

(九大理) ○中村 照正 大橋 茂

〔緒言〕 固体のオルトリン酸アルカリ塩を原子炉内にて中性子照射すると  $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$  反応にともない各種の  $^{32}\text{P}$  反跳リンオキソ酸が生成し、そのかなりの部分は二量体以上の重合体を形成している。 $^{32}\text{P}$  反跳原子がこれら重合体の分子内での位置に存在しているかを知ることは固体リン酸塩中での  $^{32}\text{P}$  反跳原子の化学的挙動を知るうえで重要な手がかりとなる。我々は以前にオルトリン酸カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) について反跳三リン酸および四リン酸の大きな生成率と  $^{32}\text{P}$  反跳原子のそれら生成物中での分子内分布との関連について説明してきたが今回  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  型の一連のオルトリン酸アルカリ塩における金属イオンの種類の違いにも与える反跳ポリリン酸の生成率と  $^{32}\text{P}$  反跳原子の分子内分布との関連について検討した。

〔実験〕 (1) オルトリン酸塩 ( $\text{MH}_2\text{PO}_4$ , M: H, Na, K, Rb, Cs) 約 20~30 mg & KUR Pn-3 (5 MW) においてドライアイス温度で6分間3回照射。(2) 照射試料をキャリアーとして各種のリンオキソ酸を含む水に溶解した後陰イオン交換クロマトグラフィーにより各反跳リンオキソ酸を分離。(3)  $^{32}\text{P}$  放射能を測定し溶解曲線を作成した後三リン酸、四リン酸および五リン酸の部分をそれぞれを集めて減圧濃縮。(4) ゲルクロマトグラフィーにより共存する NaCl を分離除去した後リン酸塩を含む溶出液を再び減圧濃縮。(5) 各ポリリン酸について適当な温度、時間の条件下で部分的な加水分解。(6) 加水分解生成物を再び陰イオン交換クロマトグラフィーによって分離した後、放射能測定を並びに比色定量によって各加水分解生成物について比放射能を決定。(7) 比放射能の値をもとに各反跳ポリリン酸における  $^{32}\text{P}$  反跳原子の分子内分布を計算。

〔結果と考察〕 我々は第18回放射化学討論会<sup>2)</sup>において固体オルトリン酸およびそのモノアルカリ金属塩における各種の  $^{32}\text{P}$  反跳生成物の分布がアルカリ金属の種類に大きく依存することを報告し、また  $\text{H}_3\text{PO}_4$  および  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  における反跳三リン酸および四リン酸中の  $^{32}\text{P}$  原子の分子内分布に関する実験結果からこれらの生成機構を反跳原子によるものとされる結晶格子の乱れの大さきの差異によるものとして説明してきた。

さて今回の実験において得られた反跳ポリリン酸中の  $^{32}\text{P}$  原子の分子内分布の結果を表に示す。

反跳ポリリン酸 照射試料	三リン酸			四リン酸				五リン酸				
	P-O-P-O-P		%	P-O-P-O-P-O-P				P-O-P-O-P-O-P-O-P				%
$\text{H}_3\text{PO}_4$	16	68	16	9	41	41	9					
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	49	2	49	13	37	37	13					
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	25	50	25	13	37	37	13	2	12	72	12	2
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	27	46	27	10	40	40	10					
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$	30	40	30	8	42	42	8	7	20	46	20	7

ながあらてるまぎ・おおはししげる

この実験結果に見られる特徴は次のようである; 1) 反跳三リン酸中の<sup>32</sup>P原子の分子内分布は { H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> } と { KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> } との間で大きく異なる分布の傾向を示す。 2) 反跳四リン酸においては H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ~ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> に関してアルカリ金属の種類の違いによる差異は非常に小さく約 80% の反跳四リン酸は内部のリン原子の位置に<sup>32</sup>Pが存在していることがわかる。 3) 反跳五リン酸については得られた KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の結果から見る限り反跳四リン酸に類似した<sup>32</sup>P原子の分布を示している。 一方アルカリオルトリン酸 (MH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) における反跳三リン酸および四リン酸の生成率は右表のよう値を示す。

この表から H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> においては三リン酸と四リン酸との間で生成率に大きな相異があるのに対して KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> および CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> において三リン酸と四リン酸の生成率には前記の試料におけるような顕著な相異は存在しない。 この関係は<sup>32</sup>P反跳原子の分子内分布に見られた特徴と同じであり、以下のよう<sup>32</sup>P反跳原子がオルトリン酸塩の固体内で<sup>32</sup>P原子の化学反応の様相が推察される。 すなわち H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> においては "center label" が、また NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> においては "end label" が支配的であり両者は全く対照的な<sup>32</sup>Pの分布を示すが共に結晶の乱れや小さい状態の中で<sup>32</sup>P原子が PO<sub>4</sub> unit に接近して P-O-P 結合を形成するものと考えられる。 他方 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ~ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> における反跳三リン酸および H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ~ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> における反跳四リン酸の生成は結晶の乱れや大きい状態の中で反応が進行したと考えられる。 五リン酸についてはデータが不足しているため不確かだが四リン酸の場合と同様である。

	三リン酸	四リン酸
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	14.4%	2.8%
LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	43.4	12.5
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	29.4	6.7
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	24.5	22.4
RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	23.5	23.4
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	28.6	17.7

(反跳三リン酸について見ると)

- 1) 第16回放射化学討論会予稿集 p. 72
- 2) 第18回放射化学討論会予稿集 p. 144

Hofmann型包接化合物における反跳 $^{82}\text{Br}$ 原子の化学的挙動  
 (熊大工・熊高大\*) ○岸川俊明 遠山晋一 小川頼之  
 占部則明 四宮知郎\*

1. 包接化合物は、原子または分子が結合してできた3次元構造 (host格子構造) の内部に適当な大きさの空孔があり、その中にほかの原子または分子 (guest分子) が一定の組成では入り込んで特定の結晶構造をつくっている物質である。<sup>1)</sup> この包接化合物内での guest分子と host構造との間の相互作用は物理的吸着に近く、guest分子はかなり自由に分子空間内で再配向運動をしている。すなわち guest分子は気体分子のように挙動しているといえる。

本研究においては、guest分子として、従来研究対象としてきたブ"ロモベンゼンおよびジ"ブ"ロモベンゼンを取りあげた。host格子構造には、ジチオシアナトテトラキス4-メチルピリジンニッケル(II)を用いた。ブ"ロモベンゼン類において $^{81}\text{Br}(n, \gamma + 1T) - ^{82}\text{Br}$ 過程により生成した反跳 $^{82}\text{Br}$ 原子の化学的挙動におよぼす包接格子の影響を検討した。

## 2. 実験

2.1. 試料調製. (1) host錯体  $[\text{Ni}(4\text{-Mepy})_4(\text{SCN})_2]$ ,  $\text{Mepy} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  は、塩化ニッケル(II)およびチオシアニ化カリウムを含む水溶液に4-メチルピリジンを加えることにより生成した淡青色沈殿を風乾することにより得られた。(2) 包接化合物ブ"ロモベンゼンおよびジ"ブ"ロモベンゼンのo-, m-およびp-異性体を guest分子とする包接化合物は、guest分子のメタノール(4-Mepy飽和)溶液に(1)のhost錯体を懸濁することにより容易に得られた。

2.2. 中性子照射. 試料は、TRIGA MARK II (立教大原研) のFリング孔 ( $\Phi_{th} = 1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) およびKURの気送管 ( $\Phi_{th} = 2.34 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) を使用し、ドライアイス温度でそれぞれ10分間および2分間照射した。





2.3. 化学処理および放射能測定. 中性子照射後 $^{82m}\text{Br}(1T) - ^{82}\text{Br}$ 過程が完了するまで、試料はドライアイス温度のまま暗所に保存された。試料中の生成物の分析はA~Dの操作のいずれかによった。A) 試料を塩酸(1:1) + 亜硫酸ナトリウム水溶液およびベンゼンの二層混合物に加え、反跳有様生成物を有機層に抽出したため、有機層の一部を分取がスクロマトグラフ法により分離した。B) 試料を1,2-ジ"ブ"ロモエチレン(DBE)に溶解または懸濁させたのち、Aの操作を行った。C) 試料を直接、あるいはメタノールに溶解したのち、包接クロマトグラフ法<sup>2)</sup>により分離した。D) 試料をAの前段の抽出操作を後払い、その有機層についてCの方法により分離した。 $^{82}\text{Br}$ 放射能の測定にはGe(Li)検出器つき高分析器を使用した。

## 3. 結果

照射したブ"ロモベンゼン類( $\text{PhBr}_n$ ,  $n=1, 2$ ) およびそれらを guest分子とする包接化合物における $^{82}\text{Br}$ 反跳生成物分布を Table 1.1~4 に示す。

きしかわとしあき・とおやましんいち・おがわよりゆき・うらべのりあけ・  
 しのみやちろう

Table 1.

	Sample	Yield (%)	Inorg. DBE species	*Br	*Br	*Br	*Br	High bp species
								
1	PhBr.clathrate (solid)	87.1	0.9	1.5	0.7	0.6	0.7	8.6
	o-PhBr <sub>2</sub> .clathrate (solid)	75.3	0.9	<u>0.9</u>	<u>0.7</u>	0.4	0.4	20.9
	m-PhBr <sub>2</sub> .clathrate (solid)	80.0	6.5	1.0	0.9	0.8	0.7	8.8
	p-PhBr <sub>2</sub> .clathrate (solid)	81.5	3.0	1.5	0.4	<u>0.3</u>	<u>0.5</u>	12.4
2	PhBr (solid)	20.5	0.1	23.5	4.0	3.7	2.5	37.6
	o-PhBr <sub>2</sub> (solid)	21.7	5.9	1.9	<u>16.8</u>	1.1	0.9	51.7
	m-PhBr <sub>2</sub> (solid)	12.9	10.1	3.2	3.4	<u>16.2</u>	1.9	52.2
	p-PhBr <sub>2</sub> (solid)	18.1	6.8	1.2	1.4	2.7	<u>23.1</u>	46.7
3	PhBr.clathrate (solid) Isothermal (90°C) annealing for 40 min.	98.1	0.1	<u>0.3</u>	0.1	0.1	0.2	1.0
4	o-PhBr <sub>2</sub> + DBE(0.1 mf) (liquid) <sup>#</sup>	56.4	10.9	4.2	18.6	2.3	0.8	6.6
	m-PhBr <sub>2</sub> + DBE(0.1 mf) (liquid) <sup>#</sup>	50.5	10.4	3.4	<u>2.6</u>	<u>21.1</u>	2.0	10.0

#) Recoil source: SbBr<sub>3</sub>[<sup>81</sup>Br(n,γ)]

Underline: parent yield.

(1) 包接化合物における生成物分布. 無核生成物収率は, 11 おれの場合も 75~85% であつた. DBE により固定された原子状 <sup>82</sup>Br は 1~7% であつた. 親分子収率は, 11 おれも 0.5~1.5% であり, 親分子以外の Aromatics (0.5~1.5%) とほぼ同程度の収率であつた. 高沸臭生成物収率は 10~20% であつた. (Table 1.1).

(2) guest分子のみの結晶における生成物分布. 純プロモベンゼン類における生成物収率は, 包接化合物における場合と比較すると, 親分子収率および無核生成物収率に顕著な差異がみとめられた. 親分子収率は 15~20% であり, 親分子以外の Aromatics 収率の 5~10 倍であつた. これは包接化合物における収率値の約 20 倍である. 無核生成物収率は, 包接化合物の場合と比較して約 1/5 であり, 高沸臭生成物では約 5 倍であつた. guest分子のみの結晶におけるデータ (Table 1.2) はドライアイス温度下での結果であるが, 液体窒素温度下の場合<sup>3)</sup> と比べると親分子収率は若干高い値を示した.

(3) プロモベンゼン包接化合物における熱アニーリング. ドライアイス温度で照射し, 同温度で (IT) 過程を経た試料について, 90° で 40 分間アニールした. その結果, 11 おれの生成物収率も減少し, これと対応して無核生成物収率の増加がみられた (Table 1.3).

(4) プロモベンゼン溶液における生成物分布. o-および m-プロモベンゼン (DBE 0.1 mf を添加) 溶液における <sup>82m</sup>Br (I.T.) <sup>82</sup>Br 過程による生成物収率を Table 1.4 に示す. <sup>82m</sup>Br 反跳源には中性子照射した臭化アンチモン (III) を用いた. 無核収率はどちらも 50~60%, DBE 収率は約 10% であり, 親分子収率は約 20% であつた. 高沸臭生成物収率は 5~10% であつた.

以上の結果をもとにして, <sup>82</sup>Br 反跳原子の化学的挙動におよぼす包接格子構造の影響について考察する.

参考文献

- 1) H.M. Powell, M. Guter, Nature, 164, 240 (1949).
- 2) S. Siekierski, J. Narbutt, Proc. Anal. Chem. Conf. Vol. 2. Budapest (1966) p. 42.
- 3) K.E. Siekierska, M. Milman, J. Fenger, Radiochem. Radioanal. Lett., 5, 251 (1970).

1 讀者らはこれまで( $n, \gamma$ )反応を用いて、いくつかのフタロシアニン化合物の混晶系における反跳原子の化学的挙動について検討し、種々の知見を得てきた。しかし( $n, \gamma$ )反応だけで反跳機構の解明を行うには限界があるので、他の核反応や核変換もあわせて検討する必要がある。そこで今回は、( $\gamma, n$ )反応を用いてコバルトフタロシアニン( $CoPc$ )と銅フタロシアニン( $CuPc$ )の $\alpha$ 形・ $\beta$ 形混晶における $^{58}Co$ と $^{64}Cu$ 反跳原子の初期リテンションについて検討し、( $n, \gamma$ )反応で生じた $^{60}Co$ と $^{64}Cu$ 反跳原子の初期リテンションとの比較を試みた。

2  $CoPc-CuPc$ の混晶は( $n, \gamma$ )反応に用いたもの<sup>1)</sup>と同じものをそのまま使用した。( $\gamma, n$ )反応には東北大学核理研のリニアックを用いた。電子の加速エネルギーは45 MeVで、白金コンバーターにより $\gamma$ 線にかえ、未転換電子はスウィープマグネットにより除いた。照射はドライアイス温度で246 m行った。平均電流は $\alpha$ 形混晶の場合約100  $\mu A$ 、 $\beta$ 形混晶では約220  $\mu A$ で、パルス幅は3  $\mu s$ 、繰返しは300 ppsであった。照射した試料は硫酸コバルトと硫酸銅を担体として含む水冷濃硫酸に溶解後、氷水に注ぎ、析出した沈殿を分別する。沈殿と母液の放射能測定には、33 cc、68 ccの $Ge(Li)$ 半導体検出器または $NaI(Tl)$ 検出器とマルチチャンネル波高分析器を用いた。なお以前の( $n, \gamma$ )反応では原研のJRR-2の気流管を用いてドライアイス温度で30 s熱中性子照射を行っている。

3  $\alpha$ 形混晶の( $\gamma, n$ )反応で生じた $^{58}Co$ の初期リテンションは $CuPc$ のモル分率の増加とともに増し、 $^{64}Cu$ の初期リテンションは $CoPc$ のモル分率の増加とともに減少した(図1)。この初期リテンションとモル分率の関係は一次であり、しかも $CuPc$ のモル分率をゼロに外挿すると、 $^{58}Co$ と $^{64}Cu$ の初期リテンションはほぼ一致する。これは( $n, \gamma$ )反応の場合の $^{60}Co$ と $^{64}Cu$ の反跳挙動と同様である<sup>1)</sup>。 $\beta$ 形混晶の( $\gamma, n$ )反応でも、 $^{58}Co$ と $^{64}Cu$ の初期リテンションはいずれも $CuPc$ のモル分率が増すにつれて増加する(図2)。 $\beta$ 形混晶でも、 $CuPc$ のモル分率をゼロに外挿すると、 $^{58}Co$ と $^{64}Cu$ の初期リテンションはほぼ一致する。また結晶形にかかわらず、混晶中では $^{58}Co$ の方が $^{64}Cu$ よりも高い初期リテンションを示した。これも( $n, \gamma$ )反応の場合と同様の傾向である。

$\alpha$ 形混晶で( $\gamma, n$ )反応によって生じた $^{58}Co$ の初期リテンションは( $n, \gamma$ )反応で生じた $^{60}Co$ の初期リテンションよりも低く、しかもこれらの直線は平行であった(図3)。また $\alpha$ 形混晶において( $\gamma, n$ )反応で生じた $^{64}Cu$ の初期リテンションも、( $n, \gamma$ )反応の場合の $^{64}Cu$ の初期リテンションよりも低く、しかも両者は平行であった。 $\beta$ 形混晶においても $^{58}Co$ の初期リテンションは $^{60}Co$ の値よりも低いが、 $CuPc$ のモル分率が増すにつれてその差が小さくなる(図4)。また $^{64}Cu$ の場合には、 $\beta$ 形混晶の $CuPc$ のモル分率が小さいうちは( $\gamma, n$ )反応の初期リテンションの方が低いが、モル分率が増すにつれて( $\gamma, n$ )反応の初期リテンションは( $n, \gamma$ )反応の値よりも高くなる。これは $\beta$ 形混晶の場合、 $\gamma$ 線照

くじらいおさむ・いけだながお・しょうじつとし

射中に熱アニーリングが起こるためと思われる。

これらの結果を電子モデル、結晶構造モデル、化学的性質の相違、反跳エネルギーの差などによって議論する。

\* 現在 金属材料技術研究所

1 O. Kujirai, N. Ikeda, Radiochem. Radioanal. Letters, 15, 67 (1973)

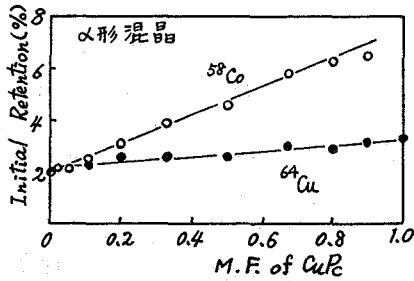


図1 ( $\gamma, n$ ) 反応の場合の  $^{58}\text{Co}$  と  $^{64}\text{Cu}$  の初期リテンション ( $\alpha$  形)

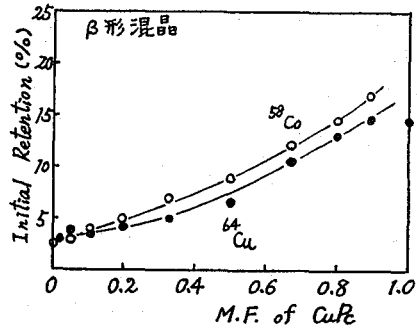


図2 ( $\gamma, n$ ) 反応の場合の  $^{58}\text{Co}$  と  $^{64}\text{Cu}$  の初期リテンション ( $\beta$  形)

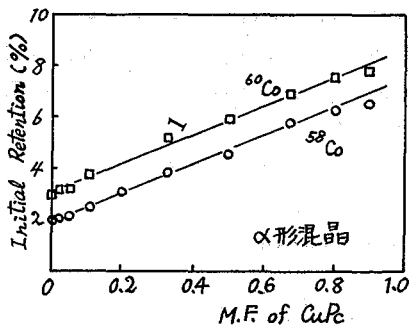


図3 ( $\gamma, n$ ) 反応と ( $n, \gamma$ ) 反応の場合の初期リテンションの比較 ( $\alpha$  形)

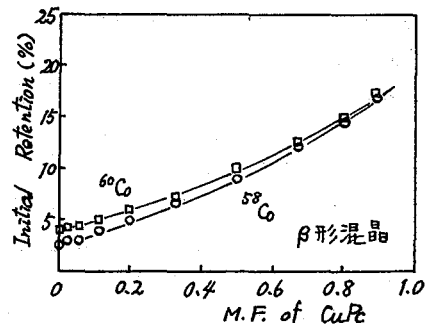


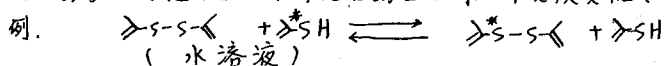
図4 ( $\gamma, n$ ) 反応と ( $n, \gamma$ ) 反応の場合の初期リテンションの比較 ( $\beta$  形)

北里大学 ○新沢和裕 滝幸

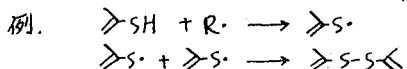
反跳イオン原子のベンゾチアゾールおよび2-メチルベンゾチアゾールのC-H結合 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}$ , 以下C-Hと略す) およびC-C結合 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_3$ , 以下C-Cと略す) への挿入の比をとるために研究を進めてきた。現在迄にいくつかの知見が得られ、これらを要約すると以下の通りである。

反跳イオン原子のC-C結合への挿入は溶媒として水およびベンゼンを用いたときいづれの場合にも濃度による変化はなく、またスカベンジャーの添加による影響も認められなかった。このことからC-C結合への挿入は $^{35}\text{S}$ 反跳原子の熱的自反応では生成せず、反跳エネルギーによる直接挿入であるとした。この結果は熱反応や光化学反応により生成するダイアジカルがC-C結合へ直接挿入しないといわれている事実と矛盾しない。一方、C-H結合への挿入はC-C結合に見い出されたような直接挿入だけでなく他の反応による挿入が認められた。これはスカベンジャーの存在下にも拘らず、氷溶液状態で中性子照射後、これを加熱することによりC-H結合への挿入が増加することからも支持される。またこのような現象はベンゼン溶液としたときは認められなかった。これらの結果からC-HおよびC-C結合へのポット反応による $^{35}\text{S}$ の挿入の比をとると1~1.5となり、C-HおよびC-C結合の違いによる挿入の相違は認められなかった。しかしながら反応生成物更く検討したところジベンゾチアジールジスルフィド ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$ , 以下-S-Sと略す) の生成が認められた。この化合物は酸化反応等によりC-H結合への $^{35}\text{S}$ 挿入生成物である $\text{S}^35\text{H}$ から生成することが知られている。このためにC-H結合とC-C結合への $^{35}\text{S}$ の挿入の比を正確におよめるためには-S-S-の生成機構について検討する必要がある。-S-S-の生成機構については以下の3つの過程が考えられる。

(1) 中性子照射後の試料の分析の際、担体として加之R-S-S-と中性子照射により生成した $\text{S}^35\text{H}$ あるいは他の含イオン化合物との同位体交換反応。

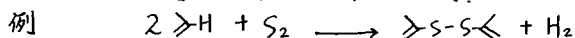


(2) C-H結合へ挿入生成した $\text{S}^35\text{H}$ の放射線分解による生成。



但し上記反応が無担体の $\text{S}^35\text{H}$ の放射線分解過程で生成するか否かは疑問である。

(3) エネルギーの高い $\text{E}^35\text{S}$ からの直接生成。

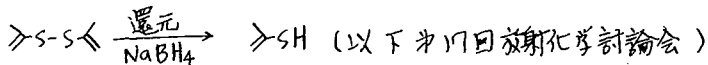


今回は-S-S-の生成が氷溶液の解離に影響されることを懸念して非極性の溶媒としてベンゼン、 $n$ -ヘキサン、極性の溶媒としてメチルアルコールおよび氷溶液での-S-S-の生成について検討を加えた。

にいたわ かずひろ、 たき こう。

[実験] (1) 試料および中性子照射従事通り, (第17回放射化学討論会)

(2) 分析法も従来と大至く変わらぬが, 更に担体として  $\text{S-S-S}$  を加え, 精製を以下の通り行った。



[結果]

表I, ベンゼンおよびn-ヘキサンでの放射化学的収率(%)

EIL比(%)	C-H/scavenger	$\text{S-H}$	$\text{S-S-S}$
0.118	—	0.1±0.0	0.4±0.3
0.354	—	0.2±0.1	0.2
2.212	—	0.3±0.0	0.2±0.0
0.136	25	0.1	0.1
EIL比(n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )			
0.897	—	0.1±0.0	0.1±0.0

表II, エチルアルコールでの放射化学的収率(%)

EIL比	C-H/scavenger	$\text{S-H}$	$\text{S-S-S}$
0.110	—	0.2±0.0	0.0±0.0
〃	180	0.1	0.1
〃	89	0.1	0.1
〃	46	0.2	0.2
2.019		0.2±0.0	0.2±0.1

C-H/scavenger: C-HのEIL / NO(scavenger)のEIL

EIL比: C-H化合物のEIL / solventのEIL

表Iおよび表IIに示したように溶媒の相違によつて濃度によりEIL比0.1~2.2の範囲では $\text{S-H}$ の収率はほとんど変化して居る。この結果については水溶液の場合にスカベンジャーを加えると $\text{S-H}$ の収率が0.2%~0.3%に居ると同様有機溶媒がスカベンジャーの働きを有しているように思われる。すなわち有機溶媒がthermalizeして大部分の $^{35}\text{S}$ と反応するためにC-Hへの挿入がホット反応による挿入だとと思われる。また $\text{S-S-S}$ の生成も表に併記したように $\text{S-H}$ の生成と同様にほとんど変化せず, 有機溶媒を変えて行った結果では $\text{S-S-S}$ の生成機構を論ずることはできない。したがって更に水溶液について検討を行う。



(静大理.放射化研) ○長谷川 昭彦・菅沼 英夫

緒言 前回の討論会において、シュウ酸リチウムを中性子照射したさい生ずる  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  反応の反跳粒子によるシュウ酸への化学的効果(反跳粒子による分解)について調べた。 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  反応の生成核の全運動エネルギーが4.78 MeV に対して  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  反応のそれは2.35 MeV に注目し、今回は原子炉内で  ${}^{10}\text{B}$  の中性子捕獲にともなう反跳  $\alpha$  粒子および反跳  ${}^7\text{Li}$  によるシュウ酸の放射線分解収率を調べた。得られた分解収率と  $\gamma$  線によるそれとを比較し、LET 効果の検討を行なった。また、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  反応による場合と  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  反応のそれぞれの反跳粒子による場合との分解収率に対する比較検討をあわせて行なったので報告する。

実験 照射試料および中性子照射 照射に用いた試料、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  はそれぞれ市販品をそのまま用いた。 ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  反応に用いたものは、無水シュウ酸中にあらかじめホウ酸(全重量として、1~4%)を変化し、添加した系を用いた。また、シュウ酸の水化物についても同様なことを行なった。中性子照射は、KUR の No.3 の圧気輸送管を用いて原子炉温度で行なった。

分解生成物の定量 放射線によるシュウ酸イオンの放射線分解生成物は  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオン、glycollic acid, glyoxalic acid などであるがそれぞれの生成物を定量することなく未分解のシュウ酸イオンの定量を行なった。この定量には、前回と同様銅-ベンジジン法により247~250 nm の吸収波長で光度定量を行なった。赤外線スペクトル法により、base line 法を用いて  $775\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) と  $1665\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}_3^{2-}$ ) からそれぞれの値の比を求めた。得られた定量値からシュウ酸の放射線分解収率と求めた。 ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  反応の反跳粒子のシュウ酸に吸収される線量の算出は  $D(\text{eV} \cdot \text{mole}) = \phi \cdot t \cdot \sigma_{\text{eff}} \cdot \text{NA} \cdot \text{Er} \cdot \text{O} \cdot f \cdot c$  によった。また、原子炉内のおもな放射線、高速中性子および捕獲  $\gamma$  線の吸収線量についても算出した。

結果および考察 (1) 図1に見られるように、シュウ酸に種々の濃度のホウ酸を変化して添加した系におけるそれぞれの分解量と中性子照射時間との関係を示した。 ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  反応の反跳粒子のシュウ酸に対する吸収線量を算出し、図から分解量との関

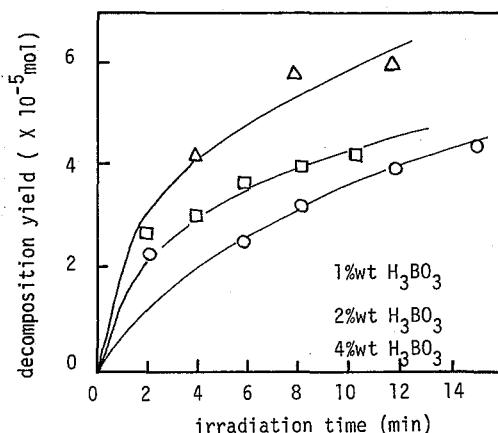


図1 反跳粒子によるシュウ酸の分解

はせがわくにひこ. すがぬまひでお

係からシュウ酸イオンの放射線分解収率は約20を得た。

種々のシュウ酸塩について、反跳粒子および $^{60}\text{Co}$ の $\gamma$ 線のそれぞれの放射線分解収率を表に示す。

シュウ酸とアルカリ金属イオンとの結合エネルギーと放射線分解収率との関連性を検討した。その結果、放射線分解収率の対数とその結合エネルギーの間には極めてよい直線性が得られることがわかった。 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線によるシュウ酸リチウムの放射線分解収率は極めて小さく、分解収率と結合エネルギーとの関係から約0.04と推定され、 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$  反応の反跳粒子によるそれは0.4で約10倍程度LETが大きいと推定される。

また、無水シュウ酸の結晶構造については、 $\alpha$ 型(層状配列)および $\beta$ 型(鎖状配列)の二つの型が存在していることが知られている。これらの結晶構造の相違による放射線分解収率については検討中である。

シュウ酸の水化物にホウ酸を添加した系においては、無水シュウ酸の場合と比較して放射線分解収率は多少大であった。また原子炉内での照射時間の増加とともにシュウ酸の分解量が減少する結果を得た。このことは、結晶水の放射線に対する影響によるものか、または無水シュウ酸と異なる結晶構造の相違などに起因するものと考えられる。

シュウ酸の分解量は多少大であった。また原子炉内での照射時間の増加とともにシュウ酸の分解量が減少する結果を得た。このことは、結晶水の放射線に対する影響によるものか、または無水シュウ酸と異なる結晶構造の相違などに起因するものと考えられる。

(2) 熱アニーリング効果については、シュウ酸-3%wtホウ酸を4分間中性子照射したもつについて行なった。40°, 60°, 80° および100°Cのそれぞれの等温アニーリング曲線について調べた。その結果、温度100°Cの場合を除いていづれの場合も下に凹な曲線が得られた。

アニーリングされたシュウ酸イオンのフラクションを $\phi$ とすると、

$$\phi = \frac{[\text{Ox}]_{\text{initial}} - [\text{Ox}]_{\text{time}}}{[\text{Ox}]_{\text{initial}}}$$

として表わされ、図2に示すようになる。

この結果から熱に対するシュウ酸イオンの分解を試みた。

表 シュウ酸塩の放射線分解収率

Compound	Radiation	Gi(-ox)
$\text{H}_2(\text{COO})_2$	$\gamma$	10.4
	(n, $\alpha$ )	20
$\text{Li}_2(\text{COO})_2$	$\gamma$	0.04
	(n, $\alpha$ )	0.4
$(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$	$\gamma$	2.49
$\text{K}_2(\text{COO})_2$	$\gamma$	0.44

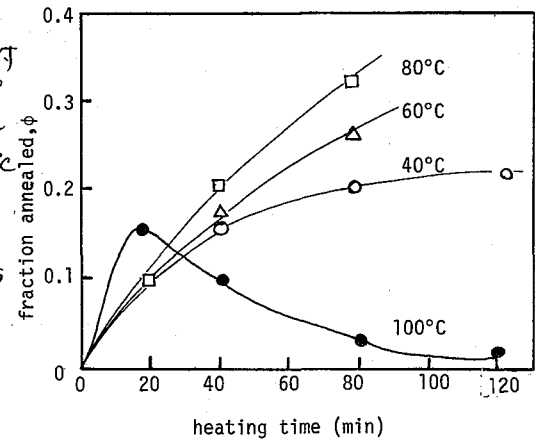
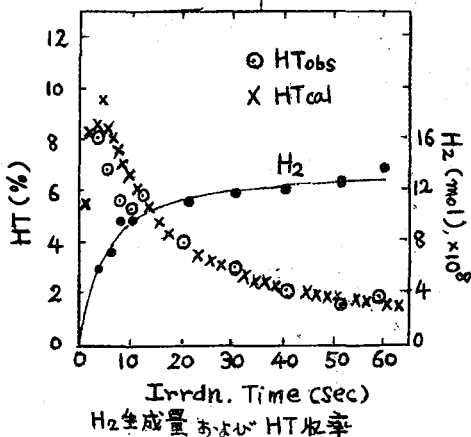


図2. シュウ酸のアニーリング曲線

反跳原子の反応は相の変化により生成物分布に変化を生じる。凝縮相でのこの現象は cage effect によって説明されている。反跳トリチウムでは、原子半径が小さいために、反跳生成物分布の相依存性は少ないと言われている。しかしながら、反跳トリチウム-水系では、反跳生成物 HT が、放射線分解生成物である OH ラジカルに対し、高い反応性を示すために、最終的な生成物分布に変化を生じ、見かけ上の相変化に伴う効果が表れてくる。本実験では、固相(ドライアイス固化)での反跳トリチウムの挙動を調べ、放射線化学的効果の寄与を補正することにより、HT の収率曲線を計算により求め、実測値と比較検討した。その結果、primary 反応に関しては、液相、固相での生成物分布に、変化の少ないことがわかった。

**実験** 0.07M 硝酸リチウム水溶液に酸素を飽和し、1ml を石英アンフルに封入、ドライアイスで固化した。JRR-4 気送管(熱中性子束  $3 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ )で、2秒 ~ 60 秒間照射する。照射後の試料は、そのまま、自然融解させるか、あるいは、ドライアイス中に保存した。気-液分離後、H<sub>2</sub>、HT 量は、ラジオガスクロマトグラフにより、また、水相は、液体シンチレーションカウンターで測定した。HT、HTO の測定効率の補正後、HT のパーセント収率を求めた。

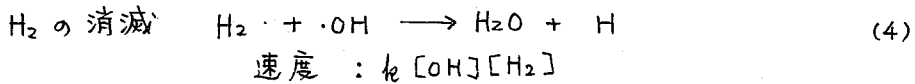
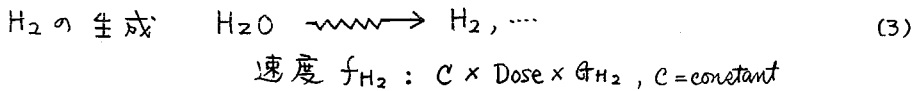
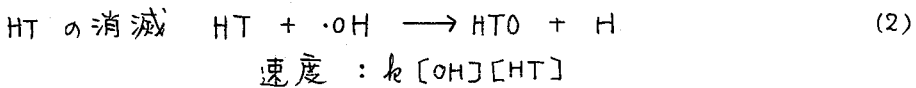
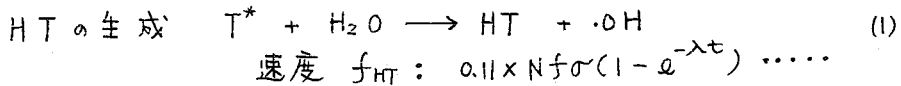
**結果および考察** 60 秒間照射した試料について、照射後の経過時間と HT 収率の変化を調べた。照射後そのまま放置して自然融解させた場合と、分析時点までドライアイス中に保存した時の HT 収率は、それぞれ  $1.75 \pm 0.15\%$  で有意な差は見られない。このことは、照射容器からの、post-irradiation の影響は少ないことを示している。



図は、照射後ドライアイス中に保存し、約50時間経てから分析した H<sub>2</sub> 生成量 HT 収率を照射時間に対してプロットしたものである。なおこの図では、生成トリチウム量は、照射時間に比例するとして、補正した照射時間を用いた。図より HT 収率は、照射時間とともに、急激に減少し、時間ゼロの外とう値は 10 ~ 11% となる。一方、水の放射線分解により生成する H<sub>2</sub> は、0 ~ 10 秒までは、急激に増加し、60 秒では、ほぼ平衡値  $1.3 \times 10^7 \text{ mol}$  となる。

たちかわえんぞう・あらとのやすゆき

HTの primary な収率は、図の照射時間ゼロへの外挿値 および、液相からのデータより 11% とすると、HT, H<sub>2</sub> の生成、消滅の主な経路としては、守値、および、反応種の濃度から考えて、次のようになる。



ここで (2) と (4) の反応の同位体効果は無視できるとして、速度定数を  $k$  とおいた。

$$\frac{dHT}{dt} = (1) - (2) = f_{HT} - k [OH][HT] \quad (5)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = (3) - (4) = f_{H_2} - k [OH][H_2] \quad (6)$$

平衡時には、(5) = 0 とおいて  $k [OH] = f_{HT} / [HT]_{eq}$  とする。  $f_{HT}$  は実験値より  $676 \text{ dpm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ,  $[HT]_{eq}$  は  $5700 \text{ dpm}$  であるから  $k [OH] = 0.119 \text{ sec}^{-1}$  とする。同様に、(6) = 0 より  $f_{H_2} = k [OH][H_2]_{eq}$ , ここで  $k [OH] = 0.119 \text{ sec}^{-1}$ , 図より  $[H_2]_{eq} = 1.37 \times 10^{-7} \text{ mol}$  を代入すると  $f_{H_2} = 1.55 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1}$  とする。

(5) 式の一般解は、 $HT = e^{-\int k [OH] dt} \left\{ \int f_{HT} \cdot e^{\int k [OH] dt} dt + C \right\}$  (7)

(6) 式より  $k [OH]$  と照射時間の関係を求め、図上積分により  $\int k [OH] dt$  を算出、(7) 式から HT を計算した。さらに HT 収率に換算した値が図の HT<sub>cal</sub> であり、この値は、15秒以上では実測値と良く一致する。15秒より短時間での値は、実測値から若干ずれている。これは、上記の計算のもとにする H<sub>2</sub> 生成曲線(図)の変化率の大きいところであるため、グラフ上の読み方の不正確さに基づくためであろう。

いかにせよ、図に示された HT 収率の減少は、炉内放射線による水の分解生成物である OH ラジカルとの反応による二次的効果に因るもので、一次的には、液相と同様な生成物分布であると結論される。

1). 立川, 荒殿. 第18回放射化学討論会(仙台), 講演要旨集 P 1974.

