講　演　発　表

第３日　10月23日(日)

第３日　10月23日(日)

Ｂ会場　環境放射能　　３Ｂ０１～３Ｂ１０

Ｃ会場　溶存状態・化学分離　３Ｃ０１～３Ｃ０９

3B01

^{137}Cs のススキによるとりこみ

（青学大理工）○斎藤裕子・村田仁・平井美江・高瀬潤子
平尾良光・木村幹

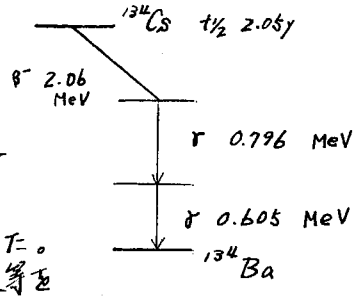
序論）植物による土壌からの各種元素のとりこみについては、過去にさまざまの研究がなされているが、本研究では全く自然のままの状態において、^{137}Cs 及びセシウムの土壌から植物へのとりこみを調べた。そして植物表面への ^{137}Cs の沈着ということと合わせて検討する。

植物試料としてはススキを用いた。これはススキが日本中どこにでも見られる植物であり、採集が比較的容易であるので他の地方の試料との比較検討が簡単なためである。また、ススキは、地上の部分が春に芽を出し秋には枯れてしまうという生育状況と地下茎は数年にわたり存在するということもススキを試料として選んだ理由である。

試料の処理・実験方法）ススキとそれが生育している周辺の土壌は、東京三鷹と伊豆大島三原山で採集し試料とした。

i）ススキは表面の土壌やほこりを純水でよく洗い流した後、風乾した。葉、茎、穂などの地上に出ている部分と根（地下茎を含む）とに分け、1～2 cm 片に細断し、直射日光を避けて風乾した。風乾試料は鉄製容器で炭化した後、電気炉で約 420°C で灰化して灰化試料とした。灰化試料は、そのまま容器に入れて井戸型 NaI(Tl) シンチレーション検出器付パルス波高分析器を用いて γ 線を測定して、^{137}Cs を定量した。

セシウムの安定同位体の定量は、灰化試料の一部を取り、立教大学原子力研究所原子炉、トリガ(II)型で中性子照射を行い、右図の様な $^{133}Cs(n,\gamma)^{134}Cs \xrightarrow{\beta^-,\gamma} {}^{134}Ba$ を利用し、0.605 MeV の γ 線を測定することにより行った。この測定には、Ge 半導体検出器付パルス波高分析器を用いた。



ii）土壌も直射日光を避けて風乾した。植物根等を取り除きじゅう分風乾した後、孔径 2 mm のふるいを用いてふるい分け、これを風乾細土とした。風乾細土はそのまま容器に入れてススキと同様に ^{137}Cs を測定、定量した。ただし一部の試料（^{137}Cs の値の低いもの）については、図1に示すような方法で分離・精製を行った後 ^{137}Cs を測定、定量した。

セシウムの安定同位体の定量は、図2の様に分離・精製して行った。照射・測定はススキの場合と同じである。

結果）結果の一例を表に示す。

さいとう ゆうこ・むらた ひとし・ひらい よしえ・たかせ じゅんこ・
ひらお よしみつ・きむら かん

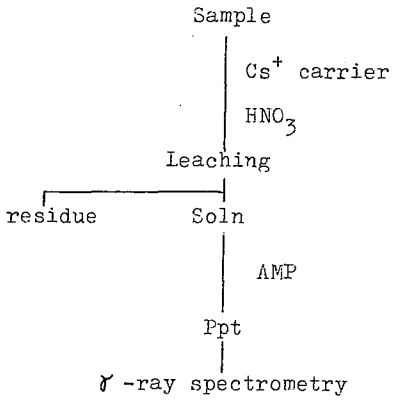


図 1

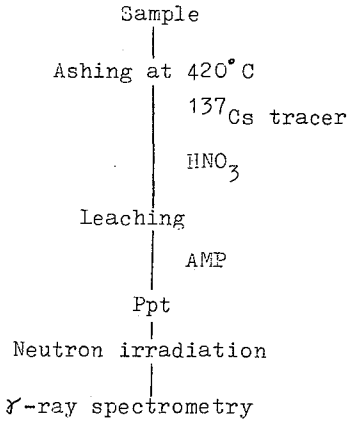


図 2

表

			^{137}Cs pCi / Kg air-dry	Cs μg / Kg air-dry
大島	伊豆 1	ススキ(地上部)	4090±20	380± 20
		土壌	820±10	130± 10
	6月 2	ススキ(地上部)	2310±20	230± 10
		土壌	680±10	230± 10
三鷹	東京 7月	ススキ(地上部)	18± 6	52± 4
		土壌	55±53	3600±100

3B02　　植物試料に含まれる放射性系列核種の放射非平衡（第2報）

（東大理）　°小橋浅哉　富永健

地球化学的試料について放射性系列核種を定量すれば，その放射平衡・非平衡等から，試料の年代や元素の動き等について情報を得ることができる。筆者らは，前報[1]において，ラジウム集積植物であるウラジロの一年葉及び二年葉について，放射性系列核種を定量し，$^{228}Th/^{228}Ra$放射能比から，葉にラジウムが取り込まれてから測定の日に至るまでの平均時間を推定した。一般に植物は放射性系列核種のうちラジウム同位体を取り込むと言われており，また，トリウムは植物にほとんど取り込まれないことが知られているので，$^{228}Th/^{228}Ra$比法による年代測定が，幅広く種々の植物試料に適用できる可能性がある。本報では，いくつかの植物食品を対象にして$^{228}Th/^{228}Ra$比法による年代測定の可能性について検討する。本報で特に検討したのは，1）一般に植物中の放射性系列核種の含有量は少ないが，γ線スペクトロメトリーを用いて研究が可能であるかどうかという点及び2）$^{228}Th/^{228}Ra$比法による年代測定が可能であるためには，植物に取り込まれる^{232}Th及び^{228}Thの量が^{228}Raの量に比べ無視できなければならないが，実際そのようになっているかどうかという点についてである。

《実験》 実験に供した植物食品は，ブラジルナッツ，ごま（黒ごま），茶（番茶），大豆（黄色種）及び干しぶどう（米国産）である。ブラジルナッツは高濃度のラジウムを含むことで知られている。(1)放射性系列核種の定量　ごま，茶及び干しぶどうは500g，大豆は1kgを450°Cで20～24時間かけて灰化した。得られた灰をプラスチック製容器に密封した。ブラジルナッツについては，15gを刻んで細かくした上でプラスチック製容器に密封した。このようにして調製した測定試料について，約1箇月放置した後，60cc Ge(Li)γ線スペクトロメーターで2～3日γ線スペクトルの測定を行った。^{226}Raと^{228}Raは，それらの核種と放射平衡にある子孫の核種からのγ線の強度から定量した。^{228}Thの放射能は，実測される^{208}Tlの放射能を分岐比（^{212}Biがα壊変して^{208}Tlを生成する分岐比）で除した値にほぼ等しいが，両者の差は，^{232}Th及び^{228}Raの量に依存し，無視できない場合も想定されたので，^{228}Thの濃度のかわりに^{208}Tlの濃度／分岐比を結果に示すこととした。(2)放射化分析によるバリウムとトリウムの定量　a）非破壊分析　灰試料100mgをポリエチレン袋に密封し，立教大学TRIGA-II型原子炉F.リング（$1\times10^{12}n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$）で24時間中性子照射した。約1箇月冷却後，γ線スペクトルを測定し，^{131}Baからの496keVγ線及び^{233}Paからの312keVγ線を分析線として比較法によりバリウムとトリウムを定量した。b）化学操作を加えた分析　非破壊分析では，トリウムの分析値の誤差が大きかったので，化学分離を行った上でトリウムの分析を行った。非破壊分析終了後，灰試料を水酸化ニオブの入ったビーカー中で（1:1）塩酸で加熱分解した後，ニオブを定量的に沈殿させ[2]，^{233}Paを水酸化ニオブに共沈させた。ニオブ沈殿を遠心分離により集め，γ線スペクトルを測定し，^{233}Paからのγ線の強度からトリウムを分析した。

こばし あさや　　とみなが たけし

《結果と考察》分析結果を表1と表2に示す。表1に示されているようにブラジルナッツ，ごま及び茶試料については放射性系列核種が検出されたが，大豆及び干しぶどう試料については検出されなかった。当然予想されることではあるが，ラジウム同位体の含有量とバリウムの含有量の間に相関関係が見られる。

放射化分析で得られたトリウムの濃度から^{232}Thの放射能濃度（dpm/g）が計算できる（1 ppmは0.244 dpm/gに相当する）。ブラジルナッツ，ごま及び茶試料については，^{232}Thの放射能濃度は，^{228}Raの放射能濃度の1％以下であることがわかる。これらの植物試料に外部から取り込まれた（あるいは混入した）^{228}Thの放射能は，^{228}Thが^{232}Thと同じ系列の同位体であることを考えると，^{232}Thの放射能と大差ないと推定される。したがって，これらの植物試料に外部から取り込まれた^{232}Th及び^{228}Thの放射能は，^{228}Raの放射能に比べ無視でき，試料中に含まれる^{228}Th（$T_{1/2}$=1.91 y）のほとんどは，^{228}Ra（$T_{1/2}$=5.75 y）から放射性壊変により生成したものであると判断される。^{228}Ra及び^{208}Tlの濃度から^{228}Thの濃度を計算し，t=0で^{228}Raが全量存在したとして，測定時における^{228}Th/^{228}Ra放射能比を与える時間t（^{228}Th/^{228}Ra年代）を計算すると表3のようになる。次の条件が満たされる場合，^{228}Th/^{228}Ra年代は，試料となった植物（またはその部分）に^{228}Raが取り込まれてから測定の時に至るまでの平均的な時間である。条件1)試料となった植物（またはその部分）には生育期間中^{228}Raが取り込まれるが，生育期間中^{228}Raの損失はなく，また，生育期間を終えてからは^{228}Raについて閉系となる。条件2)試料となった植物（またはその部分）は，^{232}Th，^{228}Th，^{228}Acについて閉系となっている。これらの条件が満たされるか否かについては，今後研究する必要があるが，葉に取り込まれたアルカリ土類元素は不動であるとされていること等上記条件の成立に有利な根拠を挙げることができる。

表1　植物食品中の放射性系列核種の濃度

試料	放射性系列核種の濃度（dpm/g 乾重量）		
	^{226}Ra	^{228}Ra	^{208}Tl/分岐比
ブラジルナッツ	2.23±0.20	2.49±0.31	0.78±0.22
ごま	0.220±0.010	0.404±0.020	0.219±0.012
茶	0.079±0.008	0.109±0.016	0.081±0.009
大豆	<0.020	<0.057	<0.021
干しぶどう	<0.022	<0.048	<0.026

注）検出されなかった核種については検出限界（標準偏差の3倍）を示す

表2　植物食品中のバリウム及びトリウムの放射化分析

試料	元素の濃度（乾燥物中 ppm）		
	Ba	Th（非破壊分析）	Th（化学操作を加えた分析）
ブラジルナッツ	4370±30	0.009±0.015	<0.007
ごま	62.9±1.1	0.014±0.004	0.0106±0.0017
茶	18.2±0.8	0.0022±0.0016	0.0034±0.0006
大豆	3.3±1.1	0.0014±0.0031	0.0012±0.0006
干しぶどう	0.85±0.17	0.0033±0.0007	0.0018±0.0003

表3　植物食品の^{228}Th/^{228}Ra年代

試料	^{228}Th/^{228}Ra年代（日）	測定年月日	備考
ブラジルナッツ	360±125	1983年3月10日	輸入年月日 1982年9月18日
ごま	681±64	1983年3月17日	製造年月日 1982年10月15日
茶	1038^{+308}_{-255}	1983年4月28日	

1) 小橋浅哉，富永健，第20回理工学における同位元素研究発表会（1983）東京
2) JIS G 1231

3B03

りん酸肥料中のU，Th，KとU系列核種の放射非平衡

(金沢大理・LLRL)　小村　和久・柳沢　美樹男・阪上　正信

燐鉱石を原料とて製造される燐酸肥料にはかなり多量のUが含まれていることが知られており、その製造・保管・使用に伴う放射線被曝の観点からU系列核種の放射平衡の状態について関心が持たれている。本研究では、フロリダ産（米）およびコラ産（ソ）の燐鉱石と、市販の7種の燐酸肥料中のU，Th，K含有量とU系列核種の放射平衡の状態を測定し、非平衡の度合と製法との関連や放射線被曝等について検討した。

【試料】

燐酸肥料の原料である燐鉱石は肥料会社から提供された粉末試料である。また、燐酸肥料は1979年に農協から購入した市販のもので、いわゆる燐酸肥料と複合肥料とに大別される。測定した試料は次の7種である。

燐酸肥料―――熔成燐肥、過燐酸石灰、苦土重焼燐

複合肥料―――複合12-16-14，複合14-14-14，複合16-10-10，稲10号(10-10-10)

苦土重焼燐(サハラ鉱)、稲号10号(不明)以外の肥料は、フロリダ産の燐鉱石を原料としている。

【測定法】

KおよびU、Th系列の主要な核種の多くは非破壊γ線測定によって定量が可能であるが、^{234}Uはγ線測定では定量できず、またγ線放出率の低い^{230}Thの定量精度は十分でないのため、これらの核種については化学分離・α線測定によった。　U含有量が高い試料では粉砕した試料10gをNaCl粉末10gと良く混合して油圧器により 50 mmφのγ線測定線源を作成し、U含有量の低い試料では20-150gを用いてγ線測定用の線源を作成した。

燐酸肥料中のU系列核種の放射能はかなり高いので、γ線測定は主としてGe-LEPSを用いて行った。^{234}Thからの63keVγ線で^{238}Uを、67keVγ線で^{230}Thを、186keVγ線で^{226}Raを、46.5keVγ線で^{210}Pbを定量した。なお、186keVγ線は^{235}Uの寄与があるが、186keVと63keVγ線の強度比を利用することにより、その寄与を弁別して^{226}Raを定量した。

α線測定には通常1-数gの良く均一化した試料を用い、^{232}U(+^{228}Th)をトレーサーとして加え、水酸化鉄による共沈捕集、塩酸系の陰イオン及び陽イオン交換、溶媒抽出等を組合わせてU及びThの化学分離・精製を行った。これをステンレス板上に電着してαスペクトロメトリーにより^{238}U,^{234}U,^{230}Thを定量した。

【測定結果】

表1にU，Th，Kの含有量を、表2に^{238}Uに対するU系列諸核種の放射能比の測定結果を示す。

〔U含有量〕 堆積型の燐鉱床のプロリダ鉱のU含有量117ppmと高く、これを原料とする燐酸肥料にには40-106ppmのUが含まれている。また他の2肥料にも70ppmのUが含まれており市販の燐酸肥料中のU含有量はかなり高いといえる。これに対し、Apatite型の燐鉱床であるコラ産の燐鉱石には3.2ppmしかUが含まれておらず対照的である。

〔Th含有量〕 Th含有量はUに比べて概して低い。コラ産の燐鉱石とサハラ鉱を原料とする苦土重焼燐が19及び15ppmと比較的高いが、フロリダ鉱では5.9ppm、これを原料とする燐酸肥料中のTh含有量は0.7-2ppmと低い。

〔K含有量〕 K含有量はKを添加して製品とした複合肥料を除くと、いずれも0.3%(K O)以下である。稲10号が表示値10%より著しく低く5.9%であった他は表示値14%と一致する値が得られた。

〔U系列核種の放射平衡の状態〕

表2から明らかなように、生成年代が十分古い燐鉱石ではほぼ放射平衡が成立しているが、燐酸肥料では製造過程の違いを反影してかなり平衡状態からの乱れが生じている。試料数はわずかであるが、放射平衡の状態は大きく3つに分類できるように見える。

第1の型はほぼ放射平衡のあるもので過燐酸石灰、複合16-10-14及び熔成燐肥がこれに属する。熔成燐肥で^{210}Pbが低いのは溶融処理のさいに揮発したためと考えられる。

第2の型はUとTh同位体の間はほぼ平衡にあるが、^{226}Raと^{210}Pbがかなり平衡量より少いものである。苦土重焼燐と稲10号がこれに分類され、後者はその極端な場合と言える

こむら　かずひさ・やなぎさわ　みきお・さかのうえ　まさのぶ

第３の型は^{230}Th以下の核種が平衡量に比べて少なく一般に ^{238}U>^{230}Th>^{210}Pb>^{226}Raで表されるもので、複合肥料14-14-14と12-16-14がこれに属する。

第２と第３の型で^{226}Raと^{210}Pbが著しく少いのは石膏を分離する過程でCaと化学的性質の類似しているRaとPbの同位体が除去されたものと考えられる。^{230}Thが少くなる理由も同様であろう。

複合肥料12-16-14及び16-10-10の ^{234}U/^{238}U比は、燐鉱床の生成年代から予想される平衡値(1.0)よりかなり高い1.18と1.13である理由については説明し難いが、燐鉱床へのUの蓄積が現在もなお、或いは少くとも数十万年以前まで継続していたことを示すものかかも知れない。

