

ホロウム-210の分離定量については、溶媒抽出・イオン交換等多くの方法があり、夫、検討されている。尿中ホロウム-210の分離定量法として、湿式灰化して試料から、銀板上に析出させる所謂 *Electro-chemical displacement* 法は、簡単でよい成績が得られる為、よく利用され、非常にくわしく検討されている。然し検討されている範囲は  $15 \text{ c.p.m.}$  以上である。ところがウラン鉱山従業者の尿中ホロウム-210を測定すると、 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ Ci}$  のオーダーである。そこで *Electrochemical displacement* 法が  $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ Ci}$  の範囲でどの程度の収率をもつかを先づ検討してみた。

使用した器具は哺乳瓶の底を抜いたものに、ネオアレン製パフキングで狭径の外径  $35 \text{ mm}$  の銀板(有効面積は至  $28 \text{ mm}$ )を装着したものをを用い、試料液  $200 \text{ ml}$  で  $(92 \pm 1)^\circ \text{C}$  の湯煎で加熱し乍ら2時間攪拌して *displace* させた。試料は  $0.5 \text{ N HCl}$  溶液に  $\text{PoCl}_3$  溶液を所要濃度になるように加えて行った。

放射能の測定は  $\text{ZnS}$  の線計数装置を用いた。測定器の測定効率  $R_{a \cdot D \cdot E \cdot F}$  標準線源を用いて行った処  $31.3\%$  であつた。

試料に供したと同量の  $\text{PoCl}_3 \cdot 0.5 \text{ N HCl}$  溶液を銀板上に滴下乾燥させたものを  $100\%$  とした。

スパイクテストの結果によると、 $10^{-12}$ ,  $10^{-13} \text{ Ci}$  の範囲で一回の収率は約  $90\%$  であつた。一回目の *displacement* を行った液を別の装置に移し二回目の *displacement* を行つた約  $9\%$  の回収率があり、二回の *displacement* により  $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ Ci}$  程度のホロウムは殆んど回収されることが判つた。

次に液体試料中のホロウムを分離するには、銀粉を用いる方法があるので、その収率について検討を行った。即ち  $0.5 \text{ N HCl}$  溶液  $500 \text{ ml}$  にホロウム-210 をスパイクし、 $200 \text{ mg}$  の銀粉  $5 \text{ g}$ , アスコルビン酸  $100 \text{ mg}$  を加え、マグネチックスターラーを用い、室温で2時間攪拌後、東洋濾紙 No. 5B で濾過、濾紙上の銀粉を濃硝酸に溶かし、この硝酸溶液に  $10\%$  塩酸溶液を加えて銀を塩化銀として沈殿させた。沈殿を濾過した濾液について前記 *Electrochemical displacement* 法によつて銀板上にホロウム-210 を析出させ、放射能を測定してその収率を測定したが、添加したホロウム-210 の約  $80\%$  が銀板上に回収された。銀板による一回目の収率は約  $90\%$  であることから、添加量の  $90\%$  以上が銀粉によつて回収されたものと思われる。

放医研

○阿部道子 阿部史朗

浮遊塵中極低レベル  $^{210}\text{Po}$  (自然放射性核種) の分析法の確立は、保健物理、医学等の分野で望まれている。

$\text{Po}$  の分析法として有用な Electrochemical displacement 法を用い、極微量 ( $10^{-13}$ ,  $10^{-14}$  Ci) の  $^{210}\text{Po}$  溶液ならびに人肺試料 (5~20g) に  $^{210}\text{Po}$  と  $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$  Ci 添加した場合の収率についてはすでに著者が収率 90% 以上の結果を得ている。今回は不純物として浮遊塵を対象に、極低レベル  $^{210}\text{Po}$  ( $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$  Ci) と添加した場合の収率を求める実験を行った。

実験は、集塵済試料を用いた方法で行なった。一つはミリポプフィルタでサンプリングを行なった試料をそのまま放射能測定し、同一試料の化学分析後の値とくらべる。もう一つは、集塵済試料に  $^{210}\text{Po}$  を添加して化学的な収率を求める。

分析方法の概要は Fig. 1 に示す通りである。即ち  $^{210}\text{Po}$  の原液を 0.5N HCl にて希釈することにより、 $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$  Ci 程度の溶液をつくる。これから一つは銀板に直接滴下し、自然乾燥する。(標準試料) 他は、

集塵済試料を 2 分割し、一方に  $10^{-12}$ ,  $10^{-13}$  Ci 程度の  $^{210}\text{Po}$  溶液を添加し、定められた条件下で plating を行なう。又残りの半分は、そのまゝ  $^{210}\text{Po}$  をくわえたものと同じ操作で plating を行なう。前者には后者の量が等しいので、后者の値と前者から 2 倍し、標準試料の測定値に対する plating 時の値の比を、recovery とした。

plating の条件は、最高の recovery が期待し得るような条件とえられた。即ち温度 85~90°C、液量 150 ml、時間 120 分、酸性度 0.5N HCl、plate は銀板 (至 35mm)、電

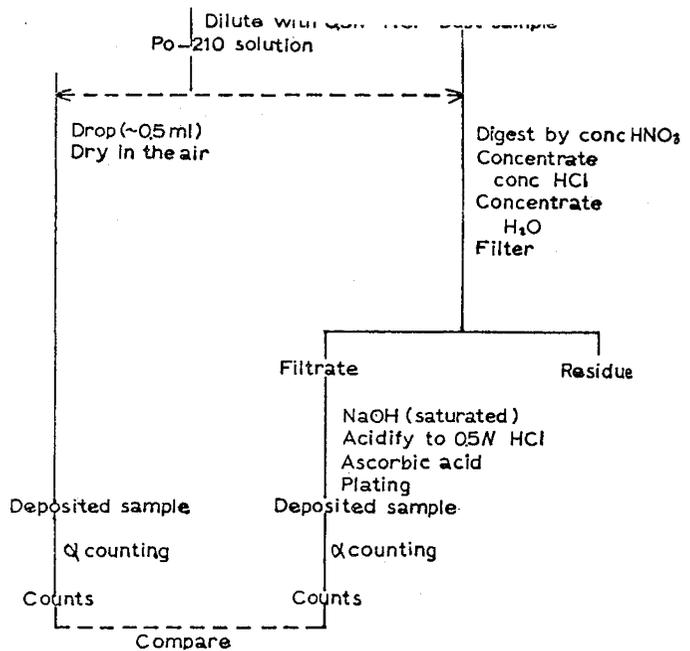


Fig. 1 The scheme of method for analysis of  $\text{Po-210}$  from dust

採集速度はできるだけ早くした。 $^{210}\text{Po}$ 量は、 $10^{-12}$ 、 $10^{-13}$  Ci の 2段階に予定した。

装置は、S. C. Black の用いたものと殆んど同じである。

放射線計測は、半導体検出器と 128 チャンネルパルスハイブリッドアンプの組合わせによる  $\alpha$  線スペクトロメータによった。

集塵筒フィルタの  $\alpha$  スペクトロメータによる直接測定値とそのフィルタの分析測定値との比較により得られた結果は、よく似た見積りでも平均 84%、ふつう殆んど 100% に近いことがわかった。(Fig. 2) 第 2 の方法即ち  $^{210}\text{Po}$  液にダストを添加した実験により求められた recovery は、 $10^{-12}$ 、 $10^{-13}$  Ci に對して 90% 以上の値が得られた。

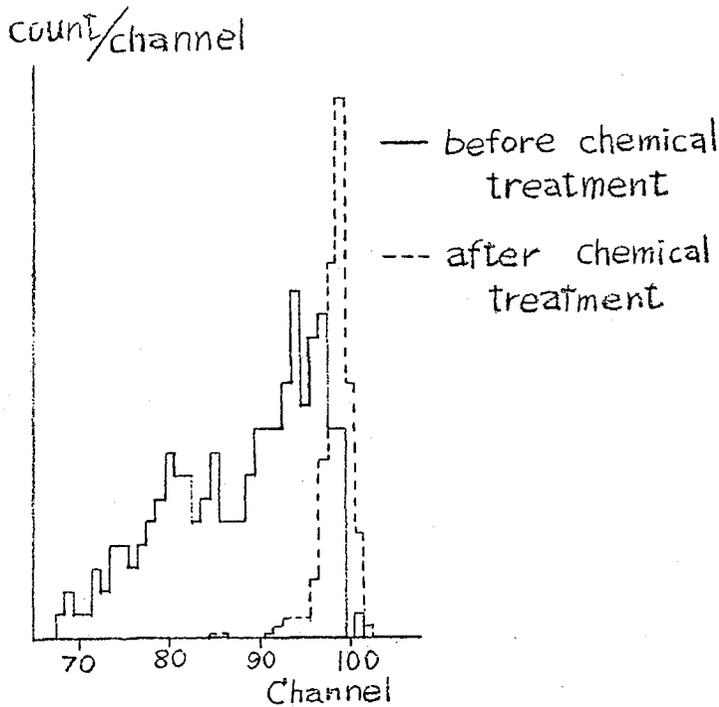


Fig. 2 Comparison between  $\alpha$  spectra of a dust sample before and after chemical treatment

現在トリチウムの測定のために試料の水素をいろいろな気体として測定する方法が報告されている。試料の水をマグネシウムで還元して水素としアセチレンとパラジウム触媒を使ってエタンを合成し比例計数管で測定する方法はエタンは特性が良く試料からの水素を4原子つけられる筈、またガスを保存しうる筈で現在知られている方法として、もっとも満足すべきものと考えられる。本実験は従来の報告で明らかに示されていないエタンの合成の過程、触媒の製法、メモリー効果の筈について検討した。

#### 方法および結果

エタン合成は市販のアセチレンボンベからのアセチレンと試料の水からマグネシウムにより発生させた水素ガスをパラジウムアスベスト触媒を使用して合成させ比例計数管により測定した。触媒の製法はさまざまであると思われるが本実験においては、H. E. Suessの報告を参考にした。塩化パラジウム0.5gを1N塩酸にとかし、市販のホルマリン37%を過剰に20cc加え1gのアスベストを入水1N炭酸カリウムをpH 8.0位になるまで加えた。出来たコロイド状パラジウムを真空乾燥させたものである。

$C_2H_2 + 2H_2 \xrightarrow{Pd} C_2H_6$  2ℓの反応フラスコにおいて $H_2$  400 mmHg,  $C_2H_2$  200 mmHgを反応させるのに300 mgのパラジウムアスベストがあれば5~6回使用出来、95%反応するのに30分、2~3時間で殆んど完全に反応する。

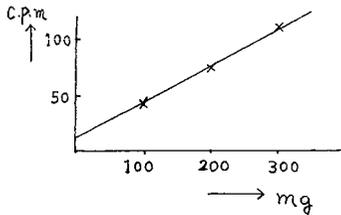
カウンターに充填するエタンの量は430 mmHgで測定した。1 T.U.以下の $H_2O$ より発生させた $H_2$ とアセチレンタンクからの $C_2H_2$ より合成したエタン430 mmHgで測定したバックグラウンドは12.43 ± 0.09 c.p.m.である。このカウンターの有効体積は1ℓであるため430 mmHgのエタンを入れたとき1 c.p.m.は163 T.U.に相当する。

現在水道水や雨水などは大体200 T.U.程度あると思われるので自然のトリチウムを測定する時は試料を濃縮する必要がある。

本実験においてエタン合成に使用したアセチレンは市販のアセチレンボンベからのものである。このアセチレンの中の $^{14}C$ の量、あるいは $^{14}C$ の量によりバックグラウンドが変動するおそれがあるが1つのアセチレンタンクのアセチレンを使用しているがぎりバックグラウンドは一定となるので問題は無いと思う。

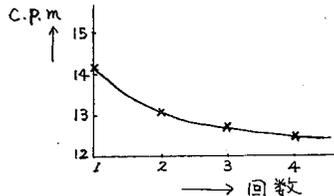
パラジウム触媒の使用はパラジウム自体が非常に水素を吸収することと考えるとメモリー効果は当然考えねばならない。最初700 c.p.m.程度のエタンを合成してメモリー効果を調べてみたがはっきりと影響が出てこないののでその10倍濃い7000 c.p.m. (1ℓ, 0°C, 430 mmHg,  $C_2H_6$  充填)のエタンを合成してパラジウムアスベスト、中心カウンター、反応フラスコのそれぞれのメモリー効果を調べた。

① 人工の $\text{H}_2$ を含む水を用いて本実験に用いたカウンター(1l, 430 mmHg,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ 充填)に7000 c.p.m.を与えるエタンを合成しカウンターに導入して測定を行なった後、試料ガスを完全に排気し、同じ触媒でI.T.U.以下の $\text{H}_2\text{O}$ より $\text{H}_2$ を発生させエタン合成して測定した場合のカウンタ数(バックグラウンドを含む)を図に示した。図が明らかに示されるように触媒の量に比例しているが触媒量をゼロにした外挿値は通常のバックグラウンドの値とならないので触媒のみによるとは考えられないが触媒によるメモリー効果か主なものであることは確実である。



② ①で明らかになった触媒によるメモリー効果が実験をくりかえすとどの程度きえてゆくかを調べるためパラジウムアスベスト200 mgを用いて7000 c.p.m.のエタン合成した後、I.T.U.以下の $\text{H}_2\text{O}$ より $\text{H}_2$ を発生させ同じ触媒でエタンを合成して測定を行なう実験をくりかえした結果、オ1回、74,33 ± 1.1 c.p.m., オ2回、34,33 ± 1.1, オ3回、24,33 ± 0.56 と減少することが認められた。しかし減少はそれほど顕著でないからこの方法によるメモリー効果の除去は実用的ではない。

③ 次に触媒以外のメモリー効果をみるため、はじめにカウンターに7000 c.p.m.の



$\text{C}_2\text{H}_6$ を入れた後、これを排気し、新たにカウンターに $\text{C}_2\text{H}_2$ を入れカウンタ数の減少を調べた。再び排気し $\text{C}_2\text{H}_2$ を入れて測定することくりかえし、数回ガスを交換してあらうことによりカウンターのメモリー効果を完全にすることができることが明らかになった。

④ ③と同様にして反応フラスコについてもメモリー効果を調べた。メモリーは③と同様にオ1回に2.0 c.p.m.を示し、大体③と同様にくりかえしてガスを入れかえた場合、減少を示した。

### 結 語

以上の実験から実際の測定に関して次のことが結論される。

1. パラジウム触媒は50~300 mg以上を用いてエタン合成が容易に行ない得る。同じ触媒のくりかえし使用は100 mg程度なら約2回、300 mg程度では数回可能である。
2. メモリー効果は $\text{H}_2$ のカウンタ数の1%程度(パラジウム触媒100 mgあたりの%)でこれ以下に下げるにはパラジウム触媒を交換する必要がある。触媒を交換すれば0.1%以下となる。更にカウンター、フラスコに、アセチレンなどの気体を入れて一夜放置することにより殆んど無視しうる程度のメモリー-0.01%以下に下げることができる。

3. エタニエ用いるプロポーションナルカウンターによる $^{214}\text{Pb}$ の測定は1ℓのカウンター(1気圧)で1 c.p.m.が92 T.U.に相当する。

## 1 B 4 核分裂生成物から分離される放射性同位元素の比放射能の変化

名工試.

甲 田 善 生

(目的) 放射性同位元素 (R I) の製品には純度とともに比放射能が記載されるのが普通である。核分裂生成物 (F. P.) から担体を加えずに化学的方法で分離された R I は無担体 (Carrier free) と書かれることが多く、比放射能は一般には記載されていないが、大部分の元素は安定同位体も生じているので厳密に言えば無担体ではない。厳密な意味での無担体 R I の比放射能は時間の経過 (減衰など) によつて変化しないが、少量でも担体を含む R I は時間が経つに従つて比放射能を減じる。

F. P. の中で安定同位体を全く生じない元素は質量数最小のところに位置する亜鉛とガリウムだけであり、この 2 元素は厳密な意味での無担体 R I になりうるが、他の元素はすべて安定同位体を生じ時間の経過とともに大中に比放射能が変わる。これまで F. P. から分離された元素の比放射能は Cs について計算されている外はほとんど文献に見られず、比放射能の変化のデータはさらに見当らない。

比放射能はトレーサ実験などで担体の影響を考慮する場合に必要なものであるが、F. P. の場合はその化学処理や分離、あるいは自然界に放出された時の行動の推定などにも利用できると思われる。

(方法) 核分裂には実験や R I 製造のために少量の核燃料を原子炉中に入れ、10 分とか 30 分とかの短時間中性子照射して生成物を分離する短時間分裂の場合と、原子炉の燃料そのものがたとえ 1 年間にわたつて徐々に均一に分裂した長時間分裂の場合に分けられる。この 2 つの場合に生じる R I は比放射能が異なるので別々に計算を行なつた。

(1) 短時間分裂の場合。 $^{235}\text{U}$  1 グラム原子 (235 g) が短時間に分裂し尽したと仮定する。計算すべき元素の同位体を生ずるすべての壊変系列を集め、各核種ごとに壊変系列の生成重量 (g) をその質量数に核分裂収率を乗じて算出する。各系列内の核種の半減期から目的とする核種の一定時刻における生成量を計算する。一元素のすべての生成同位体についてこの計算を行ない、同一時刻の生成量をそれらの集計から知る。時刻をおおよそ均等に 10 ~ 20 分とつて計算し、生成元素の重量変化の表を作る。

別に上の表から放射性核種のみを取出し、その重量と半減期からその放射能 (Ci) をすべて計算して、同一時刻における総放射能をそれらの集計から知り、表を作る。

同一時刻における総放射能を同じ時刻の総重量で割り、比放射能を得る。これを両対数のグラフ用紙に図示する。また、1 核種で 90 % 以上の放射能を示す範囲があれば付記する。

(2) 1 年間にわたる核分裂の場合。直接生成された安定核種の量は短時間分裂の場合と同じであるが、放射性核種の生成量は大いに異なる。この計算には、 $^{235}\text{U}$  1 グラム原子

が1年間に均一に分裂したと仮定し、1秒間に分裂する $^{235}\text{U}$ の量を計算し、これから目的の核種が1秒間に生成する重量を計算する。この生成重量と同一重量が1秒間に壊変するとすればその核種の放射能が得られる。この放射能は放射化分析における飽和放射能に相当するものであるから、この値に1年間に照射期間とする飽和係数を乗じると核分裂終了時におけるその核種の放射能が得られる。以下、短時間分裂の場合と同様に計算し、これを全核種について集計し、さらに放射能の値から放射性核種の重量を計算し、比放射能を算出する。

(結果) Ruを例にとれば8核種が生成するが、実際には3安定、3放射核種が対象になり、これら6核種について1時間後から300,000時間(約34年)の間に約20時点をとって計算し、曲線を作った。