J. Inorg. Nucl. Chem., in press.

(都立大・理) 佐野博敏

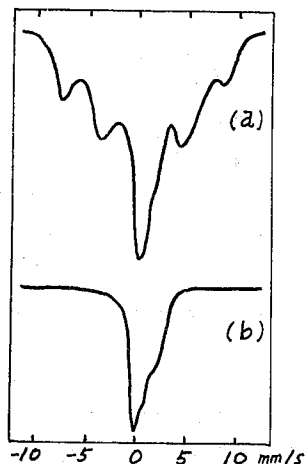
1  $^{57}\text{Co}$  から EC 壊変で生成する  $^{57}\text{Fe}$  の存在状態は、発光メスbauer-分光学的研究による多くの報告がある。従来、われわれはこの EC 壊変にもない中心金属原子の少ない  $\sim 1\text{nm}$  の範囲の化学種が壊変原子の化学的状態を定める過程に関与していることを報告してきた<sup>1)</sup>。今回は、さらにこの中心金属原子の近傍の状態について考察をすすめるために研究を行った。

2 反磁性コバルト錯体中にドーパした  $^{57}\text{Co}$  から常磁性の  $^{57}\text{Fe}$  化学種が生成すれば、これら  $^{57}\text{Fe}$  化学種間の平均の距離は大きく、したがってそれらの間のスピン-スピン相互作用は小さい。この場合にはメスbauer-スペクトル上に磁気分裂を示すことが期待される。しかしながら、何らかの常磁性化学種が  $^{57}\text{Fe}$  の近傍に存在すれば、両者のスピン-スピン相互作用のために  $^{57}\text{Fe}$  核上の磁場は平均され、メスbauer-スペクトル上に磁気分裂はみとめられなくなると考えられる。このような観点から、 $^{57}\text{Co}$  を含むコバルト錯体の発光メスbauer-スペクトル、および比較のため  $^{57}\text{Fe}$  を含むコバルト錯体の吸収スペクトルを観測した。

3  $^{57}\text{Fe}$  をドーパした  $\text{Co}(\text{acac})_3$  錯体を吸収体とした発光メスbauer-スペクトルは、図の (a) にみられるように磁気分裂を示す。ところが  $^{57}\text{Co}$  標識の  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を線源とした発光メスbauer-スペクトルには、図の (b) のように磁気分裂ピークはみとめられない。同様な結果は  $^{57}\text{Co}$  で標識された反磁性コバルト錯体について一般的にみとめられることである。この結果の説明としては、(1) 生成  $^{57}\text{Fe}$  の近傍に同時に生成した常磁性化学種によるスピン-スピン相互作用、または (2) EC 壊変による局所的な温度上昇によるスピン-格子相互作用の増大、の二つの理由が考えられる。

しかしながら、後者に限しては、( $^{57}\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ) $\text{acac})_3$  錯体の吸収メスbauer-スペクトルにはかなり高温でも磁気分裂のみとめられること、および相転移をもつコバルト化合物の研究から EC 壊変による温度上昇の効果の少ないことから、その影響が互配的であると推定される。おもな理由としては EC 壊変により生成したラジカルが  $^{57}\text{Fe}$  の近傍に  $10^{-7}$  秒程度以上存続しているためと推定される。γ線照射をした ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ) $\text{acac})_3$  の吸収メスbauer-スペクトルも磁気分裂を示さないが、これも放射線化学的に生成した常磁性化学種のためと考えられ、EC 壊変後遺効果の解釈に示唆を与える。

1) H. Sano and T. Ohnuma, Chem. Phys. Letters 26, 348 (1974); Chem. Letters 1974, 589; Bull. Chem. Soc. Japan 48, 266 (1975).



# MEMO

トリチウムを含むアルカン分子のT→He<sup>+</sup>β壊変に伴う断片化過程は、1950年代の後半から60年代の中葉にかけて盛んに研究された<sup>1)</sup>。

一般に、トリチウムを含むアルカンのT→He<sup>+</sup>β壊変に伴う断片化過程は、次の様に考えられる。 $RT(\gamma) \rightarrow RHe^+(\eta) \rightarrow R^+ + He(\nu) \rightarrow R_1^+ + R_2 + He(\xi) \dots (1)$

トリチウムを含むRT分子(γ)は、β壊変によって、瞬時的にRHe<sup>+</sup>(η)となる。このRHe<sup>+</sup>は、Rが水素原子以外の場合には、C-He<sup>+</sup>の結合解離エネルギーがきつめて小さいために、たゞちにR<sup>+</sup>とHe(ν)になってしまう。このR<sup>+</sup>は、内部エネルギーが大きい場合には、(1)のように更に小さいイオンへと断片化を起こすことになる。

したがって、T→He<sup>+</sup>β壊変によって生ずるイオンと定量的に予測することは、次の二点が解れば、原理的に可能となる筈である。

そのオ一は、(1)式における(γ)→(η)→(ν)の遷移過程の結果、(ν)におけるR<sup>+</sup>に貯えられる内部エネルギーの値とその分布。

オ二は、R<sup>+</sup>の分解過程の内部エネルギー依存性(分解曲線と呼んでいる)である。

この両者が解れば、両者とかけて積分してやることによって、T→He<sup>+</sup>β壊変によって生ずるイオンと定量的に予測することができる。このオ二の点は、すでに報告した論文<sup>2)</sup>や、この講演の後の奥野らの報告で詳しく述べるので、ここでは省略し、オ一の点のみについて論ずることにする。

RT分子(γ)は、β壊変によって瞬時的にRHe<sup>+</sup>(η)となる。RT分子は、分子軌道論的には炭素原子と水素原子の原子軌道関数によって組み上げることができる(ここでは、R+Tによって組み上げられる状態を表わす)。一方、RHe<sup>+</sup>は、炭素原子と水素原子とHe<sup>+</sup>の原子軌道関数によって組み上げることができる(ここでは、R+He<sup>+</sup>によって組み上げられる状態を表わす)。RHe<sup>+</sup>のとりうる状態は、次の二つに大別できる。

そのオ一は、RとHe<sup>+</sup>(2s')によって組み上げられる状態(I)

そのオ二は、RとHe<sup>+</sup>(1s')によって組み上げられる状態(II)である。

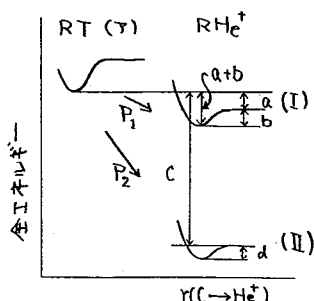


図1. β壊変によるエネルギー変化

今、RT分子(γ)と上述したオ一(I)、オ二(II)の状態の全エネルギーのC-He<sup>+</sup>結合軸についてのエネルギー関係を図示すると、図1の様になる。

(I)や(II)の状態における全エネルギーから(γ)の状態の全エネルギーと差し引けば、それぞれ、(a+b)、(c+d)が求まる。したがって、(a+b)からC-He<sup>+</sup>の結合解離エネルギー(c)を差し引いてやれば、状態(γ)から状態(I)へ遷移した際の、R<sup>+</sup>の内部エネルギーの最大値(a)を求めることができることになる。

いくたしげぬ、おくのけんじ、よしはらけんじ、しおかのたかのぶ

状態(7), (8), (9)の全エネルギー(但し, C 1s A0は考慮しない)の計算には, CNDO/2法を用いた。用いたパラメーターと計算結果を表1に示す。

計算結果から, 例えば,  $C_2H_5T$ のトリテウムでの $\beta$ 壊変については次の様に考えられる。 $C_2H_5T$ のトリテウムでの $\beta$ 壊変に伴う状態(7)への遷移による(a+b)の値は, 約3.5 eVであり, この値からC-He<sup>+</sup>の結合解離エネルギー(b)と差し引くと,  $C_2H_5^+$ のもつ内部エネルギーの最大値は, 約3.0 eVとなる。 $C_2H_5^+$ の分解曲線<sup>2)</sup>から, 3.0 eVの内部エネルギーでは, その大半は $C_2H_5^+$ のままであることが解る。状態(8)への遷移による(c+d)は, 約59 eVであり, よって(c)の値もほぼ58~59 eVであると考えられる。HeがHe<sup>\*</sup>となり,  $C_2H_5^+$ とHe<sup>\*</sup>の運動エネルギーを除いた $C_2H_5^+$ の内部エネルギーの最大値は, 約30 eV程度と予想される。これが, 数%ずつの $CH_3^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $CH^+$ と生成する原因である。

次に問題となるのは, (7)及び(8)の状態への遷移確率を求めることであるが, これは定性的には次の様に考えられる。(7)の状態と(8)の状態は, 表1にも示した様に, エネルギー的にきつめて似ており, 容易に遷移が起こると考えられる。一方, (7)から(8)への遷移は, エネルギーがかなり異なるため, きつめて困難と考えられる。従って, 図1における $P_1$ ,  $P_2$ の割合は $P_1 \gg P_2$ と予想される。これが, 圧倒的なR<sup>+</sup>と少ない小断片イオンを生ずる原因である。また, Rが, H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ と長くなるにつれて(a+b)は大きくなる傾向にあり, したがって, 逆に,  $P_1$ の値は相対的に少しずつ下がる傾向となり, Rが長くなるにつれて, 生成するR<sup>+</sup>の全イオンへの占める割合は, 少しずつ小さくなるものとして考えられ, 実験事実とうまく説明しうる。

ところで, Rが水素原子の場合と水素原子以外の場合とでは, ま, 大きく違った挙動を示すことは良く知られていることであるが, このことは次のように説明される。Rが水素原子の場合には, 遷移によるエネルギー変化(a+b)より, H-He<sup>+</sup>の結合解離エネルギーの方が大きいため, H-He<sup>+</sup>の結合解離は起こらず, その大部分がH-He<sup>+</sup>のままて存在するものと考えられる。R=Hと, それ以外の場合との比較を図2に示す。

以上見てきたように, R<sup>+</sup>の内部エネルギーと理論的に求めることは, ほぼ可能であることが明らかとなり, た。

表2. 用いたパラメーターと計算結果

	CNDO/2のパラメーター				計算結果	
	H	He(1s)	He(2s)	C	R <sup>+</sup>	(a+b) (c+d)
$\mu$	1.20	2.0		1.625	H	(-3.99) (64.86)
$\frac{(I_2+I_3)}{2}$	7.176	39.5	9.0	14.051	CH <sub>3</sub>	2.29 58.81
$\frac{(I_2+I_4)}{2}$	0	0	0	5.572	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.49 59.32
$\beta$	-9	-30	-9	-21	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.62 59.54
$\Sigma$	1	1	1	4		

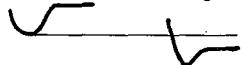
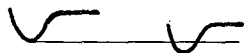
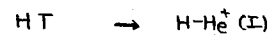


図2. HT, RTの $\beta$ 壊変の相違

ref.) 1) "Chemical Effects of Nuclear Transformations," Vol. I. (1961) IAEA, Vienna.

2) S. Ikuta, K. Yoshihara, and T. Shikawa, Chem. Lett. (1979) 299.

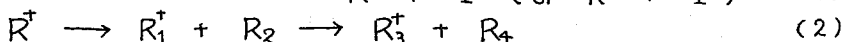
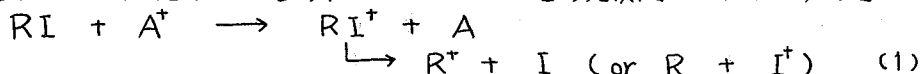


1. T標識化合物のβ壊変に伴う断片イオン化の研究は1950年代 Snell<sup>1)</sup>, Wexler<sup>2)</sup>らによって行われた。彼らは種々のT標識化合物について研究を行い、それらの結果を理論的に説明した。例えば、Wexlerは“loose coupling model”と統計理論をもとにして、β壊変に伴うT標識化合物の励起および断片イオン化を説明した。しかしながら、前報で述べたように最近はいオン-分子反応およびこれに伴う励起状態の研究の発展とともに従来の研究とは異なり、より定量的にこのことを研究することが可能となった。

すなわち、T標識化合物(RT)はT→He<sup>+</sup>β壊変によって(RHe)<sup>+</sup>を生成し、次第にR<sup>+</sup>+Heとなり、このR<sup>+</sup>が更に断片化を起こすものと考えられる。従って、RTのβ壊変に伴う断片化によって生成する断片イオンの分布はラジカルRの電荷交換反応によって得られる分解曲線と RT→(RHe)<sup>+</sup>→R<sup>+</sup>+HeにおいてR<sup>+</sup>に与えられる内部エネルギーの分布を理論的に求めることによって予測可能であると考えられる。

2. ラジカルは一般的に安定にしかも大量に作り出すことができないためにその分解曲線は直接実験的に求めることはできない。そこで、我々はラジカルRの分解曲線を直接求めるのではなく、対応するヨウ化アルキルの分解曲線から作製した。詳細については既に報告されている<sup>3)</sup>。

ヨウ化アルキル(RI)と正電荷イオン(A<sup>+</sup>)との電荷交換反応は次のように起こる。



従って、(2)の過程はRの電荷交換反応(3)で生成するR<sup>+</sup>の断片化と同等に考えられ



、ヨウ化アルキルの分解曲線から対応するラジカルRのそれを作製することができる。

ヨウ化アルキルとしてはCH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Iを用い、それらの分解曲線はTOHOKU CSを直交二段型質量分析計として用いて、電荷交換反応によって求めた。

3. 図1に種々の正電荷イオンとの電荷交換反応により得られたC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Iの分解曲線を示す。図の横軸は正電荷イオンの再結合エネルギー、縦軸は生成する断片イオンの存在比をそれぞれ示している。図1より、一次断片イオンとしてC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>が生成し、これが更に小さな断片イオンへと断片化して行くのがわかる。このC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>はI<sup>+</sup>

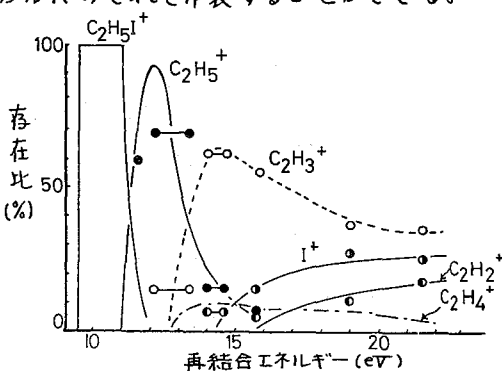


図1. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Iの分解曲線

おくのけんじ・せきねよしひこ・いくたしげる・よしほらけんじ・しおかわたかのぶ

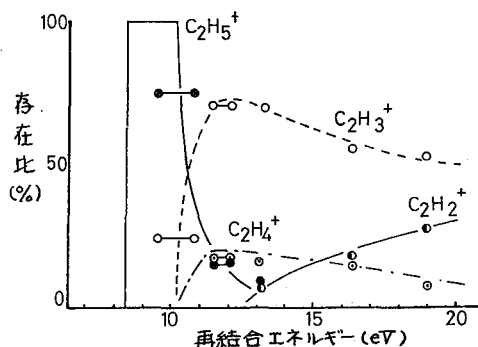


図2.  $C_2H_5\cdot$  の分解曲線

分解曲線からラジカルの電子衝撃による質量スペクトルを説明することができる。

これらのラジカルの分解曲線と内部エネルギー分布関数とから $\beta$ 壊変によって生成する断片イオンの分布が予測されるが、この内部エネルギー分布関数の理論計算は先の生田らの講演で詳細に述べられている。

彼らの結果から、 $C_2H_5T$  の  $T \rightarrow He^+$   $\beta$ 壊変に伴う状態(I)への遷移では最大約3eVが $C_2H_5^+$ に内部エネルギーとして与えられ、状態(II)への遷移では最大約30eV程度 $C_2H_5^+$ に与えると予想される。しかし、状態(I)および(II)への遷移確率 $P_1$ および $P_2$ は现阶段では正確に計算できないが、 $P_1 \gg P_2$ と予想される。これらの結果から $C_2H_5T$ の $\beta$ 壊変に際して $C_2H_5^+$ に与えられる内部エネルギーの分布関数は図3に示すようなものになると考えられる。

図3と図2のエチルラジカルの分解曲線とから $C_2H_5T$ の $\beta$ 壊変に伴う断片化を定性的に考察すると次のようになる。

$P_1$ を与えるような状態(I)への遷移では $C_2H_5^+$ が100%生成し、 $P_2$ を与える状態(II)への遷移では $C_2H_3^+$ 、 $C_2H_2^+$ 、 $C_2H^+$ が生成する。更に $P_1 \gg P_2$ であるから $C_2H_5T$ の $\beta$ 壊変に伴って生成する断片イオンは大部分 $C_2H_5^+$ で、その残りの部分を $C_2H_3^+$ 、 $C_2H_2^+$ 、 $C_2H^+$ が占めるものと予想され、これはWexlerの実験結果を定性的にほぼ満足するものである。 $CH_3T$ 、 $C_3H_7T$ について同様な考察を行ったところ、それぞれ実験結果をほぼ満足する結果が得られた。

今後、 $P_1$ および $P_2$ が理論的に計算できれば、ラジカルの分解曲線と内部エネルギー分布関数とから、 $T$ 標識化合物の $\beta$ 壊変に伴って生成する断片イオンの分布を定量的に予測することが可能となる。

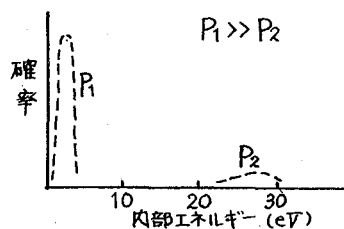


図3. 内部エネルギー分布関数

ラジカル $C_2H_5\cdot$ と正電荷イオンとの電荷交換反応で生成する $C_2H_5^+$ と同等と考えることができ、 $C_2H_5I$ の分解曲線における $C_2H_5^+$ の立ち上りをエチルラジカルのI.P. 8.34eVに移してやる(すなわち、分解曲線を低エネルギー側に約2.6eV移動)ことによって図2のようなエチルラジカルの分解曲線を作製することができる。

メチルラジカル $CH_3\cdot$ およびプロピルラジカル $C_3H_7\cdot$ の分解曲線も同様にして作製することができる。このようにして得られるラジカルの分

- ref.) 1) A.H. Snell and F. Pleasonton, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1377 (1958)  
 2) S. Wexler and D.H. Hess, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1382 (1958)  
 3) S. Ikuta, K. Yoshihara and T. Shiokawa, *Chem. Lett.*, (1975) 289

H<sup>82m</sup>Br を親分子とした核異性体転移にもなる化学的効果

東北大 核理研 八木 益男 近藤 健次郎

1. <sup>82m</sup>Br は内部転換率約100%のM3転移をおこなうのについて <sup>80m</sup>Br は中間に7.4 nsの半減期をもつM3およびE1転移をおこない その化学的効果は  
A 過程 : 内部転換(100%) + 37 KeV γ線放出(39%)  
B 過程 : 内部転換(100%) + 内部転換(61%)

の二つの過程に分けることができる。後者は先に H<sup>80m</sup>Br-CH<sub>4</sub> および H<sup>82m</sup>Br-CH<sub>4</sub> 系において観測される核異性体転移にもなる化学的効果については

- i) すべて熱イオン反応のみによる。
- ii) 両系のあいだには顕著な同位体効果が観測される。
- iii) その同位体効果は <sup>80m</sup>Br の B 過程に起因する。
- iv) 両系で観測される有機生成物は (CH<sub>4</sub>-<sup>82m</sup>Br<sup>+</sup>)<sup>\*</sup> によるイオンクラスターの形成を通して与えられる。

ことを示した。これらのことは(α,γ)反応などによる化学的効果も研究する場合、対象核に低エネルギー励起準位がある場合には重大な系論を与えるものである。

今回は CH<sub>4</sub> 代えてアルキルハライドを対象にした H<sup>80m</sup>Br-CH<sub>3</sub>X および H<sup>82m</sup>Br-CH<sub>3</sub>X (X: H, F, Cl, Br) 系における核異性体転移にもなる化学的効果を検討し、その差の結合差およびその他による影響も検討することを試みた。

2. 真空ラインはすべてグリーンレス ストップコックおよびグリーンレス ジョイントで構成されたものを使用した。CH<sub>3</sub>X は高純度ガスをそのまま使用した。H<sup>80m</sup>Br の合成はつぎのようにしておこなった。東北大学電子直線加速器を利用して PdBr<sub>2</sub> を 60MeV 制動放射線照射し、照射後真空ライン中で熱分解し <sup>80m</sup>BrBr を発生させた。えられた <sup>80m</sup>BrBr は液体窒素温度に冷却した湿った赤リンシトトラップレ。湿後をおいて反応をおこなわせ H<sup>80m</sup>Br を発生させた。生成 H<sup>80m</sup>Br は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 柱を通し、さらにドラマイストランプを通して完全に脱水し精製した。また H<sup>82m</sup>Br の合成はつぎのようにしておこなった。所定量を上記の臭化水素を液化して石英管に真空封入し、十分な安全封塞をほどこして東京原子炉 Na<sub>3</sub> 気流管を利用して1分間照射し、照射後ただちに真空ライン中で密封し、照射中放射線分解で生じた <sup>82m</sup>BrBr をドラマイストランプを通して除去し精製した。

試料は 100ml パイレックス ガラス アンブルに封入し、試料には水銀マノメーターをいれ、H<sup>82m</sup>Br と CH<sub>3</sub>X の混合比は 0.1 に、また圧力は 660 mmHg にした。H<sup>80m</sup>Br の場合、その精製操作および試料調製には迅速性が要求されるが、調製試料内における反応開始は照射終了後6分ないし7分後におこなうことができた。

精製試料はすべて室温、暗所に2時間以上放置して反応をおこなわせ CCl<sub>4</sub> および Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液を加えて有機相 無機相に抽出分離した。有機相 無機相の放射能は Ge(Li) 検出器を用いて <sup>80</sup>Br の場合は 0.618 MeV ガンマ線を、<sup>82</sup>Br の場合は、

やぎ まさお , こんどう けんじろう

0.777 MeVガンマ線を測定し 減衰を補正して各有機収率を求めた。また一次有機相の一部をガスクロマトグラフにより各生成物に分離分析し。井戸型NaI(Tl)シンチレーシヨンカウンターを用いて各フラクションの放射能を測定し、減衰を補正してそれぞれの収率を求めた。

3.  $H^{80m}Br-CH_3X$  および  $H^{80m}Br-CH_3X$  系における実験結果は表1に示した。  
 [数] 有機収率および生成物収率。 ( $H^{80m}Br/CH_3X = 0.1$ )

$CH_3X$	I. P. (eV)	$CH_3-X$ 結合 (Kcal/mole)	$H^{80m}Br-CH_3X$ 系			$H^{80m}Br-CH_3X$ 系 O. Y. (%)
			O. Y. (%)	$CH_3^{80}Br$ (%)	$CH_2^{80}Br$ (%)	
$CH_4$	12.99	104	4.1	1.6	2.5	4.5
$CH_3F$	12.85	108	10.4	3.0	1.4	14.0
$CH_3Cl$	11.28	84	5.3	1.9	0.8	10.0
$CH_3Br$	10.53	70	4.0	2.1	1.0	2.9

これから明らかなるように いづれの系においても有機収率に顕著な同位体効果が認められる。これは $^{82m}Br$ のM3軌移と $^{80m}Br$ のM3およびE1軌移による化学的効果の差を反映していることは明らかである。

一方 $H^{80m}Br-CH_3X$  系の場合  $CH_3^{80}Br$  および  $CH_2^{80}Br$  の収率を規格化してみると、明らかに $CH_3-X$  結合に影響を及ぼしていることが推定できるが  $H^{80m}Br-CH_4$  の場合は異なり特殊なケースと推定される。このことはこの系における有機生成物の生成機構が他と異なっていることと示唆しているのかも知れない。

**緒 言** われわれはすでにクロロフルオロカーボンと臭素の混合系における反跳臭素のホットアトム反応や<sup>1)</sup>  $\gamma$ 線照射に伴う放射線化学反応の研究を行ない<sup>2,3)</sup> また最近これらの系における光化学反応の研究にも着手している<sup>4)</sup> とくにその放射線化学の研究は、分子内のC-C, C-F, C-Clなど種々の結合が $\gamma$ 線照射の際にどのような反応性を示すかを比較し、さらに、通常の化学的方法による合成の困難な多種ハロゲンを含むハロカーボンを放射線化学的に合成するための反応のsystematicsを確立するのに重要である。本報では、炭素数1~3のクロロフルオロカーボンを臭素をスカベンジャーとして $\gamma$ 線照射した際に得られる生成物のG値から分子内の各種の結合の反応性について系統的な検討を行ない、また同様の系についてしらべた $^{82}\text{Br}$ ホットアトム反応の生成物の収率との比較を試みた。

**実 験**  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CFCl}_2$ ,  $\text{CF}_3\cdot\text{CCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\cdot\text{CFCl}\cdot\text{CF}_2\text{Cl}$  など市販の $\text{C}_1\sim\text{C}_3$  クロロフルオロカーボンを真空ラインを用いて精製した後臭素といろいろなモル比で混合し石英毛細管に封入して $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線照射を行った。 $\gamma$ 線量率は $2.27 \times 10^{18}$  eV/g·min, 系の吸収線量は $1.4\sim 3.5 \times 10^{21}$  eV/g である。照射した試料(液体)はSilicone DC 550 充填カラムを用いガスクロマトグラフにより分離放射線分解生成物を定量した。また、これらのクロロフルオロカーボンの一部については臭素との混合系を立教大学のTRIGA II型原子炉の回転試料棚(熱中性子束 $5 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>·sec)で5分間照射を行ない、 $^{82}\text{Br}$ 以外の短寿命の臭素放射能を冷却したのちラジオガスクロマトグラフを用いて $^{82}\text{Br}$ 反跳生成物の分離・定量を行った<sup>1)</sup>。

**結 果** クロロフルオロカーボンと臭素の混合系を $\gamma$ 線照射すると結合開裂により生じたラジカルがスカベンジャーの臭素と結合して新たな生成物が得られるが、これらの生成物の収率ははじめ臭素濃度とともに増加し0.1mf付近ではほぼ一定の値となる。従ってこれらのスカベンジャー曲線のプラトーの収率から各生成物に対応するもとの結合の開裂のG値が推定できる。このようにして求めたG値(表1)の比較から、放射線分解の際の各結合の反応性についてつぎのような系統的な知見が得られた。

- 1) クロロフルオロカーボンの放射線分解では、同一分子内における結合の切れやすさは $\text{C-Cl} > \text{C-C} > \text{C-F}$ の順であることとすでに報告したが<sup>2,3)</sup> このような傾向は $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ のクロロフルオロカーボン一般に成立することが明らかになった。
- 2) C-F結合の開裂による収率は、分子内のC-F結合数の割合に依存する(図1)。
- 3)  $\text{C}_2$ のクロロフルオロカーボンではC-C結合の切れやすさは化合物により大差ないが、 $\text{C}_3$ 化合物では同一分子内でCl原子の結合したCを含むC-C結合の方が反応性が大きいことがわかった。

とみながたけし・まきよしひろ・ふくみおたけふみ・あおやまたかし

表1. フロロフルオロカーボンのγ線分解における各結合の開裂のG値\*

化合物 結合	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub> **	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1,2-ジクロ)	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (1,1,2-トリクロ)	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (1,1,1-トリクロ)	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (1,2-ジクロ)	C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (1,1,1-トリクロ)
C-Cl 開裂	6.7	7.0	7.0	4.9	5.7	7.6	4.2	7.1
C-Cl 2個開裂	0.8	0.7	<0.4	0.4	0.9	0.2	<0.5	0.1
C-F 開裂	0.2	<0.05	-	0.4	0.1	0.1	0.5	0.1
<sup>1</sup> C- <sup>2</sup> C 開裂	-	-	-	0.8	0.9	0.7	1.4	0.7
<sup>2</sup> C- <sup>3</sup> C 開裂	-	-	-	-	-	-	0.1	0.06

\*このほか C-C および C-Cl の開裂による生成物などもあるがその収率は小さい。

\*\* CCl<sub>4</sub> のG値だけは文献値(下記文献5)であるが参考のため示した。

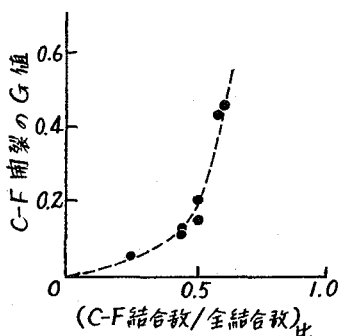


図1. C-F 開裂のG値とC-F結合数の割合との関係

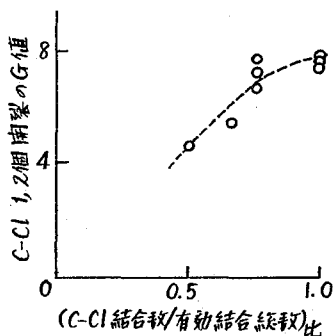


図2. C-Cl (1,2個)開裂のG値とC-Cl結合数の比との関係

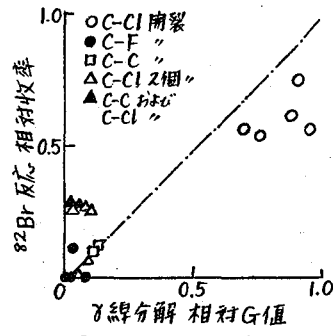


図3. <sup>82</sup>Br 反跳生成物の相対収率と相対G値との関係

4) C-Cl 結合の開裂のG値は、分子内の C-Cl 結合数の割合とともに増加する傾向があるが -CCl<sub>3</sub> を含む化合物では異常に大きくなる。一方、C-Cl 結合 2 個の開裂による生成物の収率はむしろ -CCl<sub>3</sub> を含む化合物では小さくなる。そこで、C-Cl 結合 1 個および 2 個の開裂のG値の和を縦軸にとり、分子内の有効な結合の総数(分子内の結合のうち開裂しにくい C-F および CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> を除いた結合総数)に対する C-Cl 結合数の比を横軸としてみると、図2のような傾向が見出された。

5) <sup>82</sup>Br ホットアトム反応およびγ線分解の際の各結合の反応性を比較するため、<sup>82</sup>Br 反跳生成物の相対収率(全有機収率に対する比)と相対G値(全生成物G値に対する比)の関係と 5 種類のハロカーボンについて示したのが図3である。

1) T. Tominaga, R. Iwata, Y. Makide, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1882 (1973).

2) T. Tominaga, R. Iwata, Y. Makide, Chem. Lett., **1972**, 871.

3) T. Tominaga, T. Fukumizu, Y. Makide, Radiochem. Radioanal. Lett., **21**, 211 (1975).

4) フロロフルオロカーボンの光化学的研究は、同一の系に核変換 γ線・光などのエネルギーを異った励起方法に対する反応のしくみを比較する上で興味深いのみでなく、フロロフルオロカーボンの成層圏における光分解生成物がオゾン層と反応するたの環境化学的に重要な課題でもある。これについては、富永: 現代化学 No. 50, 20 (1975); 化学の領域 **29**, No. 9 (1975); 化学と工業 **28**, No. 10 (1975) など参照。

5) N. E. Bibler, J. Phys. Chem., **75**, 24 (1971).

核壊変で生ずるハロゲン核種は初期多重電荷を帯びている。しかし強い電子親和力により、初期電荷は一価まで急速に中和される。その結果生ずる熱ハロゲンイオンは種々のイオン分子反応を起す。本報では、 $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{I}$  反応で生ずる  $^{125}\text{I}^+$  とメタンの反応を、原子炉の内、外および  $^{60}\text{Co}$  線源下において調べ、放射線の反応におよぼす効果および種々の添加物の効果について検討した。

〔実験〕  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Ar}$  および  $\text{O}_2$  は高干穂化学より購入したものをそのまま使用した。実験には特別の場合以外  $\text{I}_2$  を用いたことのある真空ラインを使用したので、反応系はヨウ素無担体ではない。

<原子炉外および  $^{60}\text{Co}$  線源下の反応> 石英アンフルに 700 Torr の  $\text{Xe}$  (天然組成) を封入した試料を  $\text{JRR-4}$  ( $3 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) で 30 分間中性子照射し、8~12 時間放置する。その後銀粒をつめたカラムで  $^{125}\text{Xe}$  を精製した。調製した  $^{125}\text{Xe}$  を含む反応試料は 4 日以上暗所に保存し分析した。 $^{60}\text{Co}$  線源下の反応は試料調製後 1 時間以内、45 KCi  $^{60}\text{Co}$  線源 ( $2.2 \times 10^6 \text{ R/h}$ ) 下に置き 20 時間照射した後、数時間以内または数日後に分析した。

<原子炉内反応> 石英アンフルに  $\text{Xe}$  (0.07 m.f.),  $\text{CH}_4$  および添加物を全圧 500 Torr で封入した後、 $\text{JRR-4}$  で 1~30 分間中性子照射した。照射後の試料は数日間 (はじめの 2~3 日は  $\text{JRR-4}$  プール内) 暗所に保存後分析した。

<分析> 反応生成物の分析は、ラジオガスクロマトグラフ (RGC) を用いて行った。 $^{125}\text{I}$  の放射能の検出は  $\text{NaI}(\text{TL})$  シンチレータにより行ったが、さらに RGC からの流出成分を液体シンチレータ中に捕集し、液体シンチレーションカウンタで測定した。全有機収率は  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液-トルエン系の溶媒抽出法により求めた。

〔結果と考察〕 <炉外反応>  $^{125}\text{Xe}$  と極く微量の  $\text{I}_2$  を含むメタンとの反応生成物は  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  のみであり、収率は  $\text{Xe}$ , 0.04 m.f. で  $60.7 \pm 4.5\%$  である。 $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  の収率は反応系の圧力に依存せず、16.1~923 Torr の周りで一定である。反応系に  $\text{Xe}$  を添加すると  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  の収率は顕著な減少を示すが、0.5 m.f. から先はほぼ一定の値  $31.5 \pm 3.2\%$  となる。 $\text{Kr}$ ,  $\text{Ar}$  および  $\text{N}_2$  の添加による収率の減少は少なく外挿値は  $52 \pm 5\%$  である。 $\text{O}_2$  の添加量を増すに従って収率はやゝ増加するが、さらに濃度を上げるとやはり収率は  $52\%$  へ外挿される。以上の結果を図 1 に示す。

$\text{I}_2$  を含まない系 ( $^{125}\text{I} \sim 10^{-15} \text{ mol}$ ) での  $^{125}\text{Xe}$  とメタンの反応生成物はやはり  $\text{CH}_3^{125}\text{I}$  のみであるが、収率は  $38.3 \pm 4.0\%$  ( $\text{Xe}$ , 0.07 m.f.) である。

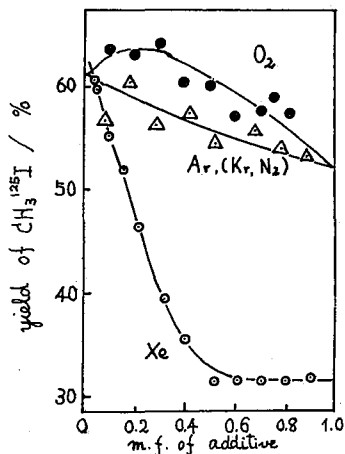


図1 炉外反応における添加物の効果

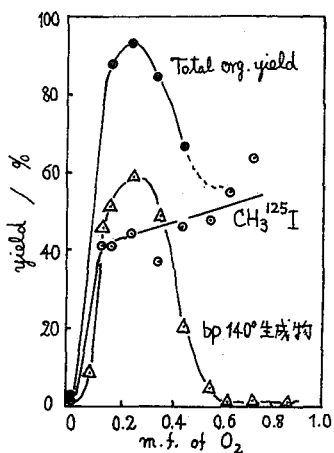


図2. 炉内反応, CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Xe系の結果

<炉内反応> CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>および0.07 m.f.のXe(CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Xe系と略)を混合後30分間中性子照射を行うと, CH<sub>3</sub><sup>125</sup>Iの他に沸臭約140°Cの生成物(bp140°生成物)を生ずる。前者はO<sub>2</sub>, 0.1 m.f.まで急激な収率の増加を示し, その後はO<sub>2</sub>濃度と共に徐々に収率の増加を示す。後者はO<sub>2</sub>, 0.25 m.f.まで急激に収率が増加し, さらに濃度が増すと逆に急激に収率が減少し0.6 m.f.でほとんど生じなくなる。結果を図2に示す。

CH<sub>4</sub>-Ar-XeおよびCH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-Xe系の全有収率は, 1分間照射では炉外反応とほぼ同じ収率であるが, 照射時間と共に急激に減少し30分照射では3%以下となる。これらの系にさらに0.02 m.f.のSF<sub>6</sub>を加えた系およびCH<sub>4</sub>-SF<sub>6</sub>-Xe系では照射時間の効果は少なくなるが, 30分間照射では

CH<sub>3</sub><sup>125</sup>Iの他に少量のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>125</sup>Iを生ずる。

<<sup>60</sup>Co線源下の反応> CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>および<sup>125</sup>Xe(CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-<sup>125</sup>Xe系と略)を混合後<sup>60</sup>Coで照射した試料でも, CH<sub>3</sub><sup>125</sup>Iの他にbp140°生成物を生ずる。両生成物の収率は炉外反応に比較し低い値であるが, O<sub>2</sub>濃度依存性は定性的に類似している。

CH<sub>4</sub>-Ar-<sup>125</sup>Xe系では照射終了直後と放置後の分析結果から, 照射中に生成するCH<sub>3</sub><sup>125</sup>Iは炉外反応の半分以下であることが明らかとなった。この系ではC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>125</sup>Iも生ずるが, これは放射線分解によるラジカル反応で生じていると考えられる。

CH<sub>4</sub>-SF<sub>6</sub>-<sup>125</sup>Xe系では照射中のCH<sub>3</sub><sup>125</sup>I収率は炉外反応とほぼ同じであるが, 他にC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>125</sup>Iおよびbp140°生成物も生ずる。

