

第 1 日

10 月 6 日 (木)

A 部 会

第 1 会 場

論文番号 A 1~A 19

A 1

塩酸水溶液—DBSA有機溶媒溶液系における諸元素の行動

Distribution of Various Ions between DBSA and Hydrochloric Acid

日本原子力研究所

○石 森 富 太 郎 中 村 永 子 村 上 弘 子

Tomitaro Ishimori, Eiko Nakamura and Hiroko Murakami

ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA と略す) をジエチルエーテルと酢酸エチルの等容混合溶媒にかしたものを有機溶媒とし、水相には塩酸を用いて、各種金属イオンの両相への分配状況をしらべてみた。金属イオンの分配は、すべて放射性トレーサーを用いて測定した。水溶液の塩酸濃度をかえ、各酸濃度における有機相と水相の放射能を測定して、分配比をきめ、分配比と酸濃度との関係を検討した。

トレーサーの純度は、 γ 線波高分析、壊変曲線、アルミニウム板による β 線吸収などでたしかめた。塩酸濃度は、0.01N~2Nの比較的うすいところで実験した。有機希釈剤、それ自体による金属イオンの抽出があるかどうかすべてチェックした。このような抽出がない限り0.1N~1N 附近の acid dependence はイオンの原子価と直接関連した数値をとるようである。

一般にこの系では分配比が殆んど 10^{-2} ~ 10^1 の比較的せまい範囲にはいり、二種元素の分離には特に便利でないようである。しかし、前述の acid dependence と原子価の点については、鉛イオンの原子価の決定などに応用できるであろう。例えばコバルトルーテオ塩では、明らかにマイナス3の勾配が得られるなどがその一例である。

この研究で用いられたドデシルベンゼンスルホン酸、および有機相に用いた酢酸エチルは比較的水にとけるため、よりよい有機溶媒の発見、および類似スルホン酸についてしらべることが望まれる。スルホン酸としてはより水にとけにくく、普通の有機溶媒にとけ易い性質のものを開拓することが次の課題である。

A 2

塩酸-1% TBPOトルエン溶液系における諸元素の行動

Inorganic Extraction Studies on the System of 1% TBPO-Hydrochloric Acid

日本原子力研究所

石森 富太郎 渡辺 賢寿 ○藤野 威男

Tomitaro Ishimori, Kenju Watanabe and Takeo Fujino

TBPOのトルエン1%溶液と塩酸の系について、種々のイオンの行動をNaから50余種の元素について、ひろく検討した。水溶液の塩酸濃度について、1. 2. 4. 6. 8. 10. 12.Mの各点を取り、これに対する有機相と水相との間の分配比を求めた。いくつかの元素では化学形を明瞭には定め得なかつたが出来る限り最も普通の化学形を選んだ。分配率は放射性指示薬を使用し、両相の放射能を測定して求めた。 γ -emitter はなるべく γ 線で液の一定量を取り井戸型シンチレーションカウンターで測定したが、それ以外のものは試料皿上で β 線、又は α 線を測定した。放射性同位元素は一部は輸入したもの、他はJRR-1で中性子照射後化学処理して得られたものを用いた。週期律表上において、各元素の分配比は、その族について、かなりの規則性が認められた。例えば、Na, K, Rb, Cs.などのアルカリ金属の分配比は非常に低く、アルカリ土族のそれも低い。Zn, Cd, Hgでは、酸の濃度が大きくなるにつれて分配比は小さくなり、Cr, Mo, Wでは6M程度の塩酸濃度で最も大きく、それより酸が濃くても薄くても小さい。又、ランタニドの分配比は非常に小さいにもかかわらず、アクチニドのそれはかなり大きいことなどが認められた。

数種の元素についてそれぞれの分配比と酸の濃度との関係を比較すればTBPO-塩酸系によるそれら元素の相互分離に適した酸の濃度が求められる。この系と100% TBP-塩酸の系を比較するとそのacid dependenceについては、TBPO-塩酸系の方が低いけれども一般に種々の元素についてかなりの類似が認められた。

東北大学 理学部

岡 好良

○ 加藤 豊明

Yoshinaga OKA

Toyocaki KATO

放射性ルテニウムは重要な核分裂生成物であるが、いわゆる多重酸化形を示して化学的挙動が複雑なために完全分離の最も困難な核種である。昔昔等は先に¹⁰⁶Ru-オキシ錯塩として溶媒抽出し、核分裂生成物より分離する方法について報告したが、本研究では、高分子量アミンを用いて塩酸溶液からの抽出を試みた。

高分子量アミンによる抽出は従来ウランの精製に関して主として用いられてきたが K. A. Kraus によると Ru(IV) が塩酸酸性溶液よりかなり大きい Kd をもって陰イオン交換樹脂に吸着されること示され、このルテニウムの塩素錯陰イオンは又適当な塩酸酸性溶液より炭化水素で稀釈した高分子量アミンによっても抽出可能と考えられるので¹⁰⁶Ruを用いて抽出の基礎を明らかにした。

¹⁰⁶Ru は NaOH 溶液中に K₂S₂O₈ により Na₂¹⁰⁶RuO₄ に、NaClO によって Na¹⁰⁶RuO₄ に酸化されて形を統一できることが認められるので、本研究に用いた試料¹⁰⁶Ru 溶液は、¹⁰⁶Ru と ¹⁰⁶RuO₄ として蒸溜し 2 N NaOH に吸収させて得られる Na₂¹⁰⁶RuO₄ を用いた。この溶液と等容積の conc HCl で処理した後、直ちに所定の HCl 濃度溶液に調整し、予備の抽出濃度の HCl と振った 4% (0.09 mol/l) tri-n-octyl amine-キシレン溶液の等容積を加えて 10 秒間振り混ぜる。この条件で水層の HCl 濃度が 2~5 N で抽出は良好に行われ、2 N HCl 溶液より最高 98% が抽出されるが、この前後の酸性度で抽出率は低下する。

アミン及び稀釈溶媒の種類によって抽出率は極めて大きな影響を受ける。第 2 級アミンによって抽出は殆んど行われず、第 3 級アミンも tri-n-octyl amine 以外には抽出率は極く例えば、tri-lauryl amine で 84.5%、di-lauryl benzyl amine では 33.8% である。又、溶媒はキシレンや n-ヘキサンのような炭化水素ではキシレンに比べて抽出率は低く、アルコール、エステル、ケトン類ではいさぐさしく悪い。

4% tri-n-octyl amine-キシレン溶液により 2 N HCl 溶液より抽出し、抽出液と 2 N HCl で洗浄の後 8 N HNO₃ と振り混ぜると¹⁰⁶Ru は容易に逆抽出されて水溶液として得られる。

A 4

Diphosphonate ester による溶媒抽出について
 On the solvent extraction with diphonate ester.

三菱原子工業(株)
 研究所

西 勝 英 雄
 Isides Saisho

これまで種々の元素の溶媒抽出における抽出試薬が研究されて来たが、その中で近年特に注目をあびるようになった抽出試薬にTBPを代表とする有機リン化合物と、Theroyl-trifluoroacetoneを代表とするβ-ジケトンがある。

前者はケトンからβ-ジケトンにすることによって非常に抽出率が增大することより、その類型として、TBPの2個を炭化水素で結ぶとTBPより一層抽出率が增大するものではないかと考え、エチレン基でそれ等を結び、 $(BuO)_2P(O)(CH_2)_2(O)P(OBu)_2$ (Tetrabutyl-ethylene-diphosphonate) を合成し、これとTBPとの抽出性をくらべてみた。

この抽出性を検討する核種として、 ^{95}Zr , ^{91}Y , ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{152}Eu , ^{177}Lu , 等をもたらした。まずこの抽出試薬をケロシンにとかし、トレサーの入っている水溶液の硝酸の濃度を変え、各酸濃度における有機層と水層との間の分配係数をもとめたところ、 ^{95}Zr においては酸濃度の増加とともに、分配係数が増大したが、 ^{91}Y をはじめとする希土類においては、逆に酸濃度の増加とともに、分配係数が減少する傾向がみられた。そして低い酸濃度のところではかなり大きな分配係数が得られた。

なお以上の核種について、この抽出試薬によってどのような型で抽出されてくるかを検討した。

また ^{95}Zr については、溶媒をケロシンだけでなく、四塩化炭素、ベンゼン、ニトロベンゼン等の場合についても、その抽出性について検討し、更に種々の塩析剤をもたらした時の抽出率の変化についてもしらべた。

金沢大・理学部・化学

○木羽敏泰 中村孝一
○Toshiyasu KIBA, Koichi NAKAMURA

【目的】 テクネチウムは水溶液中で過テクネチウム酸イオン TcO_4^- を最も安定な化学形として存在するが、その溶媒抽出による分離や行動についてはすでに松浦 小島, 井口 (日化 79, 1540; 80, 1210) により, また G. E. Boyd (J. Chem. Education 36, 3) の総説にも各種の方法が挙げられていて新しいことではない。しかしこれらの溶媒抽出はいずれも酸性溶液中からのものである。研究者の一人(木羽)はさきに放射性ルテニウムを核分裂生成物中から分離するため、4N NaOH 溶液に次亜塩素酸塩の存在でピリジンによる抽出を試み、極めて良好な結果を得た。よってここに必ず相互に随伴すると思われる Ru と Tc の相互分離を研究の主要観点として、強塩基性水溶液中からピリジンによる TcO_4^- の抽出分離を行ったのがこの研究である。

【方法】 Oak Ridge National Laboratory よりの $KTcO_4$ (^{99}Tc 0.1026 mc/ml) を試料として以下の各実験を行った。この試料中には $\sim 6.04 \times 10^{-4}$ mc/ml の ^{106}Ru を含んでいる。先ずペーパークロマトグラフ法により、各種酸性の展開溶媒を用いて展開させると、その R_f 値よりしても各種錯体が形成されることがわかるが、水-ピリジン系溶媒では R_f 値は常に 1.0 となり、 TcO_4^- とピリジンの結合ないしは分配が良好であることを示す。ピリジン抽出溶媒として使用するには水溶液相が 4~6 M の水酸化ナトリウム溶液であることを要するから大体この範囲の濃度を用い、一方有機溶媒相と水溶液相の分離を迅速にし、かつ有機溶媒相への水酸化ナトリウムの混入を防ぐ目的でピリジンの希釈剤としてクロロホルム、エチレエーテル、メチルイソブチルケトンなどを用い、混合比の異なる溶媒にて抽出を行い、最適の条件を求めた。有機相に抽出された TcO_4^- のストリップングについては分別された溶媒相にフロロホルムなどの希釈剤を加えてから少量の濃アンモニア水と振りませ、水溶液相に TcO_4^- - ピリジンとして移行、蒸発乾固して有機物を除いた。同じ操作を冷却期間約5年の Gross Fission Products, ^{106}Ru ユニトロシルトリニトрат塩について行ったがこれらは全然抽出されてこない。

【結果】 各種溶媒による抽出の最適条件は下表のようになる。

抽出形	水溶液の状態	溶媒	抽出率	F.P中核種による汚染	その他
ピリジン- TcO_4^-	4M NaOH	ピリジン-クロロホルム(1:1%)	99.9%	$< 10^{-6}$	最適
ピリジン- TcO_4^-	4M NaOH	ピリジン-エチレエーテル(1:2%)	97.0	—	
ピリジン- TcO_4^-	10M NaOH	ピリジン-メチルイソブチルケトン(1:2%)	98.4	—	
$M^+ TeO_4^-$?	10M NaOH	メチルイソブチルケトン	84.9	—	

冷却期間の短い核分裂生成物中からの分離や ^{99}Mo , ^{99m}Tc の分離については本方法をまだ検討していない。

日本原子力研究所

木 村 幹

Kan Kimura

ビス 2 エチルヘキシルリン酸 (HDEHP) は、ウラン、重希土などの抽出試薬として知られてきた。HDEHP-塩酸系において、ナトリウムからアクチニドにいたる約 50 種類の元素について、酸の濃度を変化させた場合の抽出率の変化、試薬濃度を変化させた時の抽出率の変化を、それぞれしらべ、さきの放射化学討論会、分析化学討論会で発表した。その結果、有機層として、50% HDEHP-トルエン溶液をもちい、水層を 1N~0.05N 塩酸酸性とすると、ウラン、希土類元素、トリウム、プロタクチニウム、ジルコニウム、鉄、インジウム、ハフニウムなどが、それぞれ抽出されることがわかった。また、このような低酸度においては、塩酸を、硝酸、過塩酸に変えても抽出率には、多くの場合たいした影響がない。例えば、希土類元素については、ほとんど同じ抽出率である。すなわち、50% 試薬溶液 1N~0.05N 酸系をもちいるならば、ウランとジルコニウムの分離は、不可能であることがわかった。