表１．　燐鉱石及び燐酸肥料中のU,Th,K含有量

試料	P_2O_5 (%)	U (ppm)	Th (ppm)	K (K_2O %)
[燐鉱石]				
フロリダ燐鉱石		117 ± 2	5.9 ± .4	0.19 ± .02
コラ燐鉱石		3.2 ± .4	19.1 ± .6	0.20 ± .01
[燐酸肥料]				
熔成燐肥	20	106 ± 2	1.2 ± .2	0.13 ± .01
過燐酸石灰	17.5	74 ± 2	2.0 ± .5	0.30 ± .03
苦土重焼燐	35	69 ± 2	15.3 ± .6	< .005
[複合肥料(N-P_2O_5-K_2O %)]				
複合12-16-14	16	54 ± 1	0.7 ± .3	14.0 ± .3
複合14-14-14	14	45 ± 1	1.1 ± .3	14.4 ± .3
複合16-10-10	10	39 ± 1	1.7 ± .3	13.9 ± .3
稲10号(10-10-10)	10	72 ± 2	0.9 ± .3	5.8 ± .2

表２．　燐鉱石及び燐酸肥料中のU系列核種の放射平衡の状態

試料	放射能比 (Activity Ratio) ^{234}U/^{238}U	^{230}Th/^{238}U	^{226}Ra/^{238}U	^{210}Pb/^{238}U
[燐鉱石]				
フロリダ燐鉱石	----	0.99 ± .05	1.05 ± .03	1.03 ± .03
コラ燐鉱石	----	----	0.92 ± .17	0.96 ± .18
[燐酸肥料]				
熔成燐肥	1.02 ± .02	1.03 ± .05	0.92 ± .04	0.68 ± .03
過燐酸石灰	1.03 ± .02	1.00 ± .04	1.06 ± .04	1.08 ± .04
苦土重焼燐	1.00 ± .02	0.97 ± .04	0.55 ± .02	0.69 ± .03
[複合肥料(N-P_2O_5-K_2O %)]				
複合12-16-14	1.18 ± .02	0.45 ± .02	0.07 ± .01	0.14 ± .01
複合14-14-14	1.05 ± .02	0.37 ± .02	0.03 ± .01	0.12 ± .01
複合16-10-10	1.13 ± .04	1.01 ± .03	0.97 ± .04	0.98 ± .03
稲10号(10-10-10)	1.03 ± .02	1.03 ± .04	0.04 ± .01	0.19 ± .01

3B04　　佐賀県北山ダム湖底土柱状試料中のフォールアウト核種の分布

（九大RIセンター，九大理*）○杉原真司　大崎　進　百島則幸*
（鹿児島県環境センター**）　高島良正*　今村博香**

佐賀県北山ダムにおいて，1980年9月9日採取した数本の湖底土柱状試料について，^{210}Pb，^{137}Cs等の放射性核種を測定し，その深度分布により堆積速度，堆積の状況及びこれらの核種の挙動を考察する。

〔試料〕

試料は，佐賀県北山ダム（昭和32年完成）において船上から重力式コアサンプラーを用いて柱状試料（35mmφ）を採取した。各コアは2cm間隔に切断し，風乾した後乳鉢でおだやかに砕き測定試料とした。

〔測定〕

試料を100mlのポリエチレン容器及び38mmφ×26mmのプラスチック容器に入れ，それぞれGe(Li)検出器，高純度Ge－LEPSによるγ線スペクトロメトリーで測定した。得られたスペクトルを解析し，Ge(Li)より^{137}Cs，^{226}Ra，LEPSより^{210}Pbの含有量を求めた。又表面積は，各試料の1gをとり定圧定温ガス吸着容量測定法により測定した。

〔結果及び考察〕

図1，図2にCore 1，Core 2の得られた^{210}Pb，^{137}Csの含有量及び表面積を示した。^{210}Pbの値は，親核種^{226}Raによる寄与をさしひいたunsupported Pbの値である。

（Core 1）核実験による^{137}Csの降下が1963年頃に最大ピークを持つとすると(b)図から堆積速度0.39cm/yが求まる。ここで北山ダムの完成からの期間をこれより計算すると深度9cm以深の部分はダムが完成する以前の陸上部であると言える。又それと同じ深度より表面積の変化がなくなっていることからもこのことが考えられる。^{210}Pbの分布に関しても上のことを考えると，深度9cm前後での不連続性，深度10cm～15cmの混合等による均一層及びそれより以深のゆるやかな堆積が考えられる。深度0cm～10cmの分布に関しては，深度11cmの値を基準にして表面積で補正してみると(a)図の白丸で見られるようになりこれより堆積速度を求めると0.38cm/yとなり^{137}Csより求めた値とほぼ等しくなる。

（Core 2）Core 1と同様に^{137}Csの分布は深度11cmの所に最大ピークを持つ。これより堆積速度を求めると0.61cm/yとなる。しかし，^{210}Pbの分布と表面積の結果において深度4cm～8cmにかけて低い値が出ており，^{137}Csの最大ピークがCore 1に比べて4cm程度深部に移動していることを考えると，この期間において土砂等の流入による堆積速度の変化があったと考えられる。各サンプルの粒度を見てみると深度4cm～8cmにかけて他の深さに対して大きい粒（表面積が小さい）が見られた。^{210}Pbの値を深度11cmの値を基準にして表面積で補正したのが白丸であるがこれも指数関数的に減少しない。このようなCoreに対しては堆積速度の変化を考慮に入れて，更に小さく分割しての分析が必要である。このように，^{210}Pb法と^{137}Cs法の組み合わせ及び表面積による補正が深度分布の解釈に有用であることがわかった。

すぎはらしんじ，おおさきすすむ，ももしまのりゆき，たかしまよしまさ，いまむらひろか

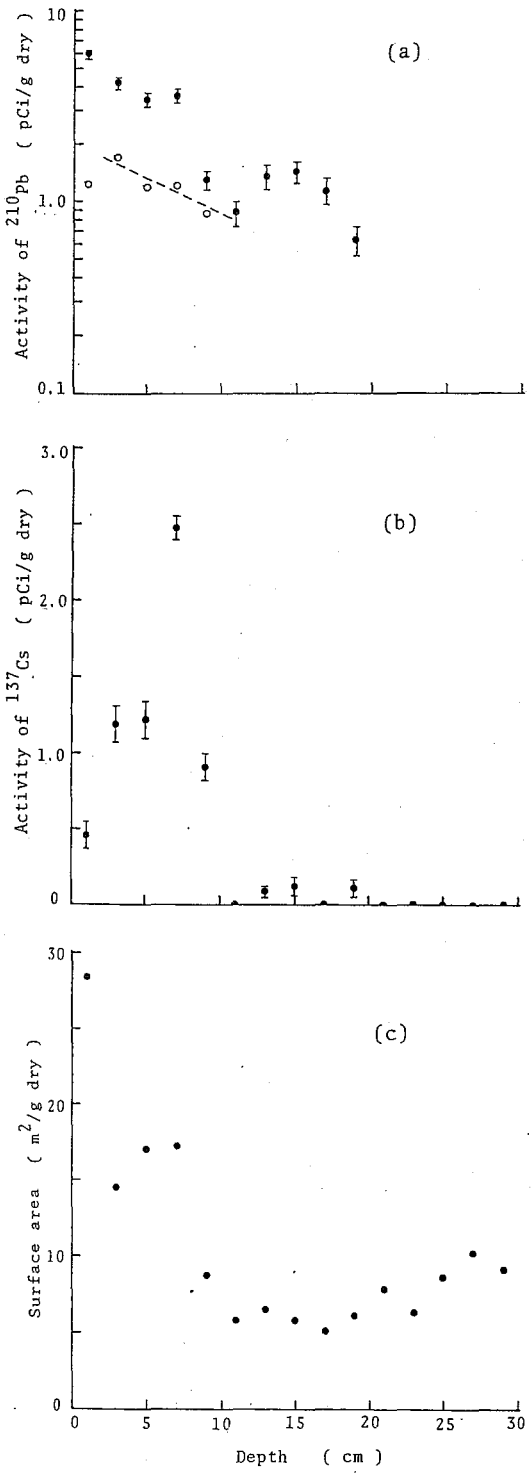


Fig. 1 Core 1

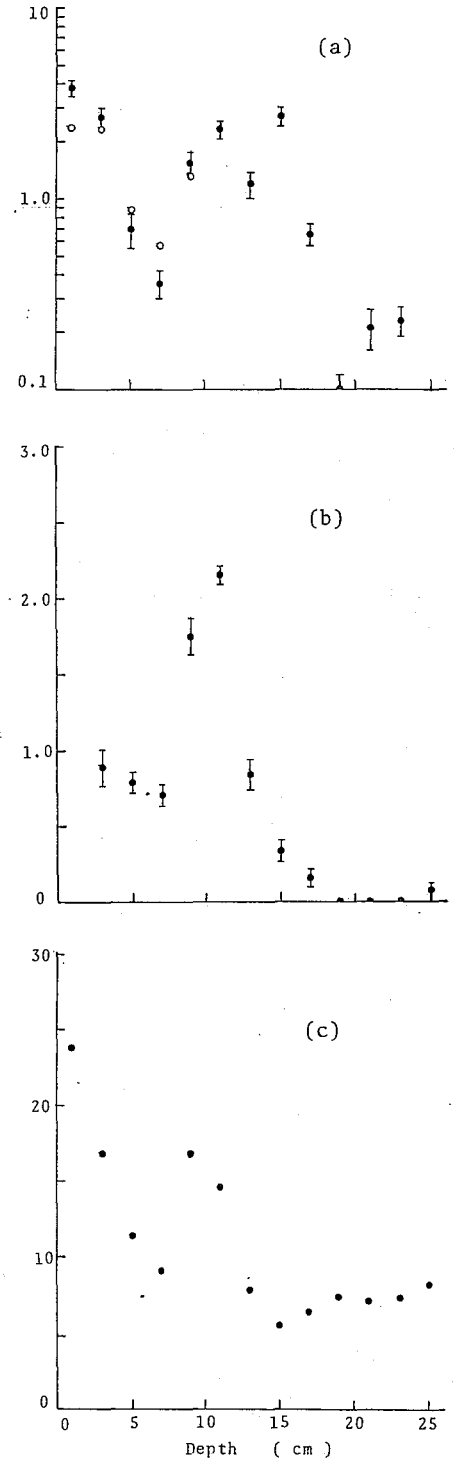


Fig. 2 Core 2

3B05　　堆積物における天然放射性核種の分布と古環境について

（阪府放中研）°恵　和子，岡　眉，（神戸大理）　安川克己
（金沢大 LLRL）　阪上正信

I. はじめに　湖底，海底堆積物における天然放射性核種の分布を把握することは，地球化学的に，また，環境の放射能汚染を監視するうえにも基礎的に重要な事項である。昨年にひき続き，余呉湖，大阪湾，水島湾における柱状堆積物試料について，^{238}U，^{210}Pb，^{228}Ra，^{40}K の濃度分布を測定し，灼熱減量，鉱物組成などとの関係を調べ，堆積物における天然放射性核種の分布を支配する要因について検討し，これら分布に基き古環境を類推し，若干の知見を得たので報告する。

II. 方法　余呉湖，大阪湾（角和田沖又，南港），水島湾において柱状堆積物をそれぞれ採取し，各柱状試料から厚さ数cmの堆積物を切り取り測定用試料とした。^{238}U（^{234}Th），^{210}Pb，^{228}Ra（^{228}Ac），^{40}K の含有量は Ge(Li) 検出器を用いて線スペクトル分析により，長石，石英，雲母，方解石の含有率はX線回折法により回転試料台を用いて求めた。また，灼熱減量を測定して有機物含有量の指標とした。

III. 結果および考察　余呉湖：余呉湖が琵琶湖から分離独立したのちは，山地斜面や水田からの極めて短小な川が流入するのみである。また，この湖は湖沼の水温標式上からは成層期，　を年1回有する熱帯湖型と成層期，循環期を2回有する温帯湖型の境界線上に位置している。湖の中心において採取した約10 m の柱状堆積物から5.3 cm厚さの堆積物18個を採取した。この柱状堆積物の深さ560 cm の位置にアカホヤ火山灰層が，また，深さ854 cm の位置に沖火山灰層が確められている。火山灰層以外の各試料における鉱物組成は，石英，長石，雲母，カオリナイトなどであり，深度による含有鉱物種の明らかな相異は認められなかった。第1，2図に示すとおり，^{40}K の含有量は深度により10～24 pCi/g 変化し，灼熱減量と−8.2，長石，石英の含有率と0.87，0.72の相関が認められた。また，^{40}K，^{238}U，^{210}Pb，^{228}Raの含有量の間にはそれぞれ正の相関が認められた。よって，これら4つの天然放射性核種は鉱物に主として含まれていると考えられた。灼熱減量が10～20％まで大きく変化するのは湖水の循環期が年に1回の場合と2回の場合があるため，2回の場合はより多くの有機物などの浮遊物が湖底に運搬されると推察できる。第3図に示すとおり長石と石英の含有率の比は2試料を除いて，灼熱減量が多い場合に小さく −0.91 の相関が認められた。

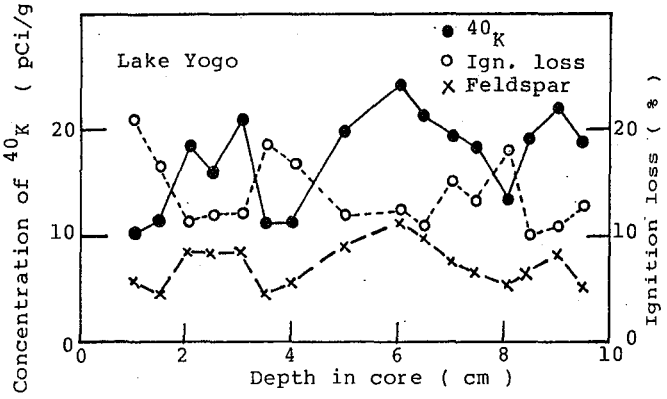


Fig. 1

めぐみ　かずこ，　おか　たかし，　やすかわ　かつみ，　さかのうえ　まさのぶ

有機物の含有量が高い年2回の循環期を示す時期に，長石に比し石英の含有量の高い粒子，すなわち粒径の小さい土壌粒子がより多く湖底に運搬されると考えられる。アカホヤおよび浮火山灰層から平均 0.089 cm/y，0.098cm/y の堆積速度が求められるが，実際は，循環期が1回の場合と2回の場合で堆積速度に大きな差があり，余呉湖堆積物における放射性核種の濃度の分布に2倍程度の差をもたらしたと考えられる。

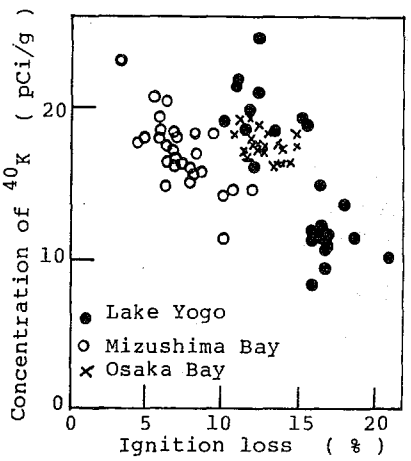


Fig. 2

大阪湾：　岸和田沖で6mの柱状試料を採取し，これから5.4cm厚さの堆積物24個を切りとり測定試料とした。^{14}C に基づく測定によって柱状試料の 57.5cm の深さが 6,240±90 y B.P. に相当することが確められており，これより堆積速度は 0.092cm/y と求められる。第2図に示すとおり ^{40}K の濃度と灼熱減量の変化は少なく，これらの間に負の相関が認められる。また，灼熱減量と長石，石英の含有率の間には負の相関があった。しかし，^{238}U，^{210}Pb，^{228}Ra の含有率の間にはあきらかな相関は認められなかった。柱状試料の深さ4～6mの堆積物には高い ^{238}U の濃度がみとめられ，これは 4～6m の深さは 4000～6000 y B.P. に相当し，縄文海進の時期にあたり水温が高く方解石の含有率も高くなったためと考える。岸和田沖の他の地点で採取した試料も上記と同様の傾向を示したが ^{228}Ra と ^{210}Pb の含有量は灼熱減量と負の相関を示した。

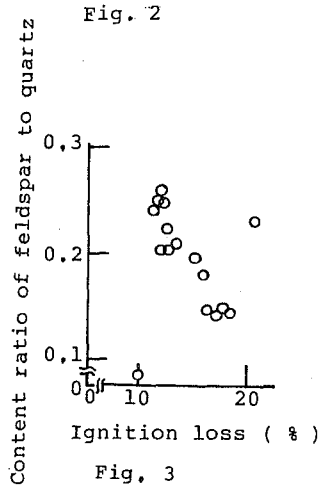


Fig. 3

水島湾：　沖あいで採取した7.5mの柱状試料から21個の堆積物試料を得た。^{14}C の測定に基いて柱状試料の深さ 260±7cm は 5430±80 y B.P. に相当することが確められており，これより堆積速度は 0.048 cm/y と求められた。第2図のとおり ^{40}K の濃度は灼熱減量との間に −0.55 の相関を示し，^{238}U の濃度も灼熱減量と負の相関を，^{210}Pb，^{228}Ra は灼熱減量と 0.6，0.69 の相関を示した。約 6000 y B.P. に相当する深さ3m付近の堆積物に ^{238}U の濃度が最も高く，これは大阪湾の場合と同様水温によると考えられた。また，1万数千年 B.P. にあたる深さ約 760cm 付近の堆積物には ^{40}K の濃度，長石，石英の含有率が最も高い値を灼熱減量が最も低い値を示し，これは最終氷河期の最大海面低下によると考えられた。

