

硫黄-35およびその標識無機化合物  
製造技術の開発

---

1981年12月

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所研究成果編集委員会

委員長 森 茂 (理事)

委 員

朝岡 卓見 (原子炉工学部)	田中 茂也 (物理部)
安達 公道 (安全工学部)	田中 正俊 (核融合研究部)
石塚 信 (動力試験炉部)	田村 早苗 (大型トカマク開発部)
伊藤 彰彦 (環境安全研究部)	仲本秀四郎 (技術情報部)
上野 馨 (原子炉化学部)	長崎 隆吉 (特別研究員)
岡本 次郎 (高崎研究所)	沼宮内弼雄 (保健物理部)
神原 忠則 (材料試験炉部)	橋谷 博 (原子炉化学部)
栗山 将 (大阪研究所)	浜口 由和 (物理部)
桜井 裕 (研究炉管理部)	原 昌雄 (動力炉開発・安全性研究管理部)
佐藤 一男 (安全解析部)	更田豊治郎 (企画室)
佐野川好母 (高温工学部)	三井 光 (高崎研究所)
四方 英治 (製造部)	

Japan Atomic Energy Research Institute

Board of Editors

Shigeru Mori (Chief Editor)

Hiromichi Adachi	Takumi Asaoka	Toyojiro Fuketa
Yoshikazu Hamaguchi	Masao Hara	Hiroshi Hashitani
Makoto Ishizuka	Akihiko Ito	Masanori Kanbara
Isamu Kuriyama	Hiroshi Mitsui	Ryukichi Nagasaki
Hideshiro Nakamoto	Takao Numakunai	Jiro Okamoto
Hiroshi Sakurai	Konomo Sanokawa	Kazuo Sato
Eiji Shikata	Sanae Tamura	Masatoshi Tanaka
Shigeya Tanaka	Kaoru Ueno	

JAERI レポートは、日本原子力研究所が研究成果編集委員会の審査を経て不定期に公開している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課 (〒319-11茨城県那珂郡東海村) へ、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター (〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内) で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI reports are reviewed by the Board of Editors and issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1981

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 いばらき印刷(株)

## 硫黄-35およびその標識無機化合物 製造技術の開発

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

四方英治(編)

1981年6月22日 受理

### 要 旨

原子炉で中性子照射した塩化カリウムからキュリー量の無担体の硫黄-35を定常的に製造する技術を開発した。最初に塩素の原子炉照射にさいして、 $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ の反応により生成する硫黄-35と $^{35}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$ の反応により生成するリン-32の比を求めた。照射後処理では、塩化カリウムの水溶液にエタノールを加えて大部分の塩を除去する前処理を含めた陰イオン交換分離法と、鉄(III)イオンを吸着させた陽イオン交換樹脂柱によりリン-32を吸着させて除去する操作を含む陽イオン交換分離法とを研究した。

定常製造では、ガラス製の製造装置を収納するグローブボックスを整備し、ここで原子炉照射した塩化カリウムを陽イオン交換法により処理して、1回に1 Ci から5 Ci に達する硫黄-35を過去数年間にわたり毎年数回製造してきた。この間施設や装置の運転あるいは放射線管理上問題となるような事故はなく、常に高品質の製品を90%近い収率で製造できた。

硫黄-35標識無機化合物合成法の開発では、スズ(II)-リン酸により硫酸( $^{35}\text{S}$ )を一旦硫( $^{35}\text{S}$ )化水素に還元したのち、酸化して元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )を製造する方法を開発した。また無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )を含む水溶液に担体硫酸塩を加えたのち、エタノールを添加して硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムあるいは硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)を製造する技術を開発した。硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)からは、熱分解により発生する二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )を水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて、亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを製造した。さらに亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを水溶液中で2-オクタノールの存在下でコロイド硫黄と反応させて能率よくチオ硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを製造する方法を開発した。塩化カリウムの取扱いを照射前後を通じて酸素を含まない雰囲気中で行うことにより、約60%の硫黄-35をチオ硫酸塩の形で回収した。この標識チオ硫酸塩を発生期の水素で硫( $^{35}\text{S}$ )化水素に還元し、あるいは酸で分解してコロイド硫黄( $^{35}\text{S}$ )を製造した。

# DEVELOPMENT OF TECHNIQUES OF PRODUCTION OF SULFUR-35 AND ITS INORGANIC COMPOUNDS

Eiji Shikata (Ed.)

Division of Radioisotope Production  
Radioisotope Center  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Received June 22, 1981

## Abstract

Techniques to produce routinely Curies of carrier-free sulfur-35 from neutron irradiated potassium chloride were developed. Firstly the ratio of sulfur-35 to phosphorus-32 produced respectively by the reactions  $^{35}\text{Cl} (n,p)^{35}\text{S}$  and  $^{35}\text{Cl} (n,\alpha)^{32}\text{P}$  was determined. For the post-irradiation process, two processes of anion exchange and cation exchange were studied. The former process was based on the selective elution of carrier-free sulfate after precipitation of the bulk of potassium chloride by ethanol and the latter process on the selective adsorption of carrier-free phosphate on  $\text{Fe}^{+3}$ -cation exchange resin.

A gloved box with various appendant equipments was constructed for routine production and a glass apparatus was installed in it. Sulfur-35 from 1 Ci to 5 Ci has been produced by the cation exchange process several times every year during past few years, and products of high quality have been obtained with yields higher than 90% without any troubles.

In the studies on the synthesis of sulfur-35 labeled inorganic compounds, sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] was reduced with tin(II)-phosphoric acid to hydrogen sulfide [ $^{35}\text{S}$ ], which was oxidized to elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ]. Sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] of sodium or copper(II) was precipitated from an aqueous solution of sodium or copper(II) chloride containing carrier-free sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] by adding carrier of either one of the sulfates and ethanol. Copper(II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] was pyrolyzed to evolve sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] dioxide, which was fixed in a sodium hydroxide solution as sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ]. This was allowed to react with colloidal sulfur in a boiling solution in the presence of 2-octanol to form thiosulfate [ $^{35}\text{S}$ ] efficiently. By treating target potassium chloride before and after irradiation in an oxygen-free atmosphere, approximately 60% of sulfur-35 was recovered as thiosulfate. Reduction with nascent hydrogen and decomposition with acid of the thiosulfate were studied to prepare elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ].

Keywords: Radioisotope, Sulfur-35, Phosphorus-32, Nuclear Reaction, Neutron Irradiation, Production, Anion Exchange, Cation Exchange, Facility, Labeled Compound, Inorganic Compound, Sulfate, Sulfite, Thiosulfate, Sulfide, Sulfur, Solubility.

## まえがき

硫黄-35の大量製造技術の開発は、JRR-1の稼動を開始してから間もなく着手された。基礎研究にはじまり、中間規模試験を経て1965年8月には定常製造に移行した。それ以来15年にわたって数10回の製造実績をあげ、わが国の需要のすべての賄ってきた。

硫黄-35は通常硫酸の形で製造しているが、そのほかの各種の硫黄化合物の形で利用されることも多いので、ひきつづいて数種の代表的な硫黄-35標識化合物の製造について研究を進めて、多くの新しい知見を得ることができた。

これらの硫黄-35大量製造技術の開発と硫黄-35標識無機化合物の製造研究を完了したので、その間に得られた成果をまとめて報告することとした。

以上の技術開発と定常製造を今日まで支障なく進めるために多大の協力を賜った保健物理部、研究炉管理部、材料試験炉部、建設部及び技術部の各位に心から感謝の意を表す。

ここで報告されている基礎研究から施設、設備の設計製作までの多方面にわたる研究開発は、柴田長夫、望月勉、天野恕の歴代部長の総括のもとに、下記の多くの人々の努力になるものである。

1. 核反応並びに分離法の研究  
四方英治、小野間克行
2. 試験製造並びに定常生産  
伊藤太郎、茂木照十三、小野間克行、新井陸正、本石章司
3. 標識化合物製造研究  
四方英治、棚瀬正和、加瀬利雄
4. 検査技術の開発並びに定常検定  
渡辺鑑、鈴木恭平、石川勇、竹内紀男、照沼久寿男、上沖 寛
5. 製造施設の設計製作  
伊藤太郎、立川克浩、茂木照十三、小野間克行、新井陸正、青山三郎

この報告書は、四方英治、鈴木恭平、棚瀬正和、小野間克行の諸氏によって作成された原稿を四方英治氏がまとめて印刷の運びとなったものである。多年にわたって硫黄-35及びその標識化合物の合成に指導的役割を果し、さらにこの報告書の完成のために年余の努力を惜しまれなかった四方英治氏の労を多とするものである。

(製造部長 阿部俊彦)

This is a blank page.

## 目 次

I. 序 論	1	2.2 設 計	18
II. 原子炉による硫黄-35 製造技術の開発	3	3. 装 置	20
1. 原子炉内照射位置と硫黄-35 およびリン-35の生成比	3	3.1 装置の構成	20
1.1 目的と概要	3	3.2 カプセル開封器	20
1.2 実 験	3	3.3 化学処理部	21
1.2.1 原子炉照射	3	3.3.1 溶解槽	21
1.2.2 $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の分離	3	3.3.2 カリウム除去用イオン交換樹脂カラム	21
1.2.3 放射能測定	4	3.3.3 第一濃縮槽	21
1.3 結果と結論	4	3.3.4 リン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] 除去用イオン交換樹脂カラム	21
2. 陰イオン交換分離法	5	3.3.5 第二濃縮槽	21
2.1 目的と概要	5	3.3.6 溶液の移動系	22
2.2 前処理	5	3.3.7 切換えバルブおよびストップcock	22
2.2.1 エタノール添加による塩化カリウムの沈殿	5	3.3.8 配分器	22
2.2.2 分配係数の測定	5	3.3.9 製品再生系	22
2.2.3 結 果	6	4. 製造工程と操作	22
2.3 陰イオン交換分離	7	4.1 製造工程フローシート	22
2.3.1 一般操作	7	4.2 操 作	22
2.3.2 陰イオン交換分離における硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] とリン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] イオンの挙動	7	4.2.1 試薬等の準備	22
2.3.3 結 果	7	4.2.2 ターゲットの製作	22
2.4 陰イオン交換分離法による $^{35}\text{S}$ の製造実験	10	4.2.3 原子炉照射	22
2.4.1 操 作	10	4.2.4 化学処理	24
2.4.2 収率, 収量および $^{32}\text{P}$ 含有量の測定	10	5. 製品の検査	25
2.4.3 結 果	10	5.1 検査項目	25
2.5 陰イオン交換分離法——まとめ	12	5.2 検査法	25
3. 陽イオン交換分離法	12	5.2.1 外観性状	25
3.1 目的と概要	12	5.2.2 放射能濃度	25
3.2 リン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] の分離	13	5.2.3 比放射能	26
3.2.1 実 験	13	5.2.4 液 性	27
3.2.2 結 果	13	5.2.5 放射性核種純度	27
3.3 陽イオン交換分離法による $^{35}\text{S}$ の製造実験	13	5.2.6 放射化学純度	27
3.3.1 装置と操作	13	5.2.7 化学純度	27
3.3.2 結 果	14	6. 結果とまとめ	27
3.4 陽イオン交換分離法——まとめ	15	IV. 硫黄-35 標識無機化合物の製造研究	29
4. 硫黄-35 大量製造法の選定	16	1. 概 要	29
III. 大量の硫黄-35 の定常製造	17	2. 薄層クロマトグラフィーによる硫黄-35 化学種の同定	29
1. 概 要	17	2.1 薄層プレートと展開溶媒	29
2. 施 設	17	2.2 溶媒組成と $R_f$	30
2.1 設計の方針と建設経過	17	2.3 担体濃度と $R_f$	30
		2.4 亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩試料の変質	30
		2.5 薄層クロマトグラフィーによる硫黄-35 化学種の同定——まとめ	31

3. 原子炉照射した塩化カリウムからの標識		5. 硫黄-35で標識したチオ硫酸ナトリウ	
硫酸塩の直接製造	31	ムの製造	44
3.1 硫酸塩の標識法	31	5.1 チオ硫酸塩の標識法	44
3.2 水-エタノール系における塩化物お		5.2 亜硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムと硫黄の反	
よび硫酸塩の溶解度	32	応	44
3.3 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの製造	32	5.3 標識チオ硫酸ナトリウムの製造—	
3.3.1 塩化カリウムの原子炉照射	32	まとめ	45
3.3.2 照射した塩化カリウムのナトリ		6. 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕の還元による元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕	
ウム塩への転換	33	の製造	45
3.3.3 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの沈殿と		6.1 元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の製造法	45
回収	33	6.2 装置	46
3.3.4 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの収率の		6.3 操作	46
測定	33	6.4 収率の決定と元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の計	
3.3.5 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの収率と		数	46
品質に影響する要因	33	6.5 薄層クロマトグラフィーによる化学	
3.3.6 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの試験製造	35	形の同定	48
3.3.7 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの製造—		6.6 元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の収率に影響する	
まとめ	35	要因	48
3.4 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の製造	36	6.6.1 直接酸化法	48
3.4.1 塩化カリウムの原子炉照射と塩		6.6.2 間接酸化法	49
化銅(Ⅱ)への転換	36	6.7 元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の製造—まとめ	51
3.4.2 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の沈殿と回収	36	7. 塩化カリウムの原子炉照射による標識チ	
3.4.3 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の収率と品質		オ硫酸塩の生成と元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の製	
に影響する要因	37	造	51
3.4.4 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の製造—ま		7.1 塩化カリウムの原子炉照射と生成する	
とめ	38	<sup>35</sup> S化学種	51
4. 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の熱分解による亜硫酸		7.2 塩化カリウムの前処理と原子炉照射	52
〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの製造	39	7.3 薄層クロマトグラフィーによる <sup>35</sup> S	
4.1 亜硫酸塩の標識法	39	化学種の同定	52
4.2 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の調製	39	7.3.1 担体溶液の調製	52
4.3 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)の熱分解	39	7.3.2 薄層クロマトグラフィーによる	
4.3.1 装置	39	<sup>35</sup> S化学種の分離	52
4.3.2 操作	40	7.3.3 照射した塩化カリウム中の <sup>35</sup> S	
4.3.3 収率	40	化学種の同定	53
4.4 薄層クロマトグラフィーによる <sup>35</sup> S		7.4 標識チオ硫酸塩の還元による元素状	
化学種の同定	40	硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の製造	54
4.5 亜硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの収率およ		7.5 標識チオ硫酸塩の酸分解によるコロ	
び品質に影響する要因	40	イド状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の製造	54
4.5.1 担体硫酸銅(Ⅱ)の量および分		7.6 原子炉照射した塩化カリウムからの	
解温度	40	元素状硫黄〔 <sup>35</sup> S〕の製造—まとめ	55
4.5.2 捕集液の濃度	41	8. 硫黄-35標識無機化合物製造操作	55
4.6 亜硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの化学的安		8.1 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウム	55
定性	42	8.1.1 製造の規模と仕様	55
4.6.1 貯蔵条件	42	8.1.2 原子炉照射	55
4.6.2 捕集液濃度	43	8.1.3 塩化カリウムの塩化ナトリウム	
4.7 固体の亜硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの製造	43	への転換	55
4.7.1 亜硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの沈殿	43	8.1.4 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの沈殿と	
4.7.2 収率の測定と化学形の同定	43	回収	56
4.8 亜硫酸〔 <sup>35</sup> S〕ナトリウムの製造—		8.2 硫酸〔 <sup>35</sup> S〕銅(Ⅱ)	56
まとめ	44	8.2.1 製造の規模と仕様	56



8.2.2	原子炉照射	56	8.4.3	装置の準備と硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の還元	57
8.2.3	$^{32}\text{P}$ の除去	56	8.5	元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] - 標識チオ硫酸塩 の還元	57
8.2.4	塩化カリウムの塩化銅(II) へ の転換	56	8.5.1	製造の規模と仕様	57
8.2.5	硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅(II) の沈殿と回収	56	8.5.2	ターゲットの前処理	58
8.3	亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウム	56	8.5.3	原子炉照射	58
8.3.1	製造の規模と仕様	56	8.5.4	照射後処理の準備	58
8.3.2	装置の準備	56	8.5.5	標識チオ硫酸塩の還元	58
8.3.3	硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅(II) の熱分解	57	8.6	コロイド状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ]	58
8.3.4	固体亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの 製造	57	8.6.1	製造の規模と仕様	58
8.4	元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] - 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の 還元	57	8.6.2	ターゲットの前処理	58
8.4.1	製造の規模と仕様	57	8.6.3	原子炉照射	58
8.4.2	スズ(II) - 強リン酸還元剤の調 製	57	8.6.4	標識チオ硫酸塩の分解	58
			V.	結語	59
				文献	60

## CONTENTS

I. Introduction . . . . .	1	III. Routine production of sulfur-35 in a large quantity . . . . .	17
II. Technical development for the production of sulfur-35 in a nuclear reactor . . . . .	3	1. Outline . . . . .	17
1. Ratio of sulfur-35 to phosphorus-32 formed at various irradiation positions in a nuclear reactor . . . . .	3	2. Facilities . . . . .	17
1.1 Purpose and outline . . . . .	3	2.1 Philosophy of design and progress of construction . . . . .	17
1.2 Experimental . . . . .	3	2.2 Design . . . . .	18
1.2.1 Reactor irradiation . . . . .	3	3. Apparatus . . . . .	20
1.2.2 Separation of $^{35}\text{S}$ and $^{32}\text{P}$ . . . . .	3	3.1 Constitution of the apparatus . . . . .	20
1.2.3 Measurement of radioactivity . . . . .	4	3.2 Capsule opener . . . . .	20
1.3 Results and conclusion . . . . .	4	3.3 Parts for chemical processing . . . . .	21
2. Anion exchange separation . . . . .	5	3.3.1 Dissolver . . . . .	21
2.1 Purpose and outline . . . . .	5	3.3.2 Ion exchange column for removal of potassium ions . . . . .	21
2.2 Pre-treatment . . . . .	5	3.3.3 1st evaporator . . . . .	21
2.2.1 Precipitation of potassium chloride by addition of ethanol . . . . .	5	3.3.4 Ion exchange column for removal of phosphate [ $^{32}\text{P}$ ] ions . . . . .	21
2.2.2 Measurement of distribution coefficient . . . . .	5	3.3.5 2nd evaporator . . . . .	21
2.2.3 Results . . . . .	6	3.3.6 Transferring system for liquid . . . . .	22
2.3 Anion exchange separation . . . . .	7	3.3.7 Valves and stopcocks . . . . .	22
2.3.1 General procedures . . . . .	7	3.3.8 Dispenser . . . . .	22
2.3.2 Behaviors of sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] and phosphate [ $^{32}\text{P}$ ] ions in the anion exchange separation . . . . .	7	3.3.9 Reclamation system . . . . .	22
2.3.3 Results . . . . .	7	4. Process and procedures . . . . .	22
2.4 Experimental production of $^{35}\text{S}$ by the anion exchange separation . . . . .	10	4.1 Flowsheet for the process . . . . .	22
2.4.1 Procedures . . . . .	10	4.2 Procedures . . . . .	22
2.4.2 Determination of yield of $^{35}\text{S}$ and content of $^{32}\text{P}$ . . . . .	10	4.2.1 Preparation of chemicals . . . . .	22
2.4.3 Results . . . . .	10	4.2.2 Preparation of target . . . . .	22
2.5 Anion exchange separation – conclusion . . . . .	12	4.2.3 Reactor irradiation . . . . .	22
3. Cation exchange separation . . . . .	12	4.2.4 Chemical process . . . . .	24
3.1 Purpose and outline . . . . .	12	5. Quality control for sulfur-35 products . . . . .	25
3.2 Separation of phosphate [ $^{32}\text{P}$ ] . . . . .	13	5.1 Items of inspection . . . . .	25
3.2.1 Experimental . . . . .	13	5.2 Methods of inspection . . . . .	25
3.2.2 Results . . . . .	13	5.2.1 Outer view . . . . .	25
3.3 Experimental production of $^{35}\text{S}$ by the cation exchange separation . . . . .	13	5.2.2 Radioactivity concentration . . . . .	25
3.3.1 Apparatus and procedures . . . . .	13	5.2.3 Specific activity . . . . .	26
3.3.2 Results . . . . .	14	5.2.4 Acidity . . . . .	27
3.4 Cation exchange separation – conclusion . . . . .	15	5.2.5 Radionuclidic purity . . . . .	27
4. Choice of a method for large-scale production of sulfur-35 . . . . .	16	5.2.6 Radiochemical purity . . . . .	27
		5.2.7 Chemical purity . . . . .	27
		6. Results and discussion . . . . .	27
		IV. Studies on the preparation of inorganic compounds labeled with sulfur-35 . . . . .	29
		1. Outline . . . . .	29
		2. Identification of $^{35}\text{S}$ -species by thin-layer chromatography . . . . .	29

2.1	Thin-layer plate and solvent for development . . . . .	29	4.5.1	Amount of carrier copper (II) sulfate and decomposition temperature . . .	40
2.2	Composition of solvent and $R_f$ . . . . .	30	4.5.2	Concentration of collecting solution . . . . .	41
2.3	Concentration of carrier and $R_f$ . . . . .	30	4.6	Chemical stability of sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	42
2.4	Oxidation of sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] sample . . . . .	30	4.6.1	Conditions of storage . . . . .	42
2.5	Identification of $^{35}\text{S}$ -species by thin-layer chromatography – Conclusion . . . . .	31	4.6.2	Concentration of collecting solution . . . . .	43
3.	Direct preparation of labeled sulfate from reactor irradiated potassium chloride . . . . .	31	4.7	Preparation of solid sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	43
3.1	Labeling of sulfate . . . . .	31	4.7.1	Precipitation of sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	43
3.2	Solubilities of chloride and sulfate in the water-ethanol system . . . . .	32	4.7.2	Determination of chemical yield and identification of chemical species . . . . .	43
3.3	Preparation of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	32	4.8	Preparation of sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] – conclusion . . . . .	44
3.3.1	Reactor irradiation of potassium chloride . . . . .	32	5.	Preparation of sodium thiosulfate labeled with sulfur-35 . . . . .	44
3.3.2	Conversion of irradiated potassium chloride to sodium chloride . . . . .	33	5.1	Labeling of thiosulfate . . . . .	44
3.3.3	Precipitation and recovery of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	33	5.2	Reaction between sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] and sulfur . . . . .	44
3.3.4	Determination of the chemical yield of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	33	5.3	Preparation of labeled sodium thiosulfate – conclusion . . . . .	45
3.3.5	Factors affecting recovery and quality of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	33	6.	Preparation of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] by the reduction of sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	45
3.3.6	Trial preparation of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	35	6.1	Preparation of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	45
3.3.7	Preparation of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] – conclusion . . . . .	35	6.2	Apparatus . . . . .	46
3.4	Preparation of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	36	6.3	Procedures . . . . .	46
3.4.1	Reactor irradiation of potassium chloride and its conversion to copper (II) chloride . . . . .	36	6.4	Determination of chemical yield and counting of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	46
3.4.2	Precipitation and recovery of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	36	6.5	Identification of chemical species by thin-layer chromatography . . . . .	48
3.4.3	Factors affecting recovery and quality of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	37	6.6	Factors affecting recovery of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	48
3.4.4	Preparation of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] – conclusion . . . . .	38	6.6.1	Direct oxidation . . . . .	48
4.	Preparation of sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] by the pyrolyzation of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	39	6.6.2	Indirect oxidation . . . . .	49
4.1	Labeling of sulfite . . . . .	39	6.7	Preparation of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] – conclusion . . . . .	51
4.2	Preparation of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	39	7.	Formation of labeled thiosulfate by the reactor irradiation of potassium chloride and preparation of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	51
4.3	Pyrolyzation of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	39	7.1	Chemical species formed by the reactor irradiation of potassium chloride . . . . .	51
4.3.1	Apparatus . . . . .	39	7.2	Pre-irradiation treatment of potassium chloride and reactor irradiation . . . . .	52
4.3.2	Procedures . . . . .	40	7.3	Identification of $^{35}\text{S}$ -species by thin-layer chromatography . . . . .	52
4.3.3	Chemical yield . . . . .	40	7.3.1	Preparation of carrier solution . . . . .	52
4.4	Identification of $^{35}\text{S}$ -species by thin-layer chromatography . . . . .	40	7.3.2	Separation of $^{35}\text{S}$ -species by thin-layer chromatography . . . . .	52
4.5	Factors affecting recovery and quality of sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	40			

<b>7.3.3</b> Identification of $^{35}\text{S}$ -species in reactor irradiated potassium chloride . . . . .	53	<b>8.3.2</b> Preparation of apparatus . . . . .	56
<b>7.4</b> Preparation of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] by the reduction of labeled thiosulfate . . . . .	54	<b>8.3.3</b> Pyrolyzation of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	57
<b>7.5</b> Preparation of colloidal sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] by the decomposition of labeled thiosulfate with acid . . . . .	54	<b>8.3.4</b> Preparation of solid sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	57
<b>7.6</b> Preparation of elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] from reactor irradiated potassium chloride – conclusion . . . . .	55	<b>8.4</b> Elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] – Reduction of sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	57
<b>8.</b> Manual for the preparation of inorganic compounds labeled with sulfur-35 . . . . .	55	<b>8.4.1</b> Scale of preparation and specifications . . . . .	57
<b>8.1</b> Sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	55	<b>8.4.2</b> Preparation of Sn (II)-strong phosphoric acid reductant . . . . .	57
<b>8.1.1</b> Scale of preparation and specifications . . . . .	55	<b>8.4.3</b> Preparation of apparatus and reduction of sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	57
<b>8.1.2</b> Reactor irradiation . . . . .	55	<b>8.5</b> Elementary sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] – Reduction of labeled thiosulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	57
<b>8.1.3</b> Conversion of potassium chloride to sodium chloride . . . . .	55	<b>8.5.1</b> Scale of preparation and specifications . . . . .	57
<b>8.1.4</b> Precipitation and recovery of sodium sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	56	<b>8.5.2</b> Pre-treatment of target . . . . .	58
<b>8.2</b> Copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	56	<b>8.5.3</b> Reactor irradiation . . . . .	58
<b>8.2.1</b> Scale of production and specifications . . . . .	56	<b>8.5.4</b> Preparation for post-irradiation process . . . . .	58
<b>8.2.2</b> Reactor irradiation . . . . .	56	<b>8.5.5</b> Reduction of labeled thiosulfate . . . . .	58
<b>8.2.3</b> Removal of $^{32}\text{P}$ . . . . .	56	<b>8.6</b> Colloidal sulfur [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	58
<b>8.2.4</b> Conversion of potassium chloride to copper (II) chloride . . . . .	56	<b>8.6.1</b> Scale of preparation and specifications . . . . .	58
<b>8.2.5</b> Precipitation and recovery of copper (II) sulfate [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	56	<b>8.6.2</b> Pre-treatment of target . . . . .	58
<b>8.3</b> Sodium sulfite [ $^{35}\text{S}$ ] . . . . .	56	<b>8.6.3</b> Reactor irradiation . . . . .	58
<b>8.3.1</b> Scale of preparation and specifications . . . . .	56	<b>8.6.4</b> Decomposition of labeled thiosulfate with acid . . . . .	58
		<b>V.</b> Conclusion . . . . .	59
		References . . . . .	60

## I. 序 論

硫黄-35 (以下 $^{35}\text{S}$ と記す)は **Table 1** に示すように、実用に充分長い半減期を持ち、かつ原子炉による大量製造の可能なただ一つの硫黄の放射性同位体である。 $^{35}\text{S}$ は最大エネルギー 0.167 MeV という比較的弱い $\beta^-$ 線を放射し、87.9日の半減期で壊変して安定な $^{35}\text{Cl}$ になる。

$^{35}\text{S}$ は通常原子炉で塩素を照射し、 $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ の核反応により生成し、無担体の硫酸( $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ )の形で回

収される。これはさらに担体を加えてさまざまな無機あるいは有機の標識化合物に加工されて理学、工学、薬学などの広い分野でトレーサーとして利用されている。

原子炉中性子を利用する $^{35}\text{S}$ の製造には二つの方法がある。一つは $^{34}\text{S}$ の $(n,\gamma)$ 反応を利用する方法で、硫黄を照射する。他は $^{35}\text{Cl}$ の $(n,p)$ 反応を利用する方法で、塩素を照射する。**Table 2**に示すように、硫黄の照射では通常の照射条件、たとえば $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の中性子束密度で25日間(JMTRの1サイクルに相当)照射しても、硫黄1gあたりの生成放射能(すなわち比放射能)は0.1 Ciに過ぎない。また天然同位体組成の硫黄からは、原子炉内中性子の高エネルギー成分(核分裂中性子)の多寡にしたがって、 $^{32}\text{S}$ の $(n,p)$ 反応により $^{32}\text{P}$ が生成する(実際にこの反応はリンの放射性同位体 $^{32}\text{P}$ の製造に利用されている)。

一方塩素を照射する方法では、ターゲットの塩素同位体の $^{35}\text{Cl}$ の天然存在比が大きい(75.4%)こともあって、同じ条件で塩素1gあたり2.5 Ciの $^{35}\text{S}$ が生成し、しかも無担体で得られる利点がある。この場合には、 $^{35}\text{Cl}$ の $(n,\gamma)$ 反応により $^{36}\text{Cl}$ が、また $^{35}\text{Cl}$ の $(n,\alpha)$ 反応により $^{32}\text{P}$ が少量ではあるが生成する。

このようにターゲット元素単位重量あたりの収量の大きいこと、無担体で得られること、および $^{32}\text{P}$ 以外には照射後の化学処理に大きな障害となる放射性同位体の副成が無いことなどの理由から、原子炉による $^{35}\text{S}$ の大量

**Table 1** The isotopes of sulfur.  
Only  $^{35}\text{S}$  is practically useful.

Isotope	Half-life	Abundance (%)	Type of decay and energy (MeV)
S-29	0.19 s		$\beta^+$ : 3.73, 5.40
-30	1.4 s		$\beta^+$ : 4.42, 5.09 $\gamma$ : 0.511, 0.687
-31	2.72 s		$\beta^+$ : 4.42 $\gamma$ : 0.511, 1.27
-32	stable	95.0	
-33	stable	0.760	
-34	stable	4.22	
-35	87.9 d		$\beta^-$ : 0.167
-36	stable	0.014	
-37	5.07 m		$\beta^-$ : 1.6, 4.7 $\gamma$ : 3.09
-38	2.87 h		$\beta^-$ : 1.1, 3.0 $\gamma$ : 1.88

**Table 2** The nuclear reactions relating to the production of  $^{35}\text{S}$ .  
Being superior to the  $(n_{\text{th}}, \gamma)$  reaction on  $^{34}\text{S}$  because of producing carrier-free  $^{35}\text{S}$  in high yield, the  $(n_{\text{th}}, p)$  reaction on  $^{35}\text{Cl}$  is always accompanied with the subsidiary reactions producing  $^{32}\text{P}$  and  $^{36}\text{Cl}$ .

Target nuclide	Abundance (%)	Product nuclide	Cross section (b)	Yield (Ci)*		Nuclear** reaction
				25 d	satn.	
S-34	4.22	S-35	0.26	0.10	0.56	$(n_{\text{th}}, \gamma)$
S-32	95.0	P-32	0.06***	2.0	2.9	$(n_{\text{f}}, p)$
Cl-35	75.4	S-35	0.4	2.5	13.8	$(n_{\text{th}}, p)$
Cl-35	75.4	P-32	15 mb***	0.36	0.52	$(n_{\text{f}}, \alpha)$
Cl-35	75.4	Cl-36	30	0.16 m	926	$(n_{\text{th}}, \gamma)$

\* Values at the end of irradiation of 1 g of the target element in a neutron flux of  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for 25 days and to saturation.

\*\* Subscripts th and f mean thermal and fission neutrons respectively.

\*\*\* Values for fission neutrons.

製造には塩素の照射が利用される。実際に原子炉で中性子照射するターゲット物質には、取扱いの容易さ、照射に対する安定性、副成する放射性同位体の特性、照射後の化学処理の容易さなどの点から塩化カリウムが一般に使用されている。原子炉で照射した塩化カリウム中には、 $^{35}\text{S}$  は普通硫酸塩の形で存在する。また塩化カリウムからは $^{42}\text{K}$ 、 $^{36}\text{Cl}$ 、 $^{38}\text{Cl}$ 、 $^{32}\text{P}$  などの放射性同位体も生成する。これらのうち $^{42}\text{K}$  (12.36時間)と $^{38}\text{Cl}$  (37.29分)は短寿命のため照射後数日放置すれば問題なくなる。結局照射後には $^{36}\text{Cl}$ と $^{32}\text{P}$  ( $^{35}\text{S}$  同様酸化されてリン酸塩の形で存在する)を含む塩化カリウムから無担体の硫酸( $^{35}\text{S}$ )を分離回収する化学処理が必要となる。

原子炉照射した塩化カリウムから $^{35}\text{S}$ を分離する操作は系が簡単のため容易である。また $^{35}\text{S}$ が弱い $\beta^-$ 放射体であること、および特に危険性の高い放射性同位体を含まないため、グローブボックスのような比較的簡単な施設で大量の $^{35}\text{S}$ を製造することができる。

照射した塩化カリウムの処理には陽イオン交換を主体とした方法<sup>1)-4)</sup>、陰イオン交換法<sup>5), 6)</sup>、アルミナカラム法<sup>7)-10)</sup>、硫酸( $^{35}\text{S}$ )根をクロム酸バリウムに共沈させる方法<sup>11), 12)</sup>などが報告されている。これらの方法の中では陽イオン交換法が操作・装置ともに簡単で、品質の良い $^{35}\text{S}$ の製品が得られる点で優れている。しかし大量の塩化カリウムを処理するにはそれだけ多量のイオン交換樹脂を必要とし、このことは陽イオン交換樹脂に含まれるスルホン酸基による比放射能の低下をもたらす。また取扱う溶液量も増加して処理時間が長くなる欠点もある。この問題を解決するために、冷却した塩化カリウムの濃溶液に塩化水素を通じて大部分の塩化物を沈殿除去する方法<sup>4), 13)</sup>も報告されている。陰イオン交換法は硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンの分別溶離を含み、陽イオン交換法より若干操作が複雑になる。またリン酸( $^{32}\text{P}$ )が先に溶離されるので、そのテーリングにより硫酸( $^{35}\text{S}$ )が汚染される恐れがある。アルミナカラム法は陽イオン交換法と同様に簡便な方法であるが、硫酸の溶離に際して微量のアルミニウムが溶出する欠点があり、アルミナの品質管理が問題となる。クロム酸塩による共沈は塩化カリウムの多寡に左右されない利点はあるが、操作が複雑である。

製造部ではその前身である放射線応用部の時代に、JRR-1の利用も含めた放射性同位体の製造技術開発計画を策定した。この中で $^{35}\text{S}$ は $^{32}\text{P}$ 、 $^{131}\text{I}$ および $^{14}\text{C}$ とともにいわゆる大需要放射性同位体の一つに取上げられた。JRR-1のような低出力の原子炉の照射である程度収量を期待し、かつ将来JRR-2、JRR-3、さらにはJMTRのような大型の研究炉を利用する場合には小さな修正で

1回の作業に数キュリーないし10 Ciの $^{35}\text{S}$ を定常的に製造できる方法を開発することとなった。低出力の原子炉で大きな収量を望むと、炉心に近い熱中性子束密度の高い場所で照射することになる。このような場所では当然熱中性子に対して核分裂中性子の割合が大きくなり、したがって $^{32}\text{P}$ の生成割合も大きくなる。このためここで開発する $^{35}\text{S}$ 製造法では $^{32}\text{P}$ の除去を考慮することとした。

このような考え方から、 $^{35}\text{S}$ 製造技術開発ではまず原子炉内照射位置と生成する $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の割合の関係を求めた<sup>14)</sup>のち、 $^{32}\text{P}$ の除去操作<sup>5)</sup>も加えた陽イオン交換法<sup>16)</sup>および陰イオン交換法<sup>17)</sup>について技術開発を進めた。この技術開発の結果を総合的に判断し、最終的に陽イオン交換法を採用した。またこの間 $^{35}\text{S}$ 軟 $\beta$ 測定、微量硫酸根の定量など $^{35}\text{S}$ 製品の検査技術の開発も実施した。さらにキュリー量の $^{35}\text{S}$ を取扱う施設を設計・建設してその定常生産に備えた。現在ではJMTR、JRR-2あるいはJRR-3で照射した塩化カリウムを処理し、1回に最大5 Ciまでの $^{35}\text{S}$ を定常的に製造して国内の需要を満している。

原子炉で製造する放射性同位体は、大量の放射性物質を取扱う製造者の都合、あるいは多くの分野にわたる利用面における一般性などから簡単な無機化合物の形で市販される。 $^{35}\text{S}$ の場合は無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )である。このまま利用されることもあるが、また有機標識化合物に合成されて利用されることが多い。有機標識化合物合成の出発物質としては硫酸( $^{35}\text{S}$ )は不都合で、他の無機標識化合物あるいは元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )への変換を必要とすることがしばしばある。たとえば $\beta$ -メチオニン( $^{35}\text{S}$ )は代謝機能の研究に重要な化合物であるが、この合成は硫酸( $^{35}\text{S}$ )を還元して得られる元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )から出発する。

このような無機製造化学の技術は有機合成化学のそれとは異質のものであるため、有機標識化合物の合成では最初から合成に適した形の放射性同位体が求められる。したがって放射性同位体の製造者としては、従来のいわば単なる核種の供給者から一歩進んで、実際の利用に都合のよい形で放射性同位体を供給することが、放射性同位体の利用の促進を計る上で重要である。

無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )以外の無機化合物(ここでは元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )も含める)は、従来は上に述べたような方法により一旦無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )の形で製造した $^{35}\text{S}$ に担体を加えたのち化学形を転換していた。この研究では、 $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物の製造の工程を短縮するために、原子炉照射した塩化カリウムから直接二三の有用な $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物を製造することを主体とした $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物製造技術の開発を試みた。

## II. 原子炉による硫黄-35製造技術の開発

### 1. 原子炉内照射位置と硫黄-35およびリン-35の生成比

#### 1.1 目的と概要

塩素の原子炉照射では $^{35}\text{Cl}$ の(n, p)反応による $^{35}\text{S}$ と同時に、 $^{35}\text{Cl}$ の(n,  $\alpha$ )反応による $^{32}\text{P}$ が発生する。Table 3に示すように、これら(n, p)および(n,  $\alpha$ )の両反応はともに発熱反応であり、このことはこれら反応が熱中性子でも起り得ることを示している。しかし一方でTable 3の $E_{\text{eff}}^{18)}$ の値は、(n,  $\alpha$ )反応では高エネルギー成分の多い核分裂中性子の寄与が大きくなることを意味している。結局 $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の生成比はそれぞれの生成反応に実質的に有効な熱中性子と核分裂中性子の密度の比に左右される。 $^{32}\text{P}$ の副成を低減するには、高エネルギー成分の少ない原子炉周縁における照射が有効である。しかし同時に全体の中性子束密度も小さくなるので、 $^{35}\text{S}$ の収量も低下する。

照射後の化学処理における $^{32}\text{P}$ 分離工程の採否を判定し、あるいは適当な分離法を選択して $^{35}\text{S}$ の製造を能率よく行うためには、実際の照射位置における $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の生成比を求めねばならない。複数の原子炉で多数の照射孔を使用する場合には、 $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の生成比を容易に評価できるような方法を確立しておくことが望ましい。このような状況から、 $^{35}\text{S}$ 製造技術開発ではまず原子炉照

射により生成する $^{35}\text{S}$ の量と $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の生成比を求めた。これには原子炉心から周縁部にかけて、核分裂スペクトル領域の中性子から熱化した成分の多い中性子までを利用できる各種の照射孔を持ち<sup>19)</sup>、各々の照射孔内における照射位置を正確に規定しやすいJRR-1(公称熱出力50 kW)を使用した。この原子炉の幾つかの照射孔で塩化カリウムと金箔およびニッケル片を同時に照射した。金箔に生成した $^{198}\text{Au}$ の量から熱中性子束密度の値を、またニッケル中に $^{58}\text{Ni}$ の(n, p)反応(Table 3参照)により生成した $^{58}\text{Co}$ の量から核分裂中性子束密度の値を求めた。塩化カリウムは水に溶解したのち担体として硫酸塩およびリン酸塩を加え、沈殿法により $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ を分離してそれぞれの生成量を求めた。それぞれの生成量を熱および核分裂中性子束密度から考察した。

#### 1.2 実験

##### 1.2.1 原子炉照射

試薬特級の塩化カリウム10 gをアルミニウム箔の袋に包み、数ミリグラムの金箔およびニッケル(Johnson Matthey Co., Ltd)とともにアルミニウム製の照射容器に封入した。これをJRR-1のNo.1, 3, 9, 12の各照射孔で1日5時間、3日間にわたり合計15時間照射した。No.1照射孔は球形の原子炉心を貫通する照射孔で、その炉心の中央に相当する位置で照射した。No.3, 9および12の各照射孔は炉心の周囲に配置されており、番号順に炉心から離れ、したがって中性子束密度も低下する。これら各照射孔では最深部すなわち炉心にもっとも近い位置で照射した。

##### 1.2.2 $^{35}\text{S}$ と $^{32}\text{P}$ の分離

No.1照射孔で照射した塩化カリウムからは0.1 gを、他の照射孔で照射したものからは1 gを正確にはかり、20 cm<sup>3</sup>の水に溶解した。担体として硫酸ナトリウムおよびリン酸二水素カリウム(それぞれ $\text{SO}_4^{2-}$ および $\text{PO}_4^{3-}$ として20 mgと10 mg)を加えた。過剰のマグネシヤ混液を加えて $^{32}\text{P}$ を $\text{MgNH}_4^{32}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として沈殿させた<sup>20)</sup>。沈殿を濾過して薄いアンモニア水で洗浄したのち、薄い熱塩酸に溶解した。この溶液に保持担体として硫酸ナトリウム( $\text{SO}_4^{2-}$  20 mg)を加え、再び $\text{MgNH}_4^{32}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈殿させた。これを小さな円形濾紙で濾過したのち薄いアンモニア水とエタノールで洗浄し、濾紙とともに計数皿に移して乾燥した。最初にリン酸

Table 3 The nuclear reactions relating to the study on the  $^{35}\text{S}/^{32}\text{P}$  ratio.

Reaction	Q-value (MeV)	$E_{\text{eff}}^*$ (MeV)	Barrier** height (MeV)	Cross section (mb)
$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	0.63	2.5	4.7	16.0, 400***
$^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$	0.92	6.1	9.08	3.0, 5.0, 15
$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	0.62	4.1	6.95	76, 91, 105 140

\*  $E_{\text{eff}}$ , an abbreviation of effective energy, is defined as an energy, above which all neutrons contribute to the reaction, but no neutrons below it<sup>18)</sup>.

\*\* Barrier height is the height of potential, which is calculated by  $0.96Z\text{A}^{-1/3}$  <sup>18)</sup>.

\*\*\* Value for thermal neutrons. All other values refer to reactions with fission neutrons.