今回は、そこで水層を硝酸酸性とし、これにさらにシュウ酸を添加した場合についてしらべ報告する。まず硝酸の濃度を 1N, 0.5N, 0.05N と変えた場合についてみると、1N では、ウランの抽出率はあまり変化せず、プロタクチニウム、ジルコニウムの抽出率は 2~3 桁減少する。0.05N においては、ウラン、希土類元素、トリウム、プロタクチニウムなどの抽出率は、すべて 3~4 桁減少する。これはシュウ酸の解離の影響とみられよう。次にシュウ酸の添加量を 2.5%~5% に変化させてみると、0.05N 酸性では、シュウ酸 2.5% ですでに抽出率が減少しつくし、2.5~5% の範囲ではほとんど飽和の状態であり変化がみられない。1N においても、2.5% シュウ酸で、ジルコニウム、プロタクチニウムなどは、抽出率が減少しつくす。このように抽出率は一般に減少することがわかったが、抽出率の値からいうと、ウランはシュウ酸を添加しない場合、 $5 \times 10^2 \sim 10^5$ であつたものが 1N, 0.5N で 10^2 以上、0.05N において 20~30 でまだかなり高く、それに反し、ジルコニウムは、シュウ酸を添加しない場合 10^2 以上であつたものが、1N~0.05N で 10^2 , またプロタクチニウムは、添加しない時 10^3 以上であつたものが、1N で 3~6, 0.5N で 1, 0.05N で ~1 と減少の割合が大きいことがわかった。

なお、抽出率を求める方法はウラン、トリウムをのぞきトレーサーを用いるラジオメトリーによつた。照射ウラン硝酸溶液からウランを回収し、ジルコニウムなどから分離した事例も併せて報告する。

A 7

アセチルアセトンによるZr-Nb-95の溶媒抽出法の検討

Studies on the solvent extraction of Zr-Nb-95 with acetylacetone

東北大学 理学部 化学教室

鈴木 信男 ○大森 巍

Nobuo Suzuki and Takashi Omori

アセチルアセトンを用いて無担体のZr-95およびNb-95の抽出法を検討した後、Zr-Nb-95の相互分離に応用した。

Zr-95およびNb-95の試料溶液は、あらかじめ放射平衡のZr-Nb-95シュウ酸溶液を用い、陰イオン交換法(Dowex 2 X-8, 溶離剤: 1 M塩酸+0.01 Mシュウ酸)を両核種を分離した後、硫一硝酸分解、あるいは酸性硫酸カリウム熔融を得たものを使用した。

核種を含むイオン強度一定の酢酸塩緩衝溶液5 mlに、20%アセチルアセトン-クロロホルム溶液5 mlを加え、1-2分振り混ぜる。両相を分離後、水相のpHを測定し、井戸型シンチレーションカウンターで各相の放射能を測定する。

この条件では、一回の操作で、Zr-95はpH 3-8で98%、Nb-95はpH 2-5で90%抽出できる。

抽出溶媒として、ベンゼン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテル、酢酸イソアミル、TBP、ケロシンについて調べたが、両核種共クロロホルム、塩化メチレンが最適である。

共存塩類として、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、リン酸一水素ナトリウム、チオシアン酸カリウム、過酸化水素、酢酸ナトリウム、シュウ酸、クエン酸ヒドロキシルアミン、EDTA(二ナトリウム塩)を送るとその影響を検討したが、酢酸塩はほとんど影響を与えない。シュウ酸、クエン酸、EDTAおよびリン酸塩が存在すれば、両核種共ほとんど抽出されない。Nb-95は一般に共存塩類の影響が大きい。過酸化水素が存在すれば、Nb-95は全く抽出されないが、Zr-95はその濃度が低い場合はほとんど影響を受けない。

有機相に抽出された両核種は、1 N以上の硫酸により水相に逆抽出できる。塩酸、硝酸による逆抽出は困難である。

これらの結果をもとに、過酸化水素の存在下で、Zr-Nb-95より放射化学的に純粋なZr-95を良好に分離できる。

A 8

フラボノール抽出による⁹⁵Zrと⁹⁵Nbとの分離

Separation of ⁹⁵Zr and ⁹⁵Nb by Extraction with Flavonol

東北大学理学部化学教室
東北大学選鉱製錬研究所

岡 好良 ○菅野卓治 阿部重喜
YOSHINAGA OKA TAKUJI KANNO SHIHEKI ABE

⁹⁵Zrと⁹⁵Nbの分離には従来二酸化マンガクによる共沈法、TTA抽出法などが用いられてきたが、TTAでZrを抽出分離する場合にはシュウ酸および硫酸の存在は許されず、分離の前にあらかじめシュウ酸を分解することが必要とされている。シュウ酸の分解には一般に硝酸一過酸化水素法が用いられているが、この方法ではシュウ酸分解の終末が明らかでなく、そのうえ長時間を要する。さらにニオブが硝酸溶液中で不安定なため加水分解を起してラジオコロイドをつくる危険がある。

シュウ酸は硫酸白煙処理を行えば容易に且つ短時間に分解され、またニオブが濃硫酸溶液中で安定であるため、加水分解を起すおそれもない。このため著者は硫酸の存在が許されるようなジルコニウム-95とニオブ-95の抽出分離法を得たいと考えて検討した結果、ニオブが濃い塩酸溶液からフラボノールのジイソブチルケトン溶液によつて容易に抽出されることを知り、これを用いてジルコニウムとニオブとの分離を試みた。

ニオブは塩酸溶液からジイソブチルケトン単独でも抽出されるが、8Nで48%、10Nで77%抽出されるにすぎない。0.02%のフラボノールを含むジイソブチルケトンを用いて抽出を行った結果は8Nで92%、9Nで95%、10Nで96%のニオブが抽出された。フラボノールを0.1%とすれば9N塩酸溶液から99%のニオブが抽出される。

この条件ではジルコニウムもかなり抽出され、8N以上の塩酸溶液から85~87%の抽出率がえられた。しかしジルコニウムの抽出は硫酸またはEDTAの添加によつて6%程度まで抽出率を抑えることができる。

1N以下の硫酸、0.1%のEDTA、シュウ酸、酒石酸はいずれもニオブの抽出を好悪しない。

有秤中から抽出されたニオブは0.5%のシュウ酸溶液でふりもどせば1回で定量的に水戸に移り、1N硫酸では1回のふりもどしで83%が水戸に移る。

A 9

ニトロシルルテニウムオキシソル塩の溶媒抽出 Solvent Extraction of Nitrosylruthenium Oxinate

立教大学理学部

奥野久輝・岩島清・渡利一夫

山寺秀雄・石森達二郎・水町邦彦

Hisateru Okuno Kiyoshi Iwajima Kazuo Watari

Hideo Yamadera Tatsuzo Ishimori Kunihiko Mizumachi

核分裂生成物の重要成分であるルテニウムは、複雑な化学的挙動を示す元素であるが、特に注目されるのはそのニトロシル化合物が非常に安定で、生成しやすく、かつ普通のルテニウム化合物とはかなり異った挙動をすることである。このような点に関連する研究の一つとしてニトロシルルテニウムオキシソル塩の溶媒抽出を試み、加藤・岡両氏の報告⁽¹⁾に従って行ったルテニウムオキシソル塩の溶媒抽出の結果と比較した。

ニトロシルルテニウムオキシソル塩の場合には、溶媒としてクロロホルムを選び pH 10 でオキシソル塩の生成および抽出を行った場合に最もよい結果が得られた。一方ルテニウムオキシソル塩の場合には、加藤氏らの報告の通り最適 pH は 4~6 であった。

実験 1) ニトロシルルテニウム試料の調製：ニ酸化ルテニウムを水酸化カリウムと溶解し、水に溶かし塩酸を加えて塩化物溶液とする。これに放射性塩化ルテニウムの塩酸溶液を加え、ヒドロキシルアミンで還元後、一酸化窒素を通じ、Fletcher らの方法⁽²⁾に従ってニトロシルルテニウム水酸化物を得る。これを 2 N 塩酸に溶かして試料とする。

2) 抽出操作：試料溶液に 0.5 M オキシソル - 6 N 酢酸溶液を加え、水酸化ナトリウムで pH を調節し、あらかじめオキシソル塩を生成させる。冷却後溶媒とふりまぜて各相の放射能を Baird Atomic 社製シンチレーションカウンターで測定する。

結果 1) 溶媒の選択：表 1 に示すように、クロロホルム、シクロヘキサノン、イソアミルアルコールの場合に高い抽出率が得られたが、後二者はオキシソル塩となっていないニトロシルルテニウムをもいくらか抽出する。2) pH の選択：表 2 に示すように pH 10 で最もよい結果が得られたが、一般に普通のルテニウムオキシソル塩よりも抽出率は低い。3) ニトロシルルテニウムオキシソル塩およびルテニウムオキシソル塩のクロロホルム-水溶液相間の分配係数：各々の塩について抽出をくりかえした結果、それぞれの最適 pH において 90±30 および ~2000 であることがわかった。

表 1 ニトロシルルテニウムオキシソル塩の分配比

溶 媒	pH 4	pH 7	pH 10
クロロホルム	1.6 (<0.01)	3.3 (<0.01)	4.9 (<0.01)
四塩化炭素	0.17 (<0.01)	1.1 (<0.01)	1.4 (<0.01)
ベンゼン	0.44 (<0.01)	2.0 (<0.01)	3.3 (<0.01)
シクロヘキサノン	0.09 (<0.01)	0.13 (<0.01)	0.07 (<0.01)
シクロヘキサノン	1.8 (0.07)	3.2 (0.03)	5.4 (0.03)
エチルエーテル	0.28 (<0.01)	0.9 (<0.01)	1.0 (<0.01)
イソアミルアルコール	2.1 (0.09)	5.9 (0.04)	6.4 (<0.01)

(この実験では加熱時間不足のため恐らくオキシソル塩の生成不完全で、従って分配比も低く写っている。かつこ内はオキシソルを加えずに同様に処理した時。)

表 2 pH による分配比の変化

pH	ニトロシルルテニウム		ルテニウム	
	HCl 溶液	HNO ₃ 溶液	HCl 溶液	HNO ₃ 溶液
3	—	—	55	38
4	4.1	3.1	81	64
5	6.0	3.3	123	62
6	6.3	3.9	81	58
7	6.6	4.5	47	42
8	7.2	6.2	25	22
9	8.2	7.7	18	15
10	13.7	13.0	14	12
11	9.0	7.5	13	9

(1) J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 378 (1955). (2) 第 3 回放射化学討論会 (1959).

東北大学・金研

後藤秀弘, 鈴木進, 齋藤節, 岸本睦義

Hidehiro Goto, Shin Suzuki, Mahito Saito, Mokuyoshi Kishimoto.

サイクロトロンにより加速したプロトンをも白金ターゲットに照射して生成した放射性Auをターゲットと共に王水処理した後塩化物の形で酢酸エタール抽出を行い無担体Auを得て、これを試料として無担体Auの弗化物、塩化物、臭化物および水化物を作り、ハロゲン化水素酸水溶液からの各種有機溶媒による抽出法の検討を行った。

即ち、Auのハロゲン化物のHF, HCl, HBr, HIの各1N, 3N, 6N水溶液5ml. をとり有機溶媒として、イソプロピルエーテル, メタノール, イソブチルケトン, アミルアルコール, 酢酸アミル, エタールエーテル, 酢酸エタールの各5ml. を用いて1分間振盪後、抽出分離して有機層の放射能強度をγ線シンチレーションカウンターを用いて定位置で測定を行いありありの条件での抽出率を比較検討した。

その結果マクロ量Auの場合と無担体状態のAuの場合とで異なるものも、各条件での各有機溶媒に対する挙動はほとんど同じであり、弗化物、水化物においては抽出率はその酸濃度に影響されるが塩化物および臭化物は比較的にその影響が少ない。メタノール・イソブチルケトンおよびアミルアルコールは無担体Auの抽出に對して弗化物を除くハロゲン化物は有効である。また、臭化物に對するイソプロピルエーテル、および酢酸アミルによる抽出においては酸濃度による影響が大きいため、1N-HBr=NaBr, NaClO₄, HClO₄ などとありありの加えて臭素イオン濃度または酸濃度が6モルになるようにして抽出率の検討を行ったところ6N-HBr水溶液での抽出と等しいかまたはそれ以上の抽出率を示した。

日本原子力研究所

○市川 富士夫, 守留野 仁
Fujiio Ichikawa, Shinobu Urano.

