

# B 会 場

研究発表要旨

1 B 1

}

3 B 34



1. 東芝 NT-20 型, コックロットウォルトン型 中性子発生装置を用いて, 14.1 MeV 中性子による  $^{19}\text{F}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$  などの核種の (n, 2n) 反応の断面積を求めるとともに, 上記核種の中の一部については, 13.5~14.8 MeV 中性子による (n, 2n) 反応の励起関数を求めた。

2. 実験法: 中性子発生は, 三重水素ターゲットを加速重陽子 (100~180 KV) で衝撃しておこされた。照射試料は妨害核反応の少ない化学形でかつ高純度物質をえらび, その約 1g をポリエチレンカプセルにいれ, 重陽子ビーム方向に対して  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ , および  $135^\circ$  で三重水素ターゲットの中心より, それぞれ距離 4 cm の位置においた。

中性子モニタリングは, プラスチックシンチレーター (スチレン系) と三重水素ターゲット冷却水における  $^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})^{16}\text{N}$  (7.35 秒) の G.M. 計数を利用し重陽子ビームの収斂状態を変化させることによって照射中その中性子線束密度を  $\pm 5\%$  以内に維持した。

試料照射位置における中性子線束密度の測定は, 重陽子ビーム方向に対する同角度の円周上に照射試料とその左右に銅 (30 分以内照射の場合) またはテフロン (30 分以上の照射の場合) をおき, それぞれ生成する  $^{60}\text{Cu}$  (9.73 分) および  $^{18}\text{F}$  (112 分) の陽電子消滅ガンマ線を測定してその平均値から試料照射位置における中性子線束密度を求めた。

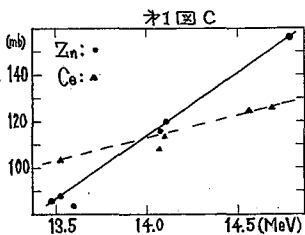
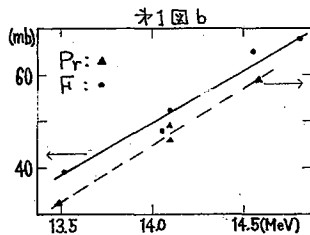
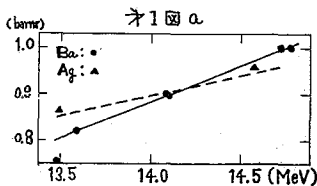
試料の照射時間は, 目的生成核種の半減期の 1~2 倍程度にした。

生成核種の放射能の測定は,  $1\frac{1}{4}'' \times 2''$  井戸型 NaI シンチレーターを T.M.C. 2.56 区分波高分析器に接続しておこされた。また生成放射能の絶対測定は陽電子線変換核種の場合は  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  の場合は  $^{137}\text{Cs}$  標準線源を, その他の場合は上記シンチレーターのそれぞれのエネルギーにおける計数効率を実測して求め, その関係曲線を利用しておこされた。

3. 結果: 以上のようにして 14.1 MeV 中性子による種々の核種における (n, 2n) 反応の断面積が第 1 表に示すようにえられた。また  $^{19}\text{F}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ce}$  および  $^{141}\text{Pr}$  についてえられた 13.5~14.8 MeV 中性子による (n, 2n) 反応の励起関数を第 1 図に示した。

第 1 表

核種	$^{19}\text{F}$	$^{64}\text{Zn}$	$^{107}\text{Ag}$	$^{138}\text{Ba}$	$^{140}\text{Ce}$	$^{141}\text{Pr}$
(n, 2n) 反応断面積 (mb)	52	119	898	895	115	1369





甲南大 理

○ 日下 讓, 辻 治雄, 嘉田 絨之祐, 和氣 雄

14 MeV 中性子による諸種元素の放射化強度を求める研究中, セリウムに半減期55秒の放射核種の顕著な生成が認められた。これは  $^{140}\text{Ce}(n,2n)^{139m}\text{Ce}$  反応によると思われる。

$1.0 \times 10^5 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  の中性子束で10分間中性子照射したとき、その放射能生成強度は照射直後において 1980 cpm per 1gr element [井戸型 NaI シンチレータ ( $1\frac{3}{4} \times 2, \frac{3}{4} \times 1\frac{1}{2}$  in well) による全ガンマー線測定法] であった。次にその核反応断面積の算出に関する実験結果を報告する。

i)  $^{139m}\text{Ce}$  (I.T., 0.74 MeV) の計数効率

$^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$  系の4πガスフロー計数法による絶対測定法ならびに後記の迅速放射化学分離法により得た  $^{137m}\text{Ba}$  (2.6 m. I.T., 0.662 MeV) を用いて測定した井戸型 NaI シンチレータによる計数効率 (23.30%) の値より、 $^{139m}\text{Ce}$  の計数効率を 21.8% であると推定した。

ii)  $^{140}\text{Ce}(n,2n)^{139m}\text{Ce}$  の反応断面積

上記の諸データをを用いて算出した反応断面積は  $397 \pm 30 \text{ mb}$  であった。なお照射に用いた中性子エネルギーは 14.9 MeV である。

iii)  $^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$  系より  $^{137m}\text{Ba}$  の迅速放射化学分離法

ガラスフィルター (No. 3, 10.5 mm × 40.0 mm) 内に硫酸バリウム沈殿 ( $\text{BaC}_2\text{O}_4$  として 235 mg) を取り、その上澄液を 0.1M 硫酸カリ液 1.5 ml とする。それに  $^{137}\text{Cs}$  水溶液 0.1 ml (0.2 μC) を加え、よくかき混ぜたのち吸引濾過する。この際ガラスフィルターより濾液が出始めたときより、出終るまでの時間を計時する。(その時間を T とする。) 出終った時間よりオニのストップウォッチをスタートす。(それによる計時を T とする。) そして 0.1M 硫酸カリ液 3 ml を 7-8 部に分けて沈殿を洗滌する。洗滌後直ちにガラスフィルターをはずし、その放射能を井戸型 NaI シンチレータにて全ガンマー線測定し、その減衰を追跡し、T=0 時の  $^{137m}\text{Ba}$  の放射能および放射化学的純度を求める。実験結果によれば T=15~20 sec (平均 17.9 sec) であり、T=0 のときの  $^{137m}\text{Ba}$  の放射化学的純度は 99.85% 以上であった。なおその分離収率は平均 95.03% であった。

なお T=0 時における  $^{137m}\text{Ba}$  量の  $^{137}\text{Cs}$  と放射平衡にあるその  $^{137m}\text{Ba}$  量に対する比率は次のように求めてみた。

$$\text{濾過中の } ^{137}\text{Cs} \text{ 量: } N_{\text{Cs}}^t = N_{\text{Cs}}^0 \left(1 - \frac{vt}{V}\right) \dots \dots \dots (1)$$

$N_{\text{Cs}}^0$ : 実験に用いた  $^{137}\text{Cs}$  量,  $v$ : 濾過速度 ( $\text{ml}^2/\text{sec}$ )  
 $t$ : 濾過中の時間 (sec),  $V$ : 濾過前の溶液量 (ml)

$$\text{濾過中の } ^{137m}\text{Ba} \text{ 量: } \frac{dN_{\text{Ba}}^t}{dt} = N_{\text{Cs}}^t \lambda_{\text{Cs}} \times 0.92 - N_{\text{Ba}}^t \lambda_{\text{Ba}} \dots \dots \dots (2)$$

$\lambda_{\text{Cs}}$ :  $^{137}\text{Cs}$  の壊変定数,  $\lambda_{\text{Ba}}$ :  $^{137m}\text{Ba}$  の壊変定数

(1)式を(2)式に代入し、(2)式を積分し、 $N_{\text{Cs}}^0 \lambda_{\text{Cs}} \times 0.92 = N_{\text{Ba}}^t \lambda_{\text{Ba}}$  なる条件を代入し整理すれば、次

式がえられる。

$$\frac{N_{\text{Ba}}^+}{N_{\text{Ba}}^0} = \frac{1}{T} \frac{1}{\lambda_{\text{Ba}}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Ba}} T}) \dots \dots \dots (13)$$

iv) そのほかの核反応断面積について

$^{138}\text{Ba}(n, 2n)^{137\text{m}}\text{Ba}$  :  $^{137}\text{Ba}(n, n')^{137\text{m}}\text{Ba}$  反応の寄与を無視すれば,  $504 \pm 25 \text{ mb}$

$^{87}\text{Rb}(n, 2n)^{86\text{m}}\text{Rb}$  :  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  の計数効率より,  $^{86\text{m}}\text{Rb}$  (1.0 m, I.T., 0.56 MeV) の計数効率を推定し, その推定値(25%)より, 核反応断面積  $240 \pm 30 \text{ mb}$  が算出された。

$^{90}\text{Zr}(n, 2n)^{89\text{m}}\text{Zr}$  :  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  の計数効率より,  $^{89\text{m}}\text{Zr}$  (44 m, I.T., 93%, 0.588 MeV) の計数効率を推定し, その推定値(22%)より, 核反応断面積  $90 \pm 30 \text{ mb}$  が算出された。

日本原子力研究所  
ラジオアイソトープ研究所

○ 鈴木佳枝 村上悠紀雄

テルルをターゲットとして速中性子を照射するさいにおこる核反応は  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ ,  $(n, d)$  反応がおこり  $(n, 2n)$ ,  $(n, \gamma)$  反応などもおこる。これらの反応により  $Sn$ ,  $Sb$  のいくつかの放射性核種ができるがこれらの中には Seaborg の表で D クラスに属するものが多くあり、またきわめて研究の余地が大きい。そこで  $Te$  に速中性子をあて  $(n, p)$   $(n, \alpha)$  などの反応で生成した  $Sb$ ,  $Sn$  の分離をおこなう。これらを確認すると共に核反応断面積の測定を企図した。例へば  $^{126}Sb$   $19.0 \pm 0.2$  min,  $12.5 \pm 0.2$  day,  $^{127}Sb$   $93.4 \pm 1.7$  h,  $3.89 \pm 0.07$  day,  $^{128}Sb$   $10.1 \pm 0.2$  min,  $8.9 \pm 0.2$  h,  $^{129}Sb$   $4.24 \pm 0.10$  h,  $^{130}Sb$   $37 \pm 3$  min  $6.0 \pm 1.5$  min の如くである。 $^{128}Sb$  を次の方法により分離確認をこころみた。

短寿命と推定される  $^{128}Sb$  を短時間に分離する方法につき第 6 回放射化学討論会において検討した結果を発表したごとく、沈澱法、溶媒抽出法などの中でジイソプロピルエーテルによる方法が  $Te$  より  $Sb$  の分離にすぐれていることがトレーサー実験の結果わかった。しかし実際に照射した試料につき抽出、分離をおこなったところ、この方法では 1 回の抽出で 0.1% 位ばかり  $Te$  の混入のあることがわかり、この除去が必要である。そこで  $Sn^{+2}$ ,  $Te^{+4}$ ,  $Sb^{+3}$  のハロゲン錯塩を利用する方法を検討した。抽出溶媒として、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素を用い、どのように移行するかを調べた。その結果  $Sn$  はヨウ素錯塩としていずれの溶媒にも 95% 以上抽出されるが、他のハロゲン錯塩については ±1% の抽出率であった。また  $Sb$ ,  $Te$  はいずれのハロゲン錯塩についても抽出されなかつた。したがって  $Sn$  はよく分離される方法とはなるが、 $Sb$  と  $Te$  の分離の目的は果されなかつた。

そこで有機層中に混入するテルルを除く目的で次の方法を試みた。

ジイソプロピルエーテル層を 1N,  $NH_4OH$  で  $Sb$  を逆抽出したのち、水層を硫酸酸性として次亜磷酸で  $Te$  を還元し、口過する。この方法によると  $Te$  を完全に除くことはできるが、 $Sb$  の一部も  $Te$  中に混入する。その量はおよそ 10~11% 程度である。ターゲットとしては二酸化テルルの粉末を用い速中性子照射後、これに  $Sn$ ,  $Sb$  のキャリアを加えた少量の至水にとかし、ほとんど乾固ちかくし、7.2N  $HCl$  にしてジイソプロピルエーテルで抽出して、上述のごとく処理する。

速中性子源としては Texas Nuclear 社製中性子発生装置 (100 keV, 中性子束密度約  $10^7$  n/cm<sup>2</sup>/sec) と JRR-1 の気送管にてカドミウム箔 (厚さ 0.5 mm) を用い速中性子 ( $6 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/sec) を利用した。

ターゲットには 99.9999% のテルル粉末又はこれよりつくった二酸化テルルを用いた。照射時間は 15~30 分間を用いておこなう。まず短寿命の  $Sb$ ,  $Sn$  の分離をこころみた。

$^{128}\text{Sb}$ については核分裂生成物として分離されたものについての報告がある。しかし信頼度はSeaborgの表ではDクラスであり、尚題の多いことがうかがえる。しかし、その記載によれば 0.314, 0.740, 0.76, 0.91 Mev の  $\gamma$  線がある。これらの中でTeや他の生成核種に妨害されないものとして 0.314 Mevをえらび、これを256チャンネルパルスハイトアナライザーによりおいかけたところ、9.8分、10分の半減期をえた。これは $^{128}\text{Sb}$ の文献値 10.3, 10, 10.7mなどと一致する。しかし、Seaborgの表では、このほかに核異性体とみられる(しかし、その記載はないが) 9.6h, 9.7hの半減期の $^{128}\text{Sb}$ がのつている。そこでこの測定をころみたがみつからなかつた。すなわち、測定開始後、十数分たち、短寿命の10mの核種が弱くなつてから測定をころみたが長寿命の $^{128}\text{Sb}$ の生成は確認できなかつた。おそらくはじめのアクティビティが弱くこの長寿命のものが観測できなかつたものと考えられる。

なお同じように $^{130}\text{Te}$ から生成が推定される $^{130}\text{Sb}$ (71m, 10m, と33m, 40m)であるが、これはSeaborgの表には放射線の記載が全くなく確認のしようがない。そこで $\text{Sb}$ のフラクションにつき、さらにこれらの臭につき検討をつづけている。



# IB4

## ジルコニウムの速中性子照射による $(n, p)$ , $(n, \alpha)$ 反応の核反応断面積の測定

日本原子力研究所  
ラジオアイソトープ研究所

○ 国杉紗子 村上悠紀雄

$^1\text{H}(d, n)^4\text{He}$  反応による 14 MeV の中性子を用いジルコニウムターゲットに照射するとき、下表の如き生成物が考えられる。照射時間を種々かえて (10分~60分) 生成物を観察し崩壊曲線をつくる時これらの中で下線をほどこした核種のできることがわかった。これらの中には半減期や放射線の性質のあきらかでないものが Seaborg の表に種々みられる。またこれらの  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$  反応の核反応断面積の測定値もない。 $(n, d)$ , または  $(n, p\bar{n})$  反応については勿論測定値がない。そこでこれらの点を明らかにする目的で本研究をはじめた。この線に沿い第6回放射化学討論会においてジルコニウムターゲットより Sr, Y の放射化学的分離法を種々に検討して発表した。また日本化学会第16年會において  $^{93}\text{Sr}$ ,  $^{91}\text{Sr}$  を分離し、その半減期を求めたものを発表した。これらの結果にもと

$^{90}\text{Zr}$  の 14 MeV による核反応生成物

生成核種	(n, p)	(n, α)	(n, d)	質量数 存在比%	
				Y	Sr
ジルコニウム	90	90	87m	89	安定
	91	91	88	90	64.3h
	92	92	89	91	58d
	94	94	91	93	11h
	96	96	93	95	10.5m

づきつぎのような方法により Sr と Y を分離した。

ターゲットとしては短寿命のものの場合には風乾したジルコニウム水酸化物の粉末を、また長寿命の場合にはジルコニウムシートをターゲットとして用いた。一定時間照射後フッ化水素酸 4M と硝酸 2M の混合溶液に

とかし、ストロンチウム、イットリウムのキャリアーそれぞれ 20mg, 10mg を加える。溶解後生成した沈澱を遠沈し、沈澱を 1N-HF にて洗浄後遠沈し、これをホウ酸飽和溶液 3ml, 硝酸 2ml の湿混合溶液にて溶解する。ついで氷冷した発煙硝酸溶液 25ml に加え氷浴中にて攪拌しつつ沈澱をつくる。これを遠沈し少量の温湯にとかして新しい 6N アンモニア溶液にて沈澱をつくり生成した沈澱を遠心分離する。上澄液を浮過して炭酸アンモン 6N 溶液にて  $\text{SrCO}_3$  をおとして吸引浮過してアルコール, アセトンで洗浄する。乾燥後カスフロー比例計数管で測定した。所要時間は 6~8 分で回収率は 72~73% であった。また硝酸ストロンチウムの生成に時間をかけた場合 13 分要したときは約 89% であった。

イットリウムを分離する場合はターゲットよりえたフッ化物をホウ酸, 硝酸溶解後新しい 6N アンモニア溶液にて沈澱をつくり遠沈し、これを 0.05N 塩酸でとかし溶液にシュウ酸飽和溶液を加えてシュウ酸イットリウムの沈澱をつくり、吸引浮過する。所要時間は 10~11 分、回収率は 64~75% であった。

今回は  $^{90}\text{Zr}(n, \alpha)^{87}\text{mSr}$  についてまず核反応断面積の測定を試みた。中性子モニターとしては  $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$  による  $^{56}\text{Mn}$  (半減期 2.576 時間) を用いた。鉄ターゲットとし

ては Rad. Equip. & Access. Corp. の neutron activation foil ( 0.1313 ~ 0.1303 g ) を用いた。測定は別に効率を測定した G-M 計数装置により行なった ( 効率 14.2% )。照射時間は 10 ~ 15 分間、また別に 1 時間位おこなない上記の方法により Sr フラクションを分離した。これらの崩壊曲線を追跡したところ Zr, Y などの混入はみとめられなかった。

これらの中には  $^{91}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Sr}$ ,  $^{87\text{m}}\text{Sr}$  がみられた。 $^{93}\text{Sr}$  については日本化学会第 16 年会にのべた如く半減期は 7.4 m と測定された。これは  $\beta$  崩壊して  $^{93}\text{Y}$  に存るので  $^{93}\text{Zr}$  (  $n, \alpha$  )  $^{93}\text{Y}$  の核反応断面積を測定するためにもまず知られていなければならぬ。ために第一着手に測定を行なったものである。そこでこれを分離後その崩壊曲線をバーネイプロットにより解析した場合の二、三の例はすでに発表したが次の如くである。

実験結果の例 ( 15 分照射 )

実験番号	$^{87\text{m}}\text{Sr}$	$^{91}\text{Sr}$	$^{93}\text{Sr}$
Z-12	60.2 cpm	29.6 cpm	162.7 cpm
Z-14	52.6	80.0	237
Z-16	109	62.5	288

これらよりまず  $^{93}\text{Sr}$  の 14 MeV の中性子による核反応断面積は 5.8 mb を得た。なおこの際中性子束密度は  $6 \times 10^6 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ , 照射時間 15 分, 回収率は約 89%, 後方散乱率は 1.39, 自己吸収の補正は 1.0, 計数効率は 37.2% であった。

さらに (  $n, \alpha$  ) 反応による  $^{91}\text{Sr}$ , および (  $n, p$  ) 反応による Y の核反応断面積を報告する予定である。

東大核研・阪大理\*  
九大工\*\*

古川路明・久米三四郎\*・小川貫山\*・松尾拓\*\*

1. 核反応機構解明のための手段として残留核の放射能測定による荷電粒子核反応の励起函数の測定は大きな意味をもちている。特に、複合核模型の妥当性を検討するには、一つの複合核を異った核反応で形成させ、それぞれの対応する励起函数を比較するような実験結果を数多く得る必要がある。今回はCo<sup>59</sup>のp反応の励起函数をstacked foil techniqueで測定した結果を報告する。これらの励起函数については既にDiamondらによって報告されているが、後述の“とくにく”かの重要な点で疑問があった。なお今回測定した反応は次の7つである。 $\{(p, 3n) Ni^{57}, (p, 4n) Ni^{56}, (p, pn) Co^{58}, (p, p2n) Co^{57}, (p, p3n) Co^{56}, (p, 3pn) Mn^{56}, (p, \alpha pn) Mn^{54}\}$  また同時にCo<sup>59</sup>(p, pn)反応の際のCo<sup>58m</sup>とCo<sup>58</sup>の生成量の比( $\sigma_m/\sigma_p$ )を測定した。

2. 照射は核研160 cm シングロ・サイクロトロン external beam で行われ、入射粒子数の測定にはFaraday cupを用いた。ターゲットとしてはJohnson Matthey社製の金属コバルトを酸に溶解した後、ホウ酸を含む硝酸コバルト溶液からstainless steel箔上に電着し、電着終了後剥離したものを使用した。入射粒子のエネルギーはAlの吸収板を用いて変化させた。

照射終了後、ターゲットをHNO<sub>3</sub>に溶解し、陰イオン交換樹脂によってNi, Mn, Co, Feの4元素に分離した。(担体の添加は全然行わなかった。)