( $^{32}\text{P}$ ) 塩を別した濾液を塩酸で酸性としたのち、沸騰させながら塩化バリウム水溶液 ( $\text{Ba}^{2+} 10 \text{ mg cm}^{-3}$ )  $4 \text{ cm}^3$  を滴下して $^{35}\text{S}$  を硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) バリウムとして沈殿させた。沈殿を円形の小濾紙を用いて濾過し、冷水および 90% エタノールで洗浄後計数皿に移して乾燥した。

### 1.2.3 放射能測定

金箔中に生成した $^{198}\text{Au}$ の量はあらかじめ校正した電離箱で測定した。ニッケル中の $^{58}\text{Co}$ の量は NaI (TI) 検出器と $\gamma$ -線スペクトロメーターで標準の $^{58}\text{Co}$ と 0.81 MeV の光電ピークの面積を比較して求めた。 $^{35}\text{S}$  と $^{32}\text{P}$ の量は、それぞれを含む沈殿の GM 計数器により測定した計数率を、既知量の $^{35}\text{S}$  または $^{32}\text{P}$  を含む同量の沈殿の計数率と比較して求めた。

### 1.3 結果と結論

使用した JRR-1 の各照射孔における熱中性子束密度、核分裂中性子束密度、および $^{35}\text{S}$  と $^{32}\text{P}$  の生成量をまとめて **Table 4** に示す。熱中性子束密度は $^{197}\text{Au}(n, \gamma)$   $^{198}\text{Au}$  の反応の熱中性子断面積を 98 b とし、また核分裂中性子束密度は $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$  の反応の断面積を 90 mb としてそれぞれ計算した。90 mb という値は核分裂スペクトルの中性子に対する値であり、したがってここで得られた中性子束密度は見掛けの核分裂中性子束密度ともいうべき値である。No.1 照射孔から No.12 照射孔へ移るにしたがい熱中性子束密度は約 1/6 に、また核分裂中性子束密度は約 1/200 に低下する。 $^{35}\text{S}$  と $^{32}\text{P}$  の生成量もそれぞれ同様の割合で減少する。換言すれば $^{35}\text{S}$  と $^{32}\text{P}$  の生成比は熱中性子束密度と核分裂中性子束密度の比と同様に变化する。

**Table 4** の $^{35}\text{S}$  および $^{32}\text{P}$  の生成量と熱および核分裂中性子束密度の値から、 $^{35}\text{Cl}$  の (n, p) および (n,  $\alpha$ ) 反応の熱および核分裂中性子に対する断面積を計算してその結果を **Table 5** に示した。 $^{35}\text{S}$  を生成する (n, p)

**Table 5** The cross sections of the (n,p) and the (n, $\alpha$ ) reactions on  $^{35}\text{Cl}$  calculated from the fluxes of Table 4.

The  $\sigma_{\text{th}}$  for the (n,p) reaction increased by 40% from the No.1 hole toward the No.12 hole, whereas the  $\sigma_{\text{f}}$  for the (n, $\alpha$ ) reaction remained nearly 15 mb in the holes studied. These results support a general understanding that the (n,p) reaction depends on the thermal neutrons, whereas the (n, $\alpha$ ) reaction on the fission neutrons, and permit to estimate the  $^{35}\text{S}/^{32}\text{P}$  ratio roughly from the flux densities of thermal and fission neutrons determined respectively by the reactions of  $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$  and  $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ .

Irradn. hole No.	(n,p)		(n, $\alpha$ )	
	$\sigma_{\text{th}}(\text{b})$	$\sigma_{\text{f}}(\text{b})$	$\sigma_{\text{th}}(\text{mb})$	$\sigma_{\text{f}}(\text{mb})$
1	0.377	0.337	16.8	15.1
3	0.415	2.93	1.56	11.0
9	0.484	8.38	0.804	13.9
12	0.522	13.9	0.660	17.6

$\sigma_{\text{th}}$  and  $\sigma_{\text{f}}$  mean cross sections for thermal and fission neutrons respectively.

反応の断面積  $\sigma_{\text{th}}$  は No.1 照射孔から No.12 照射孔に向けて約 40% の増加を示している。No.1 照射孔以外はどの照射孔でも文献値  $400 \pm 100 \text{ mb}^{49)}$  よりも大きい。しかし原子炉内中性子エネルギー分布の複雑さあるいは $^{198}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$  の反応の中性子エネルギーに対する依存性、特に熱外中性子の寄与の相違を考慮すれば各測定値および文献値は一致しているといえよう。一方 $^{32}\text{P}$  を生成する (n,  $\alpha$ ) 反応の断面積  $\sigma_{\text{f}}$  は各照射孔にわたって文献値  $15 \text{ mb}^{51)}$  に近い、比較的よく一致した値を示した。

これらの実験結果は、 $^{35}\text{Cl}$  の (n, p) および (n,  $\alpha$ ) 反応がいずれも発熱反応であるにもかかわらず、(n, p) 反応は熱中性子により、また (n,  $\alpha$ ) 反応は核分裂中

**Table 4** The flux densities of thermal and fission neutrons in several irradiation holes of JRR-1 determined by the reaction of  $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$  and  $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$  respectively and the yield of  $^{35}\text{S}$  and  $^{32}\text{P}$  per gram of KCl.

The yield of  $^{35}\text{S}$  and  $^{32}\text{P}$  decreased respectively with the flux density of thermal and fission neutrons in the irradiation holes studied. The ratio  $^{35}\text{S}/^{32}\text{P}$  could be raised as high as 140 by selecting an irradiation hole, but at the sacrifice of the yield.

Irradn. hole No.	Neutron flux ( $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )		thermal fission	Yield ( $\mu\text{Cig}^{-1}$ )		$\frac{\text{S-35}^*}{\text{P-32}}$
	thermal	fission		S-35	P-32	
1	$1.3 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{12}$	0.87	171	43.9	3.90
3	$3.9 \times 10^{11}$	$5.5 \times 10^{10}$	7.1	56.6	1.22	46.3
9	$2.7 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{10}$	17	45.8	0.436	105
12	$2.2 \times 10^{11}$	$8.3 \times 10^9$	27	40.2	0.291	138

\* Values at the end of 5 hours irradiation.



性のようなエネルギーの高い中性子によって誘起されることを示している。また<sup>35</sup>Sと<sup>32</sup>Pの生成比は原子炉内照射位置により大きく異なることも確認できた。原子炉内中性子のエネルギー分布は種々の要因により複雑に変化するが、金およびニッケルを照射して得られる熱中性子束密度と核分裂中性子束密度の比とから、<sup>35</sup>Sと<sup>32</sup>Pの生成比のおおよその目安が得られる。

<sup>35</sup>Sと<sup>32</sup>Pは半減期に差があり（それぞれ87.9日および14.22日）、したがって照射時間を長くすれば<sup>35</sup>Sと<sup>32</sup>Pの生成比は大きくなり、また照射後の時間経過とともにこの比はさらに大きくなる。

JMTR（熱出力50 MW）において大量の<sup>35</sup>Sを製造する場合の照射条件の1例<sup>21)</sup>をTable 6に示す。この照射位置における熱および核分裂中性子束密度の比はJRR-1のNo.9照射孔における値に近い。そこでNo.9照射孔で得られた<sup>35</sup>Clの(n, p)反応の $\sigma_{th}$  0.48 b（この値はJRR-1各照射孔の値の平均値に相当する）を用いてTable 6の条件にしたがって<sup>35</sup>Sの生成量を計算すると7.1 Ciとなる。実際のJMTRの照射でこれに近い値が得られている<sup>21)</sup>。一方この条件では<sup>32</sup>Pの生成量は0.035 Ciとなり、<sup>35</sup>Sと<sup>32</sup>Pの生成比は204となる。この<sup>32</sup>Pは<sup>35</sup>Sの0.49%に相当する。<sup>35</sup>S製造技術の開発では、<sup>35</sup>S製品の放射性核種純度は99.9%以上を目標とした。<sup>35</sup>Sと<sup>32</sup>Pの半減期には6倍のひらきがあり、照射後放置することにより<sup>32</sup>Pに対する放射性核種純度を高めることができる。しかし上の場合に<sup>32</sup>Pの割合を0.1%以下にするには39日を要し、この間に<sup>35</sup>Sも74%に減少するので、この方法は<sup>35</sup>Sの製造では得策とは言えない。したがって<sup>35</sup>Sの製造技術の開発では、余裕を見て除染係数10以上の<sup>32</sup>Pの分離工程を考慮することにした。

**Table 6** The typical irradiation conditions in JMTR for the production of <sup>35</sup>S. 7 Ci of <sup>35</sup>S is produced with 0.5% of <sup>32</sup>P, of which elimination in the post-irradiation process is indispensable.

Irradiation position	M-6
Thermal neutron flux	$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Fission neutron flux	$2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Period of irradiation	25 days
Weight of KCl	1 g
Yield of <sup>35</sup> S	7.1 Ci ( $\sigma_{th} = 0.48 \text{ b}$ )
Yield of <sup>32</sup> P	0.035 Ci ( $\sigma_f = 0.015 \text{ b}$ )
Ratio of <sup>35</sup> S/ <sup>32</sup> P	204

## 2. 陰イオン交換分離法

### 2.1 目的と概要

実験規模の少量の照射した塩化カリウムを陰イオン交換法で処理する方法が報告<sup>5), 6)</sup>されている。陰イオン交換法では、塩化カリウム水溶液から陰イオン交換樹脂に吸着したリン酸(<sup>32</sup>P)イオンと硫酸(<sup>35</sup>S)イオンを塩酸により順次溶離する。この方法の欠点は、陰イオン交換樹脂に対する硫酸(<sup>35</sup>S)イオンの吸着が塩化カリウム濃度に大きく影響されることで、このために取扱う塩化カリウム量が大きくなるとそれに比例して取扱う溶液量および樹脂量も増大する。また硫酸(<sup>35</sup>S)に先立ってリン酸(<sup>32</sup>P)を溶離するので、そのテーリングが硫酸(<sup>35</sup>S)とリン酸(<sup>32</sup>P)の完全分離を損う恐れがある。

照射した塩化カリウム1gないし10gを処理するに適した陰イオン交換法を開発することを目的として、イオン交換に先立って塩化カリウム水溶液にエタノールを加えて大部分の塩化物を沈殿除去する前処理と、KCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH系における無担体硫酸(<sup>35</sup>S)の陰イオン交換樹脂に対する分配係数(Kd)、および陰イオン交換時にリン酸担体を添加する効果を研究した。塩化カリウム水溶液にエタノールを添加する方法は、気体塩化水素を吹込む方法<sup>4), 13)</sup>のように腐食性の強い気体を取扱う煩雑な操作無しに、効果的に塩化カリウム濃度を低減できると考えられた。

### 2.2 前処理

#### 2.2.1 エタノール添加による塩化カリウムの沈殿

塩化カリウム10gを室温の水30 cm<sup>3</sup>あるいは沸騰水20 cm<sup>3</sup>に溶解する（どちらも飽和濃度に近い）。既知量の無担体硫酸(<sup>35</sup>S)を加え、かきまぜながら水溶液量に対し種々の割合でエタノールを加える。熱溶液の場合には室温に冷却してから、塩化カリウムの沈殿をガラスフィルターで吸引濾過する。沈殿を10 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄したのち乾燥して秤量した。濾液の一部について1.2に述べた方法と同様に、硫酸塩担体と塩化バリウムにより硫酸(<sup>35</sup>S)バリウム沈殿させて<sup>35</sup>Sの量を求めた。濾液残部は次の分配係数(Kd)の測定に供した。

#### 2.2.2 分配係数の測定

前項の濾液20 cm<sup>3</sup>に風乾した塩素形陰イオン交換樹脂(ダイヤイオン SA-100, 100-200メッシュ)の0.1gないし0.5gを加え、室温で2時間ふりませたのち樹脂を濾別する。濾液の一部をとり、1.2と同様に硫酸(<sup>35</sup>S)バリウム沈殿として<sup>35</sup>Sを回収した。この沈殿の放射能を最初の濾液の一部について作った同量の沈殿(前項の沈殿)の放射能と比較して、このKCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

OH系における無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )の陰イオン交換樹脂に対する $K_d$ を求めた。

KCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHの系の各成分が $K_d$ に及ぼす影響を求めるために、同様の実験を次の3つの系について行った。

- KCl-H<sub>2</sub>O, 塩化カリウム濃度を変える。
- H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, エタノール濃度を変える。
- KCl (0.01 M) -H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, エタノール濃度を変える。

### 2.2.3 結果

塩化カリウム水溶液にエタノールを添加して沈殿する塩化カリウムおよび溶液中に残存する $^{35}\text{S}$ の割合を、添加するエタノールの割合の関数として Fig. 1 に示した。塩化カリウムを沈殿させるためにはエタノールの添加は有効で、室温あるいは熱溶液のどちらからでもエタノールと水溶液の容積比4以上で90%近い塩化カリウムが沈殿した (Fig. 1, 白丸および白三角)。一方塩化カリウムの沈殿に共沈する $^{35}\text{S}$ もエタノールの割合とともに増し、この傾向は特に熱溶液からの沈殿の場合に顕著であった (Fig. 1, 黒三角)。共沈による $^{35}\text{S}$ の損失を15%程度に抑えるにはいずれの場合も加えるエタノールは水溶液量の3倍が限度である。この場合には最初の塩化カリウムの80%が沈殿するが、溶液中の塩化カリウム濃

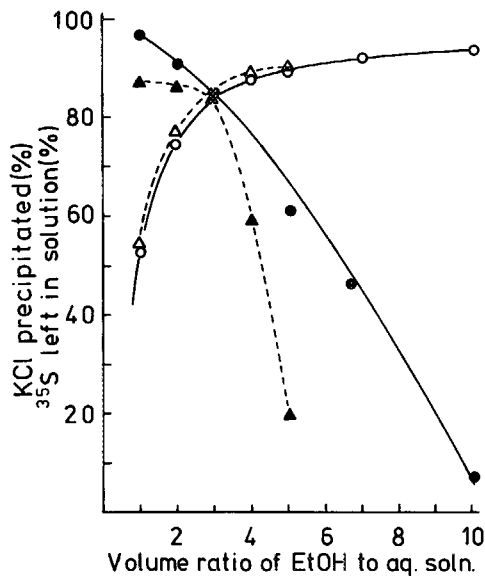


Fig. 1 The addition of ethanol more than 4 volumes to a saturated aqueous solution (10 g of KCl in 30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O at a room temperature or in 20 cm<sup>3</sup> of boiling H<sub>2</sub>O) precipitated nearly 90% of KCl from both the hot solution (white triangles) and the cold solution (white circles).  $^{35}\text{S}$  co-precipitated increasingly with ethanol, more markedly in the hot solution (black triangles) than in the cold one (black circles). 3 volumes of ethanol were taken as the limit to add: this reduced the concentration of KCl to 1/20 together with the effect of dilution, losing less than 15% of  $^{35}\text{S}$ .

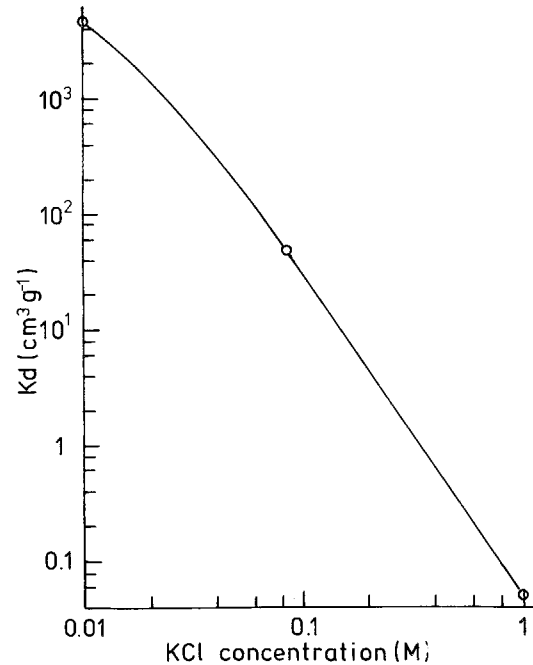


Fig. 2 The  $K_d$  of carrier-free  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  on anion exchange resin in the H<sub>2</sub>O-KCl system dropped rapidly with the increase of the KCl concentration, suggesting a difficulty in separating  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  from a large amount of KCl. Resin: Diaion SA-100, 100-200 mesh.

度は希釈の効果もあって、最初の4.5 Mから0.21 Mに低下する。

KCl-H<sub>2</sub>O系における塩濃度と $K_d$ との関係を Fig. 2に示す。この図から大量の塩化カリウムを処理する際の溶液量あるいは樹脂量に関する困難さが容易に推察される。Fig. 3にはH<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH系(丸)およびKCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH系(×印)におけるエタノール濃度と $K_d$ の関係を示す。ここでも塩化カリウムの存在の影響が明らかである。またどちらの系もエタノール濃度40%附近に最大を示している。

Fig. 4は塩化カリウムを沈殿させたあとの溶液中の $K_d$ を示す。添加するエタノールの割合の増加にしたがって溶液中の塩濃度が低下するため $K_d$ が上昇する。この間の $K_d$ はFig. 2に示したKCl-H<sub>2</sub>O系の $K_d$ の変化と酷似している。しかしエタノールの割合が7倍容を越すと $K_d$ は減少する。

Fig. 4の結果からは、 $K_d$ に関してはエタノールの添加割合はある程度大きい方がよいことがわかった。しかし先に述べたように、 $^{35}\text{S}$ の共沈による損失の点で3倍容が限度であった。この場合には $K_d$ は約10 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>で、イオン交換分離には小さ過ぎる。これらの点を考慮してエタノール添加による塩化カリウム沈殿の前処理の操作を次のように定めた。

原子炉照射した塩化カリウム10 gを沸騰水20 cm<sup>3</sup>に溶解し、かきまぜながらエタノール60 cm<sup>3</sup>を加える。室温まで冷却してから塩化カリウムの沈殿を別する。

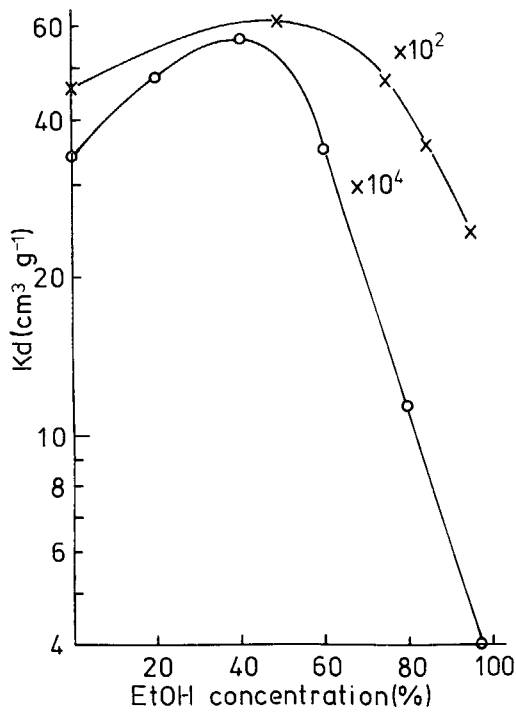


Fig. 3 The  $K_d$  of carrier-free  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  on anion exchange resin showed maximum at the ethanol concentration of 40-60% in both the  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH system (circles) and the  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH-KCl (0.01 M) system (x). The effect of KCl was evident.

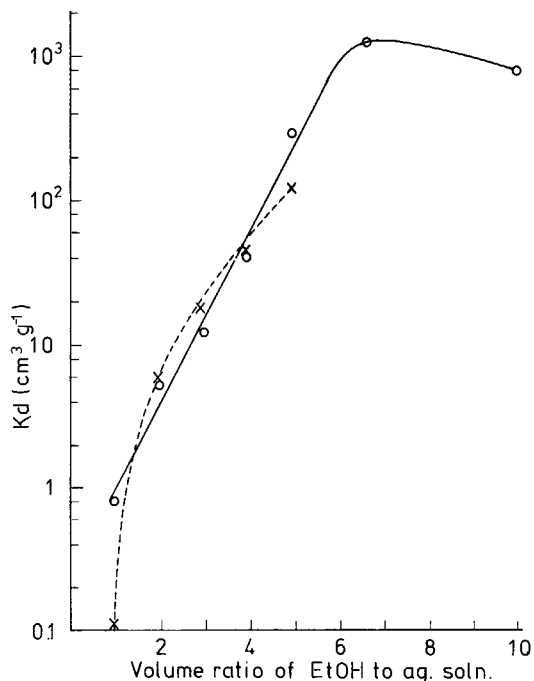


Fig. 4 The  $K_d$  of carrier-free  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  in the solutions left after the precipitation of KCl (Fig. 1) increased to the order of  $1000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  with the volume of ethanol, hence with the decrease of the KCl concentration, up to 7 volumes.

沈殿を  $10 \text{ cm}^3$  のエタノールで洗浄する。洗液は先の母液と合せてさらに水  $300 \text{ cm}^3$  を加える。この溶液中の塩化カリウム濃度は約  $0.07 \text{ M}$  で、この系における無担体硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) の塩素形陰イオン交換樹脂に対する  $K_d$  は約  $500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  である。

## 2.3 陰イオン交換分離

### 2.3.1 一般操作

陰イオン交換樹脂カラム (ダイヤイオン SA-100, 100-200 メッシュ, 径  $1.2 \text{ cm}$ , 長さ  $23 \text{ cm}$ ) に  $2 \text{ M}$  塩酸を流して塩素形にしたのち、一度沸騰後冷却した水で洗浄する。樹脂柱にエタノールを含む溶液を流す場合には、樹脂柱内に気泡が発生するのを防ぐため、その前後に沸騰させた水または溶液を流す必要がある。

試料溶液を樹脂柱に流し、流出液を  $10 \text{ cm}^3$  のフラクションにわけてとる。樹脂柱を水洗し、この流出液は  $5 \text{ cm}^3$  のフラクションにとる。  $0.05 \text{ M}$  または  $0.1 \text{ M}$  塩酸でリン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) を溶離したのち、  $2 \text{ M}$  塩酸で硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) を溶離する。これらの流出液は  $5 \text{ cm}^3$  のフラクションにわけてとる。流速はすべて  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  とする。それぞれのフラクションから  $0.1 \text{ cm}^3$  を試料皿にとり、蒸発乾固したのち GM 計数器で放射能を測定する。  $^{32}\text{P}$  ( $E_{\beta\text{max}} 1.708 \text{ MeV}$ ) と  $^{35}\text{S}$  ( $E_{\beta\text{max}} 0.167 \text{ MeV}$ ) の放射能は  $52.8 \text{ mg cm}^{-2}$  の厚さのアルミニウム箔による  $\beta$  線の吸収を利用して区別する。

### 2.3.2 陰イオン交換分離における硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) とリン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) イオンの挙動

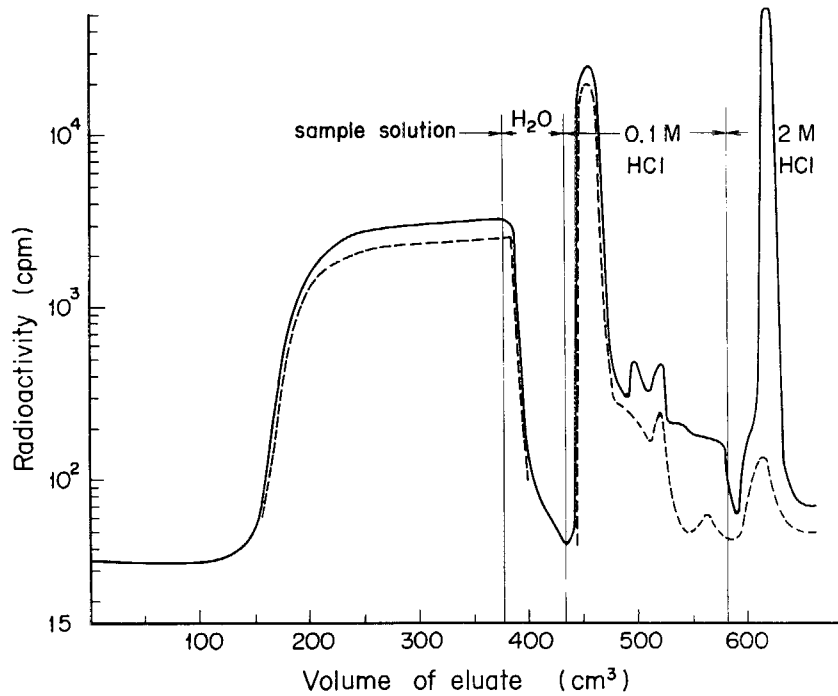
次の溶液について、硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) とリン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) イオンの陰イオン交換の際の挙動を研究した。

- 原子炉照射した塩化カリウム  $10 \text{ g}$  を 2.2.3 に述べた方法により前処理した溶液。
- 塩化カリウム  $1.2 \text{ g}$  と硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) およびリン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) をトレーサーとして含む  $390 \text{ cm}^3$  の水溶液。
- b) の溶液にリン酸塩担体 ( $10 \text{ mg PO}_4^{3-}$ ) を加えた溶液。
- 18% エタノールを含む c) の溶液、これはリン酸塩担体を除いて a) と同じ組成である。

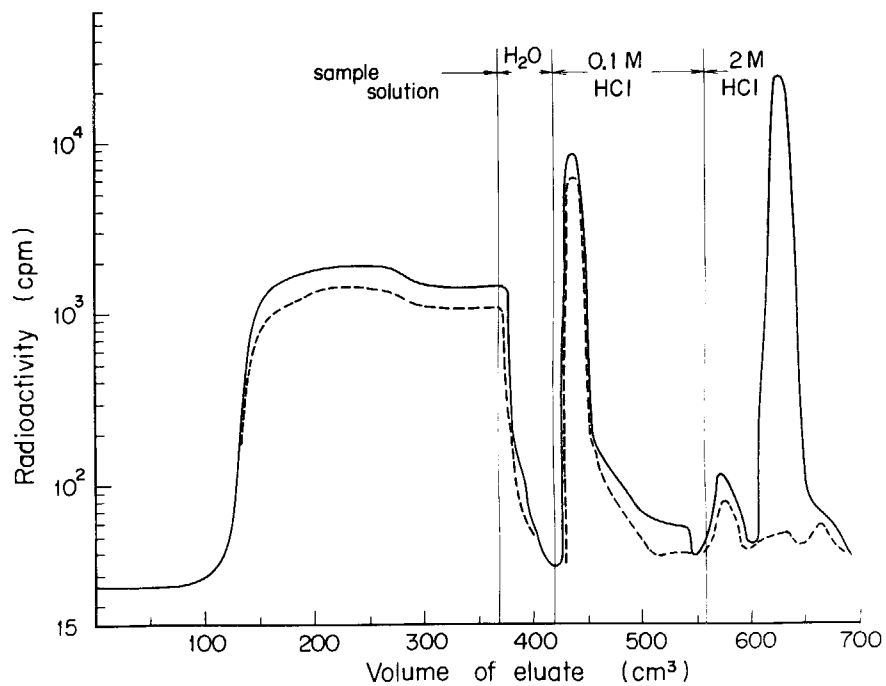
### 2.3.3 結果

上記 a) -d) の試料溶液について得られた溶離曲線をそれぞれ Fig. 5 a-d に示す。図の実線は測定試料を直接計数した値で、  $^{35}\text{S}$  あるいは  $^{32}\text{P}$  あるいはこれらの和を示す。点線は  $52.8 \text{ mg cm}^{-2}$  のアルミニウム箔をかぶせて計数した値で、  $^{32}\text{P}$  を示す。自然計数は約  $30 \text{ cpm}$  である。

どの場合もリン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) の約  $2/3$  は流出し、残りの  $1/3$  は樹脂に吸着した。これは  $0.05$  または  $0.1 \text{ M}$  塩酸で溶離できる。 a) および b) の場合にはリン酸 ( $^{32}\text{P}$ )



**Fig. 5a** The elution of  $^{35}\text{S}$  and  $^{32}\text{P}$  in anion exchange. 10 g of irradiated KCl was dissolved in  $20\text{ cm}^3$  of boiling  $\text{H}_2\text{O}$ .  $60\text{ cm}^3$  of ethanol was added to separate KCl, which was filtered and washed with  $10\text{ cm}^3$  of ethanol. Both filtrates were combined and diluted with  $300\text{ cm}^3$  of  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{KCl}$  about  $0.07\text{ M}$ ,  $K_d$  of  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  about  $500\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ). The solution was added to a Diaion SA-100 bed (100-200 mesh, 1.2 cm in diameter by 23 cm long). After washing with  $50\text{ cm}^3$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $^{32}\text{P}$  (as  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ ) was eluted with  $0.1\text{ M HCl}$  and  $^{35}\text{S}$  (as  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ) with  $2\text{ M HCl}$ .  $2/3$  of  $^{32}\text{P}$  passed through the bed, and the rest was eluted with  $0.1\text{ M HCl}$  with tailing, which contaminated  $^{35}\text{S}$  eluted quantitatively with  $2\text{ M HCl}$ . The solid line was obtained by counting samples from the effluents as they were (sum counts of  $^{32}\text{P} + ^{35}\text{S}$ ) and the dotted line with an Al-adsorber on the samples (counts of  $^{32}\text{P}$ ).



**Fig. 5b** The elution behavior of  $^{32}\text{P}$  and  $^{35}\text{S}$  in an  $\text{H}_2\text{O-KCl}$  system (1.2 g of KCl and carrier-free  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  and  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  in  $390\text{ cm}^3$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ). The KCl concentration corresponded to that in the solution in Fig. 5a) was quite similar to that in the  $\text{H}_2\text{O-EtOH-KCl}$  system (Fig. 5a).

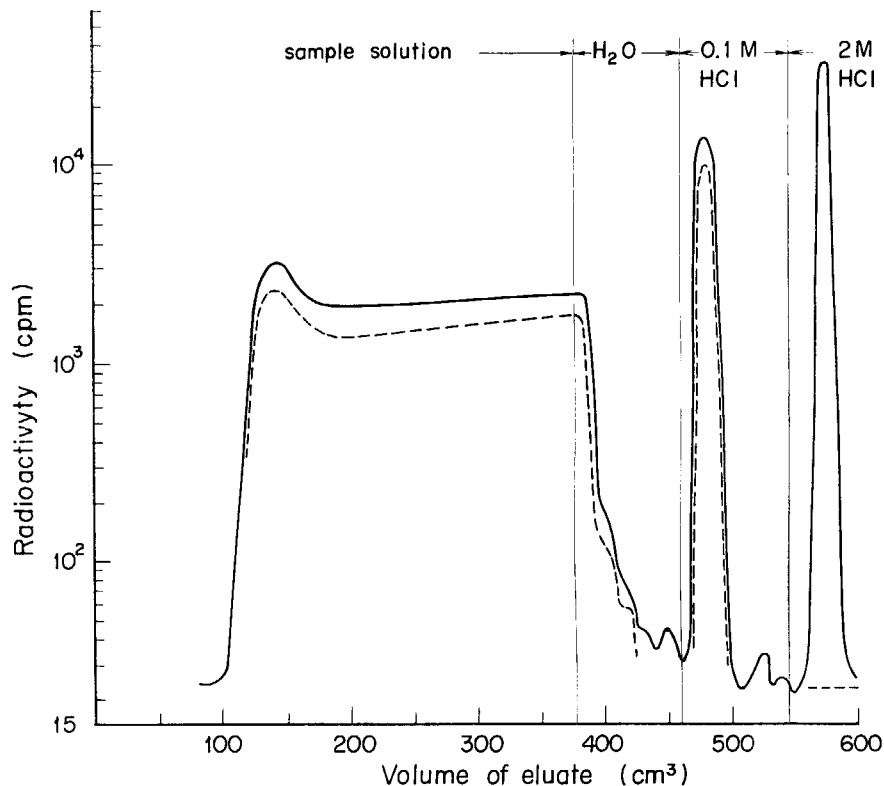


Fig. 5c  $\text{PO}_4^{3-}$  carrier (10 mg) in the  $\text{H}_2\text{O}$ -KCl system of Fig. 5b suppressed effectively the tailing of  $^{32}\text{P}$ .

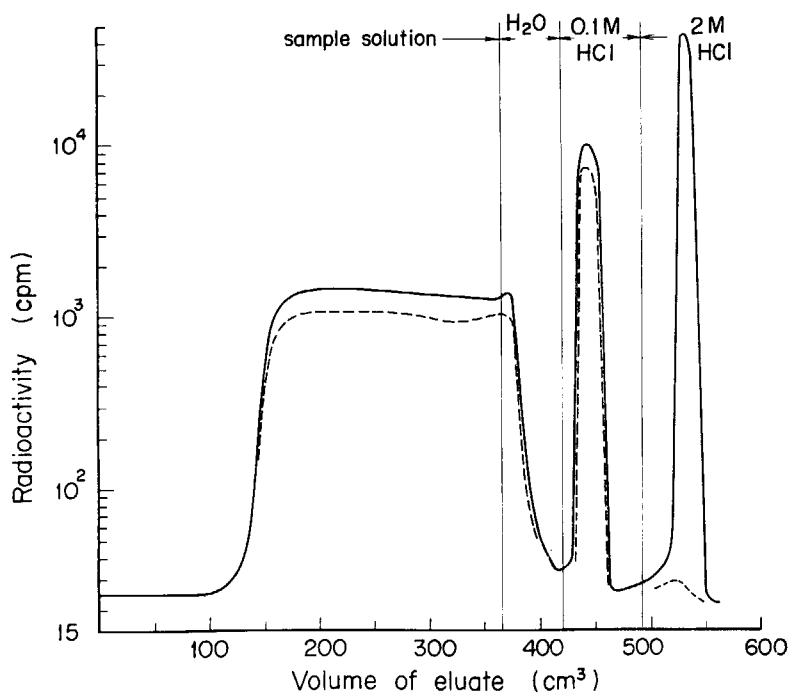


Fig. 5d  $\text{PO}_4^{3-}$  carrier was also effective in an  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH (18%)-KCl system (the same composition as the system of Fig. 5a).

の溶離のピークのあとにテーリングが続き、2 M 塩酸で溶離した硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) のフラクション中に少量の  $^{32}\text{P}$  を認めた。硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) を溶離したあとの樹脂柱底部のガラスウールに  $^{32}\text{P}$  の強い放射能を認め、これがテーリング

の原因の一つと考えられる。c) と d) では担体の効果が明らかで、リン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) のテーリングは認められなかった。どの場合でも硫酸 ( $^{35}\text{S}$ ) は定量的に回収できた。

## 2.4 陰イオン交換分離法による<sup>35</sup>Sの製造実験

### 2.4.1 操作

これまでの実験結果から、原子炉照射した塩化カリウム 10 g の陰イオン交換樹脂による処理法を次のように定めて製造実験を行った。

- 1) 照射した塩化カリウム 10 g をリン酸塩担体(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 10 mg)を含む 20 cm<sup>3</sup> の沸騰水に溶解する。
- 2) かきまぜながらエタノール 60 cm<sup>3</sup> を加えて室温に冷却する。
- 3) 沈殿をガラスフィルターで吸引濾過する。
- 4) 沈殿を 10 cm<sup>3</sup> のエタノールで洗浄する。洗液は前項の濾液と合せる。これに水 300 cm<sup>3</sup> を加える。
- 5) 2.3.1 に記載した操作にしたがい、陰イオン交換樹脂柱に流す。
- 6) 樹脂柱を 80 cm<sup>3</sup> の水で洗浄する。
- 7) 0.05 M 塩酸 80 cm<sup>3</sup> を流してリン酸 [<sup>32</sup>P] を溶離する。
- 8) 2 M 塩酸 60 cm<sup>3</sup> を流して硫酸 [<sup>35</sup>S] を溶離する。溶出液は 5 cm<sup>3</sup> のフラクションに分割してとり、<sup>35</sup>S のピークの部分 25 cm<sup>3</sup> を集める。

### 2.4.2 収率、収量および<sup>32</sup>P含有量の測定

<sup>35</sup>S の収量は製造した<sup>35</sup>S 溶液の一部を薄めて 2π ガスフロー計数器で測定して求めた。

照射した塩化カリウムおよび<sup>35</sup>S 製品の一部に硫酸担体(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 20 mg)とリン酸担体(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 10 mg)を加え、1.2.2 に記載した方法と同様に<sup>35</sup>S と<sup>32</sup>P をそれぞれ硫酸 [<sup>35</sup>S] バリウムおよび MgNH<sub>4</sub><sup>32</sup>PO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O として分離回収する。それぞれの沈殿の<sup>35</sup>S と<sup>32</sup>P の放射能の計数値から<sup>35</sup>S の収率と<sup>32</sup>P の分離係数を求めた。<sup>32</sup>P

の場合には、既知量の<sup>32</sup>P を含む同量の沈殿を作り、この放射能計数値と比較することにより、<sup>32</sup>P の生成量と<sup>35</sup>S 製品中の混在量を求めた。

### 2.4.3 結果

陰イオン交換分離による製造実験の結果をまとめて Table 7 に示す。表の放射能値は照射後の<sup>42</sup>K の減衰を待つ時間および処理時間を考慮して、照射終了後10日経過したときの値を示した。実験No.1 からNo.7まではJRR-1 No.1 照射孔で、またNo.8 からNo.10 までは同じくNo.15 照射孔で照射した場合の結果である。

No.1 照射孔を使用した実験で得た溶離曲線の 1 例を Fig. 6 に示す。塩化カリウムに生成した<sup>32</sup>P の約 2/3 は塩化カリウムとともに樹脂柱を通過するが、残りの 1/3 は樹脂柱に吸着する。もし<sup>32</sup>P の全量が塩化カリウムとともに流出すれば<sup>32</sup>P の溶離の手間が省け、またあとから溶離する<sup>35</sup>S への汚染も少なくなると考えられた。そこで 2.4.1 の操作を一部修正し、エタノール添加により沈殿した塩化カリウムを別した濾液に 300 cm<sup>3</sup> の 0.05 M 塩酸を加えて同じ実験を行った。その結果を Table 7 の実験No.7 からNo.10 に示した。修正した操作により No.1 実験孔およびNo.15 実験孔で照射した塩化カリウムを処理した際の溶離曲線を Fig. 7 および Fig. 8 に示した。

Fig. 6 に比較して Fig. 7 では<sup>32</sup>P のほとんど 100% が塩化カリウムとともに樹脂柱を通過する様子がよく示されている。

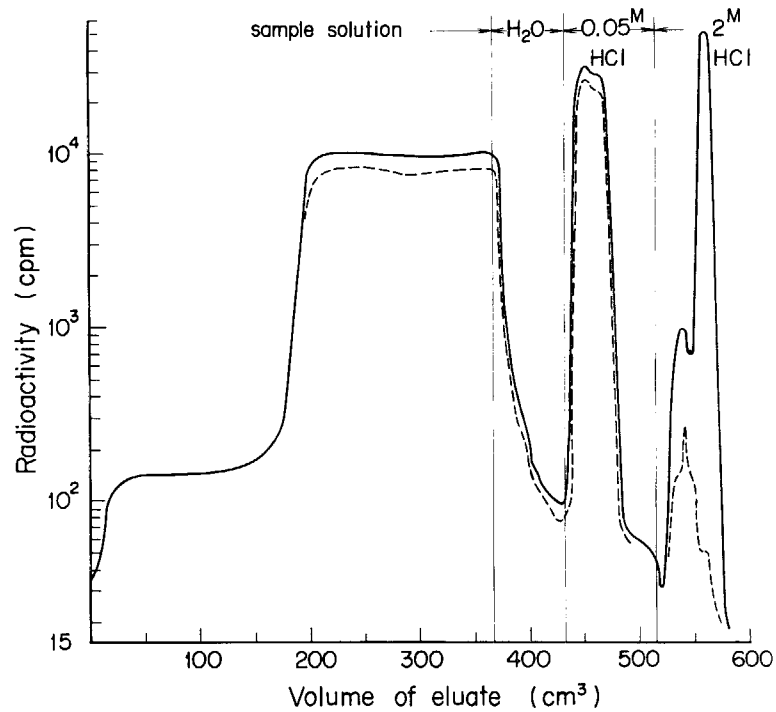
No.1 照射孔で照射した塩化カリウムを処理した場合には、<sup>35</sup>S の溶離のピークにほとんど重って少量の<sup>32</sup>P が溶離する。Table 7 に示すように<sup>35</sup>S 製品中には約 0.002% の<sup>32</sup>P を認めた。しかし<sup>32</sup>P に対する除染係数は 1 × 10<sup>4</sup> 程度であった。No.15 照射孔の場合には<sup>32</sup>P の生成量が小さいため、<sup>35</sup>S 溶離ピーク中には<sup>32</sup>P は認められな

Table 7 Results of the test production of <sup>35</sup>S by the anion exchange process (Fig. 6).

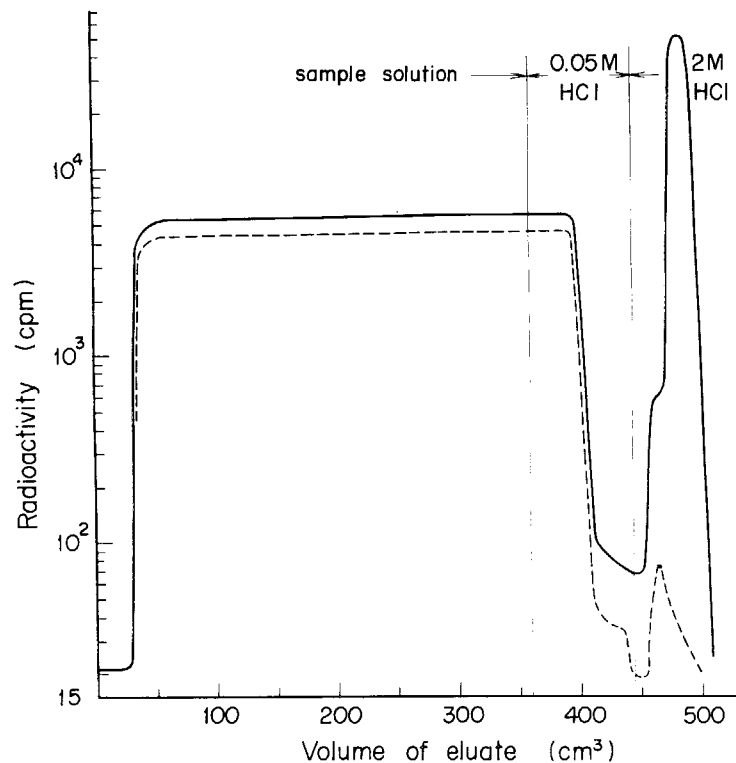
KCl was irradiated in JRR-1 in the No.1 hole in the Runs 1-7 and in the No.15 hole in the other runs. The runs 7-10 were by the modified process (Fig. 7). Separation factors close to 1 × 10<sup>4</sup> were obtained with yields of near 80%.

