~14 分でそれぞれの放射能測定を開始できた。F-I の放射能は主に錯陽イオン中の放射性 ^{78}Br ($T_{1/2} = 6.4 \text{ m}$)、F-II の放射能は主に $^{78}\text{Br}^-$ 陰イオンによる。

なお、この際同時に生成する放射性核種、特に ^{13}N ($T_{1/2} = 10.05 \text{ m}$) と $^{60\text{m}}\text{Co}$ ($T_{1/2} = 10.5 \text{ m}$) の放射能の、照射終了後 15 分後における ^{78}Br の放射能に対する寄与は、等モル数が照射されたとして、 ^{13}N は $1/74$ 、 $^{60\text{m}}\text{Co}$ は $1/90$ であった。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ と $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ についてサンプルと全く同じ条件で実験を行なった結果 ^{13}N は F-I に留まる事を確認した。

核反応で生成した ^{78}Br のうち F-I 即ち陽イオン交換樹脂に吸着される化学種中に存在する ^{78}Br の割合 (配位子収率)

$$\text{配位子収率 (L. Y.)} = \frac{\text{F-I 中の } ^{78}\text{Br} \text{ の放射能}}{\text{F-I, F-II 中の } ^{78}\text{Br} \text{ の放射能の和}} \times 100$$

を求め、さらに ^{78}Br の F-I への濃縮度を調べるため 濃縮係数 (E. F.) を計算した。

結果および考察

$(n, 2n)$ 反応で得られた配位子収率 (と濃縮係数) を (n, γ) 反応の場合と比較して次表に示した。

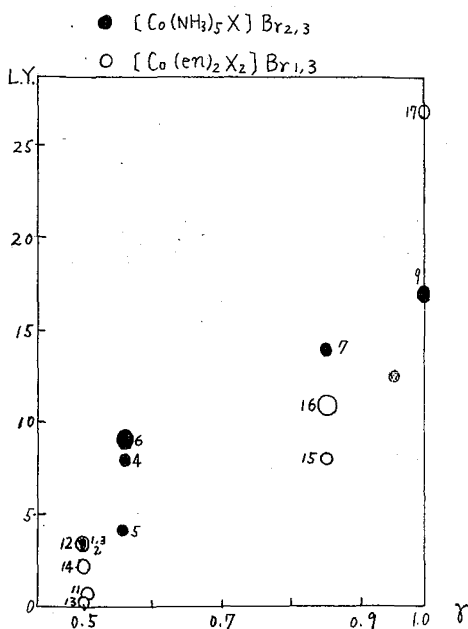
$[\text{CoA}_5\text{X}]\text{Br}_{2,3}$ を照射する際 $[\text{CoA}_5\text{Br}^*]$ の他に $[\text{CoA}_4\text{XBr}^*]$ が生成する可能性があるが、アコ化反応の速度の差及び (n, γ) 反応による生成物についての前記の結果^{*1)} から F-I への $[\text{CoA}_4\text{XBr}^*]$ の寄与は実験誤差の範囲内で無視できるものと思われる。一オ $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の L. Y. はほぼ 0 である。従って、L. Y. は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]$ 及び $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XBr}^*]$ の生成比率を示すものと考えられる。

Br ホットアトムと配位子 X との置換反応の因子として Co-X 間の結合の不安定性 (分光化学系列で) と L. Y. との関係を調べると 不安定な程 L. Y. が大きくなる傾向がみられる。

他方力学的な衝突過程を考慮する時は、反跳 ^{78}Br 原子の質量を M_1 、X のうちの供与原子

照射した錯塩	(n, 2n) 反応		(n, γ) 反応
	配位子収率 (%)	濃縮係数	配位子収率 (%)
1 [CoA ₆]Br ₃	3.5 ± 0.1	> 2 × 10 ²	4.8 ± 0.2
2 [CoA ₅ NCS]Br ₂	3.2	> 0.6 × 10 ²	5.7 ± 0.3
3 [CoA ₅ NO ₂]Br ₂	3.5 ± 0.1	> 0.8 × 10 ²	8.0 ± 0.3
4 [CoA ₅ O ₂]Br ₃	7.9 ± 0.2	0.7 × 10 ²	7.1 ± 0.7
5 [CoA ₅ ONO]Br ₂	4.1 ± 0.1	3 × 10 ²	8.8 ± 0.1
6 [CoA ₅ ONO ₂]Br ₂	9.0 ± 0.4	0.4 × 10 ²	9.0 ± 0.3
7 [CoA ₅ Cl]Br ₂	13.8 ± 0.3	> 6 × 10 ²	15.2 ± 0.4
8 [CoA ₅ I]Br ₂	12.3 ± 0.2	> 1 × 10 ³	15.8 ± 0.4
9 [CoA ₅ Br]Br ₂	16.8 ± 0.6	—	17.3 ± 0.6
11 [Co(en) ₃]Br ₃ ·3H ₂ O	0.4 ± 0.4	0.8 × 10 ²	0.0 ± 0.1
12 tr[Co(en) ₂ A ₂]Br ₃ ·H ₂ O	3.2 ± 0.3	0.3 × 10 ²	0.8 ± 0.1
13 tr[Co(en) ₂ (NCS) ₂]Br _{1.5} ·H ₂ O	0.2 ± 0.2	—	4.5 ± 0.2
14 cis[Co(en) ₂ (NCS) ₂]Br·H ₂ O	2.2 ± 0.4	> 0.4 × 10 ²	5.0 ± 0.1
15 tr[Co(en) ₂ Cl ₂]Br	7.9 ± 0.1	1 × 10 ²	16.6 ± 0.3
16 cis[Co(en) ₂ Cl ₂]Br·H ₂ O	10.8 ± 1.3	1 × 10 ²	17.9 ± 0.3
17 tr[Co(en) ₂ Br ₂]Br	26.8 ± 0.5	—	37 ± 2

(n, 2n) 反応の L.Y. と γ-値の関係



の質量を M_2 とすると $\gamma = 4M_1M_2/(M_1+M_2)^2$ で与えられる γ -値が大きい程 ^{78}Br は大きな運動エネルギーを失い、逆に供与原子は大きなエネルギーを得る筈であるが、実験結果の示す所では(上図) γ -値が大きい程 L.Y. が大きくなる傾向が認められる。

(n, 2n) 反応での L.Y. と (n, γ) 反応での L.Y. が、これら一連の化合物についてほぼ同じ傾向と値を示すのは注目すべき事である。一般には (n, 2n) 反応で生成する ^{78}Br ホットアトムは $\sim 10^5 \text{ e.v.}$ の反跳エネルギーを持つと考えられているのに対し、(n, γ) 反応で生成する $^{80\text{m}}\text{Br}$, ^{82}Br ホットアトムの反跳エネルギーは $\sim 10^2 \text{ e.v.}$ である。この様な事から、これら錯塩中で核反応の結果生成したホットアトムが生成当初高い運動エネルギーを持っていても、それはホットアトムの運命をきめる上に余り重要な因子ではなく、むしろ当初のエネルギーの大半を失った後、かなり低いエネルギー状態になるから、主として、そのホットアトムの運命がきまると考えられる。又この際、化学的過程も力学的過程も共に重要な因子となると考えられる。

*1) N. Saito, T. Tomiyaga and H. Sano Bull. Chem. Soc. Japan 35, 63 (1962)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{2,3}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Br}_{1,3}$ において、 (n, γ) 反応により反跳した臭素原子の一部が配位圏内に入り、その割合(配位子収率)がターゲット錯塩の分光化学系列と関係づけられることが報告されている。本研究では臭素原子 $^{80\text{m}}\text{Br}$ が核異性体転移(I.T.)により ^{80}Br になる際、配位圏内に入る ^{80}Br の量を調べその結果を (n, γ) 反応の場合と比較した。

NH_4Br を原子炉で照射し、再結晶により $^{80\text{m}}\text{Br}$ で標識された錯塩を調製し、ドライアイス・エタノールまたは、液体窒素、氷で冷却しながら3時間放置したのち、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を通して、錯イオンと外圏の臭素イオンを分離吸着させた。錯イオンのフラクションは直ちに ^{80}Br の放射能を測定し、一方臭素イオンのフラクションは $^{80\text{m}}\text{Br}$ と ^{80}Br が平衡に達したのち ^{80}Br の放射能を測定した。測定にはGMカウンターを用いた。さらに、比色法により臭素を定量し濃縮係数を求めた。

結果は表1に示す。I.T.による結果も (n, γ) 反応の場合と同じく、多少の値の分散はあるが分光化学系列と相関関係のあることを示している。配位圏内に入る放射性臭素の割合は同じ錯塩については、I.T.の場合の方が (n, γ) 反応の場合よりも一般に低く、Xに伴う変化の度合はゆるやかである。 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の配位子収率は (n, γ) 反応では0であるがI.T.では2%である。この2%の ^{80}Br は、配位子のエチレンジアミンとコバルト原子との結合を切つて、直接コバルト原子に配位しているか、あるいは配位子のエチレンジアミン分子に直接結合していると考えられる。コバルト原子に直接配位している臭素はプロ化しやすいので、錯イオンの吸着している樹脂を熱水で処理した。これにより ^{80}Br はエチレンジアミン分子に結合しており、酸やアルカリの加水分解処理の結果から、炭素原子に結合しているものと思われる。 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以外のエチレンジアミン錯塩について、熱水処理した結果を表2に示す。

I.T.に伴つて放出される γ 線のエネルギーは36、48 KeVで、これによる反跳エネルギーは約0.02 eVにすぎない。この値は化学結合エネルギーに比してはるかに小さいので、上記のような現象は (n, γ) 反応の場合に考えられるような反跳に伴う力学的な衝突の効果によるものとは考えられない。 $^{80\text{m}}\text{Br}$ のI.T.の場合には内部転換電子やオージェ電子が放出されて平均約7の正電荷を帯びることが知られている。従つて上記のI.T.に伴うホットアトム反応はむしろ電子的に高く励起、電離された状態が関与する反応として考えるべきであろう。

また、上記の錯塩をコバルト60の γ 線で放射線分解して Co^{2+} のG値とI.T.による配位子収率との関係をみるとG(Co^{2+})の大きいものが高い配位子収率を示す傾向がある。このことからI.T.に伴うオージェ電子などによる放射線分解が上記の反応に寄与していると思われる。

表1 [Co(NH₃)₅X]Br_{2,3} の配位子収率(%)

試料名	(n, γ)	I.T. (-78°)	-196°C
[Co(NH ₃) ₆]Br ₃	4.8 ± 0.2	7.6 ± 1.7	7.5 ± 0.4
[Co(NH ₃) ₅ NCS]Br ₂	5.7 ± 0.3	6.1 ± 0.9	4.9 ± 0.9
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Br ₂	8.0 ± 0.3	6.1 ± 1.3	7.8 ± 0.3
[Co(NH ₃) ₅ OH ₂]Br ₃	7.1 ± 0.7	10.9 ± 2.1	9.5 ± 1.0
[Co(NH ₃) ₅ ONO]Br ₂	8.8 ± 0.1	6.7 ± 1.4	10.0 ± 0.7
[Co(NH ₃) ₅ ONO ₂]Br ₂	9.0 ± 0.3	8.0 ± 1.2	8.9 ± 1.5
[Co(NH ₃) ₅ F]Br ₂	7.3 ± 0.6	8.6 ± 1.0	10.0 ± 1.4
[Co(NH ₃) ₅ Cl ₃]Br ₂	15.2 ± 0.4	12.3 ± 3.0	14.2 ± 1.4
[Co(NH ₃) ₅ Br]Br ₂	17.3 ± 0.6	11.7 ± 1.4	13.8 ± 1.3
[Co(NH ₃) ₅ I]Br ₂	15.8 ± 0.4	11.3 ± 1.4	13.0 ± 0.6

表2 [Co(en)₂X₂]Br_{1,3} 配位子収率(%)

試料名	(n, γ)	I.T. (-78°)	-196°C
[Co(en) ₃]Br ₃ · 3H ₂ O	0.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	2.3 ± 0.5
t-[Co(en) ₂ (NH ₃) ₂]Br ₃ · H ₂ O	0.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1	2.4 ± 0.4
t-[Co(en) ₂ (NCS) ₂]Br · 2/2H ₂ O	4.5 ± 0.2	5.5 ± 0.6	5.4 ± 2.0
c-[Co(en) ₂ (NCS) ₂]Br · H ₂ O	5.0 ± 0.1	4.4 ± 0.7	4.1 ± 0.7
t-[Co(en) ₂ Cl ₂]Br	16.6 ± 0.3	3.0 ± 0.4	4.1 ± 1.1
c-[Co(en) ₂ Cl ₂]Br · H ₂ O	17.9 ± 0.3	5.2 ± 0.2	4.8 ± 0.7
t-[Co(en) ₂ Br ₂]Br	37 ± 2	10.7 ± 1.4	11.2 ± 0.5

2A32 コバルト錯塩のホットアトム化学(第18報) コバルトアンミン錯塩のγ線分解

東大理 斎藤 信房 ○ 富永 健

目的. 演者らはこれまでに中性子照射した種々のコバルト錯化合物における反跳およびそれに続く反応の機構について系統的な研究を行い、これらの反応でラベル付化合物が生成する際にはターゲット錯化合物の化学的因子(ターゲットの組成あるいは含まれる外圍イオンの配位子としての安定性など)が重要な役割を果たすことを明らかにした¹⁾。これらの錯化合物を原子炉中で照射するときには共存するγ線などの電離放射線の線量がかなり大きいのでその影響を考慮することが必要となる。またホットアトムを生ずる核反応自体に伴うγ線や軽粒子などが結晶中で反跳原子の近傍に放射線分解の化学変化を主起する可能性と考えられる。このようにホットアトム反応は放射線化学的反応の一部であり、高比放射能のラジオアイソトープや標識化合物の生成のためにも、また上記のような反跳およびそれに伴う反応の機構を明らかにするためにも錯化合物の放射線安定性に関する知見が必要とされるにもかかわらずコバルト錯化合物の放射線分解の研究は従来ほとんど行われていなかった^{2,3)}。

