

第2回ジュネーブ会議総合報告
化学編

調査報告 No. 9

1958年12月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

第2回ジュネーブ会議総合報告

化 学 編

ま え が き

この総合報告は、第2回ジュネーブ原子力平和利用会議において報告された多くの論文を基礎にし、さらに入手しうる最近の資料を参照して日本原子力研究所が責任編集したものである。部門別分類および担当執筆はつぎのようにおこなわれた。

- 1 原子炉編 (原子炉設計研究室, 原子炉開発試験室)
- 2 物 理 編 (固体物理研究室, 原子核物理研究室)
- 3 原子力工学編 (機械装置研究室, 計測制御研究室, 化学工学研究室)
- 4 金 属 編 (金属研究室)
- 5 化 学 編 (分析化学研究室, 物理化学研究室, 放射化学研究室)
- 6 保健物理編 (保健物理部)

編集の方針としては論文の単なるよせ集めという形ではなく、それぞれの論文を十分消化し各部門の連関にも配慮を加え、一つのまとまった著作としての内容をもつように努力した。

原子力平和利用会議は1956年に開催された第1回の成功につづいて、今回も世界各国から約6,000人が参加し、発表された論文も2,400編の多きに達した。本報告に収めたこれらの論文は、過去2カ年間に各国が原子力平和利用にかたむけた努力の結晶であって、いずれも貴重な成果である。

