A　会　場

研究発表要旨

1 A 1
〜
3 A 34

1A 1　合成無機質イオン交換体に関する研究（第5報）－リン酸スズイオン交換体によるウランと核分裂生成物の分離

東北大金研　　後藤秀弘　　鈴木　進　○井上　泰

放射性廃液処理、核燃料再処理など炉化学に適用する目的で、熱及び放射線の作用に対して安定な無機質イオン交換体の一つとしてリン酸スズイオン交換体を合成し、その性質をいろいろ研究しているが前報ではイオン交換分離の実例の一つとして核分裂生成物中に含まれる個々の核種の分離を試み、その結果を報告した。溶離液としてNH_4Cl 及びHNO_3を使用して、小さなカラムを用いて比較的簡便な操作でほぼ完全に分離することに成功した。しかしこの方法ではCsにいくらかR. E. が混入する。今回は先ずCsフラクションが完全に放射化学的に純粋に得られるように核分裂生成物の分離法を改良したのち、この方法を参考にして、核分裂生成物とウランの相互分離を試みたのでこれらの結果をとりまとめて報告する。

実験方法　　リン酸スズイオン交換体は先に報告した最適条件で合成したもの（NO.7）を使用した。分布係数の測定は水素型の200－350メッシュの交換体 0.5 gをウランの濃度10^{-3}Mの溶液50ml 中に投入し、一定温度で平衡に達する迄放置して（2－3日間）行つた。カラム操作は水素型の100－200メッシュの交換体2 gをつめた直径7 mmのカラムを用い、流速0.2－0.3 ml／min. で行つた。ウランはロダン法又は炭酸ナトリウム－過酸化水素法で定量した。

結　果

(1)　核分裂生成物中の核種の相互分離法の改良：前報の方法では核分裂生成物を交換体に吸着させたのち0.2 M－NH_4ClでSr、3.0 M－NH_4ClでCs、3N－HNO_3でR. E. を順次溶離したが，3.0M－NH_4Cl の前にカラムを1.0 M－CH_3COONH_4で洗滌するとCs中にR.E.は全く混入して来ない。同様にウランもCs中に溶離しない。

(2)　SrとUO_2^{++} の分離：0.2 M－NH_4Cl でSrを、3－5N－HNO_3 でUO_2^{++}を順次溶離する。

(3)　CsとUO_2^{++} の分離：試料溶液をカラムに通した後、1M－CH_3COONH_4 で洗滌し、3M－NH_4ClでCsを、3－5N－HNO_3 でUO_2^{++} を順次溶離する。

(4)　CeとUO_2^{++} の分離：両者共にNH_4Cl では溶離されず、HNO_3に対する挙動が非常に良く似ているためにこれらの溶離液では分離することが出来ないので、他の溶離液を使用する必要がある。種々濃度の$(NH_4)_2CO_3$、$(NH_4)_2CO_3+CH_3COONH_4$、$(NH_4)_2CO_3+NH_4Cl$、H_2SO_4、K_2SO_4、

$CH_3COOH + CH_3COONa$ 及び H_3PO_4 などについて検討したが、これらのうちで Ce と UO_2^{++} の間で著しい分布係数の差を示すのは 0.1 M－ $(NH_4)_2CO_3$ ＋ 3 M－NH_4Cl 及び 0.5—1.0M－H_3PO_4 である。前者では純粋にウランが得られるが回収が不完全であり、交換体がやや不安定である。それに反して後者では分離、回収率ともにほぼ完全であり、交換体も安定であり、最も適当な溶離液である。1.0 M－H_3PO_4 でウランを、3－5 $NHNO_3$ で Ce を順次溶離する。

(5) Zr－Nb の挙動：Zr－Nb は 1 M－H_3PO_4 でいくらか溶離されるのでウラン中にいくらか混入する。

(6) Ru の挙動：以上検討したどの溶離液を使用しても不完全に溶離されるので、Ru を一つのフラクションに集めることが不可能である。従つてあらかじめ除去する必要がある。

(7) UO_2^{++} と核分裂生成物の分離：以上の結果を総合して次のような操作を確立した。すなわち試料溶液に濃 $HClO_4$ を加え、ほぼ乾固する迄煮沸し Ru を完全に除去したのち残渣を水に溶解させる。カラムに通して核分裂生成物及び UO_2^{++} を吸着させたのちカラムを水、1 M－CH_3COONH_4 で洗浄する。しかるのち 3 M－NH_4Cl を通し Sr 及び Cs を溶離する。次に 5 N－HNO_3 で R. E. と UO_2^{++} を一緒に溶離する。溶離液を集め、蒸発乾固して HNO_3 を除去したのち 1 M－H_3PO_4 に溶解させる。これを新らしいカラムに通し、R. E. を吸着させて UO_2^{++} と分離する。

IA 2　含沸石ガラス質凝灰岩による放射性イオンの交換吸着

栗田工業(株)総合研究所　西土井　睦　○横関善三

天然に存在する粘土鉱物をイオン交換体として放射性廃液の処理に利用する研究および実施が検討されている。すでに我々はカオリンおよびモンモリロナイトによるセシウムおよびストロンチウムの交換吸着性についてカ焼および薬品処理による効果について検討してきた。含沸石ガラス質凝灰岩は天然品でも薬品処理したカオリンおよびモンモリロナイトに勝る交換性を有していることがわかつたので、カ焼ならびに薬品処理による交換性の変化を検討した。凝灰岩は他の粘土鉱物に比較して水による膨潤崩解性が小さく、適当な粒径のものを作ることがた易いなどの物理的性質にすぐれているので充てん層による利用が経済的になしうる可能性がある。

セシウムおよびストロンチウムの交換性とカ焼、塩酸、硫酸およびカ性ソーダ処理の効果について検討した。

「実験」　塊状試料を砕いて30～50メッシュのものを濃度を変えた各処理液3倍容に浸して沸点において1時間加熱処理した。
カ焼処理は各温度に1時間保持してから室温で冷却した。
交換形の統一は各処理後3Nカ性ソーダ、3N塩酸10倍容中に24時間放置し、この操作を3回くりかえしてNa形およびH形とした。

「結果」　未処理試料（Natural）のNa形の全交換能はセシウムにたいして151meq／100g、ストロンチウムにたいして84meq／100gであつた。

①　カ焼処理の効果：　900℃までカ焼した結果温度上昇につれてセシウム、ストロンチウムいずれの交換能も低下することがわかつた。
しかし温度上昇による減少率はイオンによつてことなり、セシウムに選択性をもつにいたると考えられる。それを図1に示す。

②　酸処理の効果：　0.1～5規定の塩酸、硫酸で処理すると交換吸着能はわずかではあるが、濃度とともに直線的に減少してくることがわかつた。セシウムとストロンチウムの交換性の比と酸濃度とを図示してみると図2のようになる。酸処理の場合はある処理濃度でセシウムの選択性に極大値をもつことがわかつた。

③　カ性ソーダ処理の効果：　0.01～10規定カ性ソーダで処理した結果ストロンチウムとセシウムとでかなり処理濃度の効果に変化のあることがわかつた。それを図3にしめす。

一般的に濃度は異なるが、特定処理濃度で極大値のあることがわかる。セシウムとストロンチウムの交換能比とアルカリ濃度との間には図４のような関係がえられた。

カ焼処理、酸処理ではセシウムにたいする選択性が増加あるいは極大値をもつが、アルカリ処理ではセシウム選択性は処理濃度の増加につれて低下することがわかつた。

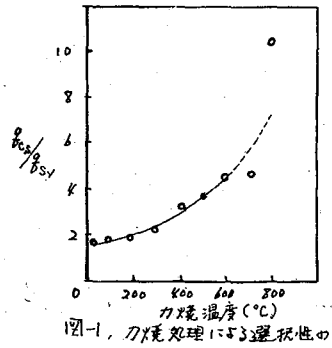


図-1，カ焼処理による選択性の効果

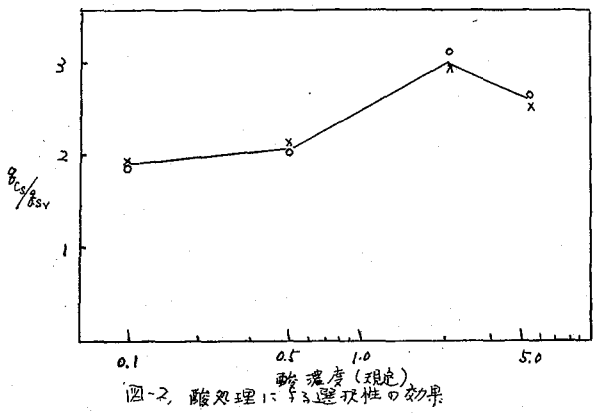


図-2，酸処理による選択性の効果

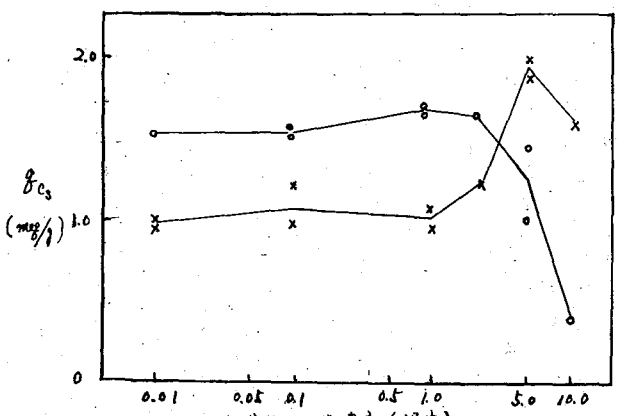


図-3．苛性ソーダ処理の影響

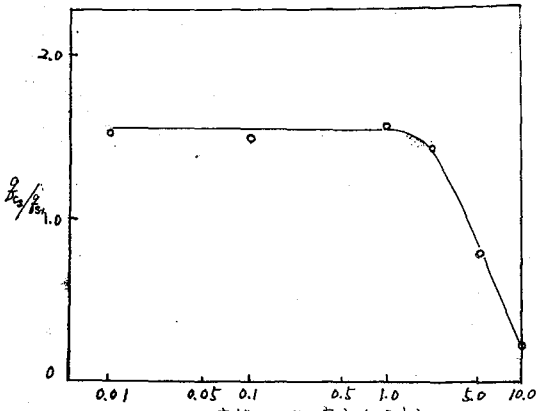


図-4，苛性ソーダ処理による選択性の効果

1A 3　水酸化鉄形イオン交換樹脂に対する長寿命核種の挙動

放医研　○渡利一夫，小柳卓，伊沢正実

核爆発実験の影響および放射性廃液の海洋投棄の問題から海水中の放射性物質の濃度を知ることは重要である。しかし大容積の中から微量の放射性物質を効率よくとりだすことはかなり面倒であり，この様な場合共沈，吸着の現象を利用するのが普通である。これまでは，鉄，アルミニウム，ランタン等の水酸化物，銅，カドミウム，ビスマス，アンチモン，スズ，水銀，白金，ルテニウム等の硫化物，その他炭酸バリウム，塩化第一水銀，二酸化マンガン，セレン，鉄等が，夫々対象とする元素の特性に応じて用いられてきた。海水の場合には主として水酸化鉄共沈法が用いられているが，その形状が取扱いにくいこと，海水中に含まれる放射性物質の濃度がうすい時にはそれだけ多量の海水を処理する必要があるので操作が煩雑になる難点がある。この難点をのぞくために，陽イオン交換樹脂表面に鉄の加水分解生成物を生成せしめたものを作りこの樹脂(以后水酸化鉄形イオン交換樹脂と呼ぶ)への吸着を利用して多量の海水中の微量核種を効率よく捕集しようとするものである。この樹脂は水酸化鉄の沈殿と異なり粒状で取扱いやすく，カラムの作製も容易である。カラム法を利用しての海水中の微量元素の捕集はすでに鉄粉を用いての放射性ルテニウムの捕集および分離(木羽，内藤，文部省総合研究班報告集(1962))，水酸化鉄形イオン交換樹脂を用いてのベリリウムの捕集および分離(Merill, Lydon, Honda, Arnold: Geochim. Cosmochim. Acta 18, 108 (1960))その他の例があり，いづれも水酸化鉄表面への吸着，共沈の現象を利用したものである。

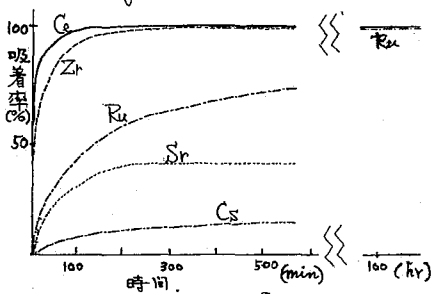
我々は海水中の放射性ルテニウムの捕集に水酸化鉄形イオン交換樹脂を利用して既に報告した(日本化学会第14年会(1962))が，本実験では，^{90}Sr，^{95}Zr，^{106}Ru，^{137}Cs，^{144}Ce 等の水酸化鉄形イオン交換樹脂への各々の吸着率を求め，それら放射性核種の海水中よりの捕集について検討すると共に，γ放射体については捕集后直ちにγ線スペクトロメトリーによって各々の核種を定量することの可能性について検討を加えた。同時に水酸化鉄共沈法でも実験を行い比較検討した。海水以外に蒸溜水中でも同様の実験を行い水酸化鉄形イオン交換樹脂に対する各核種の挙動の追求，および共沈法との比較も行った。

実験——水酸化鉄形イオン交換樹脂の作製——塩化第二鉄の濃厚溶液にH型にしたDowex 50-W×8(50～100，100～200メッシュ)を加え一昼夜放置する。水洗して中性にしたのち1.5 M アンモニヤ水を加え一昼夜放置しpH 7になるまで水洗する。

試料溶液の調製——海水(又は蒸溜水)にトレーサースケールの放射性核種を加え，炭酸ナトリウムまたはアンモニヤ水で種々のpHに調整する。ルテニウムについては，その化学的挙動が特に複雑であることから，塩化物，ニトロシル化合物，酸化物等を合成して加え各々の挙動をしらべた。

操作——基礎データを求めるためまづバッチ法で実験を行った。100 ml容量の共栓三

角フラスコに50 mlの試料溶液を入れこれに0.5 gの風乾した水酸化鉄形イオン交換樹脂を加え，静置，振盪，または加温する。一定時間毎に水溶液中より1 mlづつとりだし，ウエルタイプシンチレーションカウンターで放射能を測定し，はじめに加えた放射性核種の濃度より吸着率の時間変化を求めた。一方カラム法では，内径1 cm，高さ10 cmの水酸化鉄形イオン交換樹脂カラムに試料溶液と同じpHに調整した海水(又は蒸溜水)20 ml，次に試料溶液20 ml，更に同じpHの海水(又は蒸溜水)30 mlを通す。流出液の放射能を測定することにより樹脂相への吸着率を求めた。共沈法の実験は5 mgの鉄を加えてアンモニヤ水でpHを調整して行った。



接触時間と吸着率の関係

結果および考察——海水(pH 8.2)についてバッチ法で実験を行った時の吸着率と時間の関係を右図に示す。^{144}Ce ^{95}Zr，^{106}Ru とも定量的に吸着される。^{144}Ce，^{95}Zr が比較的早く平衡に達するのに比し ^{106}Ru は長時間を要する。^{85}Sr，^{137}Cs は夫々40%，10%以下の吸着率を示す。蒸溜水を用いての実験では ^{85}Sr，^{137}Cs についても99%以上吸着する。カラム法での実験でもバッチ法で得た結果と同様な傾向であった。また，加温することにより平衡に達するまでの時間を早めることができた。水酸化鉄共沈法での結果と比較してみると，pH 7～9の範囲において海水の場合は，双方共よく一致した傾向が得られたが，蒸溜水の場合には水酸化鉄と共沈しない ^{137}Cs も99%以上が吸着された。

	海水		蒸溜水	
	樹脂	共沈	樹脂	共沈
^{85}Sr	<50	<50	≃100	≃85
^{95}Zr	>99	≃100	≃100	≃100
^{106}Ru	>99	>80	>99	>99
^{137}Cs	<20	<20	≃100	≃5
^{144}Ce	>99	≃100	≃100	≃100

pH 7～9の最大吸着率(%) (バッチ法)

トレーサースケールの放射性同位体の吸着機構は極めて複雑であるので捕集率に影響をおよぼす各種條件，すなわち，pHの影響，接触時間の変化および共存電解質の効果等について実験を行い併せて溶液中における核種の存在状況の検討を行った。以上得られた結果にもとづき実際の海水を用いて実験を行った。すなわち，内径4 cm，高さ40 cmの水酸化鉄形イオン交換樹脂カラムに海水50 lを通し流出液は蒸発乾固する。同時に同量の原海水を蒸発乾固する。樹脂相及び双方の蒸発残渣について夫々γ線スペクトルを測定した結果，流出液の蒸発残渣には ^{95}Zr，^{106}Ru，^{144}Ce は殆んど検出されず，樹脂相および双方の蒸発残渣には明らかに，検出された。この方法を利用して海水中より ^{95}Zr，^{106}Ru，^{144}Ce 等の長寿命核種を効率よく捕集，定量することが可能であると考える。その最適の條件を求めた結果を報告する。

IA 4

核分裂生成物の放射化学分析（第1報）
陽イオン交換による U(p; xn, f) 反応生成物の分族

日本原子力研究所　○夏目晴夫、森岡清、竹内敏

1. 目的　核分裂生成物について放射化学的研究をおこなうときにはなるべく多くの核種を同一の試料から分析することが望ましい。この目的でこれまでにかなり多くの系統分離法が提案されている。われわれはこれらの報文を基礎としてさらに詳細に検討することを試みた。具体的にはつぎのような各項を当面の目的としている。

a) 放射化学定量分析　測定試料の調製をふくめて定量誤差に注意する。

b) 放射性同位元素の製造　無担体分離、遠隔操作を考慮する。

c) 核分裂生成物の測定技術　とくに絶対測定、正確な相対測定に適した測定試料の調製方法、測定技術の検討、要すれば定量に必要な崩壊図をも検討する。

d) γ線スペクトログラフの作製　分離の良否、試料の解析を目的とする。

これらの目的に適合させるため分離操作にはつぎの点を考慮した。

i) できうれば無担体の状態で定量的に分離できること

ii) これが不可能ならば、測定に際して実用上吸収と十分無視できる程度の担体量（10～100 μg）で化学収量の決定ができること

iii) 再現性がよく、とくに微弱な放射能でも確実に分離できること

iv) 操作上取扱いに不便な試薬をさけること

これらの條件を比較的満足するものとして陽イオン交換樹脂による分族を基礎として、これを補ってゆく方針で実験を初めた。いうまでもなくこの方法では核種の半減期、揮発性、樹脂からの溶離不完全などの理由で不適当な核種も少なくないので、陽イオン交換に執着することなく、陰イオン交換、溶媒抽出、沈澱法も併用してゆく方針である。またターゲットとしてはUから初めることとし、とくに質量数115附近の核種を多く含む陽子による核分裂生成物を試料とした。