新しい溶媒抽出剤としてアルキルアミンが最近盛んに研究されている。アミンによる抽出は陰イオン交換に基づくといはれ液状陰イオン交換体の別名もある。しかしその機構については尚研究の余地がある。著者らは前に Pa , Th の陰イオン交換とアミン抽出の比較を行ったが、今回は硝酸溶液中の希土類元素について陰イオン交換、アミン抽出および TBP 抽出を行って比較検討した。希土類の試料は輸入アイソトープまたは JRR-1 で中性子照射して作ったアイソトープを用い、バッチ法で K_d を測定した。アミンは市販の Tri-*n*-octylamine (三級アミン) Amberlite LA-2 (二級アミン) Primen JM-T (一級アミン) の 30% ケロシン溶液を用い、樹脂は Dowex 1 X 8 を使った。8N の硝酸溶液からの希土の樹脂への K_d は La から Gd まで原子番号の順に減少し Gd から先は K_d の差が少い。一方、TBP 抽出の K_d は McKay らの示す通り原子番号と共に増大し Gd 位から増大の度合いがやや減る。アミン抽出では、Primen JM-T の場合は陰イオン交換樹脂と同じく原子番号の増加と共に著しく K_d が減少する。Amberlite LA-2 および Tri-*n*-octylamine の場合は僅かながら減少の傾向がある。以上の結果から硝酸溶液よりの希土類元素のアミン抽出は TBP 抽出よりもむしろ陰イオン交換に類似しているということが判った。

日本原子力研究所
電気通信研究所

矢島聖使, 柴 是行, 〇川島 敏
Seishi Yajima, Koreyuki Shiba, Toshi Kawashima

ビスマスを冷却材とする半均質炉の研究の一環として、ポロニウムの連続除去法の研究、炉材料の防蝕の研究などをするに当つては、種々の元素からのポロニウムの分離が問題となる。そこで先づ種種の溶液におけるポロニウムの陰イオン交換樹脂に対する挙動を検討した。

すなわち、ポロニウムの塩酸、硝酸、硝酸アンモニア溶液、ならびに錯塩形成剤を含む溶液における陰イオン交換樹脂に対する分配率 K_d を求めた。しかる後、その K_d に基づいて、電気化学的性質を利用し難いポロニウムと水銀との分離に陰イオン交換樹脂を用い良好な結果を得た。

K_d の決定はバッチ法によつた。ポロニウムを含む所定の組成の溶液一定量を共栓付三角フラスコにとり、これに一定量の陰イオン交換樹脂を加え、一昼夜放置後溶液相を分離し、適当な溶液として銀円板にポロニウムを析出させ、その α -Countingを行い、それから K_d を算出した。

一方、ポロニウムと水銀との分離に用いたイオン交換樹脂カラムは $9\text{mm} \times 35\sim 50\text{mm}$ のもので、常に新しい樹脂を用い、使用前にConditioningを行つた。

このような方法で得られたいくつかの結果を次のFig 1. Fig 2. に示した。

Fig 1. の I は塩酸溶液におけるポロニウムの K_d の酸濃度による変化を、II は硝酸溶液、III は硝酸アンモニア溶液のそれであり、IV は水銀の硝酸アンモニア溶液における K_d の変化を示す。なお、カラムを用いたポロニウム

と水銀との分離の分離状態を Fig 2. に示した。Fig 1. の K_d 値から、水銀とポロニウムは、溶離剤として、 $4\text{M NH}_4\text{NO}_3$ を用いれば、先づ水銀だけ溶離されることがわかり、カラムの実験結果もよく説明されるがポロニウムは K_d

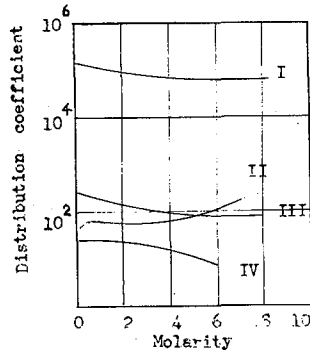


Fig. 1.

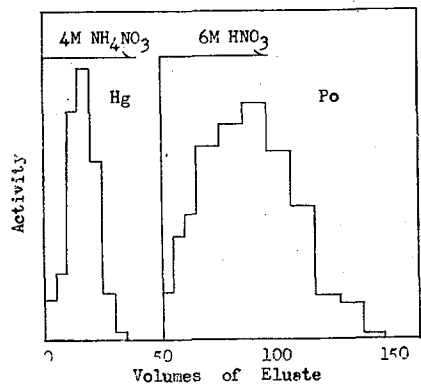


Fig. 2.

値が大であるにも拘らず $6\text{M HNO}_3 \sim 8\text{M HNO}_3$ で溶離される。

名古屋工業技術試験所

河島 達郎

Tajuro KAWASHIMA

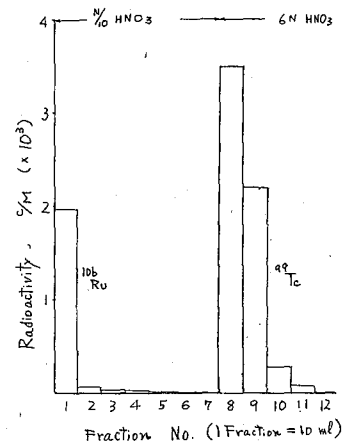
1 核分裂生成物から分離した ^{99}Tc は ^{106}Ru を伴うことが多いが、 ^{106}Ru の除去はその複雑な化学性のために非常に困難である。筆者はここにイオン交換膜を用いて ^{99}Tc の精製を試みたが、さらに簡単に利用できるイオン交換樹脂による方法を検討した。 ^{99}Tc の陰イオン交換はIchikawa²⁾、松浦³⁾、Huffman⁴⁾らによつて報告されており、それらによると吸着した ^{99}Tc の溶離には HNO_3 または HClO_4 を用いればよい。一方Ruのイオン交換は複雑で、陰陽イオン交換体に対して部分的に吸着または溶離される傾向を示し、したがつて相互分離を目的とするときは、 Ru とは陰イオン交換樹脂に対しては、 ^{106}Ru ができるだけ吸着されないような液性にするのが解決の第一歩である。 HNO_3 溶液については0.01~0.1Nのとき、陽イオン性Ruが最も多い^{5,6)}が、その他簡単にえられる試薬について HCl 、 H_2SO_4 、 NaOH などについて検討したが、いずれも HNO_3 溶液よりも不満足結果を示した。

2. 分離は混合溶液を0.1N HNO_3 溶液としてDowex 1-X8 (5mmφ x 50mm)に通し(15ml/10ml)、0.1~1N HNO_3 で ^{106}Ru を流出させてから0.1N HNO_3 を用いて ^{99}Tc を溶離した。

3. 30%の ^{106}Ru を含む混合溶液を用いた(9.4M管窓からZCMで測定)とき、溶離した ^{99}Tc のfractionに伴う ^{106}Ru はほぼ1%であった。

[文献]

- 1) 河島・甲田 "第3回放射化学討論会" (昭和34)
- 2) F. Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1126 (1959)
- 3) 松浦, 分析化学, 7, 792 (昭和33)
- 4) E. H. Huffman, et al: J. Inorg. Nuclear Chem., 3, 49 (1956)
- 5) 河島, 名工試報 9, 234 (昭和35)
- 6) P. G. M. Brown, et al: "2nd. Geneva Report", 12, 118 (1959)

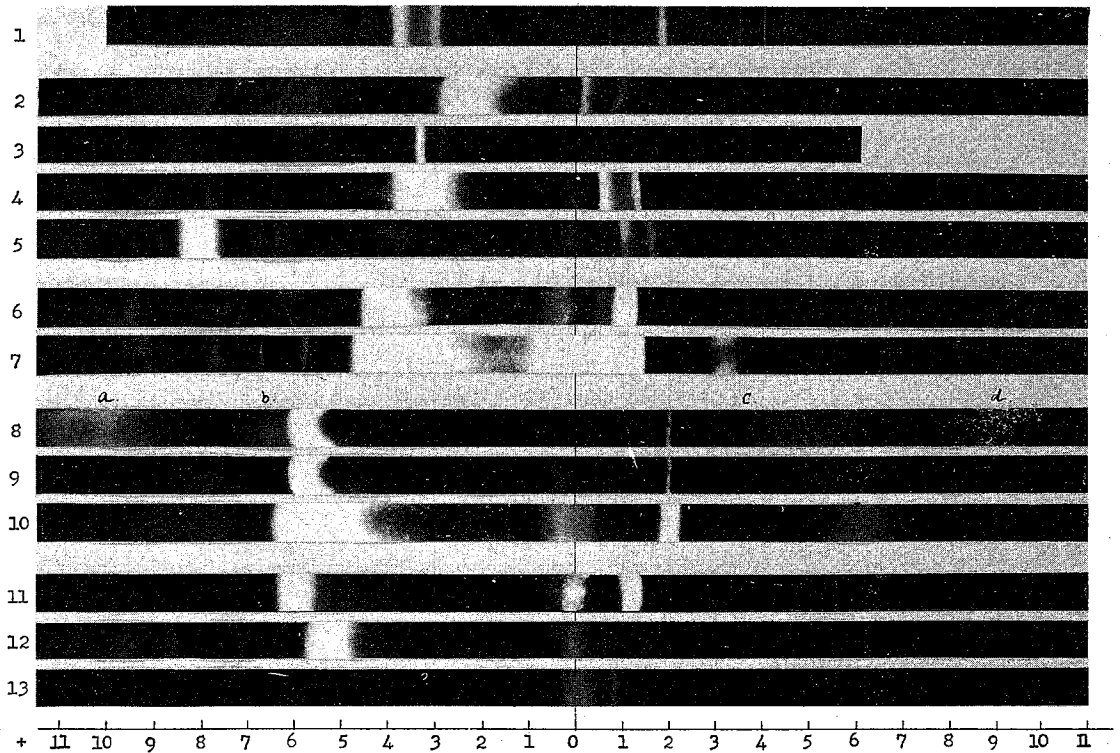


広島大理

品川 睦明・大 吉 昭
Mutsuaki SHINAGAWA, Akira OYOSHI.

焦点クロマトグラフ法によるFPの分離について次の諸条件を考慮しつつ検討を重ね、夫々()内に示すものが適当であるとの結論に達した。a. 錯化剤の種類、濃度、pH (STP, 0.05 M, 4~10)。b. 錯解離剤、濃度 (塩酸, 0.1 M.)。c. 試料FPのpH (1~3)。d. 媒体 (東洋濾紙, No.50)。e. 電圧勾配と通電時間 (25 V/cm, 15~25分)。以上の条件の他にFPの冷却期間、処理可能量、分離核種の検出手段であるオートラジオグラフ法、分離核種の同定、定量の問題等について得た知見について述べる。オートラジオグラム、1は100日冷却FPで+側 (中央より左) の希土類の分離を示す。2, 4, 5は15年冷却FPについて通電の時間的变化 (15分, 20分, 30分) を示し、3 (露出20分) は4 (露出100分) より分離線の実質的内容を示す。6 (露出100分) で現われない C_{60} は7 (露出16時間) の右端で帯状に現われる。 C_{60} の分離は完全であるから ^{137}Ba による ^{137}Cs の定量を検討中である。8 (露出60分) のa, b, c, d部の雲状の像は100分後に改めて作製した9 (露出60分) および10 (12時間露出) では消滅することから短寿命の核種であることが判る。11 (FP), 12 (^{134}Ce , ^{134}Pr), 13 (^{106}Ru , ^{106}Rh) から左端に同様の核種が見出されている。

オートラジオグラフ。(富士X線フィルム使用、20°C, 4分、指定現像を行った。)

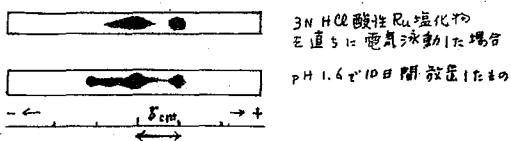


ルテニウム ^{106}Ru の 3 紙電気泳動
Paper Electrophoresis of Ru-106

東京大学教養学部

○松浦 二郎 · 西川 勝
Jiro Matsuura · Masaru Nishikawa

^{106}Ru の塩酸溶液の電気化学的性質をしらべる補助手段として 3 紙電気泳動法を用いた。実験は pH 1.0, 1.6, 2.0 の HCl-KCl 緩衝液でイオン強度は 0.15 と行った。ルテニウムの 3N 塩酸溶液をあらかじめ前記の緩衝液で希釈放置すると原液と異なる 3 紙電気泳動クロマトグラムがえられる。(第 1 図)



第 1 図. pH 1.6 の HCl-KCl 緩衝液を溶媒に用いた ^{106}Ru 塩化物の 3 紙電気泳動 (300 V, 100 分)

第 1 表 A. エイジンダに試料中のイオン種存在比 (但しエイジンダと泳動の溶媒は同一)

電荷 溶媒	-1	0	+1
pH 1.0	0.13~21(0.18)	1	0.1 (0.27)
1.6	0.22~27(0.42)	1	0.25~23(0.45)
2.0	0.30~52(0.34)	1	0.27~39(0.51)