従って演者らは前報⁴⁾にひきつづいて種々のコバルト錯化合物の電離放射線(γ線)に対する安定性を研究し放射線分解とホットアトム反応と比較して後者の機構を解明する手がかりを得ようとした。

実験方法. 放射線分解の試料として用いたのは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ (X=ハロゲン, NO_2 , NO_3 など), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{X}_2$ (X, Y=ハロゲン, NO_2 , NO_3 など), $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Y}_2]\text{X}_3$ (X=Br; Y= NH_3 , ハロゲン, NCS など) などのアンミン錯塩である。

γ線照射は理化学研究所の⁶⁰Co照射装置を用い、線量率 $1\sim 2 \times 10^5$ r/hr. の位置で全線量 2×10^8 程度照射した。尚照射はすべて常温、空気存在下で行なった。照射後各錯化合物は水溶液とし分解により溶液中に生成したCo(II)をβ-ニトロソ-α-ナフトール錯体としてクロロホルム中に抽出分離し分光光度定量を行なった。尚、錯塩によっては溶液中で光分解をおこしやそのがあるので分離操作中の光分解による誤差を防止するため操作は暗所で行い遮光に十分留意した。照射線量に対して $\log(1 - \text{Co(II)}/\text{Total Co})$ をプロットした曲線から適宜な仮定を設けて $G(\text{Co}^{2+})$ 値を計算した。

結果. 得られた $G(\text{Co}^{2+})$ 値の一部を次表に示す。これらの $G(\text{Co}^{2+})$ 値と試料の組成や外圍イオンなどの化学的因子との関係を検討した。

1) 前報⁴⁾で報告したニトロアンミン錯塩の系列 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{NO}_2)_n]\text{X}_{3-n}$ では外圍イオン(X)が同じときには $G(\text{Co}^{2+})$ 値は錯基内の NO_2 の数(n)が増すと減少することが認められ、これはニトロアンミン錯塩の熱力学的安定度の傾向と一致することが示された。本報で取扱った他のアンミン錯塩の系列についても、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{X}_2$ のようなアミドハ

2A32 コバルト錯塩のホットアトム化学(第18報) コバルトアンミン錯塩のγ線分解

東大理 斎藤 信房 ○ 富永 健

目的. 讀者はこれまで中性子照射した種々のコバルト錯化合物における反応がそれに続く反応の機構について系統的に研究を行ない、これらの反応でラベル付化合物が生成する際にはターゲット錯化合物の化学的因子(ターゲットの組成あるいは含まれる外圍イオンの配位子としての安定性など)が重要な役割を果すことを明らかにした¹⁾。これらの錯化合物を原子炉中で照射するときには共存するγ線などの電離放射線の線量がかかり大きいのでその影響を考慮することが必要となる。また、ホットアトムを生ずる核反応自体に伴うγ線や軽核電子などが結晶中で反跳原子の近傍に放射線分解の化学変化を主起する可能性も考えられる。このようにホットアトム反応は放射線化学的反應の一部であり、高比放射能のラジオアイソトープや標識化合物の生成のためにも、また上記のような反跳およびそれに伴う反応の機構を明らかにするためにも錯化合物の放射線安定性に関する知見が必要とされるにもかかわらずコバルト錯化合物の放射線分解の研究は従来ほとんど行われていなかった^{2,3)}。

従って讀者は前報⁴⁾にひきつづいて種々のコバルト錯化合物の電離放射線(γ線)に対する安定性を研究し放射線分解とホットアトム反応を比較して後者の機構を解明する手がかりを得ようと試みた。

実験方法. 放射線分解の試料として用いたのは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{ハロゲン}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$ など), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{X}_2$ ($\text{X}, \text{Y}=\text{ハロゲン}, \text{NO}_2, \text{NO}_3$ など), $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Y}_2]\text{X}_{4,3}$ ($\text{X}=\text{Br}$; $\text{Y}=\text{NH}_3, \text{ハロゲン}, \text{NCS}$ など) などのアンミン錯塩である。

γ線照射は理化学研究所の⁶⁰Co照射装置を用い、線量率 $1\sim 2 \times 10^5$ r/hr. の位置で全秤量 2×10^3 程度まで照射した。尚照射はすべて常温、空気存在下で行なった。照射後各錯化合物は水溶液とし分解により溶液中に生成したCo(II)をβ-ニトロソ-α-ナフトール錯体としてクロロホルム中に抽出分離し分光光度定量を行なった。尚、錯塩によっては溶液中で光分解をおこしやすいものがあるので分離操作中の光分解による誤差を防止するため操作は暗所で行い遮光に十分留意した。照射線量に対して $\log(1 - \text{Co(II)}/\text{Total Co})$ をプロットした曲線から適当な仮定を設けて $G(\text{Co}^{2+})$ 値を計算した。

結果. 得られた $G(\text{Co}^{2+})$ 値の一部を次表に示す。これらの $G(\text{Co}^{2+})$ 値と試料の組成や外圍イオンなどの化学的因子との関係を検討した。

1) 前報⁴⁾で報告したニトロアンミン錯塩の系列 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{NO}_2)_n]\text{X}_{3-n}$ では外圍イオン(X)が同じときには $G(\text{Co}^{2+})$ 値は錯基内の NO_2 の数(n)が増すと減少することが認められ、これはニトロアンミン錯塩の熱力学的安定性の傾向と一致することが示された。本報で取扱った他のアンミン錯塩の系列については、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{X}_2$ のようなアトドハ

ンタアンミン錯塩で外圍イオン X を一定にして (たとえば $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{Cl}_2$ や $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{Br}_2$) Y を変えた場合には $G(\text{Co}^{2+})$ 値は一般に分光化学系列の順に従って変化し、分光化学的に不安定なものほど γ 線に対しては不安定 (すなわち $G(\text{Co}^{2+})$ 値が大) になる傾向がみとめられる。同様の傾向は $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Y}_2]\text{Br}_{1.3}$ で Y を変えたときにもみとめられる。

2) 錯陽イオンが同一であって外圍イオンの種類 (X) が変わると $G(\text{Co}^{2+})$ 値が変化する。このような外圍イオンの効果の大きさはヘキサアンミンコバルト錯塩, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, の場合 $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{NO}_2 < \text{NO}_3 < \text{F}$ の順になるが, 他の錯塩の系列, たとえば $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{X}_2$ についてもほぼ同様の傾向がある。ただし, NO_3 の影響の大きさは上記の順序からけられる場合もあり, これは NO_3 自体が放射線分解を受けることと関連しているとも考えられる。

γ 線照射した錯塩の $G(\text{Co}^{2+})$ 値

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	0.21 ± 0.07
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	0.32 ± 0.06
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0.82 ± 0.02
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$	1.52 ± 0.22
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	2.73 ± 0.40
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$	3.61 ± 0.30
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$	0.16 ± 0.04
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{Br}_2$	0.48 ± 0.04
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$	0.62 ± 0.04
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]\text{Br}_2$	1.23 ± 0.10
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	2.41 ± 0.18
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	0.48 ± 0.02
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2.05 ± 0.08
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Cl}_2$	3.02 ± 0.25

文 献

- 1) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1539 (1962); *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 365 (1962); *ibid.* **36**, 230, 232 (1963)
- 2) A. Sugimori and G. Tsuchihashi; *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 449 (1961)
- 3) 斎藤, 佐野, 松原: 才7回放射化学討論会講演, 1963年10月(仙台).
- 4) 斎藤, 富永, 竹田: 日化才17年会講演, 1964年4月(東京).

東北大理

塩川孝信

泉類詩郎

1. 放射性同位体の化学的特異性を考える上には、それが生成した核反応あるいは壊変にもとづく反跳効果と自己放射線効果をあわせ考える必要がある。特に溶液内でそのエネルギーの大部分が吸収されるβ線あるいは内部転換電子などの自己放射線効果は重要なものである。しかしβ線は連続スペクトルを有しているため、これらβ放射体の自己放射線効果に関する知見はけは下乏しい。

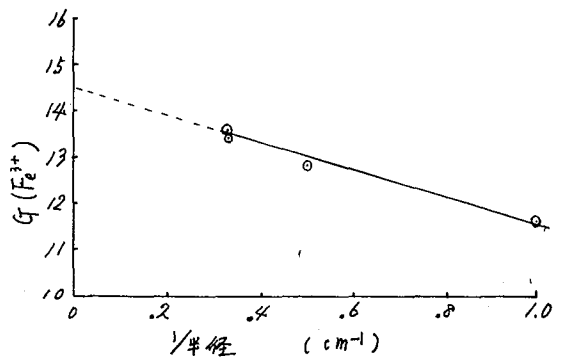
そこで最大エネルギー 0.3 ~ 3 MeV にわたる表 1 に示す種々のβ放射体を内部線源として、Frickeのオ-鉄線量計法による $G(\text{Fe}^{3+})$ とともに、オニセリウム法による $G(\text{Ce}^{IV})$ を求め、β線エネルギー変化による溶液内放射線効果について種々の検討を試みた。

2. 試薬は特級品を、水は Weiss の方法により精製して用いた。内部線源として用いたβ放射体の放射能はすべて4π計数法により測定した。また、1壊変当りのβ線の平均エネルギーは、それぞれβ線スペクトルを測定することによつて求めた。 $G(\text{Fe}^{3+})$ および $G(\text{Ce}^{IV})$ のための測定は吸光度法によりおこなった。すなわちオ-鉄法の場合は分子吸光係数： $\epsilon_{\text{Fe}^{3+}} = 2120 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C, 304 mμ) を、オニセリウム法の場合は $\epsilon_{\text{Ce}^{IV}} = 5580 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C, 320 mμ) を用いた。

3. Ce-Pr-144 を内部線源としオ-鉄法によつて試料容器の影響を、球状容器の半径を変化させることによつて検討し、図1のような結果をえた。これにより $G(\text{Fe}^{3+})$ は半径の逆数にほぼ比例する結果を得たが、これは検討中である。また容器の半径を一定にし、それぞれβ放射体の溶液内放射線効果を測定し、えられた結果について若干の考察をおこなった。

表 1 核種	検討核種とβ線エネルギー 最大エネルギー (MeV)
⁹⁹ Tc	0.290
⁶⁰ Co	0.309
¹³⁷ Cs	0.513
²⁰⁴ Tl	0.765
⁹⁰ Sr (⁹⁰ Y)	0.61 (2.24)
¹⁴⁴ Ce (¹⁴⁴ Pr)	0.304 (2.98)
¹⁴⁶ Ru (¹⁴⁶ Rh)	0.0392 (3.53)

図 1. 容器半径の影響



東北大理

塩川孝信

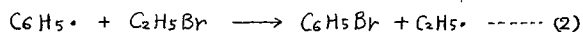
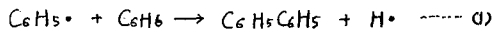
佐藤敏郎

伊沢君蔵 ○近藤健次郎

1) 目的 有機ハロゲン化合物における核反応の化学的効果に関する検討の中で最近ベンゼンを添加した系について興味ある研究が行なわれている。しかし充分な説明はまだなされていはい。本研究では臭化エタールのベンゼン溶液において(n,2n)反応によって生成した反跳酸素原子の化学的挙動について検討する。特に熱外領域および熱領域反応について再結合の主生成物である親分子の収率に対する効果と温度の影響について検討する。

2) 実験 臭化エタールおよびベンゼンは充分精製して使用した。また酸素は特級のものをを用いた。ベンゼン-臭化エタール、ベンゼン-酸素、ベンゼン-臭化エタール-酸素の各々の混合溶液系を褐色ガラスアンプルに減圧封入して東京製NT-20型速中性子発生装置の14 MeVの速中性子で常温で2時間照射した。ついで試料を液体窒素で固化したのちアンプルを開き、0.5N Na₂SO₃水溶液で処理し有機、無機層に分離し各々の放射能測定をシンチレーションカウンターで行った。さらに有機層の一部についてトラセーサーとしてC₂H₅⁸⁰Brを加えガスクロマトグラフィーによって臭化エタールに相当する部分を分取しその放射能測定を行い親分子収率を求めた。

3) 結果と考察 ベンゼン-酸素系では有機収率の変化が酸素モル分率(MF)が0.067~0.42の範囲で直線的であった。このことは熱外領域反応によってこの有機収率ももたらされることを示すものと考えられる。またベンゼン-臭化エタール系での有機収率はベンゼンの濃度が0~0.7 MFの範囲ではほぼ直線的にわずかに減少してゐるが0.7 MF以上の濃度では有機収率の急激な減少がみられた。一方酸素をスカベンジャーとして添加した系から熱外領域反応の収率を求めるとベンゼンの濃度に関係なくほぼ一定であることから上記変化は熱外領域反応に由来してゐると考えられる。次のような競争反応を考慮してみるとベンゼン濃度の高い所では(1)の反応の関与が支配的となり有機収率の低下をもたらすものと考えられる。



臭化エタールに対しベンゼンの濃度が0.26 MFの系について常温照射での有機収率が42.9%でその親分子収率が35.5%であった。これは臭化エタール単独の場合の有機収率43.5%に対する28.4%より親分子収率が大きい。照射中の温度100℃でその有機収率は52.1%となり親分子収率は43.3%であった。同様に照射後加熱でも同じ結果を得た。このことから臭化エタール単独の場合と同様に温度効果による有機収率の増加は親分子へのとりこみとしてあらわれてゐる。

東北大 理 塩川孝信 佐藤敏郎 O伊澤郡藏 近藤健次郎

1. 前年々々有機臭素化合物における核反応の化学的効果について報告を行い、熱領域反応の有様収率は核反応の違いによって差がないことを認めながら、引き続き今回はヨウ化メチル、ヨウ化エチルについて $(n, 2n)$ 反応の化学的効果に関する検討を行った。