2. 操作　i) 試料の照射、溶解　約300～500 mg の U_3O_8 を Al ターゲットホルダーにスラリーもしくは粉末のまつめたものを 20 μ Al ハクでおおって東大核研のシンクロサイクロトロンの 5T～10 MeV 陽子で 0.2～0.35 μA、8～20 時間照射した。30分程度冷却後 U_3O_8 を 8N 程度の HNO_3 で溶解後、ホルダーを水洗し、ハクのうら反跳による放射能を認める部分を切りとり試料とともに溶解した。必要によりここで 10 mg 程度の担体を加え、6N HCl を加えてほとんど蒸発乾固近くまで濃縮することをくりかえして塩化物に転換する。U_3O_8 量が 500 mg 以上の場合には UO_2^{2+} の大部分を HNO_3 酸性でエーテルで抽出除去してから塩化物に転換する。（本討論会 1B 13 の項を参照）最後に 6N HCl 数滴ないし 1 ml と少量の蒸留水を加え加温溶解してから分液ロートに移し全容 20 ml とする。このときの遊離 HCl の濃度は 0.1～0.3 N となる。

ii) 交換吸着、溶離　10 mmφ × 35 cm カラムにあらかじめ不純物を除去した NH_4R を正確に 25

に流しこみ、4N HCl 100mlを通してHR型に変え、蒸溜水20mlで洗浄しておく。これに前記試料溶液を流しこむ。分液ロート内は0.1～0.3N HCl 5mlで3回洗い、これを洗液としてカラムを洗浄する。以下次の溶離液を流して分離する。

Frac. A. 試料溶液の通過分および洗液。 Pd, Ru, Rh, I, Br, Te, Te(VI), Sb などの陰イオン

M. 0.5N HCl 35ml（0.3N HCl試料溶液のとき）ないし50ml（同じく0.1Nのとき）
0.1N HCl のときには Mo のピークがみとめられるが0.3N HCl のときには Frac. A にもかなり入る。

Cd 0.75N HCl 50ml もしくは 0.5N HCl 75ml　Cd を主としてこの前後に Sn, Te(IV) が溶離する。

N 0.2N $H_2C_2O_4$ 25ml　Zr, Nb および Np。もしまず N/100 $H_2C_2O_4$ 50mlを流せば Zr は溶離されるが Np は樹脂に留まる。いずれの場合も Zr の溶離は完全でない。

U 1N $H_2C_2O_4$ 25ml　UO_2^{2+}

Cs 1N HCl 200mlついで1N NH_4Cl 60ml　初めの部分に Ru, ^{72}Zn よりの ^{72}Ga が溶離する。約140ml附近から Cs が溶離されるが、これにかつて Zn, Rb, Be が一群となって溶離される。

RE 0.25M 60v%・$(NH_4)_2HCit$ − 40v% H_3Cit　希土類元素

S 0.25M $(NH_4)_2HCit$ − 15ml c. NH_4OH/l　Sr

B 0.5M 仝上　Ba

3. 結果　a) 放射化学分析　i) ^{136}Cs, ^{89}Sr, ^{140}Ba については無担体で定量的に分離が可能である。

ii) 希土類元素も同様である見通しが立ったが、相互分離の條件を近く検討する。

iii) ^{72}Zn, $^{115,115m}Cd$ は精製に沈澱操作を含むため10μgの担体を加え定量できた。^{109}Pd, ^{112}Pd-^{112}Ag も同様と思われるが収量決定を残している。

iv) 副生する ^{237}U も定量操作を完成している。（Np については別報参照）

b) 放射性同位元素の製造　絶対測定のため ^{136}Cs, ^{89}Sr, ^{140}Ba, ^{112}Pd, ^{72}Zn, $^{115,115m}Cd$, 希土類元素の若干については小規模ではあるが高純度に調製が完成している。このほか ^{125}Sn, Te の製造も試みたが小量の不純物がみとめられる。

以上の各項には Sb がいくつかのフラクションに分散すること、Ru, Zn などが樹脂にかなり残留することなどのこの方法の限界に関する問題点、陰イオンおよび Cs, Rb, Be の相互分離、Te, Sn の精製などの精製操作に関する問題点、測定試料調製の問題点が多々ある。これらの問題点を主として述べる。

IA 5　ポリエチレン膜による放射性ルテニウムの分離

名工試　甲田善生

〔目的〕 放射性ルテニウムは核分裂でかなり高い生成率を示すので，核分裂生成物の中では重要な核種の一つであると共に，その化学的挙動が複雑で，化学処理の際に予想しない方面に分布したり，自然界では土壌に吸着されにくくて地中のかなり深部に達したり，海水中で或種の海草に濃縮されたりする。従って，その検出，定量あるいはその他の利用を行うための簡単で正確な分離法が望まれる。

演者は日化才11年会（1958）において放射性ルテニウムのポリエチレンによる検出を報告し，放射性ルテニウムをテトラオキサイドまで酸化し，ポリエチレンと反応・付加させることにより，容易に高い選択性をもって検出されることを明らかにした。しかし，当時の方法では試料液の量に制限があったり，反応に時間を要したりする欠点があった。また，ハロゲンの放射能が汚染を起す傾向があるので予め除去する必要が認められた。

今回は以上の欠点をすべて改め，任意の試料液で他の放射能の汚染なく迅速にポリエチレン膜に放射性ルテニウムを分離して集め，検出，定量その他の利用を行なえるようにすることを目的として実験を行った。

〔方法〕 新に次の2方法を試みた。1つは図1の通り，試料液と酸化剤をビーカーに入れ，この液面をふさぐ大きさのポリエチレン膜（比重＜1）を浮かせて加熱する。ルテニウムはテトラオキサイドとなりポリエチレンと反応し付着する。一定時間後，ポリエチレンを取出し，水洗し，酸化剤に過マンガン酸カリを用いた場合には付着する二酸化マンガンを除去するため，更に塩酸か過酸化水素＋希硫酸で洗浄し，ポリエチレン膜を厚紙台紙に融着して放射能を計測する。

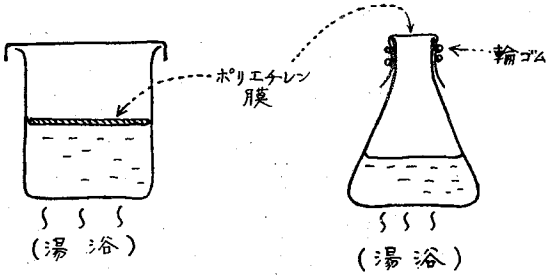


図 1　　図 2

他の方法は図2の通り，三角フラスコに試料液と酸化剤を入れ，口をポリエチレン膜で覆って輪ゴムで止め，湯浴で加熱する。ルテニウムテトラオキサイドは水と共沸混合物を作り，水より低温で揮発し，更に途中で精留作用をうけて濃縮され，殆んど全部が最上部

（最冷部）のポリエチレン膜の内側に集められて，同様に反応し付着する。これを同様に台紙に融着し，計測する。

酸化剤としては過マンガン酸カリの外，酸化銀（AgO），硝酸銀＋過硫酸アンモン等を用いた。放射性ルテニウムとしては^{106}Ruを使用した。

〔結果〕　図1の方法ではポリエチレンと反応液が直接触れるので，僅に付着する汚染を除去するため洗浄を行う必要があり，洗浄剤によってはルテニウムもある程度失なわれる。また，付着表面が広いので直径1吋程度の普通の試料を作りにくく，更にポリエチレン膜の両面に付着する欠点が認められた。

図2の方法ではこれらの欠点が改善され，揮発性のない核種の汚染は考えられず，ルテニウムは膜の片面に正確な円形（100^{cc}フラスコで直径1吋）に集められる。^{106}Ruの収率は前者では20～60％だが，後者では95％に達する。

両方法とも付着した放射能はポリエチレンと強く結合して居り，水や希薄な酸で洗浄した位では全く落ちない。反応の際の酸化剤としては過マンガン酸カリと酸化銀の両方を用いうるが，後者の方が反応速度が早い。

他の核種の汚染は図1の方法について，$^{90}Sr-^{90}Y$，2×10^{-5}；^{204}Tl，5×10^{-5}；$^{95}Zr-^{95}Nb$，2×10^{-4}などの如く大部分の核種について汚染は実際上無いと云える。特にルテニウムとの分離が困難な^{99}Tcについても2×10^{-5}の汚染で，分離性はきわめて良好である。過マンガン酸カリを酸化剤に用いるとハロゲンは一部がガス状に酸化されてポリエチレンに付加し（ハロゲン化ポリエチレン）て汚染を示す（^{131}I，2×10^{-3}；^{36}Cl，3×10^{-2}）が銀塩を酸化剤に用いるとハロゲン化銀の難溶性沈殿となり，他の元素と同様に汚染が起らなくなる。これらのことは図2の方法にもそのままあてはまる。

ポリエチレン膜を用いる放射性ルテニウムの分離法としては図2に基く次の方法が最良と思われる。

100^{cc}程度の三角フラスコに試料液を入れ，硫酸を加えて液を1規定程度の酸性にし，10～50γ程度のルテニウムを含むルテニウム化合物と酸化剤として酸化銀あるいは硝酸銀と過硫酸アンモンを加え，口を0.06^{mm}厚，程度のポリエチレン膜で覆って輪ゴムで止め，液内容をよくふりまぜ，湯浴で30分程度充分に加温する。ルテニウムはテトラオキサイドになって揮発し，ポリエチレン膜の内側に集り，反応して黒色系統の化合物となり大体均一に付着する。放冷後，膜を水洗し，厚紙台紙にハンダゴテを用いて融着固定し，放射能を計測する。

放射性ルテニウムの他の分離法と比較する討論を希望する。

IA 6　中性子照射したヨウ素よりアンチモン，テルルの分離

理化学研究所　　稲荷田萬里子

ヨウ素に速い中性子を照射して核反応を起す場合，$^{127}I(n,p)$ 反応によって生成するものとして ^{127}Te，^{129m}Te，$^{127}I(n,\alpha)$ 反応によって生成するものとして ^{124m}Sb，^{124}Sb，および $^{127}I(n,2n)$ 反応による ^{126}I の生成が考えられる。

中性子照射したヨウ素から放射性アンチモンおよびテルルを放射化学的に分離する方法を考え検討した。

先づ予備実験として、トレーサースケールのテルルをヨウ素から分離することをこゝろみた。mgの量のテルルとヨウ素の分離については既に検討し、報告したように、満足な結果を得ているが、トレーサースケールのテルルをヨウ素から分離することについてはまだ検討していなかつたので、同様の操作でトレーサースケールの分離をこゝろみた。すなわち 0.2～0.3N の塩酸溶液で過酸化水素水を加えてヨウ素イオンを I_2 に酸化して TBP に抽出すれば、ヨウ素だけが TBP 相に抽出され、テルルは水相に残るという分離法を用いた。放射性テルルを用いてこの分離を検討した結果、トレーサースケールのテルルは 99% 以上が水相に残り、ヨウ素とほとんど完全に分離されることが示された。なお、このさいヨウ素の量が多い場合には比重の関係により TBP 相と水相の分離が困難となるので、50% TBP－ケロシンを用いて分離を検討したがその結果は良好であつた。

つぎに、アンチモンとヨウ素の分離を検討した。放射性アンチモンでラベルしたアンチモンとヨウ素の混合溶液を 0.3N の塩酸酸性度に調節し、過酸化水素水を加えてヨウ素イオンを I_2 に酸化し、TBP を加えて 1 分間ふりまぜたのち分離した。抽出を 2 回くり返したのち TBP 相と水相を分離し、TBP 相は 0.3N の塩酸溶液で振りまぜて微量に附着したアンチモンを水相に洗浄して回收した。その結果、アンチモンの 98% 以上が水相に残ることが示された。

以上の実験から、TBP 抽出法によりヨウ素だけが TBP 相に抽出され、アンチモンとテルルは水相に残ることが示されたので、つぎにアンチモンとテルルの分離について検討した。抽出分離法を考えこゝろみたところ、アンチモンは 0.3N の塩酸溶液で、10% クペロン溶液を加えて TBP に抽出すれば、99% 以上が抽出され、同じ条件のもとではテルルは TBP に抽出されず水相に残るので、アンチモンとテルルはほとんど完全に分離できることがわかつた。

本実験として、ヨウ化カリウムをターゲットとし、東大理学部の $^{3}H(d,n)^{4}He$ 反応を利用する中性子発生装置を用いて速い中性子を照射した。30分照射したのち 0.3N の塩酸酸性として過酸化水素水を加え、前述の操作でヨウ素を TBP 相に抽出分離した。水相は 10% クペロン溶液を加えて TBP を加え、1 分間ふりまぜて抽出分離し、抽出を 2 回くり返してアン

チモンをテルルから抽出分離した。

その結果、アンチモンの生成量は少なく、半減期より ^{122m}Sb が生成されたことが示されたが、分離したフラクションには減衰のためはっきり確認できなかった。テルルは生成量は少ないが、半減期として 9.3 h および 115 d の減衰がみられ、^{122}Te, ^{127m}Te であることがみとめられた。

IA 35　β－ジケトンによる^{95}Zr－^{95}Nbの溶媒抽出

京大化研　重松恒信，田伏正之，松井正和
近大原研　合田四郎

アセチルアセトン，トリフルオロアセチルアセトンおよびベンゾイルトリフルオロアセトンを試薬として^{95}Zr，^{95}Nbの溶媒抽出挙動を調べ，^{95}Zr－^{95}Nbの分離をおこなつた。

アセチルアセトン，トリフルオロアセチルアセトンは水溶液として加え反応させたのち抽出し，ベンゾイルトリフルオロアセトンの場合は，試薬を溶解した有機溶媒を用いて抽出をおこなつた。溶媒にはベンゼン，クロロホルム，酢酸ブチルを使用し，抽出率は井戸型NaI（Tl）シンチレーションカウンターによる放射能測定によつて求めた。

アセチルアセトン：Zrは5％アセチルアセトン，PH5～7においてベンゼン，クロロホルムに殆ど定量的に抽出されるが，Nbは少くもPH＜7では完全に水層に残る。試薬濃度を高くするとZrの抽出PH域がやゝ広くなるが抽出率には殆んど差がない。抽出溶媒としてはベンゼンがよく，クロロホルムも利用できるが酢酸ブチルはZrの抽出率が低く好ましくない。抽出有機層中のZrは0.2N－H_2SO_4によつて簡単に逆抽出される。

トリフルオロアセチルアセトン：Zrは0.5Mトリフルオロアセチルアセトン，～0.2N－H_2SO_4（＋H_2O_2）溶液から定量的にベンゼン，クロロホルムで抽出され，この条件ではNbは抽出されない。有機溶媒層のZrは4N－H_2SO_4，2N－H_2SO_4＋3％H_2O_2，2N－H_2SO_4＋5％シユウ酸によつて逆抽出できる。

アセチルアセトンの場合より酸性側で抽出されるが，PH＞2ではZrの一部が，またH_2O_2が存在しない時はNbの一部が溶液から失われる。酢酸ブチルはZrの抽出率が低く抽出溶媒として不適当である。

ベンゾイルトリフルオロアセトン：0.1Mベンゾイルトリフルオロアセトン－ベンゼンで～0.3M－H_2SO_4溶液からZrは定量的に抽出されるが，クロロホルム溶液では抽出率が低く90％以下である。酢酸ブチル溶液ではさらに抽出率が低い。Nbはこの場合も抽出されない。

1A7　陽子照射したウランよりネプツニウムの分離定量

日本原子力研究所　梅沢弘一

$^{238}U(p,xn)Np$ 反応の励起関数を測定するために、陽子で陽射したウランターゲットからネプツニウムの分離定量を検討した。50 Mev までの陽子エネルギーで生成する Np の核種は、質量数 238 から 232 位までであるが、このうち半減期と壊変型が適当で、測定が容易であるのは ^{238}Np, ^{236}Np, および ^{234}Np である。

報告されている Np の分離法は、多く熱中性子による核分裂生成物との分離であって、高エネルギー核分裂生成物では、通常はほとんど生成しない Sb, Sn, Cd 等の元素の收率が大きいので、この点に多少留意しなければならない。又、分離操作中の Np の化学收率を求めるためには、短時間照射では長寿命核種の ^{237}Np はほとんど生成しないので、ターゲットの溶解のときに ^{237}Np を加え化学收率を求めた。分離操作は次のとおりである。

U_3O_8 と Al はくからなるターゲットは、Ce と ^{237}Np をふくむ HNO_3 と HCl の混酸にとかす。NaOH で水酸化物沈殿にして Al と分離し、6N HCl にとかし Zr を加えスルファミン酸第一鉄で Np を還元して、フッ化セリウムに共沈させる。沈殿をとかし 4~6N HCl にして Sb を加え硫化アンチモンの沈殿をつくる。上澄液は蒸発乾固し 0.2N HCl にとかし、スルファミン酸第一鉄を加えH型陽イオン交換樹脂柱に吸着させる。2N HCl, 0.01N H_2SO_4 を流した後、0.1N $H_2C_2O_4$ で Np を溶離する。これには ^{236}Np の娘核種の ^{236}Pu が共に溶離されるので、蒸発乾固しシュウ酸を昇華させた後、0.1N HCl にとかし、スルファミン酸第一鉄を加えトルエンで希釈した 0.5M TTA 溶液で抽出する。Np(IV) が抽出され Pu(III) と分離できる。Np を抽出した TTA 溶液を白金板に Plating してαおよびγを測定する。

^{234}Np の壊変図形は甚だ不完全にしか報告されていない。^{235}U 93% の濃縮ウランを用いて $^{235}U(p,2n)^{234}Np$ 反応でつくった ^{234}Np で標準試料をつくり、γ線スペクトルの 1.58 Mev のピークをつかって相対測定を行った。標準試料の絶対測定は、X線とγ線の同時計数による方法と、井戸型 NaI シンチレーターを用いて全計数を測る方法とで測定した。

^{236}Np は半減期 22 h で壊変し、半減期 2.85 y のα放射体 ^{236}Pu になる。従って ^{236}Np は Np として分離して ^{236}Pu の生成を測る方法と、ほとんど全部が ^{236}Pu になってから分離して測る方法とがある。αの測定は ZnS シンチレーターと、2π比例計数管を用いて行った。α線スペクトルは半導体検出器を用いて測定した。

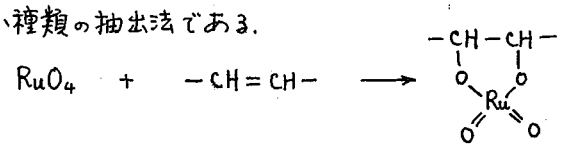
^{238}Np は NaI シンチレーターを用いて一定の位置でγ線スペクトルを測り、1 Mev のピークによって測定する。又、4π比例計数管で測定した ^{238}Np の標準試料をつくり、これとの比較を行った。

1A8　塩化ポリビニルのニトロベンゼン溶液による放射性ルテニウムの抽出分離

名大理　田中元治・○洪楚璋・甲田善生

蒸留法，抽出法によってルテニウムを分離する方法は数多く報告されている．最近四酸化ルテニウムを四塩化炭素によって抽出する方法，過ルテニウム酸をピリジンで抽出する方法，チオシアン錯体を抽出する方法などについての報文が見られる．抽出法は蒸留法にくらべて簡単迅速であり，同程度あるいはそれ以上に正確であるという利点をもつている．

本論文では四酸化ルテニウムが有機化合物の二重結合に付加する反応を利用し，F.P.の混合物から放射性ルテニウムを分離定量することを試みた．反応はつぎの通りであつて，本法は全く新しい種類の抽出法である．



抽出剤としては塩化ポリビニル（PVC）のニトロベンゼン溶液を用い，ルテニウムの酸化剤としては酸化銀(II)を用いてよい結果が得られた．

また天然水から放射性ルテニウムを分離するための前処理として水酸化鉄(III)による共沈を検討した結果も述べる．

実験の部

試薬

1) Ru-106溶液── Radiochemical Centre Amersham の塩化ルテニウム106（放射化学純度 > 99%）．硫酸を加えて蒸発乾固し，1N硫酸で適当に希釈する．