B. 3N HCl 中の試料を異なる溶媒で電気泳動した場合のイオン種存在比

電荷 溶媒	-1	0	+1
pH 1.0	0.14	1	0
1.6	0.18	1	0
2.0	0.17	1	0

数字は ^{106}Ru の放射能によるクロマト極大値比 ()内は面積比。

pH 1.0~2.0 の緩衝液で 2 倍にした塩化ルテニウム溶液では -1, 0, +1 種のイオン種の存在が明かで, -2 +2 のイオン種も微量の存在を否定できない。放射化学的に測定した各イオン種の存在比を第 1 表に示した。

塩化ルテニウム-3N HCl 溶液中では、大部分が中性の Ru(III) の $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ のような陰イオンを含まないと推定される。pH 1.0~2.0 のイオン強度 0.15 の緩衝液中では RuCl_2^+ のような 1 価陽イオンの生成が認められる。pH の変化による +1 または -1 種のイオン種の存在量の相違は明かでないが、実験の誤差を考慮すると pH 1.0~2.0 の間では大きな相違はないように認められる。すなわち $[\text{Cl}^-]$ 濃度 0.15 M, pH 1.0~2.0 の間では約 50% が $[\text{Ru}^{\text{III}}]^0$ で残りの 50% を、ほぼ等量の RuCl_4^- , RuCl_5^+ で構成すると推定される。3N 塩酸溶液においては RuCl_2^+ の存在は検出されなかつた。

以上の観察は対応する溶液の吸収スペクトル、ポラログラムによる Ru(III) の水素触媒法の観察の結果と矛盾しない。

A16

沝紙電氣泳動による F.P の分離

A rapid method for the separation of fission products by paper electrophoresis

放射線医学総合研究所 〇河村正一, 伊沢正実
Natl. Inst. Radiol. Sci. Shoichi Kawamura and Masami Izawa

核分裂生成物の成分である ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce を簡単な操作で分離するのにペーパークロマトグラフが用いられる。しかしこの方法は展南にかなり時間がかかる。演者等は迅速でしかも簡単な操作で、これらの核種を分離する目的で沝紙電氣泳動で分離を行った。電解液は酒石酸、酢酸、ギ酸、クエン酸および、これらにアンモニア水を添加して pH を変えたものを用いて分離状態をしらべた。その結果クエン酸および酢酸を電解液として 20 分間の短時間の泳動でこれらの核種を分離することが出来た。方法は東洋沝紙 No. 51, 2x40 cm を 10% 塩酸で処理したものに陽極側から 10cm の箇所に試料 (Tracer 量の ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce 溶液に電解液または必要に応じて 0.05 M Sr, Zr, Cs, Ce の担体を加えたもの) 0.005 cc をスポットしプラスチック板で沝紙を挟み沝紙の片面を流水を通した冷却槽で冷し一定電圧で 20 分間泳動し風乾后ペーパークロマトグラムスキヤナーで計数するか或はオートラジオグラフィで分離状態をしらべた。その結果はまとめるとつぎのようになる。

- (1) 0.05 M クエン酸アンモニウム (pH 3.5) を電解液としたときは陰極に向って ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{95}Zr の順に動き移動距離は Tracer 量の試料では ^{137}Cs は 25.5 cm ^{90}Sr は 19 cm ^{144}Ce は 10 cm で ^{95}Zr は原桌に留る。また 0.05 M の Cs, Sr, Ce, Zr を加えた試料では ^{144}Ce の動きがやゝ早くなり移動距離は 16 cm となるが、これらの核種の相互分離は可能である。
- (2) 0.1 M サク酸アンモニウム (pH 6.2) では陰極に向って ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{95}Zr の順に動き移動距離は ^{137}Cs は 22 cm ^{90}Sr は 16 cm, ^{144}Ce は 12 cm で ^{95}Zr は原桌に留る。また担体を加えたときは ^{90}Sr と ^{144}Ce の分離がやゝ悪くなる傾向がある。
- (3) 電解液に酒石酸、ギ酸を用いたときは適当な pH を選べば、これらの核種の中の 2 乃至 3 種を分離することが出来る。

以上の実験結果から ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce は電解液として 0.05 M クエン酸アンモニウム (pH 3.5), 0.1 M サク酸アンモニウム (pH 6.2) で、それぞれ 40 v/cm, 30 v/cm の電圧で 20 分間の泳動で迅速簡単に分離することが出来た。

〔目的〕 放射性核種の捕集法の一つとして、今までに、電氣的により貴な元素をより卑な金属上に析出させる電氣的置換法や、Meinke らのアマルガム法などが報告されている。演者らは、希望する放射性核種の捕集に、金属とそのイオンの交換反応を適用する方法を、水銀、イリジウム、コバルト、亜鉛、スズなどの金属について検討中であるが、種々の興味ある知見を得ている。特に、溶液中にほとんど担体を含まない状態で存在するトレーサーは、簡単な操作により短時間で100%近く捕集しうることが明らかとなつた。今回は、金属状水銀を用いての水銀イオンの捕集法について報告する。

〔方法〕 0.1~2g の間で6種の量の金属水銀を5 ml の有栓シリンダーに秤りとり、それぞれに水銀トレーサー溶液2 ml を加えて手でよく振り混ぜたのち1日放置し、そのうち1 ml をとり、放射能を測定し、最初に加えた溶液の放射能と比較して交換率を求めた。この結果、水銀量が0.8g以上になると交換率にあまり影響を与えないことがわかつたので、以後の実験では約1gの水銀を使用することとした。

振り混ぜの程度を3段階に分けて交換率をしらべたところ、有意の差があつたので、以後振り混ぜ器を用いることとした。

次に、加える水銀トレーサー溶液の条件を、水溶液、硝酸々性溶液、塩酸々性溶液、硝酸ナトリウム溶液などにして、振り混ぜた時間と交換率との関係をしらべ、また、鉛イオンの影響を検討した。一方、コバルト、イリジウム、亜鉛、スズなどのトレーサーの金属水銀への捕集の状態についても、上記の二三の条件で、あわせしらべた。

〔結果〕 水溶液中では、用いた5種のトレーサーのうちイリジウム以外のトレーサーは30~60分で100%近く水銀に捕集される。従つて水溶液では、水銀イオンを選択的に捕集することは不可能である。硝酸々性溶液では、水銀トレーサーは水溶液の場合と同程度に捕集される。一方、電氣的に水銀より卑な金属の一例として亜鉛トレーサーを用いた同様な実験では、亜鉛トレーサーはほとんど捕集されない。このことは、硝酸々性溶液で行なうならば、いろいろの放射性核種の混合した溶液から放射性水銀を選択的に金属水銀で捕集することができる可能性を示している。

又、放射性核種を製造する際に副反応として生ずる水銀を除去する目的に本法が適用しうるかどうかを検討した。鉛を中性子照射すると(n, p)反応で ^{203}Hg が生ずることが知られている。本法を適用してこの水銀を除去する場合に問題となる鉛の妨害をしらべた。硝酸々性の溶液にmg/ml程度の鉛を加えて同様の操作を行なつた。この場合にも、水銀トレーサーの交換率の差異は見られなかつた。このことは、上記の目的に本法が適用しうることを示すものと考えられる。

A 18

TcとReの蒸留分離について
 Separation of Technetium and Rhenium by Distillation Method

京都大学 理学部 石橋雅義・藤永太郎・小山睦夫
 Masayoshi Ishibashi Taichiro Hujinaga・Mustuo Kayama

1. TcとReは化学的性質が極めて類似しており、Tcの分離分析のさしぐ、Reはしばしば担体として用いられる。天然鉱物や隕石などに含まれている極微量のTcや、ReおよびMoを含む試料の放射化学的分析を行う場合には、TcとReの分離が必要である。現在までに、TcとReの分離法には、陰イオン交換法、ペーパークロマトグラフ法、硫化物沈殿法などが提案されているが、目的によっては必ずしも良好な方法であるとはいえない。

演者は、硫酸溶液より蒸留することにより、ReとTc分離の可能性を追求し、所期の結果を得たのでここに報告する。

2. ReとTcはいずれも最高原子価である7価で存在すれば、硫酸溶液中より、水と共に蒸留されるが、Tcのみを選択的に還元しておけば水と共に蒸出しないので、硫酸の蒸出にもなつて蒸留される。一方Reは、 SnCl_2 のごとく比較的強い還元剤で還元しても、熱硫酸中では、直ちに酸化されて、 ReO_4^- となり、水と共に蒸留される。従って、蒸留分離の基礎的条件を詳細に検討した。

キャリアーガスとしては、空気、炭酸ガス、および水蒸気を用いたが、水蒸気によれば、最も分離の効率が良いことがわかった。還元剤には塩酸ヒドロキシルアミン、および、 SnCl_2 を検討したが、 SnCl_2 を加えれば、スズが一部蒸留されるので、塩酸ヒドロキシルアミンの方が好適である。

3. 本法により、10mgより無担体までの量のReとTcを約一時間以内で分離することができ、なお、Reより分離されたTcは、酸化剤、たとえば、硝酸、重クロム酸カリウムなどを加えて蒸留すれば、酸化されて蒸留されるようになり、その他の不揮発性の元素より分離することができる。

A 19

Ru の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への共沈について
Co precipitation of Ru with $\text{Fe}(\text{OH})_3$

京都大学 理学部 石橋雅義・藤永太郎・小山睦夫
Masayoshi Ishibashi, Taichiro Fujiwaga, Mustuo Koyama

1. 核分裂生成物質中に含まれるルテニウム (^{102}Ru : H. L. 40 d, ^{106}Ru : H. L. 10 y) は比較的核種より長寿命であり、冷却期間中の放射能の寄与がかなり大である。また、ルテニウムは多くの原子価状態を有するために、化学的挙動が複雑となり、分離、分析に、あるいは、放射性汚染除去などの観測より、問題点が多い。

演者らは、さきにタンゲステン、モリブデン、バナジウム、などの元素について、水酸化オニ鉄沈澱への共沈を検討したが、今回は、上記の観測にもとづいて、ルテニウムについて、同じ検討を行った。すなわち RuO_4 として蒸留して、あらかじめ原子価を8価にととのえたルテニウムはアルコールを用いて、すべて Ru^{4+} の状態に還元し、別記上記報文と同じ条件にて調製した水酸化オニ鉄沈澱とこれに加えたのち、pH、温度などを適当に調節、熟成する。

これによって得られた結果では Ru^{4+} は pH 6 付近において、最も共沈率が良く、酸性、アルカリ性の双方において減少する。

この性質を適当に利用すると、テクネチウム、セニウムなどで分離しうると思われる。

ルテニウムの4価以外の原子価状態のものについても共沈率-pH関係を測定し、唯今ある結果を得た。

第 1 日

10 月 6 日 (木)

B 部 会

第 2 会 場

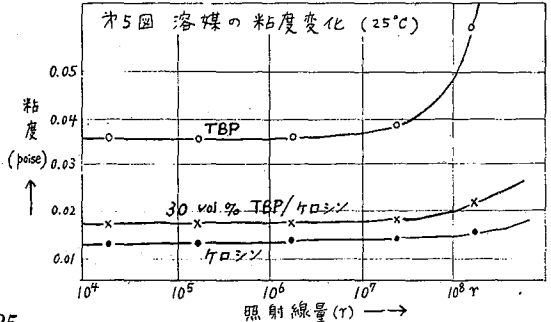
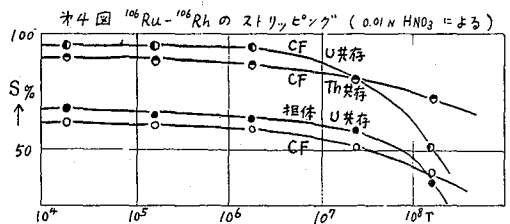
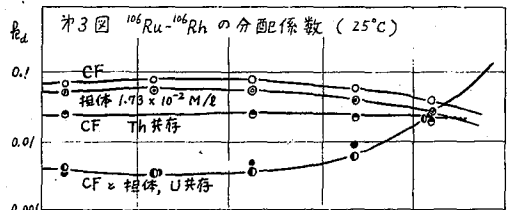
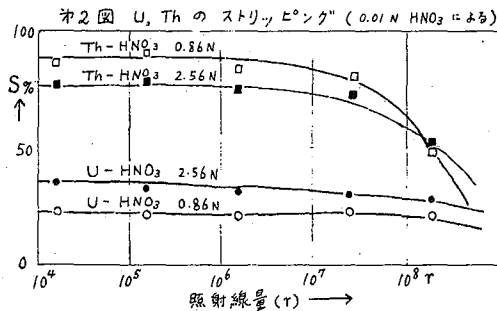
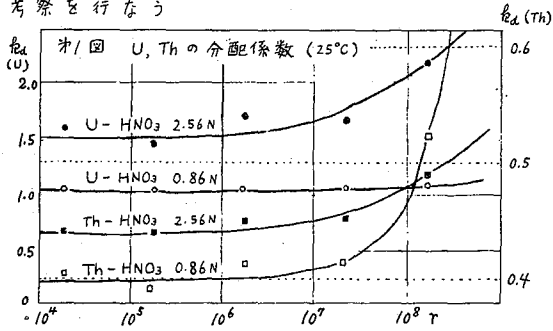
論文番号 B 1~B 21