放射能測定は下記の通りに行った。

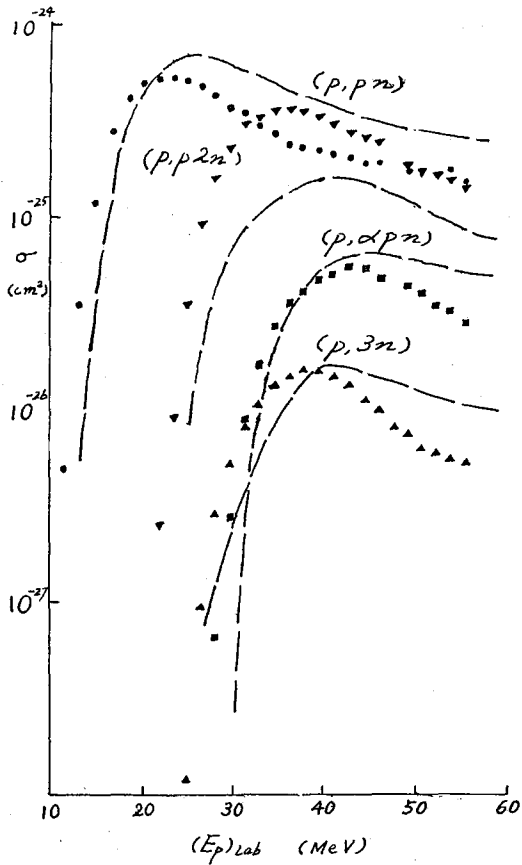
核種	相 対 測 定	絶 対 測 定
Mn <sup>56</sup>	845 keV $\gamma$ 線を1 $\frac{3}{4}$ " $\phi$ x 2" NaIを用いて測定	Mn <sup>54</sup> 標準線源によって計数効率を較正
Mn <sup>54</sup>	840 keV $\gamma$ 線を1 $\frac{3}{4}$ " $\phi$ x 2" 井戸型 NaIを用いて測定	井戸型 NaIに対する840 keV $\gamma$ 線のPhoto peak efficiencyを0.085とする。
Co <sup>56+</sup>	> 2 MeV $\gamma$ 線を1 $\frac{3}{4}$ " $\phi$ x 2" NaIを用いて測定	511-511 同時計数法によってNa <sup>22</sup> 標準線源と比較
Co <sup>57+</sup>	122 keV $\gamma$ 線を1 $\frac{3}{4}$ " $\phi$ x 2" 井戸型 NaIを用いて測定	122 keV $\gamma$ 線の井戸型 NaIに対するPhoto peak efficiencyを0.85とする。
Co <sup>58***</sup>	810 keV $\gamma$ 線を1 $\frac{3}{4}$ " $\phi$ x 2" NaIを用いて測定	Mn <sup>54</sup> 標準線源で計数効率を較正

\* Ni<sup>56</sup>, Ni<sup>57</sup>についてはそれぞれCo<sup>56</sup>, Co<sup>57</sup>に崩壊させてから測定した。

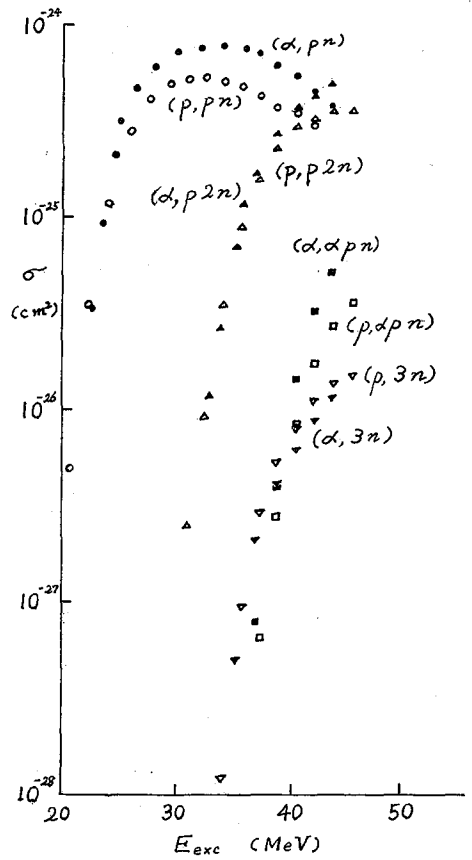
\*\* 予め511- $\gamma$ 同時計数法で絶対測定を行った。

\*\*\* Co<sup>58m</sup>/Co<sup>58</sup>を求めるには810 keV  $\gamma$ 線のGrowthを利用した。

第1図  $Co^{59}$  の p 反応



第2図  $Co^{59} + p$  と  $Fe^{56} + \alpha$  の比較

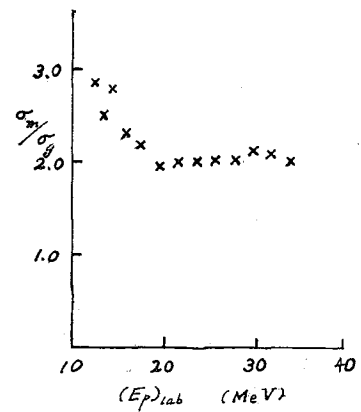


3. 得られた励起函数のうち主なものを第1図に示した。(同時に破線で Diamond の結果を示した。

( $p,p2n$ ) 反応については著しい食い違いを示している。) 第2図には横軸を複合核の励起エネルギーにとって  $Co^{59}$  の p 反応と  $Fe^{56}$  の  $\alpha$  反応を比較した。この比較に関しては、複合核模型でかなりよく説明されると考えられる。第3図には  $Co^{59}(p,pn)Co^{58}$  反応の際の isomeric cross section ratio を示した。これは以前に報告された Meadows らの結果の精度をさらに向上させ、照射エネルギーが低い領域における異常性を確認したものである。

第3図  $Co^{59}(p,pn)Co^{58}$  の

isomeric cross section ratio



大阪大、  
柳本製作、  
東京大、名古屋大、原子力研

久米三四郎、三藤安佐枝、岡村日出夫、春在貞輝、辻野隆三、  
寒竹嘉彦、加藤敏郎、五藤博

(1)これまでの経過 われわれはさきに  $Ag+\alpha$  反応について放射化学的な方法で励起関数を測定し、核反応の統計論による計算と比較した<sup>1)</sup>。計算に当つて、粒子放出の逆過程の捕獲断面積として、光学模型にもとづいた拡散ポテンシャルを用いて計算された値を、また核の準位密度をあらわす式として  $w = \text{const.} \exp[2\{a(E-\delta)\}^{3/2}]$  をそれぞれ採用し、実験で得られた励起関数をよく説明することができた。たゞこの際、準位密度式中のパラメーター  $a$  は、核をフェルミ気体として扱う理論から予想される値 ( $A/10$ ) よりかなり小さい値 ( $3AeV^{-1}$ ) をとる必要があつた。銀その他若干の核について、中性子の散乱の実験結果に反して、励起関数や陽子散乱の実験で、このような小さな  $a$  の値が得られることは、われわれ以前にも示されていた。そして充分な論証ぬきで、非複合核過程の寄与のためであろうと片付けられていた。われわれの  $Ag+\alpha$  反応についての結果は、このような推論の根拠はなく、複合核過程と矛盾することなく  $a$  の小さい値を説明しなければならないことを示した。一方  $a$  はどうせパラメーターなのだからその値を議論するのは意味がない。計算と実験が一致するなら統計論が適用できるとしていいのでないかという見解もある。われわれは、この意見とは反対に、もし  $a$  が理論値より小さいことが確かなら、それに対応した物理的な解釈が必要であり、その解明の上に、統計論による励起関数のより確実な予想も可能になると考えている。

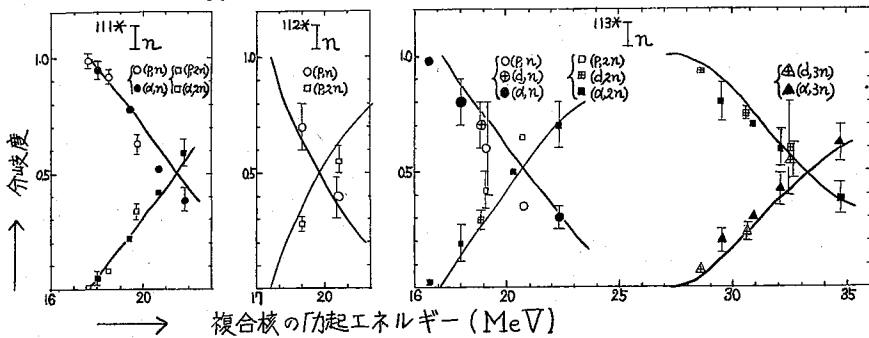
(2)この研究の目的 複合核過程と  $a$  が小さいということとは矛盾しないのではないかとこのことを、更に実験的に確かめることを目的にし、Ghoshal<sup>2)</sup> が提案した、複合核を同じくする反応を比較するという方法によつて本研究を行つた。一方、最近Grover<sup>3)</sup> によつて、粒子放出過程における角運動量および光量子の競争放出の影響を考慮すれば、複合核過程と矛盾なく小さい  $a$  の値を説明できるという提案が行われている。複合核を同じくする反応の励起関数の比較からこの提案を検証することも目的とした。さらに重イオン反応<sup>4)</sup> や、いくつかの反応<sup>5)</sup> で議論されている角運動量の影響による励起関数のズレについても検討を試みた。

(3)実験 右表に示した  $Cd+P$  および  $Cd+\alpha$  反応について励起関数を求めた。Cdのターゲットとして、天然組成以外に、4種類のSI、<sup>110</sup>Cd(70%)、<sup>111</sup>Cd(92%)、<sup>112</sup>Cd(83%)、<sup>113</sup>Cd(91%)を用いた。シアン化物溶液からAl箔上に電着し、

複合核	目的反応	対応する $Ag+\alpha$ 反応
<sup>111</sup> In	<sup>110</sup> Cd(p,n) <sup>110</sup> In	<sup>107</sup> Ag( $\alpha$ ,n) <sup>110</sup> In
	<sup>110</sup> Cd(p,2n) <sup>109</sup> In	<sup>107</sup> Ag( $\alpha$ ,2n) <sup>109</sup> In
	<sup>110</sup> Cd(p,pn) <sup>109</sup> Cd	<sup>107</sup> Ag( $\alpha$ ,pn) <sup>109</sup> Cd
<sup>112</sup> In	<sup>111</sup> Cd(p,n) <sup>111</sup> In	
	<sup>111</sup> Cd(p,2n) <sup>110</sup> In	
	<sup>110</sup> Cd(d,n) <sup>111</sup> In	
<sup>113</sup> In	<sup>112</sup> Cd(p,n) <sup>112</sup> In	<sup>109</sup> Ag( $\alpha$ ,n) <sup>112</sup> In
	<sup>111</sup> Cd(d,n) <sup>112</sup> In	
	<sup>112</sup> Cd(p,2n) <sup>111</sup> In	<sup>109</sup> Ag( $\alpha$ ,2n) <sup>111</sup> In
	<sup>111</sup> Cd(d,2n) <sup>111</sup> In	
	<sup>111</sup> Cd(d,3n) <sup>110</sup> In	<sup>109</sup> Ag( $\alpha$ ,3n) <sup>110</sup> In

はく離して約  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  の  $\text{Ca}$  箔を得、エネルギー減衰用の  $\text{Al}$  箔とつみ重ねてターゲットとした。原子核研究所の  $\text{FF}$  サイクロからの陽子 ( $15\text{MeV}$ ) および重陽子 ( $20\text{MeV}$ ) ビームで衝撃した。断面積を求めるための、化学分離法、放射能測定法および各核種の特性格ターは、いずれも  $\text{Ag}+\alpha$  反応の場合とほとんど同じものを採用した。

(4) 複合核を同じくする  $\text{Ag}+\alpha$  反応との比較 入射粒子が変われば複合核生成断面積も異なるので、励起関数そのままの比較は、あまり意味がなく、あるタイプの反応との比について比較する必要がある。ここでは全反応断面積中で各反応が占める割合、分岐度を比較した。ただし全反応断面積として実験で求めた各断面積の和を採用した。左図に、各複合



核ごとに、その励起エネルギーに対して入射粒子の異なる反応の分岐度をもとにプロットしてある。この図に示された結果、ないしは計算との比較

から以下の結論を引き出すことができる。① 各入射粒子に対する分岐度は実験誤差の範囲内で一致しており、いずれも複合核過程によるものであることを示している。② 又図中の実線が示す  $a=3\text{MeV}^{-1}$  を用いた統計論の計算値との比較から、小さい  $a$  の値と複合核過程が矛盾していないことも示されている。③ Grover の提案にもとづいた計算では、 $\text{P}$  反応の分岐度は実験値よりかなり大きな値となり、 $\text{P}$  と  $\alpha$  とでは予期されるほど運動量の影響の差は大きくないことが示され、この種の説明の再検討が必要となつた。④ 重イオン反応で冠が試みた角運動量を考慮した励起関数の計算<sup>4)</sup>を、 $\text{P}$  反応について行つたが、両者の間にズレは見られないという、実験と一致した結果を得た。⑤ 核の廻転エネルギーだけ励起エネルギーから差引くという方法が Porile ら<sup>5)</sup>によつて試みられているが、われわれの場合はその値は高々  $1\text{MeV}$  以下であり、実験誤差内に入り妥当性の検討はできなかつた。

- 1) S. Fukushima, S. Hayashi, S. Kume, H. Okamura, K. Otozai, K. Sakamoto and Y. Yoshizawa, Nuclear Physics 41(1965)275, *ibid.* (to be published)
- 2) S. N. Ghoshal, Phys. Rev. 80(1950)939
- 3) J. R. Grover, Phys. Rev. 123(1961)267, *ibid.* 127(1962)2142
- 4) T. Kammuri, Prog. Theor. Phys. 25(1961)235
- 5) N. T. Porile, S. Tanaka, H. Amano, M. Furukawa, S. Iwata and M. Yagi, Nuclear Physics, (to be published)

いくつかの反応において得た異性体生成断面積比について、簡単な sharp-cutoff 近似法による計算と比較を試みた。

日本原子力研究所 ○天野 恕, 物井 澄子

## 1 実験の目的

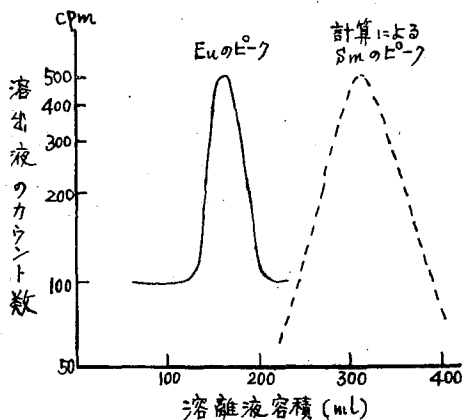
Eu-148, 147, 146 などの崩壊のデータから知られる Sm-148, 147, 146 のレベルスキームは Sm-148, 146 が中重核の偶-偶核で振動領域から回転領域に移る, いわゆるトランジション領域の核であること, Sm-146 においては中性子数が  $N=82$  の閉殻に近い核であることなどからモデル検討の対象として興味を持たれている。これらの目的のために Sm-148 をターゲットとして (p, xn) 反応によつて, Eu-148 などを製造し, 原研 竹腰 (英) 氏等によつて測定が行なわれたが, 製造のための最適条件を求めるためと, 核構造を探求する上で反応からの情報を得るための2つの目的で, Sm-148 の (p, xn) 反応の励起関数を求めた。

## 2 実験方法

(1) 照射 ターゲットとしては濃縮 Sm-148 の酸化物を  $10\mu$  のアルミニウム箔上にアセトン懸濁液から沈降させて製作したものをスタックとして用いた。プロトン照射は東京大学原子核研究所の  $160\text{cm}$  サイクロトンの FM プロトンビームにより行なつた。ビーム電流は平均して  $0.3\mu\text{A}$  で, 照射時間は  $7\sim 10$  時間であつた。入射プロトンエネルギーは  $5.5\text{MeV}$  で, 各々のターゲット位置でのプロトンエネルギーを監視するために Co の箔を適当な位置に挿入し, Co-59 の (p, pn) 反応で生成する Co-58 の励起関数を求め既知の励起関数と比べて, 各位置でのプロトンエネルギーを校正した。

Fig 1 Eu-Sm の溶離曲線

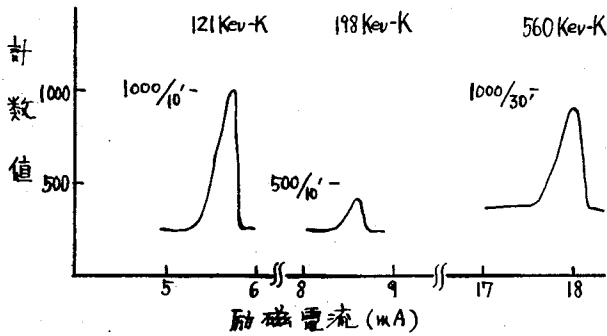
$$Sm^{E\text{-}\gamma} \text{の計算法: } \{ (Eu^{E\text{-}\gamma} \text{の位置}) - (7\text{-}^{90}\text{Sr}) \} \times K_{dSm} / K_{dEu} - (7\text{-}^{90}\text{Sr})$$



(2) 化学分離 照射を終つたターゲットは濃硝酸で処理し  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  だけを溶かしてアルミニウム箔から分離した。溶液に再蒸溜塩酸を加えて数回蒸発乾固して塩酸塩に変えた後, Eu と Sm の分離を陽イオン交換樹脂 (ダイアイオ SK Ⅱ 1, # 100~200, カラム径  $8\text{mm}$ , 長さ  $400\text{mm}$ , アンモニウム型) で  $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸を用いて行なつた。溶離液の組成は  $1\text{M}$  のアンモニウム塩との混合比が  $3:1$

ないしは  $3.5:1$  のものを用いた。おのおののターゲットごとに溶離曲線を求め,  $K_d$  値から Eu と Sm の分離の精度を確認した (Fig. 1 参照)。溶離液の Eu のフラクションは更に陽

Fig 2 Eu-148, 147の測定例  
( $E_p$  10.5 MeVの位置)



イオン交換樹脂柱により濃縮精製し，内部転換電子測定のための試料を作製した。

(3) 測定 Eu-148については121 KeV および198 KeV の  $\gamma$  線の内部転換電子を測定して相対測定を行ない，Eu-147については560 KeV の  $\gamma$  線の内部転換電子を測定した。これら測定の一例はFig. 2 に示したごとくである。Eu-146については  $\gamma$  線ピークの測定を行なつて相対値を求めた。絶対測定のためにはEu-148の全  $\gamma$  崩壊数

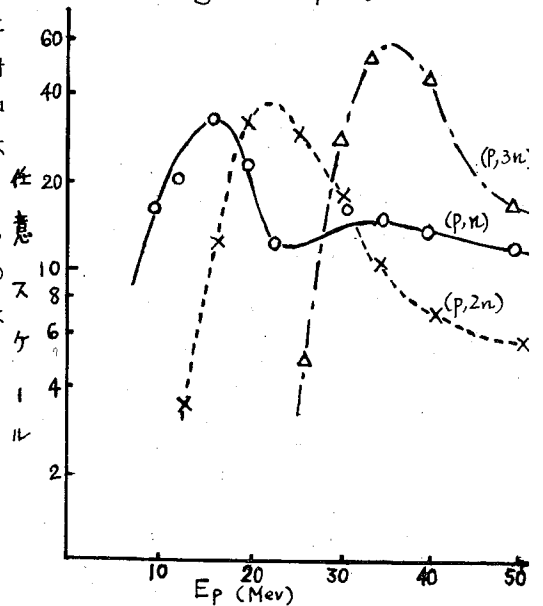
の測定，EC崩壊に伴つて放出される全 X 線の測定等の方法をとつた。

### 3 実験結果

得られた結果を Fig. 3 に示した。図中の横軸にとつたプロトンエネルギーに関しては，ターゲットスタックを通過する際のストラグリングの誤差，プロトン入射エネルギーの不確かさ，更にモニタとして用いた Co-59 の (p, p n) 反応励起関数に含まれる誤差などがあるので 5.5 MeV 附近で少なく見積つて 5~7% の誤差があるものと考えられる。また縦軸には反応断面積の絶対値をとるべきであるが，絶対測定法として採用した全 X 線の測定法などや，Eu-148, -147, -146 の崩壊図式にも不確定の部分があるため，任意スケールで示した。

相対的なものとして眺めれば，Sm-148 の (p, n) 反応のピークは 16 MeV に (p, 2n) 反応のピークは 23 MeV に，(p, 3n) 反応のピークは 36 MeV にあることが知られた。

Fig 3  $^{148}\text{Sm}(p, Xn)$





理論科学研究所

小田 切 瑞 穂

筆者はかねてから素粒子の変遷を或る種の化学的過程として考察し、原子分子の離合集散が通常の化学過程である如く、素粒子間のそれを類似過程として取扱得る事を示して来た。例えば  $n + \nu \rightarrow p + e^-$  なる過程は  $\begin{bmatrix} 0 \\ \tau \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{e} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \tau \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{e} \\ 0 \end{bmatrix}$  と恰も通常化学の複分解反応の如く示し得る\*)。茲に  $\begin{bmatrix} 0 \\ \tau \end{bmatrix}$ ,  $\begin{bmatrix} \bar{e} \\ 0 \end{bmatrix}$  及び  $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$  は夫々中性電子\*, 中性陽子\*, 光子 (在子)\* 及び熱子 (抗在子)\* を記号的に表したもので、実は夫々 8 行 8 列の因弁証法的行列であり、 $\begin{bmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{bmatrix}$  と 2 個づゝ並記したのは単なる結合ではなく、上記の各行列を生ずる本源の潜態が先づ重畳し、其より現象化した場合に得られる 16 行 16 列の行列に於て 2 種潜態間の相互干渉によつて生ずる行列要素即ち右上及び左下の各 4 分 1 小行列を省略して象徴的に表示したもので、実は結合は潜態間の相互干渉即ち省略した部分に却つて依存しているのである。 Fig. I, Fig. II, Fig. III 及び