堆積速度は灼熱減量が指標として示す有機物や生物遺骸の含有量によって大きく支配されると考えられた。また，いづれの堆積環境においても堆積物における ^{40}K の濃度は含有鉱物に由来することがわかったが ^{238}U，^{210}Pb，^{228}Ra などの核種は堆積環境によって異なった特色を示し，これらの事項についても考察する。天然放射性核種の分布を調べることによって古環境を推察できることがわかった。

3B06

たばこにおける^{210}Pbと^{210}Poの定量分析

(金沢大理・LLRL)　阪上　正信・桝田　武史○

【目的】

喫煙による発癌の原因として、化学物質の他に、^{210}Po(半減期 138 日)とその親核種である^{210}Pb(半減期 22 年)からの放射能が問題となっている。 とくに気管支上皮細胞に沈着した^{210}Poは発癌を促す可能性が高いとされており、たばこ葉(生葉および製品)中のこれら核種の研究は不可欠の課題である。 これまで^{210}Pbは軟β放射体のために測定が簡便でなく、あまり測定されていない。　しかし、同時に放出される低エネルギーγ線(46.5 keV)が低エネルギーγ線検出器LEPSの進歩により、非破壊測定で定量できるようになったので、これを たばこ に適用して^{210}Pbを非破壊測定するとともに、同一試料中の^{210}Poを化学分離・α線測定により定量して両核種の量比も検討した。

【試料】

たばこの生葉試料は石川県珠洲産および愛知県岡崎産の黄色種エムシーで、これは日本専売公社より提供を受けた。それぞれ中葉・本葉の部位別に分けて測定した。市販たばこについては、日本製品8種と外国製品2種を測定した。

【測定法】

^{210}Pbについては、下記のA、B、Cの方法でγ線用の測定線源を作成し線源調製の容易さ、測定の感度等についてあらかじめ検討を行った。

A. 40gをそのままϕ= 75 ㎜のプラスチックケースに詰めたもの。　(ρ=0.2g/cm)

B. 15-20gを圧縮してϕ= 50 ㎜の円盤状にしたもの。　(ρ=1.0g/cm)

C. 100gを電気炉で灰化後、ϕ= 50 ㎜の円盤状に圧縮したもの。　(ρ=1.4g/cm)

その結果、Aでは測定効率が悪く精密測定に向かない。Cでは灰化に時間がかかる上に、^{210}Pbの損失や汚染の恐れがあり、 これらの理由から今回の測定はBの形の線源を作成して^{210}Pbの定量を行った。図1にLEPSによるγスペクトルの例を示す。

^{210}Poは純α放射体であるため、線源による自己吸収が大きく非破壊測定は不可能である。そのため図2に示す化学分離操作を行い、銀板上に電気化学的に析出させて薄くて均一なα線測定線源を作成し、αスペクトロメトリーにれよる定量を行った。　電着は90 ℃で4時間行い、最終的な化学収率は80-90%を得ることができた。なお、収率を求めるために^{209}Po(半減期 103 年, Eα= 4.88 MeV)をトレーサーとして使用した。この核種は従来より使われている^{208}Po(半減期 2.93 年, Eα=5.11 MeV)に比べ、減衰の補正が不必要で、しかもα線エネルギーが測定対象の^{210}Po(Eα= 5.30 MeV)より十分低いため図3に示すようにα線スペクトルが良く分離され微量の^{210}Poの測定に好都合である。

本法による測定の計数統計誤差は^{210}Pbで10-15%,^{210}Poで5-7%である。

【測定結果】

^{210}Pbと^{210}Poの定量値を図4に示した。図から明らかなように、両核種はほぼ放射平衡に達していることがわかる。これは、生葉・市販の製品とも、たばこ葉の収穫から測定までに2-3年経過しているためと思われる。

また、生葉では珠洲産＞岡崎産であるが、これは日本海側が太平洋側よりもフォールアウトが多いことが影響していると考えられる。さらに、中葉＞本葉、日本製品＞外国製品、葉＞葉柄などの傾向があり、土壌・肥料・栽培等についての検討が必要である。

製造年月日が異なるたばこにおいては大きな差は見られなかったが、同一生葉におけ測定値はばらつき、^{210}Poの分布が均一かどうかの問題が残されている。

公表されているタールやニコチンの含有量と^{210}Pb,^{210}Po含有量との相関は見られなかった。

さかのうえ　まさのぶ・ますた　たけし

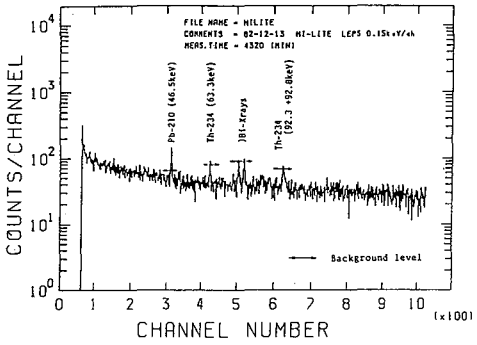


図 1. たばこ試料のGe-LEPSスペクトルの例

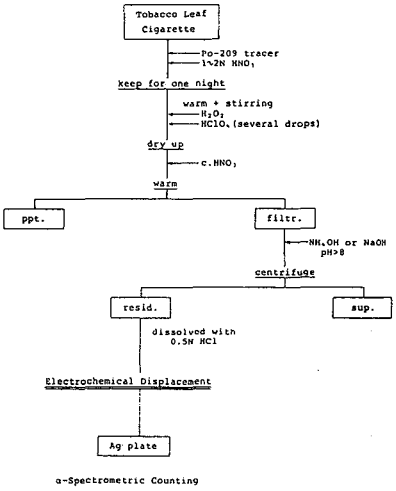


図 2. Poの化学分離スキーム

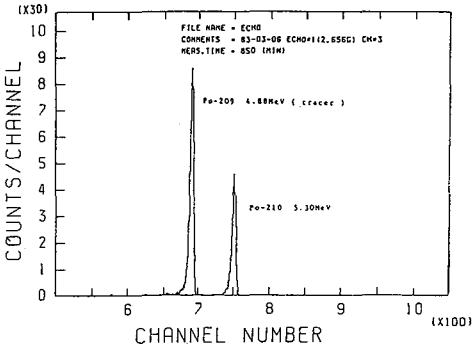


図 3. Po線源のα線スペクトルの例

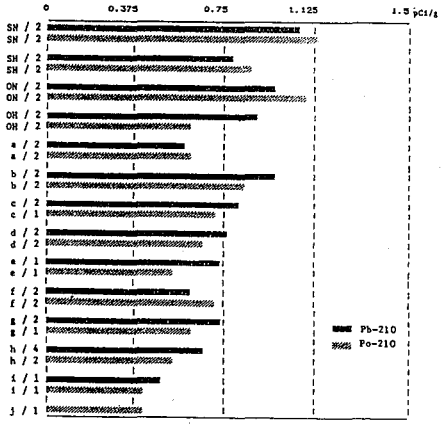


図 4. たばこ生葉および市販のたばこ中の
^{210}Pbおよび ^{210}Po含有量

3B07

液体シンチレーション計数法による $^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po$ の測定

（九大理）　○石島則幸・永井克彦・高島良正

環境放射能において、植物表面に付着した放射性核種の挙動は重要な問題となっている。野外の植物表面には、エアロゾルとして存在する ^{210}Pb がかなりの量付着している。この ^{210}Pb は植物表面に付着した放射性核種の挙動の研究において有効なトーサーと考えられる。一方、大気中に存在するエアロゾル中の $^{210}Pb-^{210}Bi-^{210}Po$ の放射能測定より、これらの核種は非平衡状態であることがわかっている。この事実は、植物中のこれらの核種の放射平衡の程度を調べることが、植物表面に付着した ^{210}Pb の挙動の解明において有力な手段となることを意味している。本研究では、$^{210}Bi-^{210}Po$ の放射能を液体シンチレーションカウンター（LSC）で測定し、放射平衡の程度を知るための基礎的研究を行った。

〔理論と測定法〕

^{210}Pb とその娘核種を含む試料から、$^{210}Bi-^{210}Po$ を分離するとこれらの核種の放射能は次式に従って変化する。

$$A_{Bi} = A_{Bi}^{\circ} e^{-\lambda_{Bi} t} \qquad A_{Po} = A_{Bi}^{\circ} \frac{\lambda_{Po}}{\lambda_{Po}-\lambda_{Bi}} \left(e^{-\lambda_{Bi} t} - e^{-\lambda_{Po} t} \right) + A_{Po}^{\circ} e^{-\lambda_{Po} t}$$

ここで、A_{Bi}°，A_{Po}° および A_{Bi}，A_{Po} は分離直後と t 時間後の ^{210}Bi，^{210}Po の放射能であり、λ_{Bi}，λ_{Po} はそれぞれの壊変定数である。分離後、^{210}Bi と ^{210}Po の放射能の合計は、最初の放射平衡の程度（$a = A_{Po}^{\circ} / A_{Bi}^{\circ}$）に応じて図1に示すような変化をする（実線）。高エネルギーの α，β 線はLSCで積分計数法を用いれば、100％の効率で放射能測定が行える。^{210}Bi と ^{210}Po の放射能を積分計数法で測定し、放射能の経時変化の様子を調べれば、A_{Bi}° と A_{Po}° を知ることが可能である。

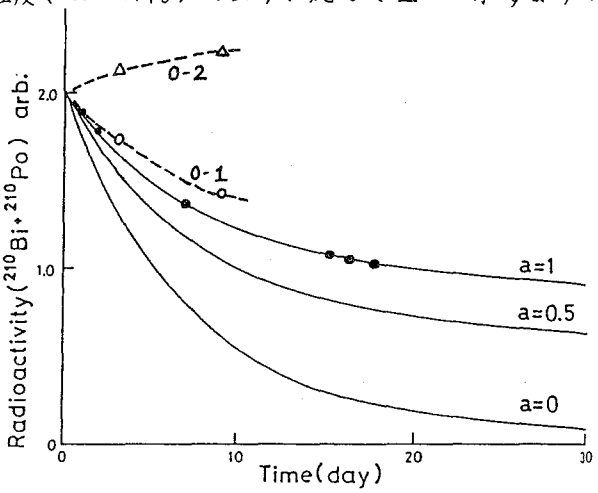


図1　$^{210}Bi + ^{210}Po$ の放射能変化

実線(理論値)，破線(抽出分離)，黒丸(沈殿＋抽出分離)

〔実験〕

本実験では、Bi と Po を Pb から分離後、直接LSCで測定出来るように抽出法で分離することにした。従来よく使用されるジチゾン等は、放射能測定においてカラークエンチングを生じるため不適当である。数種の抽出試薬について検討した結果TOPO（Tri-n-octyl-phosphine-oxide）が最も適当だと判明した。

ももしまのりゆき・ながいかつひこ・たかしまよしまさ

〔抽出実験〕

抽出試薬は、特級のトルエンにPPO(4g/ℓ)，POPOP(250mg/ℓ)とTOPOを1Mになるように溶解して調製した。 Pb，Biとトレーサー(^{210}Pb－^{210}Bi－^{210}Po標準溶液、^{210}Pb 20453dpm，放射平衡が成立している)を含む沈殿を、1N，0.5NのHClに溶解後、図2に示す手順で抽出を行い、各相の放射能を測定した。 有機相へのPbの混入率を表1に、表2に水相に残ったBiの割合を示す。 ^{210}PbはLEPSで、^{210}Biはチェレンコフ法で測定した。 Pbは合計で約25%有機相への混入がみられる。 Biは、ほとんど有機相へ抽出されることがわかる。 1N HCl条件で抽出後の有機相の放射能を表3に示す。 放射能の値より、PoもBi同様ほぼ完全に抽出されていると思われる。 しかし、Pbの混入のため、放射能の変化はα=1に一致していない(図1 破線)。

〔PbとBi，Poの分離〕

抽出だけでは分離が不完全なため、前もって分離する方法について検討した。 水酸化物をHNO_3に溶解後、NH_3水で少し白濁を生じさせ、0.1N HClを加え温浸し、Biを沈殿とし分離した。 表4に結果を示す。 約3.7%のPbが混入しており、Biは完全に沈殿している。 PoはBiと同じ挙動をすることが知られている。 沈殿分離と溶媒抽出を組合わせれば、Pbの混入は1%以下となる。 両分離法を用いて実験した場合、放射能変化はα=1に一致した(図1)。 このことは本法の有効性を示していると言える。

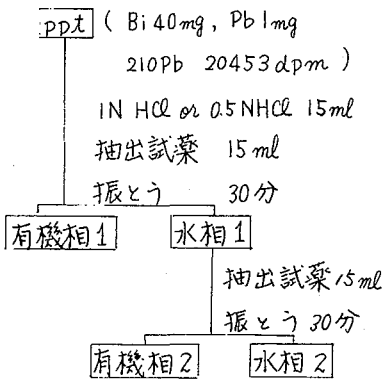


図2. 抽出実験手順

表1 有機相へのPbの混入率(%)

	1N HCl		0.5N HCl	
Run	有機相1	有機相2	有機相1	有機相2
1	11.9 ± 0.3	15.6 ± 0.2	9.2 ± 0.4	16.2 ± 0.5
2	11.5 ± 0.4	15.2 ± 0.4	9.0 ± 0.3	16.6 ± 0.5
av	11.7 ± 0.3	15.4 ± 0.3	9.1 ± 0.1	16.4 ± 0.3

表2 水相中のBiの残存率(%)

	1N HCl		0.5N HCl	
Run	水相1	水相2	水相1	水相2
1	6.6 ± 0.5	0.5 ± 0.4	3.1 ± 0.6	2.6 ± 1.3
2	6.7 ± 0.5	2.0 ± 0.5	2.5 ± 0.6	2.0 ± 1.1
av	6.7 ± 0.1	1.3 ± 1.1	2.8 ± 0.4	2.3 ± 0.4

表3. 有機相の放射能の経時変化(dpm)

経過時間(h)	有機相1	有機相2
0.06	37080	6160
3.00	32160	6590
9.06	26240	6900

表4. 沈殿中に含まれる割合(%)

Run	Pb	Bi
1	3.0 ± 0.2	99.8 ± 1.2
2	4.2 ± 0.2	99.7 ± 1.2
3	4.0 ± 0.2	99.6 ± 1.2
av	3.7 ± 0.6	99.7 ± 0.1

3B08

広島における原爆誘導放射性核種^{152}Eu
― In-Situγ測定および被曝建屋の壁面コア中の^{152}Euの深度分布―

(金沢大理・LLRL)　阪上　正信・小村　和久・陳　国龍◊

広島・長崎に投下された原爆による被曝線量の再評価、とくに中性子線量の見直しが強く求められている。これに対して1982年度より科研費補助による研究班が組織され種々の角度から調査が開始された。当施設では1976年8月に実施した可搬型Ge(Li)検出器による広島の原爆ドーム内での放射能調査で、原爆中性子によって誘導された^{152}Euが現在もなお検出可能なことを明らかにし、爆心からの距離が知られている屋根瓦・レンガ等の被曝試料に残存している^{152}Eu含有量により中性子束の評価に利用可能なことを示した[Nakanishi et al.,Nature, 302,132-134 (1983)]。その後、1978年に長崎、1979年には可搬型Ge-LEPSにより広島の爆心地に近い元安橋(爆心直下より～130m,爆央より～600m)および現在レストハウスとして使用されている旧燃料会館(同～150m及び～600m)等での In-Situ測定を実施している。今回、科研費補助を受けて、可搬型Ge検出器による広島の残存放射能の測定を行うとともに、レストハウスの被曝壁面の4箇所より長さ15cmのコア試料を採取し^{152}Euの深度分布を測定したので報告する。

【In-Situγ線測定】

可搬型Ge検出器として7.6cmφx7.6cmNaI(Tl)に対する相対効率が43%,15%,10%の3つの同軸型出器および可搬型Ge-LEPS(32mmφx10mm)を使用した。レストハウス西壁での検出器の相互比較の後、43%と15%の両検出器は旧護国神社(広島城跡内に移設)のブロンズ製(～180m及び～630m)および花こう岩製(～370m及び710m)の狛犬とその台座、広島城跡石垣(～850m及び～1020m)での測定に、また10%検出器とGe-LEPSはレストハウス内外での測定に使用した。

^{152}Euの検出にはγ線の放出率が高い122keVまたは344keVγ線を測定するのが有効であるが、^{152}Eu含有量が比較的高い箇所ではこれらの他に779keV, 1085keV, 1112keVのγ線ピークを認めることが出来た。^{152}Eu生成量は、爆心・爆央からの距離の他、ターゲットとなる物質中のEu含有量，建屋その他による中性子照射時の遮蔽状況等に依存するのでγ線の強度比だけで議論することは出来ないが、ブロンズ製狛犬の花こう岩台座の値が最も高く、ブロンズ中に不純物として含まれているCoの中性子捕獲反応で生成したと考えられる^{60}Coも検出された（図１）。次いで、花こう岩製狛犬、レストハウス西壁面の順にγ線のピーク強度は低くなっている。レストハウス壁面では、コンクリート中のEu含有量が花こう岩に比べて低いうえ、被曝後の改装のさい、モルタル上塗り(～3cm)が行われておりこれによるγ線の吸収で低い値となったと考えられる。