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

石原健彦, 辻野毅, 古牧睦英, 山本寛
T. Ishihara, T. Tsujino, Y. Komaki, Y. Yamamoto

讀者らは先に¹⁾ TBP/ケロシン 溶媒の放射線損傷と FP および硝酸の挙動変化について報告したが、ここでは更に U, Th の挙動変化およびそれらが共存する場合の FP (⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh) と硝酸の挙動変化、損傷による溶媒の性状変化等について実験および考察を行った。30 vol.% TBP/ケロシンを ⁶⁰Co γ線にて $1.8 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^8$ r 照射したものをを用いて 25° および 65°C で分配係数 (k_d)、ストリップング% (S%), 密度、粘度等を測定し、相分離時間、乳化物生成について調べた。分配係数 溶媒損傷による U, Th の k_d 変化は ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb ほど著しくなく唯僅かに上昇する。(オ1図) U, Th 共存時における FP の k_d 変化は共存しない場合とほぼ同傾向を示し大差なく、唯共存時には低下する。(オ3図) 硝酸の k_d は照射により殆ど変わらず、U, Th 共存時にも僅かに上昇するにすぎない。ストリップング 溶媒損傷により U の k_d と S%, Th の k_d は余り変らないが、Th の S% だけが著しく低下する。(オ2図) ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb の S% は U, Th の共存により殆ど影響されないが、¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh の S% は U, Th 共存により上昇する。(オ4図) 乳化物生成と相分離 乳化物は ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 抽出の場合にのみ生成し 損傷による相分離時間変化は乳化物生成時を除いては小さい。粘度・密度変化 10^6 r 程度の照射では粘度および密度は殆ど変化せず、 $10^7 \sim 10^8$ r 照射で僅かに上昇する。これはケロシンの損傷よりも TBP の損傷にもとづくものと考えられる。(オ5図)

これらの結果および温度変化の影響につき考察を行なう



1) 山本, 石原, 辻野: オ1回原子力研究総合発表会, D12 (昭和35年2月)

B 2

硝酸塩分解法による分散型核燃料の製造について

Study on Preparation of Dispersion Fuels by Thermal Decomposition of Uranium or Thorium Nitrates.

日本原子力研究所

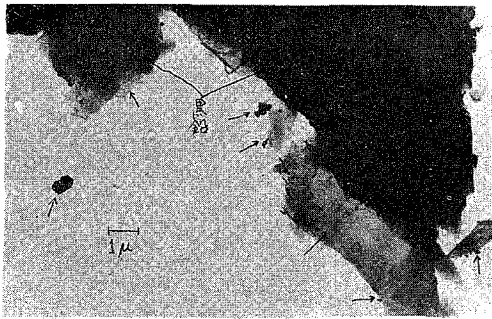
山本寛、下川純一、岩本多実、三島昌夫、小林純昭

Y. Yamamoto, J. Shimokawa, K. Iwamoto, M. Mishima, F. Kobayashi

酸化ウラン粉末を黒鉛粉末中に分散した核燃料の製造は (1) 一方、まず酸化ウラン粉末と造ってから、黒鉛粉末と混合し、圧縮加工成型する混合法がとられ、(2) また、黒鉛粉末をあらかじめ圧縮加工しブロック状にしてから、これに硝酸ウラン溶液を透過させ、不活性気流中で熱分解させる透過法とがとられている。いづれの方法でも酸化ウラン粉末を黒鉛粉末中に良好に分散させる工夫が研究されている。われわれは酸化ウランと黒鉛との重量比が 1:50 になるように、硝酸ウラン溶液と黒鉛粉末とをあらかじめ混合してから、不活性ガス気流中で 200~350°C で熱分解を行ない、さらに 800°C に加熱してから、700°C で水素還元を行ない、酸化ウラン粉末と黒鉛粉末との混合物を造る方法を試み、生成した酸化ウラン粉末の大きさや黒鉛粉末との混合状態はどのようにして調べたか報告する。X線回折、赤外分析によって酸化還元状態を、電子顕微鏡によって形状を観察した。

生成した酸化ウランの X線回折結果では U_3O_8 が主であり、水素還元したものは UO_2 が主であった。電子顕微鏡写真によれば生成した酸化ウランは大きさが殆んどが 0.2~0.4 μ であり、黒鉛粉末のまわりに付着した状態で存していることが観察され、粒径の大きい酸化ウラン粉末は数が少なく、黒鉛粉末外に存し、粒径は 2 μ 程度であった。

したがって酸化ウラン粒子の粒径分布に特別の制限がなく、この程度で許されれば、黒鉛粉末の粒径を適当にすればやはり良好な混合状態を示す酸化ウランと黒鉛との混合粉末を造ることができると考えられ、圧縮成型すれば核燃料を製造することができよう。同様に硝酸トリウム—黒鉛系および硝酸ウラン—硝酸トリウム—黒鉛系についても実験を行なった。



熱分解後の電子顕微鏡写真
(矢印は酸化ウランを示す)

B 3

分散型燃料の酸化における挙動について。

Study on Oxidation Behavior of Dispersion Fuels

日本原子力研究所

原子力工学部化学工学研究室

山本寛, 下川純一, 岩本亨実, 三島昌夫, 小林紀昭.

Y. Yamamoto, J. Shimokawa, K. Iwamoto, M. Mishima, F. Kobayashi

黒鉛-U₂O₅系平均値燃料の再処理研究の一環として、再処理以前にあらかじめ黒鉛中のU₂O₅をU₃O₈に変換することとを試みず。その理由は、(i) U₂O₅のU₃O₈変換に伴う体積増加による、U₂O₅と黒鉛との分離の度合が上昇する。したがって、再処理操作が簡易化されるのと推察される。(ii) 酸を添加する溶液に於けるU₃O₈の溶解度が大きい。したがって化学分析操作が容易になる—等の推定に基づいていた。

U₂O₅の酸化にあつては、その反応の度合に対する加熱温度と酸素流通量との影響、黒鉛中におけるU₂O₅の挙動、さらにU₃O₈の化学的安定性等を調べた。これらの解析に当り、電子顕微鏡、光学顕微鏡、X線回折装置、赤外分析装置、超音波発生装置等を使用した。

酸化試料として、天然黒鉛-U₂O₅系、または人造黒鉛-U₂O₅系ペレット(成分重量比50:1)、あるいはその粉末を使用した。ペレットの粉砕にはボールミル、ノロノライガー、あるいはアタマイガー等を用いた。黒鉛-U₂O₅混合粉体の平均粒径はそれぞれ20~60μmの内にあつた。

黒鉛中におけるU₂O₅酸化に対する実験法およびその結果は次の様であつた。

予熱炉中温度500~800°Cに加熱したマウツ炉あるいは管状炉中にペレットあるいはその粉末試料を挿入し、それに流量約0.6 l/minの酸素を供給してU₂O₅を酸化した。

炉中温度が600~700°C間で酸化反応が最も進行(U₃O₈收率約95%)、それ以上では黒鉛が燃焼、それ以下ではU₃O₈の收率が極めて低かつた。酸化試料を水裏還元し、それを用いて酸化することによつて、約100%近いU₃O₈の收率を得た。

酸化によつてペレットに亀裂が生じた(写真A参照)。この亀裂はU₂O₅のU₃O₈変換に伴う重量変化によるものと考えられるが、おしよるとはペレット成型の際混入したものと想像される気相の膨張によつて生じたものと推定された。この現象はペレット表面および表面における粟状の気泡として観察された。U₂O₅の酸化によつて生じたU₃O₈はこの空間に集合し、黒鉛中にはU₂O₅離脱後の空孔が残つた(写真B参照)。このためU₂O₅のU₃O₈変換に伴う体積変化のみによつてペレットを溶解することは不可能であつた。しかしながら、黒鉛中におけるU₂O₅の酸化不十分、生じたU₃O₈の挙動については、今後の研究の余地がある。



写真 A.

亀裂が生じたペレット

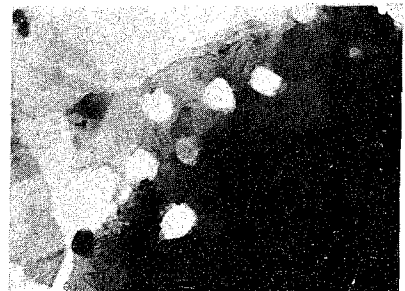


写真 B.

U₂O₅離脱後の黒鉛の空孔。

B 4

分散型核燃料の再処理 (硝酸溶解時のFP除去について) Reprocessing of Irradiated Dispersion Fuels Fission Products Removal by Nitric Acid Disolution

日本原子力研究所

山本寛, 下川純一, 伊藤孝多美, 三島昌夫, 小林紀昭
Y. Yamamoto, J. Shimokawa, K. Iwamoto, M. Mishima, F. Kobayashi

UO₂-黒鉛系分散型核燃料の再処理に当りても、従来の湿式溶媒抽出再処理操作が適用できない。UO₂の粒径を適当に小さく、燃料照射に当り、黒鉛中に於ける程度の核分裂生成物も、反跳現象により捕獲され、しかも溶解操作により溶出し得る性質を有するよう、FP除去を目的とする溶媒抽出操作を簡易化される。

これに於て、UO₂と黒鉛の均質に分散した炭酸の燃料ペレットをJRR-1原子炉で、中性子束 $\sim 2 \times 10^{14}$ n/cm².sec, 5時間/日, 5日/週照射を8回同行するもの、不燃性、又週同行するものを100日以上冷却したものを粉砕し、その粉砕試料の溶解時に於けるFPの挙動を調べた。

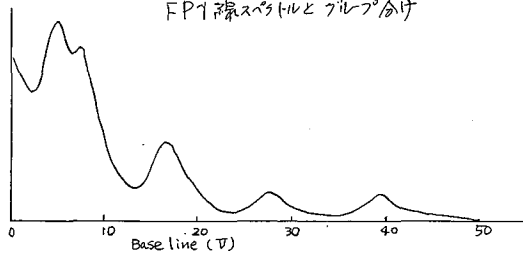
UO₂と黒鉛試料に於ける、1:1硝酸で約90°Cで溶解し、ThO₂と黒鉛試料に於ける0.01M HF, 1:1 HNO₃ で約90°Cで溶解した。

溶解前に於けるFPの挙動はγ線スペクトロメータで調べた。その一例はA(主としてCe¹⁴¹, Pa²³³), B(主としてPa²³³), C(主としてRn¹⁰³), D(主としてZr⁹⁵-Nb⁹⁵)のγ線スペクトルを示した。

UO₂-黒鉛系燃料のA, C, Dのγ線スペクトル、不燃性、ThO₂-UO₂-黒鉛系燃料のC, Dのγ線スペクトルは黒鉛中のFP残存率を示す。70%を示し、しかもその除去率は3%を示した。また、UO₂, ThO₂の回収率は98%以上を示した。

FPの黒鉛中に於ける反跳捕獲係数、UO₂の粒径、ThO₂の粒径、黒鉛との混合比を示す。混合比は下図に示した。存在するものがあるが、FPの反跳捕獲現象の再処理に利用するに於て、上記の要素を充分考慮する必要がある。

FPのγ線スペクトルとγ線スペクトル分け



γ線-γ	A	B	C	D
Volt	4~10	14.3 ~2.3	26.30	34~46
主な核種	Ce ¹⁴¹ Pa ²³³	Pa ²³³	Rn ¹⁰³	Zr ⁹⁵ -Nb ⁹⁵

B 5

半均質核燃料の塩素化処理について

日本原子力研究所

石原健彦 ○平野見明 本多敏雄 山本 寛

半均質核燃料の再処理法としては、従来、燃料体の特徴をばかして重液分離法や浮遊選鉱法のような物理的分離法および UO_2 を硝酸に溶解する硝酸溶解法が研究されているが、ウランの回収率が低かったり、工程が複雑であったりしていずれも難点がある。そこで我々は UO_2 を塩素化剤と反応させてウランを塩化物とし、核分裂生成物の塩化物との間の蒸気圧の差を利用して分溜によってウランを回収する方法を考案し、黒鉛中の UO_2 と塩素化剤との反応性について実験を行った。

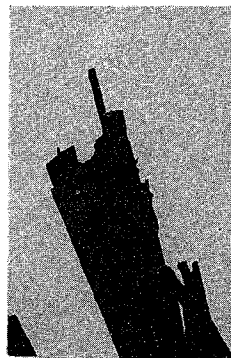
試料としては天然黒鉛に UO_2 粉末（粒径 5 μ m 以下）を凡そ 50:1 の割合に混合し加圧成型したものをボールミルで粉砕して使用した。試料約 0.5 g を透明石英ポートに入れ、透明石英反応管に装入する。反応管にアルゴンガスを通しながら、一定温度に加熱した後、 CCl_4 とアルゴンの混合ガスを一定の流速で通して CCl_4 と UO_2 とを反応させて、ウランを塩化ウランとして気化させ、一定時間経過後にアルゴン雰囲気中で冷却し、ポート内に残留せるウラン量を化学分析によって求めた。また生成した塩化ウランの X 線分析および電子顕微鏡による観察も行った。