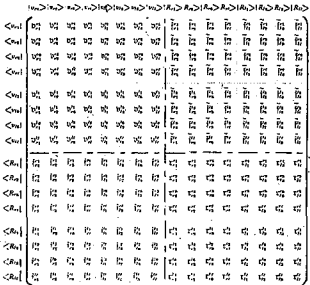


Fig. I  
Schematic matrix representing characteristics of neutron

Fig. IV に夫々中性子, 中性微子, 陽子及び陰電子の特性行列の図式的表示を掲げておいた。

さて原子核は夫々相当数の核子の結合によつて構成せられているのが従来の考え方であるが、此結合に際して見逃し得ぬ実事的特徴は原

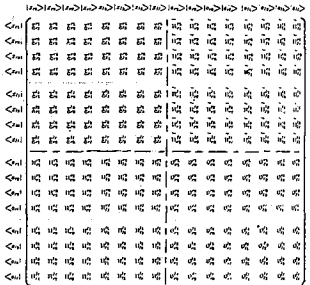


Fig. II  
Schematic matrix representing characteristics of neutrino

則的に質量の減少を伴う事である。筆者の理論に基けば素粒子例えば

$\mu^\pm, \pi^\pm$  及び  $\pi^0$  中間子  $\Lambda, \Sigma^\pm$  及び  $\Sigma^0$  粒子等は皆結合によつて生ずる複合粒子であるが、此種の複合粒子は成分粒子等の質量の和より遙かに大なる質量を有し且其際の結合機構を通じて計算

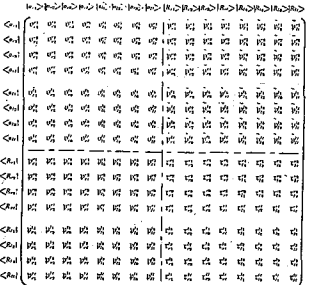


Fig. III  
Schematic matrix representing characteristics of proton

した値は夫々実測値とよい一致を示す。従つて核構成に際する結合機構は所謂素粒子の構成される時の結合機構と原則的には一応異なる筈である。即ち原子核の場合は核子を代表する行列の全横的結合でない事となる。

又たとえ仮想的放出吸収過程にもせよ、大なる質量と複雑な複合構造を持つ中間子を核力の媒介者とする湯川

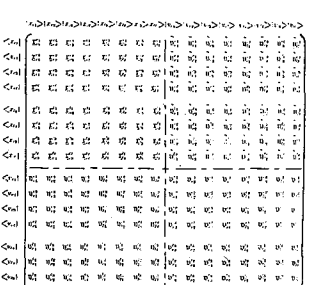


Fig. IV  
Schematic matrix representing characteristics of negaton

理論の背理は最早明白であるから、全く新たな核力機構を考察しなければならない。

そこで筆者は先づ所謂核子の結合の考えを離れ現象的核子の本源的潜態に廻り、各場合に

応じて重畳し然る後現象化し夫々の核種を生む機構を主体とする考察を行う。筆者の理論に基けば、電子、陽子、中性子及び中性微子も此意味の内的構成を持っている。例えば陰電子は中性電子と光子の各本源的潜態が先づ重畳したものより現象化生成したものである。其故に冒頭に掲げた複分解反応も実は潜態間の重畳交換に相当する。

さて Fig. V, Fig. VI に  ${}^2\text{H}$  及び  ${}^4\text{He}$  の本質的構造を示す。图中各小正方形は 8 行 8 列の行列を意味し、 $0, \tilde{q}, \tilde{r}, \tilde{p}, q$  及び  $\tilde{f}$  等の文字の右上肩の添え字  $m$  は才  $m$  番の現象的粒子の bra を、右下

$0_1$	$\tilde{f}_1$	$q_1$	$\tilde{f}_1$
$\tilde{f}_1$	$r_1$	$p_1$	$r_1$
$\tilde{q}_1$	$\tilde{p}_1$	$0_1$	$\tilde{p}_1$
$f_1$	$r_1$	$p_1$	$r_1$

Fig. V  
Schematic representation  
of inherent constitution  
matrix of  ${}^2\text{H}$  nucleus

角の  $n$  は才  $n$  番の ket を根源とする事を意味する。Fig. V に於て主対角線に沿う 2 個の 1 6 行 1 6 列の行列は陽子 1 個、中性子 1 個の其等に相当する。之に反し右上、左下の両 4 分 1 部は、言わば、上記両者の干渉項で結合に与かるものである。而して此等の部分の為に陽子、中性子夫々の内的干渉は減少する。其等の質

量部  $r_1, \tilde{r}_1$  は  $r_1, \tilde{r}_1$  の両部の出現の為に干渉率を半減する。一方  $\tilde{r}_1, r_1$  も類似の質量効果を示すが、元来異質的干渉なる為め同質的な  $r_1$  の半減している効果に及ばない。何となれば  $r_1$  に於て質量効果は主対角線に沿って現れ

からである。要するに  $r_1^{m+n}$  1 個出現毎に何程かの減少があり且此等を出現さす原因者即ち核子相当者の数に比例する。即ち質量減少量（結合エネルギー）は  $r_1$  の数と核子相当者数の積に比例する筈である。 ${}^4\text{He}$  の場合は  $r_1$  が 1 2 個核子相当者数が 4 個  ${}^3\text{He}$  の場合は  $r_1$  が 6 個核子相当者数が 3 個であるが、事実  ${}^2\text{H}, {}^3\text{He}, {}^4\text{He}$  の質量減少量の間には大体に於て次の関係即ち  $2 \times 2 : 6 \times 3 : 12 \times 4 = 0.0024 : 0.0083 : 0.033$  が成立する。

${}^3\text{He}$  の質量減少量が目立って小さいのは其核の場合電荷の内部密度が大である事が主因であろう。又  $\tilde{f}_1$  による減少  $\tilde{f}_1$  に基くものも計上すれば理論と實際が更に接近するであろう。

さて筆者の理論即ち因弁証法的潜態重畳論の立場よりすれば、陽子と陰電子の各 1 個観測せられる場合此の系の半面は中性子と中性微子各 1 個と考えてもよく、冒頭に掲げた平衡式の意味でもある。かくて  ${}^4\text{He}$  の  $\beta$  崩壊過程も平衡に於ける中性子、中性微子数の問題となる。

\* M. Odagiri: Sci. Repts. Soc. Res. Theoretical Chem. (Jour. Theoretical Sci.), VOL. III, No. 1, No. 9 (Serial).

$0_1$	$\tilde{p}_1$	$\tilde{q}_1$	$\tilde{p}_1$	$\tilde{q}_1$	$\tilde{p}_1$	$0_1$	$\tilde{p}_1$
$\tilde{p}_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$\tilde{p}_1$	$r_1$
$q_1$	$\tilde{f}_1$	$0_1$	$\tilde{f}_1$	$0_1$	$\tilde{f}_1$	$q_1$	$\tilde{f}_1$
$\tilde{p}_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$\tilde{p}_1$	$r_1$
$q_1$	$\tilde{f}_1$	$0_1$	$\tilde{f}_1$	$0_1$	$\tilde{f}_1$	$q_1$	$\tilde{f}_1$
$\tilde{p}_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$\tilde{p}_1$	$r_1$
$0_1$	$\tilde{p}_1$	$\tilde{q}_1$	$\tilde{p}_1$	$\tilde{q}_1$	$\tilde{p}_1$	$0_1$	$\tilde{p}_1$
$\tilde{p}_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$f_1$	$r_1$	$\tilde{p}_1$	$r_1$

Fig. VI  
Schematic representation  
of inherent constitution  
matrix of  ${}^4\text{He}$  nucleus

日本原子力研究所

○正木典夫，畑健太郎，天野 恕

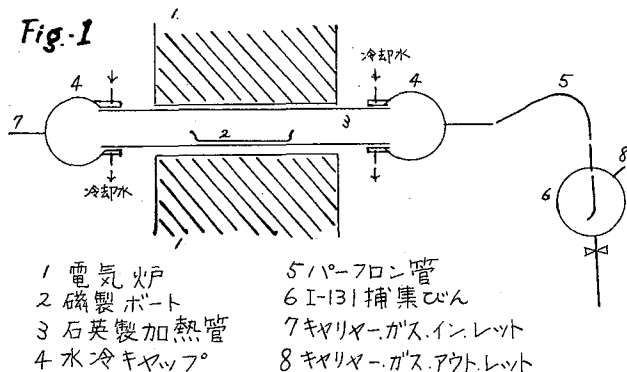
## 1 目 的

二酸化テルルターゲットによるI-131の乾留製造の際には，二酸化テルルの結晶形，転位点などの固体的，熱的性質は殆んど関係なく，I-131の収率はただ乾留加熱温度のみに依存する。一方，乾留の際に使用する石英製ポートも高温（800℃）においては，二酸化テルルのためにひどく侵食されるので，その都度，磁製ポートを使用するのが実用的である。また二酸化テルルターゲットの再使用については，ポートからの回収が困難な点から実用化には問題が残る。これらの事は前報<sup>1)</sup>で報告した。

今回の報告では，I-131製品中に混入して来るテルルの量を出来るだけ少なくするために行なつた装置の改良点および，加熱温度，キャリアーガスの種類を変えた場合に見られる。混入テルルの変化などについて述べる。

## 2 装 置

装置はFig. -1に示した。主たる変更点は加熱管の両端の部分長くし，両端のキャップに冷却水を流す様にした点である。これにより加熱管の温度上昇によるグリースの溶融を防ぐと共に，先端のキャップの部分において，二酸化テルルより昇華して来る，テルルを温度降下によつて，捕集することも出来る。キャップの先端とI-131捕集びんとの連結には，パーフロン管を使用した。キャリアーガスは，最初，I-131捕集びんの部分を水流ポンプで吸引し，空気を吸入する方法をとつたが流速の調節が困難なため，加熱管の他端からキャリアーガスを流入させる方式に改めた。



## 3 実 験

最初に，照射していない二酸化テルル10g（関東化学製特級）を磁製ポートにとり，石英製加熱管中（5cmφ×52cm）に挿入する。キャリアーガスを流速120ml/minで流しながら石英管を650℃，700℃，750℃，800℃の各温度に約5時間保ち，キャリアーガスを捕集びんの中のNaOH + NaHSO<sub>3</sub>溶液中に導いた。溶液中に混入して来るテルルを，ホーログラフ法によつて定量する。

次に、キャリアーガスの流速を同一にして、前述の各加熱温度において、空気、窒素ガス、酸素ガスまたはヘリウムガスを流しながら全く同様に操作した。

Table-1  $\text{TeO}_2$  10g に対する Te の量 (%)

ガスの種類	air	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He
650°C	20	20	40	30
700°C	30	10	20	20
750°C	50	60	50	20
800°C	1500	700	230	80

#### 4 結 果

上述の実験から得られた。NaOH+NaHSO<sub>4</sub> 溶液中のテルルの量と加熱温度、キャリアーガスとの相関関係を Table-1 に示した。表よりわかる様に混入して来るテルルの量は、キャリアーガスの種類に余り関係なく、ただ加熱温度のみに支配され 800°C から急に多くなることが認めら

れた。さらに知られた I-131 の収率は、二酸化テルルの結晶形、転位点などには関係なく、乾留加熱温度と共に上昇する事実と、今回得られた混入テルルの量もキャリアーガスの種類に余り関係なく、温度だけに依存する結果などから、乾留法による I-131 の製造作業の際には、乾留加熱温度を 750°C に保ち、キャリアーガスとしては空気を用いるのが最も実用的であると考えられる。

- 1) 正木典夫，天野 恕，柴田長夫：第 5 回放射化学討論会 “A-5，二酸化テルルターゲットによる I-131 の製造” 1961 年 10 月，東京。

日本原子力研究所 ○畑 健太郎, 正木 典夫, 天野 恕

## 1 目的

現在日本原子力研究所で進めつつあるラジオアイソトープ(以下 R. I. と略す)の生産計画に於いては, I-131 の製造は今年末から始まる予定になっている。この I-131 の生産のための基礎実験<sup>1)</sup>とこれに基づく試験製造に関する報告<sup>2)</sup>は既に行なつたが, 本格的な定常生産へ移行するためには, 更に次の点の解決が必要であつた。1) I-131 の化学的収率が再現性良く安定していること。2) 生産用原子炉に予定されている JRR-2, JRR-3 などの炉内温度(100~200°C)の下では, テルル酸の分解が考えられるのでそれへの対策。本報告ではこの様な問題の解明のために行なわれた実験結果を中心として I-131 の製造に関する技術的問題について述べる。

## 2 実験

1) テルル酸ターゲットの放射化分析と熱的性質の測定 a) テルル酸は市販のものを使用した。不純物の検出には放射化分析法を用いた。中性子照射したテルル酸を一部分取して  $\gamma$  線スペクトルを測定し I-131 を分離し去つた後のテルル酸についても同様の測定を行い両者を比較した。この結果両者に 0.42 と 0.58 MeV の帰属不明のピークを見出した。半減期は両ピーク共に 30~40 日であつた。b) テルル酸の温度上昇による変化を見るため熱天秤による減量測定を行なつた。またこれと並行してテルル酸を 100~600°C の各温度で 8 時間加熱処理した後, 各々について 6N 硫酸への溶解度を測定した。

2) テルル酸の中性子照射 原子炉は JRR-1 を使用し垂直孔径 15 で 1 日 5 時間づつ 3 日間照射した。中性子密度は, 同時に照射した金箔中に生成する Au-198 の放射能測定値から計算し  $1 \sim 6 \times 10^{11} / \text{cm}^2 / \text{sec}$  の値を得た。

3) I-131 の化学分離 中性子照射したテルル酸 10g を蒸留フラスコに入れ 6~18N 硫酸 150~200ml と過硫酸アンモン 0~8g を加えた後, 窒素ガスを吹き込みながら蒸留した。無担体 I-131 を含む水蒸気は未冷却のまま捕集液(酸性亜硫酸ナトリウム溶液)中に導きその捕集液を冷却した。蒸留液 5ml 毎に放射能を測定し蒸留曲線を求めた。(第 1 図と第 2 図参照)

4) 化学的収率の決定 照射したテルル酸についてそのまま測定して得られる I-131 の全生成放射能と, 分離された I-131 の放射能との比を化学的収率とした。その際, 照射したテルル酸中の放射性テルルが影響するので, あらかじめ担体ヨウ素を用いて真の I-131 の生成量を求めておいて化学的収率の補正をした。

5) I-131 の化学形と放射化学的純度の測定 分離した I-131 の化学

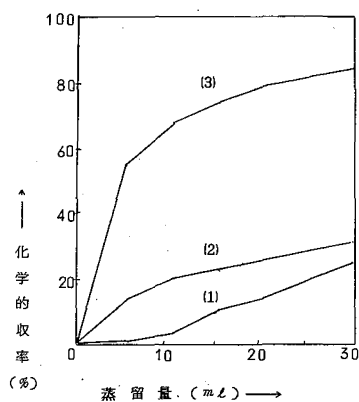
形は、75%メタノール水溶液を展開剤とするペーパークロマトグラフにより決定した。放射化学的純度はγ線スペクトルの測定及びグロスマγ線による半減期の測定によって決定した。

### 3 結果

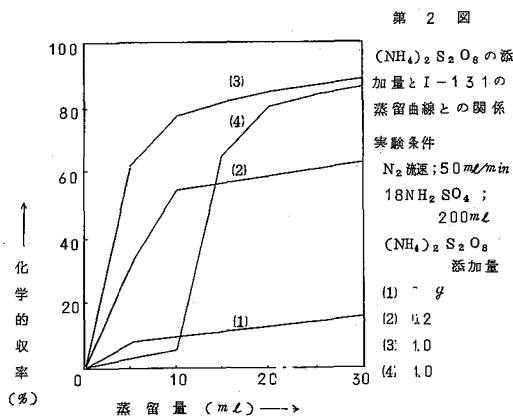
1) 今回の実験で得られたI-131の蒸留法での最適条件は、テルル酸10gに対して18N硫酸200mL、過硫酸アンモン1gであった。窒素の流速、硫酸の量、蒸留速度などは化学的収率に影響しなかった。前報で述べた蒸留法と比較して有利な点は①)蒸留曲線にピークが出来、蒸留時間を短くすることが出来た。②)化学的収率が極めて安定した。(最適条件で95.3%±2.3% 実験例6回)などである。

2)テルル酸の熱的性質を検討した結果、伊内温度の100~200℃では予めオルソテルル酸を無水テルル酸に変える事により分解を防げることが解った。無水テルル酸を使つて蒸留した結果、テルル酸に対する最適条件で、83.9%±4%(実験例3回)の化学的収率を得た。

3)分離したI-131の化学形は一定してI<sup>-</sup>であった。放射化学的純度も99.99%以上であり製品として満足すべきものであった。



第1図  
硫酸濃度とI-131の蒸留曲線との関係  
実験条件  
N<sub>2</sub>流速; 50mL/min  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 0.5g  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量; 150mL  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度  
(1) 6N  
(2) 10N  
(3) 18N



第2図  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の添加量とI-131の蒸留曲線との関係  
実験条件  
N<sub>2</sub>流速; 50mL/min  
18NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 200mL  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>添加量  
(1) 0g  
(2) 0.2g  
(3) 1.0g  
(4) 1.0g

### 参考文献

- 1) 吉村, 四方, 畑; テルル酸ターゲットによるI-131の製造; 日本化学会第13年会講演(1960)
- 2) 木村, 柴田, 望月, 四方, 吉村, 正木, 畑; JR R-1によるR.Iの製造(2); 第4回アイソトープ会議講演(1961)

1. 目的

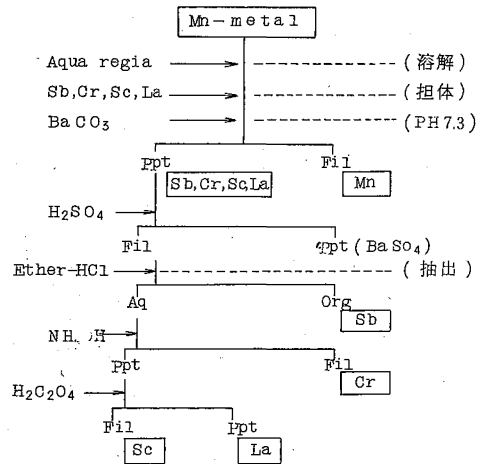
(n, r) 反応により製造した RI の放射化学的純度を充分高く保つためには、不純物の少ないターゲットを選ぶか、照射後精製するかしなければならない。半減期の短い RI については後者の方法は主核種の減衰をきたして不利である。この意味でターゲットの選定には充分な注意が必要である。原研において製造を予定されている 15 種の短寿命 RI について、入手し得る限り純度の高いターゲットをとり、それらについて中性子照射を行ない、得られた放射性物質について  $\gamma$  線スペクトルによる方法、および  $\beta$  線測定による半減期の追跡を行ない不純物の確認と定量を試みた。しかしながらこの様な方法で検出できる不純物はほとんどなく、また (n, r) 反応と同時に生起する (n, p) その他の反応の影響をさけるためには確認および定量すべき不純物元素のおのおのについて化学分離を行なうことが必要であった。本報では、Mn-56, Cu-64, Ga-72 について検討して得られた結果を中心として、これら核種製造上の技術的問題点について報告する。

2. 実験方法

(1) 照射 ターゲットは a) 入手が容易であること, b) 標示純度が高いこと, c) 炉内照射中分解しがたい化学形であることを選定の基準とし、電解マンガン(平野商店製)・金属銅(横沢化学製)および酸化カリウム(横沢化学製)を選んだ。ターゲットは JRR-1 垂直実験孔中で 3 週間及び 4 週間照射, 同時に気送管による 2 時間照射を行なった。この他に JRR-2 を利用する照射も併用した。

(2) 化学分離 化学分離の方法はターゲット中の不純物から生成する長寿命核種を対象とする場合と、短寿命核種を対象とする場合で多少相異なるが長寿命核種を対象とした場合の化学分離の骨子は才 1 図~才 3 図に示した方法を採用した。短寿命核種の分離に関して、Mn-56 では Ni, Cu を陰イオン交換樹脂により分離, Mo を Acethyl acetone- $CHCl_3$  (1:1) で抽出したが検出されなかつた。Cu-64 では Ni を, Ga-72 では Na, Mn, Zn を陰イオン交換樹脂により分離定量した。これらの方法により確認定量された核種のうち、例えば Cu-64 中の Ni-65 ごとくものは Cu-65 の (n, p) 反応により生成するとも考えられたので、Ni の微量定量をポーラログラフ法により実施するなどのことをも行なった。また化学的収率の測定法としては

才 1 図 Mn ターゲット中の不純物分離



Au, Sb, Cr, Mn は光電光度法で, Ag, Laは重量法で, Ni, Znはポーログラフ法で, Naは炎光光度法で求めた。

(3) 放射能測定 放射能測定は化学分離した各フラクションについて NaI(Tl) (外 2' × 1 1/4", 内 1 1/4' × 1/4" 巾) well Type の Crystal を用い r 線スペクトルの測定と β 線測定による半減期測定をおこなった。

定量は r 線スペクトルのピーク部分を積算する方法をとり, 試料と同時にあるいは別に照射した標準試料のピーク部分の積算値との比を求めておこなった。

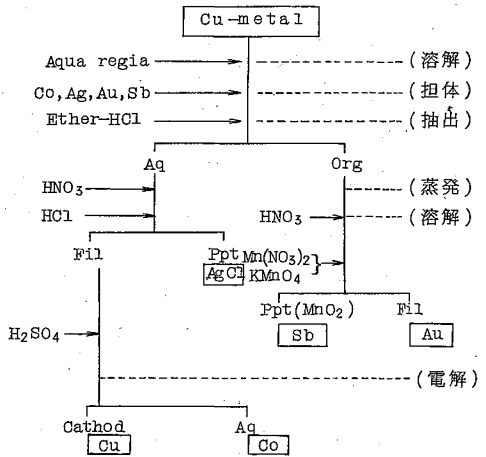
### 3. 結果

Mn, Cu, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に含まれる不純物の放射化分析の結果を才 1 表に示した。