2. ガスクロマトグラムで純粋と認められる程度に精製したヨウ化メチル、ヨウ化エチルを褐色ガラスアンバルに真空封入し、東芝製 14 MeV 中性子発生装置で室温、2 時間速中性子照射をおこなった。照射後は液体窒素中に保存し、常法に従って有機、無機層と分離し全有機収率を求めた。親分子収率は、この場合親分子以外の生成物はガスクロマトグラムに現れない程度の無視しうる量であることから、全有機層と親分子との比放射能の比として求められる。照射後の加熱は全て定温浴中、暗所で行った。放射能の測定はウエル型シンチレーションカウンターで行った。

3. 熱領域反応を消去するに充分と考えられる 0.15 MF のヨウ素スカベンジャーを加えたヨウ化メチル、ヨウ化エチルの全有機収率はそれぞれ 23.7%、18.8% である。これは (n, β) 反応¹⁾の結果と同程度であり、臭化エチルで認められたと同様に核反応の違いによる全有機収率の差はない。同位体交換反応の速度はヨウ素の濃度に比例するがこのスカベンジャー濃度で室温 2 時間では交換は認められなかった。しかし 78°C に加熱した場合に全有機収率は増加しその大半は交換反応によるそれと同じであった。スカベンジャーを加えない場合ヨウ化メチル、ヨウ化エチルの全有機収率は 61.7%、41.2% で (n, γ) 反応¹⁾の値と較べるとヨウ化メチルでは、臭化エチルの場合と同様 $(n, 2n)$ 反応の方が高い値を示し、ヨウ化エチルでは (n, β) 反応¹⁾と同値を示す。ヨウ化エチルにおける親分子収率は 36.4% であり (n, β) 反応²⁾の場合と同程度でありヨウ化エチルでは熱領域反応を含めて核反応の差が認められない。このことから熱領域反応に核反応の差が現れるとは限らず化合物の化学的性質が関係すると考えられる。照射したヨウ化物を 78°C で加熱するとヨウ化メチルでは 10 分後に 100%、ヨウ化エチルでは 1 時間後に 56.7% とそれぞれ全有機収率の増加が認められた。この時の親分子収率の増加量が全有機収率のそれとほぼ等しく、照射後加熱による全有機収率の増加は親分子への放射能の取込みによるものである。

有機ヨウ素化合物の有様収率

照射温度 I ₂ 濃度	室 温		78°C		
	10 ⁻⁵ MF		0.15 MF	10 ⁻⁵ MF	
	全有機収率	親分子収率	全有機収率	全有機収率	親分子収率
CH ₃ I (n, 2n) (n, β)	61.7 %	54.9 %	23.7 %	100 %	84.1 %
	56.2 ¹⁾	47.1 ²⁾	24 ¹⁾	—	—
C ₂ H ₅ I (n, 2n) (n, β)	41.2	36.4	18.9	56.7	47.6
	40.2 ¹⁾	33.5 ²⁾	19 ¹⁾	—	—

1) J.E.C. MACRAE, P.F.D. SHAW

1) J. Inorg. Nucl. Chem.,
24, 1327 (1962).

2) J.E.C. MACRAE, P.F.D. SHAW.

ibid

24, 1337 (1962)

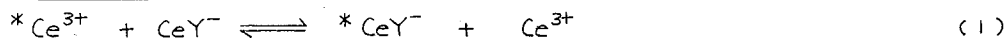
1. 放射性壊変の化学的効果を検討する場合、親娘核種の化学的性質が互いに類似している系(ランタン系列)において、その機構を解明することは、娘原子の酸化数の変化を調べる系とともに有効な手段と考えられる。

^{144}Ce (^{144}Pr)-EDTA 錯体系において、 ^{144}Pr は EDTA との結合を切断し、 ^{144}Ce とは異なる挙動を示す。⁽¹⁾ しかし交換反応速度が速いこれらの系では、交換反応速度を考慮しない限り、 ^{144}Pr の結合切断の割合、および化学的挙動を定量的に説明することは困難であり、同じランタン系列を既に報告されている Yb-Lu-177系⁽²⁾ と比較することはできない。そこで Ce(Pr)-EDTA 錯体系の同位体交換反応および置換反応の機構を明らかにし更に交換反応速度定数を求めて、 ^{144}Pr の挙動を定量的に説明することを試みた。

2. (i) 交換反応 ^{144}Ce を含む約 10^{-4}M の Ce^{3+} (または Pr^{3+}) 溶液を塩化ナトリウムをイオン強度を調整し、この一定量に Ce-EDTA (または Pr-EDTA) 錯体溶液を加える。pH は醋酸塩を用いて調整した。一定時間毎に、一定量を取り陽イオン交換樹脂柱(Dowex 50W-X8, 50-100メッシュ)に速やかに通して、キレート部分と陽イオン部分に分け、交換反応速度定数を求めた。

(ii) ^{144}Pr の化学的挙動 (i) を用いた溶液を ^{144}Ce が化学的平衡に達した後、上述のように陽イオン交換樹脂柱に通して、キレート部分と陽イオン部分に分ける。 ^{144}Pr の γ 放射能の生成曲線(または減衰曲線)より、キレート部分の割合を求めた。実験はすべて 25.0°C を行なった。

3. (i) 交換反応 交換反応は次の二つの系を行なった。



系(2)では、セリウムは無担体濃度である。こゝに CeY^- は EDTA 錯体を表わす。

系(1)の結果より、同位体交換反応速度、R、は

$$R = k'_{\text{Ce}} [\text{H}^+] [\text{CeY}^-]$$

を求められる。この結果を用いて系(2)を解析し、セリウム、プラセオジムの同位体交換反応速度定数として、それぞれ $2.3 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ および $1.1 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ を得た。またこの条件下での反応(2)の平衡定数は 2.1 である。

(ii) ^{144}Pr の化学的挙動 系(1)および(2)について、それぞれ $^{144}\text{PrY}^-$ の収率を求めると、収率は pH に依存していることがわかった。 ^{144}Ce は平衡に達していても、 ^{144}Pr

は反応(2)の平衡定数に従って再配列しなければならないが、(i)を得た速度定数から予想される値より大きくすれており、 $^{144}\text{Pr-EDTA}$ の結合切断があることを示している。結合を切断して生じた Pr^{3+} が、上述の交換反応機構に従ってEDTAと再結合するとすれば系(1)について

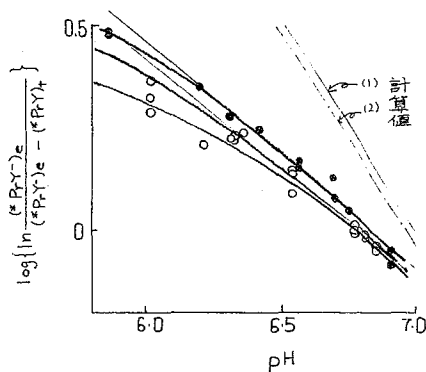
$$\ln \left\{ \frac{(*\text{PrY}^-)_e}{(*\text{PrY}^-)_e - (*\text{PrY}^-)_t} \right\} = \left\{ k'_{\text{Ce}} \frac{[\text{CeY}^-]}{[\text{Ce}^{3+}] + k'_{\text{Pr}} \right\} [\text{H}^+] t$$

系(2)について

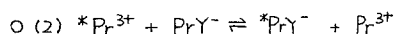
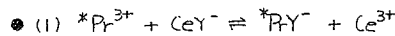
$$\ln \left\{ \frac{(*\text{PrY}^-)_e}{(*\text{PrY}^-)_e - (*\text{PrY}^-)_t} \right\} = \left\{ k'_{\text{Pr}} \frac{[\text{Pr}^{3+}] + [\text{PrY}^-]}{[\text{Pr}^{3+}]} \right\} [\text{H}^+] t$$

となり、更に ^{144}Ce のβ壊変の際の状態がpHに依存しない(すなわちtを ^{144}Pr の平均寿命t、とおくことができる)と仮定すれば、勾配-1の直線が左辺の対数とpHをプロットすれば得られる筈である。しかし第1図に示すように、勾配は約-0.5であり、また理論値よりかなり小さい。tを計算すると、pHに依存しており更にこの範囲ではtが大きくなり、上述の仮定は成立しないことになる。

これらの結果は、(a) ^{144}Pr については速度定数が小さく、tがpHに依存(結合切断の割合がpHに依存)している、または(b) ^{144}Ce のβ壊変により生じた ^{144}Pr は4価になるが、この Pr(IV) がEDTAを酸化し、その酸化生成物との錯体と Ce-EDTA (または Pr-EDTA)錯体との交換反応速度が遅いということを示唆する。このうち(a)に関しては、系(2)における ^{144}Ce の交換反応が、マクロ量の場合と同じであることから問題がある。4価のセリウムは酸性溶液を、EDTAにより還元されるが、この溶液を中和すればEDTAの酸化生成物と Ce(III) が錯体を作るが、吸収スペクトルの測定から知られており、(b)の機構の方が妥当と考えられる。



第1図 PrY^- の収率とpHの関係



(1) 塩川, 大森, 工藤, 星, 日本化学会第17年会(東京), 1964.

(2) P. Glenworth & R.H. Betts, Can. J. Chem., 39, 1049 (1961).

日本原子力研究所化学部

○市 坡 純 雄,

川 崎 美 知 子

原子力工学的見地から希ガスに対する興味が急速に増大している。第1には原子炉中に生成する核分裂生成物中で大きな割合を占め、大気汚染を防止するため適当に処理しなくてはならないことと、第2には核分裂生成物中の放射性希ガスの中のあるものは科学や工業の分野で極めて有用な用途が見つかつてきたためである。

希ガスは化学的に不活性であり人体内に蓄積しないので種々の目的に利用するのに特に好ましい。しかしながら今日迄余り多く利用されていないのは主として常温常圧で気体であるためである。したがって希ガスの利用に関してはその固定化の研究が種々行なわれている。これら固定化の方法は大別して1)化学結合によるもの、2)固体への合体によるものの2つに分けられる。希ガスが化学結合を示すことはChlathrate化合物として古くから知られており、又最近では希ガス、特にキセノンの化合物は数多く合成されている。固体物質への合体の方法もイオン衝撃法、高温高圧における拡散法等多くの研究がなされており、生成物はKryptonateとして種々の目的にその応用が研究されている*。

本研究においては希ガスとしてはキセノン-133を用い、イオン衝撃法によりニッケル、銅、アルミニウムの金属板に合体し、annealingによりその安定性の検討を行なった。固体へ陽イオンを衝撃するとその1部は固体表面に捕獲されることはsputteringの現象として広く知られている。

用いた装置はガラス製の熱陰極放電管であり、管の上部にタングステンのフィラメントとらせん状のタングステンの陽極があり、この陰極-陽極構造から10cm下方に加速電極があり、さらにその下に取りはずし可能な試料支持台がある。この管を真空系に接続し 10^{-6} mm Hg以下に吸引した後キセノン-133を充填する。この際多少の不純物ガスが混入してくるが不純物ガスと共にイオン化する。この際の放電電流は電圧40Vで電流は約100mAの程度である。イオン化された気体のプラズマは高電圧(1~10KV)の下で加速され試料に衝突する。この様にしてニッケル、銅、アルミニウムの金属板に合体したキセノン-133は極めて安定であり、時間の経過に対して損失は殆ど認められない。(第1図)

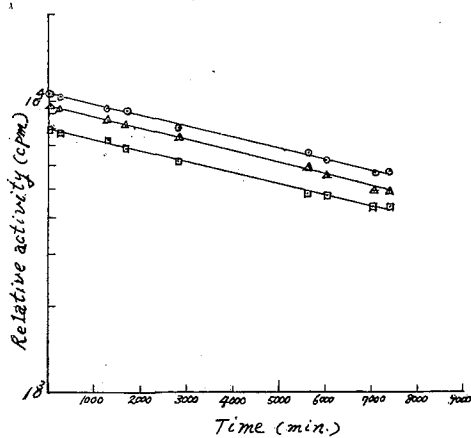


図1 時間によるXe-133の放射能変化

従来イオン衝撃法による場合には試料に直接

負の高電圧をかけて行なわれていたが、加速電極による場合にも同様に安定に合体出来ることがわかった。したがってこの様な方法による場合には導体以外の金属酸化物等にも同様に合体出来る。

* D.Chleck, R.Maehl, O.Cucchiara and E.Carnevale, Intern.J. of Appl. Radiation and Isotopes, 14, 581
~610 (1964).