2) 酸化銀(II)── 硝酸銀とペルオキソ二硫酸アンモニウムから調製する．

3) 0.1% PVCニトロベンゼン溶液── 0.3gのPVCを300mlのニトロベンゼンに加熱しながら溶解する．

抽出操作

Ru-106の溶液の1N硫酸酸性溶液50mlを100mlの分液漏斗にとる．酸化銀(II)を加えてルテニウムを四酸化ルテニウムに酸化し，10mlのPVCニトロベンゼン溶液で2回抽出する．一回の抽出時間はシェーカーで5分．有機相を合せてγ線スペクトロメーターで計数する．

結果と考察

酸化銀(II)によるルテニウムの酸化

酸性における酸化剤としては酸化銀(II)が適当と思われる．すなわち常温で酸化が行な

われるから四酸化ルテニウムが失なわれる心配がなく，過剰の酸化剤が残らないからPVCが酸化されることがない．また酸化も迅速に行なわれ0.6gの酸化銀を用いれば酸化時間は10分でよい．

四酸化ルテニウムの抽出

次表に各種ベンゼン誘導体およびヘキサンによる四酸化ルテニウムの抽出結果を示す．

	ニトロベンゼン	PVCニトロベンゼン	ベンゼン	トルエン	キシレン	シクロヘキサン	n-ヘキサン
回収率%*	95.6	>99.5	79.8	6.1	4.3	~99.5	34.9
分配比D	62.5	1000	9.0	—	—	21.8	—
ストリッピング%	—	62	30	—	—	77	—

＊二回の抽出相を合せたもの．

この表からわかるようにPVCのニトロベンゼン溶液は四酸化ルテニウムのすぐれた抽出剤である．分配比Dは1000で極めて大きいから，1N硫酸で数回抽出相を洗浄してもルテニウムの減少はほとんど見られない．この点分配比58.5の四塩化炭素よりも有利である．シクロヘキサンもよい抽出溶媒であるが，分配比が小さい．

ニトロベンゼンだけを抽出剤として用いた場合にも分配比は62.5で相当大きいが，5分間ふりまぜて2回抽出した場合にも回収率は100%にならない．これは四酸化ルテニウムのベンゼン環の二重結合に付加する速度が脂肪酸の二重結合に付加する速度よりおそいためであると考えられる．一方シクロヘキサンやn-ヘキサンによる抽出はほかの溶媒とは全く異り，四塩化炭素による抽出と同様全く物理的な分配によるものと考えられる．

PVCニトロベンゼン相からルテニウムをストリッピングするのに有機相と同容の1N硫酸酸性過酸化水素を用いると，一回で60%以上が水相に移る．過酸化水素の代りに亜硫酸塩を用いても類似の結果が得られる．

ルテニウム-106の共沈

水酸化鉄(III)によって大量の試水からも定量的にルテニウムが捕集されることがわかった．試水中のルテニウムの状態がわからないので，試水を酸性としてからFe^{2+}とH_2O_2とを加えてルテニウムの状態を一定(四價)にし，アンモニアでBCPの変色点まで中和する．

FP混合物から，共沈—抽出でRu-106を分離した場合，直接PVCニトロベンゼン溶液で抽出した場合，いずれも有機相のγ線スペクトルは純Ru-106—Rh-106のスペクトルを示し，その分配比も1000で純粋のRu-106を抽出した場合と同じである．

IA 9　DEHPAによる硫酸溶液からのウランの抽出の際のTBPの協同効果

東工試　　佐藤太一

I. 目的

酸性有機リン化合物に中性有機リン化合物を添加した場合，その協同効果により酸性溶液からのウランの抽出能力はそれぞれを単独に用いた場合よりもはるかに大きくなるという現象が生ずる。[1] この協同効果の機構については種々の意見[1,2]が提出されているが，これらの間にはかなりの相違が認められいまだ定見がえられていない。よって本研究はこの協同効果の機構を明確にするため，既に発表したDi-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid（DEHPA）による硫酸溶液中よりのウランの抽出系[3]に対するTri-n-butyl phosphate（TBP）の協同効果につき検討した。

II. 実験

ケロシンを希釈剤としたDEHPAとTBPの混合溶液により，硫酸ウラニルの酸性水溶液の抽出を行なった。そして硫酸濃度，DEHPA濃度，ウラン濃度，抽出温度などの分配平衡値に及ぼす影響を調べた。またウランの抽出に伴なう有機相の酸度の変化を測定した。さらに赤外線吸収スペクトルにより有機相中のウランの抽出状態を検討した。

III. 結果

a) TBP濃度，ウラン濃度およびDEHPA濃度の影響

協同効果はTBPの存在量がDEHPAに対し等量である場合にもつとも著しい。そしてTBPの存在による協同効果は水溶液相のウラン濃度が低い場合に大きく現われ，ウラン濃度が高い場合には硫酸濃度が低くなると逆に抽出を抑制する傾向を生ずる。

さらに分配係数のDEHPA濃度に対する依存性の検討を行なつた結果，DEHPA－TBP系における協同効果は次の反応により行われるものであると思われた。すなわちDEHPAによるウランの抽出が

$$UO_2^{2+}(a) + 2(HX)_2 \rightleftharpoons UO_2X_4H_2(o) + 2H^+(a) \qquad (1)$$

のようなイオン交換反応[3]（ただし(a)および(o)はそれぞれ水溶液相および有機相を示し，$X = (C_8H_{17}O)_2PO_2$ である。）により行われる場合には，TBPの存在は

$$UO_2X_4H_2(o) + 2TBP(o) \rightleftharpoons UO_2X_2 \cdot 2TBP(o) + (HX)_2(o) \qquad (2)$$

$$\therefore UO_2^{2+}(a) + (HX)_2(o) + 2TBP(o) \rightleftharpoons UO_2X_2 \cdot 2TBP(o) + 2H^+(a) \qquad (3)$$

の反応を生じ抽出効果を増大させると推定された。しかしウラン濃度が高い場合，TBPの存在は

$$UO_2X_4H_2(o) + (HX)_2(o) \rightleftharpoons (UO_2)_2X_6H_2(o) + 2H^+(a) \qquad (4)$$

の反応における polymeric U(VI)－DEHPA complex の生成を抑制するため，DEHPAの抽出効果を低下させる。

b) 有機相中の酸度の変化

ＤＥＨＰＡとＴＢＰの混合溶液でウランの抽出を行なった場合，有機相中のウランの濃度に対し有機相の酸度の減少量を図示すると slope＝２の直線関係が存在することがわかつた。これは明らかに (3) 式の平衡関係の成立を支持するものである。

c) 赤外線吸収スペクトルによる検討

赤外線吸収スペクトルの測定結果からは，有機相中ではＤＥＨＰＡとＴＢＰは $(HX)_2$ ＴＢＰのような結合をしており，抽出されたウランはＤＥＨＰＡのＰ→Ｏと結合することが明らかとなつた。すなわちウランの抽出によつてＴＢＰの 1270 cm^{-1} におけるＰ→Ｏの伸縮振動は影響を受けず，ＤＥＨＰＡの 1230 cm^{-1} のＰ→Ｏの伸縮振動だけが長波長側に移動する。

d) 抽出温度の影響

分配係数の抽出温度に対する依存性を調べた結果，抽出温度が上昇するに従つて分配係数は低下するが，ＤＥＨＰＡ－ＴＢＰ系の方がＤＥＨＰＡの単一系よりも温度の依存性は著しく大きいことがわかつた。そしてこれらの結果より，(3) および (1) 式の反応熱を求めると，(3) 式の場合は約５０ Kcal/mol，(1) 式の方は数 Kcal/mol [3] であつた。よつてウランの抽出により生成する錯化合物の安定度は $UO_2X_2 \cdot 2TBP > UO_2X_4H_2$ であると思われる。

文　献

1) E.g., C.A. Blake, Jr., C.F. Baes, Jr., K.B. Brown, C.F. Coleman and J.C. White, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 28, p. 289, United Nations (1958).

2) E.g., A.M. Deane, J. Kennedy and P.G. Sammes, Chem. & Ind. 443 (1960); J. Kennedy and A.M. Deane, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 142 (1961); D. Dyrssen and L. Kuča, Acta Chem. Scand. 14, 1945 (1960).

3) T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 699 (1962).

1A10　Cyclohexyl-alkylamineによる硫酸溶液からのウランの抽出

東工試　○佐藤太一・菊池昭二・西崎　誠

I. 目的

既にCyclohexyl-alkylamineは硫酸溶液からのウランの抽出剤として良好な性質を示すことを発表した。[1] 本研究ではさらにこの抽出系に対し，アミンの化学構造および有機溶媒の相違による抽出効果に及ぼす影響を調べ，またその抽出機構につき検討した結果を報告する。

II. 実験

使用したアミンは第1表のようなもので，種々の有機溶媒により希釈し，硫酸ウラニルの酸性水溶液の抽出を行なった。そして分配平衡値を調べ，また赤外線吸収スペクトルにより有機相中のウランの抽出状態を検討した。

III. 結果

(A) 各アミンの抽出能力の比較

希釈剤を変え各アミンによるウランの抽出能力を比較した結果を例示すると第2表のようである。これらの結果から2級アミンの抽出能力は3級アミンのそれより大であり，側鎖の存在は抽出能力を低下させることがわかつた。また希釈剤の種類により抽出能力は大きく左右されるが，有機溶媒の性状と抽出能力との間の関係は必ずしも簡単ではないと思われる。

第1表

アミン	略号	構造
n-dodecyl	CDA	⟨H⟩-$NH(CH_2)_{11}CH_3$
2-ethylhexyl	CEHA	⟨H⟩-$NHCH_2CH(CH_2)_3CH_3$ (C_2H_5)
di-(n-dodecyl)	CDDA	⟨H⟩-$N[(CH_2)_{11}CH_3]_2$
di-(2-ethylhexyl)	CDEHA	⟨H⟩-$N[CH_2CH(CH_2)_3CH_3]_2$ (C_2H_5)

第2表

希釈剤	CDA	CEHA	CDDA	CDEHA
ベンゼン	99.0	12.5	97.1	34.2
四塩化炭素	98.4	5.75	97.7	74.1
トルエン	98.5	3.84	98.2	3.00
クロロホルム	99.4	93.0	73.5	34.2
クロロベンゼン	~100	96.2	~100	31.8
ニトロベンゼン	99.1	13.8	99.0	72.3

(B) CDAによるウランの抽出

Cyclohexyl-alkylamineによるウランの抽出機構を検討するため，第2表の結果からCDAのクロロホルムおよびベンゼン溶液を選び，より詳細に抽出実験を行なつた。

a) 硫酸の抽出

ウランの存在しない場合，硫酸はCDAと次の反応により有機相中へ抽出され，硫酸塩および重硫酸塩を形成する。

$$H_2SO_4\ (a) + 2RR'NH\ (o) \rightleftarrows (RR'NH_2)_2SO_4\ (o) \quad (1)$$

$$(RR'NH_2)_2SO_4\ (o) + H_2SO_4\ (a) \rightleftarrows 2(RR'NH_2)HSO_4\ (o) \quad (2)$$

ただし (a) および (o) はそれぞれ水溶液相および有機相を示し，R は $C_{12}H_{25}$，R' は cyclo-hexyl 基である。

b) 硫酸濃度，アミン濃度およびウラン濃度の影響

分配平衡値は水溶液の硫酸濃度の増加により大となり，硫酸濃度が 0.1 M 附近で最大値を示し，さらに高い硫酸濃度では逆に低下する。そしてこの傾向はアミン濃度の低下により不明瞭になることが認められた。

次に一定濃度の硫酸溶液中のウラン濃度を種々変化して，有機相中に抽出されるウラン量とアミン濃度との関係を調べた。その結果ウランとＣＤＡは１：４の割合で結合することがわかつた。なお同様な関係は硫酸濃度の高低に関係なく成立するものであることが，分配平衡値のアミン濃度に対する依存性の検討からも明らかである。

c) 赤外線吸収スペクトルによる検討およびウランの抽出機構

赤外線吸収スペクトルの測定結果から，有機相中における硫酸塩および重硫酸塩の存在がウランの抽出効果に大きな影響を及ぼすが，これら硫酸塩および重硫酸塩の形成は (1) および (2) 式で示されるように，水溶液相の硫酸濃度により左右されるということが確認された。またウランが抽出される場合は $(RR'NH_2)_4UO_2(SO_4)_3(OH_2)_3$ のような化學量論的な組成をもつ錯化合物が生成されることが明らかになつた。

よつて以上の結果から次の抽出平衡が推定される。

(i) 硫酸濃度が低い場合

$$UO_2SO_4(a) + 2(RR'NH_2)_2SO_4(o) \rightleftarrows (RR'NH_2)_4UO_2(SO_4)_3\ (o) \quad (3)$$

(ii) 硫酸濃度が高い場合

$$UO_2SO_4(a) + 4(RR'NH_2)HSO_4\ (o) \rightleftarrows (RR'NH_2)_4UO_2(SO_4)_3\ (o) + 2H_2SO_4(a) \quad (4)$$

なお分配平衡値の温度変化の測定結果より，抽出平衡の反応熱を求めた結果それらの値はいずれも数 kcal/mol 程度であることがわかつた。ゆえにこの抽出反応により生成される錯化合物の安定度は水素結合のそれと同程度であると考えられる。

文　献

1) T. Sato, J. Appl. Chem. 12, 130 (1962).

1A11　水酸化鉄による無担体カドミウム—115の共沈

日本原子力研　　市川富士夫

〔目的〕 水酸化鉄による放射性物質の共沈捕集については，広く研究されており，その機構についてもいくつかの型が示されている。本研究では，アンモニウム性水酸化鉄沈殿えのカドミウムの共沈におよぼす種々の因子について検討し，特に，カドミウムの濃度による共沈率の変化，共沈におよぼす hold back carrier の効果について若干の知見を得たので報告する。

〔方法〕 (1) 無担体カドミウム—115の製造，無担体の ^{115}Cd ($T_{1/2}$ = 5.3 h) は，ウランターゲットをサイクロトロンにより30～55 MeV の陽子照射を行い $^{238}U(p, xnf)$ 反応により出来た核分裂生成物からつぎの方法で分離した。すなわち，照射後のターゲット (U_3O_8) を HNO_3 に溶解し30％TBP(ケロシン)でウランその他を除いた残液，又は，陽イオン交換樹脂で分族操作を行い0.75 N の HCl で溶離したフラクション(本討論会1A4で夏目氏らが報告する)のいづれかを原液とし，これに hold back carrier として約20 mg の Zn^{2+} を加えて水酸化鉄沈殿をつくりその沪液から硫化水素で ZnS を沈殿させて ^{115}Cd を共沈捕集した。さらに ZnS を HCl に溶解し 3 N HCl 溶液として Cl 型陰イオン交換樹脂カラムに通し，3 N HCl，0.1 N HCl で不純物放射能と担体の Zn を洗い出し，最後に無担体のカドミウム—115を蒸溜水で溶離した。この方法で得た ^{115}Cd は，γ線スペクトルならびにβ線による減衰を検討した結果，他の放射性不純物は検出されなかった。

(2) 水酸化鉄によるカドミウムの共沈率測定法；10～15 cc の共栓付遠沈管に，Fe^{3+} (主として 1 mg)，^{115}Cd 溶液，carrier としての Cd^{2+}，hold back carrier としての Zn^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Ba^{2+} などを加え，新らしく調製した飽和アンモニア水の大過剰(又は NaOH 溶液)で水酸化鉄沈殿をつくり，遠心分離後上澄液の放射能を(^{115m}In と平衡に達した後)シンチレーションカウンターで測定して添加した放射能と比べて共沈率を測定した。殆んどの実験は室温で行われたが，温度効果と時間変化の測定は恒温水槽中で行った。

〔結果〕カドミウムの共沈率におよぼす因子として，つぎの8項目について検討を行った。

① 溶液中の Cd^{2+} 濃度，② $Fe(OH)_3$ の量，③ pH，④ NH_4^+ 濃度，⑤ 共存イオンの種類と濃度，⑥ 温度，⑦ 共沈前の $Fe(OH)_3$ の放置時間，⑧ 共沈後の $Fe(OH)_3$ の放置時間

得られた結果を列記すると，

① カドミウム濃度が無担体(約 10^{-12} M)から 10^{-7} M までは共沈率はほとんど変化しないが，10^{-5} M から急激に共沈率が減少する。

② 無担体カドミウムの共沈率は $Fe(OH)_3$ の量と対数比例の関係にあり，その比例定数は0.65である。

③ $NaOH$ による沈殿では共沈率は pH に無関係に 100% 近いが，NH_4OH による沈殿では pH 10 までは 100% 共沈するが，それ以上では共沈率が急激に減少する。これは $[OH^-]$ 濃度によるよりもむしろ $[NH_4^+]$ 濃度の変化によるものと考えられる。

④ $[NH_4^+]$ 濃度が 1M 以下では共沈率は 100% であるが，1M を越すと次第に低下し 9M で約 35% になる。この事は Cd のアンミン錯塩の生成が共沈率の低下に影響するものと考えられる。

⑤ 共存イオンとして，やはりアンミン錯塩をつくる Co，Zn，Cu，Ni および Ba について，その濃度をいろいろと変えて無担体 ^{115}Cd の共沈率を調べた。Co，Zn とも $10^{-5}M$ 以上では共沈率を次第に低下させ ^{115}Cd に対する hold back carrier として有効である。Cu，Ni は同様な効果を示すが，Co，Zn とくらべてその程度は若干弱い。Ba の添加もまた Cd の共沈率を可成り低下させる

⑥ 5°C ～ 90°C の範囲で無担体カドミウムの共沈率を測定したところ，50°C 以下と 60°C 以上とで共沈率の変化に断層が認められた。これが水酸化鉄の組成変化と関連あるか否かは検討中である。

⑦ 共沈前の水酸化鉄沈殿の放置時間は Cd の共沈率には無関係である。

⑧ 5°C，27°C，50°C における Cd 共沈後の放置時間の影響を無担体 ^{115}Cd の場合 ($10^{-12}M$) と $10^{-2}M$ の場合について調べたところ，$10^{-2}M$ では全温度にわたり共沈率の時間変化はなかった。しかし，$10^{-12}M$ の場合には 27°C と 50°C では時間と共に共沈率が増加し，それぞれ 20 時間，100 時間で平衡値に達した。しかし，5°C ではむしろ共沈率の減少傾向がみられた。