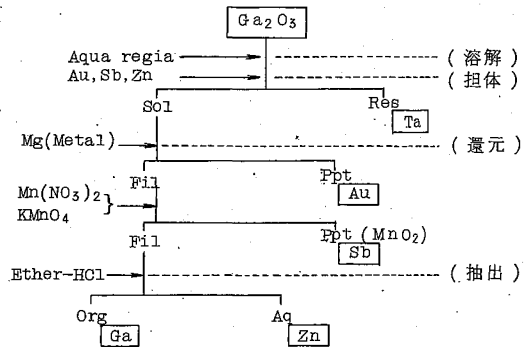
J R R - 2 の気送管で 20 分間照射し, 3 時間後に出荷した場合のおおの核種の放射化学的純度は, Mn-56, 99.99%, Cu-64, 99.99%, Ga-72, 99.97% 以上であり, 比放射能は, Mn-56, 2.1mc/mg, Cu-64,

0.32mc/mg, Ga-72, 0.11mc/g となるはずである。

才 2 図 Cu ターゲット中の不純物分離



才 3 図 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲット中の不純物分離



才 1 表 Mn, Cu, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に含まれる不純物 (放射化分析)

Mn	Cu	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sb ..... 0.95 p.p.m	Au ..... 0.13 p.p.m	Na ..... 0.03 p.p.m
Cr ..... 5.8 "	Sb ..... 2.0 "	Au ..... 0.43 "
Sc ..... 0.056 "	Ag ..... 4.5 "	Sb ..... 2.4 "
Eu ..... 0.20 "	Co ..... 0.28 "	Ta ..... 0.17 "
<sup>54</sup> Mn ..... [ <sup>55</sup> Mn(n, 2n) <sup>54</sup> Mn] 反応による	Ni ..... 220 " (14 ppm)	Mn ..... 3.4 "
		Zn ..... 400 " (33 ppm)

\* ポーログラフ法によつて得た値



## 原 研 四 方 英 治

## 1. 序 論

原子炉で中性子照射した塩化カリウムから $^{35}\text{S}$ を分離する方法としては、陽イオン交換樹脂を用いる方法、陰イオン交換樹脂を用いる方法、アルミナカラムによる方法、共沈法などが報告されている。陽イオン交換樹脂法はよく用いられる方法であるが、樹脂の分解生成物のために製造される $^{35}\text{S}$ の比放射能が低くなる。また同時に生成する $^{32}\text{P}$ 、 $^{36}\text{Cl}$ の分離を別の方法でしなければならぬ。陰イオン交換法ではこれらの分離を一つのカラムで行なうことができ、比放射能の高い $^{35}\text{S}$ を製造することができる。陰イオン交換法の欠点は、中性子照射した塩化カリウムの非常に薄い溶液について分離操作を行なわなければならない。この欠点を除いて陰イオン交換法を能率良く行なうために、最初に別の簡単な方法で大部分の塩化カリウムを除いておくことが考えられる。このような前処理法としては陽イオン交換樹脂法で処理する前にドライアイスで冷却した塩化カリウムの飽和水溶液に塩化水素を通じて塩化カリウムを沈殿させる方法が報告されている。

この報告ではより簡便な方法として飽和に近い塩化カリウム水溶液にエタノールを加えて塩化カリウムを沈殿させ、その母液から陰イオン交換法で $^{35}\text{S}$ を分離する方法について報告する。

## 2. 実 験 と 結 果

1. エタノール添加による塩化カリウムの沈殿とこれにともなう $^{35}\text{S}$ の共沈量。塩化カリウム10gを20mLの沸騰水または30mLの室温の水に溶かし、既知量の $^{35}\text{S}$ を加え、種々の割合のエタノールを加えて塩化カリウムを沈殿させ、加えたアルコールの量と沈殿の量およびこれと共沈する $^{35}\text{S}$ の量の関係を検討した。

2. 塩化カリウム—エタノール—水の系における塩素形陰イオン交換樹脂に対する $^{35}\text{S}$ の $K_d$ の測定。塩化カリウムの水溶液からエタノール添加により塩化カリウムを沈殿させ、これをろ別した溶液20mLに風乾した塩素形の陰イオン交換樹脂の0.1g~0.5gを加え、室温で2時間ふりませた後樹脂をろ別し、溶液に残る $^{35}\text{S}$ を測定して $K_d$ の値を求めた。また塩化カリウム—エタノール—水の系で $^{35}\text{S}$ の $K_d$ と各成分の濃度との関係を見るために同様の実験を、1)塩化カリウム—水系で塩濃度を変えた場合、2)エタノール—水系でエタノール濃度を変えた場合、3)塩化カリウム—エタノール—水系で塩濃度を一定(0.01M)とし、エタノール濃度を変えた場合のそれぞれについて行なった。

3. エタノール添加による塩化カリウムの沈殿および $K_d$ 測定の結果。塩化カリウムの飽和水溶液にエタノールを加えることにより塩化カリウムの約90%を沈殿させることが

できた。しかし塩化カリウムと共沈する $^{35}\text{S}$ の量も加えるエタノールの量とともに増加しこの共沈による損失を15%程度に抑えるためには加えるエタノールの量は水溶液量の3倍が限度であつた。この場合には塩化カリウムの80~90%が沈殿した。Kdの測定の結果、この程度の塩化カリウム濃度ではKdの値は20cc/g以下で、後の陰イオン交換分離には小さいことがわかつたので、他のKdの測定の結果も考慮に入れ、エタノールによる前処理法を次のように定めた。中性子照射した塩化カリウム10gを沸騰水20mLに溶かし、60mLのエタノールを加える。塩化カリウムの沈殿を吸引ろ過し、沈殿は10mLのエタノールで洗浄する。洗液はろ液に合わせ水300mLを加えて薄める。この溶液のKdは約500cc/gである。

4. 陰イオン交換分離法。次のような種々の溶液を作つて陰イオン交換分離のさいの $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の挙動を検討した。1) JRR-1の底1実験孔で15時間照射した塩化カリウム10gを上記処理法によつて処理した溶液、2) 塩化カリウム1.2g、 $^{35}\text{S}$ および $^{32}\text{P}$ のトレーサーを含む390mLの水溶液、3) 2)の溶液に担体として10mgの $\text{PO}_4^{3-}$ を加えたもの、4) 18%のエタノールを含む3)と同成分の溶液。これら溶液を塩素形陰イオン交換樹脂柱に流し、水洗後0.05N塩酸で $^{32}\text{P}$ を溶離し、2N塩酸で $^{35}\text{S}$ を溶離した。溶出液は5mLのフラクションに分けてとり、放射能の溶離の状態を調べた。

5. 陰イオン交換分離の結果。上記溶液のいずれの場合も $^{32}\text{P}$ の約 $\frac{2}{3}$ は流出し、残りの $\frac{1}{3}$ は0.05N塩酸で溶離された。1) 2)の場合 $^{32}\text{P}$ の溶離の後にテイリングが続き、2N塩酸で溶離された $^{35}\text{S}$ 中に少量の $^{32}\text{P}$ が認められた。3) 4)では担体の効果が明らかで、 $^{32}\text{P}$ のテイリングは殆んど認められなかつた。

### 3. 結 論

中性子照射した塩化カリウムの飽和水溶液をエタノールで前処理することにより後の陰イオン交換の操作が容易になつた。この方法を実際の $^{35}\text{S}$ の製造に応用し、 $^{35}\text{S}$ の分離の度合、品質について検討した。JRR-1の底1実験孔で15時間照射した塩化カリウム10gを処理して製造された $^{35}\text{S}$ の量は2~2.5mc、比放射能20~60mc/mg  $\text{S.D.}_{4.7}^{2-}$ 、 $^{35}\text{S}$ 中の $^{32}\text{P}$ の割合は $2 \times 10^{-5}$ 、 $^{32}\text{P}$ に関する分離係数は $1 \times 10^4$ 、収率は約80%であつた。製造された $^{35}\text{S}$ 溶液中の非放射性硫酸の量は陽イオン交換樹脂を用いて製造したものの約1/10であつた。

1. 目的  $^{112}\text{Cd}$ は核分光学的に興味ある核であるが、このとき $^{112}\text{Ag}$ を試料とするよりも半減期の長い $^{112}\text{Pd}$ を用いて測定すると容易である。これより $\text{Pd}$ の無理体調製の報文は比較的少なく、とくに核分裂生成物からの残渣で調製した実験例はない。このため $U(p, \alpha, f)$ 試料から $^{112}\text{Pd}$ をほぼ高純度で分離し、電着により線状の測定試料を調製することによって、実験の過程がわかりやすく、その注意すべき現象とともに報告する。
2. 操作
  - i) 試料 熱中性子による核分裂では $^{112}\text{Pd}$ の収率が小さいので、高エネルギー陽子による核分裂生成物と試料とした。東大核研のシンクロサイクロトロンを用いて、55~30 MeV 附近の陽子で、 $3.5\sim 4\text{g/cm}^2$ 、 $13\text{mm} \times 10\text{mm}$ の $\text{U}_3\text{O}_8$ ターゲットを $0.35\mu\text{A}$ 、約20時間照射した。30~60分冷却後ターゲットを取りだし化学分離を始めた。
  - ii) 溶解、 $\text{UO}_2^{2+}$ の抽出 照射した $\text{U}_3\text{O}_8$ の大部分を蒸留水でビーカーに流し出し、ホルマーに附着して残った $\text{U}_3\text{O}_8$ は熱 $\text{HNO}_3$ をくり返し注いで溶解し、この酸で煮た $\text{U}_3\text{O}_8$ を溶解する。溶液を濃縮して十分冷却してから $\text{UO}_2^{2+}$ の大部分をエーテルで抽出する。残存する $\text{U}$ は約300 mg程度以下とすれば以後の操作はほぼしつこくはない。水溶液は濃縮してから $6\text{N HCl}$ を加えてほとんど乾固する操作を数回くりかえして塩化物に転換する。最後に $6\text{N HCl}$  1 mlを加え、加熱後約20 mlの溶液として樹脂柱に移す。
  - iii) 陰イオンの分離  $10\text{mm} \phi \times 35\text{cm}$ 、 $\text{NH}_4\text{R}$ として25 mlのコラムに $4\text{N HCl}$  100 mlを通し、水洗したコラムに上記試料溶液を通過させる。 $0.1\text{N HCl}$  5 mlを3回で溶解に用いてビーカーに洗い出し洗浄し、コラムを洗浄する。 $\text{Pd}$ は $\text{HCl}$ の存在ではHR型樹脂には吸着されず他の陰イオンとともに通過する。樹脂に物理的に吸着する量は多くとも1%とこえることはない。
  - iv)  $\text{Ni}$ との共沈による分離  $500\mu\text{g}$ 程度の非放射性 $\text{Pd}$ を用いた $\text{Ni}$ 塩体のジメチルグリオキシム(以下DMGと略す)による共沈を試み、液性を検討し酢酸-酢酸ソーダの弱酸性溶液と換えた。この条件では $\text{Ni-DMG}$ はわずかに溶解しているが $\text{Pd}$ は無理体でもγ線スペクトルでは他の陰イオンと区別して認められぬ程度に完全に共沈する。樹脂からの通過液が5 mlの溶液に $\text{Ni}^{2+}$  5 mg、1% DMGアルコanol溶液10 mlを加え、加熱してからこれに20%酢酸ソーダ溶液を徐々に加える。不溶性の沈澱がでてから5分間加熱を続け、さらに過剰に5 ml程度加えて $\text{Ni-DMG}$ を完全に沈澱させる。沈澱は直ちにNo.3の過管でろ過し、少量の酢酸-酢酸ソーダを含む温湯で2~3回洗浄する。沈澱を水に溶解し、溶液に $\text{HClO}_4$  1 mlを加えて赤外線ランプで加熱、その後貯瓶で蒸気浴で加熱し、 $\text{HClO}_4$ の白煙がでてきたら加熱を止め、さらに5分間加熱を続けながら蒸留水約30 mlを加える。これに1% DMG 10 mlを加え、前と同様に再沈澱を試みる。再び $\text{HClO}_4$ 溶液とす。
  - v)  $\text{Ni}$ の除去  $\text{Pd}$ の $\text{HClO}_4$ 溶液に $6\text{N HCl}$  1 mlを加えて全容10 mlとして、あらかじめ十分洗浄した

通過して処理した  $8\text{mm}\phi \times 20\text{cm}$  HR型カラムを通過させる。カラムは  $0.5\text{N HCl}$   $10\text{ml}$  で洗浄する。通過液および洗液は加熱して  $\text{HCl}$  を除去する。ここまでの操作でえられる溶液はほとんど純粋な  $\text{Pd}$  の  $\text{HClO}_4$  溶液であるが、 $\text{Pd}$  の崩壊後残りの  $^{125}\text{Sb}$  と考えられる放射能と認められるので  $\text{Fe}^{3+}$   $5\text{mg}$  を加え  $\text{NH}_4\text{OH}$  により  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と沈澱させ、この放射能を除去した。沈澱は口紙でこし、うすい  $\text{NH}_4\text{OH}$  で洗浄する。

vi) 電解 核分光学的研究の目的には不揮発性塩類を念ひこは適当でないので、この除去と測定試料の形状とをかわり、電解により線状の試料とした。Pd 溶液を濃縮して  $2\sim 3\text{ml}$  とし、 $3\text{N NH}_4\text{OH}$  を用いて  $5\text{ml}$  の電解槽に移す。陰極として  $70\mu\text{g}$   $\text{Ag}$  線、陽極として白金板を用い、電圧  $3\sim 4\text{V}$ 、電流  $5\text{mA}$  程度で約 8 時間電解する。こうして収量約 70% 程度の Pd と  $\text{Ag}$  線の上に析出させることができた。

3. 結果 以上の操作によりト線スベクトルにまつとは他の不純物と認められる Pd 測定試料を調整することができた。収量は正確に測定してはいないが、電解操作まではおおよそ 90~95%、電解では電解時間によるが 8~10 時間で 66~80% 程度である。また所要時間はおよそ 20~25 時間と要する。

4. 附記 イオン交換による Pd の分離法としては (1) HR に  $\text{HClO}_4$  酸性で吸着、 $\text{HCl}$  による溶離、(2)  $\text{NH}_4\text{R}$  に  $\text{NH}_4\text{OH}$  アルカリ性で吸着、 $0.5\text{N HCl}$  で溶離、(3)  $\text{RCl}$  に  $\text{HCl}$  酸性で吸着、 $1/40$   $\text{NH}_4\text{OH}$  で溶離法とがあるが、溶離が不完全であるか、もしくは Pd フラクションに他の核種の混入がある。これらの理由で陽イオン交換による陰イオンフラクションから一回の操作で Pd を純粋に分離することは、試みたが思わしい結果はえられなかった。

また乾固した Pd の  $\text{HCl}$  ではなく  $\text{HNO}_3$  もしくは水溶液は再外ラングで分析や  $\alpha$  に乾固してホーカーへの吸着が著しく、これを  $6\text{N HCl}$  で完全に溶出することは容易でない。また完全に乾固させなくとも、 $10\mu\text{g}$  程度の量体では、之を溶液が均一でないことのあることを認めた。前記のイオン交換における不収率の原因はこゝのためであるかも知れない。

#### 参考文献

1. J. D. Gile, H. R. Haymond et al. J. Chem. Phys. 17, 1006 (1949)
2. W. M. Garrison, J. G. Hamilton: USAEC, UCRL-1067 (1950)
3. Girgis van Lieshout: Physica. 25, 1200 (1959)
4. 下島 光: 日化 82, 1186 (1961)
5. 同: ibid. 1188.

金沢大・理

○阪上正信 高木友雄 前田 守

プロトアクチニウムはその吸着しやすい性質とも関連して、水溶液中の存在状態に関して興味もたれている。一方天然物中の Pa-231 の定量, Th-232 の放射化学分析に伴う Pa-233 の定量等を行う場合、その化学的分離と測定線源の調製の一連の操作において、上記性質との関連で、器材の選択、電着条件の検討等は重要な課題である。このような観点から、Pa-231 と Pa-233 をともに含む水溶液 ( $Pa \sim 10^{-9} M$ ) について、吸着と電着の問題をとりあげて研究した。測定は主として Pa-233 による  $\beta$  カウント (GM) によるほか、原子核乾板 (Fuji ET-2E) を用い、Pa-231 の  $\alpha$  トラックのオートラジオグラフィーを行って、その吸着状態等をしらべた。

〔吸着〕：種々の pH 溶液から、通常のスライドガラスに対する Pa の吸着を検討した。酢酸アンモニウム 2M 溶液に硫酸又は水酸化ナトリウムを加えて調製した各種の pH 溶液 1.9 ml に、Pa 溶液 (4M 硫酸) 0.1 ml を加え、適当な pH として実験した。一定時間毎に溶液のみの  $\gamma$  カウントの減少を測定した予備実験結果にもとづき、吸着量がほぼ一定値に達するとみられる 2 昼夜の期間、室温開放のまま放置し、その後蒸留水 2 ml ずつで 2 回洗浄、乾燥後  $\beta$  カウントの測定を行った。溶液の pH によって吸着量は著しく変化し、酸性側 ( $< pH 2.5$ ) およびアルカリ性側 ( $> pH 12$ ) では吸着量は少ないが、pH 4.5 および pH 7~8 付近に吸着量が 50% 以上に達する山のあること、pH 5.5~6 付近では吸着量が減少していることを見出した。なおオートラジオグラフィーによっても、とくに密集したトラックはなく、大きなコロイド粒子の吸着はみとめられなかった。

つぎに pH 4.4 および pH 5.4 においてつぎの各種材料に対する吸着をしらべた。石英ガラス、クロロプレン、シリコンラバー、4フッ化エチレン樹脂、高压法軟質ポリエチレン、ビニールシート、ステンレス板、銅板、金メッキ銅板、金張銅板等である。前3者に対する吸着はスライドガラス同様著しく、また金属板に対する吸着は中程度、他の3種の合成樹脂にあまり吸着しない。またいずれも pH 4.5 の吸着量が pH 5.5 より大きい。

〔電着〕：前記吸着実験以前には電着の際シリコンパッキングを用いたため、その吸着がかさなり、溶液の  $\gamma$  カウントの減少が大きいのに極板への電着収率は充分でなかった。酢酸アンモニウム・アルコール溶液を電解液として、DIBK抽出による化学分離と組合せて定電流で電着を行うときの諸条件を検討し電着収率との関係を知った。(i)電流量は大きな方が収率はよく  $100 \mu A/cm^2$  程度が適当である。(ii)電着量は時間とともに増しほぼ4時間で充分である。(iii)塩酸、フッ酸が共存すると収率は減少する(溶媒抽出の逆抽出液をそのまま用い得ぬ)。(iv)逆抽出液を硫酸溶液におきかえて中和し、電解液に加えたとき、硫酸イオンの共存は多くてもよいが、pH が小さいと電着収率は減少する。

日本原子力研究所

○小野 麗子 香 勝 水 子

アメリカシウムの有機錯塩についての研究は数少ないようにみられる。そこで、我々は、よくから使用され、多くの金属イオンとキレートをつくる試薬として知られているオキシシ(8-オキシキノリン)およびクベロン(ニトロソフェニルヒドロキシラミンアンモニウム塩)を選んで、アメリカシウムおよびこれに関連のある金属イオンとの錯塩生成の様子をしらべてみた。すなわち、アメリカシウムのほか、アクチニド元素として、プルトニウム(III), (IV), キュリウム(III), ネプツニウム(III), (IV), ランタニド元素から、ランタン, プロメチウム, テルビウムについて、比較検討した。

オキシシの場合、抽出率または分配比の測定は、アメリカシウム等金属イオンがアルカリ側で水酸化物をつくることからくる困難をさけるよう配慮した。すなわち、0.55% (W/V) オキシシの0.1M酢酸および0.1M塩酸溶液に上記金属イオンの放射性トレーサを添加し、これに種々の濃度(0.04~2M)のアンモニア水溶液を1:1の容積比に混合して、目的のpH値の溶液を得、この溶液とクロロホルムとをよりあわせて、抽出を行なった。予想したpH値からのずれは、pH試験紙によつて、随時しらべた。

クベロンの場合は、6% (W/V) 水溶液を一定量加えて実験した。すなわち、緩衝溶液(酢酸-酢酸アンモニウムまたはアンモニア-塩化アンモニウム)に放射性トレーサとクベロン水溶液とを加え、同量のクロロホルムで抽出を行なった。少量の6%クベロン溶液によるpHの変動は無視できることをたしかめた。

オキシシおよびクベロンと、上記金属イオンは、アルカリ側でキレートを生じ、生じたオキシシネート、クベロネートは、クロロホルムに抽出されることが分つた。

オキシシネートに関しては、水溶液中三価で安定なアメリカシウムは、pH7以上でクロロホルムに抽出される。比較のため行なつたランタニド元素についても同様であつた。三価のアクチニド元素間には、抽出挙動にあまり差がないが、Pu(III), Np(III)の場合には、かなり低いpHの溶液からもオキシシネートを生じて抽出されることが分つた。クベロネートについては、アメリカシウム、ユーロビウム共にpH3~11で抽出されることがわかつた。

キレートの組成の検討に関しては、pHを一定に保ち、オキシシおよびクベロンの濃度を变化させて、分配比を測定し、その結果に、石森の方法(Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 139-143(1954))を適用した。この場合、抽出率をE, 分配比をKd, 金属イオン1に対し、n個の錯化剤が結合しているとし、A, B, CおよびDを定数とすると、以下に示す関係式が成立する。

$$E^{-1} = A + B (HR)^{-n} \quad Kd^{-1} = C + D (HR)^{-n}$$

したがつて、正しいnに対して、 $E^{-1}$ ,  $Kd^{-1}$  と  $(HR)^{-n}$  の間に直線関係が成立する。アメリカシウム、ユーロビウムについて、オキシシネート、クベロネート共にn=3とわかつた。