短時間分裂の場合には、最初の10時間の比放射能は100 KCi/g以上あり、このうち $^{105}\text{Ru}$  ( $T_{1/2}=4.5\text{h}$ )が90%以上を占める。その後、30時間までに大部分の $^{105}\text{Ru}$ が減衰して比放射能は下り、30時間以後1月の間は数KCi/gの値を示す。この90%以上は $^{103}\text{Ru}$  ( $T_{1/2}=40\text{d}$ )である。2月以後から1.5年位の間に主として $^{103}\text{Ru}$ が急速に減衰して数10Ci/gになるが、これから後は $^{106}\text{Ru}$  ( $T_{1/2}=1\text{y}$ )が90%以上を占める。10年後には0.1 Ci/gになり、34年後には0.007  $\mu\text{Ci/g}$ となり、自然に産出するRIの法定濃度以下になる。ともかく、核分裂後1時間の360 KCi/gから34年後の0.007  $\mu\text{Ci/g}$ まで14桁にわたり減少の一途を辿るわけであるが、途中、各核種の半減期に相当する時刻の前後では減少がなだらかな傾斜を示し、全体としては階段状に減少してゆく。

1年にわたる核分裂の場合には比放射能は全体として低下するが、その低下の割合は短寿命の核種ほど大きいので、核分裂後の時間が短い程比放射能の低下は著しい。核分裂1時間後の比放射能は1.6 KCi/gで短時間分裂の場合の $1/225$ しかない。また、 $^{105}\text{Ru}$ が90%以上を占める範囲は消失し、曲線は約1月の間、さわめてなだらかな減少を示すだけである。1月後の比放射能は短時間分裂の場合の約 $1/5$ だが、1年以上では余り差がなくなる。

$\text{Sr}$ を生ずる壊変系列は10系列あるが、3核種は実際上問題にならず、1安定、6放射核種が対象となる。この場合もRuと同様な傾向を示すが、 $^{90}\text{Sr}$ が28年という長半減期なため、数10年後もなお数10 Ci/gという高い比放射能を示す長が著しい相違点である。

このほか、Zr, Ba, Ce, Csなどについて同様の計算を行なった。

## 1 B 5

LiドリフトGe検出器による核分裂生成物の $\gamma$ -線スペクトルの測定(II)

東芝中研                      ○大井 昇   田辺勇美   高柳誠一   杉田 徹  
日本原子力事業                      松島安義

〔目的〕 先にLiドリフトGe検出器によって、ウラン照射后1日、2日、5日、12日、30日、250日、3年経過した核分裂生成物の $\gamma$ 線スペクトルの測定を行なったが<sup>1)</sup>、今回は冷却期間1日未満(10分~20時間)の核分裂生成物の $\gamma$ 線スペクトルを測定し、ピークの同定を行なった結果について述べる。

〔実験〕 (1)照射サンプル---- 93%濃縮ウラン硝酸塩0.1mgを濾紙にしみこませたものを数十枚用意し照射に用いた。

(2)照射---- TTR-1の気送管(中性子束 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )を用いた。照射後10分、30分、1時間、2時間、5時間、10時間、20時間の $\gamma$ 線スペクトルの測定を行なったが、各々の場合、 $n$ 分照射後、 $9n$ 分冷却、 $n$ 分測定を繰返した。(10及20時間冷却のサンプルは30分照射、30分測定とした。)

(3)測定---- 6mm $\phi$   $\times$  1mm有効厚および10mm $\phi$   $\times$  4mm有効厚(MB823-4)の気密封じの検出器を用い、ORTEC 103XL プレアンプを用い、200 ch. P.H.A または 256 ch. P.H.A により測定した。(0~1MeV)。 $\beta$ 線によるブレイムストラールングを防ぐ為、10mm厚のアクリル板をサンプルと検出器の間に置いた。

〔解析〕 核分裂が起ってからある時間経過した後各々の核分裂生成物の放射能が、全体の放射能に占める割合を示したものとして、Hunter-Ballouの図がある。しかしこの図は、1950年迄のNucl. Dataを基にしたもので、またFissionが一時に行なわれたと仮定している為我々のような短寿命の核分裂生成物の場合には有効ではない。そこで最新のFission Yield<sup>2)</sup>及半減期<sup>3)</sup>のデータによって、60~3600 sec照射、0~108,000 sec冷却の範囲内の十数英での各核分裂生成物の $N_i \lambda_i$ を計算によって求め、それを基礎として差電ピークの同定を行なった。計算結果の一部を表-1に示す。

また、<sup>104</sup>Mo( $t_{1/2}$  14.6分) - <sup>101</sup>Tc (14分), <sup>137</sup>Nd (12分), <sup>88</sup>Rb (18分), <sup>139</sup>Ba (83分), <sup>99</sup>Zr (17hr) - <sup>99</sup>Nb (92分) など( $n, \gamma$ ) 反応で製造し得る核種のスペクトルを別に測定しreferenceとして用いた。その他照射中の硝酸ウラニルをHe sweepして得た核分裂ガスの $\gamma$ 線スペクトルも測定した。

〔実験結果〕 図-1に照射後30分の $\gamma$ -エネルギースペクトルを例示する。(検出器6mm $\phi$  FWHM=3.0keV (Co-57))

〔参考文献〕

1) 第9回放射化学討論会予稿集

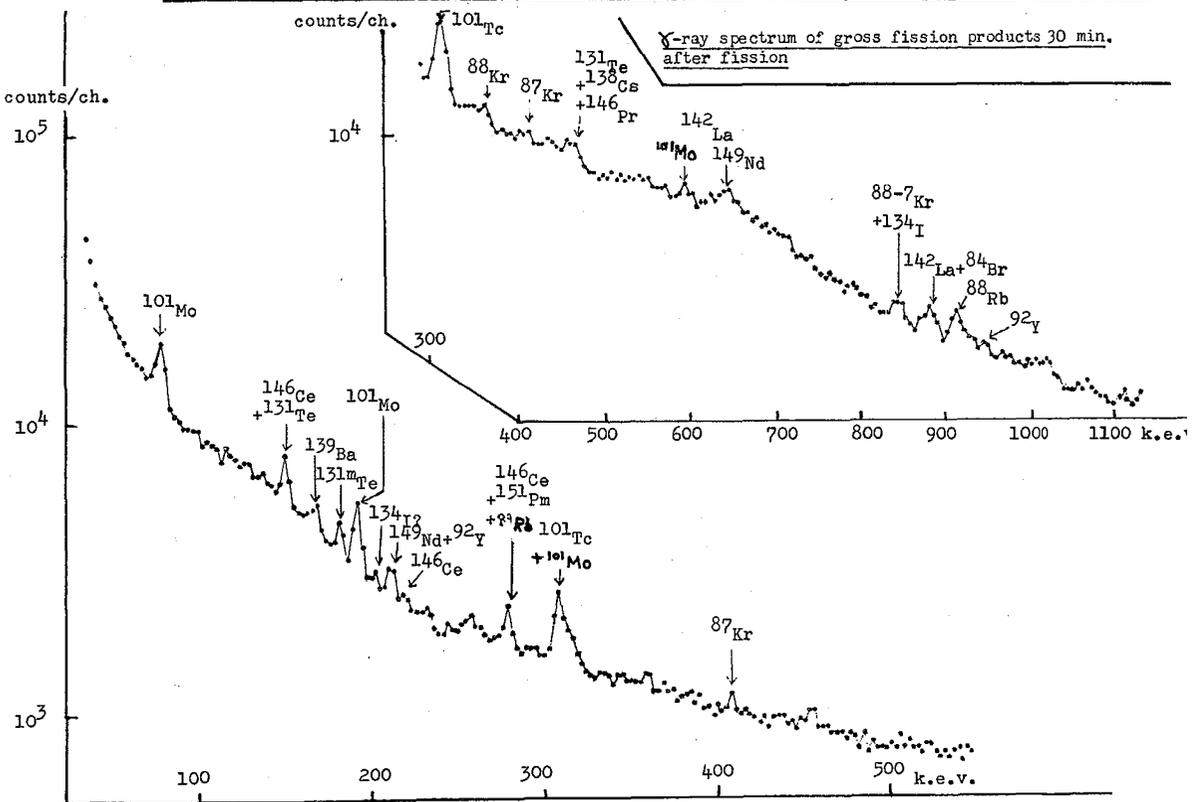
J. Nucl. Sci. Technol., 3, 200 (1966)

2) S. Katcoff "Handbook of Nuclear Research and Technology" Nucleonics p163 (1966)

3) "Chart of the Nuclides" Knolls Atomic Power Lab., 7th Edition (1964) を主に採用

表1 Proportion of fission product nuclides after irradiation (%)

Nuclide	1分 irradi. 10分 cooling	5分 irradi. 30分 cooling	10分 irradi. 2 h. cooling
Kr-87	0.80	1.63	3.14
Kr-88	0.52	1.17	3.58
Rb-88	0.17	0.87	4.17
Rb-89	5.03	5.47	0.35
Sr-92	0.84	1.94	5.91
Sr-93	7.75	3.11	0.09
Y-94	4.83	5.64	1.03
Mo-101	5.03	4.44	0.25
Tc-101	2.59	6.92	1.36
Mo-102	4.88	3.05	0.04
Tc-102	5.06	4.92	0.07
Tc-104	1.61	1.73	0.22
Sb-129	0.084	0.70	0.52
Sb-130	1.19	2.01	1.30
Te-131	0.56	2.39	2.90
Te-134	3.88	6.75	6.62
I-134	0.52	3.02	13.5
I-135	0.35	0.87	3.34
Xe-137	5.71	0.29	-
Cs-138	1.47	5.41	5.43
Xe-138	5.66	4.77	0.22
Cs-139	7.68	3.90	0.02
Ba-139	0.98	3.58	8.50
Ba-141	5.38	5.79	0.74
La-141	0.21	1.05	5.16
Ba-142	6.82	4.28	0.055
La-142	0.90	3.17	8.00
Ce-146	3.28	2.69	1.25
Pr-146	1.08	3.58	2.13
Nd-151	0.42	0.91	0.063



京 研

秋谷正雄 ○ 木村幹 石森富太郎

Zr と Nb との相互分離については、 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  について、多くの報告が見られる。この報告では半減期の短い Nb-97 および Nb-97m を親核種である Zr-97 から分離することに主眼に検討した結果、およびその確立された方法により得られた Nb-97m および Nb-97 試料を用いて、 $^{95}\text{Zr}$  の  $\beta$ -スペクトル半減期としてその結果を發表する。

分離の方法； フッ化水素酸を添加した塩酸—リン酸トリブチル (TBP) 系における Zr および Nb の抽出を検討した結果、フッ化水素酸を加えていくとまず Zr、Nb とその抽出率は減少するが 0.5M 以上加えると、少なくとも実験範囲 (5M 以下) では Zr の抽出率は減少を続かすのに対し、Nb のそれは上昇していき、分配比の値は例えば 3M フッ化水素酸—6M 塩酸—100% TBP 系では約 70 になる。一方この条件で Zr の分配比は  $4.5 \times 10^{-2}$  だった。そこでこの条件を利用して Zr と Nb の分離を検討し、第 1 図 のような方法を確立した。

$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  のペアについて行った検討では、 $^{95}\text{Nb}$  は 5 回のスクラビング精製後で 90% 以上の収率を示し、かつその  $\beta$  線吸収曲線の測定からは文献値とよく一致する  $\beta$  線最大エネルギー値を得た。また迅速する  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  の混合物から  $^{95}\text{Nb}$  を分離しても純度の高い Nb が得られ除染係数は 10 以上であることが示された。

この方法の特徴はフッ化水素酸を用いることであり、このために器具などの制約はあまり程度免れないが、ニオブとフッ素イオンの錯生成の傾向は大きいから、ニオブのコロイド化を防ぎ、一定の抽出された化学種に保つためには有効であると考えられる。また溶媒である TBP は比較的安価であり引火点、蒸気圧などの性質も多少ともエーテルなどに比べ良好で使用に便利である。また陰イオン交換樹脂による分離法とくらべても要する時間が短く、簡便である。

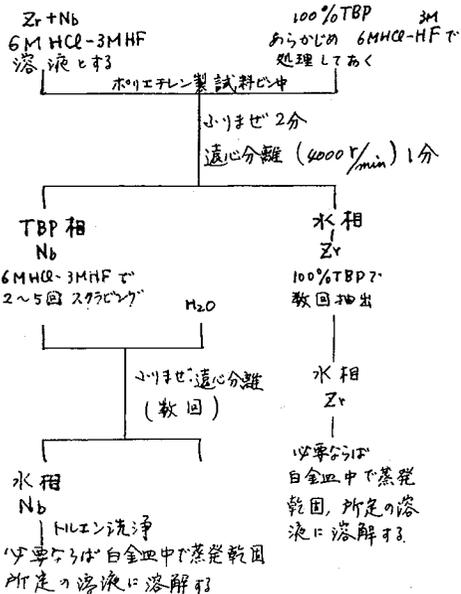
さらにこの方法は Zr のトレーサ調製にも利用でき、5 回の TBP 抽出後の水相に純粋な Zr-95 を 90% 以上の収率で濃縮できる。(第 1 図右側の操作)

ニオブ-97 の壊変について； 親核種である Zr-97 を核分裂生成物、2 酸化ウランと硝酸との混合物を JRR-1 で 2 時間照射して得たものを石森栢沢渡辺の方法で分離するが、あるいは 100mg の硝酸ジルコニウムを JRR-2 の送管で 20 分間照射して得たものから第 1 図の方法で Nb-97 を調製して TBP 相をとり、放射線計測に使用した。3" x 3" NaI(Tl)クリスタルを用いて測定した  $\beta$  線スペクトルでは、0.66, 0.76, 0.88, 1.03 MeV に光電ピークが認められ、このうち 0.76 MeV のピークは Nb-95 によるものであることが半減期の解析から認められた。また得られた壊変曲線の解析は教文落しの補正および Nb-95 に起因する長半減期成分に対する補正を行ったものから FRANTIC-7044 のコードを用いて解析し、3 回の測定の平均として  $73.74 \pm 0.04$  分を得た。

ニオブ-97m の壊変について； Nb-97m の場合と同様にして調製した。ただ半減期が約 1 分であるのでスクラビングの回数は 1 回とした。得られた試料の  $\beta$ -スペクトルは 0.76 MeV に光電ピークを有する。このピーク

は時間とともに、Nb-97の0.66 MeVのピークに移行する。

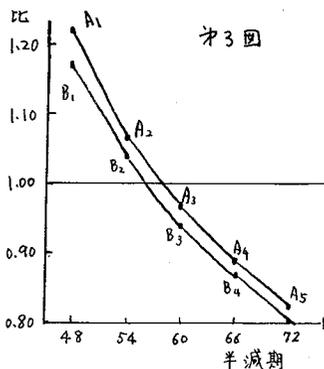
壊変曲線の解析：得



第1図 分離操作

られた曲線からNb-95に起因する長半減期成分と差  
し引くと、抽出後約10分以降は曲線はNb-97の半減  
期で減衰する。このNb-97の量は、Nb-97mと抽出する  
以前、Zr Cowの放置時間中に生成したNb-97の量と、  
抽出後にNb-97mから生成するNb-97の量との和に  
なる。この関係を模式的に画くと第2図のようにな  
る。Zr Cowの放置時間を2~3分のある値  
に決めて実験を行い、Nb-97mの半減期を0.8, 0.9, 1.0  
1.1, 1.2分と仮定してNb-97mから生成するNb-97の  
生成曲線と画き放置時間中に生成したNb-97と下  
し合わせて全体のNb-97についての生成-壊変曲線  
を得る。この曲線を抽出後10分以降の曲  
線と合わせてNb-97の寄与を差し引く。

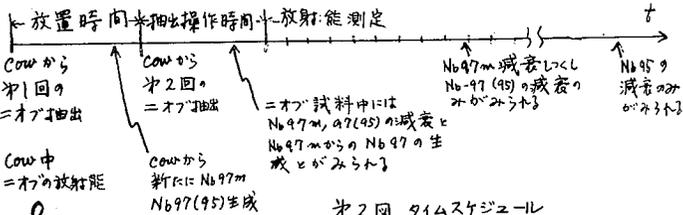
得られたNb-97mの壊変曲線を解析して0.8, 0.9...  
各仮定半減期に対応する半減期の値を得る。真の  
半減期の値では求められた半減期/仮定した半減期



第3図

の比は1でなければならぬ。第3図はこの比と仮定した半  
減期の関係を図示したもので、図から真の半減期として58.1,  
57.4秒と求められ得る。電子計算機で解析した結果

5回の平均として57.95±0.52秒を得た。この値は今まで



- |                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| A <sub>1</sub> = (48秒 · 1.216) | B <sub>1</sub> = (48秒 · 1.190) |
| A <sub>2</sub> = (54秒 · 1.082) | B <sub>2</sub> = (54秒 · 1.060) |
| A <sub>3</sub> = (60秒 · 0.970) | B <sub>3</sub> = (60秒 · 0.960) |
| A <sub>4</sub> = (66秒 · 0.889) | B <sub>4</sub> = (66秒 · 0.872) |
| A <sub>5</sub> = (72秒 · 0.816) | B <sub>5</sub> = (72秒 · 0.800) |

に得られた60±8秒に比べて非常に精度が高い。

## 1 B 7

## Pa-234m の 壊 変

(原 研)

石森富太郎

木村 幹

○佐伯正克

(目的) 短寿命核種Pa-234mの半減期, および $\gamma$ 線スペクトルの測定。

(方法) Th-234の7N塩酸溶液から, デイソプロピルケトン(DIPK)の溶媒抽出を用いPa-234mを分離した。

Th-234原液, 4mlに対しDIPK 2mlを加え, 30秒間振り混ぜた後, 30秒間遠心分離器にかけ, 分離した有機層を他の器に移し測定に供した。

抽出から測定にいたるまでの所要時間は2分前後であった。なおTh-234原液を2時間以上放置した後, プロトアクチニウムを抽出する場合には, Pa-234の妨害を出来るだけ小さくするため, 前もって1回抽出をおこない, 15~20分間原液を放置してから抽出を行った。

半減期の測定には, 井戸型NaI(Tl)シンチレーターを用い, 6秒間ずつ12~20秒おきにPa-234mの放射能の減衰を測定した。

$\gamma$ 線スペクトルの測定には,  $\phi 3'' \times 3''$ 円筒型NaI(Tl)シンチレーターを256チャンネル波高分析器に接続して用いた。試料線源はシンチレーターから3cmの距離に固定し, 8~10分間放射能を計数した後, ひきつづいて8~10分間(BG) + (Pa-234) + (Th-234)の放射能をさし引いた。 $\gamma$ 線エネルギーと波高分析器のチャンネルとの直線性は, 試料線源と同位置に標準線源を固定して測定し求めた。

(結果) 井戸型シンチレーターで測定した4回の結果を, IBM7044に入れ, 72.913  $\pm$  0.213秒の半減期を得た。

$\gamma$ 線スペクトルはPa-234mの放射能強度があまり大きくなかったため, 1回の測定ではピークの計数値が小さいので, 何回か繰返して計数値をためた。高エネルギー部分は, 約2.5MeVまで入るように波高分析器をセットしておき, 20回測定を繰返し, その結果を解析した。約1.0MeV以下は1.2MeV位まで入るようにセットしておき, 10回測定を繰返し, その結果を解析した。さらにChance coincidence およびエネルギーに対する効率等を補正して相対強度も求めた。結果を第2表および第2図に示す。約0.5MeV以下は制動放射が強く解析不可能であった。

第一表

Pa-234mの半減期

Sample No	半減期(秒)	誤差(秒)
1	72.1488	$\pm 0.2629$
2	74.0461	$\pm 0.6170$
3	76.4829	$\pm 0.9462$
4	73.9897	$\pm 0.5061$
平均値	72.913	$\pm 0.213$