1A12　鉄共沈法による ^{32}P と ^{35}S の分離

名工試，愛工指　甲田善生　○伊藤正幸

〔目的〕放射性物質の鉄共沈法による分離において，従来，沈殿剤としては主としてアンモニアが用いられていた。しかし $^{90}Sr-^{90}Y$，$^{140}Ba-^{140}La$ の分離において，沈殿剤としてアンモニアを用いたときより，ピリジンを用いたときの方がはるかによい分離率を示すことが見出された。[1,2]　著者等は鉄共沈法による ^{32}P，^{35}S の分離[3]において沈殿剤として従来用いられていたアンモニアの代りにピリジンを用いて行ってみた。
その結果は沈殿剤としてピリジンを用いた場合，^{32}P と共に多量の ^{35}S が水酸化第2鉄と共沈し，アンモニアを用いた場合より，悪い分離率が得られた。
そこでその原因を種々検討してみた。　まず ^{32}P および ^{35}S の水酸化第2鉄への共沈が溶液の水素イオン濃度によって，どのように変化するかを調べた。
〔方法〕実験は，（1）$H_2{}^{35}SO_4$ が無担体に存在する場合，（2）担体として SO_4^{2-} イオンが存在する場合，（3）$H_3{}^{32}PO_4$ が無担体に存在する場合，の各々について水素イオン濃度を pH 4～13 に変化させて，吸着の傾向を調べた。　一定の水素イオン濃度で沈殿させるために，pH 4～5 にはピリジン，pH 5～6 にはα-ピコリン，pH 7～8 にはアンモニア，pH 8～9 にはベンジルアミン，pH 10～11 にはエチルアミン，pH 12～13 にはカセイソーダを用いた。　実験方法としては，濃度既知の ^{35}S あるいは ^{32}P 試料液（約 10,000 cpm/mℓ の放射能を含むもの），2 mℓ を 10 mℓ の遠心分離管にとり，これに塩化第2鉄溶液を Fe^{3+} として 1 mg 相当量加え，湯浴中で 70～80℃に加温したが5 1規定のピリジン，α-ピコリン，アンモニア，ベンジルアミン，エチルアミン，カセイソーダ等の沈殿剤を加える。　沈殿生成後，10分以上加温を続けた後，沈殿を遠心分離する。　上澄液の水素イオン濃度を測る。
また上澄液の一定量をとり蒸発乾固して放射能を測る。　沈殿は1回水洗後，口過塔を用いて口紙上に集め洗浄する。　沈殿は口紙と共に試料皿に貼り付け，乾燥後，放射能を測定した。
〔結果〕口液の放射能は口液中に存在する沈殿剤が乾燥後，残留物を生じ，それによる吸収によって正確な値を示さない。それ故口液の放射能は参考値に止めた。
（1）$H_2{}^{35}SO_4$ が無担体に存在する場合の水酸化第2鉄への共沈の割合は表-1の如くであり，pH 6 以下では多量の ^{35}S が共沈する。
（2）担体として SO_4^{2-} イオンが存在する場合，pH 8 以上では ^{35}S の共沈は認められず pH 5 程度では SO_4^{2-}/Fe^{3+} のモル比に大体比例して ^{35}S が共沈するが，その大部分は口液に残る。
（3）$H_3{}^{32}PO_4$ が無担体に存在する場合の水酸化第2鉄への共沈の割合は表-2の如くで

あり，pH 11 以下では ^{32}P は水酸化第2鉄に共沈するがpHがそれ以上になると口液の方にも ^{32}P が認められるようになる。

表－1　$H_2{}^{35}SO_4$ の場合

水素イオン濃度 pH	4.6	5.4	5.8	6.2	7.4	8.4	8.8	9.2	10.4	11.0	12.0	13.0
$Fe(OH)_3$ に共沈する割合 %	50	39	27	19	0.2	0.1	0	0	0	0	0	0

表－2　$H_3{}^{32}PO_4$ の場合

水素イオン濃度 pH	4.6	8.0	11.0	13.0
$Fe(OH)_3$ に共沈する割合 %	100	100	100	82

以上の結果から，分離に適する水素イオン濃度は pH 9～11 の範囲であることがわかる。　また，水酸化第2鉄への SO_4^{2-}，PO_4^{3-} イオンの共沈は OH^- イオンと拮抗していることがわかる。　これは Sr^{2+}，Ba^{2+} イオンの共沈が水素イオンと拮抗するのと全く逆の現象であり，そのこと自体は当然のことと考えられるが，何故水酸化第2鉄沈殿がこのような両面性を示すかについては討議を要すると思われる。

1）甲田　第6回放射化学討論会（1962，金沢）

2）甲田，高木　日本化学会第16年会（1963，東京）

3）池田長生他　アイソトープ実験技術 II　153

1A13　焦点クロマトグラフ法による分離分析法(14) ^{137}Cs の挙動

阪大工　○品川睦明　大吉昭　大吉僣美子　杉立載雄

負極液として有機酸を用い、正極液としてはイオン半径の異る種々の陽イオンを含む溶液を用いて焦点クロマトグラフ法を行った時の ^{137}Cs の挙動を調べ、^{137}Cs の定量について検討を行った。試料は $^{137}CsCl$ の 0.1 M塩酸溶液で、比放射能が 10^5 dpm/ml、ろ紙に塗着する量として 0.04 mlを用いた。東洋ろ紙 No.50 (2×26 cm) の正極側から 8 cm のところを中心として 2 cm の巾に試料を塗着し、この試料帯と接するように正極液および負極液を塗り、ろ紙の両端を正極室、負極室にかけ、中間部を四塩化炭素に浸し、冷却しつゝ通電した。通電後ろ紙を赤外線ランプ下で乾燥し、ALOKA製のクロマトグラムスキャナーで ^{137}Cs の放射線にもとづくクロマトグラムを得、さらにFuji X線フィルムにろ紙を密着させてオートラジオグラフを得た。次にオートラジオグラフと比較してろ紙を切断し、次の5部分について ^{137}Cs の γ 線を計数した。これによりろ紙上に分布した ^{137}Cs の放射能の百分率を求めた。1. 正極側から試料帯まで (7 cm)、2. 試料帯 (2 cm)　3. 試料帯から ^{137}Cs の焦点帯まで、4 焦点帯　5 焦点帯から負極側。焦点帯の移動距離は試料帯の中心から焦点帯の中心までをもって示し、焦点巾はクロマトグラムの ^{137}Cs のピークの半値巾をもって示した。

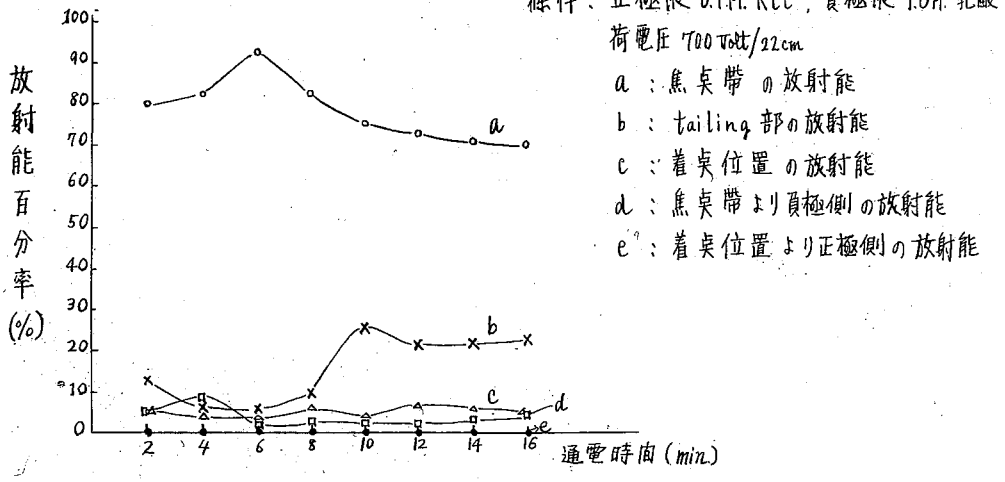
結果と考察：1 焦点巾と移動距離　負極液として乳酸の 1 M溶液 (pH 1.55) を用い、正極液を変化させて得た例を次表に示す。

正極液 組成	濃度(M/L)	pH	通電時間 (分)	移動距離 (cm)	焦点巾 (mm)	焦点帯の放射能百分率 (%)
HCl	0.1	1.0	10	11.1	28	—
			15	11.8	40	—
HCl	0.001	3.0	10	8.0	6	77
NaCl	0.099		15	10.3	8	72
NaCl	0.1	5.3	10	8.4	4	67
			16	12.6	4	73
NaOH	0.1	12.8	10	8.3	7	78
			15	12.2	8	73
LiCl	0.1	3.9	10	8.2	6	53
			16	12.3	5	66
KCl	0.1	4.8	10	8.5	5	74
			16	13.7	4	71
NH_4Cl	0.1	5.1	10	10.9	10	73
			16	14.6	7	72

従来の電気泳動法によれば、試料帯は一般に泳動により拡散する。焦点クロマトグラフ法による場合でも試料帯の拡散（少くとも試料を塗った巾2cmよりひろがる）が起る場合がある。上表の最初の例がそれを示す。他の例では焦点帯が試料帯の1/2～1/5の巾に濃縮されている。我々は典型的な錯形成による焦点化，すなわち錯焦点化とこれに対する泳動焦点化の二種の焦点化現象を考える。^{137}Csの場合は後者が優勢であり，焦点化の度合は正極液の陽イオンの種類および溶液のpHに依存することが上表よりうかがえる。Cs^+より水和イオン半径の大きいLi^+, Na^+, NH_4^+, K^+などのイオンの易動度はCs^+より小さく，Cs^+に近い支持イオンの場合ほどCs^+の焦点化は良好であり，Cs^+よりも半径が極度に小さく，易動度が極度に大きい水素イオン支持の場合はCs^+の焦点帯が拡散する傾向にある。このほかpHが焦点化に及ぼす影響も見のがせない。上表のHCl, NaCl, NaOH系の一連のデーターを見ると，焦点化度の増加には至適pHがあると考えられる。また焦点帯の巾は正極液が塩の溶液である場合，通電時間とともに拡大せず細くなる傾向が見られた。

2　焦点帯の位置　^{137}Csの焦点帯の位置は上表によると一定値を示さず，正極液中の陽イオンの易動度が関与しているものと思われる。

3　通電後の放射能分布　ろ紙上での^{137}Csの放射能分布は大部分が焦点帯にあり50～80%を示す。その他の部分は試料の着点位置と焦点帯の中間部に多く分布し，全着点放射能の40%に達する例があった。そのほか試料着点部と焦点帯より負極側にも数%分布し，正極側へはほとんど移行していない。その一例を次図に示す。



1A14　薄層クロマトグラフ法による放射性核種の迅速分離法について

放医研　○河村正一，伊沢正実

薄層クロマトグラフ法はE.Stahlによつて創始され，ひろく有機物の分離法として，最近，急速に普及されつつある。しかし，この反面，無機物に対する分離法としての応用は，現在のところ少ない。Seilerはシリカゲルを吸着体として，重金属，ハロゲン，アルカリ金属などの分離をおこない，滝谷は陽イオンの一斉分析をおこなつている。この方法は一見，ペーパークロマトグラフ法と操作，応用など類似している。しかしながら迅速に分離でき，分離が良好で任意に吸着剤の成分を変えることができるなどの特長を有する。演者らは$^{95}Zr-^{95}Nb$，$IO_4^--IO_3^--I^-$の分離にこの方法を適用し分離の可能性をしらべた。

プレートの作り方

シリカゲルG；三角フラスコにメルク製シリカゲルGの2倍量の水を加え，シリカゲルGをはげしくかきまぜながら，少量づつ加えてペースト状とする。Desaga社のApplicatorで厚さ0.25mmに調節しガラス板上に塗布した。

シリカゲル－でんぷん；メルク製シリカゲルまたは和光ゲル（no binder）を（1：1）塩酸で処理して水洗，ベンゼンで洗つて120°C，2時間で乾燥する。200～300メッシュをふるいわける。シリカゲルの重量の5%の可溶性でんぷんを，シリカゲルの1～2倍の水に加える。この中に精製したシリカゲルを少量づつ加えてペースト状とする。これを前述の方法で厚さ0.25mmにガラス板上に塗布した。

Dowex 50×8；あらかじめconditioningしたのち3N塩酸で処理し，水洗，0.2N塩酸で処理し水洗，乾燥した。この5gに可溶性でんぷん5g，水8gを加えて前述の方法でガラス板上に塗布した。

Amberlite IRA-400；あらかじめconditioningしたのち必要に応じて処理し水洗，乾燥した。これをDowex 50×8に準じてプレートを作つた。

リン酸ジルコニウム；リン酸64gを含む4N塩酸500mlの中にオキシ塩化ジルコニウム30gを含む4N塩酸200mlを少量づつ加える。水洗，乾燥後，50°C，24時間，乾燥する。粉砕して，ふるいにかけて200～300メッシュを集める。この15gに可溶性でんぷん15g，水20ccを加えて前述の方法でガラス板上に塗布した。

試料　$^{95}Zr-^{95}Nb$は日本放射性同位元素協会を通じて輸入配分されたものをもちいた。KIO_4，KIO_3，KIは市販の特級品で0.05M溶液とした。試料は吸着剤を塗布したプレートの下端より2.5cmのところにつけて展開槽中で上昇法により展開した。

検出法　RIの検出はスリットをつけたG.Mカウンターでおこなつた。KIO_4 KIO_3は濃塩酸およびヨードカリ溶液を噴霧して発色させた。KIは過酸化水素水で発色させた。

結　果

IO_4^-, IO_3^-, I^-の分離　（1）シリカゲルーでんぷん，およびシリカゲルGを吸着剤として1M NaOH, 1M $NaHCO_3$を展開剤にすると分離できなかった（2）2N HClで飽和したButhanolを展開剤とすると，シリカゲルGではIO_4^-, IO_3^-, I^-は相互分離できない。しかしシリカゲルーでんぷんではIO_4^- IO_3^-は原点にとどまりI^-は移動するので，I^-とIO_4^-およびIO_3^-の分離は可能である。（3）アセトン－水（9：1）を展開剤とするとIO_4^-とIO_3^-とは完全に分離できる。しかしシリカゲルーでんぷんは分離できない。

展開剤＼吸着剤	シリカゲルでんぷん	シリカゲルG
1 M NaOH	—	—
1 M $NaHCO_3$	—	—
Buthanol－2N HCl	$I^- \leftrightarrow (IO_3^- \cdot IO_4^-)$	—
Acetone－Water（9：1）	—	$IO_4^- \longleftrightarrow IO_3^-$
Buthanol－1.5N NH_4OH	$I^- \leftrightarrow (IO_3^- \cdot IO_4^-)$	$I^- \leftrightarrow (IO_3^- \cdot IO_4^-)$
Buthanol－C_2H_5OH－water（2：2：1）	—	$IO_4^- \longleftrightarrow I^-$
C_2H_5OH－water－15N NH_4OH（6：2：7）	—	—
Buthanol－20%CH_3COOH	$I^- \leftrightarrow (IO_4^- \cdot IO_3^-)$	$I^- \leftrightarrow (IO_4^- \cdot IO_3^-)$

（4）Buthanol－1.5N NH_4OHを展開剤とすると，シリカゲルG，シリカゲルーでんぷんともに，原点にIO_4^-, IO_3^-がとどまり，I^-が移動する。したがってI^-とIO_4^-あるいはI^-とIO_3^-は分離できる。（5）Buthanol－C_2H_5OH－Water（2：2：1）はシリカゲルGでIO_4^-とI^-の分離ができる。（6）20%酢酸で飽和したButhanolを展開剤とするとI^-とIO_4^- I^-とIO_3^-の分離ができる。　以上の結果をまとめると右の表のようになる。

^{95}Zrと^{95}Nbの分離

（1）シリカゲルG，シリカゲルーでんぷんを吸着剤として分離の検討をおこなったが，分離できなかった。

（2）Dowex 50 × 8のプレートを用い，0.2 N塩酸を展開剤とすると，分離するが不完全であった。イオン交換樹脂のメッシュの大きさ，でんぷんの添加量，結合剤，溶離剤などの検討をおこなう必要がある。

（3）シュウ酸型の陰イオン交換樹脂による分離を試みた。カラム法に比べて溶離液の濃度を大きくすると，分離はよくなる。しかしシュウ酸の濃度を増すと樹脂が吸湿性を帯びるので取扱い難くなる。

2A15　四ヨウ化ウランの酸化によるヨウ化ウラニルの生成

日本原子力研究所　矢島聖使，柴是行，○半田宗男

演者らは，ここ二年間セラシツク燃料から拡散する核分裂ヨウ素の化学形について，サーモクロマトグラフを用いて研究して，次の実験結果を得た。1)核分裂ヨウ素の化学形は従来考えられていたヨウ素元素ではなく，ヨウ化物である。2)その化学種は核分裂物質(ウランまたはトリウム）のヨウ化物である。3)核分裂ヨウ素とヨウ素－131でラベルしたヨウ化ウランの酸素との反応を対比して研究した結果は全く一致する。4)ヨウ化ウランがヨウ素元素まで酸化される過程に400℃，300℃，200℃に近い融点をもつ酸化中間体が存在する。

ウラン，ヨウ素，および酸素の三元素間の化合物に関する文献を調査した結果，溶液中においてUranyl iodide (UO_2I_2)およびその附加化合物（$UO_2I_2 \cdot 2NH_3$, $UO_2I_2 \cdot BiI$）などの存在することがわかつたが，上記三元素間の化合物を固体状態で分離した報告はみられなかつた。本研究ではサーモクロマトグラフ法によりウラン，ヨウ素および酸素の三元素間化合物を得たので，その化学形の決定について報告する。

まず400℃に近い融点をもつ酸化中間体の化学組成についてのべる。実験は400℃に加熱された石英粉末表面に沈着した化合物を室温まで冷却した後，石英管を切断して取り出し，すみやかにアルカリ溶液中に入れる。この操作でヨウ素はすべて安定なヨウ化カリウムに変る。この溶液を分液ロートに移し，硝酸を加えて酸性溶液とした後，ヨウ素を四塩化炭素で抽出した。ヨウ素を含んで，赤紫色に着色した四塩化炭素を直接575mμの波長で比色分析を行ないヨウ素を定量した。次にヨウ素を抽出した残液に硫酸を加えて加熱し，硝酸を完全に追い出した後，炭酸根を含まないアンモニア水でpH調整を行ない，オキシンを加えてウランをクロロホルムで抽出した。黄色に着色したクロロホルム層を380mμの波長を用いて比色分析を行ない，ウランを定量した。

酸素は実験前後における担体ガス中の酸素濃度をガスクロマトグラフで分析し定量した。実験結果をTable 1に示す。

Table1. 400℃に近い融点をもつ酸化中間体の化学組成

	実験 (1)	実験 (2)
U	1.02×10^{-4} g原子	1.16×10^{-4} g原子
O	2.05×10^{-4} 〃	2.16×10^{-4} 〃
I	3.51×10^{-4} 〃	4.17×10^{-4} 〃

Tableに示したように，400℃に近い融点をもつ中間体の化学組成はUO_2I_4である。この化合物の水溶液はU(IV)に特有な緑色を示した。

2A17　金属ウランおよびその酸化物から拡散する核分裂ヨウ素の化学形

原研　矢島聖使　○柴是行　羊田宗男

原子炉燃料より拡散する核分裂生成物の化学形を知ることは，燃料要素を開発するさい重要なことである。演着らはすでに核分裂生成物を捕獲した黒鉛より拡散するヨウ素-131はヨウ化物であることを明らかにし，この化合物はヨウ化ウランであると推定した。今回はウラン金属およびその酸化物より拡散するヨウ素-131の化学形について研究した。

試料のウラン金属および酸化物粉末は空気中で容易に酸化されるので，試料はその調製から照射，拡散実験に至る全過程を真空または不活性ガス雰囲気で取扱われた。ウラン金属粉末は挺盤屑の水素化 $\rightleftarrows$ 加熱分解(2回)サイクルによって作った。UO_2 ～ U_3O_8 の各種酸化物は水素還元によって得た UO_2 を酸化することにより調製した。試料粉末はすべて石英製ブレーカブルに入れ真空封入し，JRR-1 または JRR-2 において中性子照射した。

O/U 比は，試料量が少ないこと(100～400 mg)および重量が測定できないことを考慮して同一試料における $UO_x \xrightarrow{O_2} U_3O_8$ 反応の酸素消費量および $UO_2 \xrightarrow{O_2} U_3O_8$ 反応の酸素消費量をそれぞれ測定し，計算により求めた。

拡散実験には 1000°C から室温に至るまで一定の温度勾配(15°C/cm)を持ったサーモクロマトグラフを用いた。石英管(φ6 mm)に脱ガスした黒鉛粉末を充填し，その上部に照射試料を置き，精製アルゴンガスを通じつつ 1000°C に2時間加熱した。拡散した核分裂ヨウ素は担体ガスに運ばれて，その化学形に対応した温度において黒鉛表面に沈着する。加熱終了後石英管を一定のスリットをつけたγ線検出器をスキャンさせることにより沈着位置を測定した。