東芝 中研

大 井 昇

1 MTRで約一年  $nvt = 1.5 \times 10^{22}$  で中性子照射したキユーリウムターゲットからバークリウム、カリフォルニウム、アインシュタニウム、フェルミウムの分離実験に参加し主にバークリウム-249の抽出分離を担当した。

2 ターゲットは約75 mgの酸化キユーリウムで  $0.5 \times 1.0^{1n}$  のAlキャプセルにパックしたものである。以下の操作のあと42 mgのCmを回収したが 同位元素比  
照射前後のCmの同位元素比は右の表の通りであつた。

MASS No	ターゲット	照射後
243	0.7	0.7
244	81.81	74.26
245	0.83	2.265
246	15.9	0.7
247	0.55	1.62
248	0.91	0.005

3 全操作：上記のAlキャプセルをNaOH-NaNO<sub>3</sub>に溶解し沈でんしたアクチノイドおよび核分裂生成物のoxidesを遠心分離して得た。このoxidesをHCl-HNO<sub>3</sub>にかし、蒸発乾固し硝酸塩としたのち(以下5) Di-2-ethyl hexyl phosphoric acidでBk-249を抽出した。水相は塩酸塩にかえ12M LiClからDowex-1に吸着させ10M LiCl

で核分裂生成物、Am、Cmフラクシオン、Cf、E、Fmフラクシオンをこの順に分離させた。各フラクシオンは水酸化鉄で共沈させ、次に陰イオン交換樹脂でアクチノイドフラクシオンを取り、各々  $\alpha$ -hydroxy isobutyllic acidを溶離剤としてDowex-50を用い分離した。  
4 上記の分離操作は Cf-252の目発核分裂から出る中性子および多量の核分裂生成物からの $\beta$ 、 $\gamma$ をシャヘイするために特に設計された4ftの水タンクでつくつたcaveを使用して行なつた。

5 Bkは全oxidesの硝酸塩の10M HNO<sub>3</sub>-0.2M KBrO<sub>3</sub>溶液から0.15モル Di-2-ethyl hexyl phosphoric acidへブタン溶液で抽出した。有機相を6M HNO<sub>3</sub>-1.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で還元逆抽出しBkとCe-141-4を得た。このフラクシオンを塩酸塩に変換したのちDowex-50のカラムを用い20%エタノール-HCl(飽和)を溶離剤としBkを得、Ceを除去した。

6 Bk-249は100KeVの弱い $\beta$ -放射体で検知しにくい。この他4.80MeVの $\alpha$ -線を出すが $\alpha$ -branching ratioは  $2 \times 10^{-5}$ である。従来は娘核種 Cf-249の $\alpha$ -放射能のgrowth (Bk 1 $\mu$ gで1日11,000<sup>a</sup> cpmふえる)でBk-249量を知っていたが、かなりpureにするとBk自体の $\alpha$ -放射能を用いて、Bkの量が簡単に求められることがわかつた。

7 Bk-249を5.8 $\mu$ g、Cf-252を33 $\mu$ g回収できた。また上記と同じ実験をPu-242 52 mgをターゲットとしたサンプルで行ない Bk-249を0.48 $\mu$ g、Cf-252を3 $\mu$ g回収した。

この実験は演者がカリフォルニア大学ローレンス放射線研究所に滞在中行なつた。

静大工

大木昭八郎

目的 前報(日化第16年会)において極低濃度ヨウ素の化学的挙動を抽出分配の方法を用いて調べ常量濃度の場合との比較を行った。その結果ヨウ素イオンをセリウム(IV)を用いて酸性溶液中で酸化しベンゼンを加えて抽出する時は見かけの抽出率は極低濃度( $10^{-7}M$ 以下)の場合は著しく小さく、それに反して常量濃度( $10^{-3}M$ 程度)の場合はほぼ定量的抽出が可能であることが分った。Martin plot法によつてヨウ素の分配係数を比較したところ。上記の事実にもかかわらず極低濃度においても常量濃度においてもヨウ素の分配係数は同じであると結論された。本報では引続き検討した結果を発表する。

実験方法 実験に先だつてヨウ素の四塩化炭素溶液を次のようにして調製した。

適当な濃度のヨウ化カリウム溶液にトレーサーとしてI-131を加え硫酸酸性としてセリウム(IV)を加えて遊離したヨウ素を四塩化炭素で抽出し、必要な場合は芒硝を用いて脱水した。このヨウ素の四塩化炭素溶液は実験毎に新しく調製して用いた。

有機相より水相へのヨウ素の分配の実験では上記の四塩化炭素溶液5 mlに2規定の硫酸5 mlを加えて振りませ、静置して両相が分離した後両相から各1 mlずつとり出しウエルタイプシンチレーションカウンターを用いて放射能強度を測定し分配比を求めた。

水相から有機相へのヨウ素の分配実験では上記の四塩化炭素溶液に等容の2規定硫酸を加えて振りませ、有機相中のヨウ素を水相に振り戻し、この水相5 mlに新たに四塩化炭素5 mlを加えて振りませ分配比を測定した。実験はすべて $25.0 \pm 0.5^{\circ}C$ で行つた。

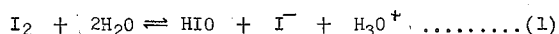
結果と考察 常量濃度のヨウ素の四塩化炭素溶液に2規定硫酸を加えて振りませてもヨウ素はほとんど水相に移らず分配比は振りませ時間5分間から1時間にわたつて一定値を示した。これに反して極低濃度の場合はヨウ素の四塩化炭素溶液を2規定硫酸と振りませると、振りませ時間が長くなるに従つて分配比が減少し、約1時間振りませると一定値になる。この1時間後の分配比はヨウ素の四塩化炭素溶液の調製法によつて異なる。例えば四塩化炭素溶液を調製後暫く放置しておくとか、芒硝のカラムを通して脱水するとかの処理を行うとその分配比は大きくなる。芒硝を用いて脱水する場合も芒硝の量を増すとか、カラムを通過する速度を小さくするとヨウ素の収率は著しく落ちてしまうが、収率が悪い程その四塩化炭素溶液を2規定硫酸と振りませた時のヨウ素の分配比が大きい。水素イオン濃度を変化させて水素イオンの分配比への影響を調べた。常量濃度のヨウ素は水素イオン濃度を0.5規定から16規定まで変化させると分配比は徐々に大きくなる。極低濃度の場合には水素イオン濃度を増すと分配比は急激に大きくなる。分配比はヨウ素の濃度によつて著しく変化する。



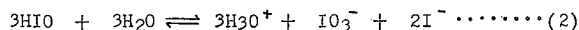
ヨウ素の濃度を  $10^{-3}M$  から  $10^{-13}M$  まで変化させると分配比は約 100 からヨウ素の濃度  $10^{-7}M$  に至るまで急激に減少し、分配比は約 1 となる。ヨウ素の濃度がそれ以下になると濃度の影響は比較的小さい。

水相から有機相へのヨウ素の分配の実験ではヨウ素を前述のように水相に振り戻して用いた。この水相に新しい四塩化炭素を加えて振りまぜると分配比は振りまぜ時間とともに大きくなり 2 時間後にほぼ一定値を示すようになる。四塩化炭素中のヨウ素を 2 規定硫酸に振り戻し際の振りまぜ時間を 2 分間と 1 時間の二つの場合について比較したところ前者の水溶液を用いた方が振りまぜ初期の分配比は僅かに大きい。約 2 時間振りまぜると両者の場合も同じ分配比を与える。ヨウ素の水溶液について Martin plot 法を適用したところ、前報のような直線関係は得られず下に凸の放物線型の曲線が得られた。

以上の結果から、極低濃度のヨウ素が水溶液中で  $I_2$  として存在する割合は常量濃度の場合に比してはるかに小さく、大部分のヨウ素はある種の解離状態にあると推定される。このような水溶液に有機溶媒を加えて振りまぜると解離していたヨウ素は再び徐々に結合して  $I_2$  となつて抽出されるのであろう。極低濃度のヨウ素の解離反応としては次の(1)式が妥当であらう。



この平衡定数は常量濃度において  $3 \times 10^{-13}$  と求められているがこの値は極低濃度の時はあてはまらない。一方有機相に抽出されたヨウ素は一部分有機相中の水によつて上記のように解離し、更に生成した  $HIO$  は反応(2)によつて  $IO_3^-$  を生成するのであろう。



反応(1)および(2)を仮定すると有機相におけるヨウ素( $I_2$ )の割合は有機相中にとり込まれる水によつて著しく影響を受けることがうなずける。即ち芒硝を用いて有機相をあらかじめ脱水するとこれらの反応は右辺への進行がおきえられ、同時に生成しているイオン型のヨウ素の一部も水とともに芒硝に奪われるので相対的に  $I_2$  の割合が大きくなる。

脱水しない場合は反応が進行し相対的に  $I_2$  の割合が小さくなる。その結果有機相を 2 規定硫酸と振りまぜた時の分配比があらかじめ芒硝を用いて脱水するか否かによつて影響を受けるのであろう。

東大理化

斎藤 信房

馬淵 久夫

○ 莊 司 準

1) 序。両性金属であるアンチモンのイオンの水相における溶存状態については、マクロ量の場合に関していくつかの報告がなされているが、いまだ検討すべき多くの問題がある。一方、トレーサー量の場合については報告がないようである。アンチモン(III), (V)のイオンのうち、(III)のもののみがジチゾンによって有機溶媒に抽出可能なことを知ったので、トレーサー量のアンチモン(III)イオンの過塩素酸-過塩素酸ナトリウム溶液中における溶存状態を溶媒抽出法により研究した。その結果を報告する。

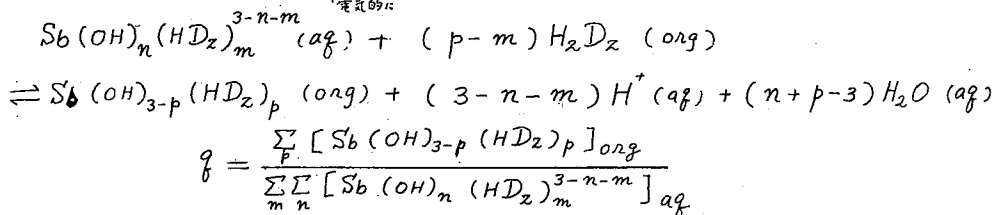
2) 実験。1) トレーサー。アンチモントレーサーとしては Sb-125 を使用した。Sn-124 の熱中性子照射によって得られる Sn-125 の  $\beta^-$  壊変により生ずる Sb-125 を無担体分離して溶液とし SO<sub>2</sub> を吹きこんで Sb(III) とし、ジチゾン-四塩化炭素で抽出されたもののみをトレーサーとした。

2) 分配比の測定。Sb-125(III) の過塩素酸-過塩素酸ナトリウム溶液(イオン強度 3) と精製したジチゾンの四塩化炭素溶液の等体積を、一定温度でアンチモンの分配が平衡に達するまで振り混ぜたのち、両相から一定体積の溶液をとり、それぞれ Sb-125 の放射能を測定し、分配比を求めた。

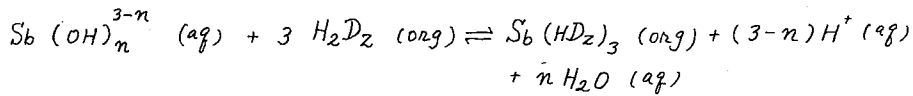
3) 水相の水素イオン濃度の測定。水素イオン濃度の低いところは pH 計により、水素イオン濃度の高いところは滴定によった。

3) 結果。両対数目盛で縦軸に分配比、横軸に濃度をとり、分配比-ジチゾン濃度のグラフでは一定の水素イオン濃度の下で勾配 3 の直線となる。また分配比-水素イオン濃度のグラフでは一定ジチゾン濃度に対し  $5 > \text{pH} > 3.5$  の領域で勾配 0 の直線、 $0.5 > \text{pH}$  の領域で勾配 -1 の直線とみなすことができる。  $3.5 > \text{pH} > 0.5$  の領域では曲線となる。

4) 考察。アンチモンイオンの重合と過塩素酸イオンとアンチモンイオン間の錯イオン形成がともに無視できるとすれば、抽出反応の一般式および分配比  $q$  をつきのように書くことができる。有機相中の化学種は中性とみなす。(H<sub>2</sub>D<sub>z</sub> = ジチゾン)



R. E. Connick と W. H. McVey の方法に従って平衡式を変形し、アンチモン(III)イオンの配位数が 6 を越えぬとして実験結果と比較すると  $p=3$ ,  $m=0$  となって抽出反応の一般式および分配比はつきのように簡単となる。



$$f = \frac{[Sb(HD_2)_3]_{org}}{\sum_n [Sb(OH)_n^{3-n}]_{aq}} = \frac{[H_2D_2]_{org}^3}{\sum_n \frac{1}{K_n} [H^+]_{aq}^{3-n}} \quad (K_n \text{ は定数})$$

実験結果とこの式を見くらべて、水相中の主な3化学種は  $5 > pH > 3.5$  の領域では  $Sb(OH)_3$ 、 $0.5 > pH$  の領域では  $Sb(OH)_2^+$  となる。従って  $5 > pH > 3.5$  の領域で起きている抽出反応のうちの主反応は

$Sb(OH)_3 (aq) + 3 H_2D_2 (org) \rightleftharpoons Sb(HD_2)_3 (org) + 3 H_2O (aq) \dots$  反応(1)  
と考えられ、 $0.5 > pH$  の領域で起きている抽出反応のうちの主反応は

$Sb(OH)_2^+ (aq) + 3 H_2D_2 (org) \rightleftharpoons Sb(HD_2)_3 (org) + H^+ + 2 H_2O (aq) \dots$  反応(2)  
と考えられる。 $5 > pH > 3.5$  と  $0.5 > pH$  の両領域でそれぞれ反応(1)、(2)のみが起きていると仮定し、実験データから求めた反応(1)、(2)の平衡定数  $K_{e1}$ 、 $K_{e2}$  はつぎのようである。

$$K_{e1} = \frac{[Sb(HD_2)_3]_{org}}{[Sb(OH)_3]_{aq} [H_2D_2]_{org}^3} = 4.7 \times 10^{10}$$

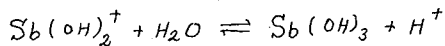
$$K_{e2} = \frac{[Sb(HD_2)_3]_{org} [H^+]_{aq}}{[Sb(OH)_2^+]_{aq} [H_2D_2]_{org}^3} = 3.4 \times 10^9$$

全領域にわたって反応(1)、(2)がともに起きているとした場合、分配比  $f$  は

$$f = \frac{[Sb(HD_2)_3]_{org}}{[Sb(OH)_3]_{aq} + [Sb(OH)_2^+]_{aq}} = \frac{[H_2D_2]_{org}^3}{\frac{1}{K_{e1}} + \frac{[H^+]_{aq}}{K_{e2}}}$$

となるが、さきに近似的に求めた  $K_{e1}$  と  $K_{e2}$  の値を代入して  $f$  と  $[H^+]_{aq}$  の関係まづグラフにしてみると実測の曲線とよく一致する。

つぎにアンチモン(III)イオンの水相中における段階的加水分解反応の一つである



をとりあげてみると、この場合の平衡定数  $K_{h3}$  はつぎのようにして求められる。

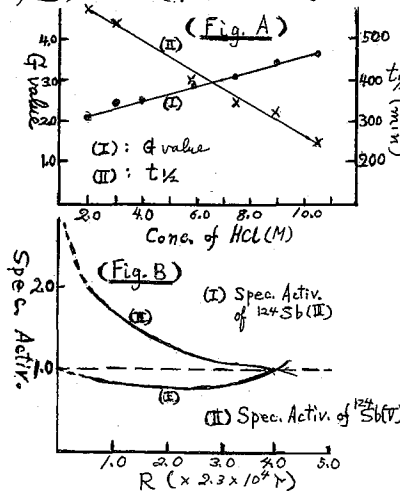
$$K_{h3} = \frac{[Sb(OH)_3][H^+]}{[Sb(OH)_2^+]} = \frac{K_{e2}}{K_{e1}} = 7 \times 10^{-2}$$

静大放射研・教育 ○ 神原富尚・河原崎正夫・菅沼貞喜・鈴木権保・中山浩

1. 目的: 塩酸溶液中の放射性アンチモンに  $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線を照射した結果については一昨年の日化年会および昨年の本討論会で報告してきたが, さらに試料の比放射能を低くしたのについて  $\gamma$  線照射を行い, これらの結果を比較検討した。

2. 方法:  $^{124}\text{Sb}$  (III) を一定量添加した  $\text{Sb}$  (III) の  $\text{HCl}$  溶液 ( $[\text{Sb(III)}] = 8.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 比放射能 =  $68.8 \text{ m}\mu\text{C}/\text{mg}$ ) を試料溶液とし, その  $\text{HCl}$  濃度を  $2.0 \sim 11.5 \text{ M}$  のはんいにより変えたものを  $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線で照射した。一定線量率 ( $2.3 \times 10^4 \text{ r/hr}$ ) で照射し, 照射時間の経過と共に生成した  $^{124}\text{Sb}$  (V) および  $\text{Sb}$  (V) の量を測定した。 $^{124}\text{Sb}$  (V) を  $^{124}\text{Sb}$  (III) から分離するにイソプロピルエーテル抽出法により, 分離した  $^{124}\text{Sb}$  (V) は  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  の形として  $\text{G-M}$  計数器で計数して  $^{124}\text{Sb}$  (V) の生成百分率を求めた。 $\text{Sb}$  (V) を  $\text{Sb}$  (III) から分離するにイソプロピルエーテル抽出法により, 分離した  $\text{Sb}$  (V) はヨウ素カリウム法で比色定量し,  $\text{Sb}$  (III) の酸化収率 ( $\text{G}$  値) を求めた。

3. 結果. 試料の比放射能を昨年報告したそれより約 10 倍低くし, その  $\text{HCl}$  濃度は上記のはんいにあたって変えた試料に  $\gamma$  線を照射した。その結果,  $^{124}\text{Sb}$  (V) の生成率 (%) と照射時間 ( $t$ ) との関係から, 残存  $^{124}\text{Sb}$  (III) の量 (%) の対数と  $t$  との関係は前回同様に直線関係を示した。これから  $^{124}\text{Sb}$  (III) の残存率がもとの  $1/2$  になるに要する時間 ( $t_{1/2}$ ) が求められた。また  $\text{Sb}$  (III) についての酸化収率 ( $\text{G}$  値) を求めた結果,  $\text{G}$  値と  $1/t_{1/2}$  は比例関係を示した。すなわち  $\text{G} \times t_{1/2} = \text{一定}$  という関係は全  $\text{HCl}$  の濃度にあたって成立した。なほまた  $\text{G}$  値と  $\text{HCl}$  濃度との関係および  $t_{1/2}$  と  $\text{HCl}$  濃度との関係は, Fig. A に示す通り直線関係を示した。一方比放射能について,  $^{124}\text{Sb}$  (V) および  $^{124}\text{Sb}$  (III) の夫々の比放射能の変化と照射線量 ( $R$ ) との関係を求めると, Fig. B に示す通りである。すなわち  $^{124}\text{Sb}$  (V) の比放射能は外部照射の当初急激に増大してから可成りの速さで照射時間の経過と共に減って行くが,  $^{124}\text{Sb}$  (III) の比放射能の変化はゆるやかである。この関係からつぎのことが考察された。



放射能の変化と照射線量 ( $R$ ) との関係を求めると, Fig. B に示す通りである。すなわち  $^{124}\text{Sb}$  (V) の比放射能は外部照射の当初急激に増大してから可成りの速さで照射時間の経過と共に減って行くが,  $^{124}\text{Sb}$  (III) の比放射能の変化はゆるやかである。この関係からつぎのことが考察された。

- i) 照射開始直後の比放射能の変化 (特に  $^{124}\text{Sb}$  (V) の増大) はつぎの反応の競走による  
 $\text{Sb(III)} \xrightarrow{\gamma} \text{Sb(V)}, \quad ^{124}\text{Sb(III)} \xrightarrow{\gamma} ^{124}\text{Sb(V)}, \quad ^{124}\text{Sb(III)} + \text{Sb(V)} \rightleftharpoons ^{124}\text{Sb(V)} + \text{Sb(III)}$
- ii) この比放射能の変化する様子は, 試料の比放射能, その  $\text{HCl}$  濃度および照射線量率によって著しく左右される。

東北大・理

塩川 孝信 八木 益男 泉類 詩郎

- 放射性同位体の化学的特異性を考える上には、それが生成した核反応あるいは、衰変に基づく反跳効果と、自己放射線効果を併せ考える必要がある。特に溶液内ではそのエネルギーの大部分が吸収される $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、内部転換電子などの自己放射線効果は重要である。大線束の $\gamma$ 線、X線、電子線などを外部線源として用いた放射線化学的研究は少くないが、このような目的のための自己放射線効果に関する知見はいまだに乏しい。そこで内部線源として、Ce-Pr-144放射平衡系を用いCe(IV)-0.8N硫酸溶液に対する自己放射線効果について検討した。また一方Ce-Pr-144の $\beta$ 線スペクトル(図1)から $\beta$ 線の平均エネルギーを求め、それとFrickeの第一鉄線量計から求めた1衰変当りの平均吸収エネルギーと比較した。
- (a)試薬は特級品を、水はWeissらの方法により精製、ガラス器具は水蒸気洗浄した。(b)放射能測定内部線源として用いたCe-Pr-144の放射能は、4 $\pi$ 計数法により絶対測定した標準を用いて $\gamma$ 線スペクトロメーターによった。(c)試料および測定 [Ce(IV)]<sub>0</sub> 5~50 $\times$ 10<sup>-5</sup>M, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.8N, 放射能3~30 $\times$ 10<sup>7</sup>dpm/ml, 全容量32mlを共栓つき100ml三角フラスコに入れ、適当な時間の経過の後に、Ce(IV)の減少量を吸光光度法により求め、放射線還元収率G(Ce<sup>3+</sup>)を求めた。
- (a)吸収エネルギー 1衰変当りの平均吸収エネルギーは、Frickeの第一鉄線量計を用い、放射線酸化収率G(Fe<sup>3+</sup>)=15.6とし、分子吸光係数 $\epsilon_{Fe^{3+}}=2150\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (20°C, 304 $\mu$ m)を使って0.672MeV/衰変をえた。(b)還元収率 0.8N硫酸溶液中でのCe(IV)の分子吸光係数 $\epsilon_{Ce^{4+}}$ は、18°C, 波長320 $\mu$ mで5580 $\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ をえた。この $\epsilon_{Ce^{4+}}$ と平均吸収エネルギー $q$ (0.672MeV/衰変)を使って、吸光度の変化量と時間から次式により計算した。