炉外反応の結果から<sup>1</sup>S<sub>2</sub>状態の<sup>125</sup>I<sup>+</sup>の寄与はなく, Ar, Kr, N<sub>2</sub>で抑制される8.7%は最大12.9 eVの反跳エネルギーに基づくhot反応であり, <sup>125</sup>I<sup>+</sup>(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)による反応は20.5%, <sup>125</sup>I<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>)による反応は31.5%となる。炉内および<sup>60</sup>Co線源下の反応で, O<sub>2</sub>やSF<sub>6</sub>を含まない系の収率が低いのは, CH<sub>4</sub> → CH<sub>4</sub><sup>+</sup> + e<sup>-</sup>等の反応で生ずるe<sup>-</sup>による, <sup>125</sup>I<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → <sup>125</sup>Iの反応が起るためと推定される。<sup>60</sup>Co線源であらかじめ~10<sup>8</sup>Rの照射を行ってCH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>又はCH<sub>4</sub>, Xe, O<sub>2</sub>混合物と<sup>125</sup>Xeの炉外反応生成物は, CH<sub>3</sub><sup>125</sup>Iのみであり収率にも大きな変化は認められない。従って, 炉内と炉外反応の差はJRR-4プール中に保存中で受けるγ線の影響によるものと思われる。しかし照射時間の効果が示すように, 中性子照射の影響も明らかに認められる。

bp140°生成物は同定出来ていないが, SF<sub>6</sub>の添加でも生ずるので生成物は酸素を含んでいないであろう。照射した混合物との反応では生成しないので, 放射線分解生成物との反応で生じているのではなく, 反応系へ直接作用する放射線が重要な役割をはたしていると考えられる。



(都立大・理) ○原田 雅幸 · 佐野 博敏

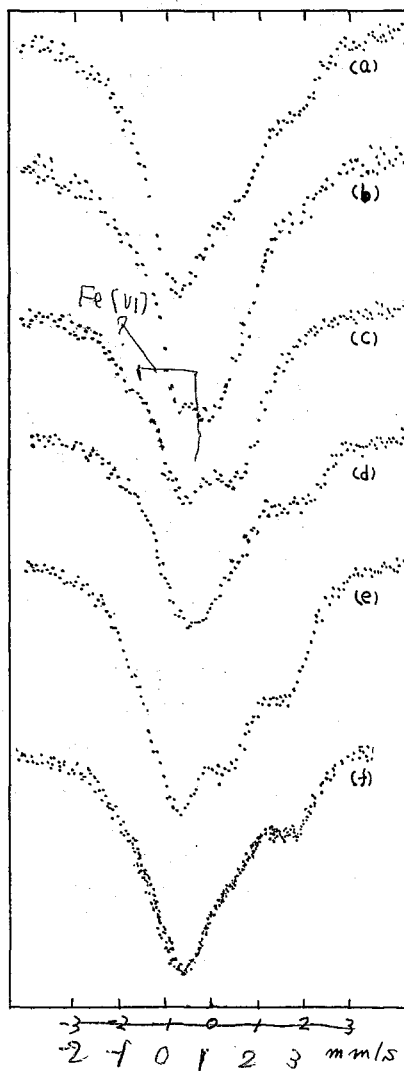
1. 我々はこれまでに、アンミンコバルト錯体における $^{57}\text{Co}$ 原子核によるEC崩壊ともなうオーツェ後遺効果が崩壊核の最近接配位子に限られるのではなく、最近接配位子以外の遠隔原子団もEC・オーツェ後遺効果の放射線化学的過程に関与していることを示し、その遠隔原子団の化学的性質の関与していることを報告してきた。そこで今回は前回とは異なった遠隔の原子団を持つ錯体と、以前にもちいた遠隔の原子団を最近接配位子とした錯体を合成して、EC・オーツェ後遺効果の変化を比較検討した。

2. 無担体 $^{57}\text{Co}$ 約0.5 mCiおよび約200 mgのコバルト(II)塩化物を含む溶液から標準的コバルト錯体合成法に基づき、アンミンコバルト錯体を種々合成した。これらの $^{57}\text{Co}$ 標識化合物をメスバウアー線源材料として、液体窒素温度に保ち、 $^{57}\text{Fe}$ -ステンレススチール吸収体に対してメスバウアースペクトルを観測した。

3. 右図のように、(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , (d)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (e)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , (f)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ のメスバウアースペクトルを得た。これらからヘキサアンミンコバルト錯体の場合では $^{57}\text{Fe}$ (II)の生成は硝酸塩、炭酸塩、クロム酸塩は同じ程度で、硫酸塩の場合に顕著な増加が見られる。コバルト錯体の(n,γ)反応による $\text{Co}^{2+}$ ホットアトムの研究結果を比較すると $^{60}\text{Co}$ (II)の収率は硝酸塩が53.2%, 硫酸塩が96.0%, クロム酸塩が63.2%であり $^{57}\text{Fe}$ (II)の生成収率と同じ傾向を示している。また $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ における $^{57}\text{Fe}$ (II)の生成は同じ程度と思われるので塩素原子の場合は $^{57}\text{Co}$ 原子核の最近接にあるか遠隔にあるかによる影響は小さいと考えられる。

1) J. M. Friedt, Thesis, P. 106, (1969)

2) N. Saito, T. Tomiyaga and H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 365 (1962)



はらだまさゆき・さのひろとし

# MEMO

〔緒言〕 引き続き放出される2本のγ線間の角度に依存してその放出確率が異なる現象をγ-γ角相関といい、その角相関曲線のパターンと角相関係数( $A_2, A_4$ )は、図1に示された例のように、カスケードに關係する準位のスピンの遷移の多重極度で定まる。しかし、中間状態の平均寿命が $10^{-6} \sim 10^{-10}$  secの際、核の磁気モーメント、電気四重極モーメントが核外場(電場勾配、磁場)の相互作用を受け、場合によっては角相関を減衰しパターンがならされてしまい、結果的には角相関係数の値が小さくなる。

本研究は、特にメスバウアー分光学の適用が不能な液体試料について、溶液内での存在状態を解明する試みで、半減期が( $^{152}\text{Eu}$  12.4年,  $^{154}\text{Eu}$  16年)長い希土類元素を選び特に $^{154}\text{Eu}$ の $\beta^-$  decayによる $^{154}\text{Gd}$ と $^{152}\text{Eu}$ のEC,  $\beta^+$  decayによる $^{152}\text{Sm}$ の両元素の錯形成効果が同時に測定できる事を利用した。また簡便な解析法で求めたパラメータを角相関係数と比較検討した。

〔実験方法〕

**装置:**  $3'' \times 3''$  NaI(Tl) 検出器を線源距離 10 cm のところに固定し、122~123 KeV のゲートシグナルをとらえ、 $90^\circ \sim 180^\circ$  間で往復回転する  $44 \text{ cm}^3$  Ge(Li) 検出器で得られたシグナルとコインシデンスを取り、4Kチャンネルの波高分析器を8分割して、コントローラーで制御してコインシデンススペクトルをためて分析した。線源から Ge(Li) 検出器の距離は 6 cm で、両検出器の頭には鉛遮蔽をもって相手側からのγ線散乱を防いだ。

同時計数回路はファストスローコインシデンスの複合回路を使い、分解時間は 40 ns であった。

**線源試料:**  $^{152, 154}\text{Eu}$  の線源は放射性同位元素協会から購入した  $^{152, 154}\text{Eu}$  を用いた。比放射能は  $0.154 \text{ mCi/mg Eu}$  でそのうち  $^{154}\text{Eu}$  は約 30% の割合を占めている。 $^{152, 154}\text{Eu}$  の線源試料は水酸化ユーロピウムの沈澱を所定濃度の酸(1N HCl, 1N HClO<sub>4</sub>)で溶かし、あるいは溶媒抽出した有機層のものを内径 2.5 mm のガラス管に高さ 5 mm 以内に取り、線源の強度は各試料につき  $20 \mu\text{Ci}$  程度にそろえた。

**測定とデータ解析:** 測定は  $90^\circ \sim 180^\circ$  の間で  $15^\circ$  間隔に各角度で 1000 秒ずつ回復させ各角に於ける測定時間は合計 80000 秒であった。 $^{152}\text{Eu}$  の EC 壊変で生成する  $^{152}\text{Sm}$  の遷移が  $^{154}\text{Eu}$  の  $\beta^-$  壊変で生成する  $^{154}\text{Gd}$  のそれとよく似ている事と、 $^{152}\text{Sm}$  のγ-遷移レベル 122 KeV ( $2^+$ ) と  $^{154}\text{Gd}$  の 123 KeV ( $2^+$ ) レベルが

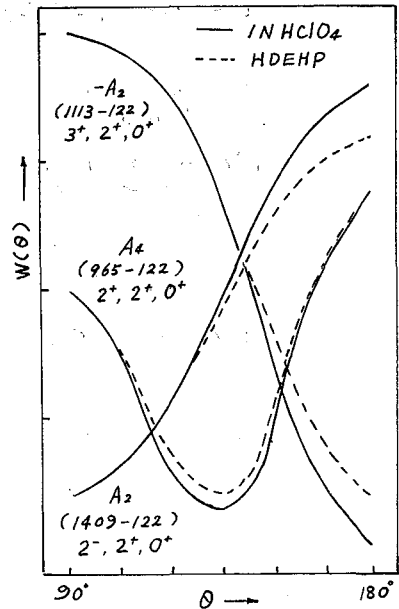


図1.  $^{152}\text{Sm}$  試料の角相関曲線

ようゆうざい・かじはるみ・しおかわたかのぶ

また近い為、122~123 KeVをゲートにして、コインシデンススペクトルを取ると、 $^{152}\text{Sm}$ の965-122 KeV ( $2^+, 2^+, 0^+$ ), 1113-122 KeV ( $3^+, 2^+, 0^+$ ), 1409-122 KeV ( $2^-, 2^+, 0^+$ )と、 $^{154}\text{Gd}$ の1006-123 KeV ( $3^+, 2^+, 0^+$ ), 1276-123 KeV ( $2^-, 2^+, 0^+$ )等のカスケードが同時に測定できる。各コインシデンスした光電ピークの面積から $^{152}\text{Sm}$ の1087 KeVのピークを使用して各々の偶然同時計数を差し引き、(1)式にもとづいて最小二乗法で角相関係数( $A_2, A_4$ )を求めた。なお $A_2, A_4$ は(2,3)式で表す通り減衰係数 $G_R$ 、立体角補正係数 $Q_R$ と理論値 $A_R$ の積である。

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos \theta) + A_4 P_4(\cos \theta) \quad (1)$$

$$A_2 = G_2 Q_2 A_2 \quad (2)$$

$$A_4 = G_4 Q_4 A_4 \quad (3)$$

装置とカスケードのパターンが一定であれば $Q_R$ と $A_R$ は定数になるので直接 $A_R$ の値を比較すれば減衰係数の比較に相当する。

〔結果と考察〕 得られた結果の一例として図1に1N HClO<sub>4</sub>で溶かした試料とHDEHP (Di-(2-Ethyl Hexyl) phosphoric acid)で抽出した試料について、測定して得られた $^{152}\text{Sm}$ の角相関係数を表す、図示の通りキレート錯体を形成するHDEHPの方がより大きく減衰している事がわかる。 $^{154}\text{Gd}$ についても同様な傾向が得られしかも $^{152}\text{Sm}$ に比べて減衰度が大きい。

図2に各試料について最小二乗法で得られた角相関係数( $A_2, A_4$ )と簡便な測定と解析法を用いて得られたパラメータ( $\alpha, \alpha/\beta$ )の結果を比較した。

$$\alpha = \frac{N(2^-, 2^+, 0^+)_{180^\circ}}{N(3^+, 2^+, 0^+)_{180^\circ}} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{N(2^-, 2^+, 0^+)_{90^\circ}}{N(3^+, 2^+, 0^+)_{90^\circ}} \quad (5)$$

$\alpha, \beta$ は(4,5)式に示した通りで、減衰度の順序と傾向はほぼ一致している。特に $\alpha$ 値を得るのに180°角の測定値のみを必要とするので、測定と解析の時間が8分の1に短縮される利点がある。なお減衰曲線の勾配からわかるように $^{154}\text{Gd}$ の方が大きく減衰し、錯形成の効果も $^{152}\text{Sm}$ に比して大きい事がわかる。

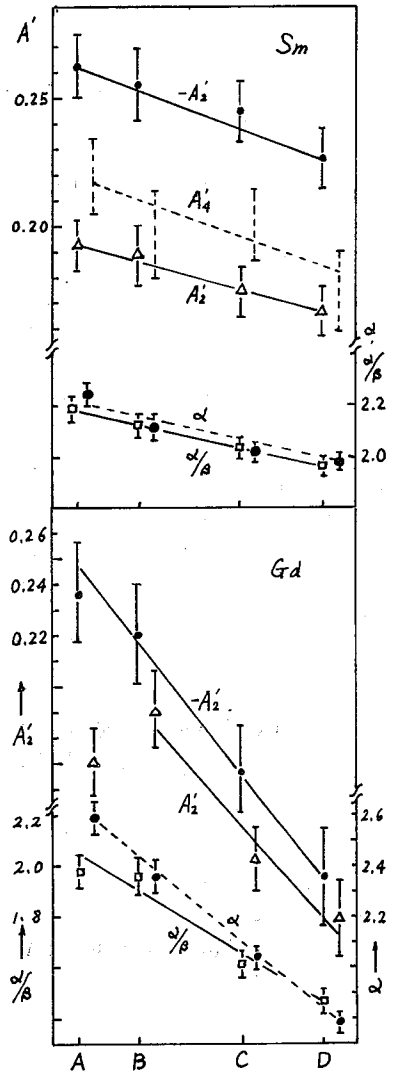


図2. 減衰曲線 A) 1N HClO<sub>4</sub> B) 1N HCl C) HDEHP D) TTA-TBP

われわれはこれまで  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアー発光分光法を用いて、種々のスズ、アンチモン、テルル化合物について、 $^{119}\text{Sb}$  の EC 壊変で生成する  $^{119}\text{Sn}$  あるいは  $^{119m}\text{Sn}$  の  $\beta$  壊変で生成する  $^{121}\text{Sb}$  の化学状態を調べて来た(1-8)。今回は前報(8)に引き続き、 $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$  反応で  $^{120}\text{SnTe}$  中に生成する  $^{119}\text{Sb}$  のアネーリング反応、陽子照射した  $^{120}\text{SnTe}$  を一度融解して固化させたときの  $^{119}\text{Sb}$  の Sn-, Te 両サイトへの分布、さらに  $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te} \xrightarrow{\text{EC}} ^{119}\text{Sb}$  反応で  $^{117}\text{SnSb}$ ,  $^{117}\text{SnTe}$  中に生成する  $^{119}\text{Sb}$  の格子中での位置などについて報告する。

前報において (p, 2n) 反応により  $^{120}\text{SnTe}$  中に生成する  $^{119}\text{Sb}$  が Sn-, Te-両サイトに分布することを示したが、この  $^{119}\text{Sb}$  の格子中の位置が熱アネーリング反応によりどのように変化するかを調べた。陽子照射した  $^{120}\text{SnTe}$  をアルゴン気流中で  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  に一時間保ったのち、これを線源として  $\text{BaSnO}_3$  に対する  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアー発光スペクトルを測定した。測定法の詳細は前報とほとんど同じである。この結果  $^{120}\text{SnTe}$  中の Te-サイトにある  $^{119}\text{Sb}$  が熱アネーリングの結果として徐々に Sn-サイトに移っていくことがわかった。

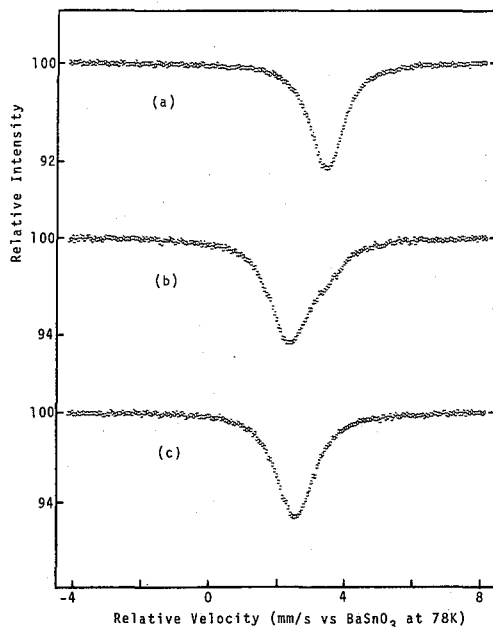
ついで、この熱アネーリング反応と比較する目的で、陽子照射による  $^{119}\text{Sb}$  を含む  $^{120}\text{SnTe}$  をアルゴン気流中で一度融解したのち固化させた場合に  $^{119}\text{Sb}$  が Sn-, Te-両サイトにどのように分布するかを調べた。この方法はトレーサー技術とメスバウアー分光法を組み合わせた測定法と云うことができ、固体中における微量不純物の分布を調べる方法として有効である。 $^{120}\text{SnTe}$  の固化にさいしては融解物を冷水でクエンチした場合、徐々に固化させたのち  $500^\circ\text{C}$  で 1 hr. アニールした場合について測定を行ったが、右図 (b) に示すような発光スペクトルがいずれの場合にも得られた。このスペクトルの主ピークは Te-サイトを置換している  $^{119}\text{Sb}$ 、その右側に見られるショルダーは Sn-サイトにある  $^{119}\text{Sb}$  からの発光ラインに帰属される。すなわち無反跳分率の問題を別にすれば、固化に際して  $^{119}\text{Sb}$  は優先的に Te-サイトにとりこまれたことになる。この結果は上に述べた熱アネーリング反応と全く逆の傾向になる。そこでこの差が融解の際に Sn, Te のいずれかがわずかに (化学分析・粉末 X 線パターンにかかわらず程度) かわれストイキオメトリーからずれるためでないかと考え、あらかじめストイキオメトリーからずれた  $^{120}\text{Sn}_{1.1}\text{Te}_{1.1}$ ,  $^{120}\text{Sn}_{1.1}\text{Te}$  に相当する融解試料から固化させた試料について測定を行った。その結果は図の (a)  $^{120}\text{Sn}_{1.1}\text{Te}_{1.1}$  および (b)  $^{120}\text{Sn}_{1.1}\text{Te}$  に示す。すなわち Te を過剰に含む試料では  $^{119}\text{Sb}$  は Sn のサイトに、逆に Sn を過剰に含む試料では  $^{119}\text{Sb}$  は Te のサイトに分布したことがわかる。したがって  $^{119}\text{Sb}$  の分布には試料のストイキオメトリーからのずれが強い影響をもつことが結論される。ストイキオメトリーからずれた試料についての熱アネーリング反応の測定は今後の問題である。

あんべふみとし・あんべしずこ

以上は陽子反応で生成する  $^{119}\text{Sb}$  についての測定であるが、さらに  $^{117}\text{SnSb}$ ,  $^{117}\text{SnTe}$  については  $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119}\text{Te} \xrightarrow{\text{EC}} ^{119}\text{Sb}$  反応で生成する  $^{119}\text{Sb}$  についても測定を行った。この場合当然  $^{119}\text{Te}$  の  $\alpha$  反応で生成した反跳エネルギーを受け、ついで  $^{119}\text{Sb}$  の EC 捕獲の際にもニュートリノの反跳により格子中の位置が動く可能性がある。しかしこれほどの揮発性化合物についての測定から、EC 捕獲の際には大部分の  $^{119}\text{Sb}$  が原位置に止まるものと推定される。

照射材料は粉末の状態アルミ板上に支持し、理研サイクロトロンで加速した  $\alpha$  粒子により照射した。照射層で  $\alpha$  粒子のエネルギーは 32-27 MeV, ビーム電流は約  $1.0\mu\text{A}$  で 10 hr. の照射を行った。この照射材料を液体窒素中に保存し、 $^{119}\text{Te}$  と  $^{119}\text{Sb}$  が平衡に達している陽子照射材料の場合と同様に  $\text{BaSnO}_3$  に対する  $^{119}\text{Sn}$  の X-バウアー-蛍光スペクトルを測定した。

陽子反応と比較して  $^{119}\text{Sb}$  の生成量が非常に少ないため、細かい解析は不可能であったが、 $^{117}\text{SnSb}$ ,  $^{117}\text{SnTe}$  の場合も  $^{119}\text{Sb}$  は陰イオン側 (つまり  $^{117}\text{SnSb}$  では Sb-サイト,  $^{117}\text{SnTe}$  では Te-サイト) に分布していることがわかった。上述のように  $^{119}\text{Te} \xrightarrow{\text{EC}} ^{119}\text{Sb}$  の過程で大部分の原子が原位置に止まるものとすれば、上の結果は  $^{119}\text{Te}$  の位置を保持していることになる。 $^{120}\text{SnTe}$  中で反跳した  $^{119}\text{Sb}$  が両サイトに分布したのに対して、 $^{120}\text{SnSb}$  中で反跳した  $^{119}\text{Te}$  が Sb-サイトのみに安定化したのは、 $^{119}\text{Sb}$  が Sn に対して陰性原子、Te に対して陽性原子として働けるのに対して、 $^{119}\text{Te}$  は Sn, Sb のどちらに対しても陰性原子であるため陰イオンサイトの代わりに Sb-サイトを占めたものと理解される。



- 1) Chem. Phys. Lett, 14, 522 (1972).
- 2) Phys. Lett, 43A, 399 (1973)
- 3) Radiolchim. Acta 20, 141 (1973).
- 4) J. Chem. Phys. 60, 3773 (1974)
- 5) Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2875 (1974).
- 6) Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 139 (1975).
- 7) J. Chem. Phys., in press.
- 8) 第18回放射化学討論会, 仙台, 1974.

熱中性子照射したトリス(ベンゾイルアセトナド)コバルト(III)  
 における $^{60}\text{Co}$ の熱アニーリング反応  
 (東北大理) 〇秋元隆公 大森 巍 塩川孝信

1. 固相におけるホットアトムのアニーリング反応の研究に異性体を有する化合物を用いることにより、興味深い知見が得られることが期待され、現在までいくつかの試みがなされてきた。例えばRauscherら<sup>1)</sup>は、*cis*-および*trans*- $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ NO<sub>3</sub>を用い、中性子照射およびアニーリングにより親と異なる異性体は生成しないと報告している。また斎藤ら<sup>2)</sup>は、*cis*-および*trans*- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ NO<sub>3</sub>を用い、初期収率では異性体の生成が認められるが、アニーリングにより減少すると報告している。このようにアニーリングにより異性体は生成しない、あるいはその収率が減少するというのが一般的であり、これは結晶が銜型のような役割を果たしているためと説明されてきた。同様のことが分子性結晶でも成立するかどうか調べることは興味あることであり、ここでは非対称β-ジケトンであるベンゾイルアセトンを配位子とした*cis* (*fac*形)-および*trans* (*mer*形)- $\text{Co}(\text{bzac})_3$ を用いて研究を行った。

2. 実験 — 常法に従って合成された錯体を酸処理アルミナカラムクロマトグラフ法により、各異性体に分離し、各々ベンゼン-石油エーテルから再結晶した。分離した試料の同定、純度はnmrスペクトルにより確認した。この結晶の粒度をそろえるためすりつぶすことは、結晶構造を乱す恐れがあるためしなかったが、直径は0.5mm以下であった。試料は、JRR-3においてドライアイス温度で2分間照射した後、ドライアイス中に保存した。118°C以下では錯体は異性化しないことを確認した後、79°Cおよび118°Cにおいて大気中で熱アニーリングした。0.01M  $\text{CoCl}_2$ をキャリアーとして含む0.1N 塩酸-ベンゼンで溶媒抽出し、全有機収率を求めた後、有機相に異性体のキャリアーを加え、酸処理アルミナカラムクロマトグラフ法により各成分に分離した。 $^{60}\text{Co}$ の放射能は、井戸型NaI(Tl)を接続したシングルチャンネル線スペクトロメーターにより測定した。

3. 結果および考察 — 有機相をベンゼンで展開した場合、化学形不明のAに続いて*trans*体、*cis*体の順に溶離してくる。さらに展開剤をクロロホルムに変えて、化学形不明のDを溶離させ、カラムに吸着した成分を含めて5つのフラクションに分けることができた。初期収率は、表1に示されているように、*cis*体および*trans*体について、リテンション値はそれぞれ7.8%および1.7%である。また異性体の収率は、両者共無視できる

表1. 初期収率 (%)

照射試料	全有機収率	A	<i>trans</i> 体	<i>cis</i> 体	D	カラム
<i>cis</i> - $\text{Co}(\text{bzac})_3$	6.0	<0.1	<0.2	1.8	0.5	3.5
<i>trans</i> - $\text{Co}(\text{bzac})_3$	5.2	0	1.7	0	0.3	3.2

ことから、ホット反応によって親と異なる異性体は生成しない。

あきもとたかまさ・おおもりたかし・しおかめたかのぶ

熱アニーリングすると、全有機収率は *cis* 体では約2時間でプラトー値に達するが、*trans*体では約1日かかる。全有機収率に寄与するフラクシオンのうち *cis* および *trans* 異性体について、それらの収率の変化を *cis*-Co(bzac)<sub>3</sub> および *trans*-Co(bzac)<sub>3</sub> についてそれぞれプロットしたのが図1および2である。

79°Cで熱アニーリングした場合、*cis/trans* 収率比は、*cis*体の結晶では  $\approx 1$  であるのに対し、*trans*体の結晶では  $\sim 1/5$  になっている。118°Cに温度を上げると、急激にアニーリング曲線が立上る反応の初期過程では、79°Cと同様の傾向がみられるが、それ以後では親錯体の収率だけが徐々に増加し、親でない異性体の収率はほぼ一定で増加しない。一方他のフラクシオン(A, Dおよびピラムに吸着する化学種)の収率も熱アニーリングにより増加し、約2時間後にはプラトー値に達する。しかし118°Cではこれらの収率は、いずれの結晶においても長時間アニーリングすると減少する傾向を示し、これらの化学種からも親錯体が生成していると考えられ、アニーリング反応機構が複雑であることを示している。試みに窒素気流中で照射試料を熱アニーリングしてみた結果、反応速度は遅いが、全有機収率のプラトー値はむしろ高いことがわかった。しかし各成分の相対的存在比には、大気中でアニーリングした場合と比較して特徴的な差はみられなかった。

このようにCo(bzac)<sub>3</sub>錯体系では、熱アニーリング反応により親以外の異性体が生成することが認められたが、その収率は親錯体が *cis* 体の場合の方が、*trans* 体の場合より高いことが示された。

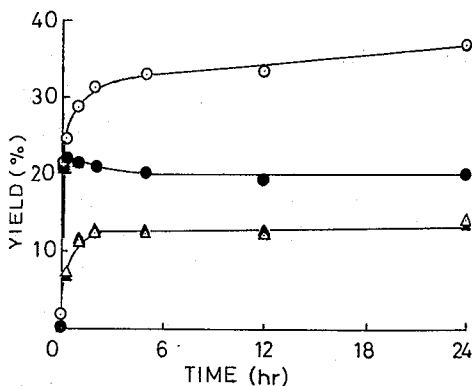


図1. *cis*-Co(bzac)<sub>3</sub>における熱アニーリング曲線

○, ●: 118°C; △, ▲: 79°C  
○, △: *cis*-<sup>60</sup>Co(bzac)<sub>3</sub>  
●, ▲: *trans*-<sup>60</sup>Co(bzac)<sub>3</sub>

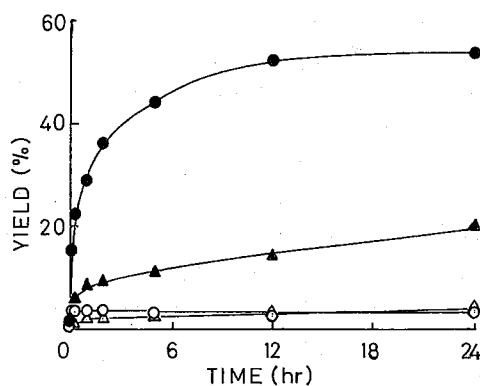


図2. *trans*-Co(bzac)<sub>3</sub>における熱アニーリング曲線

○, ●: 118°C; △, ▲: 79°C  
●, ▲: *trans*-<sup>60</sup>Co(bzac)<sub>3</sub>  
○, △: *cis*-<sup>60</sup>Co(bzac)<sub>3</sub>

1). H.E. Rauscher, N. Sutin, J.M. Miller, J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 378 (1960).

2). N. Saito, T. Tominaga, H. Sano, F. Ambe, T. Fujino, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 744 (1962).



中性子照射したニ三のリチウム化合物中に生成するトリチウムの  
化学形について

(原研) ○工藤博司 田中吉左右 天野 恕

### 1. 目的

D-T 反応に基礎をおく制御核融合炉の開発にあたって、いかなる物質をブランケットに用いるかということは、それが燃料であるトリチウムの増殖ならびに回収に直接関係する部分だけに、重要な課題となっている。どのような核融合炉ブランケット方式が採用されるにしろ、そこに用いられる物質の物理・化学的性質を把握しておくことは勿論のこと、トリチウムの化学についても十分な知識を蓄積しておく必要がある。特にトリチウム増殖体中に生成するトリチウムの化学形およびその化学的挙動は、その分離・回収に密接に関連するものと考えられるので、これらを明らかにしておくなければならない。

最近直らは、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) をトリチウム増殖体とするヘリウム冷却の固体ブランケットを提唱した。<sup>1)</sup> そこで我々は、 $\text{Li}_2\text{O}$  中に生成するトリチウムの化学的挙動を明らかにする目的で、 $\text{Li}_2\text{O}$  をはじめとして  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{LiOH}$  などに関連するニ三のリチウム化合物をターゲットに選り、原子炉で照射した後真空中で加熱しながら、トリチウムの放出挙動ならびにトリチウムの化学形を検討した。

### 2. 実験

$\text{Li}_2\text{O}$  ターゲットとして、CERAC/PURE社(純度99%)およびMERCK社の試薬、ならびに三菱原子力工業より提供されたものの三種を使用した。(D, n) 反応を利用した放射能分析の結果、それぞれのターゲット物質中に0.5%, 4.7%, および0.4%の炭素が含まれていることが判明した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は日本理化学薬品(株)の特級試薬を、 $\text{LiOH}$  としてはMERCK社の試薬(純度98%)を使用した。

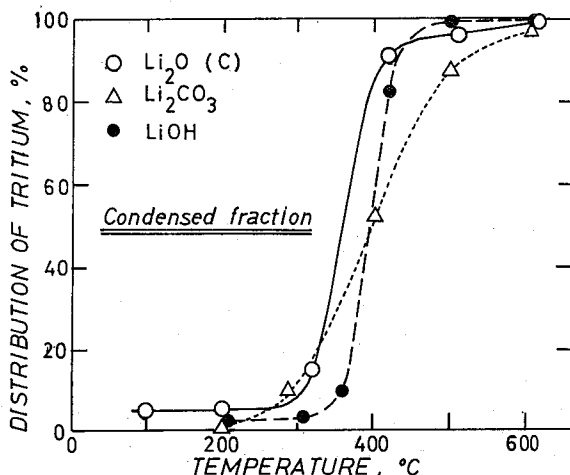
粉末状ターゲット物質約20mgを石英管アンプルに減圧封入( $9 \times 10^{-4}$  Torr)し、JRR-4原子炉のTパイプ照射孔(熱中性子束  $3 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 速中性子束  $4 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )で20分間照射した。コバルト箔およびニッケル箔を中性子束モニターとして使用した。照射後、試料を真空中( $< 5 \times 10^{-4}$  Torr)で加熱し、放出される気体成分を $-72^\circ\text{C}$ に冷却したトラップを通して、熱伝導度検出器(TCD)およびガスフロー比例計数管(PC)を備えたラジオガスクロマトグラフ(RGC)に導いた。加熱時間は30分とし、 $100^\circ\text{C}$ から階段状に $600^\circ\text{C}$ まで昇温した。

RGCのステンレススチールカラム(3mm中×2m)には、80-100メッシュの活性炭を充填し、 $0^\circ\text{C}$ に冷却した。キャリアガス(He)の流速は $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ とし、TCDを通過後 $45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の流速をもつプロパンと混合しPCに導いた。コールドトラップに捕集された成分の放射能測定には、BECKMAN LS-100液体シンチレーションカウンター(LS)を使用した。液体シンチレータには、 $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ のPPOを含むトルエン-オクタノール(7:3)混合溶液を用いた。試料中に残留したトリチウムは、加熱終了後試料を水に溶解し、LSにより測定した。

くどう ひろし・たなか きちぞう・あまの ひろし

### 3. 結果および考察

中性子照射した  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , および  $\text{LiOH}$  を、真空中で  $600^\circ\text{C}$  にまで加熱した際に得られるトリチウムの化学種の分布を表に示した。コールドトラップに捕集されたものの化学種の同定が現時点で不十分であるため、凝縮成分 (Condensed fraction) として示してある。ガス成分の中には、トリチウムで標識された水素 ( $\text{H}_2$ )<sub>T</sub>, メタン ( $\text{CH}_4$ )<sub>T</sub>, およびエタン・エチレン・アセチレンなどの  $\text{C}_2$ -炭化水素が含まれている。 $\text{Li}_2\text{O}$  の Target A は MERCK 試薬, Target B は A を照射前に  $600^\circ\text{C}$  で 90 分間真空中で加熱したもの, Target C は CERAC/PURE 試薬, Target D は三菱原子力工業より提供された試料である。表に示されたように、いずれの  $\text{Li}_2\text{O}$  ターゲットについても今回の実験条件においては、生成したトリチウムの大部分が  $600^\circ\text{C}$  までの加熱で試料より放出され、凝縮成分として捕集されることが判明した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{LiOH}$  についても同様の結果が得られた。



この化学種を推定する目的で、凝縮成分として与えられるトリチウムの割合を温度の関数として求めたところ、図のような結果が得られた。 $\text{Li}_2\text{O}$  からのトリチウムの放出は、 $370^\circ\text{C}$  付近で急激に増加している。 $\text{Li}_2\text{O}$  中に生成するトリチウムが、 $\text{LiOT}$  の形でターゲット中に存在していると仮定すると、加熱により  $2\text{LiOT} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{T}_2\text{O}$  の反応が起り、 $\text{T}_2\text{O}$  として放出されることが考えられる。 $\text{LiOH}$  の脱水反応は、熱天秤による分析の結果  $480^\circ\text{C}$  で起ることがわかっているが、その温度より  $100^\circ\text{C}$  程度低いところで  $\text{Li}_2\text{O}$  からトリチウムが放出されている。しかしながら、照射した  $\text{LiOH}$  からのトリチウム放出も  $400^\circ\text{C}$  付近で急激に増加し、かつ凝縮成分として捕集されているので、凝縮成分中のトリチウムの主たる化学種として  $\text{T}_2\text{O}$  を推定することは可能であろう。

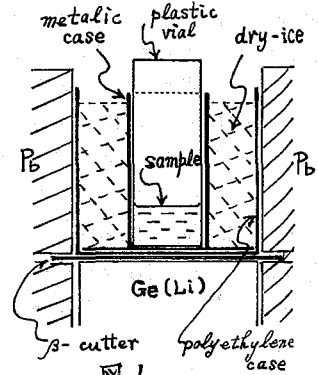
高々数%ではあるが、 $(\text{CH}_4)_T$  などの炭化水素が RGC により見出された。これは、試料中に混入していた炭素の影響によるものと解釈している。

Target material	Distribution of tritium (%)				
	Gaseous			Condensed	Residual
	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{-HC}$		
$\text{Li}_2\text{O}$ (A)	0.4	0.3	0.1	99.1	0.1
(B)	1.7	1.3	0.5	96.3	0.2
(C)	0.7	0.6	0.1	98.4	0.2
(D)	0.8	0.8	0.1	98.1	0.1
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	1.5	0.3	0.9	97.2	0.1
$\text{LiOH}$	0.3	0.1	0.2	99.4	0.01

1) K. Sako, M. Ohta, Y. Seki, H. Yamato, T. Hiraoka, K. Tanaka, N. Asami, and S. Mori, JAERI-M 5502 (1973).