これらの業績を十分にそしゃくすることこそ、つぎの発展の原動力であると信ずる。

本報告刊行の意義もまたまさにこの点につきるのである。

昭和34年10月30日

日本原子力研究所理事

杉 本 朝 雄

~~~~~

化学編の執筆者はつぎのとおりである。

核燃料物質の分離（吉田博之・大西 寛・本島健次・河口広司・井沢君江・高橋正雄）分析化学（橋谷 博・岡下 宏・大西 寛・本島健次・柴 是行・中島篤之助・小森卓二・井沢君江・河口広司・吉田博之・高橋正雄・星野 昭・石渡名澄）分離法（神山秀雄・野村真三）アクチニドの化学（原礼之助・梅沢弘一・野村真三・木村 幹・市川富士夫・中村永子）溶媒抽出法における核分裂生成物の化学（原礼之助・野村真三）フッ素化学（岩崎又衛）熔融塩化学（岩崎又衛）フッ化物蒸留法による燃料再処理（内島俊雄）高温ヤ金法による燃料再処理（辻村重男）放射性同位元素（渡辺 環・土橋源一・作本彰久・岡本次郎・吉原賢二）ホットラボラトリー（松本徳太郎）

# 第2回ジュネーブ会議総合報告・化学編

## 目 次

### 核 燃 料 物 質 の 分 離

|                            |   |                            |   |
|----------------------------|---|----------------------------|---|
| 1. 概 説.....                | 1 | 3. イオン交換.....              | 5 |
| 2. 溶媒抽出.....               | 1 | 3.1 ウランの分離.....            | 5 |
| 2.1 鉱石から直接ウランを抽出する方法.....  | 1 | 3.2 トリウムの分離.....           | 6 |
| 2.2 溶媒抽出におけるエントレインメント..... | 2 | 4. 沈殿分離.....               | 7 |
| 2.3 アルキルリン酸とアミンを用いる方法..... | 3 | 4.1 モナズ精鉱からトリウムと希土の分離..... | 7 |
| バッチ法.....                  | 4 | 4.2 シュウ酸トリウム沈殿法の検討.....    | 7 |
| 実験室規模による連続抽出法.....         | 4 | 5. そ の 他.....              | 8 |
| トリウムの回収.....               | 4 | 文 献.....                   | 9 |

### 分 析 化 学

|                                        |    |                         |    |
|----------------------------------------|----|-------------------------|----|
| 1. 核燃料の分析化学.....                       | 10 | 2.2.1 ジルコニウムの定量.....    | 26 |
| 1.1 概 説.....                           | 10 | 2.2.2 ジルコニウム中の不純物.....  | 26 |
| 1.2 ウランの分析.....                        | 10 | 2.3 ベリリウムの定量.....       | 28 |
| 1.2.1 吸光光度法.....                       | 10 | 2.3.1 重量法および容量法.....    | 29 |
| 1.2.2 ケイ光X線分析.....                     | 14 | 2.3.2 吸光光度法.....        | 29 |
| 1.2.3 ポーラログラフィー.....                   | 15 | 2.3.3 ケイ光法.....         | 30 |
| 1.2.4 分裂数測定による<br>ウラン同位体分析.....        | 15 | 2.4 重 水.....            | 30 |
| 1.2.5 アルゼンチンにおける分析法.....               | 17 | 2.4.1 高濃度重水の検出.....     | 31 |
| 1.3 トリウムの分析.....                       | 17 | 2.4.2 低濃度重水の検出.....     | 32 |
| 1.3.1 トリウムの定量.....                     | 17 | 2.4.3 空気中の重水蒸気の検出.....  | 32 |
| 1.3.2 低品位トリウム鉱の定量.....                 | 18 | 3. 放射化分析.....           | 33 |
| 1.3.3 重量および容量分析.....                   | 20 | 3.1 概 説.....            | 33 |
| 1.3.4 吸光光度法.....                       | 20 | 3.2 微量成分の放射化分析.....     | 36 |
| 1.3.5 ポーラログラフ法および<br>その他の定量法.....      | 21 | 3.3 マクロ量元素の放射化分析.....   | 37 |
| 1.3.6 トリウム中の不純物の定量.....                | 21 | 3.4 副次的な核反応および自己遮蔽..... | 37 |
| 1.4 プルトニウムの分析.....                     | 22 | 3.5 粒度分布の測定.....        | 37 |
| 1.4.1 ケイ光X線分析.....                     | 22 | 4. 原子力施設における分析.....     | 38 |
| 1.4.2 定電位電量分析.....                     | 22 | 4.1 概 説.....            | 38 |
| 1.4.3 プルトニウムに富む高速中性子炉<br>用燃料の化学分析..... | 23 | 4.2 アルゴンヌ研究所における分析..... | 38 |
| 2. 炉材料の分析化学.....                       | 25 | 4.2.1 ショットガン法.....      | 38 |
| 2.1 概 説.....                           | 25 | 4.2.2 発光分光分析.....       | 38 |
| 2.2 ジルコニウムの分析.....                     | 26 | 4.2.3 金属の分析.....        | 39 |
|                                        |    | 4.2.4 微量ウランのケイ光定量.....  | 39 |
|                                        |    | 4.2.5 質量分析.....         | 39 |
|                                        |    | 4.2.6 炎光分析.....         | 39 |

|       |                       |    |
|-------|-----------------------|----|
| 4.2.7 | 放射性試料の分析              | 39 |
| 4.2.8 | 放射化分析                 | 39 |
| 4.2.9 | その他                   | 39 |
| 4.3   | イギリス各地の原子力施設における分析    | 39 |
| 4.3.1 | 抽出残液の連続ウランモニター        | 40 |
| 4.3.2 | プラント流液の連続ウランモニター      | 40 |
| 4.3.3 | 直読式高分解能分光器            | 41 |
| 4.3.4 | 強放射線下での分析機器の使用        | 41 |
| 4.3.5 | スペクトロメトリーによる生物試料の直接分析 | 42 |

|       |                                     |    |
|-------|-------------------------------------|----|
| 4.3.6 | 新しい迅速分析法の開発——拡散プラントに適用されたガスクロマトグラフィ | 42 |
| 4.4   | ハンフォードにおける分析                        | 42 |
| 4.4.1 | ウラン                                 | 42 |
| 4.4.2 | プルトニウムの分析                           | 43 |
| 4.4.3 | 同位体分析                               | 43 |
| 4.4.4 | 核分裂生成物の定量                           | 43 |
| 4.4.5 | その他の分析                              | 44 |
| 4.4.6 | 最近の傾向                               | 44 |
|       | 文献                                  | 44 |

## 分 離 法

|     |                                |    |
|-----|--------------------------------|----|
| 1.  | 概 説                            | 51 |
| 2.  | イオン交換法                         | 51 |
| 2.1 | 水性酸化物のイオン交換性                   | 51 |
| 2.2 | 合成無機イオン交換体とその原子力における応用         | 53 |
| 2.3 | 高温水に用い得る若干の鉱物性交換体について          | 54 |
| 2.4 | 核化学過程におけるイオン交換膜の利用             | 54 |
| 2.5 | 強錯化剤を用いた陰イオン交換樹脂による放射化学的分離     | 56 |
| 2.6 | 陽イオン交換における有機溶出液の使用について         | 57 |
| 2.7 | 溶液内の放射性物質の状態の研究に対するイオン交換体の応用   | 58 |
| 2.8 | イオン交換法によるニトロシル・ルテニウムのニトラト錯塩の分離 | 59 |
| 2.9 | 金属と電解質溶液の間の陽イオン交換性について         | 59 |

|      |                                     |    |
|------|-------------------------------------|----|
| 3.   | 溶媒抽出法                               | 60 |
| 3.1  | プラントの設計および操作                        | 60 |
| 3.2  | 溶媒抽出過程の改善                           | 60 |
| 3.3  | U および Pu 最終的濃縮, および除染過程 U, Pu の濃縮過程 | 62 |
| 3.4  | Th およびブランケットの溶媒抽出法——トレックスプロセス       | 65 |
| 3.5  | 高濃縮ウランの処理                           | 65 |
| 3.6  | 照射ウラン中の微量成分の回収                      | 65 |
| 3.7  | 抽出溶媒の放射線損傷および化学損傷                   | 65 |
| 3.8  | 新しい抽出溶媒                             | 67 |
| 3.9  | 溶媒抽出法における各段の濃度                      | 68 |
| 3.10 | 再処理過程の流れについて——供給液の分析                | 69 |
|      | 文献                                  | 69 |

## ア ク チ ニ ド の 化 学

|     |                                                     |    |
|-----|-----------------------------------------------------|----|
| 1.  | ウランおよびプルトニウムの酸化物                                    | 71 |
| 1.1 | UO <sub>2</sub> 酸素との平衡関係                            | 71 |
| 1.2 | UO <sub>2</sub> の表面の性質                              | 72 |
| 1.3 | PuO <sub>2</sub> および Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 72 |
| 1.4 | その他                                                 | 72 |
| 2.  | ネプツニウムの化学                                           | 72 |
| 2.1 | Dry Chemistry                                       | 74 |
| 2.2 | 溶液の化学                                               | 76 |

|     |                        |    |
|-----|------------------------|----|
| 3.  | プルトニウムの化学              | 78 |
| 3.1 | プルトニウムプロセスにおける最近の進歩    | 78 |
| 3.2 | 種々の酸化状態におけるプルトニウムの抽出   | 79 |
| 3.3 | プルトニウム再処理に対する陰イオン交換の応用 | 80 |
| 3.4 | プルトニウムの酸化還元反応          | 81 |

|                                |                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 3. 5 Pu(III)~(V)~(VI)反応.....82 | ネーション.....84                      |
| 4. アメリシウムとキュリウムの化学.....83      | 4. 4 Am <sup>1</sup> の自己還元.....86 |
| 4. 1 概 説.....83                | 4. 5 Am と Cm の吸収スペクトル.....87      |
| 4. 2 分 離 法.....83              | 4. 6 金属と化合物.....87                |
| 4. 3 アメリシウムのジスプロポーション          | 文 献.....89                        |

### 溶媒抽出法における核分裂生成物の化学

|                                                  |                               |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 概 説.....90                                    | 6. 1 ルテニウム化合物の分析.....95       |
| 2. トリブチルリン酸およびその分解生成物.....90                     | 6. 2 ルテニウムの溶媒抽出.....95        |
| 3. ウランとアルキルリン酸の錯塩.....91                         | 6. 3 ルテニウムの除去.....95          |
| 4. ジルコニウムおよびニオブ錯塩.....91                         | 6. 4 硫酸中におけるルテニウム錯塩の酸化.....95 |
| 5. ジルコニウム, ニオブ, ウラン錯塩の<br>TBP プロセスにおける重要性.....92 | 6. 5 ルテニウム溶液の化学的問題.....95     |
| 6. ルテニウム.....93                                  | 7. セシウムの分離.....97             |
|                                                  | 文 献.....97                    |

### フ ッ 素 化 学

|                                 |                                                                           |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 1. 概 説.....99                   | 7. NpF <sub>6</sub> の製造および化学的性質.....101                                   |
| 2. HF monomer の赤外吸収スペクトル.....99 | 8. UF <sub>6</sub> , NpF <sub>6</sub> , PuF <sub>6</sub> の物理化学的性質.....101 |
| 3. HF 吸収に対する他のガスの影響.....99      | 9. 5d 遷移系 6 フッ素.....102                                                   |
| 4. HF の分析.....100               | 10. OsF <sub>6</sub> , PtF <sub>6</sub> の製造および性質.....102                  |
| 5. Polymer.....100              | 文 献.....103                                                               |
| 6. HF と他の化合物との complex.....101  |                                                                           |

### 溶 融 塩 化 学

|                                        |                                     |
|----------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. 概 説.....104                         | 6. 原子炉材料体としての溶融塩の選択.....106         |
| 2. 溶融塩の吸収スペクトル測定装置および<br>試料の準備.....104 | 7. 原子炉燃料としての溶融塩の精製.....108          |
| 3. 溶融塩中の金属イオンの原子価.....105              | 8. 物理的熱的特性.....108                  |
| 4. 溶融塩中の錯イオン.....106                   | 9. フッ化物溶融塩に対する核分裂生成物の<br>影響.....109 |
| 5. 溶融塩における分離操作.....106                 | 文 献.....109                         |

### フッ化物蒸留法による燃料再処理

|                                              |                                           |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1. 概 説.....110                               | 2. 3 バッチ溶解式パイロット・プラント<br>A. N. L. ....112 |
| 2. 天然ウラン金属燃料の再処理.....110                     | 2. 3. 1 パイロット・プラント・スケー<br>ルでの溶解.....112   |
| 2. 1 概 説.....110                             | 2. 3. 2 パイロット・プラント・スケー<br>ルでの汚染除去.....112 |
| 2. 2 BrF <sub>3</sub> によるフッ素化.....110        | 2. 4 連続溶解式パイロット・プラントー<br>B. N. L. ....112 |
| 2. 2. 1 ウランの溶解 (フッ素化).....111                | 2. 4. 1 低沸点留分分離装置.....112                 |
| 2. 2. 2 プルトニウムの挙動.....111                    |                                           |
| 2. 2. 3 FP の挙動.....111                       |                                           |
| 2. 2. 4 BrF <sub>3</sub> の放射線に対する安定性.....112 |                                           |
| 2. 2. 5 BrF <sub>3</sub> による材料の腐食.....112    |                                           |

|       |                             |     |       |                              |     |
|-------|-----------------------------|-----|-------|------------------------------|-----|
| 2.4.2 | 連続溶解装置                      | 113 | 3.2.3 | NaFへの吸・脱着による汚染除去             | 116 |
| 2.5   | ClF <sub>3</sub> によるフッ素化    | 114 | 3.3   | パイロット・プラント—O. R. N. L.       | 116 |
| 3.    | 濃縮ウラン燃料(合金溶融塩)の再処理          | 114 | 3.3.1 | 装置                           | 116 |
| 3.1   | Zr-U合金の溶融塩フッ化物法             | 114 | 3.3.2 | 操作                           | 117 |
| 3.1.1 | 概説                          | 114 | 3.4   | パイロット・プラント—A. N. L.          | 117 |
| 3.1.2 | 燃料の溶解                       | 114 | 3.4.1 | 装置                           | 117 |
| 3.1.3 | 溶融塩中のウランのフッ化                | 115 | 3.4.2 | 操作                           | 117 |
| 3.1.4 | 溶融塩法に伴う腐食の問題                | 115 | 3.4.3 | 黒鉛溶解槽                        | 118 |
| 3.1.5 | Zr合金燃料について溶融塩法と<br>溶媒抽出法の比較 | 115 | 4.    | フッ化物蒸留法の新しい分野                | 118 |
| 3.2   | 溶融フッ化物燃料の再処理                | 115 | 4.1   | 湿式溶解倍焼フッ素化法                  | 118 |
| 3.2.1 | 概説                          | 115 | 4.2   | 溶融塩フッ化物法のL. M. F. R.への<br>応用 | 118 |
| 3.2.2 | 溶融塩のフッ化                     | 116 |       | 文献                           | 118 |

## 高温ヤ金法による燃料再処理

|       |                  |     |       |                   |     |
|-------|------------------|-----|-------|-------------------|-----|
| 1.    | 概説               | 120 | 2.5   | 電解精製法             | 127 |
| 2.    | 高温ヤ金法単位操作の化学     | 120 | 2.5.1 | 照射Uの精製            | 127 |
| 2.1   | スラッキング法          | 120 | 2.5.2 | 照射Puの精製           | 127 |
| 2.1.1 | U燃料              | 122 | 2.5.3 | 照射Thの精製           | 127 |
| 2.1.2 | Pu燃料             | 122 | 2.6   | 蒸発法               | 128 |
| 2.1.3 | Th燃料             | 123 | 2.6.1 | Puの精製             | 128 |
| 2.2   | 溶融塩抽出法           | 123 | 2.6.2 | PuとUの分離           | 129 |
| 2.2.1 | U-Bi液体燃料の処理      | 123 | 2.6.3 | Uの精製              | 129 |
| 2.3   | 液体金属抽出法          | 125 | 2.6.4 | Thの精製             | 129 |
| 2.3.1 | U, Pu, 核分裂生成物の分離 | 125 | 2.7   | 帯溶融法              | 129 |
| 2.3.2 | Th, U, 核分裂生成物の分離 | 125 | 3.    | パイロット・プラントの建設, 計画 | 130 |
| 2.3.3 | 2種金属の混合に関する法則    | 126 | 3.1   | EBR-II            | 130 |
| 2.4   | 選択沈殿法            | 126 | 3.2   | その他               | 132 |
| 2.4.1 | Zn溶媒             | 127 | 4.    | 結論                | 132 |
| 2.4.2 | Pb-Bi-Sn溶媒       | 127 |       | 文献                | 133 |