東大理お茶大 理研 佐野博敏[○]富永 健 安部文敏 斎藤 信房

目的. 線源の結晶格子中に束縛された原子核から核の準位間のエネルギー遷移に相当する無反跳の γ 線放出が行われ、さらにそれが吸収体の結晶格子中に束縛された同じ種類の原子核によって共鳴吸収を受ける現象はメスバウアー効果と呼ばれ、1958年 R.L. Mössbauer による発見以来、核物理や物性などの研究分野に応用されて多くの興味ある成果が得られている。初期には主として物理学者の関心を集めたが、現在ではメスバウアー効果が化学的向題の解明のためさかんに応用され、多数の鉄やスズなどの化合物について磁気的性質や原子核(放出および吸収核)付近の電子状態などが研究されている。メスバウアー吸収スペクトルの測定によって得られる分子構造に関連のある量は、Isomer shift (異性体偏移), Quadrupole splitting (四重極分裂), および Recoil-free fraction (無反跳の γ 線の放出又は吸収の比率)の温度変化などであり、とくに ^{57}Fe は実験が容易であるため、すでに多くのよく知られた鉄化合物についてこれらの量が報告されている。

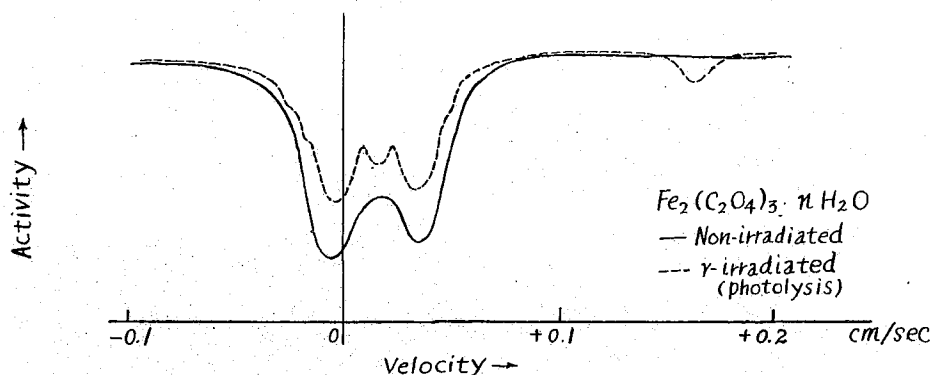
しかしながら結晶に放射線ビームを照射した際における化学変化の研究にメスバウアー効果を用いた例はきわめて稀で、わかかにスズ化合物について一例を数えるに過ぎない鉄化合物については皆無である。そこで著者は前報²⁾にひきつづいて、従来行われてきた鉄化合物の放射線分解の研究にメスバウアー効果を用い照射試料を固体のすゝの状態で半定量的に分析する可能性について検討をこころみた。

実験方法. 試料として用いた鉄化合物はメスバウアー効果の大きい $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{glu})_2]$, フェン酸鉄アンモニウム(赤色形および緑色形), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (モール塩), $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (鉄明ばん)などである。理化学研究所の ^{60}Co 照射装置を用いて全線量 $2 \times 10^8 \text{ r}$ 程度までガンマ線照射を行ない、照射試料および非照射試料についてそれぞれメスバウアー効果の測定を行なった。 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ については紫外線照射による光分解も行なった。

鉄の場合は ^{57}Fe ($^{57}\text{Co} \xrightarrow{\text{EC}} ^{57}\text{Fe}$) のオー励起状態と基底状態の間の遷移エネルギー14.4 Kev の γ 線を利用するので線源として ^{57}Co をCu板に電着し水素気流中約800°Cで数時間拡散させたものを用いた。上記の鉄化合物の粉末を吸収体として γ 線検出器に固定し線源を同期電動機に連結した駆動装置(歯車機構とクラッチで変速し油圧で動力を伝達)により吸収体に対して一定速度で直線的に往復運動を行わせ、 γ 線の吸収を速度の函数として測定した。線源と吸収体中の ^{57}Fe は異った化学状態にあるため両者の遷移エネルギーにわかかな差が生じこれが相対運動のドップラー効果によって補われるのでこの γ 線吸収の速度スペクトル上で厚さからSだけけられた位置に共鳴吸収の中心があらわれる(

Isomer shift). また核のまわりの電子分布の対称性が低いときには、核における電子による電場歪配が0とならないので核四重極能率により第一励起準位が分裂し共鳴吸収には二つの中心があらわれる(このへたなり 2εが Quadrupole splitting).

結果. Xスバウアー吸収スペクトルのγ線照射による変化は試料によって程度の差がみとめられた。Fe₂(C₂O₄)₃·nH₂Oはもっとも変化が大きくクエン酸鉄アンモニウムも著しいがK[Fe(gly)₂]やモル塩では照射による変化はわずかである。



たとえば Fe₂(C₂O₄)₃·nH₂O では図に示すごとく γ線照射・光照射のいずれの場合も非照射試料のスペクトルの二つの吸収中心が照射後はいおれるその強度を減じそのかわりに新しい吸収帯がいくつか現われる。このような吸収スペクトルの形および吸収強度の変化は明らかに照射に伴う結晶中の化学変化に対応するものと考えられるが、吸収スペクトルの形がもともと複雑なものではスペクトルにあらわれた変化だけから結晶中の変化を推定する際に少なからぬ困難を伴うであろう。このようなスペクトルの解析による照射試料の半定量的な分析の可能性についてさらに検討を行なった。

文 献

- 1) A. Yu. Aleksandrov, N. N. Delyagin, K. P. Mitrofanov, L. S. Polak and V. S. Shpinel: Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 43, 2074 (1962).
- 2) 佐野・富永・安部・袋井・斎藤: 第1回理工学における同位元素研究発表会講演 1964年4月(東京).

九大理

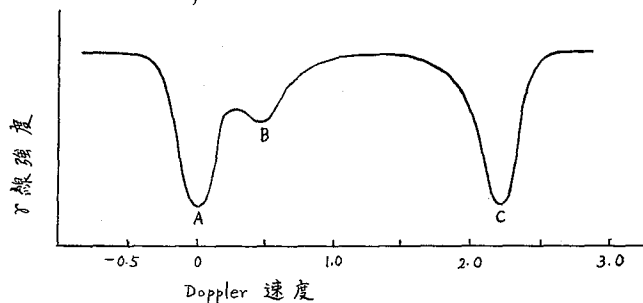
○ 高島良正・大橋茂

さきの日化第17年会で、演者らは各種の無機および有機鉄化合物の Mössbauer スペクトルについて報告したが、それと関連して今回は数種の天然産鉄鉱物の Mössbauer スペクトル測定結果から得られた知識について、予報的報告を行なう。

実験方法は前回同様 ^{57}Co γ -線源—回転円板型吸収体— NaI(Tl) 検出器—シングルチャンネル波高分析器の系を用い、14.4 KeV の γ 線の ^{57}Fe による吸収を測定し、Doppler 速度の関数としてスペクトルを画いた。

研究の主眼は、今迄天然の鉄鉱物についての Mössbauer スペクトル測定例がほとんどないので、1) 各鉱物のスペクトルの形の特徴を観察すること、2) 2価の鉄と3価の鉄の混合の様相を観察し、スペクトルからその混合比を決定できたかどうかを明らかにすること、3) 鉄鉱物中の2価および3価の鉄の含有量の同時非破壊分析を Mössbauer スペクトル測定によって可能か否かを検討すること、などに置いた。

これまで測定された鉄化合物の結果から磁鉄鉱 (Fe_3O_4)、赤鉄鉱 (Fe_2O_3)、黄鉄鉱 (FeS_2) の強磁性のもの、Zeeman splitting によって6個のピークを示すスペクトルになったことが明らかであるが、演者らの用いた測定装置はそのような広い Doppler 速度領域における精密測定には適さないので、Zeeman splitting を示さずしかも手近に得られた鉱物すなわち、りん鉄鉱、鉄かんらん石、クロム鉄鉱、りょう鉄鉱、鉄マンガン重石、含鉄黒雲母、含鉄輝石などを試料とした。これらの鉱物のスペクトルの形は大抵2価および3価の鉄の存在を示し、典型的な例を示すと次のようになつた。



Mössbauer 効果の理論およびこれまで測定された他の鉄化合物の結果に於いて、A および C のピークは2価の鉄の quadrupole splitting ピークで、B は3価の鉄のピークであると結論される。実験は各鉱物の粉末試料を用いてスペクトルを測定し quadrupole splitting の値および isomer shift の値 (吸収中心の doppler 速度 0 からのずれ) を図から算出すると共に、各ピークの強度と、別試料の化学分析で得られた2価および3価の鉄の含有量との比較

を行なった。

用いた試料の中で、らん鉄鉱、りよう鉄鉱はもつともシャープな吸収を示し測定容易であったが、鉄マンガン重石、クロム鉄鉱などは試料の自己吸収が大きき測定困難であった。他の試料も吸収の強度は比較的弱いが測定可能であった。らん鉄鉱については産地の異なる試料について数回測定したが、それらのスペクトルの形は産地の違いによって著しく異なっている。もちろんこの違いは成分の相違に起因すると考えられた。

スペクトルのピーク強度と鉄含有量との関係には比例性があることを期待したが、Mössbauer 吸収以外の吸収、散乱等の因子が大きいためか、比例性はみられなかった。ステンレス鋼、らん鉄鉱の場合、鉄含有量とピーク面積の関係は次のようになつた。

	鉄含有量の比	ピーク面積の比
ステンレス鋼	1 : 4 : 12	1 : 2.1 : 4.5
らん鉄鉱	1 : 2 : 3	1 : 1.6 : 1.8

しかしスペクトルの形状および isomer shift の値には変化がない。

2価鉄と3価鉄の混合比とそれらのピーク面積比との関係も、測定例が少なく結論は得られなかったが、定性的には同量の場合は2価鉄のピークが3価鉄のピークより著しく強く、輝石の場合 $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 2$ に対しピーク面積比は大凡 $1 : 1$ になる。らん鉄鉱の場合は $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 1$ の混合比のものであればピーク面積比が $1 : 0.5$ 、 $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 3 : 1$ のものでは $1 : 0.2$ となった。

2価の鉄が 20~30% でそれと比べて3価の鉄の混存量が著しく少ない場合 (~3% 程度) には、スペクトルの上で3価の鉄のピークを観察することができなかつた。すなわち黒うんち、かんらん石、りよう鉄鉱などかこり例である。

原研・化学部

岡下 宏

近年 Meinke らによつて、アマルガム交換反応と利用した放射化学的分離法がいくつか報告されている。この方法は、迅速に目的元素と分離できるという利点と備えており、放射性核種を他の共存元素から単離するのに非常に有効な手段であると思われる。しかしアマルガム交換分離法に関する基礎的なデータはほとんど報告されておらず、この方法を応用しようとするとき非常に不便である。本研究は、アマルガム分離法にどのような因子が影響するかを調べ、その最適条件を求めようとするものである。

今回は、アマルガムの基物質である水銀の交換について報告する。

実験はつぎのようにしておこなった。同一の形状としたピスト組の栓付試験管(105mm, 15φ)に一定量の放射性水銀イオン溶液をとり、窒素ガスを通じて溶存酸素を除去したのち、一定量の金属水銀を加えて栓をし、ゴムキャップをかぶせる。これを恒温ふりまぜ機のフランプに垂直にとりつけ、振巾8cm, 155回/分の速さで水平にふりまぜる。一定時間毎に試験管を一つずつはずし、溶液中の放射能の減少を測定する。放射性水銀イオン溶液は JRR-2 で照射した HgO を HClO₄ で溶解し、これを希釈して調製した。なお水銀イオン濃度の影響を調べる場合には、これに1価または2価の非放射性水銀イオンを加えて溶液を調製した。用いた放射性核種は ²⁰³Hg および ¹⁹⁷Hg の混合物である。

溶液中の放射能はふりまぜ時間の経過とともに

$$-Rt = \log \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$$

の式に従つて減少した。ここで A_0 はふりまぜ時間0のときの溶液1ml当りの放射能、 A_t はふりまぜ時間 t のときの溶液1ml当りの放射能、 A_∞ は最終平衡(ふりまぜ時間無限大)のときの溶液1ml当りの放射能、 R は定数である。

それぞれ 1.0N の H₂SO₄, HCl, HNO₃, HClO₄, Na₂SO₄, KCl, KNO₃, NaClO₄, NH₄OH および KOH 溶液について半交換時間 ($t_{1/2} = \frac{1}{R} \log 2$) を求め、金属水銀量、溶液量、溶液中の水銀イオン濃度(1価および2価の水銀イオン)、温度の影響を調べた。

$t_{1/2}$ は溶液量に比例し、金属水銀量の²乗に逆比例する。溶液中の1価水銀イオン濃度は実験範囲内で(2.3 ~ 4.23 μg Hg²⁺/ml) 交換時間に影響しなかった。2価水銀イオンは 10 μg Hg²⁺/ml 以上で金属水銀との界面に白色の化合物を生成し、 $t_{1/2}$ は長くなる。また温度が上昇すると $t_{1/2}$ は短くなる。一例として、水銀イオン濃度 2.3 μg Hg²⁺/ml, 水銀量 10 μl, 溶液量 2ml, ふりまぜ振巾 8cm, ふりまぜ速度 155回/分, 25°C の場合のデータを表に示す。 $t_{1/2}$ の10倍の時間ふりまぜると、いずれの場合も 99% 以上の放射能が水相から金属水銀へ移った。これらの結果をとりまとめて報告する。

表

種々溶液における水銀イオンの半交換時間

溶液条件	$t_{1/2}$ (分)
1N H_2SO_4	6.0
1N HCl	7.0
1N HNO_3	4.0
1N $HClO_4$	8.5
1N Na_2SO_4	11.5
1N KCl	9.0
1N KNO_3	9.0
1N $NaClO_4$	9.5
1N KOH	16.0
1N NH_4OH	12.0

静岡大放射化学研

神原富尚, 長谷川 園彦, 鈴木啓子, 古橋弘子

目的. 塩酸溶液中で $^{125}\text{Sb(III)}$ が自己放射線効果により $^{125}\text{Sb(IV)}$ に変化していく^{1),2)}機構についてはこれまで研究されてきたが, その一連の研究として $^{59}\text{Fe(II)}$ をとり上げて検討をおこなった. 硫酸溶液中の $^{59}\text{Fe(III)}$ を亜鉛アマルガム法により還元して $^{59}\text{Fe(II)}$ を調整し, その時の硫酸濃度および添加担体濃度, $(\text{Fe(II)}$ および $\text{Fe(III)})$ の影響を検討した. さらには $^{59}\text{Fe(II)}$ を種々の条件で放置保存して, $^{59}\text{Fe(II)}$ の生成速度に対する硫酸濃度, 比放射能濃度および共存塩素イオンの影響をしらべ, $^{59}\text{Fe(II)}$ の硫酸溶液中における安定性と自己放射線効果による変化機構⁴⁾および $^{59}\text{Fe(II)}$ の生成する過程を反応速度的に考察した.