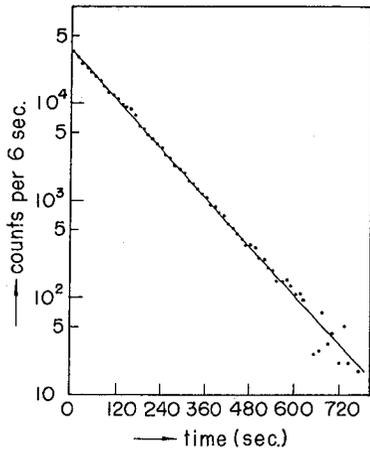


図1 Pa-234mの崩壊曲線(一例)

第2表  $\gamma$ 線スペクトル解析結果

ピーク	エネルギー (MeV)	相対強度
$\gamma_1$	1.87	5.9
$\gamma_2$	1.76	3.2*
$\gamma_3$	1.55	3.4**
$\gamma_4$	1.26	4.1
$\gamma_5$	1.02	100.0
$\gamma_6$	0.78	18.9
$\gamma_7$	0.77	34.9
$\gamma_8$	0.69	8.7

\*  $\gamma_5$ と $\gamma_7$ のChance coincidenceを補正

\*\*  $\gamma_6$ と $\gamma_7$ のChance coincidenceを補正

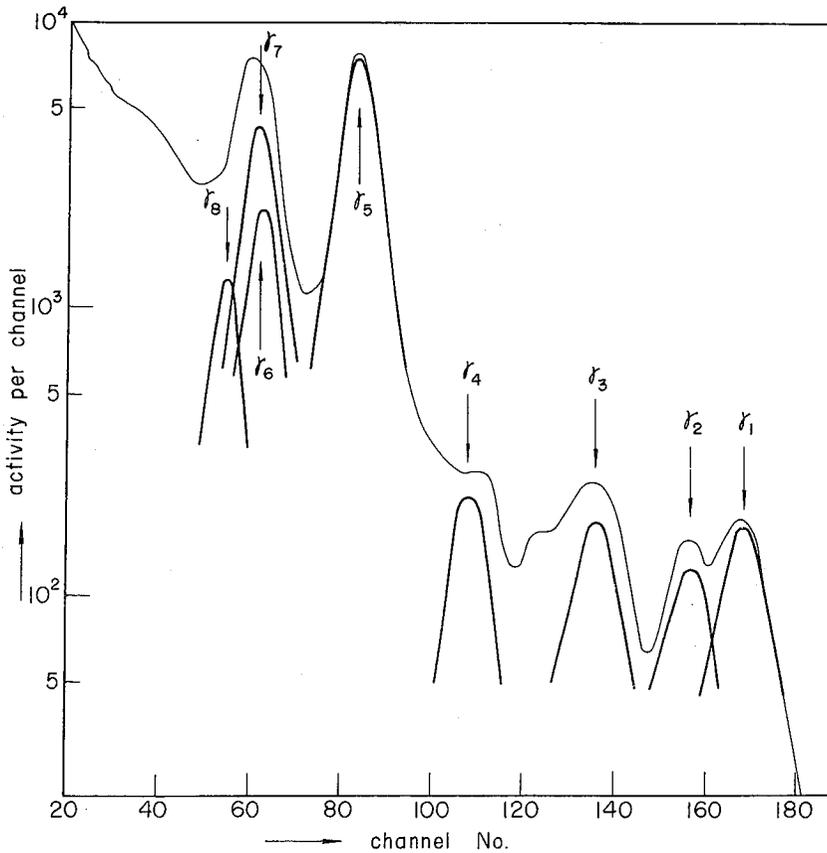


図2 Pa-234mの $\gamma$ 線スペクトル

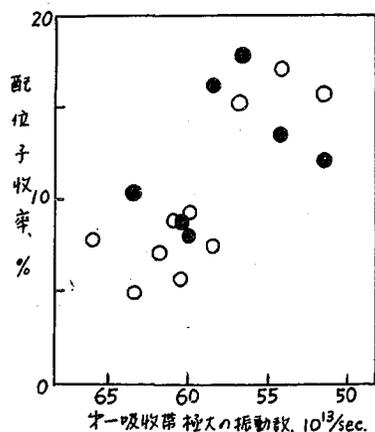
3 B 1 コバルト錯塩のホットアトム化学 (オズ1報) コバルトアンミン錯塩における塩素のホットアトム化学

東大・理・化 齋藤 信房 ○ 富永 健・吉田 秀子

**目的.** 1959年にわかれわかれはコバルトアンミン錯塩臭化物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_2$  などの外圍陰イオンの  $(n, \gamma)$  反応で生成する放射性臭素のホットアトムが配位子と置換してラベル付錯体  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^*]^{2+}$  を生ずることをはじめて報告し、さらにこのようなラベル付錯体の生成収率(配位子収率)と置換される配位子 X の性質との関係について検討を行った。<sup>1-3)</sup> その結果は、配位子収率はターゲット錯体の Co-X 結合の安定度(分光化学系列)とも、また配位子 X 中の供与原子と臭素ホットアトムの弾性衝突におけるエネルギー授受の効率(すなわち後述する  $\alpha$  値)とも高い相関関係を有することが示された。このような化学的因子と物理的因子のいづれの寄与が大きいかを明らかにするため、本報では、同様のコバルトアンミン錯塩の塩化物、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Cl}_2$  について  $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$  反応に伴う  $^{38}\text{Cl}$  の配位子収率(すなわち  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{38}\text{Cl}]^{2+}$  の生成収率)を求めた。配位子 X を変えた場合に、Co-X の分光化学的安定度は臭化物と塩化物で差はないが、衝突モデルの  $\alpha$  値は  $^{80\text{m}}\text{Br}$  対 X と  $^{38}\text{Cl}$  対 X とは異なった値になるので、両者について相関関係を比較すればこれらの系に起るホットアトム反応における上記因子の役割を説明する手がかりが得られるであろう。

**実験方法.** コバルトアンミン錯塩塩化物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Cl}_2$  (X =  $\text{NH}_3$ , NCS,  $\text{ONO}_2$ , F, Cl, Br, I など) の結晶を立教大学原子力研究所 TRIGA-II 型原子炉の回転燃料槽でドライアイス温度で 40 秒照射(熱中性子束  $\sim 5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2\text{sec}$ ), または理化学研究所サイクロトロンでの Be-D 反応による中性子をパラフィンで減速して室温で 1~2 時間照射を行った。照射後たぐちに水溶液とし、陽イオン交換樹脂カラム・陰イオン交換樹脂カラムを連結したものをを用いて迅速に分離を行った。分離方法は既報<sup>2-4)</sup> と同じである。分離後、陽イオン、陰イオンフラクションの放射能をそれぞれシンチレーションカウンターで測定し、 $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$  反応により生成した  $^{38}\text{Cl}$  の分布を求めた。 $(^{38}\text{Cl}$  以外の放射能はシングルチャネル波高分析器の使用にらむに標準曲線の解析により除いた)。また陽イオンフラクション中の微量の Cl は比色分析法<sup>5)</sup> により定量し濃縮率を求めた。

**結果.** 臭素のホットアトム反応の場合と同様  $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$  反応に伴う塩素のホットアトム反応の場合も配位子収率は配位子 X の種類によって変化することが示された。



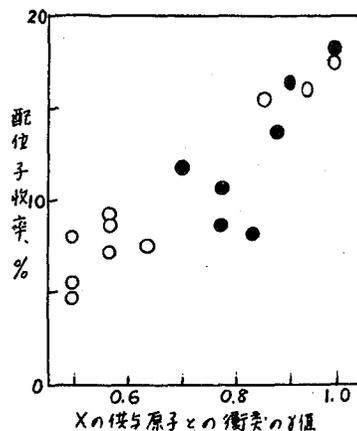
オ1図: 配位子収率と分光化学的安定度との関係  
 { ○  $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80\text{m}}\text{Br}$   
 { ●  $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$

オ1図には、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Cl}_{2,3}$  における  $^{38}\text{Cl}$  の配位子収率 (TRIGA-II, ドライアイス温度での照射の値) を  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$  の分光化学的安定度 (オー吸収帯の極大の振動数) に対してプロットしてある。比較のため、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{2,3}$  における  $^{80m}\text{Br}$  の配位子収率と同じ図に示した。また、オ2図には  $^{38}\text{Cl}$  (および  $^{80m}\text{Br}$ ) の配位子収率を、 $^{38}\text{Cl}$  (または  $^{80m}\text{Br}$ ) と X の供与原子の衝突モデルの  $\gamma$  値に対してプロットしてある。 $\gamma$  値はホット原子が一回の弾性衝突で失う最大エネルギーの比率を示し、次式で与えられる。

$$\gamma = 4MM' / (M + M')^2$$

ただし M, M' はそれぞれホット原子および X の供与原子の質量である。

オ1図, オ2図から明らかのように、単素ホット原子の配位子収率の場合には分光化学的安定度とも  $\gamma$  値とも高い相関関係が見られるが、 $^{38}\text{Cl}$  の配位子収率は、分光化学的安定度との関係はあまり明確でなく、むしろ  $\gamma$  値との相関が高いことが示された。このことは、これらの錯塩の系におけるホット原子反応の際の化学的因子の役割を全く否定するわけではないが、少なくとも衝突モデルの  $\gamma$  値のような物理的因子の寄与の重要性を示唆するものと考えられよう。



オ2図: 配位子収率と $\gamma$ 値との関係

○  $^{79}\text{Br}$  (n,  $\gamma$ )  $^{80m}\text{Br}$   
●  $^{37}\text{Cl}$  (n,  $\gamma$ )  $^{38}\text{Cl}$

## 文 献

- 1) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 120 (1960).
- 2) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, *Chem. Effects Nucl. Transform., Proc. Symp., Prague, 1960*, 541.
- 3) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 63 (1962).
- 4) N. Saito, H. Sano and T. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 20 (1960).
- 5) 内海, *日化* **73**, 835 (1952); **74**, 611 (1953).

### 3 B 2 コバルト錯塩のホットアトム化学 第22報

ヘキサアンミンコバルト錯塩における低温照射とアンニールングの効果

理研・東大理 斎藤信房 ○安部静子 富永健

[はじめに]

第13報において「コバルトアンミン錯塩の中性子照射により生ずるシス体とトランス体」について報告したが、その中で $^{60}\text{Co}$ の化学分佈の再現性がよくない旨を述べた。その原因追求の一方法として低温照射を試みた。コバルトの中性子照射により生成した種々の化学種への $^{60}\text{Co}$ の分佈は $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ 、 $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60m}\text{Co}$  および  $^{60m}\text{Co} \xrightarrow{\text{IT}} ^{60}\text{Co}$  の3つの核変換を経たものである。今まではコバルトの $(n,\gamma)$ 反応によるホットアトム化学としての3つの核反応の混ったものを観測していたが、今回、各々の核反応の寄与がほぼどれくらいかを評価した。観測される $^{60}\text{Co}$ の約半分が $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60m}\text{Co}$ と $^{60m}\text{Co} \xrightarrow{\text{IT}} ^{60}\text{Co}$ の2つの核変換を経たものである。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{80m}\text{Br}_3$ において $^{80m}\text{Br}$ の核異性体転移により生じた $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{80}\text{Br}^{2+}$ はアンニールングが速いと報告されている。それ故この3つの核反応による寄与を評価することが必要である。

[実験]

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ を $\text{AgNO}_2$ と少量の水ですり混ぜ、合成し再結晶した。可視部の吸収スペクトルをとり最大吸収スペクトルからヘキサアンミンコバルト錯塩であることを確認し、また化学分析によりコバルト、窒素および水素の含量を定量した結果純度は99%であった。試料は原子炉の温度あるいはドライアイス温度で15秒〜1時間照射した。照射した試料は $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ と $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ 担体を含む氷で冷やした水に溶解し、常温あるいは氷で冷やしながらいオン交換分離した。カラムは170 mm X  $\phi$  8 mmで陽イオン交換樹脂ダイヤイオンSK # 100, 100〜200メッシュナトリウム形の樹脂を充てんした。陽イオン交換樹脂カラムと直列に陰イオン交換樹脂ダイヤイオンSA # 1, 100〜200メッシュ, 塩素形を含むカラム20 mm X  $\phi$  10 mmを接続した。試料溶液をカラムに通し、0.05 M塩化ナトリウム溶液で洗った。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に吸着されない化学種(おそらく $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ )をneutral species, 陰イオン交換樹脂に吸着されたものをanionic speciesと呼ぶことにする。陽イオン交換樹脂カラムは0.5 Mマロン酸ナトリウム溶液で分離した。最初に $\text{Co}^{2+}$ 次に, $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ ,  $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ の順序で分離された。分離液を2 mlずつ分取し、 $^{60}\text{Co}$ の放射能を測定した。

$^{60m}\text{Co}$ の化学分佈と核異性体転移に伴う化学効果を調べるためには、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ をドライアイス中で15秒照射し、直ちに溶解しオキシクロホルム溶液で $\text{Co}^{2+}$ を抽出した。 $^{60m}\text{Co}$ の $\text{Co}^{2+}$ と $\text{Co(III)}$ への分佈を単チャンネル液高分析器で測定した。 $^{60m}\text{Co}$ が減衰した後に $^{60}\text{Co}$ を測定し、計算により $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ による $^{60}\text{Co}$ の化学分佈を求めた。

四個の試料を同時に照射し、五分間隔で分離した。この放置時間中に $^{60}\text{Co}$ が核異性体転移をおこし、あとに分離される試料ほど核異性体転移による化学効果が大きいことになる。

### [結果と考察]

a) 原子炉中の温度で照射し、約五時間常温で放置した後分離した場合、放射圧バルトの化学分布は $\text{Co}^{2+}$ として40~60%、リテンション値が40~20%と実験の1/2とに変化した。これは原子炉中での中性子束、γ線量などの要素がホットアトム状態に影響していると思われる。これはJRR-1あるいはJRR-2で照射した時、二つの異なる照射では $\text{Co}^{2+}$ としてそれぞれ42%、27%と差があることから明らかである。また照射用気送管内でも、管内の試料の位置により多い時には測定値が0%も変動することが確かめられた。さらに照射後のアンニリングについては、夏と冬では明らかに差異があり、冬に行った実験のデータではアンニリングが少い。

b) 照射後のアンニリングをできるだけ少なくするために、原子炉温度で照射後、直ちにドライアイス中に入れ、可能なかぎり早く(15分×F)分離した。その結果 $\text{Co}^{2+}$ として63%、 $\text{Co(III)}$ として23%となった。

c) つぎにドライアイス温度で照射し分離する迄ドライアイス中に放置し、照射中および照射後のアンニリングをできるだけおさえた場合には $\text{Co}^{2+}$ が84%、リテンション値が10%となった。

d) また $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60m}\text{Co}$ による $^{60m}\text{Co}$ の化学分布は $\text{Co}^{2+}$ として70%、 $\text{Co(III)}$ として30%となった。

e)  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ による $^{60}\text{Co}$ の化学分布については、 $\text{Co}^{2+}$ の分布値を分離時間ごプロットし分離時間を0に補外することにより、その値がほぼ82%となった。(図1)

f)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ を照射し、アンニリングしたのち再結晶し、 $^{60m}\text{Co}$ をラベルした $^{60m}\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_3$ を調製し、ドライアイス中で100分放置してからオキシン-クロホルム溶液で $\text{Co}^{2+}$ を分離すると70%の $\text{Co}^{2+}$ がみいだされた。この実験では $^{60m}\text{Co}$ の半減期が10.5分と標識化合物とつるのには短かいが、非常にむずかしい、精度の高いデータが得られなかった。

以上の実験から $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60m}\text{Co}$ 、 $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ および $^{60m}\text{Co} \xrightarrow{\text{IT}} ^{60}\text{Co}$ のいずれの核反応でも、アンニリングをできるだけおさえると $\text{Co}^{2+}$ の形態が40~80%になることを知った。しかし試料中では常温でも速やかにアンニリングが進行し、 $\text{Co}^{2+}$ は $\text{Co(III)}$ 即ちリテンションの方向に戻ることを認められた。従って、この種のホットアトム化学の実験の結果を解釈するにあたっては、アンニリングが進行中の試料をどの時点で分離したかについての十二分なデータが必要であることが結論される。

中性子照射した $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$ の $^{60}Co$ の化学分布(%)

原子炉	JRR-2	JRR-1	JRR-1	JRR-1
照射時間	1時間	1時間	5分	5分
照射温度	炉の温度	炉の温度	炉の温度	ドライアイス
放置時間	2日	16日	<15分	<15分
Neutral species	4	4	~0	3
Amionic species	4	3	3	2
$Co^{2+}$	28	42	63	84
trans isomer	5	3	3	1
cis isomer	8	7	8	~0
Resin phase	51	43	23	10

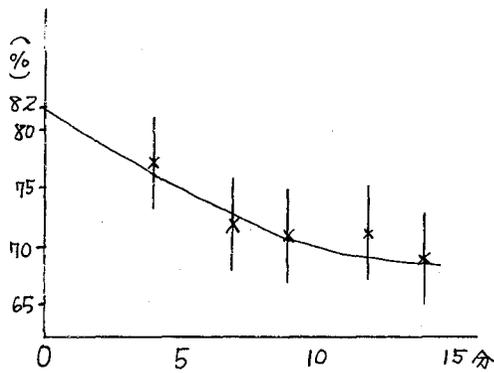


図1.  $^{59}Co(n, \gamma)^{60}Co$ により生成した $Co^{2+}$ の割合と分離時間の関係

### 3 B 3 無機化合物におけるフッ素のホットアトム化学 I. コバルトアンミン錯塩

(理 研) 齋藤信房・○安部文敏・安部静子・島村 旻

フッ素は他のハロゲンとは異った化学的性質を示すことが多く、ホットアトム化学の対象としても興味がある。有機フッ素化合物についてはすでにいくつかのホットアトム化学的研究が行われていて、<sup>1)</sup> 標識化合物の調製に利用されているが、無機化合物におけるフッ素のホットアトム反応についてはきわめて報告が少い。<sup>2)</sup> そこで、無機化合物についてフッ素のホットアトム化学の研究を行い他のハロゲンについての結果と比較することは少なからぬ意味があると考え、臭素および塩素についてよく研究の行われているコバルトアンミン錯塩において<sup>19</sup>F(*m*, 2*m*)、<sup>17</sup>O(*d*, *n*) および<sup>16</sup>O(*t*, *m*) 反応の結果生成する<sup>18</sup>Fの化学的分布を調べた。

#### (実 験)

試 料 錯塩試料はよく知られた方法に従って調製し、水溶液の可視スペクトルにより同定し、化学分析によってCo, F, N を定量して純度を調べた。すべての試料について純度は≧99%であった。