次の実験結果があきらかにされた。

1). 金属ウランよりヨウ素-131は拡散しない(拡散率は 10^{-4} 以下)しかし微量の酸素が共存すると UI_3 あるいは UI_4 およびそれらの酸化生成物の形でヨウ素-131は放出される。

2). 各種ウラン酸化物より拡散するヨウ素-131は UI_3 あるいは UI_4 およびそれらの酸化生成物の形で拡散し O/U 比の増大とともにその拡散量は増加する。

2A18　黒鉛中の核分裂バリウムの拡散

原研　○大道敏彦，柴是行，上田隆三

黒鉛分散型原子炉燃料において，核分裂の際，黒鉛に反跳捕獲された Ba^{140} の挙動を検討するために行なった実験である。

酸化ウランと黒鉛粉末（粒子径，約 5～10 μ）混合物を原子炉で照射してから，Ba^{140} を分離するまでの過程は下図のようである。

UO_2 + graphite
↓ ① irradiation
↓ ② cooling
↓ ③ HNO_3 treatment
graphite
(contain fission product)
↓ ④ heat (1300～1500℃ several hours)
↓ ⑤ HNO_3 treatment
graphite
↓ ⑥ gasfication (800℃ in O_2)
ash
↓ ⑦ chemical separation*
Ba

* CN-1312, May 15, 1945

このようにして分離した Ba を，γ線スペクトロメーターにかけ，別に拡散させない標準試料のそれと比較して，Ba^{140} の娘の La^{140} を測定することによって定量し，黒鉛中の Ba^{140} の残存量を求め，温度をパラメーターとして，Ba^{140} の残存量を加熱時間の函数として得た。

Ba^{140} の拡散は，上記のような方法で，1300℃においても充分測定出来る程の大きさであって，1400℃，3 時間の加熱でほとんどの Ba^{140} が黒鉛の外に拡散するのが認められた。

Ba^{140} の黒鉛中の拡散定数 D は，黒鉛粉末を球体と仮定すれば

$$f = 6\left(\frac{Dt}{\pi a^2}\right)^{\frac{1}{2}} - 3\frac{Dt}{a^2}$$

f: fraction of initial concentration released
a: radius of particle

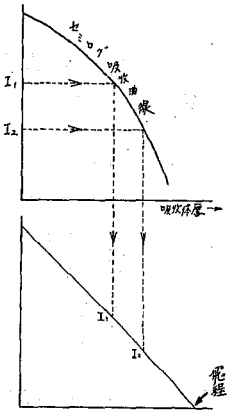
より求められ，1400℃では，～2.5×10^{-12} cm²/sec の値をとり，1300℃では ～10^{-13} cm²/sec となった。この温度範囲における拡散の活性化エネルギーは，70～80 Kcal/mole であった。

口頭発表の際には，黒鉛中を Ba がどのように拡散するか，および 1300℃～1500℃ 近辺における Ba^{140} 以外の核分裂生成物の挙動の定性的な考察を行なう予定である。

3A19　ベータ線吸収データ解析の一方法

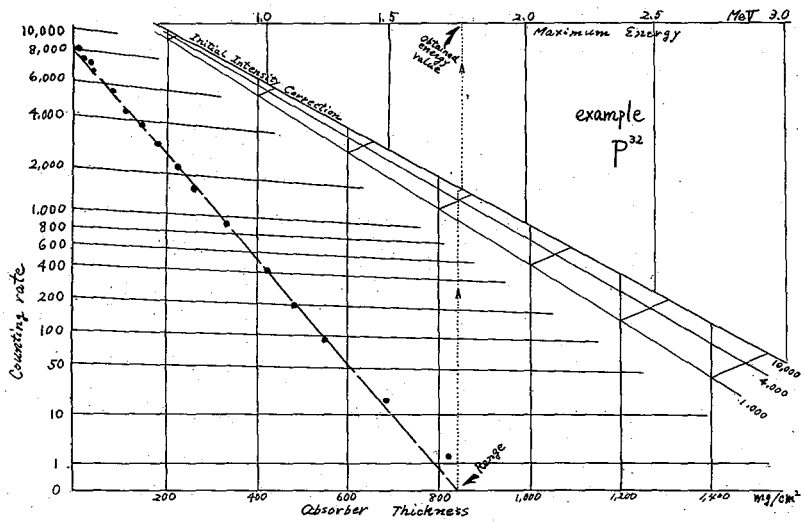
阪大理*　大阪府立公衛研**　　音在清輝*　○林　智**

ベータ線の最大エネルギーを決定するために、アルミニウム吸収体による計数率の減少を測定する方法は、簡便であってしばしば用いられる。したがってそのような吸収データの解析の手段も、古くから種々提案されているが、一般に簡便さと誤差の小さい結果のえられることとが両立しない。ここに提案する方法は、特別な解析紙を製作し、それに吸収データをプロットすることによって、上の矛盾を解決しようとしたものである。その場合、2種以上のベータ線が混在する複合スペクトルを解析できることをも、一つの重要な目標にした。



1．解析紙の製作　Bleuler-Zünti 法†における標準曲線から、半理論的な標準吸収曲線を再現する。この片対数プロットは、距離において縦軸に平行な直線に漸近的に湾曲するが、これを完全に直線化するために方眼紙の目盛の方を変形することとし、右上図の操作を用いた。複合スペクトルの解析という点に留意して種々の検討をした結果、2 MeV および 3 MeV の標準吸収曲線を直線化することにし、対応する強度の点を結んで左右に延長することにより、下図のような解析紙を製作した。通常 GM で測定が行われることを考慮し、初期強度が 10,000 であるとしてつくってある。

2．再現標準吸収曲線による解析紙の検定　Bleuler-Zünti† の標準曲線の性質から、解析紙によって、β^- 放出、Z（残留核原子番号）＝20、許容遷移の場合の、最大エネルギー 2 MeV 及び 3 MeV の吸収データが、初期強度が 10,000 としてプロットされたときにのみ理想的に直線化される筈である。それでまず種々の再現吸収曲線を用い、（a）エネル



ギーが 0.5 MeV, 1 MeV, 1.5 MeV, 2.5 MeV である場合の直線性の低下が、必要な程度に小さいことを確かめ、このときの飛程から横軸にエネルギースケールを目盛った。(b) 初期強度が 10,000 より小さいときの直線性の低下が必要なだけ小さいことを確かめその場合の飛程のずれについては、これを補正する曲線群を付属せしめた。(C) $Z \fallingdotseq 20$ のとき、又 β^+ 放出のときの直線性の低下が必要程度に小さいことを確かめ、又その場合の飛程のずれについても同様であることを確かめた。

3. 実験と解析　P^{32}, Sr^{90}-Y^{90}, RaE, Au^{198}, Na^{24}, K^{42}, Cs^{137}, W^{187}, W^{185} のなるべく比放射能の高い試料を "Mylar" 膜上につけ ($\phi \approx 3$ mm) 倒立した GM プローブから 5 cm の距離に固定し、吸収体は GM の窓上に直接のせることにして、あらゆる散乱と自己吸収とを極力避けるようにした。また別にスタンド中での測定も行った。えられたデータは製作した解析紙によって解析を行うと同時に、既存の数種の方法†によっても解析し、それらの方法の性能を比較した。

4. 結果、議論、結論　えられたエネルギーの値(複合スペクトルのものにあっては最大エネルギー成分の)を表に示す。この結果から精度、正確度ともに Feather 法† あるいは Bleuler-Zünti 法†の程度に達していることがわかる。また簡便さの点では目測法とほとんど変らない。　複合スペクトルの解析に関しては非常にすぐれており、指数関数分解の要領を用い、Sr^{90}-Y^{90}, W^{187} の場合など極めて満足すべき結果がえられた。又あきらかに吸収法の限界をこえている Cs^{137} の場合にも、その状況の説明が可能であった。

本法は実験条件の影響が大きくないことも特徴である。スタンド内測定、ステンレスバッキングにおける測定において一般にそのえられるエネルギー値の低下は 2~3 % の程度であった。しかし散乱による見かけの軟成分の増加は当然プロットにあらわれるから、成分解析の場合など殊にガンマ線の共存があったりするときは、強度の点については注意が必要である。　以上ベータ放出核種の放射化学的分析の一手段としてのアルミニウム吸収データ解析法として、ここに提案した方法は、簡便さ、結果の信頼性、複合成分解析の3点について、ほゞ所期の目的を達しえたものと思われる。

Nuclide	Literature value	Visual method	Half-thickness method †	Feather's method †	Bleuler-Zunti's method †	Barreira-Laranjeira's method †	Harley-Hallden's method †	The presented method
P-32	1.71	~2.0	1.8 (+5)	standard	1.76 (+3)	1.78 (+4)	standard	1.76 (+3)
Y-90	2.26	~2.3	2.8 (+22)	2.27 (0)	2.35 (+4)	2.33 (+3)	2.3 (+2)	2.43 (+8)
Ra E	1.16	~1.1	0.88 (-24)	1.06 (-9)	1.10 (-5)	1.21 (+4)	1.1 (-5)	1.09 (-5)
Au-198	0.96	~1.1	0.95 (-1)	1.04 (+8)	1.00 (+4)	1.08 (+13)	1.1 (+4)	0.98 (+2)
Na-24	1.39	~1.3	1.3 (-10)	1.37 (-1)	1.39 (0)	1.49 (+7)	1.3 (-7)	1.40 (+1)
K-42	3.55	~3.2	3.4 (-4)	3.56 (0)	3.57 (+1)	3.62 (+2)	3.7 (+4)	3.60 (+2)
W-187	1.33	~1.1	meanless	impossible	impossible	meanless	1.4 (+5)	1.33 (0)
W-185	0.43	~0.5	0.39 (-9)	0.40 (-8)	impossible	0.46 (+7)	0.45 (+5)	0.37 (-14)

Presented energy values are in MeV and the values in parentheses are the differences from the literature values in per cent.

† 既存の解析法については　林一音在, 同位体と放射線 3, 83 (1960) 参照

2A20 ^{137}Cs 定量における ^{132}Cs のスパイクとしての利用

公衆衛生院　　○山県 登, 岩島 清

Table 2. Pickup efficiency of ^{132}Cs by solid ammonium molybdophosphate in acid media

Sample	Volume of solution (l)	Weight of A.M.P. (g)	Pickup efficiency (%)
Milk ash(1)	0.1	0.1	88.9
" (2)	0.1	0.1	82.6
Total diet(1)	0.1	0.1	82.8
" (2)	0.1	0.1	79.8
Soil extract(1)	1.0	1.0	76.7
" (2)	1.0	1.0	77.1
Urine	1.0	1.0	71.5
Fallout extract	0.2	1.0	100

Table 3. Contamination of ^{137}Cs-ammonium molybdophosphate with other radionuclides in acid media(0.1g A.M.P./100ml sea-water)

Tracer	Contamination % of applied radioactivity	Specific activity of the tracer c/g
^{51}Cr	1.6	51.6
^{54}Mn	<0.14	1.0
^{60}Co	<0.40	5.0
^{65}Zn	<0.10	1.2
^{89}Sr	<0.50	C.F.
^{91}Y	2.3	C.F.
^{95}Zr-^{95}Nb	11.8	C.F.
^{106}Ru-^{106}Rh	<0.17	C.F.
^{144}Ce	0.38	C.F.

リンモリブデン酸アンモニウムのセシウムに対する選択的なイオン交換吸着作用を放射性セシウムの捕集に利用することは、既に発表したが、苛酷な條件下で収率が減る場合に、非放射性セシウムを担体として加えることは吸着の能率を妨害するので好ましくない。そこで ^{132}Cs をスパイクとして利用することを考えた。これは原子力研究所RI製造研究室で試作された(No.302,T3011)もので使用時のSpecific activityは~1mc/g Cs, 放射化学的純度は満足すべきもので、半減期6.8日と測定された。^{137}Cs の定量にはGM-counterによるものとガンマスペクトロメトリによるものと二通りが考えられるが(^{137}Cs : γ 0.66, β 0.51Mev) ^{132}Cs はno β^-ではあるがECであるため、GM-counterに感ずる。また ^{132}Cs の γ は0.67 Mev で ^{137}Cs の γ と一致する。従って ^{132}Cs の短半減期であることを利用せざるを得ない。

(1) GM-counterによる場合　3 cm鉛シールド付の大口径(φ5 cm)GM管を使用して(B.G. 27 cpm) ^{137}Cs の測定をおこなう場合を考え、土壌の塩酸抽出液、人尿、フォールアウトの塩酸抽出液につき、^{132}Cs の既知量を加え、(存在する ^{137}Cs の10倍程度) 1gのリンモリブデン酸アンモニウムに吸着させて沪過し試料皿(φ5cm)に移し、直ちに測定して ^{132}Cs の収率を求め、約2ヶ月放置後 ^{137}Cs を測定する。(測定効率 14.6 ± 0.6 %)

(2) ガンマスペクトロメトリによる海水中の ^{137}Cs の定量　海水100ℓに ^{132}Cs 数百μμc を加え、濃HCl 500gを加えた後リンモリブデン酸アンモニウム 90gを加えてかきまぜ一夜放置後沪過する。3 × 3" NaI 上におき測定、収率を求める。2ヶ月後に再び測定し、既知量の ^{137}Cs の場合と比較する。5月14日江の島沖35°16'N, 139°28'Eの海水で 0.2μμc/l の値が得られた(Chlorinity 18.2‰)。

1) N.Yamagata et al., J.Atomic Energy Soc.Japan 4, 534-9 (1962)

2A21　Fourier 変換による γ 線スペクトルの解析

東芝中研　藤井　勲，○井上多門，武藤　治夫

1. まえがき

γ 線スペクトロメトリは(1) γ 線スペクトルの構造が単純である，(2)マルチチャネル波高分析器を用いれば簡単にスペクトルを観測することができる，(3)測定試料の調製が簡単であるなど多くの利点をもつているので,放射化学における測定手段として広く用いられている。しかし,この方法の欠点は,現在の検出方式を用いる限り，分解能を～7％以上とするのが困難なことで，分解能以内に近接したエネルギーの γ 線を放出する二つ以上の核種を同定するには全く別の手段，すなわち半減期の測定，化学分離などによらなければならない。特に E_γ, $T_{1/2}$ がそれぞれ接近し，しかも $T_{1/2}$ が小で化学分離が困難な二つ以上の核種が共存するときは，従来の γ 線スペクトロメトリは，各成分の同定に無力であるといえよう。

ここでは，Fourier変換によつて γ 線スペクトルの解析をおこない，事実上 γ 線スペクトロメータの分解能を5倍にし，従来の方法では不可能であつた混合物の成分核種の同定に成功した。その典型的な例として，^{141m}Nd（$T_{1/2}$：64秒，E_γ：760KeV）と ^{139m}Ce（$T_{1/2}$：59秒，E_γ：740Kev）の混合物の γ 線スペクトルの解析をとりあげて報告する。

2. 原理

全測定系を Black－Boxと考え，入力，及び出力の関係のみに着目する。入力として γ 線のスペクトル分布，出力としてパルス波高分析器の波高分布を考える。入力，出力間に線型性が成立するならば（実際に成立する）任意の波型 $f(E)$ の入力に対する出力波高分布 $g(E)$ は $\delta(E)$（単位衝撃波）の入力に対する出力 $h(E)$ を用いて次の如く表す事が出来る。すなわち，$g(E)=\int_{-\infty}^{\infty} f(E')\,h(E-E')\,dE'$．この関係は $f(E)$, $g(E)$, $h(E)$ の Fourier変換 $F(\omega)$, $G(\omega)$, $H(\omega)$ を用いて簡単に表す事が出来る。すなわち，$F(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-i\omega E)\,f(E)\,dE$,……とすれば $G(\omega)=F(\omega)\cdot H(\omega)$ となる。γ 線スペクトロメトリで得られる情報は,上で述べた $g(E)$ であり,我々はこれをもとにして $f(E)$ を知ろうとするのである。上の式から明らかの様に $h(E)$ あるいはこの Fourier変換 $H(\omega)$ が知れれば $G(\omega)/H(\omega)$ により $F(\omega)$ が知れ，これの Fourier逆変換により $f(E)$ が知れる事となる。$h(E)$ は単色 γ 線に対する出力であり，これは容易に求まるものである。以上の操作を行う事により入力分布 $f(E)$ が求められる。すなわち，近接ピークの本数，そのエネルギー間隔，放射能の強さの比がわかる。$F(\omega)$ に於ても近接ピークの存在，そのエネルギー間隔を知る事が出来る。すなわち，二本の近接ピーク（エネルギー E_1 及び E_2）の入力は $f(E)=\delta(E-E_1)+\delta(E-E_2)$ の形に表されこの Fourier変換は $F(\omega)=\int f(E)\exp(-i\omega E)\,dE=\exp(-iE_1\omega)+\exp(-iE_2\omega)$，但し $E_1\approx E_2$，となり,これは周波数の微かに異なる振動の和であり $2\pi/(E_1-E_2)=\omega$ に於て $F(\omega)$ はピークを持つ。したがつて $|F(\omega)|=|G(\omega)/H(\omega)|$ をプロットする事により近接ピークの本数及びそのエネルギー間隔また適当な数学的考察により放射能の強さの比もわかる。

3. 実験

(1) セリウムとネオジムの同位体とその核的性質

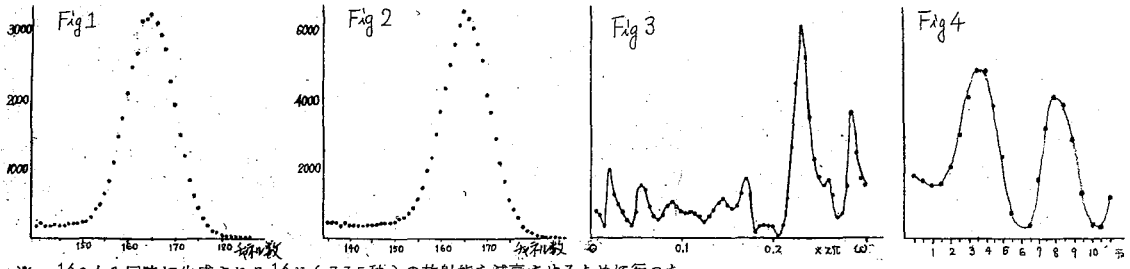
^{139m}Ceおよび^{141m}Ndは天然の核種から14 Mev中性子を利用して製造した。反応は(n, 2n)反応である。酸化ネオジム，酸化セリウムに14Mev中性子を衝撃させたとき(約1分間)，生成される放射性核種は^{139m} Ceと^{141m} Ndである。他の核種の生成は通常の方法では観測できなかつた。

(2) ^{139m}Ceおよび^{141m}Ndの製造とγ線スペクトルの測定

酸化セリウム(Americah Potash製)約2 gをポリエチレン製容器に入れ，10^{10} n/sの出力(東芝製14 Mev中性子発生装置NT－20型)で60秒間中性子衝撃をおこなつた。衝撃終了後，容器を気送管で測定位置に戻し30秒放置した後※ 256チャネル波高分析器(東芝製 超多重波高分析器EDS－34201型，1¾″×2″沃化ナトリウム結晶，東芝光電子増倍管7309)を用い60秒間γ線スペクトルを観測した。このデータをプリンタで記録した。次に酸化ネオジム(American Potash製)に関しても同様に放射化し，先に得られた^{139m}Ceのスペクトル上にそれと同程度の量の^{141m}Ndのスペクトルを重畳させた。このデータもプリンタに記録した。γ線スペクトルの測定に当つて試料とシンチレータの関係位置は分解能を良くするためコリメータと組合せたかたちにした。