広島城の花こう岩石垣では 43%の検出器でようやく344keVのピークが確認できる程度でこれ以上離れた地点でのIn-Situ測定による^{152}Euの検出は事実上不可能であり、被曝試料を採取して低バックグラウンドγ線測定によらざるを得ないと思われる。

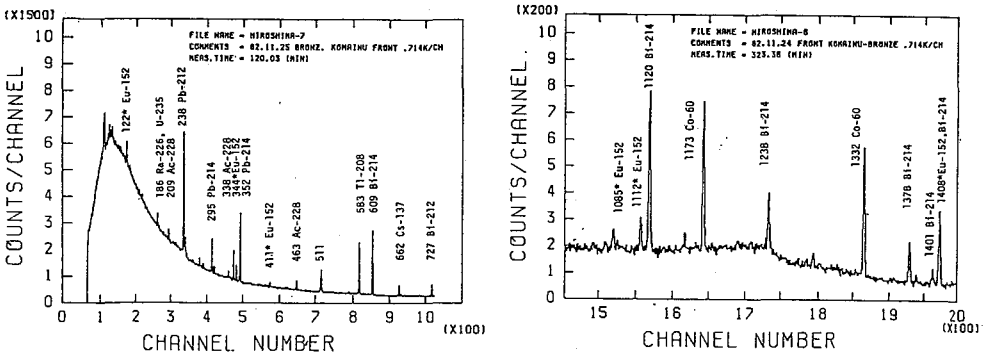


図　1.　広島護国神社ブロンズ狛犬台座におけるIn-Situγ線スペクトル

さかのうえ　まさのぶ・　こむら　かずひさ・　タン　コクリョン

【レストハウス壁面コア試料中の^{152}Euの深度分布】

レストハウスでは図2示す4箇所で直径10cm長さ～15cmのコンクリートのコア試料を採取して持ち帰り、表面より深さ1cm毎に切り分けて各々についてそのままGe検出器によるγ線測定を行った。なお、コア#4は三階の室内から外に向かってボーリングしたもので他のコア試料とは逆になっている。

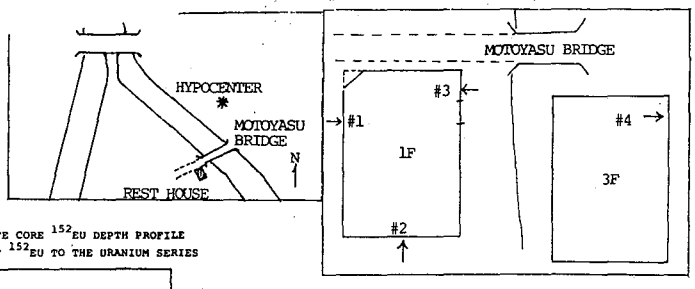
被曝したコンクリート部分は大小さまざまの砂利が混在しており不均質であるが、測定の能率とともに深度分布の全体像を掴むため、粉砕による均質化を行わずにそのままの形で測定を行った。その結果、試料の不均質さによる^{152}Euからのγ線の計数率のばらつきは同時に計数されたU系列の^{214}Pbからの352keVγ線あるいはTh系列の^{212}Pbからの238keVγ線との強度比をとることで相対的な深度分布については規格化できることかわかっだ。

これは被曝したコンクリート材の砂や砂利中のEu濃度は違っていてもEu/UおよびEu/Th比の値はほぼ一定であることによるものと考えられる。このようにして求めた^{152}Euの深度分布の測定結果を図3、4に示す。

コア試料#1では表面から～5cmまではあまり変化がなく、これより深いところでは指数的に減少し13cmで約1/3になっている。コア試料#2では全般的には指数的に減少し約1/3となるが7～9cm(4～6cm)付近に高まりが見られるほか最深部(14cm)が高い。コア試料#3は深度による変化がほとんどなく、コア試料#4では被曝した表面部分から深度とともに指数的に減少している。

これらの試料における^{152}Euの深度分布の違いについて、種々の角度から検討して報告する。

図 2. レストハウスにおけるコア試料採取地点



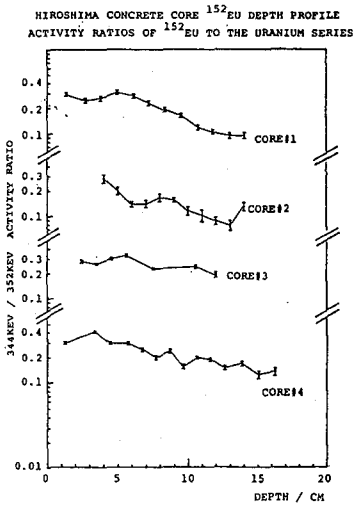


図 3. ^{152}Euの深度分布

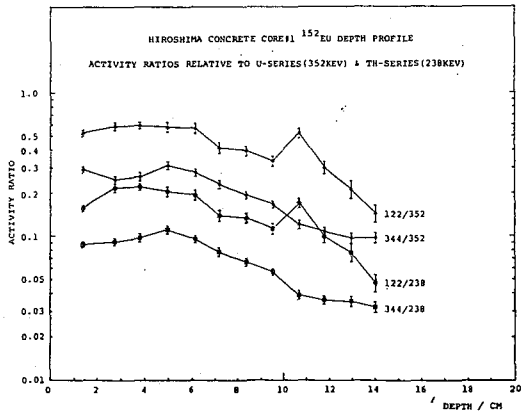


図 4. ^{152}Euの深度分布- CORE#1

3B09　JMTR照射ループ内クラッドの付着挙動

（原　研）　立川圓造，○星　三千男，諏訪　武，佐川千明，
米沢仲四郎，後藤覚司，青山　功，山本克宗

1. はじめに

原子炉一次冷却系に蓄積する放射性クラッド（放射性腐食生成物）は原子炉関連技術者の被曝線量の増大をもたらす主要因である。放射性クラッドの蓄積抑制をはかるため，溶存酸素濃度コントロール，浄化系の改良などを含む冷却水質管理の強化あるいは原子炉運転停止時の一次冷却系保全対策の改善などが行われ，一部成果をおさめている。また放射性クラッドを構成する主要放射性核種が ^{60}Co であることから，Co含量の少いステンレス鋼あるいはステライトなどにかわる低Co材の開発，高温フィルターの開発や除染法の研究も行われている。しかし一次冷却系内に存在する放射性クラッドの生成，移行，付着などの挙動に関してはまだ不明の点が多い。そのため，ここではJMTR　OWL－1高温高圧水ループにSUS-304およびジルカロイ－2試験片をセットし，一次冷却水中のクラッドと一次冷却系構成材に付着蓄積するクラッドの関係を調べたので報告する。

2. 実験

i) ループへの試験片のセットとクラッド付着実験：試験片として ⓐ市販のSUS-304をそのまま，ⓑ600番のエメリーペーパーで研磨したもの，ⓒ市販のジルカロイ－2を用いた。サイズはいずれも20×10×1mmである。これらの試験片を試料ホルダーに保持し，OWL-1ループ内2ケ所にセットした。試験片はJMTRの1運転サイクル，～280°Cのループ水中に浸漬し，クラッドの付着実験を行った。

ii) ループ水の採取：ループ水はJMTR運転期間中サンプリングラインを通して採水し，ただちに0.45μmのミリポアフィルターでろ過した。フィルターに捕集されたクラッド（クラッド－P）はX線回折分析後，$HCl-HNO_3$ で加温溶解した。これらの溶液とろ液（フィルトレート）の放射能はGe(Li)検出器で測定した。金属元素成分は既知量のAl溶液を加えて，水酸化アルミニウムに共沈させた後に，JRR-4を利用した放射化分析法で定量した。クラッド-Pの一部はプラズマ発光分光分析装置（ICP）を用いて分析した。

iii) 試験片付着クラッドの分析：JMTRの運転終了後ループ内から取り出した試験片はそのままおよび超音波洗浄後の表面状態をX線マイクロアナライザー（XMA）による観察とX線回折分析を行った。試験片上のクラッド（クラッド-D）は超音波洗浄法，陰極剥離法および陽極溶解法で剥離した。各フラクション中の放射能と金属元素成分はループ水の場合と同様に分析した。

3. 実験結果

i) ループ水の分析：フィルトレート濃度およびクラッド-Pの濃度は採水日時によりバラツキがあり，フィルトレートは5～60ppb，クラッド-Pは0.5～10ppbを示した。フィルトレートの金属元素組成は鉄が主成分であるが，濃度と同様にバラツキがあり，鉄が60～90%，ニッケルが8～20%，クロムが2～30%，コバルトが0.4～3%をたちかわ　えんぞう，○ほし　みちお，すわ　たけし，さがわ　ちあき，よねざわ　ちゅうしろう，ごとう　さとし，あおやま　いさお，やまもと　かつむね

示した。^{60}Coの比放射能は10^{-4}～10^{-3} μCi/μg Coである。

クラッド-PのX線回折図にはフェライトの存在を示す2θが30.2°と35.7°のピークとヘマタイトの存在を示す33.2°と35.7°のピークが認められた。33.2°と35.7°のピーク高の比からフェライトとヘマタイトの存在割合は80%と20%と同定される。大量のクラッド-Pを収集し，分析した結果を表に示す。0.1wt%のシュウ酸で溶解する部分（フェライト成分）およびconc. HClで溶解する部分（ヘマタイト成分）とも金属元素組成に大きな変化がなく鉄が90%以上を占め，若干量のニッケル，クロムが含まれる。コバルト，マンガンの含量は少い。^{60}Coの比放射能は$4\sim5\times10^{-1}$ μCi/μg Coでフィルトレートに比べて2オーダーほど高い。

ii)クラッド-Dの分析：試験片表面のXMA観察結果は種々の大きさと形状をもつ結晶が付着しており，結晶成長の様子がうかがえる。これらは超音波洗浄を行うとかなりの部分が脱離する。また結晶により金属組成は異っており，ジルカロイ-2にはクロム含量の大きいものが付着している。

SUS-304試験片上のクラッド-DのX線回折結果は33.2°と35.7°にのみピークが認められ，ヘマタイトだけの存在を示す。

剥離フラクション別の金属元素組成には若干のバラツキはあるが，いずれも母材の組成に近い。付着したクラッド-D量は金属量で100 μg/cm^{2}であり，試験片のセット場所による相違，表面処理による相違は認められない。ジルカロイ-2の場合にはクロムとジルコニウム含量が大きく，クラッド-D量は金属量で150 μg/cm^{2}と多くなるが，SUS-304と同様にセット場所による相違はない。

クラッド-Dの表面での^{60}Coの比放射能は10^{-1} μCi/μg Coのオーダーを示し，表面から離れるにつれて徐々に低下する。

現在までの実験結果を総括すると，XMAの観察と^{60}Coの比放射能値からは，ループ水中のクラッド-Pの付着がクラッド-Dの主要生成過程であることを示すが，クラッド-Pとクラッド-Dの化合物と金属元素組成が異り，それだけでは説明できない。このことから，クラッド-Dは金属腐食面にクラッド-P中のクロム酸化物およびヘマタイト成分の選択的付着によって生成すると考えられる。

クラッド-Pの分析結果

	Fe (μg) (%)	Cr (μg) (%)	Ni (μg) (%)	Mn (μg) (%)	Co (μg) (%)	^{59}Fe (μCi)	^{60}Co (μCi)	^{58}Co (μCi)	^{54}Mn (μCi)	^{51}Cr (μCi)	$^{59}Fe/Fe$ (μCi/μg)	$^{51}Cr/Cr$ (μCi/μg)	$^{54}Mn/Mn$ (μCi/μg)	$^{60}Co/Co$ (μCi/μg)	$^{60}Co/Me$ (μCi/μg)
Dissolution in 0.1wt% $H_2C_2O_4$	2.06×10^3 (93)	10.3 (0.5)	135 (6.1)	2.75 (0.1)	16.8 (0.8)	6.9×10^{-1}	7.0	5.3×10^{-1}	7.5×10^{-2}	1.3	3.3×10^{-4}	1.3×10^{-1}	2.7×10^{-2}	4.2×10^{-1}	3.2×10^{-3}
Dissolution in conc. HCl	1.12×10^3 (95)	41.3 (3.5)	19.5 (1.6)	4.5 (0.4)		6.5×10^{-1}	1.7	1.7×10^{-1}	9×10^{-2}	3.5	5.8×10^{-4}	8.5×10^{-2}	2×10^{-2}		1.4×10^{-3}
Total	3.18×10^3 (93)	51.6 (1.5)	155 (4.5)	7.3 (0.2)	16.8 (0.5)	1.3	8.7	7.0×10^{-1}	1.7×10^{-1}	4.8	4.2×10^{-4}	9.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}	5.2×10^{-1}	2.6×10^{-3}

3B10

バトフェナントロリン錯体を用いた^{55}Feの比放射能測定

(原研東海研) ○米沢仲四郎, 星三千男, 立川圓造

1. まえがき　原子力発電所で問題となっている放射性不溶性腐食生成物(CRUD)の挙動を調べるにあたり, CRUD中の主要放射性核種の比放射能の測定が要求される。^{55}Feは原子炉中で$^{54}Fe(n,\gamma)^{55}Fe$反応で生成され, CRUD中には多量に存在している。^{55}Feは半減期：2.685年でEC壊変により^{55}Mnになる。この際放出される放射線はマンガンのK-X線のみであり, その測定には計数効率および操作等の点から液体シンチレーション測定法が有利であると考えられる。鉄の比色定量用の試薬でバトフェナントロリン(BPT, 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)は高感度で,イソアミルアルコール, ニトロベンゼン, クロロホルム等に抽出出来る試薬として知られている。演者らは先に, ^{63}Niをジメチルグリオキシム錯体としてキシレンに抽出し, その吸光度と液体シンチレーションを測定する事により, ^{63}Niの比放射能を求める方法を報告した[1]。^{55}Feについても, ^{55}Fe-BPT錯体としてキシレンに抽出し, 抽出液の吸光度測定と液体シンチレーション測定により, 高感度に^{55}Feの比放射能を求める事が出来る。

2. 分析方法　^{55}Feを含む溶液(鉄として0～30 μg)をビーカーにとり, L-アスコルビン酸溶液(10g/100ml) 4ml, 酢酸ナトリウム溶液(10g/100ml) 5mlを加えアンモニア水でpHを約4.5に調整する。溶液を分液ロートに移し, 水で液量を50mlにした後, 過塩素酸アンモニウム溶液(10g/100ml) 10ml, BPTのエタノール溶液(0.1g/100ml) 10mlを加え, 約10分間放置する。キシレン10mlを加え3分間振り混ぜて^{55}Fe-BPT錯体を抽出する。静置後有機相を無水硫酸ナトリウム約1gを入れた共栓付三角フラスコに移す。キシレンを対照に分光光度計(日立製200-20型)で535nmの吸光度を測定する。さらに抽出液5mlを液体シンチレーション測定用バイアルにとり, 液体シンチレーター(DPO 10g/lキシレン) 5mlを加え, 液体シンチレーションカウンター(Packard製TRI-CARB 4530型)で液体シンチレーションを測定する。吸光光度法で求めた鉄の量と液体シンチレーションを測定して得られた^{55}Feの放射能の値から, 比放射能を求める。

3. 検討結果　キシレンによる溶媒抽出法の検討：^{55}Fe-BPT錯体を抽出するための溶媒としては, 液体シンチレーション測定の際発光量の大きな混合キシレンを選び, その抽出法の検討をした。抽出法は深沢らのFe-BPT錯体と過塩素酸イオンのイオン会合体をクロロホルムに抽出する方法[2]を基に, ^{59}Fe(半減期：44.6日)をトレーサーとして用いて検討した。水相のpHと鉄の抽出率の関係をFig.1に示す。鉄はpH 3～8.5の範囲でキシレン中に定量的に抽出された。振り混ぜ時間は3分間で充分であった。また鉄の量を変えその抽出率を求めた結果, 30μgまでは定量的に抽出された。過塩素酸アンモニウム溶液を加えずに抽出すると, その抽出率は21, 26%と低い値となった。また, あらかじめBPTと過塩素酸アンモニウム溶液の混合液とキシレンを振り混ぜておき, BPT-ClO_4を溶かしておいたキシレンによる

よねざわちゆうしろう, ほしみちお, たちかわえんぞう

抽出法の検討も行った。この場合も鉄は pH 3.5～7.5 の範囲で定量的に抽出され，その振り混ぜ時間は1分間で充分であった。また BPT-CeO_4 を溶かしたキシレンにエタノールを添加して抽出する事により，抽出される鉄量は増加し，エタノール0 mlでは 10μg Fe まで，5mlでは 30μg まで，10mlでは 100 μg まで定量的に抽出された。

吸光光度法の検討：キシレンによる抽出液の吸収スペクトルを測定した結果，吸収極大（535 nm）でモル吸光係数 2.1×10^4 であった。これはイソアミルアルコール，ニトロベンゼン，クロロホルムによる抽出のデータ，吸収極大 532～535 nm，モル吸光係数 $(2.2\sim2.5)\times10^4$ とほぼ同じ値であった。鉄量を変えその検量線を求めた結果，2～30 μg Fe で直線関係が得られた。抽出された錯体は少くとも17時間は安定であった。

液体シンチレーション測定法の検討：Fe-BPT錯体は赤色であり，色クエンチングの影響が考えられる。鉄量を変化させ，^{55}Fe の計数効率の変化を調べた。結果を Fig. 2に示す。シンチレーターが DPO だけを含む場合，鉄量の増加とともに計数効率は減少するが，Fe-BPT錯体の吸収と DPO による発光の波長が離れているために，それほどは大きく無かった。しかし，波長シフターの DMPOPOP を加える事により，DPOの発光の波長が Fe-BPT 錯体の吸収の波長に近づくために，色クエンチングの影響はさらに大きくなった。シンチレーター中の DPO 濃度は 50mg/10 mlで最大の計数効率が得られた。シンチレーターの容量の影響を調べた結果，20ml のガラス製バイアルでは 8～16 ml の容量で大きな計数効率が得られた。その他，吸光光度法におけるクロム，ニッケル，コバルト，銅，マンガンの妨害の影響，および液体シンチレーション測定法における ^{60}Co, ^{58}Co, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{63}Ni の妨害の影響についても調べた。

CRUD中の ^{55}Fe の比放射能測定：BWR型原子炉より採取したCRUDの分析に適用した。CRUDを溶解し，陰イオン交換分離法で分離した ^{55}Fe の比放射能は 0.108 Ci/g Fe であった。

文献　1) C. Yonezawa, T. Sagawa, M. Hoshi, E. Tachikawa ; J. Radioanal. Chem., 78, 7 (1983).　2) 深沢，山根，嶋田；高分子化学，29，435 (1972).