Run No.	<sup>35</sup> S prepared (mCi)	Specific activity (mCi/mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	<sup>32</sup> P formed in KCl (mCi)	<sup>32</sup> P in <sup>35</sup> S prepared (μCi)	<sup>32</sup> P/ <sup>35</sup> S of product	Separation factor for <sup>32</sup> P	Recovery (%)
1	2.49	33					
2	2.18	40					
3	2.06	18	0.540	41.2	2.00 × 10 <sup>-5</sup>	1.3 × 10 <sup>4</sup>	74.5
4	2.28	37	0.404	43.9	1.93 × 10 <sup>-5</sup>	0.9 × 10 <sup>4</sup>	86.6
5	2.38	60	0.404	46.3	1.95 × 10 <sup>-5</sup>	0.9 × 10 <sup>4</sup>	86.0
6	2.47	41	0.404	61.8	2.50 × 10 <sup>-5</sup>	0.7 × 10 <sup>4</sup>	87.8
7	2.42	61	0.404	50.8	2.10 × 10 <sup>-5</sup>	0.8 × 10 <sup>4</sup>	88.3
8	0.28	6.2	0.834 μCi	< 0.135	< 4.81 × 10 <sup>-7</sup>	> 6.2 × 10 <sup>3</sup>	84.9
9	0.25	5.6	0.834 μCi	< 0.135	< 5.32 × 10 <sup>-7</sup>	> 6.2 × 10 <sup>3</sup>	76.7
10	0.24	6.1	0.834 μCi	< 0.135	< 5.55 × 10 <sup>-7</sup>	> 6.2 × 10 <sup>3</sup>	73.0

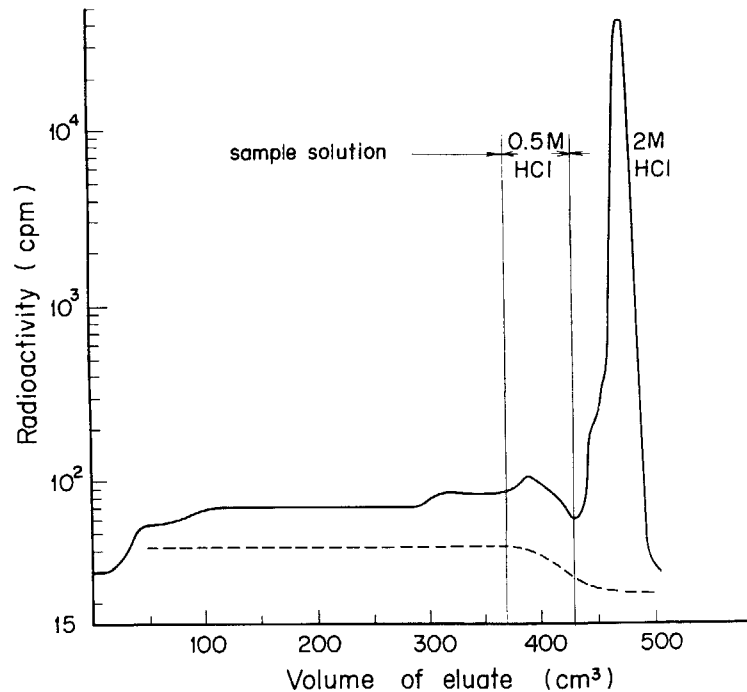
Radioactivities in the table show those 10 days after the end of irradiation.



**Fig. 6** An elution curve obtained by the anion exchange process. Irradiated KCl was processed as described in Fig. 5a, except for the addition of 10 mg of  $\text{PO}_4^{3-}$  carrier, the washing with  $80 \text{ cm}^3$  of  $\text{H}_2\text{O}$ , and the elution of  $^{32}\text{P}$  with 0.05 M HCl. As KCl was irradiated in the No. 1 hole of JRR-1 to rise purposely the  $^{32}\text{P}/^{35}\text{S}$  ratio, slight contamination of the  $^{35}\text{S}$  fraction was still observed (see also Table 7).



**Fig. 7** When KCl irradiated in the No. 1 hole was processed with 10 mg of  $\text{PO}_4^{3-}$  carrier by the modified anion exchange process, where the  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH-KCl filtrate in the procedures of Fig. 5a was diluted with  $300 \text{ cm}^3$  of 0.05 M HCl instead of  $\text{H}_2\text{O}$ , nearly 100% of  $^{32}\text{P}$  passed through the resin bed with the sample solution and subsequent  $80 \text{ cm}^3$  of 0.05 M HCl. A very small fraction of  $^{32}\text{P}$  was found in the  $^{35}\text{S}$  fraction (see also Table 7).



**Fig. 8** An elution curve obtained by processing KCl irradiated in the No. 15 hole of JRR-1 by the modified anion exchange process (Fig. 7). As KCl was irradiated so as to lower the  $^{32}\text{P}/^{35}\text{S}$  ratio, the contamination of the  $^{35}\text{S}$  fraction with  $^{32}\text{P}$  could not be seen (see also Table 7).

った。どの場合にも収率は80%前後であった。

比放射能は硫酸根1mgあたり数十ミリキュリーで、無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )の比放射能としては低い。しかしJRR-2, -3あるいはJMTRのような大型の研究炉や材料試験炉を利用して全中性子量(nvt)を大きくとれば、それだけ生成量も上がるとともに比放射能も充分高くすることができる。放射性核種不純物としての $^{32}\text{P}$ の問題以外に、III-5に述べる検査項目について検査したが、どの製品もすべての検査に合格した。

## 2.5 陰イオン交換分離法—まとめ

ターゲットに多量の塩化カリウムを用いる場合に、照射済みの塩化カリウムの水溶液にエタノールを添加して、大部分の塩化カリウムを沈殿として除去する前処理を附加することにより、陰イオン交換分離による $^{35}\text{S}$ 製造法の改善を計った。KCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH系における陰イオン交換樹脂に対する無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンのKdと各成分の関係を検討したうえ、 $^{35}\text{S}$ の分離回収に適当なKdを与える前処理の条件を定めた。さらに硫酸( $^{35}\text{S}$ )に先立って溶離する、副反応により生成する $^{32}\text{P}$ (無担体リン酸( $^{32}\text{P}$ ))のテーリングが硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンの溶離のピークに重なる欠点の解消を計った。これはまず塩化カリウム溶液中にリン酸担体を加えてリン酸( $^{32}\text{P}$ )のテーリングを低減し、さらにKCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH溶液系を約0.04M塩酸性として樹脂柱に流し、リン酸( $^{32}\text{P}$ )を塩化カリウムとともに樹脂柱を通過させるこ

とにより解決した。

エタノール前処理とリン酸( $^{32}\text{P}$ )除去操作を組合せた陰イオン交換分離により、従来の陰イオン交換分離に要する時間を1/3程度に短縮し、リン酸( $^{32}\text{P}$ )に対して $1 \times 10^4$ 程度の除染係数を持ち、かつ約80%の収率で $^{35}\text{S}$ の回収を可能にする方法を確立した。

製品の品質は比放射能を除いて充分高く、また大型研究炉の照射に適用しても何等不都合は予想されない。比放射能も次章に述べる陽イオン交換法に比較して、実質的に20倍程度高い。大型の研究炉でnvtを $10^3$ ないし $10^4$ 倍まで高めることも可能で、比放射能もそれだけ高くなる。

## 3. 陽イオン交換分離法

### 3.1 目的と概要

陽イオン交換分離法の原理は、原子炉照射した塩化カリウムの水溶液をH<sup>+</sup>形陽イオン交換樹脂柱に流し、溶液中のカリウムイオンを樹脂中の水素イオンと交換させることにより、 $^{35}\text{S}$ を無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )の塩酸溶液として得るというものである。この塩酸は微量ではあるが $^{36}\text{Cl}$ を含むので、これを蒸発して除去し、残さを薄い塩酸に溶かして製品とする。前章の陰イオン交換分離法のように溶離したりフラクションに分取する手間を要しな



い利点があるが、照射で副成する $^{32}\text{P}$ （リン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕）が最後まで硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕とともに行動するので、この除去操作を加えなければならない。

この研究では陽イオン交換分離法に組入れて、陽イオン交換分離法の簡便さを損うことなしにリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕を効果的に除去する方法の開発を計った。上で述べた方法でカリウムと塩酸を除去して得た溶液を $\text{Fe}^{3+}$ -形陽イオン交換樹脂柱に流し、硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンはそのまま樹脂柱から流出させ、リン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンを吸着除去する方法を開発した<sup>15)</sup>。

### 3.2 リン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕の分離

#### 3.2.1 実験

$\text{H}^+$ -形の陽イオン交換樹脂カラム（ダイヤイオン SK-1, 100 メッシュ; 直径 0.6 cm, 長さ 10 cm) を作り, 0.33 M 塩化ランタン溶液 15  $\text{cm}^3$  と水 10  $\text{cm}^3$  を流して  $\text{La}^{3+}$ -形にする。同様に 0.33 M 塩化鉄(III) 溶液で  $\text{Fe}^{3+}$ -形陽イオン交換樹脂柱を作る。

試料溶液として, 0.3 ないし 0.6  $\mu\text{Ci}$  の無担体硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕および無担体リン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕を含み, pH 2.0 ないし 10.0 の間で種々の pH に調整した塩化アンモニウム水溶液 10  $\text{cm}^3$  を調製する。

この試料溶液を 0.5  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  の流速で  $\text{La}^{3+}$ -または  $\text{Fe}^{3+}$ -形樹脂柱に流す。樹脂柱を水 10  $\text{cm}^3$  で洗浄したのち, 2 M 塩酸 10  $\text{cm}^3$  で吸着成分を溶離する。流出液は試料溶液と洗浄水, および溶離液の 2 部に分け, それぞれにリン酸担体 ( $\text{PO}_4^{3-}$  10 mg) および硫酸担体 ( $\text{SO}_4^{2-}$  20 mg) を加えたのちリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕は  $\text{MgNH}_4^{32}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として, また硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕は硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕バリウムとしてそれぞれ沈殿分離する。それぞれの沈殿の放射能を GM 計数器で測定する (1.2 参照)。

#### 3.2.2 結果

$\text{La}^{3+}$ -形樹脂に対するリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンおよび硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンの吸着率を pH の関数として Fig. 9 に示す。 $\text{La}^{3+}$ -形樹脂ではリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンの吸着は pH 4 から始まり, pH の上昇とともに吸着率も増加するが, pH 6 で極大を示したのち pH 7 で一旦 0 になる。その後再び急速に増加して, pH 9 以上でほぼ 100% になる。一方硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンの吸着は全 pH 領域で約 8% であった。pH 7 附近のリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオン吸着の不連続変化は, ランタンイオンとリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンの反応, ランタンの加水分解, あるいは水酸化ランタンによるリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオン吸着などの反応が pH により複雑に関係し合って生ずるものと考えられる。

$\text{Fe}^{3+}$ -形樹脂では, pH 2 ないし 10 の間でリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンは 100%, または硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンは約 5% が吸着した。また  $\text{La}^{3+}$ -形に見られるような pH 7 附近の特異な現象は見られなかった。ランタンイオンはトレーサ

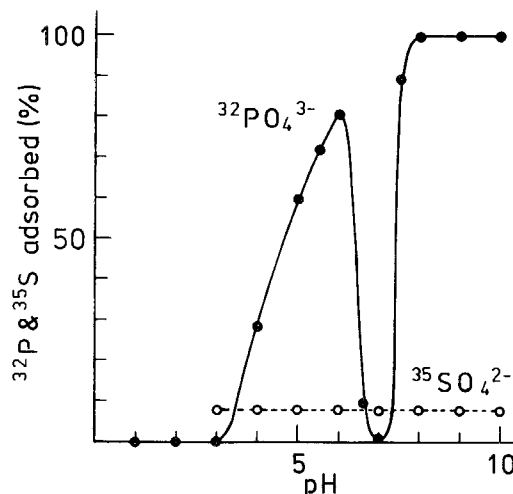


Fig. 9 The adsorption of  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  and  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  on a  $\text{La}^{3+}$ -form cation exchange resin bed.

10  $\text{cm}^3$  of 0.5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution of various pH containing  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  and  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  was added to a Diaion SK-1 bed (100 mesh, 0.6 cm in diameter by 10 cm long) in  $\text{La}^{3+}$ -form. The adsorption of  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  began to increase after pH 3, passed through abrupt drop at pH 7, and finally reached 100% at pH 8.  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  retained on the bed was always less than 8%.

濃度のリン酸あるいはクロム酸の共沈にしばしば利用される。しかしここでは広い pH 範囲でリン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンを定量的に吸着し, また硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンの吸着の少ない  $\text{Fe}^{3+}$ -形の樹脂を用いることとした。リン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンに対する除染係数は  $\text{Fe}^{3+}$ -形,  $\text{La}^{3+}$ -形ともに  $2 \times 10^3$  以上であった。

この研究の実験では pH の影響を調べるため 0.5% 塩化アンモニウムを使用した。塩濃度が 5% 程度を越すと鉄(III)イオンが溶出し, リン酸〔 $^{32}\text{P}$ 〕イオンの吸着率は目立って低下した。このことは, この方法が原子炉照射した塩化カリウムの水溶液には実際にはそのまま適用しがたいことを意味している。そこでこの方法を陽イオン交換分離法に効果的に適用するため, 最初に陽イオン交換法によりカリウムイオンを除き, 次に塩酸を蒸発して除いたのち, 残さを水に溶出した溶液を  $\text{Fe}^{3+}$ -形樹脂で処理することとした。

### 3.3 陽イオン交換分離法による $^{35}\text{S}$ の製造実験

#### 3.3.1 装置と操作

原子炉照射した塩化カリウム 30 g の処理を目標に, Fig. 10 に示すフローシートを作成した。またこの製造実験に使用した装置の概略を Fig. 11 に示す。

照射した塩化カリウム 30 g を溶解槽  $F_1$  で 300  $\text{cm}^3$  の水に溶解する (1.34 M 塩化カリウム)。この溶液を分液漏斗  $S_1$  に移し, 陽イオン交換樹脂柱  $R_1$  (Dowex 50

Prepare a cation exchange resin (Dowex-50 X-8, 50-100 mesh) column (4 cm in diameter by 50 cm long). Wash the column with 3000 cm<sup>3</sup> of 3M HCl and 1000 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O just before the use

Prepare a cation exchange resin (Diaion SK-1, 100-200 mesh) column (0.8 cm in diameter by 20 cm long). Condition the column with 200 cm<sup>3</sup> of 2M HCl, 50 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O, 10 cm<sup>3</sup> of Fe<sup>3+</sup> aqueous solution (Fe<sup>3+</sup> 10 mg cm<sup>-3</sup>, 0.1M HCl) and 20 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O just before the use.

Dissolve irradiated KCl (30g) in 300 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O.

Pass the solution through the ion exchanger column at a flow rate of 5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>

Wash the column with 1000 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O.

Evaporate the effluent to dryness.

Dissolve the residue in 5 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O containing 1 cm<sup>3</sup> of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evaporate to dryness. Repeat the procedure 3 times.

Dissolve the residue in 10 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O.

Pass the solution through the Fe<sup>3+</sup>-type cation exchanger column at a flow rate of 0.5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>

Evaporate the effluent to dryness. Repeat the treatment with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 times.

Dissolve the residue in 0.1M HCl.

Fig. 10 The flow-sheet for the test production of <sup>35</sup>S by the cation exchange process.

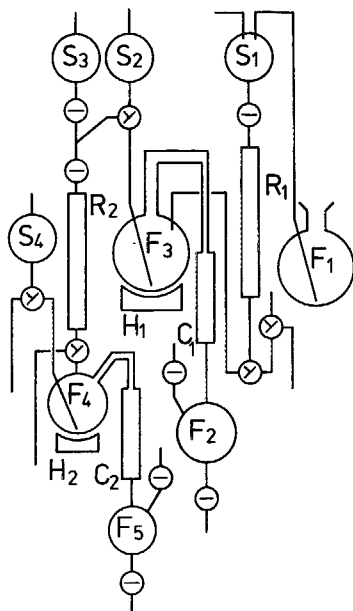


Fig. 11 An apparatus for the test production of <sup>35</sup>S by the cation exchange process.

Irradiated KCl dissolved in dissolver F<sub>1</sub> is added to resin bed R<sub>1</sub> in H<sup>+</sup>-form. Effluent (HCl solution of <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and <sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) is evaporated in evaporator F<sub>3</sub> by heater H<sub>1</sub> to remove HCl. Residue is added to resin bed R<sub>2</sub> in Fe<sup>3+</sup>-form with a small volume of H<sub>2</sub>O. Effluent (<sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in H<sub>2</sub>O) is evaporated in evaporator F<sub>4</sub> by heater H<sub>2</sub> to near dryness. Residue is treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and finally taken up in dilute HCl. S<sub>1-4</sub> are reservoirs and C<sub>1-2</sub> condensers (see also Fig. 10).

X-8, 50-100メッシュ, 直径4 cm, 長さ50 cm)に流す。流速は5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>とする。この樹脂柱は使用直前に3 M 塩酸3000 cm<sup>3</sup>と水1000 cm<sup>3</sup>で洗浄しておく。カリウムイオンを除いた流出液は500 cm<sup>3</sup>の蒸発槽 F<sub>3</sub>に受け、マントルヒーター H<sub>1</sub>で塩酸を蒸発する。樹脂柱を水1000 cm<sup>3</sup>で洗浄し、洗液も F<sub>3</sub>に加えて蒸発する。溶液を一口蒸発乾固したのち、分液漏斗 S<sub>2</sub>より30%過酸化水素水1 cm<sup>3</sup>を含む水5 cm<sup>3</sup>を加えて再び蒸発乾固する。この操作をさらに2回繰り返す。これによりイオン交換樹脂に由来する有機物を分解する。残さを水10 cm<sup>3</sup>に溶解したのち、この溶液を S<sub>2</sub>に移し、Fe<sup>3+</sup>-形樹脂柱 R<sub>2</sub>(ダイヤイオン SK-1, 100-200メッシュ, 直径0.8 cm, 長さ20 cm)に流す。流速は0.5 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>とする。この樹脂柱には、使用直前に2 M 塩酸200 cm<sup>3</sup>, 水50 cm<sup>3</sup>, 塩化鉄(III) 0.1 M 塩酸溶液 (Fe<sup>3+</sup> 10 mg cm<sup>-3</sup>) 10 cm<sup>3</sup>, 水20 cm<sup>3</sup>を順次流しておく。樹脂柱の上部1/3ないし1/4が Fe<sup>3+</sup>-形になる。流出液は蒸発槽 F<sub>4</sub>に受ける。マントルヒーター H<sub>2</sub>で溶液を蒸発乾固したのち、過酸化水素による処理を3回繰り返す。最後に蒸発残さを10 cm<sup>3</sup>の0.1 M 塩酸に溶かして製品とする。装置内の溶液の移動は自然流下あるいは真空ポンプによる吸引を利用する。

このような工程と装置により得た製品について、収量、収率、比放射能、純度などを検討した。

### 3.3.2 結果

製造実験の結果をまとめて Table 8 に示した。照射に

**Table 8** Results of the test production of  $^{35}\text{S}$  by the cation exchange process (Figs. 10 and 11).

KCl was irradiated in JRR-1 in the No.3 hole in the 1st 5 runs and in the No.12 hole in the other runs. Amount of  $^{35}\text{S}$  prepared is small because of low neutron flux densities and short irradiation periods.  $^{32}\text{P}$  could be reduced below 0.001% in each of the runs (not shown). As the KCl in the 1st 5 runs contained about 2% of  $^{32}\text{P}$  (Table 4), the separation factor should be greater than  $2 \times 10^3$ . When compared with the results of the anion exchange process (Table 7), this process gave as a whole lower specific activity because of  $\text{SO}_4^{2-}$  coming from sulfonate type cation exchange resin.

Weight of target	Irradn. time	Volume of product ( $\text{cm}^3$ )	$^{35}\text{S}$ prepared (mCi)	Specific activity (mCi/mg $\text{SO}_4^{2-}$ )	Recovery (%)
30 g	30 hr/2W	25	1.0	0.36	
	30 hr/2W	25	3.4	1.0	
	30 hr/2W	50	2.2	0.34	89
	30 hr/2W	50	4.0	1.4	73
	30 hr/2W	50	4.0	1.4	89
60 g	30 hr/2W	19.5	3.5	2.14	75
	60 hr/4W	14.7	1.5	2.3	
	180 hr/12W	13.5	6.8	3.3	

使用した原子炉が低出力の JRR-1 で中性子束密度も照射時間も、したがって nvt が不十分なため数ミリキュリーの  $^{35}\text{S}$  しか得られなかった。しかし生成量は nvt の問題であり、前章にも述べたように大型の原子炉の照射で nvt を高くすることにより、生成量は容易に増加することができる。表のはじめの 5 例では No.3 照射孔を、また次の 3 例では No.12 照射孔を使用した。この実験では照射ごとの照射孔内におけるターゲットの位置を一定しなかったため、製造量にはかなりの差が見られる。

No.3 照射孔では比較的核分裂中性子の割合が大きく、 $^{35}\text{S}$  中に約 2% の  $^{32}\text{P}$  が生成する (Table 4 参照)。しかし  $^{35}\text{S}$  製品中の  $^{32}\text{P}$  は検出限界の 0.001% 以下であった。Fe $^{3+}$ -形陽イオン交換樹脂はリン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] の除去に予想した機能を果している。 $^{32}\text{P}$  以外の放射性核種不純物も検出されず、放射性核種純度は当初目標とした 99.9% 以上を十分に確保することができた。

放射性核種純度以外にも、III-5 に述べる項目について製品の品質検査を実施した。どの項目も規準を満足し、大型の原子炉で nvt を大きくしても品質上問題の発生は予想されない。

80% 内外の収率は実際の製造の結果としては妥当な値である。

陽イオン交換分離法の予想外の欠点は、陽イオン交換樹脂から溶出する樹脂量が予期した以上に多かったことである。 $^{35}\text{S}$  製品中の有機物質の存在は好ましくないため、Fig. 10 のフローシートには過酸化水素による樹脂の溶出成分の酸化分解の操作を組入れた。ここでは強酸形のスルホン酸樹脂を使用しているため、最後には硫酸が残る。これが  $^{35}\text{S}$  の比放射能を低下させる。ターゲット物質の塩化カリウムには試薬特級品を使用している。

この硫酸塩含量は 0.003% 以下である。この値は 30 g の塩化カリウムでは 0.9 mg に相当する。 $^{35}\text{S}$  製品中には数ミリグラムの硫酸塩が検出されている。Table 7 の陰イオン交換分離の結果と Table 8 の陽イオン交換分離の結果を同じ照射条件に換算して比較すると、後者の製品の比放射能は前者の約 1/10 に過ぎない。陽イオン交換樹脂分離法の実施に際しては、イオン交換樹脂のコンディショニングを使用直前に行い、樹脂柱内に蓄積している樹脂の分解生成物を洗出すことが重要である。ターゲット物質あるいは処理工程から混入する硫酸塩を最少に抑えれば、生成量は nvt を上げることにより数十倍に高めることができるので、比放射能もその割に高くなる。

### 3.4 陽イオン交換分離法—まとめ

塩化カリウムの原子炉照射に際して  $^{35}\text{S}$  と同時に生成する  $^{32}\text{P}$  の除去を主体として、陽イオン交換分離による  $^{35}\text{S}$  の製造法を確立した。原子炉照射した塩化カリウムの水溶液を陽イオン交換樹脂で処理したのち、塩酸を蒸発して得た無担体の硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] とリン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] を含む水溶液を Fe $^{3+}$ -形陽イオン交換樹脂柱に流して、リン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] を吸着除去した。この処理のリン酸 [ $^{32}\text{P}$ ] に対する除染係数は  $2 \times 10^3$  を越え、実用には十分な大きさであった。Fe $^{3+}$ -形樹脂の操作は、陽イオン交換法の簡易性を損うことなしに、簡単な操作により  $^{32}\text{P}$  の存在割合を必要限度にまで下げることができる。陽イオン交換樹脂に由来する硫酸塩により比放射能が多少とも低下する欠点がある。その他には実際の  $^{35}\text{S}$  の大量製造に適用して、何等の問題の発生も予想されない。

#### 4. 硫黄-35 大量製造法の選定

大量の $^{35}\text{S}$ の製造を目的として、原子炉照射した塩化カリウムから無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )を分離回収するために、陰イオン交換分離と陽イオン交換分離を主体とした二つの方法を研究した。どちらの場合も $^{35}\text{S}$ に副成する $^{32}\text{P}$ の除去を中心とする。

陰イオン交換分離法では、1本のイオン交換樹脂柱によりターゲット物質である塩化カリウムおよび副成する $^{32}\text{P}$ から分離できるので、装置も操作も比較的簡単である。他方この方法では、硫酸( $^{35}\text{S}$ )に先立って溶離するリン酸( $^{32}\text{P}$ )が、あとから溶離する硫酸( $^{35}\text{S}$ )中に僅かではあるが混入する欠点がある。またリン酸( $^{32}\text{P}$ )と硫酸( $^{35}\text{S}$ )を分別溶離するため、溶離状況を見ながら溶離液をかえ、あるいは硫酸( $^{35}\text{S}$ )のフラクションを分取するなど、操作上の煩わしさがある。さらにエタノール添加による大部分の塩化物の沈殿除去のような方法を併用しない限り、取扱う液量が多くなることも一つの欠点

である。このような前処理の導入は当然操作を煩雑にする。

一方陽イオン交換分離法ではリン酸( $^{32}\text{P}$ )の除去工程を加えなければならないが、分別溶離のような手間がかからず、また樹脂を扱う操作の大部分は放射能を扱わない準備であることも実際の作業を楽にする。

陽イオン交換分離法の欠点に、樹脂の溶出による $^{35}\text{S}$ 製品の比放射能の低下があった。しかしこの点も、JRR-2、-3あるいはJMTRでnvtが充分高い条件で照射すれば塩化カリウム1gあたり80mCiから8Ciの $^{35}\text{S}$ が生成し、その比放射能は硫酸根1mgあたり800mCiから80Ciに相当するので、実用上まったく支障ない。

このような陰イオン交換分離法と陽イオン交換分離法の利害得失を比較検討した結果、製品の放射性核種純度の高いこと、あるいは放射性物質取扱い操作の簡易さから、陽イオン交換分離法を採用して $^{35}\text{S}$ の定常製造を実施することとした。

(四方英治, 小野間克行)

### III. 大量の硫黄 - 35の定常製造

#### 1. 概要

これまでに述べたように、1バッチあたりキュリー量の<sup>35</sup>Sの製造技術の確立を目標に、ターゲット物質に塩化カリウムを選定し、その中性子照射、照射済みターゲットからの無担体硫酸(<sup>35</sup>S)の分離回収などについて基礎的な研究を実施した。この基礎研究の成果をもとに、実規模の<sup>35</sup>Sの製造のフローシートを作成し、またその実施のために装置と施設を設計製作した。

大量の<sup>35</sup>Sの定常製造には、<sup>35</sup>Sに副成する<sup>32</sup>Pの除去操作を組入れた陽イオン交換法を採用した。この方法は次の操作から構成されている。原子炉で照射した3gまたは8gの塩化カリウムを水に溶解する。この溶液をH<sup>+</sup>形陽イオン交換樹脂柱に流してカリウムを除く。流出液を一旦蒸発乾固して<sup>36</sup>Clを含む塩酸を除く。残さを過酸化水素水で処理して有機物を分解する。残さを少量の水に溶解したのち、Fe<sup>3+</sup>形陽イオン交換樹脂柱に流してリン酸(<sup>32</sup>P)を除く。流出液を蒸発乾固したのち残さを過酸化水素水で処理する。最後に残さを0.1M塩酸に溶かして製品とする。

<sup>35</sup>Sはエネルギーの低いβ線(最大エネルギー0.167 MeV)を放出する核種である。このβ線は化学処理装置のガラス壁により充分にしゃへいできる。また化学処理工程の間は化学形も安定しているので、放射線管理の面からは取扱いの容易な核種である。しかしキュリー量の手扱いは放射線被曝のほかには表面汚染の防止にも相応の考慮を払う必要がある。さらに<sup>35</sup>Sの分離工程では無担体硫酸(<sup>35</sup>S)のほかは無担体リン酸(<sup>32</sup>P)や塩酸(<sup>36</sup>Cl)を含む水溶液を蒸発乾固する操作を含んでおり、これに対しては放射性気体が作業環境に拡散しないような対策が必要である。

このような放射線管理上の観点から、<sup>35</sup>Sの定常製造には気密度の高いグローブボックスを設置し、この中に漏れの少ない密閉系の装置を組むこととした。また<sup>35</sup>S製造のフローシートも、<sup>35</sup>Sを高い純度と収率で回収できることと同時に、グローブボックス内の装置により製造工程を安全確実に進めることができるように配慮して作成した。

目標とした製造の規模および製品の仕様は次のとおりである。

製造量: 1回あたり1ないし3Ci  
ターゲット: 試薬特級塩化カリウム

ターゲット処理量: 1回あたり8g (JRR-2およびJRR-3)または3g (JMTR)

製品<sup>35</sup>S化学形: 硫酸

比放射能: 無担体

液性: 塩酸 0.05 - 0.1 M

放射能濃度: 10 mCi cm<sup>-3</sup>以上

放射性核種純度: 99%以上

放射化学純度: 99%以上

作成したフローシートと設置した施設および装置により、ミリキュリー量からキュリー量へと取扱い量を順次増加しながら実際の製造に準じた<sup>35</sup>Sの試験製造を繰返し実施した。製品の品質、製造工程の安全確実性といった面からフローシート、装置および施設に改良を施した結果、1回あたり1Ciの定常製造の体制を確立することができた。

#### 2. 施設

##### 2.1 設計の方針と建設経過

キュリー量の<sup>35</sup>Sを製造する施設としてグローブボックスを使用することとし、次のような基本方針のもとにグローブボックスを設計した。

- 1) 本体は鋼材枠に鋼板張り、操作面はアクリル板張りとする。
- 2) 気密構造(漏れ率1容積%毎時以下)とする。特に電線、気体・水のサービス配管、試薬供給管などの気密の保持に留意する。
- 3) 内部装置の操作は前面よりグローブを通して行う。照射済みターゲットの搬入、<sup>35</sup>S製品・廃棄物の搬出、内部装置の保守など、グローブボックス内の汚染を外部に拡大するおそれのある作業は後面から行う。
- 4) グローブボックスを設置する作業室は、グローブボックス前面の操作側(オペレーションエリア)と後面の作業側(サービスエリア)との間で間仕切りし、作業室および物品の両エリア間の往来を禁止する。これによりサービスエリアの汚染をオペレーションエリアに拡大させないようにする。
- 5) 内部装置の保守のために、後面にアクセスドアを設ける。このドアは気密に閉じられる構造とする。

- 6) 本体は除染などを考慮して可搬型とし、各種の配管・配線その他の接続部は着脱可能な構造とする。  
7) 給排気系には専用のフィルター (HEPA) を設ける。

このような基本方針に基づいて、本格的製造施設を建設する前の予備試験のために、1961年にラジオアイソトープ製造試験工場 (現在はラジオアイソトープ製造棟の一部に組み込まれている) に中間規模の製造施設を建設した。この施設は20 mm厚の鋼板しゃへい体を備えた照射カプセルの開封部と、厚さ10 mmの透明アクリル板を前面しゃへい体に用いた鋼板製のグローブボックスから構成されている。ここで試験的に作成した化学処理フローシートと製造装置により、1964年まで1回あたり数十ミリキュリーの $^{35}\text{S}$ の試験製造を実施した。製造した製品の品質、施設と装置の安全性、および放射線管理上の安全性に関する知見をもとに、1966年にラジオアイソトープ製造棟に本格製造施設を建設し、 $^{35}\text{S}$ の定常製造を開始した。

## 2.2 設計

先に述べた基本方針に従い、また中間規模試験の経験を取入れて、次のような本格製造施設を設計した。

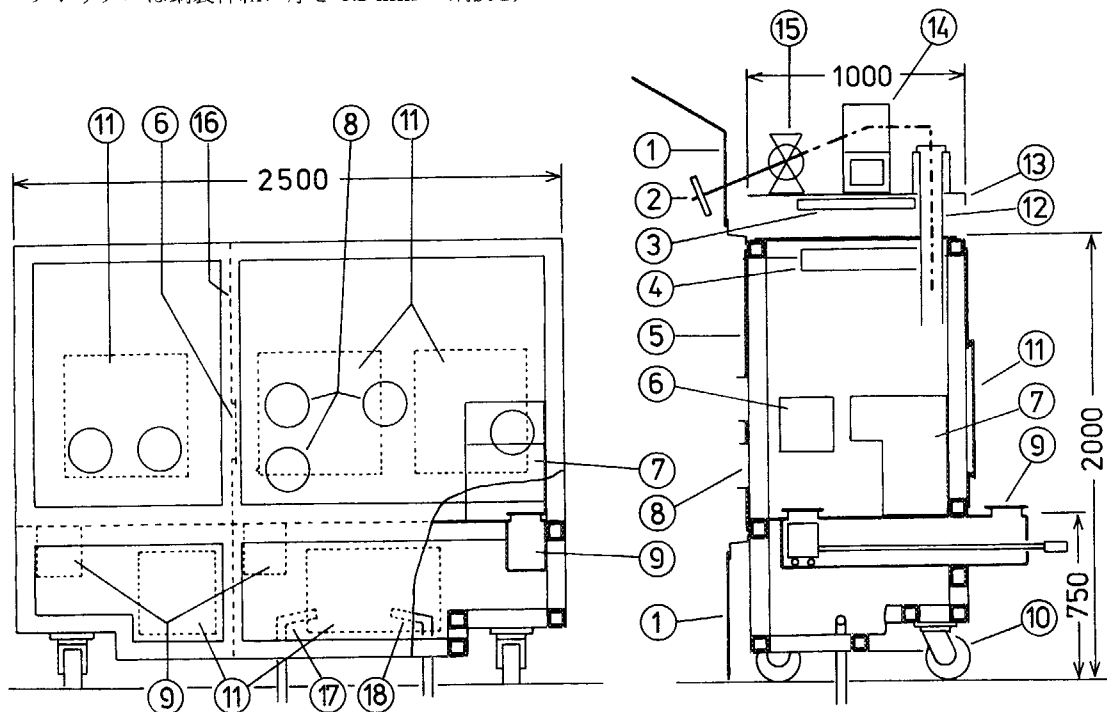
施設の主要部を構成するグローブボックスの概要と設計の諸元をそれぞれ Fig. 12 および Table 9 に示す。

グローブボックスは鋼製枠組に厚さ3.2 mmの鋼板を、

ただし前面には厚さ10 mmの透明アクリル板を張った箱形の構造で、寸法は巾2500 mm、高さ2000 mm、奥行1000 mmである。内部は垂直の間仕切により左右それぞれ1000 mmと1500 mmに分割されている。右側の広い部分で化学分離を行い、左側の狭い部分では製品の配分などを行う。両部分の間仕切は200 mm角の連絡LIを備え、これは気密に閉じることができる。グローブボックスの床面は建家の床から750 mmの高さにある。床下の空間には各種の機器および照射済みターゲットの搬

**Table 9** Specifications of the gloved box for the routine production of  $^{35}\text{S}$ .

Construction: of body	A steel framework boarded with steel plate 3.2mm thick and plexiglass 10 mm thick in the front
Dimensions: of body	2500mm wide, 2000mm high, 1000mm deep
Installations: of body	6 8"-glove ports in the front panel, 5 access doors on the rear board, a loading-unloading equipment under the floor, an internal partition
Accessories:	Ventilation, water supply, drainage, electricity
Operation: conditions	Internal pressure -25mmAq, ventilation rate 30 times every hour



**Fig. 12** The gloved box for the routine production of  $^{35}\text{S}$  in Curie level.

- 1: partition between operation and service areas 2: handle for ventilation valve 3: fluorescence lamp 4: ventilation inlet duct 5: plexi glass plate 6: connecting door 7: decanning box 8: glove port 9: loading-unloading apparatus 10: caster 11: rear access door 12: ventilation outlet duct 13: support for ventilation system 14: filter box 15: ventilation valve 16: partition 17: high-level drain 18: low-level drain.

入と製品の搬出の装置を収納する。ターゲットと製品の搬出入は床面に設けた二重気密扉をとおして行う。前面アクリル板は8インチグローブ用のポート6個を備える。後面の鋼板には5個のアクリル板製のアクセスドアを備える。グローブボックスの脚部にはキャスターを取付けてある。グローブボックス内面の鋼板は白色のエポキシ樹脂塗装とした。照明にはグローブボックス天井に設けたアクリル板窓の上に蛍光灯を備える。グローブボックスの前面が、作業室のオペレーションエリアとサービスエリアを区分する間仕切に固定されている。この間仕切をへだてて、サービスエリアはオペレーションエリアに対して負圧に保たれ、室内空気はオペレーションエリア給気口—オペレーションエリア—サービスエリア—グローブボックス—排気系と流れるように、各部に負圧を設けた。

附属設備として、換気系、給水系、排水系、給電系などがある。

グローブボックスの換気は $-25\text{mm}$ 水柱の減圧度で30回毎時に設計した。換気系は次の部品から成る。プレフィルターとHEPAを収納する給気フィルターボックス、給気調節弁、給気管、排気管、排気調節弁、プレフィルターとHEPAを収納する排気フィルターボックス（以上 Fig. 13 参照）、流量計、各フィルターの差圧計、グ

ローブボックス差圧計など。排気は他の施設と合せて、建家に設置している排気設備により行う。排気側の負圧により、給気側のフィルターをとおしてサービスエリアの空気を取入れる。これら換気系の諸設備は、差圧系や弁のハンドルなど日常の操作に関連する部分以外は、グローブボックスの天井（サービスエリア）の上に設置した。

給電系は前面に備える操作盤により制御する。グローブボックス内外の壁に2ピンのコネクターを4個と多ピンのコネクター8個を備える。内外のコネクターの対応するピンは配線により接続している。2ピンのコネクターには交流100Vをそのまま、あるいはスライダックにより電圧を低減して供給する。多ピンコネクターは、グローブボックス内の特殊な機器を外部から操作するために用いる。

給水系はグローブボックス内部のノズルと外部のコックおよび流量計から成る。排水は床に設けた高放射能レベル用および低放射能レベル用の排水系から行う。これら排水系は建家全体に共通の2種類の廃液タンクに接続してある。

化学処理に必要な蒸留水や試薬溶液は、前面アクリル板上部に取付けたノズルをとおして供給する。

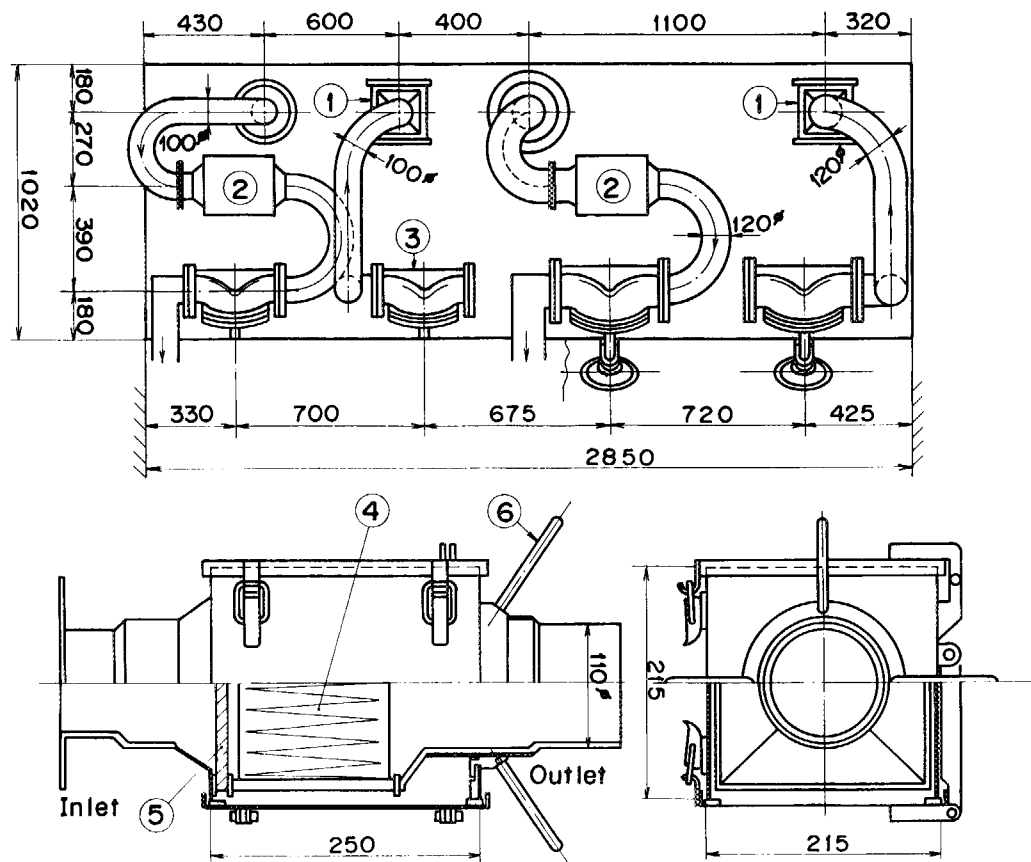


Fig. 13 The ventilation system equipped to the gloved box.

1: inlet filter box 2: outlet filter box 3: valve 4: HEPA 5: prefilter 6: lock nut handle.

