

1A1 ルテニウムの電気泳動と溶媒抽出

(広大理・近大原研) 山本勇麿・熊丸尚宏・鎌田俊彦・秋山正人  
青木 達・村上温子・泉田武夫

目的: Ru-106 の濾紙電気泳動および焦炭クロマトグラフィーについては従来よりも種々研究されている(例えば松浦, 西川, 第4回本討論会要旨, p17, 品川, 大倉ら, 第6回本討論会要旨, p.41)。しかしいづれも強酸性で泳動が行われており, アニオン型として2~3種の分離線がえられている。著者らは酸性からアルカリ性において, Ru-106 (C.F.), および EDTA などの共存下で濾紙電気泳動させた結果, 条件によってはアニオン型4本, カチオン型2本の分離線がえられた。これらは Ru の酸化数が2~8まで連続的に変化しているためと考えられるが, とくにアニオン形に注目してこれらの基礎として Ru(VIII), (VII) および (VI) の溶媒抽出における異同を研究するのが今回の目的である。

実験: 1) 濾紙電気泳動は手製の多槽式 CCl<sub>4</sub> 冷却型で 300V, 30~60 min., 東洋濾紙 No.50, 分離線の検出はオートラジオグラフィーによった。2) 溶媒抽出は RuCl<sub>3</sub> と酸化法により RuO<sub>4</sub> として蒸留し, NaOH, NaOH+酸化剤, 水などに吸収させ, 紫外吸収スペクトルを測定して化学形を確認後, 溶媒としては CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> など, および Tetraphenylarsonium-chloride, Phenanthroline-Fe(II), Dipyridyl-Fe(II) などのイオン会合体系について調べた。

結果: NaCl でイオン強度を 0.1 に保ち, Ru-106 (C.F.), Ru-106 (C.F.) + 0.1M EDTA (pH 1~10), Tartaric acid (pH 4~10), Citric acid (pH 4~10) などについて電気泳動を行なった。その一例を図1に示す。

つぎに蒸留法により酸化剤としては HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sandel 法), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-HNO<sub>3</sub> (神原, 分析化学, 2 89 (1958)) について検討して RuO<sub>4</sub> をえた。Ru-106 を tracer として回収率を求めると 90% 以上であった。しかし [Fe(Ph)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, TPAC などの抽出系では蒸留のさい混入してくる ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> などが妨害する場合があるので, ここでは (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> についても検討しほぼ同様の結果をえた。水層における各化学形の吸収曲線は図2に示すが, これらはいづれも文献 (Ahal. Khim. Zh. MEHTOB Ru, p71 (1962), U.S.S.R.) と一致している。

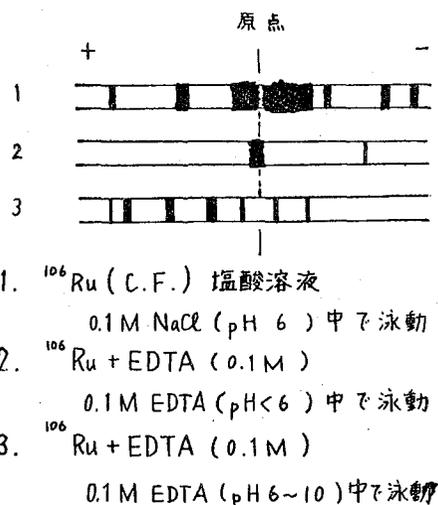


図 1

Ru(VIII), (VII), (VI) の溶媒抽出を検討した結果はつぎの通りである。

RuO<sub>4</sub> : 蒸留物を水に吸収させ、直ちに CCl<sub>4</sub> で抽出し有機層の吸収スペクトルを測定した(図3)。Ru-106 を tracer として加えて検討したが抽出率はほぼ 100% であった。

RuO<sub>4</sub> の極大波長 310 mμ で検量線を作製したが、10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> M で Beer 則に従った。抽出される最適の PH 範囲は 2~6 であるが、温度が高くなると抽出されにくくなる。これは水溶液中で RuO<sub>4</sub> → RuO<sub>2</sub> などに变化するためと考えられる。なお CHCl<sub>3</sub> では抽出されなかった(図4, 図5)。

RuO<sub>4</sub><sup>-</sup> : TPAC で CCl<sub>4</sub> および CHCl<sub>3</sub> に抽出される(詳細は 1A2)。しかし、[Fe(ph)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> - ニトロベンゼン系では抽出されない。

RuO<sub>4</sub><sup>-</sup> : [Fe(ph)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe(dip)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, TPAC などについて検討した。

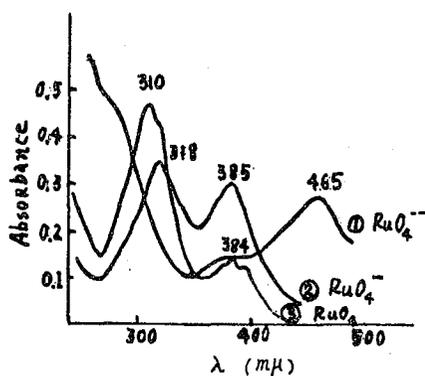


図 2

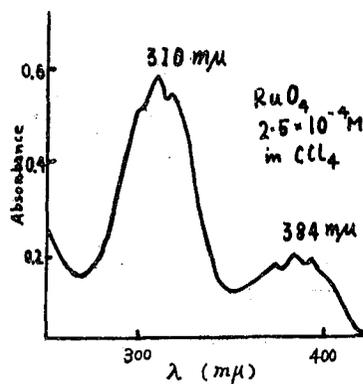


図 3

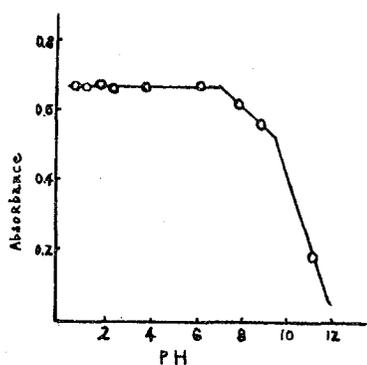


図 4

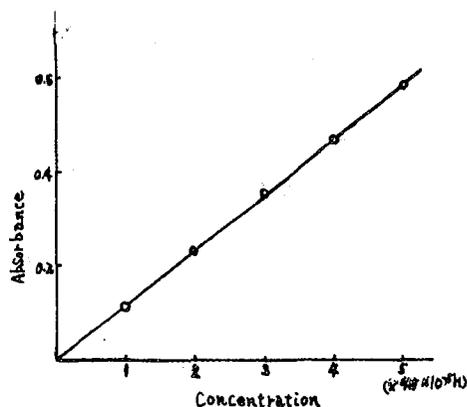


図 5

1A2 Tetra-phenylarsonium chloride によるルテニウム酸アニオンの抽出  
(第Ⅱ報)

(阪大工・宏大理・近大原研・近大理工) 品川睦明 山本勇麗  
○原田武夫 古島一敬 安土恵裕

1. 目的

ルテニウムは fission products の主要成分をなし 最近数多くの研究が発表されているが、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なため不明な点が多い。演者らはルテニウム酸アニオンの tetra-phenylarsonium chloride (以下 TPAC と略称する) による抽出挙動について研究を行なっている。すでに TPAC とクロロホルムとによる抽出は報告した。<sup>(1)</sup> 今回は TPAC と四塩化炭素とによる抽出挙動を検討したので報告する。

2. 実験

試料は市販の三塩化ルテニウム (Ru(III) 及び Ru(IV) を含む) を 0.1N-HCl に溶解し 0.1M-RuCl<sub>3</sub> 溶液とした。濃度は Grendenin の方法に従って 金属マクネシウムで還元し、金属ルテニウムとして秤量して求めた。トレーサー溶液として、Ru-106 塩酸溶液を用いた。濃度は約 1  $\mu$ c/ml である。

0.1M-RuCl<sub>3</sub> 溶液 1ml と Ru-106 塩酸溶液 1ml に 12N-NaOH を 1ml 加えアルカリ性にし、5%-NaClO 1ml によって酸化した RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の赤褐色の溶液を作り、1M-HCl 又は 1M-NaOH により pH を調整し、全量 10ml とし、10mM-TPAC 1ml と四塩化炭素 10ml により抽出を行ない、ふりませ時間、pH の変化、TPAC の濃度などの分配平衡値におよぼす影響を調べた。また TPAC の効果について検討した。

3. 結果

ふりませ時間は 5 ~ 7 分間が適当であり 10 分間以上になると一部が逆抽出されて抽出率が低下する。これは抽出された化合物が安定でないことを示している。

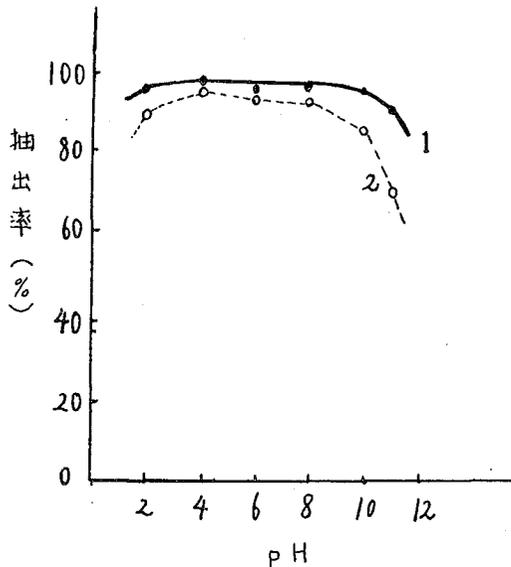
12-NaOH の添加量と試料との割合は 1:1 の場合が最適である。又 5%-NaClO も同様である。NaClO により酸化が不完全な場合、すなわち担体である RuCl<sub>3</sub> 溶液の濃度がうすくなると抽出率は低下する。又 Ru-106 溶液のみを TPAC と四塩化炭素とによって抽出した場合も抽出率は低い。

pH の変化において、抽出率は pH 2~8 の間においては 98% 以上であった。比較のために TPAC を加えずルテニウム酸アニオンと四塩化炭素のみによって抽出を行なうと pH 範囲は少し狭く、pH 4~7 の間で 98% 以上の抽出率を示す。図 1 からわかるように pH が弱酸性の場合が最適である。

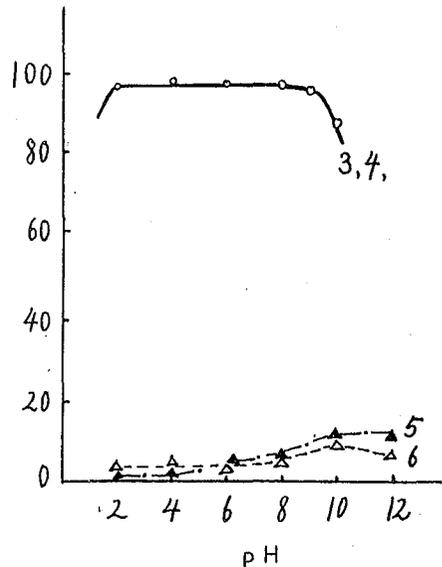
ルテニウム酸アニオンの TPAC による抽出において緩衝溶液とし、リン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどを用いると、TPAC を加えた場合は抽出率には影響しないが、TPAC と

加えない場合で四塩化炭素のみによる抽出を行なうと、抽出率は低下し10%以下になる(図2)。

この結果、TPAC の効果によりルテニウム酸アニオンの抽出はいちじるしく増大されることがわかった。またTPAC によって抽出した後、還元剤(ヒドロキシルアミン塩酸塩または亜硫酸)によって逐抽出される。



1.  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CCl}_4 + \text{TPAC}$   
 2.  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CCl}_4$



3.  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CCl}_4 + \text{TPAC} + \text{PO}_4^{3-}$   
 4.  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CCl}_4 + \text{TPAC} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$   
 5.  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$   
 6.  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{CCl}_4 + \text{PO}_4^{3-}$

図1. TPAC による  $\text{RuO}_4^{2-}$  の抽出

図2.  $\text{RuO}_4^{2-}$  に対する TPAC の効果

#### 4. 文献

(1). 品川, 山本, 原田, 第8回放射化学討論会要講演要旨集 P.12 (1964).

(阪大工) ○大吉優美子 大吉昭 品川睦明

目的: ルテニウムは、種々の酸化状態をとり、また共存溶液の性質によって色々の化学種を形成すること知られている。これまでに行った焦臭クロマトグラフ法によっても、常に数種の化学種が認められている。例えば輸入品の<sup>106</sup>RuCl<sub>3</sub>の0.1M HCl溶液を試料とし、0.1M HCl—0.05M HCl, NaCl系によって行った場合には、アニオン2種、中性1種、カチオン2種の存在が認められている。しかし、この<sup>106</sup>RuCl<sub>3</sub>は确实な酸化状態(大体はIV価といわれる<sup>(1)</sup>)が知られていないため、これらのイオン種の化学形については言及できなかった。本研究では、まず酸化状態をIV価に整え、0.1M HCl溶液における溶存状態と還元剤(塩酸ヒドラジン)が共存する場合の溶存状態とを調べるため、それぞれ溶液調整後の組成の時間的変化の過程を追跡し、これらを比較検討した。

実験: 試料は市販のRuCl<sub>3</sub>に<sup>106</sup>RuCl<sub>3</sub>をトレーサーとして加之、これに過塩素酸を加えて蒸溜し、溜出するRuO<sub>4</sub>を0.1M HCl中に受けて、IV価に還元した<sup>(2)</sup>。この原溶液の一部をそれぞれ恒温槽中に入れられたH<sub>2</sub>Oおよび10<sup>-3</sup>M塩酸ヒドラジン溶液で希釈し、0.1M HCl溶液とした。希釈後数分おきに二つの試料を採取し、0.05M HCl, NaCl—0.05M HCl, NaCl系および0.05M HCl, NaCl—1M乳酸系において焦臭クロマトグラフ法を行った。この場合、前者は試料溶液と同様の組成をもった電解液を用いることによりできるだけ溶存状態の変化を防ぐことを目的とし、後者は逆に乳酸の錯に作用の効果を調べる目的で行ったものである。通電条件は、電圧勾配が1000V/22cm、通電時間は6分間とした。

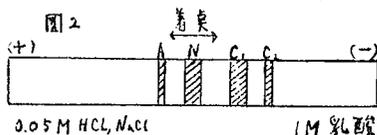
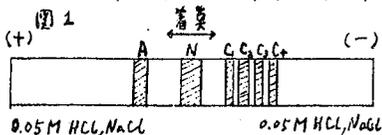
通電後濾紙を乾燥し、これにFuji X線フィルムを密着させてオートラジオグラムを作り、その黒化位置に合わせて濾紙を切り取った。各濾紙片はポリエチレン樽に入れ、NaI(Tl)ウエル型シンチレーションカウンタでγ線放射能を測定した。各イオン種の量は、全イオン種に対する百分率で示した。文献: (1) E. J. Wyatt & R. R. Rickard, The Radiochemistry of Ruthenium, NBS-NS-3029 (1961)

(2) Radiokhimiya 5, No. 4, 458 (1957)

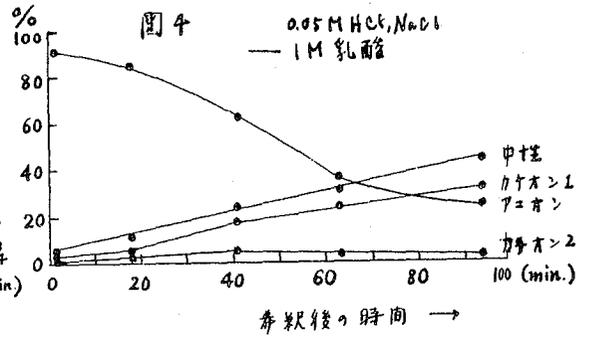
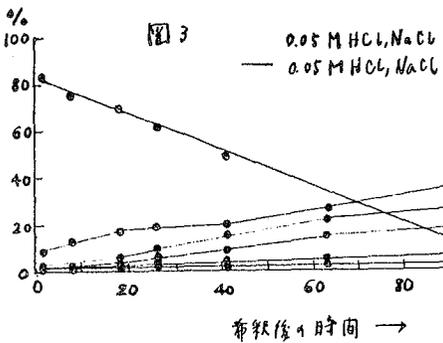
結果:

1. H<sub>2</sub>Oで希釈した場合

図1に示すように、溶存イオン種は、アニオン1種、中性1種、カチオン4種が存在する。この多種類のカチオンについては、Ru(IV)が非常に加水分解を受け易い性質をもつことから、-OHの関与した結果であろうと考えられる。乳酸を用いた場合には、図2の如くアニオンが非常に細く焦臭化し、中性は余り変化しないが、カチオンが2種類に減少する。

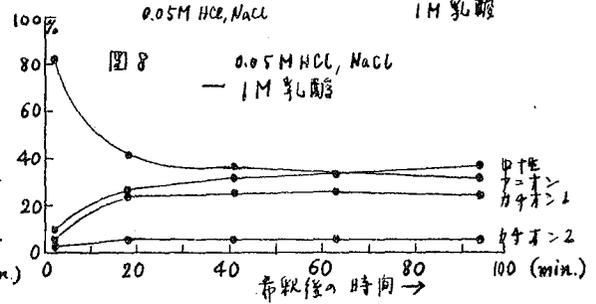
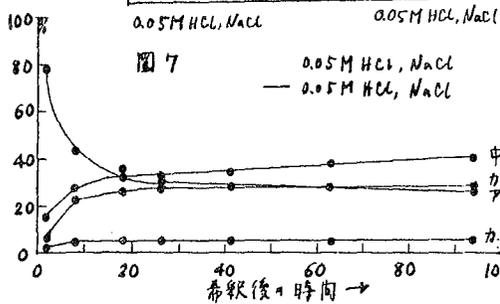
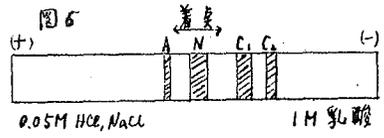
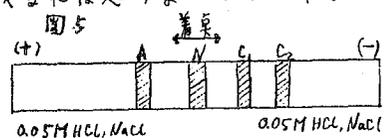


これらイオン種相互の存在比は、経過時間とともに変化する。図3および4に示す如く、アニオンが減少して、中性およびカチオンが増加していく過程が、かなり速く起ることを示している。またこれらを時間の真に補外すれば、原溶液中においてはほとんどすべてアニオンとして存在していたことが推定される。こので乳酸の効果が見られるのは、アニオンの割合が常にわずかに高く、減少の速度も小さいことである。このことはわずかながら乳糖錯イオンの形成があると考えられる。しかし、図3および4を比較すれば、大体において試料溶液中で占められていた組成が支配的であることを示している。



2.  $10^{-3}$  M 塩酸ヒドラジン溶液で希釈した場合

アニオン1種、中性1種、カチオン2種が認められる(図5)。乳酸を用いた場合も、アニオンが細く濃縮すること以外は全く同様である(図6)。これを $H_2O$ で希釈した場合と比較すると、カチオンの種類が減少が挙げられる。これはやはり $Ru(IV) \rightarrow Ru(III)$ の遷移のために加水分解の影響が小さくなった結果と考えられる。図7および8に示すように、アニオンの減少および中性、カチオンの増加は、大体希釈後20分辺りまでの比較的速い反応と、その後の遅い反応との二部分から成ることから判る。図8は乳酸を用いた場合であるがこのでも乳酸自身の効果は、アニオンが細く濃縮することと常にアニオンの存在比が高いという特徴を除いては、余りみられない。このことは結果上の場合と同様に、乳酸による大きな組成変化は起らないことを示している。



1A4 放射性ルテニウムからロジウムの分離

(原研) 小林義威

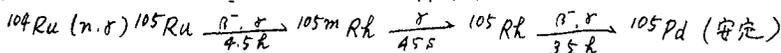
序言: ルテニウムは、化学的行動が複雑であり、核分裂生成物の分離にも、しばしば、その複雑さが問題となる。その金属は、すべての酸および王水に不溶で、一般には、酸化剤とともにアルカリ融解し、酸性で四酸化ルテニウムとして蒸留し、化合物合成の出発物質として用いられている。一方粉末状金属ルテニウムは、次亜塩素酸アルカリ溶液で酸化されて良く溶け、これを酸性にすると、四酸化ルテニウムを生ずる。

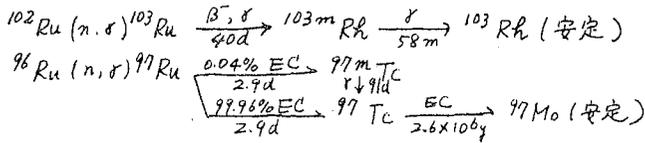
四酸化ルテニウムの揮発性および四塩化炭素に対する高い溶解度は、オスミウムを除けば、ルテニウムの特異な性質の一つであるので、これを用いたルテニウムの分離法は、他の方法に比べ、よりすぐれていると思われる。

本報では、短時間にしかも簡単にルテニウムを分離するため、アルカリ融解および蒸留という時間のかかる面倒な方法の代りに、次亜塩素酸アルカリ溶液を用い、金属ルテニウムを溶かし、四塩化炭素で四酸化ルテニウムを抽出する方法を採用し、熱中性子照射した金属ルテニウムから  $Ru-105$  の分離、 $^{106}Ru-^{106}Ru$  から  $Ru-106$  の分離を行なった。これらの結果から、本分離法のすぐれていることが、明らかになったので、それを報告するとともに、 $Ru-105$ 、 $Ru-106$  の半減期についても報告する。

実験・結果: [  $Ru-105$  ] 市販の粉末状金属ルテニウムには、普通不純物が含まれている場合が多いので、この実験では、精製する必要がある。そのため以下に述べるのと同一方法で金属ルテニウムを酸化し、四酸化ルテニウムとして四塩化炭素に抽出して不純物を除去する。次に過酸化水素を含む塩酸溶液で、四塩化炭素層よりルテニウムを水層に戻し、さらに、金属マグネシウムで粉末状金属ルテニウムに還元し、中性子照射用試料とした。中性子照射 (熱中性子  $\sim 10^{13} n/cm^2/sec$  で 20分・JRR-2) 後、約1日放置した金属ルテニウム  $\sim 5mg$  を、次亜塩素酸ナトリウム溶液 (6N 水酸化ナトリウム溶液に塩素ガスを飽和させたもの)  $\sim 2ml$  に溶かす。10分程度放置し、完全にルテニウムが溶けてから、硫酸で中性もしくは微酸性とし、四塩化炭素で数回にわたり四酸化ルテニウムの抽出を行なう。必要に応じて、水層に  $Fe^{III}$  を加え、アンモニア水で水酸化物を沈殿させれば、水層中のロジウムも共沈する。さらにこの水酸化物を塩酸に溶かし、イソプロピルエーテルで鉄を抽出すれば、ロジウムを無担体の状態で得ることができる。

ルテニウムの天然存在比は、 $^{96}Ru: 5.6\%$ 、 $^{98}Ru: 1.9\%$ 、 $^{99}Ru: 12.8\%$ 、 $^{100}Ru: 12.7\%$ 、 $^{101}Ru: 17.0\%$ 、 $^{102}Ru: 31.5\%$ 、 $^{104}Ru: 18.5\%$ 、であり、これを熱中性子照射すると、つぎの諸核種を生じ、これらは、それぞれ下記の如く崩壊する。





以上の核種について、種々比較検討すると、中性子照射ルテニウムからルテニウムを分離すると、残留放射能の大部分は、 $\text{Rh}-105$ で、極く少量の $\text{Rh}-103m$ が存在すると考えられる。さて、ルテニウムを分離した後、ロジウム・フラクションの放射能を測定すると、その半減期は、 $35.47 \pm 0.09$  日で10半減期以上にはたき減衰した。半減期の測定は、 $\text{NaI(Tl)}$  scintillation counter および end window flow-type proportional counter で行った。またその計算は、“FRANTIC Program for Analysis of Exponential Growth and Decay Curves”, P.C. Rogers; MIT TECHNICAL REPORT No. 76 と modify したプログラムにより、IBM-7044 で行った。 $\gamma$ -線スペクトルについては、さらに検討した。がそのスペクトル、および半減期からロジウム・フラクション中の核種は、 $\text{Rh}-105$  であることが確認された。なお分離直後における $\text{Rh}-105$  中のルテニウムに与える放射能は、計数効率が等しいと仮定すると0.01%以下であるので、DF値は、10<sup>4</sup>以上であろう。

[ $\text{Rh}-106$ ] 核分裂生成物より得られた ${}^{106}\text{Ru}-{}^{106}\text{Rh}$ に、非放射性ルテニウム溶液( $\text{Ru} \sim 2\text{mg}$ )を加え、 $\text{Rh}-105$ の場合と同様の方法で、酸化し、四塩化炭素で四酸化ルテニウムを抽出する。また、四塩化炭素中の四酸化ルテニウムから、数分間放置後、新水で $\text{Rh}-106$ を水層に抽出し、素早く取り出し一度四塩化炭素で洗ってから、その放射能を測定した。この種の“ミルク”により、四酸化ルテニウムが分解しなかり、 $\text{Rh}-106$ を得ることが出来る。multi channel scaler を用いた測定の結果、 $\text{Rh}-106$ の半減期は、グラフ法により30 sec. となる。また、 $\text{Rh}-106$ の $\gamma$ -線スペクトルも検討した。

$\text{Rh}-106$ には、30 sec. と130 min. の二つの半減期のものが存在することが報告されている。上記の測定結果および、最初に分離された $\text{Rh}-106$  (“ミルク”により得たものではない)の放射能が、30 sec. で減衰したあと、一定で、130 min. に相当するものは検出されなかった。それ故、 $\text{Ru}-106$ を親とする $\text{Rh}-106$ は、30 sec. の半減期のもので、130 min. の半減期のものは、別のものであると考えられる。

結論：ここに述べたルテニウムの分離法は、融解、蒸留という手段を用いる方法に比べ、はるかに短い時間( $\sim 20$  min)しか要せず、また四塩化炭素による抽出を数回、繰り返すことにより、水層中のルテニウムをほとんど無視することができる。したがってルテニウムを分離するだけでなく、中性子照射ルテニウムから無担体の状態で $\text{Rh}-105$ を分離するのにも適した方法である。また、分離された $\text{Rh}-105$ 、 $\text{Rh}-106$ の半減期は、それぞれ $35.47 \pm 0.09$  日、30 sec. と決定された。

(原研) 石森富太郎 木村幹 ○小野麗子

天然トリウムすなわちトリウム-232と原子炉内で中性子照射し、冷却すれば次のような  

$$^{232}\text{Th}(\alpha, \gamma) \xrightarrow[23.3 \text{ min}]{\beta^-} ^{233}\text{Th} \xrightarrow[27.4 \text{ d}]{\beta^-} ^{233}\text{Pa} \xrightarrow[\text{27.4 d}]{\beta^-} ^{233}\text{U}$$
 の過程を経てウラン-233を生成し、そのウラン-233は熱中性子による核分裂反応の断面積が大まことにともなう原子炉燃料として利用出来ることはよく知られている。

照射トリウムからウランを単離する方法を開発する目的で、今回は2gの照射酸化トリウムから目的のウラン-233を抽出分離することを試みた。用いた酸化トリウムはJRR-2で約100時間中性子照射し、3年半冷却したもので、中間生成物のプロトアクチニウムはほぼ完全にウラン-233になっている。

抽出分離の条件をきめるにあたっては、石森らによってまとめられた溶媒抽出基礎データ集<sup>1)</sup>から可能性のあるものとして、TPOD(トリオクテルオスファンオキサイド)-HCl系、TBPO(トリブチルオスファンオキサイド)-HCl系、およびTIOA(トリエソオクテルアミン)-硫酸系の三つの系を選びだした。このうちTBPO-塩酸系はすでにウラン-233の単離実験に用いられており<sup>2)</sup>、またTPODとともに塩酸を用いたためマクロ量のトリウム・ウランの処理すなわち実用上の段階で容器などに特別の配慮を要すると考えられたため、TIOA-硫酸系と選ぶことにした。

〔実験〕〔1〕分配比の測定；前記TIOA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系について、ウランとトリウムの分離に適する条件をデータ集から選び、この条件の近傍について、この抽出分離に対するアミンの濃度、酸の濃度、およびトリウム塩濃度の影響をどうに詳しく調べ、また逆抽の条件も検討して、最適条件を定められた。なおこの実験にはTh-231, Th-234およびU-237をトレーサーとして使用した。

i) トリウム塩存在下におけるウランの抽出；データ集から選んだ最適条件すなわち5% TIOA-1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>および好適であると推定された条件、10% TIOA-0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の2系についてトリウムの濃度をいろいろに変えてU-237の分配比の変化を調べた。結果は表1表のようであった。表から判るように、トリウムの量が1~10 mg/mlの間ではウランの分配比はほとんど一定である。

ii) マクロ量のトリウムの抽出；10% TIOA-0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系で得られた分配比の値を表2表に示す。

iii) ウラン逆抽出の条件；抽出されたウランの逆抽出については、データ集から低い分配比を与える希硝酸系を選んで検討を始めた。0.1Nを用いた逆抽出のときの分配比を表3表に示した。TIOA-硫酸系では硫酸濃度が0.02N附近にウランの分配比の極大になる実

が存在するため、希硝酸で4回洗ってもウランはほとんど逆抽出されないものと考えられる。従ってまず有機相を蒸留水で洗って硫酸濃度を下げたのち希硝酸で逆抽出することが適当であると考えられた。検討の結果、水洗3回後1N硝酸を用いて逆抽出をあと2回に定めた。

mg Th/ml	5% TIOA- 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10% TIOA- 0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10	17.24	135
5	18.86	138
1.5	—	134
1	18.10	—
0	51.1	445

表	くりもどし回数	分配比( $\frac{O}{A}$ )
3	1~3	> 20
	4	20
	5	0.39
	6	0.16

mg Th/ml	15	6.2	1.5	0.62	0.15	0
分配比	0.08	0.10	0.12	0.14	0.17	0.14

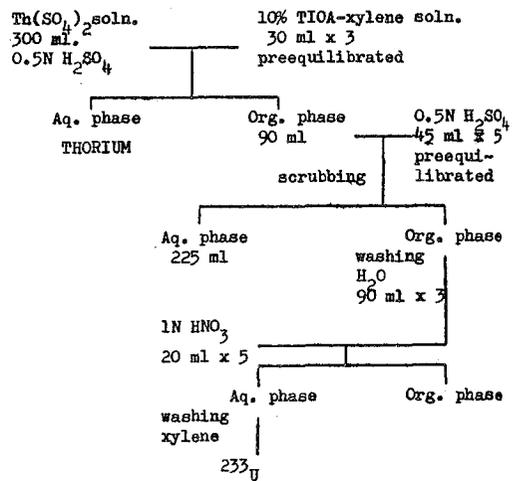
[2] ; 照射酸化トリウム試料の硫酸への溶解。一般に1000°Cで焼きしめ酸化トリウムを硝酸に溶解することは難かしいとされ、近年は微量のフッ化物の添加により溶解することが行われている。今回は700°Cで焼灼した酸化トリウムを用い、フッ化物の添加なしで溶解するようにした。非照射試料で検討した結果次のような方法がよいことがわかった。

溶解法 ; 酸化トリウムと当量の4~6倍量の濃硫酸とを石英皿中でよく混ぜ合わせ、ペースト状にする。数時間放置後砂皿上に移し、かき混ぜながら弱く加熱する。反応熱が出て硫酸の白煙が出たらさらに弱火にして10分加熱を続けてのち一夜放置空冷する。次に出来上がった「硫酸トリウムペースト」を水で溶解し、最後に所定濃度の硫酸溶液に調製する。

[3] ; 分離・確認 [1] の実験結果から、10% TIOA-0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系を選んだ。分離・確認の過程を表1図に示した。

[結果] ; 全α放射能は  $6.96 \times 10^5$  dpm、重量換算、31.3μg であり、αスペクトルの位置は U-233 の  $4.816 \text{ Mev}^{(2)}$  にほぼ一致し、かなり純粋な U-233 であると考えられる。

Fig. 1



α - assay, α - spectrometry and mass spectrometry.

- 1) 石森ほか, JAERI-Report 1047; 1062
- 2) 石森ほか, J. Atomic Soc. Japan 2, 1750 (1960)
- 3) Strominger, et al, Rev. Mod. Phys. 30, 816 (1958)

(原研) 〇吾勝永子

**目的:** 原子炉燃料再処理では、使用済天然ウラン原子炉燃料中に含まれる核分裂生成物を除き、プルトニウムを抽出し、ウランを精製しなければならない。再処理法として、実用化されている方法にPurex法がある。これは、リン酸トリブチル(TBP)を有機抽出剤として使い、オ一段で使用済燃料の硝酸溶液からPu(IV)とU(VI)を抽出し、オ二段でPu(IV)とU(VI)を含むTBP相からPuを価に還元して逆抽出し、オ三段でウランを水相に逆抽出する。このようにしてえられたウラン水溶液から、ウランを沈殿させ、焼灼して、酸化物とする。本研究は、このPurex法の単純化を目的として行われた。その結果オ三段のウランの逆抽出プロセスを省き、TBP相中のウランを、直接沈殿にもつてゆくためにシュウ酸アンモニウムを使う方法を考案し、一応の成果をみたので報告する。通常のPurex法の骨子と、本法を用いた場合とを、図式として図1に示した。

**実験と結果:** (A) TBP相中回収の諸条件の検討 — 硝酸溶液からウランを抽出したTBPに、シュウ酸アンモニウムまたは、シュウ酸を加えて放置すると、ウランは反応して固相に入り、TBP相から除かれる。このことについて、諸条件をかえてしらべた。

**A-1: TBP濃度** TBP濃度の減少とともにいちじるしく、ウランがTBP相から除かれるようになる。(図2)希釈剤としては、トルエンを使用した。

**A-2: ウラン濃度** TBP中のウラン濃度が高くなり、飽和に近づくにつれて、未反応のウランがTBP相中に残るようになる。一例を図2に示した。

**A-3: シュウ酸アンモニウムの量** TBP中のウランに対して、4~5倍のモル量加えると、TBP中のウランはほとんど除かれるが等モル程度では、半分以上のウランが、未反応のままのこる。

**A-4: TBPとふりあわせた硝酸濃度の影響** この硝酸とふりあわせるほど、ウランの反応量は減

図1. 使用済天然ウラン原子炉燃料再処理法

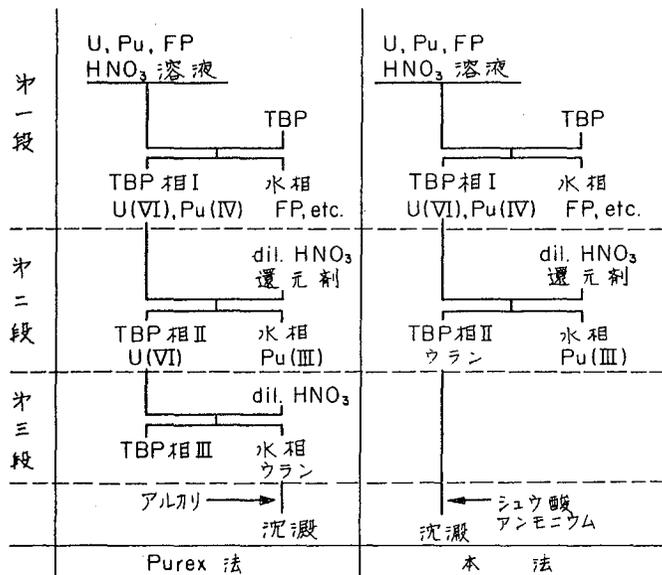


図2. TBP中ウランとシウ酸アンモニウムの反応  
TBP濃度、ウラン濃度の影響

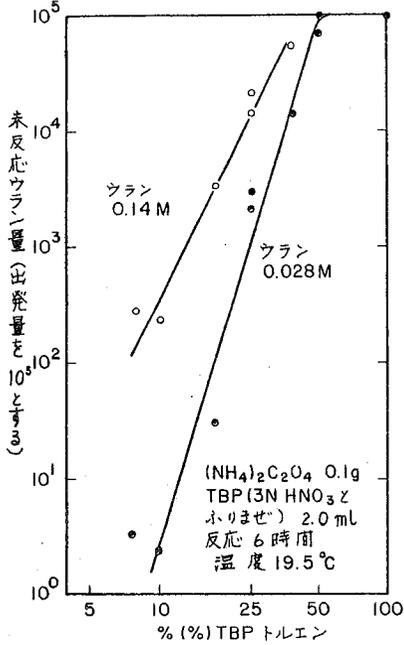
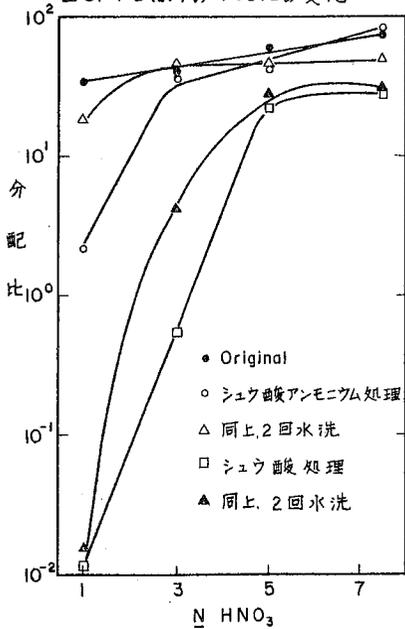


図3. Pu(IV)の分配比の変化



少する。A-5:反応時間 かりませると数時間で、また静置すると、一昼夜くらいで平衡に達する。

A-6:反応したウラン こしわけてから 空気を断ち、減圧で焼灼すると、 $300^{\circ}\text{C}$  付近で分解し、黒色粉末がえられる。X線回折の結果は、 $\text{UO}_2$  と一致した。