Fig.1　pH と抽出率の関係

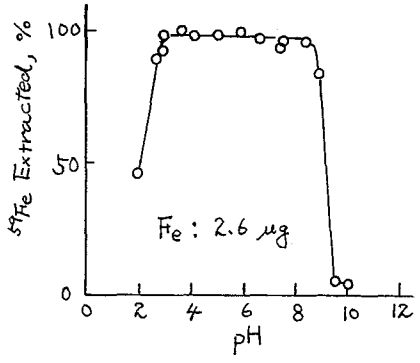
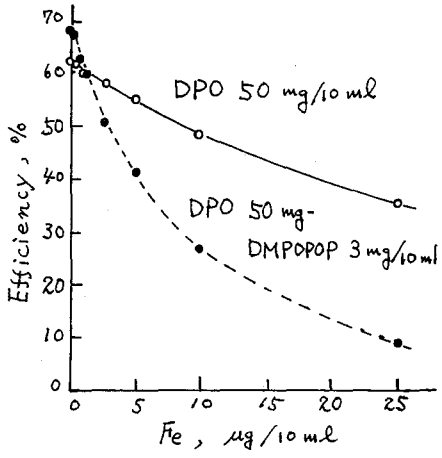


Fig.2　鉄量と ^{55}Fe 計数効率の関係



3C01　　水溶液中の無担体^{125m}Teの吸着とコロイド的挙動について

（城西大・薬）　丸山芳明・○山足安子

（目的）

最近では、多くの元素が極低濃度溶液中において、いろいろな物質へ吸着したり、コロイド的挙動を示すことが知られている。我々は第26回放射化学討論会で、無担体^{125m}TeのNaCl溶液中におけるコロイド的挙動について報告したが、今回はさらに限外ろ過法によって検討した。また、担体を加えた場合についてろ紙への吸着及び遠心分離法で調べた。

（実験）

1)^{125m}Te(Ⅳ)溶液の調製　演者らが先に報告した方法[1]により、^{125}Sb-^{125m}Teジェネレーターを調製し、^{125m}TeをIN HClで溶離した。この溶液に、conc. HCl,(必要なら担体溶液)を加えて濃縮し、Teを完全にⅣ価とし、再び蒸留水でIN HCl溶液に希釈したものを用いた。担体溶液は、TeO_2をconc. HClに溶かした後、希釈してIN HCl溶液にしたものを用いた。

2)試料溶液の調製　^{125m}Te(Ⅳ)溶液1mlを0.5N NaOHで中和し、希NaOH,希HClなどで溶液のpH及び液量を調製した。NaCl濃度は0.9%，液量は限外ろ過の場合が12ml,ろ紙への吸着の場合が10ml,遠心分離の場合が20mlとした。

3)限外ろ過　装置としてはアミコン社8050型セルを用い、フィルターはXM300、XM50メンブレンフィルターを用いた。調製した試料溶液から5mlずつ溶液を2回とり、一方は限外ろ過を行い、他方は装置への吸着を調べるために用いた。その結果をFig. 1に示す。

4)担体を加えた場合　Teの濃度が2×10^{-14}M～2×10^{-4}Mの溶液を用いて、東洋ろ紙No.5cへのTeの吸着量を調べた。試料溶液のpHは、6.9及び9.1で行った。その結果をFig. 2に示す。さらに、2×10^{-4}M，2×10^{-10}Mの溶液を用いて、溶液のpHとろ紙へのTeの吸着量の関係を調べた。その結果をFig. 3に示す。また、同じ濃度の溶液を用いて、遠心分離した場合のpHと遠心分離されるTe量の関係を調べた。実験は、調製した試料溶液から8mlずつ溶液を2回とり出し、一方は15000rpmで30分間遠心分離を行い、他方は遠沈管への吸着を調べるために用いた。その結果をFig. 4に示す。

（結果）

Fig. 1から明らかなように、XM300, XM50のメンブレンフィルターによる差は認められなかった。既に報告したろ紙への吸着、遠心分離の結果[2]と同じ傾向だが、pH4～7.5の広範囲でTeが限外ろ過された。Fig. 2より、pH6.9，9.1の状態でTeの濃度が2×10^{-14}～2×10^{-8}Mの溶液ではほぼ一定のTeがろ紙に吸着したが、2×10^{-6}，2×10^{-4}Mと濃度が高くなる程、吸着量は減少した。Fig. 3にみられるように、各Te濃度での吸着量の最大を与えるpHは、Te濃度が高い程、酸性側に少しずれた。Fig. 4では、2×10^{-10}Mと無担体の場合はほぼ同じ傾向だったが、2×10^{-4}Mでは遠心分離されたTe量が大変低か

まるやまよしあき・やまあしやすこ

った。以上より、Teは無担体の状態だけでなく、約10^{-8}M以下の低濃度でも、NaCl 溶液中でコロイド的な挙動を示すと思われる。

1) Y.Maruyama, Y.Nagaoka, Radiochem. Radioanal. Letters, 44(4)249(1980).

2) Y.Maruyama, Y.Nagaoka, Radiochem. Radioanal. Letters, 56(4)231(1982).

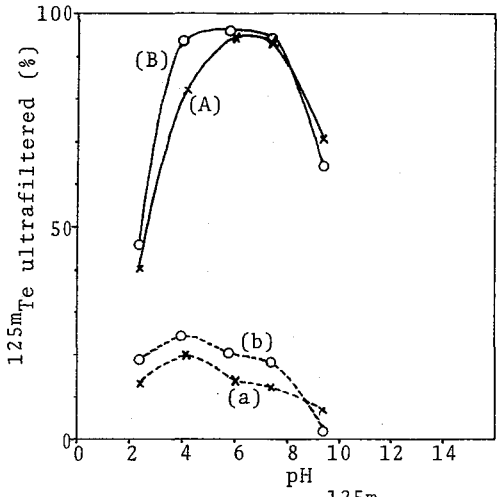


Fig.1 Ultrafiltration of ^{125m}Te as a function of pH.
Curve A :Ultrafiltered through XM300.
Curve B :Ultrafiltered through XM50.
Curve a and b :^{125m}Te adsorbed on cell.

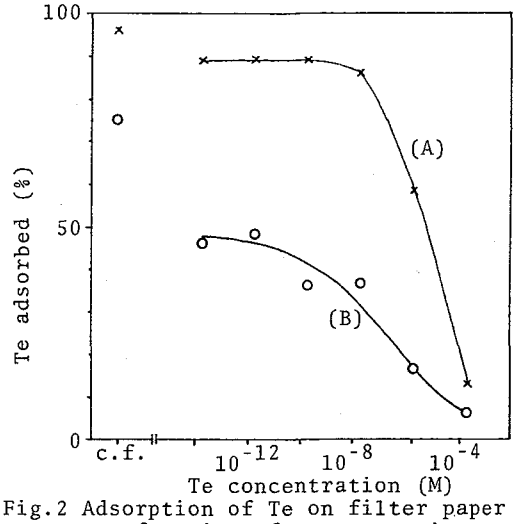


Fig.2 Adsorption of Te on filter paper as a function of concentration.
Curve A :pH 6.9
Curve B :pH 9.1

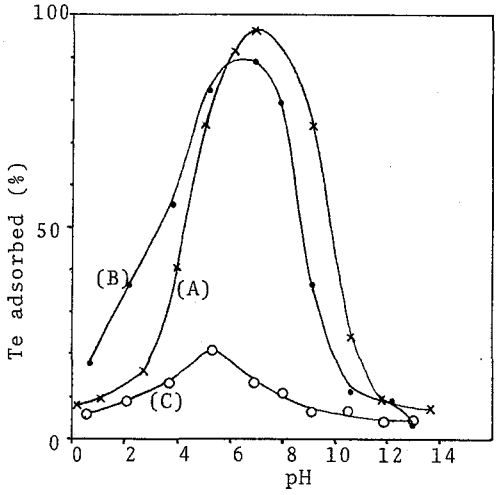


Fig.3 Adsorption of Te on filter paper as a function of pH.
Curve A :Carrier-free
Curve B :2×10^{-10}M
Curve C :2×10^{-4} M

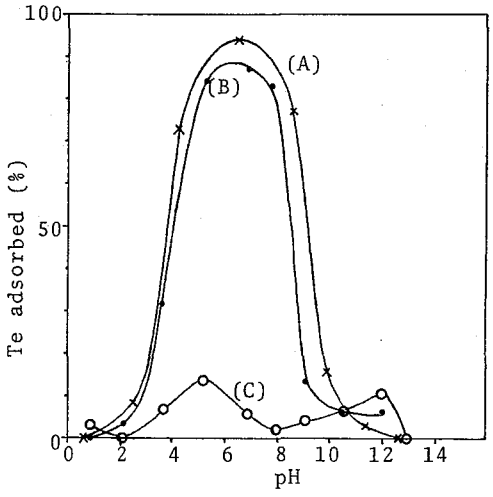


Fig.4 Centrifugation of Te as a function of pH.
Curve A :Carrier-free
Curve B :2×10^{-10}M
Curve C :2×10^{-4} M

3C02　　陰イオン交換法によるポロニウムの溶存状態の研究

（静大.理）○菅沼英夫　渡辺江一八郎

〈緒言〉　これまでにポロニウムの溶存状態について，ジチゾン－四塩化炭素溶液および銅ジチゾネート－四塩化炭素溶液を用いて逆抽出法により過塩素酸塩溶液系[1]，硝酸塩溶液系[2]および塩化物溶液系[3]についてかなりの知見を得ることができた。また陽イオン交換法により過塩素酸塩系および硝酸塩系の溶液の $-\log[H^+]=1$ でのポロニウムの溶存化学種をよりくわしく理解できている[4]。そこで今回は塩化物溶液系ではポロニウムは陰イオンとして存在していると思われるので陰イオン交換法によりポロニウムの溶存化学種を推定する試みをした。

〈実験〉

樹脂----Bio Rad AG1-x8，100－200 mesh，chloride form（1M HNO_3，1M NaOH，1M NaCl，水によりさらに精製し，風乾し，密栓して保存する。）。

水------Milli-Q™超純水装置により精製した水を用いた。

^{210}Po----RCCの 1 mCi/5 ml のものを希釈して使用した。（1回の実験には約 10^{-7} Ci ^{210}Po を使用した。）

試薬----特級または分析用試薬をさらに精製することなく用いた。

共栓つき三角フラスコ（50 ml）に 30 ml の 1M (H,Na)CL溶液と 100 μl の ^{210}Po 溶液を入れ，それに約 1 g の樹脂を加え 25°C でバッチ法により分配比を求めた。（同じ実験を多数回おこない始めの再現性のないデータは使わない。）　放射能の測定は液体シンチレーションカウンターで行なった。

$$\text{分配比}(D)=\frac{\text{樹脂中の放射能}/\text{樹脂量}(g)}{\text{溶液中の放射能}/\text{溶液量}(ml)}=\frac{(\text{加えた放射能}-\text{溶液中の放射能})/\text{樹脂量}(g)}{\text{溶液中の放射能}/\text{溶液量}(ml)}$$

〈結果〉　①分配平衡に達する時間……25°C で振とう機を用いて実験を行なった。平衡成立には3時間を要したので以下の実験では5時間振とうした。

②1M (H,Na) CL 溶液の水素イオン濃度のポロニウムの分配比に対する影響……Fig.1にみられるごとく $-\log[H^+]=0-2.8$ では分配比は一定である。$-\log[H^+]=2.8$ 以上になると分配比は急激に減少する。この原因としてポロニウムの溶存化学種の陰イオン性の減少あるいは樹脂の状態の変化（膨潤係数の変化）等が考えられる。

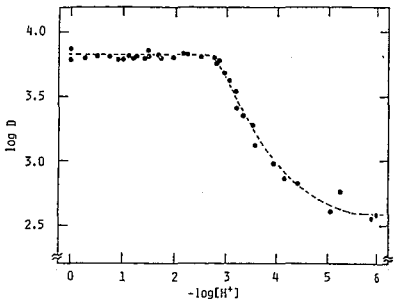


Fig.1

③ポロニウムの分配比に対する塩化物イオンの影響……1M (H,Na)Cl と 1M (H,Na)ClO_4 の $-\log[H^+]=1$ 溶液によりその影響をみた。その結果が Fig.2 である。ClO_4^- の割合を高めていくと極大

すがぬま　ひでお　　はたえ　いつはちろう

を示した。これはClO_4^-がCl^-より樹脂に浸透しにくく，そのためにポロニウムの化学種の分配比が相対的に増大したためと考えられる。この実験では溶存化学種を推定することができない。

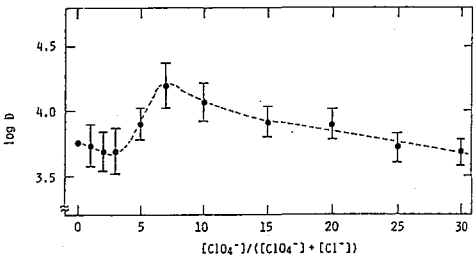


Fig.2

④ 1M(H,Na)Cl溶液の水素イオン濃度に対するポロニウム化学種の樹脂の選択係数――ポロニウムの溶存化学種は数種存在すると考えられ，またそのポロニウム化学種は現在のところ分離して測定することが困難であるので，ポロニウムより多量に存在するCl^-とOH^-よりポロニウムとOH^-との選択係数を検討した。その結果がFig.3である。$-\log[H^+]=0-1.4$では$K_{OH^-}^{Cl^-}$は一定であるので，この領域ではポロニウムの陰イオン化学種とOH^-との間では選択係数が一定であると考えられる。

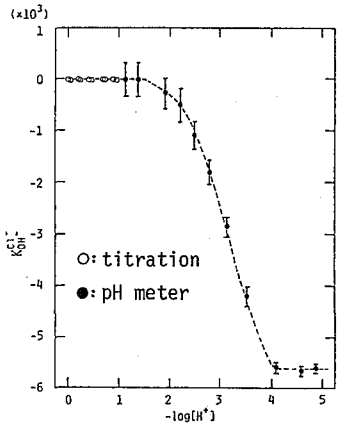


Fig.3

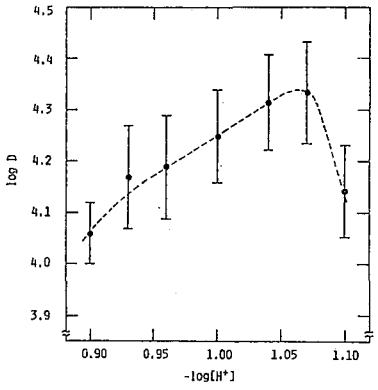


Fig.4

⑤ 1M(H,Na)Clの$-\log[H^+]=1$溶液でのポロニウム化学種の推定――分配比の一般式は次のように表わされる。$D=\sum_m\sum_n[Po(OH)_mCl_n^{4-m-n}]_R/\sum_x\sum_y[Po(OH)_xCl_y^{4-x-y}]$ ($m+n\geq 4$, Rは樹脂相)
溶媒抽出の結果[4]からポロニウムは$-\log[H^+]=1-2.2$の領域ではOHを2つ結合している。④の結果から選択係数は$-\log[H^+]=0-1.4$の領域では一定である。そしてさらに樹脂相の状態を一定にするequilibrating solution[5]を用いると前式は次のようになる。
$D=$定数$/\sum_{y=0}^{4}[Po(OH)_2Cl_y^{2-y}]$ これより$d\log D/-\log[H^+]=y-2$が導びれる。Fig.4に結果が示してある。結果より$-\log[H^+]=1$では傾きが約1.8になる($y=3.8$)。これは溶存化学種が$Po(OH)_2Cl_4^{2-}$が約80%，$Po(OH)_2Cl_3^-$が約20%であることを示している。(ここで用いた樹脂は他の実験で用いた樹脂より含水量の少ないものである。)