### 3. 装置

#### 3.1 装置の構成

製造装置は、照射済みカプセルの開封に始まり製品の配分に至る一連の処理を行うためのもので、前章に述べたグローブボックスの中に設置する。照射済みターゲット物質からの無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )の分離回収という放射性同位体製造では比較的複雑な化学分離を行うが、グローブボックスのグローブをとおして操作できるので、製造装置の設計は比較的容易である。

製造装置の主要な構成単位を処理工程に沿ってあげると次のようなものがある。カプセル開封器、かくはん溶解槽、カリウム除去用イオン交換樹脂カラム、第一濃縮槽、リン酸( $^{32}\text{P}$ )除去用イオン交換樹脂カラム、第二濃縮槽、配分器、装置内の溶液の移動のための真空ポンプ、トラップ、真空だめ、切換えバルブなど。カプセル開封器から第二濃縮槽まではグローブボックスの右半分に組立ててある。溶解槽から第二濃縮槽までの間では、

$^{35}\text{S}$ を含む溶液を直接グローブボックス内の雰囲気からすることなしに、一連の化学処理を連続して実施することができる。配分装置はグローブボックスの左半分に納め、ここで製品溶液を製品びんからバイエルに小分けする作業を行う。装置全体の系統図を Fig. 14 に示す。

化学分離の部分の主要部は JIS 硬質 1 級のホウケイ酸ガラスで製作した。放射性物質の漏れを低減するために、摺り合わせの使用はできるだけ避け、やむを得ず使用する部分にはグリースを必要としない透明摺合せとし、かつソケット側を上にして用いてほころがたまらないようにした。グリースの使用は製品中に油状の不純物を導入するおそれがある。ストップコックや各種の切換えバルブにも、グリースなしで容易に操作できるテフロンコックを用いた。

次に製造装置の各構成単位について述べる。

#### 3.2 カプセル開封器

$^{35}\text{S}$  製造用のターゲット物質の塩化カリウムは Fig. 15 に示すように、冷間圧接型のアルミニウムカプセルに密

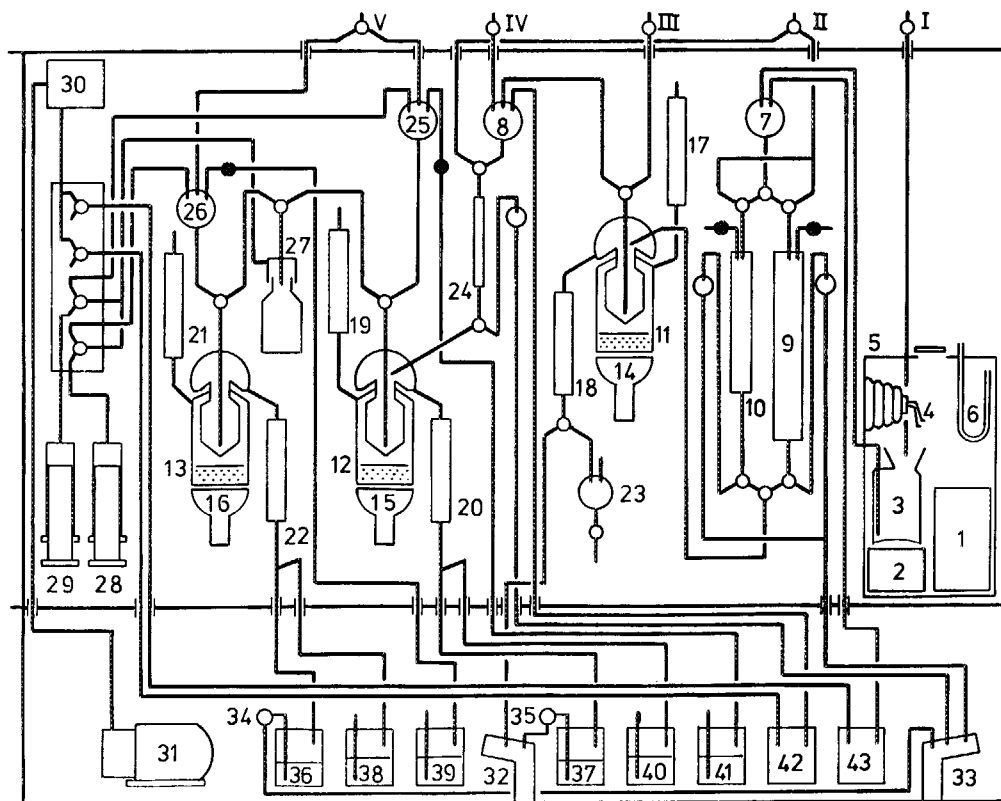
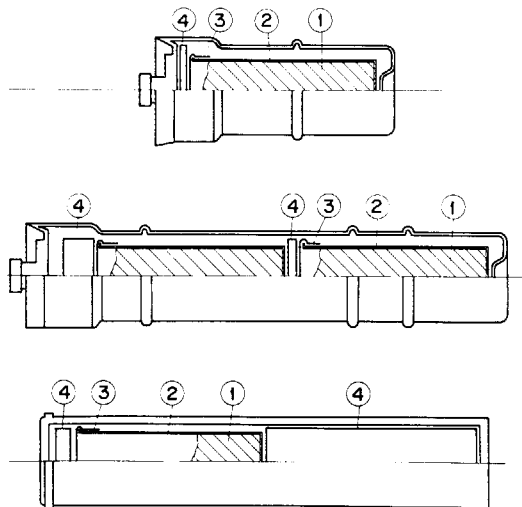


Fig. 14 An apparatus for the routine production of  $^{35}\text{S}$  in Curie level.

1: electric cutter 2: magnetic stirrer 3: dissolver 4: tongs manipulator 5: decanning box 6: manometer 7, 8: process solution transfer vessel 9, 10: cation exchange column 11, 12, 13: evaporator 14, 15, 16: quartz heater 17-22: condenser 23: collector 24: cation exchange column 25, 26: chemicals transfer vessel 27: product bottle attachment 28, 29: syringe 30: vacuum reservoir 31: vacuum pump 32: high-level drain 33: low-level drain 34, 35: aspirator 36, 37: liquid waste tank 38-41: air cleaner 42, 43: vacuum trap. White small circles show 2- or 3-way cocks made of Teflon and black small circles show stop cocks made of glass (see also Fig. 16).





**Fig. 15** The capsules for the irradiation of KCl target.  
 1: KCl 2: aluminum inner capsule 3: aluminum foil cover 4: aluminum spacer. Top: short capsule for JRR-2. Middle: long capsule for JRR-3. Bottom: capsule for JMTR.

封して照射する。照射済みカプセルをそのままグローブボックス内に搬入し、三枚刃のパイプカッター方式の電動のカプセル開封器で切断して開封する。照射済みカプセルは照射後1週間は冷却するので、この間に $^{28}\text{Al}$ 、 $^{42}\text{K}$ などの短寿命放射性同位体は壊変して残らない。しかしカプセルのアルミニウム中の不純物に起因する $^{60}\text{Co}$ などの長寿命の放射性同位体が幾らか存在し、開封作業中に作業者が被曝するおそれがある。また開封後は粉末状の放射性物質を取扱うことになるので、この段階では周囲の汚染を起すおそれもある。そこで照射済みカプセルの開封と塩化カリウム粉末の溶解槽への投入は、グローブボックス内に設置した開封ボックスで行うようにした。

開封ボックスは巾350 mm、奥行450 mm、高さ530 mmの、厚さ10 mmの透明アクリル板製の箱である。開封ボックスは専用の排気管によりグローブボックスの排気系に接続し、内部はグローブボックス内の大気に対して-30 mm水柱の負圧に保つ。内部にはカプセル開封器、かくはん溶解槽およびマグネチックスターラーを収納する。電気機器の操作はグローブボックス前面の操作盤によって行う。このボックスは小型のトングズマニピュレーターを1本装備しており、これによりボックス内のカプセルを取扱う。

### 3.3 化学処理部

#### 3.3.1 溶解槽

かくはん溶解槽は内容積200 cm<sup>3</sup>のガラス製のフラスコで、上部に塩化カリウム粉末を投入するための漏斗を備え、開封ボックス内のマグネチックスターラーの上に置く。ここで照射した塩化カリウムを蒸留水に溶かし、その溶液を真空ポンプによる減圧で開封ボックス外の溶液

移送槽に吸上げる。

#### 3.3.2 カリウム除去用イオン交換樹脂カラム

塩化カリウム水溶液からカリウムイオンを吸着除去するカラムで、ガラス管に陽イオン交換樹脂(ダイヤイオンSK-1, 100-200メッシュ)をつめて使用する。ターゲットに使用する塩化カリウムの量がJRR-2とJRR-3では8 g、またJMTRでは3 gと照射する原子炉により異なるので、ターゲット量に合せて内径27 mm、長さ200 mm、樹脂量100 cm<sup>3</sup>、および内径22 mm、長さ150 mm、樹脂量50 cm<sup>3</sup>の2本のカラムを用意している。大小のカラムを使い分けることにより取扱う液量を必要最少限にとどめ、作業能率を向上させる。カラムの脚は樹脂の再生液を低レベル排水管に導く系と、硫酸( $^{35}\text{S}$ )を含む溶液を第一濃縮槽に導く系と別々に備えている。どちらもU字形にして上端を樹脂ベッド上2ないし3 cmのところ切り、樹脂ベッドに空気が入らないようにしてある。カラム上端には空気抜きを備え、樹脂ベッド上の溶液水位の調節を可能にしてある。

#### 3.3.3 第一濃縮槽

樹脂カラムの流出液から $^{36}\text{Cl}$ を含む塩酸を蒸発して除去する。無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )を含む塩酸溶液を蒸発乾固するので、必要以上の加熱は安全上も収率を高める上からも好ましくない。この点で濃縮槽の設計が装置の中で最も困難な部分であった。この問題はFig. 14に示すように二重容器にして蒸気浴で加熱することにより解決した。外側容器にはテトラクロロエチレン(b. p. 121.2°C)を入れ、石英ヒーターで加熱する。このヒーターは電熱線を石英カバー中に封入したもので寿命が長い。テトラクロロエチレンの蒸気はコンデンサーで冷却還流する。内側容器に硫酸( $^{35}\text{S}$ )溶液を入れる。蒸発した塩酸は通常はコンデンサーを通して高レベル排水管に廃棄するが、塩酸( $^{36}\text{Cl}$ )として回収する装置も備えている。

#### 3.3.4 リン酸( $^{32}\text{P}$ )除去用イオン交換樹脂カラム

長さ150 mm、内径10 mmのガラス管に陽イオン交換樹脂(ダイヤイオンSK-1, 100-200メッシュ)をつめたものである。このカラムを $\text{Fe}^{3+}$ -形にして、無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )と無担体リン酸( $^{32}\text{P}$ )を含む水溶液を流してリン酸( $^{32}\text{P}$ )を吸着除去する。硫酸( $^{35}\text{S}$ )を含む流出液はカラムから第二濃縮槽に直接流下する。樹脂の再生液はU字管を経て低レベル排水管に廃棄する。

#### 3.3.5 第二濃縮槽

第一濃縮槽と同じ構造であるが、内側容器の内容積は100 cm<sup>3</sup>と小さい。ここではリン酸( $^{32}\text{P}$ )を除いた溶液を蒸発乾固したのち過酸化水素により流出した樹脂成分を分解する。最後に0.1 M塩酸溶液として製品びんに移す。蒸気はコンデンサーをとおして一旦廃液だめに受け、

放射能濃度を測定したのちアスピレーターで高レベル排水管に廃棄する。

### 3.3.6 溶液の移動系

装置内の溶液の移動およびグローブボックス外からの試薬の供給には減圧による吸引を利用する。試薬の供給および塩化カリウム水溶液や第一濃縮槽液のように比較的放射能濃度が低い液体の移動には小型の真空ポンプを用いる。放射性溶液の飛まつをポンプに吸込まないように、また吸引が強過ぎないようにするために、真空ポンプから真空だめ、切換えバルブおよび真空トラップを経て試薬供給槽に配管している。第二濃縮槽液のように液量が少なく放射能濃度が高い場合には、急激な吸引を避けて真空ポンプの代わりに大型の注射器を利用する。注射器から切換えバルブを経て試薬供給槽と製品びんアダプタに直接配管してある。注射器、切換えバルブおよび真空だめはグローブボックス内に置く。真空ポンプと真空トラップはグローブボックス床下の空間に収納する。減圧にした試薬供給槽などを大気圧に戻すためには水をバブリングさせた空気を導入する。このための空気浄化槽をグローブボックス床下に置いてある。

### 3.3.7 切換えバルブおよびストップコック

グローブボックス内で使用するコックやバルブ類は片手で容易に操作できることが望ましい。先に述べたようにグリースを必要とするガラスコックの使用を避け、この装置ではストップコックにはテフロン製の三方コックを、また切換えバルブには120°分岐型のテフロンコックを使用した。溶液が通過しないストップコックには数箇所ガラスコックを使用している。テフロンコックとガラス管との接続にはテフロン製Oリングを締めつけるテフロン製のコネクターを使用した。

### 3.3.8 配分器

製品びんに移した製品を受注量に応じてバイエルに小分けする装置で、電動式の遠隔操作ピペット、数個のバイエルを保持する回転円盤、バイエルのゴム栓をアルミニウムキャップで固定する捲締機、配分済のバイエルの貯蔵箱などから成る。これらはグローブボックスの左側の部分に設置している。

### 3.3.9 製品再生系

$^{35}\text{S}$  製品の貯蔵中に減衰により放射能濃度が規格外になった場合に、これを濃縮して再び製品にするための装置である。第二濃縮槽と同じ構造と寸法である。

## 4. 製造工程と操作

### 4.1 製造工程フローシート

製造実験の項(II-3.3)に述べたフローシートによる製造規模をJRR-2, JRR-3あるいはJMTRの照射による製造規模に適合させ、また一部細かい修正を施して、Fig. 16に示す定常製造用のフローシートを作成した。このフローシートに沿って次に述べる製造マニュアルを作成してキュリー量の製造を実施した。

### 4.2 操作

#### 4.2.1 試薬等の準備

- (1) 塩化カリウム。試薬特級。3ないし8g。
- (2) 塩酸。試薬特級。3M 3100 cm<sup>3</sup>, 0.05M 10 cm<sup>3</sup>。蒸留水(下記)で薄めて調製する。
- (3) 塩化鉄(III)溶液。試薬特級。Fe<sup>3+</sup> 10 mg cm<sup>-3</sup>。
- (4) 過酸化水素水。試薬特級。10%。10 cm<sup>3</sup>。
- (5) 蒸留水。銅製蒸留器で製造したものを、ガラス製蒸留器で蒸留して使用する。試薬の調製にもこれを使用する。次に述べるマニュアル中では単に水とよぶ。
- (6) 陽イオン交換樹脂。ダイイオン SK-1, 100-200メッシュ。200 cm<sup>3</sup>。Dowex 50 X-8など同等品でもよい。あらかじめ装置のカラムに充填しておく。

#### 4.2.2 ターゲットの製作

アルミニウム製インナーカプセルをアセトンで洗浄しこれに所要量の塩化カリウムをはかりとる。この量は照射する原子炉の種類、照射条件(すなわちnvt)、および製造予定量により異なる。標準はJRR-2およびJRR-3で8g, JMTRで3gである。インナーカプセルにアルミニウム箔で蓋をする。これをJRR-2, -3用またはJMTR用冷間圧接型アルミニウム製アウトカプセルに封入する。この際にJMTR用カプセルにはヘリウムを封入する。カプセルを密閉容器中でエチレングリコールに浸漬し、容器内を10<sup>-2</sup>Torr程度に減圧にして圧接部からの連続的な気泡の発生が無いことを確認する。JMTR用カプセルはさらにヘリウムリークディテクターにより漏れ率が1×10<sup>-6</sup>atm cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>以下であることを確認する。完成したカプセルの状態をFig. 15に示す。

#### 4.2.3 原子炉照射

JRR-2, -3およびJMTRの各原子炉における照射条件の例をTable 10に示した。塩化カリウムは原子炉照射に安定な物質であり、JMTRのような大型の研究炉の照射でも問題は無い。しかしII-1.に述べたように

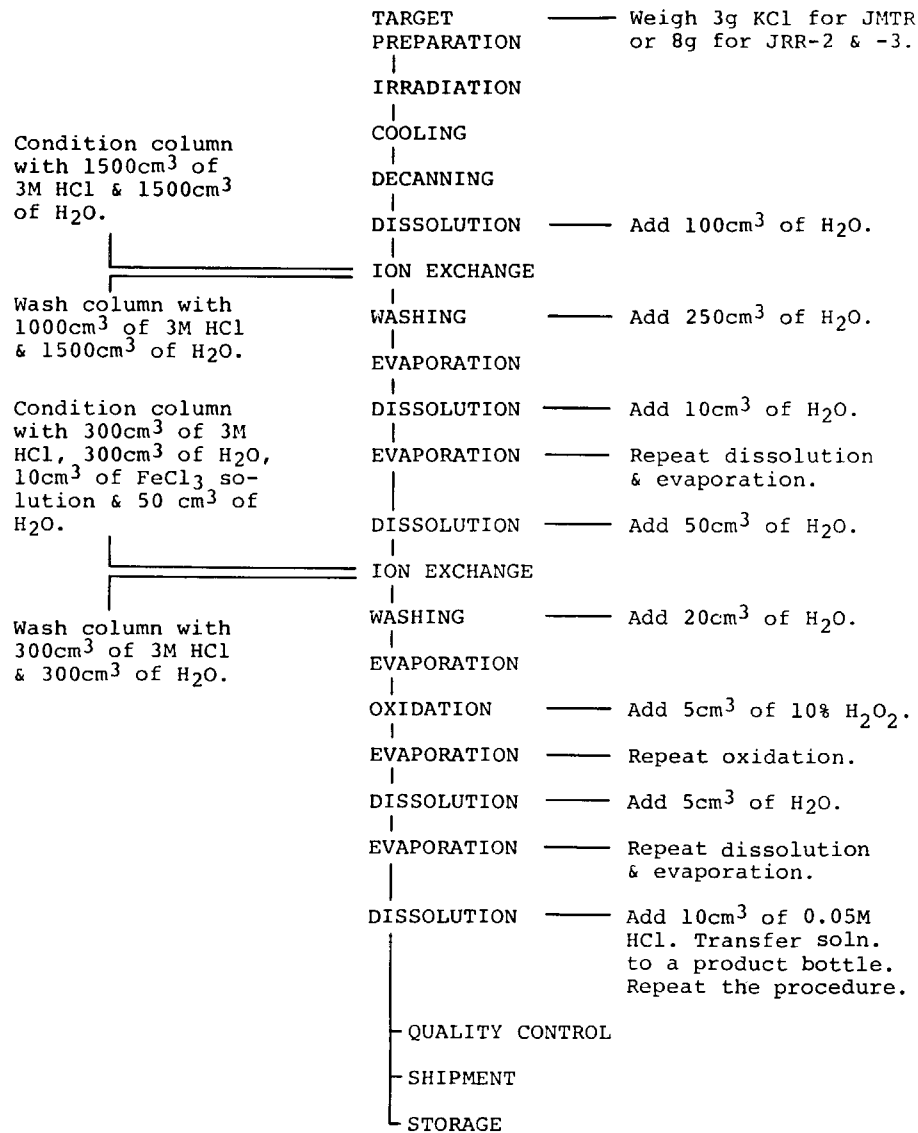


Fig. 16 The flow-sheet for the routine production of <sup>35</sup>S in Curie level.

Table 10 The typical conditions of irradiation for the routine production of <sup>35</sup>S.

Two research reactors JRR-2 and -3 and a material testing reactor JMTR are used. Since JMTR furnishes both thermal and fission neutrons in an order of  $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  in their flux densities, the elimination of <sup>32</sup>P is indispensable.

Reactor	Conditions of irradiation					Amount of radioactivity				
	KCl (g)	Hole	Time (day)	Neutron flux $\phi_{th}$ $\phi_f$ ( $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 10^{11}$ )		End of irradiation <sup>35</sup> S (Ci)	<sup>32</sup> P (Ci)	Cooling (day)	Processing <sup>35</sup> S (Ci)	<sup>32</sup> P (Ci)
JRR-2	8	VT-8	32*	300	1.5	2.0	$1.1 \times 10^{-4}$	30	1.5	$2.5 \times 10^{-5}$
JRR-3	8	VR-3	32*	250	6.0	1.5	$4.5 \times 10^{-4}$	30	1.2	$1.1 \times 10^{-4}$
JMTR	3	I-11	25	4500	1500	9.1	$2.5 \times 10^1$	150	2.8	$1.7 \times 10^{-4}$

\* Intermittent irradiation over 3 operation cycles of 8 weeks

塩素の核分裂中性子による核反応  $^{35}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$  が副成する。一方  $^{35}\text{S}$  は熱中性子により生成する。したがって、製造工程には  $^{32}\text{P}$  除去工程が組込まれているが、製品の純度をできるだけ高く保つためには  $^{32}\text{P}$  の生成を低く抑えること、すなわち核分裂中性子成分の少ない位置における照射が望ましい。しかし JMTR でこのような照射位置を見出すことは困難で、Table 10 の例では核分裂中性子束密度と熱中性子束密度がともに  $10^{14}$  台の位置で照射している。この結果  $^{35}\text{S}$  9.1 Ci に対し  $^{32}\text{P}$  0.25 Ci が生成する。照射後 150 日冷却すると  $^{35}\text{S}$  は約 1/3 に減衰するが、 $^{32}\text{P}$  は 1/1000 以下となり、 $^{35}\text{S}/^{32}\text{P}$  の割合は 10000 以上になる。JRR-2 および 3 の場合には 30 日冷却する。化学分離工程の収率を 85 ないし 90 % と仮定し、最終的に 1 ないし 2 Ci  $^{35}\text{S}$  の製品が得られるように照射条件を設定した。実際には需要量と在庫量を調整しながら製造するので、冷却期間は多少変動する。

#### 4.2.4 化学処理

- 1) グローブボックスの排気量、給排気フィルターの差圧、およびグローブボックスと開封ボックスの負圧が規定値であることを確認する<sup>注1)</sup>。
- 2) カリウム除去用陽イオン交換樹脂カラム⑨または⑩ (Fig. 14 参照、以下同様)<sup>注2)</sup> に 3 M 塩酸 1500  $\text{cm}^3$  と水 1500  $\text{cm}^3$  を流す<sup>注3)</sup>。
- 3) リン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) 除去用陽イオン交換樹脂カラム⑭に 3 M 塩酸 300  $\text{cm}^3$  と水 300  $\text{cm}^3$  を流す<sup>注3)</sup>。
- 4) 照射済みカプセルを開封ボックス⑤に入れ、カプセル開封器①でアウターカプセルを切断する。
- 5) インナーカプセルを取出し、アルミニウム箔を取除き、塩化カリウム粉末を溶解槽③に移す。
- 6) 試薬供給口 I から水 100  $\text{cm}^3$  を加え、マグネチックスターラー②で塩化カリウムを溶解する。
- 7) 溶液を試薬供給槽⑦に移し、ここからカリウム除去用陽イオン交換樹脂カラム⑨または⑩に流す。
- 8) 水 250  $\text{cm}^3$  を溶解槽③に加えてマグネチックスターラーでかきまぜたのち、操作 7) と同様にカラムに流す。
- 9) 操作 7) で流出液が第一濃縮槽⑪にたまり始めたら石英ヒーター⑭により加熱濃縮を開始する。流出液を全量蒸発乾固したら加熱を止める。
- 10) 加熱終了後 10 分間濃縮槽を放冷する。
- 11) 試薬供給口 III より水 10  $\text{cm}^3$  を第一濃縮槽に加える。
- 12) 操作 9) に準じて溶液を蒸発乾固する。
- 13) 操作 10) から 12) を繰返す<sup>注4)</sup>。
- 14) 操作 10) と 11) を繰返す。ただし加える水は 50  $\text{cm}^3$  とする。
- 15) リン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) 除去用陽イオン交換樹脂カラム⑭に試薬供給口 V より塩化鉄(III)溶液 10  $\text{cm}^3$  と水 50  $\text{cm}^3$  を流す<sup>注5)</sup>。流出液は廃棄する。
- 16) 第一濃縮槽⑪の溶液を試薬供給槽⑧に移し、カラ

- ム⑭に流す。流出液は第二濃縮槽⑫に受ける。
- 17) 試薬供給口 III より水 20  $\text{cm}^3$  を第一濃縮槽⑪に加える。
  - 18) 操作 16) を繰返す。
  - 19) 操作 16) で第二濃縮槽⑫に流出液がたまり始めたら、石英ヒーター⑮により加熱濃縮を開始する。流出液を全量蒸発乾固したら加熱を止める。
  - 20) 加熱終了後 15 分間濃縮槽を放冷する。
  - 21) 試薬供給口 V より過酸化水素水 5  $\text{cm}^3$  を第二濃縮槽⑫に加える。
  - 22) 操作 19) に準じて加熱濃縮する。
  - 23) 操作 21), 22) を繰返す<sup>注6)</sup>。
  - 24) 15 分間冷却したのち試薬供給口 V より水 5  $\text{cm}^3$  を第二濃縮槽⑫に加える。
  - 25) 操作 19) に準じて加熱濃縮する。
  - 26) 操作 24), 25) を繰返す。
  - 27) 試薬供給口 V から 0.05 M 塩酸 10  $\text{cm}^3$  を第二濃縮槽⑫に加える。
  - 28) 石英ヒーター⑮で第二濃縮槽⑫の塩酸を沸騰させる。沸騰が始まったら加熱を止める<sup>注7)</sup>。
  - 29) 15 分放冷したのち、製品びんを製品取出アダプタ⑯に取付け、注射器⑲の操作で第二濃縮槽⑫の溶液を製品びんに取る。
  - 30) 操作 27) を繰返す。
  - 31) 注射器⑲に空気を吸入し、これを第二濃縮槽⑫に吸込んで液をかきまぜる。
  - 32) 操作 29) により製品を取出す。
  - 33) 製品びんに栓をして、グローブボックスの配分側に移す。

注 1) グローブボックスの排気量  $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、給排気フィルター差圧 50 mm 水柱以下、グローブボックス負圧 -10 mm 水柱以下、開封ボックス負圧 -15 mm 水柱以下、これらの値は毎月 1 回定期的に点検し、規定値から外れる場合には換気系の調整あるいはフィルターの交換などの措置を行なう。

注 2) JMTR 照射ターゲット (3 g) の処理ではカラム⑩を、JRR-2、-3 照射ターゲット (8 g) の処理ではカラム⑨を使用する。

注 3) 樹脂をコンディショニングした状態で長時間放置するとスルホン酸基を含む樹脂成分が溶出し、 $^{35}\text{S}$  製品の比放射能を低下させる。したがってこれを防ぐために、製造作業直前にカラムを洗浄する。

注 4)  $\text{Fe}^{3+}$ -形樹脂によるリン酸 ( $^{32}\text{P}$ ) の除去のために、塩酸を十分に除いておく。

注 5) この操作は工程の進捗を見ながら、操作 9) と並行して進める。

注 6) 過酸化水素処理後残さが褐色を呈する場合には、樹脂成分の分解が不充分なので、さらに処理を繰返す。

注 7) 長く沸騰させると塩酸の濃度に変化し、製品の酸性度が仕様と合わなくなる。

## 5. 製品の検査

### 5.1 検査項目

$^{35}\text{S}$  製品は、無担体硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] の塩酸溶液でソルトフリー (salt-free) という高品質の放射性同位体製品である。製造技術の開発と並行して、この品質に相応しい製品検査技術の検討を進めた。

検討の項目には次のものがある。

- (1) 外観性状
- (2) 放射能濃度
- (3) 比放射能
- (4) 液性
- (5) 放射性核種純度
- (6) 放射化学純度
- (7) 化学純度 (重金属不純物, 全固形分, 不揮発性成分等)

これらの項目は他の溶液状の放射性同位体製品にも共通の手法で検査するものもあるが、 $^{35}\text{S}$  の製造工程由来する独特の問題もある。たとえば上記各項目の(5)では  $^{32}\text{P}$  の存在、(6)では硫酸  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  以外の  $^{35}\text{S}$  化学種の存在、(7)では過酸化素およびイオン交換樹脂成分の存在が問題である。特に  $^{35}\text{S}$  製品の放射能の測定では、自己吸収のような軟  $\beta$  線の測定に固有の困難が付随する。

$^{35}\text{S}$  製品の検査にはこのような独特の問題への対処を主体に検査技術を開発確立した。 $^{35}\text{S}$  の試験製造の段階で検査法自体の実用性も十分に吟味するとともに、検査結果を反映させて製造工程の改善を計った。このようにして、定常製造では品質が安定した製品を得るに至った。そのため現在の定常製造では最低限必要な項目、即ち(1)、(2)、(4)および(7)についてのみ検査を行っている。

$^{35}\text{S}$  製品の各検査項目に対する合格基準は次のとおりである。

- (1) 外観性状 : 無色透明で浮遊物がないこと
  - (2) 放射能濃度 :  $10 \text{ mCi cm}^{-3}$  以上
  - (3) 比放射能 : 無担体 (実用上十分に高いので、特に基準は設けていない。表現もこのようにしている。)
  - (4) 液性 : 塩酸,  $0.5 \pm 0.25 \text{ M}$
  - (5) 放射性核種純度 : 99.9% 以上 (製品仕様は99% 以上としている。)
  - (6) 放射化学純度 : 99.9% 以上 (上に同じ。)
  - (7) 化学純度 : 99.9% 以上 (上に同じ。)
- 重金属元素 : 10 ppm 以下  
全固形分 :  $1 \text{ mg cm}^{-3}$  以下  
不揮発性成分 :  $1 \text{ mg cm}^{-3}$  以下  
過酸化水素 : 10 ppm 以下

次ぎに放射能測定技術の開発も含めて、各項目の検査方法の概要を述べる。

## 5.2 検査法

### 5.2.1 外観性状

本来無色透明の溶液であり、したがって着色、懸濁および浮遊物の有無を検査する。原則として、新たに製造した製品では製造の都度全製品について、また在庫製品から出荷する場合には配分した分について検査する。黄色ないし褐色を呈するときは、鉄あるいは樹脂成分が存在する恐れがある。成分の確認が必要である。

### 5.2.2 放射能濃度

品質管理で最も主要な項目の一つである。正確な測定は絶対測定によらねばならないが、定常的な検査には簡便な相対測定を実施する。製品の値づけは常に一定の精度で行う必要がある。このために測定機器は絶対測定法により得た標準試料を用いて定期的に校正する。

#### (1) 絶対測定法

$^{35}\text{S}$  は単純な  $\beta$  崩壊核種であり、崩壊形式からはとくに問題のある核種ではない。しかし  $\beta$  線の最大エネルギーが 167 keV と低いと、試料の自己吸収の補正が問題となる。直接同時計数法を適用することもできない。ここでは次の2方法を検討した。

#### i) $4\pi\beta$ 計数法<sup>52)</sup>

この方法の最大の誤差要因は試料による  $\beta$  線の吸収であり、自己吸収の少ない試料の調製と、自己吸収に対する正確な補正が必要である。これらの操作は次のように行った。

$^{35}\text{S}$  製品を薄い塩酸で十萬倍程度に薄めたのち、 $4\pi\beta$  計数用の薄いビニール膜上に少量をとる。一旦デシケーター中で乾燥したのち、少量の蒸留水を滴下する。これをアンモニア雰囲気中のデシケーター中で乾燥すれば、微細な結晶が均一に分布する測定試料が得られる。

自己吸収の補正は次のようにした。 $^{35}\text{S}$  と同程度のエネルギーの  $\beta$  線を放射する  $^{95}\text{Nb}$  ( $E_{\beta \text{ max}}: 158 \text{ keV}$ ) を  $4\pi\beta - \gamma$  同時計数法で絶対測定する。その同じ試料の  $4\pi\beta$  計数値から自己吸収率を求める。この値を用いて、 $^{35}\text{S}$  試料の  $4\pi\beta$  計数値を自己吸収に対して補正する。上に述べた方法で調製した試料の自己吸収率は5% であり、Merritt らの実験<sup>53) 54)</sup> における20% および8% に比較して良い値が得られた。

#### ii) 効率トレーサー法<sup>55)</sup>

$\beta$  崩壊に引続き  $\gamma$  線を放出する核種をトレーサーとして利用することにより、測定試料の  $\beta$  線の自己吸収の悪影響を消去して測定できる効率トレーサー法は、低エネルギー  $\beta$  線のみを放出する放射性同位体の絶対測定に有用である。ここでは  $^{60}\text{Co}$  をトレーサーとする効率トレーサー法を検討した。

$^{60}\text{Co}$  は  $^{60}\text{Ni}$  の基底レベルへ直接落ちる分岐がないこと、半減期が長いこと、 $\beta$  線のエネルギーが適当に低いこと、 $\gamma$  線がカスケードに放射されるためにその計数効

率が高いなど、トレーサーとして優れている。また硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕根との結合の面でも問題がない。

測定試料は次のようにして調製した。 $^{35}\text{S}$  製品の薄い溶液 ( $5 \mu\text{Ci cm}^{-3}$  程度) と塩化コバルト〔 $^{60}\text{Co}$ 〕溶液とを正確に計りとり混合する。混合溶液中の  $^{35}\text{S}$  と  $^{60}\text{Co}$  の放射能濃度がほぼ等しいようにする。また塩化コバルト〔 $^{60}\text{Co}$ 〕溶液中の  $^{60}\text{Co}$  濃度はあらかじめ  $4\pi\beta\text{-}\gamma$  同時計数法等により正確に求めておく。 $^{35}\text{S}$  と  $^{60}\text{Co}$  の混合溶液を  $4\pi\beta$  計数用のビニール薄膜上に  $10 \mu\text{g}$  程度正確に計りとる。さらに塩化コバルト溶液 ( $0\text{--}20 \text{mg cm}^{-3}$ ) を 1 滴加えたのち、デシケーター中で乾燥する。この試料に蒸留水を 1 滴加えて、アンモニア雰囲気でのデシケーター中で乾燥する。このような試料を、種々の濃度の塩化コバルト溶液を用いて数個作製する。この試料について、 $4\pi\beta\text{-}\gamma$  同時計数器により  $\beta$ -線計数  $N_\beta$ 、 $\gamma$ -線計数  $N_\gamma$ 、 $\beta\text{-}\gamma$  同時計数  $N_c$  を求める (いずれも自然計数を差引いた値とする)。それぞれの試料における  $^{60}\text{Co}$  の  $\beta$ -線計数効率  $\epsilon_{\beta c}$  を、

$$\epsilon_{\beta c} = N_c / N_\gamma$$

により求める。この値を  $N_\beta$  に対してプロットする。得られた曲線を  $\epsilon_{\beta c} = 1$ 、すなわち自己吸収 0 の状態に外挿する。このときの  $N_\beta$  は  $^{35}\text{S}$  および  $^{60}\text{Co}$  の  $\beta$ -線計数の和であり、この値から既知の  $^{60}\text{Co}$  の  $\beta$ -線計数値を差引くことにより、 $^{35}\text{S}$  の正確な  $\beta$ -線計数値が得られる。この方法の系統誤差は  $\pm 1.0\%$  ( $\pm 2\sigma$  相当) である。

## (2) 相対測定法

放射能濃度の定常検査では  $2\pi$  ガスフロー計数器を使用する。この計数器は、あらかじめ絶対測定により作製した標準線源を用いて校正しておく。

製品溶液を 10 万倍程度に薄めたのち、その一定量をステンレス鋼製試料皿にとり、乾燥して計数する。計数効率から単位体積あたりの放射能濃度  $\text{mCi cm}^{-3}$  を求める。

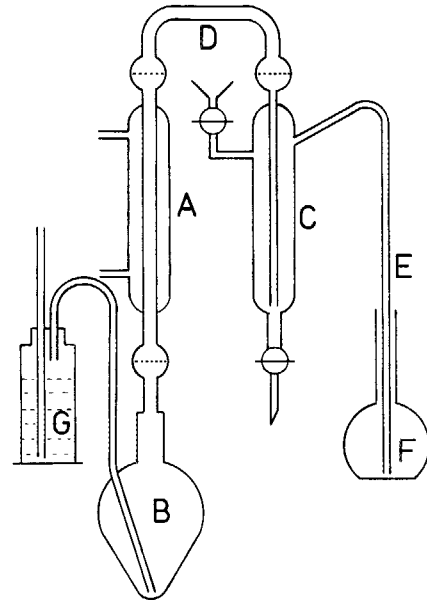
### 5.2.3 比放射能

製品  $1 \text{cm}^3$  あたりの硫黄濃度を求め、この値と上に述べた放射能濃度とから比放射能 ( $\text{Ci g}^{-1}$ ) を計算する。

$^{35}\text{S}$  は本来核反応により無担体で生成する。無担体  $^{35}\text{S}$  の比放射能は理論的には  $4.28 \times 10^4 \text{Ci g}^{-1}$  である。実際にはターゲット物質、あるいは照射後処理工程で使用する陽イオン交換樹脂から混入する硫黄のために、比放射能は低下する。したがって、製品の比放射能を確認しておく必要がある。

製品溶液中の硫黄濃度は、硫酸根を還元して発生させた硫化物と、パラアミノジメチルアニリンとの反応により生成するメチレンブルーの発色を利用して、吸光光度法<sup>(23)</sup> で求めた。より簡単な測定法として硫酸バリウムの比濁法がある。この方法は初期の試験製品の検査に利用した。反応条件を一定に保てばよい再現性が得られるが、定量下限は  $10 \mu\text{g cm}^{-3}$  程度である。

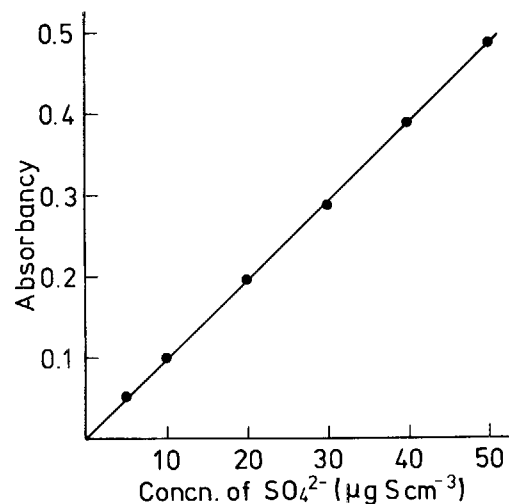
ここではメチレンブルーの吸光法について述べる。還



**Fig. 17** An apparatus for the distillation of sulfur for the determination of the specific activity of the  $^{35}\text{S}$  product.

A sample solution is refluxed in flask B with a mixture of  $\text{HCOOH}$ , red P and HI under  $\text{N}_2$  stream washed with a  $\text{KMnO}_4\text{-HgCl}_2$  solution in gas washing bottle G.  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  evolved is conducted via a scrubber C containing a pyrogallol- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution into a  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  solution in a flask F.

元装置を Fig. 17 に示す。還元フラスコ B で試料溶液と、還元剤のギ酸、赤リンおよびヨウ化水素酸の混合物とを加熱して、硫酸根を硫化水素に還元する。これをスクラバー C のピロガロールとリン酸二水素ナトリウム



**Fig. 18** A typical calibration curve for spectrophotometric determination of sulfur.

A series of  $\text{SO}_4^{2-}$  solutions is treated as described in Fig. 17. p-aminodimethylaniline and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  are added into flask F, and absorbance is measured at 670 nm. S as little as  $3 \mu\text{g cm}^{-3}$  can be determined with a standard error of 3%.

の水溶液を通して洗浄したのち、吸収フラスコ F の酢酸鉛水溶液に補集する。パラアミノジメチルアニリンと硫酸鉄(Ⅲ)水溶液を加えて発色させる。670 nm で吸光度を測定する。硝酸塩、フッ化物、銅などはこの定量を妨害するが、これらは  $^{35}\text{S}$  製品中には存在しない。Fig. 18 に検量線の例を示す。硫黄濃度  $10 \mu\text{g cm}^{-3}$  以下でもよい直線性を示し、 $3 \mu\text{g cm}^{-3}$  まで  $\pm 3\%$  の精度で定量できる。

$^{35}\text{S}$  製品の比放射能は試験製品でも  $7 \times 10^3 \text{ Ci g}^{-1}$  程度にまで達し、実用的には無担体と見なし得る。試験製造の段階から定常製造初期の段階にかけて製品の比放射能を十分に吟味し、常に  $1 \times 10^4 \text{ Ci g}^{-1}$  近い値が得られることを確認したので、この項目は定常的には実施していない。

#### 5.2.4 液性

0.001 M 水酸化ナトリウム標準溶液を用い、電位滴定により酸濃度を求める。

#### 5.2.5 放射性核種純度

$^{35}\text{S}$  以外の放射性核種の存在を検査する。予想される核種としては、副反応で生成する  $^{32}\text{P}$  が主なものである。5.2.2 で作製した放射能濃度測定用試料に  $22 \text{ mg cm}^{-2}$  程度のアルミニウム吸収板をかぶせて、GM 計数器で計数する。 $^{35}\text{S}$  の  $\beta$ -線は完全に吸収されるので、なお残る放射能があれば  $^{32}\text{P}$  が存在する恐れがある。この場合には、次項に述べるペーパークロマトグラフィにより確認する。

#### 5.2.6 放射化学純度

硫酸塩以外の  $^{35}\text{S}$  化学種の存在を検査する。 $^{35}\text{S}$  は先に述べたとおり、化学処理の最初の段階で硫酸塩になっていることが確認されており、またその後の工程で繰返し過酸化水素の処理を受けるので、硫化物、亜硫酸塩など低原子価の硫黄化合物が存在する可能性は無い。したがってこの検査も定常的には実施しない。

放射化学純度の検査、換言すれば放射化学不純物の検出あるいは同定には、ペーパークロマトグラフィや薄層クロマトグラフィを利用する。これらの方法では、 $^{35}\text{S}$  化学種の同定とともに共存する  $^{32}\text{P}$  ( $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ ) を検出することもできるので、 $^{32}\text{P}$  に対する放射性核種純度の検査に利用できる。薄層クロマトグラフィは、分解能および操作の簡易性・迅速性に優れた有用な方法である。この方法を用いた各種の硫黄化合物の同定は第7章に述べ、ここでは  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  と  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  を対象としたペーパークロマトグラフィについて述べる。

$^{35}\text{S}$  製品試料にリン酸二ナトリウムおよび硫酸水素ナトリウム各 0.1 % 水溶液を加えて混合したのち、その  $5 \text{ mm}^3$  程度を東洋汙紙 No. 51 A ( $2 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ ) にスポットする。2 M 硝酸を飽和した n-ブタノールを溶媒として上昇法

により 18 時間展開する。汙紙上の放射能分布を GM 計数器で測定する。硫酸イオンとリン酸イオンの  $R_f$  値はそれぞれ 0.46 と 0.67 である。リン酸の重合体が存在すると、 $R_f$  0.15 のピークが現れる。汙紙上の  $^{35}\text{S}$  と  $^{32}\text{P}$  の放射能は、 $22 \text{ mg cm}^{-2}$  程度の厚さのアルミニウム吸収板によって識別することもできる。

#### 5.2.7 化学純度

非放射性物質の存在を検査する。 $^{35}\text{S}$  製品については次の 4 項目の検査を行う。最初の 3 項目は溶液形製品一般に実施している。

$^{35}\text{S}$  製品中に、その製造過程から存在が予想される化学不純物は、陽イオン交換樹脂の分解生成物、鉄および過酸化水素である。これらのうち過酸化水素については特別な検査を実施している。

##### (1) 重金属不純物

鉄、銅、銀、水銀、鉛などの検査で、JIS 試薬試験法や薬局方一般試験法などに採用されている。硫化物の呈色による点滴分析を利用する。この方法では対照に鉛の標準溶液を用いるので、硫化物の沈澱を生成する元素を同時に鉛相当濃度 (ppm) として求めることになる。

点滴板に試料溶液  $0.2 \text{ cm}^3$  をとり、1.3 M 酢酸アンモニウムおよび 0.2 M 水酸化ナトリウムを 3・4 滴加えて 1 分間ふりまぜる。ついで飽和硫化水素水 3 滴を加えて 2 分間ふりまぜる。呈色の強さを対照の鉛溶液のそれと比較する。上記各金属がそれぞれ  $2 \mu\text{g}$  ( $10 \text{ ppm}$ ) まで検出できる。

##### (2) 全固形分

磁製るつばに  $0.5$  ないし  $1 \text{ cm}^3$  の試料溶液をとり、電気炉で  $110^\circ\text{C}$  で乾燥したのち、残さの重量を求める。 $^{35}\text{S}$  製品はソルトフリーなので、普通は残さを残さないが、イオン交換樹脂の分解生成物が残ることがある。

##### (3) 不揮発性成分

前項の試験後、るつばを電気炉で  $600^\circ\text{C}$  に加熱して残さの重量を求める。無機物が求められる。

##### (4) 過酸化水素

過酸化水素の存在は、重金属不純物に対する硫化水素試験の際に、黄色の硫黄を遊離することにより知ることができる。正確に求めるにはつぎの点滴分析を行う。

試料  $0.1 \text{ cm}^3$  を点滴板にとり、15 % 四塩化チタン—2 M 硫酸溶液 2 滴を加えてふりまぜる。5 分後に呈色 (橙色) の強さを標準と比較して濃度を求める。検出限界は  $10 \text{ ppm}$  である。

## 6. 結果とまとめ

ここに述べた施設、装置および工程により、JRR-2、-3 および JMTR の各原子炉で照射した塩化カリウム

**Table 11** Some results of the routine production of  $^{35}\text{S}$  by the cation exchange process (Figs. 10 and 11).

With simple procedures the cation exchange process has produced  $^{35}\text{S}$  of good quality (specific activity higher than  $7 \times 10^3 \text{ Ci g}^{-1}$ ) with high yield of 90-95% (not shown).