照 射 (1) <sup>19</sup>F(*m*, 2*m*)<sup>18</sup>F 反応: 理研66 cm サイクロトロンにより加速された3.5 MeV 重陽子で金属リチウムターゲットを衝撃する際に得られる速い中性子で試料を1-3時間照射した。中性子束は $\sim 10^7$  n/cm<sup>2</sup>·secで、照射は室温において行われた。(2) <sup>17</sup>O(*d*, *n*)<sup>18</sup>F 反応: 約3 MeVの重陽子で試料を5分間照射した。ビーム強度は0.05~0.5 μA/cm<sup>2</sup>であった。照射中の温度は室温よりかなり高かったものと推定される。(3) <sup>16</sup>O(*t*, *m*)<sup>18</sup>F 反応: 錯塩試料を炭酸リチウムと式量比で1:2に混合し、立教大学原研のTRIGA IIの回転試料棚においてドライアイスと併に5分間中性子照射した。中性子束は $5 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>·secであった。

化学分離 照射した試料は水にフッ化アンモニウム、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>F](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、およびロッシェル塩を加え、アンモニア水でpHを9-10に調節した溶液に溶解した。必要な場合にはろ過したのち、1%オキシニククロホルム溶液で測定妨害になる<sup>56</sup>Mn<sup>2+</sup>、<sup>60</sup>Co<sup>2+</sup>などを抽出除去した。水相をクロロホルムで洗浄したのち、Na形陽イオン交換樹脂のカラムに通し、コバルトに配位して錯陽イオンを作っている<sup>18</sup>Fを吸着させた。カラムは少量のアンモニア水を加えた水を通しフッ素イオンとして存在する<sup>18</sup>Fを洗い出した。通過液の一部と樹脂を測定試料とした。

放射能測定 NaI 検出器と単チャンネル波高分析器を用いて<sup>18</sup>Fの消滅γ線を測定した。さらに必要に応じて減衰曲線を解析して<sup>18</sup>Fの放射能を求めた。

#### (結 果)

各反応について得られた結果を配位子収率(コバルトに配位した反跳原子の割合)<sup>3)</sup>

として示す。

反 応	照射した錯塩	配位子収率
$^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$	$5.3 \pm 0.1 \%$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$17.8 \pm 0.3$
$^{17}\text{O}(d, n)^{18}\text{F}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	2 ~ 7
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5 ~ 17
$^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	~ 5
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 4

[ 考 察 ]

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$  および  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) において、 $\text{X}$  の  $(n, \gamma)$  および  $(n, 2n)$  反応の結果生成する反跳原子の反応についてはいくつかの報告がある。<sup>3, 4)</sup> 報告されている配位子収率は核反応およびハロゲンの種類にかかわらず、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$  では4-12%、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}](\text{NO}_3)_2$  で十数%である。これをフッ素の  $(n, 2n)$  反応についての本研究の結果と比較すると、フッ素について特に特異性は見られず、むしろフッ素、塩素、臭素について同種の化合物では大きな差がないように思われる。

$(d, n)$  反応では熱分解および放射線分解がいちじるしく、予想されたように再現性がわるかった。しかし  $(n, 2n)$  反応の場合と同様に  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の方が  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$  より高い配位子収率を示しているようである。

$(t, n)$  反応の場合は錯塩と炭酸リチウムの混合物での不均一相反応で、 $^{18}\text{F}$  反跳原子の一部は炭酸リチウムの結晶の中に留っていると考えられるから、得られた配位子収率が錯塩の結晶中における  $^{18}\text{F}$  の化学的分布を直接示しているわけではない。しかし、 $(t, n)$  反応の結果生成した  $^{18}\text{F}$  の一部がコバルト原子に配位していることは確かである。

[ 文 献 ]

- 1) A. H. W. Aten, Jr., B. Koch, J. Kommandeur, J. Am. Chem. Soc., 77, 5498 (1955). M. Ambar, P. Neta, J. Chem. Phys., 37, 1877, 2757 (1962), J. Am. Chem. Soc., 84, 2673 (1962), Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, 14, 119 (1963). 2) P. B. Treacy, Australian J. Phys., 10, 373 (1957). 3) N. Saito, H. Sano, T. Tominaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 20 (1960). 4) N. Ikeda, K. Yoshikara, S. Yamagishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 140 (1961). N. Saito, T. Tominaga, H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 63 (1962). K. Yoshikara, G. Harbottle, Radiochim. Acta, 1, 68 (1963) 他。

### 3 B 4 $^{80m}\text{Br}$ 標識臭化エチルにおける核異性体転移の化学的効果

東北大理

塩川孝信 八木益男 ○菱沼 登

1)  $^{80m}\text{Br}$  標識有機臭素化合物においては  $^{80m}\text{Br}$  の核異性体転移によって娘の  $^{80}\text{Br}$  は多重電荷を帯び、結果的に  $^{80}\text{Br}$  は分子内クーロン反発に依る反跳エネルギーを得るに到ることが考えられる。そこでこの種の反跳原子の化学的挙動を究明するため種々の核反応および核種について、臭化エチルの系において比較検討を試みた。

2) 臭化エチルは市販品を蒸留により精製し、ガスクロマトグラフで純度を検定したものを使用した。

$^{80m}\text{Br}$  標識臭化エチル；臭化エチルを原研原子炉 JRR-1 気送管で 30 分照射し、ガスクロマトグラフで分取することに依り  $^{80m}\text{Br}$  標識臭化エチルを得た。これを試料とし臭素スカベンジャーを添加し、2 時間放置後亜硫酸ナトリウム溶液で抽出し有機層および無機層に分離し、熱領域反応および熱外領域反応収率を求めた。α線測定は NaI クリスタルによりその減衰解析に依る  $^{80}\text{Br}$  (18 分) の比からその有機収率を求めた。

一方臭化エチル又は臭化エチル-臭素においては中性子発生装置より得らゆる 14 MeV 中性子の照射による  $^{79}\text{Br}(n, 2n)^{78m}\text{Br}$  と引続く  $^{78m}\text{Br}(I. T.)^{78}\text{Br}$  及びパラフィン減速により得た熱中性子の照射で  $^{79}\text{Br}(n, r)^{80m}\text{Br}$  及び  $^{81}\text{Br}(n, r)^{82m}\text{Br}$  と引続く  $^{82m}\text{Br}(I. T.)^{82}\text{Br}$  の核反応について同様に実験を行った。

3) 臭素スカベンジャーを添加しない系において得られた全有機収率を下表に示す。

$^{80m}\text{Br}$  の娘核種  $^{80}\text{Br}$  は半減期が 18 分と短いので個々の生成物の検討は行っていないが、この I. T. 壊変による全有機収率は 31.6% で (n, 2n) 反応 (n, r) 反応のそれと大きな相違はなかった。スカベンジャー曲線から求めた熱外領域反応収率もそれぞれ略一致した。 $^{80m}\text{Br}$  の核異性体転移によって  $^{80}\text{Br}$  は多重電荷を帯び、その結果分子内クーロン反発によって反跳エネルギーを得るに到るが、そのエネルギーは数十 eV 程度である。一方核反応に由来する臭素の反跳エネルギーはこれよりはるかに高い。しかしこれらが共にほぼ同程度の全有機収率および熱外領域収率を与えることは、これらのホットアトムは共に低エネルギー領域のみにおいて安定な結合に入るといふ従来の知見と一致することを示している。

以上のことから  $^{80m}\text{Br}$  の核異性体転移によっても娘核種は十分な反跳エネルギーを得、核反応に由来する反跳原子と略同様な化学的挙動を示すことが確かめられた。又従来知見のなかった  $^{79}\text{Br}(n, r)^{78}\text{Br}$  反応の化学的効果についての知見も得ることができた。

表. 臭素についての種々の核反応及び核異性体転移における有機収率

反応をもたらす核変換	有機収率(%)	熱外反応収率(%)
$^{79}\text{Br}(n, \gamma) ^{80m}\text{Br}$	30.8	17
$^{81}\text{Br}(n, \gamma) ^{82m}\text{Br} \xrightarrow{\text{I.T.}} ^{82}\text{Br}$	30.0	17
$^{79}\text{Br}(n, 2n) ^{78m}\text{Br} \xrightarrow{\text{I.T.}} ^{78}\text{Br}$	35.1	17.5
$\text{C}_2\text{H}_5 ^{80m}\text{Br} \xrightarrow{\text{I.T.}} ^{80}\text{Br}$	31.6	17

東北大・理

塩川孝信 八木益男 鍛冶東海 ○ 合田明弘

**目的：**核反応直後の残留核の初期過程を解明する一歩としてサンドイッチ型薄膜ターゲットを用いてその反跳による脱出およびその方向性について特に検討した。反跳核運動の方向性は理論的には次のように考えるべきであろう。Fig.1において重心の速度を $v_G$ 、重心系および実験室系における生成核の速度をそれぞれ $v_B$ 、 $v_B'$ とすれば $\theta_{c.m.}$ と $\theta_L$ には

$$\tan \theta_L = \frac{\sin \theta_{c.m.}}{v_G/v_B' + \cos \theta_{c.m.}}$$

の関係が成立する。ここで  $v_G/v_B' = \gamma$  とすれば核反応  $A(a, \theta)B$  において

$$\gamma = \left\{ \frac{E}{E+Q} \cdot \frac{M_a M_B}{M_A M_L} \right\}^{1/2}$$

となる。ここに $E$ は重心系における反応前の全エネルギー、 $M$ は質量数、 $Q$ は核反応の $Q$ 値である。したがって $E$ が一定であれば $\gamma$ 値は核反応前後の質量数および $Q$ 値に依存することになる。種々の $\gamma$ 値に対する $\theta_{c.m.}$ と $\theta_L$ との関係を見ると、 $\gamma=1$ の場合実験室系において最大 $90^\circ$ までの運動が可能であるので $\gamma=1$ を境にして運動方向が異なることになる。すなわち $\gamma < 1$ の場合は、実験室系においては $0^\circ$ から $180^\circ$ まで運動が可能であるから、反跳核は入射粒子方向に関して前後両方向に検出されるべきである、また $\gamma > 1$ の場合は $90^\circ$ 以上は許されないのが前方のみにすなわち後方には検出されないものと期待される。一般に $(n, 2n)$ 反応、 $(n, p)$ 反応では $\gamma > 1$ 、 $(n, \alpha)$ 反応では $\gamma < 1$ となる。そこで $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$ 、 $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}(n, 2n)^{30}\text{P}$ 、 $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ および $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ の各核反応 (Table 1 参照) について反跳核運動の方向性が理論的に期待される通りであるかどうか検討すると共に反跳脱出現象のターゲット厚さに対する依存性についても合わせて検討した。

**実験法：**サンドイッチ型薄膜ターゲットをつくり、ターゲット面と直角方向にDT反応から得られる14.8 MeV中性子(中性子束  $5 \times 10^7$  n/sec/cm<sup>2</sup>)を照射し、照射後サンドイッチを分離し、ガンマ線の測定から照射直後の放射能をそれぞれ求めた。ターゲット物質はマイラ一箔に真空蒸着し前後に脱出する反跳核をマイラ一箔で捕集した。なお銅、リンおよびアルミニウムターゲットは最純品の金屈銅、赤リンおよび金屈アルミニウムを使用した。

**結果：**Table 1に示したように $\gamma > 1$ である $(n, 2n)$ 、 $(n, p)$ 反応における反跳残留核は前方のみに、 $\gamma < 1$ である $(n, \alpha)$ 反応では前後両方向に脱出することが確認され先の考察の妥当性が示された。たとえば赤リンの場合そのガンマ線スペクトルはFig. 2のようになった。

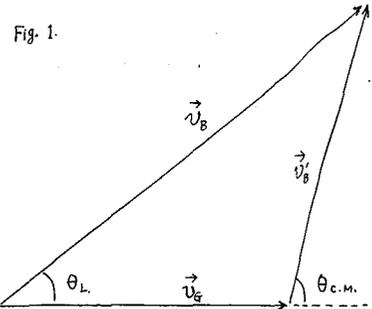


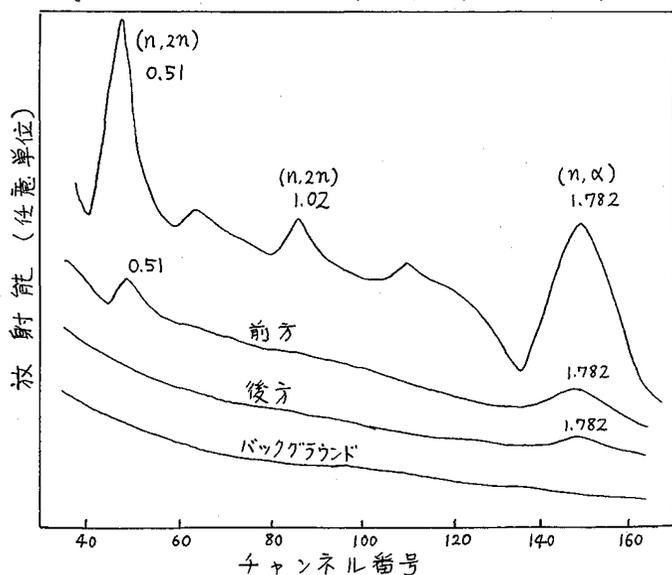
Fig. 1.

すなわち前方には  $(n, 2n)$  および  $(n, \alpha)$  反応反跳核が検出されたが、後方には  $\delta > 1$  である  $(n, 2n)$  反応反跳核は検出されず  $(n, \alpha)$  反応反跳核のみが検出された。ターゲット厚さが充分薄いところでは脱出する反跳核はその厚さに依存する。そこでターゲット厚さを種々に変化させたとき脱出する反跳核がどのように変化するかを調べた。 $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$  反応反跳核の場合、前方に脱出する反跳核は厚さが増すに従い増加するがある厚さ以上で飽和に達する。つまりそのときの厚さは最大エネルギーの反跳エネルギーに相当し本実験では  $2500\text{\AA}$  という値を得た。また  $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$  反応の場合厚さが零に近いところでの  $A_T/A$  値(全放射能に対するターゲット部分に残った放射能の比)から核反応過程として直接過程が約 15% を占めていることが示唆された。

Table 1 検討した核反応

核反応	半減期	Q値 (MeV)	$\gamma$ 値	中性子照射時間	残留核脱出方向
$^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$	9.9 m	-10.838	1.36	20 m	前方
$^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$	2.3 m	-1.940	0.510	10 m	前後両方向
$^{31}\text{P}(n, 2n)^{30}\text{P}$	2.6 m	-12.316	1.70	10 m	前方
$^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$	9.5 m	-1.835	1.07	20 m	前方
$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	15 s	-3.14	0.531	4 s	前後両方向

Fig. 2  $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$  および  $^{31}\text{P}(n, 2n)^{30}\text{P}$  反応: ガンマ線スペクトル



東北大・理 塩川孝信, 佐藤敏郎, 伊沢郡藏, 近藤健次郎<sup>○</sup>, 佐藤光史

目的：有機ハロゲン化合物の反跳原子の化学的効果については、これまで主として全有機収率が論議の中心とされてきた。しかしながら、最近の諸研究結果は、このような全有機収率のみではより詳細に反跳原子の化学的挙動を追究することが困難であることを示している。他のホットアトム化学領域を検討されることがまたさらに、有機ハロゲン化合物についても、例えば親分子収率のような、個々の生成物に関して検討を加える必要があると考えられる。前回は、臭化エチルベンゼン溶液の反跳原子の挙動を上述のような立場において検討し、いくらかの知見を得た<sup>1)</sup>。アロムベンゼンに対する反跳臭素原子の化学的効果についても先に全有機収率にもとづく知見を明らかにしている<sup>2)</sup>が、今回はアロムベンゼン溶液の(ル、γ)反応による反跳臭素原子の高エネルギー反応、熱エネルギー反応それぞれによる親分子収率を検討した。

実験：アロムベンゼン、ベンゼンは充分精製したものをを用い、臭素は市販特級品そのままを用いた。アロムベンゼンとベンゼンの系、さらにそれに臭素を添加した系の試料を石英コンカルに減圧封入し、JRK-1の気送器で1分間気送管温度で照射した。次に従来の同様に、5%  $M_{2}O_{3}$  水溶液で有機層、無機層に分離して、それぞれの放射能を測定して全有機収率を得た。さらに有機層の一部がスクロクトカラフィーによって親分子に相当するソラクソニンを分離して、親分子収率を比放射能から次式に従って求めた。

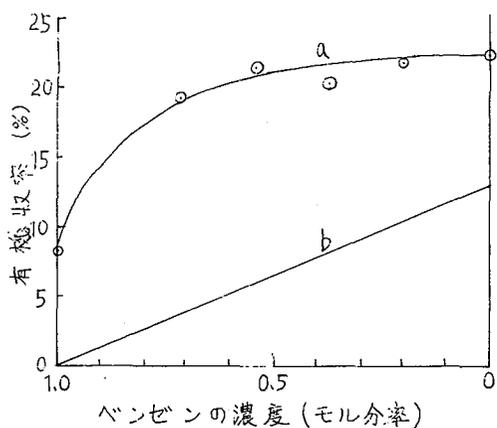
親分子収率 = (親分子の比放射能 / もとの有機層の比放射能) × 全有機収率

又高エネルギー反応収率はそれぞれの混合物について得られた臭素スカベンジャー曲線の補外値として求めた。

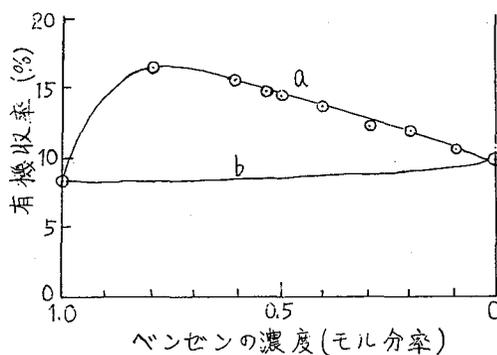
結果と考察：アロムベンゼン系で親分子収率の臭素スカベンジャー曲線は(1)で規格化出来るような変化を示した(ただし臭素のモル分率)。この規格化した値を高エネルギー反応収率として、種々のベンゼン濃度での高エネルギー反応収率が得られた。全親分子収率とベンゼン濃度の関係は、第一図の曲線aである。またその高エネルギー反応にもとづく収率は第二図の曲線bを示される。この二つの収率の差が親分子の熱エネルギー反応収率によるものとなり、第二図の曲線cのように、ベンゼン濃度に伴って次第に減少していった。これについては、ベンゼンと臭素の系では有機収率を与えるのは高エネルギー反応のみで、熱エネルギー反応は計測されていないが、本実験においても、ベンゼン～アロムベンゼン混合系で、親分子の熱エネルギー反応収率に、ベンゼンの関与は認められず、すべてアロムベンゼンに依存するものとみなされる。次に高エネルギー反応収率については、Wolfgang-Estrupの模型によって示される親分子収率は第二図の曲線bによって示されるように、実験値と著しい相違が認められる。この差異は、Wolfgang-Estrupの

衝突模型以外の機作によってもたらされるものなり、混合系においては、各成分間の相互作用が顕著に収率に影響をおよぼしているものと思われる。このことについては、前回<sup>1)</sup>臭化エチルのベンゼン溶液の場合に示した、二様の反応過程、すなわち、より高いエネルギー領域での反応と、より熱エネルギーに近い領域での反応が、本実験結果からも考えられてよい。また親分子収率が全有機収率中で占める割合は、従来高い値であることが知られていたが、本実験結果では、これに反してかなり低い値が得られた。さらに親分子以外の生成物として、ジブロムベンゼンも認められたが、その収率も大きな部分を占めるものではない。