方法. i) 使用した放射性鉄および試薬

$^{59}\text{Fe(III)}$ (米國. オークリッジ製の processed Unit) の原試料溶液を 6M 塩酸溶液とし, それに含まれている不純物 (^{54}Mn および ^{60}Co) を除去するためエチルエーテルで $^{59}\text{Fe(III)}$ を抽出精製し, エーテル層を真空中で蒸発乾固し, 硫酸で希釈して $^{59}\text{Fe(III)}$ の試料溶液を調整した. また $^{59}\text{Fe(II)}$ の試料溶液は $^{59}\text{Fe(III)}$ の試料溶液の一定量を所要濃度の硫酸に加えた後微量の Fe(II) および Fe(III) (硫酸オ-鉄およびオ=鉄アンモニウムの硫酸溶液) 溶液を加えて亜鉛アマルガムにより還元したものをを用いた. その他の試薬はすべて特級品を用い, 水は三回蒸留水を用いておこなった.

ii) 分離測定法. $^{59}\text{Fe(III)}$ 試料溶液を酢酸ナトリウムの緩衝溶液で $\text{pH}=5$ にし, これに $\alpha\text{-D}$ ピルジール溶液を加えて, オ-鉄イオンの錯塩をつくり, さらには Fe(III) の担体溶液 (硫酸オ=鉄アンモニウムの硫酸溶液とアンモニウム水を加えてオ=鉄イオンを沈殿させ, 遠心分離操作によりオ-鉄イオンとオ=鉄イオンの分離をおこなった.⁵⁾ 分離したオ-鉄イオンを含む溶液とオ=鉄イオンの沈殿を塩酸で溶かした溶液をシンチレーションカウンターで測定をおこない $^{59}\text{Fe(II)}$ と $^{59}\text{Fe(III)}$ の計数値から $^{59}\text{Fe(III)}$ の百分率を求めた.

結果 i) 亜鉛アマルガム法による $^{59}\text{Fe(III)}$ の還元率. 硫酸濃度を 0.8N, 比放射能濃度を (総容積 100ml) $4.89 \times 10^{-2} \text{muc/r/ml}$ とし Fe(II) および Fe(III) の担体濃度を $10 \text{r/ml} \sim 3000 \text{r/ml}$ の間を各々変えた場合の亜鉛アマルガムによる還元率は Fe(II) 担体の場合において, 77.8 ~ 97.4% の間の値をとり Fe(III) の濃度の対数と還元率は直線関係が成立し, R を還元率, C を担体濃度とすれば $R(\%) = 2 \log C + 68$ なる式で表わされる. 一方 Fe(III) 担体を添加した時は還元率は 77.8 ~ 32.0% の間の値をとり, 担体濃度が増加するにしたがって還元率は減少し $R(\%) = -16 \log C + 96$ なる式で表わされる.

ii) 硫酸濃度と $^{59}\text{Fe(II)}$ の生成速度. 調整された $^{59}\text{Fe(III)}$ を 0.1 ~ 2.0N に各々の濃度とし, 比放射能濃度を $4.89 \times 10^{-2} \text{muc/r/ml}$ としたときの放置時間と $^{59}\text{Fe(II)}$ の生成速度は硫酸濃度がすすむ程 $^{59}\text{Fe(II)}$ の生成速度が速くなることわかった.

iii) 比放射能濃度および添加塩素イオン濃度の影響、硫酸濃度を0.1Nおよび0.8Nとし、比放射能濃度を $3.8 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^0 \text{ m}\mu\text{c/r/ml}$ の間を各々変化させ $^{59}\text{Fe(III)}$ の生成量と放置時間(25°C)との関係は図.1に示す通りである。又、硫酸濃度0.1N、放置温度を25°Cと一定とし、添加塩素イオン濃度を $2.8 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-2} \text{ M}$ の間を各々変化させたときの放置時間と $^{59}\text{Fe(III)}$ の生成量の関係は図.2に示す通りである。図.1より $^{59}\text{Fe(III)}$ の自己放射線の誘発酸

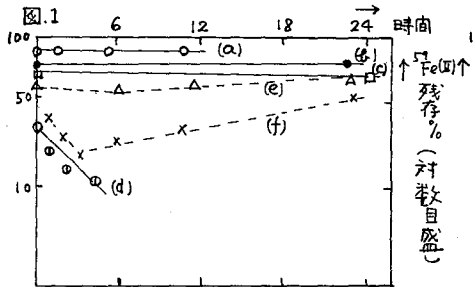


図.1
(a), (b), (c), (d): 0.8N. H_2SO_4
(e), (f): 0.1N. H_2SO_4
○, 3.8×10^{-3} , ●, 5.4×10^{-2} , □, 4.3×10^{-1} ,
△, 4.9×10^{-1} , ×, 7.6×10^{-1} , ⊙, 2.5×10^0
(×は×は×は $\text{m}\mu\text{c/r/ml}$).

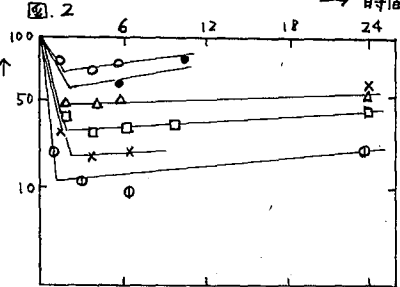


図.2
○, 0M, ●, $2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$, △, $2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$
□, $1.4 \times 10^{-2} \text{ M}$, ×, 2.8×10^{-2} , ⊙, $5.6 \times 10^{-2} \text{ M}$
0.1N. H_2SO_4

化反応により,
 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} \dots (1)$
 $^{59}\text{Fe(II)} \rightarrow ^{59}\text{Fe(III)} \dots (2)$
は $\lambda_1 > \lambda_2$ である。
 $^{59}\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} ^{59}\text{Fe(III)} + \text{Fe(II)} \dots (3)$

になると考えられた。 $\lambda_1 > \lambda_2$ の場合は比放射能が $S_{II} > S_{III}$ で $\lambda_1 < \lambda_2$ では $S_{II} < S_{III}$ になるものと推論される。(S_{II} , S_{III} は $^{59}\text{Fe(II)}$, $^{59}\text{Fe(III)}$ の比放射能) $^{59}\text{Fe(II)}$ についての半減期を $t_{1/2}$ および $t_{2/2}$ とすれば表 1 に示すようになる。添加塩素イオンの場合は表 2 に示す通り

表 - 1

比放射能濃度 ($\text{m}\mu\text{c/r/ml}$)	(min)		(sec ⁻¹)	
	$t_{1/2}$	$t_{2/2}$	λ_1	λ_2
4.9×10^{-1}	204	630	5.66×10^{-5}	1.83×10^{-5}
7.6×10^{-1}	54	760	2.14×10^{-6}	1.56×10^{-5}

表 - 2

塩素イオン濃度 (M)	$t_{1/2}$ (min)	λ_1 (sec ⁻¹)
2.8×10^{-4}	96	1.20×10^{-6}
2.8×10^{-3}	30	3.85×10^{-6}
1.4×10^{-2}	24	4.81×10^{-6}
2.8×10^{-2}	25	4.62×10^{-6}
5.6×10^{-2}	24	4.81×10^{-6}

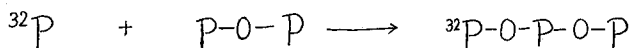
りである。一方この場塩素イオン濃度の増加により $^{59}\text{Fe(III)}$ の生成速度の増加は Libby のモテリル = OH^- の変りに Cl^- がはいる交換反応を促進するという結果より考察すれば OH^- よりも Cl^- の方が Fe(II) と Fe(III) のブリッジを組み易く数倍の速さになる。

文献

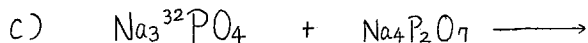
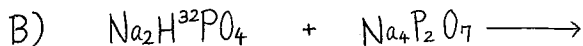
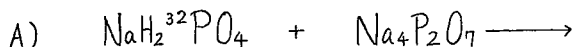
1). J. Matsuura and S. Tomura: Japan Analyst, 6, 205 (1957) 2). T. Kambata: Radio-isotopes, 7, 112 (1958)
3). 石橋: 基礎容量分析法(中巻) 272 (1950). 4). 神原, 長谷川: 理工学における同位元素研究発表会, 東京 (1964).
5). J. S. Silverman and R. W. Dodson: J. phys. chem., 55, 846 (1956). 6). W.F. Libby: J. phys. chem., 55, 263 (1952)

九大理 大橋 茂 与 座 範 政

一般にオルトリン酸塩の加熱脱水により種々の縮合リン酸塩が合成されるが、ときにはオルトリン酸塩の他にニリン酸塩などを出発物質とする場合がある。 ^{32}P でラベルした化合物も同様な方法で合成され、リン化合物の放射化学的研究に利用されている。ところが、放射性のオルトリン酸ナトリウムと非放射性のニリン酸ナトリウムを出発物質として生成する縮合リン酸塩、たとえば三リン酸ナトリウムは、 ^{32}P が分子全体に均一に分布しているのが、あるいは次の式で示すように ^{32}P が偏在しているのが、まだ検討されていない。



本研究は上記のような ^{32}P が偏在した縮合リン酸塩が生成する条件の検討、ならびに加熱脱水による縮合リン酸塩の生成機構を推定するのに必要な基礎試料を得る目的で行なわれた。まず ^{32}P が偏在した化合物をうるためには出発物質間の同位体交換があってはならないので、今回は次の三式に示すようにオルトリン酸塩とニリン酸塩の同位体交換反応について考察した。



この実験は、 ^{32}P でラベルしたオルトリン酸ナトリウム、二ナトリウム、三ナトリウムにそれぞれ等モルのニリン酸四ナトリウムを加えて電気炉中で加熱(400~1,000°C)する。その生成物を陰イオン交換クロマトグラフ法で分離し、各成分のリンを定量する。リンの比色定量はモリブデン(V)—モリブデン(VI)混合試薬を用いて行った。なお分離した各成分の放射能をGMカウンターで測定し、それぞれのリンの比放射能を算出する。

加熱脱水により生成する縮合リン酸塩の組成は試料の加熱冷却の条件、およびNa/P比によって支配されるので、前記のA), B), C)の場合の生成物は一様でない。

A)では出発物質であるニリン酸塩の他に三リン酸塩、四リン酸塩等が生成するので、オルトリン酸塩とニリン酸塩の同位体交換反応を一義的に測定することはできない。しかし

^{32}P が均一に分配されるなら各成分の比放射能は一定でなければならぬので、求められた比放射能を比較することによって同位交換の度合を推定することができる。加熱温度を徐々にあげていくと、 ^{32}P でラベルしたオルトリン酸一ナトリウム塩は初期においてニリン酸塩になり試料が均一化するの、反応生成物の比放射能は一定であるが、急激に温度をあげれば各成分の比放射能に若干の相違を生ずる。

B) は主としてニリン酸塩を生成して均一化するの、オルトリン酸塩とニリン酸塩との同位体交換を測定することは困難である。

C) の反応で得られる物質は出発物質と同一でオルトリン酸塩とニリン酸塩のみである。この系では固相反応(400°C, 2 hrs.)でもオルトリン酸塩とニリン酸塩の間にかなりの同位体交換がみられ、1,000°C, 2 hrs.では交換反応は完全に平衡に達している。

以上のことから、オルトリン酸一ナトリウム、二ナトリウムは比較的低い温度でニリン酸塩に変わる(既知)、およびオルトリン酸塩とピリン酸塩は固相並びに溶存状態において同位体交換を行うことがわかった。従って ^{32}P でラベルしたオルトリン酸塩とニリン酸塩を出発物質として、 ^{32}P が100%偏在した縮合リン酸塩を生成させることはできない。

なお、水溶液中では種々の条件におけるオルトリン酸イオンとニリン酸イオン間のリンの交換反応は起こらないので(既知)、本実験でみられる Na_3PO_4 と $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の交換反応は注目すべきことである。

Lu-EDTA - Lu 交換反応の研究

朝野武美 岡田聰 坂本浩

大放中研

谷口節男 小林康司

目的] R. H. Batts¹⁾等は希土類元素(La, Nd, Dy, Yb)と希土類EDTA錯塩の交換反応に対する熱力学的研究を行ない、交換反応の律速段階はR(EDTA)(R: La, Nd, Dy, Yb)の酸解離にあることを明らかにした。著者らはLu¹³⁷放射性同位体を追跡子としてLu-EDTA-Lu系交換反応の動力学的研究をPH領域4~6にわたって行ない、反応機構と反応速度定数について検討した。

実験

試料

- 1) Lu¹³⁷追跡子—ルテシウム酸化物を原研JRR-Iにより熱中性子束 $\sim 3 \times 10^{11}/\text{cm}^2/\text{sec}$ で1日照射した。γ線スペクトルと減衰より半減期6.8日のLu¹³⁷であることを同定した。
- 2) Lu(NO₃)₂·6H₂O—Lu₂O₃を6N-HNO₃で4~5回蒸発乾固(更なる過剰の酸は蒸留水を加えて蒸発乾固して追出した)のち、0.005M貯蔵溶液を作成した。
- 3) EDTA溶液—エタノールジアミン4酢酸ナトリウム塩(一度再結晶により精製)を加えて0.01M貯蔵溶液を作った。
- 4) Lu(EDTA)溶液—Lu(NO₃)₂·6H₂O溶液に相当量のEDTA溶液を加えて作成した。

実験操作

交換反応はLu(EDTA)溶液とLu¹³⁷貯蔵溶液を0.01M CH₃COONH₄緩衝溶液で所定濃度(Lu(EDTA)=0.91~9.08×10⁻⁴M, Lu¹³⁷=0.91~9.08×10⁻⁴M/l)に混合(アンモニアと酢酸でPHを調節して25.5±0.01°Cの恒温槽内で行った)。交換反応速度はそれぞれ一定反応時間後の反応溶液の一部をトリイオン交換法により錯塩とFree ionを分離(錯塩部に残るActivityより交換率の時間的変化を求めた)。イオン交換分離はあらかじめ所定のPHをもちいた緩衝溶液でNH₄型にConditioningした。Dowex 50(50~100 mesh, 14mmφ×10mm length)を用いて迅速に行なった。又PHは念のため反応の前後において測定した。Activityの測定は井戸型NaI(Tl) Scintillation Counterを用いた。