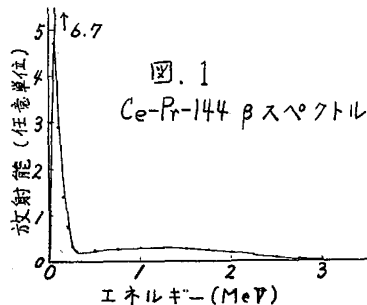
$$G(\text{Ce}^{3+}) = 5.16 \times 10^{14} \cdot \Delta e \cdot A^{-1} \cdot t^{-1} \quad \text{ここに } A \text{ は全放射能強度 (dpm), } \Delta e \text{ は吸光度の変化量,}$$

tは時間(分)である。えられた結果は表1に示した。

表 1

[Ce(IV)] <sub>0</sub> M	放射能,mc	G(Ce <sup>3+</sup> )	G(Ce <sup>3+</sup> )*
0.5 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	1.40	2.61	2.78
1.2	1.40	2.52	2.69
0.5	0.898	2.89	3.08
1.0	0.898	2.28	2.43
平均値		2.58	2.75

\*  $\beta$ 線スペクトルからもとめた平均エネルギー 0.63MeV/衰変 を用いた値。



## 2B 21

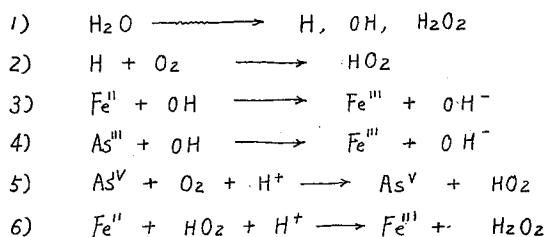
水溶液における  $^{32}\text{P}$   $\beta$  線の吸収エネルギーの測定

東大教養学部  
化学教室

松浦二郎, 栗村芳良

水溶液における放射化学的および放射線化学的研究に際しては、放射体よりの放射線エネルギーの吸収量を正確に測定することが、重要な課題となることがある。

本研究は内部線源として  $^{32}\text{P}$  を用い、これから発生する  $\beta$  線の吸収エネルギーと、鉄線量計とと素一鉄線量計<sup>\*</sup>を用いて測定し、その結果と比較検討することも目的とした。ここにと素一鉄線量計とは、硫酸オキシ鉄と亜硫酸を含む 0.8 N 硫酸溶液であって、放射線照射の結果生成する鉄(III)は、鉄(III)による 304 m $\mu$  の光吸収を直接測定して求めるものである。吾々の既報<sup>\*\*</sup>の実験によれば、と素一鉄線量計における両溶質の酸化は次のような連鎖反応によるものであると推定される。



このような機構をもとづけば、と素一鉄線量計における鉄(III)の理論的放射線効率<sup>\*</sup>は近似的に次式で与えられる。

$$G(\text{Fe}^{III}) = \left(2 + \frac{2}{k_3}\right) G_{\text{OH}} + \left(3 + \frac{2}{k_4}\right) G_{\text{H}} + \left(2 + \frac{1}{k_2}\right) G_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (7)$$

但し、 $k = k_3/k_4$ ,  $\alpha = [\text{Fe}^{II}]_0/[\text{As}^{III}]_0$ ,  $G_{\text{H}}$ ,  $G_{\text{OH}}$ ,  $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$  はそれぞれ放射線エネルギー 100 eV 当りの吸収によって、(1)の反応で生成する H, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分子数である。従って  $G(\text{Fe}^{III})$  の値は  $[\text{Fe}^{II}]_0/[\text{As}^{III}]_0$  の値によって定まり、この値を小さくすれば  $G(\text{Fe}^{III})$  は鉄線量計と比較して大きくすることができる。

実験によれば、と素一鉄線量計における、経過時間と鉄(III)生成量の関係は、経過時間が余り長くなければ直線となる。従って、この両者の関係から、 $^{32}\text{P}$  の  $\beta$  線の平均エネルギーおよびその比放射能既知として、 $^{32}\text{P}$   $\beta$  線の吸収エネルギーを求めることができる。鉄線量計と比較してと素一鉄線量系の感度は数倍ないし数十倍となるので、比較的少量の  $^{32}\text{P}$  の  $\beta$  線によるエネルギーの吸収を測定することが可能である。

\* アンチモン一鉄線量計でも、以下ほぼ同様な結果が得られる。

\*\* 日本原子力学会講演, (1963)。

Univ. of Kansas ○小山 睦夫 F. Schmidt-Bleek F. S. Rowland

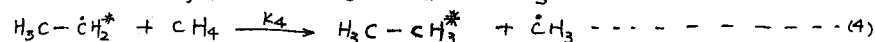
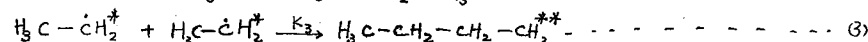
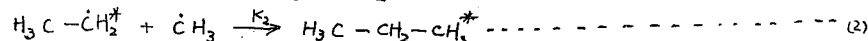
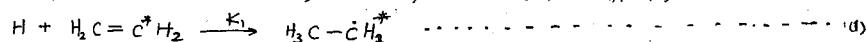
有機物のホットアトム化学や放射線分解の研究には、サーマルな反応とホットな反応を識別するためにしばしばスキャベンジャーが用いられる。たとえば、核反応によって反跳されたり、あるいは放射線分解によって生成した水素原子のうちサーマルな状態にある原子は、オレフィン、ハロゲンや酸素とすみやかに反応してホットな反応と異なった化合物を形成する。本研究ではこれらスキャベンジャーの反応機構を検討するため、最も簡単な系としてメタンをえらびγ線を照射して水素原子やラジカルを生成せしめた。このさい、スキャベンジャーをC<sup>14</sup>で標識しておけば、生成物の放射能を測定することによって系の微小な変化を追跡でき、初期の反応過程を知ることもできる。不飽和炭化水素をスキャベンジャーとして用いた場合、極微量存在する酸素が放射能を持つ生成物のパターンに大きな影響をおよぼすことを認めためて酸素の効果も検討した。

用いた線源は、60 キュリーのCo<sup>60</sup>で照射位置では約  $1.3 \times 10^5$  r/hr の強度を持つていた。メタンは Matheson の純品を活性炭によって精製し、これにスキャベンジャーを加えてブレイク・チップのついた直径 12 mm 容量 10 ml のパイレックス・ガラス管に封入して照射した。照射後試料をいろいろのカラムを用いてガスクロマトグラフ法によって分離定量した。マス・ピークは熱伝導度型検出器によって測定し、続いてプロポーシヨナルカウンターによって放射能ピークを記録した。

①  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{C} = \text{C}^{14}\text{H}_2$  系

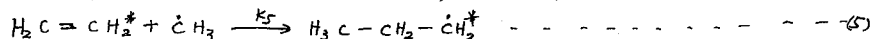
C<sup>14</sup>によって標識された生成物は、C<sub>1</sub>よりC<sub>2</sub>にわたるまで検出されたが、主成分と微量成分に大別される。すなわち、前者にはエタン、プロパンおよびブタンが、後者にはメタンイソアタン、イソペンタンおよびニクロプロパンなどが属する。エタン、プロパン、ブタンの生成機構は、それぞれ次式によって説明される。

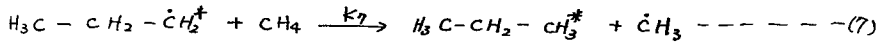
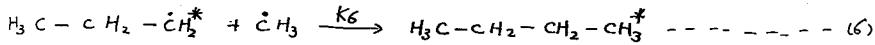
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\gamma}$  ラジカル, イオン, 励起分子, 水素原子



\*はC<sup>14</sup>で標識されたことを示す。

プロパンおよびブタンはその他に(5)(6)(7)の反応によって生成するが、反応速度定数および放射能の測定結果から考えれば、寄与は少ない。





一方微量成分であるイソブタン、イソペンタンは、めいよて生成したプロピルラジカルがイソプロピルラジカルにイソメライズし、気相にメチルあるいはエチルラジカルが再結合して出来たものと考えられる。なおシクロプロパンが生成するとは、メチレンがエチレンの二重結合に附加して生成すると考えられる興味がある。

2)  $CH_4 + HC \equiv C^{14}H$

$C^{14}$ で標識された生成物は、エチレン、プロピレン、ブタジエン、エタン、プロパン、ブタンなどであり不飽和化合物は長時間照射によって消失し、気相に対応して飽和化合物が増加する。試料中の気相の全放射能は、アセチレンが存在するおきりに対して照射時間を長くするにつれて減少する事により、生成したラジカルは逐次反応して高分子を形成するものと考えられる。

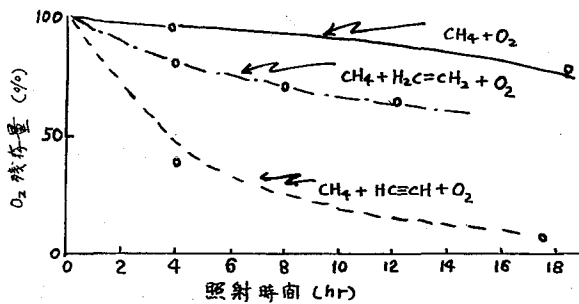
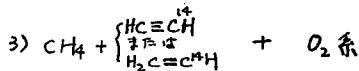


図1: 不飽和化合物のO<sub>2</sub>消失速度におよぼす影響。メタン 70cmHg  
エチレン 0.1% アセチレン ~10<sup>-3</sup>%  
O<sub>2</sub> 0.1%

図1に示すごとく純粋なメタンと酸素のみの系よりもこれに少量の不飽和化合物を加えると、酸素の減少速度は1/2に近く促進される。一方不飽和化合物はほとんど減少せず、酸素が存在するおきりに対して、放射性生成物は、少量の炭化水素および酸素を含む化合物アルデヒド、ケトン、アルコールなどが検出される。以上の種の実験にもとづいて、反応速度論的立場より、一つの可能で新しい水素原子の酸素によるスキベンジの機構を提案する。



東大・薬学部

中川 秀夫 鶴藤 正

“ガス接触法”は、トリチウム化が容易であるなどの利点のため、低分子化合物は勿論、特に他の方法で標識が困難な高分子化合物に対する標識方法として注目されて来た。しかし、生体高分子物質の標識化に関する報告は少く、且つ種々の問題点が存在するようである。従って、ヒト血清ラット血清アルブミンについてトリチウム化を行い、トリチウム化によって生じた変化を、主としてトリチウム化ラット血清アルブミンについて、蛋白質化学的、放射化学的及び免疫化学的に検討した。

## [実験・結果]

## (1) トリチウム化:

試料とトリチウムガスを一定期間接触させる。この操作は、ガス漏れの防止とトリチウムガスの効果的移動とに重点を置いて製作されたトリチウム化装置(鶴藤試作)により行った(Radioisotopes, 10, No 1, 82 (1961))。

各試料についての条件は下記の通りである;

	トリチウムガス	圧力	接触期間
ヒト血清アルブミン	(i) 2 C	70 mmHg	7 日
	(ii) 2 C	70 mmHg	45 日
ラット血清アルブミン	9 C	380 mmHg	8 日

各試料は、トリチウムガスとの接触表面積を大きくするために、凍結乾燥粉末を使用した。

## (2) ラット血清アルブミン:

硫酸塩析を3回繰返して得たラット血清アルブミンをトリチウム化の後、置換性除去の目的で塩析、凍結乾燥した試料について、下記の方法(a)~(c)により、蛋白質化学的及び免疫化学的に検討すると同時に、その放射化学的性質についても調べた。

(a) 等電電気泳動——種々のpH (8.6, 5.0, 4.8, 3.0) において泳動の後、同一泳動像に対して、 $\gamma$ -バクログラム・スキャンによって radioactivity 測定と B.P.B. 染色を行った。その結果、veronal buffer (pH 8.6,  $M=0.05$ ) において、通常血清アルブミンピークの他に、移動度のやや小さい比放射能の高い物質の存在が認められた。又、等電点附近のpHでは、移動度のよとの血清アルブミンと異なっていることが認められた。

(b) カラムクロマトグラフ——Fig. 1. から推測されたように、アルブミンのピークに隣接して、比放射能の高い物質の存在が認められた。

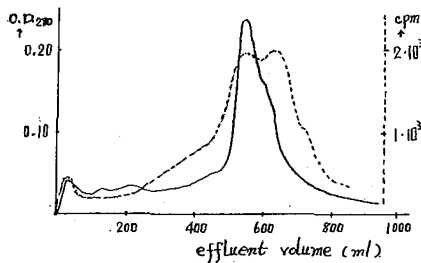
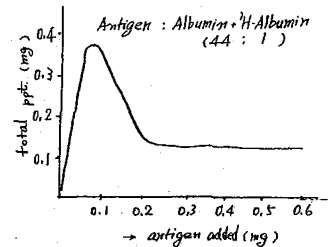
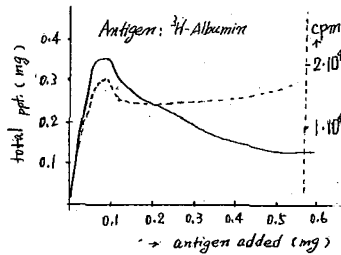


Fig. 1

- Albumin (31mg) +  $^3\text{H}$ -Albumin (5mg) on DEAE-Sephadex (30 x 0.8 cm)
- flow rate, 5 ml/hr.
- effluent collected in 5 ml fractions
- gradient elution (starting buffer 0.0195M phosphate (pH 6.4)  
limit solution 0.3M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 6.0))

(C) 免疫学的的方法

免疫電気泳動、容量沈降反応(右図)を行、結果沈降反応曲線に多少の变化が認められるけれども、その血清アルブミンに對する免疫血清に對して、その抗原性を保持していた。



Precipitin Reaction

(3) ヒト血清アルブミン:

純度97%以上のヒト血清アルブミン(日本製薬)を使い、トリチウムガスとの接触期間を長くして(45日及び70日)トリチウム化の後、透析、凍結乾燥した試料について、紙電気泳動及びカラムクロマトグラフによってその性質を蛋白質化学的に調べると同時に、放射化学的にも検討した。その結果、マウス血清アルブミンと同様の变化が——特に長期向トリチウムガスと接触させた試料において——認められた。

(4) トリチウム化血清アルブミンの安定性:

ヒト血清アルブミンでは、トリチウムガスとの接触期間を長くすることによって、その比放射能は高くすることができるが、変性又は分解を受ける割合も多くなる。一方、マウス血清アルブミンでは、トリチウム化操作により、その約10%が蒸留水に不溶性になる。又、蒸留水に對して透析中及びエリカールを乾燥剤としてアンターフト保存中にも、自身に不溶性になり、生成した不溶性物質の比放射能は、 $^3\text{H}$ アルブミンの比放射能より高いという知見が得られた。これは、トリチウム化を受けたアルブミンは、受けないものに比し、変性又は分解し易いことによるものと推定される。

東大核研

○齋藤一夫 古川路明, 富田 功

**目的** 放射化学的崩壊に伴うホトアトム効果については数多くの研究がなされているが、多くは $\beta$ 崩壊または核異性体変換に伴うものであって、電子捕獲に伴うホトアトム効果については殆ど知られていない。我々はサイクロトロンのプロトン照射によって $^{200}\text{Tl}$ の製造を行う際に、 $^{200}\text{Pb}$ の崩壊で生ずる $^{200}\text{Tl}$ の状態が $\text{Tl(III)}$ らしいことも見出し、これらを明らかにする目的でこの実験をはじめた。

タリウムの酸化数はIとIIIであり、 $\text{Tl(I)}$ は安定であるのに $\text{Tl(III)}$ は不安定とされている。また水溶液中における $\text{Tl(I)}$ と $\text{Tl(III)}$ の間の電子授受についてはくわしい研究があり、塩素、シアンなどの陰イオンを含む酸性溶液中においてはその電子授受はきわめて速いといわれる。<sup>1)</sup>したがってこの実験は通常のようにそれぞれの状態にあつた担体を加えて行うことができない。無担体で取扱う場合途中で $\text{Tl(I)}$ の酸化はらびに $\text{Tl(III)}$ の還元が起らばいよう充分に注意した。

親核種の状態としては塩化鉛の塩酸溶液を用いることにした。崩壊して生じた $^{200}\text{Tl}$ の状態を知るためにはその酸化状態の変化がおこらばいようにして測定にかけるのがよく、特別な操作を行わないうで親核種との分離が可能な塩酸溶液をえらんだのである。

**実験方法**

$^{200}\text{Pb}$ の製造  $^{203}\text{Tl}(p, 4n)^{200}\text{Pb}$ 反応によって $^{200}\text{Pb}$ を製造した。ターゲットとしては金属タリウムを用い、プロトン照射には核研PMサイクロトロンで加速した55 MeVのプロトンを用いた。

照射後ターゲットを硝酸に溶解し担体として塩化オニウムを加えた溶液から水酸化オニウムを沈殿させ放射性鉛を共沈させ、これを2回くりかえした。この塩酸溶液を臭素水で処理し、エーテルで鉄および微量のタリウムを除去した。この酸化抽出をくりかえし、タリウムの除去を完全にした。水溶液層に塩化鉛の担体を加えて、炭酸塩の沈殿を生成させ速に分離した。この沈殿も塩酸に溶解し、定容とする。溶液から目的に応じて種々の液性の溶液をつくり貯蔵した。貯蔵溶液の塩酸濃度は1.5~9N、共存イオンとして既知量の $\text{Tl(III)}$ 、 $\text{Tl(I)}$ などに加えた場合と、無担体で貯蔵した場合とがある。なお用いる試薬類はあらかじめ充分に精製した。

$\text{Tl(III)/Pb}$ と $\text{Tl(I)}$ の分離 放射性鉛から生成したタリウムの親核種からの分離にはエーテル(ジエチルエーテルまたはイソプロピルエーテル)抽出液を用いた。この場合塩酸濃度と抽出率の関係をしらべた。塩酸濃度1.5Nないし6Nの範囲では抽出は一回、抽出時間は約2分で $\text{Tl(III)}$ は完全にエーテル層に抽出され、 $\text{Tl(I)}$ は $\text{Pb}$ と共に水層に残る。

表1. 4N 塩酸中で生成した<sup>200</sup>Tlの状態

担体と量	Tl(I)	Tl(III)	Tl(I)+Tl(III)	無担体
(mg)	1.12	0.89	1.12+0.89	
Tl(III)の%	2.5	≈100	43	≈100
	3.2	98	48	≈100
計算値	(0)	(100)	(44.2)	
(カッコ内は一様に分配されると仮定した場合の期待値)				

測定 放射能測定はすべて10チャンネルシンチレーションスペクトロメーターを用いておこなった。水層とエーテル層において<sup>200</sup>Tlの368 KeVのphotopeakを含む積分値を測定した。この際同時に生成する<sup>201</sup>Tlの167 KeVのγ線の影響は全くうけなはれと考えられる。

**結果** ある塩酸濃度における実験は、無担体、ならびにTl(I)およびTl(III) (単独ならびに混合) を担体として用いたもの各2つの貯蔵液をつくりそれらを一組として行った。この一例を表1に示してある。Prestwood<sup>1)</sup>らの結果から明らかなるようにTl(I) ⇌ Tl(III) の電子授受速度は $[Cl^-]/[Tl(III)]$ のモル比が1.5の点を極小として塩素イオン濃度の約二乗に比例して増大する。従って塩酸濃度1N以上においてその速度は充分大で、Tl(I) ならびにTl(III) 中の<sup>200</sup>Tlの比放射能は同様とぼつていと考へべきであり、表1の結果もこのことを示している。またこの結果は<sup>200</sup>Pb 濃度が完全に非放射性タリウムを含まないことを示しており、従って“無担体”で行った実験はこの程度の実験の精度においては真に無担体と考へてよいことを示している。

水層の容積を10mlとした場合、分離、測定のエラーは5%位と考へなければならぬ。かように見ると、実験した範囲の塩酸濃度では<sup>200</sup>Tlは殆ど完全にTl(III)の状態をとり、従って $[TlCl_4^-]$ の形をとっていると考へられる。また保存液に窒素気流を通じた場合、褐色ビン中に保存した場合も、この実験精度において変化がみられなかった。

表2 塩酸濃度をかえた場合の無担体<sup>200</sup>Tlの状態

HCl濃度	1.5	3	4	5.5	6	9
Tl(III)%	94	94	≈100	≈100	98	≈100

- 1) Prestwood & Wahl, J. Am. Chem. Soc., 71, 3137 (1949).  
 Harbottle & Dodson, Ibid., 73, 2442 (1951).