| 2.4.3 | Hg               | 127 |       |                   |     |

## 放射性同位元素

|     |                 |     |     |              |     |
|-----|-----------------|-----|-----|--------------|-----|
| 1.  | 放射性同位元素の製造      | 134 | 3.  | 放射性同位元素利用の進歩 | 139 |
| 1.1 | 概説              | 134 | 3.1 | 概説           | 139 |
| 1.2 | 核分裂生成物のRI製造プラント | 134 | 3.2 | 医学への応用       | 139 |
| 1.3 | その他             | 135 | 3.3 | 農業への応用       | 140 |
| 2.  | 標識有機化合物の合成      | 135 | 3.4 | 産業への応用       | 140 |
| 2.1 | 基本化合物の合成        | 135 | 3.5 | 放射性同位元素応用の将来 | 140 |
| 2.2 | 生物化学に用いられる標識化合物 | 137 |     | 文献           | 141 |
| 2.3 | 放射線による標識        | 138 |     |              |     |

## ホ ッ ト ラ ボ ラ ト リ ー

|                                   |     |                                         |     |
|-----------------------------------|-----|-----------------------------------------|-----|
| 1. イギリスのホットラボラトリー.....            | 144 | 3. 5 換気と汚染管理.....                       | 164 |
| 1. 1 概 説.....                     | 144 | 4. 特別の目的をもった, 研究と開発のため<br>の施設.....      | 164 |
| 1. 2 ウィンズケールのホットラボ.....           | 144 | 4. 1 炉の装備の操作のための施設.....                 | 164 |
| 1. 3 各種組立セル.....                  | 145 | 4. 2 使用された炉心のための施設.....                 | 164 |
| 1. 4 ハーウエルの万能セル.....              | 150 | 4. 3 照射されたプルトニウムを扱うため<br>の遮蔽施設.....     | 165 |
| 1. 5 照射された材料の研究施設.....            | 151 | 4. 4 新しい研究用と処理用の遮蔽施設.....               | 166 |
| 1. 6 ウィンズケールの燃料体用<br>ホットケーブル..... | 154 | 4. 5 $\alpha$ , $\gamma$ ヤ金の研究用施設 ..... | 167 |
| 1. 7 ハーウエルの高放射性物質の<br>取り扱い施設..... | 154 | 4. 6 遮蔽施設の新しい装置と付属品.....                | 168 |
| 1. 8 ドーンレイの研究施設.....              | 159 | 5. チェコスロバキアの施設計画.....                   | 169 |
| 2. インドのホットラボラトリー.....             | 162 | 5. 1 ホットラボ.....                         | 169 |
| 3. アメリカのホットラボラトリー.....            | 163 | 5. 2 セミホットラボ.....                       | 171 |
| 3. 1 ホットセルの配列.....                | 163 | 5. 3 物理化学室, 測定室.....                    | 171 |
| 3. 2 遮 蔽.....                     | 164 | 5. 4 $\alpha$ エミッター取り扱い室.....           | 172 |
| 3. 3 セル内の観察.....                  | 164 | 5. 5 換気.....                            | 172 |
| 3. 4 遠隔操作.....                    | 164 | 文 献.....                                | 173 |



# 核燃料物質の分離

## 1. 概 説

ウランおよびトリウム鉱石の浸出法および精製法についての関係論文のうち興味あると思われるものの紹介をおこなった。論文の内容はいわゆる在来法として知られているものを、技術的、経済的観点から改良発展させたものが多い。

鉱石の浸出液からウランあるいはトリウムを回収するのに、初期においては主として沈殿法が用いられ、ついでイオン交換樹脂、溶媒抽出法が採用されるようになった。これらの精製法は、浸出液から固液分離の手間と費用を節減し、たとえば樹脂を用いる場合には、浸出液を口過することなく直接樹脂を通して吸着さ

せ、また連続的操作による効率的な使用を考え、ジグベッド法のような新しい方法を発展させた。溶媒抽出法においても同様に固液分離の操作を省略するとともに、溶媒のエントレインメント、能率的な使用法についても初期の方法を経済的な立場から再検討しており、また一方、混合有機溶媒を使用した妙味ある方法も報告されている。

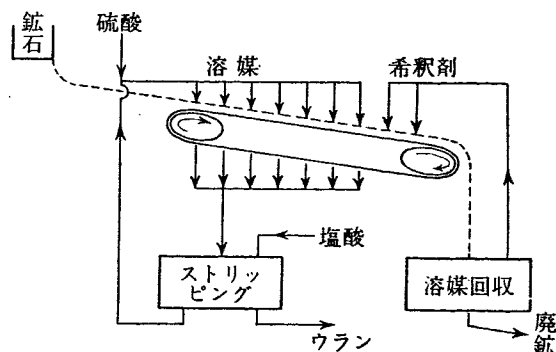
ここでは主として浸出液からウラン、トリウムを回収する方法によって溶媒抽出、イオン交換分離、沈殿法その他の各部門に分けて述べることにする。

## 2. 溶 媒 抽 出

### 2.1 鉱石から直接ウランを抽出する方法

鉱石からウランを抽出するのに、たとえばコロラド高原産のものについては、まず硫酸で浸出している。J. E. MAGNER ら [496] によれば、この方法では鉱石1トンあたり 500 lb (225 kg) の酸を必要とし、処理のち水を加えて沈降、口過する必要がある。この操作を簡略にする試みとして鉱石と硫酸とを混和したのち硝酸で処理し、ただちに TBP-ヘキソン<sup>1-3)</sup>で、あるいは鉱石を濃塩酸、濃硫酸で処理したのちアセトン<sup>4)</sup>でそれぞれ抽出する方法が検討されている。しかしこれらの場合も酸の所要量は多く、経済的ではない。

MAGNER らの研究室で試みられた方法<sup>5)</sup>すなわちアルキルリン酸・有機希釈剤をあらかじめ濃硫酸で処理しておき、このものを用いて直接鉱石よりウランを抽出する方法は酸の所要量が少なく、鉱石中の石灰分の当量の1/10量で十分である。また抽出されたウランをストリップするには塩酸を用い、この塩酸も蒸発して回収することができる。この抽出法の原理は第1図のごとくである。



第1図 鉱石からウランの抽出

粉碎された鉱石はベルト上を動き、この間に硫酸で処理された溶媒を用いウランを抽出する。溶媒は集められ、ウランをストリップしたのち硫酸で処理され再び用いられる。また鉱石中に残る溶媒は希釈剤で洗って集め、さらに残る希釈剤は蒸発法で回収する。

以下この方法の諸条件を検討している。ただし、得られているものは実験室的な研究結果であり、パイロットプラントによるものではない。

溶媒 市販のイソオクチルリン酸 (OPA) を用いて

検討している。このものはモノエステルとジエステルの混合物であり、ジエステルの方がわずかに抽出効果が大である。またモノドデシルリン酸、モノヘプタデシルリン酸を用いてもほぼ同じ結果が得られた。

またカルノタイトからのウランの回収率は OPA の濃度が 5% となるまでに急増し、10% 以上ではほとんど増加しないようである。

**酸の種類ならびに所要量** 5% OPA-イソプロピルエーテルを用いて検討した結果、硫酸がもっとも有効であり、塩酸、硝酸ではきわめて効率が悪い。また鉱石 1 トンあたり 20~30 lb の硫酸を用いることにより約 85% のウランを抽出することができる。通常の方法によってウランを抽出する場合にはこの抽出率を得るためには 350 lb 程度の硫酸が必要であり、このように酸の所要量が少なくすむ理由としては  $\text{CaCO}_3$  粒子の表面に  $\text{CaSO}_4$  を生じこれを覆うためにさらに反応は進まず、一方、ウランを含む粒子については表面にできる  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  は溶媒に洗いとられて反応が進むためであると考えられている。また酸を全く用いないときには OPA の回収率ははなはだしく悪くなるが、これは OPA がカルシウムと化合物を作るためであり、硫酸を用いれば  $\text{CaSO}_4$  が形成され、Ca-OPA 塩の生成がまたげられて OPA の損失を少なくすることができる。

**希釈剤** メチルエチルケトン (MEK)、イソプロピルエーテル (IPE) およびケロシンについて検討している。MEK がもっとも抽出率を高めるが、IPE の方が水に対する溶解度が小さくその点でより有効である。なお水に難溶という点ではケロシンがもっともすぐれているが、回収のさいに沈殿の凝集が悪く口過が困難なため OPA の損失が大きくなる。

**溶媒の使用量** 5% OPA-IPE を用いて検討した結果、ウラン 85% に収率をあげるためには鉱石 1 g あたり 2 ml が必要であった。

**抽出時間** ウランの抽出率におよぼす鉱石と溶媒との接触時間の影響については、はじめの 30 分間で抽出率は激増し、1 時間で最大となり、そののちはわずかず減少する。連続操作の場合は 10~20 分が適当である。

**鉱石の粒度** 50 メッシュ以上で細かいほど有効である。しかしカルノタイトの場合には 50 メッシュ程度で十分である。またウラナイトについてはかなり微細にしなければならぬが、沈降、口過の操作に問題がある。

**ウランのストリッピング** 溶媒中のウランは酸でス

トリップし、還元して  $\text{UF}_4$  として沈殿させることが考えられ、酸としては濃いフッ酸、塩酸が有効である。フッ酸は高価で腐食性が強いので塩酸が適当であろう。しかし塩酸の溶媒の溶解損失などあり、もっとも問題になる過程である。

本法はカルノタイトのようなウランの二次鉱石のみに適用でき、石灰分の多い鉱石に用いて酸の消費量が少ない点、スラリの口過操作が容易である点などで経済的である。なお現段階ではウラナイト系の鉱石ではウランの回収率が悪くて不適當である。しかしあらかじめ鉱石を  $70^\circ\text{C}$  に焼いておけばかなりの好収率が得られると述べている。

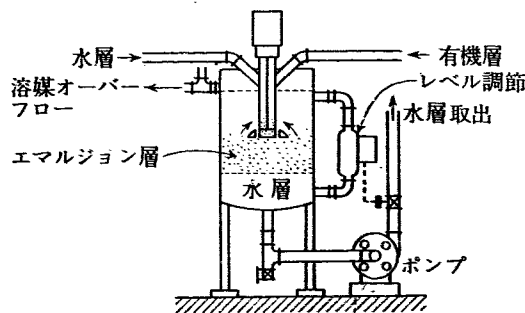
## 2.2 溶媒抽出におけるエントレインメント

上述の方法にたいして D. A. ELLIS ら [497] は抽出するさいの溶媒のエントレインメント量を少なくすることによってコストを安くする方法を検討している。対象となった試料は固体試料を 40% 以上も含むようなスラリーである。

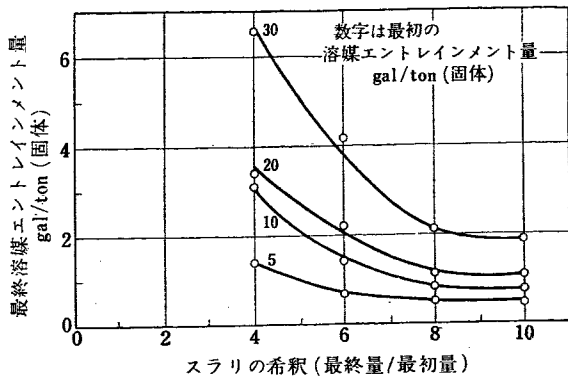
スラリの溶媒抽出は第 2 図のような internal-mixer-settler を用いた。これはミキサと沈降機とがひとつのタンクの中で組合わされたもので、turbo-mixer-settler とよばれる。この型の装置では他の型の場合よりも溶媒のエントレインメントは低い。

実験には直径 6 in、高さ 14 in のタンクを使用した。ターボミキサの shroud は直径 3 in で、スラリーと溶媒は毎分 100 ml の割合でミキサに供給した。用いたスラリーはコロラド高原産のウラン鉱を硫酸で処理したもので、抽出剤はモノドデシルリン酸 (DDPA) の 0.1 M ケロシン溶液である。溶媒のエントレインメント量は試料廃液 (raffinate) の蒸留によって測定した。

抽出剤のスラリーへのエントレインメントはミキサの回転速度 500 rpm において固体 1 トン当たり 7~11 ガロンであった。同一スラリーではカキマゼの強さを増すほどエントレインメントは増加し、回転数が 500 から



第2図 internal-mixer-settler

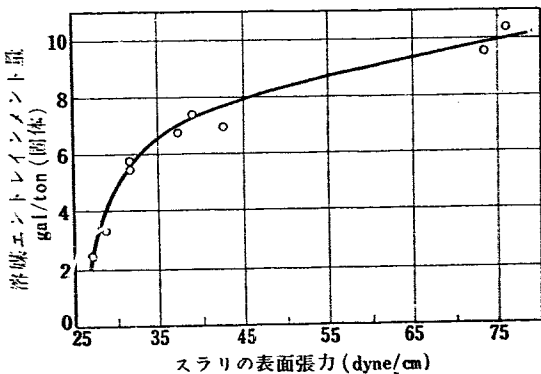


第3図 スラリの希釈の影響

810 rpm に上ると、エントレインメントは約2倍になった。回転数が一定のときは一般に固体濃度とともに増加し、固体の単位重量当りのエントレインメントは、固体濃度が約50%のとき最高値を示すが、スラリの単位容積当りのエントレインメントはある一定値に近づくことが知られた。

うすいスラリーでは、エマルジョンになった溶媒粒子は静置している間に凝結し、水層から分離するが、固体濃度の大きいスラリーでは、この粒子は凝結しにくい。廃液のスラリーを観察すると、同伴した有機溶媒の大部分は球状の粒となってスラリー中に分散しており、固体粒子に吸着しているものはほとんどない。8gal/tonの有機溶媒を同伴したスラリーを遠心分離した結果、固体は0.5gal/ton以下の溶媒しか含んでいないことが知られた。同伴した溶媒粒子の径は15~150μでスラリー中では静止しており、粒を接触させてもほとんど合体しようとしなかった。

濃いスラリーを水で十分うすめると、砂と泥とが沈降し、同伴した有機溶媒が浮いてくる。これはエマルジョンになっていて、空気と微細な固体とを含んでいる。手でかきまぜて抽出する場合の希釈の影響を第3図に示す。廃液へのエントレインメントは水で8倍に希釈したとき、20gal/tonから約1gal/tonに減少した。



第4図 スラリの表面張力の影響

Internal-mixer-settler からの廃液はそれほど低い値にすることはできなかったが、2段階、6倍希釈により20gal/tonのエントレインメントは3gal/tonまで減少した。

同伴した溶媒を含むスラリーに界面活性剤を添加しても水で希釈したときの溶媒の回収率は増加しないが、親水性界面活性剤を溶媒抽出前にスラリーに添加すると、エントレインメントが減少した。第4図にスラリーの表面張力に対する溶媒のエントレインメントを示す。疎水性界面活性剤をこの場合添加するとエントレインメントは増加するが、これは多分、固体-溶液間の接触角に関係するものと思われる。一般に表面張力が減少するとエントレインメントも少なくなる。

42種の界面活性剤をスラリーに添加してその表面張力を測定した結果、より効果のあるものはすべて有機スルホン酸塩で、このうちの数種は溶媒のエントレインメントの減少に効果があった。10lbのアンモニウムリグニンスルホン酸をスラリーに加えると、溶媒のエントレインメントは20gal/tonから9gal/tonまで減少し、さらに水でうすめることにより1gal/tonまで減少した。

この研究は溶媒抽出をスラリー系に適用するためになされたものである。固体が存在することはウランの抽出には妨害にならぬが、水層へのエントレインメントによって抽出剤の損失がかなり増加する。溶媒エントレインメントの量は適当な抽出装置の設計、水による廃液の希釈、界面活性剤の添加などによって減少させることができるが、いまだこの操作が経済的採算に合うほど十分減少させることはできないと述べている。

### 2.3 アルキルリン酸とアミンを用いる方法

鉱石からウランを回収するさい、他の金属を同時に分離濃縮する試みもなされた。J. B. ROSENBAUMら[501]は塩バイ焼法によってウラン・バナジウム鉱石を処理するプラントを経済的に操作するために、アルキルリン酸と脂肪族アミンの混合抽出剤を用い、ウランの回収に付随してバナジウムの回収もおこなう方法を検討している。

一般に溶媒抽出により硫酸、リン酸溶液からウランを回収する多数のプラントではアルキルリン酸や脂肪族アミンが用いられている。これらの試薬は硫酸溶液からバナジウムを回収するために用いることもできるが(4,8)、抽出係数や選択性がウランほどよくない。ウランの回収には有機リン酸塩、バナジウムの回収には脂肪族アミンを抽出剤として選び、この両種混合抽出

剤を用いると、単独の場合より抽出係数が大きくなり、有機リン酸塩により抽出される Fe(III), Al が全く抽出されず好結果が得られた。

**バッチ法** アメリカの Vanadium Corporation of America (VCA) における塩バイ焼プラントの酸浸出液 ( $U_3O_8$  1,  $V_2O_5$  4, Fe 1, Al 7, 硫酸塩 60, 塩化物 20 g/l) を使用し、異なった抽出剤を組合わせて抽出率を調べた。バナジウムを5価にするため、溶液を塩素酸ソーダで還元電位  $-780$  mV まで酸化し、ソーダ灰で5価のバナジウムがもっともよく抽出される pH 1.8 に調節する。ウランとバナジウムをいっしょに回収するため、抽出剤として第1または第3アミンと heptadecylphosphoric acid (HDPA) または di-2-ethylhexylphosphoric acid (EHPA) とを組合わせて用い、有機溶媒から炭酸ソーダでストリップする。

抽出剤は  $0.1$  M 有機リン酸塩,  $0.2$  M アミンのケロシン溶液を用い、炭酸でストリップするさいに第3層ができないようにするため、TBP を5% 添加して、添加しない場合との比較をおこなった。抽出係数は HDPA のみではウラン 80, バナジウム 0.5, 脂肪族第3アミンのみではウラン 0.5, バナジウム 4 であるのに第3アミン, HDPA の混合抽出剤ではウラン 96, バナジウム 26 となる。TBP の添加は抽出係数に影響しない。硫酸塩または塩化物の溶液から HDPA, または混合抽出剤でウランやバナジウムを抽出すると、塩化物溶液からの方が抽出率が高い<sup>6)</sup>。ウラン, バナジウムを含む合成試料に塩化ナトリウムを添加して、抽出におよぼす影響を調べると、脂肪族第3アミンによるウラン, バナジウムの抽出率は急激に減少するが、HDPA または混合抽出剤によるウラン, バナジウムの抽出にはほとんど影響ない。

**実験室規模による連続抽出法** 実験室規模のコンタクター中における混合抽出剤の特性や標準の操作を定めるため、Vanadium Corporation of America および Climax Uranium Co. の酸浸出液を連続的に向流させた。

VCA 溶液の組成は  $U_3O_8$  1.0,  $V_2O_5$  4.7, Fe 1.4, Al 5.8, Zn 2.0, Si 2.8, 硫酸塩 56, 塩化物 1 g/l, また液の pH は 0.6, 還元電位は  $-650$  mV である。塩素酸ソーダで  $-810$  mV まで酸化したのち、ソーダ灰で pH を 1.5~2 に調節する。溶液中にシリカが多いとき (2.8 g/l) には、pH を高くするとシリカの沈殿、またはエマルジョンを生じ、操作が困難となるので pH を 1.5 にする。

抽出剤は  $0.1$  M 脂肪族第3アミン,  $0.05$  M HDPA

の TBP を5% 添加したケロシン溶液を用いる。亜鉛もこの有機溶媒に抽出されるので抽出剤を再循環する前に、 $0.25$  M 硫酸で洗浄する。そのため、遊離アミンを硫酸塩に変え、液中の pH が異常に高くなることを防ぐ。一段階は抽出4回, 炭酸ストリップ3回, 酸洗浄2回, 抽出した有機層中には  $U_3O_8$  1.2,  $V_2O_5$  5.4 g/l をまた、炭酸洗浄液中には  $U_3O_8$  5.7,  $V_2O_5$  16,  $HCO_3^-$  50,  $CO_3^{2-}$  8,  $Cl^-$  14,  $SO_4^{2-}$  0.6 g/l を含み、硫酸塩より塩化物が抽出されることを示している。供給液, および抽出液よりウラン, バナジウムをストリップした水層の分析結果から、ウランは 99.8%, バナジウムは 98.9% の回収率を示した。Climax より得た浸出液は  $U_3O_8$  5.2,  $V_2O_5$  6.8, Fe 0.6, Al 4.2, Zn 0.1, Si 0.2, 硫酸塩 76, 塩化物 1.1 g/l を含む。pH は 0.6, 還元電位  $-750$  mV である。抽出剤は VCA 溶液の場合と組成が同じであるが、TBP を含まぬ溶液を用い、液の pH および還元電位も前と同じにして抽出する。供給液, 有機層, ストリップ溶液を 4:5:1 の割合に用いると抽出剤中には  $U_3O_8$  4.2,  $V_2O_5$  5.4 g/l, ストリップ溶液中には  $U_3O_8$  22,  $V_2O_5$  28 g/l を含む。供給液およびストリップ溶液中のウラン, バナジウムの分析結果からウランは 99.9%, バナジウム 97.7% の回収率を得た。

**トリウムの回収** A. AUDSLEY ら[1526] はウランの少ない試料から di-(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (EHD) 溶媒抽出によりトリウムを回収する方法を検討している。最初に合成試料として  $ThO_2$  0.3,  $Fe^{3+}$  2.0,  $Fe^{2+}$  1.5,  $Al_2O_3$  1.25 g/l を硫酸塩として含む pH 約 2.0 の溶液を用い、カナダブリンド河地方の抽出プラントから得たイオン交換流出液に応用している。抽出剤としては mono-(2;6;8-trimethylnon-4-yl) dihydrogen phosphate (monodecyl dihydrogen phosphate, DDP) と di-(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (EHP) の  $0.05$  M ケロシン液溶を用いた。

$Fe^{3+}$  がない場合にはトリウムの抽出率はよい。とくに EHP は用いた pH 領域 1.5~2 において抽出率がよい。 $Fe^{3+}$  が存在する場合には、あらかじめ還元しておけば鉄はほとんど抽出されない。硫酸塩以外の陰イオンとして硝酸, ヒ酸, リン酸を添加してその影響を調べた。 $P_2O_5$  0.1 g/l を含む場合には抽出率はおよそ 2/3 に落ちる。トリウムを抽出した溶液は鉍酸で容易にストリップしうる。3段向流抽出器を用いてトリウムの抽出をおこない好結果を得た。抽出器は垂直管の混合器とU字型の沈降管でできており、混合器に気泡を通じて供給液と抽出剤を混合し、沈降管中で静置して層

分離をおこなう。水層、有機層はつぎの段階に移す。流速はマイクロ弁と流速計で調節する。供給液 2.4 ml/min, 溶剤 0.3 ml/min, 3段抽出器の効率 95.3%, 溶媒は 6N 塩酸でストリップして水層を蒸発し、残分中のトリウムを定量した。水層中のトリウム濃度を高めるには水層：有機層の比を 10：1 にして 2 段にするとよい。トリウムの回収率は 99%, 生成物中のトリウム含有量 90~95% である。

トリウムの抽出剤として EHP を用いた場合には、供給液中の  $\text{Fe}^{3+}$  を完全に還元しなければならないが、リン酸はこれを妨げ、抽出率を悪くする。モナズ溶液中のトリウムの抽出には高度に枝分れしたアルキル第 1 アミンがよい<sup>9)</sup>。Audsley ら<sup>10)</sup>は Rohm and Haas

の Amine Primene JM-T ケロシン溶液を用いてトリウムの抽出をおこない好結果を得ている。これは、第 3 炭素に窒素をもつ枝分れした第 1 アミンの炭素数が平均 20 の混合物である。抽出剤として Primene JM-T 0.1 M ケロシン溶液を用い、Th, Al, Fe(II, III) の硫酸塩、硝酸、リン酸、ヒ酸を含む合成溶液からトリウムを抽出し、これを 1 N 硝酸でストリップした。

多段向流抽出器は抽出 3 段、不純物の除去 2 段、ストリップ 2 段から成る。不純物除去には  $\text{SO}_2$  の 25% 水溶液を用い、溶剤中に混入した供給液、鉄の錯塩を除く。この操作により生成物の純度は 89.6% から 95.9% になったと述べている。

### 3. イオン交換

#### 3.1 ウランの分離

イオン交換樹脂を使用してウランを分離濃縮するには、硫酸浸出液を陰イオン交換樹脂に吸着させるのが普通である。スペインの B. López ら [1412] の報告は Venta de Cardena の鉱石を処理したものについてこの方法を適用し、溶離の過程に重要な影響を与える因子について検討している。

Venta de Cardena の鉱石は二次鉱床型のもので、 $\text{U}_3\text{O}_8$  にして約 0.15% 程度の低品位のものである。ウランは鉱石中に uranyl-calcium, uranyl-copper の複リン酸塩として存在し、酸処理に適したものである。研究に用いた鉱石は 80~90 トンの中から代表的なもの 5 トンを選び、ボール・クラッシャーなどにかけて 60 メッシュぐらいのパルプにした。これに 25% の硫酸を加えて 8 時間かきまぜたのち、残留物と分離して 0.01g  $\text{U}_3\text{O}_8/l$  の溶液をつくった。これを石灰で pH 1.8 にして試料溶液とした。

**分離操作** 試料溶液を陰イオン交換樹脂のカラムに流し、水洗後塩化物の硫酸酸性溶液あるいは硝酸塩の硝酸酸性溶液で溶離する。吸着、溶離などの各段階において、ウラン、リン酸塩、硫酸塩、鉄、硝酸などの分析をおこなった。また  $\alpha$  計数による迅速な管理をおこなった。

予備実験は次のようにおこなわれた。カラムは内径 1.38 cm (カラム A) と 2.2 cm (カラム B) のもので、それぞれ 75  $\text{cm}^3$  と 190  $\text{cm}^3$  だけ樹脂をつめるが、その高さは両者とも 50 cm である。この二種のカラムに

ついて交換容量を測定したところ、樹脂 1 l 当りカラム A では 74.6 g  $\text{U}_3\text{O}_8$ 、カラム B では 75 g で両者の間にはいちじるしい差はみられない。溶離操作は 1.0 N  $\text{NaNO}_3$  の 0.1 N 硝酸溶液でおこなう。

つぎに内径 2.2 cm, 高さ 1.5 m のカラム 4 個をたがい並列にも直列にも、あるいは単独でも使えるような装置をつくった。これに Amberlite IRA-400 を 400  $\text{cm}^3$  つめるが、この高さは 70 cm になる。これを用いて第一に溶離剤として硝酸塩を用いたとき、第二に塩酸塩を用いたときについて比較実験をおこなった。

**吸着段階** 試料は前述のものを pH 1.8 にして予備実験できめた流速でカラムを通す。そのときの流量率  $C$  は

$$C = \frac{V \cdot p}{t}$$

ただし  $V$ : 樹脂の体積 ( $\text{cm}^3$ )

$t$ : 樹脂との接触時間 (分)

$p$ : 樹脂の多孔度

で表わされる。樹脂に吸着される量は、濃度や流速の偶発的变化で変ることがあるので 2 本以上を直列にしておくといふ。そしてさらに第 2 のカラムをそのつぎに接続しておくことと溶離、水洗の段階でウランの損失を少なくすることができる。実際には 3 本を直列にして溶離、水洗のときはさらに第 4 のカラムを接続した。こうすると各カラムあたりの接触時間は 2 分間でよく、この時の回収率は 99% に達し、その交換容量は樹脂 1 l 当り 75 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  になる。