(B) TBP再使用の可能性の検討——反応後の TBPには、シウ酸根が含まれていると考えられるので、そのままでは、再使用すると、フルトニウムやジルコニウムの抽出に影響があると考えられる。そこで、3日間シウ酸または、シウ酸アンモニウムと共に静置したのち、こしわけた TBP についで、そのままあるいは2回水洗してから、TBP の状態をしらべる。

B-1:フルトニウム、ウラン、ジルコニウムの抽出 各濃度の硝酸と2回ふりませってから、トレーサを使って、Pu(IV)、U(VI)、Zr の分配比を測定した。フルトニウムの例を図3に示す。シウ酸の場合、かなりの影響があるが、シウ酸アンモニウムでは、 $3\text{N HNO}_3$  以上、または、2回水洗した場合、影響はなく、くり返しの使用が可能であることを示している。

B-2:過マンガン酸カリウムによる滴定 上記の結果をうかがした。すなわち、シウ酸アンモニウム処理、2回水洗したものは、シウ酸塩を定量できなかった。

結論: ときとような条件をえらぶことによって、ウランを含む TBP 相から、直接に焼灼できる沈澱を得られることがわかった。そこで、図1に示すように、Purex 法に下ける、ウランの逆抽出塔をはずし、プロセスを簡単化する可能性を示すことができたと考えられる。

1A7 核分裂生成物より Zr-95 および Cs-137 の分離

(原研) ○木村幹 小野麗子 吾勝永子

1.序論：原子炉燃料の再処理の際に出る核分裂生成物を含む廃液を効果的に処理する方法の開発の一環として、無機イオン交換体および無機吸着体を使用して核分裂生成物溶液からジルコニウム-ニオブ-95, セシウム-137 およびルテニウム 106 と順次分離することを試みた。

無機交換・吸着体については、近年多くの報告があり、また共同実験者吾勝、小野らはシリカゲル、イオナイト C および活性炭について、バッチ法により、硝酸系および硝酸アンモニウム溶液系で、酸あるいは塩の濃度と変えたときの吸着率の変化と約 50 種の元素について調べ報告している。

一方 Plurex 系再処理の第一段抽出塔の廃液の標準組成例が表 1 のようである<sup>2)</sup>。

この両者を組み合わせ、2.16 M 硝酸系(バッチ法)で吸着率が 1 以上あり、しかも半減期長くかつ核分裂収率の高い核種を含む元素を選び出すと表 2 のようになる。

表 2 から、まずシリカゲルのカラムにより Zr-Nb-95 と、次にイオナイト C のカラムにより Cs-137 と、さらに活性炭のカラムにより Ru-106 および Tc-99 と、それぞれ吸着分離することが可能であると考えられたので、実験室規模で検討とあわせて、その結果を報告する。

表 1

全量	1945 l
HNO <sub>3</sub>	2.16 M
NaNO <sub>2</sub>	0.013 M
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.05 M
P	1.065
U	≲ 400 g
FP β	1.47 × 10 <sup>5</sup> C
γ	7.12 × 10 <sup>6</sup> C

表 2

シリカゲル	Zr, Nb, Ce(IV)
イオナイト C	Cs, Zr, Nb
活性炭	Zr, Nb, Ru, Ce(IV), Tc

2.実験：シリカゲルは関東化学製、イオナイト C (リン酸ジルコニウム) は新日本金属製、ともに 100~200メッシュの部分ととり、7 規定硝酸で前処理し、蒸留水で十分に洗浄し、100°C で乾燥して使用した。活性炭は大日本活性炭製、50~100メッシュ、1 規定塩酸で処理後、十分に水洗、30°C で真空中で乾かしたものを用了。この前処理した吸着体を 8 mmφ のガラス製カラムにつめ、所定濃度の酸または塩溶液で処理して使用した。

“廃液”組成の溶液；表 1 の組成中、FP(β, γ) および亜硝酸ナトリウムを加えないものを調製し、その一定量に放射性核種 (Zr-Nb-95, Cs-137, Ce-144, Sr-85, Ru-106 など) の原液 (ORNL または RCC より輸入したもの) の一定量を加え、さらに亜硝酸ナトリウム

の所定量を加え、のち2~3日放置して実験に供した。

方法、1) 個別核種の溶離。吸着体カラムの高さを100mmに定め、廃液5mlに上記核種一種類を加えたものをまずカラムに注加し、のち“廃液”で溶離をあらわした。

2) 核分裂生成物の吸着分離。JRR-2などで照射した $^{235}\text{U}$ を100日冷却し硝酸に溶解し、30%リン酸トリブチル(TBP)-トルエン溶液でウランを抽出したのち、廃液の組成に調整し、第1図に示すようにまずシリカゲルのカラムに通し、廃液で溶離を繰り返す。通過液および溶離液は放射能を測定して活性炭カラムに通した。吸着した放射性核種は第1図に示すように適量の溶離剤を用いて溶離をあらわした。

### 3. 結果：1) 個別実験。

シリカゲルカラム。Cs, Sr, Ce, Ruなどは5ml原液(通過液)+15ml溶離液中に定量的回収され、カラムへの残存はほとんど認められなかった。Zr-Nbは多くの場合最初の20ml中に10%内外がみれ出すが、90%近くは非常によく吸着分離される。吸着後カラムを乾燥せず直ちに0.5%以上の濃度のシュウ酸溶液で溶離すれば、50mlで吸着したものの99%が水相に回収される。

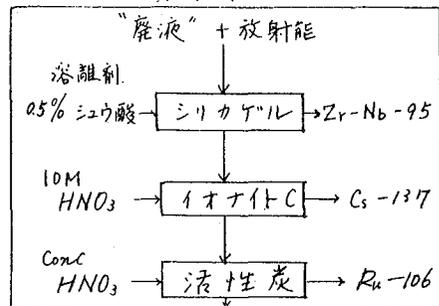
イオナイトCカラム。Cs, Zr-Nbが吸着され、溶離液500ml流しても溶離されない。上述のシリカゲルのカラムと通過したZr-Nbのうち98%はイオナイトCカラムで捕捉された。他のSr, Ce, Ruは全く吸着されず、溶離液20ml以内で完全にカラムから溶出する。カラムに吸着したCsは10M HNO<sub>3</sub>あるいは3MのNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液とそれを用いれば95%以上が水相に回収される。

活性炭。Ruが吸着捕捉され、100mlの濃硝酸により50%以上が水相にヒリ出される。

2) 核分裂生成物溶液の分離実験。第1図に示すように、Zr-Nb-95, Cs-137, Ru-106が順次捕捉分離され、溶離すればトレーサーとして使用できる。個別実験で認められたシリカゲルを通過するZr-Nbのフラクションは一般に5%以下に減少する。シリカゲルのカラムを通さずにはじめからイオナイトCのカラムによりZr-NbおよびCsを吸着分離することも可能であった。但しこのさいはシュウ酸溶液によって少量ではあるがリン酸ジルコニウムが漏出するから、水相に回収する目的には適さない。

さらに活性炭カラムを通過した希土類およびアルカリ土類元素を含む溶液は、鉄およびカルシウムの担体を用いアルカリ性で沈殿濃縮後、TBP抽出法<sup>3)</sup>などでY, Ceその他の希土類、ストロンチウムの各フラクションに分離できる。

第1図



1) 吉勝, 小野, 幸地, 円山; J. Nucl. Sci. Technol. 2, 141 (1965)

2) 青地ほか; JAERI-Memo

3) 石森, 小林; J. Nucl. Sci. Technol. 2, 108 (1965)

1A8 フェロシアン銅-陰イオン交換樹脂による水溶液中の  
放射性セシウムの分離

(放医研) 〇渡利一夫 今井靖子 伊沢正実

目的: 放射性廃液や核燃料再処理に、近年、無機イオン交換体の有用性が知られている。とくに、合成無機イオン交換体は天然産の無機イオン交換体にくらべ交換能力も大きく再現性もよい結果が得られている。しかし粒状固体で用いる必要があることからその合成に凝集沈殿、刀焼、凍結再融解等の操作をする難点がある。

われわれは、さきほ、イオン交換樹脂を保持体としこれに水酸化鉄、硫化銅を生成せしめた「鉄水酸化物-イオン交換樹脂」、「銅硫化物-イオン交換樹脂」を作製したが、これらは水酸化鉄、硫化銅の沈殿形状に比し粒状で取り扱いやすく、かつ、放射性核種の捕集能力もすぐれていることを見出した。(日本原子力学会誌投稿中)

これと同様な考え方にもとづき、イオン交換樹脂に無機イオン交換体を生成させることができれば、複雑な操作をばくいて容易に希望する粒度の“無機イオン交換体”が得られるはずである。

本実験では、無機イオン交換体として、セシウムに対して選択的吸着性があり、その吸着機構、結晶構造等についてもかなり調べられているフェロシアン銅ととりあけた。また、保持体となるイオン交換樹脂には、大ききアニオンをよく吸着するMR型 (macro Reticular) 陰イオン交換樹脂を用いた。そして、水、塩酸、硝酸および海水中の $^{137}\text{Cs}$ の捕集を検討した。

実験: [フェロシアン銅-陰イオン交換樹脂の作製] OH形にしたAmberlite IRA-904 (50~100メッシュ) にフェロシアンカリウム溶液を加え、充分にフェロシアン形にする。水洗したのち、硝酸銅溶液を加えイオン交換樹脂にフェロシアン銅を生成せしめる。これを水洗、風乾して使用した。このフェロシアン銅-陰イオン交換樹脂は褐赤色粒状である。〔操作〕吸着の基礎データはバッチ法で求めた。すなわち $^{137}\text{Cs}$ を加えた各種濃度の塩酸溶液、硝酸溶液 (5~50 ml) および海水 (5~100 ml) に風乾したフェロシアン銅-陰イオン交換樹脂 0.5g を加えふりませる。一定時間後に上澄液をフィルターつきビレットととり出し、ウェル型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セシウムの濃度と比較して、吸着率および分配係数を求めた。

結果および考察:

i) 水および4N以下の塩酸中の $^{137}\text{Cs}$ は、1時間以内で定量的に吸着される。6N以上の塩酸では時間の経過とともに吸着率は減少の傾向を示す。硝酸の場合には、1N以下では定量的に吸着されるが硝酸濃度の増大に従い吸着率は減少し2Nで約85%、4Nで50%、6Nで25%、8Nで8%であり、10Nでは殆んど吸着しない。

これら吸着率の減少は、塩酸および硝酸溶液中におけるフェロシアン銅共沈法と、フェロシアン銅共沈法での結果と同様の傾向であり、フェロシアン銅が酸化されてフェリシアン銅になるためと考える。

ii) 5 ~ 1000 ml の海水中の  $^{137}\text{Cs}$  は、0.5 gr のフェロシアン銅-陰イオン交換樹脂に24時間以内にはほぼ定量的に吸着される。流量が少なくなるに従い、定量的に吸着されるまでに要する時間は短かくなる。

カラム法の場合にも好結果が得られた。

たとえば、3 gr のフェロシアン銅-陰イオン交換樹脂を充填したカラムに3000 ml の海水を通過させたとき、 $15 \text{ ml/min.}$  以下の流速では、定量的に吸着される。

吸着した  $^{137}\text{Cs}$  は、6 N 以上の硝酸、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等で溶離することができる。

保持体となる Amberlite IRA-904 を Cl 形にした時には、前記各溶液中の  $^{137}\text{Cs}$  は、全く吸着せず、明らかにフェロシアン銅の吸着効果であることがわかる。

フェロシアン銅-陰イオン交換樹脂による水溶液中からのセシウムの捕集は、フェロシアン金属塩による共沈、また、フェロシアン金属塩の粒状固体への吸着等による捕集に比し実験操作が容易であり、捕集能力もすぐれていることがわかった。

これらのデータをもとにして千葉県勝浦市沖で採水した海水について実験をおこなった。300 gr のフェロシアン銅-陰イオン交換樹脂を内径  $7 \text{ cm}$  のカラムに充填し  $1 \text{ l/hr.}$  の流速で60 l の海水を処理した。

溶液および同量の未処理の海水を、日向野氏の方法により  $^{137}\text{Cs}$  を分離し、また、樹脂相については6 N 硝酸で溶離し常法にしたがい  $^{137}\text{Cs}$  を分離定量した。

その他、担体量の影響、共沈法との比較、他核種の挙動、放射線に対する安定性等について検討した結果を報告する。

(本実験の一部は、*Journal of Nuclear and Technology, Vol. 2, No. 8, (1965)*  
Short Note にて発表) Science

\* *The Journal of Oceanographical Society of Japan, Vol 18, 200, (1963)*

(原研, 神奈川工試) 村上悠紀雄・牧康行

アルカリ金属の分離に、近年、無機イオン交換体がもちいられてきたが、これを薄層クロマトグラフィーの吸着剤に応用し、迅速簡便にNa-Rb-Csの分離をおこなうことができた。吸着剤には、乳鉢をよくすりつぶしたリンモリブデン酸アンモニウム(AMP)とクロマト用アルミナ(200~300メッシュ)を1:10の割合で加え、さらに0.5N硝酸溶液を15%の割合で加えよくねりませる。これを表面の平らなプレート上に塗り約厚さ約0.25mm、中10mmの吸着層を作製する。プレートは凡乾した後、80℃で約1時間乾燥する。試料溶液は<sup>22</sup>Na、<sup>86</sup>Rb、<sup>137</sup>Csをもちい、各濃度に調製し、放射能は10<sup>5</sup>cpm程度にする。これらの試料から10μlとり、プレートの下端より30mmの位置にスポットする。展開は径50mm、深さ20mmのシヤールに展開剤をみだし、その上にプレートを横にのせ、吸着層のスポットした位置より下方の吸着層をはがし、吸着層と同じ中に切った濾紙に展開剤をふくませて吸着層にはしにつける。展開後、吸着層を赤外ランプで乾燥した後、X線フィルム(フジノースクリーンタイプ80)にて約17時間露出させてその黒化位置よりR<sub>f</sub>値を求めた。

放射性枝種を確認するためには、吸着層を10mm×30mmのスリットをあけた厚さ10mmの鉛板の下におき、上から計数率計に接続させたGM管でスキヤニングして、レコーダーにかかセピークの位置を求めた。それをγ線スペクトロメーターにて測定し、それを水の放射性枝種であることを確認し、R<sub>f</sub>値を求めたところ両者はよく一致した。

## 結果及び考察

吸着層としてAMPを単独にもちいると、展開剤の上昇速度が非常におそいため保持剤としてシリカゲル、アルミナ等をもちいり上昇速度を大きくしたが、シリカゲルよりも、アルミナの方が速い。また、アルミナとAMPの比は10:1が適当であり、Rb-Csの分離には溶媒端が原点より10cmも上昇すれば十分である。それに要する時間は約10~15分と非常に短い。

最適な展開剤を調べるために、各濃度の硝酸、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸-硝酸アンモニウム、塩酸-塩化アンモニウム等を使用し検討したところ1表に示す如き結果を得た。次にこれらの枝種のキャリア量の大小による分離への影響を検討したところ、Csはキャリアフリーから約100μgまではR<sub>f</sub>値は約0.1であるが約1mgをこえるとR<sub>f</sub>値は大きくなりテーリングがみられる。

1表から塩化アンモニウムに塩酸を加えたものがR<sub>f</sub>の差が大きく分離がよい。次に塩化アンモニウムと塩酸の混合比を求めると2表のようになる。したがって5NH<sub>4</sub>Cl 10に対して3NHCl 1を加えた展開剤がNa-Rb-Csの分離に適していると思われる。表1、2のR<sub>f</sub>値は10μgのNa、Rb、Csからえたものである。

表 1

展劑	R <sub>f</sub> (Cs)	R <sub>b</sub>	Na)
H <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.95
0.1N HNO <sub>3</sub>	0.0	0.0	
5N	0.0	0.0	0.85
0.1N NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.05	0.2	
1N	0.2	0.3	
5N	0.33	0.77	0.9
1N NH <sub>4</sub> Cl	0.0	0.3	
5N	0.1	0.6	0.95
{ 5N NH <sub>4</sub> Cl	0.05	0.55	0.95
{ 3N HCl			

表 2

5N NH <sub>4</sub> Cl : 3N HCl	R <sub>f</sub> (Cs)	R <sub>b</sub>	Na)
10 : 1	0.05	0.55	0.95
10 : 10	0.05	0.47	
5 : 10	0.02	0.35	

(金沢大理) 阪上正信 ○阿部正男

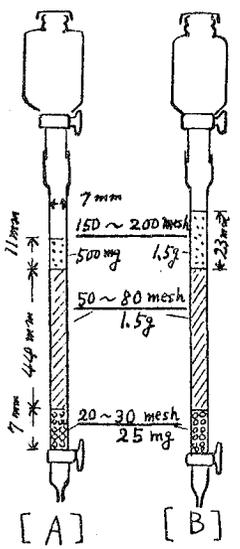
目的: プロトアクチニウムの吸着性に関しては、演者はすでにその基礎的研究をユウ開放化討論会2B14にて報告し、さらにその性質を、Pa-231の放射化分析のさりの石英粉末照射試料調製に利用した(ユウ8開放化討論会2B27, 原子力誌2(8) ('65)), 今回はこれを利用して照射トリウムよりの無担体Pa-233の分離精製を研究した。なおこのような方法はトリウム増殖炉の照射燃料処理に関連し、Oak RidgeのJ.G. Mooreがunfired Vycor glassを用いて基礎的実験を行いつつあり、(ORNL-3599('64)等)この点でも今後トリウム系の高放射能燃料の処理に重要となると考える。

実験と結果: バッチ法 トレーサー量のPa-233, Th-234およびTh-232(20mg)等につき、それぞれ(a)10N HNO<sub>3</sub>, (b)pH2(前記溶液をNaOHで中和)の各溶液(5ml)を用い、50~80 mesh石英粉末1gへの吸着および脱着の実験を行った。pH2以上の溶液は、濃度大のとき水酸化トリウムの沈殿生成で都合が悪い。実験は10分間振とう、5分間放置後、兩相を遠心分離してγ計測する。Pa-233が吸着する以外、顕著な吸着はみられなかった。なおPa-233につき吸着率は(a)で17.3%, (b)で69.6%であった。脱着実験(条件は吸着実験と同じ)は、後述のカラム法のさりの洗滌液、溶離液の検討のため、10N HNO<sub>3</sub>, 蒸留水, 0.5M H<sub>2</sub>G<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 8NHCl-0.015NH<sub>4</sub>F(各5ml)につき行った。Pa-233は、8NHCl-0.015NH<sub>4</sub>Fで95%以上脱着され、0.5M H<sub>2</sub>G<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 71.5%, 10N HNO<sub>3</sub> 52.1%, 蒸留水 19.5%であった。

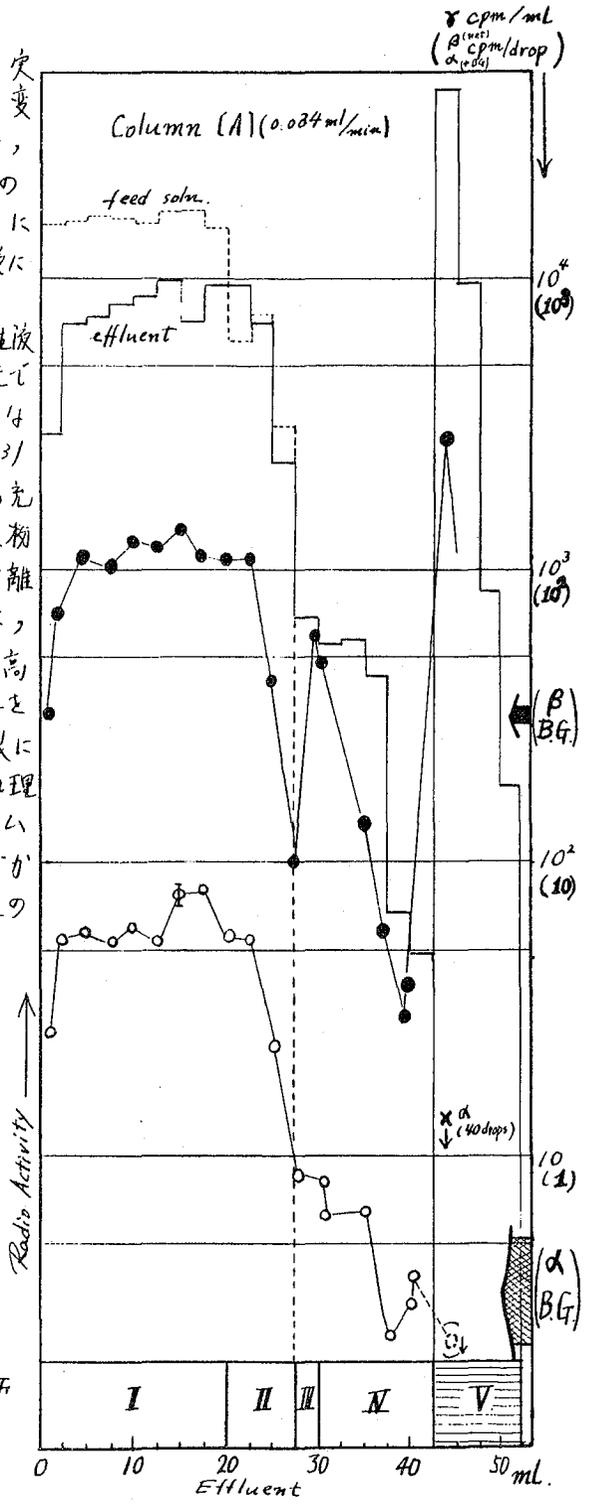
カラム法 熱中性子を照射したTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>Oを10N HNO<sub>3</sub>に溶解して原液とし、2日間放置後、溶液中のPa-233の石英粉末への吸着分離をカラム法により検討した。ポリエチレン製カラムに3種類の粒度の石英粉末を詰め(下図参照)、これに(a)または(b)の溶液をそれぞれ流し、つきにBlank Soln. および蒸留水でα計数が無くなるまで洗滌したのち、8NHCl-0.015NH<sub>4</sub>Fで溶離する。各fraction はそれぞれα(2nS), β(GM), γ(NaI)計測することにより、Th-232およびPa-233の挙動を確かめた。その一例を下図に示す。またX線フィルムを用いて吸着帯の確認も検討した。下図はバッチ法において吸着率の比較的良好な(b)溶液について条件[A](流速0.034 ml/min.)の結果であるが、さらに細粒の石英粉末を追加して流速を約1/5に遅くした場合[B](流速0.006 ml/min.)の収率は約2倍に増加した。しかしいずれにしても(b)溶液とするには原液を中和するため液量が増え、全量を通すのに時間がかかり、また溶離液中のNaNO<sub>3</sub>と完全に無くするため蒸留水による洗滌量を多くする必要があり、すなわち非常に高放射能の200mg程度の照射トリウム試料からその中に生成したPa-233を得る場合、pH2の溶液には溶けにくく、一方10N HNO<sub>3</sub>に溶かしそれをpH2に中和するにはトリウムの溶解度のあまり非常に液量を増やすことになるので、

10N HNO<sub>3</sub> (a) 溶液) のまじりカラムに通す実験と行、た。このさし流速による吸着率の変化とみるため、[A][B]ニつの条件で実験し、条件[B]では23%の収率を得た(条件[A]の約5倍)。なお通過液とさるに別のカラムに通せば全収率を向上しうし、PH之の溶液に調節したのう回収することも考えらる。

考察:このように 8NHCl-0.015NH<sub>4</sub> 溶離液として得た無相体 Pa-233 は非常に高放射能であり、しかも放射能はほとんど認めらるはいど、ごく低放射能の天然物中の Pa-231 等放射能の分析へのトレーサーとしても充分使用出来るものである。しかもこの石英粉末のカラム法は、溶媒抽出等と利用する分離精製のような操作上の危険性もないうに、それ自身放射能に強いと考えらるので、高放射能レベルでの処理に適する。なおこれをトリウム増殖炉に関する Pa-233 の分離精製に用いるには、さるに固体燃料体と溶解後処理するまじりの時間、カラム通過の流速、カラムの大きさ、長さ、吸着剤の選状等の影響がかなり大きいと考えらるのじ、それらの点の最適条件と求める検討が必要であらう。



- I. Sample Soln. (pH 2 (b) soln.)
- II. " (washing vials)
- III. Blank Soln. (pH 2)
- IV. Distilled Water
- V. 8NHCl-0.015HF Elution



(名古屋工業技術試験所) 河島達郎

(目的) イオン交換によって<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Yから<sup>90</sup>Yを分離するには、クエン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、酢酸アンモニウムなどを溶離剤とする陽イオン交換法、および炭酸アンモニウムまたは水、酢酸アンモニウムまたは塩化アンモニウムなどを溶離剤として、<sup>90</sup>Srを先に溶出させる陰イオン交換法、さらに<sup>90</sup>YのOH形樹脂内での沈殿を利用する方法など多くの分離法がある。

しかし、<sup>90</sup>Yの純度、溶離剤の安定性および調整法、さらに溶離液の後処理などの点からみると、それぞれ長一短がある。陰イオン交換樹脂を用いる方法は<sup>90</sup>Srを先に溶出させる方法であり、<sup>90</sup>Srをカラムから完全に脱着させることがむづかしいので、<sup>90</sup>Y中の<sup>90</sup>Srの汚染が目立つ。陽イオン交換法は比較的高純度の<sup>90</sup>Yを得られるが、溶離剤のpH調節や溶離液の後処理が必要とするものがあり、簡便な方法とはいえない。

酢酸アンモニウム法は、分離係数が比較的小さく、また酢酸を加えて厳密にpH調節が必要とするなどの難点があるが、溶離液は加熱によって酢酸とアンモニアに分解して揮発し去るから、クエン酸塩や酢酸塩のように残渣を残さず、後処理が容易である利点を持っている。したがって、pH調節の必要がなれば水もつても簡便な方法となる。しかし、酢酸アンモニウムのみを溶離剤として用いると、<sup>90</sup>Srと<sup>90</sup>Yの分離係数は大きくないから、高純度の<sup>90</sup>Yをうることがむづかしくなる。この問題を解決するために、有機溶媒を添加した混合溶媒を用い、樹脂に対する親和性を変えて効率よく分離する方法を試みた。

(分布係数の測定) 分布係数(Kd)はバッチ法によっておこなった。100 ml 三角フラスコにDowex 50W-X8(NH<sub>4</sub>) 50~100メッシュ 500 mgと約2 mgのSrまたはYを含む一定濃度のNH<sub>4</sub>OAc → 0.001 M HNO<sub>3</sub>-有機溶媒混合溶液22 mlを加え、一度放置後平衡に達するまで振盪した(25 ± 2°C)。ガラスフィルターで樹脂を分離後、溶液の一定量を蒸発乾固し、SrまたはYをそれぞれ水またはXOを指示薬として0.01 M EDTA溶液で滴定した。得られたSrおよびY量からKd [ $K_d = \frac{[M_r]}{[M_o]} (\frac{\mu\text{g}}{\mu\text{g}})$ ] 値を算出した。Fig. 1はDowex 50W-X8(NH<sub>4</sub>) 50~100メッシュを使用した場合、有機溶媒濃度に対するKd値を示した。有機溶媒の添加によってSrのKd値はあまり低下しなかったが、YのKd値は急激に低下することがある。一般に酢酸アンモニウム濃度が高くなると、両者の分離係数が小さくなる傾向があり、また有機溶媒の相違による影響は濃度の増大にもよって大きくなる。これらの結果から、もし無担体溶液に対するKd値のloadingによる影響が小さければ、少量の溶離剤で高純度の<sup>90</sup>Yが得られ、しかも溶離剤の調整は厳密な精度を必要としないなどの利点が期待できる。

Fig. 2 は同様に Dowex 50W-X1 (NH<sub>4</sub>) 50~100メッシュを使用し、メタール濃度に対する K<sub>d</sub> 値を示したものである。50W-X8 と同様に傾向を示すことがあきらかである。  
(カラムによる 90Y の分離) K<sub>d</sub> 値の測定結果から、Dowex 50W-X8 を用いるときは、0.55 M NH<sub>4</sub>OAc - 0.001 M HNO<sub>3</sub> - 30% MeOH 混合溶液を、また Dowex 50W-X1 を用いるときは、0.36 M NH<sub>4</sub>OAc - 0.001 M HNO<sub>3</sub> - 50% MeOH 混合溶液をそれぞれ水溶媒として使用した。

また、カラムははじめ 0.1 M NH<sub>4</sub>OAc - 0.001 M HNO<sub>3</sub> 溶液と平衡させておき、<sup>90</sup>Sr - <sup>90</sup>Y 溶液添加後、さらに少量の同溶液を流してから溶媒を流した。これは有機溶媒の添加による非解離イオンの生成を抑えて、一旦カラムに完全吸着させるためである。

Fig. 3 に結果の一例を示す。なお、カラム操作は室温でおこなわれ、試薬はいすも特級品を使用した。また、<sup>90</sup>Sr - <sup>90</sup>Y は無担体溶液を用い、放射能測定は端窓型 GM 管で計数 (料研 100 型) したものである。

溶媒液中の <sup>90</sup>Y の純度については、目下検討中である。

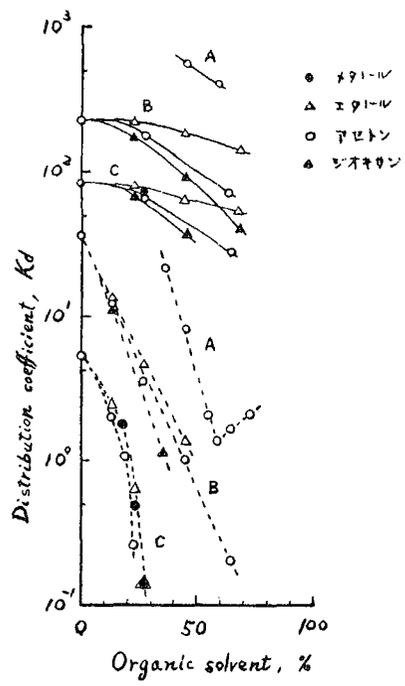


Fig. 1 Sr および Y の K<sub>d</sub> 値  
Dowex 50W-X8 (NH<sub>4</sub>) 50-100メッシュ  
A: 0.18 M NH<sub>4</sub>OAc B: 0.36 M NH<sub>4</sub>OAc  
C: 0.55 M NH<sub>4</sub>OAc  
— Sr, --- Y  
(0.001 M HNO<sub>3</sub>)

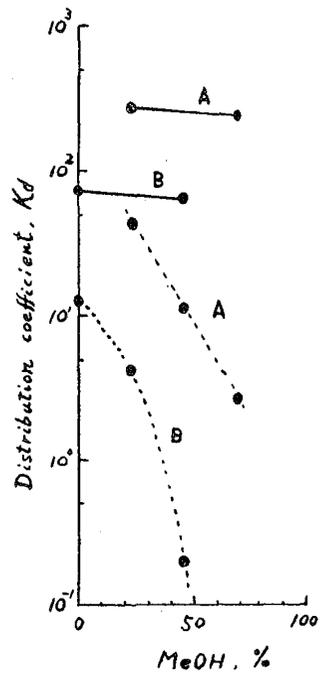


Fig. 2 Sr および Y の K<sub>d</sub> 値  
Dowex 50W-X1 (NH<sub>4</sub>) 50-100メッシュ  
A: 0.18 M NH<sub>4</sub>OAc B: 0.36 M NH<sub>4</sub>OAc  
— Sr, --- Y  
(0.001 M HNO<sub>3</sub>)

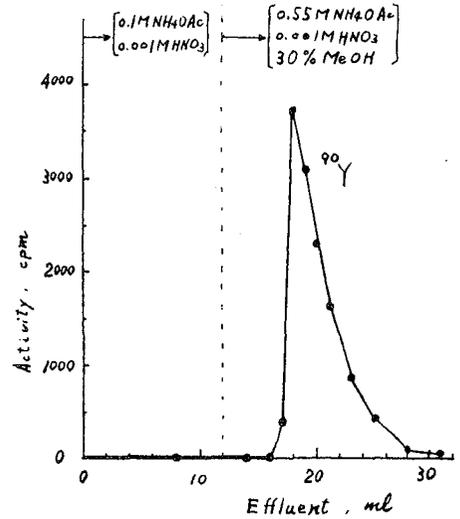


Fig. 3 <sup>90</sup>Y の溶離曲線  
Dowex 50W-X8 (NH<sub>4</sub>) 50-100メッシュ  
流速: 20 ml/hr

(原研) ○夏目 晴久 佐藤 忠

目的： 核化学研究に用いる放射化学分析では通常10mg前後の担体を加えて分離を行い、後に化学収率をとりて補正する。しかしながら、この程度量の担体量でさえも数100KeV以上のγ線による測定以外には、試料の自己吸収、幾何学的効率の変化などにより、しばしば高い精度と望む測定に支障を及ぼす。このようなときに無担体またはこれに近しい状態で、定量的に分離でき、測定試料と作製すべきことのできるものが最も望ましい。われわれはさきに $^{154}\text{Sm}(n,p)^{154}\text{Sm} \rightarrow ^{155}\text{Eu}$ 反応による $^{155}\text{Eu}$ の調製と報告したが、<sup>12)</sup>その後収量を測定を行うため、他の部分に失った $^{155}\text{Eu}$ とすべきだけ正確に定量し、かねて予想していたように、希土類元素の場合には秀れた定量性をもって分離できていることが確かめられた。

実験： 使用した放射性希土類元素は $^{155}\text{Eu}$ で、その分離、精製操作の詳細については、さきの報告と参照されたい。なお試料は才二回以降、下はわし才一回の調製で含まれる可能性のある非放射性Euを含む $^{155}\text{Eu}$ と分離した後、 $^{154}\text{Sm}$ と回収、再照射して之に $^{155}\text{Eu}$ を用いた。下はわし才一回の調製で得た $^{155}\text{Eu}$ 試料にも $^{153},^{157}\text{Eu}$ による高エネルギーのγ線のみとめられ、才二回目以降で調製した $^{155}\text{Eu}$ 中に含まれる非放射性Euの量は $1/100$ を超えないと推定された。

調製の分離、濃縮、最終精製り各操作で之を多数のフラクションとつづるようになし分けして処理した。

1) フラクションは、濃縮操作ではフエン酸緩衝溶液5mlと10mlビーカーに、最終精製操作ではHCl溶液3mlと5mlビーカーに変わった状態とせらる。何れも一連の系列では組成、形態は同一であるので、そのうち、もしくは赤外線ランプで蒸発乾燥してから、相互の放射能強度と比較した。

2) この二つの操作で得たフラクション相互の比較、および分離操作のフラクションについては、担体を加えて硫酸塩として $^{155}\text{Eu}$ を集める方法を用いた。このときさしつかえのないフラクションは数個と合併した。40mg  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ を含む4mlの担体溶液を加え、1N HCl 程度酸性としてから、加温、飽和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と沈澱り生成を止むまで加えられた後、さらに同量の試薬を過剰に加え、一夜放置する。生じた沈澱をこし、ルツボで焼き、酸化物とステンレス試料ザラに移す。このときその重量を測れば、変化は±1.2%以内であつたので、よく回収率が補正は行われなかつた。アルコールを用いて試料とすべきだけ一様にひろげて、赤外線ランプで強熱乾燥後放射能を測定した。分離操作の $^{154}\text{Sm}$ を含むフラクションについては回収した $^{154}\text{Sm}_2\text{O}_3$ と40mgだけ分取して測定に用いた。

放射能の測定は、弱いものがシンチレーション・カウンタで、他のβ-M.カウンタで

用いて行った。強度比較著しく異る試料も測定段軟弱差、Al, Pの吸収板を用いて比較する  
ことのできた。この実験において分留操作で大部分の<sup>145</sup>Euが流出した後に残存する部分は  
<sup>145</sup>Smと流出させる過程でともに流出するものとみられ、その後に残るEu量は無視した。こ  
れを濃縮、最終精製操作では主Eu部分の流出後十分多量の溶剤液と流して樹脂に残るEu量  
を重視するようになった。

3) 樹脂に残るEu量を確認するため、別に濃縮操作では4フラクション、最終精製操作  
では4N HClに切りかえてから5フラクション採取後、コラムを水洗した。樹脂と水とを  
ピペーターに移し、同じく40mgのSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と溶液として加え、水道、樹脂は焼いて灰化し、HCl  
に溶解して前の液に加え、同様に修酸塩として沈澱させた。

結果： 1) 分留操作 ピークの後テール部分に $6.98 \times 10^{-2}\%$ 、ピーク前にピーク  
の流出した量は $9.21 \times 10^{-4}\%$ 、従ってピーク部分に流出したEu量は99.92%に達した。こ  
の溶液を濃縮するため、コラムに通過させたとき、通過液が溶剤液に流れた部分は  
 $1.8 \times 10^{-3}\%$ にしか過ぎなかった。

2) 濃縮操作 分留操作で得た溶液と数滴の水とを、アンモニウム塩と有機酸に取換する  
目的で加えるHClが過不足により、フッ酸緩衝溶液による<sup>145</sup>Euの流出に多少の差違はあ  
るが、Euの流出後5フラクション中に99.92~99.98%の放射能が集まる。もしも5フラクシ  
ョン集めれば99.99%以上が回収される。樹脂内に残留する<sup>145</sup>Euをこの実験では、2例の  
うち一方は流出後5フラクション、他方は5フラクションで中止したことがあり、このこ  
とを合わせれば $3.00 \times 10^{-3}\%$ 、 $3.25 \times 10^{-2}\%$ の<sup>145</sup>Euが残ったことを示した。