黒鉛中の UO_2 の塩素化実験の結果を下表に示す。すなわち黒鉛中の UO_2 の約 90% が塩素化分離され、残留ウランの黒鉛中の濃度は 0.1 ~ 0.4% 程度になる。このとき処理温度の影響は認められない。

生成するウラン塩化物は反応管の低温部に凝結し X 線分析その他により UCl_4 を主体とする UCl_3 , UCl_5 及び UCl_6 の混合物であることがわかった。比較的低温における塩素化の場合には反応の初期に UCl_3 の生成が認められ、500°C 以上の高温においては反応の全過程を通じて UCl_5 のかたりの生成が認められた。反応の終了後アルゴン雰囲気に保持することにより各種塩化物は次第に UCl_4 に変換し、又とくに再加熱を行えば殆ど均一に UCl_4 が得られる。

塩素化処理によるウランの分離率 (%)

温度(°C) / 時間(hr)	400	500	600
0.5	74	92	95
1	90	94	97
2	92	85	97
4		90	90



石英ポート中に残留した黒鉛中の塩化ウランの電子顕微鏡写真
(倍率 4600)

東芝マツダ研究所

多田 格三 大井 昇

By Kakuzo Tada and Noboru Oi

- 1 核分裂生成物（以下 F P とする）を含む硝酸ウラニルを有機溶媒に溶解し、この溶液をセルロース粉末を充てんしたカラムに流しこむと F P は大部分（99% 以上）セルロースに吸着され、一方ウランはそのまま流出する。
- 2 実験方法： 径 18 mm 長さ 10 cm のガラスカラムに硝酸で煮沸して活性化した 100 - 200 メツシュのセルロース粉末 1 g を入れる。F P を含む硝酸ウラニル 1 g を 5 ml の有機溶媒に溶解し、これをカラムに流しこむ。さらに 25 ml の有機溶媒を用いてウランを流下させる。次に 30 ml の 0.2 モル硝酸を流して F P を流出させる。このようにして得られた有機溶媒、硝酸溶液および残ったセルロースの放射能を γ -シンチレーションスペクトロメータで測定した。
- 3 この方法に適する有機溶媒は、アルコール、エーテル、ケトン、酢酸エステルなどの硝酸ウラニルを溶解するもので、かつ水の溶解度が小さいこと（おそらく 7%）が必要である。水と混和する溶媒は F P を流出する。
- 4 従来セルロース粉末を用いた分離法、例えばトリウムと稀土類元素の分離では有機溶媒（エーテル）と硝酸の混合物を用いている。そこで硝酸の影響について検討したが、この方法では硝酸を加えると F P は多く流出することがわかった。例えば 1 ヶ月冷却した照射済硝酸ウラニルを処理した場合 0.3 および 5% の硝酸を含むエチルエーテルで F P (γ) は各々 10%、4.5%、6.6% 流出した。なお F P のうちルテニウムは最もよく流すようになり、上記の場合流出するルテニウムの比は 1 : 18 : 27 であつた。
- 5 有機溶媒に流出する核種はネプツニウム、ヨウ素、ルテニウム、セシウムなどである。このうちルテニウムは特に問題になる。エチルエーテルでは 1%、*n*-酢酸ブチルでは 4%、メチルイソブチルケトンでは 20% 流出する。セシウムの流出はカラムを通過するウラン濃度を低く（0.1 モル以下）すれば防止できる。セリウム、ジルコニウム、ニオブはほとんど流出しない。
- 6 100 日冷却した照射済ウランを処理した例：流出した γ -放射能の割合(%)を示す
エチルエーテル 0.42、 *n*-酢酸ブチル 0.68、 酢酸イソアミル 0.89、
メチルイソブチルケトン 3.1、（全放射能 $\sim 10^7 \gamma$ cpm）
- 7 この方法は従来の燃料再処理法とちがひ、多量に存在するウランの異相間の移動を必要としない。そのため F P の流出が少ない。またウランは容易に回収でき、かつ F P は少量のセルロースに濃縮吸着される。

三菱原子力工業株式会社
 研究所

 ○
 杉本一六; 大沢安隆, 前川立夫
 Kazumu SUGIMOTO, Yasutaka ŌSAWA, Tatsuo MAEKAWA

多塩基酸および加水性多価陽イオンによつて生成された不溶性の酸塩には優れたイオン交換性を有するものが多く、なかでもジルコニウム、チタン、トリウム等の磷酸塩、砒酸塩、タングステン酸塩等はその代表的な酸塩と考えられている。これらの酸塩より生成されたイオン交換体は無機物質の持つ特性により高温、高圧並びに放射線下においても有効なイオン交換性を示すことが予想され、廃液処理や軽水又は重水冷却材の浄化等に広く利用されることが期待される。

演者らはPWRまたはBWR等の原子炉冷却材の浄化処理装置として特に、高温、高圧下で放射能の除染並びに冷却材の浄化に使用できる無機イオン交換体の製造及びその適用性について研究しているが、こゝでは磷酸ジルコニウム陽イオン交換体について、これの製造と常温常圧下でCs¹³⁷, Sr⁹⁰, Ce¹⁴⁴, R.P 等に対する除染係数並びにトレーサーとしての測定を混えた種々の陽イオンに対するイオン交換容量等について検討した結果を報告する。磷酸ジルコニウム無機イオン交換体は製造条件であるジルコニウム塩の種類や特に磷酸ジルコニウム沈澱の乾燥温度等により、イオン交換容量並びに高温高圧下の安定性が左右される。すなわち、低温で乾燥したイオン交換体では強酸性スルホン酸型陽イオン交換樹脂よりやゝ低い交換容量が得られたが高温高圧下の安定性は悪く、高温で乾燥のイオン交換体は交換容量は劣るが、高温高圧の安定性は良好であつた。またこれらのイオン交換体に対するイオンの撰択性はLi < Na < K < Cs, Mg < Ca ≒ Sr < Ba となつた。

耐放射線イオン交換体としては主として合成無機質交換体が考えられ種々提案されてきたが、さきに演者等は含水アルミノ珪酸塩を合成し、それを用いて ^{137}Cs をよく選択的に濃縮分離できることを明かにした¹⁾。今回は交換体としての含水アルミノ珪酸塩について種々検討をおこなった。

まず合成した含水アルミノ珪酸塩の150~200メッシュのもの0.3g(乾燥重量)を1.26cm \times 10cmのカラムとし、 ^{137}Cs をトレーサーとして漏出曲線を求め、その曲線から交換容量を検討した。

更に含水アルミノ珪酸塩の同様なカラムに $^{137}\text{CsCl}$ のpH 6の溶液を通しその一定量を交換吸着させ、これに揮発性塩である硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、および酢酸アンモニウムの種々の濃度の溶液を用いてその分離を試みた。えられた分離曲線から硝酸アンモニウムが分離液としては最もすぐれ、その1N溶液により極めて鋭敏に分離される。

尚、含水アルミノ珪酸塩のカラムは通水性をよくするために、グーチ口過垣用アスベスト交換体の10倍量を混入してカラムを作成し、流速1.2ml/minにおいて好結果を得た。

上記実験によつて含水アルミノ珪酸塩の交換容量は、交換体1g(乾燥)に対し0.62 meqであり、モンモリロナイト等同系統天然物に比し約2倍の交換容量をもつた交換体といふことができる。

又 ^{137}Cs の分離は3種の塩の溶液の濃度1Nを用いた場合 ^{137}Cs の溶出率は次表の如くで、いづれも利用できるが硝酸アンモニウムによつて最良の結果が得られている。更にこの交換体により他の核種よりの ^{137}Cs の分離を試みた。

(表) 各種塩溶液によるセシウムの溶出率 (%)

分離液	各溶出液量における溶出率 (%)				
	10ml	16ml	20ml	26ml	30ml
1N NH_4Cl	33.1	73.2	80.4	85.0	86.2
1N NH_4NO_3	78.2	91.8	94.6	97.0	97.6
1N $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	28.5	65.6	75.2	80.9	84.1

1) 塩川孝信, 八木益男, 鈴木卯太郎, 第2回原子カシンポジウム報告文集, Vol 3, 48, (B-25), (1958)

静岡大学放射化学研究所

Radiochemistry Research Lab.
Shizuoka University○ 塩川孝信, 波多江一郎, 近藤博美, 長舟作男
Takanobu Shibkawa, Itsuhachiro Hataye, Hiroyoshi Kondo,
and Sakko Nagafune.

酸性およびアルカリ性いづれの溶液に対しても難溶性であるアルミニウムおよびタングステンのそれぞれの酸化物を取り上げた。そして種々な条件の下に調製処理されたものの中からイオン交換体としての目的に適したものをえらび、Na-22, Cs-137 および Ca-45 により交換速度, 同容量等その特性を検討した。更にそれらによる 2, 3 の核種の分離を試みた。

1. アルミニウム酸化物

市販のクロマトグラフィー用活性アルミナは交換容量等において十分でないため特に試作品を用いた。試作品番号 R-3, R-5, R-7, R-1 はいわゆる活性度においては R-3 を最大としこの順に小になる。それはみかけ上そのナトリウム含量 (R-3: 0.11%; R-1: 0.06%) の順と一致し, イオン交換体としての交換容量もまたこの順である。

希塩溶液においては交換は速かに進行し, 交換容量は pH の上昇と共に増大する。そして pH 9 において R-3 交換体 1g について Ca の 0.19 meq を交換吸着する。これは市販活性アルミナの約 2 倍値である。交換吸着力は $Cs < Na < Ca$ の順で 0.1N 塩化アンモニウム溶液によりそれぞれ溶離される。

2. タングステン酸化物

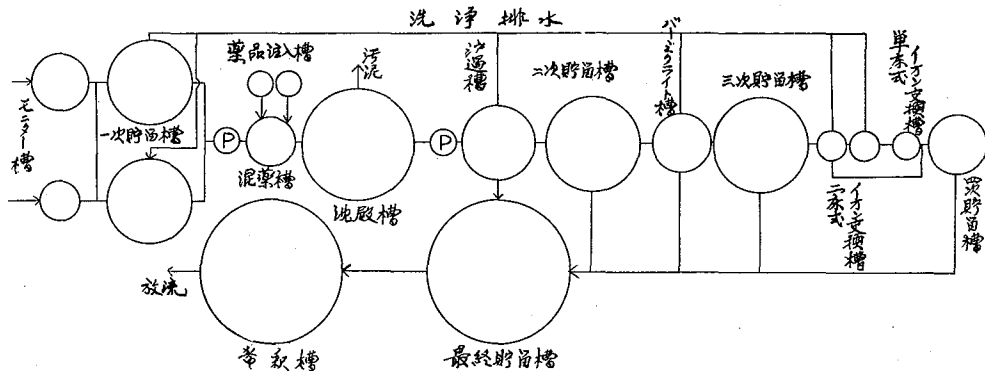
種々の条件で沈殿させた WO_3 を高温灼熱して得られる緑色酸化物 (大部分のもの組成は W_2O_5 と推定される) がイオン交換体として有効であることを見出し, その調製法と共にイオン交換体としての特性を検討した。この緑色酸化物はアルカリにも難溶で溶出塩がなく, 交換容量は Cs-137 による実験によれば前出のアルミナに比したである。カラム法により 2, 3 核種の分離を塩化アンモニウム等の揮発性塩溶液により試みた。