(立教大・一般教育, 原研\*, 理\*\*) ○ 泉水義夫 戸村健児\* 松浦辰男\*  
 福田良夫\*\* 岩井尚之\*\*

1 原子炉を利用した<sup>13</sup>N標識化合物製造の基礎的知識を得るために、炭化水素中で生成した<sup>13</sup>Nの化学状態を調べる。核反応は、試料炭化水素中の水素と炉内速中性子により $H(n,p)$  反応で生じた反跳陽子が同試料内の炭素と $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ および $^{13}C(p,n)^{13}N$ 反応を連鎖的に起こすことを利用している。原子炉内では共存する放射線による照射が同時に行なわれるために、陽子または重陽子の単一照射の場合とは生成物の寿命が異なると予想される。今報では主にベンゼンについて報告する。



2 試料: Merck社製および東京化成社製のS.G.試薬を、市販のものおよび真空蒸留または窒素気流内脱水蒸留して使用した。<sup>13</sup>Nは $\beta^+$ 放射体で半減期は約10分である。従って、検出と同定には511 keV有減ピークと半減期の測定が必要であり、そのために試料の化学的純度と併せて放射化学的純度が問題になる。特に多量の酸素を含むと $^{16}O(p,\alpha)^{13}N$ と $^{18}O(p,n)^{18}F$ 反応生成核種のピークが511 keVピークに重なり実験の障害となる。使用した試料の純度と<sup>13</sup>Nの同定を表わすために図2および3を示す。また、この実験では高エネルギー $\gamma$ 線放射体による511 keVピークへの影響がないことを確認した。

手順: 立教炉のF24B番炉で100 kW出力時に10分間照射した。この照射孔の特性は、速中性子束 $7 \times 10^{11} n/cm^2/sec$ , 熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} n/cm^2/sec$  および $\gamma$ 線量率 $1.2 \times 10^7 r/h$ である。試料10mlを清浄なポリエチレン容器に封入後、0°Cまたはドライアイス温度に約1時間照射直前まで保持してから、前者は室温で後者はドライアイス温度で照射した。照射後直ちに化学分離して各フラクションの511 keVピークを同軸型50cc-Ge(Li)-4K PHAで計数、半減期を測うことにより<sup>13</sup>N量を確認測定した(図2, 3)。<sup>13</sup>Nの寿命が短く、半減期を測う必要がないので、化学分

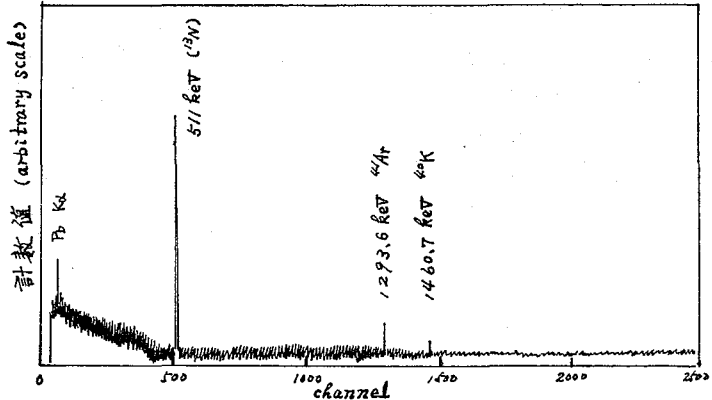


図2. ベンゼン市販試料の $\gamma$ 線スペクトル(10分照射, 40分冷却, 3分計数)

せんすいよしひろ・とむらけんじ・まつうらたつお・ふくだよしお・いわいひさゆき

離を速やかに行ない、測定は同一試料では2-3フラクションに留め、多数の試料について分割測定を繰返し行なって、その結果を組合せることにより化学種収率を決めた。従って、測定における幾何学的位置の固定および測定中の試料の蒸発防止には特に注意を払った(図ノ参照)。

今回は主に水溶性化学種の決定に注目し有機相および気相の細分化は割愛した。気体成分収率の決定には、試料と接する気相を照射前に  $N_2$  または  $He$  に置きかえた。照射後、振とうしてから充分冷却し蒸気を凝縮させてから気相を計数用真空容器内に捕集して計数した。この容器の計数効率補正は  $^{64}Cu$  の  $511 KeV$  ピークを用いて行なった。気相収率は見掛けは非常に小さいが、計数効率補正を行なうと数%位になった。炭化水素中での  $^{12}C(d,n)^{13}N$  反応に因する Welch らおよび Perkins らの報告から水溶性化学種を  $CN^-$ ,  $NO_3^-$  および  $NH_4^+$  と仮定してキャリアを加え化学分離した。照射後試料を分液ロートに移し、キャリアを加えた同量の水と振って疎水性有機相と水溶性相に分離した。逐抽出は夫々1回行なった。使用した物品は予め水で冷却して気化を防いだ。水相から  $CN^-$  は  $AgCN$  沈澱物として分離後、アンモニア水(1:1)を加えて溶解し、溶液状態で計数した。 $NH_4^+$  は陰イオン交換樹脂通過種を、また  $NO_3^-$  は陽イオン交換樹脂通過種から  $CN^-$  を除いたものを、それと見做した。照射終了後、これらの操作を終えて1回目の測定までに7-15分を必要とした。

3. このようにして得たベンゼンについての結果を表1に示す。 $^{13}N$ の大部分が疎水性有機化学種である。固体冷却試料ではこの傾向が更に増す。水溶性成分では  $CN^-$  と  $NH_4^+$  が予想通り多いが、 $NO_3^-$  は非常に少ない。 $NO_3^-$  は系が酸素を殆んど含まないので、化学分離時の反応によるものではなからうか。気体成分は蒸気を含むが未知なので結果は明確でないが、無視し得る量ではない。 $^{12}C(d,n)^{13}N$  反応による Koski らの結果では気体および固体ベンゼンで  $HCN$  が  $\sim 90\%$  および  $C_6H_5CN$  が  $\sim 10\%$  であり、Welch らによれば液体ベンゼンで  $NH_3$  収率は  $1.4 \pm 0.7\%$  に過ぎない。尚未確認の有機性化学種についてはラジオガスクロマトグラフによる分析を行うべく現在進行中である。

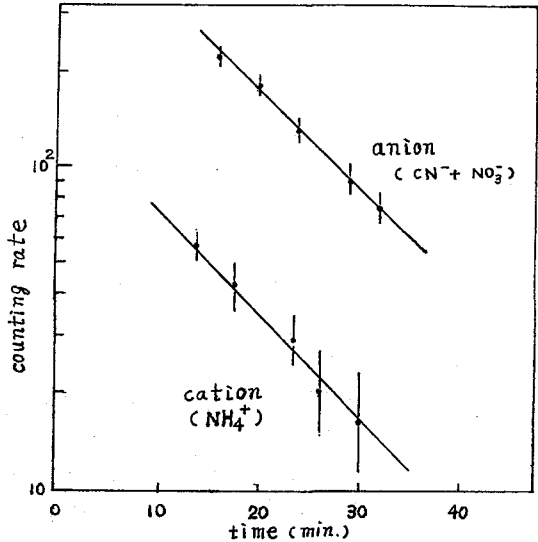


図3 半減期追跡の例

表1 ベンゼンにおける  $^{13}N$  の化学収率

化学状態	液体試料 (%)	固体試料 (%)
気体成分	$3.8 \pm 1.6$	$(3.8 \pm 1.6)$
有機成分	$54$	$90$
$CN^-$	$51.2 \pm 2.8$	$88.0 \pm 4.1$
	$3.2 \pm 3$	$3.4$
$NO_3^-$	$27.9 \pm 2.1$	$2.8 \pm 0.6$
	$7.2$	$2.1$
$NH_4^+$	$0.6 \pm 2.4$	$1.7 \pm 0.6$
	$8$	$4.3$
	$16.5 \pm 2.6$	$3.7 \pm 0.6$

( )内の値は推定値

(東大理) 西保夫 富永健

緒言

著者らは、さきに中性子照射したコバルト(Ⅳ)やクロム(Ⅵ)のトリスアセチルアセトナト錯体のベンゼン溶液に、不安定な金属アセチルアセトナト錯体を添加すると反応化学種の溶液中におけるサーマルな反応が促進され、 $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$  や  $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$  の収率(リテンション)が増大することを見出した。<sup>1),2)</sup> このような反応の機構を明らかにするために、 $\text{Co}(\text{acac})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{acac})_3$  における雰囲気の効果など一連の実験を試みた。<sup>3)</sup> さらに核変換以外に、光励起によっても同様な化学種が生成し得ることに着目し、有機溶媒中におけるこれら錯体の光化学反応の研究に着手した。本報では、トリスアセチルアセトナトコバルト(Ⅳ)錯体のベンゼン溶液を光照射し種々の金属アセチルアセトナト錯体の添加物効果を研究し、中性子照射した錯体溶液中での反応生成物の反応に対する添加物効果と比較検討を行った結果を報告する。あわせて有機溶媒中で鉄(Ⅲ)のアセチルアセトナト錯体を光照射した際の反応についての予備的研究についても報告する。

実験方法

(1)  $\text{Co}(\text{acac})_3$   $4 \times 10^{-2} \text{M}$   $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液を石英製容器中で、超高圧水銀灯(280 mm ~ 600 mm)を用いて(数)時間光照射したのち、分取した aliquot に金属アセチルアセトナト錯体を溶解したエタノールを体積で約10%添加し、一定温度(30°C, 50°C)で種々の時間放置し、0.8%酒石酸ナトリウムカリウム-3%EDTA水溶液を用いて溶媒抽出を行い、ベンゼン相の可視部吸収スペクトルを測定し、 $\text{Co}(\text{acac})_3$  の分光光度定量を行った。(595 nm)

(2)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$   $10^{-3} \text{M}$   $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液を上記の水銀灯で光照射したのち5~10倍に希釈し、吸収スペクトルを測定した。さらにアセトニトリル、テトラヒドロフラン溶液についても同様の実験を行った。また  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液を50°Cに保って一週間放置したのち同様に吸収スペクトルを測定した。

結果

1)  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液系  $10^{-2} \text{M}$   $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液を光照射すると、錯体が分解していることが可視部吸収ス

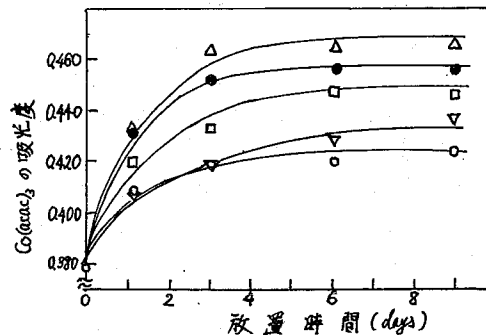
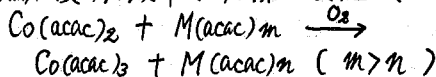


図1. 光照射した  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液中の  $\text{Co}(\text{acac})_3$  生成物における添加物効果 (30°C)

○ 無添加      ●  $4 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 ▽  $4 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{Al}(\text{acac})_3$       △  $4 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{Mg}(\text{acac})_2$   
 □  $4 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

にしやすお・とみながたけし

スペクトルの変化によって示される。図1に示すように、光照射した  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液に金属アセチルアセトナト錯体を添加し  $30^\circ\text{C}$  に保ったのち、 $595\text{ m}\mu$  における吸光度を測定すると、放置時間とともに吸光度は増加し、光分解生成物から  $\text{Co}(\text{acac})_3$  が再び生成することがわかる。このような  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の生成に対する添加物効果は、 $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  のアセチルアセトナト錯体の順に大きくなるが、これは安定度定数の小さい金属アセチルアセトナト錯体ほど  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の生成反応に寄与することを示している。同様の傾向は、 $50^\circ\text{C}$  で放置した際の吸光度の経時変化にも見られるが、 $30^\circ\text{C}$  の場合に比べどの金属アセチルアセトナト錯体を添加した場合も吸光度の増加がよりすみやかになる傾向にある。一方、既に報告したように中性子照射した固体  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を添加物を含むベンゼンに溶解し、 $^{60}\text{Co}$  リテンションの経時変化をしらべると、この場合にも図1と著しく類似した曲線が得られ、添加物の効果も  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  のアセチルアセトナト錯体の順に大きくなる。光照射と中性子照射について、収率の経時変化曲線のアト-値の添加物による増加の大きさを比較すると、図2のようになって、添加物効果は両者でよく一致する。酸素のない状態で  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液を光照射した際には、まず  $\text{Co}(\text{acac})_2$  が生成すると考えられるから<sup>4)</sup>、光照射後の溶液中での再結合反応は、



$\text{Co}(\text{acac})_3 + \text{M}(\text{acac})_n \quad (n > 1)$   
 のような配位子移動によると思われる。 $\text{Co}(\text{acac})_3$  の中性子照射による  $^{60}\text{Co}$  反跳生成物の溶液中での反応もこれとほぼ同様であることが推定される。

(2)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$   $10^{-3}\text{M}$   $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液を光照射したもの、および  $50^\circ\text{C}$  に保って放置したもの(熱解離)について可視部吸収スペクトルを測定すると、熱解離したもののスペクトルは、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液のスペクトルと形状はほぼ同様であるのに対し、光照射したものは異なる形状のスペクトルを与える。光照射に伴う反応に対する溶媒の効果を検討するため、ベンゼン溶液のほかアセトニトリル溶液、テトラヒドロフラン溶液についても光照射したのち吸収スペクトルを測定したところ、 $434\text{ m}\mu$  (吸収極大)における吸光度の減少には、3種の溶媒間に有意の差は認められなかった。

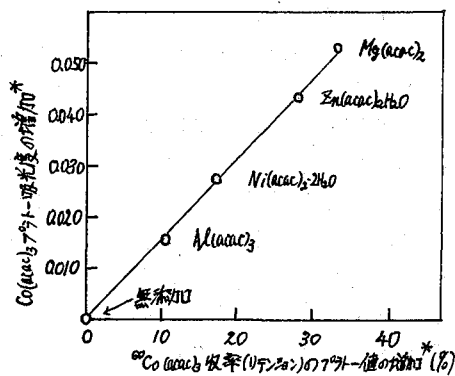


図2. 光照射および中性子照射した  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液中の  $\text{Co}(\text{acac})_3$  生成反応 ( $30^\circ\text{C}$ ) に対する添加物効果の大きさの比較  
 (\*無添加の場合のアト-値を基準にする)

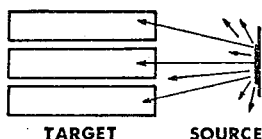
- 1) T. Tominaga, Y. Nishi : Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3213 (1972)
- 2) Y. Nishi, T. Tominaga : Radioisotopes, 23, 700 (1974)
- 3) T. Tominaga, Y. Nishi, E. Motokashi : Radiochem. Radiocanal. Letters, 18, 15 (1974)
- 4) N. Filipescu, H. Way : Inorg. Chem., 8, 1863 (1969)

(東大物性研) ○吉田邦夫 永井尚生 宮島恭子 本田雅健

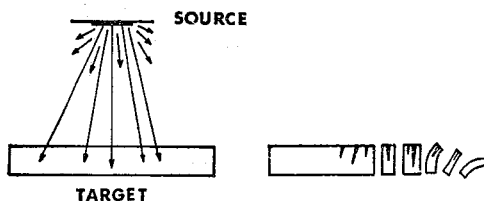
SSTD (固体飛跡検出器) は、核分裂性核種の濃度、分布をはじめとして、年代測定、宇宙科学への応用など多面的に利用されている。本研究では、検出器材料として、特にポリカーボネート・フィルムあるいは溶融石英板を用いた基礎・応用実験を行ってきた。

実験上の問題 入射粒子としては、これまでU-235の中性子核分裂片、Cf-252の自発核分裂片、あるいは他の反跳原子核を対象としてきた。そのため、粒子エネルギーは通常1 MeV/核子以下であり、精度の高いデータを取得するには考慮しなければならない点が多い。1) 微量ウランの濃度、分布測定のためのトラック計数では、SSTDのバックグラウンドが問題となる。ポリカーボネートでは $\sim 0.5 \cdot 10^{-9} \text{U/g}$ 相当、溶融石英板(日本石英硝子, ES-113)では $\sim 0.2 \cdot 10^{-9} \text{U/g}$ 相当のバックグラウンド計数を得ている。2) 入射粒子のエネルギーが70 MeVの時、ポリカーボネートでは、飛跡の長さは約12  $\mu\text{m}$ となる。入射粒子の弁別を2%以内の誤差で押えるには、トラック長を $\pm 0.2 \mu\text{m}$ まで測定する必要がある。ところが、トラック長を顕微鏡で表面から測定すると、焦点深度の円などの原因から、写真撮影を用いても、精度は高々 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 程度にすぎない。そこで、①水平照射法あるいは、②マイクローム薄片法を考案し、トラック長を横から検鏡し、写真撮影により測定精度を高めた。精度は $\pm 0.2 \mu\text{m}$ であった。またこれらの方法を用いて、トラックの形状を精密に顕微鏡しており、新しい知見が得られるものと思われる。

Two Stage Etching トラック法により核種の弁別をするためには、一定時間エッチングした時のトラック長と、終点(粒子の停留点)までエッチングした時のトラックの全長とを求めることが必要である。当然、検鏡、測定を2回くり返さなければならず、これを1回にすることができれば、マイクローム薄片法の応用が可能となり、高い精度が得られる。まず一段階は、比較的濃い溶液で短時間エッチングし、太いトラックを作る(eg. 1M NaOH / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 10~15 min)。第二段階は、ゆっくりと長時間エッチングし、終点に至る細長いトラックを作る(eg. 4M NaOH / 20 w/w% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 2~4 hr, 1M NaOH / 20 w/w% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 20~30 hr)。このようにして得られた逆ロート型のトラック(写真参照)は、2つの情報を保存している。飛跡に沿ったエッチング速度  $V_T$  と、終点までの残余飛程  $R$  である。これによって精度よく粒子を弁別することができる。この方法は水平照射法による試料への適用可能である。



1. HORIZONTAL IRRADIATION

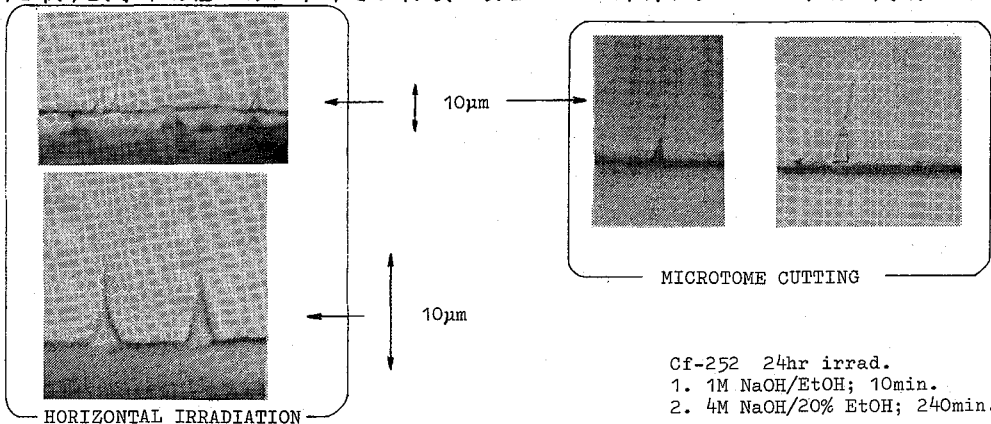
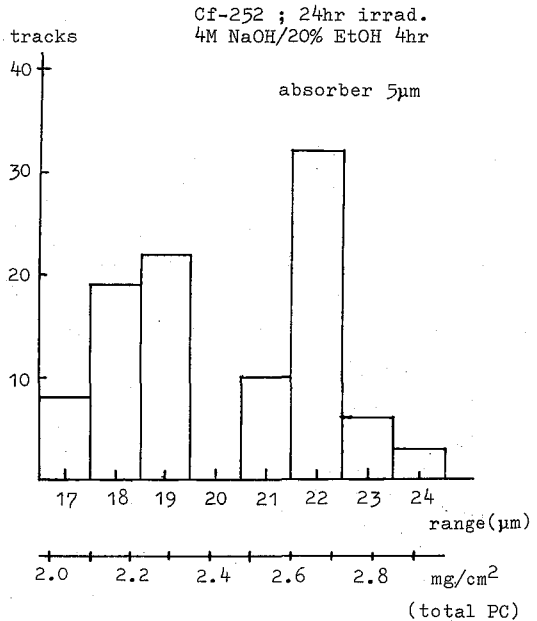


2. MICROTOME CUTTING

よしだくにお ながいひさお みやじまきょうこ ほんだまさたけ

### マイクローム薄片法による予備実験

マイクローム薄片法を用いて飛程の分布を測定した。Cf-252線源(100cpm)の自発核分裂片をポリカーボネートに照射した。ポリカーボネート(Makrofol KG 60 $\mu$ m, Bayer)は同質の5 $\mu$ mのフィルムでカバーした。線源から20mm離れた照射面が直径10mmとなるようにしたアルミ製照射容器を用い、照射は真空中で24時間行なった。試料は4M NaOH/20w/w% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHで、室温240分エッチングした。水、アルコールでよく洗浄した後、薄片を作る。試料は厚約1.5mmとし、ゼラチンカプセル中、アクリル樹脂で埋込んだ。マイクローム(Leitz社製)に、ダイヤモンドカッターを装着し、5~10 $\mu$ mずつ送り薄片を作った。実体顕微鏡下で、アルコール中から試料を取り出し、検鏡測定した。薄片法の場合、肉眼でも精度は $\pm 0.5\mu$ mであった。薄片法を用いると、表面がエッチングされた量が同時に測定できる利点があるが、検討すべき問題もある。切断によって生ずる薄切り方向と垂直な方向への短縮と変型、試料を取り出すアルコール、水中での伸展と変型をどう評価するかは、今後の問題である。



いくつかの問題 SSTDは、手軽でしかも精度がいいということで頻用されているが、同時に雑沓な影響を受けやすいという問題がある。検出器材料に起因する問題、温度、紫外線、放射線、酸素などの外的要因が経験的に問題とされているが、これらの影響を、トラック生成機構とからめて究明し、再現性を更に高める必要があるものとする。



mono および di(2-ethylhexyl) phosphoric acid の  
 γ線あるいは原子炉照射による生成物の検討  
 (原研) 〇館盛勝—天野 晃

1 著者らは、大量の核分裂生成物を含む高レベル核燃料再処理廃液からの有用なRIの抽出分離を、液体イオン交換体である Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (以下 DEHPA と略す) により、主として  $^{90}\text{Sr}$ 、希土類核種に対して検討し、さらに、これらの核種からの放射線による抽出剤の損傷が抽出条件に与える影響等についても検討してきた。本報では、DEHPAあるいはMEHPAをγ線で照射した時の分解生成物中のリン酸化合物に着目し、照射した試料の赤外吸収スペクトル、ESRスペクトル等を測定して、その分解過程を検討した。また、DEHPAまたはMEHPAを原子炉照射した時に、分子中のP原子が $^{31}\text{P}$  ( $n, \gamma$ )  $^{32}\text{P}$  反応によって励起されてとる挙動についても、放射線分解との関連で検討した。

2 DEHPAおよびMEHPAは、それぞれ Partridge, Peppard らが発表した方法で精製し、DEHPAでは99%以上、MEHPAでは90%以上の純度のものを用いた。γ線照射は、原研・東海研究所のコバルト照射室  $^{60}\text{Co}$  線源 (約30,000 Ci) を用い、開放状態の照射は、試料を試験管に入れ、コルク栓をしてからビニール袋に入れて行い、密封状態の照射は、試料を石英アンパルに入れ、十分脱気してからアンパルを封じ、これをアルミ箔で包んでから試験管に入れコルク栓をして行った。低温照射は、上と同じ方法で石英アンパルに封入した試料を液体窒素を満したデュワー瓶に入れて、半日毎に液体窒素を交換・補給しながら行った。原子炉照射は、石英アンパルに減圧封入した試料をJRR-3の気送管あるいはJRR-4のTパイプで5~60分間行った。有機リン酸およびその分解生成物であるリン酸化合物の分析は、1N  $\text{NH}_4\text{OH}$  : n-ブタノール : ジオキサン = 1:1:1 溶液を展開剤とするヤーパークロマトグラフィーで行った。γ線照射した試料については展開した濾紙を原子炉でさらに照射し、生成した $^{32}\text{P}$ のβ放射能をGM計数管で測定する方法をとった。

3. 一般にアルカン類の放射線分解生成物には、 $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , 他のアルカン, アルケン等が知られているが、DEHPAあるいはMEHPAの場合もその炭素鎖に起因する同様の生成物が報告されている。本実験においてもガスクロマトグラフィーによってこれらのいくつかを確認し、その他にも2-ethylhexanolのようなアルコールが認められた。一方、DEHPAをγ線で照射すると、リン酸基と炭素鎖を結ぶエステル結合が切れて、MEHPA, 無機リン酸(塩)

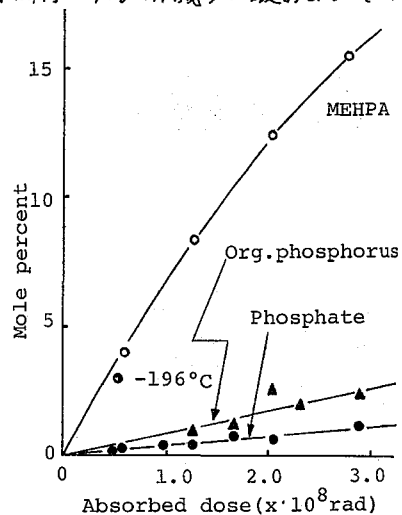


Fig.1 DEHPAの放射線分解生成物

たちもりしよういち・あまのひろし

が生じることがペーパークロマトグラフーから見出され、それ以外の有機リン化合物(ベンゼンに溶け、酸・アルカリに不溶)も認められた。Fig. 1に照射線量とそれらの生成量の関係を示した。DEHPAからのそれぞれの生成G値は、MEHPA (2.11), 無機リン酸(塩)(0.11), その他(0.26)となった。MEHPAでは $\gamma$ 線照射によって無機リン酸(塩)のみが同定され、その生成G値1.91となった。以上の結果から、 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線によるDEHPAの照射では、DEHPAの2本のエステル結合が同時に切れる確率は非常に小さく、DEHPAが筋起分解してMEHPAになると、それが十分安定化した後で次の分解が起ると考えてよい。DEHPAあるいはMEHPAを $\gamma$ 線照射すると、紫外領域(200~300 nm)に照射線量とともに増大する吸収が現われた。その吸収極大の位置は、室温照射と液体窒素温度での照射の場合とでは異なった。ESRスペクトル測定では、 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ラジカルの生成が認められ、DEHPAを兩枚状態で照射した時には、紫外吸収スペクトルの $1715\text{ cm}^{-1}$ にカルボニル基にもとずくと思われる吸収が現われた。以上の結果は、DEHPAの放射線分解におけるラジカル生成 $\rightarrow$ エステル結合切斷といったプロセスを示唆すると同時に、系内に溶存酸素がある場合にはラジカルと反応して自動酸化反応へと進む可能性をも示している。

DEHPAを原子炉内で照射すると、各種の放射線による分解が照射時間とともに進行

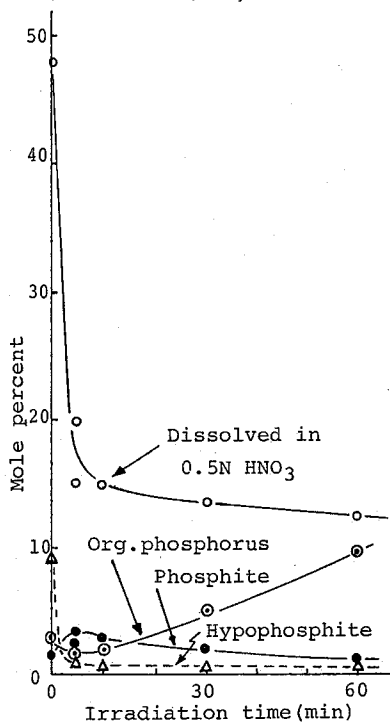


Fig. 2 原子炉照射による $^{32}\text{P}$ 生成物

する。一方、 $(n, \gamma)$ 反応で生じた $^{32}\text{P}$ は約500 eVの反跳エネルギーを得る。Fig. 2にはそのようにしてとび出した $^{32}\text{P}$ が安定化した時の化学形分布を照射時間との関連で示した。横軸の0分の所にはdry-ice温度で5分間照射した時の結果を記した。照射した試料を0.5 N硝酸と振った時に溶解あるいは加水分解する成分は、低温照射では約50%も存在するが、室温照射では激減した。次亜リン酸(塩)も同様の傾向を示すが、その酸化によっても生じる亜リン酸(塩)は逆の傾向を示した。その他の有機リン化合物は、単に照射線量のみ依存して増大している。DEHPAをベンゼンまたはn-パラフィンに溶解して照射を行った場合には、硝酸に溶ける成分:12~20%, 次亜リン酸(塩):20%, その他の有機リン化合物:60~80%と変化がみられた。以上の傾向は、MEHPAの場合も同様であった。ラジカル捕足剤として $\text{I}_2$ を添加したDEHPAを照射すると、その他の有機化合物のみが $\text{I}_2$ の量に無関係に一定収率を示し、他は全て $\text{I}_2$ の添加量とともに増加した。以上の結果から、ラジカルとの反応が $^{32}\text{P}$ の挙動に大きく影響していることがわかった。

固体内の放射線損傷に関する研究ではその対象として金属や合金が用いられていたが、近年有機金属錯体や無機化合物などに関する研究もなされている。本研究では $^{57}\text{Fe}$ のメスバウアー効果により、リン酸ガラス内に生成された $^{235}\text{U}$ の誘導核分裂片飛跡がガラス内の鉄原子に及ぼす影響をコンピューター解析により追求した。

実験は市販のメタリン酸カリウム( $\text{KPO}_3$ )と酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、または酸化第一鉄( $\text{FeO}$ )を、PとFeの原子比5:1で混合後白金ろっぽにて電気炉内での時間加熱を行ない、2枚の銅板の間で急冷することによりガラスの合成を行った。メタリン酸カリウムと酸化第二鉄の場合は加熱温度は1200°C、メタリン酸カリウムと酸化第一鉄の場合は1100°Cで加熱を行った。またウランを含むガラスの合成は市販の硝酸ウラニル( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )の水溶液少量を混合した試薬に加え、10分程度電熱器上で予熱して水分を蒸発させた後に電気炉内で加熱を行った。ウラン濃度は10, 100, 1000, 10000 ppmで、熱中性子照射は立教大学原子炉( $\phi = 5.5 \times 10^{12} \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$ )で、30分および6時間行った。

合成された $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-KPO}_3$ ガラスは、色透明で、ウラン濃度10000 ppmのガラスは緑色を帯びたかっ色となる。メスバウアースペクトルからは分裂した2本のピークが得られ、ニトロプルシドナトリウムに対してアイソマーシフト0.69~0.70  $\text{mm sec}^{-1}$ 、四極子分裂0.55  $\text{mm sec}^{-1}$ という値が得られた。ピークの形や吸収の位置はウラン含量にほとんど無関係であり、極めて類似したスペクトルが得られた。

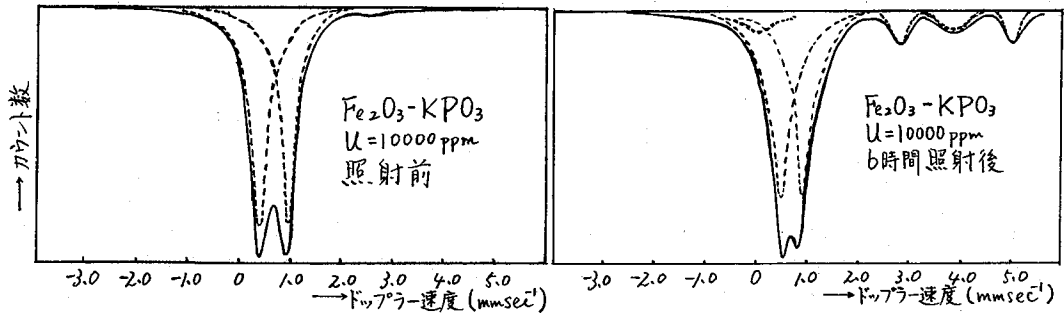
$\text{FeO-KPO}_3$ ガラスは同様に、色透明でありウラン濃度10000 ppmのガラスは緑色を帯びている。スペクトルの解析の結果、上記の $\text{Fe}^{2+}$ のピーク以外にアイソマーシフトの値が1.40  $\text{mm sec}^{-1}$ 程度で四極子分裂2.24  $\text{mm sec}^{-1}$ 程度の分裂したピークが得られた。また4.2~4.3  $\text{mm sec}^{-1}$ 付近にピークが観測されたがこの吸収と対となるピークは見出すことができなかった。

次に照射試料に関する結果を述べる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-KPO}_3$ ガラスの場合は6時間照射後で $\text{Fe}^{2+}$ のピークのアイソマーシフトが、ウラン濃度10000 ppmの場合0.69  $\text{mm sec}^{-1}$ (照射前)→0.72  $\text{mm sec}^{-1}$ にまた四極子分裂の値は0.55  $\text{mm sec}^{-1}$ (照射前)→0.38  $\text{mm sec}^{-1}$ という変化を示した。ウランと含まないリン酸ガラスの熱中性子照射の場合は四極子分裂の値が僅かに減少(0.55  $\text{mm sec}^{-1}$ →0.51  $\text{mm sec}^{-1}$ )した程度でアイソマーシフトの値には変化が見られなかった(0.69  $\text{mm sec}^{-1}$ )。この10000 ppmのガラスにおいてはさらにアイソマーシフト1.96  $\text{mm sec}^{-1}$ 、四極子分裂3.42  $\text{mm sec}^{-1}$ という値を持つ $\text{Fe}^{2+}$ のピークが観測された。この $\text{Fe}^{2+}$ のピークはウランと含まないガラスの中性子照射の際にも観測されるが、このときのアイソマーシフト1.52  $\text{mm sec}^{-1}$ という値に比べると、0.44  $\text{mm sec}^{-1}$ 程度大きくなっている。また四極子分裂の値もウランと含まないガラスの値

たかしまよしまさ・にしだてつあき

2.  $72 \text{ mm sec}^{-1}$  に比べ  $0.70 \text{ mm sec}^{-1}$  程度大きい値を示している。

また  $\text{FeO-KPO}_3$  ガラス (照射前) において  $4.2 \sim 4.3 \text{ mm sec}^{-1}$  付近に観測された吸収に相当するピークと対をなすピークが  $2.8 \text{ mm sec}^{-1}$  付近に観測され、ウランを含まないガラスの場合アイソマーシフト  $3.41 \text{ mm sec}^{-1}$ 、四極子分裂  $1.83 \text{ mm sec}^{-1}$  という値が得られた。ウラン濃度  $10000 \text{ ppm}$  の場合はアイソマーシフト  $3.92 \text{ mm sec}^{-1}$ 、四極子分裂  $2.25 \text{ mm sec}^{-1}$  という値を示し、ウランを含まない場合と比較するとアイソマーシフトの値が  $0.50 \text{ mm sec}^{-1}$  程度、四極子分裂の値も  $0.42 \text{ mm sec}^{-1}$  程度大きくなっている。



$\text{FeO-KPO}_3$  ガラスの照射結果は次のようになった。 $10000 \text{ ppm}$  のウランを含むこのガラスとも時間照射した場合  $\text{Fe}^{2+}$  のピークはアイソマーシフトの値が  $1.40 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $1.51 \text{ mm sec}^{-1}$  に変化した、四極子分裂の値も  $2.24 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $2.61 \text{ mm sec}^{-1}$  に変化した。この場合ウランを含まないガラスのアイソマーシフトは  $1.44 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $1.50 \text{ mm sec}^{-1}$  に、また四極子分裂は  $2.22 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $2.50 \text{ mm sec}^{-1}$  に変化しているがいずれもウランを含まない場合よりも変化の程度が小さくなっている。 $\text{Fe}^{3+}$  のピークに関しては、ウラン含量  $10000 \text{ ppm}$  のガラスの場合アイソマーシフトの値が  $0.73 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $0.72 \text{ mm sec}^{-1}$  に、四極子分裂の値は  $0.42 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $0.38 \text{ mm sec}^{-1}$  に変化した。ウランを含まないガラスの場合にはアイソマーシフトの値が  $0.74 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $0.71 \text{ mm sec}^{-1}$  に、四極子分裂の値は  $0.40 \text{ mm sec}^{-1}$  (照射前) から  $0.36 \text{ mm sec}^{-1}$  に変化しており、したがってウランを含まないガラスの方がアイソマーシフトの値の減少は小さくなっている。

また照射前に  $4.3 \text{ mm sec}^{-1}$  付近に観測されたピークと対をなすピークが  $2.3 \text{ mm sec}^{-1}$  付近に観測され、ウランを含まないガラスの場合アイソマーシフト  $3.38 \text{ mm sec}^{-1}$ 、四極子分裂  $2.15 \text{ mm sec}^{-1}$  でウラン濃度  $10000 \text{ ppm}$  の場合はアイソマーシフトの値が  $3.42 \text{ mm sec}^{-1}$ 、四極子分裂の値が  $2.16 \text{ mm sec}^{-1}$  という値が得られ、アイソマーシフトの値が僅かに大きくなっている。このように  $\text{FeO-KPO}_3$  ガラスにおいてはウランを含まないガラスとウラン濃度  $10000 \text{ ppm}$  のガラスのアイソマーシフトや四極子分裂の値の差が上述の  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-KPO}_3$  ガラスほど大きくなかった。

I<sup>-</sup>とIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の生成比

(広大工) ○竹味弘勝, 木曾義之

(京大原子炉) 松下録治, 高田実环, 玉井忠治

【目的】

U-235の中性子核分裂により生じた核分裂生成物中の種々の原子価をもつ元素に着目すると、その元素中の核種は直接核分裂によって生じた核種および親核種からβ壊変により生じたものがある。それらは必ずしも同一の化学形ではない。核分裂生成物中のそれらの元素はいずれも極低濃度であり、それらの化学形を調べる方法として、迅速濾紙電気泳動法とγ線スペクトロメトリーとを併用し、短寿命核種の化学種を調べることを目的とした。前報でブロム、セレンの化学形について調べた。今回は核分裂生成物中の無担体ヨウ素についてI<sup>-</sup>およびIO<sub>3</sub><sup>-</sup>のイオン種を分離し、それらに含まれるヨウ素の核種(I-134m, 134, 135, 136m, 136, 137)の生成比を求めた。

【実験方法】

1×10<sup>-2</sup>Mの90%濃縮硝酸ウラニル溶液5μlを京大炉の圧気輸送管で1分間照射した。あらかじめ支持電解溶液を浸した東洋濾紙No.50に、照射後直ちに照射試料を着実した。支持電解溶液としては、1×10<sup>-2</sup>M HClO<sub>4</sub>とカ性ソーダ溶液でpH=2.3に調整したものを用いた。加電圧5,000V/10cmで20秒間泳動した。長寿命核種<sup>131</sup>Iを用いてX線フィルムによるオートラジオグラフィで決定されたI<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの泳動位置に相当する濾紙部を速やかに切断した。(図1)切断した濾紙片をアクリル板にはさみ、照射終了後65秒から60cc, 46ccのGe(Li)半導体検出器を用いて同時にγ線を測定した。得られたγ線スペクトルの記録は磁気テープを用い、γ線エネルギー、光電ピーク面積はOKITAC-5090Hで行なった。

【実験結果】

短寿命核分裂生成物ヨウ素の挙動を調べるには、ヨウ素の親核種テルルとの分離能が大ききことが望ましい。それには支持電解溶液のpHが低いほどよい。そこで、電気泳動時に照射試料に存在するイオン種のpH依存性について調べた。74mg K<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>を石英管に封入し、水圧輸送管で30時間照射、一週間冷却後、<sup>131</sup>Te-β→<sup>131</sup>Iで生成する<sup>131</sup>Iを用いた。分離装置として、冷却が四塩化炭素槽(CCl<sub>4</sub>型)と銅板型(M-4型)を使用した。CCl<sub>4</sub>型では2,000V/30cmで10分間、M-4型では2,500V/10cmで40秒間泳動を行なった。図2にそれぞれの装置でのI<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>0</sup>のpHに対する相対収率を示す。CCl<sub>4</sub>型では、分離泳動像は明瞭であるが、I<sup>-</sup>イオンの量がpHに対して顕著な変化を示し、pHが低くなるに従って量が少なくなる。一方、

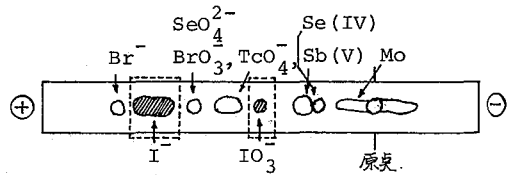


図1. 核分裂生成物の電気泳動図

M-4型, 5,000V/10cm, 20秒.