3) 最終精製操作 4N HClで流出した3ml 5フラクションには、3例ともそれぞれ99.995%以  
上の<sup>145</sup>Euを集めることのできた。4フラクション、5フラクションでは1例にそれぞれ、そ  
れぞれ99.944、99.927%が回収されている。また5フラクション採取後の樹脂内に残るEu  
量として $3.66$ 、 $3.38 \times 10^{-3}\%$ なる2つの値がえられた。

これらの測定値については誤差約10%と見れば十分であるから、上記の操作の損失を加  
わっても、損失量の総計は0.3%以内におさまることになると思われる。とくに濃縮、  
最終精製操作の収量は定量分析と差のなく上廻るので、この操作と他の元素の分離とを  
分離するよう応用に安心して用いることができる。

このほか測定試料作製までについての変更は留意することとする。

1) 最後にこのフラクションは最後に乾固せずに蒸発濃縮を可及的に行う。過剰の酸  
の存在が好ましくないという理由で乾固せねばならぬときには紫外ランプの照射と不期  
に近づくにつれて弱め、乾固後無用に加熱することを避ける。

2) 1~10mg程度の処理はほとんどありゆる精密測定に支障を及ぼさず、前項の吸着と著  
しく減らしたときの添加が望ましい。

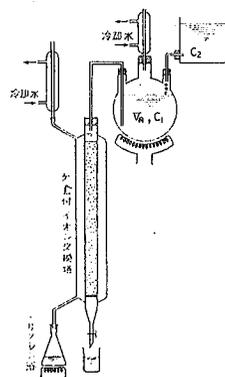
### 参 考 文 献

1. 夏目, 佐藤: 第8回放射化学討論会(大阪) 講演要旨集(1964), p. 85.
2. 夏目, 梅沢ほか: 第6回日本アイソトープ会議(東京) 論文集(1964), p. 80, A/C-7

(京大工研) 西 朋太<sup>○</sup> 藤原一郎 宮村 明

1. 著者等は各種オキシ酸類を溶離剤とする希土類元素のイオン交換分離の研究を行って来た。単一濃度の溶離液を用いた場合原子番号の相隣るニ元素は最適条件を捜うことにより良好な分離が行える。しかし多種類の希土類元素を含む混合物では同時に最適条件をみ出すことは出来ない。最適条件の元素より前方では各元素のピークが接近し過ぎて分離が悪くなる。後方では各ピークの間隔が開き過ぎて、いたづらに多量の溶離液を消費し、しかも得られる希土類元素の濃度が希薄になる。その上各元素の溶離曲線の形はフロントが鋭くなって後方でテーリングをする様になる。これらの欠点は溶離液濃度を適当なプログラムに従って連続的に変化させながら溶離を行うことによつて除かれる。本報告では $\alpha$ -オキシ酸中で最も希土類元素相互の分離係数の大きい $\alpha$ -オキシイソ酪酸を溶離剤とする指数関数型の濃度変化の gradient elution をモナザイト銩およびゼノタイム銩より得られる希土類元素の混合物に適用した結果を述べる。

2. gradient elution には $\alpha$ 1図に示す装置を用いた。イオン交換塔はDowex 50 $\times$ 8, 100~200 mesh  $NH_4$ 塩型 2cm $\phi$  $\times$ 30cmでトリクレン蒸気で87 $^{\circ}C$ に加熱した。混合槽の体積 $V_R$ は25 $l$ であった。モナザイト銩およびゼノタイム銩を常法に従って分解し、希土類元素混合物( $Th$ 含有)を分離し、それぞれの酸化物100 $\mu g$ を日本原子力研究所JRR-2原子炉の気送管で20分間中性子照射して放射化し、モナザイト銩の場合溶離液として $\alpha$ -オキシイソ酪酸0.36 mol/lの $NH_3$ 20%中和したものを混合槽に入れ、外部から同じ濃度の $\alpha$ -オキシイソ酪酸の90%中和したものを供給した。ゼノタイム銩より得られた希土類元素混合物の場合は $\alpha$ -オキシイソ酪酸の0.25 mol/lの20%中和、90%中和の溶液をモナザイト銩の場合と同様に用いた。流速は3.2 ml/cm $^2$  minとした。溶離液を50 ml づつに分取しそれぞれの1 ml を採取してウエル型シンチレーションカウンターで放射能を測定して溶離曲線を畫いた。また各元素に相当する溶離曲線のピーク位置の $\gamma$ 線スペクトルをTMC社製256チャンネル波高分析器で測定して各元素を確認した。その結果をモナザイト銩については $\alpha$ 2図にゼノタイム銩については $\alpha$ 3図に示す。



第1図

3.  $\alpha$ 1図の様な一定容積の混合槽に $C_1$ なる濃度の溶液を入れ外部から $C_2$ なる濃度の溶液

を供給すれば、容積中の溶液が流出した時その濃度  $C_\phi$  は

$$C_\phi = C_2 - (C_2 - C_1) \exp\left(\frac{-\phi}{V_R}\right) \dots \dots \dots (1)$$

で表される。  
イオン交換樹脂の比交換容量を  $Q$  とし、 $dw$  グラムの樹脂層をピークが通過したとすると

$$[R_3M]Qdw = \{[M^{2+}] + [MA^{2+}] + [MA_2^{+}] + [MA_3]\} d\phi \dots \dots \dots (2)$$

( $[M^{2+}]$ ,  $[MA^{2+}]$ ,  $\dots$ ,  $[MA_3]$  は希土類イオン及び  $\alpha$ -オキシ酸との錯塩の各段の濃度) なる関係があり、アンモニウムイオンと希土類イオンとのイオン交換平衡定数を  $K$ 、希土類イオンと  $\alpha$ -オキシ酸の各段の錯塩安定定数を  $k_1, k_2, k_3$  とすると、 $d\phi = \frac{K[RNH_4]^3}{[NH_4^+]^3 \{1 + k_1[A^-] + k_1 k_2 [A^-]^2 + k_1 k_2 k_3 [A^-]^3\}} Qdw \dots \dots (3)$

$\alpha$ -オキシイソ酪酸溶液をアンモニアで部分的に中和して行く場合  $[NH_4^+] = [A^-] = f(\phi) \dots \dots \dots (4)$

と表すことが出来る、 $\therefore$  で錯塩生成の大きい場合を考えると (3) 式の分母の  $\phi$  の項までは省略され

$$d\phi = \frac{K[RNH_4]^3}{k_1 k_2 k_3 [A^-]^3 [NH_4^+]^3} Qdw \dots \dots (5)$$

これに (1)(4) を入れて次式を得る。

$$\int_0^{\phi^*} \{C_2 - (C_2 - C_1) \exp\left(\frac{-\phi}{V_R}\right)\}^6 d\phi = \frac{QWK[RNH_4]^3}{k_1 k_2 k_3} \dots \dots (6)$$

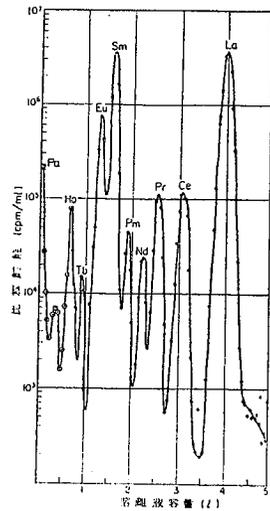
$\phi^*$  はピークが溶出するまでの溶離液の体積である。そこでバツク法で得られた平衡定数及び錯塩安定定数を用いてそれぞれの分離の場合のピークの位置を予測してみたモナザイトの場合のランタンのピークの位置は計算では 3.5 l となるが実際 3.2 l になった、次にモナザイトの場合サマリウムは予測では 2.6 l で実際 3.2 l になる、次にモナザイトでランタンの位置を計算と実験が一致するものとして各元素

のピークの位置をもとめたその結果を表 1 に示す、モナザイトの場合  $Sm$  で計算と実験が一致するものとして各元素の位置をもとめた結果を表 2 に示す。

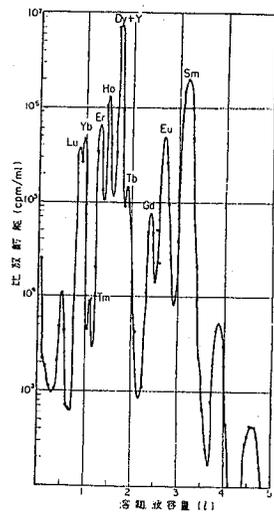
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Tb	Ho
計	4.0	3.3	2.8	2.4	2.1	1.8	1.5	1.1	0.8
実	4.0	3.1	2.6	2.3	1.9	1.6	1.3	0.9	0.6

	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
計	3.2	2.6	2.3	1.9	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0
実	3.2	2.7	2.4	1.9	1.7	1.5	1.3	1.1	1.0	0.8

省略した項の影響も、この実験の濃度範囲では非常に小さいものと思われる。以上によって gradient elution は多種類の希土類元素を含む混合物にきよめて有効な分離方法であり、溶離の状態を大体予測することも容易であることがわかった。

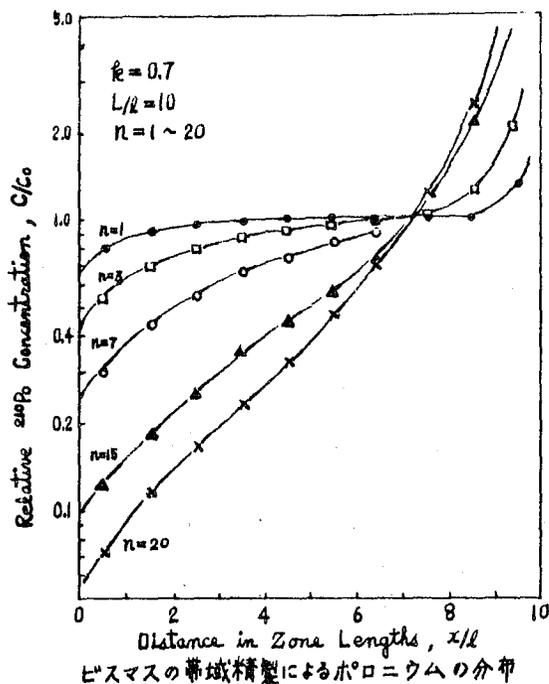


第2図 モナザイト中の希土類元素の溶離



第3図 モナザイト中の希土類元素の溶離

(阪大工) 品川睦明 根津弘幸 ○室松昭彦



ビスマスを原子炉で中性子照射すると  $^{209}\text{Bi} (n, \gamma) ^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\beta} ^{210}\text{Po}$  の核反応にしたがって  $^{210}\text{Po}$  が生成する。金属ビスマスをターゲットとして用いた場合、照射済みビスマスから  $\text{Po}$  を分離するには真空蒸留法、沈殿法、電気化学的方法などが既に研究されている。本実験では上記各種分離法の前処理としての帯域溶解法の可能性を検討した。

実験：石英管 (1.6cmφ×5.2cm) に封入した高純度 (99.999%) の金属ビスマス (55g) と京大原子炉実験所の水圧輸送管 ( $2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/sec) を利用して 10 時間中性子照射を行なったものと試料としてポロニウムの濃縮実験を進めた。上記の照射試料中に生成した  $^{210}\text{Bi}$  は約 80 mc に相当し、20 日間放置して  $^{210}\text{Po}$  を生成させた。

照射済みビスマスは直径 0.5 cm の円柱状に成型し、帯域 (ゾーン) 精製の試料として 10cm, 24cm の長さ (L) に切断した。この円柱状金属を内径 6mm のパイレックス・ガラス管に減圧封入した上ゾーンメルト (溶解帯 (l) : 0.5~1cm ; 加熱温度 : 300°C ; 溶解帯の移動速度 : 3cm/hr) により帯域精製を繰り返して行なった。

$^{210}\text{Po}$  の分布を調べるためには、所定の帯域通過回数ごとに封入ガラス管中より試料ビスマスを取り出し、一定の長さ (1cm または 0.5cm) に切断した上、 $2\pi$  ガス・フローカウンター (H.V. : 1500 volt ; Discr. : 300) で  $\alpha$  放射能を測定した。次いでゾーン位置 ( $x/l$  ;  $x$  : 充填物の一端からのゾーンまでの距離) に対する  $C/C_0$  ( $C$  : 凝固部の不純物濃度 ;  $C_0$  : 充填物における不純物の平均濃度) をプロットした上金属ビスマス中での  $^{210}\text{Po}$  の濃度分布を調べ、 $^{210}\text{Po}$  を濃縮するための帯域通過回数 ( $n$ )、帯域幅および充填体の長さも併せて吟味した。

実験結果：単一ゾーン通過によるポロニウム濃縮過程では、図中の  $n=1$  の曲線で見られるように有効偏析係数 ( $k$ ) は 0.7 を与え、終端部には  $^{210}\text{Po}$  の濃縮がみられる。帯域通過回数が増加するにしたがってポロニウムの分布曲線は図中の  $n=3, n=7, n=15$  および  $n=20$  のように変化し、 $n=\infty$  の時の理想曲線に接近してくる。なお、 $L/l = 48$  ( $L: 24\text{cm}; l: 0.5\text{cm}$ ) の場合は、カラムの短い ( $L/l = 10$ ) よりも 10 倍以上の濃縮が行なわれた。

さらに、以上の実験結果を理論的方法 (Lord, Reiss, Hamming) による計算結果と併せ検討を行なったところ、可成り良い一致を示した。

(阪大工) ○大吉昭 大吉儀美子 品川睦明

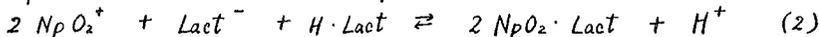
目的：焦臭クロマトグラフ法の条件の変化によつて生ずる $^{239}\text{Np}$ の焦臭化状態の変化と各焦臭線への $^{239}\text{Np}$ の分配を測定し、その結果から $^{239}\text{Np}$ の焦臭化に寄与する化学反応とその結果生じた錯イオンについての吟味を行った。

実験：試料溶液1は微量の $^{239}\text{Np}$ と多量のウラニルイオンを含む溶液で、2酸化ウランを中性子照射して2時間冷却したのち6M硝酸に溶解し、過剰の硝酸を除去して0.1M塩酸、硝酸または過塩素酸溶液とした。試料溶液2は極微量の $^{239}\text{Np}$ を含む溶液で、試料溶液1から焦臭クロマトグラフ法によつて分離した $^{239}\text{Np}$ を0.1Mの塩酸で伊紙から溶出することによつて調製した。

焦臭クロマトグラフ法の系として、0.1M塩酸、0.1M塩化ナトリウム混合溶液—1.0M乳酸または、—0.05MNTA溶液を用いた。

焦臭化の操作を行ったのち、伊紙のオートラジオグラムを作り、これと対比して伊紙上の放射性核種の存在する部分を切取り、波高解析器によつて0.105MeVの $\gamma$ 線を測定して $^{239}\text{Np}$ を定量した。

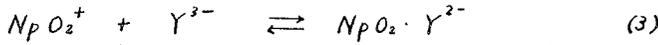
結果：1 塩酸、塩化ナトリウム—乳酸系の場合 3種の焦臭線と試料の着臭部に残存する吸着部分が観察された。焦臭線の一つは着臭から正極方向へ移動するもので、錯アニオン( $\text{Np}-1$ )と考えられるものであり、他は負極方向へ移動する移動度の小さい $\text{Np}-2$ と移動度の大きい $\text{Np}-3$ である。これらの焦臭線の移動に対する錯解離剤のpHおよび錯化剤のpHの影響をFig. 1およびFig. 3で示す。 $\text{Np}-1$ の生成に関しては(1)の反応が、また $\text{Np}-2$ 、 $\text{Np}-3$ の生成には(2)の反応が関与するものと考えられる。



$\text{Np}-3$ は錯化剤イオンの供給を多くすること(錯化剤および錯解離剤のpHを増大させる)ことにより $\text{Np}-1$ と一致させることが出来る。従つて本質的には $\text{Np}-2$ と同じものと考えられ(2)式の適用が可能と考えられる。 $\text{Np}-1$ はF.P.中の $^{99}\text{Mo}$ 、 $^{90}\text{Zr}$ と類似した挙動を示し $\text{Np}-3$ は $^{90}\text{Y}$ と常に共存することが認められる。Zolotov<sup>(1)</sup>らによれば $\text{NpO}_2^+$ について数種の有機酸錯イオンとその生成定数が報告されており、乳酸錯イオンの生成に関して、(1)(2)式の仮定は妥当なものと考えられる。

結果：2 塩酸、塩化ナトリウム—NTA系の場合 2種の焦臭線と吸着部分とが認められる。これらの移動の状態をFig. 2, 4に示す。 $\text{Np}-1$ は錯解離剤のpH 1~2の範囲でその移動が制限されるが、それ以上では一定の移動距離を示す。錯化剤溶液のpHは

Np-2 の移動に対して顕著な効果を与え、pHが8以上では Np-2 はアニオンとして移動する。この現象は NTA (H<sub>3</sub>Y) の解離によって生ずる Y<sup>3-</sup> イオンが Np-1, Np-2 の生成に参与するものであり、Np-1 は (3) 式の←方向から、Np-2 は→方向から同じ平衡状態に達するものと考えられる。



結果：3 魚鳶線および吸着部分に分配される <sup>239</sup>Np の量を Table 1, 2 に示す。

Table. 1 HCl, NaCl—乳酸 (1.0M, pH: 2.1) 系

錯解離 剤の pH	試料溶液		放射能百分率			
	蒸成時間	共存電解質	Np-1	Np-2	Np-3	吸着部
1.3	1 hr	0.2M UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 0.1M HCl	1.6	1.6	95.6	0.2
〃	〃	0.05M UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 0.1M HCl	8.7	6.2	82.6	1.5
5.8	〃	〃	6.7	88.5	—	4.8
1.3	〃	Np-1 への 溶出	36.5	4.4	14.4	44.6
〃	〃	Np-2 への 溶出	4.7	8.0	41.0	46.3
〃	〃	Np-3 への 溶出	5.1	0	12.6	82.3
〃	10 days	0.05M UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 0.1M HCl	1.1	2.4	30.5	66.0
1.7	〃	〃	6.2	2.0	28.2	63.5
2.7	〃	〃	7.6	35.8	—	56.6
5.7	〃	〃	8.2	36.5	—	53.5

Table. 2 HCl, NaCl—NTA (0.05M) 系

錯解離剤 の pH	錯化剤 の pH	試料溶液		放射能百分率		
		蒸成時間	共存電解質	Np-1	Np-2	吸着部
5.7	3.2	1 hr	0.05M UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 0.1M HCl	34.8	54.7	7.2
〃	〃	10 days	〃	57.6	21.3	21.0
〃	6.1	9 days	〃	52.3	25.5	22.2
〃	10.5	〃	〃	50.9	33.0	16.1
〃	12.9	〃	〃	51.1	37.7	11.2
1.3	3.2	1 hr	〃	30.4	58.2	4.1
〃	〃	〃	0.2M UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 0.1M HCl	28.9	51.9	13.3
〃	〃	10 days	0.05M UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 0.1M HCl	68.0	22.2	5.6
1.7	〃	〃	〃	70.1	24.6	5.0
2.7	〃	〃	〃	58.5	34.8	6.7

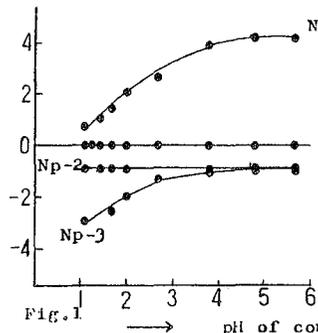


Fig. 1  
Complex forming solution:  
1.0M lactic acid (pH=2.1)

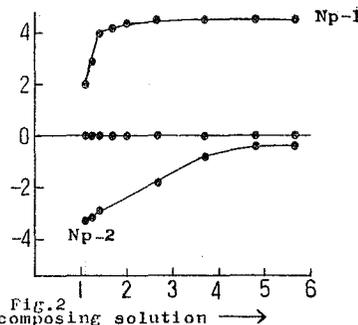


Fig. 2  
Complex forming solution:  
0.05M NTA (pH=3.2)

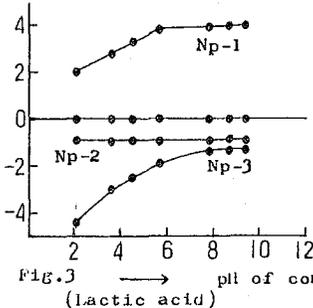


Fig. 3  
Complex decomposing solution: 0.1N NaCl (pH= 5.8)

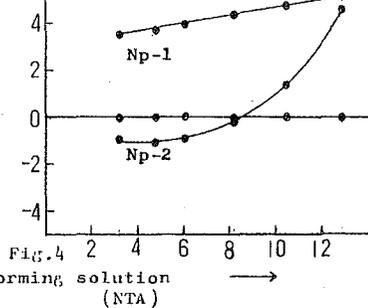


Fig. 4

一般的傾向として、強い錯化剤の使用、錯化剤イオンの濃度増大および錯解離剤溶液中の水素イオン濃度の減少は、Np-1 への <sup>239</sup>Np の分配を大きくする。試料溶液の蒸成時間が長いものおよび共存するウラニルイオン濃度が低い場合には、吸着部への <sup>239</sup>Np の分配が大きいかと判明した。

文献 (1) Yu. A. Zolotov et. al.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 691 (1963)

(放医研化学) ○河村正一 黒滝克己 伊沢正実

目的: TTA (2-thenoyltrifluoro acetone) は核分裂生成物, 超ウラン元素などの分離に, ひろく用いられている。薄層クロマトグラフ法は迅速, 簡便に分離できる固相-液相間のクロマトグラフ法である。一般におこなわれている薄層クロマトグラフ法はシリカゲル, ぞんぷんを吸着剤に用いているが, これにTTAを加えたプレートを作り,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ などに対するTTA添加の効果をしらべ第8回放射化学討論会で発表した。今回はRf値を何らかの測定値と関連づけようとして, 薄層クロマトグラフ用のプレートをしらずりとり (組成はシリカゲル57.5%, ぞんぷん25%, TTA 17.5%) バッチ法で一種の\*分布係数値を測定した。

通常, TTAを溶媒抽出法に用いるときには, 有機溶媒に溶解して用いているが, 固体のTTAを直接, 水相に加えて分離できれば至適的であり引火の危険もなくなると考えられる。したがって, バッチ法のデータと参考にして前記の放射性核種と水相に加え固体のTTAによつて分離できるかどうかしらべた。

実験: 試料は  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ の塩化物のトレーサー量および担体を加えたものと用いた。\*分布係数の測定は原理的にはイオン交換樹脂に用いられる方法と同一で, シリカゲル, ぞんぷん, TTAまたはその混合物 (組成は薄層用プレートと同じ) それぞれ1gを共栓試験管にしり,  $^{10}\text{cc}$ の1N酢酸アンモニウム緩衝液を加え平衡になるまでしんとうし, G4のガラスフィルターで吸引ろ過したろ液をウエル型シンチレーションカウンターで放射能を測定した。なお, この実験に用いた薄層クロマトグラフ用プレートはシリカゲル23g, ぞんぷん10g, TTA7gを混ぜた吸着剤を厚さ0.25mmにひいて自然乾燥させたものを用い, 展開溶媒は1N酢酸にアンモニア水を加えてpHを調整したものを用いた。

結果: 薄層クロマトグラフ法の結果によれば,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ のRfはpH2付近では約0.7で大きい, 展開溶媒のpHを高くするにつれて次第にRfが小さくなり, pH5付近では原点にとどまるので詳細にしらべた。

$^{60}\text{Co}$ の場合 薄層クロマトグラフ用プレートと同成分であるシリカゲル57.5%, ぞんぷん25%, TTA 17.5%の混合物としんとうしたとき, pH4.4程度の\*分布係数は約1で低い, pH4.5では一挙に3000となり, pH5.5では10000となった。さらに粉末のTTAを加えてしんとうしたところ, pH2.6程度の\*分布係数は0.1, pHを次第に高くすると急激に分布係数が大きくなり, pH5.5では約7000であった。ぞんぷんの分布係数はpH2.2で28であったが, pHを高くするにしたがつて急激に小さくなり, pH5.5の\*分布係数は0.1

であった。

$^{65}\text{Zn}$ の場合 混合物の pH 2.2 での\*分布係数は約 0.7 で pH 4 附近で  $^{60}\text{Co}$ と同じように急激に大きくなり pH 5.5 での\*分布係数は約 5000 となった。

$^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ などの\*分布係数は大きく  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ では小さい。これらの\*分布係数の値と薄層クロマトグラフ法の Rf の値と比較すると,\*分布係数が大きいと Rf が小さく\*分布係数が小さいと Rf が大きいことが認められた。

なお,\*分布係数値から  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ などの混合物から  $^{85}\text{Sr}$ と  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ の混合物から分離できることが予想されるが, シリカゲルと TTA の混合物をつくり pH 5.5 の 1N 酢酸アンモニウム溶液 10 cc を加えて 1 時間しごいたのち G4 のガラスフィルターでろ過し 256 チャンネル液相分析器で同定し放射能を測定した。結果は表に示すが,  $^{85}\text{Sr}$ はほぼ 100% ,  $^{137}\text{Cs}$ は約 90% の回収率で溶液として分離された。

処理前の核種	担体	分離核種	回収率	備考
$^{85}\text{Sr}$ , $^{144}\text{Ce}$ , $^{95}\text{Zr}$ , $^{65}\text{Zn}$ , $^{60}\text{Co}$	CF $2 \times 10^{-4}\text{M}$	$^{85}\text{Sr}$	約 100%	$^{95}\text{Zr}$ 約 2% 以下
$^{137}\text{Cs}$ , $^{144}\text{Ce}$ , $^{95}\text{Zr}$ , $^{65}\text{Zn}$ , $^{60}\text{Co}$	CF $2 \times 10^{-4}\text{M}$	$^{137}\text{Cs}$	約 90%	" "
		$^{144}\text{Ce}$	約 90%	" "

(日本原子力研究所) 本島健次 ○坂東昭次 照山 忠

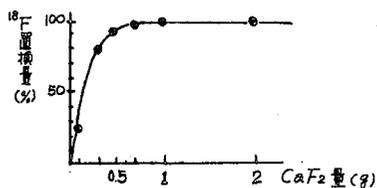
JPDRなど大型原子炉においては炉水中の放射性核種の解析は原子炉の安全管理の面から重要なことである。演者らはこれらの解析について、すでにオキシンなど抽出法を用いる分析法を日化会が18年会で報告を行った。これらの解析は定常的に行う必要があり、出来るだけ簡単な方法が要求されている。演者らは固体置換反応に着目し、これを応用して炉水中のCu-64およびF-18の解析を試みた。固体置換反応の分析的応用については古くCLARK Eら(*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 591(1938))がCdSを使用して微量の銅の捕集を行っているが、演者らはこの原理によるCu-64の分離、ならびにCaF<sub>2</sub>を用いるF-18の同位体置換分離を試みた。すなわちCu-64およびF-18の各トレーサーを使用し、それぞれCdSおよびCaF<sub>2</sub>を用いて固体置換分離についての二、三の検討を行い、合せてJPDR炉水中のCu-64およびF-18の解析を行った。

CaF<sub>2</sub>によるF-18の置換分離

i) F-18の生成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Johnson Matthey社製)の約80mgを100mlの再蒸溜水に溶解し、その一部をとりポリエチレン瓶に熔封してJRR-1, No.16実験孔で1時間照射し<sup>18</sup>O(±n)<sup>18</sup>F反応によって作った。空気中のアルゴンが<sup>40</sup>A(n,p)<sup>40</sup>Aによって溶存するので照射後溶液を5分間攪拌し、A-41と追出して後使用した。このものはβ線スペクトル、半減期ともにF-18に一致し他に不純物を含んでいなかった。

ii) 操作 試水50~100mlを採り、氷酢酸を加えて1%酢酸溶液とする。CaF<sub>2</sub>粉末1gを加えて50~60°Cで20分間攪拌し、沈殿を0.5%酢酸溶液で洗浄しポリエチレン棒瓶に入れ、のちシンチレーションカウンターでβ線放射能を測定する。

酢酸の濃度は3%程度まで希薄置換に影響を興せなかった。また数秒程度の攪拌でも70~80%置換されている。この置換反応において最も重要な因子はCaF<sub>2</sub>の量で、酢酸3%100ml溶液、攪拌時間10分の条件でCaF<sub>2</sub>とF-18の置換収量との関係は図の如くである



各種トレーサーを使用してCaF<sub>2</sub>置換に対する検討を加えた結果はF-18の他Ce-144, Tb-160, Er-169などの希土類元素, Sc-46, W-187, Au-198, Ag-110mなどが100%置換された。Fe(III)は20%程度置換されるがFe(II)は置換されない。またSr-87m, Ba-139の置換は1%程度であった。

## CdSによるCu-64の置換分離

i) 操作 試水50mlを採り、0.5M HCl酸性とする。これにCdS粉末0.5gを加えて10分間攪

押し分けする。沈殿は0.1M HCl 溶液で洗浄しポリエチレン棒状に入れ、γ線放射能を測定する。

F-18, Na-24, Mn-56, Co-60, Cu-64, Zn-65, Se-75, As-76, Ag-110m, Sb-124, W-187, Au-198, Hg-203 など各種トレーサーを使って検討した結果, Cuの他 Se, Ag, Sb, Au, Hg などが100%, Wが30%。またAsは約4%置換されその他は殆んど置換されない。

JPDR 炉水中の F-18, Cu-64 の分離

以上の検討結果をもとに JPDR 2,200 EFPH 運転時に採取した炉水に適用し, F-18 Cu-64 の分離を行った。この炉水の2時間経過後における放射性核種の放射能の割合は大體 F-18 : 40%, Mn-56 : 20%, Cu-64 : 40%。その他であり, 共沈法あるいは抽出法と本置換分離法との比較結果の一例を次に示す。

		置換分離
F-18	29.5 % (PbFCl 共沈法)	30.8 %
Cu-64	35.2 % (オキシム分離法)	36.8 %

このものはγ線スペクトルおよび半減期からもそれぞれ F-18 および Cu-64 のものと一致した。

尚本操作は CdS で Cu-64 を置換分離後同一試料溶液から CaF<sub>2</sub> によって F-18 の置換分離も可能である。

1A18 錯生成の固-液相間分配(共沈殿)に及ぼす効果

(ウ) 酸カルシウム-ランタニド系について

(京都大化研) 重松恒信 田伏正之 松中正社 〇宗像寛

1. 以前、演者はしゅう酸ジメチルを用いた均一法によってしゅう酸カルシウムを沈殿し、そのときに共沈殿するストロンチウム、稀土類元素などの分配挙動を検討してきた。共沈殿の分布法則には次のような二つの法則がある。

$$\left( \frac{\text{micro-component}}{\text{macro-component}} \right)_{\text{solid}} = D \left( \frac{\text{micro-component}}{\text{macro-component}} \right)_{\text{solution}} \quad (1)$$

$$\log \frac{\text{initial micro-component}}{\text{micro-component in solution}} = \lambda \cdot \log \frac{\text{initial macro-component}}{\text{macro-component in solution}} \quad (2)$$

(1)式は均一分布則、(2)式は対数分布則といひ、前者は系が熱力学的に平衡となり、固相での濃度が均一な場合である。後者は固相の表面に於いてのみ平衡がたもたれるときに成り立つ。しゅう酸カルシウムを沈殿体として用いたとき、多くの場合対数分布則に従って沈殿する。しかし、沈殿体を用いたカルシウムと電荷を異にする稀土類元素の系に於いて、溶液のpH及び緩衝溶液として用いたカルボンの濃度によって対数分布係数には影響をうける。これは酸とマクロ及びマイクロ成分との錯生成に起因すると考えられる。演者は、しゅう酸カルシウム-ユーロピウム系に於いて、錯生成によってマイクロ成分の分配がいかん影響されるかを検討した。

2. 250ml エルレンマイヤーフラスコに適当量のカルシウム溶液、放射性同位体を含むランタニドイオン、カルボン酸及びpHを調節するたの苛性ソーダ溶液を入れる。別にしゅう酸ジメチルを水で溶解してこれに加え、合計200mlとなるように稀釈後pHを測定する。フラスコを恒温槽に入れこれに過飽和状態を少なくするたのにかまきせ得をつけ、又蒸気を防ぐたのに冷却管をつける。溶液の温度が目的の温度に到達したころ、ガラスフィルターを通してピペットで2ml採取し、かつ冷却などによる沈殿の生成を防ぐたのに濃塩酸を0.2ml入れる。同様にして一定時間経過ごとに2ml採取し、放射能測定によってマイクロ成分の未沈殿率を定める。この試料溶液を塩酸で洗い出し、過塩素酸で灰化後EDTA滴定によってマクロ成分の定量を行い沈殿率を定める。これらのデータから(2)式を用いて分布係数を算出した。

カルシウムの沈殿率に対してλの値をとって回ると、カルシウムの沈殿率を0に外挿したときのλの値をもってその系の分布係数とした。

3. 3-1) 酢酸の濃度及びpHの影響について——マクロ成分とマイクロ成分の電荷の等しいしゅう酸カルシウム-ストロンチウム系に於いては、酸の濃度及びpHに殆んど無関係となり、対数分布係数は約0.1の一定値を示す。しかししゅう酸カルシウム-ランタニド

系では有機酸の濃度に大きく影響される。ここで  $\log(Ac^-)$  に対して  $\log \lambda$  とすると  $-1.0 \sim -1.3$  程度の勾配と有する直線となる。pHの影響についても酸のイオン濃度を換算して同様  $\log(Ac^-)$  に対して  $\log \lambda$  とすると  $-0.8 \sim -0.9$  の勾配と有する直線となる。これらの結果からみて分布係数はカルボン酸イオンの濃度の一次近傍で逆比例していると思われる。

3-2) 若干のモノカルボン酸溶液における挙動について—— 若干のモノカルボン酸を変えてその溶液中での分布係数と酢酸カルシウム-ユーロピウム系について求めた。

表1

モノカルボン酸	解離定数	$\lambda$
ギ酸	$1.77 \times 10^{-4}$	3.5
酢酸	$1.64 \times 10^{-5}$	7.0
ルラク酸	$1.5 \times 10^{-4}$	6.6
7°ロピオン酸	$1.22 \times 10^{-4}$	5.1
iso-ラク酸	$1.4 \times 10^{-4}$	2.7

$Ca^{2+}: 0.2M, Eu^{2+}: 2.5 \times 10^{-4}M, \log \lambda$  図シタル  
 $: 0.1M, \text{カルボン酸}: 2M, \text{温度 } 60^\circ C$

酸の2M溶液を用い、その酸の半分解離した時のpH値で実験を行った。その結果は表1に示されるように、酸の解離定数と  $\lambda$  との間に相関性がある。iso-ラク酸が少し低い値を示すがこれはその立体的な効果によるのかも知れない。

3-3) EDTAを添加してミクロ成分の組成を変えたときの影響—— カルシウム

イオンはミクロ成分にくらべて濃度が高いため、少量のEDTAを添加したときもマクロ成分の組成には事実上変化はない。したがってミクロ成分の組成を変えてそのときの分布係数に対する効果とみるために、EDTAを添加して実験を行った。すなわち、今までの共沈線系に各濃度のEDTAを加えて  $\lambda$  を求めた。この結果は表2に示されるように、EDTAの濃度が増加するにつれて  $\lambda$  の値は減少する。すなわちミクロ成分の free のイオンが減少し、錯生成成分が増加するにつれて  $\lambda$  は減少する。

表2

EDTA ( $\times 10^{-4}M$ )	$\lambda$
0	2.0
1	4.7
5	3.7
10	2.1

$Eu^{2+}: 1.8 \times 10^{-4}M, Ca^{2+}: 0.2M, pH 4.0$   
 酢酸: 2M,  $\log \lambda$  図シタル: 0.15M, 温度  $60^\circ C$

表3

$Eu^{2+} (\times 10^{-4}M)$	EDTA ( $\times 10^{-4}M$ )	$\lambda$
1.7	0	15.6
2.6	1	14.5
6.7	5	8.6
11.7	10	5.1

$Ca^{2+}: 0.2M, \text{酢酸}: 1M, pH 4.0$   
 $\log \lambda$  図シタル: 0.15M, 温度  $60^\circ C$

ここでミクロ成分の濃度とEDTAの濃度の差を一定にすると、ユーロピウムと酢酸及びEDTAの安定度から考えて大体 free のイオン濃度は一定であると考えることができる。このように

して free のユーロピウムイオンの濃度を一定にして次に  $Eu-EDTA$  の濃度を増すと分布係数は逆に減少する。(表3) これによって錯生成したミクロ成分の濃度も分布係数に影響があることが判る。

表4

酢酸(M)	$Eu^{2+}(M)$	EDTA(M)	$Eu^{2+}/EDTA$	$\lambda$
1	$10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	2	6.7 7.0
1	$2 \times 10^{-4}$	$10^{-4}$	2	6.1
0.25	$4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	2	3.9
0.25	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	2	3.0
0.25	$2 \times 10^{-4}$	$10^{-4}$	2	3.4

ここで  $[Eu^{2+}]/[EDTA]$  を一定にして各濃度を変化して検討したが、この因子と  $\lambda$  との相関性については明確な判断は困難である。(表4)

(九大理) 〇師井義清 松浦良平

概要; 水中に存在する放射能汚染物質を除去する方法の1つとして、吸着による方法がある。界面活性剤を使う Foam Separation もその1例である。界面活性剤が、気相-液相界面で濃縮するのを利用して、泡沫を発生せしめ、泡沫を取る事によって、泡沫に吸着された物質を除去する。従ってこの方法を使い、放射能イオンの除去、および選択吸着率を研究して来たが、イオンの荷電が、除去、選択吸着率に及ぼす影響の研究は未だ行われていない。従って、I価、II価、III価の Cobalt ammine Complex を使用して、荷電の影響を調べてみようとするのが、この実験の目的である。