実験室廃液処理および設備の一例について
Treatment of Radioactive Effluent

京大化研 重松恒信 田伏正之
T. SHIGEMATSU M. TABUSHI
京大工 岩井重久 大塩敏樹
S. IWAI T. OSHIO

凝集沈殿、濾過、イオン交換を組合せて $10^2 \sim 10^5 \mu\text{c/ml}$ 程度の実験室廃液、及び核分裂生成物を希釈した市水の放射能汚染除去実験をおこなった。鉄、アルミニウム塩と苛性ソーダ、炭酸ソーダ、石灰による水酸化物の共沈では、 $50 \sim 100 \text{ mg/l}$ の添加量で ^{144}Ce - ^{144}Pr 98~99, ^{147}Pm 99, ^{90}Sr - ^{90}Y 60~80, ^{106}Ru - ^{106}Rh 40~80, ^{90}Sr 5~15, ^{137}Cs - ^{137}Ba 0~10, FP 70~85, 実験室廃液80~85%の除去率を、グリーンサンドの粉末 200 mg/l の添加で ^{137}Cs - ^{137}Ba 95%, 石灰、ソーダ灰またはリン酸ソーダと塩化鉄で ^{90}Sr 95%の除去率を得た。単なる砂濾過で ^{137}Cs - ^{137}Ba 99, ^{90}Sr - ^{90}Y 70, ^{144}Ce - ^{144}Pr 90, ^{147}Pm 85, ^{106}Ru - ^{106}Rh 45%の除去率を示すが、濾層の汚染および洗浄を考慮すると、除去効果は低いが無煙炭濾過の方が有利である。バーミクライトでは ^{137}Cs - ^{137}Ba , ^{90}Sr については99.8~99.9, ^{144}Ce - ^{144}Pr , ^{147}Pm 90~92, ^{106}Ru - ^{106}Rh 20~45, FP 及び実験室廃液では93~95%の除去率を示し、沈殿、濾過を併用すれば99.5~99.8%が除かれる。陽陰イオン交換樹脂ではDF $10^3 \sim 10^4$ であつたが、沈殿、濾過、バーミクライトの前処理を併用するとDF $10^4 \sim 10^5$ となつた。塩酸、硝酸および苛性ソーダによる再生廃液は樹脂の5倍程度、濾過および樹脂層の洗浄排水は沈殿槽へ戻す。この流出液中の核種はY, 希土類および ^{106}Ru - ^{106}Rh であり、混床式の陽、陰イオン交換樹脂層を通せば、電解質濃度が低いので、樹脂層の1000~3000倍処理し全体でDF $10^5 \sim 10^6$ を示す。以上の結果から放射化学実験室廃液($10^2 \sim 10^6 \mu\text{c/ml}$ 程度)を処理するための装置を設計、設置した。装置のフローシートを図に示した。

非放射性的の Fe^{3+} , Ca^{2+} を用いて運転した結果、 $10 \sim 15 \text{ ppm Fe}^{3+}$ は沈殿処理後 $0.1 \sim 1$, 濾過後 $0.01 \sim 0.05$, 最終で $0.002 \sim 0.004 \text{ ppm}$, pH $7.0 \sim 7.5$, また Ca^{2+} は $27 \sim 30 \text{ mg/l}$ がイオン交換処理で 0.01 ppm 以下となつた。沈殿の排泥は濃縮を考慮した装置で通常のものの $1/5 \sim 1/10$ に減らし、濾過層は表面洗浄の効果で砂濾層の $1/2 \sim 1/4$ の洗浄排水量とし得た。バーミクライトは2価イオン $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ で700倍処理し、イオン交換樹脂層は $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ で約80倍、単床式樹脂層は2000倍の液量処理できる能力を有している。



放射性固体廃棄物の焼却試験
Incinerator Experiment of Contaminated Solid Waste

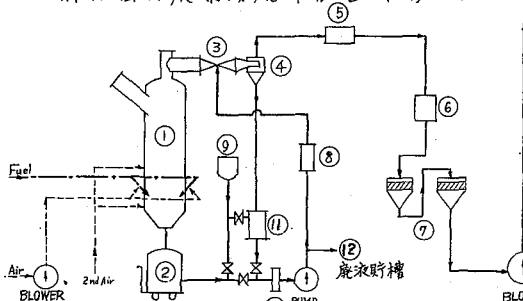
建築研究所
日本原子力研究所

S. Fuzii 藤井正一 Y. Yamamoto 山本寛 S. Sugimoto 杉本仙市 K. Hayashi 林幸一
S. Kosaka 小坂三郎 N. Kodaira 古平登 Y. Shingai 進士義正 I. Suzuki 鈴木任雄 T. Shimizu 志垣康展
S. Ota 太田未由 S. Mori 森昭次 S. Ueno 宇野清一郎 K. Kawamura 河村貴太郎 T. Fuzii 藤井トモ子

日本原子力研究所で排出された放射性の固体可燃廃棄物は、全廃棄物処理場の焼却炉で焼却し、放射性の灰はドラム缶に缶イングして処分している。本試験はこの焼却炉の性能試験を行う為、試料として P^{32} 、 I^{131} を用いて之等が灰及燃焼ガス中への分布状況や、燃焼ガスの除染状況並に安全作業の為に必要な線量率等を調査する為に実施したものである。供試 P^{32} 、 I^{131} は担体として夫々のNa、 NH_4 塩類を添加し、カートンボックスの内容物(新聞紙)に振りかけ密封した上焼却炉中で焼却せしめたものである。

放射性固体廃棄物焼却装置(原研)のフローシート

II P^{32} の焼却試験



- ① 炉本体
 - ② 集灰槽
 - ③ バンケリー
 - ④ サイクロン
 - ⑥ リヒーター
 - ⑦ フィルター
 - ⑧ クーラー
 - ⑨ クーラー
 - ⑩ 循環水溜槽
 - ⑪ ストレーナー
 - ⑫ 循環水槽
- (1) 分布状況; P^{32} の灰及ガス中への分布割合は使用する担体の種類によって異なり、 Na_3PO_4 の場合灰中に残る P^{32} の割合は47-57%、 NH_4 担体の場合は20%前後であった。
- (2) 廃ガスの放射能; 投入放射能が増大すれば燃焼ガス中の放射能も略直線的に増大し、またその比放射能のピークはガス中のガスの重量のピークに略一致することから、此の場合放射性物質は微細粒子となってガストに附着して廃ガス中の混入するものと考へらる。一方実験室的に之をステンレス、シリカガラス板上で300-900℃に焙焼したか、放射能の低下は何れも僅少であった。

放射能が増大すれば燃焼ガス中の放射能も略直線的に増大し、またその比放射能のピークはガス中のガスの重量のピークに略一致することから、此の場合放射性物質は微細粒子となってガストに附着して廃ガス中の混入するものと考へらる。一方実験室的に之をステンレス、シリカガラス板上で300-900℃に焙焼したか、放射能の低下は何れも僅少であった。

(3) 除染効率; 廃ガス中のガストやペーパーを含む場合はサンプリングが難しく、放射能の測定も真の実態を捕えることは困難である。そこでガス中の全放射能として被除染放射能をも考慮に入れたDFを求めると、炉、バンケリー、フィルターは $4-5 \times 10^3$ 、 $2-3 \times 10^2$

$4-9 \times 10^4$ が得られ、総括除染係数は $4 \times 10^5 - 1.4 \times 10^6$ が得られた。但し之は投入量 $0.9-1.5 \mu C$ の場合で、投入量が増大すれば後者は直線的な関係を以って増大する。之は主にフィルターのDFが大きくなる為である。

(4) 投入量と許容濃度; 焼却炉出口の廃ガス濃度が増大すれば放出ガス濃度も増しそのピークは時間的に略一致する。しかし投入量 $1.5 \mu C$ の場合でも放出ガスのピークは $9 \times 10^{-4} \mu C/m^3$ であつて核種不明のMPC以下であり、又運転中炉体表面の最大表面線量率は 0.1 mR/hr であつた。

(5) 炉壁への吸着; P^{32} の炉壁表面(耐火煉瓦内張)への吸着は投入量が増大すれば指数曲線的な関係を以って増大するが、投入量 $10-10^3 \mu C$ の範囲では吸着量は $1.5 \mu C$ 程度でステンレス材の場合には尤も幾分少ない。

III I^{131} の焼却試験その他

之については目下試験続行中であり、また装置改造後の試験結果についても一括報告する。

放射性廃液の1段および2段凝集沈殿処理(第3報)
One and Two Step Coagulation Treatment of Radioactive Waste (III)

日本原子力研究所
 (株) 荏原製作所*

山本 寛, 石原健彦, 角谷者三, 見嶋規行*
 Y. YAMAMOTO, T. ISHIHARA, S. KADOYA, N. MISHIO

低レベル放射性廃液を大量に低コストで処理する場合に凝集沈殿法が用いられるが、廃液中に種々の核種が混在する場合に、硫酸ペンタ、磷酸三ナトリウム、水酸化カルシウム、バントナイト、高分子凝集剤、塩化鉄、硫化ナトリウム等を組合せて、一段もしくは二段凝集沈殿処理を行なって除染効率を高める事が望ましい。そこで我々はこれらの凝集剤を使用して1段および2段連続凝集沈殿処理をする時の問題点をビーカテストの場合と比較検討を行なったので発表する。

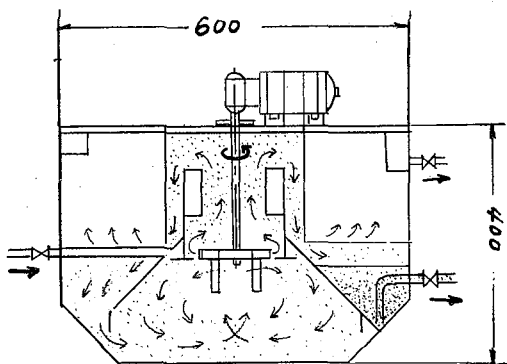
ビーカテストの場合にはジャーテストを用い、急速攪拌(インペラ周辺速度 26 cm/sec) 5分、緩速攪拌(インペラ周辺速度 10 cm/sec) 25分、沈降分離 30分の後にサンプリングを行ない GM-カウンタ(窓厚 1.7 mg/cm²) で放射能測定を行なった。連続実験に使用したフロッキエータはスラリー循環型のもので 600 mmφ × 400 mmH インペラ直径 130 mm (下図参照) のものがあり、インペラバンド中およびインペラ回転数は凝集剤の種類により変化させた。放射能測定は液浸型の GM 管を使用したが、キヤリオーバーによるフロッキが蓄積し水易いのび、時々サンプリングを行ないビーカテストの場合と同様に測定を行なった。

次の一例として ⁹⁰Sr-⁹⁰Y をリン酸凝集で処理した場合の結果を示すに次の様になる。

なおこの時のフロッキエータのバンド中は 8 mm、インペラ回転数は 50 rpm (周辺速度 34 cm/sec)、スラリー循環量 14 l/min である。

	Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	Ca(OH) ₂	Jar-test	Accelerator
1	50 ppm	30 ppm	82.5 %	96.9 %
2	100 "	60 "	87.0 "	98.1 "
3	400 "	240 "	96.7 "	99.0 "
4	800 "	480 "	98.3 "	99.4 "

連続実験に使用したフロッキエータ



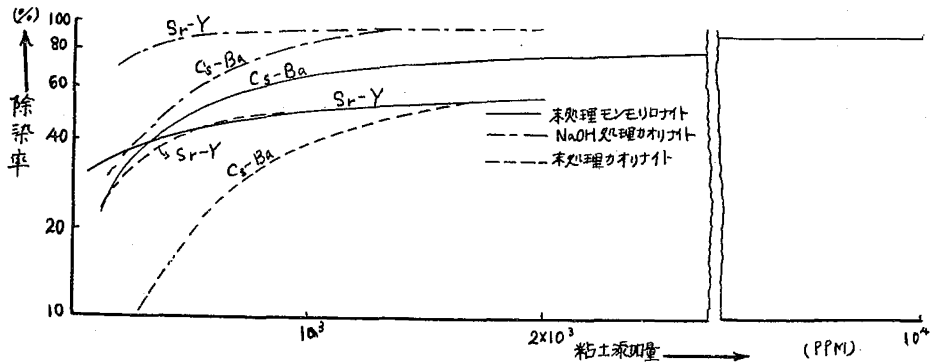
即ちフロッキエータにおいては、処理量 1 l/min であるから原水 1 l に対してスラリー 14 の割合で混合されスラリー濃度を常に高く保てるためビーカテストに較べ薬液濃度が低下しても、あまり除去率が低下しない事が分る。

2段凝集については ¹³⁷Cs と ⁹⁰Sr が混在する場合リン酸凝集のみでは ¹³⁷Cs の除去が小さいので、第2段凝集としてバントナイトを使用し好結果を得た。

日本原子力研究所
化学工学研究室

松田 裕二, 西土井 睦, 山本 寛

放射性廃液を処理するとき要求される条件の一つに経済性の問題がある。無機イオン交換体として天然に産出する粘土鉱物による処理するとはその条件に適った方法といえることのできる。カオリン交換性をもち、粘土鉱物も数多くあるけれども、その中でも交換能が比較的高いモンモリロナイトを用いて放射性廃液の処理をおこなう。その結果について報告する。モンモリロナイトは人形峠において産出されたものを原子燃料公社より頂いて資料とした。天然産出状態のものを脱塩水で水篩し、110℃で一昼夜乾燥して後篩分して、200~250メッシュのものを使用した。実験として活性炭NaCl液中での⁹⁰Sr-Yおよび¹³⁷Cs-Baの除去率を粘土鉱物の添加量とNaCl濃度との関係について測定した。次にpHを酸性、アルカリ性の広い範囲に変化させてその影響について求めた。次に水道水に混入させた⁹⁰Sr-Yおよび¹³⁷Cs-Baの除去率を求めた。最後に実際の放射性廃液についてover-allのβ,γ放射能の除去率について実験をおこなった。粘土鉱物は天然産出の状態では比較的その交換能は低いけれども熱および化学薬品処理をおこなうことにより、交換能を変化させることが考えられる。交換能は結晶構造と密着に關聯があるので、その構造を変えることにより変化するのは当然のことである。その点に着目してカオリナイトをNaOH液で処理したところ0.03~0.15 meq/gのCapacityが3 meq/gに上昇し、その除去率も水道水から行なう2000ppmの添加量で60%から77~99%に上昇させることが出来た。カオリナイトの交換能は主としてBroken-Bondsによるのであるから、カオリナイトの交換能は結晶構造にあるとあるいは「すべり」の基因するものとされている。NaOH処理をほどこすことによりCapacityがどのように変化するのという点に興味をもち、NaOHおよびH₂O₂処理をおこなった。水篩したカオリナイトでのNaCl液中での¹³⁷Cs-Baの除去率も95%に達したけれどもNaOH処理カオリナイトでは2000ppmで平衡値に達するのから10000ppmの添加量を必要とした。カオリナイトの場合には¹³⁷Cs-Baよりも⁹⁰Sr-Yの方が除去率が高かった。このカオリナイトではこの関係が逆に行なわれた。その一例目次の表に示す。



B15

水酸化アルミニウムによる Sr の除去
Removal of Radioactive Strontium with Aluminium Hydroxid flocc.