**溶離段階** 吸着したウランの溶離には価格などの点から市販の塩類が多く用いられる。しかしこれらの塩類の溶離の効率は異なるので、 $\text{NaNO}_3$ と $\text{NaCl}$ についてこれを検討した。溶離液は樹脂体積の10倍4lを用いた。これを200mlずつとりその中のウランの量を定量した。

試料溶液に $\text{PO}_4^{3-}$ が入っているとウランの吸着の妨害となる。 $\text{PO}_4^{3-}$ はウランと同じように行動し酸濃度を大きくしておかないと樹脂上にリン酸ウラニルとして沈殿してくる。第1回の実験は1N $\text{NaNO}_3$ の0.1N硝酸溶液で溶離したが、溶離したウランの全量は樹脂1l当り61.93g $\text{U}_3\text{O}_8$ で、交換容量から計算すると17.5%が溶離していないことになる。しかし全体として $\text{NO}_3^-$ を一定にしpHをあげていくとよく溶離されてくる。たとえば0.8N $\text{NaNO}_3$ の0.3N硝酸溶液では95.5%が溶離される。さらに溶離にさきだち樹脂の5倍量の0.2%硫酸で処理すると酸濃度の低い溶離剤で溶離するときウランは完全に溶離されるようになる。つぎに樹脂との接触時間を変化させると溶離されるウランの全量には変化がないが、時間を長くすると溶離の最初の段階で多くのウランが溶離されてくる。さらに溶離剤の硝酸濃度を0.3Nにおさえ、 $\text{NO}_3^-$ の濃度を0.5~2.3Nまで変化した。その結果溶離されるウランの量は $\text{NO}_3^-$ が1.1Nのとき最大となり、 $\text{NO}_3^-$ の濃度が高くなるにしたがいウランは早く溶離されてくる。また不純物として入ってくる $\text{SO}_4^{2-}$ は初期に溶離してくるのである程度とりのぞけるが、他の $\text{PO}_4^{3-}$ と $\text{Fe}^{3+}$ は溶離曲線の極大が重なるので分離はむずかしい。

$\text{NaCl}$ で溶離する場合は硫酸と組合わせて用いた。すなわち1N $\text{NaCl}$ の0.1N硫酸溶液を用いた。そしてまったく前と同様に酸濃度を変えて実験をおこなっている。これによるとpHの増加による影響は $\text{NaNO}_3$ の場合より小さく、溶離曲線はひろがり平坦になる。そこで実際に用いる場合は $\text{NaNO}_3$ にくらべて不適当であることがわかった。

ところで酸浸出パルプから直接吸着させる方法としてオーストラリアのT. V. ARDENら[1096]はジグベッドイオン交換法(jigged-bed ion-exchange)とよばれる新しい方法を報告している。(なお文献<sup>11)</sup>も参照)

鉱石の酸浸出液からウランを直接抽出するのに従来から用いられていたR. I. P. 法<sup>12)</sup>はプラントが大規模であり通常のイオン交換塔を用いる方法より経済的にも不利である。移動床式として代表的なjerked-bed法<sup>13)</sup>と比較した場合、径3inのものではジグベッド法

が有利であるという。パイロットプラントによる実験結果から、パルプ、樹脂粒、脈動流速などのウランの抽出に及ぼす影響を考察し、さらに径4inの完全規模のジグベッド法を操業し、R. I. P. 法と比較しつつ主としてその経済性について検討している。ジグベッド法のコストを左右する大きな因子は吸着塔の数と大きさであり、パルプの製造プラントは最小の容積でおこなえるよう設計される。R. I. P. 法よりも湿式サイクロンが少なく、高濃度の浸出パルプを処理できるのでコストが安くなる。

### 3.2 トリウム分離

イオン交換樹脂を使用する方法とともに、ウラン、トリウムをセルロースに吸着させて分離することもおこなわれているが、AUDSLEYら[1526]はリン酸セルロースにモナズ石浸出液中のトリウムを吸着させる方法<sup>14)</sup>を検討している。

尿素リン酸法でつくったリン酸セルロースのイオン交換性は、普通の陽イオン交換剤とは $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{ZrO}^{2+}$ などの吸着性がいちじるしく異なる<sup>15)</sup>。繊維状のリン酸セルロースをつめたカラムに酸浸出液を通してトリウムを吸着させ、炭酸アンモニウムでトリウムを炭酸錯塩にして溶離させる。セルロースにははじめ希土類元素が吸着し、これがトリウムで置換される。この流出液を煮沸すれば容易にトリウムを回収できる。リン酸セルロースのつくり方は尿素とリン酸の水溶液にセルロースをつけてしみ込ませたのち、乾燥器中で130°C以上で硬化させる。セルロースのイオン交換能や物理的性質はこの硬化時間に左右される。この時間が必要以上に長いと、交差結合によりトリウムの交換容量は小さくなるが、カラムを流れる液の流速は早くなるので、多少硬化しすぎた物を用いるほうがよい。モナズ石からの浸出液を用いると、かなりの量の鉄が吸着してトリウム吸着の妨害となるので、モナズ石重量の2%のアルミニウムであらかじめ $\text{Fe}^{3+}$ を還元する必要がある。モナズ石浸出液量が少なく、流速が早いと、リン酸塩の吸着量が減少する。リン酸セルロースのように圧縮可能な交換剤では液の流出速度を速くするのは困難である。一段カラムで検討した結果、15ml/minの速度を用いるとよいことがわかった。

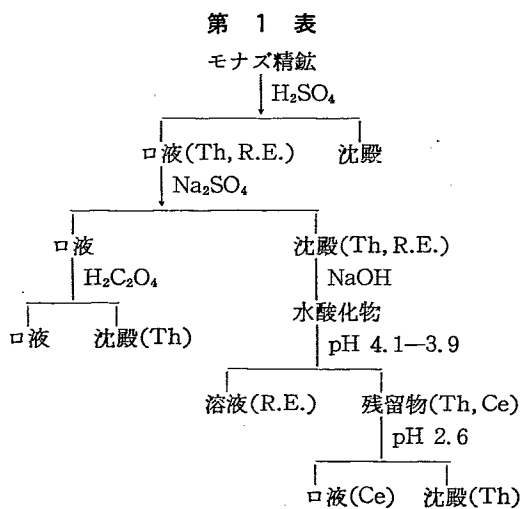
連続的に吸着、流出をおこなうには4つのカラム配列(2つは吸着、2つは流出)が必要である。この場合10サイクルごとにカラムをつめかえれば十分である。モナズ石浸出液からのトリウムの回収率は99%

以上であり、えた酸化トリウムの含有量は 93% 以上であった。

## 4. 沈殿分離

### 4.1 モナズ精鉱からトリウムと希土の分離

HILAL ら [1487] はつぎのような方式でモナズ精鉱からトリウムと希土の分離をおこなった。



以下各段階について簡単に説明する。(第1表)

鉱石(純度 89%) 10 g を 220°C で 3 時間加熱して試料を無水硫酸塩とリン酸に変える。加えるべき硫酸の量は PILKINGTON ら<sup>16)</sup>の方法を参考にした。カキマゼなどの操作を容易にするために、理論量より多く加え、また少しずつ加える。生成物がペースト状になりカキマゼがいちじるしく困難になりはじめれば加熱をやめ、多量の冷水中にかきまぜながら投入する。つぎに不溶性残留物をろ過する。不溶性残留物中のトリウムおよび希土類元素の分析をおこなった結果、試料はほぼ完全に分解していることがわかった。

このようにしてえた硫酸溶液に粉末の無水硫酸ナトリウムを加えると、はじめ溶液中に存在していたトリウムの約 60% が、複硫酸塩として沈殿する。

複硫酸塩沈殿は SCHEEL の方法<sup>17)</sup>により水酸化ナトリウム溶液で分解する。必要量よりやや過剰に加えて分解のち溶液を煮沸、デカンテーションしろ過する。得られた水酸化物は 110°C で 24 時間乾燥した。水酸化物の分析結果の 1 例をつぎに示す。

ThO<sub>2</sub> 4.83%, CaO 1.44%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.45%,

CeO<sub>2</sub> 36.35%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41.4%.

混合水酸化物に水を加えた懸濁液に約 1 N の硝酸ま

たは塩酸を滴加して pH を 4.1~3.9 にする。約 99% の 3 価の希土類元素は溶解するが、トリウムとセリウムの 99% 以上は溶けずに残る。酸を加えるさい不溶性水酸化物がゼラチン状になるのを防ぐため、徐々に滴加することが必要であり、また沈殿の洗浄もおこなう。

つぎにトリウムからセリウムを分離するために、上の操作でえた残留物を PILKINGTON, WYLIE<sup>18)</sup>の方法により 66% 硝酸に溶解する。しかし還流はおこなわず、酸の添加量も PILKINGTON らの方法よりやや過剰に加える。またセリウムを還元するためアンモニア水添加前に過酸化水素を加え、つぎに 6 N アンモニア水で pH を 2.6 にする。この操作でトリウムのほとんど全部が沈殿し、一方セリウムの大部分はロ液に移る。

また複硫酸塩沈殿のロ液からトリウムを回収するために、シュウ酸塩沈殿法を用いた。トリウムの回収率、純度は遊離酸の濃度や溶液中のトリウムと希土類元素の濃度比によって異なり、条件の調整は容易ではない。PILKINGTON<sup>16)</sup>の方法でおこなったが、予想した値より回収率、純度とも低い値が得られた。しかしロ液に塩化ナトリウムを加えて回収する方法を検討し、トリウム、希土類元素について好結果を得た。

### 4.2 シュウ酸トリウム沈殿法の検討

AUDSLEY ら [1526] はモナズ石の硫酸酸性浸出液からシュウ酸トリウムを沈殿させるときの条件を検討している<sup>19,20)</sup>。浸出液に一定量のシュウ酸を加えると、希土類元素の含有量の低いトリウムシュウ酸リン酸化合物の沈殿ができる。従来のシュウ酸塩沈殿法では、浸出液にトリウムと希土類元素が全部シュウ酸塩として沈殿<sup>21,22)</sup>するまでシュウ酸を加えるか、またはあらかじめ希土類元素を硫酸水素ナトリウム塩として分離したのちシュウ酸トリウムを沈殿させていた。AUDSLEY らの方法は初期の方法よりトリウムの収量が高く経済的である。

5.8 N 硫酸酸性の純トリウム溶液にトリウム 4 mol に対しシュウ酸 1 mol の割合でかきまぜながらシュウ酸を加えると、トリウムは完全に沈殿する。しかしながら、浸出液と比較のためにあらかじめリン酸を加え

ておくとトリウムの収率が減少し、沈殿は Th,  $C_2O_4$ ,  $PO_4$  をモル比で 2:3:3 の割合で含んでいる。リン酸を入れた希土類元素の硫酸溶液からは、4.5 N 以上の酸性度では希土類シュウ酸塩の沈殿はできない。モナズ石浸出液は、モナズ石に重量の二倍の濃硫酸を加えて反応させたのち希釈、口過、洗浄して鉱石 1 kg 当り 10 l にする。この液を用いて、シュウ酸添加量を変えながら液の酸性度と酸化トリウム収量との関係を求めると、最大収量を得るのに適した液の酸性度は 4.5~6 N, またシュウ酸量はモル比でトリウムの 4 倍以上必要である。最適酸性度においては、シュウ酸濃

度の増加につれてトリウム収量が増加し、シュウ酸とトリウムのモル比が 4 以上ではほとんど一定となる。しかしながらシュウ酸濃度の増加により希土類元素の沈殿量は急速に増加する。トリウムは浸出液から、Th,  $C_2O_4$ ,  $PO_4$  をモル比 1:1:1 の割合で沈殿し、希土類元素がシュウ酸または硫酸塩として共沈する。この沈殿をトリウムと同じモル数のシュウ酸を加えた 2 N 硫酸溶液に  $ThO_2$  20 g/l の割合で加えて 12~24 時間熟成すると、溶媒抽出で精製しやすいシュウ酸トリウムが得られると述べている。

## 5. そ の 他

天然水中に溶存する微量のウランを抽出する方法を論じた B. N. LASKORIN ら [2063] の報告がある。

天然水中にはかなりの量のウランが非常に分散された状態で存在している。V. KHLOPIN らによれば川、湖、海水中のウラン濃度は  $2 \text{ mg/m}^3 \sim 100 \text{ mg/m}^3$  程度といわれる。

この報告は天然水からウランを工業的な方法で抽出することを目的とした検討結果を述べている。実験室における検討や半工業的テストはすべて湖水を使用し、この水は夏期の表面温度  $19 \sim 22^\circ\text{C}$ , 50 m の深さでは年間を通じて  $5 \sim 8^\circ\text{C}$  である。基礎的検討は  $5 \sim 19^\circ\text{C}$  の温度範囲でおこなわれた。

対象となつたいくつかの湖水中の塩類の組成はいろいろの深さで平均値から多少かたよるが 218 箇の試料水の平均ウラン含有量の定量結果から特に季節的变化は認められない。ところで天然水中でウランがどのような形で溶存しているかということは、きわめて興味があるが、彼らのとり扱った試料では、炭酸塩、重炭酸塩が多量に溶けていることから考えて、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  の形で存在するものと思われる。しかしながら海水中にはプランクトン、その他の有機物が存在し、ウランの一部はこれらの有機物と錯塩をつくり、また一部はそれら有機物の微細な懸濁質に吸着された状態で存在していると考えられる。種々の吸着体や共沈体を用いてウラン濃度  $50 \sim 70 \text{ mg/m}^3$  の天然水から工業的にウランに対して選択性を有する吸着体を見出すため U 200 mg/l の溶液について種々検討し、フェリゲル (ferrigel) が最も高い吸着能を有することがわかった。リン酸カルシウム、バリウム、アルモゲル (alumogel),

チタノゲル (titanogel), ポーキサイトなどもすぐれた吸着能を示す。しかしウラン濃度の低い天然水ではフェリゲルの吸着能は多くの他の吸着体よりむしろ低くなり、逆にリン酸カルシウム、アルモゲルの方がよい。イオン交換樹脂を用いてウランを吸着させる方法についても検討し AH-2Φ, ЭД-10Д アニオナイトなどでよい結果が得られた。吸着に際し液の流速に注意せねばならない。AH-2Φ, ЭД-10Д に吸着させる時には  $18 \sim 30 \text{ m/hr}$  の流速で定量的である。

次に共沈体を利用する方法について検討を試みた。石灰、酸化バリウム、酸化マグネシウム、銅、亜鉛、バリウム、チタン、アルミニウム、鉄 (II, III 価) の塩類、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウムその他種々の有機共沈体を検討した。

高収率でウラン 1 kg を得るのに 4~8 トンの試薬を必要とする。しかし水酸化物を作るような塩類を共沈体として用いると消費量少なく好結果が得られた。1 kg のウランを 80~90% の収率で得るには、硫酸アルミニウム (18 水加物) 7~8 トン、硫酸鉄 3~4 トン、また石灰は 3~7 トンを必要とする。コロイド状水酸化物にウランを吸着させる場合には使用される共沈体の量は 20~30 kg であるが詳細は不明である。工業的規模でウランを抽出する装置のフローシートが示されている。

天然水はポンプによって混合室に導かれ、水酸化アルミニウム型のコロイド状共沈体によってウランはコロイド粒子を形成する。懸濁体は horizontal または suspension setting tank に沈降するが AKX フィルターを通して定量的抽出がなされる。Setting tank のか



わりに sand contact clarifier を用いたときには、さらに良好な結果が得られた。懸濁液は脱水され、濃縮物は硫酸に溶解し、ウランは適当な方法で抽出される。共沈体を含む母液は再びウランの抽出に用いられる。

以上のような方法で半工業的規模で長期運転した場合80~85%の抽出が可能であり、この方法は低品位ウラン鉱からウランを抽出する方法よりも技術的にもまた経済的にもすぐれている。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [496] J. E. MAGNER, R. H. BAILES: Recovery of uranium from ores by direct leaching with organic solvents.
- [497] D. A. ELLIS, R. S. LONG, J. B. BYRNE: Entrainment studies on solvent extraction of uranium from heavy slurries.
- [501] J. B. ROSENBAUM, S. R. BARROWMAN, J. B. CLEMMER: Solvent extraction for recovering uranium and vanadium from salt-roast-process solutions.
- [1096] T. V. ARDEN, J. B. DAVIS, G. L. HERWIG, R. M. STEWART, E. A. SWINTON, D. E. WEISS: Extraction of uranium from acid leach pulps by jigged-bed ion-exchange.
- [1412] B. LÓPEZ PÉREZ, A. URIARTE, M. PERARNAU, L. G. JODRA: Application of ionic exchange to the recovery of uranium from sulfuric digestion solutions of the mineral of Venta De Cardena, Cordoba.
- [1487] O. HILAL, F. SALEH, A. KIWAN: The separation of thorium and the rare earth group from moderate monazite concentrates. Part 1.
- [1526] A. AUDSLEY, W. D. JAMRACK, A. E. OLDBURY, R. A. WELLS: Recently developed processes for the extraction and purification of thorium.
- [2063] B. N. LASKORIN, S. S. METALNIKOV, A. S. TERENTIEV: Extraction of uranium from natural water.
- その他
- 1) P. GALVANEK, D. KAUFMAN: MITG-A 74 (1949).
  - 2) P. GALVANEK, D. KAUFMAN: MITG-225 (1950).
  - 3) P. GALVANEK, M. S. PELLAND: WIN-31 (1955).
  - 4) D. R. FOLEY, R. B. FILBERT: Paper at American Nuclear Congress, Philadelphia, March (1957).
  - 5) J. E. MAGNER: DOW-156 (1957).
  - 6) D. A. ELLIS, *et al.*: DOW-131 (1955).
  - 7) D. A. ELLIS, *et al.*: DOW-161 (1957).
  - 8) K. R. BROWN, *et al.*: Some new solvent extraction processes for ore in the hydrometallurgical treatment of uranium, thorium, and vanadium ores. Paper pres. at AIME meeting, New Orleans, La., February 25 (1957).
  - 9) D. J. CROUSE, J. O. DENIS: ORNL-1859 (1955).
  - 10) A. AUDSLEY, W. RYAN: U. K. Application No. 14982/57 10th May (1955).
  - 11) D. E. WEISS, E. A. SWINTON: Australian Patent. Specifications. 152, 440, 154, 527, 205, 583, 205, 608, 205, 835 and related foreign patents. W. A. SELKE: *Chem. Engng. Progr.*, **53**, 601 (1957).
  - 12) R. F. HOLLIS, C. K. McARTHUR: International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **8**, 54 (1955).
  - 13) T. A. AREHART, J. C. BRESEE, C. W. HANCHE, S. H. JURY: *Chem. Engng. Progr.*, **52**, 353 (1956).
  - 14) N. F. KEMBER: U. K. Application No. 36860/55, 22nd December (1955).
  - 15) A. J. HEAD, *et al.*: *J. Chem. Soc.*, in press.
  - 16) PILKINGTON, WYLIE: *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 387 (1947).
  - 17) SCHEELE: *Ber.*, **32**, 409 (1889).
  - 18) PILKINGTON, WYLIE: *J. Appl. Chem.*, **2**, 265 (1952).
  - 19) A. AUDSLEY, R. LIND, P. C. ENGLAND: The extraction of thorium from monazite. Proceedings of a Symposium on the Extraction and Refining of the Rarer Metals. The Institution of Mining and Metallurgy, London (1957).
  - 20) G. M. CARTER, D. A. EVEREST, R. A. WELLS: U. K. Application No. 26812/57, 26th August (1957).
  - 21) G. WYROUBOFF, A. VERNEUIL: *Compt. rend.*, **127**, 412 (1898).
  - 22) I. KOPPEL, H. HOLTKAMP: *Z. anorg. Chem.*, **67**, 266 (1910).

# 分 析 化 学

## 1. 核燃料の分析化学

### 1.1 概 説

原子力、ことに原子炉の開発が進むにつれて核燃料の需要がたかまり、いきおいウラン、トリウム、プルトニウムなどの分析が要求されてきた。第1回ジュネーブ会議でこの部門の発表が相当多くなされたが、本会議ではそれ以後発展された方法および研究が報告されている。

核燃料の分析はその時間的経過にしたがってつぎの4段階に分けられる。(1) 鉱石の分析、(2) 製錬過程における分析、(3) 原子炉に使用するさいの不純物の分析、(4) 再処理の過程における分析。

この会議で報告されたものはそのほとんどが鉱石の分析であって、原子炉エコノミーに直接関係のある不純物の分析とか、強放射線のもとでおこなわなければならない再処理過程の新しい分析法とかはあまり見あたらないようである。

鉱石の分析では、その大部分が最初の分離において浸出法または抽出法を用い、続いて機器分析を用いるという方法がとられている。

強放射線のもとでの分析については“原子力施設における分析”の章で二、三とり扱われている。

またこの会議で新しく登場した無機イオン交換体は $10^8$  r/hの放射線に耐え、かなりの高温でも安定なので強放射性物質を分析するにあたって今後多く使用されるであろう。(分離法の項1.のイオン交換法参照)

なお、この章はウラン、トリウム、プルトニウムと元素別にし、それぞれの分析法を方法別に記載してある。

### 1.2 ウランの分析

今回の報告には特に新しいウランの分析法はみられないが、吸光度法、ケイ光X線分光法、核分裂数測定法などがあり、またポーラログラフ分析のための新支持塩の研究もある。核分裂数測定法はウランの同位体濃度を簡単に知ろうとする方法であり、質量分析器

の場合に比べて費用が少なくすむことが強調されている。

ウラン中の他種元素の分析に関してはケイ光X線法以外には報告がみられない。

#### 1.2.1 吸光度法

有機溶媒中のウランの定量 DIZDAR ら [471] は有機溶媒中のウランを適当な錯化剤で水相へ抽出し、水相の吸光度を測定して定量する方法について検討した。試薬および生成する錯塩は有機溶媒に不溶であること、また水溶液にとけている有機溶媒が発色の妨害とならないことが当然要求される。

まず100% TBP からウランを水相へ抽出する試薬として通常ウランの比色定量に用いられているチオシアン酸アンモニウム、フェロシアン化カリウム、アスコルビン酸、過酸化水素、チオグリコール酸アンモニウムが検討された。チオシアン酸ウラニルは TBP にとけるためウランは水相へはまったく抽出されないが、他の試薬を用いたときにはいずれも定量的に(90%以上)抽出される。チオシアン酸ウラニルの100% TBP への溶解度は容積比(有機相/水相)1/250の場合においてもかなり大きく、またジブチルエーテル、あるいは四塩化炭素の30%希釈溶媒に対する溶解度も大である。酢酸エチル、メチルイソブチルケトンには水への溶解度が比較的大きいため、有機相が水相への飽和量よりも少量のときには両相の溶け合った溶媒中で測定することが可能である。

抽出後の水相に有機溶媒が存在しても吸収スペクトル、吸光度には特に影響が認められない。ウランを含

第1表 各水溶液の分子吸光係数 [471]

|           | 波長(m $\mu$ ) | 分子吸光係数         |
|-----------|--------------|----------------|
| フェロシアン化物  | 480          | 3,806 $\pm$ 75 |
| チオシアン酸塩   | 365          | 3,031 $\pm$ 26 |
| チオグリコール酸塩 | 380          | 2,019 $\pm$ 8  |
| アスコルビン酸塩  | 400          | 1,676 $\pm$ 34 |
| 過酸化物      | 400          | 269 $\pm$ 2    |

む有機溶媒を種々の錯化剤の水溶液とふりまぜて得られた水溶液の分子吸光係数を第1表に示す。

おのおののウラン錯塩の有機溶媒中における吸収スペクトルも図示されているがここでは割愛する。

実験操作を要約するとウランを含む有機溶媒は約 1 mg U/ml (4.4 N 硝酸酸性) の硝酸ウラニル標準溶液 5~60 ml を 10~20 ml の有機溶媒とふりまぜたものを用いる。0.1~3.0 ml の溶液を 25 または 50 ml のメスフラスコにとり、試薬溶液を入れて1分間ふりまぜたのち標線まで水で希釈して水相の吸光度を測定する。必要に応じて遠心分離などをおこなう。比色定量操作は、従来の方法をそのまま用いており詳細な説明は省略し、参考文献を記載するにとどめる。

1) チオグリコール酸塩法<sup>1)</sup> 原法にしたがって定量する。呈色した溶液は少なくとも1時間は安定である。

2) フェロシアン化物法<sup>2)</sup> pH を 3~6 に調整し 10% のフェロシアン化カリウム溶液 3 ml を添加する。測定波長は 480 m $\mu$  である。少なくとも 30 分間吸光度の変化は認められない。

3) アスכולビン酸法<sup>3)</sup> 0.10~1.00 ml のウランを含む有機溶媒を 25ml のメスフラスコにとり、数 ml の水、1 N カセイソーダを添加して pH は 4.6 $\pm$ 0.3 になるようにする。9 ml のアスכולビン酸溶液を加え、1分間ふりまぜる。標線まで希釈し 490 m $\mu$  の吸光度をブランクを対照に測定する。発色後2時間は安定である。

4) チオシアン酸塩法<sup>4)</sup> アセトン-チオシアン酸法は用いず、水溶液中で発色させる方法を参考にしている。

5) 過酸化水素法<sup>5)</sup> 0~3 ml の有機溶媒を 50 ml のメスフラスコにとり 1 N カセイソーダを加え溶液の硝酸濃度は 1 meq 以下とする。緩衝溶液(酢酸-酢酸ナトリウム pH=4.50) 5 ml, 30% 過酸化水素 0.5 ml を加え 1 分間ふりまぜる。標線まで希釈したのち 400 m $\mu$  における吸光度を水で対照に測定する。

以上の方法によって 100% TBP, 30% TBP (ケロシン, ジブチルエーテル, また四塩化炭素希釈), メチルイソブチルケトン, 酢酸エチル中のウランについて満足すべき定量結果が得られた。しかし過酸化水素法では、酢酸エチル中のウランに対してのみ正確な値が得られ、他の溶媒ではやや高い定量値(最高6%)が得られた。