実験方法; 界面活性剤 SDS ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ , Sodium Dodecyl Sulfate) は精製した  $C_{12}H_{25}OH$  を硫酸でエステル化し、NaOH で中和して作った。これを水からの再結晶を二度繰返して精製した。使用した Cobalt ammine Complex は I 価  $[Co(NH_3)_4(NO_2)]Cl$ , II 価  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ , III 価  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  であり、 $^{60}Co$  をトレーサーとして使用した。実験の主な内容は、Complex の濃度を一定 ( $2 \times 10^{-6} mol/l$  (II 価, III 価),  $4 \times 10^{-6} mol/l$  (I 価)) に保ち、活性剤の濃度を CMC (ミセル形成臨界濃度) 近傍で変化させた時の除去率、選択吸着率の測定である。

実験装置は、水平な吸着管と垂直な排液管よりなり、その周囲は  $30^\circ C$  の恒温に保たれている。Complex-活性剤溶液に窒素ガスを送気して、発生した泡沫を約5分間排液して、Collector に集めた。放射能の測定は、全て Low background 放射能測定装置で行われ、泡沫溶液中の Complex の量は、これらから求めた。また、必要な活性剤の濃度は、滴定法より求めた。

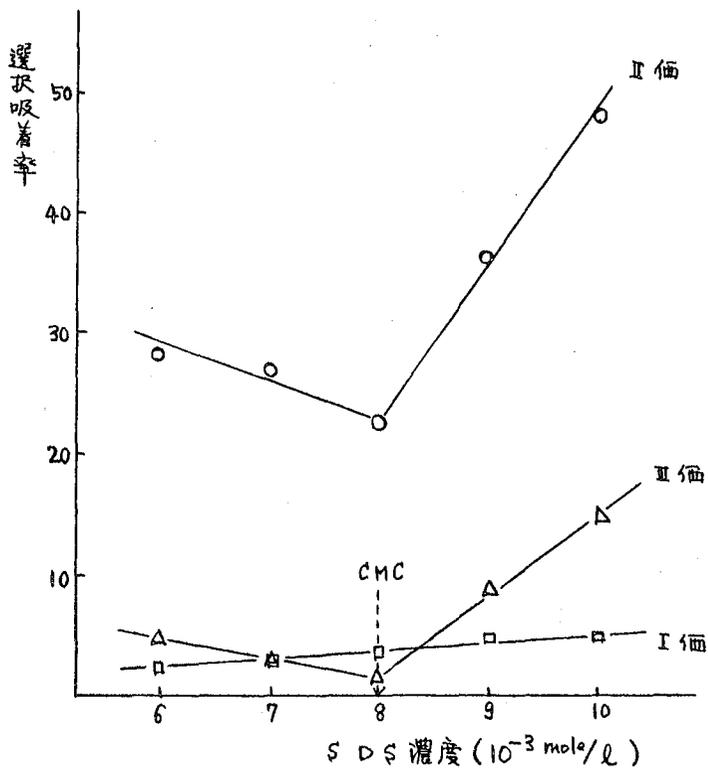
結果; I 価および III 価の complex-活性剤の場合では、泡沫溶液中の SDS の濃度は、その母液にほとんど差なく、bulk 溶液中の SDS の濃度の約2倍であった。(II 価の場合においても同様と思われる。) これは SDS の濃縮率が2であることを意味する。

また、5時間後の除去率を見てみると、I 価の Complex-SDS 溶液の場合では、30%前後で一定値を示し、II 価の Complex-SDS 溶液では、95%前後で一定値を示している。これに対し、III 価の場合では、CMC で最小値を持ち、15% から 65% の範囲で変化している。(除去率は、窒素ガスの flow rate の変化に、かなり影響を受けろが、この実験では  $60 \pm 2^\circ/min$  とするほど一定値に近い為、この効果は無視出来る。) これは、今迄の CMC で最大値を持つ実験結果と異なるものであろうが、吸着がイオンの荷電に大きく作用されてはいるが、荷電だけでなく、Complex と SDS の結合体 (Complex-SDS) の溶解度や、水溶液中での化学的状態に大きく作用されているかを示しているものである。

次に選択吸着率に関して見ると、I 価の Complex の場合では、活性剤の濃度と共に直線的

に増大しているが、Ⅱ価とⅢ価の Complex の場合では、活性剤の CMC の所で最小値を示している。(下図) これもまた、今迄の結果と反するが、Complex イオン中の SDS の CMC, Complex-DS の溶解度、化学的状態の結果から選択吸着に關する説明を試みるので、その結果について報告する。

SDS の濃度に対する Complex イオンの選択吸着率



1A20 Electrochemical displacement 法による極微量ポロニウム分析の検討—1

(放医研) ○阿部道子 瀧本いづみ 渡辺博信 阿部史朗

概要 極微量のPo-210の分析定量は、医学、放射線管理などの分野で重要になりつつある。一般に放射性核種の分析、定量には種々の困難な問題がある。この英は核種によつても著しくちがう。我々の対象は、Po-210であるが、これには主として次のような分析、試料作製上の問題があげられる。

1) 分析試料中のPo-210量が極端に少いことによる影響。たとえば生物試料特に人肺試料中のPo-210の量は、一般人で $10^{-15}$  C/g.全重量、鉱山関係者で $10^{-14}$  C/g.全重量程度であると交われている。さらに種々の条件により多量の試料を手にいれることがむづかしいので、結局 $10^{-13}$  C から $10^{-14}$  C 程度の分析測定を行わなければならない。

2) 試料中のPo以外の成分即ち夾雑物による妨害がおこる。

3) 計測は線スペクトロメトリーによるが、計測試料は可能な限り小さくする。

このような英に關しては、今迄いろいろ検討がなされている。Poの分析法には、Electrochemical displacement による方法以外に沈澱法、電着法、揮発法などがあげられるが、上記の問題を考へあわせると、操作が簡単で実用上有用でありしかも recovery が良いものとしては、Electrochemical displacement による方法があげられる。この方法によるPo取扱量に対する recovery の問題は、測定器の検出限界などにより、最低 $10^{-12}$  C 程度までしかしらべられていない。

我々は、極微量のPoのElectrochemical displacement 法に關して、上記の分析等についての問題を説明するための実験を行っている。今回その第一着手として、上にあげた問題英の1)と主に、Po-210(硝酸溶液)を使用した極微量の recovery 実験を行った。

実験 この実験では、今迄にしらべられた結果を参照して、可能な限り最高な recovery を得るような条件をえらんだ。plating の際の標準条件としては、容量200ml、温度90-95℃、時間120分、酸性度0.5N HCl、plate は銀板(至35mm)、攪拌速度はできるだけ早くした。Po-210の量は、凡そ $3 \times 10^{-13}$  C、 $6 \times 10^{-14}$  C、 $3 \times 10^{-14}$  C の3段階に予定した。

recovery を明らかにするため、次のような手順によって実験を行った。予め実験に都合のよい程度の濃度の試験液をつくっておく。この液から適当量とりつは銀板に滴下して自然または人工乾燥(60℃以下)する。この操作により20mmφ程度の試料が得られる。また別に定められた量について前述の条件下にplating を行う。前者がこの液の濃度を示す標準試料で、后者がElectrochemical displacement した値を示す。

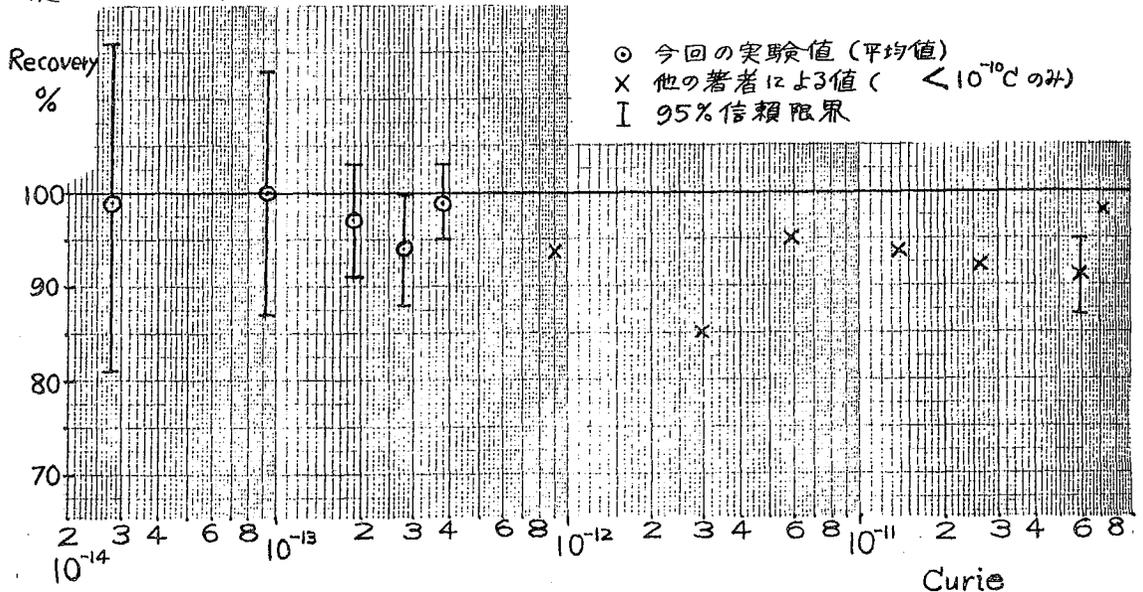
plating 装置は、S.C.Blackの用いたものと殆んど同じである。即ち銀板は、底のない哺乳ビンの口もとにパッキングで固定した。このビンは湯浴内に連立てられ、試験液をい

れた後に攪拌される。

放射線計測は、バックグラウンド、分解能を考慮し、半導体検出器(950, 450, 300 mm<sup>2</sup>)と128チャンネルパルスハイトアナライザの組合せによる線スペクトロメータによつた。この装置のバックグラウンド値は、必要なエネルギー範囲内で0.05cpm以内である。計数効率、950mm<sup>2</sup>の検出器について40%程度である。測定時間は $3 \times 10^{-13}$ Cの試料に対しては16時間、それ以下の試料に対しては24時間以上を標準とした。計数の標準偏差は $3 \times 10^{-13}$ Cに対しては5%、 $6 \times 10^{-14}$ Cに対しては10%、 $3 \times 10^{-14}$ Cに対しては10%以内にした。計数値は17の濃度グループ(操作は各グループ毎にまとめて1度に行った)について標準値、plating値ごとに平均をとり、その比を求めた。この比がrecoveryと示すことになる。同時に計数誤差を含めたすべての操作による誤差を一括して求めた。

結果 結果は図に示す通りである。今回の実験は、溶液が理想的なものではあるが、全体的に云って $10^{-14}$ C程度の濃度に対しても、recoveryはほぼ90%以上と考えるとよいようである。

試験溶液中の硝酸による影響、滴下乾燥試料の分解能の問題などの点も考慮されたが、問題ないことがわかった。



1A21 極低濃度における放射性同位体の溶存状態の研究

(2) バリウムおよびランタンの遠心分離について

(原 研) ○ 佐藤 忠 市川富士夫

目的：先に報告した通り<sup>(1)</sup>、極低濃度のユーロピウムは pH 7 以上の溶液中でコロイド的挙動を示すことが判明している。同じ希土類元素であるランタンについても同様の挙動がみられるか否かを確かめること、ならびに、極低濃度のバリウムの溶存状態を調べることを目的として実験をおこなった。

実験：(A) 試薬の精製，コロイド生成に対する不溶性不純物ならびに炭酸の影響を避けるために、試薬の精製ならびに保存につきのような注意がはらわれた。

(1) 実験に使用する一切の水は、パイレックスガラス製蒸溜器で1回、石英製蒸溜器で2回蒸溜した後、24000 rpmの遠心分離器で1時間遠沈した上澄液をもちいた。

この水は苛性ソーダデシケーター中に保存され、少なくとも48時間至過した後で使用した。

(2) 1/100 M 苛性ソーダ溶液は、飽和 NaOH 溶液を前記条件で遠沈後、遠沈水で希釈し、苛性ソーダデシケーターに保存した。

(3) 特級 BaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O を2回再結晶した後、この飽和水溶液を遠沈し、遠沈水で所要濃度まで希釈して Ba の担体溶液とした。

(4) 塩酸は石英製蒸溜器で2回蒸溜した後、1Nに希釈して遠沈し、さらにこれを遠沈水で所要濃度に希釈した。

(B) <sup>140</sup>Ba および <sup>140</sup>La の調製：中性子照射した UO<sub>2</sub> を塩酸に溶解し、通常の陽イオン交換分層法により 0.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HCl によりアルカリ土類を溶離してウランおよび他の核分裂生成物から分離。HCl で pH を下げ、陽イオン交換カラム (ダイヤイオン 5K-1, 5cc) に吸着させ、0.25 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HCl で Sr と Ba を分離して溶離。Ba フラクシオンはさらに陽イオン交換カラムに吸着させて 2 M HCl で NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と溶離し、7リで 4 M HCl で Ba を溶離した。約2週間放置して <sup>140</sup>Ba と <sup>140</sup>La の放射平衡混合物を得、これを実験にもちいた。

(C) 操作：遠心分離に至るまでの溶液混合と pH 調整は、あらかじめ NaOH デシケーターを入れておいたアクリル製ボックス中でおこなった。ポリエチレン製遠沈管に <sup>140</sup>Ba-<sup>140</sup>La 溶液、Ba 担体溶液、と入れ 1/100 M NaOH で pH を調整し、遠沈水で 5 ml にする。25°C の恒温にした遠心ロータに入れ真空 (10<sup>-2</sup> mm Hg) 中で 24000 rpm (60000 g) で1時間遠沈し、上澄 1 ml をとって測定試料とする。残液をもちいて pH を測定する。測定は、遠沈直後から、シングルチャンネルパルスハイターで 0.6 MeV 以上のエネルギーのγ線を約2時間おきに3回測り、遠沈終了時に外挿してこれを <sup>140</sup>La の遠沈

率計算にもういた、また、遠沈後、約2週間まで $^{130}\text{Ba}$ — $^{130}\text{La}$ の平衡成立後、シンチレーショ  
ンカウンターで全計数値を測りこれをもついで $^{130}\text{Ba}$ の遠沈率を計算した。

結果：(1)  $^{130}\text{La}$ は無担体状態において(約 $10^{-3}\text{M}$ と計算される) pH 3附近より遠沈が始  
まり、pH 4.7ではほぼ100%遠沈される、しかし、pH 6以上では次第に遠沈率が低下  
し、先に示したユーロピウムとほぼ同じ傾向の挙動を示す。(図1) ユーロピウムと同じ  
くランタンも低濃度においてはコロイド状態にあり、pH 4.7~6では遠沈される程の粒  
子になっているがpH 6以上ではより小さい粒子に分散するものと思われる。

(2)  $^{130}\text{Ba}$ は $10^{-7}\text{M}$  Ba濃度ではpH 3附近から遠沈され始め、pH 8以上では100%  
に達する。 $10^{-5}\text{M}$ でもこの傾向がみられるが、 $10^{-3}\text{M}$ になると全pHにわたり遠沈率が  
減少し、pH 8~9でも40%程度にすぎない(図2)。Baの遠沈におおぼろげな炭酸イオン濃  
度の影響についても言及する。

(3) Ba濃度が $10^{-3}\text{M}$ 程度に増加すると、 $^{130}\text{La}$ のpH 6以上の遠沈率の再現性が悪く  
なる。この現象はユーロピウムの場合にもみられ、Ba自身のコロイド生成の影響と考  
えられ。一方、Ba濃度の増加にともない無担体 $^{130}\text{La}$ の遠沈率はpH 6以上で増加し、  
 $10^{-2}\text{M}$ では100%近く遠沈される。これは $\text{Ba}^{++}$ イオンによる $^{130}\text{La}$ コロイドの凝結によ  
るものと思われる。

(1) 市川, 佐藤) 第8回放射化学討論会(大阪) (1968)

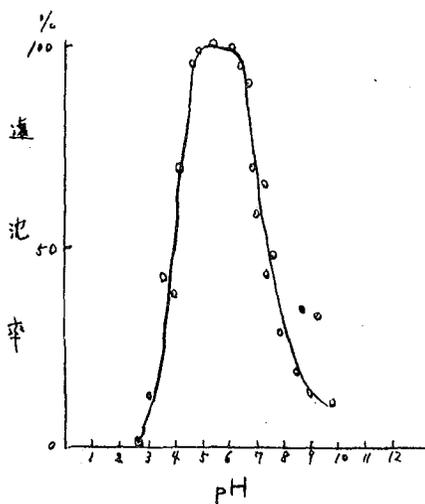


図1, 無担体 $^{130}\text{La}$ の遠沈曲線

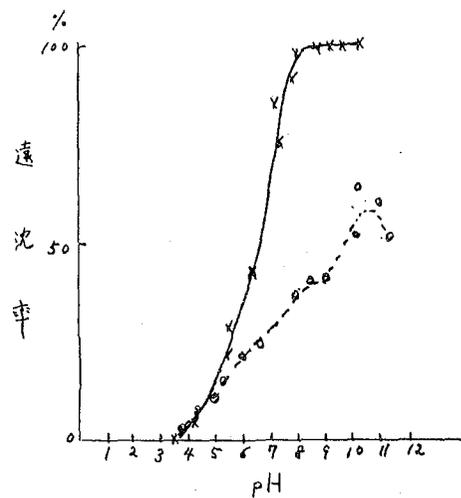


図2, Baの遠沈曲線の濃度変化

—x—  $10^{-7}\text{M}$  Ba  
---o---  $10^{-5}\text{M}$  Ba

2A22 中性子放射化分析による硫化亜鉛ならびに亜鉛中の銅の定量

(立教大原子力研) ○戸村健児 樋口更雄

目的：亜鉛を多量に含む材料中の銅を中性子放射化分析法で定量することは、従来 $^{69}\text{Zn}(n,p)^{69}\text{Cu}$ 反応の妨害のために非常に困難とされてきた。

かれわれは $(n,p)$ 反応による妨害が従来銅の放射化分析に主として利用されている $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ 反応よりも、むしろ $^{65}\text{Cu}(n,\gamma)^{66}\text{Cu}$ 反応の方が少ないことに着目し、後者の核反応を用い、ガンマ線スペクトロメトリーと併用し非破壊的に定量すること、ならびに迅速な化学分離法と併用し、なるべく微量の銅までも定量することを検討した。

実験：照射には立教大原子炉の回転試料棚(熱中性子束： $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ 、金箔を使ったCd比：約3)を主として用いた。ただし、高純度亜鉛の分析の場合にはリーマルカラム(熱中性子束： $2.5 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ 、Cd比：78)を利用した。

n.p反応による妨害が $^{66}\text{Cu}$ を使う方法の場合には少ないことを示すために高純度亜鉛をCd箔で包み、銅は裸のまま同条件下で照射し、それぞれの元素1g中に生ずる $^{64}\text{Cu}$ と $^{66}\text{Cu}$ の放射能を比較した結果を第1表に示す。

第1表

照射場所	回転試料棚		リーマルカラム
	$^{64}\text{Cu}$	$^{66}\text{Cu}$	$^{66}\text{Cu}$
生成放射性核種			$^{66}\text{Cu}$
亜鉛より生じた放射性銅 (cpm/g)	7980	589000	631
銅より生じた放射性銅 (10 <sup>6</sup> cpm/g)	12.1	16100	822

分析法の検討のために、高純度亜鉛と銅の一定量を混ぜ、硝酸にとかし、蒸発乾固後、灼熱した人工の試料を作り、本法により分析を行い、Dibenzylidithiocarbamateによる比色法と比較した。次に、実際の硫化亜鉛ならびに高純度亜鉛の分析を行った。

n.p反応による妨害を補正するために、試料の一つはCdに包み、他の試料は裸のままそれぞれ硝酸銅溶液を濾紙に浸み込ませた標準試料とともに同一時間、同一場所で照射を繰返し行い定量する方法を採用した。

非破壊操作、約0.2gの試料を回転試料棚で2分間照射した後、なるべく速かに、3インチ×3インチNaI(Tl)結晶を備えたTMC波高分析器で4分間計数を行う。次に標準試料を4分間計数した後、 $^{66}\text{Cu}$ の1.04 MeVピークの面積を比較する。

迅速化学分離法、照射試料を、担体硝酸銅の入ったゼーカーに採り、濃塩酸と少量の硝

酸に溶解し 10% NaOH を沈殿を生ずるまで加える。少量の塩酸で沈殿を溶かし、 $\text{NaHSO}_4$  粉末を加え、加熱溶解した後、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  を滴下し、生じた沈殿を吸引濾過、乾燥後マウントする。Al の吸収板をおおせ  $^{64}\text{Cu}$  の  $\beta$  線を吸収し、 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$  厚のマイカ固定型 GM 計数器で 4 分間計数を行う。この化学操作に要した時間は約 15 分であった。標準試料として用いた銅を一定量滴下乾燥した濾紙は、担体銅の入ったこのゼーカーに移し、少量の濃硫酸を加え加熱溶解する。透明になったら試料と同様操作で  $\text{CuSCN}$  沈殿を作り、試料の計数が終わった後、4 分間計数する。計数後、化学操作に於ける収率を求めるために、赤外線ランプ下で沈殿を乾燥した後、 $\text{CuSCN}$  として秤量する。Cd で包んだ一方の試料についても同様な操作を行う。

結果：小型の原子炉のしるる、比較的速中性子の多い回転試料<sup>棚</sup>でも 100 ppm Cu まで是非破壊分析法が可能であった。また、化学分離法を併用すれば、30 ppm Cu まで定量できる。

また、速中性子の少ないサーマル炉で照射した場合には 1 ppm Cu まで検出できる。

本法ならびに比色法による分析結果を下記表に示す。

表 2 分析結果 (ppm Cu)

試料名 \ 方法	比色法	非破壊法	迅速化学分離法
Zn O I	77.5, 78.4, 82.9	737, 762, 704, 839 710, 857, 731, 756	782, 847, 979, 737
Zn O II	210, 203	219, 203, 190, 171 192, 190, 215, 213	190
Zn O III	32.5, 33.3, 37.0		35.0, 40.4, 33.0, 31.1, 43.2
Zn S I	717, 698	667, 673, 662, 701, 632,	
Zn S II	383, 397	375, 387, 407	390
Zn S III	76.4, 78.3, 76.7	78.4	83.8
Zn S IV	19.5, 21.2		30.7, 30.2
Zn I			0.49, 0.72, 0.51, 0.42
Zn II			0.65, 0.74, 0.93, 1.13

(東京原子力産業研究所) 加藤英正

目的 演着は先に原子炉利用による  $(n, p)$   $(n, \alpha)$  反応等の競合反応 (competing reaction) を伴う場合の放射化分析の一方法を提案し、Fe中の不純物Mnの放射化分析について説明した(原子力学会40年年会D4; 第2回 理工学における同位元素研究発表会22A-III-6)。今回さらにFe中のMn, Al中のNa, Al中のMg, S中のP, P中のSi, Co中のMn, Zn中のCuなど一連の競合反応を伴う場合について検討したので報告する。

方法 本方法はMatrix元素と不純物(着目)元素から異なる核反応により同一の放射性核種が生成するいわゆる競合反応を伴う場合の分析方法である。このような場合には分析試料のカドミ比と不純物元素のカドミ比を測定することによってMatrix中に混入する不純物元素の重量比を知ることが出来る。中性子束の自己吸収が無視出来る場合には、この関係は(1)式であたえられる。

$$\frac{w_2}{w_1} = k \times \left( \frac{1}{R_1 - 1} - \frac{1}{R_2 - 1} \right)^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $w_2/w_1$  は不純物とMatrixの重量比である。 $R_1, R_2$  はそれぞれ分析試料および不純物元素のカドミ比である。 $k$  は照射設備の中性子スペクトルによって決る定数で実験的に求められる。

実験  $k$  を実験的に求めるには、不純物混合比  $w_2/w_1$  の既知の標準試料を照射してそのカドミ比  $R_1$  を測定すればよい。標準試料のカドミ比  $R_1$  と不純物元素のカドミ比  $R_2$  および混合比  $w_2/w_1$  を(1)式に代入して  $k$  が求められる。一例としてFe中のMnの分析についてHTR気送管および炉心照射設備を利用した場合の定数  $k$  およびカドミ比  $R_2$  を示すと、

$$k = \begin{cases} 6.33 \times 10^{-6} & (\text{気送管}) \\ 9.05 \times 10^{-5} & (\text{炉心}) \end{cases} \quad R_2 = \begin{cases} 34.5 & (\text{気送管}) \\ 11.2 & (\text{炉心}) \end{cases}$$

従って、分析試料のカドミ比  $R_1$  を測定することによって(1)式より  $w_2/w_1$  が得られる。

中性子の自己吸収が無視出来ない場合には(1)式の代わりに(2)式が用いられる。

$$\frac{w_2}{w_1} = k \times \left( \frac{1}{R_1 - 1} - \frac{G_1^{epi} G_2^{sub}}{G_1^{sub} G_2^{epi}} \cdot \frac{1}{R_2 - 1} \right)^{-1}, \quad k = \frac{A_2 \cdot S_1 \cdot G_1^F}{A_1 \cdot S_2 \cdot G_1^{sub}} \frac{\int_{E_2}^{\infty} \sigma_F \phi dE}{\int_0^{E_{cd}} \sigma_F \phi dE} \quad (2)$$

ただし、 $A_1, A_2$  および  $S_1, S_2$  はそれぞれMatrix元素および不純物元素の原子量および競合反応に寄与する原子の存在比である。 $G$  は中性子の自己吸収係数で、

$$G_1^{sub} = \frac{\int_0^{E_{cd}} G_1(E) \sigma_F(E) \phi(E) dE}{\int_0^{E_{cd}} \sigma_F(E) \phi(E) dE}, \quad G_2^{sub} = \frac{\int_0^{E_{cd}} G_2(E) \sigma_F(E) \phi(E) dE}{\int_0^{E_{cd}} \sigma_F(E) \phi(E) dE}, \quad G_1^{epi} = \frac{\int_{E_{cd}}^{\infty} G_1(E) \sigma_F(E) \phi(E) dE}{\int_0^{\infty} \sigma_F(E) \phi(E) dE}$$

$$G_2^{epi} = \frac{\int_{E_{cd}}^{\infty} G_2(E) \sigma_2(E) \phi(E) dE}{\int_{E_{cd}}^{\infty} \sigma_2(E) \phi(E) dE}, \quad G_1^F = \frac{\int_{E_t}^{\infty} G_1(E) \sigma_F(E) \phi(E) dE}{\int_{E_t}^{\infty} \sigma_F(E) \phi(E) dE}$$

で表わされる。

HTRの気送管または炉心部を使用した場合のFe中のMnの分析について試料のカドミ比  $R_1$  に対する重量比  $w(Mn)/w(Fe)$  の関係を図1に示す。高純度鉄(4ppm程度のMnを含む)を炉心で照射した場合のγ線スペクトルを図2に示す。カドミひびくした場合を図3に示す。

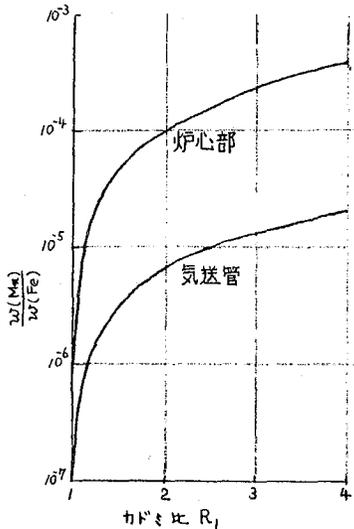


図1. HTR気送管または炉心部を用いた場合のFe中のMnの分析に於けるカドミ比  $R_1$  に対する重量比  $w(Mn)/w(Fe)$

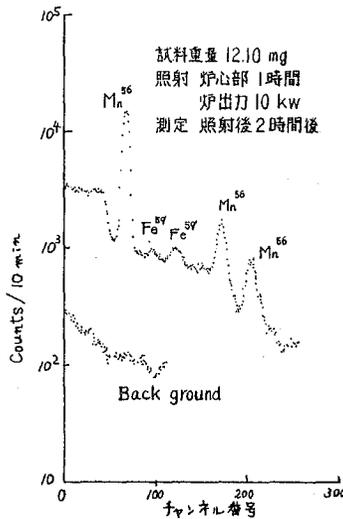


図2. 高純度Fe-Bare試料のγ線スペクトル

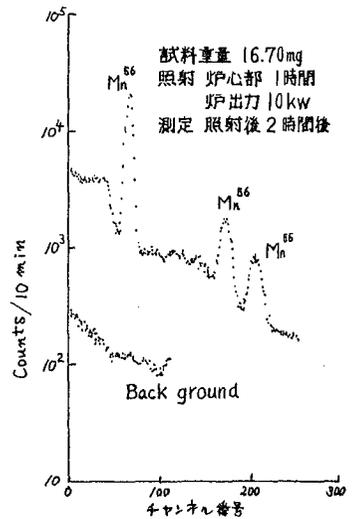


図3. 高純度Fe-Cd Covered試料のγ線スペクトル

(1)式は  $R_1$  が1に近い場合には  $w_2/w_1 = w_1(R_1 - 1)$  で近似される。カドミ比が1%の精度で測定された場合のFe中のMnの測定範囲および測定精度を表1に示す。

表1 カドミ比1%精度で測定した場合のFe中のMnの測定範囲および測定精度

照射設備	測定範囲 (PPM)	絶対誤差 (PPM)	相対誤差 (%)
HTR 気送管	0.06 ~ 6	0.06	—
	6 ~ 200	—	2 ~ 2.5
HTR 炉心	1 ~ 100	1	—
	100 ~ 1000	—	2 ~ 2.5
	1000 ~ 5000	—	2.5 ~ 8

さらに、図2、図3から、Feの検出には原子炉の炉心部を利用することにより、 $^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$  反応より  $^{56}Fe(n,p)^{56}Mn$  反応の方がはるかに検出感度が高いことがわかる。

また、本方法によって競合反応による生成量が測定されるので、炉心近傍の速中中性子および熱中中性子の混合した高い中性子束密度の積極的な利用が可能である。

2A24 即発ガンマ線によるホウ素の分析  
(アメリカシウム・ベリリウム中性子源使用)

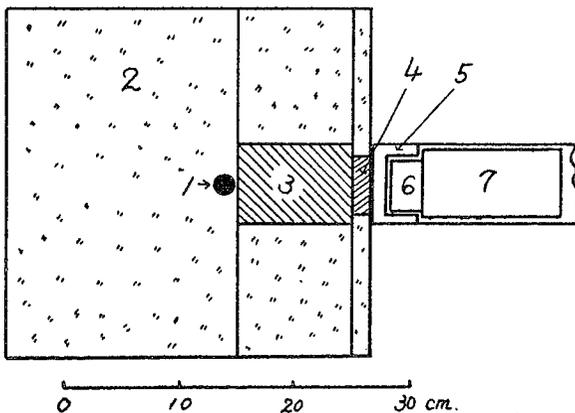
(甲南大理) 日下 讓, 辻 治雄, 柴川政彦

目的: 原子核反応を起すと同時に発生するガンマ線, すなわち即発ガンマ線 (prompt gamma radiation) を測定して分析する方法は, 最近, 原子炉によりえられる中性子ビームを用いて研究が行われ, 其の定量分析への応用を試みられつつある。しかし中性子源として原子炉を用いる限り, その方法は実用的であるといえない。これわれは中性子源にアメリカシウム+ベリリウム混合物を用い,  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  反応の即発ガンマ線 (0.478 MeV) を測定して, ガラス中のホウ素の非破壊分析法を検討した。

実験:

- 中性子源;  $^{241}\text{Am} + \text{Be}$  (300 mC, The Radiochemical Centre, Amersham, England)  
 中性子発生量 =  $9.1 \times 10^5 \text{ n, sec}^{-1}$ , サイズ = 20 mm (外径)  $\times$  33 mm (高さ)
- 測定器 ; 3.81 cm  $\phi$   $\times$  2.54 cm h NaI シンテレータ-層, RIDL 400 channels 波高分析器。
- 照射装置; 図1に示す。
- 分析試料; ガラス粉末 (100 mesh 以下) の 31.70 g または, 16.30 g をアクリル樹脂製容器 (12 mm  $\times$  50 mm  $\times$  50 mm (試料厚  $\pm$  10 mm) または 7 mm  $\times$  50 mm  $\times$  50 mm (試料厚  $\pm$  5 mm), アクリル樹脂厚  $\pm$  1 mm) に詰め。
- 測定法 ; 400 channels 波高分析器の 100 channels を用いて 0.478 MeV ガンマ線の光電ピークを 10 分間測定する。

図1. 照射装置



1.  $^{241}\text{Am} + \text{Be}$  中性子源
2. パラフィン
3. 鉛シールド
4. フッ化リチウム中性子吸収板 (1.59 g LiF/cm<sup>2</sup>)
5. 分析試料
6. NaI シンテレータ
7. 光電子増倍管

結果:

図2. 不ウケイ酸ガラスの  
即乾ガンマ線スペクトル  
I;  $B_2O_3$  6.20%含有不ウケイ酸  
ガラス試料(試料厚 $\pm 10$ mm).  
II; 試料なし.

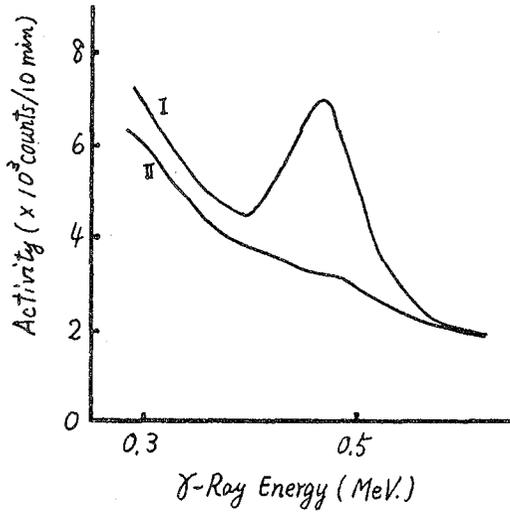
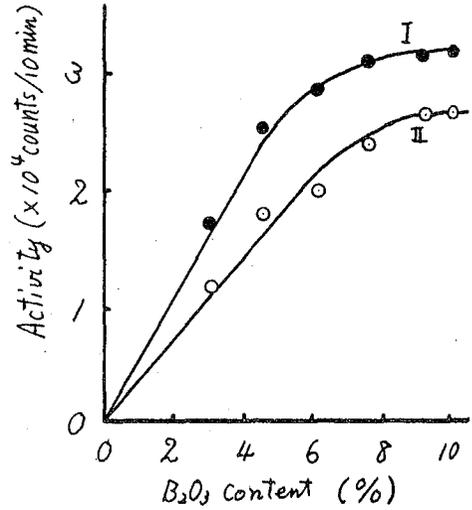


図3. 検量線

I; 試料厚 $\pm 10$ mm.  
II; 試料厚 $\pm 5$ mm.