- 1) 塩川・佐藤・伊沢・近藤・佐藤, 第9回放射化学討論会(1965年10月・広島)
- 2) 塩川・佐藤・佐藤, 日化第18年会(1965年4月・大阪)



非一図 a: 全親分子収率  
b: 親分子の熱エネルギー収率



非二図 a: 親分子の高エネルギー反応収率  
b: Wolfgang-Estrapによる収率

立教大原研

○松浦辰男, 佐々木喬

前報[第10報, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 2, 111 (1966)]において,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形 Dowex 50 X 8 をターゲットとして TRIGA 型原子炉のサーマルコラム内にて照射して 0.1~0.01 N 修酸を溶離液として通して,  ${}^{51}\text{Cr}$  が  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  として生じたものを  $\text{Cr(II)}$ -修酸コンプレックスとして収率よくしかも高濃縮比で分離できること, ならびに恒温式流動照射法(第1図)によって低温で照射すると収率は低下するが parent form である  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  イオンと修酸イオンとの錯形成速度が著しく低下するので濃縮比は増加することを報告した。

今回は更に既報[第8報, *Radiochimica Acta*, 印刷中]の手法により, 樹脂の粒度を変えて収率-粒度の関係から初期収率を求め, これが照射温度によって如何に変化するかをしらべた。

その結果は第2図に示す様に, これまでの, たとえば  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  イオンをターゲットとした場合と全く異り, 収率は樹脂の粒径に全く依存せず, そして  $\text{Cr(II)}$  形への初期収率は照射温度とともに上昇することがわかった。又濃縮比については前報同様, 樹脂の粒径には依存せず照射温度の上昇とともに著しく低下した。

ところで,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (I) の反応は吸熱反応であるから, 我々の観察したように, 照射温度が低くなるほど  ${}^{51}\text{Cr}^{2+}$  の生成量が増加したという事実は, ホットアトム過程の初期収率(我々は初期収率を epithermal 反応の終わった直後の収率と定義している)において, 熱力学的平衡が成立すると考えてよいのではないかという假説 ( $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  系にたいし提唱, T. Matsuura and T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 印刷中)を裏づけるものであると考えられる。すなわち, もし熱力学的平衡が成立するとすると, 収率と温度との間に van't Hoff の式

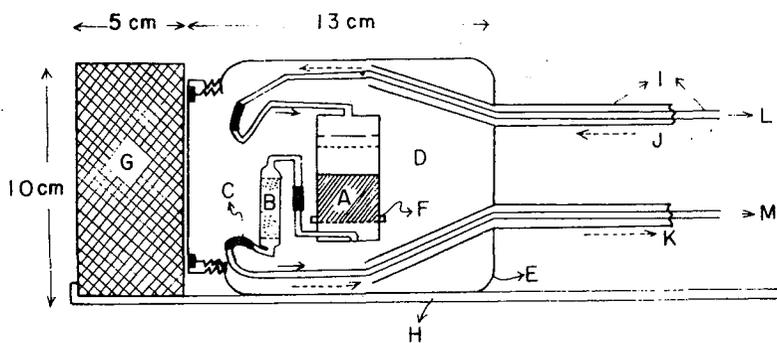
$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

が成立し, (ここで  $K$ ,  $R$ ,  $T$  はそれぞれ反応(I)の平衡定数, 気体定数, 絶対温度である) ここで  $\text{Cr}^{3+}$  からの反応生成物は  $\text{Cr}^{2+}$  のみであるとみなして

$$K = \frac{\text{Cr}^{2+} \text{として分離できる収率}}{\text{Cr}^{3+} \text{にとどまる割合}}$$

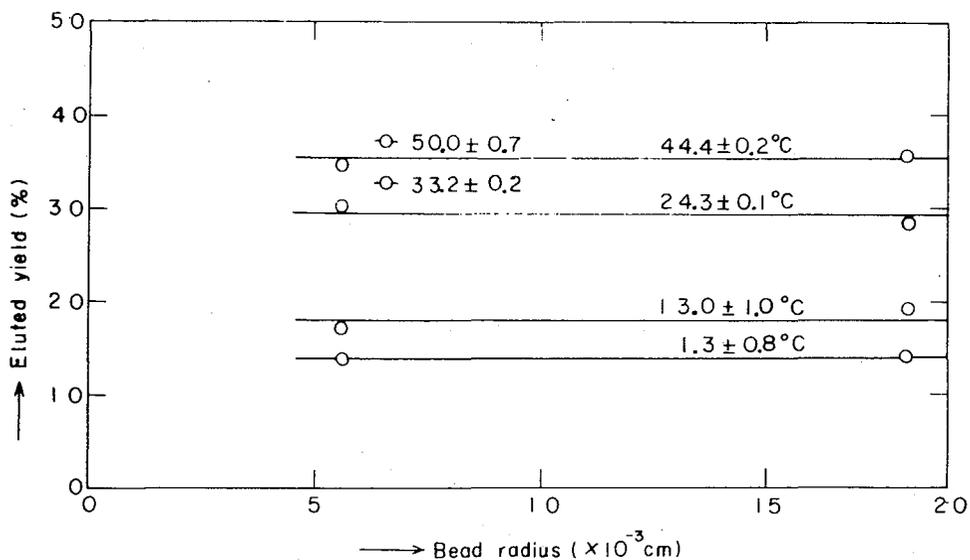
を代入すれば  $\log K$  と  $1/T$  とは直線関係が得られる筈である。第3図にそのプロットを示すが, この傾斜から  $\Delta H$  を求めると +5.0 Kcal/mole という値が得られた。したがって定性的には上述の假説が成立すると考えこよいとおもわれる。

なお, 修酸以外の溶離液(マロン酸, 酢酸等)をもちいた場合, 又は照射のデータとの比較等についても報告する。

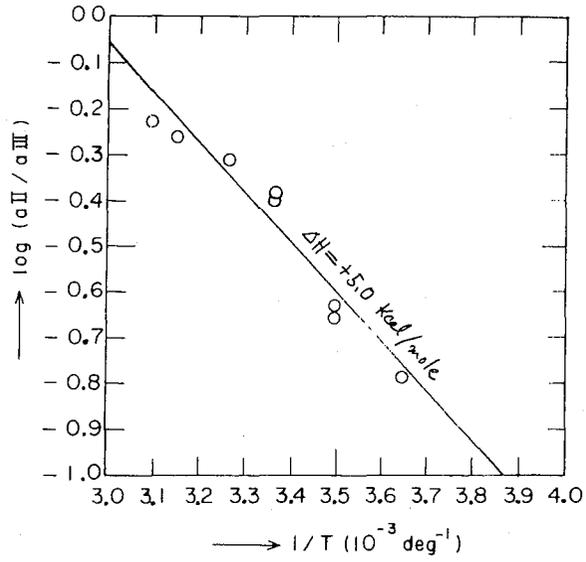


才1図. 恒温式流動法照射装置

A: ターゲット樹脂, B: ベッド樹脂, D: 恒温媒, G: 鉛シールド



才2図. 収率-樹脂粒度関係 (溶離液は 0.1 N 硝酸)



オ3図. van't Hoff プロット

### 3 B 8 $^{144}\text{Ce(III)}$ -DTPA 錯体の $\beta^-$ 壊変に伴う化学的効果 (その2)

(東北大理) 塩川 孝信, ○大森 巍

〔目的〕

前報<sup>1)</sup>において、 $^{144}\text{Ce(III)}$ -DTPA 錯体 (DTPA: ジエチレントリアミン五酢酸) の $\beta^-$ 壊変によって生じた  $^{144}\text{Pr}$  の化学的挙動を検討した。しかし  $^{144}\text{Ce(III)}$ -EDTA 錯体系で得られた機構、すなわち $\beta^-$ 壊変によって生じた  $^{144}\text{Pr}$  は、錯体分子内電子授受によって中間錯体をつくり、これが分解して  $^{144}\text{Pr}^{3+}$  になるという機構<sup>2)</sup> だけでは説明できないことがわかった。今回は  $\text{Ce(IV)}$ -DTPA 錯体を用いて、その安定性 (分解機構)、分解生成物の化学的性質および  $\text{Ce(IV)}$ -DTPA -  $\text{Ce(III)}$ -DTPA 錯体間の電子授受反応機構を検討し、その結果に基づいて  $^{144}\text{Pr}$  の化学的挙動の速度論的解析を試みた。

〔実験〕

$\text{Ce(IV)}$ -DTPA 錯体の分解機構は、分光光度法により解析した。 $\text{Ce(IV)}$ -DTPA 錯体の分解生成物の化学的性質および電子授受反応機構は、 $^{144}\text{Ce}$  をトレーサーとして、陽イオン交換樹脂法 (Dowex 50W-X8) により検討した。

実験はすべて  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行ない、イオン強度は塩化ナトリウムを用いて一定にし、pH の調整には、酢酸塩緩衝溶液を使用した。

〔結果および考察〕

i)  $\text{Ce(IV)}$ -DTPA 錯体 ( $\text{CeY}^-$ ) の安定性  $\text{Ce(IV)}$ -DTPA 錯体は、暗所では比較的安定であるが、光の存在により速やかに分解する (オ1図参照)。暗所における分解速度は、(1) 式で表わされる。

$$-d[\text{CeY}^-]_{\text{tot}}/dt = k'[\text{CeY}^-]_{\text{tot}} = k_1[\text{CeY}^-] + k_2[\text{CeY}\cdot\text{OH}^{2-}] \quad (1)$$

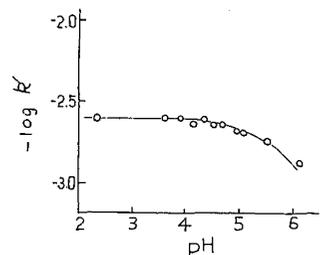
$$k' = \frac{k_1 + k_2 K[\text{OH}^-]}{1 + K[\text{OH}^-]} \quad (2)$$

$$K = [\text{CeY}\cdot\text{OH}^{2-}]/([\text{CeY}^-][\text{OH}^-]) \quad (3)$$

$k_1$ ,  $k_2$  および  $K$  は、それぞれ  $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , および  $10^{8.5}$  と求められた。

ii)  $\text{Ce(IV)}$ -DTPA 錯体の分解生成物の安定性 分解生成物 ( $\text{Ce}^{\text{III}}$ Z) の吸収スペクトルの経時変化は認められなかった。しかし過剰の DTPA が存在する場合の生成物は、 $\text{Ce(III)}$ -DTPA 錯体であった。

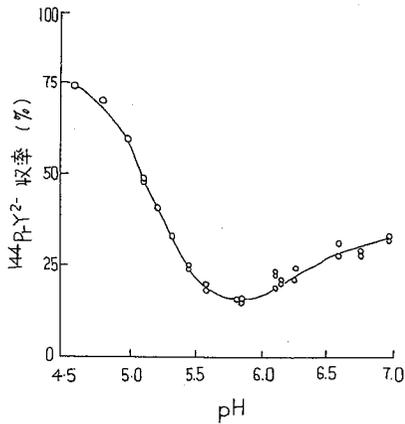
また  $\text{Ce}^{\text{III}}$ Z は、pH5 以上では、ほとんど陽イオン交換樹脂に吸着されない。



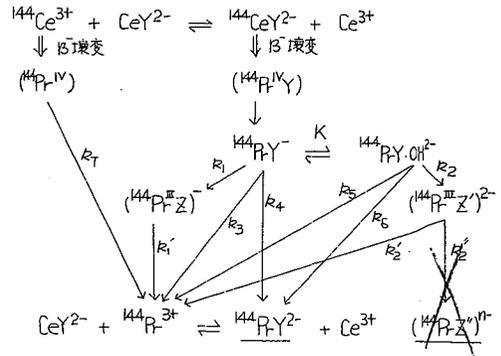
オ1図  $\text{CeY}^-$  の分解速度  
 $[\text{CeY}^-] = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $25^\circ\text{C}$

1) 塩川, 大森, オ9回放射化学討論会, 広島 (1965).

2) T. Shiokawa, T. Omori, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1892 (1965).



オ2図  $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率 vs. pH  
 $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{CeY}^{2-}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $25^\circ\text{C}$



オ3図 DTPA錯体系における $^{144}\text{Pr}$ の安定化過程

下線付した化学種は、 $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率を与えるもの

$k_1, k_2$ : 分子内電子授受過程

$k_3, k_4, k_5, k_6$ : 分子間相互作用による $\text{Pr}^{\text{IV}}$ の還元過程

iii)  $\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{\text{III}}\text{Z}^{\text{n-}}$  の同位体交換反応 交換反応速度はかなり速く約3分以内で平衡に達する。

iv)  $\text{Ce}^{3+} - \text{CeY}^-$  および  $\text{CeY}^{2-} - \text{CeY}^-$  間の電子授受反応  $\text{CeY}^{2-} - \text{CeY}^-$ 系における電子授受反応速度は、 $\text{Ce}^{3+} - \text{CeY}^{2-}$ 系の同位体交換反応速度とほぼ等しい。また $\text{Ce}^{3+} - \text{CeY}^-$ 系においても電子授受反応は認められるが、DTPA錯体間の反応速度に較べれば遅い。

以上  $\text{Ce}(\text{IV})$ -DTPA錯体に関して得られた知見を基にして、前報<sup>1)</sup>を求めた $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率曲線(オ2図)を解析した。今回得られた結果をそのまま  $\text{Pr}(\text{IV})$ -DTPA錯体に適用することには問題があるが、少くとも結果(iii)より、従来考えられていた中間錯体( $\text{Pr}^{\text{III}}\text{Z}$ )の寿命はかなり短いと考えられる。したがって  $\beta$ 壊変により生じた $^{144}\text{Pr}$ は4価の状態としてかなりながく存在し得ることになり、(3)式で示されるような平衡も考慮する必要がある。

$^{144}\text{Ce}(\text{III})$ -DTPA錯体より  $\beta$ 壊変によって生じた $^{144}\text{Pr}$ の安定化過程を、オ3図に示す。オ2図の $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率曲線において、pH 5.8以下では $k_1$ の過程が重要である。pHの増加とともに、 $^{144}\text{PrY}\cdot\text{OH}^{2-}$ の生成が無視できなくなり、pH 5.8以上では $k_2, k_6$ の競争反応によって $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率が決まるものと考えられる。

立教大理

○ 佐々木研一, 石森達二郎, 山寺秀雄, 奥野久輝

**目的** 錯体の光学異性に関するホットアトム化学の研究として, d-トリス-O-手ナントロリニルテニウム(II)過塩素酸塩結晶を中性子照射する際, 中心金属ルテニウムの反跳により放射性d錯体の他に少量の放射性l錯体が生ずることをすでに報告した。本報では, 上記錯体の照射後, d錯体, l錯体への放射能分布に対する経時的加熱効果及び加熱温度の効果を検討し, さらに上記錯体の結晶構造の影響を除くために溶液状態での照射を行ない, 反跳原子の反応に関する考察を行なうことを目的とする。

**実験** 照射試料の合成は前報と同様の方法で行ない, 精製はラセミ体ヨウ化物で水から2回再結晶, 光学分割のための分割試薬酒石酸アンチモニルカリウムとの塩として2回再沈殿, 光学活性体(d錯体)過塩素酸塩として水から2回再結晶した。(このd錯体の光学活性の純度に関しては, 分割試薬の塩として沈殿させたd錯体と, その残留母液から過塩素酸塩として沈殿させたl錯体を含む残りの全錯体の比旋光度を比較したところ符号が逆でその絶対値は誤差範囲で一致した。この分割法ではd錯体へのl錯体の混入は1%以下と考えられる。本実験においては充分な純度である。)

照射はd-[Ru(phen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 微結晶, 及びそのニトロベンゼン溶液について, 立教大学 TRIGA-II型原子炉回転試料棚で炉内温度に2時間行ない, 照射後結晶試料は直ちにドライアイス中に保存した。

照射試料中に生ずる化学種のうちで問題とするのは, d錯体, l錯体, のほかそれらと同様にニトロベンゼンに可溶で酢酸-過塩素酸ナトリウム水溶液相に抽出できない化学種(X<sub>org</sub>), 及びこの水溶液相に抽出されるルテニウムイオン種(X<sub>aq</sub>)である。

分析法は前報と多少異なる。分析に先立って照射済み試料(D<sub>mg</sub>)を一定条件下で加熱し, 直ちにニトロベンゼンに溶解する。これに非放射性的のl錯体(L<sub>mg</sub>)を加え溶解し, ターゲット錯体の対掌体の担体とする。これを0.5M酢酸-3.5%過塩素酸ナトリウム水溶液と振とうする。水相には上記X<sub>aq</sub>, 有機相にはd錯体, l錯体, 及びX<sub>org</sub>が分布する。この有機相の一部の放射能を計数する(X<sub>0</sub> cpm/mg irradiated complex)。有機相の残部には, 水, 25%トリ-n-オクタルアミン塩酸塩のニトロベンゼン溶液, 四塩化炭素を加え, 錯体を水相に逆抽出する。この水溶液からd-酒石酸アンチモニルカリウムによりd錯体を分離し, その濾液からl-酒石酸アンチモニルカリウムによりl錯体を分離し, 各々保持担体の存在下で1回再沈殿を行なう。以下保持担体は用いずに再沈殿, 溶媒抽出, 逆抽出の操作を適宜組合わせて繰返し, 光学活性体の精製を行なう。最初の沈殿から通算して3, 4, 5回目の沈殿は全て再沈殿のみから得る。5回目の沈殿物は2M塩酸に溶解し, ニトロベンゼン相に抽出し, さらに前述の要領で逆抽出を行なって水溶液とし, そこから6回

目錯体酒石酸アンチモニル塩を得る。このオ6回目沈殿物に対しては普通に再沈殿を行ない、オ7回目沈殿物に対してはオ5回目沈殿物に対すると同じ操作を施す。こうして得たオ8回目沈殿物は2M塩酸に溶解し、ニトロベンゼン相に抽出し、その錯体溶液の放射能と比色(460m $\mu$ フィルター)による錯体の定量とからd及びl錯体の比放射能を求める(各々、 $d_g$  cpm/mg d-complex,  $l_g$  cpm/mg l-complexとする)。この精製法では、オ7回目沈殿物とオ8回目沈殿物の間の比放射能の変化は認められなかったので精製はオ8回目沈殿生成の段階で打切った。次に一定量の未処理の照射済み試料を採り、6M塩酸に溶解し、その採取量と放射能測定から原試料の比放射能を求める( $A$  cpm/mg irradiated complex)。

各フラクションへの放射能の分布は次式により計算される。

$$\begin{aligned} d \text{ 錯体} &: \delta = (d_g/A) \times 100 \% \\ l \text{ 錯体} &: \lambda = (l_g/A) \cdot (L/D) \times 100 \% \\ X_{org} &: \xi_o = (x_o/A) \times 100 - (\delta + \lambda) \% \\ \text{ルテニウムイオン種} &: \xi_a = (1 - x_o/A) \times 100 \% \end{aligned}$$

尚、放射能測定は井戸型シンチレーションカウンターにより $^{103}\text{Ru}$ の光電ピークによって計数した。(n,  $\gamma$ )反応と同時に生成する他の放射化核種( $^{97}\text{Ru}$ ,  $^{105}\text{Ru}$ ( $^{105}\text{Rh}$ ),  $^{98}\text{Cl}$ )はこの測定の妨害とはならない。