Reactor	Weight of KCl (g)	Irradn. time (hr)	Concn. of HCl (M)	Concn. of $^{35}\text{S}$ ( $\text{mCi cm}^{-3}$ )	$^{35}\text{S}$ produced (mCi)
JRR-2	8.37	25	0.06	130	1183
	8.37	25	0.06	92	1058
	8.43	60	0.06	190	1748
	8.36	60	0.06	91	991
	8.13	47	0.06	100	1000
	8.41	48	0.06	150	1485
JRR-3	8.10	60	0.07	85	901
	16.19	48	0.06	110	1181
	17.14	72	0.08	180	1890
	16.73	72	0.08	210	2814
JMTR	3.08	16 (day)	0.05	97	1882
	3.12	12	0.06	91	1474
	3.07	21	0.06	260	3640
	3.06	21	0.07	110	1650
	3.00	20	0.08	82	1189
	4.15	24	0.06	220	2200
	4.08	21	0.11	120	2052
	4.02	20	0.08	230	4692
	4.00	21	0.07	200	3600
	4.01	8	0.09	72	928

を処理してキュリー量の $^{35}\text{S}$ の定常製造を繰返してきた。このうちの代表的な例をまとめて **Table 11** に示す。

ターゲットの塩化カリウムが原子炉照射に安定な化合物であるため、JMTR のような材料試験炉でも照射上何等问题なく、 $^{35}\text{S}$  の生成量を容易にキュリーレベルに高めることができた。照射後処理法として採用した陽イオン交換樹脂分離法は、大量の放射性同位体の化学分離法として操作の簡易性、製品品質の良さなどの点から実用的であることを確認した。製品は検査の基準を十分に満すものであった。

$^{35}\text{S}$  のようないわゆる大需要放射性同位体の製造では収率が高いことも一つの重要な要件であるが、これも特殊な構造の濃縮槽の開発など工程に適した装置の設計により常に 90 ないし 95 % の収率を維持することができた。

陽イオン交換樹脂分離法の問題点の一つである樹脂の溶出による $^{35}\text{S}$  製品の比放射能の低下も、陽イオン交換樹脂カラムの適切な取扱いにより硫酸イオンの溶出量を樹脂  $1 \text{ cm}^3$  あたり  $3 \mu\text{g}$  まで低減できるので、実用上まったく支障がない。JRR-2 や JRR-3 の照射でも比放射能は  $7 \times 10^3 \text{ Ci g}^{-1}$  程度に達した。

$^{35}\text{S}$  の定常製造は 1965 年 8 月に JRR-2 により開始されて以来毎年数キュリー製造して、国内の需要を賅ってきた。この間製造装置およびマニュアルの細部については幾つか改善してきたが、問題になるような放射線性あるいは非放射線性の事故もなく、安定した製造を続けることができた。

(小野間克行, 鈴木恭平)





り取る。このプレートを電気乾燥器で1.5時間100°Cに保って再活性化する。

TLCでは対象物質の種類によりさまざまな溶媒が使い分けられる。この研究では硫酸とその他二三の硫黄の化学種を対象として、簡単にTLCを実施するために種々の割合のアセトンと水の混合物を使用した。

アセトン濃度と溶媒の上昇距離の関係をFig. 20に示す。ある一定の展開距離を与える時間はアセトン濃度が高いほど短縮される。またどの展開液でも展開距離は時間の平方根にほぼ比例した。迅速分離を必要とする場合は、分解能が犠牲にならない程度に展開距離を小さくし、一方アセトン濃度を高くとることが望ましい。

## 2.2 溶媒組成と $R_f$

無担体硫酸( $^{35}\text{S}$ )、0.6 M 硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウム、0.5 M 亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウム、および0.5 M チオ硫酸( $^{35}\text{S}_2\text{O}_3$ )ナトリウム水溶液0.8 mm<sup>3</sup>を2.1に述べた方法により種々の濃度のアセトンで展開して、それぞれの $^{35}\text{S}$ 化学種の $R_f$ を求めた。Fig. 21に示したように、 $R_f$ はアセトン濃度の増加とともにZ型に変化した。特に硫酸イオンの場合は担体の影響が顕著に現われた。

## 2.3 担体濃度と $R_f$

種々の濃度の硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウム水溶液を67%アセトンで展開して $R_f$ を求めた。この結果をFig. 22に示した。無担体から0.1 Mまでは $R_f$ は緩やかに直線的に減少していくが、0.1 Mから0.25 Mの間ではクロマトグラムに多数のピークが現れ、 $R_f$ を明確に定めることができなかった。0.25 M以上では $R_f$ は0であった。

展開液組成や展開物質の濃度が $R_f$ に及ぼす影響の原因は明らかでないが、シリカゲル薄層中の不純物との難溶性塩の生成や、展開液に対する溶解度などが考えられる。硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムの濃度0.1 Mから0.25 Mの間で見られる特異な現象は、このような原因のクリティカルポイントと考えられる。

$R_f$ が担体濃度とともに変化することは無担体の $^{35}\text{S}$ を対象とするときは支障ないが、標識化合物の製造のように担体量が変化する場合には留意しなければならない。

## 2.4 亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩試料の変質

亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムの10 mM水溶液1.6 mm<sup>3</sup>を薄層プレートにスポットし、最大60分まで種々の時間空气中に放置して乾燥したのち83.4%アセトンで展開した。Fig. 23に示したように、最初の10分間に約70%の亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩が硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩に酸化された。その後は酸化の速度は小さくなり、60分後の硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩は約80%であった。最初の10分間は亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩は湿った状

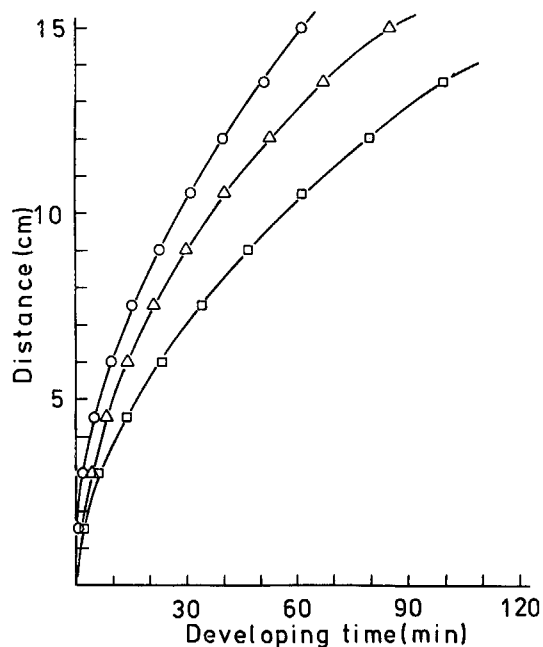


Fig. 20 The ascending rate of the acetone-H<sub>2</sub>O solvent in TLC increased with the acetone concentration, thus shortening the time of development. Plate: Eastman No. 6061, Solvent: 77.0% (squares), 87.0% (triangles), and 95.2% (circles).

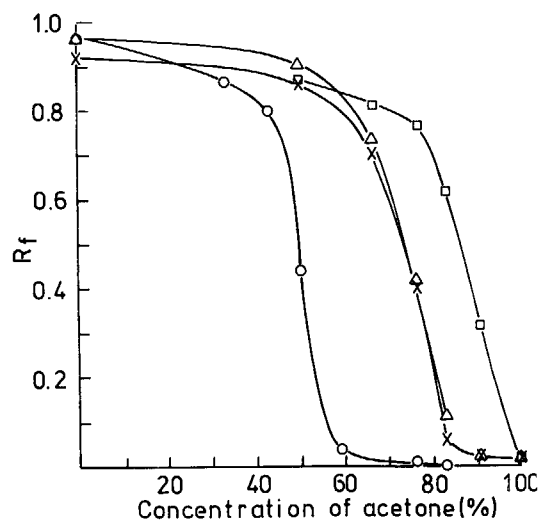


Fig. 21 The  $R_f$  of several  $^{35}\text{S}$ -species in TLC as a function of the concentration of acetone. Acetone of 70–80% could separate  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  (0.6 M, circles),  $^{35}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (0.5 M, triangles) +  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  (carrier-free, x), and  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  (0.5 M, squares). The effect of carrier on the  $R_f$  of  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  was marked.

態にあったため酸化が促進されると考えられる。この実験結果は、亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩のような空気中で不安定な物質のクロマトグラフィーは不活性雰囲気中で行わなければならないことを示している。

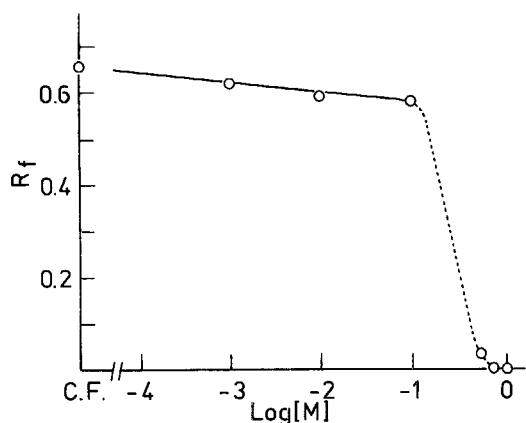


Fig. 22 The  $R_f$  of  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  developed with 67% acetone decreased slowly with the increase of the concentration of carrier up to 0.1 M, above which multiple peaks appeared interfering the determination of the definite  $R_f$  to 0.25 M. Above 0.25 M  $R_f$  was 0.

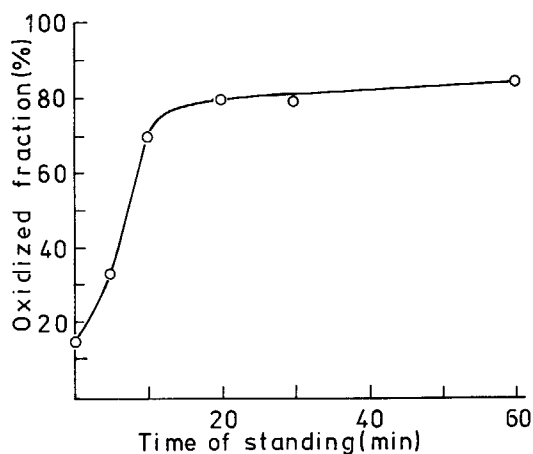


Fig. 23 When  $1.6 \text{ mm}^3$  of  $10 \text{ mM Na}_2^{35}\text{SO}_3$  was left standing on a TLC plate for various time intervals before development (with 83.4% acetone),  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  was oxidized rapidly during the 1st 10 minutes (approximately 70% of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$ ), probably by the presence of moisture.

## 2.5 薄層クロマトグラフィーによる硫黄- $^{35}\text{S}$ 化学種の同定 — まとめ

水とアセトン混合物を溶媒とする TLC はここで取上げた二三の硫黄化合物について、溶媒の組成を変えるこ

とにより分離度を自由に選べる利点がある。たとえば $^{35}\text{S}$ 製品の放射性核種純度の検査では、50%アセトンを使用して硫酸( $^{35}\text{S}$ )とリン酸( $^{32}\text{P}$ ) (いずれも無担体)をそれぞれ  $R_f$  0.75 および 0 で分離識別することができる<sup>28)</sup>。またあとに述べる亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩の製造では亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )中の硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩の存在が問題となるが、これらは83%アセトンにより、それぞれ  $R_f$  0.61 および 0.00 で分離できる。チオ硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩の製造では77%のアセトンを使用し、 $R_f$  0.96 と 0.66 で亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩とチオ硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩を識別している。

これらの例のように成分の単純な系に対しては水-アセトン溶媒は効果的である。硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩の還元による元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )の製造や特別に前処理した塩化カリウムから硫酸形以外の $^{35}\text{S}$ 化学種を製造する実験では、亜硫酸塩、硫酸塩、チオ硫酸塩、硫化物、元素状硫黄などを含む複雑な系を取扱うので、1種類の溶媒でこれらの化学種の一斉分析はできない。他に適当な溶媒も報告されていないので、ここでは幾つかの溶媒を併用することにした。その詳細はそれぞれの項に述べる。

TLC は被展開物質の濃度 (これは比放射能に関係する) に影響される。被展開物質の濃度すなわち比放射能が変化するときには、あらかじめその影響を十分に検討しておく必要がある。また当然予想されることではあるが、亜硫酸塩のように不安定な物質の TLC では、その操作中の変質を防ぐ注意が必要となる。

## 3. 原子炉照射した塩化カリウムからの標識硫酸塩の直接製造

### 3.1 硫酸塩の標識法

$^{35}\text{S}$  で標識した硫酸塩には硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウム  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$  がよく利用される。標識硫酸塩は、原理的には標識しようとする硫酸塩に無担体硫酸  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  を加えて得られる。Kucharski<sup>25)</sup>らは無担体硫酸で標識した硫酸を  $\text{Na}^+$ -あるいは  $\text{K}^+$ -形陽イオン交換樹脂カラムに流し、それぞれナトリウムあるいはカリウムの標識硫酸塩に変換する方法を報告している。

この研究では、原子炉照射により塩化物中に無担体硫酸の形で生成する $^{35}\text{S}$ の水溶液に硫酸塩担体を加え、さらにエタノールを添加して溶解度の差から標識硫酸塩を析出させ、これを回収する方法を開発した<sup>26) 27)</sup>。この方法は従来法に比較して次のような長所がある。照射した塩化物から無担体の硫酸を分離する手間が省ける。従来法における放射性溶液の蒸発乾固といった時間のかかり、かつ放射性汚染を起しやすい操作なしに標識硫酸塩の結晶が容易に得られる。

研究の対象には硫酸ナトリウムと硫酸銅を選んだ。硫

酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)  $\text{Cu}^{35}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  はあとで述べる標識亜硫酸塩の製造の出発物質として必要なものである。これら2種の塩について、市販品に相当する20ないし50  $\text{mCi mmol}^{-1}$  あるいはそれ以上の比放射能を持つ標識化合物の製造を目標にした。このためには、たとえば1gの塩化カリウムを  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の熱中性子束密度で11日間照射すると65  $\text{mCi}$  の $^{35}\text{S}$  が生成するので、これに71 mg (0.5 mmol) の硫酸ナトリウム担体を用いて130  $\text{mCi mmol}^{-1}$  の比放射能の標識硫酸塩が得られる。

水-エタノール系における硫酸塩の沈殿は、硫酸塩の初期濃度やエタノール濃度、温度、沈殿の熟成時間など溶解度に関係する要因に影響される。また得られる標識硫酸塩には、塩化物や $^{35}\text{S}$  に副成する $^{32}\text{P}$  (リン酸塩) が共沈している可能性もある。この研究ではこれらの諸点について実験を行い、標識硫酸塩の実用的な製造技術の確立を計った。

### 3.2 水-エタノール系における塩化物および硫酸塩の溶解度

Fig. 24 に水-エタノール系におけるエタノール濃度と塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) の溶解度の関係<sup>29)</sup>を示す。エタノール濃度の増加とともに硫酸塩の溶解度は急速に低下し、60%で実質的に0になる。

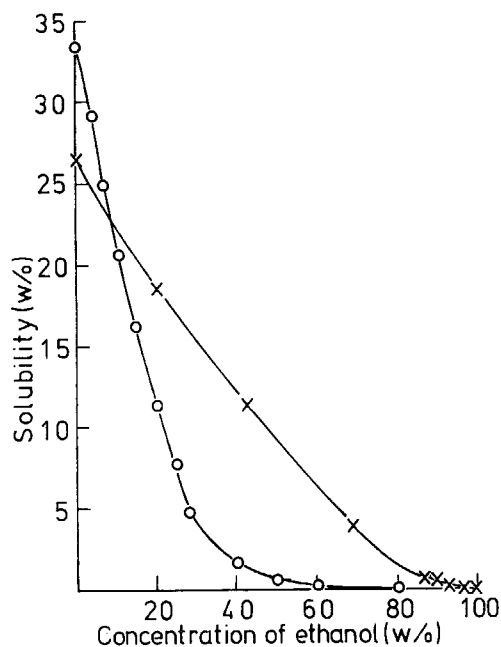


Fig. 24 The solubility of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (35°C, circles) in the  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH system decreases rapidly with the increase in the concentration of ethanol and becomes practically 0 at 60%, whereas  $\text{NaCl}$  (25°C, x) still shows a solubility of 6%, which suggests the possibility of separating  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$  by the addition of ethanol to an aqueous solution of  $\text{NaCl}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  containing carrier-free  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ .

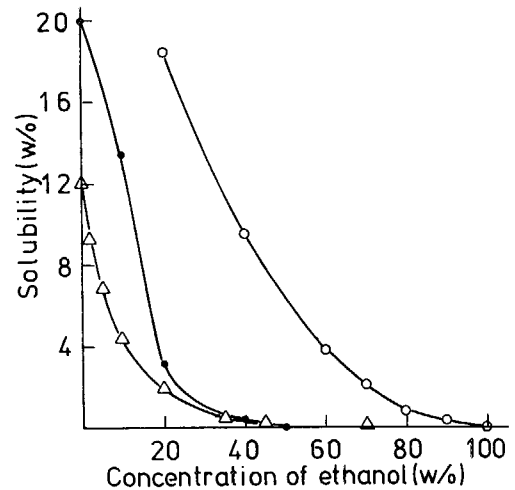


Fig. 25 The difference in the solubility between  $\text{KCl}$  (white circles) - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (black circles) or  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (triangles)- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in the  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH system is not so large as to permit the clear separation of  $\text{Cu}^{35}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  from  $\text{KCl}$  or  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in an  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH system. So irradiated  $\text{KCl}$  was converted to  $\text{CuCl}_2$  having a large solubility in the  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH system, from which the separation of  $\text{Cu}^{35}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  was tried.

一方塩化物の溶解度の低下は緩やかで、60%エタノールでもなお約6%の溶解度を示す。無担体硫酸を含む適当な濃度の塩化ナトリウム水溶液に硫酸ナトリウム担体を加え、さらにエタノールを加えれば硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムが析出する。 $^{35}\text{S}$  製造用塩化物ターゲットには、エネルギーの高い $\gamma$ 線を放射する $^{24}\text{Na}$ を生成するナトリウム塩は避け、通常はカリウム塩を用いる。したがってこの方法では、標識硫酸塩の析出の前に、陽イオン交換カラムを用いたカリウム塩をナトリウム塩に転換する操作を取入れた。

Fig. 25 に水-エタノール系における塩化カリウム、硫酸カリウムおよび硫酸銅(II)の溶解度<sup>29) 30)</sup>を示す。エタノールの濃度の高い系では、塩化カリウムと硫酸銅、あるいは硫酸カリウムと硫酸銅の間の溶解度の差は硫酸銅を高純度で分離できるほど大きくない。一方塩化銅(II)の水-エタノール系における溶解度は大きく、100%エタノールでもその100gあたり31.4g (20°C)の塩化銅(II)  $\text{CuCl}_2$ を溶解する。そこで硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムの場合と同様に、原子炉照射した塩化カリウムを陽イオン交換樹脂カラムにより銅塩に転換し、ついで硫酸銅担体を加えてエタノールにより硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)を得た。

### 3.3 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの製造

#### 3.3.1 塩化カリウムの原子炉照射

試薬特級塩化カリウム1.0gをアルミニウム製照射容器に封入し、JRR-2またはJRR-3で1サイクル(約11日間)  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の熱中性子束密度で照射する。

約 65 mCi の  $^{35}\text{S}$  が生成する。

### 3.3.2 照射した塩化カリウムのナトリウム塩への転換

照射した塩化カリウム 1.0 g を  $5\text{ cm}^3$  の蒸留水に溶解する。この溶液をあらかじめ調製した  $\text{H}^+$  形の陽イオン交換樹脂柱 (ダイヤイオン SK#1, 100-200 メッシュ, 直径 1 cm, 長さ 20 cm,  $15\text{ cm}^3$ ) に流す。ついで蒸留水  $10\text{ cm}^3$  を流す。両方の流出液を合わせる。硫酸ナトリウム 0.5 M 水溶液  $1\text{ cm}^3$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 mmol, 71 mg) を加える。最初 6 M, ついで 0.5 M の水酸化ナトリウムで正確に pH 7 に中和する。蒸留水で全量を  $20\text{ cm}^3$  に薄める。

### 3.3.3 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの沈殿と回収

$^{32}\text{P}$  の存在が許されないときには  $20\text{ cm}^3$  の水溶液に保持担体として試薬特級のリン酸 85 mg を加える。溶液をかきまぜながら, 試薬特級エタノール (99.5%)  $120\text{ cm}^3$  を加える。硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの沈殿を遠心分離する。沈殿を  $5\text{ cm}^3$  のエタノールで洗浄後  $5\text{ cm}^3$  の蒸留水に溶解する。  $30\text{ cm}^3$  のエタノールを加えて再沈殿する。沈殿を遠心分離し,  $5\text{ cm}^3$  のエタノールで洗浄する。回収した硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムはデンケーター内で過塩素酸マグネシウムで乾燥する。

### 3.3.4 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの収率の測定

硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの収率は, 化学的方法と放射化学的方法の 2 法により行った。化学的収率は使用した担体硫酸塩に対する回収した標識硫酸塩の重量比として求めた。

放射化学的収率は次のようにして求めた。回収した硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムを水に溶解し, 適当に薄めたのち  $0.04\text{ cm}^3$  を計数皿に取り乾燥する。放射能を GM 計数管で測定する。結果を計数効率と自己吸収について補正する。硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムを沈殿させる前後の溶液からも少量を分取し, 同様にして放射能強度を求める。これらの値から硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの収率と溶液中に残る割合を求めた。沈殿条件の検討に使用した無担体硫酸は, 水で薄めたのち  $2\pi$ -ガスフロー計数管で測定した。

### 3.3.5 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの収率と品質に影響する要因

#### (1) エタノール濃度

硫酸ナトリウム担体 71 mg と無担体硫酸を含む水溶液  $5\text{ cm}^3$  に, 1 から  $50\text{ cm}^3$  のエタノールを加える。生成した硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウム沈殿を回収し, 収率を求める。これらの操作は 3.3.3 および 3.3.4 に準じて行う。

この結果を Table 12 に示した。エタノール濃度 80% 位から上で 90% 以上の硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムが回収できた。Table 12 の結果は Fig. 24 から予想した値とはほぼ一致している。しかし沈殿生成後放置すると幾らか収

**Table 12** The yield of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$  separated by adding  $1-50\text{ cm}^3$  of ethanol to  $5\text{ cm}^3$  of aqueous solutions of 71 mg (0.5 mmol) of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  carrier and carrier-free  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ .

More than 90% of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$  could be recovered with ethanol concentration higher than some 80% (or the addition of minimum of  $20\text{ cm}^3$ ). The chemical yield and the radiochemical yield were determined respectively by weighing the precipitate and by counting its  $^{35}\text{S}$  activity.

Ethanol added ( $\text{cm}^3$ )	concn. (w/o)	Remnant $^{35}\text{S}$ in soln. (%)	Radiochem. yield (%)	Chemical yield (%)
1	13.6	93.5	4.2	2.2
5	44.1	91.5	2.5	2.6
10	61.2	29.3	65.2	71.4
20	76.0	4.1	95.5	98.2
30	82.6	4.3	92.6	96.5
40	86.3	3.0	91.5	98.8
50	88.8	3.3	99.5	97.6

率が増加する傾向を示した。過剰の塩化ナトリウムを含む系から塩化ナトリウムを沈殿させると, 沈殿量は時間の経過とともに急速に増加した。3.3.3 の操作では硫酸塩の沈殿の場合に, 塩化物の飽和まで余裕があるので, 塩化物の析出の恐れはない。しかし少しでも塩化物による汚染の可能性を減らすために, 硫酸塩の沈殿後直ちに沈殿を遠心分離した。  $5\text{ cm}^3$  の水溶液に加えるエタノールは  $20\text{ cm}^3$  (添加後の濃度 76.0%) で充分であるが, さらに完全にするために  $30\text{ cm}^3$  (添加後の濃度 82.6%) とし, 以後の実験ではすべてこの量を用いた。

#### (2) 担体量

上に述べた実験で, 添加するエタノールは  $30\text{ cm}^3$  にして, 担体量を 0.1 から 71 mg の間で変化させた。この結果を Table 13 に示す。標識硫酸塩の回収が溶解度の低

**Table 13** The yield of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$  separated with 0.1-71 mg of carrier by adding  $30\text{ cm}^3$  of ethanol (Table 12) naturally decreased with the amount of carrier, which as low as 5 mg seemed to be the lower limit.

Amount of carrier (mg)	Remnant $^{35}\text{S}$ in soln. (%)	Radiochem. yield (%)
0.1	94.5	0.6
1	96.2	0.6
5	33.8	58.5
10	37.3	57.7
15	33.4	62.4
20	30.1	78.5
35	9.0	90.5
71	4.3	92.6

減にもとづいているため、担体量の減少は当然収率の低下を招く。しかし 3.3.3 に記載した実験規模では、5 mg の担体の使用で約 60 % が、また 35 mg 以上で 90 % 以上が回収できる。

### (3) 標識硫酸塩沈殿時の溶液の pH

(1) の実験で担体量 71 mg、およびエタノール量 30 cm<sup>3</sup> に固定し、溶液の pH を酸性側は塩酸で、アルカリ性側は水酸化ナトリウムで 0 から 13 の間で変化させた。結果を Fig. 26 に示す。pH 2 以下で硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの収率は急激に低下した。また pH 13 以上では化学的収率が放射化学的収率を上廻った。この現象は高い pH から沈殿した硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの水溶液がアルカリ性を示すことから、水酸化ナトリウムが共沈するものと考えられる。この pH の影響は、あとに述べる実際の製造例においても顕著であった。微酸性側では問題はないが、陽イオン交換樹脂柱の処理後の溶液の中和は pH 6 から pH 7 の範囲内とし、特にアルカリ性にならないように注意したほうがよい。

### (4) 塩化ナトリウム濃度の収率への影響と共沈

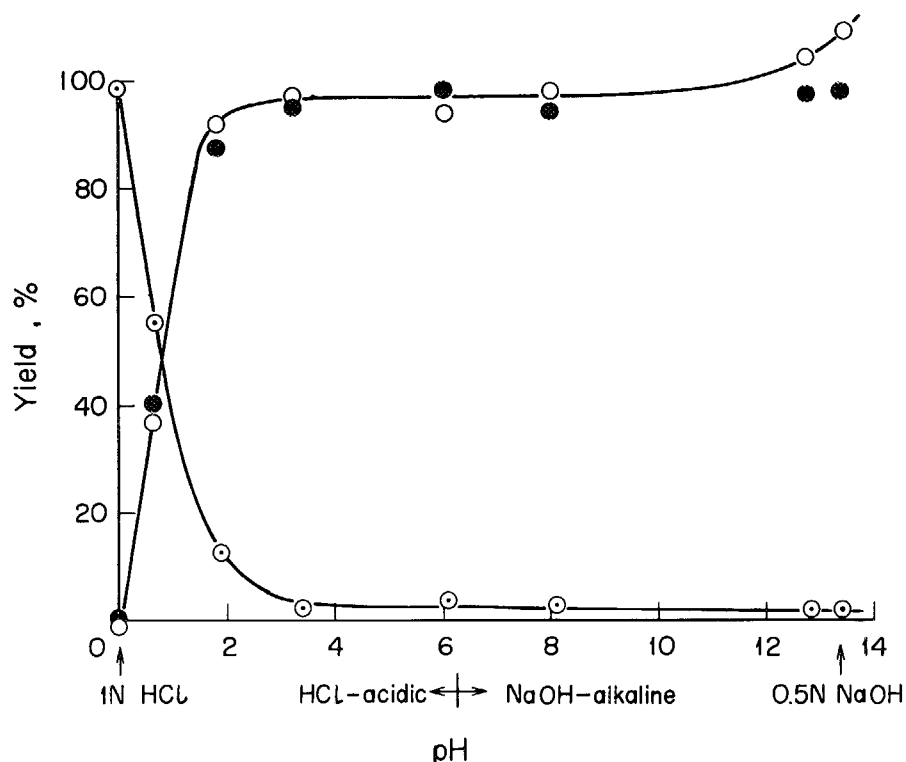
(1) の実験において、担体量を 20 mg、またエタノール量は 30 cm<sup>3</sup> とし、5 cm<sup>3</sup> の水溶液に 0.1 から 200 mg の間で塩化ナトリウムを加えた。この結果を Table 14 に示す。5 cm<sup>3</sup> の水溶液中に 20 mg の担体が存在したとき (これは 3.3.3 の操作における担体濃度に相当する)。

**Table 14** The yield of Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> separated with 20 mg of carrier by adding 30 cm<sup>3</sup> of ethanol increased from some 70% to above 90% by the presence of NaCl of 0.1-200 mg (equivalent to 1 g of KCl in 20 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O, see Table 17) (Table 12).

Amount of NaCl (mg)	Remnant <sup>35</sup> S in soln. (%)	Radiochem. yield (%)	Chemical yield (%)
0.1	28.5	72.0	63.9
0.5	15.1	82.2	80.2
1	10.3	91.0	86.9
5	7.6	95.1	93.0
10	2.4	94.1	92.5
200	1.4	95.7	92.0

硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの収率は 70 % 台 (Table 13) であった。しかし塩化ナトリウムの共存は収率の向上をもたらし、5 mg の塩化ナトリウムの添加により収率は 90 % 以上になった。200 mg まで塩化ナトリウムの添加量を増加してもこれ以上の収率の向上は見られなかった。200 mg の塩化ナトリウムは 3.3.3 の操作における塩化ナトリウム濃度に相当する。

水溶液中の塩化ナトリウムの存在は水-エタノール系における硫酸ナトリウムの溶解度を低下させ、収率を向上させる。一方では沈殿する硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムに共



**Fig. 26** The yield of Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> separated with 71 mg of carrier by adding 30 cm<sup>3</sup> of ethanol to aqueous solutions of different pH (Table 12).

Both the chemical yield (white circles) and the radiochemical yield (black circles) rose from 1 N HCl toward pH 2 rapidly, above which the yields remained nearly 100%. Above pH 13 the chemical yield exceeded the radio-chemical yield, probably because of the co-precipitation of NaOH. Circles with dots show <sup>35</sup>S radioactivity remained in the solution.

**Table 15** 0.6% of Cl<sup>-</sup> (spiked with <sup>38</sup>Cl) co-precipitated on Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> separated with 30 cm<sup>3</sup> of ethanol in the presence of 200 mg of NaCl and 71 mg of carrier (Table 12), but it could be removed by re-precipitation. The overall separation factor was 4 × 10<sup>4</sup>.

No. of times of pptn.	Distribution of <sup>38</sup> Cl (%)		Amount of Cl in ppt (mg)
1	soln.	99.4	195.8
	ppt	0.6	1.2
2	soln. 1	99.3	195.6
	soln. 2	0.7	1.4
	ppt	0.0	0.0

沈し、品質を低下させる恐れがある。そこで <sup>38</sup>Cl (比放射能 40 μCi mg<sup>-1</sup>) で標識した塩化ナトリウムを用いて塩化ナトリウムの共沈を検討した。塩化 [<sup>35</sup>Cl] ナトリウム (<sup>38</sup>Cl 約 10 μCi) 200 mg および硫酸ナトリウム 71 mg を含む 5 cm<sup>3</sup> の水溶液から 30 cm<sup>3</sup> のエタノールにより後者を沈殿回収した。沈殿に含まれる <sup>38</sup>Cl の 2.15 MeV の光電ピークを NaI (TI) 検出器と 256 チャンネル波高分析器で測定し、硫酸ナトリウムの沈殿への塩化ナトリウムの共沈量を求めた。結果を **Table 15** に示す。1 回の沈殿で 0.6% の塩化物が共沈するが、これは再沈殿により除去できた。2 回の沈殿の操作による塩化物の除染係数は 4 × 10<sup>4</sup> 以上であった。

#### (5) <sup>32</sup>P の共沈

硫酸ナトリウム担体 71 mg および <sup>32</sup>P トレーサー (無担体リン酸 [<sup>32</sup>P]) を含む水溶液 5 cm<sup>3</sup> に 0 から 170 mg の間で量を変えてリン酸を加え、30 cm<sup>3</sup> のエタノール

により硫酸ナトリウムを沈殿させた。**3.3.4** に記載した硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムの放射化学的収率の決定と同様の方法により <sup>32</sup>P の共沈率を求めた。結果を **Table 16** に示す。保持担体としてのリン酸を加えない場合には 96.6% の <sup>32</sup>P が共沈した。<sup>32</sup>P の共沈率は加える担体量の増加とともに減少し、リン酸 85 mg 以上の添加で 0 になった。除染係数は 1 × 10<sup>4</sup> 以上であった。

#### 3.3.6 硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムの試験製造

これまでに述べた硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムの収率と品質に関係する要因を考慮し、**8.1** に示した製造マニュアルを作成して実規模の製造試験を実施した。この試験は、原子炉照射した塩化カリウム 1 g に硫酸ナトリウム担体 71 mg を用いた。この結果を **Table 17** に示す。再沈殿後どの場合でも 90% 以上の収率を維持できた。2 例ほど故意にアルカリ性で硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムを沈殿させたが、pH 8.4 では 1 回目の沈殿で、また pH 11.2 では 2 回の沈殿の双方で化学的収率が放射化学的収率を上廻った。また pH 11.2 で沈殿させた硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムの水溶液は、再沈殿してもアルカリ性を呈した。中性溶液から沈殿させた製品は化学純度、放射化学純度、および放射核種純度いずれも目標の 99% を充分満足するものであった。化学処理の全操作は 2 時間内に終了する。

#### 3.3.7 硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウム——まとめ

原子炉照射した塩化カリウムから硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムを製造するために、水-エタノール系における塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの溶解度の差を利用する方法を開発した。65 mCi の <sup>35</sup>S を含む 1 g の塩化カリウムと 71 mg の担体硫酸ナトリウムから出発する標準的な

**Table 16** The most part of <sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> co-precipitated on Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> separated with 71 mg of carrier by adding 30 cm<sup>3</sup> of ethanol (Table 12), but it could be prevented with 85 mg or more of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the aqueous solution.

Amount of H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mg)	0	1.7	8.5	17.0	34.0	85.0	170.0
<sup>32</sup> P in soln. (%)	3.4	73.1	77.0	86.2	90.5	100.0	100.0
<sup>32</sup> P in ppt (%)	96.6	26.9	23.0	13.8	9.5	0.0	0.0

**Table 17** Results of the test runs of the preparation of Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub>.

The process involved irradiation of 1 g of KCl; conversion of KCl to NaCl; preparation of 20 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O solution with 71 mg of carrier Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 85 mg of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; precipitation of Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> by the addition of 120 cm<sup>3</sup> of ethanol; and reprecipitation. Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> of the chemical and radiochemical purity above 99% (not shown) could be recovered with the yields higher than 90%.

pH after neutralization	7.0		7.0		6.0		8.4		11.2	
No. of pptn.	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Remnant <sup>35</sup> S in soln. (%)	1.2	2.1	1.2	1.4	1.2	2.8	1.3	4.3	0.7	0.3
Radiochemical yield (%)	99.7	93.4	99.8	95.7	100.6	96.7	96.7	89.7	93.8	94.1
Chemical yield (%)	102.0	97.5	99.7	92.0	100.1	99.8	113.5	92.1	260.0	208.0
pH of aq. soln. of ppt	6.6	6.2	6.6	6.2	6.2	6.2	7.6	6.4	11.2	11.2

操作で得られる製品の品質および操作のデータをまとめて次に示す。

比放射能：130 mCi mmol<sup>-1</sup>

放射化学純度：～100%

放射性核種純度：<sup>32</sup>P 除去操作を含めた場合

$^{32}\text{P} < 5 \times 10^{-4} \%$

<sup>32</sup>P 除去操作を省略した場合

$^{32}\text{P} \sim 6 \%$

$^{36}\text{Cl} < 2 \times 10^{-5} \%$

化学純度：～100%

収率：90%以上

所要時間：2時間

ここに開発した方法では、簡単な操作により比放射能が130 mCi mmol<sup>-1</sup>という市販のものより数倍高い硫酸 [<sup>35</sup>S]ナトリウムを得ることができる。製品は化学的にも、放射化学的にも、また放射性核種的にも99%以上の純度を持つ。従来法のように、一旦無担体硫酸の形で分離した<sup>35</sup>Sに担体を加えて化学形を転換する手間を省き、原子炉で照射した塩化カリウムから直接しかも結晶粉末として得られることが大きな特徴である。

この研究で定めた1バッチ65 mCi-0.5 mmoleという標準の規模では常に90%以上の収率が維持できた。しかし原理的にエタノール系における硫酸ナトリウムの低い溶解度を利用するので、条件に種々の制限を受ける。その主なものに塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの濃度比の問題がある。

塩化カリウムの原子炉照射による<sup>35</sup>Sの生成量が少なく、多量の塩化カリウムの使用、すなわち濃度の高い塩化ナトリウム溶液から硫酸 [<sup>35</sup>S]ナトリウムを沈殿させなければならない場合に、塩化ナトリウムによる汚染なしに高い収率で標識硫酸塩を回収することが困難となる。塩化ナトリウムが共沈しないような濃度の低い溶液を用いれば標識硫酸塩の収率が低くなる。収率が低いと塩化カリウムを多量に用いる意味がなくなる。しかしこの問題はJRR-2あるいはJRR-3で $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の熱中性子束密度が利用でき、またJMTRでは最大 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ という大きな熱中性子束密度が利用可能であり、実際には問題にならない。製造しようとする硫酸 [<sup>35</sup>S]ナトリウムの量、比放射能に応じて、使用する塩化カリウムターゲット量、照射量、および沈殿時の液量を適当に調整すればよい。

塩化物を原子炉で照射すると<sup>35</sup>Sと同時に<sup>32</sup>Pが生成する。照射条件、すなわち熱中性子束密度と核分裂中性子束密度の大きさ、照射時間および照射後の冷却時間を適当に選ぶことにより、<sup>32</sup>P/<sup>35</sup>Sの比を1/1000以下にすることができる。硫酸 [<sup>35</sup>S]ナトリウムに要求される放射性核種純度は99%以上であり、特に<sup>32</sup>Pの存在に留意する必要はないが、少量の<sup>32</sup>Pの存在も望ましくない場合、あるいは照射条件の選定が困難な場合には、硫酸 [<sup>35</sup>S]ナトリウムの沈殿の際に保持担体としてリン酸

を加えておくことにより、その共沈を防ぐことができる。

硫酸 [<sup>35</sup>S]ナトリウムの製造と同様の方法により硫酸 [<sup>35</sup>S]カリウムの製造を試みた。照射した塩化カリウム1 gと硫酸カリウム担体87 mg (0.5 mmol)を含む15 cm<sup>3</sup>の水溶液からエタノール添加により硫酸 [<sup>35</sup>S]カリウムを沈殿させた。9 cm<sup>3</sup>のエタノール添加 (31.7%に相当)により87%が回収された。文献<sup>29)</sup>によれば、45 cm<sup>3</sup>のエタノールの添加 (70.2%に相当)により90%以上の硫酸 [<sup>35</sup>S]カリウムが塩化物の共沈なしに回収される筈であったが、実際には9 cm<sup>3</sup>以上のエタノールの添加は硫酸 [<sup>35</sup>S]カリウムの収率を数パーセント上昇させたにとどまり、一方塩化カリウムの沈殿は大巾に増加した。<sup>35</sup>S製造用ターゲット物質に塩化カリウムを使用する限りは、カリウム塩をナトリウム塩に転換する手間のない硫酸 [<sup>35</sup>S]カリウムの製造の方が容易であるが、その沈殿条件になお検討の余地が残る。

水溶液にエタノールを添加して標識硫酸塩を沈殿させる方法は、無担体の硫酸 (通常薄い塩酸溶液として市販されている)にも適用できる。この場合には極度に比放射能の高い標識硫酸塩の製造も可能となる。

### 3.4 硫酸 [<sup>35</sup>S]銅 (II) の製造

#### 3.4.1 塩化カリウムの原子炉照射と塩化銅 (II) への転換

塩化カリウム1.0 gを3.3.1と同様に原子炉で照射する。照射した塩化カリウムを5 cm<sup>3</sup>の蒸留水に溶解し、直径1 cm長さ20 cmのCu<sup>2+</sup>-形陽イオン交換樹脂カラム (ダイヤイオン SK#1, 100-200メッシュ) に流す。樹脂柱を10 cm<sup>3</sup>の蒸留水で洗浄する。流出液は合わせて採取する。

塩化カリウムの塩化銅への定量的な転換を確認するため、同様な操作を照射しない塩化カリウムについて行い、イオン交換樹脂からの流出液を2 cm<sup>3</sup>のフラクションに分けてとり、その中のCu<sup>2+</sup>の量をヨウ素滴定により求めた。流出液中には全体として0.426 gすなわち6.72 mmolのCu<sup>2+</sup>を見出した。これは最初に用いた塩化カリウム中のK<sup>+</sup> 13.4 mmolに相当する。このことはカリウム塩から銅塩への転換が定量的であったことを示している。

#### 3.4.2 硫酸 [<sup>35</sup>S]銅 (II) の沈殿と回収

無担体硫酸を含む塩化銅 (II) 水溶液に硫酸銅 (II) 0.80 M水溶液1 cm<sup>3</sup> (硫酸銅 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0.8 mmol, 200 mgを含む)を加え、蒸留水で20 cm<sup>3</sup>に薄める。この溶液をかきまぜながら、試薬特級エタノール (99.5%) 120 cm<sup>3</sup>を加える。生成した沈殿を遠心分離したのち、5 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄する。沈殿を5 cm<sup>3</sup>の蒸留水に溶解し、30 cm<sup>3</sup>のエタノールにより再沈殿する。沈殿を遠心分離したのち、5 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄する。最後に過塩素酸マグネシウム上で乾燥する。



3.4.3 硫酸<sup>35</sup>S銅(II)の収率と品質に影響する要因

(1) エタノール濃度

無担体硫酸, 硫酸銅(II)担体 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 200 mg (0.8 mmol), および塩化カリウム 1 g に相当する塩化銅(II) CuCl<sub>2</sub> 900 mg (6.7 mmol) を含む水溶液 20 cm<sup>3</sup> に, 20 cm<sup>3</sup> から 200 cm<sup>3</sup> のエタノール (99.5%) を加えた. 4 時間放置したのち沈殿を遠心分離した. 3.3.4 項に準じて化学収率および放射化学収率を求めた.

この結果を Table 18 に示す. エタノール濃度 82.7% (20 cm<sup>3</sup> 水溶液へのエタノール添加量 120 cm<sup>3</sup>) で 70 ないし 80% の硫酸<sup>35</sup>S銅(II) を回収した. これ以上のエタノールの添加は顕著な収率の向上をもたらさなかった. 溶液中に残る硫酸銅の量は文献値 (Fig. 25) から期待したよりも大きかった. この相違は, 一つには問題の水-エタノール系における不十分な放置時間による不完全な沈殿に帰因していると考えられる. これについては次に詳しく述べる.

(2) 沈殿の熟成時間および担体量

上記実験において, エタノール 120 cm<sup>3</sup> を加えて生じた沈殿を 10 分から 24 時間母液中に放置したのち沈殿を回収して収率を求めた.