結果と考察

反応速度Rに対するH, LuX⁻(X:EDTA), Lu¹³⁷依存性はFig. 1, 2, 3の様になる。

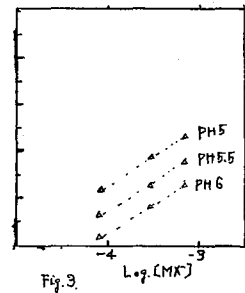
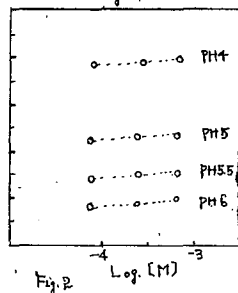
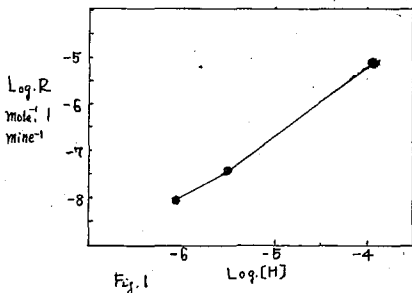


Fig. 1, 2, 3, から交換反応の速度式は次の様に表示される。

$$\text{PH 4-5} \quad R = k(\text{H}^+)^{1.5}(\text{MX})^1(\text{R}_{\text{aq}}^{3+})^{0.1} \dots \dots \dots (1.1)$$

$$\text{PH 5.5-6} \quad R = k(\text{H}^+)(\text{MX})^1(\text{R}_{\text{aq}}^{3+})^{0.1} \dots \dots \dots (1.2)$$

(1.1), (1.2) に対する Lu-EDTA-Lu 系の交換反応速度実験式を以下の様に表示した。

$$\text{PH 4-5} \quad R = 23.5(\text{LuX}^+)(\text{H}^+) + 3294(\text{LuX}^+)(\text{Lu}^{3+})(\text{H}^+) + 8.5 \times 10^5(\text{LuX}^+)(\text{H}^+)^2$$

$$\text{PH 5.5-6} \quad R = 23.5(\text{LuX}^+)(\text{H}^+) + 3294(\text{LuX}^+)(\text{Lu}^{3+})(\text{H}^+)$$

上式を用いて計算した反応速度 R と実験値とのずれは $\pm 10\%$ 中である。

Lu-EDTA-Lu 交換反応の速度定数を Batts¹⁾ による Yb 系と比較すると表 1 の様になる。

表 1

	Lu (PH 4-5 温度 25.5°C)	Lu (PH 5.5-6 温度 25.5°C)	Yb ¹⁾ (PH 4-5 温度 25.7°C)
$k(\text{H}^+)(\text{RX})$ mole ⁻¹ l. min ⁻¹	23.5	23.5	42
$k(\text{H}^+)(\text{RX})(\text{R}^{3+})$ mole ⁻² l. ² min ⁻¹	3294	3294	8000
$k(\text{H}^+)^2(\text{RX})$ mole ⁻² l. ² min ⁻¹	8.5×10^5	0	1.4×10^6

以上のように Lu-EDTA-Lu 系の Lu 交換反応は MX⁻ について 1 次で、かつ pH 依存性を示すことから、この反応の律速段階は錯塩の酸触媒解離にあると推論できる。又得られた交換速度定数は La > Nd > Dy > Yb > Lu の順であり、このことは錯塩の安定度定数²⁾が La < Nd < Dy < Yb < Lu の順であることから予想される妥当な結果である。

文献

1) R. H. Batts, O. F. Dahlinger and D. M. Munro "Radioisotopes Sci. Research. Pro. Intern. Conf. Paris" 1957. Vol. 12. 326-45 (1958)

2) E. J. Wheelwright, F. H. Spedding and G. Schwurzenbach "Stability of the Rare Earth Complexes with EDTA" J. Am. Chem. Soc. 1953.

3A44

UO₂単結晶中の不揮発性核分裂生成物の拡散 (予報)

東京中研
原子力事業

○大井 昇 高木仁三郎

1. 核分裂生成物の UO₂ からの拡散については多くの報告があるが、不揮発性の核分裂生成物についてのデータはほとんど報告されていない。われわれは JRR-2 で照射した UO₂ 単結晶を 1300~2500°C に加熱し、不揮発性核分裂生成物 (Ce, Ru, Cs, Sr, Zr-Nb) の放出についてしよべ、それぞれの拡散定数および拡散の活性化エネルギーを計算した。

2. UO₂ 単結晶は原燃公社天沼氏より提供されたものである。(1個あたりの重量 3~8 mg) O/U = 2.00。加熱装置は直径 16 cm のガラス球中に直径 7 mm のタングステンフィラメントのコイルをマウントしたもので試料はコイル内にもう入れたボート (UO₂ 製) の上にのせ、コイルに 20~50 アンペアの電流を流すことにより 1300~2500°C に加熱した。UO₂ 単結晶は JRR-2 で 120 時間照射後約 2 ヶ月冷却したもので、加熱時間は 30 分もしくは 10 分とした。加熱により核分裂生成物は UO₂ 単結晶の表面から最大 20% 程度放出し、ガラス器壁に附着することがみとめられた。

3. 加熱前後のサンプルの γ-エネルギースペクトルを 256 チヤネル PHA で測定し、ピークの高さを比較して放出した f.p の割合を求めた。(Ce, Ru, Zr-Nb)。Cs はイオナイト C に硝酸溶液から吸着させ測定、Sr はペーパークロマトグラフで分離したのを測定し、各々加熱前のサンプル中の濃度と比較した。

4. 加熱によつて UO₂ 単結晶 (3~8 mg) から 1300°C では f.p の放出はほとんどみとめられな (30 分) が、1600°C になると Ru, Sr は 10%, Zr-Nb は 1% 程度放出する。2000°C をこえると f.p の放出はますます 2500°C (10 分) では Ce は 20%, Ru, Sr は 15%, Zr-Nb は 10% 程度放出することがわかつた。

5. 表面積 S cm²、体積 V cm³ の UO₂ 単結晶から七秒間の加熱によつて外部へ放出する核分裂生成物の割合 F_i は Fick の 2nd law の解

$$F_i = 2 \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} \cdot \frac{S}{V} \quad - (1) \quad \text{但し } \frac{D_i t}{a^2} \ll 1$$

で表わされる。(D_i は拡散定数)。 (1) 式を用ゐれば放出した核分裂生成物の割合から D_i を計算できる。こゝの D_i の値を加熱温度の逆数 (1/T) を横軸として Fig. 1 に示す。さうにこれにより拡散の活性化エネルギー Q_i が

$$D_i = D_{i0} \exp(-Q_i/RT) \quad - (2)$$

によつて求められた。結果を列挙すると Cs 6.1, Ru 19.2, Sr 24.4, Ce

37) Zr-Nb 104 kcal/mol となる。これらの値 (D_i と Q_i) はすでに多く報告されているガス状核分裂生成物の値と大差はない。

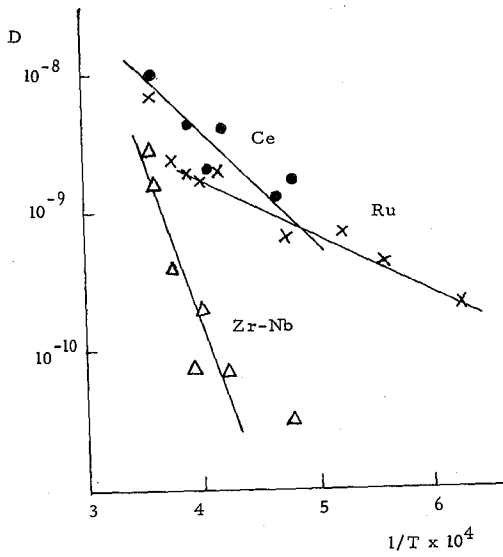


Fig. 1. Diffusion constants of Ce, Ru, and Zr-Nb in irradiated UO_2 single crystals

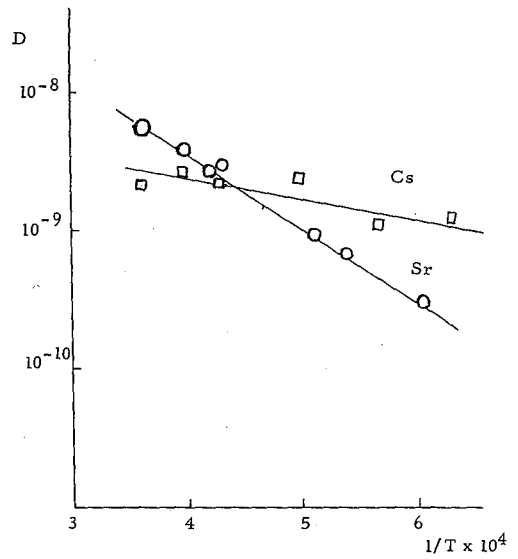


Fig. 2 Diffusion constants of Cs and Sr in irradiated UO_2 single crystals

東芝中研, 原研事業

大井昇, 高木 仁三郎

1. 前報に続き、比較的半減期の短い核分裂生成物(La, Mo, Te, I)のUO₂単結晶からの放出(ヘリウム気流中)について調べ、拡散定数および拡散の活性化エネルギーのおよその値を求めた。

2. UO₂単結晶はTTR-1(2×10¹⁹n/aecm²)で2時間照射し、1週~10日間冷却した後実験に用いた。実験方法は前報に記したものとほぼ同じで、核種の同定はすべて256keVPHAを用い、γ線エネルギースペクトルの解析により行った。

3. Shiryaevaらは、照射後熱処理したUO₂粉末の表面に⁹⁹Moが濃縮することを報告している。このような場合には、拡散定数D_iをUO₂から放出された核分裂生成物の割合F_iから次式 $F_i = 2\sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} \frac{S}{V}$ (1) によって計算出来ない。この点を確認するため、UO₂単結晶を表面から16M HNO₃-0.05MHFで緩やかなフラクションにわけ、溶かし、比放射能を比較したが、Fig. 1.に示す如く、Mo, La, Te, 共に偏析はみられなかった。我々の実験は、Shiryaeva等のものに比べて結晶粒子が大きく、温度も高いので、偏析は起らず、Fig. 1で表面の濃度が下がっていることからしても、拡散を支配しているのは表面からの放出であると考えられる。この場合には(1)式を用いてD_iを計算することが近似的に可能となる。

4. 得られたD_iの値を図2に示す。図よりD_i=D₀exp(-Q/RT)により活性化エネルギーQ_iを求めると、Te, 77.8 Kcal/Mol, I 72.5 Kcal/Mol, La 38 Kcal/Mol, Mo 57.6 Kcal/Molとす。

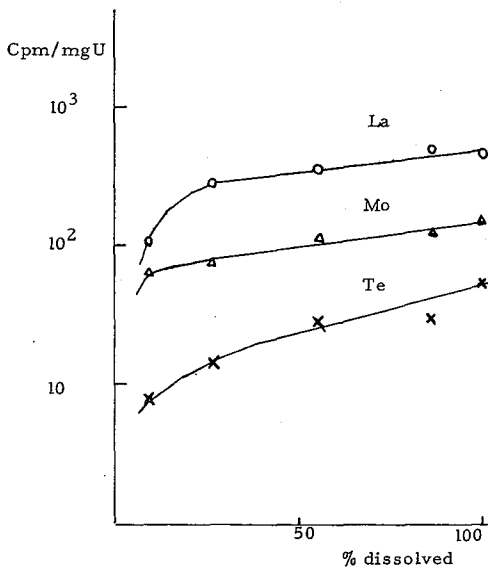


Fig. 1. Distribution of La, Mo and Te in an irradiated UO₂ single crystal.

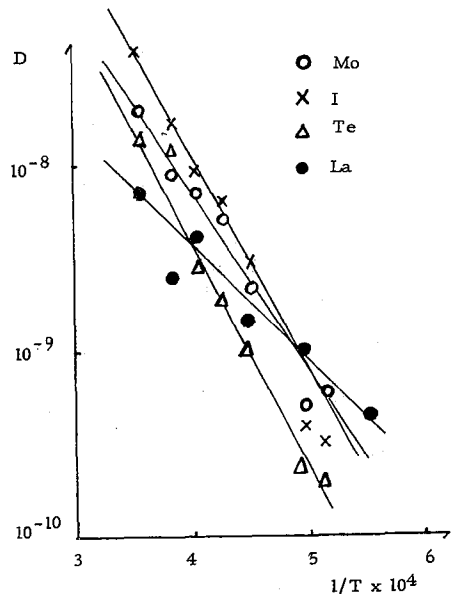


Fig. 2. Diffusion constants of Mo, I, Te and La in irradiated UO₂ single crystals

原 研

○半田 宗男 柴 是行

演者らは、セラミックス燃料から拡散する核分裂ヨウ素の化学形について研究し、核分裂ヨウ素がヨウ素元素で拡散するのではなく、四ヨウ化ウランの化学形で拡散していることを明らかにした。

四ヨウ化ウランは水分および酸素に対して非常に敏感な化合物で、大気中で高温に加熱すると、酸化ウランとヨウ素元素になる。セラミックス燃料と組合せて使用される黒鉛、ベリリアなどには、酸素、窒素、水分、水素などのガスが不純物として内蔵されている。これらの不純物ガスは燃料の燃焼時に徐々に放出される。それ故、セラミックス燃料中における核分裂ヨウ素の挙動を知るためには、四ヨウ化ウランとこれらの不純物ガスとの反応について研究しなければならぬ。演者らは、核分裂ヨウ素と酸素との反応を、サーモクロマトグラフを用いて研究し、核分裂ヨウ素が 400°C 、 300°C および 200°C に加熱された石英粉末表面に沈着する酸化中間体を経て、酸化ウランとヨウ素元素とで酸化されることを報告した。(Bull. Chem. Soc. Japan に投稿中)。