考察: 検量線に示されたように, 本法はガラス中の  $B_2O_3$  含有量として, 0.5~5.0% 程度の非破壊分析法として好適と思われる。  $B_2O_3$  が5%以上の高含有量においては, 中性子の自己吸収効果が顕著になる。なお, 定量限界としては0.05%程度と思われる。

現在迄にえられた結果については, さらに検討を要する問題点を残しているが, 本法はガラス中の不ウケイ酸の半微量迅速定量法として充分実用に役立ちうらと思われる。

(金沢技研) ○千葉 奥 (日本電工) 井上博之

目的: 可鍛鋳鉄製造の際に黒鉛球状化の目的でフェロシリコンが添加されるが、その際フェロシリコン中の酸素が黒鉛球状化に大きな影響を持つことが言われている。現在酸素分析の手法としては一般にドライフルーシブル法を用いた真空熔融抽出法が用いられているが、結果の再現性に欠ける点が多く、フェロシリコンの製法から考えられる値より低い値しか得られなっている。真空熔融法の標準値とこの方法で得ることを目的として実験を行った。

実験: フェロシリコンは脆いので機械加工で成型することは不可能であるので、スベックス社製ミキサーミルで約100  $\mu$ mに粉砕し、結合剤として分光分析成型用黒鉛末をほぼ試料2に對し1の割合で混合し、真空成型器で直径12mm、高さ10mmに成型した。

この試料をポリエチレン製カプセルに納め、東芝製高速中性子発生装置で照射し、生成放射能は直径1/4"  $\times$  高さ2"の井戸型NaIクリスタル、TMC-404型マルチチャンネルパルスハイトアナライザーで測定した。

結果: 酸素より生成する窒素-16の測定に妨害となるのは主成分の珪素より( $n, p$ )反応で生成する $^{28}Al$ が主で、 $^{26}Fe$ より生成する $^{26}Mn$ はこれに比すればずっと小さい。線エネルギーのディスクリミネーターレベルを約6.1 MeVにして10 MeVまでの計数を行えば、計数値は $^{16}N$ の半減期に完全に一致し、数値の処理が容易になる。

検量線の傾斜は黒鉛末に蔗糖と添加した場合と、黒鉛末、試料、蔗糖の混合物と一致し、黒鉛末-蔗糖の検量線を用いて定量することが明らかになった。

尚、当研究所で研究を行っている真空熔融法(分析化学会発表予定)、塩素化法とは比較的に良一致を示した。

(原子力事業)

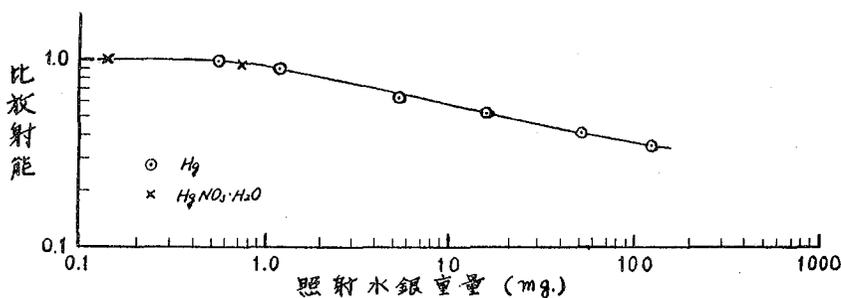
谷 彰、○長尾博之

著者は才8回放射化学討論会で、 $^{203}\text{Hg}$  に注目した生体中の微量の水銀の定量法をとりあげ、低出力原子炉を極めて高感度の水銀を分析することができることを示した。

その後毛髪中の微量の水銀の定量を依頼され、ジチゾン-フロマト法による定量結果と比較される機会を得たので、著者は前回報告した方法を更に細かく検討した。検討の諸氏は、1) 標準試料の中性子自己遮蔽の問題、2) 同位体交換法による分離の純度の問題、3) 同位体交換に伴う共存イオンの影響、等である。

### 1) 標準試料の中性子自己遮蔽の問題

試薬特級の金属水銀  $0.5\text{mg} \sim 100\text{mg}$  をポリエチレンのチューブに封じ、原子炉 TTR-1 の照射ラック内で  $100\text{KW} \times 4\text{hrs}$  の照射を行った。金属水銀はこの照射条件下では、1個のほとんど球状をなしている。照射後濃硝酸に溶解し、希釈して放射能を測定し、生成した比放射能を求めた。その結果を才1図に示す。図から明らかなように、 $12\text{mg}$  の金属水銀ですでに10

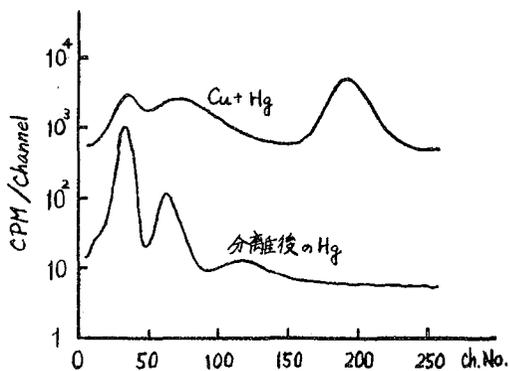


才1図

銀ですでに10%の自己遮蔽効果が見られ、 $20\text{mg}$  程度で生成比放射能は50%に減少した。

### 2) 同位体交換法による分離の純度の問題

生体中に含まれていて、放射能を生じやすいと期待される数種の元素を選び、そのおのおのについて生体中の成分比に応じた量とり、原子炉 TTR-1 に  $100\text{KW} \times 4\text{hrs}$  の照射を行った。同時に照射した  $\mu\text{g}$  量の水銀と混合し、 $5\text{ml}$  の  $1N\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液とした。この溶液に  $500\text{mg}$  の金属水銀を加えて10分間振盪し、水銀層を分離して蒸溜水で4回洗った。これを濃硝酸に溶解後希釈して  $2\text{ml}$  とした。これをボリ



才2図

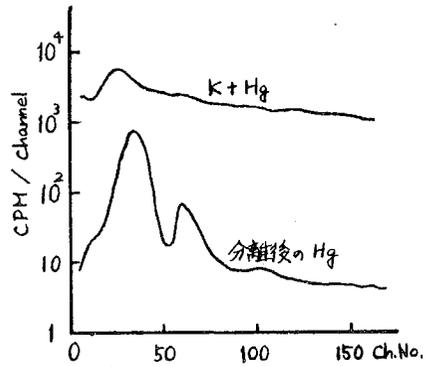
薄瓶に入れ、 $2^{\circ} \times 1\frac{3}{4}^{\circ}$  のウェルタイプ NaI シンチレータにて測定した。256チャンネル波高分析器で得られる分離前後の $^{201}\text{Hg}$ のスペクトルから、分離の純度を確かめた。例として、銅とカリウムをそれぞれ含む場合の分離前後のスペクトルを次2図および3図に示した。

3) 同位体交換に伴う共存イオン等の影響  
 金属水銀又は溶液中に、金属、金属イオン、酸、塩等を加えて、これらが同位体交換におよぼす影響について調べた。

$^{201}\text{Hg}$  5 $\mu\text{C}/\text{ml}$  (比放射能 500 $\mu\text{C}/\text{mg}$ ) を含む溶液 1ml と 1.25N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  5ml を加えた溶液を多数ポリ薄瓶 (15mm $\phi$  x 85mm) にとり、これをベースの溶液として用いた。

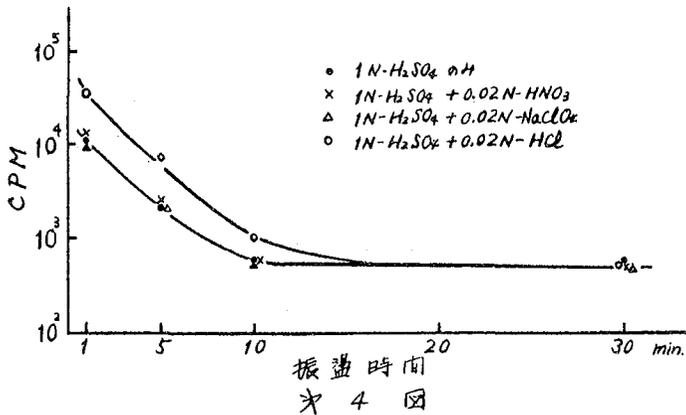
アマルガムを作りやすい金属の影響を調べたため、金属水銀 300mg に 1mg の Al, Cd, Ag, Au を添加したアマルガムを用いて交換を試みた。その結果は著しい差を認められなかった。

溶液中の酸、塩の影響の一例として、1N- $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$  をそれぞれ 0.1ml 加えるものとあけた。これらに溶液に 300mg の試薬特級の金属水銀を加え、振盪塔で 1, 5, 10, 30 分間振盪し、溶液層 5ml を別のポリ薄瓶にとり、金属水銀層は 2 回蒸溜水で洗滌し、硝酸酸に溶解し、蒸溜水で 2ml を希釈した。これらを  $2^{\circ} \times 1\frac{3}{4}^{\circ}$  のウェルタイプ NaI シンチレータとシンチアルチャンネルのカウンタにて、予め定め以上のエネルギーについて測定した。その溶液層の結果を次4図に示した。HCl 添加のもの交換速度が遅くその



※ 3 図

が認められるので、溶液中におけるハロゲンが交換速度におよぼす影響についても調べた。



※ 4 図

(日本原子力研究所ラジオアイソトープ研究所)

河波芳美 久保興子 村上悦子

目的:ヨウ素の化学種より分析中ロスと起しやすくしたから、生物体中のヨウ素の定量にたいしては、いくつもの方法が提案されている。この方法を検討し、次の如き項目につき検討を加えて、正確なる方法を作る。

実験: (1)  $^{131}\text{I}$  を与えた生物試料として(小松菜、小麦、他)に水を用いて酸分解蒸留アルカリ分解法を調べたがアルカリ分解法がよく、アルカリ分解剤は種々調べた所、 $\text{NaOH} + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  が一番よかった。ヨウ素は  $\text{IO}_3^-$  となる部分の相当があることかわかり、ペーパークロマトグラフ法により調べた。  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  の R<sub>f</sub> 値はそれぞれ 0.84, 0.43 であり、したがって  $\text{IO}_3^- + \text{I}^-$  の共存系につき酸化を行い、 $\text{I}_2$  とするに注意する必要がある。

(2)  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  又は  $\text{I}_2$  ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  等を各酸性度にて調べたが N 又は 2N- $\text{HNO}_3$  酸性にてヒドロキシルアミン又は  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  がよい。又  $\text{IO}_3^-$  には過剰の KI を加える時、 $\text{I}_2$  となる反応が可能であるが、これは実際の場合には、やはり、これらの試薬を加える方がよいことがわかった。

(3)  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}^+$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$  を用いた。  $\text{H}_2\text{O}_2$  では pH 3 附近が有効であるが、pH 6: 水より大きくなる急速に酸化剤として働かなくなる。又未分解の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解が厄介であり、 $\text{I}_2$  の析出がよい場合もあるが、これに  $\text{NaNO}_2$  は酸性度の範囲が 1.3 ~ 2 ~ 4N がよい。

(4)  $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$  の逆抽出のさいは、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  がよく、この反応はよく行われる問題はない。

(5) 放射性ヨウ素の測定。以上の検討から  $^{131}\text{I}$  を用い、それより硫酸酸化  $^{131}\text{I}^-$  を作って用いた。測定には GM 計数管を 4 レーシヨ ヴォウングー、1 head-on, Well 型) について絶対測定を行わず  $^{131}\text{I}$  を用いて測定下限と比較してその結果について通常の端定型 GM 計数管では計数効率 79.7 ~ 130% の値を得た。GM 計数管で測定する  $^{131}\text{I}$  (0.608 MeV) は自己吸収が無視しえない。AgI 試料  $4.25 \text{ mg/cm}^2$  の自己吸収補正係数は  $0.861, 170 \text{ mg/cm}^2$  の  $0.715, 340 \text{ mg/cm}^2$  の  $0.569, 510 \text{ mg/cm}^2$  の  $0.438$  である。したがって、キャリヤーの量として  $10 \text{ mg I}$  での AgI は  $6.9 \text{ mg/cm}^2$  となり、吸収の補正は必要とされる。

(6) AgI の生成。  $^{131}\text{I}$  を AgI として測定することは、実際的な生成条件を調べた。酸性では沈降は粗かすまで30分も通りぬける。しかし、pH 2 ~ 4 付近ではあり強くなる。AgI の少量だからロスがみられる。したがって微アンモニア性で AgI を生成して、これを硝酸酸化するにしようとして、沈降もしやすくなり、未反応の  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  による  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  は、酸性で溶解がみられる。5分位湯浴上に加える。AgI は日光、紫外線の光の直射を受ける。

結果: 以上各項目の検討の結果について、その詳細をのべて、この通り、次の如き定量法を得た。乾燥した粉末試料(約2g)にキャリヤーとして  $5 \text{ mg I}$  (KI として)を加え、 $\text{KNO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3$

(1-2) 融剤 0.3g をよくかきまぜ、NaOH 4g とさそく加え、→ 70°C に沸かして 5 分加熱し 20 分強熱する。融解後冷却後水を加えて、口過し、残渣は温湯にて抽出する。口液及び抽出液は合計 1.12 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> をリトマス中性とし、NH<sub>2</sub>OH·HCl (約 100mg) (又は Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を加えて、濃硝酸にて 4N-HNO<sub>3</sub> 中に移すことができる。これに 30% NaNO<sub>2</sub> 溶液 2ml を加えて、CCl<sub>4</sub> 5ml を抽出し、CCl<sub>4</sub> が無色になるまで抽出をくりかえす。必要に応じて NaNO<sub>2</sub> をさそく加える。CCl<sub>4</sub> は合計 2 回、水 10ml を加えて 5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2ml を加えてヨウ素を逐抽出し、1:1 NH<sub>4</sub>OH 0.3ml を加えて 5% AgNO<sub>3</sub> を加えて AgI の沈殿を作り、1:1 HNO<sub>3</sub> 3ml を加えて湯浴上 70°C 加熱する。分解型アイソトープを用いて GM 計数管にて測定する。B.G. 20cpm の GM 計数管にて 13% の計数効率で <sup>131</sup>I の測定が行われる。

2A28 同位体交換法によるヨウ素の放射化学分析

(東教大理・東女医大) 池田長生 ○岩佐齋子 天野貞代

昨年の分析化学会才13年会、今年の化学会才18年会において、同位体交換反応を利用する新しい分析法について報告を行ったが、そのうちの逆交換法を用いて、無担体放射性ヨウ素の放射化学的定量が迅速、簡便にできることを見いだした。この方法を核分裂生成物中のヨウ素の迅速な放射化学分析に適用することもあわせて検討した。

原理

逆交換法は試料が放射性である場合に適用され、核分裂生成物のように他の放射性物質が共存する場合にも可能である。 $I_2$  (in  $CCl_4$ ) —  $I^-$  (aq) 系の同位体交換反応は速やかであるのを利用し、水溶液中の放射性ヨウ素の定量ができる。試料が無担体の放射性ヨウ素を含んでいるとき、試料水溶液中に一定量 ( $W_0$ ) のヨウ素イオンを加えて、既知量 ( $W_1$ ) の  $I_2$  ( $CCl_4$  溶液) としんとうすると、交換反応前後の放射能とヨウ素の量の関係は次式となる。

$$\frac{A_0}{W_{aq} + W_0} = \frac{r_1 a}{W_0} \quad (1)$$

$W_{aq}$  : 水相のヨウ素の量

$W_0$  : 有機相のヨウ素の量

$A_0$  : 交換反応前の無担体ヨウ素の放射能

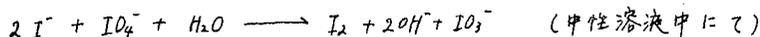
$a$  : 交換反応後の有機相のヨウ素の放射能

$r_1$  : 四塩化炭素と水相の計数効率の違いに対する補正係数

二相の計数効率はほぼ等しいので、 $r_1 = 1$  とおくことができる。従って放射性ヨウ素の放射能は

$$A_0 = \frac{W_{aq} + W_0}{W_0} \cdot a \quad (2)$$

となり、交換反応後有機相の放射能を測定することにより求められる。水溶液中でとりうるヨウ素の化学形は、 $I_2$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $IO_4^-$  が考えられるが、 $I_2$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$  は速やかな交換反応をおこす。また、 $IO_3^-$ ,  $IO_4^-$  は  $I^-$  と次のような反応をする。



すなわち、無担体放射性ヨウ素が種々の化学形で存在するとき、担体としてヨウ素イオン ( $I^-$ ) のみを加えて溶液を酸性に保てば、全ヨウ素の放射能を求めることができ、中性に保てば  $IO_3^-$  と除いた他のヨウ素の放射能を求めることができる。

方法

放射性ヨウ素試料溶液 (1N-硫酸酸性溶液) を合流ロートにヒリ、これに 100  $\mu$ g  $I^-$  のヨ

ウ化カリウム溶液を加える。100 $\mu$ gのヨウ素( $I_2$ )を含む四塩化炭素溶液を加え、2~3分振とうしたのち、四塩化炭素相を分離し、その放射能をウエル型シンチレーションカウンターで測定する。

結果

この方法によって測定したヨウ素の放射能を表1に示す。無担体放射性ヨウ素に担体を加えない場合、(2)式は $W_{aq}=0$ であるから、 $A_0=A$ となり交換反応前の水相の放射能は、交換後その全部が有機相に移ることを期待されるので、実験を試みた結果酸性溶液中においても、中性溶液中においても約87%が移ったのみであった。又、この方法により核分裂生成物中のヨウ素の放射能を求めることができる。本法によって測定した核分裂生成物中のヨウ素の放射能を、従来の抽出法によるものと比較した結果を表2に示す。 $I^{131}$ 、 $I^{132}$ ともほぼ同じ値を得た。本法によれば、両相を混合してから測定するに要する時間は約8分~10分である。

Table 1  
Determination of activity of iodine

$A_0$ taken (cpm)		$A_0$ found (cpm)	
as $I^{*-}$	as $I_2$	in neutral soln. ( $I^{*-}$ )	in acid soln. ( $I^{*-} + I_2$ )
27472		26946	
27472		26996	
6481	5913	6636	12107
6481	5913	6582	12217
	11553		11725
	11553		12370

Table 2  
Determination of activity of iodine in fission products  
( $\frac{\text{activity of iodine}}{\text{total activity of F.P.}} \times 100$ )

This method		Extraction method	
total iodine	9.6%	total iodine	9.5%
$I^{131}$	6.8%	$I^{131}$	6.7%
$I^{132}$	2.8%	$I^{131}$	2.8%

(金沢大理) 木羽敏泰 寺田喜久雄 ○大崎 進

1. 目的 レニウムは地球上では極めて低存在度の元素であり、比較的濃縮しているモリステナイト(輝木鉛鉱)中にも数ppm程度しか含まれていない。そのため鋭敏な分析法を必要とし、中性子放射化分析が最も適当と思われる。

本研究ではモリステナイト中のレニウムの中性子放射化分析を行うに際して、多量に共存するモリステン( $^{99}\text{Mo}$ を含む)ならびにテクネチウム( $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ )を溶媒抽出により除去し、レニウムを純粋にかつ迅速に分離定量する方法を確立しようとする。

2. 方法および結果 分離操作中のレニウムの挙動については比色法ならびに $^{186}\text{Re}$ を用い、モリステンについては比色法ならびに $^{99}\text{Mo}$ を用い、テクネチウムは $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を用いてそれぞれ追跡した。

モリステナイトはメノウ乳鉢で出来るだけ細かく、完全に金属光沢がなくなるまですりつぶす。その粉末をあらかじめ秤量してある内径3mmの細い石英管に入れ、再び秤量する。管を封じた後割れないようにアルミ箔でくるむ。標準として石英粉末約100mgを同じく細い石英管に入れて秤量し、その中へ100ppm過レニウム酸溶液10~20mgをマイクロシリンジで注意深く入れた後秤量する。別に同じ方法でフランクを準備し、それぞれ乾燥して、管を封じた後アルミ箔でくるみ、試料とともに石英アンフルに封入し、照射試料とする。石英アンフルには細い石英管約10個入れる事が出来る。

京都大学原子炉実験所KUR-1気送管(中性子束 $4 \times 10^{12} \text{ n/sec/cm}^2$ )にて1時間照射した。

以後の分離操作をFig1に示す。試料、標準、フランクをそれぞれ厚底の試験管に入れ端を平にしたガラス棒で割り、これに濃硝酸を加え、水浴中で1時間加熱する。この方法で粉末試料を飛散させる事なく、簡単に溶解の段階にもって行くことが出来る。モリステナイトは分解して三酸化モリステンの白い泥

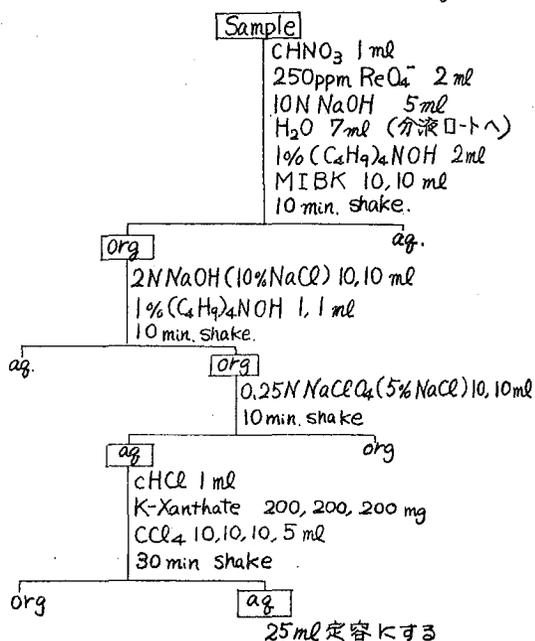


Fig 1 分離操作

殿を生ずる。担体として  $500\mu\text{g}$  のレニウムを加えた後、水酸化ナトリウムを加えると三酸化モリブデンは直ちに溶解する。

溶液を  $2\text{N}$  水酸化ナトリウムアルカリ性とし、テトラアチルアンモニウムハイドロオキシサイドを加え、MIBK でレニウムを抽出する<sup>①</sup>。多量に存在するモリブデンはわずかに有機相に移るが、新たにテトラアチルアンモニウムハイドロオキシサイドを含む  $2\text{N}$  水酸化ナトリウム溶液（相分離をよくするため  $10\%$  塩化ナトリウムを含む）と振りまぜる事により有機相から除去される。

有機相に入ったテトラアチルアンモニウム一過レニウム酸イオン会合体は過塩素酸によって分解され、レニウムは水相に移る。すなわち  $0.25\text{N}$  過塩素酸ナトリウム溶液（相分離のため  $5\%$  塩化ナトリウムを含む）によってレニウムは1回で  $96\%$  が水相に逆抽出され、2回で  $>99\%$  が回収できた。

この操作でテクネチウムも同様に逆抽出されるので、これを除去する必要がある。上に得た溶液を終濃度  $0.5\text{N}$  塩酸酸性とし、キサントゲン酸カリウムの固体  $200\text{mg}$  を加え、四塩化炭素でテクネチウムを抽出する<sup>②</sup>。照射ならびに分離操作中に生成する  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  は極めて多いが、3回の抽出で完全に除かれる事がわかった。

分離時間はおおよそ5時間である。

最後の水相を  $25\text{ml}$  メスフラスコで定容にする。  $5\text{ml}$  をポリエチレン試験管に入れ、井戸型シンチレーションカウンターで  $\gamma$  線を測定した。 $\gamma$  線スペクトロメーターと半減期測定より  $^{186}\text{Re}$ ,  $^{188}\text{Re}$  のみである事を確めた。<sup>③</sup>

収率の決定はそれぞれ溶液  $10\text{ml}$  を用いて比色法により求めた。この際モリブテナイト中のレニウムは微量であるので誤差の範囲に入る。収率は約  $93\%$  である。

実際の試料について行った結果を次に示す。

岐阜県白川産	13.3, 11.2, 11.4 ppm
島根県清久産	82.8, 85.2, 86.2 ppm

① 木羽、寺田、吉村 分析化学 13 年会講演 28 B 19

② 木羽、寺田、大川 日本化学会 17 年会講演 31 E 16

③ 寺田、磯原 分析化学 14, 745, (1965)

(東北大理) 岡 好良 ○加藤豊明 永井 巖

緒言：希土類元素は一般に大きな $(n, \gamma)$ 反応断面積を有し、 $(n, \gamma)$ 反応を利用して放射化分析は既に数多く行なわれており、短寿命核種の生成と利用した Tb 中の  $Dy$ 、Tm 中の Yb あるいは Er の非破壊分析等の報告がある。しかし、 $(n, \gamma)$ 反応では生成率が強く放射化される結果、微量成分、非破壊定量に必ずしも好結果が得難く、また、熱中性子吸収断面積も一般に大きいから照射試料の量に制限を受け易い場合もある。 $(\gamma, n)$ 反応を利用すると、生成率と目的元素の核的性質によつて $(n, \gamma)$ 反応とは期待すべきような選択性が得られ、試料の自己遮蔽の影響を受け易いこともなく有利な分析法と見られる場合が多い。

本報では、希土類酸化物ターゲットに日本原子力研究所の電子ライナックで得られる副射線と照射し、主として $(\gamma, n)$ 反応を生じさせる放射線残留核およびその生成量について基礎的検討を行ない、これを利用して放射化分析法として La 中の Ce、Tb 中の Gd などの微量に好結果が得られることを明らかにした。

実験：純度 99.9~99.99% とされる希土類酸化物とそれぞれ 100 mg と内径 4 mm の石英管に採り、 $\gamma$  射入してターゲットとした。照射はライナックで発生した電子ビーム(平均 40  $\mu$ A) と Pt コンバーターと通して副射線により最大エネルギーが 20 MeV の  $\gamma$  線に変換し、コンバーター後方の各種ターゲットとそれぞれ 1 時間照射した。 $\gamma$  線束強度は  $9.4 \times 10^6$  r/min. である。照射後の試料は 3"  $\phi$   $\times$  3" NaI(Tl) クリスタルと TMC 400 チャンネル波高分析器以下、 $\gamma$  線スペクトルとその経時変化と追跡し、光電ピークのエネルギーと半減期から光核反応残留核を認めるとともに生成量を検討した。

結果および考察： $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3 \sim Lu_2O_3$  の 15 種のターゲットについて主要な光核反応と残留核の光電ピーク面積計数率と照射終了時の値に換算して一括表示した。この場合、酸化物ターゲットでは  $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$ 、 $T_{1/2} = 124$  sec. が顕著に起り、また、 $^{30}Si(\gamma, p)^{29}Al$ 、 $T_{1/2} = 6.56$  min. や  $^{29}Si(\gamma, p)^{28}Al$ 、 $T_{1/2} = 2.27$  min. が起るから、比較的短寿命核種 ( $^{139m}Ce$ 、 $^{140}Pr$  など) の測定は行ない難い。原子番号の比較的大きな希土類元素では主反応は $(\gamma, n)$ 反応であり、 $(\gamma, p)$ 反応は生成し難い。 $(\gamma, n)$ 反応の生成量は Y、Ce を除く Tm について、それぞれ  $4.6 \times 10^{-2} \mu$ C  $^{88}Y/mg Y$ 、 $7.2 \times 10^{-2} \mu$ C  $^{139}Ce/mg Ce$  を除く  $1.2 \times 10^{-1} \mu$ C  $^{168}Tm/mg Tm$  と求められた。また、 $Yield/mol. r$  と算出すると、それぞれ Y:  $3.6 \times 10^6$ 、Ce:  $1.3 \times 10^7$  を除く Tm:  $1.4 \times 10^7$  であり、希土類元素相互では大差はないと考えられる。副反応としてターゲット系に二次的に生じる熱中性子により $(n, \gamma)$ 反応が起り、 $^{140}La$ 、 $^{160}Tb$  などを生じ放射化分析への利用に際しては注意が必要である。

La を除く Tb は本照射では光核反応残留核が認められず、微量成分に基づく残留核の同

主要な光核反応の簡表

希土類酸化物	主要な光核反応	主な光電比-γの面積計効率 (cpm/mg oxide)*	副反応
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>89</sup> Y (γ, n) <sup>88</sup> Y	3.98 × 10 <sup>2</sup> ( <sup>89</sup> Y, 1.853 MeV)	<sup>89</sup> Y (i, 2n) <sup>87m, 87</sup> Y
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			<sup>139</sup> La (n, γ) <sup>140</sup> La
CeO <sub>2</sub>	<sup>136</sup> Ce (γ, n) <sup>135</sup> Ce, <sup>138</sup> Ce (γ, n) <sup>137m</sup> Ce <sup>140</sup> Ce (γ, n) <sup>139</sup> Ce	1.29 × 10 <sup>4</sup> ( <sup>139</sup> Ce, 0.166 MeV)	
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	<sup>141</sup> Pr (γ, 2n) <sup>139</sup> Pr	3.52 × 10 <sup>4</sup> ( <sup>139</sup> Pr, 0.511 MeV)	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>142</sup> Nd (γ, n) <sup>141</sup> Nd, <sup>150</sup> Nd (γ, n) <sup>149</sup> Nd <sup>148</sup> Nd (γ, n) <sup>147</sup> Nd	8.81 × 10 <sup>2</sup> ( <sup>147</sup> Nd, 0.532 MeV)	<sup>143</sup> Nd (γ, p) <sup>142</sup> Pr
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>144</sup> Sm (γ, n) <sup>143</sup> Sm <sup>154</sup> Sm (γ, n) <sup>153</sup> Sm	7.13 × 10 <sup>5</sup> ( <sup>143</sup> Sm, 0.511 MeV)	<sup>149</sup> Sm (γ, p) <sup>148</sup> Pm <sup>152</sup> Sm (γ, p) <sup>151</sup> Pm
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>153</sup> Eu (γ, n) <sup>152</sup> Eu <sup>151</sup> Eu (γ, n) <sup>150</sup> Eu	4.78 × 10 <sup>3</sup> ( <sup>150</sup> Eu, 0.334 MeV)	<sup>151</sup> Eu (n, γ) <sup>152</sup> Eu
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>160</sup> Gd (γ, n) <sup>159</sup> Gd	2.98 × 10 <sup>4</sup> ( <sup>159</sup> Gd, 0.364 MeV)	
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>			<sup>159</sup> Tb (n, γ) <sup>160</sup> Tb
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>158</sup> Dy (γ, n) <sup>157</sup> Dy <sup>156</sup> Dy (γ, n) <sup>155</sup> Dy	2.70 × 10 <sup>3</sup> ( <sup>157</sup> Dy, 0.327 MeV)	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>165</sup> Ho (γ, n) <sup>164</sup> Ho		<sup>165</sup> Ho (n, γ) <sup>166</sup> Ho
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>166</sup> Er (γ, n) <sup>165</sup> Er <sup>162</sup> Er (γ, n) <sup>161</sup> Er	2.49 × 10 <sup>7</sup> ( <sup>165</sup> Er, 0.055 MeV Ho X-ray)	
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>169</sup> Tm (γ, n) <sup>168</sup> Tm	1.57 × 10 <sup>4</sup> ( <sup>168</sup> Tm, 0.198 MeV)	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>176</sup> Yb (γ, n) <sup>175</sup> Yb <sup>188</sup> Yb (γ, n) <sup>187</sup> Yb	6.74 × 10 <sup>3</sup> ( <sup>175</sup> Yb, 0.396 MeV)	
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>175</sup> Lu (γ, n) <sup>174</sup> Lu	2.01 × 10 <sup>3</sup> ( <sup>174</sup> Lu, 0.077 MeV)	

\* 照射終了時、匣、距離 35 mm で測定

に SN 比の良好な測定条件が得られる。すなわち La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の CeO<sub>2</sub> および Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 中の Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の少量に利用し、それ以外の少量条件は明らかにした。γ線強度の定数は Au と同じ、<sup>197</sup>Au (γ, n) <sup>196</sup>Au の定数は T<sub>1/2</sub> = 6.18 日の <sup>196</sup>Au の 0.426 MeV の光電比-γ面積を比較した。

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 mg に CeO<sub>2</sub> を 0.005 ~ 1.6 % に加え、7 酸化して添加、混合した試料を石英管に採り全箱 (Au 10 mg) に添付して 1 時間照射した。<sup>139</sup>Ce (cpm, 0.166 MeV) vs. CeO<sub>2</sub> (mg) は良好な直線関係となり約 10 mg CeO<sub>2</sub> 以上の定量法は得られた。また、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 100 mg に Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2 mg ~ 2.7 mg を添加した試料について同様の照射を行った。 <sup>159</sup>Gd (cpm, 0.364 MeV) / Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mg) = (2.26 ± 0.32) × 10<sup>6</sup> と得た。実験料の分析は、この照射および測定条件は混合物の成分と同一にした。本法により Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 中の数 mg 程度の Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の非破壊定量が行われる。

(東北大理) 岡好良 ○加藤 聖明 野村 純一

目的：著者らは、先に Fe, Co および Ni と  $\gamma$  線照射し、Fe 中、Co および Ni の非破壊分析法を確立して報告した（日化第 18 年会）、この際、これらの元素と共存する機会が多い Cr, Mn, Cu, Zn など、光核反応残留核についても基礎的検討を必要とした。

地方、 $(\gamma, n)$  反応に関する広範な研究から既に、この生成曲線はターゲット元素、原子番号と共に増加することが知られている。

本研究では、日本原子力研究所の 20 MeV 電子ライナックを利用して実際の照射条件における光核反応残留核とその生成量を求め、光核反応と放射化分析に利用するための基礎的データを得ることを目的とした。第一遷移金属元素の Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu および  $^{64}\text{Zn}$  と照射し、これらよりも原子番号の大きい Y, Ce, Tm および  $^{197}\text{Au}$  と比較して  $(\gamma, n)$  反応生成量を検討し生成量、比放射能とも十分放射化分析に利用できることを認めた。

実験：純度 99.99 ~ 99.999 % とされる金属または酸化珪素一重量 (100 mg) と内径 4 mm の石英管に封入して照射試料とした。照射はライナックで得られる最大エネルギーが 20 MeV の割断放射線によるもので 1 時間行なった。照射後の試料は 3"  $\phi$   $\times$  3" NaI(Tl) クリスタルと TMC 400 チャンネル波高分析器により  $\gamma$  線スペクトルとその経時変化と求め光核反応残留核を確認し、かつ、以下の方法で定量した。

結果および考察：Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ce, Tm および  $^{197}\text{Au}$  について確認した光核反応およびその残留核の生成量を表上に一括して示した。本照射では、主反応は  $(\gamma, n)$  反応であるが第一遷移元素については  $(\gamma, p)$  反応もかなり顕著に起きている。

各ターゲットについて照射後の一走時に得られた  $\gamma$  線スペクトルから光電ピークの赤面積計数率と求めて照射終了時の値に換算し、この値と 3"  $\phi$   $\times$  3" NaI(Tl) クリスタル内部の全効率は  $^{54}\text{Mn}$  崩壊図式とから衰変数を算出した。このうち、Mn について得られた  $1.5 \times 10^{-3} \mu\text{C } ^{54}\text{Mn}/\text{mg Mn}$  および  $(\gamma, n)$  反応の Yield の文献値、 $2.0 \times 10^6/\text{mol} \cdot \tau$  (Montalbetti et al., Phys. Rev. **91**, 659 (1953)) と用いて本照射上時間における全レントゲン数と求めると  $5.6 \times 10^{17}$  ( $1.5 \times 10^5 \tau/\text{sec}$ ) と得た。この値を用い、 $\lambda N = M \cdot I \cdot Y(E) \cdot S$  (ただし、M: ターゲット Mol 数、I:  $\gamma$  線束強度、S: 飽和係数) により各元素の Yield,  $Y(E)$  と求め、原子番号の関数とプロットして図上の通りの結果を得た。すなわち、 $(\gamma, n)$  反応の生成曲線は従来認められていたように原子番号とともに増加し、最大エネルギーが 20 MeV の  $\gamma$  線による照射では Cr ~ Zn について Yield はほぼ  $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6/\text{mol} \cdot \tau$  とある。

また、これらの光核反応残留核の主要な光電ピークの面積計数率とみれば、各元素、放射化分析に十分利用できるものと認められる。

表1 各種金属元素の光核反応と生成量

原子番号	元素	主反応	残留核生成量* ( $\mu\text{C}/\text{mg}$ )	主要な光電比 $\gamma$ の面積** ( $\text{cpm}/\text{mg}$ )	他の確認した光核反応
24	Cr	$^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$2.74 \times 10^3$ (0.325 MeV)	$^{50}\text{Cr}(\gamma, n)^{49}\text{Cr}$
25	Mn	$^{55}\text{Mn}(\gamma, n)^{54}\text{Mn}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^3$ (0.840 MeV)	
26	Fe	$^{54}\text{Fe}(\gamma, n)^{53}\text{Fe}$	1.7	$4.90 \times 10^4$ (0.383 MeV)	
		$^{57}\text{Fe}(\gamma, p)^{56}\text{Mn}$	$8.1 \times 10^{-2}$	$9.38 \times 10^3$ (0.845 MeV)	
27	Co	$^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$	$6.3 \times 10^{-2}$	$9.27 \times 10^2$ (0.803 MeV)	
28	Ni	$^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$	1.3	$9.73 \times 10^3$ (1.37 MeV)	
		$^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.40 \times 10^3$ (0.122 MeV)	
29	Cu	$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$	5.1	$1.29 \times 10^3$ (1.34 MeV)	$^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$
30	Zn	$^{66}\text{Zn}(\gamma, n)^{65}\text{Zn}$	$8.7 \times 10^{-3}$	$2.15 \times 10^2$ (1.12 MeV)	$^{70}\text{Zn}(\gamma, n)^{69\text{m}}\text{Zn}$ , $^{66}\text{Zn}(\gamma, n)^{65}\text{Zn}$ $^{64}\text{Zn}(\gamma, 2n)^{62}\text{Zn}$ , $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$
39	Y	$^{89}\text{Y}(\gamma, n)^{88}\text{Y}$	$4.6 \times 10^{-2}$	$3.98 \times 10^2$ (1.853 MeV)	$^{87}\text{Y}(\gamma, 2n)^{85\text{m}, 85}\text{Y}$
58	Ce	$^{140}\text{Ce}(\gamma, n)^{139}\text{Ce}$	$7.2 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^4$ (0.166 MeV)	$^{136}\text{Ce}(\gamma, n)^{135}\text{Ce}$ , $^{138}\text{Ce}(\gamma, n)^{137\text{m}}\text{Ce}$
69	Tm	$^{169}\text{Tm}(\gamma, n)^{168}\text{Tm}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$1.57 \times 10^4$ (0.198 MeV)	
79	Au	$^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$	2.8	$2.31 \times 10^4$ (0.426 MeV)	

\* 照射終了時の値

\*\* , 距離 35 mm で測定

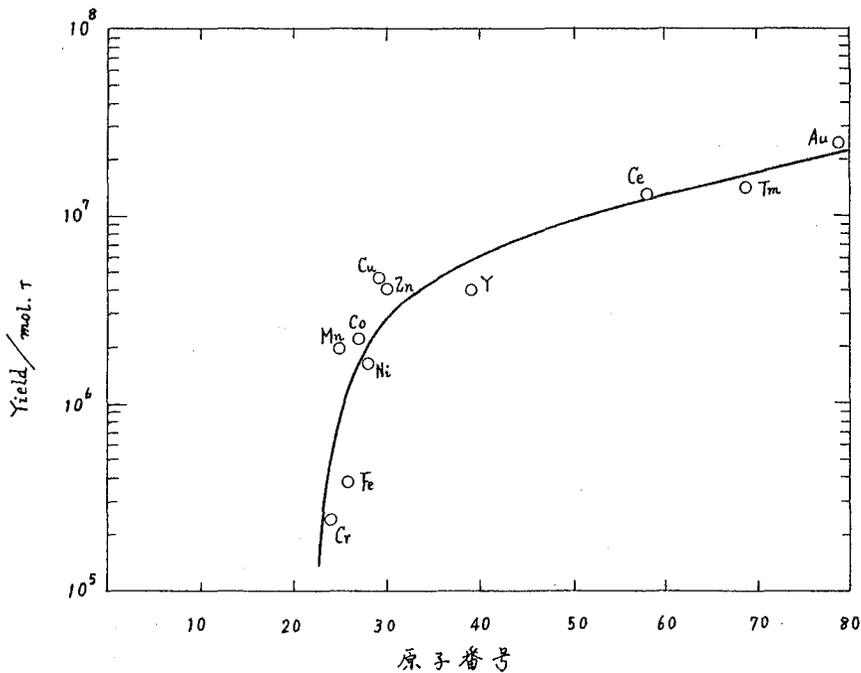


図1 Yield/mol.r と原子番号との関係

(東北大理) 塩川孝信 ○大森 巍

目的:  $^{144}\text{Ce}$  の $\beta$ 壊変によって生じた  $^{144}\text{Pr}$  は分子内電子受授反応の結果, 中固体を経て錯体との結合を切断し,  $^{144}\text{Pr}^{3+}$  になることが EDTA 錯体系において認められた<sup>\*</sup>。この考えをさらに確認するためには, 同位体交換反応の寄与が小さい系を送ることが必要である。今回は, DTPA (ジエチレントリアミン五酢酸) を錯化剤として送り, 同位体交換反応の機構を明らかにし, その速度定数から  $^{144}\text{Pr}$  の挙動を速度論的に説明することを試みた。