4. データの処理

図(1)に単色γ線(^{141m}Nd)に対する出力波高分布h(E)を示す。このピークの半値巾は約12チャネル(60Kev)であり^{139m}Ce及び^{141m}Ndのピークの差は4チャネル(20Kev)でありこの混合スペクトルは従来の方法では分解できない。^{139m}Ce及び^{141m}Ndの混合したものの入力f(E)に対する出力波高分布g(E)を図(2)に示す。これで見られる様に二本のピークの分離は一見不可能の如く思われる。h(E)及びg(E)のFourier変換はIBM－7090を用いて行つた。図(3)にそれぞれのFourier変換の比G(ω)／H(ω)＝F(ω)の絶対値を示す。ここで明らかの様にω≈1.45に於てピークが見られ，これに対するエネルギー間隔は^{139m}Ce及び^{141m}Ndのγ線のエネルギー(文献値)の差20Kevに一致する。ωが2.5程度を超えると振動が激しくなり，これよりも高周波の部分に対しては誤差が大きくなる。この限界の値をエネルギー間隔に直せば△E≈2.5チャンネルであり，この方法を用いて分解能が従来のものの$12/2.5 \approx 5$倍に迄上つた事を意味する。E(ω)をFourier逆変換したものを図(4)に示す。これより入射γ線の本数，エネルギー間隔，放射能の割合までも容易に知れる。



※ ^{16}Oから同時に生成される^{16}N(7.35秒)の放射能を減衰させるために行つた。

井上，吉岡，シンチレーションカウンタの分解能のレスポンス函数表示 第5回日本アイソトープ会議報文集3－133 6/a －23

2A22

半導体放射線検出器の製作（続報）

原子力事業　　○高木仁三郎　　後藤征一郎

演者等は、これまで表面障壁（Surface barrier）型半導体放射線検出器の製作を試みており、すでに38年4月の原子力学会年会において報告[1]を行つたが、今回はその後の改良、測定の結果について報告する。

1. エッチングを施した比抵抗約2kΩ，厚さ200－250μのN型シリコンウエフアーに、40μg/cm²の金を真空蒸着し、裏面はシリコンにニッケルを無電メッキして、こゝからはんだづけで電極をとり、表面は金の部分から銀ペーストによりリードをとつた。製作法について新たに改良を加えた点は、裏面のニッケルのContactの部分で、このContactの不完全さにより生じていた大きな雑音を減少せしめることを工夫した結果、シリコンにニッケルメッキを施してから600－700°Cで10分間ニッケルを焼きつけることにより良好な結果を得ることが出来た。検出器の有効面積が0.2 － 1cm²のものでは、逆電圧40V程度で電流は1μA以下である。この検出器では、Po－210の5.3MeVのアルフアに対してS/Nは200－300/1となり、半値巾は50KeV以下に抑えられ、良い条件のもとでは37KeV（0.7%）に達する。（測定系を含めて）。

2. イオンヴアンデグラフにより加速した1～4MeVのプロトンをもちいて測定した結果と、アルフア粒子をもちいた測定の結果により1～9MeV迄のエネルギー範囲における直線性が確かめられた。又、検出器の印加電圧を変化させて入射粒子が検出器をつきぬけて波高値の減少する点を求めることにより、印加電圧に対する空乏層（depletion layer）の長さが確かめられた。こゝに得られた検出器は耐圧50－60Vであるがこの逆電圧印加のもとでは、空乏層ののびは、150～200μとなるが、これは約20MeV迄のアルフア粒子を測定出来ることを意味している。更に厚いウエフアーをもちいることにより、より高エネルギーの粒子を測定することも可能である。

3. α粒子、陽子、中性子（原子炉熱中性子）を用いた測定により、検出器の表面に存在すると思われる不感部分（表面層）の厚さ、検出器の経時変化、放射線による劣化等についても検討したので、あわせて報告する。

(1) 後藤，高木　　昭和38年度日本原子力学会講演C.30

2A23 Film scintillation によるトリチウムの計数法

都立大理
日本無線 ○村松三男・徳永昇・佐々木恒孝

トリチウムの放射能測定法としては、従来、1) gas-phase counting, 2) liquid scintillation, 3) solid counting 等があり、それぞれの特長を利用して、各種の研究分野に用いられている。われわれの研究室では、トリチウムの極軟β線を利用して、界面に存在するトリチウム標識物質の性質や挙動を追跡しており、[1] このための手段として、solid counting の研究開発を進めてきた。この法は、試料を薄膜に採取することにより、一般的なトリチウム放射能測定法として応用できるし、また、トリチウム水、その他の標識液体の放射能測定にも広い用途をもつことが予想され、簡易な操作と試料の一般性、さらに、他法のような高価な設備を必要としない点に特長がある。[2]

従来のわれわれの法では、薄膜試料を windowless flow counter に入れ、適当に水分を含有させたプロパンを通しながら、トリチウム放射能を計数したが、[3] このため、flow gas と接する界面における薄膜の挙動を測っていることになり、界面現象としては、やや一般性に乏しい。また、検出器内に試料を入れるため、広い面についての放射能測定には利用できない欠点をもっている。

これらの欠点を除き、いかなる大きさの、いかなる界面にも利用できるトリチウム計数法として、scintillation phosphor film を光電子増倍管の窓に貼りつけ、β線を光電子に換えて測定する方法の可能性を検討した。その原理は通常の scintillation counting と変らないが、極軟β線であるから、なるべく薄い、なるべく光收率のよい、均一な scintillation film を使うのが望ましい。また、scintilla のパルスが低いから、計数装置の discrimination level を低くせねばならず、このため、なるべく thermal noise の少ない光電子増倍管を使用する必要がある。

実験方法

検出器は、厚さ 0.03 - 0.04 mm の plastic scintillator film を EMI 9536s (全直径 51 mm 陰極直径 44 mm、陰極 Cs-Sb) 光電子増倍管の窓にはりつけたものを用いた。この検出器の外側に窓と平行して、(間隔 1 mm) tritiated stearic acid (比放射能 9.5 c/mole)[4] を均一にひろげた試料をおき、全装置を完全密閉した定温箱に入れて測定を行った。計数には日本無線医理学研の LA-10 linear amplifier と PA-22 pulse height analyzer, two channels を用いた。

実験結果

1) 計数特性　特性曲線 (back ground を差ひき) は窓と scintillator との間をシリコン油で密着 (optical coupling) させない場合、計数最大の至適電圧は約 1025 V 付近にあらわれる。

2) optical coupling の効果. optical couplingすることにより, 上記の至適電圧は約85 V低くなり, 同時に計数効率も約45 %増大する。約 900 V の印加電圧から thermal noise が急激に増加することを考慮すると, この 85 V のずれは, かなり大きい効果をもつ。

3) 温度の影響 温度をあげると, 前記の至適電圧の値は変らないが, 予想されたように, 雑音(ほとんど光電子増倍管による)は急激に増大し, 計数効率は若干下る。したがって温度は低いほど良いが, 実用上の利便からいうと, 成可く室温に近いことが望ましい。

4) 試料の量との関係. 計数率は印加電圧の値に無関係に試料の量に正比例し, 本法がトリチウム計数法として有望なことを示している。

5) liquid scintillation との比較 10 °C において, 同じ光電子増倍管, 同じ計数装置を使って比較した結果, 本法による特性曲線は liquid scintillation によるそれにくらべて, 全般に 85 V ほど, 低電圧側にずれていることが知られた。したがって, 至適電圧における雑音は本法の方がかなり少ない。最大の検知係数(detection coefficient, cpm/dpm) は liquid scintillation で約 15 %, 本法で約 13 % であった。放射線源から sceintillator までの間における β 線の吸収(約 50 %)と, scintilla の約半分が光電面を向いていないことを考えると, この値は, 本法がかなり有効であることを示すものである。

Film scintillation による放射能計数は, 硬 β 線の低バックグラウンド測定用として, 近年開発されつつあるが,[5] 適当な光電子増倍管と scintillation film との組合せにより, トリチウム測定用としても有望であることが, 本実験で示された。

引 用 文 献

1) 田島和夫, 佐々木恒孝, 村松三男, 第4回日本アイソトープ会議, 1961, p. 631; コロイド化学討論会講演, 昭和37年10月, 岡山大; Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 700 (1963)

2) M. Muramatsu and T. Sasaki, Science, 131, 302 (1960)

3) 村松三男, 佐々木恒孝, 第3回日本アイソトープ会議, 1959, p. 453

4) 村松三男, 藤井 牧, 佐々木恒孝, Radioisotopes, 10, 100 (1961)

5) J. H. Harley, N. A. Hallden, and I. M. Fisenne, Nucleonics, 20, No. 1, 59 (1962)

2A24　TRIGA Ⅱ型原子炉の中性子束とγ線の測定

武蔵工大原研　○丸山芳明　出縄和英

原子炉実験孔には核分裂による中性子と，核分裂と同時に放出されるγ線とか，核分裂生成物からのγ線とか，(n, γ)反応による捕獲γ線等が同時に存在する。よって原子炉を放射線源として化学，物理学，生物学等の実験をする場合，実験結果を正しく判断するためには，実験孔の中性子束やγ線線量率がわかっていなければならない。そこでTRIGA Ⅱ型原子炉の二つの実験孔，回転試料棚と気送管について中性子束とγ線線量率の測定を行った。

1　中性子束の測定

中性子はそのエネルギーから熱中性子，共鳴中性子，速中性子の三つに分けられる。熱中性子とはカドミウムにより遮蔽される0.4 eV以下のエネルギーを持ったものであり，共鳴中性子とは0.4 eVから1 MeVまでのものであり，速中性子束とは1 MeV以上のエネルギーを意味する。　中性子束の測定方法にはBF_3計数管，核分裂計数管等の装置によるものもあるが，実験孔の細部にわたる測定は困難である。又化学的測定方法は水溶液等を用いるのであまり小さな容積にすることができず，容器の破損等の場合には実験孔の腐食などの危険性もある。そこでこの実験においては最も簡単に取扱いのできる照射物質の誘導放射能より求める方法を採用した。熱中性子束の測定には金箔と炭酸コバルトを照射し，(n, γ)反応によって生成する^{198}Auと^{60}Coの放射能より，速中性子束はしきい検出体として硫黄と硝酸ニッケルを照射し，$^{32}S(n,p)^{32}P$，$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$反応より生成する^{32}Pと^{58}Coの放射能より求めた。又速中性子束の放射化断面はC. E. Mellish[1]の測定値を用いた。　次にその結果を示す。

Table 1.　気送管の中性子束

	出力(kW)	照射物質	量(mg)	半減期(d)	しきい値	照射時間(分)	放射化断面積	中性子束 n/cm²·sec
熱中性子束	100	金箔	36.9	2.697		10	96 b	8.9×10^{11}
速中性子束	100	硫黄	51.5	14.22	2 MeV	10	60 mb	6.3×10^{11}
							カドミウム比	2.6

Table 2.　回転試料棚の中性子束

	出力(kW)	照射物質	量(mg)	照射時間(分)	中性子束 (n/cm²·sec)					
					実験孔番号 1上	1下	9	17	25	33
熱中性子束	100	金箔	約40	1	3.0×10^{11}	4.2×10^{11}	5.0×10^{11}	4.9×10^{11}	4.9×10^{11}	4.8×10^{11}
速中性子束	100	硫黄	約50	1	2.0×10^{10}	4.0×10^{10}	3.9×10^{10}	4.4×10^{10}	6.2×10^{10}	6.5×10^{10}
				カドミウム比	7.5	7.3	7.3	7.0	6.4	6.0

2. 照射容器内の熱中性子束，速中性子束の減衰

回転試料棚には内径2.2 cm，長さ13.5 cmの容器が上下二個はいり，気送管には内径1.4 cm長さ10.5 cmのものが一個はいる。ところで実際放射化分析等を行うにあたっては同じ照射容器内の中性子束の減衰の程度を知っておく必要がある。そこで熱中性子束は金箔を，速中性子束は硫黄を照射することによりその減衰の程度をしらべた。

図1，2から明らかなように速中性子束は回転試料棚のすみで減衰の割合が大きく，熱中性子の場合は逆に気送管の減衰が大きい。

Fig. 1. 照射容器内の熱中性子束の減衰

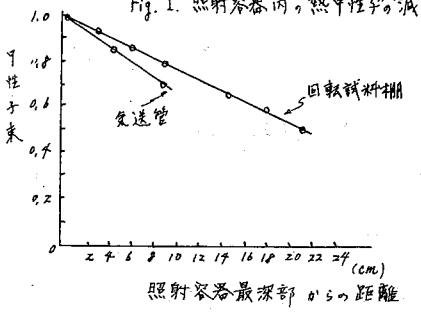
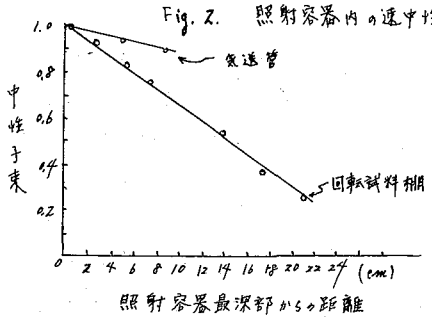


Fig. 2. 照射容器内の速中性子束の減衰



3 γ線線量率の測定

線量測定方法には物理的なものとして電離槽を用いるもの，放射線エネルギーの吸収による媒質の温度上昇を測定するカロリーメトリーによる方法等がある。これ等は特殊な装置を必要とし，特に電離槽の場合には高線量率の測定には適しないので，実験孔内の線量測定には不適当である。一方化学的線量測定方法とは線量計の放射線による化学変化量を測定することによって吸収線量を求めるものであるが，最も広く用いられているものとして鉄線量計とセリウム線量計がある。これ等化学線量計は高線量率の測定に適しており，鉄線量計の場合総線量が 4×10^3～5×10^4 γ の範囲で，セリウム線量計は 5×10^4～10^8 γ までも測定でき，特別の装置等を必要とせず実験孔内の線量測定を容易に行うことができる。Table 3 に鉄線量計とセリウム線量計により求めた回転試料棚の線量率の測定結果を示す。

Table 3 回転試料棚のγ線線量率

出力 (kW)	測定方法	G 値	照射時間 (min)	線量率 γ/hr
1	鉄線量計	15.5	30	1.5×10^4
5	鉄線量計	15.5	10	7.5×10^4
10	鉄線量計	15.5	5	1.5×10^5
100	セリウム線量計	2.5	15	2.0×10^6

Table 3 から明らかなようにγ線線量率は炉出力に比例して増加しており，100 kW においては約 10^6 γ/hr に達している。ところで実験孔内にはγ線のほかに中性子も存在しており，特に速中性子は水と作用して反跳陽子を出す[1]，これもγ線と同様に線量計に作用する。したがって算出されたγ線線量率の中には当然中性子による影響も含まれることになる。

炉運転停止時におけるγ線線量率の測定を行ったが，総運転量 4461 kWH における回転試料棚の線量率は 200 γ/hr であった。

参考文献

1) J. C. Roy, J. J. Hawton, CRC-1003, 1960.

TRIGA II 型原子炉：米国ゼネラルダイナミクス社製，濃縮ウラン固体均質，水冷却型
熱出力 100 kW

3A25　中性子自己遮蔽について

原子力研究所　○亀本雄一郎，山岸滋

1. 中性子放射化分析においては試料と標準試料とを並べて照射し，照射後試料中の目的元素の放射能を標準試料のそれと比較する比較法により定量する場合がほとんどである。この比較法においては試料と標準試料とに均一な中性子照射が行なわれなければならない。試料に中性子しゃへいの影響がみられれば誤差を生ずることになる。この誤差をさけるためには標準試料として試料自体に既知量の目的元素を加えたものを使用するか，"mock" 試料を使用するか，或は内部標準法により補正する等の手段がとられている。しかし操作の簡便さのために目的元素の一定量を標準試料として用いる場合も多く，試料として中性子しゃへいの起らない程度の量を用いさえすれば，実際上分析に充分な精度で定量することができる。演者らは試料ごとに中性子しゃへいの起らない量の範囲を実験的に求める繁雑さをさけ，照射する試料の最適量を簡単に見出す手段を見つける目的で研究をはじめ，すでに銀，金，アンチモン，クロム，水銀については次式がなりたつことを報告した。

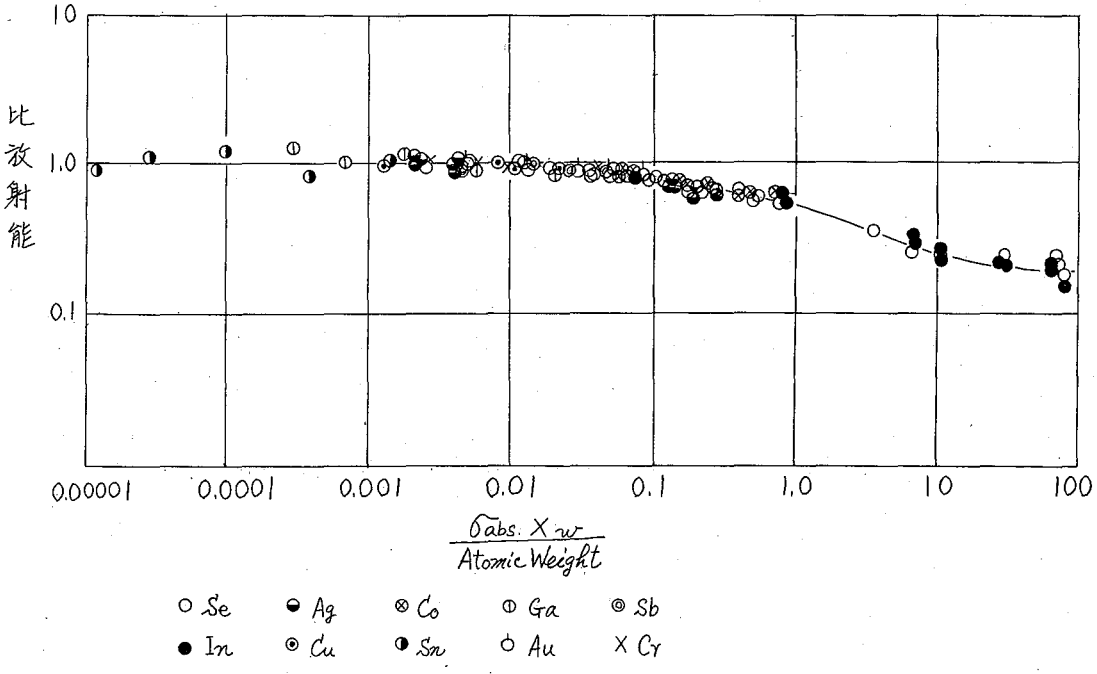
$$\frac{\text{中性子しゃへいの起る量(g)} \times \text{中性子吸収断面積(barn)}}{\text{試料の原子量}} = 0.02 \sim 0.04$$