**結果** 結果は[表-1]及び[表-2]に示す通りである。いずれも著しい構造依存性が認められる。

[表-2]からは、溶液中でも明らかにd錯体へのリテンションがあり、又l錯体も無視し得ぬ量生成していることがわかる。これらの量は、それぞれ結晶における反跳後のd錯体、l錯体の初期収率の上限に近い値であると考えられる。従って、結晶におけるリテンション値及びl錯体への放射能分布の大半は再結合の経路をとっていると推定され、特にl錯体はこの傾向が強い。

次に140°C加熱があるが、この加熱温度における照射しない結晶状態の錯体の分解、ラセミ化は、吸収スペクトル、比旋光度の測定からみとめることが出来まい。照射後140°Cに加熱したものの放射能分布は、室温に保存したものに比べてl錯体のd錯体に対する割合が高くなる。周囲の結晶構造の影響が及ばない程度反跳によって攪乱された領域でのラセミ体合成、又はラセミ化反応には、室温では相当速度の遅いものがあると考えられる。この傾向は[表-3]に掲げた前報の80°C加熱の結果にもみとめられる。

[表-1]と[表-3]の実験条件は必ずしも同一ではないからこの両者の比較には注意を要する。注目してよいと考えられる点は、80°C加熱では見られなかったが、140°C加熱ではある点を頂として減少する傾向があることである。この傾向は $X_{org}$ のフラクションについても認められる。反跳によって攪乱された領域内の錯体は、正常な結晶部分よりもある温度以上では不安定であり、二次的な反応を行なう可能性を示すものと解釈される。

[表-1]

ターゲット		d-[Ru(phen) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 微結晶				
照射後室温放置時間		3.5 <sup>h</sup>				363.5 <sup>h</sup>
140°C加熱時間		0 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	0 <sup>h</sup>
放射能分布 (%)	d 錯体	4.8	9.8	9.6	8.9	6.0
	l 錯体	1.2	3.2	3.1	3.0	1.9
	X <sub>org</sub> *	46.7	73.1	66.6	64.1	49.5
	ルテニウム不純物	47.4	13.9	20.6	24.0	42.6

\* ニトロベンゼン相に分布し、酢酸-過塩素酸ナトリウム水溶液相に抽出されない化学種。

[表-2]

ターゲット		d-[Ru(phen) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> = to ベンゼン 溶液
照射後室温放置時間		~50 <sup>h</sup>
放射能分布 (%)	d 錯体	0.70
	l 錯体	0.06
	X <sub>org</sub>	77.4
	ルテニウム不純物	21.9

[表-3]

ターゲット		d-[Ru(phen) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 微結晶		
照射後室温放置時間		96 <sup>h</sup>	30 <sup>h</sup>	27 <sup>h</sup>
80°C加熱時間		0 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>
放射能分布 (%)	d 錯体	7.3	11.0	11.3
	l 錯体	1.6	3.0	3.3
	X <sub>org</sub>	58.7	60.2	66.6
	ルテニウム不純物	32.0	25.8	18.8

京大原子炉

田中愛子, ○岩田志郎

目的: フタロシアニン金属錯塩のホットアトム化学については多くの研究報告がなされている。特にフタロシアニン銅錯塩については吉原氏らの注目すべき研究があり、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型における Retention の違いからホットアトム反応のメカニズムを論じている。

その議論を Confirm するために、 $^{63}\text{Cu}$  錯塩および  $^{64}\text{Cu}$  錯塩のホットアトム反応における同位元素効果を測定することは意味があると思われる。すなわち、 $^{63}\text{Cu}$  および  $^{64}\text{Cu}$  の熱中性子捕獲と核の最高エネルギーはそれぞれ、 $7.91\text{ MeV}$  および  $7.01\text{ MeV}$ , most probable  $\gamma$  エネルギーはそれぞれ、 $7.91\text{ MeV}$  および  $6.66\text{ MeV}$  である。したがって  $^{63}\text{Cu}$  および  $^{64}\text{Cu}$  の most probable な反跳エネルギー  $E_r$  はそれぞれ、 $525\text{ eV}$  および  $361\text{ eV}$  となり、かなり反跳エネルギーに差があり、反跳エネルギーが Retention に関係があるものとすれば当然 Retention に同位元素効果があらわれる筈である。事実、D. J. Apers らのフタロシアニン亜鉛錯塩の研究 (Proceeding of the symposium on chemical effects of nuclear transformations, 1961) において、 $\text{Zn}^{65}$  と  $\text{Zn}^{69m}$  につき顕著に同位元素効果が示されている。しかし最近の説によればホット反応に有効なのは反跳エネルギーよりもむしろ、数 eV 程度の運動エネルギーを持ったあたりでの荷電状態であると言われている。そこで、 $\text{Zn}^{65}$  ( $E_r(\text{most}) 511.7\text{ eV}$ ),  $\text{Zn}^{69m}$  ( $E_r(\text{most}) 327.8\text{ MeV}$ ) と反跳エネルギーがよく似ている  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Cu}$  系のフタロシアニン錯塩における同位元素効果を調べることを目的として実験を行なった。

実験: 吉原氏らの研究によれば、フタロシアニン銅錯塩には結晶構造の違う  $\alpha$ 型と  $\beta$ 型とがあり、それぞれ格子間隔が異なっており、 $\alpha$ 型の方が  $\beta$ 型より大きい。 $\alpha$ 型はフタロシアニン銅を濃硫酸で溶解後、水中で再結晶させることにより得られ、 $\beta$ 型は  $\alpha$ 型を真空中で昇華させることにより得られる。市販のフタロシアニン銅を上記の方法により精製した  $\alpha$ 型のものにつき、京大炉 (KUR) の圧気輸送管 ( $\phi 4 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で照射したところ、 $^{38}\text{Cl}$  (37.3 min) がかなり強く認められ、これが  $^{66}\text{Cu}$  (5.1 min) の測定妨害をす。そこで、試薬特級のフタロニトリルと銅粉末を混合加熱して、フタロシアニン銅錯塩を合成し、アセトン、アルコール等で洗浄後前記の精製法で  $\alpha$ -フタロシアニン銅を得、これを照射試料とした。照射は同一カプセルに  $100\text{ mg}$  と  $10\text{ mg}$  の 2つの試料を入れ、前記圧気輸送管で5分行ない。照射後、直ちに  $100\text{ mg}$  の試料を濃硫酸に溶解して、ガラスフィルターで濾し、濾液を冷水でうすめてフタロシアニン銅を再結晶させ、これを濾紙上に集めて測定試料とし、 $3'' \times 3''$  NaI Crystal と RCL 256 Channel PHA で  $^{66}\text{Cu}$  (5.1 min) の  $1.03\text{ MeV}$  の photo-peak と  $^{64}\text{Cu}$  (12.8 h) の  $\beta^+$  annihilation  $\gamma$  の  $51\text{ MeV}$  の decay counting と、 $10\text{ mg}$  の照射したまゝの、上記の分離操作をしない試料のそれとを比較し、 $^{66}\text{Cu}$  と  $^{64}\text{Cu}$  の Retention の比を求めた。

結果:  $^{66}\text{Cu}$  と  $^{64}\text{Cu}$  の Retention の比は下記の関係より、分離操作をした試料中の  $^{66}\text{Cu}$  と  $^{64}\text{Cu}$  の比の値と、分離しない(非分離)試料中の  $^{66}\text{Cu}$  と  $^{64}\text{Cu}$  の比の値との比として与えられる。

$$\frac{{}^{66}\text{Cu の Retention}}{{}^{64}\text{Cu の Retention}} = \frac{\frac{{}^{66}\text{Cu(分離)}}{{}^{64}\text{Cu(非分離)}}}{\frac{{}^{64}\text{Cu(分離)}}{{}^{64}\text{Cu(非分離)}}} = \frac{\left(\frac{{}^{66}\text{Cu}}{{}^{64}\text{Cu}}\right)_{\text{分離}}}{\left(\frac{{}^{66}\text{Cu}}{{}^{64}\text{Cu}}\right)_{\text{非分離}}}$$

その結果を下表に示す。

No.	1	2	3	4
$\left(\frac{{}^{66}\text{Cu}}{{}^{64}\text{Cu}}\right)_{\text{分離}}$	3.34	3.39	3.04	3.25
$\left(\frac{{}^{66}\text{Cu}}{{}^{64}\text{Cu}}\right)_{\text{非分離}}$	2.81	3.21	3.07	3.09
Retention比	1.18	1.05	0.99	1.05

考察: 左表に見られるように、測定値にかんがりのバラツキが見られる。これは測定法に問題があるようで、半減期 5.1分というような短寿命核種を Multi-channel P.H.A で Decay follow する際の誤差の検討が必要である。現在のデータでは 10% の誤差を覚悟せねばならず、この結果から同位元素効果

があるかどうかは即断できない。また、D. J. Apers らの実験は  $\beta$  型と思われるものを用いて行なっているので、それとの比較は  $\beta$ -フタロシアニン銅で行なう必要があり、目下その実験を行なっている。

理 研

箱 荷 田 万 里 子

目的: 前報において二酸化セレン, 亜セレン酸, セレン酸ナトリウムなどをターゲットとして JRR-I を用いて中性子を照射し,  $(n, \gamma)$  反応に伴い生成する放射性セレンの酸化状態の分布および濃縮を報告した<sup>1)</sup>。今回はさらに数種のセレン酸塩の固体および溶液に, TRIGA 型原子炉で中性子を照射し,  $(n, \gamma)$  反応により生成する放射性セレンの酸化状態をしらべた。また, ターゲットと数種の異なる溶液に溶解したさいの酸化状態についてでもあわせて検討した。

実験方法: 表 I に示したようなセレン酸塩の結晶に TRIGA II で 1 時間中性子を照射した。 $(n, \gamma)$  反応で生成するセレンの放射性核種は数種あるが, 特に  $^{75}\text{Se}(n, \gamma)$  反応により生成する  $^{75}\text{Se}$  について酸化状態をしらべた。照射何担体として金属セレン (Red Se) を 5mg, Se (IV) として 5mg を含む 0.1M HCl に溶解した。分離法としては, まず, 試料溶液を口過して金属セレンのフラクションを分離し, 熱硫酸に溶解する。口液は一定量をとり, 10% ジエチルジケオカルバミン酸ナトリウム溶液を加えたのち TBP を加えて Se (IV) を TBP 相に相転移させ, 水相に Se (VI) を残す方法を用いた。各フラクションについて井戸型シンチレーションカウンタを用いて放射能を測定した。0.1M 硫酸溶液における金属セレン—Se (IV)—Se (VI) の相互間の交換反応は室温で 5 時間ではほとんどない。また, セレン酸ナトリウム, セレン酸アンモニウムの 0.1M HCl, 0.1M HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, 20% EtOH, 0.01M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.1M NaOH 溶液を用いて固体の場合と同様に TRIGA II で 1 時間中性子を照射して, 同様の操作で化学分離を行ない, 放射能の分布をしらべた。0.1M HNO<sub>3</sub>, 0.01M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.1M NaOH 溶液における交換反応をしらべた結果, 室温で 2 週間迄の間ではほとんど交換反応はなかった。なお, さらに 3-ジエミノベンチジンによる比色定量法により 4 種のフラクションの微量のセレンの定量を行ない, セレンの濃縮係数をしらべた。

結果: 表 I に示すように, リテンション値すなわち 6 種のセレンの部分の放射能分布は陽イオンの種類によりことなる値を示しているが, ナトリウム塩, アンモニウム塩ではクロム酸塩<sup>2)</sup>, 硫酸塩<sup>3)</sup> における結果とほぼ類似した値が示された。

表 I.  $(n, \gamma)$  反応で生成する  $^{75}\text{Se}$  の酸化状態

ターゲット	Red Se	Se (IV)	Se (VI)
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	< 0.5 %	27.7 ± 0.5 %	72.2 ± 0.5 %
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	< 0.5	29.5 ± 0.1	70.5 ± 0.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	< 0.5	84.9 ± 0.2	15.1 ± 0.2
Al <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	1.6 ± 0.2	86.5 ± 0.2	12.2 ± 0.2
CaSeO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	< 0.5	72.3 ± 1.4	27.7 ± 1.5

また、中性子照射したセレン酸アンモニウムを種々の溶液に溶解したさいには特にいちぢるしい差異はみとめられなかった。また、セレン酸ナトリウム、セレン酸アンモニウムの溶液に中性子を照射した結果、何れの場合に於ても酸性、アルカリ性の度合が高くなるにしたがいリテンションは低い値を示し、中性領域で最も高い値を示した。表IIに示すとおりである。

表II. 中性子照射したセレン酸塩の水溶液における酸化状態

ターゲット	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> 溶液	
	Se(IV) %	Se(VI) %
0.1M HCl	80.2 ± 0.8	19.8 ± 0.8
0.1M HNO <sub>3</sub>	73.5 ± 0.2	26.5 ± 0.2
0.01M HNO <sub>3</sub>	56.6 ± 0.9	43.4 ± 0.9
H <sub>2</sub> O	55.8 ± 0.6	44.2 ± 0.6
0.1M NaOH	97.1 ± 0.1	2.9 ± 0.3
0.01M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90.9 ± 0.4	9.1 ± 0.4
0.1M NH <sub>4</sub> OH	95.1 ± 0.4	4.9 ± 0.4

ターゲット	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> 溶液	
	Se(IV) %	Se(VI) %
0.1M HCl	94.6 ± 0.7	5.4 ± 0.7
0.1M HNO <sub>3</sub>	87.8 ± 0.1	12.2 ± 0.1
0.01M "	72.0 ± 1.3	22.0 ± 1.8
H <sub>2</sub> O	77.8 ± 0.5	22.2 ± 0.5
20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	87.3 ± 1.8	12.7 ± 1.8
0.1M NaOH	98.3 ± 0.4	1.7 ± 0.4
0.01M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95.9 ± 0.3	4.0 ± 0.3
0.1M NH <sub>4</sub> OH	94.6 ± 0.6	5.4 ± 0.6

なお、水溶液を照射した場合の濃縮係数は  $1 \sim 2.2 \times 10^2$  であり、前回に報告した結晶の場合の  $> 1.3 \times 10^4$  よりはるかに小さい。比放射能の低いセレンを製造する目的のためには結晶に中性子を照射する方法が適していると考えられる。

- 1) 船荷田：第9回放射化学会議報告(和島1965)
- 2) G. Harbottle; J. Chem. Phys. 22, 1083 (1954)
- 3) Cleary, Hamill and Williams; J. Am. Chem. Soc. 74, 4675 (1952)

## 4 B 1

## 放射化分析によるタバコの中の水銀、ヒ素の定量

武蔵工大原研

兄山芳明 ○出 嶋 勉 英 万里輝男

目的 タバコの葉の中の微量元素、水銀とヒ素を放射化分析によって定量することを試みた。水銀とヒ素は蒸留法<sup>1)</sup>によって照射試料より分離し、硫化物とした。

実験方法 試料としては市販のタバコのハイライトとピース(フィルターのないもの)を用いた。照射はこれらのタバコをデシケーターで乾燥して約1gづつをポリエチレンの袋に封入し、標準試料とともにTRIGA-II型原子炉の回転試料棚で1日5時間づつ3日間おこなった。標準試料は各金属を約10μg含む硝酸溶液を0.1ml用いた。このときの熱中性子束は $5.0 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、速中性子束は $\times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。照射した試料は約10時間放置してからとりだし、300 mlの丸底の蒸留フラスコに入れた。このフラスコにさしに各元素のキャリアーと混酸(濃硝酸12 ml + 濃硫酸3 ml)を加え、冷却器をとって、バーナーによりフラスコをおだやかに加熱してタバコの葉を完全に酸に溶解した。次にこれを下図のような蒸留法によって水銀とヒ素を分離し、最後に水銀は硫化水銀として、ヒ素は砒化ヒ素として濃縮させその放射能を測定した。照射した標準試料は約100倍にうすめて、このうち1 mlをビヤットにとり試料と同様に硫化物とした後放射能を測定した。これらの放射能の測定値と化学収率より水銀とヒ素の量を算出した。化学収率は各元素とも約60%であった。

実験結果 ピース1g中の水銀の量は $1.0 \times 10^{-5} \text{ g}$ 、ヒ素の量は $8.8 \times 10^{-7} \text{ g}$ またハイライト1g中の水銀の量は $2.2 \times 10^{-6} \text{ g}$ 、ヒ素の量は $1.2 \times 10^{-6} \text{ g}$ であった。 $^{76}\text{As}$ は $^{75}\text{As}(n,p)^{76}\text{As}$ の核反応のほか、 $^{76}\text{Se}(n,p)^{76}\text{As}$ 、 $^{77}\text{Se}(n,d)^{76}\text{As}$  による核反応によって生成する。そこでタバコを厚さ0.4mmのカドミウムのセルに入れたものを照射してこれらの影響をみた。しかしこの場合核反応による影響はなかった。

Activation analysis of Tobacco Sample for mercury and Arsenic

Sample	Weight of sample, gram	mercury found, gram	Level of Hg in sample, P.P.M.	Arsenic found, gram	Level of As in Sample, P.P.M.
Peace	1.064	$1.1 \times 10^{-5}$	10	$9.4 \times 10^{-7}$	0.88
Hi-lite	0.711	$6.6 \times 10^{-6}$	9.2	$7.3 \times 10^{-7}$	1.2

1) Bernt Sjöstrand, Analytical chemistry, 36 (4), 814 (1964).