1×10<sup>-2</sup>M HClO<sub>4</sub> (pH=2.3)

たけみひろかつ・きよよしゆき・まつしたろくじ・たかだじつや・たまいただはる

M-4型ではどのイオン種もほとんど量的な変化はなく、 $I^0$ はほとんど存在しておらず、大部  $I^-$  と  $IO_3^-$  である。このM-4型での結果は、分離時間が短かいので低pH領域での  $I^- \rightarrow I^0$  の反応の進行があらわになかったものと思われる。核分裂生成物中から短寿命ヨウ素を電気泳動法で分離する際、5000V/10cm、20秒間でM-4型装置の分離挙動の安定な pH=2.5 を使用した。 $I^-$  イオンの移動度より大きいものは  $Br^-$  イオンであるが、短寿命ヨウ素の各核種の同定に必要なγ線スペクトルには影響が少ない。 $IO_3^-$  イオンのバンドが  $TeO_4^{2-}$  イオンに近かいので汚染のおそれがある。特に、 $Tc-106$  (36s) の 270 keV は  $I-134m$  (3.5 min) の 271 keV と重なるが、半減期で区別できる。実験結果を Table 1 に示す。

$I-134m, 135, 137$  で  $I^-$  イオンの方が多い結果を得たが、直接核分裂によって生成する割合だけで説明出来ないで目下検討中である。しかし  $^{131}Te$  のβ壊変から生じる  $^{131}I$  の実験では  $IO_3^-$  の方が  $I^-$  より大きいという結果を得ている。

(1) 付録他：昭和50年日本原子力学会年会  
427, 28 (1975).

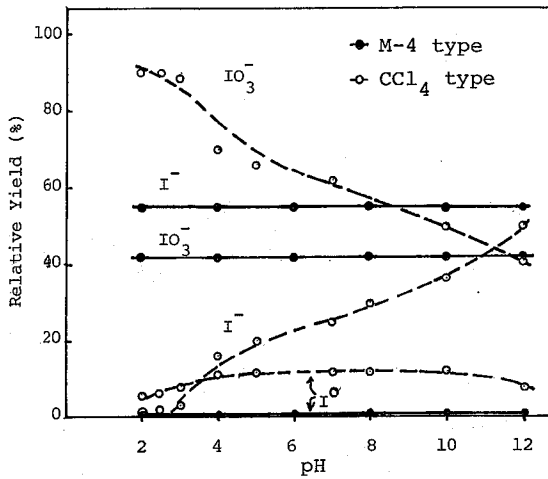


図2.  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $I^0$  の pH 依存性。  
 $K_2TeO_4$  (固体),  $^{131}Te \rightarrow ^{131}I$

Table 1 Chemical Form of Iodine Produced by U(n,f) Reaction

Nuclide	Zp	Half-life	Gamma-Energy (keV)	$IO_3^-$ (%)	$I^-$ (%)
I-134m	52.12	3.5 min	271	41.0 ± 1.0	59.0 ± 1.0
I-134		52.0 min	848, 1072	55.8 ± 2.5	44.2 ± 2.5
I-135	52.56	6.59 hr	1039, 1260	37.9 ± 2.0	62.1 ± 2.0
I-136m	52.98	46 s	197, 381	47.6 ± 1.5	52.4 ± 1.5
I-136		83 s	1313	55.2 ± 2.0	44.8 ± 2.0
I-137	53.39	24 s	1218	36.8 ± 3.5	63.2 ± 3.5

既報<sup>1)</sup>のように「核分裂で生成するTe同位体は一旦 $Te^{4+}$ の化学形態をとるが、照射中の放射線効果により $Te^{6+}$ に酸化される」と考えらる。照射中の放射線効果として、①炉内の放射線によるものと、②核分裂片によるものが考えらるが、トレーサーを使用して水溶液照射実験を行ない、これらに関する更に詳細な知見を得、前回の結果を確認した。

〈実験と結果〉

①炉内の放射線による放射線効果

$^{123m}Te$ でラベルした $Te^{6+}$ と $^{132}Te$ でラベルした $Te^{4+}$ を調製し、硝酸希薄水溶液として照射し、炉内の放射線に基づくTeの酸化、還元の数式を得た結果、 $Te^{6+}$ 濃度が小さい時還元はほとんど無視できること、 $Te^{4+}$ の濃度が一定以上であれば酸化は線量のみ按比例することが確認できた。脱酸素鉄線量計を試料と同時に照射して、炉内の放射線に基づく $Te^{4+}$ の酸化のG値が約0.5と求めらる。なお $^{60}Co$ 照射では、空気飽和の際の酸化のG値は約3で、脱酸素の際には約0.3となることが別に得らる。原子炉照射の場合、高線量率のため後者に近い値となったと考えらる。

②核分裂片による放射線効果

次に前述の $Te^{4+}$ 、 $Te^{6+}$ を硝酸ウラニール希薄水溶液に加えて、核分裂片飛跡中に局在して生成するラジカル等による酸化、還元を調査した。この場合にもやはり $Te^{6+}$ 濃度が小さい場合には還元はほとんど無視できることが確認できた。 $Te^{4+}$ 初濃度が一定の場合、核分裂に基づく酸化率を核分裂率( $^{92}Sr$ から得た全核分裂数より計算)に対して示すと図1と

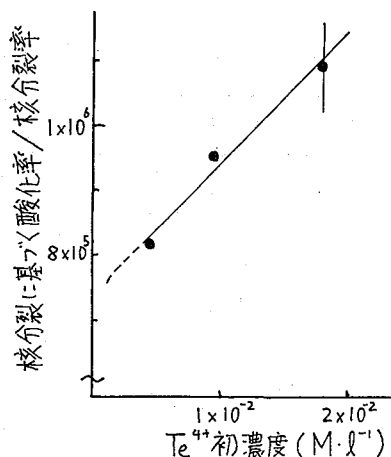
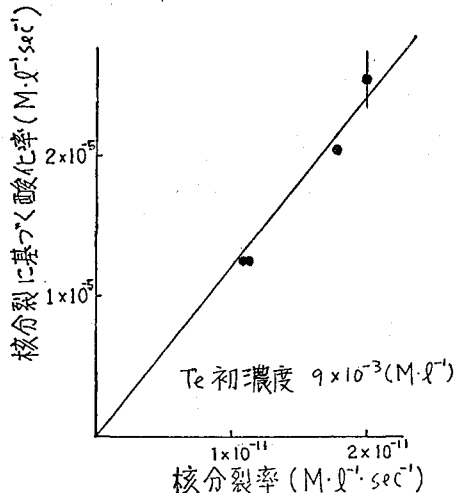


図1. 酸化率の核分裂率依存性

図2. 酸化率/核分裂率 対  $Te^{4+}$  初濃度

にしともた ふじわらいちろう いまにしのふつぐ もりやまひろたけ

なり、酸化率が核分裂率に比例することがわかる。そこで (核分裂に基づく酸化率) / (核分裂率) を  $Te^{4+}$  の初濃度に対してプロットしたものを 図2 に示す。この図から、核分裂に基づく  $Te$  の酸化速度式が、近似的に、

$$-\frac{dN_4}{dt} = \frac{dN_6}{dt} = (8 \times 10^5 + 2 \times 10^7 N_4) \phi \alpha U \quad (M \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1})$$

と求められた。ここで  $N_4, N_6$  は それぞれ  $Te^{4+}, Te^{6+}$  の濃度、 $t$  は照射時間、 $\phi \alpha U$  は核分裂率 ( $M \cdot sec^{-1} \cdot l^{-1}$ ) である。

核分裂片の飛跡に沿って局在して生成する酸化性ラジカルは、核分裂片の LET が大きいので非常に高濃度であり、このラジカルの「さや」中での酸化率は  $N_4$  に比例すると考えられ、オニ項が相当する。オニ項は一定値となっているが、これは「さや」から拡散した酸化性ラジカルも  $Te^{4+}$  の酸化に消費されるためであろう。これらのことは、反応機構を定めた上で拡散理論による検討を要する問題である。

### ③ $Te$ 核分裂生成物の化学形態

以上のように 水溶液照射での  $Te$  に対する放射線効果が明かになったので、前述の照射試料から得られた  $Te$  核分裂生成物の  $Te^{4+}, Te^{6+}$  としての (酸化を受ける前の) 初期独立収率  $f_4, f_6$  を知ることができる。図3に、親核  $Sb$  からの流れ込みの少ない  $^{134}Te, ^{133m}Te, ^{131m}Te$  についての  $f_4 / (f_4 + f_6)$  を  $Te^{4+}$  初濃度に対して示した。ここで、 $Te^{4+}$  の初濃度が大きいということは放射線効果による酸化についての補正が小さいということであり、その場合には、核分裂で直接生成した  $Te$  はほとんど全て一旦  $Te^{4+}$  の化学形態をとることを示している。このことは 前回の結果と一致する。

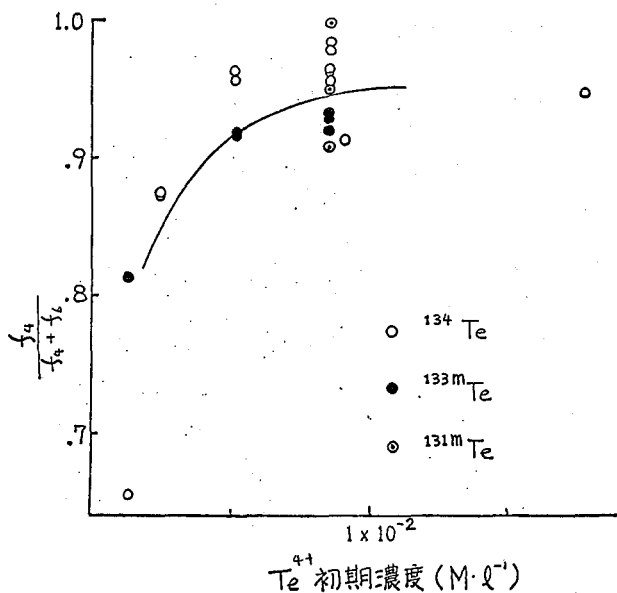
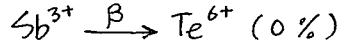
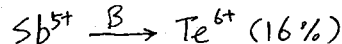


図3.  $Te^{4+}$  としての独立収率 / 全独立収率 対  $Te^{4+}$  初濃度

なお、親核  $Sb$  からの流れ込みの大きい  $^{131g}Te, ^{132}Te, ^{133g}Te$  について解析した結果、親核  $Sb$  の  $\beta$  崩壊で生成する  $Te$  は 20~30% 程度  $Te^{6+}$  の化学形態をとることがわかった。別に予備的な実験で親核が  $Sb^{3+}$  である場合には、



であるが、 $Sb^{5+}$  の場合には、



であることが得られている。

### 参考文献

- 1) 第18回放射線化学討論会予稿集 (1974)



1 U-235の核分裂生成物からI-131あるいはMo-99のような有用な放射性同位体を製造するさいに、I-131を能率よく回収し、また放射線管理上危険度の高い放射性ヨウ素を安全に取り扱うためには、核分裂生成物を含む系における放射性ヨウ素の挙動を熟知していなければならない。この研究では、中性子照射した二酸化ウランを濃硝酸に溶かした溶液中におけるI-131化学種の分布を $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応と溶媒抽出法により求めることを試みた。また二酸化ウランの溶解中に起るI-131の飛散を効果的に防止し、あるいは二酸化ウランの溶解中または溶解後にI-131を能率よく分離する方法を研究した。

2 2.3~2.6%に濃縮したU-235を含む二酸化ウランペレットの破片10~30mgを $1\sim 3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の熱中性子束で6時間ないし17時間照射した。これを濃硝酸 $20\text{cm}^3$ と2時間加熱還流して溶解し、この溶液中のI-131化学種の分布を、過剰の $\text{IO}_3^-$ に対して $\text{I}^-$ を加えて遊離した元素状ヨウ素を四塩化炭素に抽出し、次いで残る $\text{IO}_3^-$ に過剰の $\text{I}^-$ を加えて遊離したヨウ素を再び四塩化炭素に抽出するCastlemanらの方法(A. W. Castleman, Jr., I. N. Tang, H. R. Munkelwitz, J. inorg. nucl. Chem., 1968, 30, 5-13)に準じて求めた。求める化学種の対象は $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$ とし、これら化学種の分布に対する二酸化ウラン溶解時の未照射二酸化ウランおよび $\text{IO}_3^-$ 担体の添加の影響をしらべた。

二酸化ウランの硝酸溶液からI-131を分離する試みとしては、まず二酸化ウランの硝酸溶液に $\text{I}^-$ 担体あるいは $\text{I}^-$ 担体と当量の $\text{IO}_3^-$ 担体を加えてヨウ素を蒸留した。次いで二酸化ウランの溶解中同時に放射性ヨウ素を分離することを試み、溶解時の $\text{I}^-$ 、あるいは $\text{IO}_3^-$ 担体、および未照射二酸化ウランの存在が溶解中の放射性ヨウ素の飛散に及ぼす影響を求めた。

上の実験の結果から、二酸化ウランの硝酸溶解中に起る放射性ヨウ素の飛散は、二酸化ウランが濃硝酸に溶けて発生する酸化窒素によることが確かめられたので、酸化窒素の発生を抑える目的で過マンガン酸カリウムを加えて二酸化ウランを溶解することを試み、上記実験と同様にこの場合も $\text{IO}_3^-$ 担体の存在、および二酸化ウランと過マンガン酸カリウムの量的関係とI-131の飛散の関係を求めた。

放射能の測定はすべてGe(Li)検出器をつけた多重波高分析器で行い、I-131の量はその364keVのガンマー線ホトピークから求めた。またI-131の分離に関する実験では、照射により二酸化ウラン中に生成したI-131のホトピークと、I-131の分離後に溶液中に残ったI-131のホトピークの強度の割合から分離されたI-131の割合を求めた。

3 照射した二酸化ウランの硝酸溶液中におけるI-131化学種の分布(%)を二酸化ウランの溶解中に飛散するI-131の割合(%)とともに次表に示す。硝酸溶液中に残るI-131の化学形は、(4)を除いて $\text{IO}_3^-$ が比較的大きな割合を占る。(1)ではここで対象とした以外の同定されていない化学種の存在が目立つが、これは担体 $\text{IO}_3^-$ あるいは二酸化ウランの

溶解の条件	I-131の飛散	I <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	その他	添加により消失
(1)照射 UO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	0	30	13	25	27	する。溶解時の
(2) + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.004 m mol	56	0.8	3.7	77	15	二酸化ウランの
(3) + UO <sub>2</sub> 6 g	24	13	8	71	8	添加は溶液中の
(4) + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + UO <sub>2</sub> , (I)	98	16	71	13	0	I-131の状態
(5) " (II)	99	39	11	50	0	を非常に不安定
(6) " , 冷却2時間	99	17	6	77	0	なものとし, (4)

(5)に見られるように同じ条件の実験でもI-131の分布割合に大きな差を生ずる。この原因には、次に述べるように溶解中のI-131の飛散に酸化窒素の影響が大きいことから、同様に酸化窒素の作用が関与していると考えられる。(1)-(5)の実験は溶解後30分の分布を示すが、2時間後には(6)のようにIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合が増加している。

照射した二酸化ウラン約20mgを硝酸に溶解する場合には、表の(1)のように溶解中のI-131の飛散は認められない。しかし溶解時にIO<sub>3</sub><sup>-</sup>担体あるいは二酸化ウランが存在すると相当の部分が飛散し(2), (3), これら両者が存在すると殆んど全部のI-131が飛散する(4)~(6)。気体として分離されやすいヨウ素の化学形は元素状ヨウ素であり、この場合もIO<sub>3</sub><sup>-</sup>が酸化窒素により元素状ヨウ素に還元されると考えられる。担体としてはI<sup>-</sup>も同様な効果を示した。上の表の(3)の条件により照射二酸化ウランを溶解した溶液を水で倍に薄めたのち0.004mmolのIO<sub>3</sub><sup>-</sup>と0.02mmolのI<sup>-</sup>を加えヨウ素を遊離させて蒸留分離することを試みたが、最高90%のI-131しか分離されなかった。残るI-131はIO<sub>3</sub><sup>-</sup>であることが確かめられ、蒸留装置の構造も関係して、一部のヨウ素が蒸留中に酸化されると考えられる。

二酸化ウラン溶解中のI-131の飛散には共存する二酸化ウランの効果が大きいことから、結局は二酸化ウランの溶解時に発生する酸化窒素の効果であると推論し、これを確認する実験を行った。結果を次の表に示す。照射二酸化ウランを銅と同時に溶解すると(1), 二酸化ウランの共存よりも効果的で97%のI-131が分離された。銅-硝酸により発生する酸化窒素を照射二酸化ウランの溶解時に導入するとI-131の飛散割合は低下する(2)

条 件	I-131の飛散	(3)。溶解中のI-131の飛散
(1)照射 UO <sub>2</sub> 20mg + Cu 2g + HNO <sub>3</sub> 20 cm <sup>3</sup>	97	散を抑えるために溶解時に
(2)照射 UO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> + 酸化窒素	21	過マンガン酸塩を添加した
(3) + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.004 m mol	75	(4)~(9)。3UO <sub>2</sub> + 2MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
(4)照射 UO <sub>2</sub> + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + KMnO <sub>4</sub> 1.6 g	1	+ 8H <sup>+</sup> → 3UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2MnO <sub>2</sub>
(5)照射 UO <sub>2</sub> + UO <sub>2</sub> 8 g + KMnO <sub>4</sub> 1.6 g	83	+ 4H <sub>2</sub> O の反応に見合う以
(6) + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.004 m mol	66	上のMnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> を加えた場合に
(7), (6) KMnO <sub>4</sub> 2.3 g	97	I-131をほぼ定量的に溶
(8), (6) KMnO <sub>4</sub> 4.0 g	0	液中に保持することができ
(9), (5) KMnO <sub>4</sub> 4.0 g	0	た(4)(8)(9)。

(放医研) ○平野茂樹, 小柳卓, 佐伯誠道

緒言. 放射性セリウムはすでに海洋環境中に核実験の結果, 多量に放出されており, その物理化学的形も比較的よく研究されている。また, 各種原子力施設より液体廃棄物の形で海洋に放出される放射性セリウムについても研究が進み, その大部分が懸濁物に吸着して粒子状となるか, 或いは底質に吸着沈殿する事が知られているが, この状態に至るまでかなり長時間にわたる大部分の放射性セリウムがイオン状で存在する事が実験室で確かめられている。このイオン状の $^{144}\text{Ce}$ は単純なアコイオン $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ の形で存在する可能性は少なく, 海水のpHと溶解している多くの陰イオンから推察して種々の錯イオンを形成しているものと考えられる。先に, 行方オキシン-7ドロホルム抽出実験では大部分のセリウムが加水分解を受けて $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ , 或いは $\text{Ce}(\text{OH})_3$ の形で海水中に存在する事が推定された<sup>(1)</sup>。また海水中には多量の $\text{Cl}^-$ イオンと $\text{SO}_4^{2-}$ イオンがあり,  $\text{NaClO}_4$ 溶液中でこれらの陰イオンとセリウムの錯形成反応が研究されており錯イオンの存在が知られている。海水中にはこれらの無機イオンの他に濃度としては僅かであるが種々の有機物が溶解しており, セリウムとの錯形成が考えられる。この実験ではセリウムと溶存有機物の相互作用について知見を得るべく, 外洋水と有機物含量の高い内湾水についてセリウムの化学挙動を比較し, 更に錯形成の可能性が比較的高いと考えられる種々のアミノ酸を海水に添加してセリウムの溶存状態に対する影響について検討を加えた。

実験結果および考察. 実験に用いた海水はすべて $0.22\mu\text{Ci}$ のメンブレンフィルターで懸濁物を除去した後,  $^{144}\text{Ce}$ を添加した。この海水は英種三角フラスコに入れ $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$ の恒温振とう器中で連続的に振とうされ, 実験は所定の時間毎にピペットで一定量の海水を取り出して行った。外洋水はメキシコ湾流( $34^\circ 03' \text{N}$ ,  $76^\circ 15' \text{W}$ )で採取し, 内湾水はノースカロライナ州のニューポート川の河口で採取した。これらの海水の塩分濃度およびpHはそれぞれ,  $37.1\%$ , pH 8.20, および  $26.8\%$ , pH 8.09であった。また有機物を含まない人工海水(Utility Marine Mix, Special Formula 1102, Utility Chemical Co.)も使用した。他に茨城県沿岸の海水も使用し, その塩分濃度は $34.4\%$ , pHは8.15である。その他の実験方法はすべて前報と同じである<sup>(1)</sup>。

図1に示すように,  $^{144}\text{Ce}$ の $0.22\mu\text{Ci}$ のフィルターによる捕捉率は外洋水, 内湾水とも1時間を経過と共に増加しているが3週間後においても $10\%$ を超えなかつた。また器壁への吸着はほぼ5日目に飽和に達したと思われる。しかしながら, 内湾水の $^{144}\text{Ce}$ は外洋水に較べ器壁による吸着ロスが小さく, また時間の経過と共に内湾水の場合には吸着した $^{144}\text{Ce}$ の割合が徐々に減少したのに対し, 外洋水の場合にはそれがほぼ一定のままであった。次にDowex AG 50W-X8を用いたバッチテストの分配係数とTTA-キシレン抽出による分配比の経時変化を観察した結果, TTA抽出による分配比は5日間で急速に減少し, その後, ほぼ一定であった。バッチテストで得られた分配係数は時間の経過と共に徐々に減少し,

ひらのしげき・こやなぎたか・さいきまさみち

外洋水におけるよりも内湾水において小さい値を示した。これは $^{144}\text{Ce}$ と溶存有機物の錯形成の可能性を示すと考えられるが、塩分濃度の差による影響も考えられるので、外洋水を蒸留水で稀釈したものと有機物を含まない人工海水について同様の実験を繰り返した。外洋水の25%と15%に稀釈されたものについては37.1%におけるよりも高い分配係数を示し、また人工海水について得られた分配係数は非常に高く、経時的な変化を示さなかった。これらの結果から $^{144}\text{Ce}$ と海水中の溶存有機物の錯形成が考えられる。

次に、溶存有機物の中でセリウムと錯体を形成する可能性があり、また海水中にその存在が確認されているアミノ酸<sup>(2)</sup>について実験を行った。各アミノ酸は約 $1\text{mg/l}$ の濃度になる様に海水に添加した。これは天然海水中のアミノ酸の $100\sim 1000$ 倍の濃度である。イオン交換バッチテストの分配係数はこれらの海水中で $^{144}\text{Ce}$ がアミノ酸と錯形成をしやすい傾向を示さず、その値は $100\sim 200$ の間で変化した。また器壁への吸着による $^{144}\text{Ce}$ のロスはスレオン、アロリン、およびアルギニンを含む海水で少なく、その値は10%以下であったが、粒子形成率は逆にこの海水中で高い値を示し約40%であった。それぞれ種類のアミノ酸を含む海水においては $^{144}\text{Ce}$ の化学挙動に明らかな差異が認められなかったが、トリペプチドと金属イオンのキレート錯体<sup>(3)</sup>が示すように数種類のアミノ酸が金属イオンと結合して有機錯体を形成する可能性が考えられる。2~3種のアミノ酸をグルーピングして海水に添加してその協同効果を検討した結果、グリシン、セリンおよびアスパラギンを含む海水では $^{144}\text{Ce}$ の器壁によるロスが小さく(10%以下)、ヒスチジンとバリンを含む海水では粒子形成率が小さかった。またこの海水に $10^{-6}\text{M/l}$ の濃度になるように安定セリウムイオンを添加して同様の実験を行、その結果、 $^{144}\text{Ce}$ の溶液残存率がアミノ酸を含むコントロール海水に対して15~30%高い値を示し、これらのアミノ酸と $^{144}\text{Ce}$ の錯形成の可能性を示した。

引用文献

- (1) Hirano, S. et al. 1973. *Radioactive Contamination of Marine Environment* pp. 47-55. Vienna: IAEA
- (2) Hobbie, J.E. et al. *Science*, 159, 1463-1464 (1968)
- (3) Chow, S.T. et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 451 (1975)

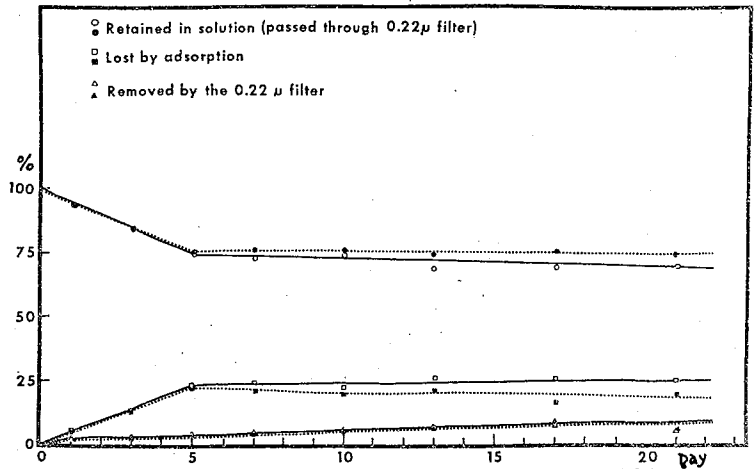


図1 Distribution of  $^{144}\text{Ce}$  among soluble, particulate and adsorbed, with seawater (open symbols) and Estuarine water (Closed Symbols)

[I] 緒言: これまで塩酸溶液中での放射性3価アンチモン( $^{125}\text{Sb(III)}$ )の自己放射線酸化および放射性5価アンチモン( $^{125}\text{Sb(V)}$ )の  $\text{Cl}_{\text{aq}}$  による還元に関する問題を検討してきたが、なお残されている未解決の問題を検討した。すなわち次の問題を検討した。

- (a)  $^{125}\text{Sb(III)}$  と  $^{125}\text{Sb(V)}$  とを抽出分離 (BPHA抽出法, Amber-Lite LA-1抽出法) するにさいしての分離誘発交換反応が条件によってあり得るのでこれを検討した。
- (b)  $^{125}\text{Sb(V)}$  は 6MHCL 以上で  $\text{Cl}_{\text{aq}}$  により還元されるが、これについて HCL 濃度および放置時間の影響を詳しく再検討した。
- (c)  $^{125}\text{Sb(III)}$  の自己放射線酸化については既に検討報告したが、担体  $^{125}\text{Sb(V)}$  である  $^{125}\text{Sb(III)}$  のそれについてはじめて 1~3MHCL 中で検討を試みた。

以上のことがらを検討した結果、 $^{125}\text{Sb}$  の塩酸溶液中における挙動について若干の知見を得たので報告する。

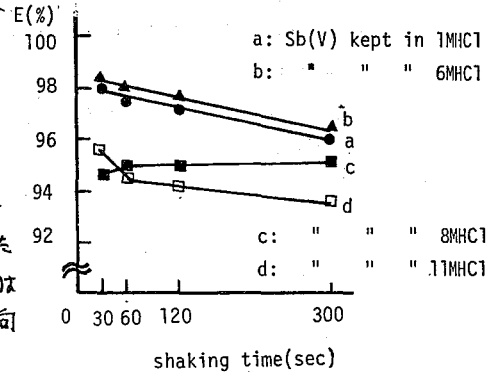
[II] 実験: 用いた  $^{125}\text{Sb}$  は processed unit のもので、化学形は塩化物の HCL 溶液のものである。 $^{125}\text{Sb(III)}$  は濃塩酸中で還流煮沸して調製した。 $^{125}\text{Sb(V)}$  は紫外線酸化により調製した。 $^{125}\text{Sb(III)}$  と  $^{125}\text{Sb(V)}$  との分離は次2法によりおこなった。

- i) BPHA法—1MHCL 溶液から  $^{125}\text{Sb(III)}$  と  $^{125}\text{Sb(V)}$  とを 0.1MBPHA (CHCl<sub>3</sub> 溶液) を用いて抽出分離する方法 (Sb(III), Sb(V) 担体添加)。
- ii) Amberlite LA-1法—2MHCL 溶液から  $^{125}\text{Sb(III)}$  と  $^{125}\text{Sb(V)}$  とを 10% Amberlite LA-1 (キレシ溶液) を用いて抽出分離する方法 (Sb(III), Sb(V) 担体添加)

特に i), ii) の方法について分離誘発交換反応をよりよるための条件を検討した上、塩酸溶液中での  $^{125}\text{Sb(III)}$  および  $^{125}\text{Sb(V)}$  の安定性をしらべた。

Fig. 1. Effects of Shaking Time on  $^{125}\text{Sb(III)}$  Separation using Sb(V) Carrier

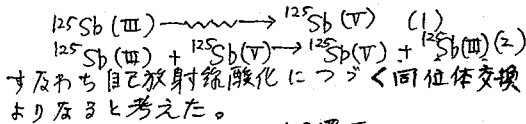
[III] 結果: (A) 分離誘発交換反応の検討結果  
 $^{125}\text{Sb(III)}$  ( $10^{-7}\text{M Sb(III)}$  相当) の 6MHCL 溶液に Sb(V) 担体 1mg (1M~11MHCL) を加えたものを 1MHCL とし 0.1MBPHA とすり  $^{125}\text{Sb(III)}$  の抽出率をしらべた。結果は Fig. 1 に示すように、抽出操作のさい  $^{125}\text{Sb(III)} + \text{Sb(V)} \rightarrow ^{125}\text{Sb(V)} + \text{Sb(III)}$  で示される交換反応のため  $^{125}\text{Sb(III)}$  の抽出率が減ることがある。Fig. 1 から Sb(V) は 1~6MHCL にたくわえたものをしり、抽出のための振とう時間は短い方が良く 30秒で充分であった。同様傾向が Amberlite LA-1 法についてもみられた。



かんばらとみひさ。はせがわくにくこ。よしあかひさえ。かみゆよしゆき。こたにまさあ

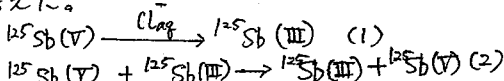
(B)  $^{125}\text{Sb(III)}$  の自己放射線酸化

新しく調製した  $^{125}\text{Sb(III)}$  を各 1M HCl, 2M HCl, 3M HCl 溶液とし無着色ビンおよび褐色ビン中にたくわえて室温で放置し時間の経過とともに生成する  $^{125}\text{Sb(V)}$  の量を Amberlite LA-1 抽出分離法により求めた。その結果、1 M HCl 中で無着色ビンにたくわえたとき  $^{125}\text{Sb(V)}$  の生成速度が最大であり、Fig.1 に示すとおりである。すなわち  $Cl_{lag}$  (残存  $^{125}\text{Sb(III)}$ ) が経過時間に比例することがわかった。他方褐色ビン中で 1~3 M HCl として放置したものは  $^{125}\text{Sb(V)}$  の生成速度が小さかったが、これは用いた  $^{125}\text{Sb(III)}$  の放射能濃度が低かったためと考えられた。これらの結果から  $^{125}\text{Sb(V)}$  の生成される機構は次の反応によると考えた。



(C)  $^{125}\text{Sb(V)}$  の  $Cl_{lag}$  による還元

$^{125}\text{Sb(V)}$  を各 6~11 M HCl 中で無着色ビンおよび褐色ビン中にたくわえ、時間の経過とともに生成する  $^{125}\text{Sb(III)}$  の量を BPHA 抽出法により求めた。Fig.2 に褐色ビン中にたくわえたときの結果を示すが、すべての場合  $Cl_{lag}$  (残存  $^{125}\text{Sb(V)}$  の量) が経過時間に比例することがわかった。 $^{125}\text{Sb(V)}$  としての安定性は 6 M HCl 付近で最も安定で HCl 濃度が大きになると  $Cl_{lag}$  による還元がおこりやすくなることを示している。ある時間経過すると平に近い直線を示すのは  $Cl_{lag}$  と自己放射線酸化とが競合して平衡に近い状態になると考えた。以上の結果から  $^{125}\text{Sb(III)}$  の生成機構は次の反応によると考えた。



すなわち  $Cl_{lag}$  還元につづく同位体交換によると考えた。

(IV) 結語

無担体放射性核種である  $^{125}\text{Sb}$  は塩酸溶液中で次のような可逆反応により、HCl 濃度に応じてその原子価状態を変化し得ると推論できた。

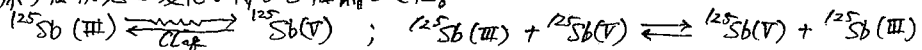


Fig.2 Effects of HCl Concn. on the Stability of  $^{125}\text{Sb(III)}$  (in Non-Colored Bottle)

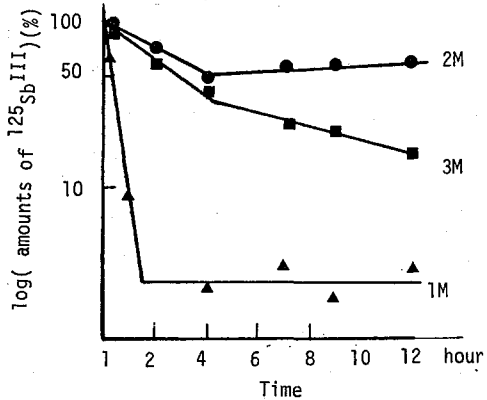
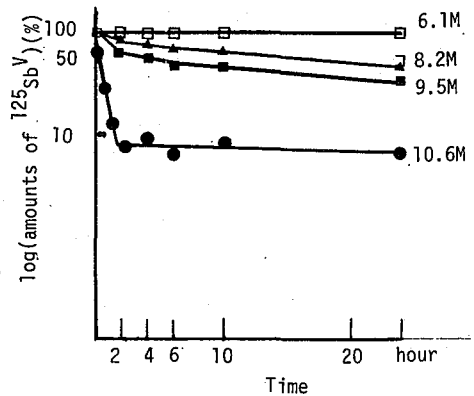


Fig.3 Effects of HCl Concn. on the Stability of  $^{125}\text{Sb(V)}$  (in Brown Bottle)



クロマトグラフィーによる溶存ホロニウムイオン種の分離に  
関する基礎的検討  
(静大. 放射化研) 菅沼英夫・宮丸博隆・波野江一郎

## (諸言)

ホロニウム原溶液 (2.5 N  $HNO_3$ ) を pH 領域まで希釈したものをジチゾン-四塩化炭素溶液で抽出すると、ホロニウムは加水分解等によりイオン種変化 (溶存状態変化) をおこし、pH 調整後の時間経過とともに抽出率が低下する。またさらに長時間静かに放置した溶液ではトレーサーコロイド (沈殿) が生成されることを確認している。今回はホロニウムが加水分解していく様子を調べるのに適当と思われる i) ノーパ-クロマトグラフィー ii) 口紙電気泳動法を用いてホロニウムイオン種の分離について基礎的な検討を行なった。

(実験) ホロニウム溶液 調製したホロニウム (210) 原液を希釈して調製した 1N  $HNO_3$ 、0.1N  $HNO_3$ 、0.01N  $HNO_3$  溶液、およびさらに 0.1N  $HNO_3$  溶液を  $NH_4OH$  で pH 調整した pH 2.1, pH 3.3, pH 4.6, pH 5.3, pH 6.7 のホロニウム溶液を溶液内平衡にゆすとと思われる 1ヶ月以上放置して使用する。

口紙 使用した口紙はいづれも東洋口紙である。Toyo No. 50, No. 51, No. 51A, No. 53, No. 54, さらに陽イオン交換性の CM, 陰イオン交換性の DEAE, ECTEOLA の 8 種類を使用した。

ノーパ-クロマトグラフィー 上昇法を用いて行なう。展開剤として  $m$ -ブタノールに種々の濃度の硝酸溶液を飽和させたもの、 $iso$ -ブタノールに種々の濃度の硝酸を飽和させたもの、さらにトリクロル酢酸 +  $iso$ -ブタノール + 水 を混合させたものを使用した。展開時間は 4~5 時間とした。

口紙電気泳動法 口紙電気泳動装置は東洋製作所製の MC-10K を使用した。電圧は 100~3000V まで変えて検討した。支持電解液は過塩素酸、過塩素酸塩、硝酸、硝酸塩の 0.001~0.1M の溶液を使用した。

(結果) ノーパ-クロマトグラフィー

ホロニウムの 3N  $HNO_3$  溶液を 1N  $HNO_3$  にしたの 5 時間経過に従って得られた、1N  $HNO_3$  で飽和した  $m$ -ブタノールの展開剤による ノーパ-クロマトグラムを Fig. 1 に示す。希釈直後は Rf 値 0.9 の大きなピークと Rf 値 0.9 の小さなピークがある。1日後ではそれほど変わらず、1週間後には Rf 値の小さい方に尾をひき、さらに 3週間後には Rf 値が 0 に近いものが多くなる。これは酸性度または  $NO_3^-$  の減少のために溶存状態の変化が

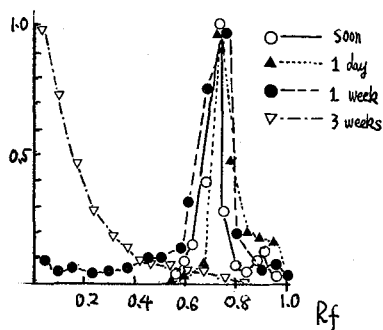


図 1

すかぬまひでお、みやまるひろたか、はたえいつはちろう

生じていることを示す。

つぎに 0.1N HNO<sub>3</sub> のホロニウム溶液を、示されるように種々の展南剤で展南した結果を示す。うすい硝酸で飽和した n-ブタノール または iso-ブタノールの場合はほとんど原点近くにとどまる。しかし 2.5N HNO<sub>3</sub> で飽和させた n-ブタノール では原点附近に大部分と Rf 値 0.7 附近にピークがみられる。これは展南剤と口紙による 0.1N HNO<sub>3</sub> 溶液中のホロニウムイオン種そのものの単純な分配と考えるより、展南中に展南剤の中の HNO<sub>3</sub> によりホロニウムがイオン種変化を受けたと考えるほうが良いと思われる。トリクロル酢酸 + iso-プロパノール + 水の場合は Rf 値が 0.7 の附近のものが大部分である。この場合ももともと原点附近にとどまると思われる加水分解生成物がクロル錯体を生成したためと思われる。