モーリンまたは activated reaction によるウラン

の吸光光度定量 ALMASSY らは TBP 抽出によりウランを他元素から分離したのち、モーリンを用いる吸光光度法、または activated reaction を用いる方法によりウランを定量している [1718]。

TBP 抽出によりウランは分子化合物として有機相へ移るが、この場合かなり高い硝酸塩濃度を必要とする。硝酸は TBP と分子化合物をつくるので、硝酸アンモニウムを使うことにした。有機相からウランをストリップするには、うすい炭酸アンモニウム溶液を使用した。モーリンはアルコール性溶液において、ウラニルイオンと黄カッ色の錯化合物をつくるので、これを利用してウランを定量することができる。ウランとともに TBP で抽出されるコン跡の金属イオンはウランの定量を妨害するので、EDTA (2ナトリウム塩) を加えこの妨害を除く。吸光度は硝酸アンモニウムの量によって変化するので、比較的多量にこの塩を加えることによりその濃度を一定に保った。

分析方法をつぎに示す。

硝酸塩の形になっている試料を水浴上で蒸発乾固し、残留物を濃硝酸 0.18 ml で処理し、つぎに少量の水とともに 100 ml の分液漏斗に移す。溶液の容積を水で 17 ml にする。硝酸アンモニウム 12 g を加え、つぎに (TBP:ガソリン=24:76) の溶液 25 ml を加え、3分間ふりまぜる。2相に分れたのち水相は流し去る。有機相からウランをストリップするには、0.2 M 炭酸アンモニウム溶液 25 ml と抽出し、水相を蒸発ザラへ収容する。同じ濃度の炭酸アンモニウム溶液 5 ml と再抽出をおこなう。このようにして得られた水溶液は水浴上で蒸発乾固する。

蒸発残留物をアルコール 15 ml とともに 25 ml のメスフラスコに移す。蒸発ザラを蒸留水 1 ml で洗いメスフラスコに入れる。つぎに 0.1 N 塩酸 2 ml, 1.5% EDTA 溶液 0.5 ml, 50% 硝酸アンモニウム溶液 3ml, 0.33% モーリン・アルコール溶液 1 ml を加え水で標線までうすめる。5 cm のセルを用い溶液の吸光度を 430m $\mu$  において測定する。LAMBERT-BEER の法則が成立する。(ウランの濃度範囲は記されていない。)

モーリン法の代わりに、activated reaction を用いる方法によってウランを定量することもできる。

この方法の原理は、つぎのとおりである。強い酸性溶液において Fe(III) イオンは U(IV) を U(VI) に酸化する。しかしながら、この反応によって生ずる Fe(II) を錯化剤、たとえば  $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl と反応させると、Fe(III) イオンの酸化ポテンシャルが増加し、上の反応を弱酸性においても進行させることができる。Fe(II)

ジピリジル錯塩は赤色であり、その吸光度を測定してウランを定量することができる。操作法をつぎに示す。

TBP抽出後えられた蒸発残留物をアルコール 2 ml, 水 3 ml, および 1:1 硫酸 2 ml に溶解する。つぎにこの溶液をビスマス還元器に注ぐ。この操作で U(VI) は還元される。溶液は 25 ml メスフラスコに入れる。蒸発ガラおよび還元器を水で洗いメスフラスコの標線までみす。フラスコをふりまぜ、溶液 2.5 ml をとり別の 25 ml メスフラスコに入れる。250 g Fe/ml の溶液\* 0.5 ml と 0.05% ブロムフェノールブルーのアルコール溶液 指示薬 1 滴を加え、酢酸ナトリウムで pH を 4.7 に調節する。α, α' ジピリジル 5% 水溶液 0.5 ml を加え水で標線までうすめる。5 cm のセルを用い、500 mμ における吸光度を測定する。

ローダミン B を用いる方法 FRAÚSTO DA SILVA および LEGRAND DE MOURA はローダミン B を用いてウランを吸光光度定量する新しい方法を提出している [1814].

(原理) 芳香族モノカルボン酸、一塩基性脂肪酸、フェノールのような酸性化合物のベンゼン溶液を、ローダミン B のベンゼン溶液とふりまぜると、赤い呈色を示し、その色の強さはそれぞれの化合物の性質によってきまる。そしてこの反応はウラニル塩の存在する場合には非常に鋭敏であり、ベンゼン相は紫外線により橙黄色のケイ光を示す。FEIGL はウラニル塩をあら

かじめ存在させておいて酸性化合物の検出に、またその逆の場合はウラニル塩の検出にこの反応を利用した<sup>5)</sup>。FRAÚSTO DA SILVA と LEGRAND DE MOURA はケイ光によらずに光吸収を利用してウランを定量しようと試み、5-60 μg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/ml (最終溶液) の定量に成功した。

反応の機構は次のようである。ベンゼン中においてローダミン B は主としてラクトン型 (I) をとっており、ごくわずかにキノン型 (II) が存在し、両者の間に平衡が成立している。(下図参照)

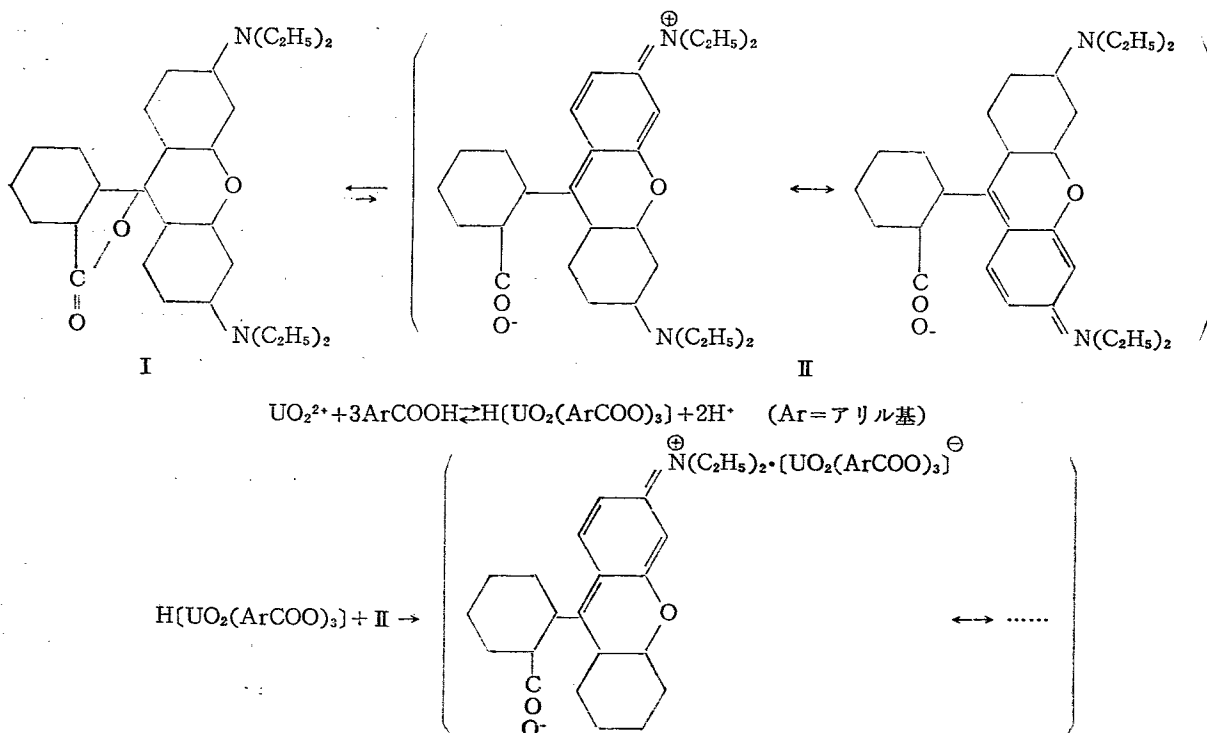
ウラニルイオンと芳香族モノカルボン酸は非解離の塩をつくり、それは(II)と会合する。

その結果、カルボン酸がつねに過剰に存在すれば、呈色はウラニルイオンの量によってきまる。

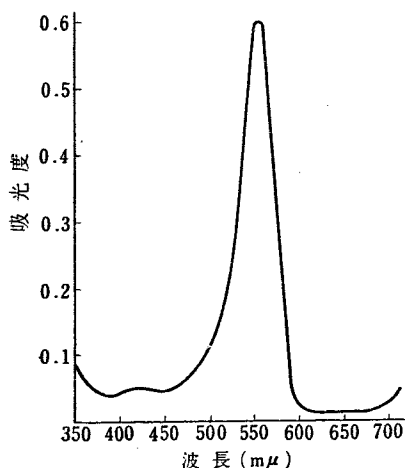
芳香族カルボン酸としては、安息香酸を用いた。その理由は入手が容易であり、ベンゼンに易溶で、かつ他の多くの酸より鋭敏な反応を示すからである。

(実験) 20 μg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/ml の溶液 1 ml を 2% 安息香酸 (ベンゼン溶液) 5 ml および飽和ローダミン B・ベンゼン溶液 5 ml とともに 30 秒間ふりまぜ、デカンテーション後、有機相をモメン綿を用いて口過する。このモメン綿はあらかじめローダミン B 溶液で飽和しておく。このようにして得られた透明な溶液の吸収曲線を、Beckman 分光光度計 B 型を用いて測定した (第 1 図)。吸収の極大は 555 mμ のところに見られる。

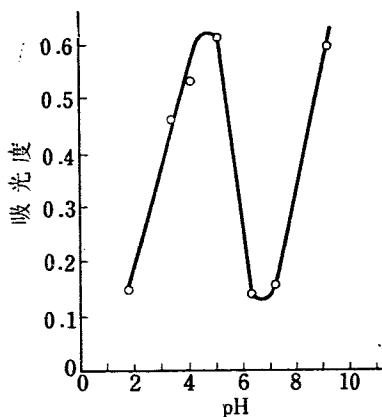
つぎに pH の影響についてしらべた。緩衝溶液 1 ml



\* 250 g となっているが、250 μg のまちがいではないと思われる。



第1図 吸収曲線 [1814]



第2図 pH の影響 [1814]

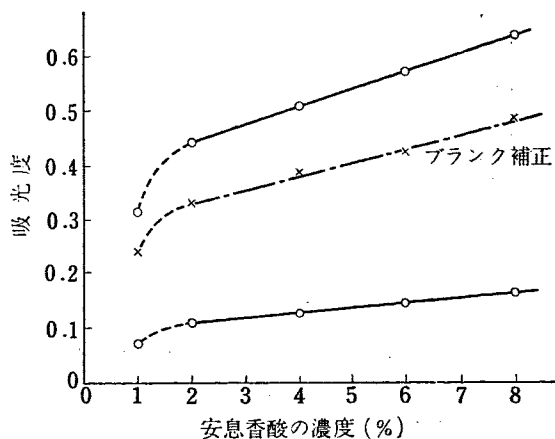
を用い、ウランの量を毎回同じにして、前と同じように実験した。その結果を第2図に示す。図からわかるように、pH 5 付近が適当である。なおふつう蒸留水の pH がそれに近いので好適である。

抽出時間の影響を第2表に示したが、これから120秒以上経過すれば平衡が成立つものと思われる。

第2表 抽出時間 [1814]

| 時間 (秒) | 吸光度   |
|--------|-------|
| 10     | 0.455 |
| 30     | 0.470 |
| 60     | 0.485 |
| 90     | 0.495 |
| 120    | 0.50  |
| 150    | 0.50  |

ローダミンBの濃度が増すと、吸光度は直線的に増加することが認められた。また安息香酸の濃度の影響を第3図に示した。図において、一番下の線はブランクを、一番上の線はウランの存在する場合を、真中の



第3図 安息香酸濃度の影響 [1814]

線はブランクを補正した吸光度を表わす。ブランクを補正した値は水平線にはならないで、安息香酸の濃度とともに増加している。ここでは便宜上2%溶液を用いた。

次に温度の影響についてしらべた(第3表)。35°Cまでは吸光度は増加するが、40°Cでは増加しない。実験室の温度に注意すれば温度の影響は無視できるであろう。

第3表 温度の影響 [1814]

| 温度 °C | 吸光度  |
|-------|------|
| 25    | 0.35 |
| 30    | 0.39 |
| 35    | 0.45 |
| 40    | 0.45 |

5% から 20% までの  $\text{NaNO}_3$  の共存はウランの定量の妨害とならない。 $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  は妨害する。

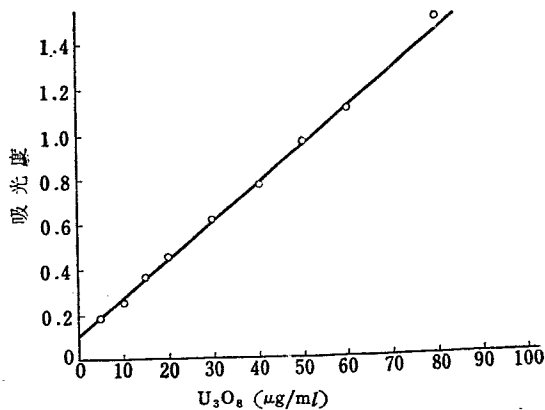
20  $\mu\text{g U}_3\text{O}_8/\text{ml}$  の試料を用いて、ローダミンBとウランの反応生成物の抽出性をしらべるとつぎのようであった。

|             |      |
|-------------|------|
| 最初の抽出液の吸光度  | 0.45 |
| 2回目の抽出液の吸光度 | 0.14 |
| 3回目の抽出液の吸光度 | 0.09 |

したがって3回抽出をおこなえば定量的であるが、抽出係数は一定であるので、定量の目的には1回抽出をおこなえばよい。

以上の検討の結果からつぎのような方法を提出した。

pHを約5に調節した試料 1 ml をとり、2% 安息香酸ベンゼン溶液 5 ml, 飽和ローダミンB・ベンゼン溶

第4図 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の検量線 [1814]

液5 ml を加え、120 秒間ふりまぜる。5 分間ほど放置して2相を分離したのち、飽和ローダミンB溶液を浸したモメン綿を用いて有機相をろ過する。ろ液を直接セルに入れ、555 mμ の吸光度を測定する。

このようにしてえた検量線を第4図に示した。

最後に応用例として、ウラン鉱石中のウランを定量した。ウランは TBP 抽出によって分離した。

| 試料               | SCN <sup>-</sup> 比色法 | ローダミンB法      |
|------------------|----------------------|--------------|
| B <sub>1</sub>   | 0.006%               | 0.005~0.007% |
| AB <sub>39</sub> | 0.188%               | 0.184%       |
| B <sub>347</sub> | 0.200%               | 0.205%       |

### 1.2.2 ケイ光 X 線分析

FLIKKEMA らはケイ光 X 線分析法をウランの分析に適用する方法を報告した [943]。この方法は比色分析法に比べて再現性などの点では著しい差はないが、特異性は非常によい。

**測定装置** 使用した X 線分光器はノレルコ社製のものであるが分析精度をあげるため一部をつぎのように改造した。すなわち一次 X 線管の管電流とガイガー管の作動電圧の変動を小さくするために、X 線管には管電流安定化装置を取付け、ガイガー管の電圧供給部には、回路中特に感度の高い部分のカーボン抵抗を巻線抵抗に変えた。

改造のちウランガラスを用いて 256,000 カウント計数するに要する時間を 21 回測定して標準偏差 ±0.21% を得た。平面の固体試料は、ノレルコホルダーを用いてアルミニウムの板で支え取付ける。溶液の試料に対しては、パイレックスガラスの直径 2.5 cm、高さ 1 cm のサラを作り、それに溶液の出入口をつける。X 線のあたる面は 0.007 cm のパイレックスガラスで作り、これをアルミニウムの板にはりつけてから

試料保持台に取付ける。

**溶液中のウランの分析** NBS の八三酸化ウランから標準試料を作り、タングステンターゲットを用い、54 kV、43 mA の条件で測定をおこなった。この分析法は比較的バックグラウンドが高く感度に大きな妨害となっているが、これの対策として計数時間を長くすることが考えられる。しかしその場合試料に気泡ができて必ずしもよくないので、計数器全体を波高選別ができるように改造すると計数時間を短くするとともに、再現性を40%ほどあげることができる。試料中の放射能による妨害を防ぐため、エネルギーの大きな  $\gamma$  線に対しては十分シールドする必要がある。またウランの L $\alpha_1$  の近くには白金、水銀、タリウム、ビスマス、トリウムなどの L 系列スペクトルが存在し、スペクトルが十分に分解されない場合には正の妨害となる。そしてまたモリブデンの K $\alpha$  (0.710 Å) はウランの L<sub>III</sub> 吸収端 (0.722 Å) よりわずかに短いので大きな妨害をあたえる。

**ウラン中のモリブデン、ルテニウム、ジルコニウムの分析** モリブデンとルテニウムは動力炉のウラン燃料要素の照射安定度を改善する合金成分で、これらの元素の存在で燃料の燃焼率を高くすることができる。さらに燃料再処理の場合、これらの合金成分の濃度がそのめやすくなるので、これら元素の分析が必要となってくる。

分析範囲は、モリブデンで 1.5~7.5%、ルテニウムで 0.5~6% であった。使用したクリスタルは LiF ( $d = 2.014 \text{ \AA}$ ) では分解能が不足するのでトパーズ ( $d = 1.356 \text{ \AA}$ ) を用いた。X 線管はタングステンターゲットのものを安定な範囲で最高の電圧電流をかけて用いた。

分析試料は合金インゴットから適当なところを切り取り、表面をシリコンカーバイドで仕上げる。この面仕上げはできるだけ一樣になるようにする。一部は、化学分析用としてとり、比色分析法により、モリブデン、ルテニウムを定量し、のちの標準試料とする。この場合化学分析は約1日を要するがケイ光 X 線分析では、面仕上げに約5分、測定と計算に数分で分析可能である。25 種の試料について分析した結果、モリブデン 1.5~7.5% 領域で絶対誤差 0.1% 以内、ルテニウムでは 0.5~6% 領域で 0.13% 以内であった。この場合、補正はバックグラウンド以外おこなっていない。さらに誤差を小さくするにはルテニウムのモリブデン強度に与える影響を考慮すればよい。一般にモリブデンの X 線強度はルテニウムの濃度とともに増加する。

1. 2. 3 ポーラログラフィー

SAMBUCETTI らはウラニルイオンと 1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5-ジスルホン酸 (チロン) で作られる錯塩のポーラログラフ的挙動について研究をおこなった [1576]. 電極反応は pH 2~3.5 の領域で可逆的であり, これはつぎのことから説明される.

i) 種々のポーラログラムから得た  $E_{3/4}-E_{1/4}$  値は平均 0.0560 でありこれは理論値 0.0561 と完全に一致する.

ii)  $\ln i/i_a-i$  を電位の関数としてしるすと一直線になる.

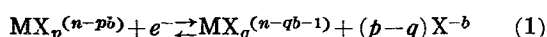
またこの錯塩の陰極放電に対応する半波電位が pH によって変化することを見出した.

第 4 表 pH と半波電位の関係 [1576]

|                           |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $E_{1/2}$ (Vvs. S. C. E.) | 0.222 | 0.228 | 0.228 | 0.243 |
| pH                        | 2.2   | 2.5   | 3.0   | 3.4   |

$\ln i/i_a-i$  を電位の関数としてしるすとその直線の勾配は平均 0.058 であった. 出入電子数 1 のときの理論値 0.0591 とよく一致することから出入電子数は 1 である.

この錯塩の電極反応が次式のとすると



半波電位は次式で示される.

$$E_{1/2} = E^0 - 0.0591 \ln \frac{K_{ox}}{K_{red}} - (p-q) \cdot 0.0591 \cdot \ln C_x f_x \quad (2)$$

ここで  $K_{ox}$ ,  $K_{red}$  は酸化体, 還元体の解離定数,  $C_x$  は錯化剤の濃度,  $f_x$  は錯化剤の活性係数である.

実験の結果, 錯化剤の濃度の関数として半波電位が変動するので  $p \approx q$ . また

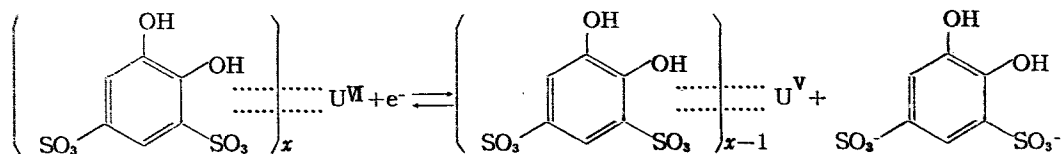
$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \ln C_x} = (p-q) \cdot 0.0591 \quad (3)$$

の式から  $\Delta E_{1/2}/\Delta \ln C_x$  を実験で求めると 0.066 であり,  $p-q$  は大体 1 とみなしてもよい.

これらの事実からウラニルイオンとチロンの電極反応は下図のようであろうと予想される.

この反応の拡散電流定数は平均 2.24 でウランのポーラログラフ定量に役立つものと思われる.

他種イオンの妨害についてはまだ検討されていない.



1. 2. 4 分裂数測定によるウラン同位体分析 [139]

概説 ウラン同位体濃度測定はふつう質量分析計によっておこなわれている. 質量分析法はすぐれた精度を有するが, 非常に高価な装置である. ほかに, 分光分析による方法も試みられているが, ここに紹介する分裂数測定による方法は質量分析に比べて精度はおちるが低れんであるから, あながち無視することはできない. 分裂数を測定して同位体濃度を求める方法としては<sup>6,7,8,9,10</sup>, 一つは分裂生成物中で収量が大きく, 分離が容易で, しかも測定しやすい <sup>140</sup>Ba の濃度について測定する方法であり, もう一つは, 核分裂によって生じた分裂生成物によるイオン化を利用したフィッションチェンバーを用いる方法である. ここでは, 後者を用い, 中性子源としては原子炉を使用した.

いま, 中性子束  $\phi(E, t)$  中にあるウラン試料が,  $t$  時間内に生ずる分裂数  $f$  は次式によって与えられる.

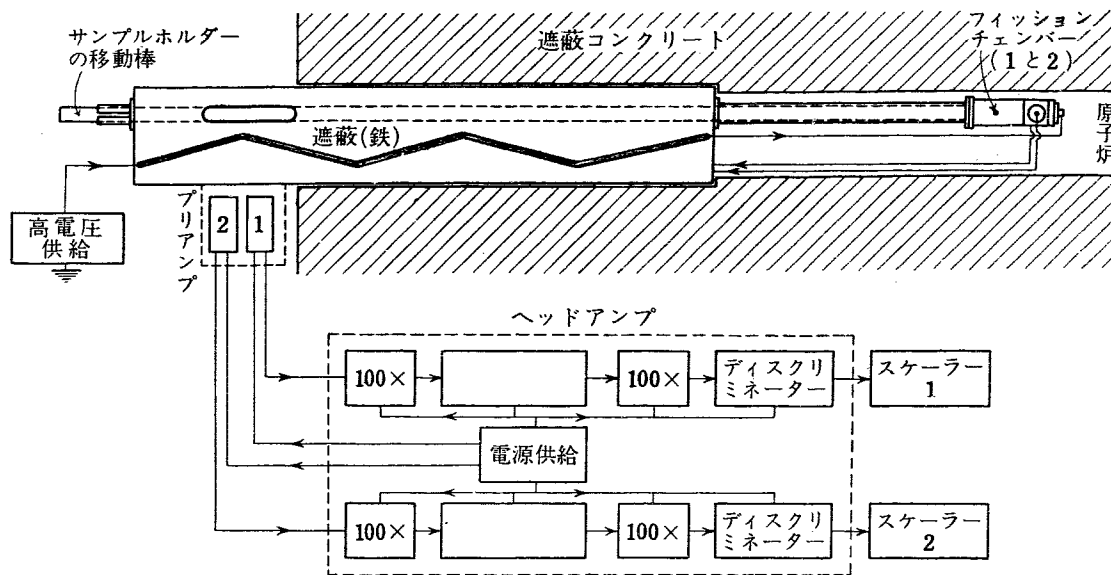
$$f = \frac{Nm}{100A} \sum_i p_i \int_0^\infty \int_0^t \sigma_i(E) \phi(E, t) dE dt \quad (1)$$

ここに  $N$  はアボガドロ数,  $m$  は試料の質量,  $A$  は同位体混合物の質量数,  $p_i$  および  $\sigma_i$  はそれぞれ, 同位体  $i$  の % 濃度および吸収断面積である.  $\sum$  は試料中のすべての同位体についての総和である. 未知試料 (u) と標準試料 (s) を同一時間, 同じ熱中性子束の中においた場合, また <sup>234</sup>U および <sup>238</sup>U でおこる分裂を無視するならば, 次式が成り立つ.

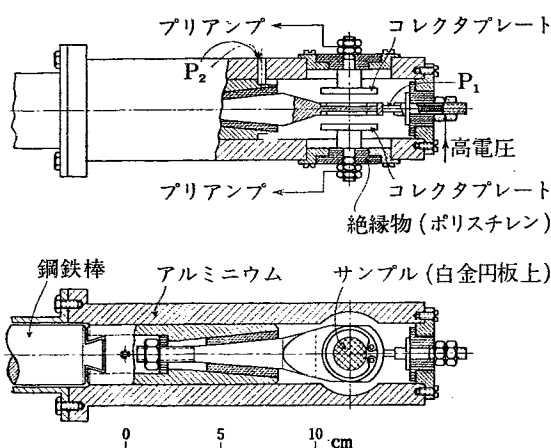
$$\epsilon = \frac{P^u_{235}}{P^s_{235}} = \frac{X_F}{X_A} \quad (2)$$

ここに,  $X_F$  は未知試料と標準試料との分裂数の比 ( $f_u/f_s$ ) であり,  $X_A$  は同じく両者のウラン原子数の比である. したがって,  $X_F$  と  $X_A$  を測定することによって未知試料中の <sup>235</sup>U 濃度を標準試料に比較して決定することができる.  $X_F$  を測定するためにフィッションチェンバーを製作し, それについてテストした. 一方, 原子数の比  $X_A$  は光電光度法によって決定した.

$X_F$  の測定とフィッションチェンバー原子炉のチャンネルに入れたフィッションカウンターとその電気系統図を第 5 図に, またフィッションチェンバーの詳細図を第 6 図に示す. カウンターは空気を満たした 2 組のイオンチェンバーからなっている. 高速中性子束を少なくするために, イオンチェンバーの前に長さ 1.2 m



第5図 原子炉の遮蔽コンクリートに入れたフィッションカウンターと電気系統のブロックダイヤグラム [139]



第6図 フィッションチェンバーの拡大図 [139]

の石墨をチャンネルの中にそう入する。2個のウラン試料(未知および標準)を共通の試料支持台の上に、第6図に示すように裏側と裏側がつくように固定する。試料支持台への装てんは原子炉の外でおこなえるようにし、全出力(600 kW)時にも試料を替えることができる。試料支持台を測定する位置におくと同時に、スプリングのP<sub>1</sub>と接触して高電圧がかかる。一方コレクターは細い導線でプリアンプへ結ばれている。おのおののチェンバーから生ずる分裂のパルスはプリアンプとヘッドプリアンプを通してスケラーに伝えられる。二組の電気系はできるだけ同じに作り、プリアンプもヘッドプリアンプも同じ電源より供給されている。チェンバーと電気系の非対称をさらに少なくするため、一对の試料を両方のチェンバーで測る。すなわち、試料支持台を少し引いて、180°回転して、もとの位置に送りこむ。また、測定時間も一对の試料につい

て同じにするために、2個のスケラーは同じスイッチで断続させる。したがって時間の測定は必要ない。イオンチェンバーは、試料をたえず替える必要があるので、イオン化媒体として1気圧の空気を用いた。このため検出時間が長くなるので、これをさけるため試料とコレクタープレートとの距離を短くした。こうすることによって分裂パルスをα-パルスから区別することもできる。すべて測定は原子炉の出力600 kWでおこない、イオンチェンバーにおける熱中性子束は、約10<sup>9</sup> n/cm<sup>2</sup>secであった。カウンターは90000cpmを越えるものについては測定できないので、それ以下でおこなった。X<sub>F</sub>は次式より求められる。

$$X_F = \sqrt{\left(\frac{N_1^u}{N_2^s}\right)_{t_1} \left(\frac{N_2^u}{N_1^s}\right)_{t_2}}$$

ここに(N<sub>1<sup>u</sup></sub>)<sub>t<sub>1</sub></sub>は未知試料をイオンチェンバーにおいたとき、時間tに記録された分裂数、以下同様である。

**試料の調製** ウラン試料は、径30 mm、厚さ0.1 mmの白金円板に0.1~0.15 mgUを四フッ化ウランとして電着させる。つぎに、試料のついた白金円板を500°Cの炉の中で加熱し、試料を白金に固着させる。そしてフィッションチェンバーに入れる。このさい、試料は均一にそして薄く(約0.06 mg/cm<sup>2</sup>)塗らなければならない。X<sub>F</sub>の測定をおこなったのち、X<sub>A</sub>の測定をおこなうため、白金円板上のウラン試料を0.01 ml濃硝酸と水で完全に溶解しきる。

**X<sub>A</sub>の光電光度法による測定** ウランの分析法として考えられるものは、電量法か光電光度法である。そのうち、アセトン-チオシアン酸法がもっとも正確で、



おそらくはもっとも広くおこなわれているウラン分析法の一つであろう。この方法を用いて、未知試料と標準試料の溶液を等容積 (16 ml) になるように希釈すれば、 $X_A$  は各々の濃度  $C_u$  と  $C_s$  の比として求めることができる。分光光度法による濃度の測定は、各濃度のものについての検量線を用いて得られるが、もし BEER の法則が成立し、装置の読み  $R$  が光電池に集まる光の強度に比例するものとすれば、検量線なしで、標準試料との比較によって直接測定ができる。測定に用いた装置は Beckman DU 光電光度計である。まず、光電池に光の全く入らないときの読みを 0、溶媒だけを通した光をあてたときの読みを 100 とし、より低い濃度  $C_1$  の試料溶液を通ったときの読みを  $R_1$  とした。つぎに装置を、光電池に光の入らないときを 0、濃度  $C_1$  の溶液を通った光にあてたときの読みを 100 に合わせるとき、 $C_2$  濃度の溶液についての読みを  $R_2$  とすれば、求める濃度比  $X_A$  は次式のようになる。(以上の読みは透過率を示す)

$$X_A = \frac{C_2}{C_1} = 1 + \frac{\ln R_2/100}{\ln R_1/100} = 1 + \frac{A_2}{A_1} \quad (3)$$

吸光度  $A_1, A_2$  は 355 m $\mu$  において、5 cm の円柱セルを用いて測定した。試料の所要量は、精度が下らない程度にできるだけ少ないことが望ましいが、この場合、ウランの最低量は 0.1 mgU であって約 0.97 の吸光度をもっている。上述の装置の調整で、読み  $R_2$  を求めるときは、スリット幅は広げねばならないが、同時に吸収幅が増加して、吸光度は二つの読みに対して同じにはならない。したがって系統誤差が生ずるであろうが、実験ではそのような誤差は生じなかった。

**結果** 天然ウランの 0.10~0.15 mg の試料について誤差を検討したが、標準試料と未知試料との同位体濃度の差によって若干変わり、0.4~0.6% であった。この正確度は分裂数測定を良い条件 (<90,000 cpm) のもとでおこない、ウラン試料が 0.10 mg より少ないとして、100%  $^{235}\text{U}$  まで保たれる。この誤差の大部分は  $X_A$  の測定のさい生じた。この方法のおおのの操作を、通常分析用に組合わせれば、一つの試料について約 2 時間で分析することができる。

### 1. 2. 5 アルゼンチンにおける分析法

ZUCAL らはアルゼンチンの原子炉 RA-1 の燃料要素に関し、その化学組成と比重との関係を明らかにする目的で化学分析法の検討をおこなっている [1583]。この燃料要素は Al 合金で被覆した  $\text{UO}_2, \text{UO}_3$  および Al 粉末の不均一系のものであり、分析の検討は  $\text{U}_3\text{O}_8$ 、Al 合金中の Si, Cr, Fe および Mg について

おこなった。

概要はつぎのとおりである。

試料を HCl で処理して Al を溶解し、ついで  $\text{HNO}_3$  を加えて  $\text{U}_3\text{O}_8$  を溶解する。さらに  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加え白煙が生ずるまで注意して加熱する。放冷ののち希釈して不溶性のケイ酸をロ別する。

沈殿は強熱して  $\text{SiO}_2$  にしてヒヨウ量し、通常の HF 処理をおこなって  $\text{SiF}_4$  を駆出し、重量の差より Si を定量する。

HF 処理後の残分は  $\text{KHSO}_4$  融解をおこなって溶液とし、もとの溶液に加え、このものを用いて以下の諸定量をおこなう。

Fe は通常の  $\alpha, \alpha'$ -ジピリジル法で、Cr はジフェニルカルバジド法でそれぞれ吸光光度定量する。

Mg についてはやや詳細な検討が加えられており、方法の概略はつぎのとおりである。アルカリ性で  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えて U をマスクし、Fe を担体として  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を沈殿させる。沈殿は HCl に溶かし同じ処理をおこなって再沈殿する。沈殿は再び HCl に溶かし、硫化物として Cu を除く。Br $_2$  で Fe を酸化したのち  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$  で Fe を沈殿分離する。この沈殿は HCl に溶解し再沈殿をおこなう。ロ液は合し、通常のおキシ重量法で Mg を定量する。