しかし試料が球形でないこと，実験例が少なかったことなどの理由で概略の関係式を示すにとどまった。今回はそれ以後の実験結果について報告する。

2. 試料としてはセレン，銀，コバルト，ガリウム，アンチモン，インジウム，銅，スズ，金，クロムの金属塊を用い，融解，研磨などの方法によりなるべく球形に近い種々な量の試料を作成した。各試料は表面を充分洗浄したのち，それぞれポリエチレン製の袋に封入した。同種の試料は同一の照射用カプセルに入れ，JRR-1 原子炉中で中性子束約 3×10^{11} n/cm²/sec で中性子照射を行なった。照射時間は試料によって異なるが 20分間～2時間程度である。照射後試料をとりだし，それぞれ酸に溶解し，正確にうすめ，一部をとり出しポリエチレン製棒状ビンに移し，1¾×2インチまたは3×3インチ NaI シンチレーターにマウントし，RCL-256 チャネル γ線波高分析器により γ線スペクトルを測定した。光電ピークの高さを求め各試料の比放射能を計算した。この比放射能と中性子吸収断面積×試料の質量／試料の原子量（以後この比を E とあらわす）とをプロットする。E の小さい所では比放射能は一定値を示すので，この比放射能の値をもとにして，すべての実験データをノーマライズし，同一グラフ上にプロットし直すことができる。このようにして得た曲線を図に示す。

3. いま比放射能が10%減少した時の試料の質量を W_{10} とあらわし，中性子しゃへいがあらわれはじめた量とすると図よりわかるように次の関係がなりたつ。

$$\sigma_{abs.} \times W_{10} / \text{試料の原子量} = 0.03 \qquad (\sigma_{abs}：\text{中性子吸収断面積(barn)})$$



したがってこの式により中性子しゃへいの起りはじめる量をあらかじめ計算で求めることができる。 演者らはJRR-3原子炉のインパイルループのステンレス鋼による中性子束の減少のデータと本式による計算値を比較したところ，かなりよい一致を示した。 このことは本式が比較的広く種々な試料に対して使用できることを暗示するものではないかと考える。

3A26

ガンマ・スペクトルによる非破壊迅速放射化分析法
(デイジタル計算機によるガンマ線スペクトルの解析)

原子力事業　　○谷　彰　松島安義

従来、非破壊迅速放射化分析を行うときは、半減期およびγ線スペクトルの顕著な相異を利用するか、特殊な測定法に頼られてきた。しかしながら、これらの方法は試料中に多種の元素を含む場合、屡々迅速化学分離を併用しなければならなくなり、その非破壊性が失われるか、非破壊性を重視すれば、かなりの時間と労力とを必要とした。

この困難を解決するため、Crouthamel らや、Anders らの単一核種のガンマ線スペクトルの表示と Fite らや Kuykerdall らのデイジタル計算機によるガンマ線スペクトルの解析が行われ始めた。

我々は、非破壊迅速放射化分析法の一環として、デイジタル計算機によるガンマ線スペクトルの解析を試みた。

ガンマ線スペクトルは、原理的に含まれる個々の元素のもつガンマ線スペクトルを重ね合せて合成できる。従つて個々の元素のガンマ線スペクトルを作成しておけば、未知の成分を含むガンマ線スペクトルは多元連立方程式を作ることによつて含有成分元素を分析することが出来る。

先づ我々は Al, Fe, Mg, V_2O_5, Na_2CO_3, NH_4Cl, 等の既知量を、モニタ用 Cu 箔と共に原子炉中で5分間中性子照射し、1分間冷却後3分間東芝製256チャネル波高分析器によつてガンマ線スペクトルを求めた。このスペクトルは、デイジタル計算機を用い、次の積分によつて各チャネル毎の数え落しの補正が加えられた。

$$N_i(T_1, T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{R_i e^{-\lambda t}}{1-\sum_i R_i \cdot e^{-\lambda t} \cdot \tau_i} dt$$

但し　$R_i = N_i / (1 - e^{-\lambda(T_2 - T_1)})$

$\tau_i = (20 + 0.5i) \times 10^{-6}$ sec

こゝで　$N_i(T_1, T_2)$　; 時刻 T_1, T_2 間の i 番目チャネルの真の計数値

R_i　; 時刻 0 に於ける i 番目チャネルの計数率

N_i　; 時刻 T_1, T_2 間の i 番目チャネルの計数値

λ　; 壊変定数

τ_i　; i 番目チャネルの分解時間

こうして得られた各スペクトルを、モニタ用 Cu 箔の放射能と、それぞれの重量とで規準化しこれを、我々はライブラリ・スペクトルと呼ぶことにした。このライブラリ・スペクトルは、チャネル数 (i), ガンマ線エネルギー (E(i)), 1 MeV を規準とした時の各エネルギーでのスペクトル強度 (F_{ij}) 真の計数値 ($\bar{N}_i$), の順に各元素毎にまとめられ、ライブラリデータとして整理された。

次いで、2～10種の既知量の元素を含む合成試料を作成し、ライブラリスペクトルの場合と同様にモ

ニタ用 Cu 箔と共に原子炉中で 5 分間中性子照射し、1 分間冷却後、3 分間ガンマ線スペクトルを測定した。このスペクトルは、デイジタル計算機を用い、以下の手順で解析された。

1) 各チャネル毎の観測値 N_i と先にライブラリデータとして整理されている F_{ij} とによつて、含有元素数 m 個の未知数をもつたチャネル数 n 個の連立方程式がたてられる。

$$N_i = \sum_{j=1}^{m} F_{ij} \cdot N_{rj} \qquad (i = 1 \sim n 迄)$$

但し、N_{rj} は元素 j による 1 MeV に相当する r チャネルの計数値、この n 個の連立方程式は、計数値 N_i に応じた重みをつけて、最小二乗法によつて m 個の m 元連立方程式に書きかえられ、計算機によつて N_{rj} が求められた。

2) 次いでこの N_{rj} に数え落しの才一近似補正係数 α を乗じ才一近似の計数値 $\bar{N}_{ij}^{(1)}$ が求められた。

$$\bar{N}_{ij}^{(1)} = \alpha \cdot N_{rj}$$

但し　$\alpha = (T_2 - T_1) / [(T_2 - T_1) - \sum_i \tau_i \sum_j N_{ij}]$

こゝで $N_{ij} = F_{ij} \cdot N_{rj}$ が成立つものと仮定した。

3) $\bar{N}_{ij}^{(1)}$ から才一近似計数率 $\bar{R}_{ij}^{(1)}$ を求め、この値を用いて更によい数え落しの補正係数 A_{ij} をつくり、才二次近似の計数率 $\bar{R}_{rj}$ を最小二乗法によつて求めた。

$$N_i = \sum_{j=1}^{m} A_{ij} \cdot \overline{R_{rj}}$$

但し

$$A_{ij} = F_{ij} \left[\frac{1}{\lambda_j} (1 - e^{-\lambda_j (T_2 - T_1)}) - \sum_i \tau_i \sum_k \left\{ \frac{\bar{R}_{ij}^{(1)} (1 - e^{-(\lambda_j + \lambda_k)(T_2 - T_1)})}{\lambda_j + \lambda_k} \right\} \right]$$

4) $\bar{R}_{rj}$ から元素 j による 1 MeV に相当するチャネルの補正をほどこした計数値を求め、モニタ用 Cu 箔の重量 W_{cu} と、その計数値 N_{cu} とで規準化して、元素 j の重量 W_j を求めた。

$$W_j = \frac{\bar{N}_{rj} \times N_{cu}^{L(j)} \times W_{cu}}{\bar{N}_{rj}^{L} \times N_{cu} \times W_{cu}^{L(j)}} \times W^{L(j)}$$

但し

肩につけた L または L(j) は、ライブラリ・スペクトルに関するものを表わす。

この手順はデイジタル計算機のコードとして組まれ、ライブラリ・スペクトル・データと共に、我々の手許に整理された。更にライブラリ・スペクトル・データが各元素についてそなえられ、照射時間、冷却時間、測定時間の項を含めたコードに改められれば、非破壊放射化分析法の一端として有力なものとなろう。現在合成試料の解析は計算機にかけられている。

3A27　再放射化分析法の研究 ― マグネシウム，水銀の定量

原子力研究所　亀本雄一郎，○山岸 滋

1. 短寿命核種を利用する放射化分析において，化学分離を必要とする場合には迅速な分離法の必要なことは勿論であるが，化学収率を求める操作も短時間で行なえることが望ましい。従来かゝる短寿命核種を利用し，かつ化学分離を必要とする放射化分析では，生成放射能の減少をなるべく少なくするため，①放射能測定後に重量法，容量法，比色法，ポーラログラフ法などを適用して化学収率を求めるか，②あらかじめ同一の分離操作を行ないアイソトープなどを使って定めた収率を常に一定のものとして用いることが多かった。①の方法は比較的時間がかゝることや測定試料に測定後手を加えねばならないので誤差の生じる恐れがあることなどの欠点がある。②の方法は化学収率が毎回の分離操作で一定とは限らず誤差の生じる恐れがあるなどの欠点がある。若し化学収率を求める方法として，測定試料を再び放射化し，非破壊的に求める方法を採用すれば迅速に比較的精度よく収率を決めることができると考えられる。

一方比較的長寿命の核種を利用する放射化分析においても定量操作の面倒な元素の化学収率を求めるのも再放射化法によれば簡易である。

演者らは短寿命核種の放射化分析にかゝる再放射化により収率を求める方法を適用し，再放射化分析法と名ずけて速報し，また幾つかの応用例を日本化学会才16年会にて報告した。今回はマグネシウム，水銀の定量について報告する。

2. 本法は次のような操作により定量を行なう。すなわち①試料の才1回照射，②担体の添加（担体の量をW_cとする）及び溶媒抽出による放射化学的分離，③才1回測定（放射能をA_{samp}とする），④冷却，⑤測定試料の才2回照射，⑥才2回測定（放射能をA'_{samp}とする），⑦才1回，才2回の照射，測定の條件と全く同一の條件でそれぞれ標準試料の生成放射能を求める。（放射能をそれぞれA_{st}，A_{st}'とする。また標準試料中の目的元素の量をW_{st}，W_{st}'とする）

分離法として溶媒抽出法を採用したので担体の量が比較的少量に限定される。したがって収率の計算において試料中の目的元素の量を担体の量に対して無視することができない。そこで次式により化学収率を補正した定量値を計算する。

$$W = \frac{A_{samp} \times W_c \times W_{st}}{\dfrac{A_{st} \times A_{samp}' \times W_{st}'}{A_{st}} - A_{samp} \times W_{st}}$$

3. 中性子源としてはJRR-1原子炉No.16実験孔を用いた。中性子束は約3×10^{11} n/cm²/sec であった。

マグネシウムの定量：試料を6分間照射し，マグネシウムの担体溶液（60.0μg Mg）を

加え，さらに0.05Nアンモニア5ml，ブチルアミン2mlを加える。 50mlに希釈後マグネシウムを1%オキシン－ベンゼン溶液5mlで抽出する。 このベンゼンを1.75×2インチNaIクリスタルにマウントし，照射終了7分後に200秒間RCL－256チャネル波高分析器でγ線スペクトルを測定する。 測定試料を冷却し^{27}Mgの放射能が壊変しつくすのを待ち，再び3分間照射し，1分間冷却後，2分間γ線スペクトルを測定する。 才1回，才2回のγ線スペクトルの光電ピーク（0.834MeV）の高さよりマグネシウムの量を計算する。

水銀の定量：試料を4分間照射し，水銀の担体溶液（96.8μg Hg）を加え，さらに15%ロダンカリ溶液10ml，酢酸－酢酸ナトリウム緩衝溶液5ml（pH 5.0）を加え，全体を25mlに希釈する。 酢酸エチル－イソブチルアルコール（3:1）溶液5mlで水銀を抽出する。この有機層をポリエチレン棒状ビンに移し，1.75×2インチNaIクリスタルにマウントし，照射終了4分後に2分間RCL－256チャネル波高分析器でγ線スペクトルを測定する。 測定試料を冷却し，水銀の放射能が壊変しつくすのを待つ。 再び20分間照射し，2～3日冷却後再びγ線スペクトルを測定する。 才1回，才2回のγ線スペクトルの光電ピークの高さより水銀の量を計算する。

4. 本法によるマグネシウム，水銀の定量結果の一部をまとめて表に示す。

試料番号	試料		Mgの定量値(μg)
	Mgの量(μg)	他の元素の量	
M－1	5.0	0	8.2
M－3	20.0	0	19.2
M－4	20.0	0	20.0
M－7	40.0	Na 1mg	41.0
M－9	40.0	Mn 0.1mg	n.d.
M－10	40.0	Rb 2.5mg	40.9
	Hgの量(μg)	他の元素の量	Hgの定量値(μg)
H－1	19.4	0	19.2
H－2	48.4	0	44.2
H－8	145.2	0	211
H－16	96.8	Cu 1mg	n.d.
H－17	96.8	Pb 1mg	96.2
H－18	96.8	Cd 1mg	81.2

3A28　スカンジウムの放射化分析

東京教大理　浜口博・黒田六郎・小沼直樹・渡辺俊

スカンジウムの長寿命核種^{46}Scを用いる放射化分析法としては，従来Kemp and Smales, Bate, Huizenya and Portratz, Schmidt et al, 浜口らなどによる報告があり，いずれも地球化学的対象についての適用例がみられる。これらの方法はいずれも破かい分析法であるが，多段階の化学操作を含む煩雑な汚染除去化学を採用しており，全操作に多大の労力と時間とを要する。こゝでは，さきに報告した硫酸アンモニア系におけるスカンジウムの陰イオン交換分離を中心とするスカンジウムの放射化学分離法を用い，地球化学的試料の放射化分析法について新らたに検討した。

定量に用いたスカンジウムのターゲット核種は^{45}Sc；存在比100%，中性子放射化断面積23バーン，生成核種^{46}Sc；半減期85日，壊変型およびエネルギーβ^- 0.36Mev，γ 0.889，1.12 Mevである。この核種を使用する場合，妨害核反応として考えられるのは，$^{46}Ti(n,p)^{46}Sc$，$^{51}V(n,\alpha)^{48}Sc$などであるが，こゝではこれら妨害核反応の寄與の程度も検討した。

試料はさしあたってケイ酸塩およびイン鉄を対象とした。ケイ酸塩は，立教大学Triga II型炉により1日6時間5日間断続照射，中性子束～$5\cdot10^{11}$ $n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$，イン鉄は，JRR-2により，中性子束～$4\cdot10^{13}$ $n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$で72時間の連続照射を行い，約1月間冷却したのち以下にのべる放射化学分離にふした。なお試料と同時に，一定量のスカンジウムを照射し，比較法による定量を行った。

測定装置は医理学研究所製ウエル型シンチレーションカウンターおよびTMC製400チャネルアナライザーである。

以下ケイ酸塩試料についての放射化学分離法をのべる。照射した試料は冷却したのち，約4mgのスカンジウム担体を加え，過酸化ソーダ熔融を行う。冷却後水を加えてあたゝめ沈殿を遠心分離，塩酸に溶解，水で希釈し，チオグリコール酸2～3mlを加え，アンモニア水により水酸化物を沈殿させる。0.2%のアンモニア水で十分に沈殿を洗滌したのち，少量の硫酸にとかし白金皿に移してフッ化水素酸を加え蒸発乾固する。残渣は20mlの0.07M硫酸アンモニウムに溶解させ，Dowex-1 X8のカラム（SO4型，100～200 mesh，内径1 cm，10gr）の上端にゆっくりと吸着させる。次いで0.07M硫酸アンモニウム溶液140mlを流したのち，溶離液を2M硫酸アンモニウムに切りかえ，スカンジウムを溶離する。スカンジウムの完全溶離には，約160mlを要する。溶離液にアンモニア水を加え，スカンジウムの水酸化物を沈殿させ，これを塩酸に溶解して5mlとし，ウエル型シンチレーションカウンターにより全放射能を計数する。計数後，XOを指示薬としてEDTAにより滴定し，上述の化学操作における収率を求める。

比較試料についても，上と同様にして陰イオン交換分離法により精製を行う。このようにして得られたスカンジウムフラクションのγスペクトルは，文献記載のそれと完全に一致し，放射化学的に純粋であることが認められる。化学収率は平均80%程度であり，操作は簡単であって熟練を要しない。

上述の方法を標準試料G-1に適用した結果は次の通りである。

Kemp and Smales (1960)	Activation analysis	2.80	Sc p.p.m.
Hamaguchi et al (1961)	Activation analysis	2.7	〃
This work	Activation analysis	2.78	〃

3A29　微量トリウムの放射化分析

金沢大・理　○大澤真澄　徳永興公　陵上正信

演者らは先に照射トリウム中のプロトアクチニウム－233の分離定量を行ったが（日化才16年会発表），今回はその分離定量法をトリウムの放射化分析に適用し，温泉水*などのトリウム含量の定量法を検討した。*〔ウラン含量68 μg/l の 島根県浅原鉱泉〕

温泉水中のトリウムはアンモニア水を加えて生ずる鉄などの水酸化物に共沈捕集した。水酸化物沈殿の量が多いときは，6N・HCl溶液よりエーテルにより鉄を抽出分離し，新たに鉄10 mgを加え水酸化物を作ってトリウムを捕集し，ロ紙上に乾燥後照射試料とした。トリウムの捕集率はUX1を用いて検討，補正を行った。（UX1は硝酸ウラニルを8N・HClに溶解，Dowex 1－X8に通し，流出液を2N・HClとしてDowex 50W－X8につけ，0.5 M シュウ酸にてUX1を溶離，硝酸・過塩素酸を加え蒸発をくり返した後，塩酸溶液としたものを用いた。）比較標準としてのトリウムも純水中より鉄の水酸化物により捕集し，乾燥後照射試料とした。なおアルミニウム箔上にトリウム溶液を蒸発する方法も検討した。

照射はJRR－1（3日間断続），JRR－2（1サイクル）および立大原子炉（2日間断続）によった。

γスペクトルの解析より温泉水試料（浅原鉱泉）にはかなりの^{76}Asが見出される。

温泉水試料および比較標準は塩酸－フッ化水素酸に溶解後，プロトアクチニウムの分離操作を行う。その際分離操作段階における収率をみるためプロトアクチニウム－231の一定量を加える。（岩石試料は過酸化ナトリウム融解後，分離操作を行う。）8N・HCl－0.1N・HF溶液にジイソブチルケトン（DIBK）を加え鉄などを抽出，水層を洗浄後$AlCl_3$を加えてDIBK抽出を行う。8N・HCl洗浄後8N・HCl－0.1N・HF溶液にてストリップ。水層をDIBK洗浄後$AlCl_3$を加え，更にDIBK抽出を行う。抽出層を洗浄後8N・HCl－0.1N・HF溶液5 mlにてストリップする。それより1 mlを金張銅板（直径3 cm）上に蒸発し，α線計測（ZnSシンチレーションカウンター）により化学収率を決定し，またβ線計測によりプロトアクチニウム－233よりトリウムの定量を行う。その際プロトアクチニウム－231の内部転換電子などよりの寄与を補正する。β線計測には広窓GM管などを用い，試料の測定条件を検討した。残部4 mlはγ線計測を行い（ウエル型シンチレーションカウンター；NaI 1 3/4" φ×2"），β線の場合と同様にトリウムの定量に用いる。

DIBKによる分離操作の際の他元素の行動は，^{95}Zr－^{95}Nb，^{59}Fe，^{141}Ce，^{99}Moなどを用いて追跡し，プロトアクチニウムの分離に支障のないことを確認した。

比較標準ではプロトアクチニウム－233の放射能強度とトリウム濃度との間に，同一照射試料間では直線性が成り立ち（～20 μg），比較標準法が適用できる。浅原鉱泉水のトリウム含量として4 μg/l が得られ，標準岩石試料G－1およびW－1についても検討中である

3A30　貝殻中のトリウムの放射化分析

学習院大学理　○臨田　宏　木越邦彦

貝殻中に含まれるウランとイオニウムの放射平衡によつて年代測定を行う目的で，貝殻中のウランとトリウムの放射化分析を行つているが，ここではトリウムの放射化分析についてその方法と結果の一部について報告する。