Fig. 27 に種々の担体量について放置時間と収率の関係を示す. 硫酸<sup>35</sup>S銅(II) の沈殿の進行は遅く, これは特に担体量が少ないときに顕著であった. 担体量が 150 mg 以上では 4 時間の放置で約 80% が回収できたが, 担体量が 50 mg および 100 mg の場合と同じ収率をあげるのに約 24 時間を要した. つぎに述べるように, 溶液中に塩化銅(II) が存在しないと, Fig. 27 (黒三角) に示したように沈殿の生成速度が大きくなる. 標準的な操作では担体量を 200 mg としたが, 沈殿生成後の放置

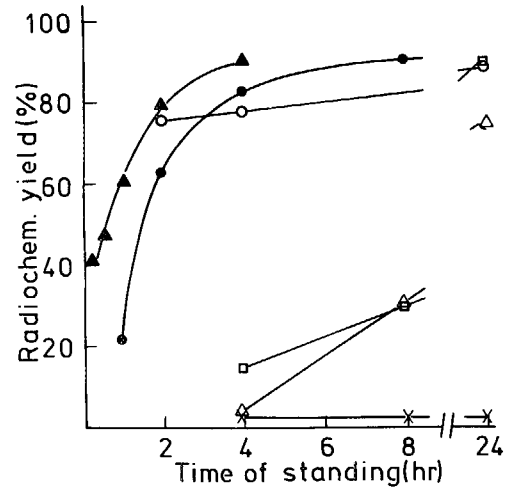


Fig. 27 Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O was precipitated with various amounts of carrier by adding 120 cm<sup>3</sup> of ethanol and filtered after various time of standing (Table 18).

Amount of carrier: 200 mg (black circles), 150 mg (white circles), 100 mg (squares), 50 mg (triangles), and 10 mg (x). Black triangles show 200 mg carrier in the absence of CuCl<sub>2</sub>. The precipitation of Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O was rather slow, particularly when the amount of carrier was small. It took 4 hours to recover 80% with 150 mg of carrier or more, but 24 hours with 100 mg.

時間を 24 時間にすれば, 担体量を 50 mg まで減らしても 200 mg の場合と同じ 80% 近い収率をあげることができる. 最初の塩化カリウム中に同じ量の<sup>35</sup>S が含まれていれば, 製品の比放射能は当然 4 倍になる.

(3) 塩化銅(II)濃度

(1)の実験において, 塩化銅(II)の量を 0 から 1860 mg (14 mmole) の範囲で種々に変えて, 120 cm<sup>3</sup> のエタノールを加えて硫酸<sup>35</sup>S銅(II)を沈殿させた.

塩化銅(II)の共存が硫酸<sup>35</sup>S銅(II)の収率に及ぼす影響を Table 19 に示す. 一般に難溶性塩の溶解度は共通イオンの存在により低下する. しかしこの共通イ

Table 18 The yield of Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O precipitated by adding 20-200 cm<sup>3</sup> of ethanol from 20 cm<sup>3</sup> of aqueous solutions, containing 200 mg (0.8 mmol) of CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O carrier, 900 mg (6.7 mmol) of CuCl<sub>2</sub> (equivalent to 1 g of KCl), and carrier-free H<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub>, and separated after 4 hours.

70-80% of Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O could be recovered with 120 cm<sup>3</sup> or more of ethanol. The chemical yield and the radiochemical yield were determined by weighing the precipitated and by counting its <sup>35</sup>S radioactivity.

Ethanol added concn. (cm <sup>3</sup> ) (w/o)	Yield in ppt radiochem. (%)	Yield in ppt chem. (%)	Remainder in soln.	
			<sup>35</sup> S (%)	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O concn. (w/o)
20	44.4	4.4	95.2	0.528
40	61.5	26.2	72.9	0.281
80	76.2	30.6	69.3	0.164
120	82.7	74.7	30.8	0.0534
160	86.5	78.5	26.6	0.0352
200	89.0	79.1	19.2	0.0211

Table 19 The yield of Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O separated with 200 mg of carrier by adding 120 cm<sup>3</sup> of ethanol decreased from 90% to 35% by the presence of CuCl<sub>2</sub> of 0-1860 mg (twice as much as in the case of Table 18).

CuCl <sub>2</sub> (mg)	Yield of ppt.		Remnant <sup>35</sup> S (%)
	radiochem. (%)	chem. (%)	
0	90.7	85.0	11.8
2.66	91.4	85.9	9.9
26.6	77.2	79.5	11.1
266	78.5	79.1	18.7
1330	52.2	57.3	42.6
1860	35.8	35.3	55.0

オンの効果はその過剰の存在下では逆に作用することが知られている。この研究においても、塩化銅(Ⅱ)の効果は明らかである。塩化物がないときには、4時間の放置により約90%あった収率が、1860 mgの塩化銅(Ⅱ)の存在により約35%に減少した。これは標準操作における塩化銅(Ⅱ)濃度の約2倍に相当する。塩化銅の共存の影響は、Fig. 27を参照する限りでは、溶解度よりも沈殿生成の速度に強く現れているように考えられる。

#### (4) 塩化物の共沈

硫酸銅担体200 mg、塩化銅(Ⅱ)900 mgを含む20 cm<sup>3</sup>の水溶液に少量の<sup>38</sup>Cl<sup>-</sup>のトレーサーを加え、エタノール120 cm<sup>3</sup>を加えて硫酸銅を沈殿させた。30分ないし4時間放置したのち沈殿を遠心分離した。

硫酸銅(Ⅱ)の沈殿への塩化物の共沈割合をTable 20に示した。放置時間の増加とともに硫酸塩の収率は23.2%から87.8%まで増加したが、この収率には無関係に全塩素の0.2%弱が共沈した。これは200 mgの硫酸銅の0.5%に相当する。共沈した塩化物は硫酸(<sup>35</sup>S)銅(Ⅱ)沈殿を再沈殿あるいは単にエタノール洗浄でも除去できると考えられるが、少量の塩化物の存在は硫酸(<sup>35</sup>S)銅(Ⅱ)の利用になんら障害とならないので、このような試みはしなかった。

**Table 20** Cl<sup>-</sup> (spiked with <sup>38</sup>Cl) less than 1% co-precipitated on Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O separated with 200 mg of carrier by adding 120 cm<sup>3</sup> of ethanol in the presence of 900 mg of CuCl<sub>2</sub> (Table 18).

Standing time (hr)	<sup>38</sup> Cl in ppt (%)	Cl in ppt (mg)	Chem. yield (%)
0.5	0.08	0.38	23.2
1	0.18	0.86	40.3
2	0.16	0.76	81.5
4	0.19	0.91	87.8

#### (5) <sup>32</sup>Pの共沈

上記実験において<sup>38</sup>Clトレーサーのかわりに無担体リン酸(<sup>32</sup>P)をトレーサーとして加え、硫酸銅沈殿への<sup>32</sup>Pの共沈を調べた。

この結果をTable 21に示した。共沈する<sup>32</sup>Pの割合は放置時間の増加により、硫酸銅の収率の21.2%から80.8%への増加とともに、49.9%から88.9%に増加した。硫酸(<sup>35</sup>S)銅(Ⅱ)中の<sup>32</sup>Pの存在もこの利用に全く障害にはならないが、次のような<sup>32</sup>Pの除去操作を付け加えれば<sup>32</sup>Pの混入を防ぐことができる。

照射した塩化カリウム1.0 gを蒸留水5 cm<sup>3</sup>に溶解した溶液に、塩化鉄(Ⅲ) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O約30 mgを加える。水酸化カリウム水溶液を加えてpHを7にする。アルカリ側によると<sup>32</sup>Pの除去が不完全になる。生成した水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿を遠心分離したのち、上澄液を塩酸でpH4にする。この操作は次の塩化銅(Ⅱ)への

**Table 21** A large part of <sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> co-precipitated on Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O separated as described in Table 20 in the presence of carrier-free H<sub>3</sub><sup>32</sup>PO<sub>4</sub>. The percentage increased with the yield of Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O due to the extension of the standing time.

Standing time (hr)	<sup>32</sup> P in ppt (%)	Chem yield (%)
0.5	49.9	21.2
1	58.0	50.1
2	64.7	59.8
4	88.9	80.8

転換の際に、Cu<sup>2+</sup>-形陽イオン交換樹脂カラム内における水酸化物の生成を防止するために必要である。この操作による<sup>32</sup>Pの除染係数は1×10<sup>4</sup>であり、この後の操作に不都合な結果を残さなかった。

#### 3.4.4 硫酸(<sup>35</sup>S)銅(Ⅱ) — まとめ

水-エタノール系における溶解度の差を利用して、原子炉照射した塩化カリウムから硫酸(<sup>35</sup>S)銅(Ⅱ)を直接製造する実用的な方法を開発した。この方法の特徴は前節に述べた硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの場合とまったく同様である。8.1に塩化カリウム1.0 gおよび硫酸銅担体200 mgから出発する実際の操作をまとめて示した。この操作により得られた製品の品質および操作に関するデータは次のとおりである。

比放射能: 80 mCi mmol<sup>-1</sup>

放射化学純度: ~ 100 %

放射性核種純度: <sup>32</sup>P除去操作を含めた場合

<sup>32</sup>P < 5 × 10<sup>-4</sup> %

<sup>32</sup>P除去操作を省略した場合

<sup>32</sup>P ~ 5 %

<sup>36</sup>Cl ~ 2 × 10<sup>-3</sup> %

化学純度: 約99.5 % (塩化物約0.5 %)

収率: 約80 % (放置4時間)

所要時間: 1時間 (4時間の放置時間含まない)

これらの品質は、標識亜硫酸塩製造の原料物質としての利用には十分なものである。80 mCi mmol<sup>-1</sup>という比放射能も、市販の標識亜硫酸塩の比放射能が25 mCi mmol<sup>-1</sup>であるので、十分な値である。さらに高い比放射能を望むならば、担体硫酸銅の量を50 mgまで減らすことにより、比放射能を4倍高めることができる。この場合十分な収率をあげるために、24時間の放置が必要である。化学処理の規模は同じにして塩化カリウムの照射量(中性子束密度と照射時間)を増してもよい。また逆に比放射能を低くすることも容易である。

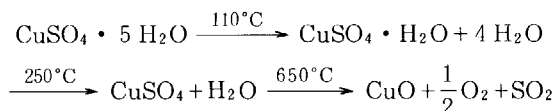
硫酸(<sup>35</sup>S)銅(Ⅱ)の最終製品の組成がCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oであることは、熱重量分析により確認した。

#### 4. 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) の熱分解による亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの製造

##### 4.1 亜硫酸塩の標識法

亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の製造には、硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] バリウムを赤リンで還元する方法<sup>1), 31)</sup>が報告されている。この方法では酸素中で赤リンを燃焼させるために反応が激しく、またそれにより生じた五酸化リンが発生する二酸化硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] 中に混入して製品純度を下げる欠点がある。

ここに述べる方法は、硫酸銅 (II) を加熱すると



のような経過を経て  $650^\circ\text{C}$  で酸化銅 (II) に転換し、この際二酸化硫黄を遊離する現象を利用したものである<sup>32)</sup>。従来法のように激烈な反応を含まず、また製品の汚染もともなわない。特に窒素のような不活性気体を担体気体を使用できることは、亜硫酸塩のような酸化されやすい物質の製造には有利である。

出発物質には  $^{35}\text{S}$  で標識した硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) を使用する。これは前節に述べた方法により原子炉照射した塩化カリウムから直接製造することができる。また無担体硫酸と硫酸銅 (II) から調製することもできる。後者では、硫酸銅 (II) のかわりに塩化銅 (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いて無担体亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩を製造できる特徴がある。

硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) の熱分解によって発生した二酸化硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] は窒素気流により水酸化ナトリウム水溶液に導いて、亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムとして捕集する。この研究では、市販の亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の最高の比放射能の  $25\text{ mCi mmol}^{-1}$  の製品を目標に、硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅の取扱い量、したがって亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の収量を  $0.7\text{ mmol}$  ( $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$   $88\text{ mg}$ ) に定めて、亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムの製造に関する諸条件を検討した。これには前節に述べた標識硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の場合と同様に担体量や捕集液の濃度など亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の収率に影響する要因のほかに、亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の安定性に影響する要因についても検討を加えた。安定性に関する研究では、さまざまな環境下における亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の化学形の変化が重要な問題である。そのために関係する  $^{35}\text{S}$ -無機化合物を同定する手段として、薄層クロマトグラフィーの技術も開発した。

亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムは上に述べたように水溶液として得られる。溶液状の製品が利用上不都合な場合には溶液を蒸発して結晶を得ることになる。このような目的に、特に空気酸化の悪影響を避けながら溶液を乾燥する方法に凍結乾燥法がある。この研究ではエタノールを含む水酸化ナトリウム水溶液に二酸化硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] を導き、

亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] ナトリウムを沈殿させる方法を開発した<sup>28)</sup>。

##### 4.2 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) の調製

硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) は 3.4 で述べた方法により、原子炉照射した塩化カリウムから製造することができるが、ここでは亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩の製造条件吟味の実験のため、小規模で硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) を調製した。

$0.5$  から  $176\text{ mg}$  ( $0.7\text{ mmole}$ ) の硫酸銅 (II) を含む水溶液  $1\text{ cm}^3$  を磁製ボートにとり、これに  $0.1$  ないし  $3\text{ mCi}$  の無担体硫酸をそれぞれ  $0.02$  または  $0.6\text{ cm}^3$  加え、前の場合は赤外線ランプで、また後の場合は過塩素酸マグネシウム上で乾燥した。このようにして得た磁製ボート上の硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅の結晶はそのまま次の熱分解実験に使用した。

無担体亜硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 塩製造の実験のためには、硫酸銅 (II) のかわりに、硫酸銅 (II)  $1\text{ mg}$  に相当する塩化銅 (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0.7\text{ mg}$ ) を含む  $1\text{ cm}^3$  の水溶液を用いて同様に試料を調製した。

##### 4.3 硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) の熱分解

###### 4.3.1 装置

Fig. 28 に硫酸 [ $^{35}\text{S}$ ] 銅 (II) の熱分解に使用した装置の構成を示す。主要部は、石英製の加熱管 (10)、電気炉 (1)、2組の捕集びん (5と6および7と8) による。

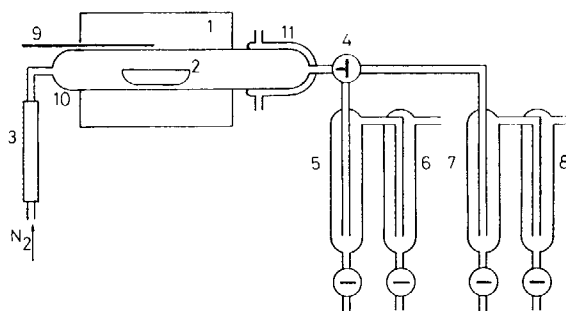


Fig. 28 An apparatus for the preparation of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  by the pyrolysis of  $\text{Cu}^{35}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

1: electric furnace 2: porcelain boat 3: flowmeter 4: 3-way cock 5-8: trap 9: thermocouple 10: quartz tube 11: ground-joint cap with water jacket.  $\text{Cu}^{35}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is heated in the boat 2 up to  $800^\circ\text{C}$ . The  $\text{N}_2$  stream is conducted to the traps 7 and 8 each containing  $50\text{ cm}^3$  of  $0.5\text{ M NaOH}$  until  $200^\circ\text{C}$ , above which the stream is conducted to the trap 5 and 6. The former trap contains  $50\text{ cm}^3$  of an aqueous solution of  $\text{NaOH}$  in small excess to  $^{35}\text{SO}_2$  to be absorbed, and the latter trap  $50\text{ cm}^3$  of  $0.5\text{ M NaOH}$ . The operation is completed 20 minutes after  $800^\circ\text{C}$  is attained. The yield of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  is determined by counting  $^{35}\text{S}$  radioactivity in the trap (radiochemical yield) and by iodometric titration of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  (chemical yield).

り成る。電気炉は熱電対(9)に接続した温度制御器によりあらかじめ定めた温度に保つ。担体気体の窒素は流量計(3)を通じて加熱管内に導入する。担体気体はさらに三方コック(4)により2組の捕集びんのいずれかに導く。捕集びん(5)には担体量の1.4倍当量の水酸化ナトリウム水溶液(硫酸銅(II) 176 mgの場合0.04 M) 50 cm<sup>3</sup>を、他の捕集びん(6), (7), (8)には0.5 M水酸化ナトリウム 50 cm<sup>3</sup>を入れておく。

#### 4.3.2 操作

硫酸(<sup>35</sup>S)銅(II)を含む磁製ボート(2)を加熱管(10)に挿入する。三方コック(4)を捕集びん(5), (6)に合わせて、5分間窒素を流す(約25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)。次にコック(4)を捕集びん(7), (8)に合わせ、電気炉の温度を上げる。200°Cに達するまでは試料中の水分や塩化水素のような揮発性成分が放出される。これらは捕集びん(7), (8)のアルカリ溶液に吸収させる。200°Cに達したらコック(4)を捕集びん(5), (6)に合せ、800°Cまで温度を上げる。20分間この温度に保ち操作を終る。この後5分してから捕集びん(5)の亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウム水溶液を取出す。

#### 4.3.3 収率

上記操作により製造した亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの収率を、放射化学的方法と化学的方法により求めた。放射化学的方法では、捕集びん(5)の亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウム水溶液の一部をとり、計数効率既知の端窓型GM計数管で放射能値を求めた。この値を自己吸収に対して補正したのち、硫酸(<sup>35</sup>S)銅(II)の標識に使用した<sup>35</sup>S量に対する百分率として求めた。

化学収率は、捕集液中の亜硫酸根をヨウ素滴定し、この値と硫酸(<sup>35</sup>S)銅(II)の量から計算した値に対する百分率として求めた。

#### 4.4 薄層クロマトグラフィーによる<sup>35</sup>S化学種の同定

捕集液中に回収した<sup>35</sup>S化学種の同定は、製品の放射化学純度の決定や安定性の試験に必要である。前者は担体量が多いときには放射化学収率と化学収率の比較から容易に推定できる。ここでは特に担体量の少ない亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムのために、薄層クロマトグラフィー(TLC)を採用して化学形を同定した。この操作の詳細はV-2に記載した。

薄層プレートにはイーストマンクロマトシートNo.6061(シリカゲル, 10 cm×5 cm)を用い、2.5 cm中に0.8 mm<sup>3</sup>の試料を2個スポットして、水-アセトン(1:5)により展開した。展開距離は7.0 cmで展開時間は約20分であった。展開後プレート上の放射能の分布をGM計数管で測定し、<sup>35</sup>S化学種を同定するとともにその割合を

求めた。

#### 4.5 亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの収率および品質に影響する要因

##### 4.5.1 担体硫酸銅(II)の量および分解温度

担体硫酸銅(II)の量を0(無担体)から176 mgまで変え、これが亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの収率に及ぼす影響を求めた。捕集液には、担体量が20 mg以上の場合には1.4倍当量の水酸化ナトリウム水溶液を、またこれ以下、すなわち1 mg, 0.5 mgおよび無担体の場合には0.001 M水酸化ナトリウムを用いた。この50 cm<sup>3</sup>は担体1 mgの6.3倍当量に相当する。

また担体量176 mg, 1 mgおよび無担体の場合に、製品の化学形を検討した。

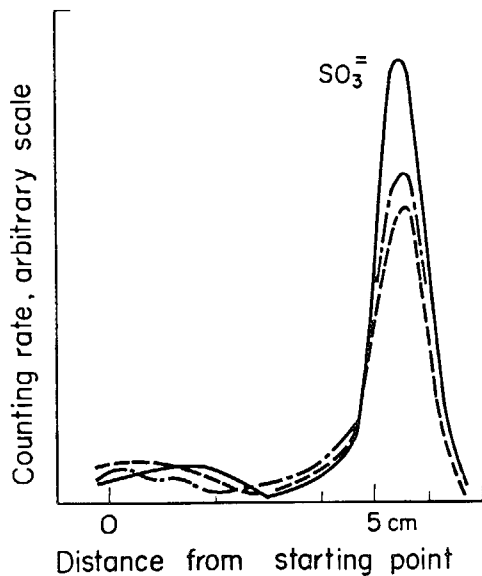
Table 22に担体量と収率の関係を示した。放射化学収率は担体量に無関係に80から84%の間であった。化学収率も担体が20 mg以上では80%と良好な結果であった。両収率がほぼ一致することは、製品の化学形が亜硫酸塩であることを示している。

製品の放射化学純度を示すTLCの結果をFig. 29に示す。無担体, 1 mg担体, 176 mg担体のどの場合も類似のクロマトグラムを示した。これらクロマトグラムには巾広いテーリング以外に不純物ピークは見出されなかった。亜硫酸イオンのピーク面積から計算すると、放射化学純度は担体量の多少にかかわらず80%以上となる。TLCにおけるテーリングの発生は、試料が展開中に酸化するためと考えられる。Fig. 29に示したクロマトグラムのように明らかな硫酸イオンの存在を示していないので、実際の純度はこの値より高いものと考えられる。

この実験からは、硫酸(<sup>35</sup>S)銅(II)の熱分解による亜硫酸(<sup>35</sup>S)ナトリウムの製造は担体量に影響を受けず、

**Table 22** The yield of Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>3</sub> produced by the pyrolyzation of Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O with carrier (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) of 0-176 mg and with 50 cm<sup>3</sup> of absorbing solution containing NaOH 1.4 times equivalent to <sup>35</sup>SO<sub>2</sub> to be absorbed or 0.001 M NaOH for carrier of 1 mg or less (Fig. 28). In the runs with carrier of 20 mg or more, the accordance between the radiochemical yield and the chemical yield suggests that <sup>35</sup>S of some 80% recovered is in <sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> form. For carrier less than 20 mg see Fig. 29.

Carrier (mg)	176	100	20	5	1	0.5	CF
Radio-chem. (%)	84.2	81.6	82.3	83.8	84.3	84.1	80.5
Chem. (%)	81.2	86.5	83.6	-	-	-	-



**Fig. 29** The thin-layer chromatograms of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  in the NaOH absorbing solution prepared with carrier of 176 mg (solid line), 1 mg (dotted line), and without carrier (chain line) (Table 22).

Plate: Eastman No. 6061 (2.5 cm X 10 cm). Solvent:  $\text{H}_2\text{O}$ -acetone (1:5). Development: 20 minutes, during which the solvent front ascended 7.0 cm. Only a peak due to  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  could be found in every case. The tailing from the starting point might be attributed to the acceleration of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  during the development. The area under the peak gave the radiochemical purity higher than 80%.

比放射能の低いものから無担体の亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩の製造にまで適用でき、製品の収率と放射化学純度も充分なものであることがわかった。

担体量 176 mg の実験では温度を室温から  $800^\circ\text{C}$  まで 40 分間にわたって上昇させ、その間に室温  $-200^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$   $-400^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$   $-600^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$   $-800^\circ\text{C}$  の温度範囲でつぎつぎに捕集液を交換し、亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムの収率と温度の関係を求めた。その結果  $600^\circ\text{C}$   $-800^\circ\text{C}$  の捕集液にのみ亜硫酸塩が見出され、両収率も 82% ないし 85% とほぼ一致した。硫酸銅(II)の熱分解の温度は  $650^\circ\text{C}$  であり、この結果は当然の帰結といえる。しかし塩化銅(II)を担体とした無担体亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩の製造実験でも同じ結果が得られたという。技術的にも実用的にも注目すべき結果を得た。

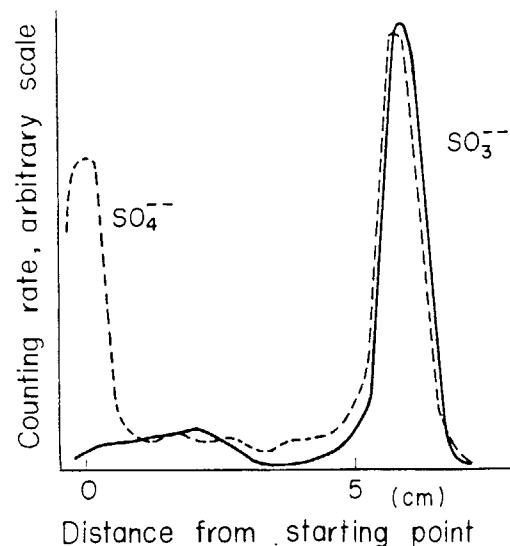
#### 4.5.2 捕集液の濃度

捕集液 ( $50\text{ cm}^3$ ) の水酸化ナトリウム濃度を 176 mg の硫酸銅担体の 0.7 倍当量の 0.02 M から 1.0 M (35.7 倍当量に相当)まで変えて、二酸化硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の吸収効率を求めた。また 0.04 M と 1.0 M の場合には TLC により化学形を同定した。

結果を Table 23 に示す。捕集液の濃度 0.04 M から

**Table 23** The yield of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  prepared with 176 mg of carrier in  $50\text{ cm}^3$  of aqueous NaOH solution of 0.02 M (0.7 times equivalent to  $^{35}\text{SO}_2$  to be absorbed)-1.00 M (Fig. 28). The radiochemical yield remained some 80% with NaOH concentration above 0.04 M, whereas the chemical yield decreased from 85.9% with 0.04 M to 63.1% with 1.00 M. This could be attributed to the acceleration of the oxidation of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  to  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  with higher concentrations of NaOH (Fig. 30).

Concn. of absorbent (M)	Yields	
	chem. (%)	radiochem. (%)
0.02	69.8	72.6
0.04	85.9	81.6
0.08	68.2	85.0
0.12	65.2	82.6
1.00	63.1	80.3



**Fig. 30** The thin-layer chromatograms of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  prepared with 176 mg of carrier in NaOH solutions of 0.04 M (solid line) and 1 M (dotted line) (Table 23).

The oxidation of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  to  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  was rapid in the high concentration (1 M). The concentration should be as low as possible: typically 1.4 times equivalent to  $^{35}\text{SO}_2$  was used in the preset work, but too low concentrations (below 0.001 M) should be avoided.

1.0 M の間で放射化学収率は 80% ないし 85% であった。一方化学収率は吸収液濃度が増すと減少した。二酸化硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の吸収の過程で高い水酸化ナトリウム濃度が亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンの酸化を促進させている。Fig. 30 に 0.04 M および 1.0 M 水酸化ナトリウム中の  $^{35}\text{S}$  化学種の TLC 分布を示す。0.04 M 水酸化ナトリウムでは亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオン以外に明瞭なピークは認められないが、1

M 水酸化ナトリウム中では硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンの生成が顕著である。二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )の捕集液濃度は、この吸収が充分行われる限り低濃度がよいことを示した。この研究では使用する硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)の1.4倍当量の0.04 M 水酸化ナトリウム水溶液 50 cm<sup>3</sup>を使用することとした。しかし硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)の量が1 mg 以下のときでも0.001 M 以下にはしないほうがよい。

硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II) 176 mg に対し、0.02 M 水酸化ナトリウム 50 cm<sup>3</sup>は、二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )を亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )水素塩として捕集するために必要な量の1.4倍に当る。

Table 23 に示したようにこの場合は両収率が70%と他の場合より明らかに低かった。これは捕集液の捕集能力の低さに起因している。

## 4.6 亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムの化学的安定性

### 4.6.1 貯蔵条件

亜硫酸塩は、特に薄い水溶液において酸化されやすい。亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウム製品をつぎに示す種々の条件下で貯蔵し、その間の化学形の変化を調べた。

- (1) 製造装置内にそのまま置き、窒素を流し続ける。
- (2) 製品溶液をメスフラスコに移し、空気雰囲気中で密

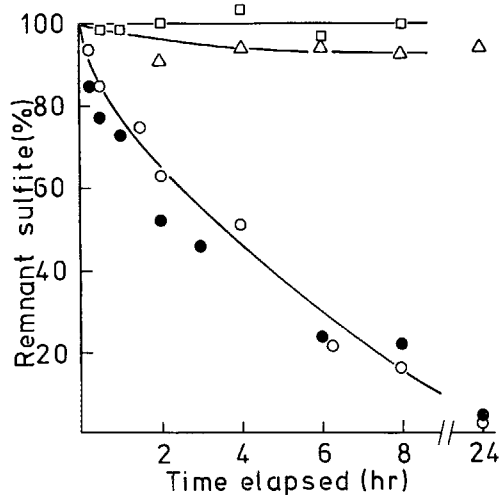


Fig. 31 The stability of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  during the storage under different conditions.

$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  prepared from 176 mg of carrier with 50 cm<sup>3</sup> of 0.04 M NaOH absorbing solution (Fig. 28) was kept: (1) in the trap of the apparatus under continuous bubbling of  $\text{N}_2$  (squares), (2) in a flask sealed under air (white circles), (3) being exposed to open air (black circles), and (4) in a flask sealed under air (triangles).  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  was most stable under the bubbling of  $\text{N}_2$ . The storage at  $-14^\circ\text{C}$  followed it showing only a few percent of decrease of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  in the 1st 24 hours. No essential change could be observed even after 1 month. On the other hand, the storage in contact with air at a room temperature oxidized 80% of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  in the 1st 8 hours, and more than 95% within 24 hours.

栓して貯蔵する。

(3) 空気にさらして貯蔵する。

(4) 空気雰囲気中でメスフラスコに密封し、 $-14^\circ\text{C}$ の冷凍庫に貯蔵する。

この実験に供した亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムは、担体硫酸銅(II) 176 mg と0.04 M 水酸化ナトリウム 50 cm<sup>3</sup>の捕集液を用いて製造した。また上記条件の(1)と(2)については、20 mg 担体-0.0045 M 捕集液および無担体-0.001 M 捕集液の組合せによる製品についても実験した。

Fig. 31 に担体量 176 mg の場合のヨウ素滴定により求めた亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンの減少速度を示す。貯蔵条件による差は明らかで、窒素気流下では8時間後でも亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンの減少はまったく見られなかった。空気に接触する試料は、密栓してあっても開放してあっても同様に、8時間で約20%に、24時間で数パーセントになった。空気に接触した状態でも、 $-14^\circ\text{C}$ で貯蔵した場合は、窒素気流下の貯蔵と同様に、亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンの減少は僅かで、1月後でも顕著な変化は見られなかった。

担体量が20 mg の場合について、TLC で得た結果を Fig. 32 に示した。窒素気流下では24時間でほとんど変化がなかったが、空気に接触した状態では急速に酸化した。無担体の場合には、同図に示したように、予想に反

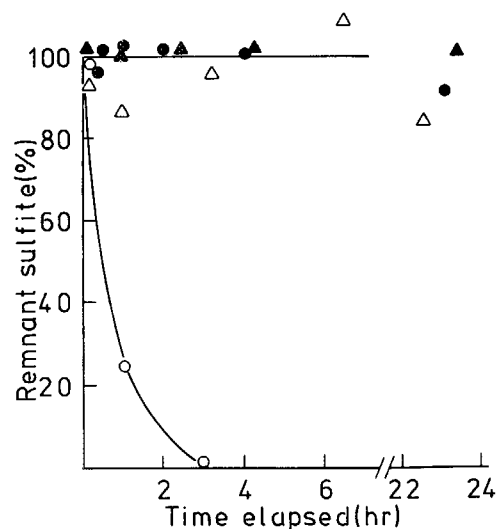


Fig. 32 The effect of carrier on the stability of  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  during the storage.

$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  prepared from 20 mg of carrier in 50 cm<sup>3</sup> of 0.04 M NaOH and without carrier in 0.001 M NaOH was kept under the conditions (1) and (2) described in Fig. 31.  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  remained almost unchanged under the  $\text{N}_2$ -bubbling, even the amount of carrier was small (20 mg-white triangles, carrier-free-black triangles). The oxidation of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  of 20 mg carrier was rapid in contact with air (white circles). It is worth nothing that carrier-free  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  remained unchanged even in contact with air (black circles) (compare with Fig. 31).

して空気中においても窒素気流下と同じく安定であった。

無担体の場合の特異な現象は別にして、亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムは水溶液中で濃度が低いときに空気の酸化を受けやすく、その貯蔵には空気酸化を防ぐ手段が必要である。長期にわたって簡易に貯蔵できる点では冷凍法が実用的であろう。

#### 4.6.2 捕集液濃度

硫酸銅(II)担体 176 mg に対して 0.04 M から 1.0 M までの種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液 50 cm<sup>3</sup> を捕集液に用いて亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムを製造し、これを空気雰囲気中でメスフラスコに密栓して室温に貯蔵した。この間の亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンの減少速度を滴定法により

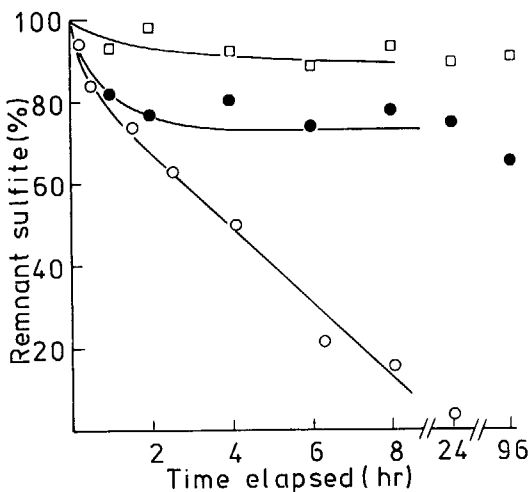


Fig. 33 When  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  prepared from 176 mg of carrier with NaOH absorbing solutions of 0.04 M (white circles), 0.12 M (black circles), and 1.0 M (squares) (Fig. 28) was kept in a flask sealed under air,  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  was more stable in NaOH solution of higher concentration.

求めた。また同様の実験を 20 mg 担体と 0.04 M および 0.005 M 捕集液についても行った。この場合亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンの経時変化は TLC により求めた。

この結果は Fig. 33 に示したように、二酸化硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の吸収時の水酸化ナトリウム濃度の影響とは逆に、濃度が高いほど亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンは安定化した。これと同じ傾向が、速度は大きい 20 mg 担体の場合にも見られた。これは水酸化ナトリウム濃度が低いほど空気中の酸素が溶けやすいことに原因すると考えられる。一方二酸化硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の吸収の際には、捕集液中に溶存する酸素は窒素気流により除かれるので、水酸化ナトリウムによる酸化が支配的になると解釈される。

#### 4.7 固体の亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムの製造

##### 4.7.1 亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムの沈殿

硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕銅(II) 176 mg の熱分解により発生した二酸化硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を 50 cm<sup>3</sup> の 0.03 M 水酸化ナトリウム-88%エタノール中に導き、ここで吸収させ、亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムを沈殿させた<sup>28)</sup>。沈殿は遠心分離して回収した。

##### 4.7.2 収率の測定と化学形の同定

回収した亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕ナトリウムの沈殿を蒸留水 20 cm<sup>3</sup> に溶解した。この一部についてヨウ素滴定により化学収率を求めた。また別の一部について放射能強度を測定し、放射化学収率を求めた。さらに TLC により化学形を同定した。

結果を Table 24 に示した。また TLC のクロマトグラムを Fig. 34 に示した。クロマトグラムからは亜硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕イオンであることを確認した。また他の化学形は見出せなかった。しかし Table 24 に示す結果では放射化学収率が化学収率を若干上廻った。これは亜硫酸

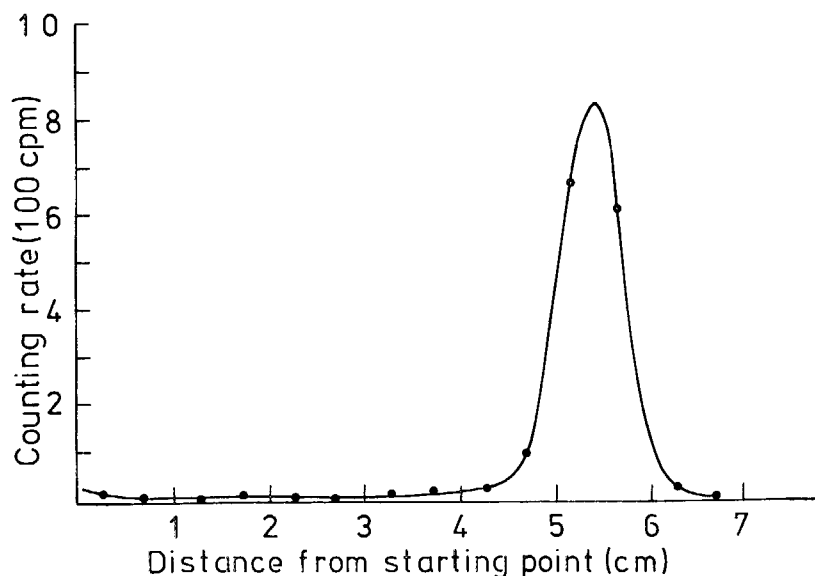


Fig. 34 The thin-layer chromatogram of solid  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  (Table 24).

**Table 24** The yield of solid  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  prepared by fixing  $^{35}\text{SO}_2$  from 176 mg of carrier in  $50\text{ cm}^3$  of 0.03 M NaOH-88% ethanol. Solid  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_3$  could be obtained with simple procedures with yields of some 70%. Since the TLC showed no chemical species other than  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  (Fig. 34), the small difference between the chemical yield and the radiochemical yield might be attributed to the oxidation of  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$  during the iodometry.

Experiments	Chem. yield (%) 1st absorber	Radiochem. yield (%)		
		1st absorber ppt	2nd absorber soln.	
1	63.6	72.6	8.9	0.6
2	65.6	69.0	3.8	3.3
Mean	64.6	70.8	6.4	2.0

$^{35}\text{S}$  イオンの滴定中に一部の亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンが酸化されたためと考えられる。沈殿を遠心分離したのちの溶液中には数パーセントの $^{35}\text{S}$ が、また捕集液の後に置いた安全トラップにも少量の $^{35}\text{S}$ を見出した。

ここで得た亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムは水酸化ナトリウムを含んでいるが、これは $20\text{ cm}^3$ のエタノールで洗浄することにより除去することができる。

#### 4.8 亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムの製造—まとめ

硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)の熱分解により亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを製造する試みは期待したとおりの成果を収めた。数ミリグラムから $200\text{ mg}$ 程度の硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)から出発し、放射化学純度80%以上の亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを80%以上の収率で製造できた。硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)のかわりに塩化銅(II)と無担体硫酸を用いれば、無担体の亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩が得られる。これは本法の大きな特徴である。硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)の熱分解で発生した二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )を捕集する水酸化ナトリウム水溶液の濃度が高過ぎると、捕集の過程で亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンが硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンに酸化して、収率および放射化学純度の低下を招く。二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )に対する捕集効率を考慮して最低 $0.001\text{ M}$ とし、用いた担体の1.4倍当量が適当である。

亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンは空気に触れると急速に硫酸( $^{35}\text{S}$ )に酸化する。これは窒素雰囲気中または凍結状態で貯蔵することにより抑制できる。長期にわたる貯蔵には冷凍法が適している。

亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムは固体としても利用される。この固体を得るには、二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )を水酸化ナトリウムを含む $80\%$ エタノールに捕集して亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを沈殿させる方法が簡便である。

亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩として回収した $^{35}\text{S}$ は約80%で、磁製

ボートに微弱な、また石英管内壁に比較的強い放射能を認めた。捕集びんの後に置いた安全トラップには、エタノール捕集液を用いたとき以外は放射能は認めず、結局未回収分の大半は石英管内に残ると結論した。

この研究の実験では比放射能の低い硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)を用いたが、先に述べた比放射能の高い硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)を用いれば、それに応じた比放射能の亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩を製造することができる。このため標準的な操作を8.3に述べる。

## 5. 硫黄-35で標識したチオ硫酸ナトリウムの製造

### 5.1 チオ硫酸塩の標識法

チオ硫酸ナトリウムは亜硫酸ナトリウム水溶液を過剰の硫黄粉末と加熱して製造される<sup>33)</sup>。このとき亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを用いればいわゆる“inner”硫黄原子が標識されたチオ硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩が、また硫黄( $^{35}\text{S}$ )を用いれば“outer”硫黄原子が標識されたチオ( $^{35}\text{S}$ )硫酸塩が得られる。両者を標識したものをを用いれば、“inner”と“outer”の双方が標識されたチオ( $^{35}\text{S}$ )硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩が得られる(注1)。

Kucharskiらは亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) $2.5\text{ g}$ と2倍当量の硫黄 $0.7\text{ g}$ (いずれかが標識されている)に水 $25\text{ cm}^3$ を加えて還流する方法を報告している<sup>34)</sup>。硫黄粉末はその疎水性が強いので水溶液中に分散しないので、この方法では反応の完結に時間がかかる。

この研究では、能率よく亜硫酸塩と硫黄とを反応させるために、表面積の大きいコロイド状硫黄を用い、さらに硫黄粒子と溶液の接触をよくするために系に湿潤剤として2-オクタノールを加えることを試みた。

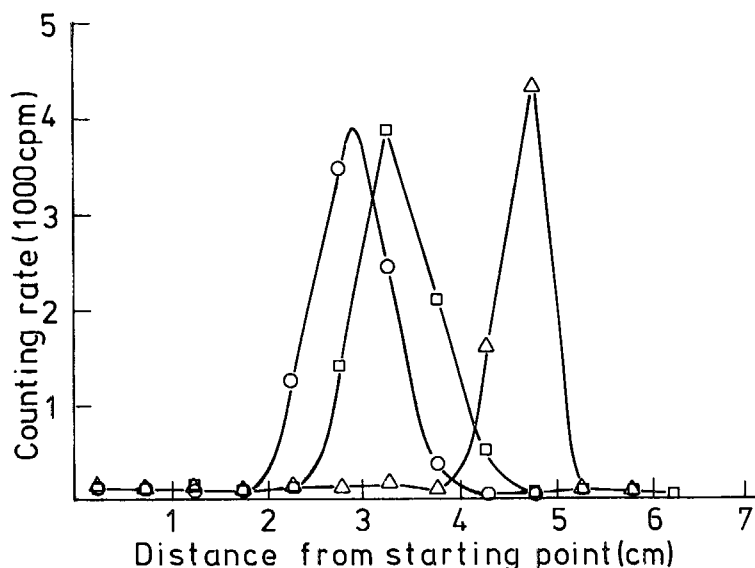
### 5.2 亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムと硫黄の反応

前章で得た亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムの固体約 $0.5\text{ mmol}$ を蒸留水 $20\text{ cm}^3$ に溶解し、コロイド状硫黄約 $1.0\text{ mmol}$ と2-オクタノール $0.5\text{ cm}^3$ を加える。窒素を吹き込んでかきまぜながら加熱還流する。この時間経過とともに標識チオ硫酸塩が生成する様子をTLCで調べた。展開溶媒に77%アセトンを用いた以外は4.4に記載した方法によった。

Fig. 35に示したTLCクロマトグラムから明らかのように、加熱開始後30分で亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )イオンは完全に

注1) ここではチオ硫酸塩の標識位置を区別せずに、標識チオ硫酸塩というように呼ぶことにする。





**Fig. 35** The thin-layer chromatograms showing the progress of the formation of  $S^{35}SO_3^{2-}$  when 0.5 mmol of  $Na_2^{35}SO_3$  and 1.0 mmol of colloidal S were refluxed in  $20\text{ cm}^3$  of  $H_2O$  containing  $0.5\text{ cm}^3$  of 2-octanol. The chromatographic peak of  $^{35}SO_3^{2-}$  (triangles) disappeared after refluxing of 30 minutes (circles) and 60 minutes (squares), indicating the completion of the reaction. The products exhibited only the peak of  $S^{35}SO_3^{2-}$ . Solvent: 77% acetone.