U は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性溶液について Pb 還元器を用いて U を還元し、ジフェニルアミノスルホン酸ナトリウムを指示薬として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  標準溶液で滴定している。

なお Al の定量法については記載がない。

以上の諸定量法のうち Mg については問題があり、1 mg 程度の Mg の定量は不可能となっている。

### 1. 3 トリウムの分析

トリウムの分析に関しては 1958 年までの文献を大集した BANKS の総説 [918] と鉍石中のトリウムを定量する方法 [1718], [1581] などが報告されている。以下総説の順を追って紹介しよう。

#### 1. 3. 1 トリウムの定量

トリウム鉍石の産出ならびに純粋な金属トリウムやトリウム化合物の製造化学への関心が最近たかまった結果、多くの興味あるトリウム検出、定量法が開拓された。

**定性検出** トリウムの定性試験法には分光<sup>18)</sup>、ケイ光<sup>19,20)</sup> および呈色反応<sup>13,21~28)</sup> を用いるものがある。分光および炎光光度法によるトリウムの定性試験の検出限界はそれぞれ 35 および 100 ppm である<sup>17)</sup> が、これらの試験法がペーパークロマトグラフィーやマス

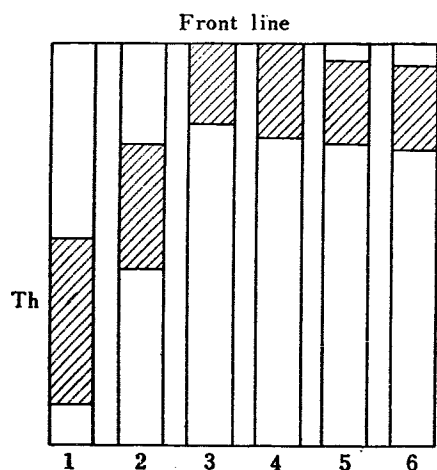
キング試薬<sup>29)</sup>を使用する操作と結びつく場合、選択性は大いに改良される。最近 FRITZ ら<sup>29)</sup>は 2-(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)-benzenearsonic acid (arsenazo または neothoron) を用いるトリウムの検出法を提出した (検出限界 4 ppm Th)。

**抽出分離** つぎにあげるような抽出系を用いて希土類元素、ウラン、二価の金属からトリウムをうまく分離することができる。ether-nitrate<sup>30,31)</sup>, mesityl oxide-nitrate<sup>30,32,33)</sup>, methyl isobutyl ketone-thiocyanate<sup>34)</sup>, salicylic acid<sup>35,36)</sup>, cinnamic acid<sup>35,36)</sup>, 3,5-dinitrobenzoic acid<sup>36)</sup>, 2-methoxybenzoic acid<sup>35)</sup>, tributylphosphate-nitrate<sup>37-44)</sup>, chloride<sup>45)</sup>, mono- and dialkylphosphoric acid<sup>46)</sup>, trialkylphosphine oxides<sup>46)</sup>, trialkylphosphates<sup>47)</sup>, dialkylphosphonates<sup>47)</sup>, および furfural nitrate<sup>48)</sup>, その他の系<sup>34,49-57)</sup>。

**イオン交換分離** 陰イオン交換樹脂 [Amberlite IRA-400<sup>58)</sup>, Dowex-1<sup>59,60,62)</sup>, DeAcidite F. F<sup>61)</sup>], 陽イオン交換樹脂 [Amberlite IR-100<sup>63)</sup>, Dowex 50<sup>64,65)</sup>] はともに共存元素からトリウムを分離するのに有用な手段である。

**吸着分離** BURSTALL, WELLS<sup>66)</sup>の研究に続いて、トリウム、希土類、ウランの分離のために、KEMBER<sup>67)</sup>, WILLIAMS<sup>68)</sup>は吸着法を用いた。さらに最近 FELDMAN, ELLENBURG<sup>69)</sup>はトリウム、ウランから希土類を分離する手段として選択吸着を用いる方法を報告した。

また ALMASSY ら [1718] は本会議でクロマトグラフィーによりトリウムを分離する方法を報告している



第7図 溶剤の組成 [1718]

1. 4 N HNO<sub>3</sub> 100 ml をエーテル 100 ml とふりませたのちエーテル相を分離
2. 6 N HNO<sub>3</sub>                    "
3. 8 N HNO<sub>3</sub>                    "
4. 10 N HNO<sub>3</sub>                 "
5. 12 N HNO<sub>3</sub>                 "
6. 14 N HNO<sub>3</sub>                 "

のでここにその詳細を述べる。

セルロースカラムを用いてトリウムを分離する場合に、KEMBER<sup>67)</sup>はエーテルと硝酸の混合物を用いることを提案したが、ALMASSY らはこの溶媒をペーパークロマトグラフィーに適用してみると、トリウムはクロマトグラムの下から上まで非連続にちらばってしまった。そこで硝酸の濃度を 4, 6, 8, 10, 12, 14 N とかえてそれぞれ 100 ml をエーテル 100 ml ずつとふりませ、分離したエーテル相を用い、ペーパークロマトグラフィーによりトリウムを定量した (第7図)。

図からわかるように、No. 3 の溶媒、すなわち 8 N 硝酸とエーテルを 100 ml ずつふりませたから分離したエーテル相が最もよい結果を与える。この溶液を用いて、30 種類の金属イオンの R<sub>f</sub> 値をしらべたが、ほとんどの金属イオンは底線に近い部分に残った。

上に用いたと同じいろいろの組成の溶媒を、つぎにセルロースカラム法に適用した。その結果を第5表に示す。0.2288 g ThO<sub>2</sub> の試料を用い、No. 3 の溶媒を用いると 100 ml で定量的に溶出されることがわかる。

第5表 セルロースカラム法 [1718]

| 溶媒の容積 (ml) | 溶媒 No. 1                       | No. 2  | No. 3  | No. 4  |
|------------|--------------------------------|--------|--------|--------|
|            | トリウム定量値 (ThO <sub>2</sub> g) * |        |        |        |
| 30         | 0.0693                         | 0.1320 | 0.1504 | 0.1132 |
| 30         | 0.0606                         | 0.0734 | 0.0707 | 0.0845 |
| 40         | 0.0438                         | 0.0196 | 0.0073 | 0.0199 |
| 50         | 0.0300                         | 0.0020 |        | 0.0042 |
| 50         | 0.0063                         |        |        | 0.0006 |
| 計          | 0.2100                         | 0.2270 | 0.2284 | 0.2224 |

\* 0.2288 g ThO<sub>2</sub> をとった。

### 1.3.2 低品位トリウム鉱の定量

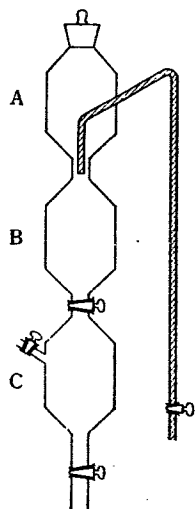
また SUÑER は低品位鉱石中のトリウムを定量する際の分離について詳細に検討をおこなった結果をこの会議で報告している [1581] のでそれを記す。

既成の分析法の中でアリザリンによるトリウムの分析法<sup>200,216,298)</sup>は比較的感度がよい。ただし妨害元素を除くため4段階の分離、すなわちランタンニドの分離に2段階と4価元素の分離に2段階の分離操作が必要である。TILLU, ATHAVALE の方法<sup>176)</sup>は1回の操作でヨウ素酸カリウムとシュウ酸によって、ランタニド元素<sup>300)</sup>や4価の元素をトリウムから分離できる。ここではこの方法を採用した。

**操作の概要** 200 メッシュに粉碎した鉱物にフッ化水素酸を加えて熟成したのちろ過、残分に炭酸ソーダ

を加えて融解し、硝酸を加えてトリウムを溶解する。硝酸トリウムを含む溶液に妨害イオンの抽出を防ぐため酒石酸を加え、エチルエーテルでトリウムを抽出する。抽出液をアンモニア水で中和したのち、エーテルを蒸発させ、アルミニウムと共沈させる。沈殿を口過し洗浄せず<sup>29)</sup>硝酸に溶解し、担体としての硝酸銀と4価元素を錯化するためにシュウ酸を加え銀のヨウ素酸塩の沈殿を作ってトリウムを共沈させる。亜硫酸ガスを通じて沈殿をとかし、過塩素酸の発煙をおこなう。フェノールレッドを指示薬<sup>12)</sup>として炭酸ソーダと塩酸でpHを3.4に調節し、アリザリン溶液を加えてトリウムのアリザリン化合物を発色させ30分後に535m $\mu$ の吸光度を測定する。検量線からトリウムを算出する。

**試薬、機器および測定法** 分離の検討に用いたラジオトレーサーは核的に純粋な硝酸ウラニルを放置してできるUX<sub>1</sub>(<sup>234</sup>Th)をエタノールで抽出分離したり、またはイオン交換樹脂Dowex 50を用いて分離したものを使用した。吸光度の測定にはUnicam Model SP-500分光光度計を、セルは1cmの石英製のものを使用した。放射能の測定にはG-M管の窓の厚さ50mg/cm<sup>2</sup>、Tecnitron製のfast scale meterを用いた。エーテル抽出は第8図のようにアンプルをつなぎ合わせた構造をもち、取扱いが簡単で30~40分以内に抽出できる。アンプルBは容量60ml、CはAB間のせまい所にあるサイフオンの先とエーテル層とがつかないとき、水位を調節するために使用する。トリウム標準溶液の標準はトリンによる比色またはシュウ酸塩を焼いて酸化物とする重量分析をおこなった。放射能の測定はSEABORG, KATZ<sup>30)</sup>の方法にしたがって標準と同じ自己吸収、後方散乱を得るように調節して測定し、壊変の補正を加える。



第8図 エーテル抽出器 [1581]

**光度定量の最適条件** アリザリン-トリウム化合物の極大吸光度を与えるpHは3.4、波長は535m $\mu$ 、アリザリン試薬量は0.3%水溶液5ml以上である。2Nの緩衝溶液(酢酸、酢酸アンモニウム等量混合)を6ml以上加えると吸光度が減少する。発色した溶液は90分以内に測定すれば吸光度の変化がない。アリザリン-トリウム発色の際に加えるフェノールレッドは妨害せず検量線はBEERの法則にしたがう。

#### 分析操作の各段階におけるトリウム回収率の検討

a) トリウムフッ化物の全沈殿 ThO<sub>2</sub> 0.5mg に<sup>234</sup>Thを2,280ppm添加し、フッ化水素酸濃度を変えてトリウムを沈殿させる。二重ボイラーで20分加熱し1時間冷却して口過する。フッ化水素酸30%、水70%のときトリウムの回収率95%以上。また鉍石M-1 0.5gにThO<sub>2</sub> 50 $\mu$ g、<sup>234</sup>Th 3,550ppmを加え、フッ化水素酸で熟成、口過、洗浄後炭酸ソーダ融解し、ランタンを担体として加えフッ化水素酸で沈殿させた場合98 $\pm$ 1%のトリウムが沈殿し鉍石をフッ化水素酸で熟成する際のトリウムの損失はほとんどないことがわかった。

b) エーテル抽出 トリウムをエーテルで抽出する際の水層およびエーテル層の硝酸濃度を変えてトリウム抽出率の変化を調べると、両層とも硝酸濃度が高いほど抽出率が高い。エーテル層は硝酸とエーテルの容積比15:85のもの40mlを、水層は50%硝酸に硝酸アルミニウム1.5モルを加え、6回抽出をおこなうと回収率98%以上となる。抽出液はアンモニア水で中和し、エーテルを蒸発させる。中和しないと爆発の危険がある。残分を焼いてアンモニウム塩を除き、ピロ硫酸カリウムでとかし、トリウムをトリンで光度定量する。またはシュウ酸塩を焼いて酸化物として光度分析する。ThO<sub>2</sub> 10mg以上の場合には回収率が減少する。

c) 水酸化アルミニウムによるトリウムの沈殿 エーテル層を中和するとき多量の硝酸アンモニウムができるが、これはトリウムをヨウ素酸塩として沈殿する際に妨害となるので、水酸化アルミニウムの沈殿にトリウムを共沈させて硝酸アンモニウムを分離する必要がある。Al 50mgに<sup>232</sup>Th 100 $\mu$ g、<sup>234</sup>Th 2,840ppmを添加して水酸化アルミニウムの沈殿を作り、これに過塩素酸を添加して発煙をおこなう。担体としてジルコニウムを加えたのちピロリン酸ナトリウムを加えてトリウムおよびジルコニウムを沈殿させ、その放射能から回収率を求めたが99.8 $\pm$ 0.04%であった。

d) ヨウ素酸銀中のトリウムの沈殿 <sup>234</sup>Th 2,190ppmとTh 165 $\mu$ gを添加したAg 25mgに4%のヨ

ウ素酸を加えて沈殿させ、これを亜硫酸ガスでとかし、その後フッ化水素酸を用いて再沈殿させてその放射能測定から沈殿条件を調べると、溶液が10%の硝酸、8%のヨウ素酸を含むときトリウムは定量的に沈殿する。

以上のようにトリウム定量のための分離操作は定量的におこなわれ、この方法によって種々の鉱石および合成試料からトリウムを分離したのちトリンおよびアリザリンで光度定量をおこなった結果はよい一致を示している。

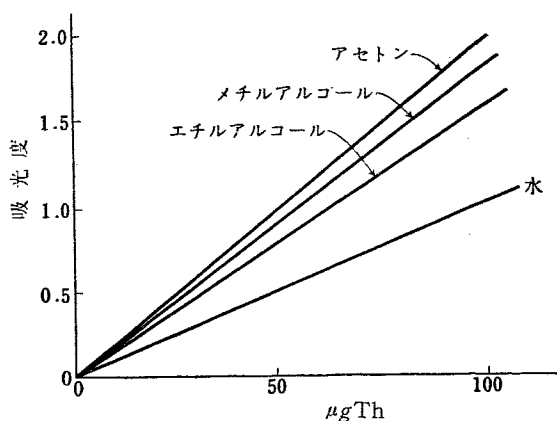
### 1.3.3 重量および容量分析

**重量分析** きわめて多くの方法が報告されているがいずれも沈殿試薬を用いるものである<sup>11,12,16</sup>。近來トリウムの沈殿試薬としては多くのものが用いられているが<sup>14,70~107</sup>、ここでは最近報告されたものをあげる。iodate<sup>103</sup>), hydrogen peroxide<sup>104</sup>), hexamethylene tetra-amine<sup>105</sup>); diphenyl-2, 2'-dicarboxylic<sup>106~109</sup>),  $\beta$ -hydroxy-amino- $\beta$ -phenylpropionic<sup>110</sup>), benzoic<sup>111</sup>), 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic<sup>112</sup>), 5-nitrosalicylic<sup>113</sup>), 1-hydroxy-2-naphthoic<sup>114</sup>), 1-hydroxy-4-bromo-2-naphthoic<sup>114</sup>), 1-hydroxy-4-nitro-2-naphthoic<sup>114</sup>), 3'-nitrophthalanilic<sup>115</sup>), 2-(4-sulfamoylphenylazo)-chromotropic<sup>116</sup>), 3-iodobenzoic<sup>117</sup>), 3-nitrobenzoic<sup>118</sup>), 5, 6-benzoquinallidinic<sup>119</sup>), rhodanine-N-salicylic<sup>120</sup>), phytic<sup>121</sup>), 3-nitrocinnamic<sup>122</sup>), *trans*-4-hydroxycinnamic<sup>123</sup>), and 2-hydroxy-3-naphthoic<sup>124</sup>) acids, mercapto-benzothiazole<sup>125</sup>), 3, 3'-dimethylbenzidine<sup>126</sup>), 3, 3'-dimethoxybenzidine<sup>126</sup>), 1, 4-phenylenediamine<sup>126</sup>), 2-methoxyaniline<sup>127</sup>), 2-ethoxyaniline<sup>127</sup>)。トリウムの沈殿、分離についての報告は他にもある<sup>128~134</sup>)。

**容量分析** BANKS と DIEHL がいろいろな方法を検討している<sup>135</sup>) が、また近年多くの方法が研究され用いられている<sup>136~191</sup>)。最近滴定剤として EDTA が注目されるようになり、この滴定のための指示薬が多数報告されている<sup>138,146,148~168</sup>)。とくに methyl thymol blue<sup>158</sup>) および azoxine<sup>157</sup>) は EDTA によるトリウム滴定のためにかなり有望である。

### 1.3.4 吸光光度法

トリウムの吸光光度定量については 1948 年初期までほとんど報告がない。つぎにあげるいろいろな発色試薬が現われたのはそれ以後である。permanganate<sup>192</sup>), thorin<sup>21, 32, 33, 60, 193~210</sup>), iodine<sup>93</sup>), oxalohydroxamic acid iron (III) complex<sup>189</sup>), oxine<sup>211</sup>), morin<sup>212, 213, 214</sup>) alizarin red S<sup>26, 200, 215, 216</sup>), 5, 7-dibromo-oxine<sup>217</sup>), naphthazarin



第9図 有機溶媒の影響 [1718]

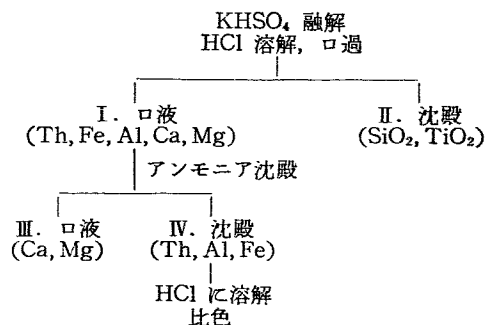
<sup>218</sup>), nitroso R salt<sup>219</sup>), quinalizarin<sup>220</sup>), carmin red<sup>221</sup>), arsenazo<sup>222, 223</sup>), morellin<sup>224</sup>), aluminon<sup>225</sup>), di-SNA-DNS<sup>22</sup>), 2, 7-dinitrosochromotropic acid<sup>226</sup>), catechol violet<sup>227</sup>), SPADNS<sup>228</sup>), phosphate-molybdenum blue<sup>229</sup>), parasonic acid<sup>94, 230, 231</sup>), quercetin<sup>232</sup>), indoöxine<sup>233</sup>). 少量のトリウムの定量にはトリン (またはトロン) が最もよく用いられる。

さきあげた ALMASSY らが鉱石中のトリウムをトリンで比色定量する方法を本会議で報告している。この報告 [1718] によると、文献記載のトリン法<sup>207, 302</sup>) を用いる場合、Fe(III) が妨害するからそれを還元しなければならないが、ALMASSY らはアスコルビン酸をこの目的のために用いた。

メチルアルコール、エチルアルコール、アセトンを加えた場合、トリウム-トリン錯化合物の吸光度は水溶液の場合よりも増加することが見出された(第9図)。<sup>\*</sup>

つぎにトリウム鉱石中のトリウムの定量法を UX<sub>1</sub> を用いて検討した(第10図)。

図において II, III の部分には放射能は認められず、I と IV の部分には UX<sub>1</sub> の放射能がほとんど定量的に認められた。したがって、第10図に示した方法はト



第10図 トリウム鉱石中のトリウムの定量 [1718]

\* どれだけの量の有機溶媒を加えたかは記載がない。

リウムに適用しているといえるであろう。

### 1. 3. 5 ポーラログラフ法およびその他の定量法

ポーラログラフ法でトリウムを定量した報告は多くない<sup>234~247</sup>。その他ケイ光X線によるもの<sup>248~251</sup>、放射化学的方法<sup>252</sup>、発光分光分析<sup>253~255</sup>、および質量分析計による<sup>256</sup>ものがある。

### 1. 3. 6 トリウム中の不純物の定量

核燃料資源としてトリウムの重要性が増したためにトリウム中の不純物の定量分析法も著しく発展した。化学的な方法はあまり多くなく発光分光法が広く用いられている。化学的な方法は正確であることと *umpire method* としての有用性から、高純度トリウム金属の製造において非常に重要な役割を占めている。

**化学的方法** トリウムのヤ金物理的な性質に影響をおよぼすと考えられる不純物としては、つぎにあげるようなものがある。これらの不純物を定量する化学的な方法について述べる。

**Al: Th** 共存において Pontachrome Blue Black R ケイ光法<sup>257</sup>、オキシソルビトール吸光度法<sup>258~260</sup> で定量できる。

**C: CO<sub>2</sub>** にして定量する方法が最も多く、Th 中の C の定量についての報告は BURELBACH ら<sup>257</sup> のものがある。

**H: 真空抽出法<sup>13</sup>、スズ融解法<sup>257</sup> または分別凍結法<sup>13</sup> で発生したガスを測定する方法、真空融解法<sup>261, 262</sup> などにより定量できる。**

**Fe: チオシアン酸塩法、塩化第二鉄法、1, 10-フェナントロリン法<sup>257, 263, 264</sup> により定量できる。**

**N: Th 中の N は改良されたマイクロケルダール法で定量する<sup>13</sup>。**

**O: 選択溶解法<sup>257, 265, 266</sup>、真空融解法<sup>261, 262, 267</sup>、capillary trap 法<sup>268</sup> で定量できる。**

**Si: HCl+HF<sup>269</sup>、または HNO<sub>3</sub>+HF<sup>270</sup> で処理してケイモリブデン酸-ヘテロポリ青法で定量する。**

**Zr: アリザリンレッド S を用いて直接に Th 中の Zr を定量できる<sup>271</sup>。TTA 抽出-ケルセチン<sup>272</sup>、TTA 抽出-クロラニル酸<sup>273</sup>、クペロン抽出-アリザリンレッド S<sup>274</sup> を用いた方法が多い。1-ナフチルグリコール酸を用いてトリウムから分離した例もある<sup>275</sup>。**

つぎに熱中性子吸収効果により影響を与えると考えられる不純物のうち主なものの化学的な定量法について述べる。

**B: ホウ酸メチルを石灰または水酸化ナトリウム溶液に留出して、蒸発乾固後クルクミンとシュウ酸<sup>15, 257</sup> またはトリクロル酢酸<sup>276</sup> で発色させる。実験条件は厳**

密に規定する必要がある。

**Cd: ジチゾンを用いて吸光光度法で定量できる<sup>257</sup>。多量の Cd は 5, 6-ベンゾキナルジン酸<sup>277</sup> でトリウムから沈殿分離できる。**

**Cl: Th 中のコン跡の Cl の定量は比濁法を用いる<sup>257</sup>。希土類: 吸着<sup>69</sup>、イオン交換<sup>62</sup>、抽出<sup>278</sup> により分離できる。Th から分離したのち一括して化学的に定量する<sup>300</sup>。個々の定量は発光分光法による。**

**U: TTA 抽出により pH 1 の硝酸酸性溶液から分離してケイ光法で定量する<sup>257</sup>。エーテル抽出分離ののちチオシアン酸塩を用いて吸光光度定量をおこなう<sup>257, 279</sup>。TBP 抽出ののちオキシソルビトールを用いて吸光光度定量をおこなう報告もある<sup>280</sup>。**

また、現在影響を与えることがはっきりしていない不純物の化学的な定量法について述べる。

**Ca, Mg: Th を分離しておいて EDTA で滴定する<sup>15</sup>。**

**Bi: Th から定電位電解法により分離する<sup>281</sup>。**

**Cr: ジフェニルカルバジド法で定量する<sup>257</sup>。**

**Cu: diethyldithiocarbamate<sup>13</sup>、2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline-1/2 hydrate<sup>282</sup> を用いて吸光光度定量できる。Th 存在下でジフェニルトリアジンを用いて重量分析できる<sup>283</sup>。**

**F: 試料を分解したのち遊離した HF はアリザリンレッド S を指示薬として硝酸トリウムで滴定する<sup>284, 285</sup>。**

**Pb: NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH 溶液中でポーラログラフを用いて定量する。Th は妨害しない<sup>286</sup>。**

**Mn: 過ヨウ素酸または過硫酸塩と銀イオンで過マンガン酸に酸化したのち吸光光度定量する<sup>257</sup>。**

**Mo: チオシアン酸塩法で定量する<sup>258</sup>。**

**Ni: 1, 2-cycloheptanedionedioxime のような *vic*<sup>o</sup> dioxime で吸光光度定量する<sup>287</sup>。Th はクエン酸で錯化する。**

**Pd: 3-hydroxy-1, 3-diphenyltriazine で Th から分離する<sup>283</sup>。**

**Pt: dimethylphenylbenzylammonium chloride を用いて Th から分離する<sup>288</sup>。**

**Sc: Th は Hg を担体を用いてヨウ素酸塩として Sc と分離できる<sup>289</sup>。Sc はアリザリンレッド S で吸光光度定量する。**

**S: 硫酸塩は陽イオン交換樹脂で Th を分離したのち定量する。硝酸塩を除くには塩酸とともに蒸発し、つぎに塩化バリウムで硫酸塩を沈殿させる<sup>290</sup>。**

**Tl: 酢酸または塩酸溶液から Tl(Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> として沈殿する。これを用いて Th および他の多くの金属からうまく分離できる<sup>291</sup>。また Th, U, 希土類、**

Fe などから Tl (BPh<sub>4</sub>) として沈殿させて分離することもできる<sup>292)</sup>。

Ti: Th 中の少量の Ti はオキシソクロロホルム抽出で定量する<sup>293)</sup>。Fe, Cr, Ni, Mn による妨害は水銀電極電解法で除去できる。5,6-ベンゾキナルジン酸は EDTA を用いれば Th, Fe, Zr の共存下で多量の Ti を沈殿させる<sup>294)</sup>。クペロンは Th, Zr, Fe, 希土類などの共存下で Ti を沈殿する<sup>295)</sup>。Ti は Th 共存下で 3-hydroxy-1-(4-chlorophenyl)-3-phenyltriazine<sup>296)</sup> と沈殿する。