トリウムの放射化分析はTh－232 (n，γ) Th－233からβ崩壊で生成するPa－233のβ放射能によつて行つた。Pa－233の化学収量はPa－231のα放射能によつて決定した。行つた分析の方法は次にのべる通りである。貝殻試料0.5～2gをJRR－1（および2）で，15（および72）時間それぞれ照射し，標準試料は知られた量（約100μg）のThをつけたアルミはく，あるいは貝殻を用いて同時に照射した。照射したものは約一週間冷却した後，Pa－231を約200dpm加えて塩酸に溶解，不溶分をNa_2CO_3で処理し，再び塩酸に溶解して溶液を前の溶液と合わせてFe^{+++}をキャリヤーとしてPaを沈澱として集め，塩酸に不溶の部分と合して，Paを多量の炭酸カルシウムから分離する。Paを含む部分をHF＋$HClO_4$で処理し，均一溶液とし，HFをおいだして後，Al^{+++}を加え硝酸々性溶液（1N）からMnO_2とPaを共沈させて分離する。再びMnO_2との共沈による精製，塩酸々性溶液からのチイリブチルケトンによる抽出，HFの存在の下での水への逆抽出，$AlCl_3$およびHClの存在の下でのチイリブチルケトンへの抽出，0.3N HCl溶液による水層への抽出で精製を行う。おしまいにPaを$Fe(OH)_3$と共沈で集めたものを，6N HNO_3 3mlに溶解し，10mlの水を用いて電解槽にうつし，Pb^{++} 0.2～0.5mgを加えて電解を行い，白金板の陽極上にPbO_2と共にPaを析出させて放射能測定用の試料を得る。電解は30～50mA／cm^2で2～3時間行い，Paの収量は50~60％である。全操作を通じての化学収量は約30％で，上述の1回の精製で放射化学的に純粋なPaを得ることができた。

放射能の測定はマイラー膜（0.8mg／cm^2）のプロパンフローカウンターで測定を行つた。α線は直接測定し，β線はセロハンで表面をカバーして測定した。はじめに加えるPa－231は，上述と同様の操作で白金板上につけてα放射能を測定したものを用いたので，化学収量は白金板上にPbO_2と共に析出したPaのα放射能のはじめに加えたものに対する比で求められる。Pa－233によるβ放射能は吸収および半減期により確認し，一部については上述の精製をくりかえしてα，β放射能の比が一定に保たれることも確めて放射化学的に精製が完全であることを確めた。

貝殻試料中のThは上述の方法で2～10μg／gで，JRR－1の照射では最後の放射能測定のための精製をおわつた所で，40～200cpmのβ放射能を与える。貝殻が生長したときに含まれていたTh／I_0比を求めるのがこの実験の目的であるが，まだその値を明確に示すだけの数の測定が行われていない。

3A31　14MeV 中性子による金属中の酸素の非破壊迅速放射化分析

東芝中研　　○藤井　勲，武藤治夫

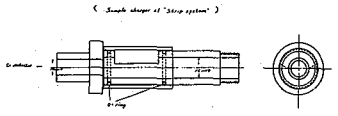
1.　まえがき

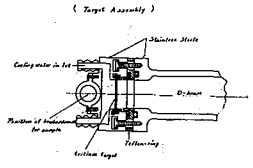
こゝ数年来，小型中性子発生装置(14MeV)を利用した放射化分析法の研究が盛んであるが，(1)~(8)この方法の最大の特長は酸素の非破壊迅速定量が可能なことであろう。筆者らは先に上記の特長を生かした工業用放射化分析装置の試作と若干の応用例について報告したが(6)(8)こゝでは各種の金属中の微量酸素の非破壊迅速法の検討をおこない満足な結果をえたので報告する。

2.　実験

(1)　装置

中性子源および放射化分析のための装置はすでに報告(6)(8)したものに若干の改良を加えて用いた。用いた中性子源(東芝製中性子発生装置NT-20型)はCockcroft-Walton型のイオン加速装置からえられる重陽子ビーム(~500μA, 200KV)をトリチウム・ターゲット(10Curie)に衝突させ10^{10}neutron/secの14Mev中性子を発生させるものである。気送系については，先に報告(6)(8)したものに改良を加え，衝撃終了後，送りかえされた試料が試料挿入口附近でポリエチレン製外皮を脱ぎ試料の金属インゴットだけが検出器に入るよう改めた。これにより従来のポリエチレン製ラビット中の酸素に起因する分析結果の不確さを除くことができた。図に試料挿入口附近の構造をしめした。こゝではこの方式をストリップ方式となづけた。また気送系末端のターゲット・アセンブリに改良を加え，中性子衝撃時の幾何学的効率を増大させ，従来より感度を増大させた。現在までのところ感度は~120Counts/mg Oxygen である。ターゲット・アセンブリの構造を図にしめす。測定系においては，従来のシングル・チャネル・スペクトロメータをやめ，簡易型スケーラ(東芝製汎用スケーラUDS-24202型)を用い装置の簡易化につとめた。





(2)実験条件

Discriminator Level：4.0 Mev

C-R neutron Monitoring system使用

(上限設定値90目盛，下限設定値7

中性子出力：10^{10}neutron/sec

(イオン電流~500μA，高圧：200kV)

検量線：標準にJIS試薬特級サツカローズ使用，National Carbon製Special Spectroscopic Graphite Powder を用い，ペレットに成型，ポリエチレン製ラビットに封入して検量線用試料とした。検量線の範囲は0~100mgOxygen，ストリップ方式のときはえられた検量線を平行移動して原点を通らせたものを使用。

測定時間：30秒。衝撃方法：金属インゴット試料はストリップ方式。粉末試料はラビット方式。

試料調製法：金属インゴット試料は旋盤で12.0mmφ×35.0mmに削り，ソックスレー抽出器(クロロホルム)で洗浄，粉末試料はペレッティング・マシンで12.0mmφ×35.0mmに成型。

(3) データ処理

ストリップ方式：観測された計数値から測定器のB・Gを差引いたのち実効吸収係数で除し，その値をストリップ方式の検量線にのせて酸素量を計算する。

ラビット方式：ラビット方式の検量線を用いる。

3. 結果

試料	試料重量 (g)	分析結果(%) ストリップ	分析結果(%) ラビット	他の方法による結果(%)	試料	試料重量 (g)	分析結果(%) ストリップ	分析結果(%) ラビット	他の方法による結果(%)
NBS №1040	32.97	0.034	0.034	0.018	タンタル№1	40.32	—	0.14	—
〃 1041	32.88	0.038	0.033	0.017	〃 №2	46.54	—	0.11	—
〃 1042	33.02	0.006	0.009	0.017	〃 №3	47.47	—	0.075	—
〃 1044	33.07	0.012	0.015	0.009	モリブデン№1	28.01	—	0.38	—
〃 1045	31.59	0.012	0.015	0.007	〃 №2	29.96	—	0.52	—
〃 1047	32.59	0.037	0.036	0.017	〃 №3	28.18	—	0.50	—
Ni 1aE	39.09	—	0.14	0.137	〃 №4	29.91	—	0.33	—
〃 4D	39.15	—	0.020	0.021	〃 №5	31.28	—	0.29	—
〃 5E	39.53	—	0.004	0.0054	タングステン	52.11	—	0.12	—

4. 考察

(1) 酸素の14Mev中性子による放射化分析は ^{16}N の放出するγ線のエネルギーが大きいので共存元素の妨害をほとんど完全に除くことができる。したがつてその適用範囲は甚だ大きい。(2)中性子衝撃時の試料による中性子の吸収と測定時の試料自身によるβ，γ線の吸収については，これらの総合的効果を求めて補正した。(3)妨害元素の効果をのぞくため各種の金属について最適のDiscriminator levelを求めた。(4)ストリップ方式は微量酸素の定量を行うとき特に有効であつた。

(1) R.F. Coleman. J.L. Perkin：Analyst 84 233(1959)，(7)藤井勲他：日本原子力学会誌 5 32(1963)

(2) E.L. Steele, W.M. Meinke：Analchem 34 185(1962)，(8)藤井勲他：才5回日本アイソトープ会議報文集 3-170 A/I-1(1963)

(3) D.J. Veal, C.F. Cook：ibid 34 178(1962)，

(4) R.F. Coleman：Analyst 87 590(1962)，

(5)多田格三他：才4回日本アイソトープ会議報文集 538 P&S-12(1961)，

(6) I. Fujii et al：J. Atom. Energ. Soc. Japan 5 455(1963)，

3A32

迅速放射化分析装置とその応用
（^{20}F によるフッ素の分析）

日本原子力事業研究所　谷　彰　○松島安義　上原由男

中性子源としての原子炉の利用は、今日までいろいろの方面に使用されてきた。特に中性子束の高い点では、他の中性子発生装置に比べ、大きな利点となつている。

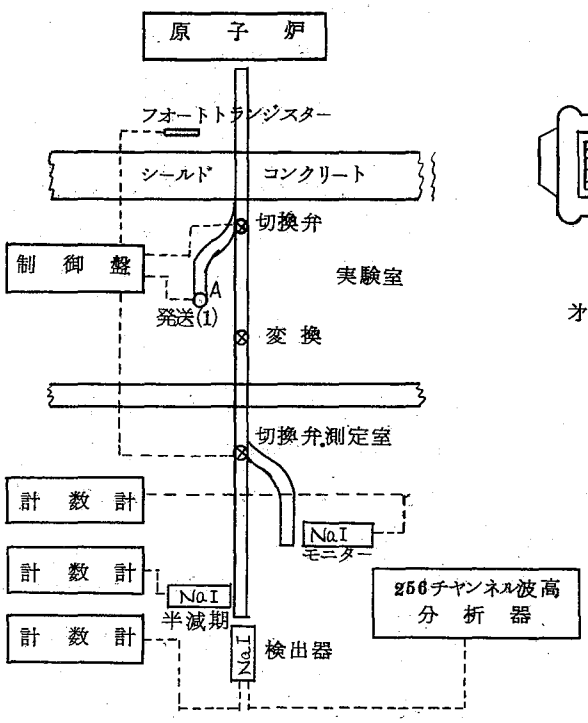
従来、原子炉での放射化分析法は迅速さの点すなわち、試料の取出し時間が迅速性を著しく低下させていた。従つて短い寿命の核種についての放射化分析は困難であつた。

我々は秒程度の半減期をもつ核種の生成を伴う核反応を利用した迅速放射化分析法を確立する一端として迅速放射化分析装置の試作を行つた。この装置により秒程度の半減期をもつ核種の放射化分析が容易となり、応用として^{19}F(n・γ)^{20}F 反応によるフッ素の分析を行つた。

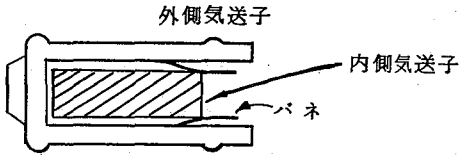
1. 装置　この装置は従来、TTR−1に附属している気送管システムに改良を加え、実験室に於ける気送子の開封および、実験室一測定室間の時間の短縮に努力が払われた。オ1図にその気送管システムの概要を示す。オ2図に示すた二重構造をもつ気送子はAより原子炉々心に送られ、ある設定時間後に返送されて来るが、実験室に於いて、衝画力を利用して外側気送子より、内側の測定試料となる気送子を放出し、その内側気送子は新に設けられた気送管によつて短時間に測定位置に移送され、直ちに測定が開始されるように設計されている。

2. 実験　我々はこの装置によつて、フッ素の分析と他の短寿命核種について実験を行つた。フッ素は熱中性子によつて^{19}F(n.r)^{20}F反応を起し、半減期10.7秒の放射性のフッ素が生成される。また同時に、速中性子によつて^{19}F(n, 2n)^{18}F反応を起す。^{18}Fは半減期11.2分の同位元素であつてフッ素の分析には従来はこの^{19}F(n、2n)^{18}F反応を利用する方法がとられている。短い半減期をもつ核種が生成される反応を用いる方が検出感度、迅速性さらに原子炉の場合、熱中性子束密度が速中性子束密度より高い等の点からフッ素の分析は^{20}Fを利用することは、非常に有利である。

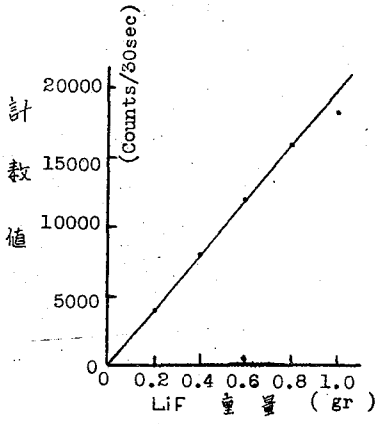
我々はフッ化リチウム（LiF）を検量線として用い、また中性子束モニターとして同じく、フッ化リチウム試料を用い、テフロン及びその他のフッ素化合物についての分析を行つた。フッ化リチウムを用いた検量線及び中性子モニターの実験値をオ3図及びオ4図に示す。



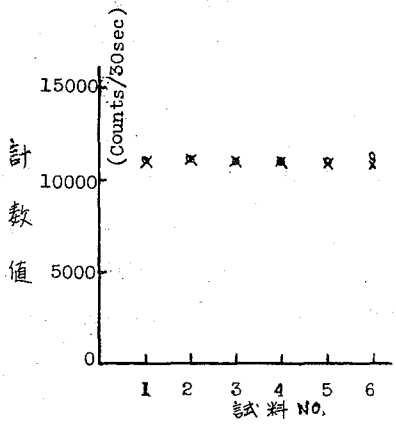
オ 1 図　気送管システム



オ 2 図　気送子



オ 3 図　検量線



オ 4 図　モニター

3A33　光核反応によるインジウムあるいはタリウムの中のガリウムの放射化分析

東北大・理　　岡　好良　加藤　豊明　○佐々木　三千夫

光核反応の特異性を放射化分析に利用する研究として，先に，ジルコニウムとハフニウムの混合物にベータートロンで発生した制動輻射を照射してジルコニウムを定量する方法について報告したが，本報では，原子力研究所のLINACによってガリウム，インジウムおよびタリウムをγ線照射してそれぞれの放射性残留核を検討し，インジウムの中のガリウムおよびタリウムの中のガリウムの放射化分析に必要な基礎的検討を行った。

試料はそれぞれの金属またはこれらを硝酸溶液としたものを単独に，あるいは所定の比に混合して用いたが混合試料硝酸溶液は一定量を金箔または白金の箔の上で乾燥させた後に照射した．照射はLINACによって発生した最大エネルギーが20MeV，～10^6 γ/min の制動輻射によって3時間行った．照射後の試料は一定液量に溶出してポリエチレン試験管に移し，TMC－256チャンネルシンチレーションスペクトロメーターおよび井戸型シンチレーションスペクトロメーター（単チャンネル）によってγ線スペクトルおよびその経時変化を求め，光電ピークの高さより定量した．

ガリウムについては ^{69}Ga(γ，n) ^{68}Ga 68分，^{71}Ga(γ，n) ^{70}Ga 21分が生じるが前者の β^+ の消滅放射0.511 MeVのピークを測定して定量するのが効果的である．^{68,70}Ga が減衰し去ると0.092，0.182，0.296および0.388 MeVにピークを有するγ線スペクトルが得られ ^{69}Ga(γ，2n) ^{67}Ga 78時間が認められた．インジウムについては(γ，n)反応によって20.7分の ^{112m}In，15分の ^{112m}In および50日の ^{114m}In が生成するが，比較的短寿命核種が減衰した後，^{114m}In の0.19，0.552，0.722 MeVのピークを測定するのが適当である．また，タリウムの残留核は ^{203}Tl(γ，n) ^{202}Tl のみで0.439 MeV にピークを示し，12日で減衰した．

本条件で照射を行う場合，γ線束の巾がせまいためにビームと試料の位置を常に同一にして照射することは困難であって標準試料との比較法は行い得ない．そこで，それぞれ混合比の異なるインジウムとガリウムあるいはタリウムとガリウムの混合試料においてインジウムあるいはタリウムを内部標準として ^{114m}In あるいは ^{202}Tl と ^{68}Ga との計数率比を求め，これと重量比との関係より定量する方法を行った．即ち，照射終了時に換算した ^{68}Ga の計数率と ^{114m}In または ^{202}Tl の計数率の比，R_A と混合重量比 R_W とをプロットして直線関係が得られた．

インジウムとタリウムの混合物系では ^{68}Ga の0.511 MVのピークと ^{114m}In の0.19 MeV のピークの照射終了時の計数率比，R_A と R_W との関係は R_W が0.00598～0.0598の範囲で R_W＝0.0017 R_A が得られた，タリウム－ガリウム系では ^{202}Tl の0.439 MeVのピークと ^{68}Ga の0.511 MeV のピークを測定して，R_W＝4.00×10^{-4} ～0.16の範囲で R_W＝0.0058 R_A の関係が得られた．

実試料の分析には，照射および測定器を同一にして上法で定量することができる．

3A34

光核反応によるガリウムあるいはインジウムの中のタリウムの放射化分析

東北大・理　　岡　好良　　○加藤 豊明　　佐々木　三千夫

3A33 において得られた結果からガリウムあるいはインジウムの中のタリウムの定量法について基礎検討を行った．

タリウムを最大エネルギーが20MeVの制動輻射で照射すると残留核は ^{205}TI(γ，n)^{202}TI で得られる半減期が12日の ^{202}TI のみであり，したがって，ガリウムとタリウムあるいはインジウムとタリウムの混合物系においては同一条件の照射で生成する ^{68,70}Ga あるいは ^{112m,112}In が減衰し去った後は，それぞれ，^{67}Gaと^{202}TIあるいは ^{114m}In と ^{202}TI のみとなり照射後数日を経た一定時にそれぞれのγ線の光電ピークの高さまたは面積を求めて定量できる．この場合，3A33と同じくガリウムあるいはインジウムを内部標準としてタリウムを定量すればよい．

試料はそれぞれの金属の一定量を硝酸溶液として所定の比に混合し，その一定量を金箔または白金の箔の上で乾燥し，別に，単独のガリウム，インジウムおよびタリウムの試料と並べて照射した．照射および測定については3A33と同じである．

γ線照射したガリウム－タリウム系試料については比較的短寿命核種が減衰し去った後は ^{69}Ga(γ，2n)^{67}Ga で生成した78時間の ^{67}Ga の0.093，0.182，0.296および0.388MeV のピークおよび ^{202}TIの0.439 MeVのピークを有するγ線スペクトルが得られた．混合重量比，R_Wを0.0125～0.125の間で変化させた試料を3時間照射し，7日間冷却した後 ^{202}TIの0.439MeVのピークと ^{67}Ga の0.182および0.296MeV のピークの占める面積とを測定してその比，R_A を求め，$R_W = 0.062 R_A$ という関係を得た．

同様に，インジウムの中のタリウムについては，50日の ^{114m}In と12日の ^{202}TI のγ線スペクトルが得られ，$R_W = 0.00791 \sim 0.175$ の範囲で行ったところ $R_W = 0.15 R_A$ が得られた．この場合には，タリウムは83 KeVのX線のピークの高さを，インジウムは ^{114m}In の0.19MeV のピークをそれぞれ測定して R_A を求めたものである．

また，これらの結果よりタリウムの中のインジウムの定量についても検討した．^{114m}In および ^{202}TIに伴う低エネルギー部のX線（27 KeVおよび83 KeV）を測定して R_A を求め $R_W = 0.0636 \sim 0.00319$ の範囲で $R_W = 0.53 R_A$（照射後43日）を得た．

実試料の分析にあたっては同一照射時間および測定器を用いて上記の方法によって混合比を知ることができる．