東北大・理

塩川 孝信 佐藤 敏郎 ○伊沢 郡蔵

- 1) 核反応の化学的効果に関する研究で ( $n, \gamma$ ) 反応における脂肪族ハロゲン化合物を取扱った例が Szilard-Chalmers 以来現在もおお敷多くある。中でも臭素化合物に関する知見が多いのは、化合物の性質、生成核種が他のハロゲン化合物より取扱い易い条件を備えている故とも考えられる。 $(\gamma, n)$  反応の場合にもこの事情に変わりはないが、従来この種の試みとして著名な例は Voigt<sup>1)</sup> のものに限られ、かつこれには現在では種々の問題点が見出される。そこで  $C_2H_5Br$  につき ( $\gamma, n$ ) 反応の効果を検討することとした。
- 2) 充分精製した  $C_2H_5Br$  を褐色ガラスアンプルに真空封入し、日本原子力研究所の 20 MeV LINAC による制動放射線照射を行った。常温 1 時間照射後、試料を暗室中で 0.5 M  $Na_2SO_3$  水溶液処理し、有機、無機各層の放射能測定を行い、有機層についてはさらにガスクロマトグラフィー分離を行って放射性生成物の分布を調べた。同様のことを  $C_2H_5Br$  と  $Br_2$  の混合物についても行った。
- 3) Voigt<sup>1)</sup> は 40 MeV 電子線の制動放射を用いたため ( $\gamma, n$ ) 反応以外の核反応が生じ、結果の解析を複雑にしたが、本実験の 20 MeV では ( $\gamma, n$ ) 反応以外は認められず、測定対象核種は  $^{80m}Br$  (4.5h) のみであった。得られた生成物の分布状態は表に示すようなものである。

$C_2H_5Br$  単独の場合に全有機層に分布した  $^{80m}Br$  は 9.23% を占め、( $n, \gamma$ ) 反応の 3.2%<sup>2)</sup> と比較すると異常に高い。

このことは Voigt<sup>1)</sup> の実験でも認められている。 $Br_2$  を混合したものはいわゆるスカピンジャー効果によって著しく有機収率は減少した。 $Br_2$  モル分率 0.37 では 6.7% となりこの範囲では熱領域反応が消去されていると考えられるので、前記高収率値は大部分熱領域反応によるものと推定される。熱外領域反応の割合は

生成物	臭素モル分率		
	0.00	0.17	0.37
$CH_3Br$	1.5 <sup>(%)</sup>	0.7 <sup>(%)</sup>	1.0 <sup>(%)</sup>
$C_2H_5Br$	4.9.5	2.8.2	1.4
$CH_3CHBr_2$ ( $CH_2Br$ )	1.9.7	6.5	} 4.3
$BrCH_2CH_2Br$	1.7.7	5.3	
その他	3.5	1.8	
無機相	7.7	5.7.2	9.3.3

( $n, \gamma$ ) 反応の場合と同程度でありこのことに関するかぎり予期されたように核反応の相異、したがって反跳エネルギーの相異による効果は認められないことになる。ガスクロマトグラムには顕著な  $CH_3CHBr_2$ ,  $BrCH_2CH_2Br$  の生成が認められて ( $\gamma, n$ ) 反応では放射線化学的效果を伴うことが示され、これが高有機収率に寄与していると考えてよいであろう。 $^{80m}Br$  再結合の主生成物は原分子である  $C_2H_5Br$  であり、 $BrCH_2CH_2Br$ ,  $CH_3CHBr_2$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$  などにも分布してあるが現在までの実験ではそれらの生成機構に立入ることは困難である。放射線化学的效果が ( $\gamma, n$ ) 反応では顕著なので熱領域反応系は一般に複雑となるろう。

それ故当面熱外領域反応に注目して再結合機構に立入りたい。

1) A. E. Richardson, A. F. Voigt, J. Chem. Phys., 28 845 (1958)

2) B. Knight, G. E. Miller, P. F. D. Shaw, J. Inorg. Nucl. Chem., 23 15 (1961)

原 研 ○吉 原 賢 二, 海老原 寛, 柴 田 長 夫

## 〔 目 的 〕

$^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$  反応の結果生じる  $^{35}\text{S}$  が,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  などに分布することはすでに知られているが, 結晶中における  $^{35}\text{S}$  の状態についてはほとんどはつきりした知見が得られていない状況である。また酸素や水分は結晶全体からすれば少ないにもかかわらず, 相当のパーセンテージの  $^{35}\text{S}$  が  $\text{SO}_3^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  などの酸素原子の多い酸素酸となるメカニズムはまったく不明である。演者らは日化第16年会においてロ紙電気泳動法によつて  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  などの分離をおこない, 二三のアルカリ金属塩化物を原子炉の中性子で照射したとき生じる  $^{35}\text{S}$  の化学形分布の決定をおこなつた。本報告ではアルカリ金属塩化物のほか, ヒドラジン塩酸塩, ヒドロキシルアミン塩酸塩などの塩化物, およびアルカリ金属塩化物の単結晶などについて,  $^{35}\text{S}$  の結晶中の状態, イオウ酸素酸の生成のメカニズムを追求するための研究をおこなつた。

## 〔 方 法 〕

塩化物の結晶を JRR-1, または JRR-2 で照射した。結晶を水, 精製メタノールなどにかしたのち, ロ紙電気泳動法によつて  $^{35}\text{S}$  の各種化学形の分離をおこなつた。 $\text{S}^{2-}$  と他の化学形を分離するには日化16年会で発表した方法のほか,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  を沈殿剤とし, ロ紙内で  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{S}_3$  の沈殿を作る方法をこころみ, よい結果をおさめた。

## 〔 結 果 〕

## 1. 担体濃度と pH の影響

中性子照射した  $\text{NaCl}$  の場合について  $^{35}\text{S}$  の化学形分布が, 溶解のさいの担体 ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度あるいは pH に影響されるかどうかをしらべた。 $\text{S}^{2-}$  フラクシオンのパーセンテージは加える担体の濃度を変え, 担体間の濃度の割合を変えても変化しない。またアルカリ性が強くても弱くても結果にはほとんど影響しないことがわかつた。

## 2. 溶媒の効果

中性子照射した  $\text{NaCl}$  について, 水にかした場合と電導度測定用精製メタノールにかした場合の化学形分布の相違を比較した。第1表に結果を示す。メタノールにかしたときには溶解時に  $\text{S}^{2-}$  の担体をとくに加えなくても,  $^{35}\text{S}$  は  $\text{S}^{2-}$  フラクシオンに一部来るが, 水にかしたときには溶解時に  $\text{S}^{2-}$  の担体を加えないと,  $^{35}\text{S}$  は  $\text{S}^{2-}$  フラクシオンに全然来ない。メタノールに少量の  $\text{S}^{2-}$  担体を加えた場合と, 水に  $\text{S}^{2-}$  担体を加えた場合を比較すれば, 前者の方が,  $^{35}\text{S}^{2-}$  のパーセンテージが高い。以上の事実は溶解時において,  $^{35}\text{S}$  に対して

水が酸化的にはたらくことを暗示する。

第 1 表 照射された NaCl 結晶中の  $^{35}\text{S}^-$  フラクシオンに対する溶媒効果

溶解条件	$^{35}\text{S}^-$ の 数
2 回蒸留水, 無担体	0, 0
2 回蒸留水, $\text{O}_2$ 追出し $\text{N}_2$ 飽和, 無担体	0, 0
2 回蒸留水 0.1M $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$	$18.4 \pm 0.4$ , $20.4 \pm 0.4$
電導度測定用 $\text{CH}_3\text{OH}$ 無担体	$5.8 \pm 1.0$ , $5.8 \pm 1.2$
電導度測定用 $\text{CH}_3\text{OH}$ $\sim 0.001\text{M H}_2\text{S}$	$49.8 \pm 4.0$ , $52.1 \pm 4.8$

還元性物質であると考えられるにもかかわらず,  $[\text{NH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  では  $^{35}\text{S}$  は低原子価フラクシオンにも分布を示すが,  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  では  $^{35}\text{S}$  は  $\text{SO}_4^{2-}$  フラクシオンに集まる。このことは OH グループが生成した  $^{35}\text{S}$  に強い影響を及ぼすことを示している。また  $[\text{NH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  の場合で特徴的なことは, アルカリ金属塩化物では溶解時の水の酸化性がきいて来て, 無担体では 100%  $\text{SO}_4^{2-}$  が得られるのに反して, この場合は無担体でも  $^{35}\text{S}$  が化学形分布を示すことである。 $[\text{NH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  そのものは無担体の  $^{35}\text{SO}_4$  に対して還元性を示さないから,  $[\text{NH}_3\text{NH}_3]^{2+}$  の分解生成物が  $^{35}\text{S}$  に対する水の酸化性を保護する役割を果たしていることも推定される。

### 3. 結晶中の水分の効果

KCl でとくにいちじるしいが, 結晶中の水分を真空, 高温で除去し, これを中性子照射すると, 低原子価  $^{35}\text{S}$  フラクシオンが増す。また水分の含量の少ない単結晶で空気中照射の場合を検討中である。

### 4. ヒドラジン塩酸塩とヒドロキシルアミン塩酸塩

アルカリ金属塩化物以外に還元性の強いヒドラジン塩酸塩  $[\text{NH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  および  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  の結晶を中性子照射した場合の  $^{35}\text{S}$  の化学形分布をしらべた。類似した還

立教大原研

松浦辰男

錯イオンをイオン交換樹脂に吸着させておき、これを中性子照射して中心金属のホットアトム反応を利用して照射中(カラム方式、流動法)又は照射後(バッチ方式、通常法)の溶離によつて生成したRIを濃縮しようとするとき、試料を照射する位置のカドミウム比(カドミウム箔でつまんで照射したときの試料の放射能にたいする、つままないときの放射能の比)が、リテンションならびに分離成分の比放射能および濃縮比にかなり著しく影響することがわかつたので、Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>R形の場合を中心にその結果を報告する。実験方法は既報の通りで、両方式における結果を参考のため一部既報値とともに下表に示す。

バ ツ チ 方 式	樹脂形	照射場所	Ca比	照射時間	放置時間	リテンション	比放射能	濃縮比
	Co-hex	気送管	25	5分	65分	16.0%	3.08 Mc/mg	135
	"	"	"	"	8,280	39	2.66	126
	"	気送管Ca	1	"	270	23.0	0.298	91
	"	サーマルコラム	25	67	11,640	10.4	2.78	482

実験 番号	樹脂形	樹脂 量cc	照射場所	Ca比	平均流速 cc/min	リテンション %	比放射能 μc/mg	備考
カ ラ ム 方 式	Co-hex	1	セントラル シングル(CT)	25	6.4	137(1.95)	3.26	NH <sub>4</sub> R付
	"	1	CT-C (R <sub>0</sub> )	1	5.0	0.46	0.40	
	"	1	サーマルコラム (TC)	25	5.0	0.90(1.59)	-	NH <sub>4</sub> R付
	"	10	TC	25	2.1	2.06(2.95)	27.9	"
	"	10	TC-Pb	30	1.9	1.19(1.64)	27.9 (net 6.77)	"
	"	10	TC	30	2	}0.65(1.07)	24.6	"
	"(21と同)	-	TC-Pb	30	2		26.9	"
	Co-edta	1	CT	25	2	48.4	1.54	CH <sub>3</sub> COOR付
	"	10	TC-Pb	30	2	32.2	1.5 (net 4.5)	" (内部)
	Co-en	1	CT	25	7.3	14.4	3.0~3.5	
	Co-en	5.6	TC-Pb	30	2	}3.5(4.2)	24.0	NH <sub>4</sub> R付
	"(24と同)	-	TC	30	2		16.2	"

これらの結果から、試料をCa箔でおおつて速中性子のみで照射したときは比放射能の減少が顕著であり、また速中性子成分の少いサーマルコラム内では反対に比放射能が著しく増大するとともにリテンションの減少をも屢々見られることがわかる。このことは速中性子(及びγ線)は反跳反応と併行してもとの形の放射線分解をおこして分離成分の比放射能を低下させるほか、ある場合には再結合反応をも促進するのであろうと推論される。



立教大原研

松浦辰男 ○ 泉水義大

(目的) トリスオキザラトクロム形陰イオン交換樹脂系を用いて  $(Cr(C_2O_4)_3)^{+++}$  に於ける Cr の Szilard-Chalmers 反応の機構解析をする。

(方法) 主としてバッチ法を用いた。照射場所は、主に、TRIGA型原子炉の熱中性子柱内を選んだ。又、この中で、7 cm 厚の鉛で出来るだけ線量を減少させた場合についても行なつた。この場所は、出力 100 KW で、熱中性子束が約  $3 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/sec 速中性子束が約  $3 \times 10^7$  n/cm<sup>2</sup>/sec. である。又、線量は、約 500 Mr/hr であるが、7 cm 厚の鉛の後では約 20 Mr/hr 以下である。試料は、 $(Cr(C_2O_4)_3) - R^1)$  を、夫々 pH 2、3 及び 4 の HNO<sub>3</sub> 水溶液中に浸した状態で、主に 6 時間照射した。照射終了後、直ちに取出して約 0.4M の酢酸形陰イオン交換樹脂をベッドとしたカラム (1 cm φ) に、接触溶液と共に試料を移し、先ず、水で陽イオン成分  $\{[Cr(H_2O)_6]^{+++}(A)$  と  $[Cr(C_2O_4)(H_2O)_4]^+(B)$  と考えられる} を洗出した。次に、 $10^{-2} N - HNO_3$  で  $(Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2)^-(C)$  と考えられる成分を、残存成分  $(Cr(C_2O_4)_3)^{---}(D)$  から分離した。<sup>2)</sup> 陽イオン成分は、HR 型の陽イオン交換樹脂上で  $0.5 M - HClO_4$  で B を、残る A を  $6 N - HCl$  で分離した。<sup>3)</sup> これ等について、放射能はシングルチャネルシンチレーション計数器で  $Cr^{51}$  の 0.325 MeV の γ 線を計数し、全 Cr 量はクロマト法で比色定量した。

(結果) 表に示すような実験結果を得た。 $Cr^{51}$  及び全 Cr の各化学形への分布は pH により大きく変化している。目下、反応速度論からのデータを参考にして解析中であるが、照射条件下での速度定数は、通常の場合より可成り大きい見込みである。尚、γ 線の存在は陽イオン成分を減少させている。試料欄での照射では、γ 線量や速中性子が大的為本来の反跳反応の結果とは、だいぶ異なつた結果を觀測することになるようである。

照射条件		A	B	C	D
熱中性子柱 6時間	PH43 Pb	3.2 (0.012) 443	5.7 (0.021) 443	252 (1.2) 31	659 (98.8) 1
	PH43 Pbなし	23 (0.019) 200	4.1 (0.032) 200	29.8 (1.61) 29	63.8 (98.3) 1
	PH315 Pb	5.4 (0.015) 565	7.4 (0.020) 565	27.4 (0.65) 70	59.8 (99.3) 1
	PH315 Pbなし	3.3 (0.01) 502	6.7 (0.02) 502	26.7 (0.69) 60.6	63.3 (99.3) 1
	PH20 Pb	10.2 (0.021) 1000	2.13 (0.046) 1000	22.6 (1.59) 31	45.9 (98.4) 1
	PH20 Pbなし	10.0 (0.021) 901	2.19 (0.051) 901	21.6 (1.65) 27	46.5 (98.3) 1
試料欄	PH 4 1 hr	0.18		22.5	77.3
	PH 4 6 hr	0.056		20	80

(注) 各欄中 1 段目は放射能比、2 段目( )内は全 Cr 量比、3 段目は比放射能比である。試料欄の値は放射能比のみ

\* 熱中性子束は約  $5 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/sec.  
速中性子束は約  $7 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/sec.

1) R は Dowex 1X8, 100~200 mesh  
2) 井上吉之ら: 分析化学, 2, 121(1953)  
3) E. L. King ら: J. A. C. S., 74, 1674(1952)

東大理, お茶の水大理

斎藤 信彦, 〇佐野 博敏, 松原 典子

目的 従来多くのコバルト錯化合物について, ホットアトム効果の研究がおこなわれてきたが, そのほとんどは, 生成した $^{60}\text{Co}$ の各化学形への分布の検討に目的がおかれていた。しかしながら, ホットアトム効果の実用上の面, およびその機構を放射線化学的にみた場合には, 生成した化学種における $^{60}\text{Co}$ の濃縮率が当然問題となってくる。われわれはこのような観点から, 数種のコバルト(III)シウ酸錯化合物について中性子照射およびガンマ線照射の研究をおこなった。

実験 中性子の照射はいままでの場合と同様, 原子炉JRR-1の気送管および水平実験孔により,  $\sim 3 \times 10^{11}$  n/sec·cm $^2$  の中性子で1~5時間照射した。またガンマ線照射は, 理化学研究所の $^{60}\text{Co}$ -照射装置を用い,  $2 \sim 3 \times 10^5$  r/hr の線量率の場所で $\sim 400$ 時間照射をおこなった。なお中性子およびガンマ線照射のいずれの場合も, 空気の存在のもとでおこない, とくに冷却はしなかった。照射後, 試料は水に溶解し,  $\text{Co}^{2+}$ とターゲットのほととの化学形とに分離された。ここに用いられた試料については, これら2種以外の化学形への $^{60}\text{Co}$ の分布はみとめられない。

照射試料としては,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  などが用いられた。これらの試料はいずれも再結晶により精製されたが, なおわずかの $\text{Co}^{2+}$ イオンの存在がみとめられるので, 非照射試料も照射試料と同様の操作で化学分離をおこない, 比較検討された。 $\text{Co}^{2+}$ の部分のコバルトの定量を目的とした化学分離の方法としては, 沈殿法および溶媒抽出法を用いた。

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  については陰イオン交換樹脂法もおわせて用いられた。すなわち, 沈殿法では $\text{Co}^{2+}$ の担体として鉄あるいはランタンイオンを加えて水酸化物を沈殿させて分別し, 沈殿を酸で溶解後ニトロソR塩法によりコバルトを分光光度定量した。溶媒抽出法では, オキシニクロホルムにより $\text{Co}^{2+}$ を抽出し, 有機相のコバルトオキシニ錯体を分光光度定量し, および $\beta$ -ニトロソ- $\alpha$ -ナフトール-クロホルムによりコバルト錯体をつくって抽出し, 分光光度定量した。陰イオン交換樹脂法では, Dowex-1 X-8 の小樹脂柱により錯陰イオンを吸着させ,  $\text{Co}^{2+}$ イオンを水で溶出してこれをニトロソR塩法により分光光度定量した。他方,  $^{60}\text{Co}$ の分布をみるためには口数電気泳動法も用いられ, ウェル型シンチレーコンカウンターにより放射能を測定した。

結果 化学分離の方法としては, 沈殿法はあまり良好な再現性を与えず, とくに $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  については, アルカリ性の条件での分解の影響が大きいようである。しかし陰イオン交換樹脂法はすぐれた再現性を与えた。得られた結果から, 試料が中

中性子照射あるいはガンマ線照射によって生成する  $\text{Co}^{2+}$  の割合がもとめられたが、いずれの場合も、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} > [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \approx [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の順で  $\text{Co}^{2+}$  の生成量は減少した。 $^{60}\text{Co}$  の分布についてはこれらの試料の組成との間には、さうした相関関係はみとめられず、いずれも  $\text{Co}^{2+}$  の部分に 90% 以上の分布がみられた。

ガンマ線照射による放射線効果については、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の報告があり、その  $G(\text{-complex})$  値および  $G(\text{Co}^{2+})$  値はそれぞれ 9.1 および 9.8 とされている (杉森, 土橋: Bull. Chem. Soc., Japan, 34, 449 (1961)). 今回得られた  $G(\text{Co}^{2+})$  値は 11.6 を示し、ほぼ同程度であり、このことは  $\text{Co}^{2+}$  の生成がオキザラト配位子の放射線分解さらにコバルト錯結合の分解に起因することを示しているようである。

中性子照射によるいわゆるホットアトム効果による  $\text{Co}^{2+}$  の生成については、原子炉内のガンマ線、試料自身および試料付近の物質からの捕獲ガンマ線などの影響、および反跳の際の効果などのどれかあるいはすべてが寄与していると考えられる。

ガンマ線照射については、理化学研究所の志田忠正氏の御協力のおたを記して謝意をあらわれない。

第 1 表      ガンマ線照射によるコバルト錯体の  $G(\text{Co}^{2+})$  値

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$11.6 \pm 0.2$
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$8.9 \pm 0.04$
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	$4.3 \pm 0.2$
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \pm 0.2$
$[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$	$0.4 \pm 0.1$ (未発表)

東大理化・理研

斎藤信房 富永健 O伊藤静子

アキドペンタアンミンコバルト(III)錯塩臭化物の、1個の配位子を種々に変えた系列について、 $Bn(n, \gamma) Bn^*$  反応によって生ずるラベルつき化学種の形態およびその分布についてはすでに報告し<sup>1,2)</sup>、外圏イオンの臭素が核反応に伴う反跳効果により配位子と置換する割合(配位子収率)を見ると、このターゲット錯塩の分光化学系列と相関関係があることを見出している。

本報では、臭素原子の核異性体転移(IT)によって起る化学的效果について、 $(n, \gamma)$  反応の場合と比較するために行なった研究の結果を報告する。

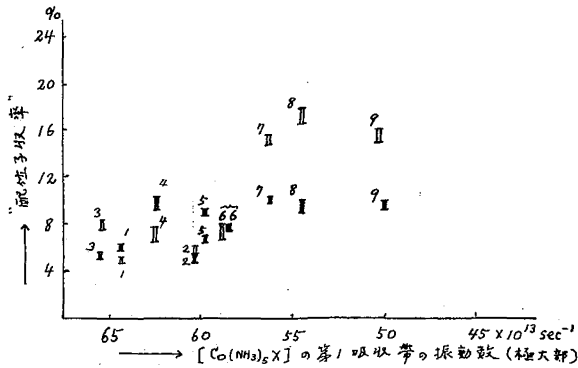
実験に用いた錯塩は、

- 1)  $[Co(NH_3)_6] Bn_3$
- 2)  $[Co(NH_3)_5 NCS] Bn_2$
- 3)  $[Co(NH_3)_5 NO_2] Bn_2$
- 4)  $[Co(NH_3)_5 OH_2] Bn_3$
- 5)  $[Co(NH_3)_5 ONO_2] Bn_2$
- 6)  $[Co(NH_3)_5 F] Bn_2$
- 7)  $[Co(NH_3)_5 Cl] Bn_2$
- 8)  $[Co(NH_3)_5 Br] Bn_2$
- 9)  $[Co(NH_3)_5 I] Bn_2$  などである。