Zn: Th 中の Zn はポーラログラフ法で定量できる<sup>296)</sup>。

発光分光分析法による Th 中の不純物の定量は, FASSEL と DEKALB による要約がある<sup>297)</sup>。

#### 1. 4 プルトニウムの分析

プルトニウムの分析にあたってはその毒性(放射能を含めた)が大きいのであるべく湿式法が望ましい。本会議で報告されている方法もそのほとんどが湿式法である。また種々の機器分析法が取入れられているのが顕著である。

##### 1. 4. 1 ケイ光 X 線分析

原子炉燃料の製造および再処理の行程で分析化学的な大きな問題は非常に多くの労力と時間を費すことである。FLIKKEMA ら [943] はこのことを考慮してケイ光 X 線分析を適用した。この直接分析法は燃料の主成分元素の定量法としてすぐれており分析操作を厳密に管理してもなお迅速におこなうことが可能である。プルトニウムの場合、10 分以下の計数時間で標準偏差 1% 以下の分析ができる。また取扱う量が少ないので障害のことを考えても優れている。

測定装置: 測定装置は 1. 2. 2 に記したものと同じであるが、プルトニウムの取扱量を極力少なくするために、試料ザラは容量 0.5 ml の特別小さいものを使用した。

プルトニウムの定量: 分析試料を溶解ののち、妨害イオンを共沈や溶媒抽出で除去してからこれを希塩酸溶液とする。プルトニウム L<sub>α</sub> の励起にはタングステンターゲットが用いられ、ニッケルのハクのフィルターでタングステンの L 系列特性 X 線を除く。

標準試料はプルトニウム金属 13.53 mg を 1 ml の酸で溶かし、これを 1 M 塩酸で順次希釈して作成した。

測定は 54 kV, 43 mA の条件でおこない、標準偏差はプルトニウム  $6 \times 10^{-3} M$  で 0.6%,  $2 \times 10^{-3} M$  で

1.2% であった。

試料中の放射能から妨害を受けるのでエネルギーの大きい  $\gamma$  線に対してはシールドが必要である。また不純物の吸収効果により分析結果に負の影響を受けるがこれは適当な吸収係数をきめて補正するとよい。不純物のスペクトルとプルトニウムのスペクトルが十分に分解されない場合は正の妨害となる。

##### 1. 4. 2 定電位電量分析 [914]

照射された核燃料の化学処理に際しては、accountability, 臨界およびプロセス制御のためにプラント中の Pu 濃度、とくに流液と最終溶液の中の正確な濃度を知ることが要求されている。Pu はうすい溶液では  $\alpha$  計数法、濃い溶液では酸化還元滴定法で分析されているが<sup>303)</sup>、 $\alpha$  計数法はその同位体組成が知られていないと Pu の定量には不適當であるし、他の多くの滴定法も濃い Pu 溶液を正確に分析することは非常にむずかしい。そこで高い精度と感度をそなえた Pu 分析法がみつければ、それは多方面に応用されるであろう。

CARSON による Pu の電量分析では<sup>304)</sup>電解で生成した滴定剤を使用するが、この方法では滴定にさきだつて Pu の原子価を調整するため複雑な化学的前処理が必要であるし、また正確に滴定終点を決めなければならない。

定電位電量法は化学的前処理もせず終点を決めることもなくて電量法の高い精度と感度をそのままそなえている。この方法では、定量される元素は電極反応により直接に酸化もしくは還元され、そのとき流れた電流が電子管的に積分され測定される。電極電位は電気的にあらゆる任意の値をとり得るので問題の元素は異なった還元電位を持つ他の元素が存在しても選択的に還元することができる。この方法は近年エレクトロニクスが発達してきて簡単に定電位電量計が作れるようになってきたので実用化が可能になった。

理論: Pu の電量分析で用いられる電極反応は



である。この反応の電極電位はつぎのように表わされる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{\text{Pu(IV)}}}{A_{\text{Pu(III)}}} \quad (2)$$

ここで  $A_{\text{Pu}( )}$  は Pu の各イオン種の活動度、 $E^0$  は標準還元電位である。活動度を濃度に置換し、活性係数を  $E^{0'}$  に含めてしまうと (2) 式はつぎのようになる。

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Pu(IV)}}}{C_{\text{Pu(III)}}} \quad (3)$$

ただし電極反応は Pu(IV)-Pu(III) の組で可逆であると仮定してある。

滴定溶媒：水銀電極電解槽で Pu を定量するとき支持塩としてクエン酸緩衝溶液を用いた。これは 1 M のクエン酸と 0.1 M 硫酸アルミニウムを蒸留水に溶かし水酸化カリウムで pH 4.5 とし 1 l にうすめたものである。また白金電極電解槽での滴定は 1 N 塩酸または 1 N 硝酸を支持塩とした。硝酸を用いた場合、またはかなりの硝酸イオンが試料中に存在するときは硝酸イオンの妨害を除くために微量の硫酸を加える必要がある。

操作：滴定溶媒と Pu 試料を電解槽に入れ、He ガスを通じ溶液を 5 分間かきまぜて脱酸素する。つぎに Pu を Pu<sup>3+</sup> まで還元するのに適当な電位を作動電極に加え、前還元をおこなう。還元が完全におわる時間は試料の最初の原子価状態によって異なるが 5~30 分である。還元がおわると作動電極の電位を変えて Pu<sup>3+</sup>→Pu<sup>4+</sup> の位置とする。10 分間でこの酸化は十分終了する。このときの試料中の Pu 含量は電量計の補正積分の読みから計算される。

酸化還元操作に必要な電極電位の値は用いる電解槽と溶媒によってきまってくる。還元は一般にその系の特性電位 (E<sup>0</sup>) よりも 0.120 V 低い電位、酸化の場合は 0.120 V 高い電位で実験された。1 N 硝酸および 1 N 塩酸の場合には E<sup>0</sup> 値はそれぞれ +0.67, +0.71 V vs. S. C. E. である。

被照射燃料要素の分析：被照射燃料溶液中の Pu 量は水銀陰極電解槽を用いて定量された。このとき共存する U および核分裂生成物から Pu を分離する必要があり、本実験ではフッ化ランタンを担体とする共沈法が用いられた。試料中に Pu が 50~150 μg 含まれているとき定量値の標準偏差は ±0.3% であった。核燃料溶液中の Pu を水銀電極槽で直接滴定することは不可能である。それはクエン酸溶媒の場合 U と Fe が大きな妨害となるからである。しかし白金電極槽を用いて酸性溶媒中でおこなうと U や Fe の妨害を受けずに Pu を直接滴定することができる。

滴定の電位範囲で電極表面において酸化還元反応を起すような他種元素は Pu 定量の妨害となる。それぞれの元素の E<sup>0</sup> 値を知ることによって Pu を滴定するときの妨害の程度が計算できる。第 6 表にはこれら妨害元素の許容量が示されており、この値は実験値とよく一致した。

これらの実験の結果、次のことがいえる。

定電位電量法は 0.05~50 g/l の Pu の定量に用いる

第 6 表 妨害イオンの許容量 [914]

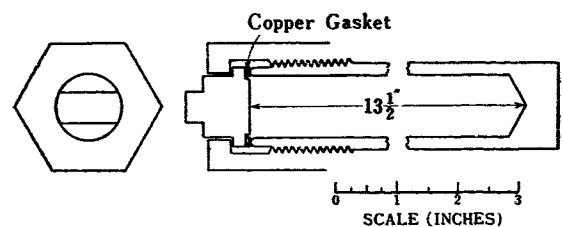
| 元素名   | 1% カタヨリを生ずるときの妨害イオンの量<br>(妨害イオン/Pu) |         |         |
|-------|-------------------------------------|---------|---------|
|       | クエン酸溶媒                              | 1N 硝酸溶媒 | 1N 塩酸溶媒 |
| Cu    | 0.006                               | >100    | .....   |
| Au    | >100                                | ~0.020  | .....   |
| Fe    | 0.014                               | 0.17    | 1.0     |
| Pb    | 4.6                                 | >100    | .....   |
| Hg    | >1,000                              | 0.025   | .....   |
| Mo    | .....                               | >100    | .....   |
| Pd    | >100                                | 0.04    | .....   |
| Ru    | 2×10 <sup>-4</sup> mM*              | >10     | .....   |
| Ag    | >100                                | 1.7     | .....   |
| Sn    | .....                               | >100    | .....   |
| U(VI) | ~20                                 | >1,000  | >1,000  |

\* Ru はクエン酸溶媒では水銀表面で触媒としてはたらしき H<sub>2</sub> を発生させ妨害となる。そのため許容量は Pu の濃度とは無関係である。

ことができる。20 g Pu/l のとき標準偏差は ±0.05% で精度は ±0.1%、0.05 g Pu/l のとき標準偏差は ±0.3%、精度は ±0.5% であった。電子管回路、滴定槽、および処理法は簡単で、管理のためのルーチンワークに十分適用できる。数種の元素がこの定量の妨害となるが、それは滴定溶媒を適当に選択すれば除去できる。

### 1.4.3 プルトニウムに富む高速中性子炉用燃料の化学分析 [926]

使用済燃料の精製法の研究を含めて、Pu を燃料とする高速中性子原子炉計画には、Pu-Fe, Pu-Co 合金、および Pu に富む燃料中の核分裂生成物に関する化学分析法を進展させることが必要となる。使用済燃料の精製についての研究段階においては、擬似燃料を使用することが適当であるので、主な核分裂生成物元素に対して湿式分析法と分光分析法を開発することが必要であった。またコン跡の核分裂生成物元素がマクロ量の場合と同じ化学的挙動を示すかどうかを知るためと、被照射燃料中に放射性同位体として存在する場合に適用できるような分析法が必要であるので、Ba, Ce, Cs, Mo, Nd, Pr, Ru, Sr, Te, Zr に対する放射化学的分



第 11 図 石英封管保護用の鋼管 [926]

第7表 核分裂生成物の分析法 (比色法) [926]

| 元素 | 分離法                                                         | 分光光度法                          | 濃度範囲             | 標準偏差(%) | 妨害                           |
|----|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|---------|------------------------------|
| Ce | Pu を酸化後 LaF <sub>3</sub> と共沈分離                              | Ce <sup>4+</sup> の 320 m $\mu$ | 0.01~3%          | 5~1     |                              |
| Mo | 6M HCl-0.4M HF 溶液から hexone 抽出, Fe を除く                       | Mo chloranilate, 350 m $\mu$   | 20~100 $\mu$ g   | 1.6     |                              |
| Nb | 6.3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1.6M HF 溶液から hexone 抽出 | ヒドロキノロン錯塩 410 m $\mu$          | 25~1,000 $\mu$ g | 2       | Ta, 多量のPt, Au, Mn, Mo, Ti, V |
| Ru | RuO <sub>4</sub> として蒸留分離                                    | クロロ錯塩 485 m $\mu$              | —                | 2       |                              |
| Zr | <i>o</i> -bromomandelate として沈殿分離後塩化物に変える                    | chloranilic acid, 350 m $\mu$  | 15~1,000 $\mu$ g | 3       |                              |

析法も開発された。

Pu 金属, 5~10% の核分裂生成物元素を含む Pu-Fe, Pu-Co 合金は次の方法によって溶解される。

(1) 1~2g の試料を内径 10 mm, 長さ 30 cm の石英管にとり, 濃塩酸を加え管を封じたのちに第 11 図に示すような鋼製管に入れ, 300°C で約 2 時間加熱する。石英管内外の圧力差を小さくするために計算量のドライアイスを入れたのち鋼管のフタをする。

(2) 試料を過剰の塩酸とともに空冷冷却器付の石英蒸留器中で反応させる。つぎに 60% 過塩素酸約 10 ml を加え空気をゆっくり吹込みながら加熱沸騰させる。Ru を含む留出物は 3M 水酸化ナトリウム溶液で捕集する。1~2g の試料は通常 40 分で完全に溶解し, 同時に Ru は定量的に分離される。以上の 2 方法とも融

解法より第 3 成分が少なくすむ利点がある。

核分裂生成物の分析法 (1) 化学的方法: 以下の方法における試料は前述の試料溶解法により得られた塩化物溶液の一部とする。(第 7 表)

(2) 放射化学的方法: 20~50 mg の Pu を含む試料溶液から,  $\alpha$  放射能についての除染係数が  $10^5 \sim 10^9$  になるように, 200 dpm 程度の核分裂生成物を分離することを目標とした。担体として 10~50 mg の安定同位体を使用し, できるかぎりシンチレーションカウンタにより  $\gamma$  放射能を測定した。(第 8 表)

(3) Ce, La, Nd の分光分析: Eu を担体および内標準元素として用いる。Pu を 6 価に酸化後フッ化物沈殿として分離し, 沈殿を過塩素酸に溶解し, つぎに塩化物に変え, 銅スパーク法により定量する。0.1~

第8表 核分裂生成物の分析法 (放射化学法) [926]

| 元素        | 分離法                                                                                                     | 精製法                                                                                                                        | 測定核種                                                          | $\alpha$ 除染度      | 化学的収率(%) | 標準偏差(%) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|----------|---------|
| Sr        | 発煙硝酸により硝酸塩として沈殿                                                                                         | Fe(OH) <sub>3</sub> によりスカベンジし, シュウ酸塩として沈殿                                                                                  | <sup>89</sup> Sr( $\beta$ )                                   | $1.5 \times 10^7$ | 60~70    | 4       |
| Zr        | <i>o</i> -bromomandelate 沈殿                                                                             | 左に同じ                                                                                                                       | <sup>95</sup> Zr( $\gamma$ )                                  | $10^7 \sim 10^8$  | 60~70    | 3       |
| Ru        | RuO <sub>4</sub> として蒸留. NaOH 溶液に集める                                                                     | 95% エタノールで沈殿                                                                                                               | ( $\gamma$ )                                                  | $10^5$            | 100      | 2       |
| Mo        | 強陰イオン交換樹脂に吸着. HCl, HF, H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH で他元素を流出させる                                  | 酢酸アンモニウムで溶離後モリブデン酸鉛として沈殿, Fe(OH) <sub>3</sub> でスカベンジ                                                                       | <sup>99</sup> Mo( $\gamma$ )                                  | $10^7$            |          |         |
| Cs        | ケイタングステン酸セシウム沈殿. NaOH で分解, 酸性にして SiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> を除く                                 | 過塩素酸塩として再沈, Fe(OH) <sub>3</sub> でスカベンジ                                                                                     | <sup>135</sup> Cs( $\gamma$ ) + <sup>137</sup> Cs( $\gamma$ ) | $10^6$            | 70       | 2       |
| Ce        | 硝酸塩にし, Pu <sup>4+</sup> にしたのち強陰イオン交換樹脂に吸着, HNO <sub>3</sub> で溶離, 酸化後 4-methyl-2-pentanone 抽出            | 希 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液で逆抽後シュウ酸塩として再沈殿                                                                          | ( $\gamma$ )                                                  | $10^6$            | 70~80    | 3       |
| Te        | HBr 溶液に SO <sub>2</sub> を通じ沈殿                                                                           | HNO <sub>3</sub> に溶かし Fe(OH) <sub>3</sub> でスカベンジし Rh を除く                                                                   | <sup>132</sup> I( $\gamma$ ) と過渡平衡後( $\gamma$ )               | $10^7$            | 放射化学的純粋  | 2       |
| Nd および Pr | 5M NH <sub>4</sub> SCN 溶液から Pu <sup>3+</sup> と Am <sup>3+</sup> を強陰イオン交換樹脂に吸着除去. 水酸化物→フッ化物→水酸化物沈殿をくりかえす | 最終沈殿を HClO <sub>4</sub> に溶解, 強陽イオン交換樹脂に吸着 [あらかじめ 1M 乳酸 (pH 3.15) で洗っておく] 1M 乳酸で溶離, 1 ml ごとにシュウ酸塩を加え沈殿, フラクシオンを集めシュウ酸塩として精製 | <sup>147</sup> Nd( $\gamma$ )<br><sup>143</sup> Pr( $\beta$ ) | $10^6$            | 40~50    | 5<br>3  |
| Ba        | 4HCl+1 エーテル混合物より BaCl <sub>2</sub> として 3 回沈殿                                                            | Fe(OH) <sub>3</sub> または La(OH) <sub>3</sub> でスカベンジ, BaSO <sub>4</sub> として沈殿                                                | ( $\gamma$ )                                                  | $10^6$            | 60~70    | 3       |



第9表 分光法により得られる限界濃度\* [926]

| 元 素 | 方 法** |     | 元 素 | 方 法 |     | 元 素 | 方 法 |    |
|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
|     | CE    | CD  |     | CE  | CD  |     | CE  | CD |
| Ag  | —     | 1   | Cr  | 2   | 5   | Na  | 5   | 1  |
| Al  | 5     | 20  | Cu  | —   | 5   | Ni  | 2   | 2  |
| As  | —     | 10  | Fe  | —   | 5   | Pb  | 2   | 1  |
| B   | —     | 0.1 | Hg  | —   | 5   | Sb  | —   | 10 |
| Ba  | 20    | 5   | K   | 50  | —   | Si  | —   | 5  |
| Be  | 0.1   | 0.1 | La  | 10  | —   | Sn  | —   | 1  |
| Bi  | —     | 0.5 | Li  | 0.1 | 0.1 | Sr  | 10  | 10 |
| Ca  | 3     | —   | Mg  | 3   | 2   | Ti  | —   | 50 |
| Cd  | 20    | 10  | Mn  | 0.5 | —   | V   | —   | 20 |
| Co  | 10    | 5   | Mo  | —   | 20  | Zn  | 50  | 50 |

\* 濃度の単位が記載されていないが、1g 試料をとった場合の ppm と思われる。

\*\* CE クベロン抽出法, CD 担体蒸留法

10% の La を含む試料の場合は、Pu を内標準として直接銅スパーク法を適用する。Pu 量 50  $\mu\text{g}$  以下のとき有効である。

#### 合金などの分析法

(1) Pu-Co 合金中の Co: 塩酸ヒドロキシルアミンにより Pu を 3 価に保ち、塩化コバルト(II)-アセトンの吸光度を 665  $\text{m}\mu$  で測定する。また Pu のみによる 785  $\text{m}\mu$  の吸光度を測定し 665  $\text{m}\mu$  の値から差引く。これは Pu がこの両波長において同じ吸光度を有するからである。0.5~3% の範囲で標準偏差は 1.4% で

ある。

(2) Pu-Fe 合金中の Fe: 直接 *o*-フェナントロリンで発色させ 515  $\text{m}\mu$  の吸光度を測定する。Pu は 3 価にしておく。標準偏差は 1~2% である。

(3) Pu 中の不純物元素: Pu をクベロン抽出により除いてから、銅スパーク法を適用するか、4% の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を担体として担体蒸留法をおこなって不純物元素を定量する。第9表におおのこの方法の感度を示した。

## 2. 炉材料の分析化学

### 2.1 概 説

炉材料の分析に関する報告としては、ジルコニウムの分析が 3 編、ベリリウムの定量が 4 編、重水についてのものが 2 編あった。

ジルコニウムの定量としてマンデル酸による間接容量分析およびモーリンによる吸光度定量 [1718] が、またジルコニウム中の 15 種にもほる不純物金属の定量 [2137] および不純物酸素の定量 [917] が、いずれも分光分析法によりなされた。[917] の報文は本章ではジルコニウム中の酸素の定量として紹介するが、種々の金属中の酸素、窒素、水素の定量について述べられており、同じ装置と操作により鉄鋼、Ti、

Nb, Y 中の酸素、鉄鋼中の窒素、チタンおよびその合金中の水素の定量がおこなわれている。

ベリリウムの定量には従来から良好な試薬がなく、すぐれた試薬の出現が望まれていたが、MOTOJIMA [1325] により提唱された 8-ヒドロキシキナルジンはベリリウムにつねに随伴してくるアルミニウムとは錯塩をつくらない。オキシシンと併用することによりかなりまで妨害金属の影響を防ぐことができ、重量、容量、光度、ケイ光定量がおこなわれた。そのほかベリリウムの定量についてはピロリン酸塩としてヒョウ量する重量法 [1577] や、緑柱石中のベリリウムのじん速定量法 [1578, 1579] があるが執筆の現在、未入で詳細がわからないのは残念である。

重水については、赤外分析法による重水の測定が報告されているが [188, 2250], 第1回のジュネーブ会議の報告に比べて注目される点は、前回の報告では主として分散系を用いた赤外分光計を使用した重水の測定をおこなっていたのが、今回ではさらに複光束示差方式を用いてその精度を上げ、また非分散系の赤外線分析計が用いられるようになったことである。