消失し、反応が完結したことを示している。従来法では数時間要した反応が、コロイド状硫黄の使用や2-オクタノールの添加により、約1/10に短縮できた。過剰の硫黄を分別した標識チオ硫酸ナトリウム水溶液について、標識チオ硫酸塩の安定性をTLCにより調べた。約2月後もそのクロマトグラムは何等変化が見られず、水溶液中で安定に保存できることがわかった。

この実験では反応の進行を調べるために、亜硫酸( $^{35}S$ )ナトリウムを用いて“inner”硫黄原子を標識したが、次章に述べるようにコロイド状硫黄( $^{35}S$ )を製造してこれを利用すれば、“outer”硫黄原子が標識できる。

### 5.3 標識チオ硫酸ナトリウムの製造—まとめ

2-オクタノールの存在下で亜硫酸ナトリウムとコロイド状硫黄を反応させることにより、従来法に比較して反応時間が約1/10の30分に短縮できた。亜硫酸ナトリウムかコロイド状硫黄のどちらかを標識しておくことにより、チオ硫酸塩の硫黄のいずれかが標識される。収率は亜硫酸塩についてはほぼ100%であった。生成した標識チオ硫酸塩は水溶液中において2ヶ月にわたり安定であった。

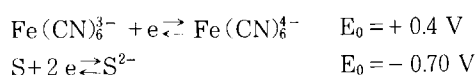
## 6. 硫酸( $^{35}S$ )の還元による元素状硫黄( $^{35}S$ )の製造

### 6.1 元素状硫黄( $^{35}S$ )の製造法

元素状硫黄( $^{35}S$ )は普通無担体硫酸から作った硫酸( $^{35}S$ )塩を還元して製造する。硫酸( $^{35}S$ )バリウムを水素 $^{35}$ や一酸化炭素 $^{36}$ で還元する乾式法は簡単ではあるが、爆発のような危険性を伴う。一方Kucharskiら $^{37}$ は水溶液中で硫酸( $^{35}S$ )塩を赤リン、ヨウ化水素酸およびギ酸の混合液により還元する湿式法を報告している。

この研究では、木羽ら $^{38}$ が硫酸塩の定量分析に開発したスズ(II)-強リン酸還元剤の利用を試みた $^{39}$ 。この方法では硫酸( $^{35}S$ )塩を一旦硫( $^{35}S$ )化水素に還元する。これを酸化して元素状硫黄( $^{35}S$ )を得る。この方法の長所は還元反応が定量的なこと、製品の元素状硫黄( $^{35}S$ )が還元剤により汚染されないことなどである。

硫( $^{35}S$ )化水素の酸化には「直接酸化法」と「間接酸化法」を研究した。前者は硫( $^{35}S$ )化水素をヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液に導き酸化吸収する。後者では一口水酸化ナトリウム水溶液に捕集した硫( $^{35}S$ )化水素をヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムにより元素状硫黄( $^{35}S$ )に酸化する。ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムと元素状硫黄の酸化還元電位 $E_0$ は次のような関係になる。



したがってヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムはこの目的に

適した酸化剤といえる。どちらの酸化法でも、遊離した元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕をベンゼンに抽出した。

目標とする製造の規模は、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の需要と製造設備の能力を考慮して最大100 mCiとした。市販の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の比放射能は最大2.5 Ci matom $^{-1}$ なので、100 mCiの $^{35}\text{S}$ に対して担体硫黄量は約1 mgになる。このような微量の硫黄を取扱う場合には、硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素の吸収から酸化にわたる工程で酸化が硫酸根にまで進み、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の収率が低下する恐れがある。このような点を考慮して、この研究では酸化剤濃度、吸収液のpH、担体量など、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の収率に及ぼす影響を検討した。実験は最大10 mCiの $^{35}\text{S}$ と0.1 mgないし50 mgの担体について行った。

## 6.2 装置

硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩の還元から発生した硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素の吸収と酸化、および元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を抽出するまでの一連の工程を実施するための装置をFig. 36に示す。主要部は、硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩を硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素に還元する反応

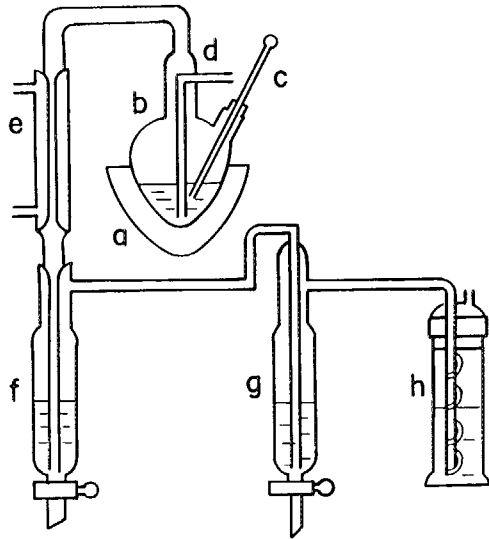


Fig. 36 An apparatus for the preparation of elementary sulfur ( $^{35}\text{S}^0$ ).

Carrier-free  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  and  $\text{KHSO}_4$  are heated in reaction vessel b with  $\text{Sn}^{\text{II}}\text{-H}_3\text{PO}_4$  reductant by heating mantle a. Reduction begins at  $200^\circ\text{C}$  evolving  $\text{H}_2^{35}\text{S}$ , which is carried off with  $\text{N}_2$  inlet through side tube d toward traps f and g, fixed as  $^{35}\text{S}^{2-}$ , oxidized to  $^{35}\text{S}^0$ , and finally extracted into benzene. In the direct-oxidation process, f contains  $20\text{ cm}^3$  of a  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-K}_2\text{CO}_3$  solution and g  $20\text{ cm}^3$  of  $0.5\text{ M NaOH}$ . In the indirect-oxidation process, f contains an  $\text{NaOH}$  solution and g a  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution.  $^{35}\text{S}^{2-}$  is oxidized by a  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution after the reduction is completed. Trap h contains  $0.5\text{ M Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  to prevent release of  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  out of the system. The operation is finished when the reaction mixture reaches  $300^\circ\text{C}$ .

槽 b, これを加熱するマントルヒーター a, 冷却管 e, 分液漏斗型の吸収びん f と g, および安全用の吸収びん h から構成されている。反応槽は温度計 c, および窒素を導入するための側管 d を備えている。

## 6.3 操作

反応槽 b に所定量の無担体硫酸および硫酸水素カリウム担体を含む水溶液1ないし $2\text{ cm}^3$ を加える。これにスズ(II)-強リン酸還元剤(この調製法は8.のマニュアルに述べる)約 $30\text{ cm}^3$ を加える。吸収びん f には、直接酸化法の場合には所定のpHおよび濃度のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム-炭酸水素カリウム水溶液 $20\text{ cm}^3$ を、また吸収びん g には $0.5\text{ M}$ 水酸化ナトリウム水溶液 $20\text{ cm}^3$ を入れる。また間接酸化法では、吸収びん f と g にそれぞれ所定濃度の水酸化ナトリウムおよびヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液を入れた。どちらの場合にも、吸収びん h には $0.5\text{ M}$ 酢酸カドミウム水溶液 $150\text{ cm}^3$ を入れ、硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素が系外に散逸しないようにした。

側管 d から窒素を流しながらマントルヒーター a の温度を徐々に上昇させる。約 $200^\circ\text{C}$ で硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩の硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素への還元が始まり、反応液中に細かい泡が発生するとともに、黄色の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の生成が観察される。温度が $300^\circ\text{C}$ に達すると細かい泡の発生が止まる。ここで加熱を止め、そのまま約10分間窒素を流して硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素の回収を終了する。

直接酸化法では、吸収びん f を取外し、 $5\text{ cm}^3$ のベンゼンを加えてふりませ、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕をベンゼン溶液として回収する。抽出はさらに2回繰返す。

間接酸化法では、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム酸化剤溶液を吸収びん f の水酸化ナトリウム-硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化ナトリウム溶液に加え、 $5\text{ cm}^3$ のベンゼンを加えてふりませ、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を抽出する。抽出はさらに2回繰返す。回収実験はどちらの方法でも吸収びん f についてのみ行った。

## 6.4 収率の決定と元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の計数

無担体硫酸の放射能は、適当に薄めたのち $2\pi$ -ガスフロー計数管で測定した。ベンゼン中に抽出した元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の放射能は次のようにして測定した。

ベンゼン溶液を放射能測定に適するように薄めたのち、その $0.04\text{ cm}^3$ 中に $100\ \mu\text{g}$ の硫黄が含まれるように担体硫黄のベンゼン溶液を加えた。この溶液の $0.04\text{ cm}^3$ を試料皿にとり、風乾したのち計数効率既知の端窓型GM計数管で放射能を測定した。測定値は自己吸収について補正した。ベンゼン中に回収した放射能の最初にとった無担体硫酸の放射能に対する百分率として収率を求めた。

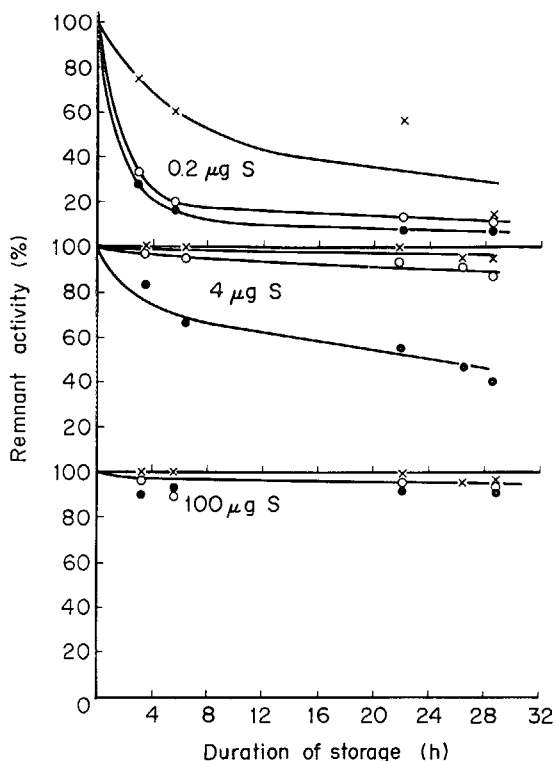
ベンゼンで元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を抽出したのちに水層中

に残る硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕の放射能を次のようにして求めた。水層を水で薄めたのち一定量の硫酸水素カリウム担体と過剰の塩化バリウムを加えて硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕バリウムを沈殿させた。既知量の無担体硫酸から作った同量の沈殿と GM 計数管で放射能を測定して、水層中に残る  $^{35}\text{S}$  の量を求めた。

上に述べたベンゼン中の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の測定で、計数皿上の担体量が少ないと測定中に計数率が急速に低下し、計数管が強く汚染する現象を見出した<sup>40)</sup>。硫黄は固体としては比較的高い蒸気圧を示すが、これが常温における元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の計数にどんな影響を与えるかは明らかにされていない。

ここでは元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の計数の正確さと取扱の安全を期して、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕計数試料からの放射能の散失に関する要因を求めた。

$0.04\text{ cm}^3$ 中に  $80\text{ m}\mu\text{Ci}$ の  $^{35}\text{S}$ と、 $0.2\text{ }\mu\text{g}$ から  $100\text{ }\mu\text{g}$ の硫黄を含む一連のベンゼン溶液を調製し、ステンレス鋼製の計数皿上に  $0.04\text{ cm}^3$ をとり、 $0.4\text{ cm}^2$ の面積に室温で乾燥した。この試料を次のような条件で保存し、その



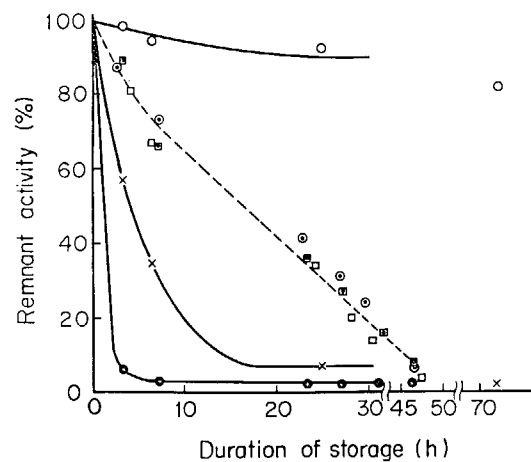
**Fig. 37** The loss of  $^{35}\text{S}^0$  in counting samples during the storage under different conditions.  $0.04\text{ cm}^3$  portions of benzene solutions containing  $80\text{ m}\mu\text{Ci}$  of  $^{35}\text{S}^0$  and  $0.2\text{--}100\text{ }\mu\text{g}$  of  $\text{S}^0$  carrier were taken on stainless steel counting planchets in an area of  $0.4\text{ cm}^2$  and dried at a room temperature. The samples were kept under the conditions of: (2) (black circles), (4) (white circles), and (6) (x) described in Fig. 38. The loss of  $^{35}\text{S}^0$  with  $0.2\text{ }\mu\text{g}$  of  $\text{S}^0$  carrier was so rapid to be observed even during counting.  $100\text{ }\mu\text{g}$  of  $\text{S}^0$  could suppress the loss.

間の放射能の減少を GM 計数管で測定した。

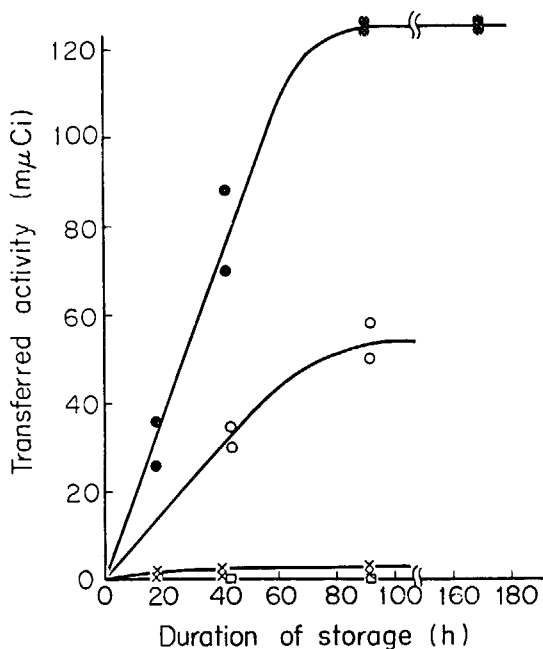
- (1) 減圧 ( $10^{-2}\text{ Torr}$ ) 下に保存
- (2) 空気中に放置
- (3) 水蒸気で飽和した酸素中に保存
- (4) 蓋をしたペトリ皿中に保存
- (5) 窒素中に保存
- (6) ドライアイスで冷却した蓋をしたペトリ皿中に保存

**Fig. 37** に、 $0.2$ 、 $4$  および  $100\text{ }\mu\text{g}$  の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を上記 (2)、(4) および (6) の条件で保存した場合の計数率の減少の速さを示した。硫黄量の影響はきわめて顕著で、 $1\text{ }\mu\text{g}$  以下では計数中にも明らかな減少を示し、また計数管の汚染もいちじるしかった。 $100\text{ }\mu\text{g}$  の硫黄が存在するときには、計数率の減少はドライアイスで冷却した場合も空気中に放置した場合も大差なく、非常に遅かった。担体が  $1\text{ }\mu\text{g}$  と少ないときには保存条件の影響は非常に大きく、硫黄の揮発を促進するような条件、すなわち減圧下の保存では計数率の減少は非常に速く、空気中に放置した場合がこれに該当。酸素、窒素などの雰囲気の効果は見られなかった。 $1\text{ }\mu\text{g}$  程度の硫黄の保存には冷却が最も効果的であった (**Fig. 38**)。

別の実験では、 $100\text{ }\mu\text{Ci}$ の  $^{35}\text{S}$ で標識した元素状硫黄  $500\text{ }\mu\text{g}$  と無標識硫黄  $500\text{ }\mu\text{g}$  を別々の計数皿にとり、空の計数皿とともに蓋をしたペトリ皿に室温で保存した。別に同様の試料の組合せを作り、 $-25^\circ\text{C}$ に保存した。



**Fig. 38** The loss of  $^{35}\text{S}^0$  in counting samples during storage under different conditions. Samples of  $80\text{ m}\mu\text{Ci}$  of  $^{35}\text{S}^0$  with  $1\text{ }\mu\text{g}$  of  $\text{S}^0$  carrier were kept: (1) under reduced pressure of  $10^{-2}\text{ Torr}$  (black circles), (2) exposed to open air (x), (3) in an  $\text{O}_2$  atmosphere saturated with  $\text{H}_2\text{O}$  vapor (white squares), (4) in a covered petri dish (squares with dot), (5) in an  $\text{N}_2$  atmosphere (circles with dot), and (6) in a covered petri dish in a dry ice jar (white circles). The conditions enhancing vaporization of  $^{35}\text{S}^0$  (e.g. reduced pressure) resulted in larger loss. The kind of atmosphere did not affect greatly.

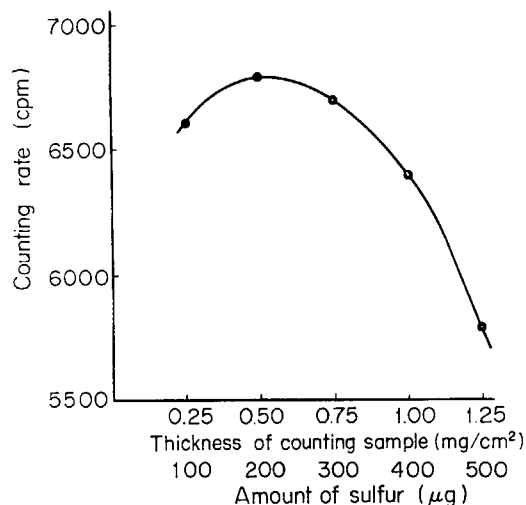


**Fig. 39** The transfer of  $^{35}\text{S}$  radioactivity from labeled to unlabeled  $\text{S}^0$ .  
 $100\ \mu\text{Ci}$  of  $^{35}\text{S}^0$  with  $500\ \mu\text{g}$  of  $\text{S}^0$  carrier and  $500\ \mu\text{g}$  of unlabeled  $\text{S}^0$  were taken on different counting planchets and stored together with a blank planchet in a covered petri dish. At a room temperature the transfer of  $^{35}\text{S}^0$  from labeled to unlabeled  $\text{S}^0$  (black circles) and to the blank planchet (white circles) was clear. When they were kept at  $-25^\circ\text{C}$ , the transfer from labeled to unlabeled  $\text{S}^0$  (x) and to the blank planchet (squares) were very little.

保存期間中の標識硫黄から無標識硫黄および空の計数皿への放射能の移行を調べた。この結果を Fig. 39 に示す。室温では無標識硫黄および空の計数皿への放射能の移行は明らかであり、約 4 日後に平衡状態に達した。 $-25^\circ\text{C}$  に保存した場合には顕著な放射能の移行は認められなかった。

これら実験結果は元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の散逸は硫黄の揮発にもとづくものであり、雰囲気持にその化学的影響は無いか非常に少ないと考えられる。元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の揮発性は放射線管理上重大な問題である。その貯蔵は厳重に密封し、できれば冷所で行う。

GM 管による元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の測定は、あまり高い精度を必要としない場合は簡便な方法である。元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の計数中の散逸は適当量の硫黄が存在すれば無視することができる。しかし硫黄量が多過ぎると自己吸収の効果が大きくなる。Fig. 40 は硫黄量が元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の計数率の関係、すなわち自己吸収の影響を示す。この図からは  $200\ \mu\text{g}$  ( $0.5\ \text{mg cm}^{-2}$ ) 程度の硫黄の存在が  $^{35}\text{S}$  放射能の散逸を迎え、かつ自己吸収の効果を最少にするために有効なことがわかる。



**Fig. 40** The self-absorption of  $^{35}\text{S}^0$  samples.  
 $^{35}\text{S}^0$  samples with  $200\ \mu\text{g}$  of  $\text{S}^0$  carrier ( $0.50\ \text{mg cm}^{-2}$ ) permitted counting suppressing the loss by the evaporation and minimizing the self-absorption.

## 6.5 薄層クロマトグラフィーによる化学形の同定

硫 [ $^{35}\text{S}$ ] 化水素を吸収剤に吸収させてから元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] としてベンゼンに抽出するまでの各工程における  $^{35}\text{S}$  化学種の変化を調べるために、各工程からサンプリングした溶液を TLC で展開した。溶媒には水・エタノール・ピリジン・濃アンモニア水 (40:120:40:8) を用い、IV-2 に述べたと同様に展開した。展開距離は 15 cm で、約 3 時間を要した。

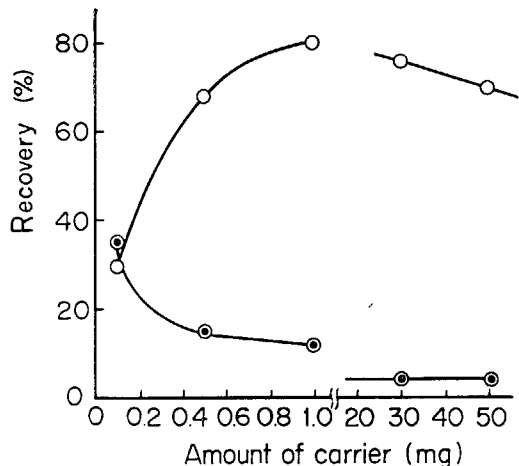
## 6.6 元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の収率に影響する要因

### 6.6.1 直接酸化法

#### (1) 担体量

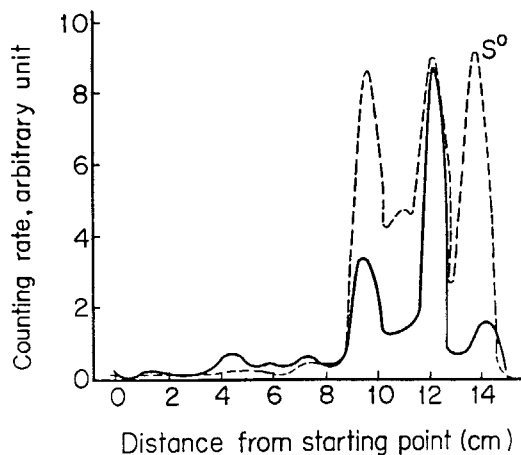
担体として硫黄が  $0.1\ \text{mg}$  ないし  $50\ \text{mg}$  含まれるように硫酸水素カリウムの量を変えて元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の製造実験を行った。この際、吸収液中のヘキサシアノ鉄 (Ⅲ) 酸カリウムの量は担体量の 1.6 倍当量とし、pH は炭酸カリウムにより 11 に調整した。

Fig. 41 に見られるように、担体量が  $0.1\ \text{mg}$  から増加するにつれて元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の収率は上昇し、 $1.0\ \text{mg}$  で最大の 80% に達したあとは緩やかに下降した。直接酸化法では、ベンゼンに溶けにくい毛くず状の硫黄が析出し、これが担体量が  $1\ \text{mg}$  以上の場合の収率の低下の原因と考えられる。担体量が  $1\ \text{mg}$  以下の場合の低収率は硫化物の酸素酸塩への酸化によると推定される。Fig. 42 に担体量  $1\ \text{mg}$  の場合のベンゼン抽出前後の水層の TLC クロマトグラムを示す。元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] を抽出したあ



**Fig. 41** The recovery of  $^{35}\text{S}^0$  with different amount of carrier in the direct-oxidation process.

$^{35}\text{S}^0$  was prepared with 0.1-50 mg of carrier (as S in  $\text{KHSO}_4$ ) and an absorbing solution containing  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1.6 times equivalent to  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  to adjust to pH 11 (Fig. 36). The maximum recovery of about 80% (white circles) was obtained with 1 mg of carrier. As  $^{35}\text{S}$  in the aqueous phase (circles with dot) remained a few percent, the decrease of the recovery with carrier above 1 mg could be attributed to the formation of benzene-insoluble  $^{35}\text{S}^0$ . The low recovery with carrier below 1 mg could be attributed to the oxidation of  $^{35}\text{S}^{2-}$  to oxoacids (Fig. 42).



**Fig. 42** The thin-layer chromatograms of  $^{35}\text{S}$ -species formed in the  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  absorbing solution in the direct-oxidation process with 1 mg carrier (Fig. 41).

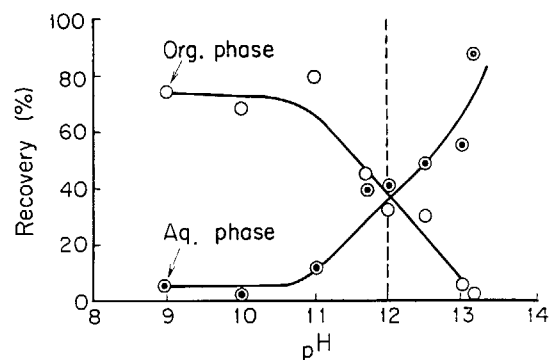
Solvent:  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{EtOH}$ -pyridine- $\text{NH}_4\text{OH}$  (40:120:40:8). Development: 15 cm during 3 hours.  $^{35}\text{S}^0$  in the absorbing solution (dotted line) could be extracted into benzene leaving in the aqueous phase unidentified species (solid line), neither  $^{35}\text{S}^0$  nor  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  (which should remain at the starting point).

と水層には一二の未確認の化学種を認めた。これらは硫酸イオン(原点にとどまる)ではないことも確認しており、硫化物イオン( $\text{S}(-\text{II})$ )から硫酸イオン( $\text{S}(+\text{VI})$ )へ至る中間生成物とも考えられる。

## (2) 吸収液の組成

担体量 1 mg に対し、吸収液のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの濃度を 5 mM から 450 mM の範囲で変えて収率への影響を調べた。この酸化剤の 5 mM 溶液 20  $\text{cm}^3$  は担体硫黄 1 mg の 1.6 倍当量に相当する。なお pH は炭酸カリウムにより 11 に調整した。この実験の範囲内では、収率は酸化剤濃度には影響されず、ほぼ一定の 75% であった。

吸収液の酸化剤濃度を 5 mM に定め、pH を 9 ないし 13 の間に変えてみた。この影響は顕著であった。Fig. 43 に見られるように、pH 9 から 11 の間では約 75% と比較的高い収率を示したが、pH 12 では約 40% に低下し、pH 13 ではほぼ 0 になった。これは高い pH で硫化物の酸化が促進されることを示している。このことは Fig. 42 のクロマトグラムにおいて中間生成物のフラクションが増加することによって証明された。



**Fig. 43** The recovery of  $^{35}\text{S}^0$  with 1 mg of carrier in absorbing solution of different pH in the direct-oxidation process.

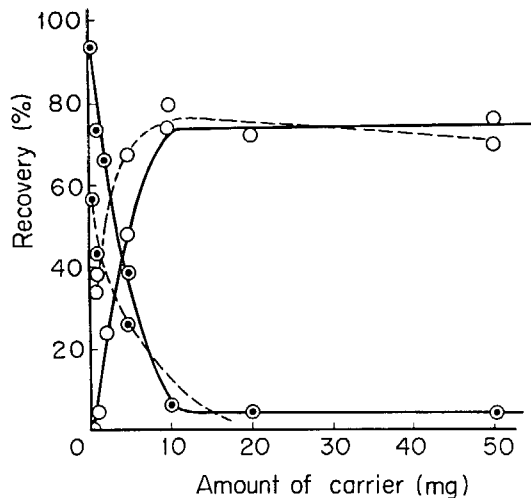
Absorbing solutions of 5 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  were adjusted between pH 9-13 with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Fig. 36). Above pH 10 the recovery decreased from about 75% to nearly 0 at pH 13 (white circles). The increase of the fraction remaining in the aqueous phase was due to the increase of the unidentified species in Fig. 42 (circles with dot).

## 6.6.2 間接酸化法

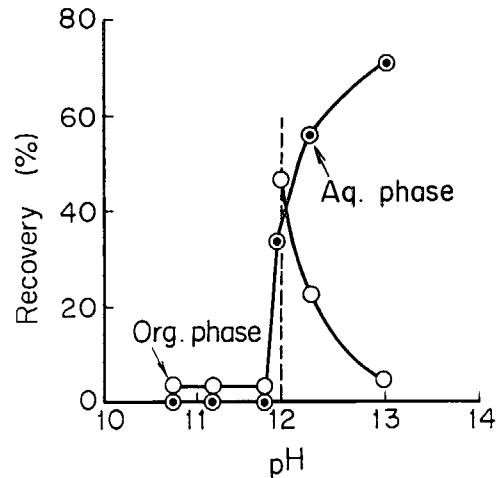
### (1) 担体量

担体量 1 mg ないし 50 mg の範囲で収率を求めた。吸収液には 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13) を、また酸化剤溶液には担体量の 1.6 倍当量のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを含む炭酸カリウムで pH 11 に調整した水溶液を用いた。

間接酸化法では担体量や吸収液組成の影響が強いことがわかった。Fig. 44 に担体量と収率の関係を示す。担体量 10 mg から 50 mg の範囲で収率はほとんど一定の



**Fig. 44** The recovery of  $^{35}\text{S}^0$  with different amounts of carrier in the indirect-oxidation process.  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  absorbed in 0.5 M NaOH with 1-50 mg of carrier was oxidized with a solution containing 1.6 times equivalent  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  adjusted to pH 11 with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Fig. 36). With carrier more than 10 mg, the recovery remained nearly 75%, but it decreased rapidly below 10 mg (solid lines, white circles show the fraction recovered into benzene, and circles with dot the fraction remained in the aqueous phase). When NaOH absorbing solution was adjusted pH 9 just before the oxidation the recovery slightly increased (dotted lines).

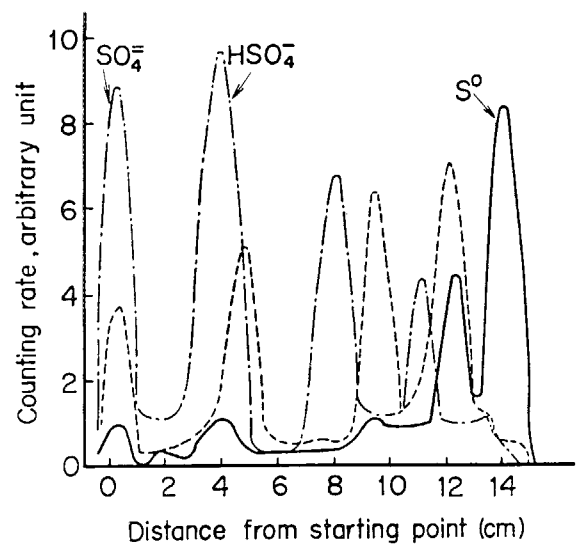


**Fig. 45** The recovery of  $^{35}\text{S}^0$  as a function of pH of NaOH absorbing solution in the indirect-oxidation process.  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  with 1 mg of carrier was absorbed in NaOH solutions adjusted between pH 10.8-13.0. Maximum recovery was obtained at pH 12. Below pH 12, the aqueous phase did not contain significant amount of  $^{35}\text{S}$ , whereas nearly 80% of  $^{35}\text{S}$  was found in the 2nd trap (g in Fig. 36), revealing insufficient absorptivity of the 1st trap. In the higher pH, most part of  $^{35}\text{S}$  was found in the 1st absorber, neither as  $^{35}\text{S}^{2-}$  nor as  $^{35}\text{S}^0$  but as oxoacids (Fig. 46).

約75%であった。しかし10 mg以下では収率は急速に低下した。水酸化ナトリウム水溶液に吸収された硫( $^{35}\text{S}$ )化水素を酸化する直前に吸収液をpH 9にすると、図の破線のように収率は僅かに上昇した。

## (2) 吸収液の組成

前項の実験において担体量は1 mg一定とし、吸収液のpHを10.8から13.0の範囲で変えて収率の変化を調べた。Fig. 45に示すように、収率はpH 12のときに最大の50%で、この両側では急激に低下した。低いpH領域における低収率は吸収溶液の不十分な吸収能力に起因する。これは、ベンゼン抽出後の水層中には $^{35}\text{S}$ は認められず、二番目の吸収びん中に約80%の $^{35}\text{S}$ を見出したことから明らかである。一方高いpH領域では、 $^{35}\text{S}$ は大部分最初の吸収溶液に見出されるが、直接酸化法の項で述べたように硫化物の硫酸塩への酸化が収率を低下させる。Fig. 46に水酸化ナトリウム吸収液に吸収された $^{35}\text{S}$ 化学種のTLCクロマトグラムを示す。吸収直後には元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )のピークと他に幾つかの小さなピークが見られるが、時間経過(1日および9週間)とともに破線および鎖線で示したようにクロマトグラムのピークの高さは硫酸水素イオンと硫酸イオンの方に移動した。この傾向は吸収液のpHが高いほど、また担体量が少ないほど顕著であった。ベンゼン抽出液のTLCクロマトグラムには元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )しか見出されず、また



**Fig. 46** The change in the  $^{35}\text{S}$ -species in a NaOH solution (Fig. 45).

The chromatogram immediately after the preparation (solid line) showed  $^{35}\text{S}^0$  and some other species, but after 1 day (dotted line)  $^{35}\text{S}^0$  disappeared and peaks shifted as a whole toward the peaks of  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}^{35}\text{SO}_4^{2-}$  as seen in the chromatogram after 9 weeks (chain line). This tendency was more marked with higher NaOH concentration and with less carrier.

抽出後の水層には硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩しか見出されなかったことから、同定されなかった「中間生成物」は抽出の際に急速に硫酸塩に酸化されるものと考えられる。

## 6.7 元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造—まとめ

硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩から元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を製造するためには、スズ(II)-強リン酸還元剤は、0.1 mg 程度の少ない担体でも反応を定量的に進行させる。長期間安定に保存できる、最終製品に不純物を混入させないなど、多くの長所を持った優れた還元剤である。この還元剤は粘性のような液体で取扱いにくい欠点がある。

元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の収率は直接酸化法、間接酸化法のいずれにおいても担体量および吸収液の pH に大きく影響される。担体量 1 mg 程度のときは直接酸化法が実用的である。使用する担体の 1.6 倍当量のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを含む pH 9 ないし 11 の吸収剤を用いれば、70 ないし 80 % の収率が維持できる。直接酸化法においても、担体が 1 mg 以下では収率の低下が避けられない。間接酸化法では担体が 10 mg 以上あれば 75 % の収率が保たれるが、これ以下では収率は急速に低下する。

吸収率の pH は直接酸化法では 9 から 11 の間が最適であった。pH が高い場合の収率の低下は硫化物の酸素酸塩への酸化に起因している。

ベンゼンに抽出した元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の放射化学純度は、その TLC クロマトグラムが元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕以外の  $^{35}\text{S}$  化学種の存在を示さなかったことから、99 % 以上とすることができる。発光分光分析によりスズやその他の金属の分析を試みたが、スズをはじめ鉄、ケイ素、マグネシウム、鉛など検出限界の 10 ppm 以下であった。

数ミリグラム程度の微量の担体を用いた高比放射能の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造では、最終製品はベンゼン溶液として得られる。この点でベンゼン抽出の操作は抽出溶液はそのまま製品になる利点がある。上に述べたとおり酸化剤などにより汚染される恐れも無い。0.1 mg ないし 50 mg の担体に対して 5 cm<sup>3</sup> のベンゼンによる抽出 1 回で充分であった。

吸収液中に残った  $^{35}\text{S}$  以外に回収できなかった  $^{35}\text{S}$  としては、装置の摺合せ部分に強い放射能を認めた。定量的な評価は困難であるが、放射能損失の一つの重要な原因であろう。

ここで研究した直接酸化法により 100 mCi の  $^{35}\text{S}$  を処理すれば、最初目標とした 2.5 Ci/matom<sup>-1</sup> あるいはそれ以上の比放射能を持つ元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造が可能である。担体を 100 mg 位まで増加すると、市販の低比放射能の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕に相当する製品が製造できる。この場合ベンゼン溶液を蒸発して元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕結晶を得る。

間接酸化法は、収率に対して吸収液の組成や担体量の

影響が大きく、その上操作も直接法より複雑になり、元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造には適さない。しかし硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩を還元して硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化物を製造する場合に考慮すべき問題を提示している。

高い比放射能の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕ベンゼン溶液を製造するためのマニュアルを 8.4 に示す。

## 7. 塩化カリウムの原子炉照射による標識チオ硫酸塩の生成と元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造

### 7.1 塩化カリウムの原子炉照射と生成する $^{35}\text{S}$ 化学種

通常の状態、すなわち空気雰囲気中で照射した塩化カリウムから回収した  $^{35}\text{S}$  は 100 % が無担体の硫酸である。これが原子炉における  $^{35}\text{S}$  製造の基本原則となっている。一方種々の前処理した塩化カリウム中に生成する  $^{35}\text{S}$  化学種の分布の研究が行われている。たとえば、Koski<sup>41)</sup> は 700 °C で脱気した塩化カリウム中では 65 % が硫酸塩、他は亜硫酸塩と硫化物であることを報告している。Milham<sup>42)</sup> は真空中で昇華した塩化カリウムを、照射後に脱気した担体溶液に溶解することにより、80 % の  $^{35}\text{S}$  を硫化物として得た。吉原<sup>43)</sup> は照射した塩化カリウムの溶解時の担体の効果を述べている。Chiotan<sup>44)</sup> は元素状硫黄と混合し脱気した塩化カリウム中に元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕が生成することを報告している。

前章までに述べたように、 $^{35}\text{S}$  の無機標識化合物の製造は空気雰囲気中で照射した塩化カリウム中に生成した無担体硫酸塩の形の  $^{35}\text{S}$  から出発している。もしなんらかの前処理により硫酸塩以外の特定の化学種を形成させることができれば、硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩をこの化学種に転換する手間が省ける。またこのことは核反応の化学効果の研究としても興味ある問題である。

この研究では、硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕以外に  $^{35}\text{S}$  化学種として用途の多い元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造を目的として、この化学種を多く生成するような照射前処理および照射後処理を研究した。照射前処理には脱気を主体とした方法を幾つか試みたが、どれも当初の目的である元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕はほとんど生成せず、他方標識チオ硫酸塩のフラクションが大半を占めるといった特異な結果に終わった<sup>44)</sup>。標識チオ硫酸塩の生成は上に引用したどの論文にも記載がなく、僅かに Abdel-Rassoul<sup>45)</sup> が、一般の理解とは逆に、前処理しない塩化カリウムに 30 % の標識チオ硫酸塩の生成を報じている。

この研究では目標を元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕から標識チオ硫酸塩に移し、このフラクションをできるだけ増やすような前処理法と、標識チオ硫酸塩を元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕に転

換する実用的な方法を探求した。種々の前処理法と不活性雰囲気中の照射後処理法を検討した結果、 $^{35}\text{S}$ の約60%を標識チオ硫酸塩として回収できる条件を見出したので、この標識チオ硫酸塩を還元あるいは酸分解により元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )に転換することを試みた。

## 7.2 塩化カリウムの前処理と原子炉照射

試薬特級塩化カリウムを次の5種の前処理法のいずれかにより処理した。

- (1) 脱水—亜鉛アマルガム、硫酸バナジル水溶液、蒸留水、五酸化ニリンを順次とおして痕跡量の酸素と水分を除いた窒素気流中で1時間700°Cに保つ。
- (2) 脱気—室温で $3 \times 10^{-4}$  Torrの減圧下に3時間保つ。
- (3) 融解—脱気—脱気した塩化カリウムを、加熱した多孔質銅、五酸化ニリン、ソーダ石灰を順次とおして精製したヘリウム雰囲気中で800°Cに熱して融解する。室温まで冷却してから再び脱気する。融解と脱気のサイクルを数回繰返す。
- (4) 昇華— $1 \times 10^{-3}$  Torrの減圧下で700°Cに熱して昇華する。
- (5) 硫黄添加—塩化カリウムに5%の元素状硫黄の粉末を加えてよく混合したのち、ドライアイス・アセトン混合物で冷却しながら脱気する。

脱水処理した塩化カリウムは乾いた窒素とともに石英アンブルに封入した。他の処理法で処理したものは $3 \times 10^{-4}$  Torrの減圧下で石英アンブルに封入した。1本のアンブル内の塩化カリウム量は約0.1gであった。これらのアンブルはJRR-2あるいはJRR-3で11日間 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の熱中性子束密度で照射した。この照射でアンブル1本あたり6 m Ciの $^{35}\text{S}$ が生成する。

## 7.3 薄層クロマトグラフィーによる $^{35}\text{S}$ 化学種の同定

### 7.3.1 担体溶液の調整

試薬特級の硫化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、およびチオ硫酸ナトリウムを、2回蒸留したのち脱気した水に溶解した。この担体溶液は実験の都度新たに調製した。濃度は1.25および100 mMとした。

### 7.3.2 薄層クロマトグラフィーによる $^{35}\text{S}$ 化学種の分離

元素状硫黄、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、およびチオ硫酸塩を予備実験の結果からTLCの対象化学種とした。それぞれの化学種を単独であるいは同時に展開して、 $R_f$ 値を求めた。薄層プレートにはイーストマン社製のシリカゲルプレートNo. 6061を、また溶媒には硝酸鉛1%水溶液<sup>46)</sup>、水—アセトン(1:3)溶液、および水—アセ

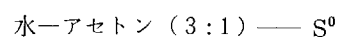
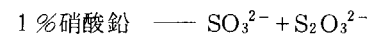
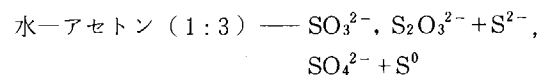
**Table 25** Solvents and  $R_f$  values for the S-species.

Three solvents were tested: none of them could separate each of the species in question. The species in irradiated KCl was analyzed with these three solvents as follows: The fraction of  $\text{S}^0$  was determined with  $\text{H}_2\text{O}$ -acetone (3:1) and the fraction of  $\text{SO}_3^{2-}$  with  $\text{H}_2\text{O}$ -acetone (1:3). The  $\text{SO}_3^{2-}$  fraction was subtracted from the  $(\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  fraction determined with 1%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  to determine the  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  fraction. The  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  fraction was subtracted from the  $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-})$  fraction determined with  $\text{H}_2\text{O}$ -acetone (1:3) to determine  $\text{S}^{2-}$  fraction. The  $\text{S}^0$  fraction was subtracted from the  $(\text{SO}_4^{2-} + \text{S}^0)$  fraction determined with  $\text{H}_2\text{O}$ -acetone (1:3) to determine the  $\text{SO}_4^{2-}$  fraction.