これは n-ブタノールに塩酸を飽和させたものを用いた場合にその傾向が現われることからもうかがえる。

つぎに pH 3.3 のホロニウム溶液に種々の展南剤と種々の口紙組合わせた場合、Toyo No50, 51, 57A, 53, 54 の口紙を用いた場合にはほとんど似た傾向を示す。0.1N HNO<sub>3</sub> を NH<sub>4</sub>OH で pH 3.3 とし、それでは飽和させた n-ブタノールの場合は原点にとどまるが、0.1N, 1N, 3N HNO<sub>3</sub> で飽和させた n-ブタノールでは Rf 値の異なるものが見られたが、これも展南中の状態変化に起因しているのではないかと思われる。CM では 3N HNO<sub>3</sub> を飽和させた n-ブタノールで Rf 値 0.14 となったが、それより低い硝酸濃度を飽和させたものと、トリクロル酢酸 + iso-プロパノール + 水では原点にとどまった。DEAE を用いた場合 1N HNO<sub>3</sub>, 3N HNO<sub>3</sub> で飽和した n-ブタノールではそれぞれ Rf 値 0.24, 0.45 となった。CM と同様に他の展南剤では原点にとどまった。硝酸濃度の高いものでは CM, DEAE では他の口紙と同様な傾向がみられるが CM の場合 Rf 値が DEAE の場合よりかなり低いので高い硝酸濃度になるとホロニウムはカチオンの状態になると考えられる。ECTEOLA は DEAE と同じ傾向を示した。

口紙電気泳動法 pH 2.1 のホロニウム溶液を 1000V で 30 分間泳動させた結果をみると原点に大部分にとどまる。支持体に Toyo No50, CM を使用した場合陽極側にバンドをなす成分泳動したようにみえる。しかし DEAE ではまったく移動せず原点にとどまる。これは電気浸透流によると考えより負の電荷を帯びたものがあると考えるほうが適当と思われる。pH の高いホロニウム溶液になると口紙支持電解質を変えても原点にとどまった。

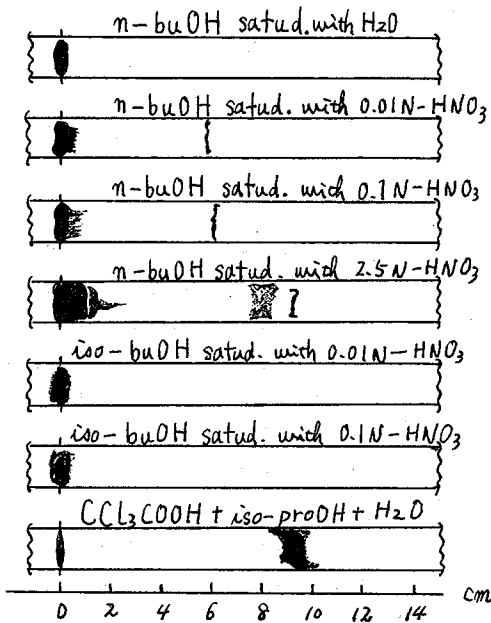


図2



融解塩炉実用化に備えての分離化学、あるいは水溶液とは全く異なる溶媒系での溶存金属イオンの挙動の研究等の目的で、融解塩溶媒抽出の研究が盛んになりつゝある。

著者らは  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  で特徴的な硝酸塩融解塩の特性、即ち低融点であり取扱い易いこと、系を適当に選べば連続的に水を加える事が可能であり水溶液系の化学との比較検討に便利なこと等に着目し、融解硝酸塩からの溶媒抽出の研究計画を持っている。特に後者の特性は  $\text{Np}(\text{V})$  と  $\text{Pu}(\text{V})$  との加水分解挙動の違いを検討するに便利であると考えられる。現在迄のところ、融解硝酸塩からの溶媒抽出の実験は TBP を主とした溶媒和試薬による抽出又はアミン系抽出試薬による抽出に限られ、陽イオン交換機構即ちキレート系抽出試薬による抽出は殆んど行われていない。これは抽出に伴って不可避的に遊離される  $\text{H}^+$  によって硝酸イオンが分解し抽出系が乱されることが原因と考えられる。

著者らは、溶存金属イオンの荷電を決定するのに優れた特性を持つキレート系抽出試薬による抽出を行うにあたって上述の難点を克服するために、キレート系抽出剤の金属塩による抽出を検討した。

このような抽出に用いる金属塩としては、 $\sim 150^\circ\text{C}$ 迄熱的に安定であること、合成法が確立しており、純物質が容易に得られること、金属塩の安定度が適当であり多くの金属イオンとの交換反応が起りうること等の性質が必要である。我々は上述の特性を備えた HDEHP (HA) の銅塩 ( $\text{CuA}_2$ ) 及びカルシウム塩 ( $\text{CaA}_2$ ) を合成し、それによる硝酸塩融解塩からの抽出を研究した。

**金属塩の合成** HA の 1M エーテル溶液を過剰の NaOH を含む水相と振とうし NaA のエーテル溶液を作り、それを目的の金属塩の水溶液 ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) と振とうすることによって  $\text{CaA}_2$ ,  $\text{CuA}_2$  のエーテル溶液を得た。これにアセトンを加えると目的の金属塩が沈殿する、必要な回数 エーテル溶解、沈殿過程を繰返し精製した後真空デシケータ中で乾燥保存する。このように調製した  $\text{CuA}_2 \cdot n$ -ノドデカン溶液の赤外線吸収スペクトルでは  $(\text{HA})_2$  にみられる約  $1700\text{cm}^{-1}$  の広い OH-bending に基因する吸収が消滅し予想どおり  $(\text{HA})_2$  重合体が存在しない ( $\text{H}^+$  フリーである) ことが示された。

$\text{CuA}_2$ ,  $\text{CaA}_2$  の化学量論組成は 夫々、1.00/1.97, 1.00/2.00 であった。 $\text{CaA}_2$ ,  $\text{CuA}_2$  の<sup>+</sup> 抽出剤には n-ノドデカン、polyphenyl を用いた。

**共融硝酸塩**  $\text{LiNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$  (モル比 1:3, m.p.  $97^\circ\text{C}$ ) と  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_3$  (モル比 33:17:50 m.p.  $120^\circ\text{C}$ ) の 2 種類の共融塩を用いた。前者は有機相中の Cu の逆抽出率が大きく、そのために  $\text{CuA}_2$  の両相間への分配を検討するに便利であるとの考えのもとに採用したものである。後者については Cu は殆んど逆抽出されずトレーサの分配を測定するにあたって有効抽出剤濃度は不変であるとみなしうる。この系においては  $\text{Pu}$ ,  $\text{Np}$  共に V 価の酸化状態である。

みつがしらとしあき・せまむらよしのぶ・すずさすすむ

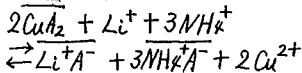
CuA<sub>2</sub>-ドデカン / LiNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>系  
 におけるCu, Liの分配

CuA<sub>2</sub>-ドデカン溶液を用い  
 LiNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>共融塩との間のCu(II),  
 Li(I)の分配を130℃で測定した。  
 結果を図Iに示す。これらの抽出  
 にあたって

$$\overline{[CuA_2]_{int.}} - [CuA_2] = 2 \overline{[Li]}$$

なる関係が認められた。(ここに  
 上部の傍線は有機相中の溶存種・  
 濃度であることを示す。)この関係  
 は通常の抽出だけでなく、一担共  
 融塩と振とうした有機相を繰返し  
 用いた抽出においても見出された。

上述の知見より分配反応として  
 次の反応が考えられる。



CuA<sub>2</sub>ドデカンソノリフェール / LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>系にお  
 ける<sup>223</sup>Ra, <sup>227</sup>Th, <sup>233</sup>Pa, <sup>237</sup>U, <sup>237</sup>Npの分配

表Iに LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>共融塩からの<sup>223</sup>Ra, <sup>227</sup>Th,  
<sup>233</sup>Pa, <sup>237</sup>U, <sup>237</sup>Npの分配比(抽出時間 10分)を示し  
 た。この系ではCu(II)の逆抽出は殆んど無視できる。

この系において<sup>237</sup>Npを用いた検討の結果 Npの分配  
 には明確な平衡が存在せず 30分以上の抽出に於ても  
 Npの分配比はゆるやかに増加する傾向を示した。

表Iのデータで<sup>223</sup>Raと<sup>227</sup>Th及び<sup>233</sup>Paと<sup>237</sup>Np及び  
<sup>233</sup>Paと<sup>237</sup>Uは夫々そのトレーサ混合物を同時に抽出し  
 たものであり、酸化状態の異った金属イオンの相対的  
 な分配傾向を考慮することができる。

即ち 表Iより<sup>223</sup>Raより<sup>227</sup>Thの分配比が極めて大きいこと、共にV価の酸化状態をとる  
<sup>237</sup>Np, <sup>233</sup>Paの分配比は同じ程度であること VI価の<sup>237</sup>Uは<sup>237</sup>Np, <sup>233</sup>Paより分配比が大きい  
 ことが明らかであり、ここに陽イオン交換反応に特徴的な溶存金属イオンの荷電による選  
 択性が示されている。

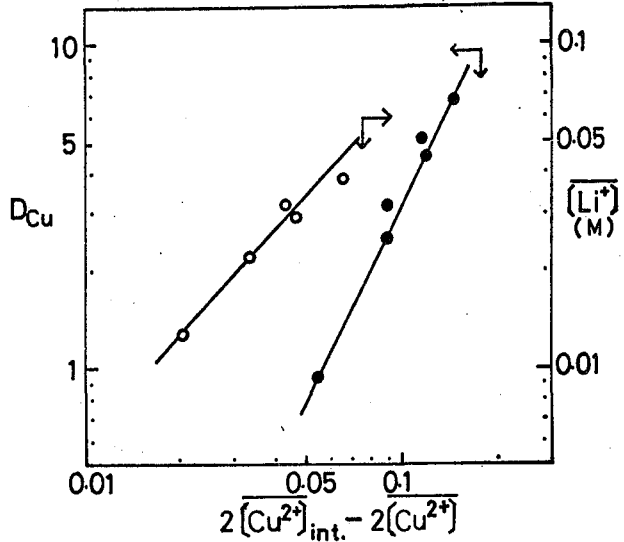


図-I. Cu(II)の分配比及び有機相中のLi濃度との有効  
 抽出剤濃度に対する関係。

核種	酸化数	分配比
<sup>223</sup> Ra	II	<0.002
<sup>227</sup> Th	IV	1.50
<sup>233</sup> Pa	V	0.15~0.20
<sup>237</sup> U	VI	1.34
<sup>237</sup> Np	V	0.24

表-I 0.089M CuA<sub>2</sub>/ドデカ  
 ソノホリフェール溶液による  
 LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>共融塩  
 からの抽出

(東北大金研) ○原 光雄 鈴木 進

酸性溶液におけるアメリカシウム(Am)の酸化剤としては過硫酸塩が知られておりAm(VI)の調製に広く使われている。しかし溶液の酸性度が高いと過硫酸は分解して還元性のあるカオ酸が生成するので酸性度は0.1M以下に限定される。その上、Am(VI)の溶液には未反応の酸化剤と反応生成物の硫酸イオンが多量に存在するのでAm(VI)の化学反応性の研究が困難である。ところで、ビスマス酸ナトリウムはビスマス(III)-(V)対の標準電位が約1.7Vと高く強力な酸化剤であり、酸性溶液中でも難溶性であるため反応溶液から未反応の酸化剤を適当な方法で除去できる利点を有する。そこでこの試薬を硝酸溶液中でAm(III)の酸化剤として使用できるかどうかの種々の実験条件で検討した結果、0.1M以上の硝酸溶液中で室温でもAm(III)を定量的に酸化できることを見出した。なお酸化反応の研究はリン酸ビスマスを用いる共沈法によった。

実 験

(1) 硝酸溶液における酸化剤の溶解: 硝酸溶液に10 mg/mlのビスマス酸ナトリウム粉末を加えて攪拌し、石英ガラスウールを詰めた簡便な口遣器で口過した。口液中のビスマス(Bi)をキレート滴定法で定量し、酸化剤の溶解量の経時変化をいろいろな酸性度および温度で検討した。

(2) リン酸ビスマスを用いる共沈法: 共沈条件を種々検討して、Am, Bi および沈殿剤( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )を混合した溶液の容量5ml, 酸性度0.5M, Biが10mg,  $\text{PO}_4/\text{Bi}$  2/1, 温度0-20°C, 沈殿生成から分離までの時間7分と共沈条件を定めた。この条件においてAm(III)は98%以上, Am(VI)は約5%が共沈する。

(3) ビスマス酸ナトリウムによるAm(III)の酸化: Am(III)の硝酸溶液に10 mg/mlの酸化剤を加えて攪拌しながらその溶液を分取し、それに共沈法を適用した。得られた口液中の $^{241}\text{Am}$ の $\gamma$ 放射能強度を測定することにより反応時間とその測定値との関係をいろいろな酸性度および温度で検討した。

(4) Am(VI)溶液の調製およびその安定性: Am(III)の硝酸溶液に酸化剤を加え、たとえば溶液の温度が25°Cの場合には10分(酸性度0.5M), 15分(同1.0M), 30分(同2.0M)反応させた後酸化剤を口別し、得られた口液をいろいろな温度で放置した。その溶液を分取して(3)と同様な検討を行った。

結 果 と 考 察

(1) 酸化剤の溶解: 硝酸溶液に酸化剤を混合すると微量の酸化剤が溶解したが、その量は溶液の酸性度および温度が高いほど多く、また時間の経過とともに増加した。これは酸化剤についての固-液相間の平衡が成立するのに長時間を要するか、あるいは酸化剤が不安定でBi(III)へ還元され平衡に達することなくBi(III)の蓄積量が増加するためであろう。

はらみつお・すずきすむ

この酸化剤とAmとの反応条件を定める際には酸化剤の溶解量が共沈法で問題とならないように配慮した。

(2) ビスマス酸ナトリウムによるAm(III)の酸化: Amと酸化剤を含む反応溶液に共沈法を適用して得られた口液中の $^{241}\text{Am}$ と放射能強度を測定したところ、たとえば図1のような結果を得た。この図で縦軸は沈殿を生成させない時の口液の放射能強度との比を表わしている。t=0の点はAm(III)のみが存在する場合の値であるが、反応時間が経過するに従って放射能強度は増加し、やがて一定値に達した。一定値に達するまでの時間は定温では酸性度が低いほど、定酸性度では温度が高いほど短縮された。見掛け上一定なこの値は過硫酸アンモニウムを用いて調製したAm(VI)の溶液に共沈法に適用して得られる値と一致した。従って一定値に達した時点でビスマス酸ナトリウムによるAm(III)のAm(VI)への酸化がほぼ完了していると考えられる。酸化剤を含む反応溶液中にはAm(III)とAm(VI)のみが存在すると仮定すると、図1のようなデータを用いてAm(III)あるいはAm(VI)の分率を求めることができる。図1のデータの場合には図2に示す結果を得た。この種の方法によってAm(VI)の溶液を調製するための反応条件が酸化剤の溶解、ビスマスの加水分解重合なども考慮して設定された。

(3) Am(VI)の安定性: 図2からわかるようにAm(VI)への酸化が完了した後も酸化剤が存在していればAm(VI)の分率は不変であり、ビスマス酸ナトリウムはAm(VI)の保持酸化剤として有効であることがわかる。しかし、Am(VI)の溶液から酸化剤を除去すると0°Cの溶液ではAm(VI)は安定であるが、温度が高いほどAm(III)もしくはAm(V)への還元が速かであった。溶液の酸性度の影響は実験した範囲では顕著ではなかったが、0.5Mでは1M以上の場合よりも還元は速かであった。

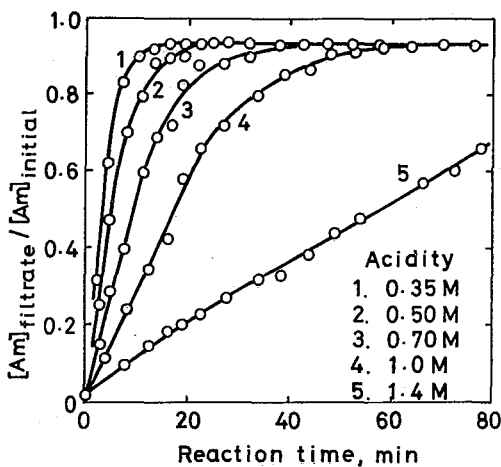


図1. 0°CにおけるAmと酸化剤との反応溶液に共沈法を適用した際の口液中の $^{241}\text{Am}$ の濃度。

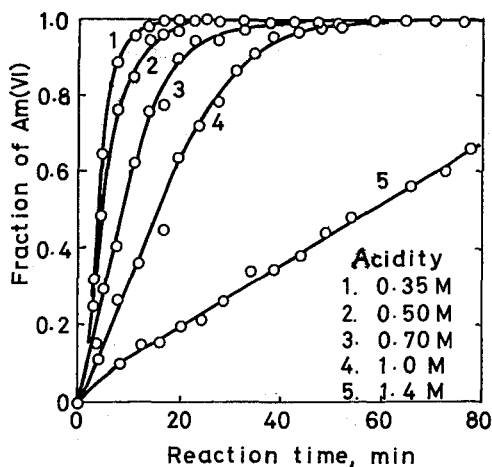


図2. Amと酸化剤との反応におけるAm(VI)の分率の変化(0°C)。

(東北大金研) ○川筋伊佐務 佐藤明子 鈴木 進

第 17 回の本討論会において我々は、TTA を抽出剤として用いた溶媒抽出実験で、Pa(IV) はイオン強度 3 の過塩素酸溶液中において、過塩素酸の濃度が 0.03 ~ 3 M の範囲では  $\text{PaOH}^{3+}$  という種が支配的に存在していることを報告した。今回は Pa(IV) の塩化物錯体の存在を確かめさらにその錯形成定数を求めるため、塩酸溶液中において  $\text{Eu(II)}$  で還元して得られた Pa(IV) の、TTA を抽出剤とする溶媒抽出実験を行なった。その結果を報告する。

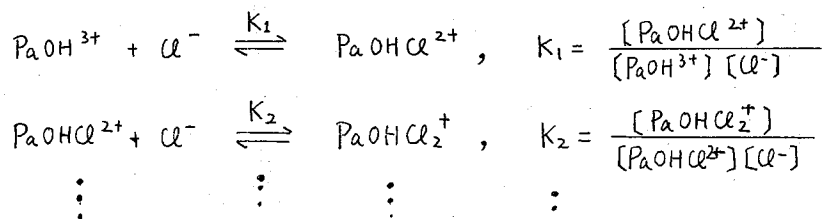
## 〔実験方法〕

$^{232}\text{Pa}$  を含む塩酸溶液に、 $10^{-2}\text{M}$  となるように  $\text{Eu(III)}$  溶液を加え、塩酸、過塩素酸、塩化リチウム、および過塩素酸リチウムを使用して、水素イオン濃度およびイオン強度を一定に保ちながら、塩素イオン濃度を目的の濃度とした後、液状亜鉛アマルガム還元器に導入し Pa を 4 価に還元した。この溶液を等量の TTA-ベンゼン溶液と混合して溶媒抽出を行なった後、有機相および水相の一定量ととり出し、各々の  $\gamma$  線計数を行なって Pa(IV) の分配比を求めた。そして、水溶液中の塩素イオン濃度を変化させたときの Pa(IV) の分配比の変化をしらべた。

## 〔結果および考察〕

イオン強度 3 の溶液中で、水素イオン濃度が 1 M および 0.5 M と一定にし、塩素イオン濃度を変化させたときの Pa(IV) の分配比の変化を図 1 に示してある。いずれの場合も塩素イオン濃度が約 0.1 M 以上で Pa(IV) の分配比は低下しはじめた。

イオン強度 3 の過塩素酸溶液中で Pa(IV) は  $\text{PaOH}^{3+}$  という単一種として存在していることが判明しているので、塩素イオンが増加するにつれて  $\text{PaOHCl}^{2+}$ ,  $\text{PaOHCl}_2^+$  …… 等が生成してくるものと仮定すると、その反応式および平衡定数は次式で表わされる。



さらに水溶液中の塩素イオン濃度にかかわらず、有機相に抽出される Pa(IV) は 4 個の TTA 陰イオンが配位したもの ( $\text{PaA}_4$ ) のみであると仮定すると、Pa(IV) の分配比 (D) は次のように表わすことができる。

かわすじいさむ・さとうあきこ・すずきしん

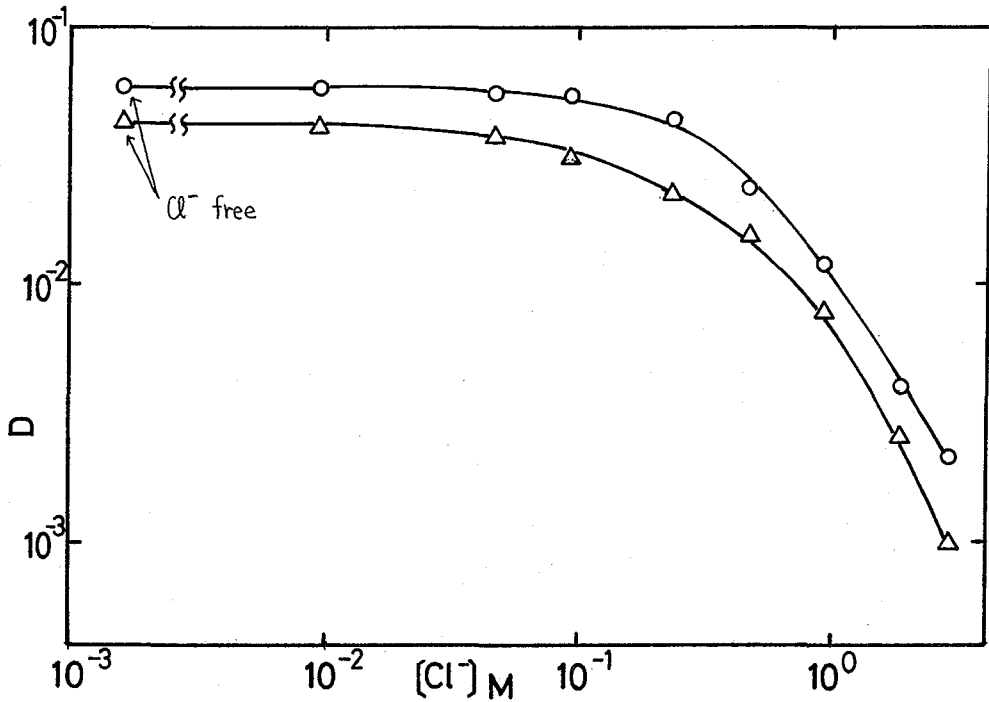


図1. Pa(IV)の分配比の塩素イオン濃度による変化

○: (水相 :  $\mu=3, 1M [H^+]$       △: (水相 :  $\mu=3, 0.5M [H^+]$   
 有機相 :  $0.035M$  TTA-ベンゼン      有機相 :  $0.018M$  TTA-ベンゼン

$$\frac{1}{D} = \frac{PaOH^{3+} + PaOHCl^{2+} + PaOHCl_2^+ + \dots}{PaA_4}$$

$$= \frac{PaOH^{3+}}{PaA_4} \left( 1 + \frac{PaOHCl^{2+}}{PaOH^{3+}} + \frac{PaOHCl_2^+}{PaA_4} + \dots \right)$$

ここで  $\frac{PaOH^{3+}}{PaA_4} = \frac{1}{D_0}$  とすると、 $D_0$ は水相に塩素イオンがないときのPa(IV)の

分配比となる。さらに上式を平衡定数を用いて書きなおすと、

$$\frac{D_0}{D} - 1 = K_1 [Cl^-] + K_1 K_2 [Cl^-]^2 + \dots$$

従ってこの式より  $K_1, K_2$  等が求まる。  
 その値はおよそ表1の範囲であると思われる。

表1 平衡定数

水素イオン濃度	$K_1$	$K_2$
1.0 M	1.0~1.5	1.5~3.5
0.5 M	3.5~4.5	0.5~1.0

(原研東海) 上野 馨 ○齊藤 昭

水溶液中で、ネプツニウムはⅢ～Ⅶ価の五つの酸化状態をとる。Ⅴ価は、うすい酸溶液中で最も安定で  $\text{NpO}_2^+$  として存在する。安定な炭酸錯体がいくつか合成されているが、ここでは  $\text{Np(V)}$  の炭酸錯体の生成、その溶解度、炭酸ナトリウム溶液の吸収スペクトル、および  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  を含む炭酸錯体の生成とその組成について調べたので報告する。

(実験) 実験はすべて室温 ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) で行った。試薬: イオン交換法などにより精製した  $^{237}\text{Np}$  を用いた。精製ネプツニウムの硝酸溶液を蒸発乾固し、残渣をうすい酸溶液中に溶かしてから中和する。 $\text{Np(V)}$  の水酸化物を分離・洗浄後、ネプツニウムのモル数に対し 2.5 倍の塩酸ヒドロキシルアミンを含む水溶液を加え  $\text{Np(V)}$  の希塩酸溶液を得る。溶液の吸収スペクトルを測定して、Ⅴ価を確かめた。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  は常法に従って合成した。その他の試薬は、特級品をそのまま用いた。

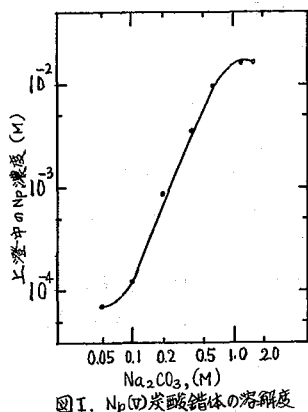
操作: 沈殿生成挙動の測定は全液量 2 ~ 10 ml, 化合物の調製は液量 50 ml の規模で行った。(1) 0.05 ~ 1.6 M 炭酸ナトリウム溶液に  $\text{Np(V)}$  を加え約 1 日放置する。生成する沈殿を分離し、水・エチルアルコールで順次洗浄し、風乾後過塩素酸マグネシウム上で乾燥する。上澄液の一定量を取りネプツニウムを定量する。(2) 0.5, 1.0 および 2.0 M 炭酸ナトリウム溶液中の  $\text{Np(V)}$  の吸収スペクトルを、自記分光光度計により 350 ~ 1200 nm の波長範囲で測定した。(3)  $\text{Np(V)}$  濃度  $4.2 \times 10^{-3}\text{M}$  の 0.5 ~ 2 M 炭酸ナトリウム溶液に、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  の一定量を加え約 1 日放置する。生成する結晶を遠心分離し (1) と同様に洗浄乾燥する。上澄液の一定量を取りネプツニウムを定量する。

分析: ネプツニウムの定量は  $\alpha$  放射能を測定して行った。ナトリウムはイオン交換法によりネプツニウムなどから分離し塩化ナトリウムとして Volhard 法により間接的に定量した。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  は 2 M 塩酸溶液として 475 nm の吸収を測定した。化合物中の炭酸の定量は酸による分解によった。

(結果) (1) 炭酸ナトリウム水溶液に  $\text{Np(V)}$  を加えると白色の沈殿を生成し、その一部は炭酸ナトリウムの濃度に従って炭酸錯イオンを作り溶解する。図 I に溶解度と炭酸ナトリウム濃度との関係を示す ( $\text{pH} \approx 10.9$ )。0.05 M では  $7.0 \times 10^{-5}\text{M}$ , 1.6 M では  $1.6 \times 10^{-2}\text{M}$  と溶解度は炭酸ナトリウムの濃度と共に増加する。炭酸ナトリウム 0.1 ~ 1.0 M の間では、溶解度は炭酸ナトリウム濃度の 2 乗にほぼ比例している。沈殿の化学分析の結果は  $\text{Na}^+ : \text{NpO}_2^+ : \text{CO}_3^{2-} = 1.18 : 1.00 : 0.95$  であり、従って化合物の組成は、 $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 1$ ) となる。

(2) 図 II に 0.1 M 塩酸および 2 M 炭酸ナトリウム溶液中の  $2.2 \times 10^{-2}\text{M}$   $\text{Np(V)}$  の吸収スペクトルを示す。うすい酸溶液中で  $\text{Np(V)}$  は緑色を呈し、主な極大吸収は 610, 730, 980 および 1,070 nm にある。一方 2 M 炭酸ナトリウム溶液では褐色を呈し

うえのがおる・さいとうあきら



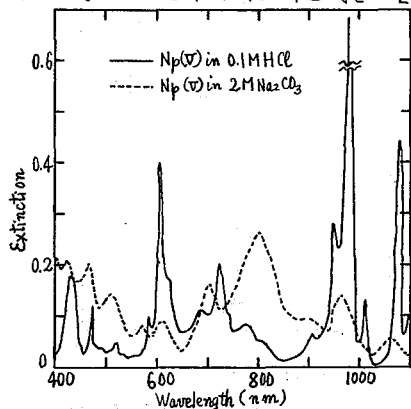
図I. Np(V)炭酸錯体の溶解度

700, 800 および 1,070 nm に極大吸収がある。980 nm における吸収は炭酸ナトリウム溶液中では殆んど消え、800 nm に新しい吸収があらわれる。700, 800 および 1,070 nm の吸収はいずれもベールの法則に従い、その分子吸光係数はそれぞれ 9.6, 15 および 8.1 である。

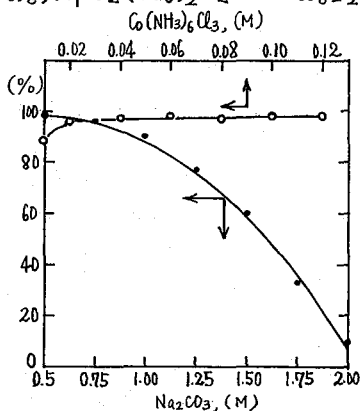
吸収スペクトルと炭酸ナトリウム濃度の関係を見るため 0.5, 1.0 および 2.0 M 炭酸ナトリウム溶液中の  $4.3 \times 10^{-3}$  M Np(V) の吸収スペクトルを測定した。980 nm の吸収は炭酸ナトリウム濃度が増すに従い減少するが、800, 1,070 nm の吸収はわずかに増加する。

このような吸収スペクトルの著しい変化は、炭酸イオンの配位にもとづくものである。

(3) 炭酸ナトリウム溶液中の Np(V) は、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  を加えるとオレンジ色の結晶性化合物となって沈殿する。Np(V) の濃度を一定の  $4.2 \times 10^{-3}$  M とし、炭酸ナトリウムおよび  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  濃度をかえり沈殿生成の割合を調べた。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  を 0.04 M とし、炭酸ナトリウム濃度を 0.5 ~ 2.0 M まで変えた系では、沈殿の生成は炭酸ナトリウム濃度の増加と共に徐々に低下する傾向を示し、また沈殿生成の速さも低下する。0.5 ~ 1.0 M ではネプツウム 90% 以上が沈殿するが、1.5 M では 60%, 2 M では 10% となる。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  については、炭酸ナトリウム濃度を 0.5 M とし、0.01 ~ 0.12 M の範囲を調べた。沈殿剤の添加量を増すと共に結晶の析出量は増し、0.01 M で 88% が 0.02 M 以上ではほぼ一定の 97% が沈殿する(図 III 参照)。最も沈殿を作り易い条件は炭酸ナトリウム 0.5 M,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  0.02 M 以上であることがわかった。得た化合物の化学分析の結果は  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} : \text{NpO}_2^+ : \text{CO}_3^{2-} = 1.35 \pm 0.04 : 1.00 : 2.62 \pm 0.09$  である。ここで化合物の組成を  $6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 30$ )



図II. Np(V)の吸収スペクトル



図III. 沈殿生成の挙動

とすれば  
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} :$   
 $\text{NpO}_2^+ : \text{CO}_3^{2-}$   
 $= 1.35$   
 $: 1.00 : 2.50$   
 となり実験値と一致する。

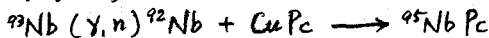
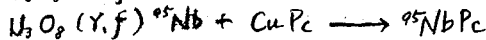
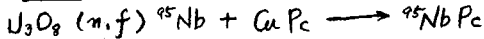


反跳インプランテーションによる新しい化学種ニオブ・フタロシアニンの合成

(東北大理) ○吉原賢 = 佐伯孝 橋本修一 塩川孝信

1. 目的 従来多くの金属フタロシアニンが合成されているが、いくつかはまだ未知のまま残されており、それらは天然に存在しない放射性元素の場合と、元素の性質上フタロシアニン錯体合成がやっかいな場合とがあつた。これらに対しては反跳インプランテーションのような放射化学的方法が有効であることは、すでに昨年の放射化学討論会のより発表したとおりで、テクネチウム・フタロシアニンはこの方法によつてはじめて確認された化学種である。<sup>1)</sup> 今回は従来知られていなかったニオブ・フタロシアニンを反跳インプランテーションによつて合成したので報告する。

2. 方法 合成に用いた核反応はつぎの通りである。(ただし  $Pc$  はフタロシアニン核)



立教大学原子力研究所トリガ型原子炉のRSRにおいて中性子照射をおこなひ、東北大学原子核理学研究施設300 MeV電子LINACによつてγ線照射をおこなつた。γ線照射の場合には掃引磁場によつて電子を除き、30~60 MeVのγ線を照射した。

照射した試料の処理は昇華法によつた。

放射能の測定はGe(Li)半導体検出器により、マルチチャンネル波高分析器を通してγ線エネルギー・スペクトルをとり、放射性核種の同定をおこなつた。

3. 結果 実験は以下のようにしておこなつた。

(1) 中性子核分裂による反跳インプランテーション

精製したフタロシアニン銅と高純度の酸化ウラン  $U_3O_8$  を1:1に混合し、立教大学原子炉で中性子照射後、Fig. 1に示すような操作をおこなつた。この操作において最終的に得られた沈殿の放射能は、Fig. 2に示すとおりである。 $^{95}\text{Nb}$ の放射能は他の多くの核種のそれとともに検出されるが、半減期の測定から $^{95}\text{Nb}$ であることは確実である。ただし照射直後は半減期20時間の $^{95}\text{Tc}$ のγ線ピークと重なるので初期の値はこの混入を差引く必要がある。またこの方法によると $^{235}\text{U} (n, f) \text{}^{95}\text{Nb}$ による $^{95}\text{Nb}$ のみでなく、 $^{235}\text{U} (n, f) \text{}^{95}\text{Zr} \xrightarrow{\beta^-} \text{}^{95}\text{Nb}$ のような間接過程によ

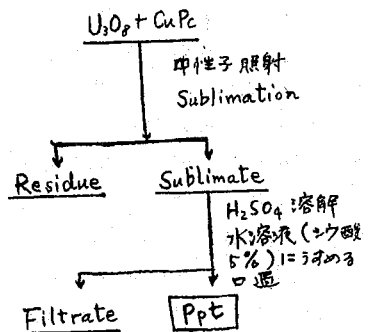


Fig. 1. 化学操作概要図

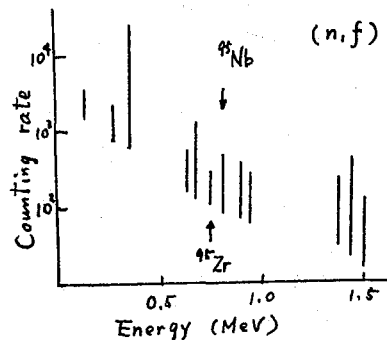


Fig. 2. Pptのγ線スペクトル

よしはらけんじ・さえまたかし・はしちとしゆういち・しお'かわたかのぶ

る<sup>95</sup>Nbも生成することになり、この寄与を差引く必要があるが、ここでもつとも注意する必要があるのは、<sup>95</sup>Nbフタロシアニンが本来生成していなかったにもかかわらず、<sup>95</sup>Zrフタロシアニンが生成したため、見掛け上<sup>95</sup>Zrの壊変生成物である<sup>95</sup>Nbがスペクトル上にある可能性である。このような可能性を除くには、照射後分離までの時間、分離後測定までの時間につき注意し、この間の<sup>95</sup>Zrの壊変率を検討する必要がある。以上のような考慮を拂っても、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>からの核分裂生成物<sup>95</sup>Nbがフタロシアニンの中心金属を直接的に置換して錯体の生成があることは明らかである。

(2) γ線核分裂による<sup>95</sup>Nbの反跳インプランテーション

中性子核分裂の場合と同様にして試料を調製し、これを東北大学原子核理学研究施設の電子LINACのγ線で照射し、ウランのγ線核分裂を起す。反跳核分裂片<sup>95</sup>Nbをフタロシアニン銅中にインプランテーションし、これらによるフタロシアニン錯体生成をFig. 1と同様の操作によって検討した。その結果はFig. 3に示すとおりで、沈殿部分に<sup>95</sup>Nbの放射能がみとめられ、フタロシアニン錯体の生成があったことがわかる。

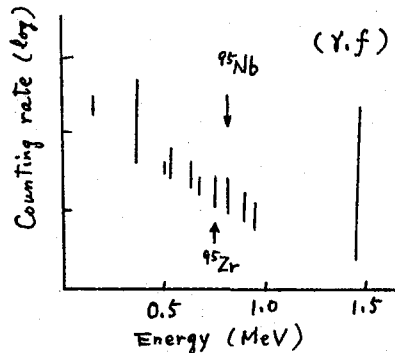


Fig. 3. Ptのγ線スペクトル

(3) <sup>92</sup>Nb(γ,n)<sup>92</sup>Nb反応による反跳インプランテーション

以上の核分裂片反跳インプランテーションでは他の核種が数多く生成するので、<sup>95</sup>Nbの同定がやっかいであり、かつ<sup>95</sup>Zr → <sup>95</sup>Nbのようなβ壊変生成物も混入する可能性がある。そこで、もっと単純な反応で反跳インプランテーションによるニオブ・フタロシアニンの合成を確かめたのがつぎの実験である。高純度の金属ニオブとフタロシアニン銅粉末を1:1に混合し、これに電子LINACのγ線を照射し、<sup>92</sup>Nb(γ,n)<sup>92</sup>Nb反応を起し、反跳<sup>92</sup>Nbをフタロシアニン銅中にインプランテーションする。照射後Fig. 1の化学操作によって昇華分離し、濃硫酸溶解し、水溶液に希釈、沈殿の化学分離をオクシドしない、沈殿のγ線スペクトルを見たのがFig. 4である。図からあきらかなように<sup>92</sup>Nbフタロシアニンの生成を示すγ線ピークがみとめられる。

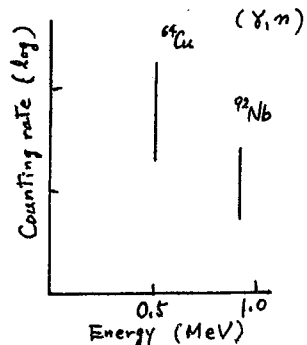


Fig. 4. Ptのγ線スペクトル

以上種々の核反応を用いる反跳インプランテーションによって従来未知とされていたニオブ・フタロシアニンが生成したことはあきらかなである。

1) K. Yoshihara, G. K. Wolf and F. Baumgärtner, *Radiochim. Acta*, in press.