〈参考文献〉 1) I. Hataye, H. Suganuma, M. Sakata, and Y. Nagame, J.I.N.C. 43, 2101(1981), 2) I. Hataye, H. Suganuma, and M. Sakata, J.I.N.C. 43, 2575(1981), 3) H. Suganuma and I. Hataye, J.I.N.C. 43, 2515(1981), 4) H. Suganuma, I. Hataye, and Y. Takashima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 1080(1983), 5) H. Waki, Y. Hisazumi, and S. Ohashi, J.I.N.C. 39, 349(1977)

3C03

溶液中の「ニトロシルルテニウム」II

（原 研） 佐藤 忠

1 緒論

使用済核燃料の再処理において ルテニウムは硝酸溶液中でニトロシルルテニウムの形で存在し そのトリニトラト錯体がTBP相に抽出されることがFletcher等により最初に指摘された。又赤外吸収スペクトルからRuNO結合の安定性が強調され 硝酸溶液中でのルテニウムの複雑な挙動は ニトロシルルテニウムの多数の錯体の相互変化によると考えられている。

高速液体クロマトグラフィにより 使用済核燃料の硝酸溶解液中に存在を確認した，30種以上のルテニウム溶存種の同定を進めている。その一方法として ニトロシルルテニウム化合物を合成し その硝酸溶液中の溶存種との比較を行なった。しかし Fletcher等の方法により $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ から $RuNO(OH)_3$ 又は $Na_2RuNO(NO_2)_4OH$ を経由して合成した $RuNO(NO_3)_3$ の硝酸溶液中の溶存種分布は $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ の硝酸溶液中の それと似ており 陽イオン交換挙動から Ru^{3+} と推定された溶存種が主であった。このことから RuNO結合が赤外吸収スペクトルから予測されたほど強固でなく 硝酸との反応により結合が切れるものと推定し報告した。今回は $RuNO(NO_3)_3$ の硝酸溶液 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$，$Na_2RuNO(NO_2)_4OH$，$RuNO(OH)_3$ の硝酸加熱処理溶液中に含まれる3+の電荷を持つ溶存種（以後 $[Ru]^{3+}$ と表わす）がニトロシルルテニウム錯体の解離から存在が予測される $RuNO^{3+}$ か Ru^{3+} を確認することを窒素の分析 赤外分光法により試みた。

2 実験

化学分析 ルテニウム 塩素：アルカリ溶融後 水で抽出 エタノールで還元し RuO_2 として沈殿させ 口過 105°Cで乾燥し $RuO_2 \cdot H_2O$ として秤量 口液について中和後 モール法で塩素を定量した。窒素： デューマ法により直接 窒素を定量した。赤外吸収スペクトル： KBr法 ポリエチレン膜サンドイッチ法により吸収スペクトルを測定した

$RuNO(NO_3)_3$ の1N硝酸溶液を陽イオン交換樹脂カラムに通し 1N硝酸で溶離を行なう。$[Ru]^{3+}$ 以前に溶出する溶存種を除いた後，水で十分にカラムを洗浄する。次に6NHClにより $[Ru]^{3+}$ を溶出し 真空乾燥した。この蒸発残渣について赤外吸収スペクトルを測定するとともに ルテニウム 窒素 塩素の定量を行なった。又 $[Ru]^{3+}$ を飽和吸着した陽イオン交換樹脂をカラムより切り出し窒素の定量を行なった。

3 結果

表－1に各ニトロシル化合物の分析結果を示す。上段に化学式から計算した各元素の組成（%） 中段にはその実測値 下段にそれから計算した化合物中のその元素の原子数を示す。なお $RuNO(OH)_3$ と $Na_2RuNO(NO_2)_4OH \cdot 2H_2O$ は合成したもの $RuNOCl_3$ と $RuNO(NO_3)_3$ はα社製の市販品を購入したものである。

さとう ただし

これ等の化合物中のルテニウム　窒素　塩素の組成は化学式から計算されたものと近似的に一致した。又　ニトロシルルテニウムに特徴的とされる赤外吸収スペクトル中の1800cm^{-1}～1900cm^{-1}における鋭い吸収もみられ、これ等化合物は化学式で示されるニトロシルルテニウム化合物に一致することが確められた。

$RuNO(NO_3)_3$の硝酸溶液から陽イオン交換樹脂に吸着された$[Ru\ ]^{3+}$を6NHClで溶離したものの蒸発残査中の窒素分は約0.1%であり$RuNOCl_3$として存在した場合の約60分の1しか含まれていなかった。赤外吸収スペクトル中にも1800cm^{-1}～1900cm^{-1}の吸収は認められなかった。又$[Ru\ ]^{3+}$を飽和吸着した陽イオン交換樹脂中の窒素も約0.06%であり$(R\text{-}SO_3^-)_3RuNO_3^+$として吸着した場合の窒素の約40分の1であった。従って$RuNO(NO_3)_3$の硝酸溶液中に主に存在する$[Ru\ ]^{3+}$中にはNO結合も窒素も存在せずこの溶存種は少くともニトロシルルテニウム錯体の解離から予想される$RuNO^{3+}$ではないことが確められた。$[Ru\ ]^{3+}$の6NHClで溶離したものの蒸発残査中のルテニウムと塩素の組成は$RuCl_3\cdot 3H_2O$のルテニウム38.1%　塩素40.6%に近く$[Ru\ ]^{3+}$はその陽イオン交換挙動から予測された様にRu^{3+}イオンと思われる。

表－1

Compound	Ru	N	Cl	Na
$RuNO(OH)_3$	55.5	7.69 7.59 ± 0.09 0.99 ± 0.01		
$Na_2RuNO(NO_2)_4OH\cdot 2H_2O$	24.4 24.1 ± 1.5 0.99 ± 0.06	16.9 16.6 ± 0.39 4.9 ± 0.1		11.1 11 ± 1.4 2.0 ± 0.25
$RuNOCl_3$	42.5 41.3 ± 2.2 0.97 ± 0.05	5.89 4.99 ± 0.11 0.85 ± 0.02	44.8 45.0 ± 1.6 3.0 ± 0.11	
$RuNO(NO_3)_3$	31.8 31.5 ± 4.8 0.99 ± 0.15	17.7 16 ± 0.84 3.6 ± 0.11		
$[Ru\ ]^{3+}$ eluted by 6N HCl	34.4 ± 2.3	0.11 ± 0.04	44.2 ± 1.1	
$(R\text{-}SO_3^-)_3[Ru\ ]^{3+}$		0.05 ± 0.05		

3C04　モリブデンの（α，2n）反応により生成するキャリヤーフリー^{97}Ruの分離について　（都立大理・MRC Cyclotron Unit）

○堀内公子、S. L. Waters，D. J. Silvester

［目的］現在医学用に最も多量に用いられている^{99m}Tcと化学性が似ており、種々の酸化状態をとる点でRuは注目されている。^{99m}Tcは放出γ線140KeV、半減期は6.0hと短かく、血液の循環や血球の寿命などを考えると短かすぎる点及びγ線エネルギーの点で^{97}Ru（2.88d，100%EC，γ線215KeV）の方がはるかにラジオトレーサーに向いている。[1]

^{97}Ruは^{95}Moのα照射により30MeVで1300mbで作ることができる[2]が、Cell labellingに用いるためにはキャリヤーフリーでなくてはならない。研究はα照射したMo粉末より生成した^{97}Ruをキャリヤーフリーに効率よく分離した後Cell labellingを試みることにした。

［実験］HammersmithのMRCのサイクロトロン（45インチ）でモリブデン粉末約500mg精秤してステンレスホルダーに充填してターゲットとし30MeVで1h照射した。反応はまとめて下表に示したが、目的の^{97}Ruやこれより短寿命の^{95}Ru，^{94}Ru等を生成する以外大部分は安定になる。少なくとも24時間以上クーリングして短寿命の

ターゲット*	存在比	核反応	しきい値	生成核	娘核種
^{92}Mo	14.8%	(α, n)	9.3 MeV	^{95}Ru	1.65h EC → ^{95}Tc 20h EC
		(α, 2n)	18.7	^{94}Ru	57m EC → ^{94m}Tc 53m β^+(66%)
^{94}Mo	9.12	(α, n)	8.4	^{97}Ru	2.88d EC → ^{97}Tc 2.6×10^{6}y EC
		(α, pn)	16.2	^{96}Tc	4.35d EC
^{95}Mo	15.70	(α, 2n)	16.1	^{97}Ru	2.88d EC → ^{97}Tc 2.6×10^{6}y EC
^{100}Mo	9.6	(α, n)	4.8	^{103}Ru	39.35d β^- ^{103}Rh（安定）
		(α, αn)	8.6	^{99}Mo	66.0h β^- → ^{99m}Tc 6.02h IT

* ^{96}Mo（16.5%），^{97}Mo（9.45%），^{98}Mo（23.75%）などの（α，xn）反応生成物は^{96}Ru，^{98}Ru，^{99}Ru，^{100}Ru，^{101}Ruなどの安定核種となる。

Ruや Tcを減衰させてから分離に移る。後の使用の点から溶存固形物の少ない状態で分離するため水蒸気蒸留により^{97}Ruを分離した。即ち、照射済みターゲットを水により丸底フラスコ（250ml）に移し、静かに加熱しながら30%H_2O_2を加えて溶解させる。次いでこれに水蒸気を吹き込みながら更にH_2O_2を滴下すると烈しく反応して紺色から黄色透明の溶液となる。溜出液は400～500ml集めロータリーエバポレーターにより濃縮した。全所要時間4時間、γ線スペクトロメトリーによる測定の結果^{97}Ruが平均51%回収出来た。溜出液中に混入するMoの定量は原子吸光によって行ない溜出速度を検討した。結果の一部を第1図に示したが、溜出速度が早いとAの如くMoの混入が起るが～3ml/min以下ならばBの如くMoの溜出は減少する。この条件におけるRuの溜出量を第2図に示した。溜出液500mlでAでは65%，Bでは53%の^{97}Ruがターゲット溶解液から回収された。第3図に溜出液のγ線スペ

ほりうち　きみこ

クトルを示したが、放射性のMo, Tcの混合はなく、^{97}Ruがキャリヤーフリーで回収されていることが示された。

CCl_4による溜去液からの放射能の抽出は～20%であった。 Ru溜去液はルテニウム酸イオンとして存在していると考えられ、濃縮液のpHは1～2であった。 dil-NH_4OHでpHを5.5とし トロポロン、アセチルアセトン、オキシン等のキレートを作り、緩衝液(pH 6～6.5)を加え、あらかじめ分離しておいた赤血球、白血球、血小板等へのCell labellingに応用する予定ですすめている。

[結果及び考察] Mo粉末ターゲットはアルミ箔でカバーしているが、照射時の熱により一部やゝ白色を帯びる部分を生ずることもあり、フラスコに移すと濃藍色を示し、モリブデン酸イオンが生じているとみられる。 市販Mo粉末自身も酸化物を含み、水を加えるとpH3を示し、照射後30% H_2O_2を加えて蒸留水を吹き込むと烈しく反応しながら急速に溶解し、橙色から黄色へと変化する。

500mg(127mg/cm²)の厚いターゲットで30MeV α線で外部照射し1h、ビーム電流20～25μAで^{95}Mo(α, 2n)^{97}Ruが出来る。[3] ^{97}Ruは91% 215keV γ線を放出し、^{97}Tc(EC)となるが半減期は2.6×10⁶yで使用上は問題ない。 出来た^{97}Ruの回収率は平均51%であったがCell labellingには十分な量であった。 またその放射化学的純度及び溶液固形分の少ない点で満足できるものであった。 Ruは8つの酸化状態をとり得る点でキレート剤をつくるのに都合よく、プラッド蛋白と結合しにくい点でCell labellingに向いていると云われている。 ^{103}Ruも提案されているが^{97}Ruはこれより半減期が短かく人体に用いるには適している。

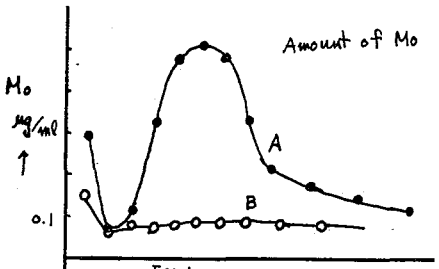


Fig 1

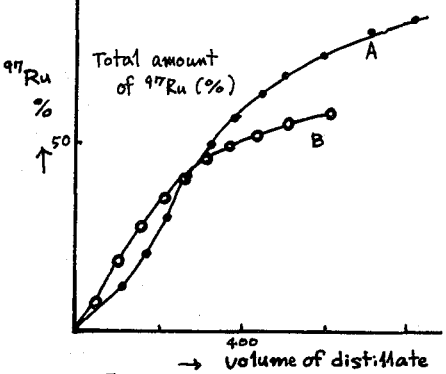


Fig 2

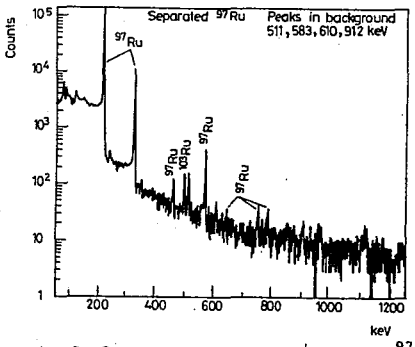


Fig. 3. Gamma-ray spectrum of separated ^{97}Ru

現在Cell labellingに用いられている^{68}Ga(68.1m)より血液の循環などの点から半減期的にすぐれており、^{111}In(2.8d)に比しプラズマのみに結合する^{97}Ruはdoseが約1/3となり[1]もっとも有効とおもわれる核種である。

[文献]

1) S.S. Zoghbi, M.L. Thakur 他 J. Labelled Compd. & Radiopharm. Vol. XVIII Nos 1-2 Symposium Abstracts p280

2) H.P. Graf, H. Münzel, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 3647 (1974)

3) P.J. Pao, D.J. Silvester, S.L. Waters 他. Radiochem. Radioanal. Letters.

3C05

放射線誘発電子移動反応（3）
―Tl(I)-Tl(III)酸性溶液系―

（静大理・浜松医大）　長谷川圭彦　○中村恭子

〔緒言〕　電子移動反応は酸化還元反応として自然界に広くみられ，化学反応において重要な位置を占めている。Tl(I)-Tl(III)系では2個の電子が移動するので1個の電子が移動する反応よりも取り扱いが複雑になり，反応速度は中間の原子価状態の生成や橋かけ基の存在などの種々の要因によって変化する。先に報告した著者らの研究[1]から，γ線を照射した場合に生じるラジカルによってTl(II)が生成しそれが反応を促進することや，橋かけ基であるSO_4^{2-}イオンの役割がわかってきた。今回はSO_4^{2-}イオン濃度がかなり低い場合におけるTl(I)-Tl(III)橋かけ電子移動反応について放射線化学的な考察を含めて報告する。

〔実験〕　Tl(I)，Tl(III)の両担体，^{204}Tl(I)トレーサーの調製方法は前回の報告[1]と同じである。試料溶液の水素イオン濃度及びイオン強度は過塩素酸と過塩素酸ナトリウムで調節した。また橋かけ基である硫酸イオン濃度は硫酸ナトリウムで調節したが，解離している硫酸イオン濃度は計算で求めた。

試料溶液を^{60}Co-γ線により $I=3.69\times10^{19}\,eV\cdot l^{-1}\cdot min^{-1}$，20°Cの条件で0.1～5.0時間照射後，クロム酸タリウム沈殿法でTl(I)を分離してG-M計数器で計数した。各時間ごとの交換分率Fから McKayの式を用いて反応速度を算出した。

〔結果および考察〕　放射線誘発電子移動反応については水の放射線分解によって生じたH，OHラジカルによって図1のような機構で反応が促進され，反応速度R_{xg}は（1）式で与えられることがすでに明らかになっている。

$$H_2O \rightsquigarrow e_{aq}^-,\ H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2$$

初期反応　$Tl(III)+H \longrightarrow Tl(II)+H^+\ (\phi_{II})$　　$Tl(I)+OH \longrightarrow Tl(II)+OH^-\ (\phi_I)$

伝播反応　$Tl(III)+{}^*Tl(I) \rightleftharpoons Tl(I)+{}^*Tl(II)\ (k_I)$　　${}^*Tl(II)+Tl(III) \rightleftharpoons {}^*Tl(III)+Tl(II)\ (k_{II})$

終結反応　$2Tl(II) \longrightarrow Tl(I)+Tl(III)\ (k_t)$

ϕ_I, ϕ_{II}：Tl(II)生成速度の線量率に対する比率，k_I, k_{II}, k_t：それぞれの反応の速度定数

図1　放射線誘発電子移動反応機構

$$R_{xg}=\frac{k_I[Tl(I)]\,k_{II}[Tl(III)]}{k_I[Tl(I)]+k_{II}[Tl(III)]}\times\left\{\frac{I(\phi_I+\phi_{II})}{k_t}\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