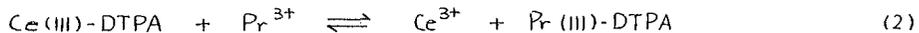
実験: (i) 同位体交換反応  $^{144}\text{Ce}$  を含む約  $10^{-4}$  mole/l の  $\text{Ce}^{3+}$  溶液を塩化ナトリウムでイオン強度を一定にし, 酢酸ナトリウムで pH を調整する。この溶液に  $\text{Ce(III)-DTPA}$  錯体溶液を加え, 一定時間毎に一定量取り, 陽イオン交換樹脂柱 (Dowex 50W-X8, 50~100 マッシュ, 0.5 gr) に速やかに通して, キレート部分と陽イオン部分に分ける。交換速度定数は, キレート部分の $\gamma$ 線を測定して求めた。

(ii)  $^{144}\text{Pr}$  の化学的挙動  $^{144}\text{Ce}$  が化学的に平衡に達した後, 上述のようにキレート部分を分離する。キレート部分の  $^{144}\text{Pr}$  の $\gamma$ 放射能の生成 (または減衰) 曲線を分離時に外挿して  $^{144}\text{Pr-DTPA}$  の収率を求めた。実験温度はすべて  $25^\circ\text{C}$  である。

結果および考察: (i) 同位体交換反応 セリウムの同位体交換反応速度,  $R$ , は pH 5~6 の範囲で

$$R = k_{\text{Ce}} [\text{H}^+]^2 \{ \text{Ce(III)-DTPA} \} \quad (1)$$

と表わされる (才1図および才2図)。また

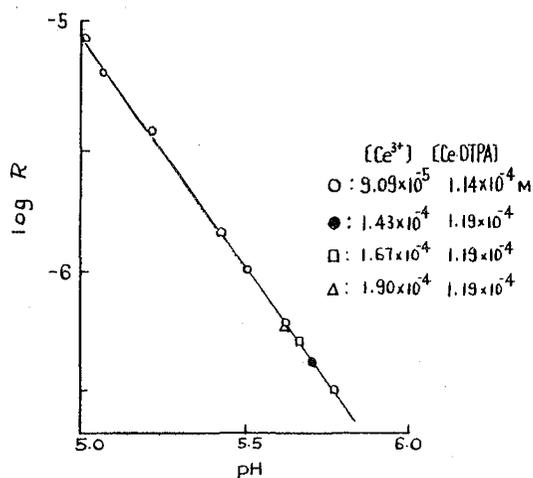


なる反応の平衡定数は 3.48 であるから, セリウムおよびプラセオジムの同位体交換反応速度定数は,  $25^\circ\text{C}$ , イオン強度 0.30 をそれぞれ  $8.13 \times 10^8$  および  $2.34 \times 10^8 \text{ l}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  と求められた。

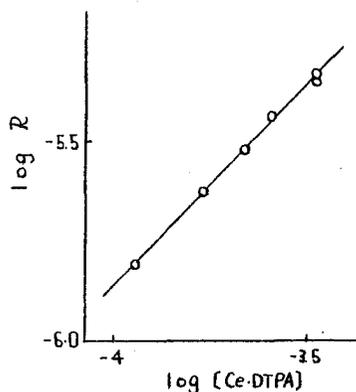
(ii)  $^{144}\text{Pr}$  の化学的挙動  $^{144}\text{Pr-DTPA}$  の収率は, いずれの pH でも平衡値に達しておらず pH 依存性がみられる。これを  $^{144}\text{Pr}$  の挙動の速度論的取扱いに際して, EDTA 系と同様に (a)  $^{144}\text{Ce}$  の $\beta$ 壊変の反跳エネルギー ( $E_{\text{max}} = 1.6 \text{ eV}$ ) によっては DTPA との結合切断は起らない, (b) 核電荷の急激な変化によるイオン化およびオージェ効果による高電荷イオンの生成の割合は小さい, と仮定し,  $\beta$ 壊変に伴う化学的効果としては, 娘原子の酸化数が増加 ( $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Pr(IV)}$ ) することに起因すると考える。従って  $^{144}\text{Pr-DTPA}$  収率の pH 依存性は, EDTA 系と同様に,  $^{144}\text{Ce(III)-DTPA}$  錯体の $\beta$ 壊変によって生ずる  $^{144}\text{Pr}$  は, 中固体 ( $^{144}\text{Pr}^{\text{II}}$  と DTPA の酸化生成物との錯化合物と考えられる) を作ることを

示している。しかし EDTA 系と異って、オ3 図に示すように、 $^{144}\text{Pr}$ -DTPA 収率曲線では pH 5.9 附近に極小点が見られる。また  $\text{Ce}^{3+}$  の濃度依存性が見られることも注目すべきことである。これらの結果から、中間体の分解には水素イオンの作用の他に、 $\text{Ce}^{3+}$  の寄与もあるのかもしれない。このようにして中間体の分解によって遊離した  $^{144}\text{Pr}^{3+}$  は、(i) に示される反応機構に従って、 $^{144}\text{Pr}(\text{III})$ -DTPA 錯体を形成する。しかしアルカリ側における  $^{144}\text{Pr}$ -DTPA 収率の値の異常性は、DTPA 錯体の電荷（希土類元素では -2）が中間体のイオン交換樹脂への吸着性に影響して、EDTA 錯体（電荷は -1）の場合と異なる収率曲線が得られたものと考えられる。

\*1) 塩川, 大森, オ8 回放射化学討論会(大阪) 1964; Bull. Chem. Soc. Japan に投稿中。

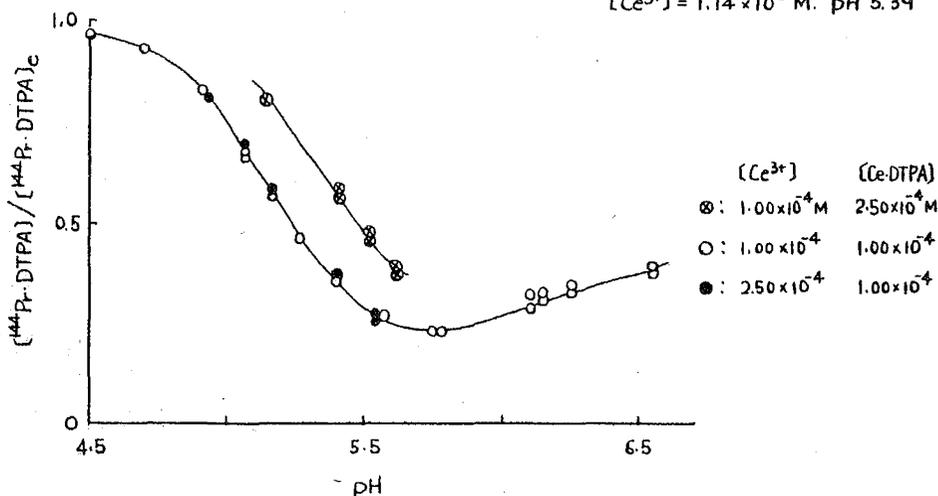


オ1 図  $\log R$  vs. pH.



オ2 図  $\text{Ce}(\text{III})$ -DTPA の濃度依存性

$[\text{Ce}^{3+}] = 1.14 \times 10^{-5}$  M, pH 5.39



オ3 図  $^{144}\text{Pr}$ -DTPA 収率の pH 依存性.

(東北大理) 塩川孝信 ○木戸寛明 大森 範

目的: 前報<sup>(1)</sup>において、演者は、 $^{144}\text{Ce} (^{144}\text{Pr})$ -EDTA錯体系における $^{144}\text{Pr}$ の挙動について、この系の同位体交換反応の機構及び速度定数から検討して、 $^{144}\text{Pr}$ -EDTAの結合切断は起るが、切断された $^{144}\text{Pr}$ の再配列は異常に遅いことを見出し、この事実を $^{144}\text{Ce}$ から $\beta$ 壊変によって生ずる $\text{Pr(IV)}$ によるEDTAの酸化生成物が反応に関与するという仮定で説明した。今回は、 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ -EDTA錯体系を用いて、上の仮定の妥当性を確認するとともに、この仮定をさらに発展させて結合切断の過程に、 $\text{Pr(III)}$ にEDTAの酸化生成物が結合した中間体が存在することを速度論的に明らかにしようとした。

実験:  $^{144}\text{Ce}$ を含む $10^{-4}\text{M}$ の $\text{Ce}^{3+}$ 溶液と同程度の濃度の $\text{Ce}$ -EDTA錯体溶液を混合し、塩化ナトリウムでイオン強度を0.54に、酢酸ナトリウムでpHを調整した。この反応溶液が、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で、化学平衡に達したのを、一定量を取って陽イオン交換樹脂(Dowex 50W-X8, 50~100メッシュ)に素早く通して、流出したキレート部分の $\gamma$ 放射能の生成または減衰曲線を求め、これを分離時に外挿して、 $^{144}\text{PrY}^-$ ( $\text{Pr}$ -EDTA錯体を表す。以下同様。)の収率を求めた。

結果と考察:  $^{144}\text{Pr}^{3+}$ と $\text{CeY}^-$ との置換反応



において反応速度は次式で表わされる。

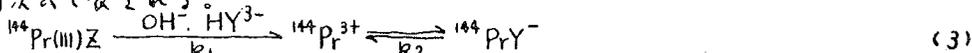
$$\ln \left\{ \frac{(^{144}\text{PrY}^-)_e}{(^{144}\text{PrY}^-)_e - (^{144}\text{PrY}^-)_t} \right\} = \left\{ k_{\text{Ce,app}} \frac{[\text{CeY}^-]}{[\text{Ce}^{3+}]} + k_{\text{Pr,app}} \right\} [\text{H}^+] t \quad (2)$$

系(1)について、 $^{144}\text{PrY}^-$ の収率を求めると、第二図に示すようなpH依存性が見出された。これらの $^{144}\text{PrY}^-$ の収率から、(2)式の左辺の対数をpHに対してプロットしても、勾配は約-0.5となり、またこれを計算しても $^{144}\text{Pr}$ の平均寿命 $t$ ( $t_{1/2}/0.693$ )よりもいずれも小で、上述の仮定を満足し、これを確認した。

ここで考えを一步進めて、次の仮定を立てた。すなわち、 $\beta$ 壊変によって $^{144}\text{Ce(III)}$ から生ずる $\text{Pr(IV)}$ は周囲との相互作用により瞬時的に $\text{Pr}^{3+}$ になるが、問題の $^{144}\text{CeY}^-$ はある寿命をもつ中間体 $\text{Pr(III)}Z$ ( $Z$ は $\text{Pr(IV)}$ によるEDTAの酸化生成物)を経由して、 $\text{OH}^-$ と $\text{HY}^{3-}$ の攻撃によって分解し、交換反応を行う結果、 $^{144}\text{PrY}^-$ を生ずるとする。この際、一般に、壊変に続く二次過程として考えらるべき反跳と"Shaking"の効果は、前者では、中心金属に対する反跳エネルギーでも最大で1.6eVにすぎず、後者では、原子番号が大きい故に、いずれも、結合切断に直接的な効果を与えない。これ故、 $\beta$ 壊変に伴う化学的效果のうち、電荷の増加によるものが、この場合、決定的な役割をもち、 $\text{Pr(IV)}$ の熱力学的不安定性を考慮合わせれば、上の仮定は妥当である。また内部転換の確率は10%以下である上に、

その結果としても、同じく、電荷の増加だけが考えられぬことと、EDTAの還元能力を考慮すれば、速度論的考察に際して、この効果は一応無視しても差支えない。

そこで以下、上の仮定によって計算すると、 $^{144}\text{CeY}^-$ の $\beta$ 壊変によって生じた $^{144}\text{Pr}$ の挙動は次式で表される。



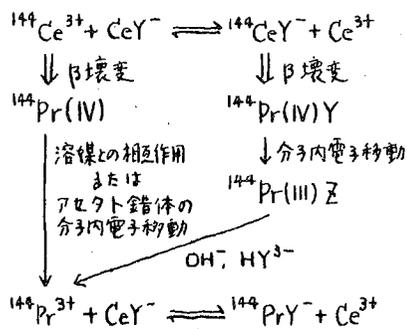
$^{144}\text{PrZ}$  に対する  $^{144}\text{PrY}^-$  の七分後の割合  $f$  は

$$f = \frac{2.10 [\text{CeY}^-]_0}{([\text{Ce}^{3+}]_0 + 2.10 [\text{CeY}^-]_0) 2\sqrt{\alpha^2 - \beta}} (r_2 e^{r_2 t} - r_1 e^{r_1 t} + \sqrt{\alpha^2 - \beta}) \quad (4)$$

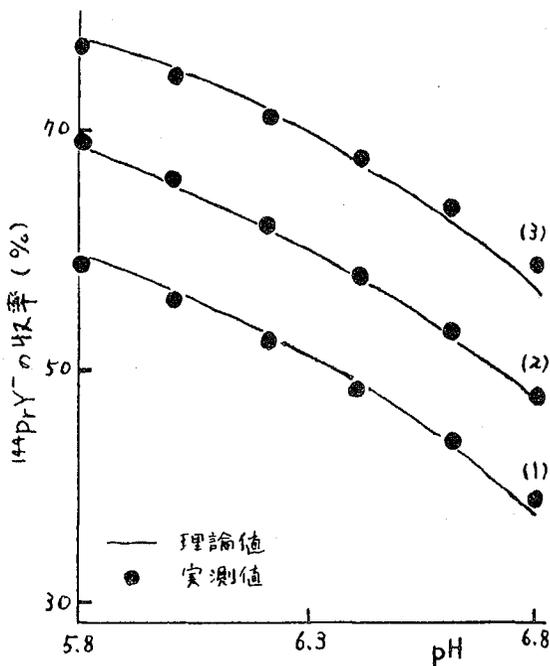
$$\left. \begin{aligned} \text{但し } r_1 &= -\alpha + \sqrt{\alpha^2 - \beta}, \quad r_2 = -\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \beta}, \quad \alpha = (k_1 + k_2)/2, \quad \beta = k_1 k_2 \\ k_1 &= k' [\text{OH}^-] + 2.10 k'' [\text{H}^+] [\text{CeY}^-]_0 / [\text{Ce}^{3+}]_0 \\ k_2 &= \{ k_{\text{Ce, app}} [\text{CeY}^-]_0 / [\text{Ce}^{3+}]_0 + k_{\text{Pr, app}} \} [\text{H}^+] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

で表わされる。こゝに  $k_1$  は中間体の分解に關する項で、このうち  $k'$  は  $\text{OH}^-$  の攻撃、 $k''$  は  $\text{HY}^{3-}$  の攻撃による項である。また  $k_2$  は同位体交換反応による項である。そこで求めた同位体交換反応の速度定数  $k_{\text{Ce, app}} = 2.1 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $k_{\text{Pr, app}} = 1.0 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  及び (1) 式の反応の平衡定数 2.10 を用いる<sup>(1)</sup>。 $t$  に平均寿命  $\tau$  を用い、 $k' = 10^{6.1} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $k'' = 10^{4.4} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  を選んで  $f$  を計算し、 $^{144}\text{Ce}^{3+}$  から生ずる分も合計すると、第二図の実線と理論曲線として得た。これは実測値とよい一致を示し、上の仮定で考えた機構の妥当性が示された。これをまとめると、第一図のようになる。

(1) 塩川、大森、第8回放射化学討論会(大阪)、1964



第一図



第二図  $^{144}\text{PrY}^-$  の収率 vs pH

- (1)  $[\text{Ce}^{3+}] = 1.21 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{CeY}^-] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 (2)  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.808 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{CeY}^-] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 (3)  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.808 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{CeY}^-] = 1.50 \times 10^{-4} \text{ M}$

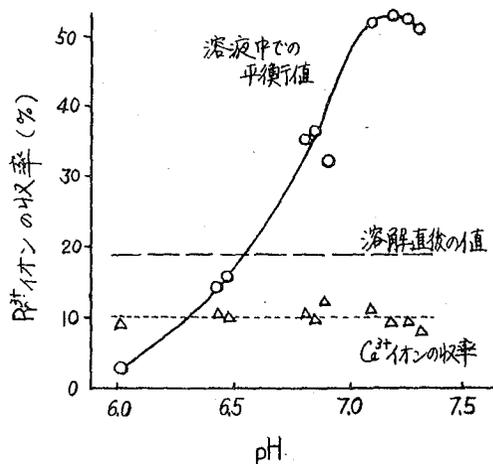
(東北大理) 塩川孝信 ○工藤博司 大森 穂

目的: 希土類元素では、 $\beta$ 壊変によって生ずる娘原子が、親原子と類似の化学的性質を有することから、 $\beta$ 壊変の化学的効果、特に壊変原子の酸化状態の変化が化学結合に与える影響を検討するためには有益である。 $\text{Ce-Pr-144}$ の系にあっては、反跳エネルギーは小さく、イオン化の次数も小さい。我々は先にこの系について、そのEDTA錯塩( $\text{Ce(III)-EDTA}$ )の水溶液中での化学的効果を検討したが、今回は $\text{Ce(III)-EDTA}$ 錯塩の結晶について種々の検討を試みた。

実験:  $\text{Ce(III)-EDTA}$ 錯塩の結晶( $\text{Na}\{^{144}\text{Ce(EDTA)}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )は、 $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含む溶液を1:1で反応させ、 $^{144}\text{Ce}$ でラベルし、エタノール溶液より再結晶させ、紫外及び赤外スペクトルにより確認したものを使用した。実験Iは、各pHに調整した0.04M酢酸ナトリウム溶液(0.5M食塩でイオン強度調整)に、目的の温度に3時間放置した $\text{Ce(III)-EDTA}$ 錯塩の結晶を溶解し、 $10^{-3}\text{M Ce(III)}$ 溶液とした。恒温槽中で温度を一定に保ちながら、時間を追ってその溶液を分取し、陽イオン交換樹脂(Dowex 50W-X8, 50~100メッシュ)を通過させ、陽イオン部分と錯イオン部分に分離した。両部分の $^{144}\text{Pr}$ の $\gamma$ 線を測定し、陽イオン部分の $\text{Pr}^{3+}$ イオンの割合を求めた。交換反応を抑制するため、主に0~5°Cで行った。

結果及び考察:  $\text{Ce(III)-EDTA}$ 錯塩の結晶を、種々のpHの溶液に溶解し、陽イオン部分の $\text{Pr}^{3+}$ イオンの割合を調べた結果、溶解直後における結合を切断した $\text{Pr}^{3+}$ イオンの収率は全てのpHで一定値を示し、約18%となった。この初期収率はまた、結晶を100°Cあるいは110°Cに3時間放置した後に溶解した場合でも同じ値が得られ、特にアニーリングの効果は認められなかった。

このことから18%という値は、EDTAとの結合を切断した $\text{Pr}^{3+}$ イオンの収率の結晶中での平衡値と考えられる。結晶を溶解した後の陽イオン部分の $\text{Pr}^{3+}$ イオンの割合は、時間と共に変化し、pH6.5付近を境にして、酸性側ではその割合が次第に減少し、逆にアルカリ側では次第に増加し、いずれもそれぞれのpHに依存する平衡値に達することが認められた。 $\text{Ce}^{3+}$ イオンについても、約10%が陽イオン部分に認められるが、経時変化及びpHへの依存性などは認められなかった。



希土キレート化合物における希土類の $\beta$ 崩壊にともなう化学的効果の研究 (I) ( $^{177}\text{Yb}$ - $^{177}\text{Lu}$ )EDTA 系および CyDTA 系

(阪府放中研) ○朝野武美 岡田 聡 谷口節男  
 (東大核研<sup>\*</sup>) 坂本 浩<sup>\*</sup>  
 (原研高崎研<sup>\*\*</sup>) 小林康司<sup>\*\*</sup>

### I. 目的

$\beta$ 崩壊にともない、娘核種は放出放射線による反跳エネルギーとともに核外電子状態に大きなじょう乱を受け、何らかの化学反応をひきおこすこと、すなわち核崩壊にともなう化学的効果を受けることが予想される。

本研究は、 $\beta$ 崩壊の親核の化学的挙動が非常に類似しているかつ水溶液中で非常に安定な希土類錯イオンをもちいて、中心金属イオンの $\beta$ 崩壊にともなう中心金属イオン-配位子間の化学結合解裂に注目した。この種の研究はすでに P. Glentworth<sup>1)</sup> らにより Yb や Ce のいくつかのキレート化合物について試みられているが、系統的な知見というに至っていない。そこでまず、交換反応について十分な知見<sup>2)</sup>をもつ Yb キレート化合物について、その安定度が異なる Yb-EDTA ( $\log k_1 = 19.51$ ) と Yb-CyDTA ( $\log k_1 = 21.12$ ) の $\beta$ 線放出にともなう中心金属イオン-配位子間の結合解裂に関する配位子の影響を調べた。

### II. 実験

**照射** 酸化イットレルビウム ( $^{174}\text{Yb}$ : 98 atom %,  $^{176}\text{Yb}$ : 1.5 atom %) を熱中性子線束  $2 \sim 3 \times 10^{12} \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$  で 120 ~ 300 sec 照射して  $^{177}\text{Yb}$  ( $t_{1/2} = 1.9 \text{ d}$ ),  $^{175}\text{Yb}$  ( $t_{1/2} = 4.2 \text{ d}$ ) を製造した。(京大原子炉実験所利用)

**化学処理** 照射物は硝酸塩に加え、その 60 ~ 70 % が Yb キレート化合物を作るように  $\text{Na}_2 \cdot \text{EDTA}$  溶液又は  $\text{Na}_2 \cdot \text{CyDTA}$  溶液を加え弱酸性にした。過剰の  $\text{Yb}^{3+}$  イオンを Dowex-50 カチオン交換樹脂で除いた。

**反応** こうしてえられた  $^{177}\text{Yb}$  を含む完全キレート錯塩溶液にスクヤベンジャーとして非放射性  $\text{Yb}^{3+}$  イオンを加えた。両溶液はあらかじめ pH 6.5, 0.01 M 醋酸アンモニア溶液に調整した。混合後、反応スタート時の  $^{177}\text{Yb}$  原子数の約 80 % が  $^{177}\text{Lu}$  に崩壊するまで放置した。この間にホットアトム反応と熱交換反応による遊離  $\text{Yb}^{3+}$  イオンと錯塩中の  $^{177}\text{Yb}$  および  $^{177}\text{Lu}$  の交換がおこなわれる。

**分離** 240 ~ 300 分間放置後、カチオン交換樹脂で錯イオン側と遊離金属イオン側を分離した。さらに 24 時間以上放置後、 $\alpha$ -ヒドロオキシ・イソ酪酸を溶離剤として、樹脂中の  $^{177}\text{Lu}$  と  $^{177}\text{Yb}$  を分離溶出した。

**放射能測定** 遊離金属イオン中に移った  $^{177}\text{Lu}$  原子数を 4 $\pi$  ガスフローカウンターで求めた。又錯塩中と遊離金属イオン中に含まれている  $^{175}\text{Yb}$  の $\gamma$ 線スペクトルをとり、その 396 keV フォトピーク面積の相対比より熱交換率を求め、熱交換反応によって遊離金属イオン中に移った  $^{177}\text{Yb}$ ,  $^{177}\text{Lu}$  原子数を求めた。

### III. 結果

得られた結果は下の表に示すとおりで、錯塩の安定度には差があるにもかかわらず<sup>179</sup>Yb-EDTA系および<sup>179</sup>Yb-CyDTA系両者についてほぼ同程度の高い結合切断率を示す結果を得た。

Complex M	Free ion M	pH	反応 時間	崩壊 原子数	交換率, %	結合切断率, %
Yb EDTA <sup>-</sup> $1.84 \times 10^{-3}$	Yb <sup>3+</sup> $1.84 \times 10^{-3}$	6.6	309 min	$1.33 \times 10^{10}$	3.4	51.7
Yb CyDTA <sup>-</sup> $1.84 \times 10^{-3}$	Yb <sup>3+</sup> $1.84 \times 10^{-3}$	6.7	252	$5.69 \times 10^{10}$	0.61	55.0

- 1) P. Glentworth and R. H. Betts ; *Can. J. Chem.*, **39**, 1049 (1961).
- 2) 朝野ほか, 第2回理工学における同位元素研究発表会 (1965 東京).

2A36 希土キレート化合物における希土の $\beta$ 崩壊にともなう化学的効果の研究

(Ⅱ) ( $^{171}\text{Er} - ^{171}\text{Tm}$ ) および ( $^{177}\text{Yb} - ^{177}\text{Lu}$ ) CyDTA 系

(政府放射研) 朝野武美 岡田聡 ○谷口節男 釘 実夫

I. 目的

$\beta$ 崩壊によってできる娘原子は、1) 放出放射線による recoil energy と 2) 荷電状態の変化や電子状態の変化による励起をうけるがこれら励起原子の化学的挙動は興味がある。本研究では荷電状態の変化の“化学的効果”におよぼす影響を知るために  $^{177}\text{Yb}$  と、 $^{171}\text{Er}$  の CyDTA 醋塩を用い、 $^{177}\text{Yb}$  のほぼ純粋な  $\beta$ 崩壊と  $^{171}\text{Er}$  の  $\beta$ 崩壊に内部転換電子放出の重なるの効果を比較検討することを行なった。

II. 実験

イッテルビウム系の扱いに関しては前一報と同じであるため省略する。

照射 酸化エルビウム ( $^{170}\text{Er}: 87.3 \text{ atom } \%$ ,  $^{168}\text{Er}: 9.0 \text{ atom } \%$ ) を熱中性子線束  $\approx 5 \times 10^{12} \text{ n/sec. cm}^2$  で 600 sec 照射して  $^{171}\text{Er}$  ( $t_{1/2} = 7.5 \text{ h}$ ) を製造した。(KUR 利用)

化学処理 照射物は硝酸塩に加え、その 70% が Er キレート化合物を作らうと  $\text{Na}_2 \cdot \text{CyDTA}$  溶液を加え弱酸性にした。過剰の  $\text{Er}^{3+}$  イオンを Dowex-50 カチオン交換樹脂で除いた。

反応 こうしてえられた  $^{171}\text{Er}$  を含むキレート溶液にスクベンジャーとして非放射性  $\text{Er}^{3+}$  イオンを加える。両溶液はあらかじめ醋酸アンモニウムを加え 0.01M 醋酸アンモニウム溶液とし、所定の pH に調整した。混合後、反応スタート時の  $^{171}\text{Er}$  原子の約 50% が  $^{171}\text{Tm}$  に崩壊するまで放置した。この間にホットアトム反応と熱交換反応による遊離  $\text{Er}^{3+}$  イオンと錯イオン中の  $^{171}\text{Er}$  および  $^{171}\text{Tm}$  の交換がおこなわれる。

分離 約 450 分間放置後、カチオン交換樹脂で錯イオン側と遊離金属イオン側を分離した。その後さらに 24 時間以内 ( $^{171}\text{Er}$  がまだ残っている間) に 0.5M 醋酸アンモニウム溶液をもちいて、樹脂中の遊離金属イオンを溶出した。

放射能測定 錯イオン中と遊離金属イオン中の  $^{171}\text{Er}$  のスペクトルをとり、296 keV 以上の  $^{171}\text{Er}$  のフォトピーク面積の相対比より熱交換率を求め、熱交換反応によって遊離金属イオン中に移った  $^{171}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Er}$ ,  $^{171}\text{Tm}$  の原子数を求めた。更に 2 週間後、遊離金属イオン中に移った  $^{171}\text{Er}$  ( $^{169}\text{Er}$  がわずかに残っている) を 4 $\pi$  ガスフローカウンターにより求めた。

III. 結果

結合切断に対する水素イオン濃度依存性は pH 6.5 ~ 5.0 の範囲では何れの系でも特に認められなかった。また  $^{171}\text{Er}$ -CyDTA 系の方が  $^{177}\text{Yb}$ -CyDTA 系の場合よりも明らかに小さい結合切断率を示す結果がえられた。これは内部転換電子放出と考えると矛盾した結果である。これらについて考察する。

Complex M	Free ion M	pH	反 忘 瞬 間	崩 壞 原 子 數	熱 交 換 率 %	結 合 切 割 率 %
$\text{Yb CyDTA}^-$	$\text{Yb}^{3+}$					
$1.89 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-4}$	6.6	248 min	$3.08 \times 10^{10}$	1.5	60.8
$2.0 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$	6.0	254	$3.40 \times 10^{10}$	2.0	63.0
"	"	5.5	252	$3.40 \times 10^{10}$	3.5	61.6
"	"	5.0	254	$3.35 \times 10^{10}$	8.0	59.2

$\text{Er CyDTA}^-$	$\text{Er}^{3+}$					
$1.1 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$	6.5	416	$4.68 \times 10^{10}$	2.1	42.4
$1.1 \times 10^{-3}$	"	6.0	418	$4.58 \times 10^{10}$	2.4	34.4
$1.6 \times 10^{-3}$	"	5.5	420	$6.74 \times 10^{10}$	3.5	42.4
$1.9 \times 10^{-3}$	"	5.0	417	$7.88 \times 10^{10}$	8.0	36.6

2A37 3価ウランイオンに関する研究(続報)  
イオン交換性について

(東北大学) 鈴木 進 ○佐藤明子

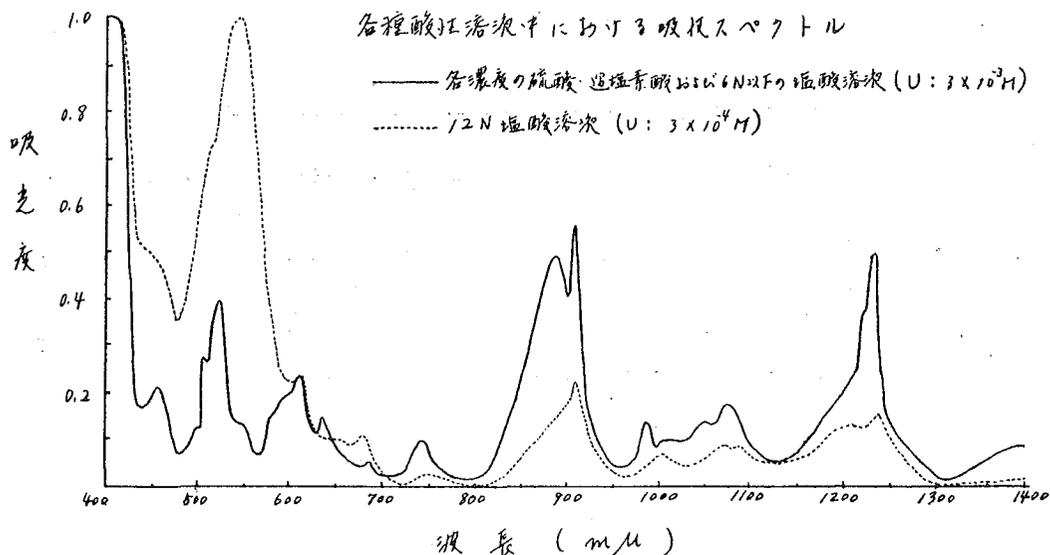
3価ウランイオンの水溶液中における化学的挙動に関しては、きわめて不安定であるとしてほとんどその報告はみられぬ。この点について検討した結果、酸系が存在しないかぎりそれほど不安定でないことを知り、これを本年4月日本化学会第18年会において報告した。

すなわち、3価ウランイオンは塩酸溶液中においても不安定であり硫酸、過塩素酸の順序で不安定となる。また酸濃度が低いほど不安定で、例えば0.5N塩酸溶液中では2時間後でも95%程度が3価として存在していることが確認された。

図に示したように硫酸および過塩素酸中において、それぞれの酸濃度と変化させてもその吸収スペクトルは全く変化を示さないが、塩酸溶液中において比較的低い酸濃度において硫酸および過塩素酸溶液中における吸収スペクトルと全く同じであるが6M以上において徐々に変化しはじめ10N以上になると急速にかつ大きく変化し塩酸錯塩生成の可能性を示した。

今回はイオン交換法によるこの点を検討した結果を報告する。

3価ウラン-237は2酸化ウランペレットを原研リアックで照射し(20McV 40林A, 2時間半)  $^{238}\text{U}$  ( $\gamma, n$ )  $^{237}\text{U}$  及び  $\alpha$  を起させたのち石森氏の方法(Radiochimica



Acta 2, 1 (1963) により十分に分離精製した。得られたウラニウム-237 は Y 線スベクトルおよび半減期の測定により十分に純粋であることをたしかめた。このウラニウム水溶液中の有機物を完全に分解したのち目的に応じて塩酸、硫酸、過塩素酸による蒸発乾燥と好開くりかえして実験に使用する各種塩類の溶液を調製した。

陽イオン交換樹脂は陽イオン交換樹脂としては Dowex 50 W x 8、陰イオン交換樹脂としては Dowex 1 x 4 をそれぞれコンディショニングしたのち同乾したものを用了。

3価ウラニウムの酸化を防ぐために実験は全て炭酸ガス雰囲気中で行った。

イオン交換樹脂 0.5 g をとり、これに亜鉛アマルガムにより還元した各種酸塩子価ウラニウム溶液 (約  $10^{-5} M$ ) 25 ml を加え時々振盪し、大体平衡に達せしめたのちシンチレーションカウンターで実験の前後における溶液中の放射能強度を測定し  $k_d$  値を求めた。

塩酸溶液中における  $k_d$  値

塩酸濃度 (N)	$k_d$ 値	
	陽イオン交換樹脂	陰イオン交換樹脂
0.1	480	—
0.5	380	—
1	320	—
2	270	0
4	33	—
6	12	0
7	—	2
8	6	3
9	—	4
10	4	5
11	—	6
12	4	7

以上の結果から考えると塩酸溶液においては  $7 N$  以上において錯塩の生成がみられ、これは吸収スベクトルによる測定と一致する。一方硫酸および過塩素酸溶液中においては、陰イオン交換樹脂に吸着または吸収スベクトルの結果から予測されるように錯イオンと生成しないことが判明した。

したがって3価ウラニウムは3価アルミニウムと同様にきわめて高濃度の塩酸酸性溶液中においてのみ塩酸錯塩を生成するものと思われた。これらの実験について報告する。

(京大 理)

。藤永太郎 小山睦夫 寒竹嘉彦

目的：テクネチウムの化合物の化学は、この元素の発見以来分離、分析法の検討を中心にかんりの研究がなされている。テクネチウムには +7, +6, +5, +4, +3, -1 などの原子価状態が見出されており、酸化物硫化物および塩化物などが報告されている。

これらのうち、+7 価の  $TcO_4^-$  に関しては分光化学的、電気化学的あるいはその他の方法により化学的挙動が比較的詳細に研究されているが、 $TcO_4^-$  以外の化学種に関しては定性ならびに定量的な検討はほとんど行なわれていない。ハロゲン錯体では  $K_2TcCl_6$  がつくられ磁性、吸収スペクトルなどが測定されている。我が国においては松浦氏らによって  $NH_4TcO_4$  の塩酸々性溶液中での吸収スペクトルが報告されている。

今回、演者らは水溶液中におけるハロゲン錯体の生成および化学的挙動の解明を目的とし、まず +4 価のクロロ錯体の生成条件を検討する為、吸収スペクトルを測定し、イオン交換法および電気泳動法を併用して、溶存する化学種の同定を試みた。

実験および結果：

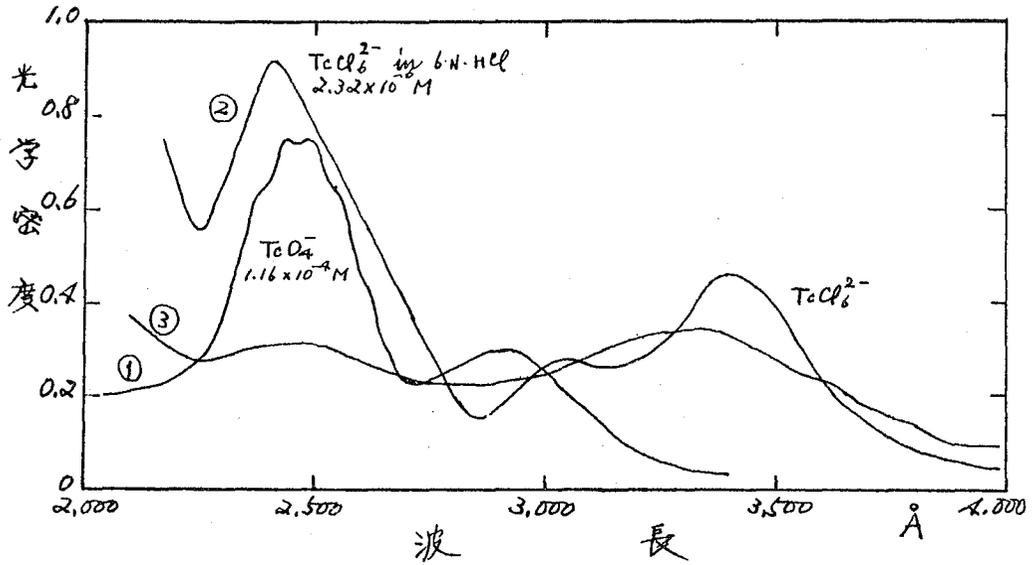
a)  $TcCl_6^{2-}$  の吸収スペクトル： $NH_4TcO_4$  ( $1.16 \times 10^{-4} M$ ) の 1 ml をマイクロビーカーにとり、水浴上で蒸発乾固した後、濃塩酸 10 ml を加えると  $TcO_4^-$  の吸収スペクトルは下ごしらに消失する。この溶液を一昼夜放置したのち水浴上で蒸発乾固した。さらに濃塩酸を加えて蒸発乾固をくりかえす。この試料を種々の濃度の塩酸に溶解し各々の吸収スペクトルを測定した。図にそれらの代表的なものを示した。またこれらの吸収の経時変化をも調らべた。図②の吸収スペクトルは  $NH_4TcO_4$  溶液に濃塩酸を加えて加熱したものであつて、これを蒸発乾固すると黄色の結晶を生じた。②の吸収スペクトルはすでに報告されている  $K_2TcCl_6$  の塩酸溶液のスペクトルと一致し、 $TcO_4^-$  が塩酸により還元されて  $TcCl_6^{2-}$  を生じたと推察される。6N-塩酸に溶解した場合 24 時間後には②の  $TcCl_6^{2-}$  の 2400 Å の極大における吸光度および 3380 Å のそれも減少する。また極大波長も次第に短波長側に移る。③の吸収スペクトルは 0.1N-塩酸溶液に溶解し、20 時間放置した後測定したものである。

b) イオン交換法によるクロロ錯体の分離： $TcCl_6^{2-}$  を種々の濃度の塩酸に溶解し一定の吸収スペクトルを示すまでに熟成した溶液を陽イオン交換樹脂 (Dowex-50x8 100-200 mesh) および陰イオン交換樹脂に通じ各陽イオン種および陰イオン種を除いた。ただちにこれらの溶液の吸収スペクトルをとり陽イオン種および陰イオン種の同定を試みた。同時に各溶出分の放射能を測定し、全体に対する割合を求めた。

c) 濾紙電気泳動法による分離：a), b) の実験と平行して、濾紙電気泳動法により、種々の  $Tc$  溶液中の化学種の分離を行い参考にした。その結果は a), b) の結果と対応している。

以上の結果を總括すれば濃塩酸溶液中において、ほとんどは  $\text{TaCl}_6^{2-}$  として存在し、塩酸の濃度が薄くなるにしたがい酸化が進行し、0.1Nの溶液中ではその大部分が陽イオン種に変化していることが判明した。

図 1.