日本原子力研究所

〇 氏 名 代 鴨玉田原 石原 健彦 山本 寛
C. Hama, A. Kamoshida, T. Oshihara, Y. Yamamoto

凝集沈殿法による放射性ストロンチウムの除去には、ライムソーダ中和法、磷酸カルシウム沈殿法等がある。一般に水酸化アルミニウムによるストロンチウムは除去が難しいと云われてゐるが、floc生成法その他の条件を変えよことにより良好な除去率を得ることが報告する。

水酸化アルミニウム floc 生成法には アルミニウム電極材を用いた電解法の他に、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を「カセインソーダ」、水酸化アルミニウム、アミン等と反応させる方法があるが、ここでは主として後者の方法について、述べる。

実験条件としては、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 100~2000ppm につき、それと等量で当量に反応する硫酸ナトリウムアルカリ試薬を用いた。 ^{90}Sr (Cl) は $10^5 \sim 10^2 \mu C/me$ の濃度で、全量 100 または 200 cc とし、ビーカー内で Jar-Tester を用いて攪拌するに依り floc を生成させた。攪拌条件は、60~120 rpm で 2~5 分間攪拌し floc を生成させた後、20~40 rpm で 5~10 分間攪拌し floc を成長させた後、静置、沈降後測定した。

アルカリ試薬として $Ca(OH)_2$ または NaOH を用いた場合、通常の沈殿法では、前者では、30~55% の除去率を示すのに対し、後者では、更に 10~20% の除去率の向上が見られる。また、^{前項では} 400 ppm 以後、除去率が下がるのに対し、後者では、試薬量に伴って除去率の増加を示す等の相違が見られるが、floc の沈降性は前者より^{良好}である。その他種々の条件により得られた除去率の相違につき、考察する。

日本原子力研究所
RI製造工場準備室

○ 中村 治 人 新井 睦 正
Haruto Nakamura and Mitumasa Arai

P-32の製法の一方法として中性子照射したイオウをブロモフォルムに溶解し、アンモニヤ水で抽出する方法について検討した。オ3回アイソトープ会議で CS_2 に溶解しアンモニヤ水で抽出する方法について報告したが、 CS_2 法は CS_2 の揮発性大で火災を起しやすい欠点を持つ。ブロモフォルムは不燃性ではあるが、常温におけるイオウの溶解度が小さい。従つて温度を $80^{\circ}C$ 前後に上げ溶解度を上昇させることを試みた。この状態では約 $2g/g$ $CHBr_3$ の溶解度を持つ。中性子照射したイオウを $80^{\circ}C$ で $20g/10g$ $CHBr_3$ の濃度に溶解し、 $2N$ のアンモニヤ水 $20ml$ で抽出すると、約95%のP-32が水層中に移る。この抽出液に硝酸ランタンを加えP-32をLaの水酸化物と共沈させる。この時のP-32の共沈率は約90%である。水酸化ランタンの沈澱を $0.1N$ 塩酸に溶解し、H型陽イオン交換樹脂に通して精製した。この間における損失は僅少であつた。精製P-32およびLa共沈の時のろ液を $2N$ 硝酸で飽和したn-ブタノールを展開剤としてクロマトグラフ法で検査した所、 PO_4^{3-} 以外に精製P-32においては約1%、ろ液においては約 $2/3$ のP-32が最上端まで上昇した。精製P-32に硝酸と硫酸を加え加熱蒸発したものについてクロマトグラフを行つと上記物質は検出されない。従つてP-32含有の有機物質が形成されるものと推察される。

以上の結果よりブロモフォルム法は不燃性であるという長所はあるが、加温溶解を必要とすること精製したP-32中には PO_4^{3-} 以外の有機性P-32と思われる化学形が存在するので、これを分解する必要がある。

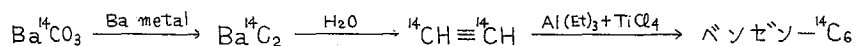
ベンゼン— $^{14}\text{C}_6$ の新合成法
 A New Synthesis of Benzene— $^{14}\text{C}_6$

 東京工業大学資源化学研究所
 Research Laboratory of
 Resources Utilization, Tokyo
 Institute of Technology

 山本明夫, 田中寛, 池田朔次, 神原周
 Akio YAMAMOTO, Hiroshi TANAKA, Sakuji IKEDA, Shu KAMBARA

^{14}C で標識したベンゼンは種々の方法で合成されているが、容易に行えてしかも収率の良い方法はあまりない。比放射能の高いベンゼン— $^{14}\text{C}_6$ を得る目的に最も適していると考えられる方法としては、レップ法によりアセチレン— $^{14}\text{C}_2$ から合成する方法(H. Baddenhausen, H. Götte, L. Wiesner, Angew. Chem., 71, 444, 1959)が今のところ最も良いようである。この方法は最も少い過程で合成が出来、収率もそう悪くないが、オートクレーブ中での高圧反応であり放射性物質を取扱うには少しやつかいである。

われわれはアセチレンの重合反応を行っていたが、このとき黒色固体のポリアセチレンと共にベンゼンが相当量生成することを見つけた。この反応は真空系中で容易にしかも安全に行うことが出来、収率も高くまた生成するベンゼンは純度が高いので、 ^{14}C による標識に応用することを試みた、合成の過程は次に示すように炭酸— ^{14}C -バリウムから出発し、3段階で示す。



アセチレン— $^{14}\text{C}_2$ はJ. D. Cox, R. J. Warne (J. Chem. Soc., 1951, 1893)の方法に従って合成した。アセチレンの収率および ^{14}C 収率は共に99%以上であった。

アセチレンの重合反応は、Ziegler型触媒を使用したが見るが黒色固体のポリマーと共にベンゼンが生成し、その割合は触媒の組成に大きく影響される。触媒の組成、反応温度などとベンゼンの収率との関係、実験の規模を小さくした場合の操作などについて行った結果を述べるが、その中の一例を下に示す。なお本法はカルシウムカーバイドと重水から出発することにより同様にしてベンゼン— $^2\text{H}_6$ の合成にも応用出来る。

 ベンゼン— $^{14}\text{C}_6$ の合成例

ケロシンから尿素アグクト法で分離精製したn-パラフィン(b.p. 82~97°C 5mmHg) 50mlを溶剤とし、4.86mmolの三エチルアルミニウムと2.10mmolの四塩化チタンから作ったチグラー触媒を入れたフラスコを真空系に接続し、 10^{-4} mmHgに排気した後0°Cでかきまぜながらアセチレン— $^{14}\text{C}_2$ を導入する。大部分のアセチレンが吸収された後残ったアセチレンを回収する。反応器に毛細管から乾燥窒素を吹込み、蒸発してくるベンゼン— $^{14}\text{C}_6$ を液体窒素で冷やしたトラップに集める。得られたベンゼンはさらに真空系中でドライアイス—メタノール浴を使用して再蒸留を2回行う。得られたベンゼンは赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラムからは不純物が認められない。収率は吸収したアセチレンに対し60%であった。

日本原子力研究所

海老原 寛
Hiroshi Ebihara

目的

前報にひきつづき高比放射能のラジオアイソトープを製造する目的で8-Hydroxyquinoline (オキシシンと略す)の金属錯塩のホットアトム効果について研究した。今回はパラジウム, ガリウムおよびクロムについて行った実験の結果について報告する。

方法

結晶水を除去したオキシシン塩に原子炉中で中性子照射をし, それを有機溶媒に溶解して種々のpH値の緩衝溶液と振とうして兩層を分離し, それぞれの放射能を測定してその値から抽出率 Y (%)を出した。また抽出した部分については半減期と γ -線スペクトルを調べ, 同時に比色定量法(ガリウムの場合は蛍光分析法)によってその中に存在する金属イオンの全量を求め濃縮係数 E を算出した。

結果

[^{109}Pd] パラジウムのホットアトム分離に関しては, ターゲットとしてパラジウムのフタロシアニン錯塩を用いて実験を行った例がすでに報告されている。オキシシン塩に関する実験によればpH4において $Y=22\sim 23\%$, またp-Nitrosodimethylanilineによる比色定量値から濃縮係数を計算すると $E=720\sim 1130$ という値を得た。

[^{72}Ga] ガリウムについてもパラジウムの場合と同じ著者によってフタロシアニン錯塩のホットアトム効果が検討されている。オキシシン塩の場合は分析化学の知識によればpH3より高い部分でホットアトム分離が期待できる。実験によれば抽出率はpH3より高い部分ではpH値と共に増大し1:1-アンモニア水にて $Y=21\sim 24\%$, 1N水酸化ナトリウムにて45%前後となった。濃縮係数を計算するために抽出した部分のガリウム含量をRhodamine B chlorogallateの蛍光による定量を行ない, この値から $E=2400\sim 2900$ という値を得た。

[^{51}Cr] クロムのホットアトム効果についてはターゲットにクロム酸塩等を用いた例はすでに数多く報告されている。しかしクロムの有機化合物を用いた例は数が少ない。この実験ではターゲットには6価のクロムから作ったオキシシン塩を用い, 分離した部分の ^{51}Cr の原子価数の分布を調べた。溶媒はクロロホルムとアニリンを用いて抽出を行ない, クロロホルムの場合pH7にて $Y=18\sim 19\%$, $E=900\sim 1300$, またアニリンの場合は同じpH値で $Y=8.1\sim 8.3\%$, $E=420\sim 540$ であった。また3価と6価の比は抽出剤のpH値によつてはあまり影響されずpH6~8の範囲でその比は9:1であった。すなわち6価のクロムは中性子照射をするとその90%までが3価となって分離されることが示された。

田辺製薬大坂研究所

・佐藤善重, 高橋忠男, 飯照彦

Tanabe Seiyaku Osaka
Research Laboratory

Yoshishige Sato, Tadao Takahashi and Teruhiko Meshi

トリチウム標識アミノ酸を化学的方法および放電法により標識し、それぞれを検討した。

化学的方法 対応するオキシムの還元によつた。即ち α -Hydroximinopropionic acid, α -Hydroximinopropionic acid, α -Hydroximinopropionic acid および α -Hydroximinopropionic acid をオキシム又は酢酸エステル中で白金觸媒を用いて還元し, T-Phenyl alanine, T-DL-Leucine および T-DL-Isoleucine を得た。収率は極めて良く T-DL-Leucine および T-DL-Isoleucine はそれぞれ約 85% 以上であつた。

放電法 目的とするアミノ酸を約 20°C の硝子製放電セルに入れ、約 5000 V, 瓦斯圧 40 mmHg で放電し, alanine および必須アミノ酸 8 種をそれぞれ標識した。この内 Phenyl 基をもつ Phenyl alanine および Tryptophan が最もトリチウムガスの incorporation が大であつた。又電圧, ガス圧の変化による incorporation の関係を求めた結果, glow 放電が大きく起るときに最良の結果を得た。アミノ酸の前駆物質である α -Hydroximinopropionic acid を H^3-H ガスおよび重水素ガスの存在で放電し, 前者よりトリチウム標識アラニン, 後者からもアラニンを得ることが出来た。これは放電法がトリチウムガスの解離, イオン化あるいは勵起をおこさせることにより標識する方法であることを示す。電極の加熱を防止, 放電時間を長くするため放電セルを水冷式とした。450 μ C/25 ml のトリチウムガスを試料と共にアンポールに封入し, 30 分間 CO_{60} の γ 線により 2 万レントゲン照射したところ, 僅かに標識されるに過ぎなかつた。

測定はガスフローカウンターを使用し, 無限厚さおよび無限薄で測定した。しかし乍ら結晶性の試料の時は均一な試料層が出来ないので Isbell (J. N. B. S. 1959) の方法を参考にして分散剤を少量添加した。