(東北大理) 吉原賢二 塩川孝信

(金沢大理) 代田悦章 下沢秀夫 阪上正信

1. 目的 プロメチウム錯体に関する知識は、この元素が天然には存在しない放射性元素であるためかなり限られたものであり、従来合成法の記載されていない——したがってその存在の確認されていない化合物がいくつかある。演者らは反跳インプランテーションなども含む放射化学的手法によって、プロメチウム・フタロシアニンおよびプロメチウム-dpm錯体などの合成に成功したので報告する。

2. 方法 合成は主としてつぎの三つの方法によった。

(1) 反跳インプランテーション: 混合粉末系  $Z(n, f)$ ,  $(Y, f)$ ,  $(Y, xn p)$  反応などを実施し、錯体の中心金属置換をおこなわせ、目的とする錯体の合成をおこなう。

(2) Pmトレーサーによる合成: 適当な媒体中で通常の錯体合成をおこなうさいに、Pmトレーサーを加えておき、Pm錯体を同時に合成する。

(3) Nd(n,  $\gamma$ )\*Nd  $\rightarrow$  \*Pm の過程による合成: ネオジム錯体に中性子照射して  $(n, \gamma)\beta^-$  の核過程により Pm 錯体を作る。

中性子照射は立教大学原子力研究所トリカ型原子炉の RSR においこなされた。また  $\gamma$ 線照射は東北大学原子核理学研究施設 300 MeV 電子 LINAC によっておこなわれた。掃引磁場を用いて電子を除き、30~60 MeV の  $\gamma$ 線を照射した。

化学分離法は真空昇華法を主体とした。

測定は Ge(Li) 半導体検出器により、マルチチャンネル波高分析器を通じて、 $\gamma$ 線スペクトルをとり、放射性核種の同定をおこなった。

3. 実験 以下のような実験をおこなった。

(1) プロメチウム・フタロシアニンの合成

$^{150}\text{Sm}(\gamma, p)^{149}\text{Pm}$ ,  $^{152}\text{Sm}(\gamma, p)$

$^{149}\text{Pm}$  反応によるインプランテーションは Nb フタロシアニンと同様の操作によっておこなわれた。フタロシアニン銅と酸化サマリウムを 1:1 に混合し、照射のターゲットとした。 $\gamma$ 線照射後、360~400  $10^{-4}$  Torr でフタロシアニン銅を昇華分離し、プロメチウムフタロシアニンをフタロシアニン銅とともに昇華させる。これを濃硫酸に溶解、ランタ

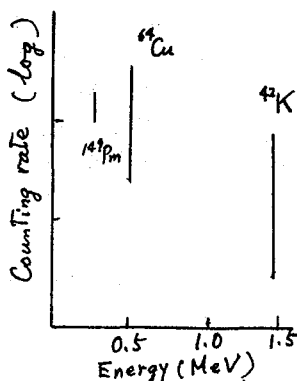


Fig. 1. Ppt.  $\gamma$ -spectra

Preparation of  $(^{147}\text{Pm}+\text{La})(\text{dpm})_3$  and its sublimation

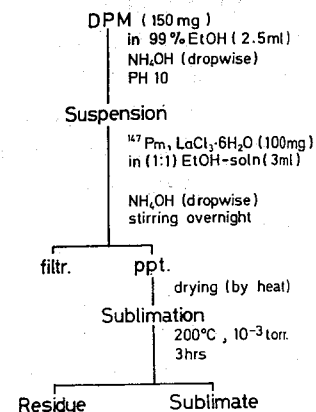


Fig. 2. Chemical procedures for the synthesis of  $\text{Pm}(\text{dpm})_3$ .

よしはらけんじ・しおかわたかのぶ・しろたよしあき・しもむわひでお・さかううえま  
さのぶ

ン担体を含む水溶液中にうすめフタロシアニン錯体を沈殿させる。沈殿中には明らかに $^{149}\text{Pm}$ の存在がみとめられ、 $^{149}\text{Pm}$ の標識されたフロトキウム・フタロシアニンの生成を示す (Fig. 1)。

(2) フロメキウム dpm 錯体の合成

フロメキウム dpm 錯体の合成はつぎのようにしておこなった。

$^{147}\text{Pm}$  トレーサーによる合成: Fig. 2 に示すとおり、dpm のエタノール溶液にアンモニアを加え pH 10 に調節した suspension に  $^{147}\text{Pm}$  および  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液を混合し、アンモニアを加えてよく攪拌する。生成した沈殿をろ別、加熱乾燥したのち、昇華管で  $200^\circ\text{C}$ 、 $10^{-3}$  Torr. 7-3 時間加熱し、昇華分離する。結果は Fig. 3 に示すとおりランタン錯体のピークとは違った位置に  $^{147}\text{Pm}$  (dpm)<sub>3</sub> のピークが来ることを確認された。

反跳インプランテーションによる合成: フロメキウム・フタロシアニンの場合と同様に  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  と  $\text{La}(\text{dpm})_3$  を混合して  $\gamma$  線照射をおこなう、 $^{150}\text{Sm}(\gamma, p)^{149}\text{Pm}$  反応と  $^{152}\text{Sm}(\gamma, p)^{151}\text{Pm}$  反応によって生成する  $^{149}\text{Pm}$  および  $^{151}\text{Pm}$  の dpm 錯体を昇華分離した。結果は Fig. 4 に示すように昇華物中に明瞭に  $^{151}\text{Pm}$  および  $^{149}\text{Pm}$  の放射能がみとめられ、dpm 錯体が生成したことがわかる。

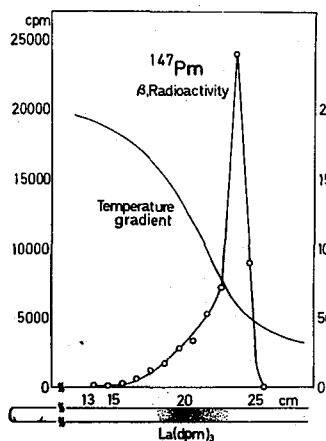


Fig. 3. Separation of La- and Pm-dpm complexes by sublimation

以上のような方法で得られたフロメキウム錯体は文献に記載がなく、新しい化合物である。

- 1) F. Lux, F. Ammentorp-Schmidt, D. Dempf, D. Graw and W. Hagenberg, *Radiochim. Acta* **14**, 57 (1970).
- 2) K. Yoshihara and H. Kudo, *Nature* **223**, 1060 (1969).

$\text{Nd}(\gamma, \gamma) \beta^-$  の過程による合成:  $\text{Nd}(\text{dpm})_3$  に中性子を照射し、 $^{150}\text{Nd}(\gamma, \gamma)^{151}\text{Nd} \xrightarrow{\beta^-} ^{151}\text{Pm}$  および  $^{149}\text{Nd}(\gamma, \gamma)^{149}\text{Nd} \xrightarrow{\beta^-} ^{149}\text{Pm}$  の両過程によってフロメキウムが生成するので、これによってフロメキウム錯体を合成する。この過程では一たん放射性的な  $^*\text{Nd}(\text{dpm})_3$  が生成し、これが  $\beta^-$  壊変をおこなったのちに  $\text{Pm}(\text{dpm})_3$  錯体として残ることを主過程として期待するものである。<sup>(12)</sup> 中性子照射した試料を昇華分離 ( $200^\circ\text{C}$ 、 $10^{-3}$  Torr. 3hr) し、昇華物と残渣の放射能を半導体検出器で測定した。昇華物中には  $^{151}\text{Pm}$  および  $^{149}\text{Pm}$  のピークが確認され、フロメキウム dpm 錯体が合成されたことが明らかと

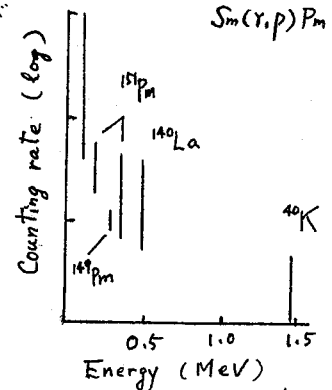


Fig. 4. Sublimate  $\gamma$ -spectra

## 1. 緒言

中性子照射した塩化カリウムから、通常得られる硫酸塩よりも原子価状態の低い  $^{35}\text{S}$  化学種を製造する研究を行った。ターゲットの前処理と照射後処理がここでの目的に有効であることはよく知られており、そこで種々の条件で処理したり塩化カリウムを原子炉で照射したのち空気を除いた硫黄担体を含む水溶液に溶解して、生成した硫黄化学種を分析しターゲットの処理条件との関係を調べた。その結果、高真空下で処理した塩化カリウム中に生成した  $^{35}\text{S}$  の60%以上がチオ硫酸塩として存在することが確認され、これから標識チオ硫酸塩は直ちに、また標識元素状硫黄も簡単な方法で迅速に製造できた。

## 2. 実験

実験では初めに、塩化カリウム(特級試薬)の照射前処理条件と生成する  $^{35}\text{S}$  化学種との関係を求めた。ターゲットの処理には、比較的酸化状態の低い化学種の生成が期待される、系からの酸素除去を主目的とした以下の方法を採用した。

- (1) 窒素雰囲気中で1時間、700℃で脱水処理
- (2)  $3 \times 10^{-4}\text{Torr}$  真空下で、5時間脱ガス処理
- (3) ヘリウム雰囲気中、800℃で熔融、凝固したのち脱ガス処理
- (4)  $10^{-3}\text{Torr}$ 、700℃で昇華したのち脱ガス処理
- (5) 硫黄末添加(5%)ののち脱ガス処理

塩化カリウムはいずれの場合も一回に0.1g処理し、(1)の処理は空気中で、他は高真空下で石英アンブルに封入し、JRR-2またはJRR-3で12日間、 $2 \times 10^{13}\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ の熱中性子束で照射した。照射後、塩化カリウムは空気を除いた、硫化物・チオ硫酸塩・亜硫酸塩・硫酸塩のそれぞれ0.125m molを含む担体水溶液5mlに溶解し、その0.5mlを取って薄層クロマトグラフ法で  $^{35}\text{S}$  化学種分析を行った。薄層プレートはイーストマン製シリカゲルシート(No.6061)を用い、(1:3)または(3:1)水-アセトン、および1%硝酸鉛水溶液を展開液とした。 $^{35}\text{S}$ はGM計数管で測定した。

続いて、塩化カリウムの溶解条件と生成硫黄化学種との関係について、上記(2)の方法で処理した試料を用いて実験した。担体を含まない溶液、または0.005-0.5m molの担体水溶液5mlに照射した塩化カリウムを溶解し、還元形硫黄化学種の生成割合の増減を調べた。なお、アンブルの開封、塩化カリウムの溶解をはじめ、薄層クロマトグラフ法による化学種分析など空気による系の酸化が問題となる操作はすべて、予め窒素置換したグローブボックスの中で行った。

ターゲットを前処理することにより、 $^{35}\text{S}$ チオ硫酸塩が、再現性よく多量に生成するといった知見を以上の実験で得たので、次にこれを用いた  $^{35}\text{S}$ 標識化合物の迅速な製造を試みた。ターゲットは  $3 \times 10^{-4}\text{Torr}$ で5時間処理する最も簡単な方法で脱ガスし、0.1gを

照射後、担体水溶液に溶解した。これを0.5g亜鉛末および6M塩酸5mlの混合溶液に注いで<sup>35</sup>Sチオ硫酸塩を一旦<sup>35</sup>S硫化水素に還元，続いて硫化水素を0.25Mヘキサシアノ鉄(Ⅳ)酸カリウム水溶液10mlに導いて酸化し，遊離した硫黄をベンゼンで抽出して<sup>35</sup>S標識元素状硫黄を得た。この場合，<sup>35</sup>Sチオ硫酸塩を2M硫酸で分解しても標識元素状硫黄が得られたが，これは遠心分離のち熱水で処理し標識コロイド硫黄の製造に応用された。

### 3. 結果と考察

塩化カリウムの前処理条件と生成した<sup>35</sup>S化学種との関係をTable 1に示した。脱水・脱ガス・溶融凝固・昇華・硫黄末の添加など種々の方法について調べたが，初め期待した元素状硫黄や硫化物の生成割合は低かった。しかし脱水処理を除いては，50-70%に及ぶ多量のチオ硫酸塩の再現性ある生成が確認された。塩化カリウムの溶解条件との関連では，溶液中の担体量が増すに従ってチオ硫酸塩および硫酸塩の生成割合が減少し，代わって硫化物が増加したが20%にも満たなかった。

<sup>35</sup>S標識化合物の製造実験には上の結果より，ターゲットの前処理法としては簡便な脱ガス法を採用し，また担体水溶液濃度も，高い比放射能の標識化合物を得る観点からできる限り低く押えた。標識元素状硫黄ベンゼン溶液の製造収率は約60%で，塩化カリウムの照射で生成した<sup>35</sup>Sチオ硫酸塩が定量的に製造反応にあずかることがわかった。製造時間は1時間以内で，これは従来の<sup>35</sup>S硫酸塩を原料物質とした元素状硫黄の製造方法に比して，製造操作なども含めてはるかに簡略化されたものであった。この方法で0.1gの塩化カリウム(6mCi<sup>35</sup>S)と0.1mmolのチオ硫酸塩担体とから40mCi/mmolの高い比放射能をもった標識元素状硫黄が得られる。なお標識コロイド硫黄については30%の収率であった。今回の実験では，<sup>35</sup>S標識チオ硫酸塩の単離などは行わなかったが，その安定度試験を照射した塩化カリウムを担体を含まない溶液または担体水溶液に溶解し，空气中に放置して調べた。その結果，担体水溶液では72時間で50%が，担体を含まない溶液では24時間で50%；72時間で80%が酸化されることがわかった。

Table 1 Distribution of <sup>35</sup>S species in the solution of irradiated pre-treated KCl

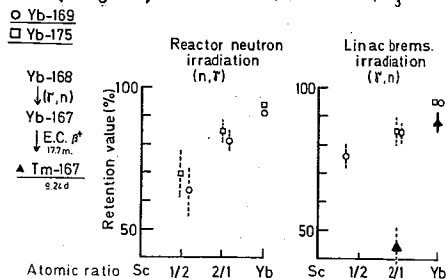
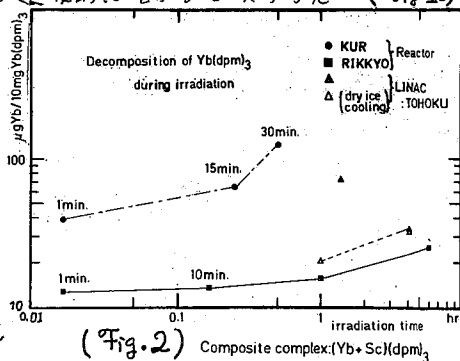
pre-treatment conditions of KCl	Distribution of <sup>35</sup> S species in the solution of KCl (%)				
	S <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Others
(1) Dehydration	0.0	0.0	0.0	91.6	8.4
(2) Degassing	9.2	60.9	0.0	10.5	19.4
(3) Melting	2.3	67.1	0.0	17.2	13.4
(4) Sublimation	6.6	67.3	0.0	16.1	10.0
(5) Addition of S	8.4	51.4	0.9	24.2	15.1

目的 昇華法を利用した有機金属錯体とくにβジケトン錯体のホットアトム化学的研究は、非水系での分離を行なうので種々の興味ある知見が得られる(1,2,3,4,5,6)。今回は希土類元素と安定な化合物をつくるジピバロイルメタン錯体のうち、昇華性の大きいYb(dpm)<sub>3</sub>を用いて研究を行った。まずその原子炉や加速器の照射場における分解を検討し、つぎにリテンション値を低下させて生成核種の濃縮をよくする方法ならびにそれと関連して観察された昇華加熱に伴う中心金属原子の交換反応等を検討した。これらをもとにして、核医学診断にも有用といわれる<sup>167</sup>Tm(<sup>168</sup>Yb(γ,n),<sup>167</sup>Yb E.C.により生成)と環縮<sup>168</sup>Ybターゲットから有効に分離調製する方法を検討した。

実験と結果

1. 照射場におけるYb(dpm)<sub>3</sub>の分解：昇華精製したYb(dpm)<sub>3</sub>の粉末(10~30mgとα)TRIGAMARKII炉RSR, b)KURPm-2, c)東北核理工研LINACで各々a), b)では炉内温度でC)では未転換電子を電磁石で除去したビーム中で主にドライアイス冷却で種々の時間照射した。適当時間冷却後真空昇華(~190°C, 10<sup>-3</sup> Torr., 2hr)を行ない分解残渣は<sup>185</sup>Yb(4.2d)の減衰をまち、原子炉にて再放射化を行ないGe(Li)によるβスペクトルを同一条件で測定し分解量を求めた。(Fig.1)。これらの結果は照射中の分解と昇華中の熱分解の両方を含むが立教炉1分照射のデータが熱分解の寄与と考えれば照射中の分解は時間の増加とともに加速度的に増加する傾向が見られる。またLINAC照射ではドライアイス冷却により分解をかなり押しやえられる。

2. <sup>169</sup>Ybのリテンション値：昇華法によって求めたYb(dpm)<sub>3</sub>照射のさいの<sup>169</sup>Ybのリテンション値は原子炉(γ,n)反応では他の希土類核種と同様に80~90%と高く4) LINAC照射での(γ,n)反応による値もほぼ同様であった。複合錯体照射のさいの知見(7)を参考にYb(dpm)<sub>3</sub>にSc(dpm)<sub>3</sub>を添加した複合錯体も照射したさいの<sup>169</sup>Ybのリテンション値を原子炉(立教炉), LINACともに1時間照射で検討した。結果をFig.2に示す。これよりいずれの場合もSc(dpm)<sub>3</sub>の混合率の増加とともに<sup>169</sup>Ybのリテンション値は下がりScが照射および昇華中の熱反応において一種のスカベンジャー効果と有ることがわかる。LINAC照射では生成する<sup>167</sup>Tmのリテンション値は<sup>169</sup>Ybのそれよりかなり低くE.C.壊変効果をうかがわせる。なおまた照射したYb(dpm)<sub>3</sub>にSc(dpm)<sub>3</sub>を機械的に混合した後昇華した場合も<sup>167</sup>Tm



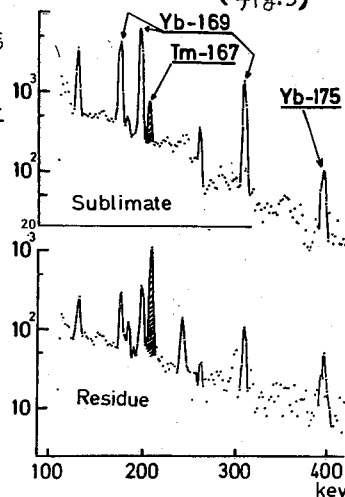
しるたよしあき・さかのうえまさのぼ

のリテンション値は低くなるという興味ある傾向もみられた、これは加熱昇華のさいの熱反応がかなり重要なことを示唆しており検討を要する。

3. 加熱昇華のさいの交換反応：前述したリテンションの大きなことと  $\text{Sc}(\text{dpm})_3$  の添加効果の原因としてはホットゾーンの局部的溶融状態あるいは加熱昇華中における金属原子の交換反応の寄与も考えられるので、そのモデル実験を行った。ラベル化合物  $^{169}\text{YbCl}_3$  と  $\text{La}(\text{dpm})_3$  の機械的混合物を加熱昇華すると交換反応による  $^{169}\text{Yb}(\text{dpm})_3$  の生成を確認した。なお LINAC で照射した  $\text{YbCl}_3$  と  $\text{La}(\text{dpm})_3$  の機械的混合物を昇華し、時間的に残渣の放射能の減少を観察すると、 $^{167}\text{Tm}$  と  $^{169}\text{Yb}$  で交換反応速度にわずかな差もみとめられた。

4.  $^{167}\text{Tm}$  の濃縮製造： $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  の LINAC 照射においては通常の照射では電子の直撃による化合物の分解が激しく濃縮には向かない。そこで磁場により未転換電子を除去し、ドライアイス冷却で照射を行った。ターゲットには、 $^{169}\text{Yb}$  でラベルした  $^{169}\text{Yb}(\text{dpm})_3$  (22%濃縮) を用いた。昇華分離後昇華物と残渣の  $\gamma$  スペクトルを測定する。

(Fig. 3)  
照射のさいの  $^{169}\text{Yb}$  は生成量はわずかであるから  $^{169}\text{Yb}$  はもともとラベル化合物中のもので  $\text{Yb}$  量に比例すると考えてよい。3時間照射の場合の各  $\gamma$  スペクトルおよび比放射能の比較を Fig. 3, Table 1 に示す。これより  $^{167}\text{Tm}$  は残渣に濃縮しておりまた残渣へのその収量は約 60% であるのに対し  $\text{Yb}$  の残留は照射時間により異なるが約 5~10% でありかなり  $^{167}\text{Tm}$  の濃縮調製は効果的である。この原因としては Fig. 2 左に示した  $^{167}\text{Tm}$  の生成反応のさいの親  $^{167}\text{Yb}$  の壊変が E.C. 99% であることによる効果が考えられる。そこで短時間照射 (20分) 直後の昇華分離および  $^{167}\text{Yb}$  減衰後の昇華とを行ないその時  $^{167}\text{Tm}$  と  $\text{Yb}$  との比較を行なったところ E.C. 壊変の効果によるものと思われる結果が得られた。この方法による  $^{167}\text{Tm}$  の調製は照射線量の低くなる点が不利であるが、多量  $\text{Yb}$  からの  $^{167}\text{Tm}$  の分離の困難が避けられまたターゲットの回収が容易であるから再照射に便利である。



(Table 1.)

	peak counts / 10 min.	activity ratio
	Tm-167 (208 keV)	Yb-169 (198 keV)
Sublimate	853 ± 61	10438 ± 122
Residue	1537 ± 47	568 ± 35
		Tm / Yb
		0.0817 ± 0.0059
		2.71 ± 0.19

(参考文献)

- 1). H. Kawazu, M. Sakanoue, *radiochem. radioanal. Lett.* **16**, 363 (1974).
- 2). H. Kawazu, M. Sakanoue, *ibid.*, **16**, 373 (1974).
- 3). R. Amano, M. Sakanoue, *ibid.*, **16**, 381 (1974).
- 4). R. Amano, M. Sakanoue, *ibid.*, **19**, 199 (1974).
- 5). Y. Shioda, M. Sakanoue, *ibid.*, to be published.
- 6). R. Amano, H. Nio, M. Sakanoue, *ibid.*, to be published.
- 7). 天野・丹尾, 阪上 第18回放射化学討論会要旨集 4Q16.



(名大理) ○遠藤和豊, 古川路明, 山寺秀雄

1. はじめに

陽電子は、周囲の物質のイオン化ポテンシャル( $I_p$ )と、 $I_p$ よりポジトロニウム( $P_2$ )の結合エネルギー(6.8eV)を差し引いた( $I_p - 6.8$ )eVのエネルギー範囲、またはその中に励起レベル( $I_{ex}$ )があれば、おちく取と( $I_p - 6.8$ )eVの範囲で $P_2$ の形成がおこる。種々の有機溶媒中での寿命スペクトルは、一重項ポジトロニウム( $^1P_2$ )および自由消滅による短寿命成分( $\tau_1$ )と三重項ポジトロニウム( $^3P_2$ )による長寿命成分( $\tau_2$ )の二成分として観測される。これらの消滅速度は $P_2$ をとりかこむ物質の電子状態に依存する。我々は錯化合物と $P_2$ の反応を検討するために寿命測定回路(fast-slow coincidence system)を市販の高速ICとトランジスターで試作し、その測定結果の概要を報告した<sup>(\*)</sup>。今回はオクシ遷移金属のアセチルアセトナト(acac)錯体およびジビバロイルメタナト(DPM)錯体のベンゼン中での $P_2$ の反応について検討したので報告する。なお、高計数率におけるパルスパイルアップリジエクターも試作したのであわせて紹介する。

2. 実験

acac錯体およびDPM錯体の合成は文献にしたがった。精製はヘキサン-ベンゼン混合溶媒からの再結晶後又はエタノール洗浄後真空昇華により行った。

一定量の錯体をベンゼンに溶かし、Al箔(厚さ6.75 mg/cm<sup>2</sup>)でサンドイッチ型に包み線源 [<sup>22</sup>Na(NaCl) 約6~7  $\mu$ Ci] を入れ、液体窒素温度に冷却し freeze-thawing を4回くりかえして溶存気体を除いた。寿命測定は試作した fast-slow coincidence system と5/2チャンネルPHAにより25°Cの恒温室で行い温度変化によるスペクトルシフトを最小限にとどめた。一つの寿命スペクトルを得るのに、約2日かかった。

3. 結果[パイルアップリジエクター]

測定条件の設定[side channel]<sup>(\*)</sup>は前報と同じであるが今回は高計数率におけるパイルアップを防ぐ目的でそのリジエクターを試作し実用に供した。Side channelの各々のシグナルとTACの出力のシグナルをノイズレベルより少し高いところに設定した discriminator で選別する。そして立ち上りのところにタイミングを設定し、one-shot<sup>(\*)</sup> 4.  $\mu$ sの矩形波を作る。Side-channelの二つの信号はNOR gate を通り40 ns ~  $\mu$ s 可変の delay を経て負のロジック(4  $\mu$ s) を発生させる。三つの入力よりのCoincidence と delay 回路よりのパルスとのAnti-Coincidence で設定した delay time (40 ns ~  $\mu$ s) 以上に、いづれかの信号が遅れてくればAND gateの出力はでないことになる。線源の強さが約10  $\mu$ Ci で delay time を50 ns にしたとき、パルスグランドを減らすのに有効であった。

えんどうかずとよ・ふるかわみちあき・やまてらひでお

[ベンゼン-アセチルアセトン混合系]

錯体を含むベンゼン溶液の測定をするのに先立ち、ベンゼンとアセチルアセトンの混合溶液を測定した。単独の場合は、ベンゼンが  $\tau_2 = 3.20 \pm 0.02 \text{ ns}$ ,  $I_2 = 34.3\%$ , アセチルアセトンが  $\tau_2 = 3.05 \pm 0.05 \text{ ns}$ ,  $I_2 = 10.0\%$  で寿命は両者ともほぼ同じ値をとる。混合系においても寿命は、実験誤差内で同じ値をとるが、 $I_2$  はアセチルアセトンの濃度が低いとき  $I_2$  は急激に減少し加減性が成立していない。

[アセチルアセトン錯体とDPM錯体]

寿命スペクトルから  $\tau_2$  を求め、錯体の濃度に対して  $\lambda_2(\tau_2)$  をプロットすると直線関係が得られる。図2は、おもにDPM錯体についてプロットしたものであるが、どちらの錯体についても  $\lambda_2 = 0.313 + k[C]$  の式で近似した。はじめの項は、ベンゼン単独のときのO-PSのon-offによる消滅速度定数であり、 $k[C]$  を錯体との反応によるものとする。得られた反応速度定数より  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Al}(\text{DPM})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{DPM})_2$  などの反磁性物質は濃度が変っても寿命は変化しない。一方常磁性のトリス型錯体の  $k$  の大きさは  $\text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Mn}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3$  で、特に  $\text{Fe}$  と  $\text{Mn}$  錯体は  $\text{Cr}$  錯体よりも10倍以上大きい。また  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  と  $\text{Cr}(\text{DPM})_3$  を比較してみると  $k$  の値は、それぞれ  $0.74$ ;  $0.66 \times 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$  で DPM錯体の方が小さい。このことはO-PSと錯体中の70μイオンが反応する場合、DPM錯体のメチル基が立体的に阻害しているものと考えられる。 $I_2$  は、濃度の低いところで減少し0.1M以上では、いづれの錯体も一定となるが、その一例として  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  は24.1%,  $\text{Cr}(\text{DPM})_3$  は28.7%である。

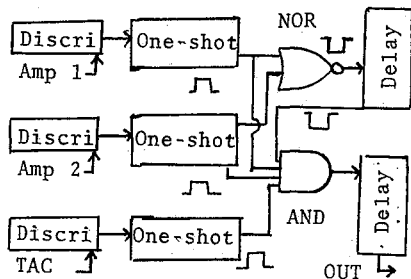


Fig.1 pulse pile up rejector of 70-7317774

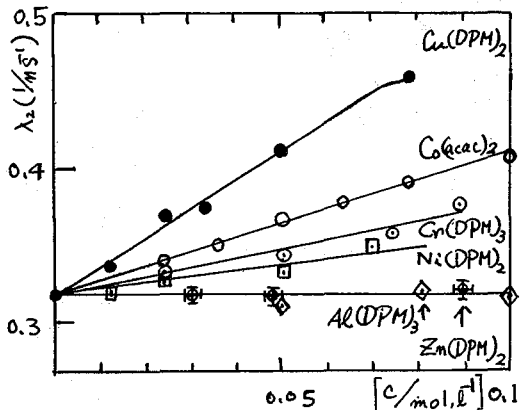


Fig.2 O-PSの消滅速度定数

- (\*) 1. 遠藤, 佐々木, 古川, 山寺; 第32春季年会 1N05東京(1975)  
 2. K.Endo, M.Furukawa, H.Yamatara; Radiochem. Radianal. Lett., 21, 307(1975)

(東大(エ)) ○小野田正巳 氏平裕輔

〔目的〕 陽電子消滅は固体中の格子欠陥の状態や原子空孔近傍の電子状態を知るうえで有力な手段として注目されている。我々は、この方法により液相中における物質の化学的情報を得ることができないのではないかと考え、研究に着手した。

陽電子は物質中の電子と相互作用し、その一部が電子と結合し水素原子に類似のポジトロニウム( $P_s$ )を生成する。 $P_s$ にはスピンの反平行の一重項 $P_s(s-P_s)$ と平行な三重項 $P_s(t-P_s)$ が1:3の割合で生成され、それぞれ固有の寿命は $s-P_s$ が0.125 nsec,  $t-P_s$ が140 nsecであるが、周囲の物質の電子状態や化学的性質によって変化する。

本実験では、酸性無機物質水溶液中で $t-P_s$ の寿命を測定し、その酸化反応について検討した。

〔実験〕 寿命測定装置はスロー・コインシデンス法を採用した。プラスチックシンチレーターはNE-111, 光電子増倍管はRCA-8575, 時間波高変換器はORTEC社製437A型を用いた。試料は水に溶解し、 $^{22}NaCl$ 溶液線源 $10 \mu Ci$ を混入し、統計誤差が1%以内になるように測定した。得られた寿命曲線は2成分に分離し、短寿命成分 $\tau_1$ と長寿命成分 $\tau_2$ を求めた。本実験では分解能(0.6 nsec)が悪いので、 $\tau_2 = 1/\lambda_2$  についての母検討した。

〔結果および考察〕

酸性物質水溶液中では、 $t-P_s$ の寿命はクエンチされる。 $t-P_s$ の反応は次の式を用いて解析した。 $\lambda_2 = 1/\tau_2 = \lambda_{2sol} + K[S]$  但し、 $\lambda_{2sol}$ : 溶媒中での $t-P_s$ の消滅速度、 $[S]$ : 溶質の濃度、 $K$ : 反応速度定数 [ $M^{-1} sec^{-1}$ ] である。実際に、 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Fe(H_2O)_6^{2+}$

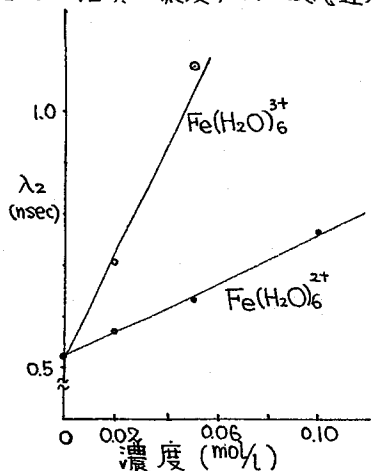


Fig. 1.  $\lambda_2$ と濃度との関係

の濃度変化に対して、 $\lambda_2$ を測定しプロットしたところ Fig. 1 に示す如く直線が得られ、上式が満足することが確かめられた。従って酸化反応の大きさは、 $K$ の値を用いて議論できる。

陽イオンについては、酸化反応の尺度として標準酸化還元電位( $E^\circ$ )を用い、各物質中での $K$ と $E^\circ$ の関係を Fig. 2 に示した。この図で $K$ と $E^\circ$ には一定の傾向のあることがわかった。ただし、 $P_s$ の濃度が非常に小さく、寿命が短いことを考えれば平衡反応としての $E^\circ$ は考えられない。ここでは電子親和力の目安として $E^\circ$ を用いた。

$Ag(NH_3)_2^+$ は電子移動も非常に速く、 $E^\circ$ も大きいため $K$ の値も大きくなるものと思われたが、実験結果は予想とは逆になった。これは $t-P_s$ の酸化反応の大きさ $K$ を、陽電子の消滅速度から求めているためと思われる。

おのたまさみ・うじひらゆうすけ

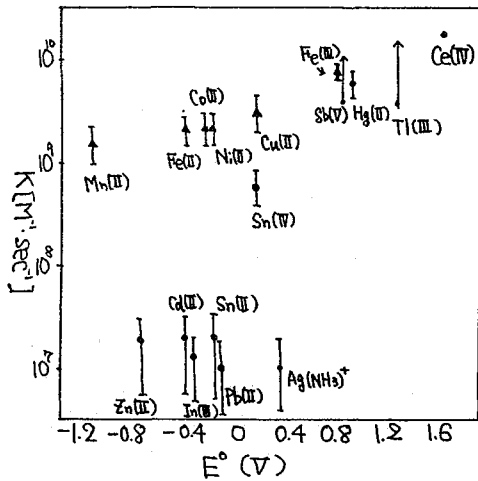


Fig. 2.  $E^\circ$  と  $K$  の関係

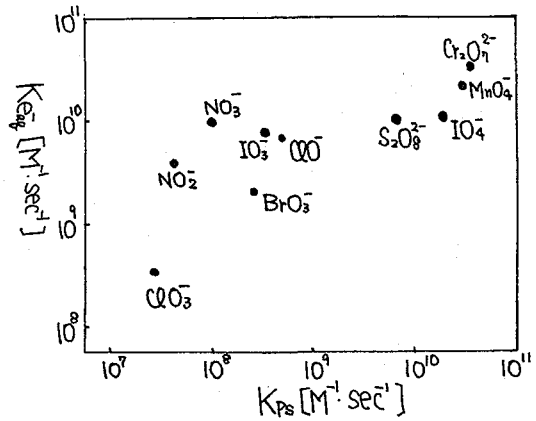


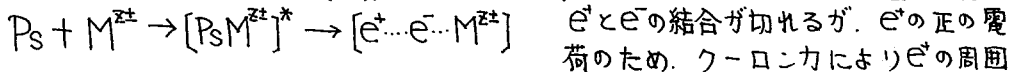
Fig. 3. 陰イオン中の  $K_{Ps}$  と  $K_{e_{aq}}$  との関係

$K_{e_{aq}}$  は M. Anbar, *Int. J. App. Rad and Isotopes*, 227, 16 (1965) より引用.

る。即ち、 $Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightarrow Ag + 2NH_3$  の反応で銀アンモニア錯体はイオンでなくなるため、 $e^-$  の周囲の電子密度が小さくなり消滅しにくくなると考えられる。Fig. 2. で示した物質は不対電子を有する物質で、スピン交換反応も存在する。

酸素酸塩については、 $E^\circ$  を用いることは酸化反応の形式が複雑であるという理由でできなかった。そこで、水和電子 ( $e_{aq}^-$ ) の速度定数をパラメーターとして、 $K_{Ps}$  と  $K_{e_{aq}}$  との関係を考えてみた (Fig. 3)。図より酸素酸塩と  $Ps$  との反応は水和電子との反応に類似していることがわかった。 $K_{e_{aq}}$  は  $10^{10}$  が拡散律速の限界点に近い。拡散律速である  $10^{10}$  以上の点を除くと、 $K_{e_{aq}}$  は  $K_{Ps}$  より一桁大きい。それは、水和電子が負の電荷を持つため、分極されやすい陰イオンとの相互作用が生じ静電的反応が弱められること、水和エネルギー (1.7 eV) は  $Ps$  の結合エネルギー (6.8 eV) と比較して小さいことなどが考えられる。なお、陽イオンと水和電子との反応速度定数のデータ不足のため、陽イオンについては検討できなかった。

以上のことから、 $Ps$  と無機物質水溶液の反応機構を次のように予想した。遷移状態で



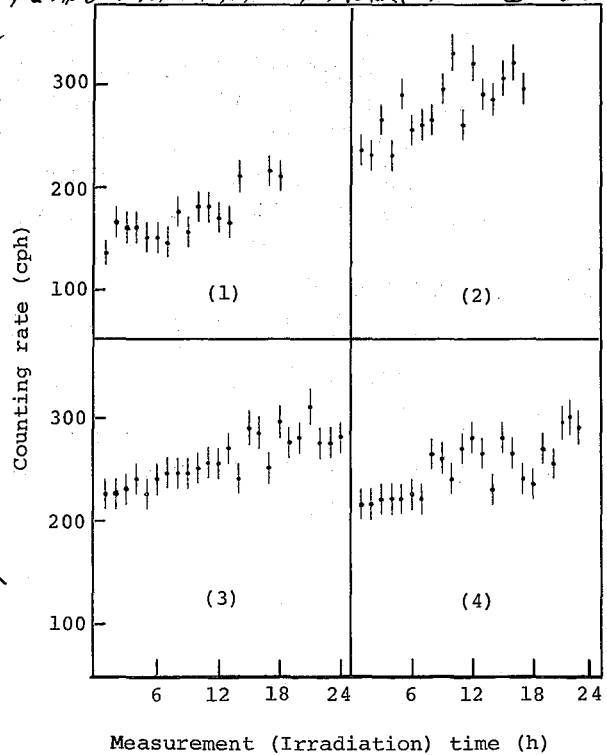
の電子密度は高くなり、そこで  $e^+$  と  $e^-$  は対消滅する。 $Ag^+$  の場合は、一電子移項によりイオンでなくなるため、 $e^-$  の周囲の電子密度が小さくなるので、電子移動速度は速いが、 $e^-$  の消滅は遅くなるものと考えられる。

(理研) 荒谷美智

これまで数百mCi~数十μCiの範囲内種々の壊変型の放射体を荷電スペクトロメーターイオン源として用い、壊変にともなうイオン生成について直接的測定をおこなってきた。とくにα放射体ではイオンの検出効率が大きく、より低レベル、たとえば比較的強い自然放射能程度でも、上記イオン源として直接使える可能性が示唆された。自然放射能レベルの物体を直接にイオン源とする質量分析は、これまで試みられたことのない重要な課題であり、荷電スペクトロメーターの Pulsed Mass Analysis としての面を強調したひとつの自然を方向とあるとともに、自然および人工の如何によらず微量な放射性物質による種々の効果についてのより明確な知見という今日的課題に対してもひとつの直接的方法を提供するものと考えられる。以上のような観点から、天然のイオン源として何が適しているかについて表面からのα線束に着目してすでに一連の探索的測定をおこなった。ここには、他の種々の方法を充分検討された、斜長石を含む粘土<sup>(1)</sup>に見られたα放射体によるスパッタリングについて述べ、これまで荷電スペクトロメーターおよび関連装置(イオンマイクロアナライザー:IMA, および同位体分離器)で得られている基礎データにもとづいて数MeVから数KeVの反跳エネルギーが連続的に関与する場合のスパッタリングの特徴について述べる。

荷電スペクトロメーターおよび関連装置の詳細は省略する。前者は dpm 程度での Pulsed Mass Analysis 計であり、理研サイクロトロン付属装置のひとつである。後者はいずれも低エネルギーイオン加速器として用い、数KeVから数十KeVの範囲を相補ってカバーしている。α線の検出には AMS (Ag) シンチレーターを用い、試料面積は 70mm<sup>2</sup> に統一した。

結果を図(1)~(4)に示した。よこ軸は測定時間と同時に照射時間を意味する。たて軸は 70mm<sup>2</sup> あたりの計数率である。(1)を得た後1週回後に(2)の測定を開始し、以下同じである。これらを片対数で図示した場合の直線の勾配と、それを時間ゼロに外そうして得られる計数率からスパッタリング比とその経時変化が得られた。



あらたにみち

1) 荒谷美智, 大塚秀子, 理研報告. 2) 岡山大温泉研 田崎和江氏提供.