この酸化中間体は四ヨウ化ウランと酸素が反応して生成したもので、ウラン-ヨウ素-酸素の三元系間の化合物と推定した。この酸化中間体の化学形を決定するために、ウラン金属とヨウ素元素を直接反応させて、四ヨウ化ウランを合成した。この四ヨウ化ウランに酸素を反応させて、上記酸化中間体を作り、 400°C 、 300°C および 200°C に沈着した化合物の化学分析を行った。実験結果を Table I に示す。

Table I. 400°C 、 300°C および 200°C に沈着した化合物の化学形

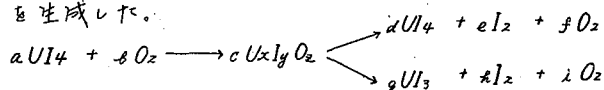
	試料番号	ヨウ素 (g 原子)	ウラン (g 原子)	酸素 (g 原子)	I/U
400°Cに沈着した化合物	1	2.86×10^{-3}	9.86×10^{-4}	0	2.90
	2	2.69×10^{-3}	9.17×10^{-4}	0	2.93
	3	4.33×10^{-3}	1.44×10^{-3}	0	2.90
	4	1.73×10^{-3}	5.76×10^{-4}	0	2.95
300°Cに沈着した化合物	1	3.48×10^{-3}	8.64×10^{-4}	0	4.03
	2	2.00×10^{-3}	5.19×10^{-4}	0	3.85
200°Cに沈着した化合物	1	8.66×10^{-5}	2.09×10^{-5}	—*	4.14
	2	8.27×10^{-5}	2.17×10^{-5}	—*	3.81
	3	9.29×10^{-5}	2.30×10^{-5}	—*	4.04

* 試料が少量しか残ったので定量できなかった。

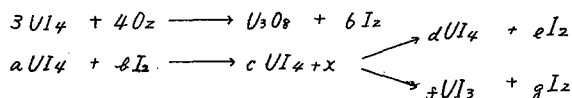
Table I に示したように、これらの酸化中間体はウラン-ヨウ素-酸素の三元素間の化合物ではなくて、400°C に沈着した化合物は三ヨウ化ウラン、300°C および 200°C に沈着した化合物は四ヨウ化ウランであった。また 400°C、300°C に沈着した化合物より得られた X 線パターン (Debye-Scherrer 法を用いた) と合成した四ヨウ化ウランおよび三ヨウ化ウランの X 線パターンを比較した結果、400°C の化合物は三ヨウ化ウラン、300°C の化合物は四ヨウ化ウランの X 線パターンと一致した。さらにこれらの化合物の融点を測定した結果、400°C に沈着した化合物は 740°C、300°C に沈着した化合物は 506°C であり、それぞれ文献に報告されている 745°C、および 508°C に非常に近い値であった。

キャリアガスに純粋なヘリウムを用いると四ヨウ化ウランは、その融点に近い 500°C に加熱された部分に沈着した。しかしヘリウム中に微量の酸素を含むキャリアガス (酸素分圧 $1/100 \sim 1/10000$ 気圧) を用いると、400°C、300°C および 200°C に加熱された部分に三ヨウ化ウランおよび四ヨウ化ウランが沈着した。この現象の説明として次の二つが考えられる。

1) 四ヨウ化ウランに酸素が反応して、融点の低い、または蒸気圧の高い $U_x-I_y-O_z$ の化合物を生成して、400°C、300°C および 200°C に加熱された部分まで移動し、400°C、および 200°C に加熱された部分でこの化合物が分解して、三ヨウ化ウランおよび四ヨウ化ウランを生成した。



2) 四ヨウ化ウランが酸素と反応して酸化ウランとヨウ素を生成する。このヨウ素が未反応の四ヨウ化ウランと反応して UI_{4+x} の化合物を生成して移動し、400°C、300°C および 200°C に加熱された部分で、分解して三ヨウ化ウランおよび四ヨウ化ウランを生成した。



2) に示した仮説を確かめるために、四ヨウ化ウランとヨウ素の反応について研究した。すなわち四ヨウ化ウランをつめた上部にヨウ素元素を置き、純粋なヘリウムをキャリアガスに用いて実験を行った。その結果 400°C に加熱された部分に三ヨウ化ウラン、300°C に加熱された部分に四ヨウ化ウランが沈着した。この実験結果から高温において UI_{4+x} の化学形の化合物が存在することが明らかとなった。

目的

水溶液中に存在する放射性核種の捕集に従来もつともふつうに用いられているのは、鉄、アルミニウム等の水酸化物共沈法と、銅鉛等の硫化物共沈法であり、いづれもすぐれた方法であるが、多量の試水処理に難点がある。とくに、海水や河川水を対象として環境汚染の調査研究をおこなうときは、しばしば大容量を処理する必要があり、また迅速で簡便な捕集方法が要求されるので、従来の方法に代るべき方法が種々検討されている。わが国では先に陽イオン交換樹脂表面に鉄、加水分解生成物と生成せしめた水酸化鉄形イオン交換樹脂が、上記目的に適した捕集剤であることを報告した(オク回放射化学討論会)が、同様を考へて各種金属硫化物形イオン交換樹脂を作製し、それら樹脂に対する代表的な核分裂生成物、 ^{137}Cs , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{90}Zr , ^{90}Sr 等の吸着挙動をともに、捕集剤としての可能性を検討した。同時に各種金属を担体として用いて硫化物共沈法でも実験をおこない比較検討した。

実験

(金属硫化物形イオン交換樹脂の作製) OH形にした Dowex 1 X 8 (50~100, または 100~200メッシュ) と無色硫化アンモニウム、硫化水素等で飽和させマイオウ形にし、これに各種金属の濃厚溶液を加え加温して金属硫化物を生成せしめ中性にするまで水洗する。またはH形にした Dowex 50 W X 8 と各種金属形にしたのちこれに硫化水素、チオアセトアミド、無色硫化アンモニウム等と作用させて金属硫化物を生成せしめて作製した。金属は入手しやすく、かつ硫化物を生じやすいものも多数用いたが、これら金属硫化物形イオン交換樹脂はいづれもその水溶液の硫化物と同様の色調を呈し、その性質も類似している。

(試料溶液の調製) 海水にトレーサースケールの ^{137}Cs , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{90}Zr , ^{90}Sr を加え炭酸ナトリウム、アンモニア水等で種々の pH に調整する。海水以外にも、蒸溜水、塩酸、硝酸を用いて実験をおこなった。用いた放射性核種は必要に応じ適当な化学処理をおこない、線スペクトロメトリにより放射化学的に純粋なものであることを確かめた。ルテニウムについてはその化学的挙動の複雑性から、とくにニニの化学種のものについて各々の挙動をしろべた。

(操作) 吸着の基礎データはバッチ法によりおとめた。すなわち、100 ml 容量の共栓三角フラスコに 50 ml の試料溶液を入れ、これに 0.5 g の乾燥した各種金属硫化物形イオン交換樹脂を加えふりませる。一定時間後に水溶液中より 1 ml ずつ取り出してウエルグイアシンチレーションカウンターで放射能を測定し、はじめに加えた放射性核種の濃度より計算して吸着率をおとめた。また、バッチ法で得た結果とともに、カラム法でも実験をおこなった。

硫化物共沈法は試料溶液に担体としての各種金属水溶液を加え、硫化水素、チオアセトアミド等と作用させ加温して金属硫化物を生成せしめる。溶液および沈殿の放射能を測定

して各核種の捕集率ともとめた。

結果

バッチ法で得られた結果は一般に硫化物共沈法の場合と同様の傾向を示した。すなわち、硫化物共沈法の担体としてしばしば用いられる銅、鉛、ズン等の硫化物形イオン交換樹脂は海水中の ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr と定量的に吸着するが、 ^{132}Cs , ^{135}Cs に対してはその効果が低い。試料溶液に蒸留水、塩酸、硝酸を用いた時も硫化物共沈法と同様の傾向を示す。このように全層硫化物形イオン交換樹脂は粒状でとり扱いやすく、硫化物共沈法における化学操作をほぼ迅速に捕集することができるといえる。また、目的に応じてメッシュ数も調節でき、ろ過カラム法による多量処理にも適している。実際の海水について千葉県銚子において採取した100ℓの海水を現地でカラム処理し検討を加えた。吸着したβ線放射性核種については捕集後直ちに樹脂相の乾燥スペクトルも測定することにより迅速に検出定量することが可能である。

また、水酸化鉄形イオン交換樹脂が酸性領域で不安定であり、適用範囲が限られることに對し、全層硫化物形イオン交換樹脂はそれだけの全層硫化物と同様な性質を有するため、全層の種類も適当にえらべば、酸性領域からアルカリ性領域のかなり広い範囲において水溶液中の放射性核種の捕集に利用することができるといえる。また、このことは吸着した核種の分離分析も目的とするときは水酸化鉄形イオン交換樹脂に比し種々の溶離剤を使用できるので、この方面への利用も期待できよう。このためには各放射性核種の吸着機構を知ることがあり実験条件をいろいろ変えて検討を加えた。

東京理科大学
ストックホルム工大

関根達也

三価アクチニド元素とランタニド元素の化学的性質は同じ系列の内部でもまた二つの系列間でも極めて類似しており、その分離は一般に極めて困難である。このためこれらのイオンの混合溶液から個々のイオンを分離するためには、通常(1)、アクチニドイオン全体とランタニドイオンから分離し、(2)各々の系列内のイオンを相互分離する、の二つのプロセスを別々に行なわれている。

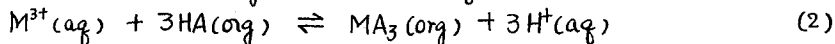
この目的のためにはこれらのイオンの錯塩の行動を良く知る必要がある。本研究はさきに発表した各種キレート剤による Am^{3+} と Eu^{3+} の溶媒抽出分離法の検討¹⁾ に引き続き、水溶液中における三価アクチニドイオンとランタニドイオンの錯塩形成について検討したものである。

金属錯イオンの形成の測定は金属キレートの二相間分配法で行なわれ、ランタニドイオンとしては、系列の最初、中央および最後から、 La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} をとり、アクチニドイオンとしては、 Eu^{3+} に対応する Am^{3+} をえらんだ。また錯形成リガンドとしては、 SO_4^{2-} , $(COO)_2^{2-}$, Cl^- , SCN^- をえらんだ。これは硫酸やこれらの沈殿を溶解する際最も良く用いられること、シュウ酸はこれらのイオンを他の金属イオンから分離するための沈殿剤として用いられることによる。また Cl^- と SCN^- は、三価アクチニドとランタニドから分離するために最も有効な、アクチニドの塩素錯イオンおよびチオシアン錯イオンの陰イオン交換樹脂への吸着法を更に検討するためにえらんだ。

分配法による錯イオンの安定度定数の測定の方法は次の通りである。

ある三価の金属イオンを水相からキレート錯塩として有機相に抽出される反応の平衡定数は、測定可能な量である金属の二相間分配比 D を用いると次のように表わされる。

$$D = \frac{[M(III)]_{total,org}}{[M(III)]_{total,aq}} \quad (1)$$



$$K_0 = \frac{[MA_3]_{org}}{[M^{3+}] \cdot [H^+]^3 [HA]_{org}^3} = D \frac{[H^+]^3 [HA]_{org}^3}{[M^{3+}]} \quad (3)$$

しるに水相中において M^{3+} が錯形成リガンド L^{ℓ} と錯イオンを形成すると



$$K = D \frac{[H^+]^3 [HA]_{org}^3}{[M^{3+}]} = \left\{ \frac{[MA_3]_{org}}{[M^{3+}]} \left(1 + \sum \beta_n [L^{\ell}]^n \right) \right\} \cdot [H^+]^3 [HA]_{org}^3 \quad (6)$$

ゆえに(3)式の L^{ℓ} の存在しないときの分配定数を(6)式の K でわると

$$K_0/K = 1 + \sum \beta_n [L^{\ell}]^n \quad (7)$$

となり、いくつかの $[L^{\ell}]$ の値とそれに対応する D の値から(7)式により β_n を計算できる。

実験は 25° の恒温室で行なわれ、水相は過塩素酸ナトリウムにより定イオン強度溶液とし、放射性トレーサー ^{140}La , $^{152+154}Eu$, ^{137}Lu , ^{241}Am を用いて分配比を測定した。抽出

剤としては thenoyltrifluoroacetone (TTA) ある場合に dibutylphosphate (DBP) を用いた。尚多くの場合、有機溶媒中に tributylphosphate (TBP) には methylisobutyl ketone を加えたがこれはいわゆる Synergic effect によって金属の分配比を高めるときに、抽出キレート剤による錯イオンが水相中に形成されることを防ぐ目的で行われたものである。

錯形成リガンドの濃度をいろいろ変化させたときの分配比より分配定数を求め(7)式により β_n を計算した。最終的には高速度電子計算機を用い最小二乗法によって実験値に最も適合する値を決定した。結果は下記の通りである。

	Ionic medium	Oxalate	Sulfate	Chloride	thiocyanate
		1M NaClO ₄	1M NaClO ₄	4M NaClO ₄	5M NaClO ₄
La ³⁺	log β_1	4.26 ± 0.11	1.45 ± 0.07	-0.22 ± 0.11	0.24 ± 0.06
	log β_2	7.85 ± 0.12	2.46 ± 0.08	-0.64 ± 0.11	(< -0.62)
	log β_3	10.27 ± 0.21			-0.73 ± 0.12
Eu ³⁺	log β_1	4.77 ± 0.10	1.54 ± 0.06	-0.15 ± 0.10	0.32 ± 0.09
	log β_2	8.72 ± 0.09	2.69 ± 0.05	-0.72 ± 0.17	~ -0.1 (< 0.25)
	log β_3	11.39 ± 0.12			-0.36 ± 0.15
Lu ³⁺	log β_1	5.11 ± 0.08	1.29 ± 0.23	-0.35 ± 0.07	0.45 ± 0.09
	log β_2	9.18 ± 0.12	~ 1.9 (< 2.49)	-0.57 ± 0.05	~ -1.3 (< -0.06)
	log β_3	12.79 ± 0.08	3.36 ± 0.18		-0.14 ± 0.23
Am ³⁺	log β_1	4.63 ± 0.08	1.57 ± 0.09	-0.15 ± 0.07	0.85 ± 0.05
	log β_2	8.35 ± 0.09	2.66 ± 0.08	-0.69 ± 0.10	—
	log β_3	11.15 ± 0.07			0.55 ± 0.15
	log β_4				0.00 ± 0.15