照射試料

15mlの混酸に溶解 (濃硝酸 12ml + 濃硫酸 3ml)

70%過塩素酸 5ml とグリシン溶液 (0.5gのグリシンを含む) を加え蒸留を  
おこし水銀を試料溶液より分離 蒸留は蒸気温度が230°Cとなった5中止

(Hg)

水酸化アンモニアの溶液にて中和後  
硫化水素により水銀を硫化水銀として  
沈澱

硫化水銀を少量の王水により溶解

蒸留水を加え加熱濃縮 (溶液少量のこす)

蒸留水を加えて塩化オースズの飽和溶液  
を滴下 (水銀を金属状に還元)

水銀を少量の王水に溶解

水酸化アンモニア溶液により中和後  
硫化水素により水銀を硫化水銀として沈澱

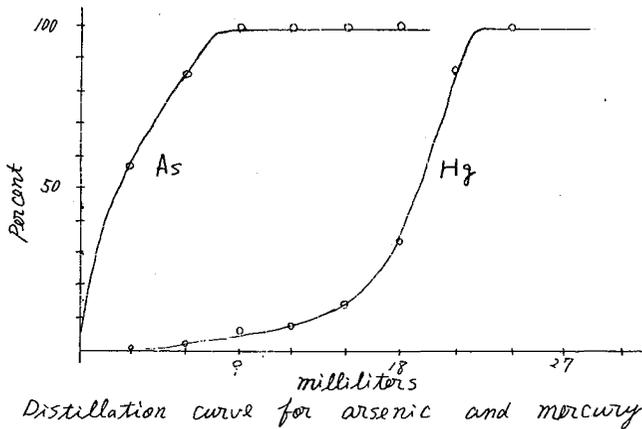
水銀を分離した残りに濃塩酸 15ml と  
48% 臭素酸 10ml と蒸留水 10ml を蒸留  
フラスコに加えヒ素を蒸留分離

(As)

水酸化アンモニア溶液にて弱酸性  
として硫化水素によりヒ素を硫化物  
として沈澱

硫化ヒ素を少量の王水に溶解

水酸化アンモニアにて弱酸性と  
して硫化水素によりヒ素を硫化ヒ素と  
して沈澱



## 4 B 2 米および小麦の組織的放射化分析

1. Mn, Mg, Na, K, Cl, Br, Cu および Zn の定量

甲南大・理 日下讓, 〇辻 治雄, 今井佐金吾, 下中義政

### I. 目的

生体試料中の微量元素の放射化分析法は最近ますます活発に行なわれるようになった。本研究は、一般的な生体試料中の微量元素の組織的放射化分析法を確立することを一つの目的とし、試料に米および小麦の種子を選び、中性子照射時間を30分までとする迅速法を検討した。放射能測定法には主にγ線スペクトル法を適用し、非破壊法および破壊法で分析できる元素を選定した。

### II. 実験

中性子源 ; 京大原子炉実験所 KUR (熱中性子束  $4 \sim 6 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec.}$ )

放射能測定器 ;  $3 \times 3$  インチ NaI 閃爍 5/2 チヤネル高分析管, および  $1.75 \times 2.1$  インチ (主には同サイズ井戸型) NaI 閃爍 100 チヤネル高分析管。

いすいの場合にもろ線吸収用アクリル樹脂板 ( $1.74 \text{ g/cm}^2$ ) を測定試料と NaI の間に挿入した。

試料 ; 米および小麦の種子 0.1 または 1 g. 量を適当量の標準体 (Mn = 5  $\mu\text{g}$ , Mg = 1  $\text{mg}$ , Cl = 100  $\mu\text{g}$ , Na = 50  $\mu\text{g}$ , K = 2  $\text{mg}$ , Cu = 20  $\mu\text{g}$ , Zn = 200  $\mu\text{g}$ ) とともに気流管法により、5分または30分間中性子照射した。

### III. 分析法

各元素についての分析法を表1.に示す。

表 1. 各元素の分析法

元素	核種	半減期	測定エネルギー MeV	試料量 g	照射時間 min	放置時間	方法
Mg	Mg-27	9.45 m	1.02	0.1	5	0	非破壊
Mn	Mn-56	2.58 h	0.845	0.1	5	1 h	非破壊
Na	Na-24	15.07 h	2.75	1	5	1 d	非破壊
K	K-42	12.47 h	1.53	1	5	1 d	非破壊
Cl	Cl-38	37.5 m	1.60	1	30	0	破壊
Cu	Cu-64	12.8 h	0.51	1	30	0	破壊
Zn	Zn-69m	13.8 h	0.439	1	30	0	破壊

非破壊法: 5分照射した 0.1g 量の試料をただちに測定し、 $\gamma$ 線を定量する。エミシオン  $\gamma$ 線の試料をもちいて Mn を定量する。Na および K の定量には、5分照射し、1昼夜放置した

1g量の試料を用いる。なお、Na-24の1.37 MeVとK-42の1.53 MeVの光電ピークが重なるので、通常法でえられたスペクトルの2.75 MeVのピークよりNaを定量し、次に液高分析装置のstore modeをadd.よりsub.とし、Na-24の標準体を用いて上記スペクトルよりNa-24の寄与分を消去する。このようにしてえられたスペクトルの1.53 MeVのピークよりKを定量する。

破壊法：30分照射した1g量の試料に、粗体としてMn, Cu, Zn, それぞれ5mg, およびNaCl 165mg (粗体全容 4ml)を加えたのち、濃硫酸(1ml)と濃硝酸(2ml×5)により加熱分解する。

分解時に発生するガスを10N-NaOH 50mlに吸収させる。分解終了後、その吸収液を微HNO<sub>3</sub>酸性にし、AgClを沈殿させ、遠心分離後、NH<sub>4</sub>OH水に溶解し、全容を5mlにして塩素を定量する。

残留分解液を6N-HCl酸性にし(全容6ml), 陰イオン交換樹脂カラム(Dowex 1×8, 100~200メッシュ, 直径8mm×高さ200mm, 6N-HCl前処理)に通す(滴下速度=1滴/6~8sec)。さらに6N-HCl 30mlを滴下してMnを完全に除く。次に2.5N-HCl 30mlを滴下してCuを溶解させる。最後に0.005N-HCl 30mlを滴下してZnを溶解させる。それぞれの溶解液よりCuおよびZnのオキシン塩を沈殿させ、遠心分離後、2.5N-HClに溶解し、全容を5mlにしてCuおよびZnを定量する。

#### IV 結果

えられた定量値の数例を表2に示す。

表 2. 定量値 (ppm)

試料	産地	Mn	Mg	Cl	K	Na	Zn	Cu
米 A	兵庫	28	1066	128	1750	13	9	2.9
B	栃木	26	1190	68	1427	8	16	2.6
小麦 A	福岡	39	760	295	1890	34	20	4.9
B	カチヤ	31	1095	416	2160	29	18	3.8

#### V 考察

上記の化学分離法における回収率は、Clは90~95%, CuおよびZnは約100%であった。なお、Mn-56は除去は完全であった。また、Clの測定に用いた溶液を1昼夜放置(Cl-38が減衰)した時Br-82(35.9h)の0.55および0.78 MeVの光電ピークが認められた。これらのピークの測定によりBrが定量できる。なお、上記の小麦Bのほかに他の試料より約30倍強であった。これは試料中の燻蒸剤の存在によるものであろう。

30分照射した0.1gの試料を約10日間放置した後の試料の放射能はP-32の減衰のみを示す。したがってこれらの試料を灰化し、β線測定すればPが定量できる。

4 B 3

海水中の希土類元素の放射化分析(続報) LaおよびEuの定量

京大化研 重松恒信 田代正之 青木達 藤野 裕  
 近大理工. 近大原研 西川泰治 谷田四郎

1. 演者らは海水中のEuの放射化分析をおこなひ、二、三の試料の分析について得られた結果を昨年の分析化学学会年会において報告した。しかしその後数種の海水の分析をおこなったところ、試料によつては0.5 MeV, 0.6 MeV, 0.8 MeV, 0.9 MeV 附近に不明核種によるγ線ピークがあらわれ、<sup>152m</sup>Euのγ線(0.8 MeV附近)と重なりEuの定量の妨害となることが判明した。これらγ線の放射性核種の同定を試みたが、その半減期が極めて長いため、通常の定性分析の手法に属するらしいといふこと以外は不明である。しかし希土類元素はクエン酸溶液よりシュウ酸塩として沈殿させるとこれら妨害核種と容易に分離できることがわかつたので、放射化後の化学操作を改良し、改めてEuを定量するとともに<sup>140</sup>Laの1.6 MeV γ線を利用して海水中のLaの定量もあわせておこなつた。

2. 海水5~10 lを採取し、水質をHCl酸性とし、1 N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を加え、pH 2.2でCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を沈殿、希土類元素を共沈せしめる。遠沈後HClを溶かし、Ca量に対し不足のH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を加え再沈す。遠沈、溶解、再沈をくり返しその初度沈殿量を減らし最終的にCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>として約400 mgとす。各沈殿操作におけるH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>量は、海水5 lでは50, 20, 10, 5 ml; 10 lでは80, 30, 15, 5 mlであり、この操作により希土類元素はほぼ定量的に最終のCa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沈殿に濃縮される。沈殿は乾燥後ポリエチレン管に封入し、京大原子炉気送管中(4×10<sup>12</sup> n/cm<sup>2</sup>.sec)で1時間照射し、2~3時間冷却後つぎの化学操作をおこなふ。可溶性沈殿を白金ルツボ中で灰化、灼熱したのをHClで溶解、5 mg Fe<sup>3+</sup>, 10 mg Na<sup>+</sup>を添加、NH<sub>4</sub>OH水で中和しFe(OH)<sub>3</sub>を沈殿させる。沈殿は濾過、洗浄後白金ルツボ中で灰化、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を溶かし、少量のHFを加え砂皿上で加熱、殆んど乾固する。残渣に少量のHClを溶かし約2 mlとし、La<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>各5 mg, Sn<sup>4+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>各2 mg, 1 Mクエン酸/mlを加え、アレニエアルカリ性として約10分放置、さらにH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>飽和溶液/mlを添加、pH 2.2としてLa<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を沈殿させる。沈殿を遠心分離し、0.1 N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pH 2.2)で洗浄後HClで溶解、Fe<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>各5 mg, Sn<sup>4+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>各2 mgを添加し再び同様に処理し、沈殿は遠沈管中で乾燥する。得られた試料について、5日間γスペクトルを記録した。

3. (i) 妨害核種について: 先に報告した化学操作(HF処理後Fe(OH)<sub>3</sub>沈殿とす)にしたが、試料のうち妨害γ線のあらわれなスペクトルの一例を図1に示す。0.8 MeV附近のスペクトルは<sup>152m</sup>Euのもの(図2参照)とは異なり、こゝには<sup>152m</sup>Euがdecay outしたのを測定したγ線スペクトルで、0.31, 0.46, 0.60, 0.78, 0.93 MeVにシャープピークを認めさせている。試料をHClで溶解し(Fe<sup>3+</sup>を含む)、Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>各数mgを加え、通常の定性分析操作によつて族分離をした結果、放射能の第一族(AgCl)2-3%, 第二族(CdS, SnS) < 5%, 第三族(Fe(OH)<sub>3</sub>) > 90%, 第四族(MnS, ZnS, CoS)

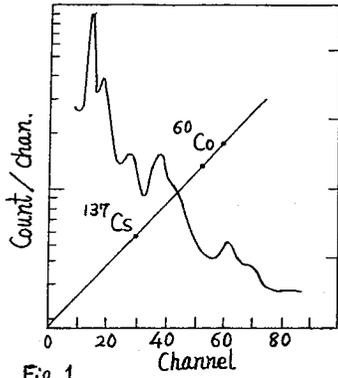


Fig. 1

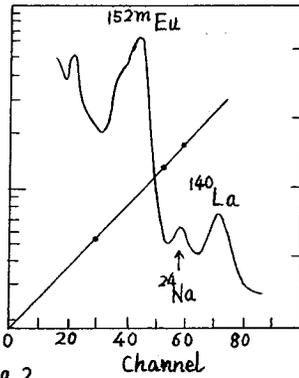


Fig. 2

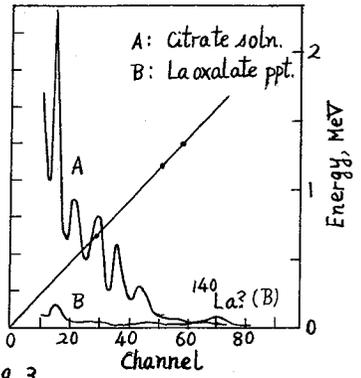


Fig. 3

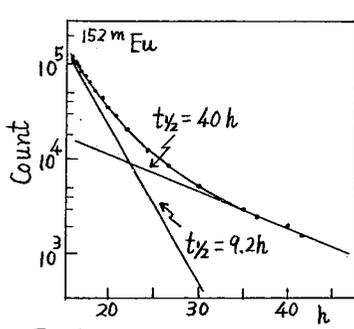


Fig. 4

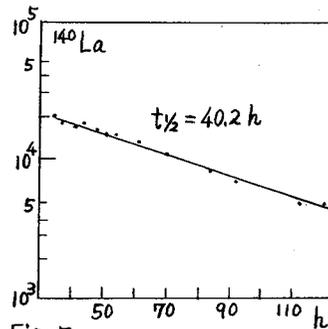


Fig. 5

Table

No.	海水 (L)	Eu (μg/L)	La (μg/L)
1	5	0.0018	0.040
2	4	.0014	.038
3	3	-	.035
4	4	-	.036
5	3	0.00182	.045
6	4	.00184	.037
7	10	.00178	.041
8	4	.00168	.035

<1%, 才五族 ( $\text{SrCO}_3$ ) <1% となり, 妨害核種は才三族に属するものと考えられ。一方各ピークの半減期を求めたために線スペクトルを約1ヶ月間測定したが, いずれも減衰は極めておそく半減期の測定は不可能である。

(ii) 妨害核種の除去について: 妨害核種の同定ができなかつたため, 除去法を決定することは困難と思われ。たまたまクエン酸溶液より希土類のシュウ酸塩を沈殿せしめ妨害核種は溶液中に残ることがおとめられた。すなわち  $^{152\text{m}}\text{Eu}$  が decay out し試験料についてクエン酸溶液よりの分離操作をなすと,  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  に移行する放射能は一回の操作によっても2~3%にすぎない。沈殿および上澄液の線スペクトルは図3に示した如くで, 上澄液のスペクトルは処理済のものと同様である。この操作による La の沈殿率 Eu の共沈率と  $^{140}\text{La}$ ,  $^{152,154}\text{Eu}$  をトレーサーとしてしるべいが, いずれも定量的であった。

(iii) 海水中の Eu, La の定量: 前述の操作にしたがって作成した試験料の線スペクトルの一例を図2に示す。スペクトルは約一週間測定し, 28 MeV 附近の  $^{152\text{m}}\text{Eu}$  の線ピーク (30~49 チャンネル), 16 MeV 附近の  $^{140}\text{La}$  の線ピーク (62~74 チャンネル) について減衰曲線を求めたのが図4, 図5である。半減期は 9.2 時間, 40.2 時間でそれぞれの核種の値によく一致した。標準試験料 (0.01 μg Eu, 0.1 μg La) の放射能と比較して求めた海水中の両元素の含有量は表の如くである。

#### 4 B 4 北太平洋西部海水のウラン含量およびウラン同位体比 ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) について

(教育大理, 気象研\*) 三宅 泰雄\* 杉村 行勇\* ○内田 哲男

北太平洋西部の黒潮および黒潮, 親潮混合海域の海水について, ウラン含量および,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  の同位体比を測定した。

海水中のウラン含量については, 三宅 杉村 (1964) によってすでに報告され, 上記海域で  $3.4 \times 10^{-6} \text{ g/l}$  の値が, 大西洋, 北太平洋東部については, Rona *et al.* (1956) Wilson *et al.* (1960) Thurber (1964) によって平均  $3.3 \times 10^{-6} \text{ g/l}$  の値が与えられている。

天然のウラン同位体 ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ) のうち,  $^{238}\text{U}$  と  $^{234}\text{U}$  とは同じ壊変系列に属しているにもかかわらず, 両者の間に放射平衡が成立していない例が, 天然水中に見出され,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  比が放射能比 (A.R.) で全て 1.0 以上であると報告されている。海水中のウラン同位体比については, 太平洋, 大西洋, インド洋について Koide & Goldberg (1965) が, 北極海, 南太平洋, 大西洋, カリブ海について Thurber (1964) が報告し, その値は A.R. = 1.14 ~ 1.15 である。濱若ら (1966) は北太平洋西部について平均 A.R. = 1.09 を報告した。又沿岸水については, Blanchard (1965) が北米沿岸で A.R. = 1.15, 梅本 (1955) は相模湾で A.R. = 1.18 の値を報告した。本報告は, 前報にひきつづき行なわれた研究結果である。

試料として, 本州東方海上および三陸沖の海水を用いた。ウラン含量の測定には, 比色法を, 同位体比の測定には, 線スペクトル法を各々用いた。

海水よりウランの分離には, 試水を酸性にし, 5% CyDTA 溶液を加え, pH を 3 に調節した後, Dowex A-1 イオン交換樹脂とておしウランを吸着させる。5 M HCl でウランを溶離した後, アルセナゾ-III を加えて, pH = 1 で発色させ, 660 m $\mu$  でその吸光度を測定することにより比色分析を行った。

比色終了後, ウラン-アルセナゾ-III 錯体を分解し, 陰イオン交換樹脂 (Dowex 1, X8, CR形) によってさらにウランを精製したのち, 銀板 (30 mm $\phi$ ) 上に電着し線源とした。電着溶媒としてはエタノールを用い, その条件は 15 V, 200 mA, 120 分である。 $^{234}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  の線源を, 線スペクトロメーターにより測定し, A.R. を求めた。

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  比の標準としては, スウェーデンの Blanka 鉄鉱山の Uraninite を使用した。

この海域におけるウラン含量は, 表面水で平均  $3.5 \times 10^{-6} \text{ g/l}$  であり, 前報とひとしく A.R. = 1.09 (平均) が得られた。ウラン同位体比の鉛直分布については, 酸素極小層附近と底層でやや小さい値をとり, 両者の中間には, 極大値が見られた。

前に報告した分析値をふくめ全試料について平均すると, ウラン含量については, 前報の値とよく一致したが, 同位体比については, A.R. = 1.10 を得た。

海洋に於けるウランの  $5 \times 10^5$  年という長い滞留時間を考へる時、ウランは海水中に、ほぼ均一に分布するに期待されるが、実際にはその量、および同位体比には、かなりの変動が見られる。

#### 4 B 5 海洋生物中のウラン含量と同位体比について

(教育大. 気象研\*) 三宅泰雄\* 杉村行男\* ○前田 勝

目的：海洋におけるウランの分布は、ウランの平均滞留時間(10<sup>5</sup>年)が海洋の循環速度(10<sup>2</sup>年)に比べて充分長いので、均一であると考えられていた。しかし三宅・杉村(1964)は北太平洋西部海域の海水について研究した結果、海水中のウランの水平・鉛直分布が不均一であることを報告した。さらに三宅・杉村・内田(1966)は同海域の海水中の<sup>238</sup>Uと<sup>234</sup>Uの同位体比も不均一であることを報告した。海洋におけるウランの平均滞留時間が長いにもかかわらず、分布が不均一になる原因の一つとしては海洋生物の働きが考えられる。海洋生物中のウランについては、これまで魚肉中のウランの含有量が若干報告されているにすぎない(Aten 1961)。本報告はプランクトン、貝及び海藻中のウランの含有量及びその同位体比の研究結果である。

分析方法：試料を約110°Cで乾燥させた後、電気があまるいはルツボ中で灰化し、分析試料とした。まず濃塩酸、濃硝酸の順で抽出を行ない、残渣についてはフッ酸-硝酸処理を行った。抽出液等を10モルの塩酸溶液にした後、陰イオン交換樹脂Dowex-1×8を用いて陰イオン交換を行ない、ウランとトリウム・ラジウム部分から分離する。得られたウランをDowex-1×8を用いてアスコルビン酸共存のもと、塩酸-メタノールの混合溶媒系で分離精製する。ウランの定量にはアルセナツ-Ⅲを加えてpH=1でウラン-アルセナツ錯体を作り、660 mμにおける吸光度を測定する。比色後ウラン-アルセナツ錯体と過塩素酸で分解し、これを塩酸-エタノール溶媒中で直径3 cmの銀板上に、250 mA, 15 Vの条件で2時間電着させてα線源を調製した。α線のエネルギー測定には256 チャネルの波高分析器とRLCのFlash screen grid chamberを用いた。

結果：分析結果を表に示す。

ウランの含有量は、海藻では $0.5 \sim 7 \times 10^{-8} \text{ g/g}$ 、プランクトンでは $0.7 \sim 18 \times 10^{-7} \text{ g/g}$ 、貝の肉では $0.5 \times 10^{-7} \text{ g/g}$ である。したがって濃縮係数は海藻では19~230、プランクトンでは130~600、さらに貝(アサリ)の肉では20になる。Aten(1961)は魚肉中のウランの含量として $0.4 \sim 9 \times 10^{-8} \text{ g/g}$ を手立てあり、これは濃縮係数5~100にある。