# MEMO

1. α壊変にともなうα反跳原子の挙動を調べることは、地球化学的に興味のある放射壊変系列での非平衡の問題や、絶縁体表面への荷電粒子トラック生成機構解明への基礎的研究(α反跳トラックの生成)や、ヘリウムジェット法による迅速RI輸送の際の基礎条件検討のための線源のチェックとして重要であるほか、αスペクトロメトリーの際に真空容器や検出器表面および線源自身の汚染や劣化をもたらす主要原因であるなどの観点から近年注目されてきつつある。Sillら<sup>(1)</sup>は<sup>227</sup>Ac、<sup>228</sup>Th、<sup>229</sup>Thなどの線源試料を用い線源表面から放出されるα反跳原子の同定を行なっているが、定量的な取り扱いはまだ行なわれていない。報告者の一人も<sup>233</sup>U電着板を使用して微量混在する<sup>232</sup>U量をαスペクトロメトリーにより測定したとき、検出器表面などが<sup>226</sup>Ra、<sup>220</sup>Rn、<sup>216</sup>Poなどトリウム系列の娘孫諸核種により汚染されているのを見出している。<sup>(2)</sup>先の放射化学討論会(17回)では<sup>210</sup>Po $\rightarrow$ <sup>206</sup>Pb壊変にともなう<sup>210</sup>Po自身のスパッタリング現象について報告して来た。ここではトリウム系列に属する<sup>232</sup>U(娘孫核種を含む)電着線源試料を用い、試料表面からα反跳現象により放出されるα放射体の同定定量を行ない、線源試料の履歴にもとづく放出率(又は捕集率)の興味深い差異を認めた。ついでこれらα反跳原子の放出を阻止するため、放射線分解に強い炭素膜でおおうことを考え、蒸着炭素膜厚に対するα反跳原子の放出率の変化を調べ、完全放出阻止に必要な膜厚すなわち炭素中でのα反跳原子の飛程を求めた。

2. α放射体線源として用いた<sup>232</sup>U試料は、<sup>231</sup>Paを原子炉(KUR)炉心部で70時間中性子照射し、ほぼ1年間冷却ののちイオン交換樹脂柱を用いて精製した<sup>(3)</sup>。線源試料はステンレス板上にギ酸アンモニウム溶液から電着後、赤外ランプで乾燥したもので試料Aは電着後2年経過したもので $5 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のUを、試料Bは電着後すぐ本実験に使用したもので $12 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のUを有していた。線源表面から放出されるα反跳原子を捕集するため、線源板と捕集板(ステンレス板)がじかに触れないように0.25 mm厚さの白雲母スペーサーを介した状態で真空中( $\approx 1 \times 10^{-2}$  torr.)におき任意の捕集時間後捕集板上のα放射能をシリコン半導体検出器を用いてスペクトル測定し、線源上の目的

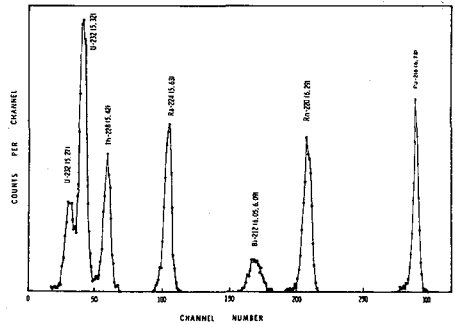


図1 線源試料Aのαスペクトル

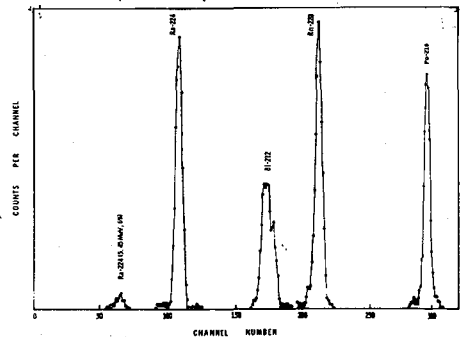


図2 捕集板(A)のαスペクトル

はしもとてつを・ひさまつとしかず

核種の放射能強度との比較から放出率を算出した。α反跳原子放出を阻止するための炭素膜の作製は、真空蒸着法で行ない、膜厚の測定は線源試料と同じ位置に置いたスライドガラスの吸光度変化より求めた。

3.  $^{232}\text{U}$ 線源試料のαスペクトルから、図1に示すように $^{232}\text{U}$ の強いピークのほかに壊変生成物のトリウム系列に属する核種によるαピークが見出され、一方捕集板上へ移行したα放射性核種には、図2に示すように $^{232}\text{U}$ 自身は検出されず $^{224}\text{Ra}$ やその娘孫核種が検出された。 $^{232}\text{U}$ が捕集板上に移行していないことから、捕集時間(96時間)中に直接的な試料と捕集板の接触がなく、捕集された核種は全てα壊変にともなう反跳現象にもとずき試料表面から放出され捕集板へ移ったと解釈出来る。 $^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra}$ 壊変の際のα反跳原子の挙動をより定量的に取扱うため、αスペクトルから得た線源上の $^{228}\text{Th}$ ( $A_1$ )と捕集板上の $^{224}\text{Ra}$ の放射能強度( $A_2$ )の比を捕集時間に関してプロットしたのが図3である。A, B線源間に明らかな差異が認められ実験値から次式により放出率(F)を求めた。

$$F = (A_2/A_1)(1 - e^{-\lambda t})^{-1} \quad (\text{ここで } \lambda: ^{224}\text{Raの壊変定数}, t: \text{捕集時間})$$

その結果A線源では $F_A \approx 0.2$ 、B線源では $F_B \approx 0.3$ の値が得られB線源からの放出率がほぼ1.5倍高くなっていった。これはA線源上に存在する $^{228}\text{Th}$ ( $T_{1/2}: 1.9\text{Y}$ )のほぼ半数が電着後2年間に電着板上で親核種 $^{232}\text{U}$ のα壊変により生成したものであり、このうちの約半数の $^{228}\text{Th}$ はα反跳エネルギーで電着板中に入りこんでおり、

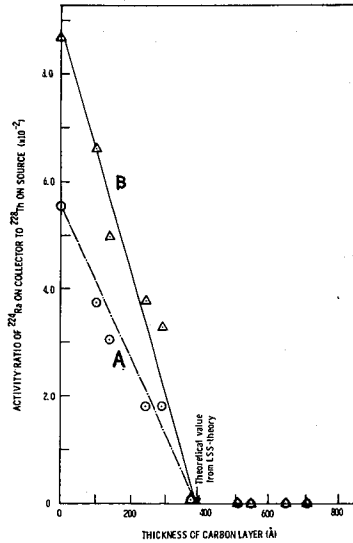


図4.  $^{224}\text{Ra}$ 捕集比と炭素膜厚

M. Scharff, H. E. Schiött; Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd., 33, No. 14 (1963).

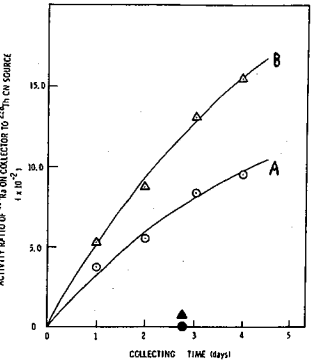


図3.  $^{224}\text{Ra}$ 捕集比と捕集時間

結果的に $^{224}\text{Ra}$ の放出率の減少をもたらしているとして説明出来る。次に $^{224}\text{Ra}$ の捕集比と蒸着炭素膜厚の関係を図4に示す。線源上の炭素膜厚が増加するにつれて $^{224}\text{Ra}$ の放出は阻止され捕集比の減少として表われて来る。A, B両線源ともほぼ同じ傾向を示しており実験値を外挿して得た完全な $^{224}\text{Ra}$ 放出阻止の膜厚は約400Åと一致した結果を得た。重イオンの炭素中における飛程をLSS理論<sup>(4)</sup>にもとずき計算した値394Åは実験値とのよい一致を示している。トリウム系列の他のα壊変過程でのα反跳原子の飛程計算値も求めた。その結果 $^{212}\text{Pb}$ 反跳原子の飛程値である548Åの炭素膜で線源をおおうことによりトリウム系列における全ての反跳原子の放出を阻止出来ることが予想されるが、実際とは数段にわたるα壊変によって生ずる $^{212}\text{Pb}$ の場合は計算による膜厚以上の飛程を有することが $^{212}\text{Bi}$ のαピークから観察された。文献(1) C. W. Sill, D. G. Olsen; Anal. Chem., 42, 1576 (1972), (2) Hashimoto; Annu. Rep. Res. Inst. Kyoto Univ., 6, 10 (73), (3) Hashimoto, Imai; Radioclinica Acta, 19 (1974) in press, (4) J. Lindhard, Hashimoto, Imai; Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd., 33, No. 14 (1963).



( $n, \gamma$ ) 反跳原子の捕集に伴う現象

(立教大) 松浦辰男 泉永義大  
(阪大工) 品川睦明 西沢嘉寿成 ○森田芽光

原子核が熱中子を吸収する際、prompt- $\gamma$ -raysと呼ばれる種々のエネルギーをもつ多数の $\gamma$ 線を約 $10^{-12}$ 秒以内に放出する。これらの $\gamma$ 線のうちには、その放出による反跳で金属原子をその金属結合を断ち切って飛び出させるに十分なエネルギーを持ったものもある。そこでこの反跳原子を実際に捉えるために、反跳原子の源たる金属源 (source) と反跳原子を捕集する collector とを対面させて試料管に組み込み真空に引き原子炉で照射することとした。前回にはインジウム、金の蒸着膜を source とした場合に実際に ( $n, \gamma$ ) 反跳原子を捕集できたことを報告したが、更にバナジウムについても同様の結果を得ることができた。この結果を以下に示すがこれらは原子炉で照射中に source と collector 間に電圧を加え反跳原子のうち正にイオン化したものを追い返すようにして電圧をかけていない collector に捕集されるものと比較してみた。

本実験における反跳原子の判定は例えば、バナジウムの場合自然に存在する  $^{51}_{23}\text{V}$  に熱中子が加わり  $^{52}_{23}\text{V}$  となって金属表面を飛び出し collector に付着する。したがって  $^{52}_{23}\text{V}$  の放出する特性 $\gamma$ 線 (1434 KeV) を Ge(Li) 検出器で測定したわけである。したがって、もし collector に付着しているバナジウム原子がすべて ( $n, \gamma$ ) 反跳によるのならこの collector を今一度原子炉で照射しても  $^{52}_{23}\text{V}$  の特性 $\gamma$ 線は得られないはずである。ところがこの特性 $\gamma$ 線が検出された。この原因として種々考えることができるが、もっとも考えられるのが原子炉内における高速中子による sputtering である。このことを確かめるためにまず二度目の照射 (再放射化) による特性 $\gamma$ 線の強度をより精確に知ることが必要であり、collector 等に改良を加え、各種の金属について実験を行なった。又、高速中子の影響をみるためにカドミウムで試料管を包み込んで照射してみた。以下にこれまでのところ得られた結果を示す。

$^{52}_{23}\text{V}$ -counting rate and the ratio of charged recoils from the metal.

Chamber number	Fraction on neutral collector	Fraction on charged collector	Fraction ionized	$N_i/N_T$ * (%)
30	385±21	98±15 (+500V)	287±26	74±11
31	627±31	145±18 (+500V)	482±36	76±10
32	401±36	683±27 (-500V)	—	—

\*  $N_i$ : The counting rate of ionized recoils.  
 $N_T$ : The counting rate of ionized and neutral recoils.

Counting rate on neutral collectors and the comparison with the re-irradiation counting rate

Detected nuclide	$\gamma$ -ray energy (keV)	Counting rate, N		Counting rate after re-irradiation, N(R)		N(R)/N	
		Without Cd	With Cd	Without Cd	With Cd	Without Cd	With Cd
$^{116m}_{49}\text{In}$	1097	13581±129	11839±120	2087±52		0.16	
	1293	16058±135	14445±126	2721±55		0.17	
$^{198}_{79}\text{Au}$	412	690±27	472±32				
	1434	2373±55	1955±49	160±35	174±38	0.07	0.09

まつうらたつお・せんすいよしひろ  
しながわむつあき・にしごわかずしげ・もりたよしみつ

3M04

中 止

(新潟大理) 〇矢野倉 実, 外林 武

(都立大理) 中原 弘道, 村上 悠紀雄

【目的】 同一核の neutron particle states と hole states を比較研究するため。Sbがきわめてよい材料であることに気がついた。<sup>121</sup>Sbと<sup>123</sup>Sbの二つの安定核種にはさまれた<sup>122</sup>Sbが、目的とする生成核種である。この目的のために<sup>121</sup>Sb ( $\alpha$ , <sup>3</sup>He)<sup>122</sup>Sbの neutron stripping 反応と<sup>123</sup>Sb (<sup>3</sup>He,  $\alpha$ )<sup>122</sup>Sbの pick up 反応の二つを比較する。

これまで ground states に近い レベルへの直接過程反応については、counter実験で、放出粒子の角度分布やエネルギースペクトルは良く研究されている。しかしながら放出粒子のエネルギーが低く、しかも resonance 構造を示さないような部分については、DWBA計算などで、説明できるかどうかというような検討はあまりなされていない。

したがって、本実験においては ( $\alpha$ , <sup>3</sup>He), (<sup>3</sup>He,  $\alpha$ ) の integral cross section を求めて、そのうちの複合核過程反応による寄手を理論的に差し引くことによって、残りの直接過程反応による部分について、DWBA計算が pick up, stripping 両反応を、一貫して説明し得るかどうか検討する。これは二つの反応による生成核種が、同一の<sup>122</sup>Sbであることにより、DWBA計算の optical potential パラメータを固定することによって近似しうる。

そして、この検討から neutron の particle states と hole states に関する考察もあわせて行なう。

【実験】 天然存在比のSbのターゲット作成は、真空蒸着法によった。Sbは99.9999%高純度保証付きのものを、それ以上の化学操作を加えずに用いた。ターゲットのドッキングとしてはAlはくが適当な材料であるため、それを用いた。しかしながら、真空蒸着法ではSbを直接Alはくの上につけることは出来なかった。そこで、Cu板の上にSbが真空蒸着できることより、あらかじめAlはくの上に 30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度のCuを蒸着し、しかるのちにSbを重ねて蒸着する方法により mg/cm<sup>2</sup>オーダーの量のSbを、均一かつ金属光沢を保ったまま、ターゲットとすることが出来た。なお入射エネルギーを落とす為に、Alはくを、便宜もあつた。なおターゲットは7枚程度のスタックとして照射した。

サイクロトロンは理研のものを使用させていただいた。照射位置はRI製造コースでビームの広がり1cm<sup>2</sup>程度。エネルギーはDec 周波数を8165 kHzとしこれは  $0.174 \times 10^2 \times \text{m}$  により  $\alpha$  粒子の場合 30.0 MeVに相当する。またBeam 電流は約1  $\mu\text{A}$  で二次電子の影響を約8%と見込むと flux は  $2.86 \times 10^{12}$  個/sec となる。照射時間は、生成核種の半減期が長いので5時間程度とした。

やのくらみのる, そとばやしたけし, なかはらひろみち, むらかみゆきお

照射したSbの主たる生成物はヨウ素とテルルである。これらは量も多く、Sbのγ線測定にたいして影響を与えるので、化学分離を行なった。いわゆるスチベン法で、Alのバックニングとともに、王水に溶かし、一度ほぼ蒸発乾固させたのち、希塩酸に再溶解してZnの粉末の上に滴下してSbH<sub>3</sub>とする。それをBr<sub>2</sub>水を含むHCl溶液でトラップしたのちに、硫化水素でSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>沈殿を作り、この操作における化学収率を求めた。この操作に先だつてヨウ素、テルルのキャリアーを加えた。

本実験においては<sup>120</sup>Te, <sup>122</sup>Te, <sup>124</sup>Teがすべて安定核種であり、目的とする<sup>120</sup>Sb, <sup>122</sup>Sb, <sup>124</sup>Sbへの流れ込みがないこと、および<sup>120</sup>SbT<sub>1/2</sub>(5.8 day), <sup>122</sup>SbT<sub>1/2</sub>(2.8 day), <sup>124</sup>SbT<sub>1/2</sub>(60.4 day)と半減期が長いことが、時間にあまり制限されないという利点を生じた。

このようにして得られたSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の沈殿を40cc Ge(Li) Detectorで直接測定した。

用いたGe(Li) Detectorの検出効率をIAEAのCalibrated Gamma-Sourcesを用いて求めたグラフより読みとった。

またGamma IntensitiesはTable of Isotopes (SIXTH EDITION) によつた。

### Ⅰ 結果と考察 Ⅰ 実験結果の詳細については、現在解析中である。

しかし、天然存在のSbをターゲットとして用いると、<sup>120</sup>Sb, <sup>122</sup>Sb, <sup>124</sup>Sbが生成し、各々の生成核種の反応断面積から、次のことが言える。<sup>120</sup>Sbからは(α, αn)の寄与が、<sup>124</sup>Sbからは(α, <sup>3</sup>He) (n, γ)の寄与が求められる。ここで(α, 2pn)のQ値は十分高く(20 MeV以上)その影響はないと考えられる。また(<sup>3</sup>He, α)について、(<sup>3</sup>He, <sup>3</sup>He n)はcompound過程を経たものは少ないと考え、direct α部分とする。

結果として15 MeV ~ 23 MeVの領域において、(α, <sup>3</sup>He)反応は100 ~ 200 μbの値を持ってほぼ一定であり、特異な構造は持っていない。

	abundance		
<sup>51</sup> Sb <sup>121</sup>	57.25%		
<sup>51</sup> Sb <sup>123</sup>	42.75%		
	Half-life	radiations: intensities	
<sup>51</sup> Sb <sup>120</sup>	5.8 day	1.03 (99%)	1.171 (100%)
<sup>51</sup> Sb <sup>122</sup>	2.8 day	0.564 (66%)	
<sup>51</sup> Sb <sup>124</sup>	60.4 day	0.603 (93%)	

鉄化合物の熱分解過程において、固体内における化学変化が鉄原子の原子価や構造の変化を伴う場合には、メスバウアー分光法が有効な研究手段となる。われわれは窒素二座配位子 オルトフェナントロリンを含む鉄錯体  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の熱分解過程を研究するため TG, DTA, IR, ラマンスペクトル, 磁化率, メスバウアースペクトルの測定を行った。また比較検討のため  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  の熱分解過程で得られる  $\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  の orange form, rose red form の異性体について研究した。<sup>1)</sup>

**〈実験〉** トリス(オルトフェナントロリン)鉄(II)塩化物  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の製法は硫酸第一鉄とオルトフェナントロリン(モル比で 1:3)を水溶液中で混合し塩化ナトリウム濃厚溶液を加え、生成した沈殿を水・エタノール混合溶媒で再結晶した。この試料の窒素気流中における熱分解過程を熱天秤で測定し、各段階の生成物を島津 MEG-2 型および日立 AA-40 型メスバウアー分光ロメーターを用いて 293K, 195K, 78K のスペクトルを測定した。

**〈結果と考察〉** トリス(オルトフェナントロリン)鉄(II)塩化物の窒素気流中での TG, DTA 曲線を図 1 に示す。

#### 1) 各段階 I, II, III, IV, および中間段階の生成物

元素分析および TG の結果より I は  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , II は  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ , III は  $\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$  と推定された。IV は 400°C 付近で融解し良い元素分析値を与えなかった。次に各段階および中間段階のメスバウアースペクトルを図 2 に、また生成物のメスバウアーパラメーターを表 1 に示す。

**I:**  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  は低スピン錯体である。(図 2・a)

**I → II:**  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$  は水の減量でメスバウアースペクトルに変化はない。

**II:**  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$  は I の無水塩で図 2・a と同様である。

**II → III:**  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$  は DTA 曲線より 140°C 付近で熱分解はすみやかに進行するものと思われるが、TG 曲線の減量が 220°C 付近で始まっているのは phen の沸点が 300°C 以上と高いため解離しても結晶中に残っているためであることがメスバウアースペクトルより明らかになった。また図 2・b のスペクトルでトリス錯体に相当するピークが小さいのは 293K ではビス錯体に比較して吸収が小さいことに原因しており、78K のスペクトルにおいてはビス錯体と同程度のピーク強度を示す。

**III:**  $\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$  は高スピン錯体でメスバウアーパラメ

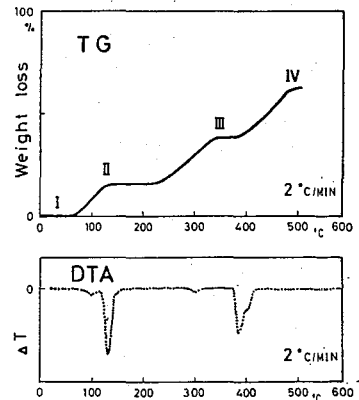


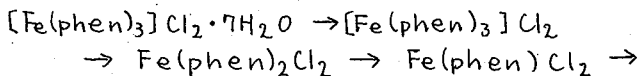
図 1 TG, DTA 曲線

さとうはるお・とみながたけし

ーターは文献値<sup>2)</sup>と一致する。(図2・c)

III → IV:  $\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$  においては温度上昇にともない徐々に変化することがTG, DTA曲線およびメスバウアースペクトル(図2・d)より明らかになった。また400°C付近で融解がおこっているものと推定される。

IV:  $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$  この熱分解生成物は、別に塩酸溶液から合成した $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ とメスバウアーパラメータが293K, 195K, 78Kにおいてよく一致し、両者は同一物質であると思われる。(図2・e, fおよび表1)以上より $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の窒素気流中での熱分解は次のように進むと推定される。



2) トリス(ビピリジン)鉄(II)塩化物の熱分解過程との比較

ビピリジン錯体の熱分解で生成する $\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ には構造異性体の存在が認められた。<sup>1)</sup> すなわち orange form (窒素気流中300°Cで生成)と rose red form (後者は塩酸溶液から湿式法でも合成できる。この異性体はメスバウアースペクトル, 粉末X線回折法( $\alpha\text{-Co}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Co}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ との比較), IRスペクトル, および酸化率から orange formが四面体モノマー構造, rose red formが八面体ポリマー構造と推定され, 熱分解は,  $\rightarrow \text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2(\text{orange form}) \rightarrow \text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2(\text{rose red form}) \rightarrow \text{FeCl}_2$ と考えられる。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ の熱分解においてはこのような異性体は存在しないように見えるが, われわれはこの原因が熱分解中の400°C付近における融解にあると考え, 温度を380°Cで一定にし熱分解を行なった。その結果 $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ 以外の新しいdoublet(化合物X)の存在が明らかになった。現在Xの単離にはまだ成功してはいるが $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ の異性体である可能性が考えられる。 $\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ の異性体と $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ およびXのメスバウアーパラメータの比較を表1に示す。この結果および $\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ の研究からの類推により $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ は塩素架橋の八面体ポリマーと推定され, Xは $\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ の四面体モノマーである可能性が考えられる。また $\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ の熱分解生成物のスペクトルを検討するとXに相当するピークがわずかに認められた。

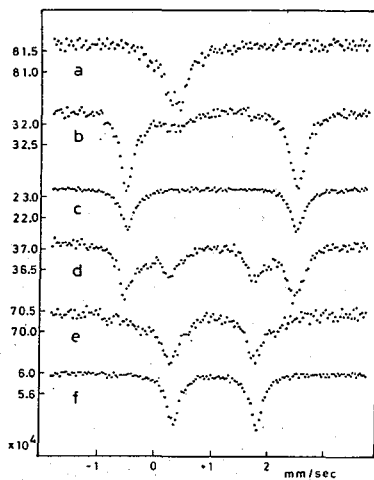


図2 メスバウアースペクトル (速度は純鉄基準)

表1 メスバウアーパラメータ (mm/sec)

化合物	293K		195K		78K	
	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\delta$	$\Delta E_Q$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.32	0.14	0.37	0.25	0.38	0.27
$\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$	1.00	2.98	1.04	3.19	1.11	3.29
$\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ (熱分解生成物)	1.02	1.50	1.12	1.86	1.17	2.28
$\text{Fe}(\text{phen})\text{Cl}_2$ (湿式法生成物)	1.06	1.49	1.12	1.84	1.18	2.22
X	0.91	2.60	1.04	2.73	1.06	2.80
$\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (rose red form)	1.07	1.14	1.09	1.38	1.18	1.76
$\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (orange form)	0.93	3.58	1.00	3.65	1.08	3.71

<文献> 1) H. Sato, T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., in press (1975)  
 2) E. König, S. Hüfner, E. Steichele and K. Madeja, Z. Naturforsch., 22a 1543 (1967); ibid. 23a 632 (1968)

(九大理) 高島良正 ○村上是郎

1. 金属鉄、鉄合金などに対する放射線の効果については多くの研究があるが、鉄化合物についてはあまり行われていない。我々の研究室では、これまで結合状態の異なる種々の鉄化合物のγ線による効果を調べたが、クエン酸鉄、リン酸鉄、硫酸鉄など単純な化合物はγ線に対してあまり鋭敏に反応しないが、これに反して、ジフェニルホスフィンエタン鉄、アントラセン鉄、パリレン鉄などの錯体はγ線に対して鋭敏で、種類と条件によっては  $10^4 R$  位の照射でも変化がみられた。そこで我々は3種の含硫黄多核鉄錯体に対するγ線照射効果について検討してみた。

2. 試料として次の3種類の含硫黄多核鉄錯体を用いた。A.  $\{[Co(NH_2CH_2CH_2S)_2]_2Fe\}Cl_3 \cdot 2H_2O : FeCl_3 \cdot 6H_2O$  と配位子  $Co(NH_2CH_2CH_2S)_3$  をアセトン中で反応させて得られた異核錯体である(略号  $[(CoL_3)_2Fe]Cl_3$ )。B.  $[FeS_4C_4Ph_4]_2 : FeSO_4 \cdot 7H_2O$  とチオエステル溶液(ベンゾインと  $P_4O_{10}$  から作る)を反応させて作った。C.  $Fe_2S_2(S_2C_2Ph_2)_2$ : 前記二量体を封管中トルエンにサスペンドさせて  $200^\circ C$  に熱し、partial degradationによって得られた。鉄に対する硫黄の位置はそれぞれ正八面体型、ピラミッド型、平面型となっている。

照射は日本原子力研究所および九州大学の  $^{60}Co$  γ線源を用いて、空气中、室温で、 $2.0 \times 10^8 R$ 、 $4.5 \times 10^8 R$  の照射を行った。メスバウアースペクトルの測定は室温(一部ドライアイス温度)で行った。

3. γ線照射線量 0、 $2.0 \times 10^8 R$ 、 $4.5 \times 10^8 R$  における各試料のメスバウアースペクトルの異性体シフト  $\delta$ 、四極子分裂  $\Delta E_Q$ 、半値幅  $\Gamma_{1/2}$  を下表に示す。表から明らかのように  $[(CoL_3)_2Fe]Cl_3$ 、 $[FeS_4C_4Ph_4]_2$  では  $4.5 \times 10^8 R$  のγ線照射でスペクトルにわずかな変化が生じたが、 $Fe_2S_2(S_2C_2Ph_2)_2$  では全く変化を生じない。また IR スペクトルを測定したが、3試料とも照射効果はあらわれず、無照射のものと同じスペクトルを与えた。

以上のことから、これらの鉄錯体はγ線に対してかなり高い G 値を有しており、 $4.5 \times 10^8 R$  のγ線照射に対して

これらの錯体は格子欠陥を伴うことはあつても、主骨格構造の変化は生じないと考えられる。現在これらの試料に対するγ線照射の実験を継続中であり、高線量の照射に対して得られた結果も合わせて報告する。

	照射線量(R)	温度(K)	$\delta$ (m%sec)*	$\Delta E_Q$ (m%sec)	$\Gamma_{1/2}$ (m%sec)
[[CoL <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Fe]Cl <sub>3</sub>	0	295	0.56	0.58	0.46
	0	195	0.64	0.60	0.47
	$2.0 \times 10^8$	295	0.59	0.67	0.55
	$4.5 \times 10^8$	295	0.67	0.58, 0.85	0.42, —
[FeS <sub>4</sub> C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	0	295	0.41	2.05	0.14
	$2.0 \times 10^8$	295	0.40	2.05	0.24
	$4.5 \times 10^8$	295	0.46	2.05	0.24
Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0	295	0.36	1.66	0.24
	$2.0 \times 10^8$	295	0.36	1.67	0.23
	$4.5 \times 10^8$	295	0.36	1.66	0.23

\* ニトロプロシドナトリウムを基準とする

たかしまよしまさ・むらかみよしお

# MEMO



(八代高専・熊本大工)の大吉優美子 大吉 昭

多塩基酸と金属との錯形成は、pHによって異なる錯体種を生成する可能性があり、混在するイオン種の解析はかなり複雑になる。本実験では低pH領域における錯体種の解析法を適用して、Zn(II)、Cd(II)のクエン酸、酒石酸錯体の錯体種を調べ、その生成定数を決定した。その結果、これら2つのオキシ酸が錯形成において示す若干の差異を認めためて報告する。

錯体種の解析法：多塩基酸  $H_nA$  は、低pH領域では  $H_nA$ 、 $H_{n-1}A^-$ 、 $H_{n-2}A^{2-}$  が共存していると考えられる。こゝで配位子として向題になるのは  $H_{n-1}A^-$  と  $H_{n-2}A^{2-}$  であるから、この両者の挙動を区別するために  $[H_{n-1}A^-]$  をほぼ一定とし、 $[H_{n-2}A^{2-}]$  を変化させるように溶液調製を工夫する。具体的には 0.1 M  $NaH_{n-1}A$  溶液に  $H_nA$  の量を変化させて加えることにより、弱酸がその塩の共存下で示す平衡関係が成立し、目的とする溶液が得られる。この溶液を用いて陽イオン交換樹脂に対する金属イオン  $M^{m+}$  の分配状態を調べることにより、生成錯体種の解析を行うことができる。いま錯化剤が存在するとき、しないときの分配係数を  $K_d$ 、 $K_d'$  とし、 $\beta$ 、 $\beta'$  を錯体  $MH_{n-1}A^{m-1}$ 、 $MH_{n-2}A^{m-2}$  の生成定数とすれば、これらの向の関係式は次のようになる。

$$K_d'/K_d - 1 = \beta [H_{n-1}A^-] + \beta' [H_{n-2}A^{2-}] \quad (1)$$

こゝで生成錯体は 1:1 の場合を仮定している。(1)式の  $\beta [H_{n-1}A^-]$  の項は、 $[H_{n-1}A^-]$  がほぼ一定の溶液を用いれば const. となるから次のように書ける。

$$K_d'/K_d - 1 = \beta' [H_{n-2}A^{2-}] + \text{const.} \quad (2)$$

したがって、左辺を  $[H_{n-2}A^{2-}]$  に対してプロットした直線(直線でなければ高次の錯体あるいは  $MH_{n-3}A^{m-3}$  の生成を示す)の勾配と切片からそれぞれ  $\beta'$ 、 $\beta$  が直ちに求められる。更に  $\beta'$ 、 $\beta$  ( $\beta'$ 、 $\beta$  は錯体  $MH_{n-3}A^{m-3}$ 、 $MH_{n-1}A^{m-1}$  の生成定数)についても、 $\beta$ 、 $\beta'$  が既知であるので容易に求められる。

実験方法：試料溶液は Zn(II)、Cd(II)の塩酸溶液にトレーサーとして  $^{65}Zn$ 、 $^{109}Cd$  を加えたものを用いた。陽イオン交換樹脂は Dowex 50W-X 8 (100~200 mesh) Na型 を使用し、通常のバッチ法により分配係数を求めた。

結果：0.1 M の  $NaH_3Cit$  にクエン酸  $H_3Cit$  の量を変化させて調製した溶液を用いて、Zn(II)、Cd(II)の陽イオン交換樹脂への分配を調べ、(2)式の関係とプロットした結果が、図1に示したグラフである。Zn(II)、Cd(II)ともに直線関係が之られ、勾配と切片から各々の  $\beta'$  と  $\beta$  が求められた。次に、一定 pH 4.40 においてクエン酸全濃度を変化させ、 $[HCit^-]$  に対する分配係数の依存性を調べることにより  $\beta'$  を算定した。Zn(II)、Cd(II)のクエン酸錯体について  $\beta$ 、 $\beta'$ 、 $\beta''$  の対数値を表1に示した。酒石酸溶液についてもクエン酸と同様の方法(0.1 M  $NaH_2Tart$  に酒石酸  $H_2Tart$  の量を変化させて加える)で調製した。図2はこの溶液を用いて Zn(II)、Cd(II)の分配係数を求め、(2)式の関係とプロットしたものである。各々の直線の

おおよしえみこ・おおよしあきら

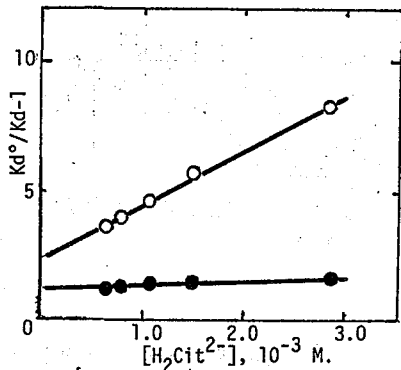


Fig. 1. Plots of  $K_d^0/K_{d-1}$  vs.  $[H_2Cit^{2-}]$  at  $[H_3Cit^-]=0.1$  M. for Zn(II)  $\circ$ - $\circ$ - and Cd(II)  $\bullet$ - $\bullet$ -.

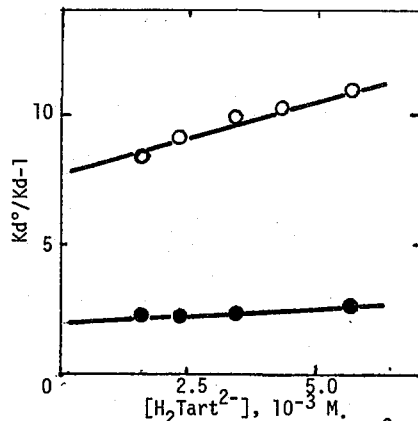


Fig. 2. Plots of  $K_d^0/K_{d-1}$  vs.  $[H_2Tart^{2-}]$  at  $[H_3Tart^-]=0.1$  M. for Zn(II)  $\circ$ - $\circ$ - and Cd(II)  $\bullet$ - $\bullet$ -.

Table 1 Formation constants of Zn(II) and Cd(II) citrate complexes

	$MH_3Cit^+$	$MH_2Cit$	$MHCit^-$
	$\log \beta$	$\log \beta'$	$\log \beta''$
Zn(II)	1.36	3.32	4.85
Cd(II)	1.08	2.18	3.66

Table 2 Formation constants of Zn(II) and Cd(II) tartrate complexes

	$MH_3Tart^+$	$MH_2Tart$
	$\log \beta$	$\log \beta'$
Zn(II)	1.89	2.73
Cd(II)	1.28	2.08

勾配と切片から、 $Zn(II)$ 、 $Cd(II)$  の酒石酸錯体について  $\beta'$ 、 $\beta$  を求め、その対数値を表 2 に示した。なお、 $Cd(II)$  については図 1、2 の直線の勾配が切片に比して非常に小さく、この場合の  $\beta'$  の値は誤差が大きいの。したがって、 $H_{n-1}A^-$  の寄与を小さくして別に実験を行い、 $\beta'$  の値を確かめた。

図 1 と 2 における各々の直線の切片を比較すると明らかなように、 $\beta$  の値は  $Zn(II)$ 、 $Cd(II)$  ともに酒石酸錯体の方がクエン酸錯体よりも大きい。このことは、 $H_{n-1}A^-$  を配位子とする錯体では、酒石酸の方がクエン酸よりも  $-COO^-$  と  $-OH$  との間でキレート化が起り易いためではないかと考えられる。次に  $H_{n-2}A^{2-}$  を配位子とする錯体では、 $Zn(II)$ 、 $Cd(II)$  ともにクエン酸の方が酒石酸よりも安定度が高く、特に  $Zn(II)$  のクエン酸錯体では、配位子の負電荷が高くなるにしたがい、急激に安定度が増大することを示した。つまり、クエン酸は酒石酸に比較して、配位子の負電荷の大きさが錯体の安定度に大きく寄与していることを示した。

$Zn(II)$  と  $Cd(II)$  について錯形成の傾向を比較してみると、すべて  $Zn(II)$  錯体の方が相当する  $Cd(II)$  錯体より高い安定度を示すことがわかる。