(東北大. 金研) 鈴木進 ○三過利一

Paは空気中ではV価状態が安定であるが、IV価状態の存在も知られている。しかし、IV価状態は不安定なため、吸収スペクトルによる研究は稀で、これまで殆んどその挙動は検討されておらず。我々は、今春、日本化学会年会で発表し、通り、液状亜鉛アマルガムによって塩酸中のPa(IV)の完全還元とPa(IV)の吸収スペクトルを確認し、且つ又、脱酸素による完全ではPa(IV)は十分安定であることが分ったので、今回はそれに引続いて、アルゴン雰囲気下、塩酸溶液中より、T.T.A-ベンゼン抽出法よりPa(IV)の挙動を検討した。

Paの塩酸溶液は次の操作で調製した。即ち、才子回転射化学討論会で当研究室が報告した方法で精製したPa-231、Pa-233保存溶液(HF-HCl溶液)の一少量を白金蒸発皿に採取し、湯浴上で蒸発乾固する迄加熱し、冷却後一少量の塩酸を加えて、残渣を溶解した。この際、保存溶液中に存在するF<sup>-</sup>を除去するために、一度蒸発をくり返した。こうして得たPa溶液の一少量を自作の還元器中に採取し、且つ残存しているかもしれないF<sup>-</sup>をシャットアウトするためのAlCl<sub>3</sub>の一少量を加え、全容量を5mlとした。この際、LiClを10%強見がさる一量とするよう調節した。還元器内及び試料溶液中の溶存酸素はアルゴンガスを通流して十分追い出して後、5分間液状亜鉛アマルガムと共に振とうした。還元終了後は亜鉛アマルガムを抜き取り、これを、予め同じ組成の溶液と平衡させたT.T.A-ベンゼン溶液5mlを加えて、25分間シェーカーで振とうした。2相分離したのち、両相から1mlづつ溶液を採取し、回転射能を井戸型シンチレーションカウンタで測定し、分配係数を計算した。尚、全実験を通じてPa溶液は $10^{-7}$  molのPa-231を担体として加えた。

先づ、予備実験として、有機質を抽出されてきたPa<sup>4+</sup>が再酸化も受けず果してPa<sup>4+</sup>であるかどうかを証明する必要がある。そのためのCr(II)とPa(IV)と共存させて実験を行った。即ち、文献値によるとZn-Zn<sup>2+</sup>, Cr(II)-Cr<sup>3+</sup>, Pa<sup>4+</sup>-Pa<sup>5+</sup>, V<sup>2+</sup>-V<sup>3+</sup>の標準酸化還元電位は各々-0.76V, -0.41V, -0.29V, -0.25Vである。従って、Cr<sup>3+</sup>は亜鉛アマルガムによって還元され、生成したCr<sup>2+</sup>がII価のまま存在するならば、当然PaもIV価状態に存在するものと考えられる。そこで、Cr(III)とT.T.A-ベンゼン抽出したところ、有機質は無色透明であった。一方、亜鉛アマルガム還元をして生成したCr(II)をアルゴン雰囲気下で抽出したところ、有機質は黄色の溶液となった。これは吸収スペクトルを検討した結果からも明らかになる。明らかCr(III)の場合とは異なり、Cr(II)がT.T.A錯体を形成し、有機質を抽出されて着色したものと推定される。この結果より、Cr(II)は脱酸素による完全では、T.T.A-ベンゼン溶液と共に振とうしても安定に存在することが分った。従って、Cr(III)よりも安定なPa(IV)は当然、安定に存在するものと考えられる。故に、Pa<sup>4+</sup>

- T.T.A-ベンゼン抽出実験は Cr(III) を入れず K 行った。

初め K、抽出平衡時間を検討し K とは 3 約 20 分で達せらぬ K。又、F<sup>-</sup> をシヤ入イする K の K 添加し K AlCl<sub>3</sub> の Pa 抽出率 K 与え K 影響は殆んど無かつた。次 K、0.6 N 塩酸、イオン強度 3 の条件で、T.T.A の濃度を変え、Pa(IV) の抽出を行ひ、log D (D: 分配係数) と log [T.T.A] の関係と K の結果、18.13 K 近い勾配をもつ直線関係を示した。

以上の結果と、Pa(V) の抽出挙動と比較して報告する。

(原研) 工野馨・星三千男

序論: *N*-ベンゾイル・フエニルヒドロキシルアミンは、多くの金属イオンの沈澱剤としてまた溶媒抽出用の試薬として広く利用されてきた。最近においてもウランと F.P. の分離の検討あるいは  $\alpha$  線のアフチニド元素のクロロホルム溶媒による抽出などの実験例も見出される。今回の実験にては、アフチニド元素上の錯体の組成の決定をそのらの錯体がクロロホルム溶媒に抽出されることを利用して行った。また硝酸酸性溶液から、Pu(IV) がよく抽出されトリウムや他の重錒の金属から比較的簡単に分離できることがわかった。

実験: アフチニド元素の *N*-BPFA-クロロホルムによる抽出条件の検討から行った。10<sup>-2</sup>M 程度の *N*-BPFA-クロロホルム溶液を作り、これに酢酸溶液 (Am(III), Cm(III), U(VI), Eu(III), Pm(III)), 過塩素酸溶液 (Tl), 硝酸溶液 (Pu(IV), Th) として保存しておいた各金属イオンのトレーサー溶液を加えおき混ぜる。続いて緩衝溶液としてあらかじめ各 pH 値の調整しておいた酢酸アンモニウム-アンモニア水、および酢酸-酢酸アンモニウム溶液を加えて、一定の pH としまた硝酸を加えて更に一分間煮沸おき混ぜた。水相、クロロホルム相を分離した後両相より一定量の溶液をとり、放射能計数により抽出状況を調べ、抽出率と pH との関係および酸度との関係を求めた。それは第一図および第二図に示した。Am, Cm, Eu, Pm の溶液中では通常五価とみなされるイオンはほぼ同じような pH 依存性を示し U(VI) はより低い pH 値で抽出され始めた。更に Tl(IV), Pu(IV) は硝酸溶液中から抽出された。

#### a: 溶媒抽出法による錯体組成の決定

石森は次のような関係式を使って、錯体の組成決定を行った。  $E^{-1} = A(HR)^n + B$ , ここで E は抽出率, (HR) は最初に加えられたクロロホルム中の *N*-BPFA の濃度, A, B はある実験条件下では定数で, n が金属イオンに配位する抽出剤今回は *N*-BPFA の数を示す。上式に従ってクロロホルム中の *N*-BPFA の濃度を  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{6}$  などと変化させ, pH 値, その他の条件を一定にして, 前と同じようにして抽出率を求めた。この結果から  $E^{-1}$  と  $(HR)^n$  とをプロットして直線関係をさがしてみると次の表のような値が得られた。

第一表クロロホルムに抽出された錯体の原子価と有機基の関係

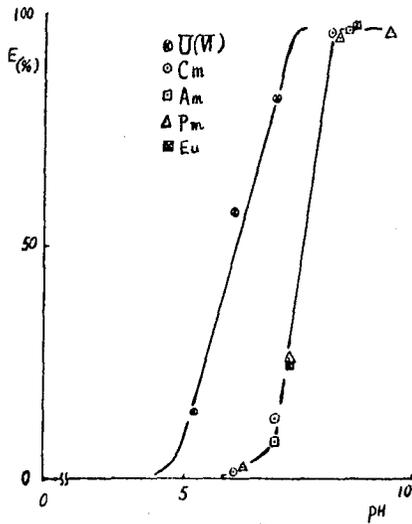
原子価数	III	IV	V	VI
イオン種	Eu, Pm, Am, Cm	Th, Pu	Pa*	U
n	3	4	1	2

\* N. P. Rydenko の報告による

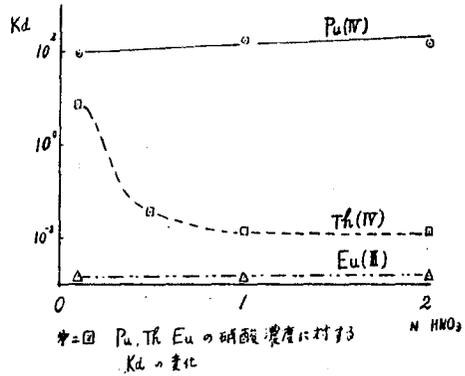
#### b: Pu の Tl, Eu などからの分離

硝酸溶液系の K<sub>d</sub> 値を第二図に示しているが, Pu(IV) は硝酸の濃度と無関係にはほぼ 10<sup>2</sup>

の  $K_d$  値を示しているが  $Th(IV)$  は酸の濃度が  $0.1N$  近くでは  $10$  に近い  $K_d$  値であるが、濃度が高くなるに従って  $K_d$  も下り  $1N$  硝酸以上では  $10^{-1}$  に近い値となる。Eu は酸の濃度に無関係にはば  $10^{-3}$  の  $K_d$  値を示している。この結果より  $1 \sim 2N$  の硝酸より  $Pu(IV)$  が比較的簡単にこれらの元素により単離できる。



第一図 抽出率の pH による変化



第二図 Pu, Th, Eu の硝酸濃度に対する  $K_d$  の変化

(原研) 吉勝常勲

酢酸緩衝溶液中でオゾンと接触させ、直ちに陰イオン交換体に吸着させたキュリウムは、III価のキュリウムと異なる挙動を示す。これと他のアクチノイドイオンの挙動と比較して、VI価であろうことを推論し、すでに報告した。今回はオゾンおよび過硫酸アンモンによって、水溶液中で酸化し、HDEHPと過塩素酸アンモン溶液との間の抽出を調べた。他のアクチノイドイオンのIII, IV, VおよびVI価の抽出の挙動と比較すると、VI価のアクチノイドイオンにきわめてよく似た挙動を示すことがわかった。

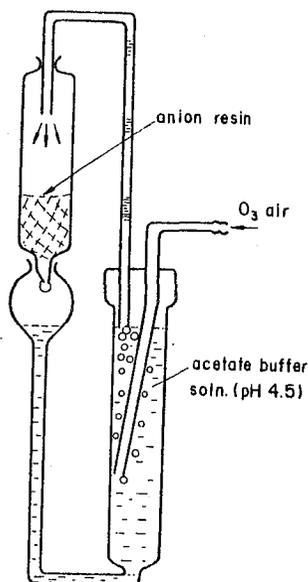


Fig.1 Apparatus for the adsorption of curium on anion resin.

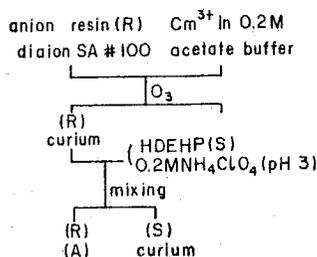


Fig.2 Flow sheet showing the preparation of curium treated with ozone

### 1. 高原子価のキュリウムの調製とその挙動

#### A オゾン酸化による方法

(才1図) ガラス管Cに陰イオン交換体, Diaion SA #100を入れ, ガラス管Aに $Cm^{3+}$ イオンを加えた酢酸緩衝溶液 (PH=4.5) を入れ, 5~6時間オゾンを吹き込む。このパブリックによって溶液がA→B→C→D→Aを循環する。その間にキュリウムは陰イオン交換体に吸着される化学種になる。

(才2図) HDEHP のドデカン溶液および0.2M過塩素酸アンモン (PH=3.0) 溶液の入ったコンタクターに, 才1図の方法でキュリウムを吸着させた樹脂を入れ, 三者を振り合わせると, キュリウムは有機溶液に移る。

(才3図) 0.2M 過塩素酸アンモン (PH=3.0) 溶液と才2図の方法で得られた任意の濃度の有機溶液間のキュリウム分配比をしらべると, 曲線IIの印のごとく, log-log グラフ上で slope 2 を示す。一方 $Cm^{3+}$ イオンの $K_d$ 値は slope 3 を示し, オゾン接触させたキュリウムの化学種はIII価と異なるものと思われる。

#### B 過硫酸イオンの酸化による方法

キュリウムトレーサに0.05Mの過塩素酸を入れ, 加熱して塩素イオンを除く。これに0.04M銀イオンを含む0.5Mの過硫酸アンモン溶液を水酸化ナトリウムでPH=2.0に調節したのち加える。(この微量の塩素イオンは過剰の銀イ

オンにより  $AgCl$  の沈殿となる) この溶液の1~2滴を酢酸緩衝溶液又は過塩素酸アンモン (PH=3.0) 溶液で希釈し、HDEHPのドデカン溶液で抽出する。セリウムを抽出した有機溶液を用いて、分子図の系で分配比をしらべると、曲線IIの○印で示す  $K_d$  値を得た。得られた値はオゾン接触による方法で求めた  $K_d$  値と殆んど同じ分配比を示す。

2. 過酸化水素による還元

分子図の曲線IIを示す振り合わせ溶液に3% 過酸化水素1滴を加えたと、分配比はセリウムIII価の曲線Iに近づく。即ち曲線IIはセリウムの高原子価の化学種であることを示す。

3. III, IV, VおよびVI価アクトイドイオンの比較

HDEHP(ドデカン希釈) 溶媒抽出において、実験的に solvent dependence を求めると、log-logグラフ上でIII, IV, VおよびVI価のアクトイドイオンはそれぞれ3, 4, 1および2の勾配を示す。これは次式の  $n$  に対応する。

$$K_d = \frac{K}{[H^+]^n} [HDEHP]^n \quad (K, \text{const.})$$

$$= a [HDEHP]^n \quad ([H^+] \text{ が一定の場合})$$

したがって分子図の曲線IIのセリウムの化学種はVI価のアクトイドイオンの化学種に類似する。(第4図)上の式から  $\log a$  を計算し、価数ごとの原子番号順にその大きさを比較すると、III, IV, 価は増加し、VI価は減少する。同様に分子図の曲線IIの  $K_d$  値からセリウムについて求めると、VI価の線上にのることがわかった。

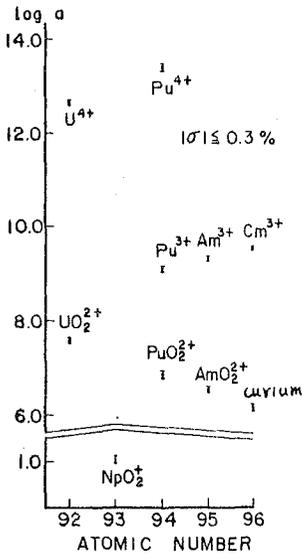


Fig. 4 Log a vs. atomic number

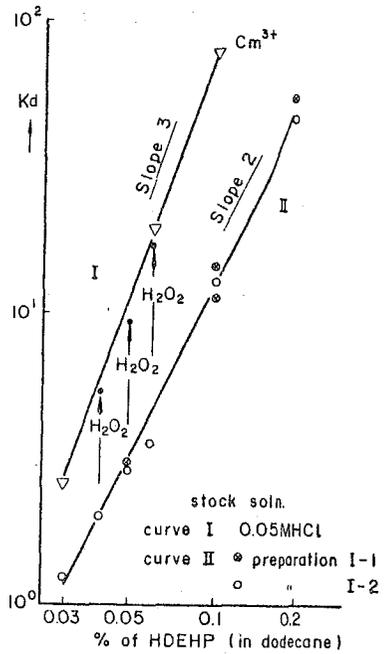


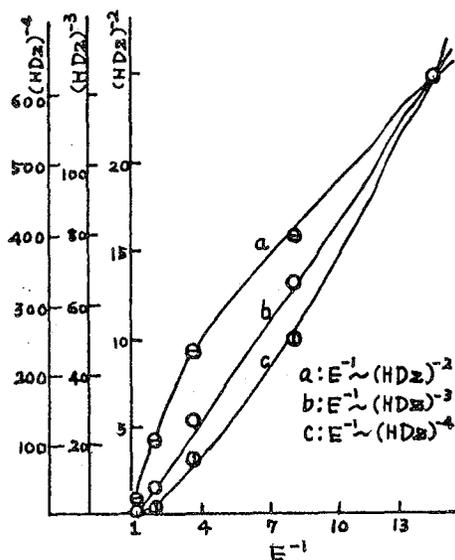
Fig. 3 Solvent dependency of extraction of  $Cm^{3+}$  and high valent curium into dodecane soln. of HDEHP from aqueous 0.2M  $NH_4ClO_4$  (pH=3.0±0.05)

4 考察

前回は酢酸緩衝溶液中でセリウムIII価のオゾン酸化-吸着を繰返し、化学種をそろえた。陰イオン交換体への吸着の状態で  $Cm(VI)$  の存在を知ったが、吸着された  $Cm(VI)$  は酢酸錯イオンであり、挙動は複雑である。今回は水溶液中で過硫酸 ( $Ag^+$ ) あるいはオゾンの二種の酸化剤を使って酸化し、過塩素酸アンモン溶液からHDEHP有機溶媒相に抽出した。前回の酢酸錯イオンと異って、陽イオンとして抽出されたセリウムは他のVI価のアクトイドイオンの挙動に非常によく似ているので、この結果から  $Cm(VI)$  が水中で存在することがわかる。前回および今回の実験から若手状態および酸化剤が異なっても、高原子価のセリウムが存在し、その挙動はVI価のアクトイドイオンの挙動と合わせて類似していることから  $Cm(VI)$  が存在することが確認できた。



ジチゾン濃度 (HDz)	$E^{-1}$	$(HDz)^{-2}$	$(HDz)^{-3}$	$(HDz)^{-4}$
1	1.13	1	1	1
$\frac{1}{2}$	1.90	4	8	16
$\frac{1}{3}$	3.68	9	27	81
$\frac{1}{4}$	8.37	16	64	256
$\frac{1}{5}$	14.6	25	125	625



ジチゾン残基の $n$ が結合していることがわかる。これと同様にして種々のpHにおいて求めた各錯体の形( $n$ の数)はつぎの通りである。

ポロニウムはpH=1~3で $n=2$ , pH=4~10で $n=1$ となることがわかった。酸性における結果は既にT. Ishimori氏によって得られた $\% HNO_3$  酸性溶液についての結果とよく一致しているが、アルカリ性の部分では $n \leq 1$ となることがしばしばあり、かなり再現性が悪い。

ビスマスについてはpH=1~10の全領域にわたって $n=3$ という結果が得られた。

[考察] トレーサー・スケールの錯体の抽出を取り扱っているのが不純物の影響が極めて大きく、しばしば再現性不良という結果が見られた。またジチゾンにはケト型、エノール型が知られ、ビスマス錯塩についても(マクロ), アルカリ性でエノール型が報告されているが、本研究で得られた結果は常に $BiDz_3$ でエノール型は認められなかった。これは別にspectrophotometerを用いておこなった(マクロ) molar ratio method による結果とも一致している。ポロニウムについては酸性, アルカリ性でそれぞれ2価および1価を算定しなければならないが, 加水分解の各段階におけるポロニウムイオン $PoO^{2+}$ をpH=1~3の部分に, またpH>4の部分で例えば $PoO(OH)^+$ または $Po(OH)_3^+$ のようないオン種の存在を予想することもできる。

研究の出発点となったpHによる抽出率の変化(しかもポロニウムとビスマスのその様子は極めて類似している——中性付近に極小を示す)であったが, 結果は著しく異なったものとなった。

(静岡大放射研) 神原富尚 ○ 柏平伸幸 小笠原暢久

目的；フェロシアン化亜鉛の沈殿は、F.P.からの放射性セシウムの捕集剤としてよく知られている。塩酸溶液中で生成したフェロシアン化亜鉛の沈殿に随伴してくる放射性アンチモン( $^{124}\text{Sb}$ )の量は、アンチモンの原子価(3価および5価)によって差異のあることがわかった。そこで、塩酸濃度の変化、沈殿剤の量、割合の変化、および試料の比放射能の変化等が、これら放射性アンチモンの共沈現象に対する影響を検討し、放射性アンチモンの化学形との関連を考察した。

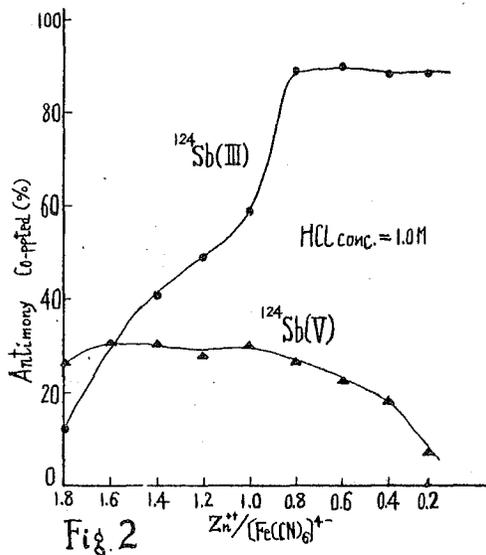
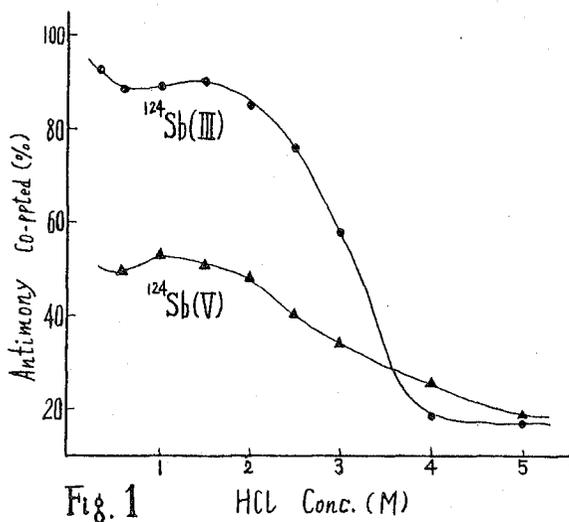
実験：(1) 試薬および放射性試料；亜鉛溶液は、特級試薬硝酸亜鉛を水に溶かして約0.5M溶液をつくり、ポーラログラフ法ないしは重量法により、その濃度を決定した。フェロシアン化カリウムの溶液は、特級試薬を用い、約0.5M溶液とし、亜鉛の標準溶液による滴定法によって濃度を決めた。また、放射性アンチモンは、Radiochemical Centre(英)から輸入した、化学形が $\text{SbCl}_3$ の塩酸溶液。 $^{124}\text{Sb}$ (Processed Unit)を用いた。この溶液の一部を使用にあたっては、二酸化イオウで完全に還元し3価の試料とし、他の一部を過酸化水素で酸化して5価の試料とした。その他の試薬は、すべて特級試薬を使用した。

(2) 実験法；亜鉛および放射性アンチモンの試料を含む溶液の塩酸濃度を適当に調整した後、一定量のフェロシアン化カリウム溶液を加えて沈殿を生成させた。すなわち、0.45M硝酸亜鉛5mlに放射性アンチモン溶液1mlを加え、塩酸および水を加えて全量を10mlとした後に、0.5Mフェロシアン化カリウム溶液5mlを加えた。生成した沈殿は遠心分離後、沈殿を水酸化ナトリウムで溶解し、上澄液とともに井戸型シンチレーションカウンターで放射能を測定した。両者の計数値からフェロシアン化亜鉛に共沈した放射性アンチモンの百分率を計算した。

結果：(1) 塩酸濃度を0.3~5.0Mのほんいにわたり種々に変えた試料溶液から生成したフェロシアン化亜鉛の沈殿に共沈してくる $^{124}\text{Sb}$ の量と百分率で求めた関係はFig.1に示す通りである。 $^{124}\text{Sb(III)}$ では、低塩酸濃度では、約90%以上のアンチモンが共沈してくるが4M以上の溶液では共沈量は僅少になっている。一方 $^{124}\text{Sb(V)}$ では、3価の場合と同様な傾向を示すが、共沈量はほるかに少なくなっている。

(2) 1M塩酸溶液において、亜鉛イオンとフェロシアン化イオンとの濃度比( $\text{Zn}^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )を1.8~0.2まで変化させて共沈してくるアンチモンの量をしらべた。その結果、Fig.2に示すように $^{124}\text{Sb(III)}$ では、 $\text{Zn}^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の比が1以下では急に共沈量が増えるのに反して、 $^{124}\text{Sb(V)}$ では、沈殿剤の当量比に反比例なく共沈量は殆んど一定で、両者の比が1以下においてはむしろ減少している。

以上の結果から、3価のアンチモンは、大体4M以下の塩酸溶液中では主成分とされているオキシアンチモンイオン( $*SbO^+$ )が陽イオンとしてフェロシアン化亜鉛の沈殿に共沈されるものと思われる。他方、5価のアンチモンでは、塩酸濃度の低くなるにつれて、塩化アンチモン錯イオンが加水分解して生成した $*Sb(OH)_5Cl^-$ ,  $*Sb(OH)_4Cl_2^-$ ,  $*Sb(OH)_3Cl_3^-$ 等のより加水分解の進んだ化学形のものも、沈殿によく共沈されることを知った。



(静大放射化学研) 神原富尚 O長谷川園考 鈴木啓子 古橋弘子

目的:  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の硫酸溶液中における安定性と自己放射線効果をしらべたために  $^{59}\text{Fe}(\text{III})$  を亜鉛アマルガム法により還元し, 得られた  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  から  $^{59}\text{Fe}(\text{III})$  の変化機構は水溶液中の水酸基および塩素イオンを媒体とする放射線誘発電子授受の交換反応であることを前回<sup>1)</sup>において報告した。

今回においては  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の硫酸溶液中での放置温度および比放射能濃度の影響について反応速度論的に検討した。

実験:  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  と  $^{59}\text{Fe}(\text{III})$  の分離法は  $\alpha\alpha'$ ジピリジルによる R. W. Dodson の方法<sup>2)</sup>によるとともにシンチレーションカウンターを用いて測定した。そして得られた  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  は各比放射能濃度および各硫酸濃度を変えたものについて, 黒紙で包装された試料ビン中に入れ恒温水槽中で  $15^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  および  $50^\circ\text{C}$  に各々調節された水中に放置し, 一定時間ごとにとりだし, それぞれの残存  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の百分率をしらべた。

結果: 比放射能濃度の影響

温度を  $25^\circ\text{C}$ , 試料中の硫酸濃度を  $0.1\text{N}$  および  $0.8\text{N}$  と一定とし, 比放射能濃度を  $2.40 \times 10^{-3} \sim 1.48 \times 10^{-1} \text{ m}\mu\text{c/r/ml}$  の間にわたり変化させて調整し, それぞれを全容  $100\text{ml}$  とし, 放置時間と  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の残存百分率との関係を探るとともに硫酸濃度  $0.1\text{N}$  および  $0.8\text{N}$  中の各比放射能濃度と half-time との関係を図. 1 に示したものでいづれの硫酸濃度の場合においても, 両者は両対数グラフ上で直線関係が成立する。比放射能濃度が濃くなるに従って  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の生成速度が速くなることがわかった。比放射能濃度 (C) と half-time ( $t_{1/2}$ ) との関係は硫酸濃度  $0.1\text{N}$  および  $0.8\text{N}$  のときは次の式に表わされる。

$$(t_{1/2})_{0.1\text{N}} = -(5.3 \times 10^3)C + 155 \quad (t_{1/2})_{0.8\text{N}} = -(17 \times 10^3)C + 207$$

これらのことから硫酸濃度  $0.8\text{N}$  のときは  $0.1\text{N}$  に比べ  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の生成速度は数倍程度であることがわかった。

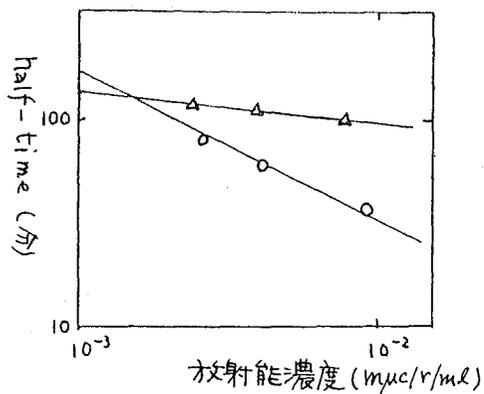
この結果から考察すれば図. 1 より  $1.4 \times 10^{-3} \text{ m}\mu\text{c/r/ml}$  以上の比放射能濃度における  $0.8\text{N}$  の反応速度定数は  $0.1\text{N}$  のそれよりも速く, また  $1.4 \times 10^{-3} \text{ m}\mu\text{c/r/ml}$  以下の比放射能濃度においては逆の結果になることは, それぞれのイオン種・化学形および水素イオン濃度に支配されると予想される。

放置温度の影響

$^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の硫酸溶液中の放置温度, [絶対温度: T (K)] の逆数と half-time の対数との関係を図示すると図. 2 のように直線関係が得られ, これより  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$  の自己酸化反応の活性化エネルギーは約  $26 \text{ Kcal/mol}$  になった。この高い活性化エネルギーを示した

ことについて考察とあつた。

図. 1

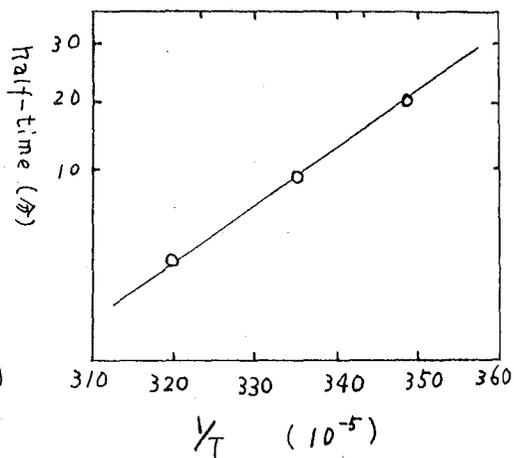


O: 0.8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Δ: 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

t = 25°C

図. 2



文献

- 1) T. Kambara and K. Hasegawa: Radioisotopes: 13, No. 6 (1964)
- 2) J. J. Silverman and R. W. Dodson: J. phys. Chem., 56, 846 (1952)

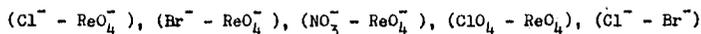
Determination of Some Thermodynamic Quantities for the Distribution of Ions  
Between Organic Solutions of Alkylammonium Salts and Aqueous  
Electrolyte Solutions by Using Radioisotopes

(M.I.T., Centro Studi Nuclari Casaccia, JAERI)

G. Seibona, J. Byrum, K. Kimura, J. Irvine

In this work radioactive isotopes have been used to determine the sign and magnitude of the heats and the free energies of the ion distribution between aqueous electrolyte solutions and benzene solutions of tetraheptylammonium salts.

The following couples,



have been studied.

The distribution experiments have been performed using radioactive  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{Br}^-$  ions as tracer. The tetraheptylammonium salt has been used under the form of chloride, nitrate and perchlorate salt.

The distribution of  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{Br}^-$  ions between the two phases has been studied as function of the aqueous electrolyte and ammonium salt concentration to test in what experimental condition the distribution can be described by the reaction



From these measurements the free energies of the ion distribution process, for the previous couples, have been calculated.

The dependence of the  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{Br}^-$  distribution between the two phases on the temperature has been studied to determine the heat of the ion distribution process. From the heats and free energies of the ion distribution between two phases, the sign and magnitude of the changes in entropy have been calculated. A model based on the ion pair formation in the organic phase and on the hydration-dehydration of ions in the aqueous phase has been described to discuss the experimental results.