これらの結果を要約すると (i) La(III), Eu(III), Lu(III) の錯イオンの安定度はその元素の質量数の増加またはイオン半径の減少と常に規則的な関係があるといえる。 (ii) Am(III) の錯イオンは SCN 錯イオンを除いて Eu(III) 錯イオンとよく似ている。 (iii) 4種類のリガンドによる錯塩の安定度は oxalate > sulfate > thiocyanate > chloride の順で減少する。 (iv) アクチノイドイオンは濃塩酸またはチオシアン塩溶液から陰イオン交換樹脂に吸着してランタノイドより分離されるが、塩素錯陰イオンは高濃度でのみ生ずるのに反し、チオシアン錯陰イオンは上の濃度範囲で生じ、Am(III) と Eu(III) の錯塩形成の差異は顕著である。

1). T. Sekine and D. Dyrssen; *Talanta* **11** 867 (1964)

水中のイオンを泡によつて捕捉分離する試みは *ion flotation* と呼ばれて実用され、放射能汚染除去の目的にも用いられた例があるが、起泡剤の種類や使用条件等についてはまだ研究不十分であり、とくに *ion flotation* の機構に関しては不明な点が多い。本実験においては界面活性剤として3種のアルキル硫酸ナトリウム(ドデシル硫酸ナトリウム, SDS; テトラデシル硫酸ナトリウム, STS; ヘキサデシル硫酸ナトリウム, SHS)を用い、その泡による ^{87}Sr および ^{137}Cs の吸着の測定を行ひ、最適の吸着条件を確立すると共に、イオンの選択吸着に関して考察を試みた。

泡による吸着の測定装置は図1に略図を示す通り、イオンを含む活性剤溶液(A)中に精製した N_2 ガスと一定の速度で通じて泡をつくり吸着を行なはせる。イオンを吸着した泡は垂直に立てた排液管(B)中を上昇して排液され、先端のシリコングリースを塗った部分(C)で破壊して、小さな容器(D)中に集められる。一定時間間隔で集めた液を秤量し、その中の金属イオンの量を放射能の測定により求める。また必要に応じて活性剤の濃度

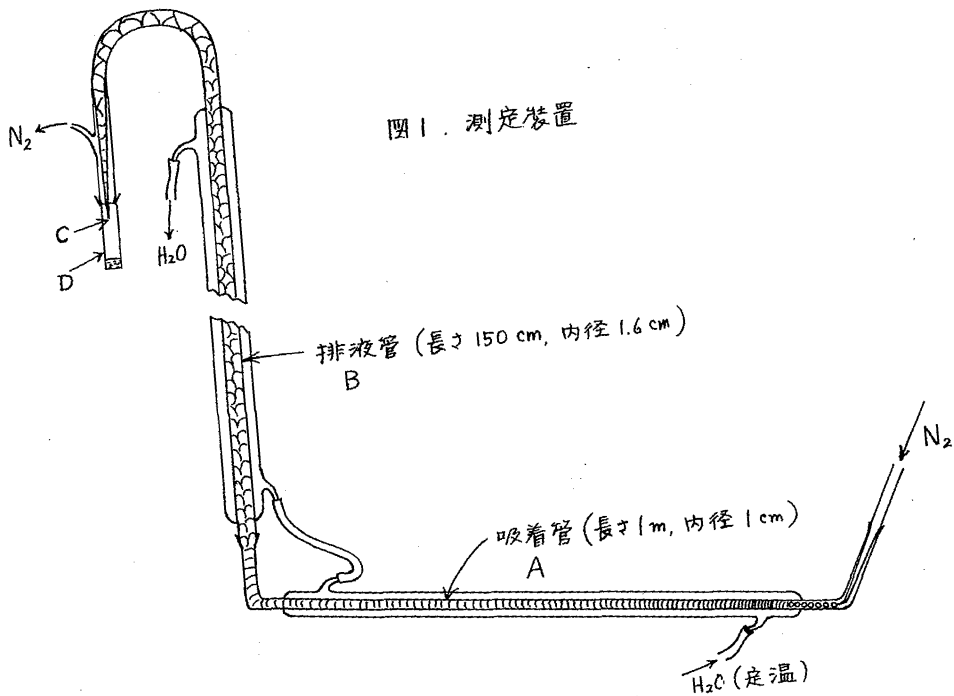


図1. 測定装置

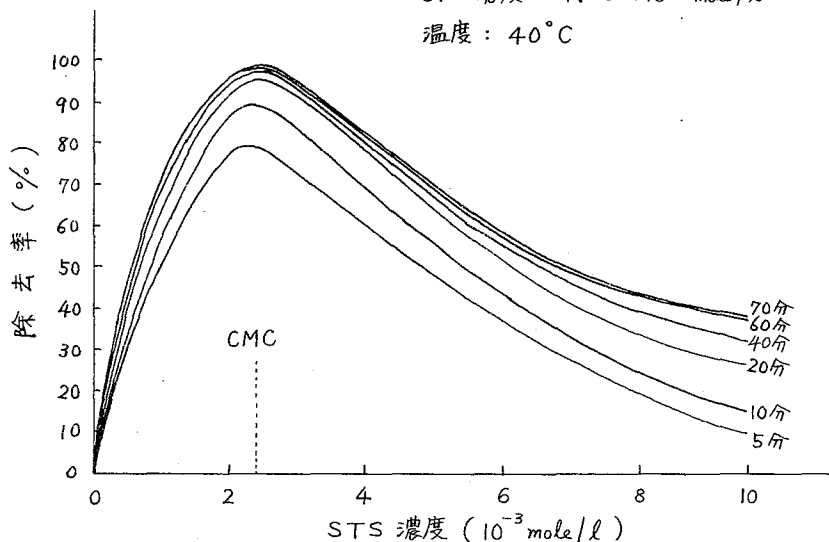
変化を比色法またはトレーサー法により求めた。

もとの溶液中の金属イオンの量に対する泡により運ばれた金属イオンの量を除去率とすれば、これは各活性剤についてその濃度、金属イオン濃度、pH、他の金属イオンの存在等により影響を受ける。まず他の条件を同一にしたとき、活性剤の濃度による変化は、図2に一例を示すように、活性剤のミセル形成臨界濃度(CMC)において除去率が最大となる。このCMCにおいて種の活性剤を比較すれば除去率はSDS > STS > SHSの順になり、鎖の最も短いSDSが最も有効である。次に金属イオンの濃度は、うすいほど除去は有効に行われるが、これには泡の立ちやすさや、できた泡の安定度が関係している。Cs⁺の除去はSr²⁺の除去にくらべてかなり悪い。他の金属イオンが共存する場合には、活性剤と不溶性の塩をつくるイオンが除去率を妨害しやすいがAl³⁺やBe²⁺はかえって除去率を増加させる場合があり、その作用は特異的である。pHの影響については、アルカリ性で特に除去率がよく育るといふ結果は得られなかった。むしろ弱酸性において最もよい除去率を示す場合がある。以上の実験結果を総合し、金属イオンの泡による選択吸着に関して理論的考察を試みながら、その結果について報告する。

図2 STSの泡によるSr²⁺の除去

Sr²⁺濃度: 1.03×10^{-5} mole/l

温度: 40°C



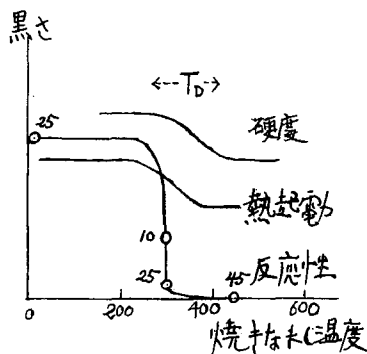
神戸大・理 ○ 菟原逸朗 和田悟朗 加藤芙美

序論 金属の触媒作用において面上の格子欠陥が活性中心なることは吾々が多くの反応につき確かめた。格子欠陥(Pとす)と転位(D)はNiでは夫々200-330°(T_vとす)と450-650°(T_Dとす)の2温度範囲で焼き込まれ消える。一方触媒の活性低下がT_vとT_Dの近くで起こる事から活性がPとDに起因しこれらが活性中心と考えた。欠陥ごとに化学活性とちがひ被毒に難易がある。180°でオフェンをNiに働かすとPの1種(P₁とす)のみが化合し触媒活性を失う。さらに硫化エチルでも1つのP(P₂とす)。P₁とP₂は触媒として働く反応の種類がちがう)とDの1種が被毒失活する。これらの知識をオートラジオグラフ法と組合せ金属表面で反応や吸着が均一に起こるか、活性臭のみで起こるか、活性臭はどんな欠陥かを決定しえた例を次にのべる。

化学作用の中心, SとCu, Agとの化合

Cu, Ag では格子欠陥のうちPは常温以下で消えるので今はDのみを考える。圧延したCu, AgのT_Dは焼き込ましによる物性の変化(硬度と熱起電力)が便利の測定から求められる(1図)。

第1図 Cuの物性およびSとの反応性の焼きなましによる変化(数字はS蒸気にあてる時間分)



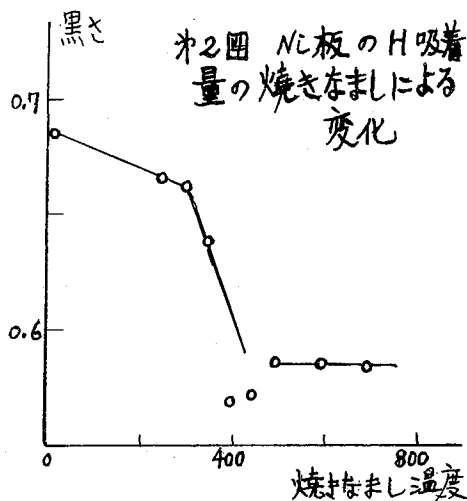
一方これら試料を15°で³⁵Sを含むSの飽和蒸気にかまつた時(フランス Saclay 製の³⁵Sを含むSのベンゼン溶液(0.2mc/ml)の1滴を500mlのガラスびん中に落して蒸発)富士写真会社製ET-2E放射線乾板と重ねる月後現像し乾板の黒さからCuと結合した³⁵S, したがってSの量を知る。Dの消えるT_Dは270-400°で一方Sに対する反応性は300°の焼きなましで急落している。そこで反応は転位の末端で起こると結論できる。Ag(99.95%)はT_Dが220-350°で、一方加工したまゝの試料はSとふれたのちオートラジオグラフにある黒さを与えるが250°および350°に焼きなました試料は全く黒さを与えない。

すなわちDをもたない試料は常温ではSと化合せず、化合の起こるのは転位の末端のみである。そしてこれらはCu, Agの触媒の活性中心と一致するわけである。

Ni上のH原子の化学吸着の場

金属上のHの化学吸着およびそれによる水素化反応に面上の全原子が平等にあずかるとの考え方や理論が多いがこれは相当独断を含んでいゝ恐れがある。(裏付けとする実験が非常に欠陥にとむ還元金属を用いてなされていゝりして) Ni板など大部分の原子が正常の配列をし欠陥がまばらにある物理的に簡単なばあひについて吸着を計れば決定的結論を之易

い)が吸着量が極度に少ないので、おつうの方法は使えず放射線の ^3H (T)を吸着させオートラジオグラフ法で定量することとした。ごく薄く圧延した板と適当な焼きなましで被毒により欠陥の一部または全部^{0.065μ}除いた試料を少量のTHを含む低圧(4ミリ)の H_2 中に乾板と密着し82日おいたのち現像して黒さを比べた(才2冊)。黒さは化学吸着したT, van der Waals吸着



したTH, Ni板と乾板のすきまの気相中のTHの放射能の飽和であるが、さいごの項は無視できる。

a) 焼きなましの影響 → 250~400°Cで焼きなますと吸着量が減る。表面積は不変で(この温度ではNiの半融は起らない) van der Waals吸着量は変りないから結局化学吸着量が減ったわけであらう。T₀におけるPの消滅と同時にあるからP上に化学吸着していたことにもなる。さらに高温のT₀ではDが消えても吸着量は不変でD上にはHの化学吸着は起らぬことを示す。

b) 被毒の影響 → H_2 中で200°Cで熱して表面をきれいにしたNi板を180°Cでナフエーン被毒してP₁を消すと吸着が減り、さらに硫化エチル被毒でP₂とD₂を消すと吸着量が一そう減る。すなわちHのNi上の化学吸着はP₁とP₂で行なわれ、これは触媒の活性中心のあるものと一致する。

文けん

- 1) I. Ubara, S. Yanagimoto, K. Tani, G. Adachi, S. Teratani, J. Phys. Chem., 66, 2691 (1962).
I. Ubara, S. Kishimoto, T. Hikino, Y. Kageyama, H. Hamada, Y. Numata, *ibid* 67, 996 (1963) 等
- 2) L. M. Clarebrough et. al., Proc. Roy. Soc. (London) A232, 252 (1955).
- 3) B. Kubota, K. Yoshikawa, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 3, 33, 323 (1925).
- 4) 荻原, 池田, 三好, 長谷川, 早川, 曾谷, 触媒, 4, 332 (1962), 荻原, 日化16年会 (1963).
- 5) S. Kishimoto, J. Phys. Chem., 66, 2694 (1962), 67, 1161 (1963).
- 6) 荻原, 池田, 日化16年会 (1963)
- 7) S. Iijima, Rev. Phys. Chem. Japan, 14, 128 (1940).