I：線量率

<u>硫酸イオン濃度依存性</u>　図2は0.8N過塩素酸溶液中における反応速度R_{xg}の硫酸イオン濃度依存性を示している。グラフからSO_4^{2-}イオンがわずかでも存在するとR_{xg}は急激に増加し，$[SO_4^{2-}]$=0.00025～0.001Mではプラトーになるが，それを越えると急激に減少して極小になりその後は一様に増加していくとい

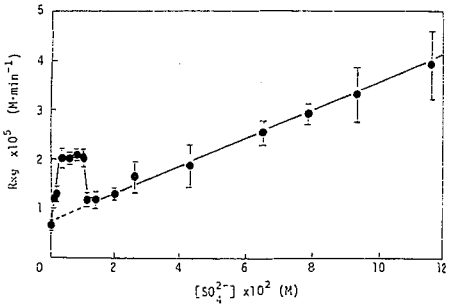


図2.　R_{xg}の$[SO_4^{2-}]$依存性
$[Tl(I)]=2.50\times10^{-3}$M，$[Tl(III)]=3.75\times10^{-3}$M

はせがわくにひこ・なかむらきょうこ

う傾向にあることがわかる。特に$[SO_4^{2-}] \gtrsim 0.02M$では$[SO_4^{2-}]$と$R_{xg}$の間に直線関係があり，その直線を$[SO_4^{2-}]=0$まで補外すると実測された$[SO_4^{2-}]=0$の時の$R_{xg}$の値とほぼ一致した。

<u>タリウム濃度依存性</u>　上の結果から$0 \leq [SO_4^{2-}] \lesssim 0.02M$の範囲では$[SO_4^{2-}] \gtrsim 0.02M$の範囲とは異った機構で反応が起きていると予想できるが，$[SO_4^{2-}] \gtrsim 0.02M$での反応論は前回の報告[1]のとおりである。

$0 \leq [SO_4^{2-}] \lesssim 0.02M$の低濃度範囲について任意に$[SO_4^{2-}]=0.0076M$の濃度をとりタリウム濃度依存性を調べたものを図3，図4に示した。$(R_{xg}-R^{o}_{xg})$は測定されたR_{xg}から$[SO_4^{2-}]=0$の時の速度R^{o}_{xg}を差し引いた正味の橋かけ電子移動反応速度である。$(R_{xg}-R^{o}_{xg})$は$[Tl(I)]^{1/2}$，$[Tl(III)]$とそれぞれ直線関係にあることがわかった。

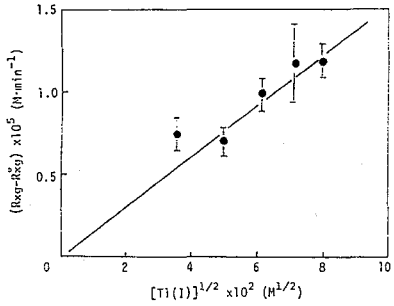


図3. $(R_{xg}-R^{o}_{xg})$の$[Tl(I)]^{1/2}$に対するプロット．
$[Tl(III)]=0.005M$, $[H^+]=0.8M$, $\mu=2.5$.

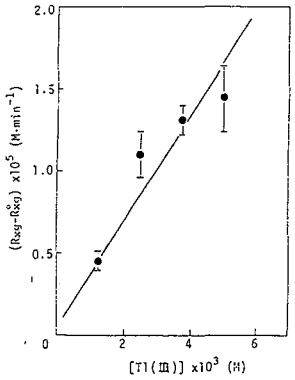


図4. $(R_{xg}-R^{o}_{xg})$の$[Tl(III)]$に対するプロット
$[Tl(I)]=0.005M$, $[H^+]=0.8M$, $\mu=2.5$.

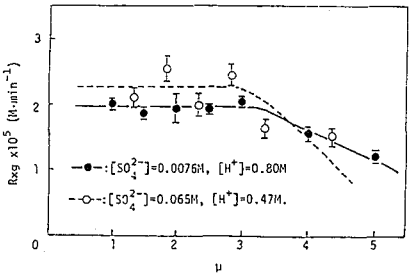


図5. R_{xg}のイオン強度依存性．
$[Tl(I)]=[Tl(III)]=0.00375M$.

<u>イオン強度依存性</u>　図5に$[SO_4^{2-}]=0.0076$, $0.065M$の異った硫酸イオン濃度におけるイオン強度依存性を示した。いずれも$\mu=1\sim3$程度ではR_{xg}はμに依存せずほぼ一定であるが$\mu \gtrsim 3$ではμが増加するにつれてR_{xg}が減少した。

<u>反応論の検討</u>　$0 \leq [SO_4^{2-}] \lesssim 0.02M$の範囲で$[SO_4^{2-}]$が極くわずかでも$R_{xg}$が急に増大する現象は，次の反応を$SO_4^{2-}$イオンが著しく促進させるためであろうと推論した。

$$Tl(I) + H_2O_2 \xrightarrow{k_{Tl(I)+H_2O_2}} Tl(II) + OH + OH^- \qquad (2)$$

そしてR_{xg}が$0.003M \lesssim [SO_4^{2-}] \lesssim 0.008M$でプラトー的なピークになり$[SO_4^{2-}] \gtrsim 0.008M$で減少することについては，$[SO_4^{2-}]$の増大によって増えた$SO_4^{\cdot-}$ラジカルによる$H_2O_2$のscavenging((3)式)[2]のためではないかと考えた。

$$SO_4^{\cdot-} + H_2O_2 \longrightarrow HSO_4^- + HO_2 \qquad (3)$$

以上のことから$[SO_4^{2-}]$が低いところでの正味の橋かけ電子移動反応速度R_{xg}' $(=R_{xg}-R^{o}_{xg})$は次式になる。

$$R_{xg}' = (\text{constant})\, k_{ET}' K [Tl^{3+}] (k_{Tl(I)+H_2O_2}[Tl(I)][H_2O_2]/k_t)^{1/2} \qquad (4)$$

(4)式はR_{xg}'が$[Tl(I)]^{1/2}$，$[Tl(III)]$に比例するという実験結果と一致した。

1) 中村，長谷川，加藤，第26回放射化学討論会予稿集，3R,06 (1982).
2) B.Lesigne, C.Ferradini, J.Pucheault, J.Phys.Chem., <u>77</u>, 2156(1973).

3C06　　アクチノイドの$BaSO_4$への共沈（Ⅱ）

（原　研）　○木村貴海　小林義威　吾勝常勲

1．緒言

放射性廃棄物の処理処分を行なうには、それに含まれる放射性核種の種類とその量を明らかにしておく必要がある。α放射体の場合は、Puなどのように環境におよぼす影響が大きいために、とくに信頼度の高い分離定量法の確立が必要である。今まで、種々の環境試料中のα放射能の測定は、イールドモニターを用い、水酸化物などへの共沈、イオン交換樹脂、溶媒抽出、電着などの方法で行なわれている。しかし、日常業務としてα放射体を測定するには、i)簡単なこと、ii)イールドモニターを用いなくても信頼度が高いこと、iii)アクチノイドの同時定量または分離定量が可能なこと、などの点を考慮する必要がある。このため演者らは、$BaSO_4$にトレーサー量のα放射体が定量的に共沈するというSill[1,2]らの方法を廃棄物中のα放射体の定量に応用し、より簡便で信頼度の高い測定法の開発を進めている。今回は共存するトレーサー量のNp、Pu、Amについて、種々の酸化剤、還元剤により各元素の酸化状態を調整し$BaSO_4$への共沈挙動について検討した。

2．実験

(1)試料溶液の調製：Np、Pu、Amを含む試料を2NH_2SO_4溶液に調製し本実験で使用した。試料をPt板上に乾燥焼付けし、全α線計数とα線スペクトルを測定して決めたNp、Pu、Amの放射能比はそれぞれ全計数値の27.6％，68.3％，4.13％であった。また、PuとAmを含む試料とAmだけ含む試料も各元素別の共沈条件を検討するために必要に応じて使用した。

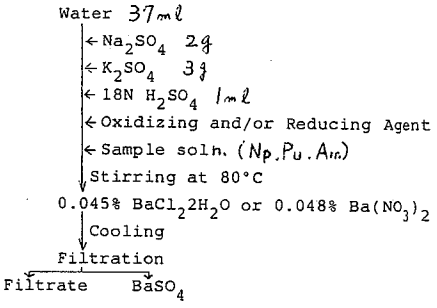


図1．$BaSO_4$沈殿の作製

(2)沈殿試料の作製と測定：図1にα線計数、α線スペクトル測定のための$BaSO_4$沈殿試料作製の1例を示す。沈殿の沪過には0.45μmのメンブランフィルター（47mmφ）を用いた。

沈殿試料の全α線計数は窓付2πガスフローカウンタで測定し、α線スペクトルも直接、シリコン表面障壁型検出器（450mm²）で測定した。各元素別の共沈率はα線スペクトルから計算し求めた。

3．結果および考察

(1)Baの添加量の影響：図2に加えたBa量に対する共沈率とα線スペクトルのPuのピークにおけるエネルギー分解能を示した。共沈率は試料の全α計数値から求めた。0.045％$BaCl_2 \cdot 2H_2O$溶液を1から5mℓ加えた場合は、98％以上の共沈率を示した。それより多い場合は沈殿試料の自己吸収によるα線計数の損失が多くなり、見掛け上の共沈率は徐々に減少している。また1mℓより少ない場合は急激に共沈率

きむらたかうみ・こばやしよしい・あかつじょうくん

が減少する。一方、エネルギー分解能はBa^{2+}溶液1mll以下ではほぼ一定の値を示し、α線スペクトルから得た各点でのNp.Pu Amの放射能比は誤差1%以内で模付け試料から得られた値と一致した。この結果から、以下の実験ではBa^{2+}溶液を1mlll加えることにした。

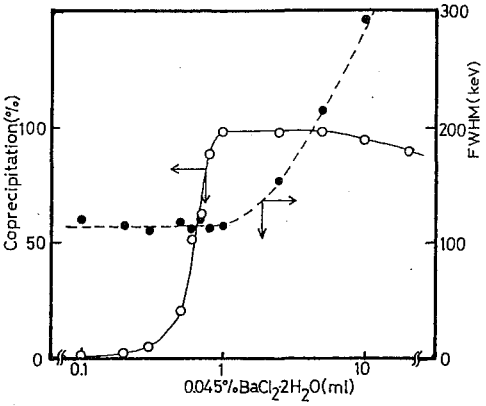


図2、Baの添加量の影響

(2)酸濃度の影響：K_2SO_4 3g、Na_2SO_4 2gを加えた場合と、K, Naを全く加えない場合について酸濃度を0.1Nから10Nまで変化させたときの各元素の共沈率の変化を調べた。K,Naを加えた場合、Np.Puは1N以下で、Amは0.5N以下で、97%以上が$BaSO_4$に共沈した。しかし共沈率は酸濃度が上るにつれて徐々に減少し、10NではNp.Pu.Amともに20%以下の共沈率しか得られなかった。K,Naを全く加えない場合は0.1Nから10Nまでの範囲で、Npは27%から13%、Puは75%から46%、Amは59%から34%へとそれぞれ徐々に減少した。

(3)K、Naの影響：K_2SO_4を5g以下、Na_2SO_4を16g以下の範囲でそれぞれ一方だけまたは両方加えた場合の全α放射体の共沈率を調べた。その結果、Np.Pu.Amをいずれも98%以上$BaSO_4$に共沈させるためにはK_2SO_4を2から5g、Na_2SO_4を2から4g加える必要があることがわかった。K_2SO_4だけでは全体の約90%近くが共沈するが、Na_2SO_4だけでは65%しか共沈していない。このことから、Kイオンの存在がTh、Uの場合[3]と同様に、Np.Pu.Amの$BaSO_4$への共沈に重要な影響をおよぼしていることがわかった。

(4)相互分離のための酸化剤・還元剤の検討：Sillが指摘しているように、U、Np、Pu.AmのⅢ・Ⅳ価が$BaSO_4$に共沈する性質を利用し、各元素の原子価をⅢ・Ⅳ価に調整することにより、連続的に各々$BaSO_4$へ共沈させ相互分離することが可能である。Sill[4]はこれらの元素の相互分離のために数回、酸化・還元反応をくり返しかなり複雑な操作を行なっている。演者らは、その操作をより簡便にするための方法、すなわちNp.Pu.AmをⅤ・Ⅵ価（またはⅢ・Ⅳ価）に調整したのち、還元剤（または酸化剤）を用い、これら3元素を相互に分離する方法の検討を行なった。その結果、①Ⅲ・Ⅳ価（Fe^{2+}で調整）の状態から、BrO_3^-はNpのみを、$Cr_2O_7^{2-}$はNpとPuの一部を、MnO_4^-はNpとPuをⅤあるいはⅥ価に酸化すること、②Ⅴ・Ⅵ価（Ce^{4+}で調整）の状態から、Br^-がAmのみを、$N_2H_6Cl_2$がPuとAmを、Fe^{2+}などがNp.Pu.Amを、Ⅲあるいは Ⅳ価に還元することが明らかになり、$BaSO_4$への共沈法によりこれらの元素を連続的に分離できる見通しを得た。

1) C.W. Sill and R.L. Williams; Anal. Chem., 41, 1624 (1969)
2) C.W. Sill, K.W. Puphal and F.D. Hindman; Anal. Chem., 46, 1725 (1974)
3) 木村貴海, 小林義威; 第25回放射化学討論会 2B11 (1981)
4) C.W. Sill; Health Physics, 17, 89 (1969)

3C07　　沈殿法によるフッ素の分離

（電電公社茨城研究所）○鹿野弘二，工藤 列

1.はじめに

放射化分析法で酸素を高感度に定量するには，酸素の核反応で生成する^{18}Fの化学分離が必要である。これまで，二酸化スズによるフッ素の分離および不足当量分離[1-3]，ランタンによる不足当量沈殿分離[4]，さらに水蒸気蒸留分離[5]を検討し，原子炉利用によるシリコンまたはヒ化ガリウム中の酸素の定量に応用してきた。本研究では，KBF_4，$BaSiF_6$および$PbClF$としてのフッ素の沈殿分離を検討した結果を報告するとともに，不足当量沈殿分離の可能性についても述べる。

2.実　験

^{18}Fでラベルしたフッ素溶液（HBF_4，H_2SiF_6，NaF）をポリエチレン管（10 ml）またはビーカー（30 ml）にとり，過剰または不足当量の沈殿剤（KCl，$BaCl_2$，$Pb(NO_3)_2$，NaCl）を加え，HNO_3またはHClと蒸留水により酸性度と容量（5～10 ml）を調整した。これを80－85℃で15 min温浸し，30～120 min 氷冷後，生成した沈殿（KBF_4，$BaSiF_6$，$PbClF$）を遠心分離した。その後，沈殿と上澄液の放射能を測定し，沈殿率を求めた。放射能測定は，2″×2″の井戸型NaI(Tl)検出器－シングルチャンネル分析装置により行なった。

3.結果と考察

3.1 過剰試薬でのフッ素の沈殿分離

(1)分離条件の検討　表-1に，KBF_4，$BaSiF_6$および$PbClF$の主な分離条件と沈殿率を示す。KBF_4では，フッ素担体量とKCl量の比を一定（$K^+/BF_4^-=2.25$）とし，KCl量と沈殿率の関係を求めたところ，KCl量の増加にともない沈殿率は増大し，KCl 8.00 mmol以上で92％の沈殿率が得られた。$BaSiF_6$では，担体量0.573 mmol，$BaCl_2$ 1.00 mmolで収率100％となった。また，PbClFでは，担体量を0.25 mmolとし，$Pb(NO_3)_2$，NaCl添加量に対する沈殿率の変化を求めたところ，NaCl 1.00 mmol，$Pb(NO_3)_2$ 0.5 mmol以上で収率が98％となり，$BaSiF_6$と同様，フッ素を定量的に分離できることがわかった。

(2)酸性度の影響　表-1の結果をもとに，それぞれの沈殿に対する酸性度の影響を検討した。結果を図1に示す。図には，^{42}Kおよび^{133}Baトレーサを用いた結果も示した。図に示したように，KBF_4では，^{18}F，^{42}Kいずれのトレーサを用いても酸性度にかかわらず一定した沈殿率が得られた。

表1　フッ素の沈殿分離

Precpitate	Carrier (mmol)	Precipitant (mmol)	Volume (ml)	Acidity	Recovery (%)
KBF_4	HBF_4 > 3.56	KCl > 8.00	5	1N HNO_3	> 92
$BaSiF_6$	H_2SiF_6 0.573	$BaCl_2$ 1.00	5	1N HCl	100
PbClF	NaF 0.25	$Pb(NO_3)_2$ > 0.5 NaCl 1.00	10	pH5	98

しかのこうじ，くどうきよし

$BaSiF_6$では，4NHCl-pH4で沈殿率が一定となり，^{18}F，^{133}Baトレーサより，$BaSiF_6$が定量的に沈殿することがわかった。一方，4NHCl以上とpH4以上で^{133}Baの沈殿率が増大した。これは，4NHCl以上では$BaCl_2$が，また，pH4以上では，$SiF_6^{2-} + 4OH^- \rightleftarrows Si(OH)_4 + 6F^-$ [6] によって解離したF^-とBa^{2+}から生成するBaF_2が共沈するためと思われる。PbClFでは，pH4以上で一定した収率が得られた。pH4以下での収率の低下は，PbClFの溶解によるものと思われる。