(東工大原子炉研) 垣花秀武 ○高橋紀美子

目的：同位体分離において、イオン交換法や溶媒抽出法は未開拓ではあるが将来性のある分野である。演者らはこれらの方法による結果と解明し、更に理想的な反応系を見出すために理論的考察を行なった。本報では、従来の理論と更に一般化し、同位体(A, B)について、次のような3種の化学種を含む系について分離係数を理論的に算定することとを目的とした。

○水1相と水2相の両相に存在する化学種  $AX_n W_{ln} V_{mn} (BX_n W_{ln} V_{mn})$

○水1相のみに存在する化学種  $AX_m F_t W_{ln}^t V_{mn}^t (BX_m F_t W_{ln}^t V_{mn}^t)$

○水2相のみに存在する化学種  $AX_n Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o (BX_n Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o)$

理論：同位体イオン  $A^{n+}$ ,  $B^{n+}$  は水1相で配位子Xと段階的な錯形成反応を行ない、 $AX_n W_{ln} V_{mn} (BX_n W_{ln} V_{mn})$ の錯種を形成する(W, Vは水分子および溶媒分子、 $l_n, m_n$ は水和数および溶媒和数をあらわす)。これらの化学種はそれぞれ、水1相にのみ存在する配位子Fと更に段階的な錯形成反応を行ない、 $AX_m F_t W_{ln}^t V_{mn}^t (BX_m F_t W_{ln}^t V_{mn}^t)$ を形成する。水2相には、水1相より移動した化学種  $AX_{z-p} W_{ln}^o V_{mn}^o (BX_{z-p} W_{ln}^o V_{mn}^o)$  と  $AX_{z+p} W_{ln}^o V_{mn}^o (BX_{z+p} W_{ln}^o V_{mn}^o)$ 、および、これらの水2相にのみ存在する配位子Yと段階的な錯形成反応を行ない形成した化学種  $AX_{z-p} Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o (BX_{z-p} Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o)$  と  $AX_{z+p} Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o (BX_{z+p} Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o)$  が存在する。これらの化学種間の反応により、分離係数は次のように定義される。

$$\begin{aligned} \ln S_A^B &= \ln {}^B K_z - \ln \left\{ 1 + \sum_{n=0}^{z-1} \sum_{t=0}^n \frac{[AX_m F_t W_{ln}^t V_{mn}^t]}{a} \left( \prod_{n=1}^z K_m^{-1} \cdot \prod_{t=1}^n K_{nt}^{-1} - 1 \right) \right. \\ &+ \left. \sum_{n=z}^{\infty} \sum_{t=0}^n \frac{[AX_m F_t W_{ln}^t V_{mn}^t]}{a} \left( \prod_{n=1}^z K_m^{-1} \cdot \prod_{t=1}^n K_{nt}^{-1} - 1 \right) \right\} \\ &+ \ln \left\{ 1 + \sum_{p=0}^z \sum_{o=0}^p \frac{[AX_{z-p} Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o]}{\bar{a}} \left( \prod_{z-p+1}^z \bar{K}_m \cdot \prod_{o=1}^p \bar{K}_{(z-p)o}^{-1} - 1 \right) \right. \\ &+ \left. \sum_{p=1}^z \sum_{o=0}^p \frac{[AX_{z+p} Y_o W_{ln}^o V_{mn}^o]}{\bar{a}} \left( \prod_{z+1}^z \bar{K}_m^{-1} \cdot \prod_{o=1}^p \bar{K}_{(z+p)o}^{-1} - 1 \right) \right\} \quad (1) \end{aligned}$$

ここで、 $a$  および  $\bar{a}$  は水1相および水2相の全Aの濃度をあらわす。また、

$${}^B K_z = \frac{[AX_z W_{lz}^o V_{mz}^o][BX_z W_{lz}^o V_{mz}^o]}{[BX_z W_{lz}^o V_{mz}^o][AX_z W_{lz}^o V_{mz}^o]} \quad (2)$$

$$K_m = \frac{[BX_{n-1} W_{ln-1}^o V_{mn-1}^o][AX_n W_{ln}^o V_{mn}^o]}{[AX_{n-1} W_{ln-1}^o V_{mn-1}^o][BX_n W_{ln}^o V_{mn}^o]} \quad (3)$$

$$K_{mt} = \frac{[BX_m F_{t-1} W_{ln}^{t-1} V_{m,t-1}] \cdot [AX_m F_t W_{ln}^t V_{m,t}]}{[AX_m F_{t-1} W_{ln}^{t-1} V_{m,t-1}] \cdot [BX_m F_t W_{ln}^t V_{m,t}]} \quad (4)$$

$$\bar{K}_m = \frac{[BX_{m-1} W_{ln}^0 V_{m-1}] \cdot [AX_m W_{ln}^0 V_{m,0}]}{[AX_{m-1} W_{ln}^0 V_{m-1}] \cdot [BX_m W_{ln}^0 V_{m,0}]} \quad (5)$$

$$\bar{K}_m = \frac{[BX_m Y_0 W_{ln}^{0-1} V_{m,0-1}] \cdot [AX_m Y_0 W_{ln}^0 V_{m,0}]}{[AX_m Y_0-1 W_{ln}^{0-1} V_{m,0-1}] \cdot [BX_m Y_0 W_{ln}^0 V_{m,0}]} \quad (6)$$

$$\prod K = 1 \quad (7)$$

${}^B K_2$  は 2 相間の純粋な物理的・同位体効果ばかりではなく、2 相間分配による脱水和、脱炭酸による効果を含む。便宜的に、 ${}^B K_2 = 1 + \epsilon_t$  (8)

とおく。 $S_A^B$  と  ${}^B K_2$  の差が化学的・同位体効果とみられる。

$$\ln S_A^B = \ln {}^B K_2 + \epsilon_c \quad (9)$$

で表わされる。 $\epsilon_c$  は 1 相での化学反応による同位体効果  $\Delta_c$  と 2 相での化学反応による同位体効果  $\bar{\Delta}_c$  に分けられる。

$$\epsilon_c = -\ln(1 + \Delta_c) + \ln(1 + \bar{\Delta}_c) \quad (10)$$

分離係数は式であらわされる。

$$\ln S_A^B \triangleq S_A^B - 1 = \epsilon_c - \Delta_c + \bar{\Delta}_c \quad (11)$$

考察：従来行われていた液相-気相間の分離法(蒸発、蒸留、昇華など)は上式から明らかのように、物理的・同位体効果  $\epsilon_c$  のみを利用する分離法である。1 相(液相)に適当な物質を添加して、その化学的・同位体効果( $\Delta_c$ )を加えることが可能である。その際、2 相では通常、化学反応は起らない( $\bar{\Delta}_c = 0$ )のど、分離係数としては、(11)式から

$$\ln S_A^B = \epsilon_c - \Delta_c \quad (12) \text{ となる。}$$

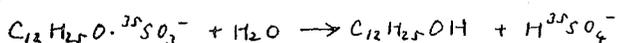
液-液、または、液-固相間の分離では、両相で化学変化が生じ、(11)式から見られるように、 $\Delta_c$  と  $\bar{\Delta}_c$  は反対符号のため相殺される可能性が大きい。しかし、1 相と 2 相で異なる化学反応が起るような系をえらべば、相乗的效果を示す可能性を持つ。たとえば、1 相で錯形成反応、2 相で酸塩基置換反応と組み合わせる場合には大きい効果のえられ可能性がある。たとえば、イオン交換体、有機溶媒などの反応性を持つ吸着体を用いた液-液反応、固-液反応により、1 相と 2 相の錯体の種類および濃度を大きくすれば、分離係数に与える影響を大きくする事が出来る。

— 水溶液中におけるドデシル硫酸ナトリウムの非常に小さい加水分解速度の測定 —

(都立大理) 村松三男, 井上満男, 佐々木恒孝

緒言: われわれの周囲には長時間にわたって極めて徐々におこる反応が数多くあるが、測定方法の困難のため、従来、あまり研究されていなかった。元来、このような『極めて小さい反応』の速度を測るには精密な実験を要求する『大量の反応原系例における微小減少量』を測定するよりも、鋭敏な感度を要求する『生成系における0からの微小増加量』を測定する方が正確な値が得やすい。このためにはラジオアイソトープの利用が適切である。にもかかわらず、極めて小さい化学反応を極微の反応生成量で求めた例は非常に少なく、Libbyら(1957)によるアラニン- $^{14}\text{C}$ の常温における熱分解、その他、一、二、を数えるのみである。

洗剤の1種であるドデシル硫酸ナトリウム(以下SDS)は、その結晶を空气中に長時間放置すると少しづつドデカノールの臭いがしたり、その合成中にあやまって反応物を強酸性にすると収率がいちごらしく低下することから、長時間の内に水と反応してドデカノールと硫酸になるらしいといわれていた。しかしながら、その『極めて小さい』反応速度のために、その定量的研究報告はほとんどない。あづかにMotsavageおよびKostenbauder(1963)による報告があるが、彼らは、大量のSDSの微量減少量を比色法で測っているため、非常に強酸性、かつ高温という反応を促進する条件下にもかかわらず、実験誤差が非常に大きいため、あいまいな結論しか得られていない。われわれは、 $^{35}\text{S}$ で標識したSDS- $^{35}\text{S}$ を用い



の反応で生成する $\text{H}^{35}\text{SO}_4^-$ をBa塩として分離し、その放射能測定から上記反応の速度を測定したので、その結果を報告する。

実験方法  $^{35}\text{S}$ 標識SDSは、純ドデカノールと $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ を用いて、常法により合成した。この標識SDSの中に混入する未反応の $^{35}\text{SO}_4^-$ が、たとえ微量であっても、もし比較射能が高くと実験結果をみだす恐れがあるので、合成したSDS- $^{35}\text{S}$ は非放射性的硫酸ナトリウムのエタノール溶液にしから再結晶してとり出すことにより、その放射化学的純度を高めた。この同位体希釈法による精製を4回くり返したのち、最後にブタノール抽出で純粋にした。比較射能は約250 mc/molで、とくに記さない限り、実験にはこれをそのまま用いた。その他の試薬も充分精製して用いた。

このSDS- $^{35}\text{S}$ を所定の濃度およびpHの水溶液とし、その一定量をアルミニウム箔で包んだ(光を遮断するため)共検付フラスコに入れ、所定濃度の恒温槽中に設置した。1~2日おきにこの液の一定量を取り出し、一定量の非放射性的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を担体として加えたの

ち、 $BaCl_2$  を加えて  $Ba^{35}SO_4$  を沈澱させ、濾過、洗練ののち、その放射能を測った。これらの担体や沈澱剤を加えたとき、 $Ba^{35}SO_4$  は沈澱するが、 $Ba(DS-^{35}S)_2$  は沈澱をなさず、 $Ba^{35}SO_4$  の中に  $Ba(DS-^{35}S)_2$  が共沈して混入するので、その共沈量が一定（訂数率にして約 400 cpm）になるような条件下で沈澱反応を行わせた。この訂数値を  $Ba^{35}SO_4$  の不かけの訂数値から差引いたものを真の訂数値として標準試料の示す値と比較して、生成した  $HSO_4^-$  の量を求めた。

実験結果 pH 1.01 のとき生成する  $SO_4^{--}$  の量を経過時間に対してプロットすると、

Fig. 1 のようになる。各直線の勾配から、それぞれ水についての反応速度を求め、SDS 初濃度との関係をしらべると反応はほぼ 2 次反応であることが知られた。このことは、ほかの pH についてもほぼ成立する。

同様な実験を pH の影響としてしらべると、pH の増大とともに反応速度はおそくなることが知られた。一例として、SDS 初濃度  $1 \times 10^{-3}$  mol/l のさいの反応速度を反応の半減期（2 次反応であるから初濃度で変る）であらわすと、各 pH の値に対して、Table 1 の結果が得られる。

TABLE I. EFFECT OF SOLUTION pH UPON THE HALF-LIFE OF HYDROLYSIS REACTION

Solution pH	Initial concentration of SDS, $1 \times 10^{-3}$ mol/l.			
	0.98	1.90	2.72	4.01
Half-life, days	179	730	2,130	7,150

これから反応速度の濃度、および pH 依存性から反応速度式を求めると、一応、次の式が得られる。

$$-\frac{d[SDS]}{dt} = k [H^+]^{0.6} [SDS]^{1.6-1.9}$$

ここに、 $[SDS]$  は時間  $t$  における SDS の液中残存濃度、 $[H^+]$  は水素イオン濃度、 $k$  は速度定数である。この式の意味を更に検討するために、反応速度におよぼす各種の因子、例えば radiation damage, wall effect, あるいは光の影響などを調べた。

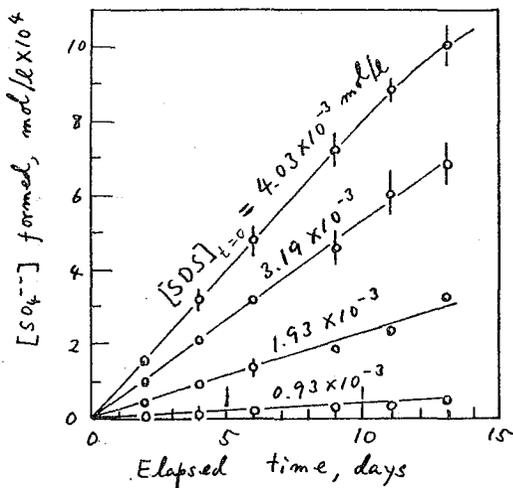


Fig. 1. Time-dependence of  $SO_4^{--}$  formed by hydrolysis of SDS in solution of pH 1.01 at 40 °C

Each point expresses the average from two independent experiments.

アセトニウム硝酸ナトリウム溶液による分配係数  $K_d$ 

(武蔵工大原研) 凡山芳明

目的：金属イオンの分配係数の差は塩酸溶液の場合より、水で溶解する有機溶媒と塩酸を加えるもののほうが大きいことが知られており、有機溶媒としてアセトン、アルコール等を使用して金属イオンの分配を調べた報告はすでによく知られている。そこで硝酸ナトリウムの場合、溶解液のいろいろな有機溶媒を加えたときの分離効果について検討を試みた。また今回は  $\text{NO}_3$  樹脂の溶解液として種々の濃度の硝酸ナトリウム溶液にアセトンを加えたものについて検討した。

実験：イオン交換樹脂は市販のガイキイオン交換樹脂 SA#100, d 形を使用した。この樹脂の交換容量は風乾樹脂について測定し、その水分は別に  $110^\circ\text{C}$  で恒量となるまで乾燥して算出した。この樹脂  $3.20 \text{ mg/g}$  ( $110^\circ\text{C}$  乾燥) が得られた。硝酸ナトリウム、アセトンは市販の精製品を用いた。放射性トレーサー  $^{18}\text{F}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{131}\text{I}$  は下記の方法で製造し、その一部を用いた。また放射能の測定はイオンシンガー IV ナンネル・システムロトメーターによる。

$^{18}\text{F}$ ：水酸化ナトリウム ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 約  $200 \text{ mg}$  を TRIGA-II 型原子炉の気送管にて 30 分照射し、蒸留水で溶解してガラス瓶形イオン交換樹脂に吸着した。無担体

$^{82}\text{Br}$ ：臭化チオモニウム約  $10 \text{ mg}$  を TRIGA-II 型原子炉の回転試料棚にて 10 時間照射。

$^{131}\text{I}$ ：金属テルル粉末約  $200 \text{ mg}$  を回転試料棚にて 40 時間照射し、 $2 \text{ N}$  塩酸で溶解後  $^{131}\text{I}$  を四塩化炭素にて抽出し、その  $0.1 \text{ N}$  水酸化ナトリウム溶液にて逐抽出。無担体分配係数  $K_d$  の測定はバッチ法によりおこなった。樹脂は約  $0.5 \text{ g}$  の  $100 \sim 200 \mu$  シ、 $\text{NO}_3$  形風乾樹脂を、溶液は  $9 \text{ ml}$  の所定の硝酸ナトリウム濃度 ( $\text{PH} 10$ ) と  $1 \text{ ml}$  の同じ硝酸ナトリウム濃度の  $^{18}\text{F}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{131}\text{I}$  等を含有する溶液の  $1 \text{ ml}$  とした。これを共栓の三角フラスコに入れ、ガラス瓶の 2 時間放置後上澄み液を  $1 \text{ ml}$  ピペットによりポリエチレンの樽に入れ、システムロトメーターにより放射能の測定をおこなった。

結果：Fig. 1, 2, 3, 4 の実験結果を示す。Fig. 1 のように  $\text{K}$  フッ素、臭素、ヨウ素の分配係数は硝酸ナトリウム溶液の濃度が増加するにつれて減少を示しており、また元素相互間においては  $\text{I} > \text{Br} > \text{F}$  の順になっている。また硝酸ナトリウムとアセトンを加えた場合、低濃度溶液においてはアセトンの割合が増加すると分配係数は変化を示している。

Fig. 1 砒素, 臭素, ヨウ素の分配係数

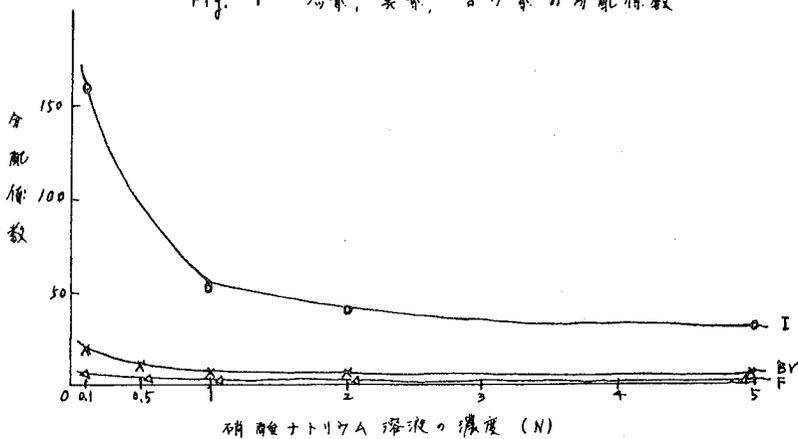


Fig. 2 砒素の分配係数

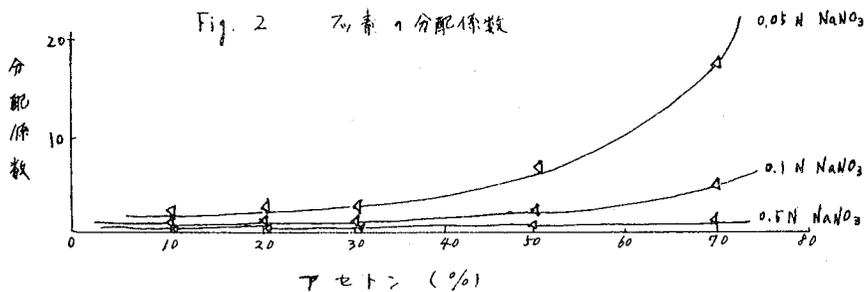


Fig. 3 臭素の分配係数

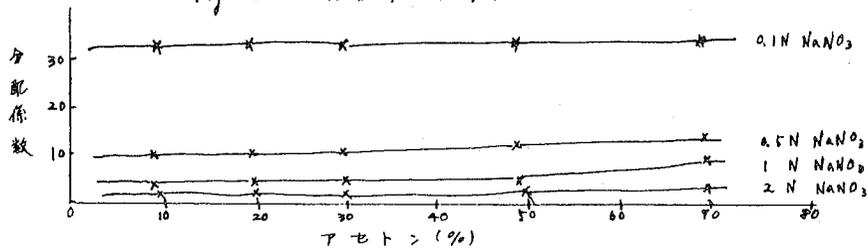
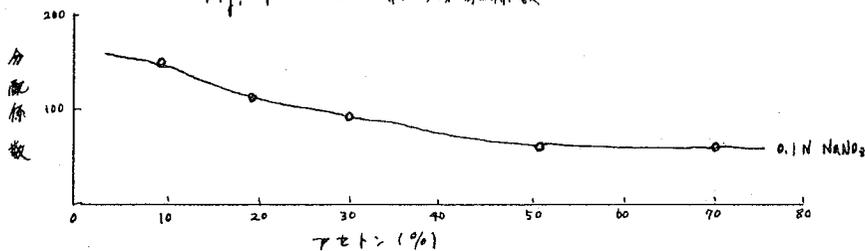


Fig. 4 ヨウ素の分配係数



(東京理大理) 関根達也 ○ 湯田文氏 榎 清彦

(東大理) 山崎 和

気相中のラドンの水溶液中への溶解は、温泉水の研究などに関連して古くから研究されており、この溶解度が水相中に共存する塩類によって減少することも知られている。いっぽう気相中のラドン種々の有機溶媒への分配も測定されており、その溶解度が水への溶解度より倍はるかに高いことも知られている。最近これらの知見にもとづき、湯田、野口、村上是水溶液中のラドンと有機溶媒で抽出して、液状シンチレーターで直接定量する方法を報告し、また渡口、小沼、戸村、黒田は核分裂生成物中のセシオンと溶媒抽出分離する方法を提案している。本報告は二相間分配現象の基礎的な研究の一つとして、ラドン二相間分配比と溶媒の種類、水溶液の性質との関係の研究したものである。

実験：実験は25°Cの恒温室で行なった。ガラスびん中の硝酸ラジウム水溶液に有機溶媒を加えて数日間放置してから、二相を振とうしてラドンと有機溶媒中に抽出し、ビベットで有機相を取り出す。この有機相を一度等量の水で洗ってからトレーサー溶液とする。20 mlの遠沈管に水溶液とトレーサーの有機溶媒を加え、回転式攪拌機(20rpm)で一時間にわたって二相を混合してから遠心分離する。両相を注意深くビベットで取り出し、共栓付ガラス管に移す。これら試料はラドンと放射性娘核種の放射平衡に達するようにそのまゝ約1週間放置し、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。以上の操作においては、ラドンが気相中に分配するのを避けるため、試料液体は容器中にはほぼいっぱいになるように満してある。

結果：第一表には水といろいろな有機溶媒との間のラドン分配比を示した。又ラドン

第一表 種々の溶媒と水との間のラドン分配比 25°C

溶媒	$K_D^a$	$\epsilon$	溶媒	$K_D$	$\epsilon$
シクロヘキサン	81	2.05	モノクロロベンゼン	56	5.44
n-ヘキサン	80	1.87	エチルモノベンゼン	39	5.4
四塩化炭素	59	2.24	ニトロベンゼン	21	36.1
クロロホルム	56	2.85	メチルイソブチル(114)	37	12.1
ブromoホルム	39	2.73	メチルイソブチル(114)	33	—
ベンゼン	55	2.28	ニトロエタン	11	37.4
トルエン	56	1.99	ニトロエタン	20	32.0
キシレン	54	2.58	ニトロプロパン	29	—
o-ジクロロベンゼン	50	7.47			
$K_D = (R_n)_{org} / (R_n)_{aq}$					

第二表  $CCl_4$  と塩類飽和溶液間のラドン分配比

塩類	D	$D/D_0^*$	水の流量	溶解度
$KNO_3$	102.9	1.85	0.9248	33.2
$K_2Cr_2O_7$	76.0	1.29	0.9800	14.9
NaCl	322.5	5.57	0.7528	36.0
KCl	202.9	3.54	0.8426	31.0
$Mg(NO_3)_2$	237.1	4.05	0.6286	73.9
$MgCl_2$	741.0	12.66	0.3300	65.0
$SrCl_2$	523.3	7.89	0.7083	63.8(20%)
$BaCl_2$	172.6	2.35		44.6(20%)
$CaCl_2$	172.8	2.03		47.5(20%)
$D_0$ は $CCl_4-H_2O$ 系におけるラドンの分配比で5.9である				

の分配比に水相中の溶質がどのように影響するかを次のように調べた。

(i) 塩類飽和溶液

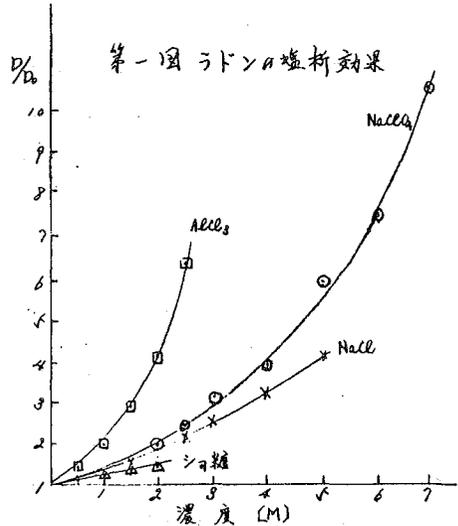
9種類の水溶性飽和溶液と  $\text{CCl}_4$  との間ラドン分配比を測定した結果を第二表に示す。

(ii)  $\text{CCl}_4$  と種々の濃度の水溶液との間ラドン分配

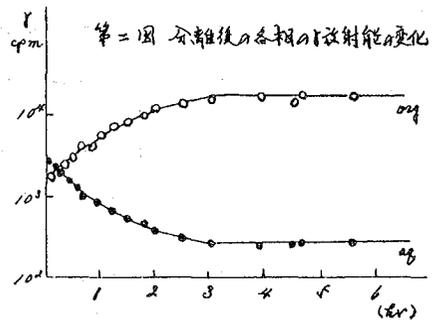
非電解質としてショ糖、電解質として  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  を選り、 $\text{CCl}_4$  とこれらの溶液との間ラドン分配を測定した。結果は第三表、第一図に示す。

濃度	% $\text{NaClO}_4$	% $\text{NaCl}$	% $\text{AlCl}_3$	% ショ糖
0.5 M	1.21	1.14	1.44	1.07
1.0 M	1.32	1.23	1.99	1.30
1.5 M	1.86	1.56	2.93	1.44
2.0 M	1.97	1.86	4.14	1.70
2.5 M	2.43	2.27	6.47	
3.0 M	3.10	2.73		
4.0 M	4.00	3.24		
5.0 M	4.99	4.14		
6.0 M	7.43			
7.0 M	10.71			

D<sub>0</sub> は第二表と同じ、濃度は容量モル濃度



考察: (1)  $\gamma$ 線測定によるラドンの定量 ラドン自身の $\gamma$ 放射能による測定は困難であるが、ラドンがその娘核種と放射平衡になることによって娘核種の $\gamma$ 線によるラドンの定量が可能である。ラドンと二相間分配させたとき、系内の娘核種  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Tl}$  は殆んど水相に分配する(10), 分離した水相には水相中に存在するラドンとの放射平衡量の数十倍の娘核種が集まり、完全な平衡に達するまでには6時間放置して待つ必要はない。第二図には二相を分離した後各相の $\gamma$ 放射能の変化と時間との関係を示す。



(2) 分配比と有機溶媒 第一表の結果から次のことが結論される。(1) 一般に溶媒の極性が大きい程分配比は小さい。(2) 塩素化合物はその臭素同族体より分配比が大である。(3) 水に溶けやすい溶媒程一般に分配比は小さい。

(3) 塩析効果 第二表、第三表からわかることは水相中に溶質が存在するとラドンの分配比は著しく増大する。この塩析効果は同じ容量モル濃度では  $\text{AlCl}_3 > \text{NaClO}_4 > \text{NaCl} > \text{ショ糖}$  の順で大きい。

(東大理\*, 立教大原研\*\*) 浜口博\* 戸村健児\* の小沼直樹\* 小寺厚\*

目的：著者は先にウラン核分裂生成物中より放射性キセノン核種 ( $Xe^{133}$ ,  $Xe^{135}$ ,  $Xe^{137}$ ,  $Xe^{138}$ ) を四塩化炭素相に直接抽出分離しうることを報告した (日本化学会第17年会)。引き続き今回は、各種有機溶媒への放射性キセノン核種 ( $Xe^{135}$ ) の抽出につき検討した。まず各種有機溶媒相ならびに水相よりのキセノンの揮散速度を求めて溶媒の物理定数との比較検討を行ない、次いで有機溶媒相と水相との間のキセノンの分配定数を測定した。

実験：約 50mg の  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を立教大原研 Triga II 型炉 (中性子束  $5 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/sec) で 2 時間照射する。ヨウ素担体 20mg を添加し、酸化還元系を用いる四塩化炭素抽出法によって核分裂生成物中よりヨウ素 (主として  $I^{133}$ ,  $I^{135}$ ) を分離精製して、数滴の 1M  $NaHSO_3$  と含む水溶液 250 ml 中にヨウ素を一晩貯蔵し、キセノンの溶媒抽出実験の Stock Solution とした。25 ml 口径付試験管にこの Stock Solution 10 ml, 水 2 ml, 有機溶媒 12 ml を加えて 1 分同振盪後、有機溶媒相 10 ml をポリエチレン瓶に採取し、3 in. x 3 in. NaI (Tl) 結晶上に置き、TMC 400 チャンネル波高分析器で 0.25 MeV ( $Xe^{135}$ , 半減期 9.1 日) の  $\gamma$  ピークの面積を一定時間毎に測定してキセノンの有機溶媒からの揮散速度を求めた。次いで分配定数を求めるために、キセノンを含む有機溶媒 12 ml と水 12 ml と同じの器で 1 分同振盪し、有機相および水相各 10 ml をポリエチレン瓶に移し、水より比重大なる有機溶媒についてはキセノンの揮散を妨ぐため水で溶媒相をふくみ、また水より比重小の有機溶媒についてはそのまま速やかに放射線計測を行ない、先に求めた揮散速度を用いて分離直後に計数値を外挿して分配定数を求めた。

結果：各種有機溶媒からのキセノンの揮散速度を測定した結果、溶媒中のキセノンの濃度 (放射能) はいずれも時間とともに指数関数的に減少し、半減時間 ( $t_{1/2}$ ) は溶媒の粘度に最も関連がある傾向を示めた。この場合に用いたポリエチレン容器の大きさは内径: 2.37 cm, 高さ 7 cm, 溶媒の容器中での高さは 0.567 cm, 温度は室温 (20°C) である。キセノンは水相より有機相に抽出され易いが、有機溶媒からの揮散速度は水中からの揮散速度に比較して速い。一方水相からのキセノンの揮散速度は遅く、半減時間 ( $t_{1/2}$ ) は 40 分以上で、有機溶媒とは異なった異常性を示める。これは水の水素結合による籠の中にキセノンが閉じ込められるためと思われる。次表に各種有機溶媒からの Xe の揮散速度 (半減時間)、粘度、および補正をほどこした有機相-水相間の分配定数 ( $K_0$ ) を示す。

溶媒	半減時間 t <sub>1/2</sub> (分)	粘度 <sub>20°</sub> (cP(29.42))	分配定数 (K <sub>D</sub> )	溶媒	半減時間 t <sub>1/2</sub> (分)	粘度 <sub>20°</sub> (cP(29.42))	分配定数 (K <sub>D</sub> )
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	3.9	0.65	29.5	<chem>CCOC</chem>	4.0	0.243	22
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	6.0	0.586	39.5	<chem>CCCC</chem>	4.5	0.32	39.3
<chem>ClC1=CC=CC=C1</chem>	9.5	0.80	24.2	<chem>CCCCC</chem>	5.5	0.54	38.6
<chem>Brc1ccccc1</chem>	12.6	1.13	22.0	<chem>CCCCCC</chem>	7.0	0.78	40.4
<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	29	2.01	12.6	<chem>CCCCC</chem>	9.5	1.26	40.6
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	5.5	0.77	60.4	<chem>CCCCO</chem>	16.5		10.1
<chem>ClC(Cl)(Cl)Cl</chem>	8.4	0.77	36.6				
<chem>ClC(Cl)Cl</chem>	5.6	0.57	37.1	<chem>O</chem>	>40	1.005	
<chem>CS2</chem>	4.0	0.366	30.7				

(名工大) 杉下 竜一郎

目的: 非水溶媒のうち、液体アンモニアは水と類似した性質を持ち、多くの無機物質を溶解することから知られているが、溶解した物質の溶存状態については未だあまり報告はない。特に、微量に存在する化学種の状態は、水溶液の場合と同様にマクロ量として存在する場合とは異なっているものと予想されるが、この点に関する報告は殆んど行われていない様である。液体アンモニアは乾燥アンモニアガスをドライアイスで冷却することにより得られるが、b.p. が1気圧に於いて $-33.35^{\circ}\text{C}$  であるため取扱いはやや厄介である。液体アンモニアは、硝酸、チオシアン、ハロゲンなどのアンモニウム塩、アルカリ金属塩を極めてよく溶解し、この溶液は溶質の量が増すにつれてb.p. が上昇し、遂にはかなり高温でも安定な液体となる。<sup>(1)</sup> この種の無機塩飽和アンモニア溶液は *liquid ammoniates* と呼ばれ、例えば、 $\text{LiNO}_3$  では $76^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  では $25^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  では $78^{\circ}\text{C}$  まで安定で、当然室温で操作できる上、多くの他の金属塩を溶解し、電解質溶液としての性質を示す。<sup>(2)</sup> また、通常の *salt free* の液体アンモニアは炭酸ガスとよく反応するが、この場合、例えばアンモニウム塩を飽和してある場合、酸性水溶液の時と同様に、空気中の炭酸ガスの影響は水ほど考慮せずにもつ。この様に *liquid ammoniates* は取扱いが簡便なので、液体アンモニア中での溶液化学研究の第一段階として適当と考えられる。また、近來よく行われる融解塩中での各種RIの挙動の研究の場合と同様、 $\text{NH}_4^+$  イオンは窒素系非水溶液では酸にあたるため、硝酸アンモニウムが水溶液に於ける濃硝酸にあたると思われる。そこで *liquid ammoniates* が融解塩に似た挙動を示す可能性がある。こうした観点から、数種のRIについて、いろいろの *liquid ammoniates* 中での粉末石英ガラスへの吸着、脱着の実験を行なうこととした。溶液中での吸着に関する知識は、今後溶液中でのRIイオンの拡散実験などを行なう際、従来行われてきた実験の多くが、微量イオンのガラスへの吸着を考慮しなかった為失敗に終わっているものを見てかなり重要である。

実験: *liquid ammoniates* は、濃アンモニア水をNaOH上に滴下して得たアンモニアガスを、NaOH、KOH、さらに厳密には金属ナトリウムで脱水乾燥したのち、オーブン中で乾燥した $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  などの塩上に長時間通して、徐々に塩を溶解させて作った。なお、上述のアンモニアガスをドライアイスと寒剤で冷却液化し、直接塩を溶解しても作ることができた。

核種としては、まず、Radiochemical Centre, Amersham より輸入された  $^{210}\text{Pb}$ 、

$^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$  をえらんだ。 $^{210}\text{Pb}$  は  $\text{HCl}$  陰イオン交換分離により  $^{210}\text{Bi}$  を分離し、 $^{210}\text{Po}$  は購入品をそのまま使用した。各核種は硝酸塩形としたのち、上述の方法により製した liquid ammoniates に carrier free, あるいは carrier と共に溶解し、この stock soln. を適宜希釈使用する。RI 濃度、無機塩濃度などを種々変え、密栓した容器中で約  $1\text{g}$  の  $100\sim 200\text{メッシュ}$  の粉末石英と一定温度で振とうし、液相と石英を分離して液相に残存した放射能を測定して吸着率を求めた。さらに  $\text{LiNO}_3$  ammoniate にアンモニア、金属アミドを加えて酸様またはアルカリ性とし、同様の実験を行って吸着率の変動を調べた。

放射能の測定は、ZnS, スタルベンプラスチック、 $\text{NaI(Tl)}$  井戸型の各種シンチレーション検出器を接続した東芝製シンチレーションカウンターにより行ない、 $\beta$  計測には GM カウンターを併用した。

- (1) E. Divers, *Phil. Trans.*, 163, 359 (1873)
- (2) W. Hubicki + M. Dabkowska, *Anal. Chem.*, 33, 90 (1961)
- (3) 亀本, 山岸, 第8回放射化学討論会 (1964, 大阪) 講演資料

オ2報. 各種溶液中における金属水銀と他種イオンとの交換反応.

(原研) 岡下 宏

1. 目的. 演者は先に各種溶液中における金属水銀と水銀イオンとの交換反応について報告した(オ8回放射化学討論会). この反応を用いて放射性水銀イオンと分離定量する方法がすでにいくつか報告されている. この水銀定量法の改良, および他種イオンの分離定量の可能性を調べよるために, 今回は金属水銀と他種イオンとの交換反応と検討した.

2. 方法. 前回の報告では, 振り混ぜ操作に機械的な振り混ぜ方式と採用したが, この方式では, 金属水銀 10  $\mu$ l, 液量 2 ml, 振り混ぜ速度 155 回/分の条件下, 水銀イオンの半交換時間は短かいもので5分程度であり, 99% 以上交換させるには30分程度振り混ぜなければならぬ. 金属水銀の量を増せば半交換時間は短かくはするが, 比放射能が下ると同時に計数効率も低下し, 分離定量法として得策でない. そこで今回から, 超音波によるかき混ぜ方式と採用した. この方法によれば, いくつかの元素は1分以内に交換反応が完了し, 適当量の放射能さえあれば, 測定も含めて5分間で定量操作は終る.

超音波かき混ぜは, Branson Ultrasonic Corp. 製 "SONOGEN" APT-100B 型発振器および T108 型導波槽(transducer)を用い, プレート電流 90 mA とおこなった. この装置の発振周波数は液温 20°C で 36 Kc である. また金属水銀相に完全に移る元素については, 前回と同様の振り混ぜ装置を用いて, 半交換時間と求めた.

核種は, 1) 水銀より酸化還元電位の高いものとして  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{193}\text{Pt}$ ,  $^{109}\text{Pd}$ , 2) 水銀の酸化還元電位と同程度またはやや低いものとして  $^{110m}\text{Ag}$  (または  $^{110}\text{Ag}$ ),  $^{191}\text{Os}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{122}\text{Te}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ , 3) 水銀より酸化還元電位のかたより低いものとして,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{21}\text{Sb}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{115+117}\text{Cd}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  を用いた. このうち,  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  および  $^{137}\text{Cs}$  は ORNL 製,  $^{122}\text{Te}$  は核分裂生成物から分離したもので, その他核種は, 高純度ターゲットと JRR-2 で照射し ( $n, \gamma$ ) 反応で製造したものである. 核種の純度は  $\gamma$ -スペクトロメトリックにより半減期測定で check した.

実験はつぎのようにおこなった. まず, 上記核種をそれぞれ含む 1.0 N の  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  および  $\text{HClO}_4$  溶液を作る. 同一形状とした検付試験管 (10.5 mm, 15  $\phi$ ) に 2 ml の試料溶液および 5  $\mu$ l の金属水銀をとり検とする. この試験管を前述の超音波導波槽に漬けて1分間かき混ぜる. つづいて 3000 回転の遠心分離機で1分間振りまわし, 分散した水銀と凝集させる. 水相と水銀相の放射能を別々に測定して析出率を計算する.

金属イオンの濃度はいずれも 2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  以下になるように調整した. またそれぞれの水素について試験管壁への吸着の有無と調べたが, 白金の場合を除いて 1% 以上の吸着は認めら

れなかった。

3. 結果 金属水銀との交換が認められただけについてその析出率を表1に示す。ここにあげた元素以外のものは、実験の誤差内で交換が認められなかった。ここで析出率とは、(水銀相の放射能 / (水銀相の放射能 + 水相の放射能)) × 100 % という。

表1. 各種イオンの金属水銀への析出率。

金属水銀: 5ml, 液量: 2.0 ml, 超音波かきまぜ: 1分。

遠心分離: 1分, 金属イオン濃度: ~2ug/ml.

液性 元素	1N NH <sub>4</sub> OH	1M KSCN	1N HNO <sub>3</sub>	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1N HCl	1N HClO <sub>4</sub>
Au	80	99	>99	>99	>99	>99
Pt	23	67	90	>99	80	92
Pd	<1	>99	>99	>99	>99	>99
Ag	85	5	90	90	90	90
Os	<1	3	33	34	5	6
Te(IV)	8	90	<1	<1	70	<1
Se(IV)	<1	35	<1	<1	55	<1

表1からわかるように、金属水銀相に析出するのは、水銀と同等またはそれ以上の酸化還元電位をもつ元素がその大部分である。

パラジウムと銀イオンは、NH<sub>4</sub>OH溶液およびKSCN溶液中できわだって対照的な挙動を示す。そこでこれらの系について、パラジウムおよび銀の相互分離の可能性を検討した。その結果、1NHNO<sub>3</sub>+1MKSCN系でパラジウムは完全に金属水銀相に移り、銀イオンの99%以上が水相に残ることになった。この方法で、中性子照射パラジウムから無担体<sup>110</sup>Agの分離を試み良好な結果を得た。

また核分裂生成物中の<sup>132</sup>Teを分離する目的でHCl系をさらに検討した。そして2N以上のHCl溶液では、99%以上のテルルが金属水銀上に析出することになった。核分裂生成物のHCl溶液についてこの方法を適用すると、金属水銀相には<sup>132</sup>Te-<sup>132</sup>I, および<sup>131</sup>Iが移る(微量の銀およびパラジウムの放射性同位体も移るはずであるが確認できなかった)。

析出した元素と金属水銀との分離には、イオン交換法、溶媒抽出法なども可能であるが、減圧加熱して水銀のみを蒸留分離する方法の方が簡便である。

これらの結果をとりまとめて報告する。