	$\text{S}^0$	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Water-acetone (3:1)	0	1.00	1.00	1.00	1.00
Water-acetone (1:3)	0	0.66	0.96	0.10	0.66
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1%)	0	0.14	1.00	0.14	1.00

ン(3:1)溶液を用いた。この溶媒は10分間に7 cm上昇した。

3種の溶媒に対する各化学種の $R_f$ 値をTable 25に示す。どの溶媒もすべての化学種を分離することができなかった。水—アセトン(3:1)溶媒では $\text{S}^0$ 以外はすべて溶媒先端とともに上昇した。水—アセトン(1:3)溶媒では $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$ 、および $\text{SO}_4^{2-} + \text{S}^0$ の3グループに別かれ、中のグループは完全に一つのピークになった。1%硝酸鉛では $\text{S}^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ および $\text{S}^0$ の3グループに別れた。いずれの溶媒でも $\text{S}^0$ は原点に残った。これらの結果から、 $^{35}\text{S}$ 化学種の同定は3種の溶媒を使って、次のように化学種またはそのグループのフラクションを求めた。



水—アセトン(1:3)溶媒で求めた $\text{SO}_3^{2-}$ のフラクションを1%硝酸鉛溶媒で求めた $\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ フラクションから差引いて $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ のフラクションを求めた。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ のフラクションを水—アセトン(1:3)溶媒で求めた $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$ のフラクションから差引いて $\text{S}^{2-}$ のフラクションを求めた。水—アセトン(3:1)溶媒で $\text{S}^0$ のフラクションを求め、これを水—アセトン(1:3)溶媒で求めた $\text{SO}_4^{2-} + \text{S}^0$ のフラクションから差引いて $\text{SO}_4^{2-}$ のフラクションを求めた。

このような方法により、種々の化学形の $^{35}\text{S}$ を含む試料溶液 $0.5 \text{ mm}^3$ を展開したのち、薄層プレート上の $^{35}\text{S}$



放射能の分布を GM 計数管で測定した。

**7.3.3 照射した塩化カリウム中<sup>35</sup>S 化学種の同定**

照射した石英アンプルを開封して塩化カリウムを担体水溶液 5 cm<sup>3</sup> に溶解したのち、ただちに TLC で展開した。担体溶液の調製、照射試料の溶解、および TLC に至る一連の操作はすべて酸素を含まない窒素雰囲気下のグローブボックスで行った。

種々の前処理を施して照射した塩化カリウムを 25 mM の担体溶液に溶解した場合の <sup>35</sup>S 化学種の分布を Table 26 に示す。脱水処理では、通常の空気雰囲気下の照射と異なり、8.4% の元素状硫黄の生成が認められた。他の 4 種の前処理法の結果は大差なく、50 ないし 70% がチオ硫酸塩、10 ないし 20% が元素状硫黄、残りは硫化物と硫酸塩に分布した。

どの前処理法も、元素状硫黄として <sup>35</sup>S を回収するという当初の目的を達成することはできなかったが、大半の <sup>35</sup>S をチオ硫酸塩として回収できることがわかった。チオ硫酸塩は酸で分解して硫黄を遊離すること、硫化水素への還元が硫酸塩よりは容易なことなどを考え合せて、チオ硫酸塩の元素状硫黄への転換を試みた。チオ硫酸塩を生成する前処理法の間ではチオ硫酸塩の割合に大きな差はなかったため、今後の実験の前処理には最も簡単な

**Table 26** The distribution of the <sup>35</sup>S-species in the solution of pretreated KCl.

Dehydration: Keep KCl at 700°C for 1 hour in a dry, O<sub>2</sub>-free N<sub>2</sub>. Degassing: Keep KCl at 3 × 10<sup>-4</sup> Torr for 1 hour at a room temperature. Melting: Melt degassed KCl in a dry, O<sub>2</sub>-free He at 800°C and degass after cooling to a room temperature. Repeat the cycle of melting-degassing several times. Sublimation: Sublimate KCl at 1 × 10<sup>-3</sup> Torr at 700°C. Addition of S: Mix KCl with 5% of S powder and degass under cooling with dry ice-acetone. 0.1 g portions of KCl, each pretreated as above and irradiated, were dissolved in 5 cm<sup>3</sup> portions of a carrier solution of 25 mM in each of carrier and chromatographed as described in Table 25. Dehydration showed a little effect of yielding 8.4% of S<sup>0</sup>, whereas other four pretreatments resulted in a similar distribution, among which the presence of some 60% of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> is worth noting.

	Distribution of <sup>35</sup> S-species (%)				
	S <sup>0</sup>	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>
Dehydration	8.4	0.0	0.0	0.0	91.6
Degassing	19.4	9.2	60.9	0.0	10.5
Melting	11.9	5.7	68.7	0.0	13.7
Sublimation	10.0	6.6	67.3	0.0	16.1
Addition of S	15.1	8.4	51.4	0.0	24.2

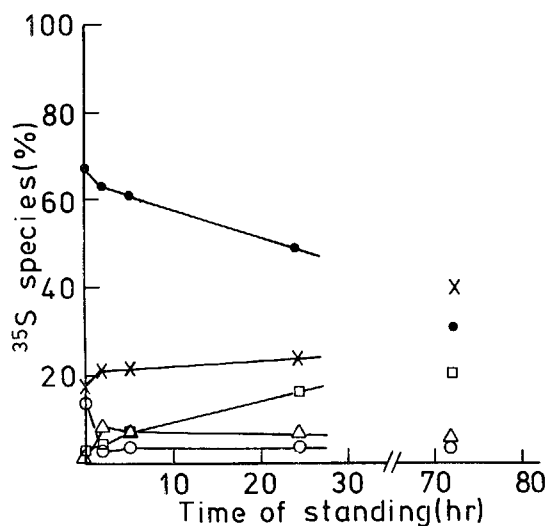
脱気法を採用した。

照射した塩化カリウムを種々の濃度の担体溶液に溶解して <sup>35</sup>S 化学種の分布を調べた。Table 27 に示したように、担体の有無あるいはその濃度は大きな影響を示さなかった。担体濃度の 100 mM までの増加により、チオ硫酸塩と硫酸はそれぞれ 10% 減少し、硫化物が増加した。この実験では普通 25 mM の担体溶液 5 cm<sup>3</sup> を使用して、チオ硫酸塩のフラクションは常に 60% 以上であった。担体量がチオ硫酸塩の収率に大きな影響を与えないとい

**Table 27** The effect of carrier on the distribution of <sup>35</sup>S-species in the solution of degassed KCl.

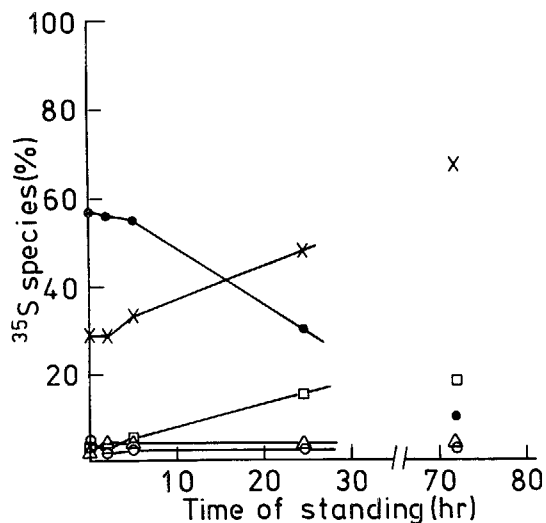
0.1 g of irradiated KCl was dissolved in 5 cm<sup>3</sup> of carrier solutions of 0-100 mM in each of the carrier (Table 25). The increase in the concentration of the carrier up to 100 mM caused the decrease of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> by 10%, and the increase of S<sup>0</sup> and S<sup>2-</sup>. The fraction of S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> remained nearly 60% up to 25 mM.

Concn. of carriers (mM)	Distribution of <sup>35</sup> S-species (%)				
	S <sup>0</sup>	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>
0	6.8	2.2	57.3	4.0	29.7
1	3.6	8.6	66.7	0.0	21.1
25	13.4	2.3	67.1	0.0	17.2
100	18.7	18.0	44.0	0.0	19.3



**Fig. 47** The change in the distribution of <sup>35</sup>S-species in a carrier solution.

0.1 g of degassed (Table 26) and irradiated KCl was dissolved in 5 cm<sup>3</sup> of a solution of 25 mM for each of the carriers. The solution was allowed to stand in open air. The change among the <sup>35</sup>S-species was slow: during the 1st 24 hours <sup>35</sup>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (black circles) decreased, while <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (x) and <sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (squares) increased, but <sup>35</sup>S<sup>2-</sup> (triangles) and <sup>35</sup>S<sup>0</sup> (white circles) remained unchanged. After 1 week, only <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was found.



**Fig. 48** The change in the distribution of  $^{35}\text{S}$ -species in a solution without carriers. In a similar experiment to that of Fig. 47, except for the absence of the carriers, the change in the  $^{35}\text{S}$ -species was more rapid.

うことは、任意の比放射能の標識チオ硫酸塩あるいは元素状硫黄が常に60%内外の収率で得られることを示している。

照射した塩化カリウムを蒸留水および担体溶液に溶解した溶液を空気に曝して貯蔵した場合の $^{35}\text{S}$ の各化学種の経時変化を調べた。Fig.47は担体溶液中における変化の様子を示す。緩慢なチオ硫酸塩の減少とは逆に亜硫酸塩と硫酸塩の増加が見られる。これらの変化は、Fig.48に示すように担体を含まない溶液中では速やかに進行した。担体の有無にかかわらず、1週間後にはすべての $^{35}\text{S}$ が硫酸塩に変わった。チオ硫酸塩の元素状硫黄への転換は1時間以内に終了するので、この程度の酸化速度はまったく障害にならない。

#### 7.4 標識チオ硫酸塩の還元による元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造

照射した塩化カリウム0.1gを1.25mmolまでのチオ硫酸塩担体を含む $5\text{cm}^3$ の担体溶液に溶解する。この溶液を亜鉛末0.5gと6M塩酸の混合物に注いで、発生期の水素により標識チオ硫酸塩を硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素に還元する。<sup>47)</sup>発生した硫〔 $^{35}\text{S}$ 〕化水素を窒素気流でヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム10mM-炭酸カリウム4mM水溶液に導いて元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕に酸化する。これを $10\text{cm}^3$ のベンゼンで抽出する。元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の収率は5.4に記載した方法により求めた。

Table 28に示したように、担体量に無関係にほぼ60%の一定の収率を示した。これは標識チオ硫酸塩のフラクションに相当し、このフラクションを定量的に還元して元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕として回収したことを示している。0.1mmolのチオ硫酸塩担体と6mCiの $^{35}\text{S}$ を含む0.1g

**Table 28** Results of the preparation of  $^{35}\text{S}^0$  from degassed KCl.

0.1 g of irradiated KCl was dissolved in  $5\text{cm}^3$  of  $\text{H}_2\text{O}$  containing the carrier of 0-1.25 mmol.  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  was reduced by nascent H to  $\text{H}_2^{35}\text{S}$ , which was oxidized in an aqueous solution of 10 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -4 mM  $\text{K}_2\text{CO}_3$  to  $^{35}\text{S}^0$ . The latter was extracted into benzene. Approximately 60% of  $^{35}\text{S}$  in KCl, corresponding to the fraction of  $^{35}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , could be recovered, irrelevant to the amount of the carrier.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Carrier (mmole)	Distribution of $^{35}\text{S}$ -species (%)		
	benzene extract	reduction mixture	oxidation solution
0	59.2	25.2	4.1
0.125	69.4	20.8	0.8
0.250	57.1	25.1	1.6
1.250	60.8	29.2	0.9

の塩化カリウムから出発すれば、比放射能約 $30\text{mCi matom}^{-1}$ の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕が得られる。全操作は1時間内に終了する。前章に述べた硫酸〔 $^{35}\text{S}$ 〕塩の還元と比較して、収率は劣るが、簡単な操作で短時間で終了する特徴がある。製造の規模、製品の比放射能などの調節も容易である。

#### 7.5 標識チオ硫酸塩の酸分解によるコロイド状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造

前項と同様にして得た塩化カリウムの水溶液に2M硫酸 $5\text{cm}^3$ を加える。発生する二酸化硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕は窒素流により $30\text{cm}^3$ の0.5M水酸化ナトリウム水溶液に導いて吸収させる。溶液中に析出した元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕を遠心分離したのち、蒸留水で洗浄する。最後に沸騰水中に分散させて元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕のコロイド溶液を得る<sup>48)</sup>。

Table 29にこの結果を示す。標識チオ硫酸塩のフラクションが60%であったとすると、酸分解により得られる元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の収率は理論的には30%を越えない。無担体では収率は12.3%と低かったが、0.125mmol以上の担体を加えた場合には35ないし40%の元素状硫黄が回収できた。これは最初に存在した約10%の元素状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕が含まれているためと考えられる。収率は低いがコロイド状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕の製造法としての簡易性は大きな利点である。

コロイド状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕をベンゼンに抽出したあとの水層には、Table 29に示すように $^{35}\text{S}$ および他核種の放射能はほとんど認められなかった。このことはコロイド状硫黄〔 $^{35}\text{S}$ 〕製品の放射化学純度および放射性核種純度が高いことを示している。

30%近い $^{35}\text{S}$ を水酸化ナトリウム水溶液に亜硫酸塩として見出した。標識チオ硫酸塩の酸分解により元素状

**Table 29** Results of the preparation of  $^{35}\text{S}^0$  by the acid decomposition of  $^{35}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . 5 cm<sup>3</sup> of 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added to an aqueous KCl solution prepared as described in Table 28 to decompose  $^{35}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  to  $^{35}\text{SO}_2$  and  $^{35}\text{S}^0$ , which was centrifuged, washed and finally dispersed in boiling H<sub>2</sub>O. With carrier more than 0.125 mmol, 35-40% of  $^{35}\text{S}$  could be recovered as  $^{35}\text{S}^0$ , which corresponded to a half of the  $^{35}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  fraction (60%) plus the  $^{35}\text{S}^0$  fraction (10%) originally existed in KCl. The remaining half (30%) of  $^{35}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  could be collected in the NaOH solution as  $^{35}\text{SO}_3^{2-}$ .

S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Carrier (mmole)	Distribution of <sup>35</sup> S-species (%)			
	Colloid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fraction	NaOH fraction	Unextracted fraction
0	12.3	50.7	29.0	0.2
0.125	40.8	35.2	24.0	0.0
0.250	37.6	29.2	27.4	0.0
1.250	35.2	35.4	28.4	0.0

硫黄〔<sup>35</sup>S〕と亜硫酸〔<sup>35</sup>S〕塩を同じ割合で得たことは、チオ硫酸根の“inner”と“outer”の2つの硫黄原子が<sup>35</sup>Sにより均等に標識されていることを示している。

## 7.6 原子炉照射した塩化カリウムからの元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕の製造 — まとめ

塩化カリウムの原子炉照射により硫酸塩の形で製造されている<sup>35</sup>Sを、ターゲットの塩化カリウムに脱気などの前処理を施すことにより、元素状硫黄として回収することを試みた。実験した幾つかの方法はいずれも元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕の生成には不充分であった。しかし $3 \times 10^{-4}$  Torrの減圧で脱気した塩化カリウムを照射後注意して酸素を除いた状態で担体溶液に溶解した場合に、約60%がチオ硫酸塩であることを見出した。このような結果はこれまでの同種の研究では報告されていない。従来の研究の報告が前処理法に比較して照射後処理法、その条件などを詳細に記載していないので、正確な対比はできないが、本研究で実施した一貫した不活性雰囲気中における取扱いが特異な結果の原因の一つと考えられる。

脱気した塩化カリウムを照射して得た60%の標識チオ硫酸塩は、担体の存在下で亜鉛と塩酸から発生する発生期の水素で定量的に硫〔<sup>35</sup>S〕化水素に還元できた。これはヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム溶液中に導いて元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕に酸化した。元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕をベンゼンに抽出した。この方法は元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕の製造法としては収率が60%と比較的低いが、操作が簡単な特徴がある。得られる元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕の放射性核種純度および放射化学純度ともに99%以上である。製品の比放射

能は中性子束密度および照射時間も含めて照射量と担体量を適当に調節することにより、自由に選ぶことができる。

標識チオ硫酸塩に担体を加えて酸で分解すると元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕を遊離する。これを遠心分離したのち沸騰水中に分散させることにより、コロイド状硫黄〔<sup>35</sup>S〕溶液が得られる。この収率は標識チオ硫酸塩のフラクションの1/2と元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕のフラクションの和、すなわち約40%である。この方法も高い収率は原理的に期待できないが、操作が簡単なことは大きな利点である。

標識チオ硫酸から元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕およびコロイド状硫黄〔<sup>35</sup>S〕を製造するマニュアルをそれぞれ8.5および8.6に記載した。

## 8 硫黄-35 標識無機化合物製造操作

### 8.1 硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウム

#### 8.1.1 製造の規模と仕様

硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウム結晶：0.5mmol, 71mg (Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub>)

放射能量：65 mCi

比放射能：100 mCi mmol<sup>-1</sup>以上

化学純度：99%以上

放射化学純度99%以上

放射性核種純度：99%以上

#### 8.1.2 原子炉照射

- 1) 試薬特級塩化カリウム 1.0 g<sup>注1)</sup> をはかりとり、アセトンで洗浄したアルミニウム製照射容器に封入する。
- 2) JRR-2またはJRR-3で1サイクル(約12日)  $1 \times 10^{-13}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>の熱中性子束密度で照射する<sup>注2)</sup>。

注1) ターゲット量を変える場合は、操作4)から8)の液量および操作3)の陽イオン交換樹脂の量を調節する。硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウムの沈殿時に塩化ナトリウム濃度が2/3 Mをこえないようにする。

注2) この照射で約65 mCiの<sup>35</sup>Sが生成する。比放射能に応じて照射量を増減する。

#### 8.1.3 塩化カリウムの塩化ナトリウムへの転換

- 3) 陽イオン交換樹脂(ダイヤイオン SK #1, 100-200メッシュ)を内径1 cmのカラムに20 cmの長さにつめ、H<sup>+</sup>形にしておく。
- 4) 照射した塩化カリウム(1.0 g)を蒸留水5 cm<sup>3</sup>に溶解する。
- 5) この溶液をイオン交換樹脂カラムに流す。
- 6) イオン交換樹脂カラムを蒸留水10 cm<sup>3</sup>で洗浄する。流出液は前項の流出液に合せる。
- 7) 試薬特級の硫酸ナトリウム0.5 M水溶液1 cm<sup>3</sup>を加

える<sup>注3)</sup>。

8) 最初は6 M, ついで0.5 Mの水酸化ナトリウムで正確にpH7に中和する。蒸留水で全量を20 cm<sup>3</sup>に薄める<sup>注4)</sup>。

注3) 硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の71 mg, 0.5 mmol が加えられる。低い比放射能を望む場合には適当に増加する。逆に比放射能を高めるために担体量を減らすと標識硫酸塩の収率の低下を招く。多少の収率の低下を許容するならば30 mg ないし20 mg まで減らしてもよい。

注4) 中和の終点はpH7が望ましい。アルカリ側では水酸化ナトリウムが共沈する恐れがある。

#### 8.1.4 硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウムの沈殿と回収

9) 無担体硫酸, 担体硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムを含む水溶液20 cm<sup>3</sup>を遠沈管に移し, かきまぜながら試薬特級エタノール(99.5%)120 cm<sup>3</sup>を加える<sup>注5)</sup>。

10) 沈殿を遠心分離する。沈殿を5 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄して再び遠心分離する。沈殿を蒸留水5 cm<sup>3</sup>に溶解したのち, 30 cm<sup>3</sup>のエタノールで再沈殿する。沈殿は5 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄, 遠心分離したのち過塩素酸マグネシウム上で乾燥する。

注5) <sup>32</sup>Pの共沈が望ましくない場合には, エタノール添加の前に試薬特級リン酸85 mgを保持担体として加える。

## 8.2 硫酸 [<sup>35</sup>S] 銅(II)

### 8.2.1 製造の規模と仕様

硫酸 [<sup>35</sup>S] 銅結晶: 0.80 mmol, 200 mg (Cu<sup>35</sup>SO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O)

放射能量: 65 mCi

比放射能: 50 mCi mmol<sup>-1</sup>以上

化学純度: 99%以上

放射化学純度: 99%以上

放射性核種純度: 99%以上

### 8.2.2 原子炉照射

1) 8.1.2 操作に準ずる。

### 8.2.3 <sup>32</sup>Pの除去<sup>注1)</sup>

2) 照射した塩化カリウム1.0 gを蒸留水5 cm<sup>3</sup>に溶解する。

3) 塩化鉄(III) FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O 約30 mgを加える。

4) 薄い水酸化カリウム水溶液を適下し, pHを0.7にする<sup>注2)</sup>。

5) 水酸化鉄の沈殿を遠心分離する。

6) 上澄液を薄い塩酸でpH4.0にする<sup>注3)</sup>。

注1) 硫酸 [<sup>35</sup>S] 銅(II) を標識亜硫酸塩の製造原料に使

用する場合は, <sup>32</sup>Pの存在はまったく障害にならないので, この操作は省略し, 2) から7) の操作に移る。

注2) pHを7以上にすると, <sup>32</sup>Pの除去が不完全になる恐れがある。

注3) pHが高いと, 8) の操作でCu<sup>2+</sup>-形陽イオン交換樹脂カラムに流したときに, カラム内に水酸化物が沈殿する。

### 8.2.4 塩化カリウムの塩化銅(II)への転換

7) 陽イオン交換樹脂(ダイヤイオンSK#1, 100-200メッシュ)を内径1 cmのカラムに20 cmの長さにつめ, Cu<sup>2+</sup>-形にしておく。

8) 操作6)の溶液を流す。

9) イオン交換樹脂カラムを蒸留水10 cm<sup>3</sup>で洗浄する。流出液は前項の流出液と合せる。

10) 試薬特級硫酸銅(II) 0.80 M水溶液1 cm<sup>3</sup>を加え<sup>注4)</sup>, 蒸留水で全量を20 cm<sup>3</sup>に薄める。

注4) 硫酸銅(II) CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O 200 mg, 0.80 mmol が加えられる。8.1.3項注3)参照。

### 8.2.5 硫酸 [<sup>35</sup>S] 銅(II)の沈殿と回収

11) 操作10)の溶液を遠沈管に移し, かきまぜながら99.5%エタノール(試薬特級)120 cm<sup>3</sup>を加える。最低4時間放置する<sup>注5)</sup>。

12) 沈殿を遠心分離する。沈殿を5 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄して再度遠心分離する。沈殿を5 cm<sup>3</sup>の蒸留水に溶解し, 30 cm<sup>3</sup>のエタノールで再沈殿する。沈殿を5 cm<sup>3</sup>のエタノールで洗浄したのち, 過塩素酸マグネシウム上で乾燥する。

注5) 担体量が200 mg以下の場合には沈殿の完結に時間がかかり, 24時間放置する。

## 8.3 亜硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウム

### 8.3.1 製造の規模と仕様

亜硫酸 [<sup>35</sup>S] ナトリウム溶液: 0.7 mmol, 88 mg (Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>3</sub>)

放射能量: 35 mCi

比放射能: 50 mCi mmol<sup>-1</sup>以上

化学純度: 99%以上(水酸化ナトリウムを除く)

放射化学純度: 80%以上

放射性核種純度: 99%以上

### 8.3.2 装置の準備

1) 4.3.1に述べた装置を準備する。

2) 捕集びん(6), (7), (8)に0.5 M水酸化ナトリウム50 cm<sup>3</sup>を入れる。

3) 捕集びん(5)に0.04 M水酸化ナトリウム50 cm<sup>3</sup>を入れる<sup>注1)</sup>。

4) 磁製ボートに硫酸 [<sup>35</sup>S] 銅(II) (比放射能50 mCi

mmol<sup>-1</sup>以上)を約180 mgをはかりとり<sup>注2)</sup>、石英管内に挿入する。

注1) 硫酸〔<sup>35</sup>S〕銅(II)の1.4倍当量の水酸化ナトリウムを含むようにする。ただし0.001 M以下では捕集効率が低下するので、これ以下にはしない。

注2) この比放射能が亜硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウム製品の比放射能になるので、適当に選ぶ。また製造量に応じて硫酸〔<sup>35</sup>S〕銅(II)の量も加減する。

### 8.3.3 硫酸〔<sup>35</sup>S〕銅(II)の熱分解

- 5) 三方コック(4)を捕集びん(5)、(6)に合せ、窒素を毎分25 cm<sup>3</sup>の速さで5分間流す。
- 6) 三方コック(4)を捕集びん(7)、(8)に合せ、窒素を流したまま電気炉の温度を上げる。
- 7) 200 °Cに達したら三方コック(4)を捕集びん(5)、(6)に合せ、800 °Cまで昇温する。
- 8) 800 °Cに20分間保ち、熱分解を完了する。
- 9) 捕集びん(5)の亜硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウム-アリカリ水溶液を蓋付きびんに移す<sup>注3)</sup>。

注3) 溶液中の亜硫酸〔<sup>35</sup>S〕イオンは速やかに空気により酸化される。したがって、できるだけ空気との接触を断ち、冷凍庫に貯蔵する。

### 8.3.4 固体亜硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウムの製造

8.3.2 操作3)の捕集液に同じ水酸化ナトリウム濃度の80%エタノール溶液を使用する。

8.3.3 操作8)を終了後、亜硫酸〔<sup>35</sup>S〕ナトリウム沈殿を遠心分離する。エタノール20 cm<sup>3</sup>で洗浄後、製品は減圧デシケータ中で過塩素酸マグネシウムで乾燥する。

## 8.4 元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕-硫酸〔<sup>35</sup>S〕塩の還元

### 8.4.1 製造の規模と仕様

元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕ベンゼン溶液：0.03 matom, 1 mg

比放射能：3000 mCimatom<sup>-1</sup>以上

化学純度：99%以上

放射化学純度：99%以上

放射性核種純度：99%以上

### 8.4.2 スズ(II)-強リン酸還元剤の調製

- 1) 平底フラスコに試薬特級リン酸をとり、表面の空気をアスピレーターで吸引しながら300 °Cに達するまで加熱脱水する<sup>注1)</sup>。
- 2) 乾燥器中で室温に冷却したのち、強リン酸100 gに対し塩化スズ(II) SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O 40 gを加える。
- 3) 操作1)と同じ装置で窒素を吹きつけながら再び300 °Cに達するまで加熱する<sup>注2)</sup>。
- 4) フラスコのまま乾燥器中に保存する<sup>注3)</sup>。

注1) この操作で強リン酸が得られる。

注2) 水および塩化水素が除かれる。ここまでの操作で約6時間要する。

注3) 数ヶ月は安定に保存できる。

### 8.4.3 装置の準備と硫酸〔<sup>35</sup>S〕塩の還元

- 1) 6.2に記載した装置を用意する。
- 2) ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム5 mM-炭酸カリウム20 mM水溶液20 cm<sup>3</sup>を最初の吸収びんに入れる<sup>注4)</sup>。
- 3) 2番目の吸収びんに0.5 M水酸化ナトリウム水溶液20 cm<sup>3</sup>を入れる。最後の吸収びんに0.3 M酢酸カドミウム水溶液200 cm<sup>3</sup>を入れる。
- 4) 反応槽に0.031 M硫酸水素カリウム水溶液1 cm<sup>3</sup><sup>注5)</sup>、100 mCiの無担体硫酸を含む水溶液1 cm<sup>3</sup><sup>注6)</sup>、およびスズ(II)-強リン酸還元剤30 cm<sup>3</sup>を加える<sup>注7)</sup>。
- 5) 反応槽に窒素を毎分20 cm<sup>3</sup>の速さで流す<sup>注8)</sup>。
- 6) 5分後に加熱を開始する。1時間かけて300 °Cに昇温する。
- 7) 300 °Cに達したらヒーター電源を切り、10分間窒素を流したままにしておく。
- 8) 最初の吸収びんを取外し、試薬特級のベンゼン10 cm<sup>3</sup>を加え、10分間ふりまぜる。水槽は捨てる。蒸留水5 cm<sup>3</sup>を加えてベンゼン溶液を洗浄する。洗浄は3回繰返す。
- 9) 製品ベンゼン溶液を製品びんに移す<sup>注9)</sup>。

注4) 200 mgの硫黄に相当する硫〔<sup>35</sup>S〕化水素まで吸収する能力がある。

注5) 1 mgの硫黄に相当する。加える水溶液量は1 cm<sup>3</sup>をこえないことが望ましい。硫酸水素カリウムは溶解度が比較的大きいので、大量の担体を加える際に都合がよい。

注6) 加える水溶液量は1 cm<sup>3</sup>をこえないことが望ましい。  
注7) 数百ミリグラム担体(硫黄として)まで処理する能力がある。粘度が高く、装置の摺合せ部分に付着させないように注意を要する。

注8) 不純物として混入している酸素を除くため、ピロガロール溶液をとおしておく。

注9) 1 mgあたり数ミリキュリーといった低い比放射能の元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕は結晶にする。この場合にはこの溶液を蒸発して結晶硫黄〔<sup>35</sup>S〕を得る。凍結乾燥法を利用すると、せん維状ではあるが、溶媒に溶けやすい結晶が得られる。

## 8.5 元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕-標識チオ硫酸塩の還元

### 8.5.1 製造の規模と仕様

元素状硫黄〔<sup>35</sup>S〕ベンゼン溶液：0.25 matom, 80 mg

放射エネルギー：6 mCi

比放射能：20 mCimatom<sup>-1</sup>以上

化学純度：99%以上

放射化学純度：99%以上

放射性核種純度：99%以上

### 8.5.2 ターゲットの前処理

- 1) 試薬特級塩化カリウム 1.0 g を石英アンブルにはかりとる。
- 2) アンブルを真空系につなぎ、 $3 \times 10^{-4}$  Torr 以下の減圧に6時間保つ。
- 3) アンブルをそのまま溶封する。

### 8.5.3 原子炉照射

8.1.2 操作に準ずる。

### 8.5.4 照射後処理の準備<sup>注1)</sup>

- 4) 窒素で内部雰囲気置換できるグローブボックスを用意する。以下の操作はすべてこの中で行う。
- 5) ガラス蒸留器で2回蒸留した蒸留水に、ピロガロール溶液をとおして酸素を除いた窒素を流して溶存酸素を除く。以下の操作はすべてこの水を使用する。
- 6) 試薬特級チオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  640 mg を水  $100 \text{ cm}^3$  に溶解する<sup>注2)</sup>。

注1) この節の操作はすべて製造作業の直前に行う。

注2) 担体溶液  $5 \text{ cm}^3$  に 0.25 matom の硫黄が含まれる。製造の規模に応じて増減する。

### 8.5.5 標識チオ硫酸塩の還元

- 7) 8.4.3 に準じて装置を準備する<sup>注3)</sup>。
- 8) 照射した塩化カリウムを含む石英アンブルを開封し、塩化カリウムを  $5 \text{ cm}^3$  の担体溶液に溶解する。
- 9) 反応槽に亜鉛粉末 0.5 g と 6 M 塩酸  $5 \text{ cm}^3$  を加える。
- 10) 反応槽に塩化カリウム水溶液を移す。
- 11) 反応槽に酸素を除いた窒素を流し、発生する硫<sup>[ $^{35}\text{S}$ ]</sup>化水素を吸収びんに送って吸収させる<sup>注4)</sup>。
- 12) 20 分間この状態に保ったのち、吸収びんを取りは

ずし、試薬特級ベンゼン  $10 \text{ cm}^3$  を加えて 10 分間ふりまぜる。水層を捨てる。蒸留水  $5 \text{ cm}^3$  を加えてベンゼン溶液を洗浄する。洗浄を3回繰返す<sup>注5)</sup>。

注3) 加熱は必要としない。

注4) 9) から 12) までの操作は手早く行う。

注5) この操作はグローブボックス外で行ってよい。

## 8.6 コロイド状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ]

### 8.6.1 製造の規模と仕様

8.5.1 に準ずる。

### 8.6.2 ターゲットの前処理

8.5.2 に準ずる。

### 8.6.3 原子炉照射

8.1.2 に準ずる。

### 8.6.4 標識チオ硫酸塩の分解

- 1) 照射した塩化カリウム 0.1 g を含む石英アンブルを開封し、塩化カリウムを  $5 \text{ cm}^3$  の担体溶液 (注1) に溶解する<sup>注2)</sup>。
- 2) 2 M 硫酸  $5 \text{ cm}^3$  を加える。窒素を流して発生する二酸化硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] を吸収びんに導いて吸収させる。
- 3) 10 分間この状態に置いたのち、遊離した元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] を遠心分離する。母液を捨て、蒸留水  $5 \text{ cm}^3$  で沈殿を洗浄する。さらに2回洗浄を繰返す。
- 4) 元素状硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] の沈殿を  $10 \text{ cm}^3$  の水で三角フラスコに移し、2・3分間沸騰させる。

注1) 8.5.4 操作6) 参照

注2) 8.3.2 に準じた二酸化硫黄 [ $^{35}\text{S}$ ] 吸収系を用意しておく。

(棚瀬正和)

## V. 結 語

原子炉で中性子照射した塩化カリウムからキュリー量の $^{35}\text{S}$ を定常的に製造することを目標に、その技術開発を行った。塩化カリウムの中性子照射により生成する $^{35}\text{S}$ と副反応により同時に生成する $^{32}\text{P}$ の量的関係を原子炉内の中性子エネルギーの分布との関連で評価したのち、 $^{32}\text{P}$ の除去も考慮した無担体 $^{35}\text{S}$ を回収する照射後処理法として、陰イオン交換分離法と陽イオン交換分離法とを研究した。陰イオン交換分離法では、分離操作を能率よく進めるために、照射済み塩化カリウムの濃厚水溶液にエタノールを加えて大部分の塩化物を沈殿除去する前処理技術を開発した。陽イオン交換分離法では、 $^{35}\text{S}$ （無担体硫酸）と $^{32}\text{P}$ （無担体リン酸）を含む水溶液を $\text{Fe}^{3+}$ -形陽イオン交換樹脂柱に流して $^{32}\text{P}$ を選択的に吸着除去する技術を開発した。どちらの方法も製品の品質、収率などの点では優劣つけがたく満足すべきものであった。定常製造法としては、操作がより簡単な陽イオン交換分離法を採用した。

定常製造にはグローブボックスを主体とした製造施設を建設し、この中にガラス製の製造装置を組み込んだ。ここで毎回1 Ci 余り、最大5 Ci に達する製造を過去10年余にわたり毎年実施して、この間常に予定した仕様を十分に満足する製品を製造してきた。また施設や装置の運転も順調で、製造作業に支障をきたすような故障、あるいは放射線事故は一件もなかった。

$^{35}\text{S}$ は無担体硫酸以外にも、さまざまな無機あるいは有機標識化合物として利用されている。有機標識化合物の合成にはまた幾つかの $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物が出発物質として重要である。このような $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物は通常無担体硫酸の形で製造した $^{35}\text{S}$ に担体を加えたのち化学形を転換して得ている。この研究では、一旦無担体で分離製造した $^{35}\text{S}$ に担体を加えて化学形を転換する手間を省き、原子炉で中性子照射した塩化カリウムから直接若干の $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物を製造することを試みた。対象には二三の硫酸塩、亜硫酸ナトリウム、および元素状硫黄を選んだ。硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩の製造では、目的の塩を含む水溶液にエタノールを加えてその溶解度を低下させることにより硫酸( $^{35}\text{S}$ )塩を沈殿として回収する方法を開発した。このようにして製造した硫酸( $^{35}\text{S}$ )銅(II)の熱分解により亜硫酸( $^{35}\text{S}$ )ナトリウムを製造する技術を開発し

た。元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )の製造は、従来法と同じく硫酸( $^{35}\text{S}$ )の還元によったが、ここではスズ(II)ーリン酸による新しい還元法を導入した。

これまでに述べた $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物の製造では、塩素の核反応と引続く物理的・化学的過程を経て硫酸塩の形で安定化した $^{35}\text{S}$ から出発している。この研究では、 $^{35}\text{S}$ を硫酸塩よりも原子価が低い硫黄の化学種、たとえば亜硫酸塩、元素状硫黄、あるいは硫化物などとして回収することを試みた。ターゲットの塩化カリウムの取扱いと照射後処理を注意して酸素を除去した雰囲気中で行うことにより、従来のこの種の研究の結果と異なり、 $^{35}\text{S}$ の約60%をチオ硫酸塩として得た。このチオ硫酸塩を発生期の水素により硫( $^{35}\text{S}$ )化水素に還元して元素状硫黄( $^{35}\text{S}$ )を製造し、また酸で分解してコロイド状硫黄( $^{35}\text{S}$ )を得た。

キュリー量の放射性同位体の定常製造では安全の維持が第一であるが、 $^{35}\text{S}$ のような放射性同位体の製造では品質の安定したものを領布計画に従って製造供給する、いわゆる安定供給も欠くことのできない要件である。このような観点から、ここに開発した $^{35}\text{S}$ 製造技術は施設、装置、照射後処理工程など全体的にその実用性が十分に実証されたといえる。現在は国内の $^{35}\text{S}$ の全需要を満たしている。

$^{35}\text{S}$ 標識無機化合物製造技術の開発では、原子炉照射した塩化カリウム中に硫酸塩の形で生成した $^{35}\text{S}$ を直接標識硫酸塩として回収する、全体的に工程あるいは操作を単純化した方法や、激烈な反応を避けた硫( $^{35}\text{S}$ )化水素への還元法、あるいは二酸化硫黄( $^{35}\text{S}$ )の発生法など新しい安全な標識技術を確立した。特に真空中で前処理した塩化カリウム中の標識チオ硫酸塩の生成は、硫( $^{35}\text{S}$ )化水素への還元を容易にするのみならず、学術的にも興味ある現象である。

$^{35}\text{S}$ の大量定常製造技術の確立に続いて、二三の基本的な $^{35}\text{S}$ 標識無機化合物の合成技術を開発した。原子炉で製造するいわゆる一次製品に加えてこのような標識化合物の製造供給は、放射性同位体の利用の促進に役立つ。今後も新技術の開発を通じてこの面の充足を続けることが必要であろう。

(四方英治)

## 文 献

- 1) Rupp A. F. : "Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", p/314, Vol. 14, p. 68. United Nations, New York (1956)
- 2) Rupp A. F. : "Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry", Vol. 1, p. 345. Pergamon, London (1956)
- 3) De La Gueronniere E. and Henry R. : Rapport C. E. A. n. 858 (1958)
- 4) Hudswell F., Miles B. J., Payne B. R., Payne R. J., Scagill P. and Taylor K. J. : A. E. R. E. I/R1386 (1954)
- 5) Abdel-Rassoul A. A. and Abdel-Aziz A. : Z. Anorg. Allg. Chem., 330, 91 (1964)
- 6) Deshpande R. G. : J. Chromatography, 2, 117 (1959)
- 7) Milenkovic S., Dizdahl Z. and Servian J. L. : Bull. Institute of Nucl. Sci. Boris Kidrich, 12, 81 (1961)
- 8) Milenkovic S., Teofilovski C., Dizdahl Z. and Birceanen Lj. : Bull. Institute of Nucl. Sci. Boris Kidrich, 12, 89 (1961)
- 9) Geithoff D. and Schneider V. : Atompraxis, 7, 423 (1961)
- 10) Plejewski R. and Kucharski M. : Kernenergie, 7, 38 (1964)
- 11) Munze R. : Isotopentechnik, 2, 23 (1962)
- 12) Abellan J. O., Ortega J., Nunez S. and Cubero S. N. : Int. J. Appl. Radiat. Isot., 15, 43 (1964)
- 13) Wilk M. B. : Can. J. Res., 27 Sec. B., 475 (1949)
- 14) 四方英治 : 原子力誌, 5, 269 (1963)
- 15) 四方英治 ; 山口千鶴子 : 分析化学, 8, 753 (1959)
- 16) 木村健二郎 ; 柴田長夫 ; 望月勉 ; 天野恕 ; 四方英治 ; 伊藤太郎 ; 茂木照十三 : "第4回日本アイソトープ会議報文集", P & C-3, p. 49, 日本原子力産業会議東京 (1962)
- 17) 四方英治 : 原子力誌, 5, 644 (1963)
- 18) Huges D. J. : "Pile Neutron Research", Addison-Wesley Pub. Co., Inc., Cambridge (1953)
- 19) 柴田長夫, 天野恕, 四方英治, 五藤博, 中村治人 : "第5回日本アイソトープ会議報文集", B/P & C-8, p. 4, 日本原子力産業会議, 東京 (1963)
- 20) Kolthoff I. M. and Sandel E. B. : "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", The Macmillan Co., New York (1953)
- 21) 日本原子力研究所製造部 : JAERI-M 5363, "JMTR 試用期間照射実験報告書" (1973)
- 22) Tanase M., Shikata E. and Amano H. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 13, 125 (1976)
- 23) Jhonson C. M. and Nishita H. : Anal. Chem., 24, 736 (1952)
- 24) Technical Report Series No. 128 : "Radioisotope Production and Quality Control", IAEA, Vienna (1971)
- 25) Kucharski M., Pasternak A. and Plejewski R. : Kernenergie, 5, 171 (1962)
- 26) Shikata E., Kase T. and Amano H. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 9, 86 (1972)
- 27) Kase T., Shikata E. and Amano H. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 9, 592 (1972)
- 28) Tanase M. and Shikata E. : Radioisotopes, 25, 41 (1976)
- 29) Stephen H. and Stephen T. : "Solubility of Inorganic and Organic Compounds", Pergamon Press, Oxford (1964)
- 30) Linke W. F. : "Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds", 4th ed., D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton (1958)
- 31) Falecki J. : PIBJ-38/V
- 32) Tanase M., Kase T., Shikata E. and Amano H. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo) 8, 302 (1971)
- 33) Brauer G. : "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1954)
- 34) Kucharski M. and Plejewski R. : Kernenergie, 6, 649 (1963)
- 35) Koski W. S. : Nature, 165, 565 (1950)
- 36) Eldjarn L. : Acta Chem. Scand., 7, 343 (1953)
- 37) Kucharski M. and Plejewski R. : Kernenergie, 7, 41 (1964)
- 38) Kiba T., Takagi T. and Yoshihara Y. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 28, 641 (1955)
- 39) Kase T., Tanase M., Shikata E. and Amano H. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 7, 190 (1970)
- 40) Shikata E., Tanase M. and Kase T. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 7, 210 (1970)
- 41) Koski W. S. : J. Am. Chem. Soc., 71, 4042 (1949)
- 42) Milham R. C., Adams A. and Willard J. E. : COO-32-106, U. S. AEC (1964)
- 43) Yoshihara K., Huang Tsing-Chia, Ebihara H. and Shibata N. : Radiochimica Acta, 3, 185 (1964)
- 44) Shikata E. ; Kase T. : Radioisotopes, 27, 229 (1978)
- 45) Abdel-Rassoul A. A. ; Abdel-Aziz A. and ; Aly H. F. : Radiochim. Acta, 14, 113 (1970)
- 46) Wureshi M. and Kishore N. M. : Anal. Chem., 37, 1267 (1965)
- 47) Maurece M. J. : Z. Anal. Chem., 157, 89 (1957)
- 48) Lamer V. K. and Barnes M. D. : J. Colloid. Sci., 1, 71 (1946)
- 49) Stehn J. R., Goldberg M. D., Magurno B. A. and Wiener-Chasman R. : BNL 325 2nd ed., Vol. 1, Suppl. No. 2, U. S. AEC (1964)
- 50) Chiotan C., Zamfir I. and Szabo M. : J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1332 (1964)
- 51) Roy J. C. and Howton J. J. : CRC-1003, AECL, Chalk River, Ontario (1960)
- 52) Watanabe K. : J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 4, 435 (1962)
- 53) Merritt J. S. : Can. J. Chem., 37, 1109 (1951)
- 54) Merritt J. S. : Anal. Chem., 32, 310 (1960)
- 55) 柴田長夫, 天野恕, 鈴木恭平, 榎本茂正, 富永洋, 石川勇, 竹内紀男 : "第7回日本アイソトープ会議報文集", A/M-3, p. 108, 日本原子力産業会議, 東京 (1966)