つぎに海藻中のウラン含量と、各々の乾燥体に対する灰分の割合(ノリ8.8%, アオサ16%, ヒヅキ41%)とを比べてみると、灰分の増加とともにウランの含有量も増加する傾向がみられる。

<sup>234</sup>Uと<sup>238</sup>Uの同位体比は放射能比( $A^{234\text{U}}/A^{238\text{U}}$ )にして海藻では1.09~1.17、プランクトンでは0.95~1.16、貝では1.05という値が得られたが、これらの値は環境水におけるウラン同位体比と測定誤差の範囲内で一致した。

ウランの海洋生物における濃縮係数の大きいことからみて、海洋生物が海洋におけるウ

ランの分布に影響を与えていることは明らかであろう。

種 類	ウラン含量 $\times 10^{-7} \text{g/g.dry}$	濃縮係数 CF	放射能比 $A^{234\text{U}}/A^{238\text{U}}$
海藻			
アサクサノリ	0.46	19	$1.09 \pm 0.07$
ポタンアオサ	2.2	76	$1.09 \pm 0.02$
ヒジキ	6.7	230	$1.17 \pm 0.03$
プランクトン			
珪藻 (紀伊沖)	18	600	$1.11 \pm 0.11$
珪藻 (舞鶴湾)	0.69	190	$0.95 \pm 0.06$
橈脚類	4.3	130	$1.16 \pm 0.03$
貝			
アサリ : 殻	1.5	60	$1.05 \pm 0.05$
肉	0.55	20	$1.05 \pm 0.05$

$$CF = \frac{\text{生物中の濃度}}{\text{海水中の濃度}}$$

気象研

三宅泰雄 ○葛城幸雄 杉村行勇

$\text{Pu-239}$  は  $\text{Sr-90}$  などとともに人体に対する影響の大きい核種であるから、雨水中の  $\text{Pu-239}$  の測定は  $\text{Sr-90}$ 、 $\text{Cs-137}$  等と共に重要である。

われわれは  $\text{Sr-90}$ 、 $\text{Cs-137}$  の測定に用いたものと同一の試料を用いて、1958年以降の雨水と落下塵中の  $\text{Pu-239}$  の測定を行った。

#### ○分析操作

雨水および落下塵を蒸発乾固したのち、その残渣から  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  を分離してこれを  $\text{Pu-239}$  の分析用の試料とする。

$\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  の沈殿は  $\text{HCl}$  酸性とし数回蒸発乾固をくり返して  $\text{SiO}_2$  を除去する。最後に蒸発乾固したものを  $8\text{N HNO}_3$  100 ml に溶解する。これに臭素酸カリウムを加え、 $\text{Pu}$  を完全に4価ないし6価に酸化する。陰イオン交換樹脂 Dowex 1X2 50-100 マッシュ (至7mm 高さ70mm  $\text{NO}_3^-$  形) に試料溶液を通す。

$\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  の全部、稀土類元素の大部分、ウラン、アクチニウム、キュリウム、アメリカウム等は吸着されることなく分離される。 $8\text{N HNO}_3$  で樹脂を洗浄したのち次に  $12\text{N HCl}$  で洗浄する。稀土類元素、トリウムは完全に除かれる。

吸着された  $\text{Pu}$  ( $\text{Np}$ ) は  $0.5\text{N HCl}$  で溶離したのち蒸発乾固し  $\text{Pu}$  の電着を行う。

#### ○ $\text{Pu}$ の電着

$\text{Pu}$  の電着には至30mmのステンレススチール板を用いた。蒸発乾固した試料を  $8\text{N HNO}_3$  1 ml に溶解したのちこれを電解セルに移す。ビーカーは少量の水で数回洗浄したのち洗液を電解セルに移す。最後の溶液量は5mlとする。メタルレットを指示薬としてアンモニア水で中和する。最初の2分間電流2A、電圧4.5Vでそののち60分は1A、4Vで電着を行う。電着の収率は60分電着した場合  $100 \pm 3.2\%$  であつた。全体を通しての化学的収率は  $82 \pm 7\%$  である。

#### ○ $\text{Pu-239}$ の $\alpha$ 線測定

測定器としては2Rカスフローカウンター (Aloha) およびフリツニュー・グリフトエンバーとRCL社パルスハイトアナライザー (256チャンネル) と組み合わせた  $\alpha$  線スペクトロメーターを使用した。測定効率 は2Rカスフローカウンターが49%、 $\alpha$  線スペクトロメーターが45%であつた。又  $\alpha$  線スペクトロメーターで測定した結果、ウラン、トリウム同位体等の影響はほとんど無視し得ることかわかつた。

#### ○測定結果

1958年3月から12月までの東京における  $\text{Pu-239}$  の降下量は  $0.056\text{ mc/km}^2$  であつた。又  $\text{Pu-239/Sr-90}$  比は  $0.1 \sim 2.3\%$  の範囲で平均して約1.2%である。この値はアメリカの

High Altitude sampling program で 1958年に成層圏内で採取された試料についての  $\text{Pu-239}/\text{Sr-90}$  の値 1.7 ~ 2.2% より低い値である。

## 4 B 7

## 本邦河川水中のトリウム同位体の存在量

気象研 東教大\*

三宅泰雄・杉村行勇・安島忠秀\*

## 目的

トリウムには天然に6種の同位体があるが、その中で4種  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  は20日以上の半減期をもつ。 $^{234}\text{Th}$ と $^{230}\text{Th}$ は $^{238}\text{U}$ 系列に、 $^{232}\text{Th}$ と $^{228}\text{Th}$ は $^{232}\text{Th}$ 系列に属している。

最近 Cherdynstev らはソ連邦の陸水について、 $A^{230}\text{Th}/A^{232}\text{Th} = 1.4$ ,  $A^{228}\text{Th}/A^{232}\text{Th} = 1.0$ の値を報告した。本報告では、本邦の10大河川水中の、トリウムの含量とトリウム同位体比についてのべる。

## 分析法

河川水(400~500L)は淨別し、淨液から溶存トリウムを、残渣から懸濁状トリウムを分析した。溶存トリウムは、鉄の水酸化物との共沈で濃縮し、希硝酸で溶解した。トリウムの単離には、硝酸-メチルアルコール混合溶媒系(10% 5M  $\text{HNO}_3$ , 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$ )による陰イオン交換(Dowex 1x8, 50~100 mesh,  $\text{NO}_3^-$  form)を用いた。このときトリウムは選択的に陰イオン交換樹脂に吸着される。1M硝酸で溶離したトリウムは8M硝酸酸性とし、再び陰イオン交換で精製した。

懸濁物中のトリウムについては、まず電気炉中で淨紙を700°Cで灰化し、残渣を塩酸、硝酸および昇化水素酸で処理した後、溶存トリウムと同様に単離、精製した。

1961年に採取した試料は、現地で淨過した後、陰イオン交換を行ない、0.5M 蔞酸で溶離したものである。これらの蔞酸溶液は陰イオン交換樹脂(Dowex 1x8, 50~100 mesh, oxalate form)に通し、8M塩酸でトリウムを溶離した。硝酸-メチルアルコール混合溶媒系で再び陰イオン交換を行ない、トリウムを精製した。

## 測定

精製したトリウムは、塩酸-エタノール溶媒にとかし、150mA, 15V, 1時間で白金板(直径3cm)上に電着し、α線の測定を行なった。α線の波高分析には、Tracer Lab.製のFlash Screen Guide付き電離室を検出器とした。RCM製256チャンネル、多重波高分析器を用いた。検出器の効率率は36.9%であった。

トリウムの化学的収率は $^{234}\text{Th}$ をトレーサーとして用い決定した。収率は平均48.3%、範囲は8.3%~72.8%であった。

## 結果及び考察

トリウム同位体( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ )の含量としては、加重平均として、それぞれ $2.6 \times 10^{-8}$  g/l,  $2.2 \times 10^{-10}$  g/l,  $3.1 \times 10^{-17}$  g/lが得られた。利根川の場合、懸濁物中のトリウム含量は1L当たり溶存トリウムの2倍であり、河川によって海洋に運ばれるトリウムは、その半分以上が懸濁物として運ばれることを示している。

$^{230}\text{Th}$ と $^{232}\text{Th}$ の放射能比は平均 $1.4 \pm 0.37$ となった。この値は、日本の地表物質中のウランとトリウムの含量から予想される値とほぼ一致する。

$^{228}\text{Th}$ と $^{232}\text{Th}$ の放射能比は、平均 $1.2 \pm 1.1$ で、 $^{228}\text{Th}$ が $^{232}\text{Th}$ に比べ大過剰になっている。 $^{232}\text{Th}$ の壊変により岩石や土壌中に生じた $^{228}\text{Ra}$ が選択的に溶出され、その結果河川水中の $^{228}\text{Th}$ の濃度が高くなったものと思われる。

懸濁状トリウム同位体の放射能比は、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 0.91$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 1.4$ であった(利根川)。 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ の値が溶存トリウム中の同位体比と異なるのは、懸濁物中のトリウムは岩石や土壌の組成を主に反映しているためと考えられる。

表1 河川水中の溶存トリウム

河川名	放射能比		$^{232}\text{Th}$ 含量 $\times 10^{-8} \%$
	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	
石狩川	1.0	8.5	0.87
最上川	1.2	2.65	1.2
北上川	1.9	3.7	2.7
信濃川	1.9	5.4	3.7
利根川	1.4	1.0	1.3
木曾川	1.4	7.2	2.3
淀川	0.96	7.6	4.8
吉野川	1.8	3.4	3.9
旭川	0.85	5.2	4.8
筑後川	1.1	1.5	3.1
平均	1.4	1.2	2.6

## 4. B 8

## オ三回 中共核実験にともなう放射性フォールアウトについて

気象研・東教大理\*

三宅 泰雄, 猿橋勝子, 葛城幸雄,  
○金沢照子, 杉村行勇, 内田哲男\*

オ三回中共核実験は1966年5月9日17時(日本時間)に前回と同様タクラマカン砂漠においておこなわれた。核実験の1.5乃至2日後に、気象研究所構内放射能実験室の屋上(100 m<sup>2</sup>)から1粒当り3,000~545,000 dpmの粒子35粒を採取し、陽イオンおよび陰イオン交換法により放射化学分析をおこなった。5月25日現在の分析結果を、熱中性子によるU-235の分裂に関するHunter-Ballouの核分裂後16日値と比較しオ1表に示す。

オ1表 オ三回中共核実験による落下粒子の分析結果  
(1966年5月25日現在)

核種	分析値	Hunter-Ballou
Np-239	0.5 %	-
U-237	0.9	-
Mo-99, Te-132, Ru-103, 106	5.1	11.2 %
Zr-95, Nb-95	14.8	8.4
Sr-89, 90, Ba-140	6.1	21.2
希土類元素	72.6	59.3

落下粒子における核種の分離については、新潟大学の小山氏、大阪府立放射線中央研究所の真室氏らにより報告されているが、この分析結果によれば、希土類元素、Zr-95-Nb-95は濃縮され全体の87%とされている。Sr-89/Ba-140の比は0.12で、Hunter-Ballouの与えたSr-89/Ba-140比の0.35(16日値)より小さい。

前2回の核実験にくらべてU-237の含量には大きな差がないが、今回のものはNp-239の含量が低いことが特徴である。中共のオ1回からオ3回までの核実験によるU-237とNp-239の含量とU-237/Np-239の比を、爆発後5日と7日の値に直して比較するとオ2表のようになる。

オ2表 中共核実験による放射性フォールアウトのU-237とNp-239の含量

中共核実験	オ1回		オ2回	
	5日	7日	5日	7日
爆発後日数	5日	7日	5日	7日
分析試料	落下塵	雨水	粒子	
U-237 (%)	2.5	1.0	0.6	0.8
Np-239 (%)	64.0	31.2	2.8	2.5
U-237/Np-239	0.04	0.03	0.2	0.3

Np-239は低速中性子ででき、U-237は高速中性子でできる。NpとUとがその化学的な性質の類似から同じような割合で落下粒子に集まるとすれば、U/Npの大きいほど爆発時の中性子のエネルギーが大きいことをしめす。

東京の降水については、核実験の影響は1.5日後の5月11日早朝の雨にあらわれた。降水毎にSr-89, Sr-90 およびBa-140の測定をおこなった。降水中のBa-140/Sr-89比の変化の曲線は、U-235の熱中性子による核分裂に対しHunter-Ballouの与えたBa-140/Sr-89の比の減衰曲線とよく一致しており、この核実験がU-235の核分裂によるものであることをしめしている。

降水中のSr-89/Sr-90の比については、5月11日に最初に到達した際のSr-89/Sr-90比は3.1で比較的小さく、むしろ5月25日～6月1日に2回目到達したとき最高値(10.1)に達した。500ミリバールにおける流跡線をしらべ、放射性ちりがこの高度を偏西風で運ばれたことをたしかめた。地球を一周したときの移動の平均の速度は25m/secであった。更に6月20日頃に3回目到達し、この時のSr-89/Sr-90比は8.9であった。

## 4 B 9 亜鉛アマルガム還元による $^{59}\text{Fe}(\text{II})$ の生成機構

静岡大放射化研 ○ 神原富尚, 長谷川因彦, 齋藤佳子, 杉山美和子

### 1) 目的

酸性溶液中で3価の放射性鉄( $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ )を亜鉛アマルガムとふつて $^{59}\text{Fe}(\text{II})$ に還元調製する際にその溶液の酸性度および担体濃度の影響についていままで報告してきた。

今回は, $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ の還元時における光および塩素イオン濃度の影響について検討し、あわせて $^{59}\text{Fe}(\text{II})$ の生成機構について若干の考察を行った。

### 2) 方法

2.1 試料: 用いた放射性鉄はUnion Carbide Coporation 製のもので、仕様書によると放射能濃度 $2.1\text{mci/ml}$ , 比放射能 $848\text{mci/g}$ のものである。この原試料を $6\text{N HCl}$ に溶かし、エチルエーテル抽出法により精製した。 $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ は $0.1\text{N HCl}$ 溶液として保存して用いた。

2.2 試薬: 使用した試薬はすべて特級品を、水は3回精製水を用いた。亜鉛アマルガムは常法により調製した。

2.3  $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ の還元法: 無色および褐色の小林-中園式還元器中で $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ 溶液の一定量( $\text{HCl}$ 溶液)を亜鉛アマルガム( $50\text{g}$ )と5分間ふつたのち、試料溶液をアマルガムと分離した。

2.4  $^{59}\text{Fe}(\text{II})$ と $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ の分離: アマルガム処理した試料溶液は、 $\text{pH}$  5の緩衝溶液(酢酸-酢酸ナトリウム)に添加して $\text{Fe}(\text{III})$ を錯化したのち、 $\text{Fe}(\text{III})$ の担体少量を添加しアンモニア水で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿として遠心分離した。沈殿は $0.1\text{N HCl}$ に溶解後、線用シンチレーション計数器で計数した。上澄液についても同様に計数を行った。

### 3) 結果

3.1 還元収率と塩酸濃度との関係: 一定量の放射性鉄( $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ )に担体 $\text{Fe}(\text{III})$ を加えその濃度を $100\text{mg/ml}$ とした試料につき、その塩酸濃度を変えてアマルガム還元した。その結果はFig. 1に示す通りである。

3.2 塩化リチウム添加の影響: アマルガム還元時の塩酸濃度を $0.1\text{N}$ 酸性とし、種々の濃度の塩化リチウムを添加したときの収率の変化をしらべた。その結果はFig. 2に示す通りである。また同様に塩酸濃度が $0.5\text{N HCl}$ の場合の結果をFig. 3に示す。

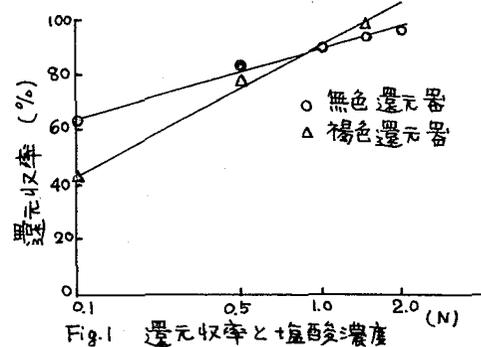


Fig. 1 還元収率と塩酸濃度

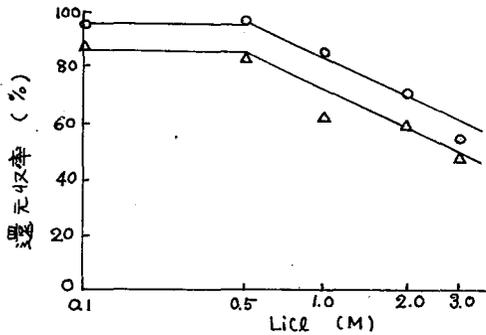


Fig. 2 塩化リチウム添加の影響  
(0.1N HCl 溶液)

○, △ は Fig. 1 と同様

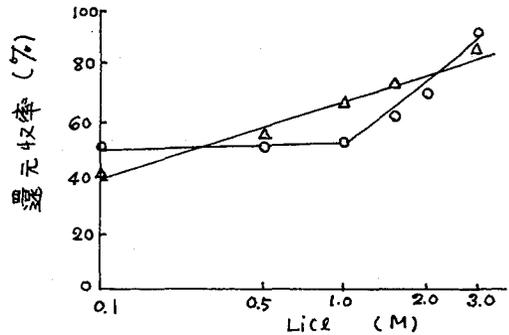


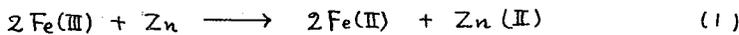
Fig. 3 塩化リチウム添加の影響  
(0.5N HCl 溶液)

3.3 光の影響: 3.1 および 3.2 の場合, 無着色および褐色還元器を使用した時に, Figs. 1, 2, 3 から光の影響が無視できないことがわかった。

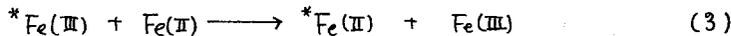
#### 4) 考察

上記の結果から, おおむね  $^{59}\text{Fe(II)}$  の収率 (Y) と塩酸濃度あるいは塩素イオン濃度の対数 ( $\log C_{\text{HCl}}$  または  $\log C_{\text{Cl}^-}$ ) との関係は直線関係を示すことがわかった。これは3価の鉄の化学形 ( $\text{Fe(OH)}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeCl}^{2+}$ ) の酸化還元電位 (E) の変化が  $E \sim \log C_{\text{Fe(III)}}$  の関係と相似を示すことから妥当であると推定し得た。

$\text{Fe(III)}$  がアマルガム還元される機構として, 亜鉛と直接,



とされている。また生成した  $\text{Fe(II)}$  が  $^{59}\text{Fe(III)}$  と電子授受の交換反応が同時に起り得る。すなわち,



これらの事実を, 塩素イオンの添加による収率の変化および光の影響から (3) の反応が収率に対して無視出来ないと考えられた。

講演題目および要旨は、すべて原文のとおり印刷いたしました。