3.2 フッ素の不足当量沈殿分離

沈殿剤を一定とし，フッ素担体量を増加させた場合のそれぞれの沈殿に対する再現性を図2に示す。図に示したように，KBF_4，$BaSiF_6$では，沈殿剤に対しフッ素担体量が過剰の領域で沈殿量が一定となり，不足当量分離の可能なことが明らかとなった。一方，PbClFでは，フッ素担体量1mmol以上（不足当量分離領域）でも沈殿量は増大し，一定とならなかった。これは，担体量の増加にともない，PbF_2（溶解度積2.7×10^{-8}）が共沈するためと思われる。なお，図2の屈曲点から反応比を求めたところ，いずれも1:1であった。

以上の結果から，LaF_3と同様に，KBF_4または$BaSiF_6$としてフッ素を不足当量沈殿分離できることがわかった。

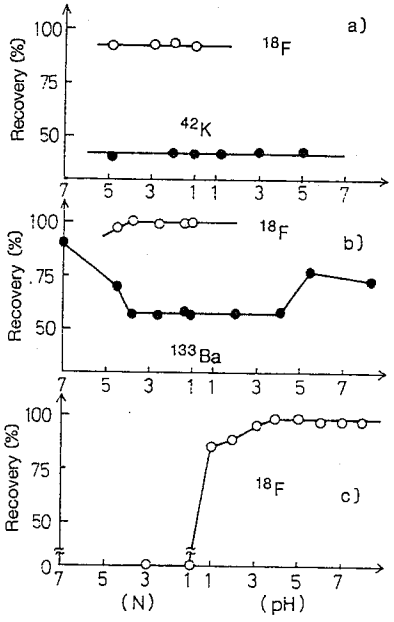


図1 酸性度の影響
a) KBF_4 (HNO_3 - NH_4OH)
b) $BaSiF_6$ (KCl - NH_4OH)
c) PbClF (HNO_3 - NH_4OH)

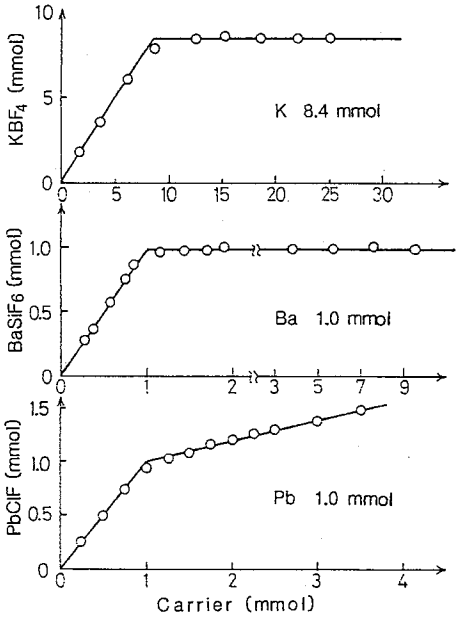


図2 フッ素の不足当量沈殿分離

文献 1) 鹿野他，第19回理工学における同位元素研究発表会 (1982)
2) K. Shikano et al, J. Radioanal. Chem., 74 (1982) 73
3) 鹿野他，第25回放射化学討論会 (1981)
4) K. Shikano et al, J. Radioanal. Chem., 78 (1983) 71
5) 鹿野他，第26回放射化学討論会 (1982)
6) N. S. Nikolaev et al, Analytical Chemistry of fluorine, Wiley & Sons Inc., New York, (1975)

3C08　　fac－およびmer－トリス（β－ジケトナト）クロム（Ⅲ）の分離

（東北大理）○橋本和幸・大森　巍・関根　勉・吉原賢二

【緒言】　非対称な二座配位子が配位数6の金属イオンに配位してできる錯体にはfac－とmer－の2種類の幾何異性体が存在する。そこで、従来系統的な研究がなされていない幾何異性錯体のカラムクロマトグラフィーによる分離法を確立するために、表1に示した種々のトリス（β－ジケトナト）クロム（Ⅲ）を合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによってこれら2種類の異性体の分離条件を検討した。

【実験】　^{51}Cr標識錯体の合成　購入した$Na_2{}^{51}CrO_4$（原研製）に担体として、$K_2Cr_2O_7$を加え、酸性条件下において過酸化水素水を用いてCr（Ⅲ）への還元を行った。その後、還流法によって錯体を合成した。精製はアルミナカラムクロマトグラフィーによって行い、試料とした。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー　分離は25°Cにおいてシリカゲルカラム（11 mmφ×150 mm）により行った。溶出液をフラクションコレクターにより、一定量分取し、各フラクションの放射能を井戸型NaI（Tl）シンチレーションカウンターで測定して溶離曲線を求めた。

バッチ法　吸着係数K_d（＝吸着相中の溶質濃度／非吸着相中の溶質濃度）を求めるために、適当な溶媒に錯体を溶解後、一定量のシリカゲルと振とうし、溶液中の放射能を測定し、添加放射能量との比較によって吸着相中および非吸着相中の溶質濃度を求めた。

【結果および考察】　合成した錯体について、各種の溶媒を組み合わせて溶離曲線を求め、異性体を分離するのに最適な条件を検討した。図1に、得られた溶離曲線の一例を示す。Cr(bzac)$_3$，Cr(tta)$_3$については、3％ジエチルエーテル－97％ベンゼンの場合、Cr(ftta)$_3$については、50％ベンゼン－50％四塩化炭素の場合、高い分離効率が得られた。しかし、その他の錯体については、このような実験条件下では、異性体を完全に分離することは困難であった。カラムへの吸着されやすさは、

Cr(fa)$_3$ > Cr(tta)$_3$ > Cr(bzac)$_3$ > Cr(bfm)$_3$ > Cr(ftta)$_3$ > Cr(tta)$_3$ > Cr(bfa)$_3$

表1　使用した非対称β－ジケトン　$R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2$

名　称		R_1	R_2
ベンゾイルアセトン	Hbzac	CH_3	⬡
2-テノイルアセトン	Htta	CH_3	
2-フロイルアセトン	Hfa	CH_3	
ベンゾイルフロイルメタン	Hbfm	⬡	
2-フロイルトリフルオロアセトン	Hftta	CF_3	
2-テノイルトリフルオロアセトン	Htta	CF_3	
ベンゾイルトリフルオロアセトン	Hbfa	CF_3	⬡

はしもとかずゆき・おおもりたかし・せきねつとむ・よしはらけんじ

となる。しかし、吸着されやすい錯体の異性体が分離可能であるとは限らないことが認められた。

これらの現象を説明するために、(1)式で示される Snyder の式[1] の適用性について検討した。

$$\log K_g = \log R^0 = \log V_a + \alpha(S^0 - A_s \cdot \varepsilon^0) \quad \text{--------(1)}$$

ただし、ここで $R^0 = V_s / W_a$, V_s：真のリテンションボリューム, W_a：吸着剤の重量, V_a：吸着された溶媒単分子膜の容積／グラム吸着層, α：吸着剤の活性度パラメータ, S^0：溶質の吸着エネルギー, A_s：溶質分子が吸着されるのに必要な占有面積, ε^0：溶媒強度パラメータである。

まず、吸着平衡が成立していることを確かめるために、バッチ法で溶質の濃度を変化させて、吸着係数を求めた。図2に示されるように、直線関係が得られ、これらの系では、吸着平衡が成立している。次に、カラムパラメータ V_a および α を求めるために、S^0 が既知である炭化水素化合物を用い、n-ペンタン（$\varepsilon^0 = 0$）を溶離液に用い、R^0 を求めた。また、K_g と R^0 の関係についても検討を加えて、より広範囲の溶媒強度について K_g が得られるバッチ法のカラムクロマトグラフィーへの適用を可能にした。上記錯体について $\varepsilon^0 = 0.23$（$C_6H_6 - CCl_4$）から $\varepsilon^0 = 0.32$（CH_2Cl_2）にわたって(1)式が成立する。これらの結果を基に、S^0 および A_s に及ぼす物理化学的因子について考察する。

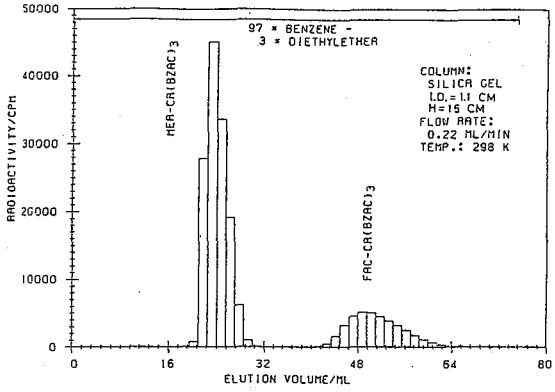


図1　Cr(bzac)$_3$ の溶離曲線

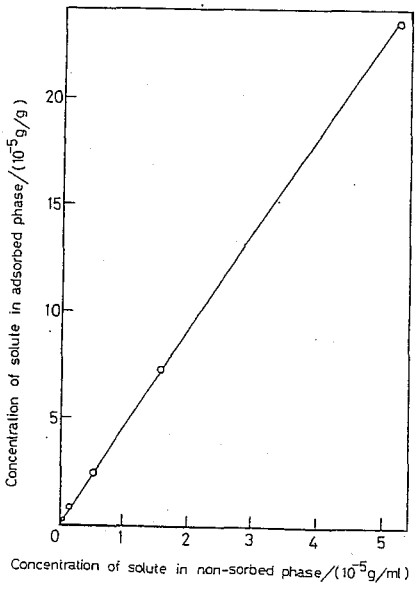


図2　吸着平衡（溶質：mer-Cr(ta)$_3$,
溶媒：3％ジエチルエーテル
－97％ベンゼン）

1) L. R. Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", Mercel Dekker, INC., New York (1968)

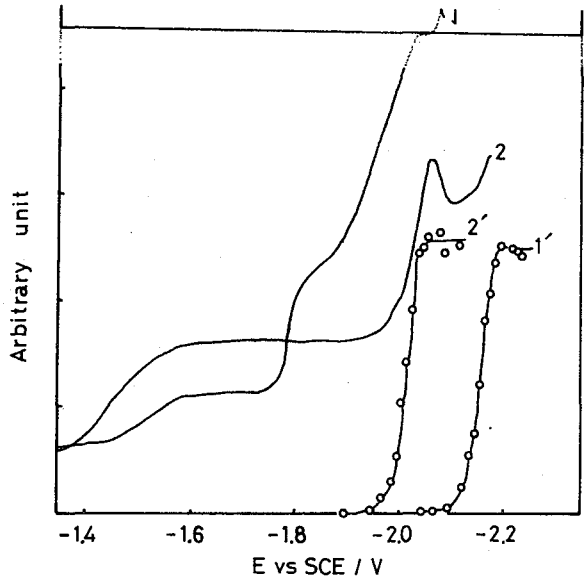
3C09　　Gd, Yb および Cf のラジオポーラログラフィ

（東北大・金研）　鈴木進・○塩川佳伸

Cfの低酸化状態であるⅡ価についてはハロゲン化物が合成されるなどその存在は疑い得ない。しかし、水溶液中でのⅡ価の存在に関しては2つの異なった見解が示されている。C.Musikasらは直流ポーラログラフィ及びサイクリックボルタムメトリにより、0.1M TMAI中で、Ⅲ→Ⅱ：$E_{1/2}$＝−1.71V (vs. SCE)、Ⅱ→0：$E_{1/2}$＝−1.93Vなる還元波を観測して水溶液中でもCf(Ⅱ)が存在するとした。[1] 他方、F.Davidらはラジオポーラログラフィにより、0.1M LiCl中で$E_{1/2}$＝−1.78Vなる波を観測して、そのLOG解析からⅢ→0の還元波であるとした[2]。演者らはF.Davidらの追試を行なったが、$E_{1/2}$及びLOG解析の結果は彼らのものと完全に一致した。この矛盾を明らかにするため、本研究では最初にGdとYbについて、直流及びラジオポーラログラフィの両者を比較し、これらの方法の特徴を明らかにすることとした。

（Ⅰ）　GdとYbの直流及びラジオポーラログラフィ

ランタニド（以下Ln）のⅢ価の直流ポーラログラムには水素の還元波以外に2つの波が観測される。Sm、Eu、Ybではこれらの波はⅢ→Ⅱ→0と解釈されているが、Gdなどの他のLnでは、これらの波はLn自身の還元波ではないことが知られている。すなわち、水溶液中でⅡ価が存在するSm、Eu、Yb以外のLnでは妨害電流のため、その還元波は観測できない。一般にボルタムメトリでは物質の酸化還元に伴なう電流を観測するのに対して、ラジオポーラログラフィでは物質の酸化還元に伴なう物質の流れを観測する方法であり、妨害電流の生ずるGdの場合でも還元波の観測は可能であろう。Fig.1の結果はこの予想を裏付けている。Gdでは両者は全く異なっているが、Ybでは直流ポーラログラムで極大波を伴なって観測されるⅡ→0の波はラジオポーラログラムでも観測され、$E_{1/2}$もほぼ一致する。更にラジオポーラログラフィでは水銀柱の高さを変えた実験か



1, 2 :　DC polarogram of Gd, Yb
1′, 2′ :　Radiopolarogram of Gd, Yb

Fig.1　Comparison of DC and radiopolarogram

すずき　しん　・　しおかわよしのぶ

らGdとYbの還元波が拡散律速であること、またGdとYbの$E_{1/2}$はpHが2.8から3.5の間で不変であることも判明した。

以上の結果はラジオポーラログラフィが、単に極低濃度溶液における直流ポーラログラフィの代用ではなく、この方法では得られない情報を与えることを示しており、ランタニドやアクチニドの還元過程を知る上で有効な方法であることを示す。

（Ⅱ）Cfのラジオポーラログラフィ

Cfの実験は水溶液中でⅡ価が存在するとしたC.Musikasらと同じ条件で行なった。その結果をFig2に示す。得られた金属状態への還元波の$E_{1/2}$は−1.75Vであり、C.Musikasらの結果（Ⅱ→0：$E_{1/2}$＝−1.93V）と比較すると、より陽性の電位で波が観測されている点が注目される。また、波のLOG解析から傾きは19mVであり、可逆的な3電子還元を示している。

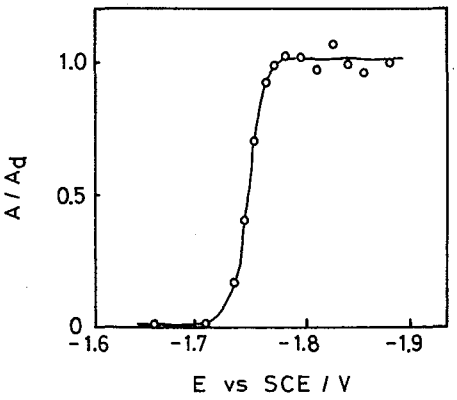


Fig.2 Radiopolarogram of Cf in 0.1 M TMAI, pH=3.0

しかし、ラジオポーラログラフィから得られる波は金属状態への還元波のみであり、得られた波がⅡ→0かⅢ→0の判断をLOG解析からのみ結論するのは危険であろう。そこで本研究では18−クラウン−6を錯形成剤として、Cf、Eu、Gd、Ybの金属状態への還元波の$E_{1/2}$のシフトを検討した。その結果をFig3に示す。本図のEuのすべて、Ybの一部の$E_{1/2}$は直流ポーラログラフィによるものであり、他はラジオポーラログラフィによるものである。Gdの場合は比較のため、18−クラウン−6濃度が0の場合の$E_{1/2}$も示した。

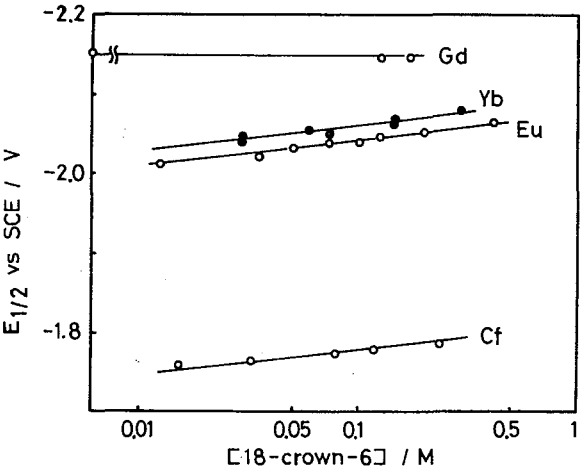


Fig. 3 $E_{1/2}$ vs [18-crown-6]

本図によれば、Cfの$E_{1/2}$の濃度依存性は、Ⅲ→0の還元を受けるGdの場合とは明らかに異なり、むしろⅡ→0の還元過程をもつEuやYbのそれに近いことがわかる。

Fig2とFig3の結果の解釈については更に検討する予定である。

(1) C. Musikas et al. J. Inorg. Nucl. Chem. 43 2735 (1981)

(2) F. David et al. J. Inorg. Nucl. Chem. 41 357 (1979)