実験の方法は、 $NH_4 Bn$  を JRR-1 あるいは JRR-2 で照射し、これを用いて上記の錯塩を再結晶法によりラベルつき化合物とする。この化合物をドライアイス-エタノール混合物中に3時間放置する。3時間後  $0^\circ C$  の水に溶解し、陽イオン交換樹脂(Dowex 50 W X-8, 100~200メッシュ, Na型)をつめたカラムと陰イオン交換樹脂(Dowex 1 X-8, 100~200メッシュ, Cl型)をつめたカラムとを直列に連結したカラムを通して錯イオンと臭素イオンを分離した。これをそのまま、ステンレス製試料皿にとって乾燥し、GMカウンターで  $\beta$  放射能を測定した。陽イオン部分の放射能は、ITの際に配位圏内に入った臭素( $^{80}Bn$ )であるから半減期18分で崩壊する。陰イオン部分には  $^{80m}Bn$ ,  $^{80}Bn$  および  $^{82}Bn$  が存在する。 $^{82}Bn$  の放射線はアルミニウム吸収板を用いてカットしているが、完全にはカットできないため補正を行なった。計測される放射能は、陽イオン部分、陰イオン部分のいずれにおいても  $^{80}Bn$  による  $\beta$  線であるから、計数効率を補正する必要はない。

得られた結果をすべてに報告された  $(n, \gamma)$  反応の場合の結果とあわせて図に示す。図のプロットの番号は上記の試料の番号である。ここで II は  $(n, \gamma)$  反応によって得られたも

のであり、I'はIPによって得られたものである。



図より明らかのように、IPの結果と $(n, \gamma)$ 反応による結果とは大体において同じような傾向を示している。しかしアコ錯塩の場合はIPの際には例外的にかなり大きな値を示している。またIPの場合には配位圏内に入る放射性臭素の割合は、同一種類のターゲット錯塩については、 $(n, \gamma)$ 反応の場合よりも一般に低い値を示している。

核異性体転移に伴って放出される $\gamma$ 線のエネルギーは48, 36 keVで、この際の反跳エネルギーは約0.02 eVにすぎない。この値は化学結合のエネルギーに比してかなり小さいので、上記のような現象は反跳に伴う力学的な衝突の効果( $(n, \gamma)$ 反応の場合に考えられる)とは考えられない。 $^{80m}\text{Br}$ のIPの場合には内部転換電子やオーージェ電子が放出されて平均4.7の正電荷を帯びることが知られている。従って、上記のようなIPに伴うホット原子反応は、むしろ電子的に高く励起された状態が関与する反応として考えるべきであらう。

現在、ジアシドビスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩についても同様な実験を行なっている。

- 文献 1) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, Chem. Effects Nucl. Transform., Proc. Symp., Prague, 1960, I, 541  
 2) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 63 (1962)

東大理 齊藤信房・安川民男 佐野博敏

## I. 目的

コバルト錯塩に熱中性子をあてて生成する $^{60}\text{Co}$ は約400 eVの反跳エネルギーをえて化学結合を切り結晶内にとびだすが、適当な条件の下では再結合してもとの錯イオンを作る。本報告ではヘキサアンミン錯塩での実験結果を中心にこの再結合過程での問題点を検討したい。

## II. 実験

室温で中性子照射した試料について各種条件での再結合の速さを溶媒抽出法またはイオン交換法によって求めた。

## III. 結果と検討

今までに反跳されたコバルト原子の変位距離は数原子間距離の程度<sup>1)</sup>と考えられ、またその周囲の結晶の配列が完全に無秩序となっていることが示されている。<sup>2)</sup>したがって $^{60}\text{Co}$ の再結合にはi)アンモニア分子が拡散により、 $^{60}\text{Co}$ の周囲に配位するかii) $^{60}\text{Co}$ がもとの空位に拡散してもどるかの過程が必要である。また反跳された $^{60}\text{Co}$ 原子は変位した後は+2または+3価のイオンとなっていると想像される。<sup>3)</sup>したがってこれが $\text{Co(III)}$ の錯イオンとなるためには電子の授受を含むiii)電子状態の変化が必要である。 $[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$ での $^{60}\text{Co}$ の再結合の際の見掛けの活性化エネルギーは約15kcalであったが、この値は水溶液中での $[\text{Co(en)}_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co(en)}_3]^{3+}$ 間の電子授受反応の活性化エネルギー約15kcal<sup>4)</sup>と同程度であり、また配位子の拡散がより困難と思われる $(\text{Co(en)}_3)\text{Cl}_3$ のほうが $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ よりも $^{60}\text{Co}$ の再結合速度が大きい、これは電子授受の容易さと一致することからこのiii)の過程が律速段階である可能性も考えられる。実験の結果、中性子照射した $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)(\text{NO}_3)_3$ の $^{60}\text{Co}$ の再結合は空気中では140°C以下では極めて遅いが、一気圧のアンモニア気中では78°Cでかなりの速さで進行することが見出された。 $[\text{Co(en)}_3](\text{NO}_3)_3$ でもエチレンジアミンの蒸気中では78°Cにおいて $^{60}\text{Co}$ の再結合が促進されることを知った。また一方、 $^{60}\text{Co}$ をトレーサーとして含むコバルトから合成した $(^*\text{Co}(\text{NH}_3)_6)(\text{NO}_3)_3$ に $10^8$ radの電子線照射を低温で行い、その約10%を分解させたものの78°Cでの再結合速度は塩化物の方がはるかに大きいことが示された。

以上の結果からこれらの錯塩での $^{60}\text{Co}$ の再結合の律速段階はi)の配位子の拡散過程にあると考えられる。また $10^7$ radの電子線照射によっても再結合が促進されたことから配位子は単にdisorder zoneの内部だけでなく結晶内部全域をrandomに動き $^{60}\text{Co}$ と結合すると思われる。

る。

- 1) J. B. Gibson et al, Phys. Rev., 120, 1229 (1960)
- 2) 齊藤、安川、佐野、第12回 錯塩化学討論会講演 (1962)
- 3) G. K. Wertheim, J. Chem. Phys. 37, 687 (1962)

東大 理化 斎藤 信房 富田 功 ○菅野 等

銅フラロシアエンを中性子にて照射し、Sjilard-Chalmers 反応を行った際の反跳効果については、すでに多数報告されているが、 $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$  反応の場合についてはまだ報告されていない。この実験では、14.1 Mev の中性子流で銅フラロシアエンの照射を行い、結晶形や照射温度の相違がレテンション(retention)に及ぼす影響について検討した。

ターゲットに用いた銅フラロシアエンはフラクロニトリルと銅粉より合成したが、一部の実験では市販品も使用した。その精製は濃硫酸に溶かして多量の水で希釈し、再沈させる方法をとった。このようにして得られる銅フラロシアエンの結晶形は $\alpha$ 形(metastable form)である。 $\beta$ 形(stable form)は $\alpha$ 形をトルエン中で転移させて得られた。生成物の確認は、元素分析、放射化により生成する核種の半減期測定などにより、また結晶形の確認は赤外線スペクトル、X線スペクトル、及び示差熱分析でおこなった。

照射は $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$  反応で14.1 Mev の中性子流( $\sim 10^{10}$  n/sec)を出す中性子発生装置を使用し、試料約400mgと15分間照射して、ただちに20ml の濃硫酸に溶かし、一部をとって放射能を測定した。残りを冷水で希釈して銅フラロシアエンを沈殿させ、母液と分離して放射能を測定してレテンションを求めた。低温照射は試料を液体窒素中に入れて行なった。実験結果の平均値及び標準偏差を下表に示す。カッコ内は実験回数である。放射能の測定はすべてウエルタイプシンチレーションカウンターで半減期(9.8 min.)の4~5倍にわたって行なった。

結晶形	照射温度	レテンション(%)
$\alpha$ 形	room temp.	13.1 $\pm$ 1.7 (6)
$\alpha$ 形	liq. N <sub>2</sub> temp.	14.5 $\pm$ 1.3 (2)
$\beta$ 形	room temp.	25.5 $\pm$ 1.1 (4)
$\beta$ 形	liq. N <sub>2</sub> temp.	24.3 $\pm$ 2.8 (5)

表中 $\alpha$ 形を用い、液体窒素中で行なった実験はなお少し検討の余地があるが、照射温度のレテンションに及ぼす影響は小さいと思われる。結晶形の相違がレテンションに大きく影響することはこの結果より明らかである。なお、 $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$  反応の場合と比較するため $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$  反応の場合についても実験を行い、濃硫酸に溶かす方法と昇華による分離法でレテンションを求めた。その結果についても報告する。



\*原 研  
\*\*京大・理・化学

柴田長夫\*    藤永太一郎\*\*  
吉原賢二\*    寒竹嘉彦\*\*

## 〔目的〕

核変換の化学的効果については近年数多くの研究がなされ、まとまった成果があげられつつある。とくに原子炉の熱中性子を利用する ( $n, \gamma$ ) 反応の結果生じるホット・アトムについての研究が詳細におこなわれているが、LINACなどの $\gamma$ 線を利用する核反応の結果生じるホット・アトムについては比較的研究例が少ない。またコバルト錯塩のホット・アトム化学については多数の研究者によりまとまった研究がおこなわれているが、ニッケル錯塩については二、三の簡単なデータを除いては、まったく研究がおこなわれていない。こうゆう見地から演者らはLINACの $\gamma$ 線により  $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ 、および同時に  $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$  の反応をおこないうることに着目して、ニッケル錯塩について核変換の化学的効果の研究をはじめた。これは  $^{57}\text{Ni}$  反跳原子の挙動をしらべる点に興味があるばかりでなく、 $^{57}\text{Co}$  反跳原子のニッケル錯塩中での挙動が問題になり、従来よく研究されてきた、コバルト錯塩中でのコバルト反跳原子の挙動と比較出来る点で非常に重要である。本報においては potassium tetracyanonickelate  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  をLINACの $\gamma$ 線により照射して生成する  $^{57}\text{Ni}$  および  $^{57}\text{Co}$  の化学形分布およびアニリング効果などについてしらべた。

## 〔方法〕

実験に使用した potassium tetracyanonickelate は文献により合成し、再結晶して精製したものである。(中性では  $\text{Ni}^{2+}$  と  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  との交換反応はほとんど起らないことが確かめられている。)

$\gamma$ 線源としては日本原子力研究所のLINACからの制動放射線を用いた。 $\gamma$ 線の最大エネルギーは2.0 MeVで照射条件はできるだけ一定になるようにつとめた。照射する試料は約1gをポリエチレンのカプセルにつめ発泡スチロールにより断熱した容器中でドライアイス・エタノールで冷却し5~60分 $\gamma$ 線照射を行なった。Niを $\gamma$ 線で照射して得られる核種は  $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$  (半減期36時間),  $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$  (半減期270日) でそのほかに  $^{64}\text{Ni}(\gamma, n)^{63}\text{Ni}$  (半減期80年),  $^{60}\text{Ni}(\gamma, n)^{59}\text{Ni}$  (半減期  $8 \times 10^4$  年), あるいは  $^{61}\text{Ni}(\gamma, p)^{60}\text{Co}$  (半減期5.3年),  $^{62}\text{Ni}(\gamma, p)^{61}\text{Co}$  (半減期1.6時間) 等が生成することが考えられるが、照射試料の $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより  $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ , 及び  $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$  反応のみが問題になることが確かめられた。又 $\gamma$ 線によるC, N等にもとづく反応も問題にならないことが判明した。なお $\gamma$ 線の測定には Baird-Atomic 社製20チャンネル $\gamma$ 線スペクトロメーターを用いた。

核変換によつて生ずる化学種の分離についてはロ紙電気泳動法, イオン交換法を用い

て検討した。口紙電気泳動法による  $^{57}\text{Ni}$  の化学形の分離には、 $0.01\text{ N}$  - ammonium acetate (pH 6~7) を電解液として用いるのが最も適当であつた。 $50 \times 2\text{ cm}$  の口紙 (T O Y O, No 53), 電圧  $1500\text{ V}$ , 電流  $2 \sim 5\text{ mA}$ , 泳動時間  $30 \sim 60$  分の条件で泳動をおこなつた。

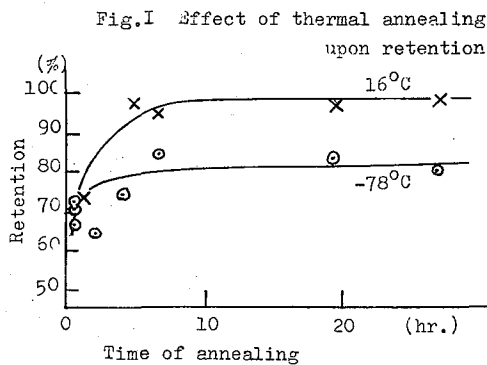
イオン交換法では陰イオン交換樹脂 Diaion SA 100 (100~200メッシュ) カラム ( $1\text{ cm } \phi \times 10\text{ cm}$ ) を用いた。陰イオン・フラクションに対して溶離液は水,  $0.25\text{ N}$  -  $\text{KNO}_3$ ,  $0.5\text{ N}$  -  $\text{KNO}_3$ ,  $1\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$ ,  $7.5\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$ ,  $10\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$  の順に流した。

〔結果〕

(1)  $^{57}\text{Ni}$  の化学形分布:  $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$  反応により生成した  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  中の  $^{57}\text{Ni}$  の化学形を口紙電気泳動法により検討した。 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  のピークが認められるほか, 原点のピークおよび原点と  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  のピークの間ピークが認められる。これらは  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  あるいは  $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{H}_2\text{O}]^-$  のごとき化学種であると考えられるがなお検討中である。

(2)  $^{57}\text{Ni}$  のアニーリング:  $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$  反応により生成した  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  中の  $^{57}\text{Ni}$  のリテンションについて熱によるアニーリングを調べた結果を Fig. 1 に示す。これは従来知られている反跳原子のアニーリングと比べてずっと低温でも進行する点で興味深い事実である。ドライアイス温度でさえもアニーリングの進行が認められた。

(3)  $^{57}\text{Co}$  反跳原子の化学形分布:  $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Co}$  反応あるいは  $^{58}\text{Ni}(\gamma, p)^{57}\text{Ni} \xrightarrow{\beta^+} ^{57}\text{Co}$  の過程により  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  中に生じた  $^{57}\text{Co}$  の化学形分布をイオン交換法により検討



した。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  が  $0.5\text{ N}$  -  $\text{KNO}_3$  で溶離されたのち,  $5\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$  溶離フラクションに  $^{57}\text{Co}$  の主なピークがあり, また小部分の  $^{57}\text{Co}$  は  $10\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$  溶離フラクションにあらわれることが確認された。 $5\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$  溶離フラクションは  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  あるいは  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  のごとき化学種と考えられる。 $10\text{ N}$  -  $\text{HNO}_3$  溶離フラクションは  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  と考えられる。樹脂を通過する  $^{57}\text{Co}^{2+}$  は非常にわずかのパーセンテージを占めるにすぎない。

## 〔目的〕

固体のホットアトム化学においてターゲットの結晶形が結果に及ぼす影響についてはごくわずしか研究されていない。Cookはフタロシアニン銅についてα型とβ型の結晶のリテンション値(以下Rと略す)が著しく異なることを最初に見出した。しかし彼の報告では照射条件やannealingの効果については研究されておらず、分離法もannealingの研究には適切なものではなかつた。結晶形が反跳原子の再結合の過程にどのような影響を及ぼすかは非常に重要なことと思われるので、今回の報告では前回(日本化学会第16年会)に引き続き(n, γ)反応および(γ, n)反応についてα型およびβ型のフタロシアニン銅のホットアトム効果について研究した。とくに照射中のannealingおよび照射後の熱によるannealingについて反跳原子の再結合の過程を調べることを目的とした。

## 〔方法〕

α型およびβ型のフタロシアニン銅をターゲットとして、原子炉による熱中性子を照射して<sup>65</sup>Cu(n, γ)<sup>64</sup>Cu反応を起させるか、または線型加速器による20 MeV. のγ線を照射して<sup>65</sup>Cu(γ, n)<sup>64</sup>Cu反応を起させて生成する<sup>64</sup>Cuに着目する。

照射条件の結果に対する影響がβ型において特に大きいので、thermal annealingの実験では照射条件および分離法を一定にすることに留意した。すなわち照射温度は全てドライアイス温度(-78°C)で行ない、照射時間は5分間、分離法は0°Cの硫酸に溶解し銅担体を含む氷の中へ溶液を注ぎ込み沈澱を作る。これをろ過して沈澱の全部及びろ液の一部または濃縮して全部をとり、積分型シンチレーションカウンターで<sup>64</sup>Cuの放射能を測りRを算出する。Annealingの温度は; 0°C(氷水), 40°C(恒温槽), 87.2°C(トリクロロエチレン浴), 139.1°C(キシレン浴), 197.85°C(エチレングリコール浴), 300°C(電気炉)等についてそれぞれ24時間前後annealを行つた。

## 〔結果〕

## (1) 照射中のannealing

Thermal annealingの時間0の時のRの値(R<sub>0</sub>)はTable 1に示すようにドライアイス温度照射では、(n, γ)反応および(γ, n)反応のいずれもα型については6%, β型については23.5%となり核反応の差すなわち反跳エネルギーの差によるR<sub>0</sub>への影響は認められない。またα型

Table 1. Initial retention value

Reaction	Irradiation temperature	R <sub>0</sub> (%)	
		α-form	β-form
(n, γ)	Reactor temp.	6.2 ± 0.2	39.6 ± 0.6
(n, γ)	Dry ice temp.	6.1 ± 0.1	23.5 ± 0.7
(γ, n)	Room temp.	6.6 ± 0.1	64.8 ± 0.4
(γ, n)	Dry ice temp.	6.2 ± 0.1	23.6 ± 0.6

では (n,  $\gamma$ ) 反応および ( $\gamma$ , n) 反応のいずれにおいてもドライアイス温度での照射と、それより高い温度で照射した場合とでは  $R_0$  はほとんど変わらず 6 割程度である。ところが  $\beta$  型では照射中の温度が  $R_0$  に大きな影響を及ぼすことがわかる。すなわち  $\beta$  型は温度の条件に対して鋭敏である。

Annealing の実験においては annealing 温度を指定するほかに照射条件 (特に温度) を指定することが不可欠になる。

(2) Post thermal annealing

$\alpha$  型および  $\beta$  型のフタロシアニン銅について (n,  $\gamma$ ) 反応および ( $\gamma$ , n) 反応後の thermal annealing をそれぞれの場合について行なった結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

これらの Isothermal annealing curve から定性的にいえることは；(i)  $\beta$  型における annealing の進行状態は  $\alpha$  型におけるそれよりも一般に早い。これは (n,  $\gamma$ ) 反応についても ( $\gamma$ , n) 反応についてもあてはまる。(ii)  $\beta$  型における annealing は  $\alpha$  型よりも、みかけ上一定の値 ( $R_\infty$  とする) に早く到達する傾向がある。(iii) (n,  $\gamma$ ) 反応と ( $\gamma$ , n) 反応によつて生成した反跳原子の annealing における行動は傾向としては大体類似している。(iv)  $R$  の増加量  $R_\infty - R_0$  についてみると、温度範囲が  $0^\circ \sim 200^\circ\text{C}$  の間では増加は非常にゆるいが、 $250^\circ\text{C}$  を越えると増加率が急激に増大する。

(3) Annealing kinetics

annealing のメカニズムについてはいくつかの過程が推定されるが、これらについては実験データと照合しながら検討中である。

Fig. 1. Isothermal annealing curves of recoil  $^{64}\text{Cu}$ -atoms produced by  $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$  reaction in  $\alpha$ - and  $\beta$ -copper phthalocyanine

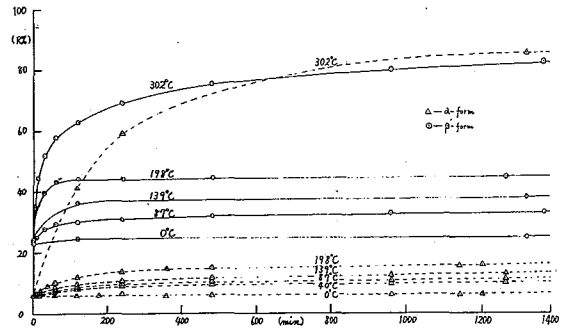
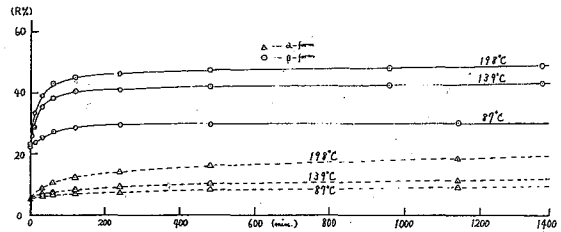


Fig. 2. Isothermal annealing curves of recoil  $^{64}\text{Cu}$ -atoms produced by  $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$  reaction in  $\alpha$ - and  $\beta$ -copper phthalocyanine



附 記

本討論会を開催するにあたり、下記各社より御援助をいただきましたことを深く感謝致します。

(五十音順)

- 神戸工業株式会社
- 東芝放射線株式会社
- 日製産業株式会社
- 日本無線医理学研究所