## 2.2 ジルコニウムの分析

### 2.2.1 ジルコニウムの定量 [1718]

容量分析 強酸性溶液からジルコニウムはマンデル酸により沈殿する。この沈殿を直接ヒヨウ量するか、 $ZrO_2$  にまで強熱してからヒヨウ量してジルコニウムを定量することができる(いままでの方法)。ALMASSYらはジルコニウムのマンデル酸(もしくはそのハロゲン誘導体)塩沈殿を口過、溶解し、遊離したマンデル酸を酸化滴定してジルコニウムを定量した。その一つは過マンガン酸カリウムによる滴定であり、他は重クロム酸カリウムによる方法である。

1) 過マンガン酸カリウム法: 5~20 mg のジルコニウムを含む試料溶液からジルコニウムをテトラマンデル酸塩として沈殿させ、口過、洗浄し、 $120^\circ C$  で乾燥のち、25~30% の温  $Na_2CO_3$  溶液 20 ml に溶解、溶液は 800 ml の三角フラスコに受ける。23% NaOH 溶液 (w/v) 10 ml および約 0.5 N の  $KMnO_4$  溶液 20.0 ml を加える。10 分後約 300 ml に水でうすめ 1:1 (w/v)  $H_2SO_4$  25 ml と約 0.5 N のシュウ酸溶液 20.0 ml を加え、 $60^\circ C$  に加熱、過剰のシュウ酸を 0.1 N  $KMnO_4$  溶液で滴定する。同様にしてブランクをおこない、両者の差からマンデル酸、したがってジルコニウムの量を求める。

マンデル酸および

α

-ブロムマンデル酸は安息香酸および

α

-ブロム安息香酸にそれぞれ酸化される。この反応はしかし化学量論的でなく、理論値よりも約 12% 多く  $KMnO_4$  を消費する。しかし再現性はよいので、あらかじめ 0.1 N マンデル酸 5 ml を用いて滴定し、0.1 N  $KMnO_4$  1 ml に対応するジルコニウムの量を決めておく (0.5136 mg Zr)。本法の誤差は  $\pm 1\%$  である。

2) 重クロム酸カリウム法: 0.1~5 mg Zr を含む溶液からジルコニウムをマンデル酸で沈殿させ、沈殿を洗浄、乾燥後濃硫酸に溶解する。 $Na_2Cr_2O_7$  の水溶液もしくは硫酸溶液を過剰に加え、最終  $Na_2Cr_2O_7$  濃度が 0.06 N 以上になるようにする。溶液を  $115^\circ C$  の空気浴中で 20 分間加熱する(マンデル酸は  $CO_2$  と  $H_2O$  に酸化される)。冷却のち硫酸濃度が 2 N になるよう

にうすめ、過剰の Cr(VI) をフェロインを指示薬として Fe(II) 溶液で逆滴定する。0.1 N  $Na_2Cr_2O_7$  溶液の 1 ml は 67.07  $\mu g$  Zr に相当する。1 mg 以上のジルコニウムに対して誤差は  $\pm 1\%$ 、それ以下では -2~3% である。少量の  $SiO_2$ , Ta などの存在は妨害しない。

モーリンによるジルコニウムの吸光光度定量 モーリンはジルコニウムと錯化合物をつくり、紫外線により強い緑色のケイ光を発する<sup>305)</sup>。この反応を利用して GEIGER, SANDELL<sup>306)</sup> はジルコニウムをケイ光定量した。ところでこの錯化合物は黄色であり、420~470 m $\mu$  に吸収を示すので吸光光度定量ができることがわかった。ジルコニウムはモーリンとモル比で 1:1 の割合で化合し、錯化合物の見かけの解離定数は  $2.6 \times 10^{-5}$ 、分子吸光係数は約 9,000 である。25~70 (v/v) % のエチルアルコールを含む 2 N 塩酸酸性溶液中で 0.1~30  $\mu g$  Zr/ml を定量することができる。

若干の陽イオンおよびフッ素、リン酸イオンは妨害するので、ペーパークロマトグラフィーによりジルコニウムをあらかじめ分離することが望ましい。

### 2.2.2 ジルコニウム中の不純物

ジルコニウム中の不純物の分析としては 15 種にもよる金属不純物を定量した報告 [2137] と、不純物の酸素を定量したもの [917] とがあり、ともに分光分析法で行われている。後者は鉄鋼をはじめ種々の金属ならびに合金中の酸素、窒素および水素を定量した報告である。

1) 金属不純物の定量 [2137] 一般に複雑なスペクトルをもつ試料中の微量不純物を分光分析により定量するには 2つの方法があり、1つは SCRIBNER, MULLIN<sup>307)</sup> による担体蒸留法であり、他はソ連で広く用いられている“蒸発法<sup>308)</sup>”と呼ばれるものである。前者では試料母体と不純物の中間の揮発性をもつ担体と称する物質を少量使用し、直流アークの分別蒸留作用を逆用して複雑な試料母体の元素のスペクトルを抑制するものであり、後者は蒸発と励起発光過程を分離していることに特色がある。すなわち、抵抗炉などによる加熱によって不純物を蒸発させ、これを水冷銅またはグラファイト棒の表面に蒸着捕集せしめ、つぎにこの銅棒(またはグラファイト棒)を電極として発光させる。この方法は蒸発過程の正確な管理ができるかわりに操作はやや複雑である。

KOROVIN [2137] らは“hollow cathode discharge”の特徴を活用して、ジルコニウムおよびその化合物中の不純物の定量をおこなっている。hollow cathode

discharge は低圧ガス放電の一種であるが, interferometric spectroscopyの光源として古くから知られ, 通常の気中放電と異なり, その発光機構は低圧ガス(carrier gas)の正イオン衝撃により陰極の物質が蒸発励起されるものと考えられている. またその蒸発時間曲線は他の光源に比べて安定であるから, 蒸発法と同様に蒸発過程の正確な管理をおこなうと述べている.

通常より大きな電流で hollow cathode 放電をおこなわせるため(1~1.5 A まで) グラファイト陰極を用いて試料は約 2,000°C まで加熱でき, しかも陰極壁の温度はさほど上らない. 揮発しやすい不純物元素の酸化物は放電柱に揮発し発光する. 結局, 分別蒸発を利用しているのであるが, “蒸発法”の最初の蒸発濃縮過程が省略されているので簡単であり, かつ感度も劣らない. また不純物が揮発しつくす “burn up time” が 40~90 秒であって蒸発法の 10~15 秒よりずっと長く光電測光するのに好都合である. また, 放電柱の温度条件の制御は火花またはアークより容易であり, したがって高い精度が得られる. もちろん “carrier” は必要でない. 検討された結果によれば第 3 元素は 0.1 %以上存在するのなければスペクトル線強度に影響しない. このことは定量分析を“絶対強度”でおこなうことを可能にするわけで, したがって分析操作をいちじるしく単純化する. また陰極が, 試料より低温であるためグラファイト中の不純物ホウ素に影響されないし, 空気中の不純物による汚染も少ない.

Hollow cathode tube は第 12 図のような構造である. 別々の試料を入れた 3 箇の陰極は排気系をみだすことなく, つぎつぎと分光器の光軸上に乗せることができるようにしている. Carrier gas としては He が最もよく, その排気循環系について述べられている.

陽極の材質は放電条件に影響しない. 銅板, リン青銅, Ta および Zr が試みられたが結果は同じであった.

電極間距離もスペクトルに影響しない. 電源は出力電圧 1,000 V, 1.5 kW の整流器よりとる. 放電電流は整流器 1 次側のトランスにより連続可変, ИСП-22 (石英) および HCH-51 (ガラス) 分光器と УФ-84 カメラを同時に使用している.

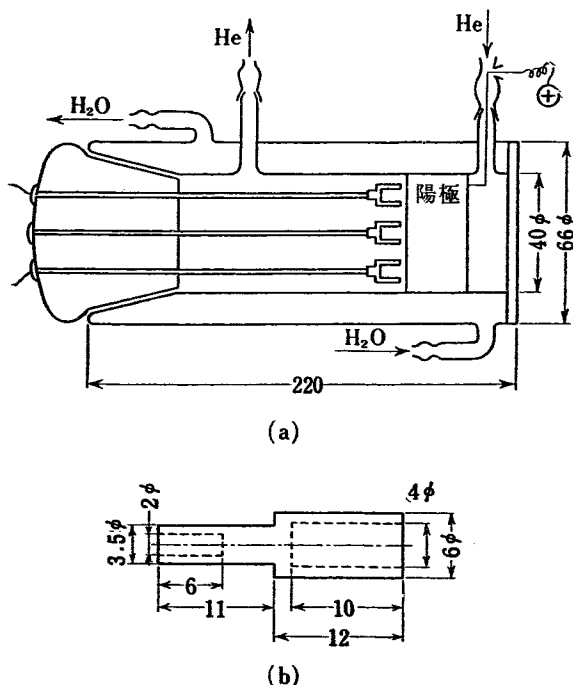
放電電流と陰極温度との関係はパイロメーターの誤差範囲内で厳密に再現できる. ヘリウム圧は試料温度に影響しない(10~18 mmHg に変えて 30°C 以内). 試料量とスペクトル線強度は対陰極の寸法から 30~50 mg が最良である. 各元素の分別蒸発曲線を検討して, B, Sn, Pb, Sb, Mn, Bi に対しては Ga が, Al, Be, V, Fe, Si, Mg, Ni, Ti, Cr には Co が内標準として選ばれた. スペクトル撮影操作はつぎのようにする. 最初約 300 mA で 30~40 秒露光し, 揮発しやすい元素のスペクトルを得る. ついで 1~1.2 A で 60~90 秒電光してやや揮発しにくい元素のスペクトルを撮影する.

この方法の感度は B に対して  $1 \times 10^{-5} \%$ , Li では  $3 \times 10^{-6} \%$  におよび, Ti, V などはやや落ちるがそれでも  $1 \times 10^{-3} \%$  である. 40 回の測定に対する標準偏差は元素により異なるが, 絶対法で 15%, 内標準法で 8.8~14.5% である.

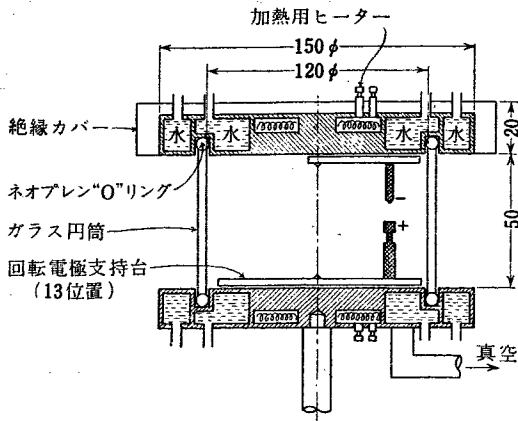
2) 不純物酸素の定量 [917] 分光分析において, 酸素の感度の高い共鳴線は真空紫外領域にあってその定量的な強度の測定は困難である. また写真領域の線は強度も弱く, 励起電圧が高いために空気中での直流アークではほとんど検出されない. ところで後者の線は, 希ガス中での炭素電極間の直流アーク放電ではいちじるしく強くなる. この性質を利用して, アルゴンガス・チェンバーの中で炭素電極間に直流アーク放電をおこない, 金属試料片より不純物ガスを抽出, 励起させて, その定量がおこなわれた<sup>309), 310)</sup>.

試料片はそれに付着している不純物やグリースなどを除くために, 表面をやすりでよく磨き, 四塩化炭素で洗い, 真空デシケーター中に保存する. アルゴンガスの純度が悪いときは精製して用いる<sup>309), 310)</sup>.

発光用のガスチェンバーは第 13 図のようなもので主体は水冷管を通した 2 枚のステンレス鋼製円板とこ



第 12 図 (a) Hollow cathode 放電管 [2137]  
(b) 同 上 陰極部



第13図 発光用ガスチェンバー [917]

れをへだてるパイレックスガラス円筒からなる。下側の円板上に回転のできるステンレス台をおき、この上に試料をつめた13箇の電極を円周上に並べ、各試料を1回ごとにチェンバーを開けなくても光軸上に持ってこられるようになっている。この場合上側の電極は消耗が少ないので1箇でよい。

各電極のガス出しのため、160 mmHg のアルゴンガスをつめて直流アークを 35 A で 5 秒点火する。真空にしたのち新しいアルゴンガスを入れる。この操作を各電極ごとにおこなったのち、チェンバーを開けてすばやく試料をつめ、再びアルゴンで置換する。この操作中に吸着したガスは、あらかじめ入れておいた補助電極間に電流 35 A で直流アークを 3 分間点火し、その加熱によりガス出しをする。

分光器その他の実験条件は第10表のとおりである。

第10表 分光装置 [917]

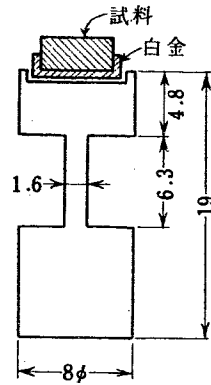
|      |                                                             |
|------|-------------------------------------------------------------|
| 分光器  | “JACO” 3.4 m 回析格子分光写真器 5,900 本/cm                           |
| 光源   | Natl. Spec. Lab. 製 “Spec. Power” KE-4144, DC 250 V-35A max. |
| 乾板   | Eastman Type 1N, 現像液 D-19, 21°C, 4分                         |
| 波長範囲 | 7,100~8,400 Å, 1st order, スリット 0.05 mm                      |
| 乾板校正 | 二段セクター, 補助曲線法                                               |

実験条件は第11表に示した。

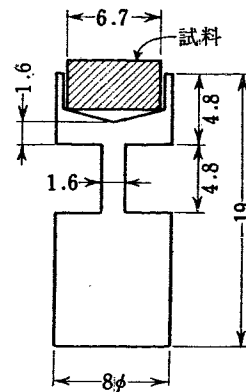
直径 6.3 mm の白金板 (0.5 g) 上に試料 0.1 g をのせてプレスし、円板状になった白金を試料とともに電

第11表 発光条件 [917]

|       |                 |       |             |
|-------|-----------------|-------|-------------|
| 線対    | O7771.9/A7891.1 | 電極の間隔 | 6 mm        |
| 試料重量  | 0.1 g           | 電流    | 15 A, 30 A  |
| 陽極の形  | 第15図            | 予備放電  | 15 A で 15 秒 |
| アルゴン圧 | 640±6 mmHg      | 露出    | 30 A で 30 秒 |



第14図 酸素定量用陽極 (鉄鋼用) [917]



第15図 酸素定量用陽極 (Zr, Ti など使用) [917]

極につめる。最初で 15 A で 15 秒アークを点火する間に試料は白金と合金をつくり、つぎに電流を 30 A とし炭素を試料に溶かし込むとともにガスを蒸発させる。この方法により検量線は 0.034% まで直線性を与え、酸素濃度 0.19% での精度は ±4.6% であったそうである。

この方法によれば Ca, Mg のような揮発しやすいものの以外の多数の金属および合金中の酸素の定量もできる。なお鉄鋼中の酸素の定量には第14図のような陽極を用いるが、Zr, Ti, Nb, Ta, Th などのなかの酸素の定量の場合はこの形の陽極では定量的に蒸発せず、第15図のように改良された<sup>310)</sup>。

### 2.3 ベリリウムの定量 [1325]

8-オキシキナルジンがベリリウムと安定で、組成一定の難溶性錯塩をつくることが発見され、これを用いて半微量の重量ならびに容量分析法を確立するとともに、この錯塩をクロロホルムで抽出して微量のベリリウムを光度定量、あるいはケイ光定量する方法が確立された。

従来のベリリウムの光度定量法は、いずれもつねに随伴して分離困難なアルミニウムあるいは鉄の影響を

うける欠点があり、微量ベリリウムの定量はきわめて困難であったが、この抽出比色定量法においてはかなりのアルミニウムも妨害とならず、また鉄の影響は容易に補正することができ、操作は簡単で、感度はきわめてよく、正確な結果が得られる。

### 2.3.1 重量法および容量法

ベリリウム錯塩の沈殿は  $110^{\circ}\text{C}$  で1時間乾燥することにより恒量を得られる。乾燥した沈殿のなかのベリリウムを重量法で、8-オキシキナルジンを臭素酸カリウム滴定による容量法で定量することにより、その組成は  $\text{Be}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2$  であることが確かめられた。また pH と沈殿生成との関係が検討された結果、ベリリウム錯塩は pH 5.5 あたりから沈殿しはじめ、7.8~9.2 で完全に沈殿することがわかった。

**重量法** 2~10 mg のベリリウムを含む溶液をとり、4 N 塩化アンモニウム溶液 5 ml および 10% 酒石酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、希釈して約 50 ml とする。60~70°C に加温したのち、2 N アンモニア水でチモールブルー試験紙を用い pH を約 9 に調節する。ついでよくかきまぜながら理論所要量の 20~30% 過剰の試薬溶液を滴加する。沈殿はこの温度で 30 分間熟成ののち、あらかじめヒョウ量したガラスフィルターでろ過し、希アンモニア水で洗浄する。110°C で乾燥し恒量を得る。ベリリウムの換算率は 0.02770 である。上記処法のなかで注意すべきことは多量の酒石酸塩の存在は沈殿の熟成を妨害することである。だからベリリウムの大体の量がわかっている場合は、塩化アンモニウムを含む試料溶液に必要な量の試薬を加えておき、しかるのちアンモニア水を1滴1滴かきまぜながら加えて pH を調節するのが好ましい。

**容量法** 8-オキシキナルジンは容易に、また定量的に臭素化されて 5,7-ジプロム-8-オキシキナルジンとなるので、沈殿を塩酸で溶解したのち、臭素酸カリウム-臭化カリウム標準溶液を加え、過剰の臭素をヨウ素に置換しチオ硫酸ナトリウム溶液で逆滴定して、標準溶液の所要量から 8-オキシキナルジンを、したがって間接的に 2~10 mg ベリリウムを定量することができる。0.1 N  $\text{KBrO}_3$  溶液の 1 ml は 0.1127 mg のベリリウムに相当する。

**他物質の影響** 約 1 g のアルカリおよびアンモニウムの塩化物、硫酸塩、酢酸塩は影響しないが、アンモニアアルカリ性で錯塩をつくる Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ag, Ti および Zn は本法の妨害となる。アルミニウムはこの試薬とは錯塩をつくらないが、多量にある場合には水酸化物をつかって妨害す

る。上記のごとく多量の酒石酸塩を加えることはできないので、アルミニウムが 0.5 mg 以上ある場合はあらかじめ分離しなければならない。アルミニウムと鉄の分離法については特にくわしく検討された。20 mg までのこれらの金属を含む約 40 ml の試料溶液を分液漏斗に移し、十分量の 5% オキシシン溶液を加えて酢酸アンモニウム溶液で pH を 4.5~5 に調節してこれら金属のオキシシン錯塩を沈殿せしめ、1回 10 ml ずつのクロロホルムで 5 回ふりまぜ抽出し去る。水層をビーカーに移し静かに加温してクロロホルムの液滴を追い出し、冷却ののちベリリウムの定量をおこなう。この方法によれば水銀陰極電解法で分離できないチタンなども 10 mg 以下なら容易に除きうる。

### 2.3.2 吸光度法

**定量操作** 30  $\mu\text{g}$  までのベリリウムを含む約 35 ml の弱酸性溶液に 5 ml の塩化アンモニウム溶液および 3 ml の試薬溶液を加え、アンモニア水で pH を 8.0 $\pm$ 0.5 に調節する。分液漏斗に移し 50 ml とする。30 分放置したのち、正確に 10 ml のクロロホルムを加えて 1 分間はげしくふりまぜる。クロロホルム層は無水硫酸ナトリウムの入った共セン瓶に移し混入してくる水滴を除いたのち 380 m $\mu$  の吸光度をブランクを対照として測定する。

**諸検討** クロロホルムに溶けたベリリウム錯塩の吸収極大は 380 m $\mu$  にあり、この波長での試薬の吸収は小さい。また錯塩の抽出されはじめる pH 範囲は 8.0 $\pm$ 0.5 で定量的である。試薬量は、1% 溶液 2.5 ml 以上を加えたとき一定の吸光度となるので 3 ml が常時用いられた。pH を調節ののちただちに抽出をおこなうときはやや低い値となり、検討の結果 15~30 分間の熟成が必要であることがわかった。抽出物はカブ色ピンにたくわえて、少なくとも 3 日間は安定で、吸光度に変化はなかった。30  $\mu\text{g}$  のベリリウムまで BEER の法則にしたがうことがわかった。

**妨害物質** 数 g のアルカリ、アンモニウムの酢酸塩、硝酸塩、塩化物および硫酸塩は妨害しない。1 mg 以下のリン酸イオン、15 mg 以下のマグネシウムおよび 5 mg 以下のカルシウムもまた本法の妨害とならない。

Bi, Cd, Cr, Cu, Co, In, Fe, Ni, Sn, Ti および Zn は試薬と錯塩をつくるか水酸化物沈殿をつかって抽出の妨げとなるが、これらの金属は Ti を除きすべて水銀陰極電解法で除去できるし、また Cu, Cd, Fe, Ni などはシアン錯塩としてマスクすることができる。アルミニウムは 100  $\mu\text{g}$  までなら妨害しない。

多量のアルミニウム、鉄およびチタンよりの分離は

重量法のところで述べられたが、少量の鉄の存在する場合について特に検討され、オキシシンによる鉄とアルミニウムの定量と同じようにして同時定量法がとられた。

$$C_{\text{Be}} = \frac{a_{580}^{\text{Fe}} \cdot A_{380} - a_{380}^{\text{Fe}} \cdot A_{580}}{a_{380}^{\text{Be}} \cdot a_{580}^{\text{Fe}}}$$

ベリリウムは上式により計算され、実験的に求められた定数はつぎのようであった。

$$a_{380}^{\text{Fe}} = 0.0098, \quad a_{580}^{\text{Fe}} = 0.0085, \quad a_{380}^{\text{Be}} = 0.0352$$

この同時定量法により、混入してくる不純物の鉄も分離あるいはマスクすることなく補正できる。

### 2.3.3 ケイ光法

クロロホルムに溶けたベリリウム錯塩はケイ光を発生し、約 450 から 625 m $\mu$  にケイ光帯をもつ。そこでタングステン電球を光源とし、2次フィルターに 430 m $\mu$  以上の光線を通すものを用い、ベックマン DU 型分光光度計で 0.3~3  $\mu\text{g}$  の微量ベリリウムのケイ光定量がおこなわれた。

約 35 ml までの試料溶液に 10% 塩化アンモニウム溶液および 2 ml の試薬溶液を加え、2 N アンモニア水で pH を 8.0 $\pm$ 0.2 に調節する。分液漏斗に移し、光度定量法の項で述べられた操作にしたがい抽出する。硫酸キニーネ溶液 (1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 0.1 N 硫酸酸性) を標準としてケイ光強度を測定する。3  $\mu\text{g}$  までのベリリウムとは直線関係が得られる。

試薬量は、1% 溶液 2 ml を加えたときケイ光強度は最大となり、それ以上はまた強度が落ちるので 1% 2 ml が常に用いられた。カッ色瓶に貯えたとき、少なくとも一日は安定であった。

光度法における妨害物質はすべてケイ光法の妨げとなるが、常に随伴してくるアルミニウムと鉄は、前者は正の、後者は負の誤差を与え、これらが 10  $\mu\text{g}$  以上存在するときはあらかじめオキシシン抽出法により除去しなければならない。

## 2.4 重水

重水は、最近までは、もっぱら水素の同位体トレーサーとしての重水を供給することにあつたのであるが、原子炉ができてから、それは中性子の減速材として、とくに低濃縮の  $^{235}\text{U}$  を燃料とする原子炉には、必要かくべからざるものとなった。その需要も数トンから数十トンにおよぶ量となり、重水を用いる原子炉では、その重水の費用は莫大な値に達する。したがって、その保存と同位体純度の維持は原子炉の運転にとって

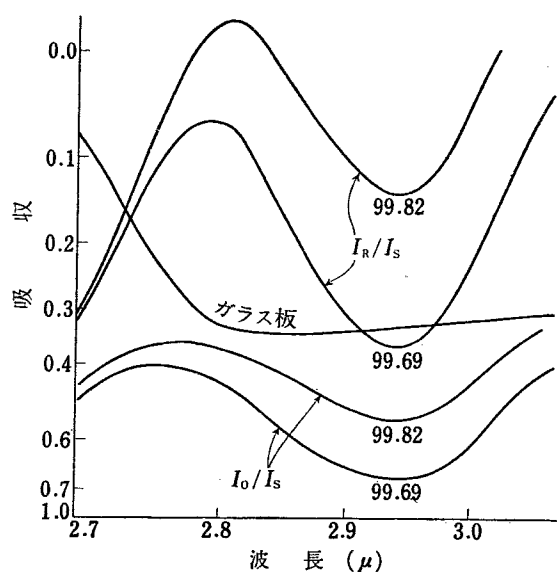
は重要である。原子炉からの重水のもれは、経済的な損失であり、また炉内で生ずるトリチウムは人体にとって有毒でもあるので、十分注意をはらわなければならない。

そこで、重水の検出が必要となるわけであるが、従来、重水の分析法としては、比重測定法、質量分析法および赤外分析法がおこなわれている。大別して、絶対法と相対法、もしくは選択と非選択的の二つに分けることができる。重水濃度の測定法としては、絶対的であると同時に選択的であることが望ましい。しかし一般に相反する場合が多い。もちろん、測定法が時間を費やさないうこと、および必要とする装置が低廉で、かつ再現性のあることは論ずるまでもない。そのような観点からみれば、比重測定法は絶対的かつ測定精度が高く高価な装置を要しない利点をもつけれども、同位体のかたよりのないような精製を必要とするので、測定に多くの時間を費やし、熟練を要する点は好ましくない。

相対法である質量分析法は、精度が高く、かつ少量の試料で測定できる特長はあるが、一般には、分解または平衡法で水素ガスの形にするためその前処理に多くの時間を要すること、および装置が高価であることの欠点を持っている。

一方、赤外分析法は相対法であるが、水の形のままで測定できること、また幸いにして、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$  および  $\text{HDO}$  分子が特性的でかつ異なった赤外吸収を示すので、測定波長に影響をおよぼす不純物がなければ、精製を必要とせず、いわゆる選択的である利点もっている。ことに、原子炉減速材の重水濃度のモニタリングとしては、濃度測定範囲がごく高濃度 (>99%) またはごく低濃度 (<1%) と限定されるので、この赤外分析法は双光束示差方式を用いることによって、かなり高い測定精度を得ることができる。さらに、このような場合には、分散系を用いない赤外線分析計も再現性のある、そして精度の高い結果を与える。過去数年間、THORNTON ら<sup>311)</sup> を初めとし、TRENNER ら<sup>312)</sup>、GAUNT<sup>313)</sup>、LECOMTE ら<sup>314)</sup>、STEVENS<sup>315)</sup> および SILVERMAN ら<sup>316)</sup> によって、赤外分光分析法による重水濃度の測定が開発されてきた。

STEVENS ら [188] は、原子炉を経済的に、かつ安全に運転するために、あらゆる形での重水のもれをすばやく検出する方法を研究した。そこで、まず、重水中の少量軽水、軽水中の少量重水、および炉室内空気中の微量重水蒸気の検出を目的として研究した。一方 BOSSelaar [2250] は非分散型の赤外線分析計を用い



第16図 重水吸収スペクトル [188]

$I_0$ : 入射光束の強さ,  $I_R$ : 標準ガラスを通った光束の強さ,  $I_S$ : 重水試料を通った光束の強さ, 吸収 $=\log_{10} I/I_S$

各濃度の重水測定をおこなっている。以下、これらの赤外分析法についての報告を紹介する。

#### 2.4.1 高濃度重水の検出

高濃度重水の測定は、STEVENSら [188]により双光束示差方式を用いておこなわれた。すなわち、試料ビーム中におかれた試料の吸収を、照合ビーム中の標準吸収体のそれと比較する。測定波長は、濃度変化に対して鋭敏な HDO 分子の  $2.94 \mu$  が用いられた。試料セルは  $0.25 \text{ mm}$  の厚さで、フッ化カルシウムの窓で作られており、一方標準吸収体としては、測定波長 ( $2.94 \mu$ ) で適当な吸収を示す軟質ガラス (厚さ約  $1.5 \text{ mm}$ ) が用いられた。この方法の利点は、第16図に示すように示差法を用いているので測定スケールが拡大されており、また双光束方式を用いているため、示差スペクトルが直接にえられ、かつゼロ位法により光源変化の影響を少なくし、高いシグナル増幅がえられることである。この方法は比較法であるので、既知濃度についての検量線が必要である。また、正確度は用いる標準によって定まり、精度は通常、99.5 から 99.9%  $\text{D}_2\text{O}$  の範囲では  $\pm 0.003\% \text{ D}_2\text{O}$  である。塩化ナトリ

ウムプリズムのかわりにフッ化リチウムを用い、試料セルの温度をより一定に保つならば、さらに精度を上げることができる。

一方、BOSELAAR [2250] は高濃度重水の測定に、非分散型赤外線分析計を用いて、満足すべき結果を出した。元来、赤外分析計は波長に対して選択的であるので、検出器としては分析すべき波長の赤外線を吸収する気体を満たしたセルが用いられる。この検出器は LUFT<sup>317)</sup> によって考案されたコンデンサーマイクロホン型のものにより測定され、また、一般に双光束方式の光学系がとられ、光を周期的に断続し、出力を交流としてとり出し、増幅する。この型の測定器は、スリットなどを要しないので感度が高い。この場合にも、標準としては適当な赤外吸収をもつガラスを用い、分析波長は、 $2.95 \mu$  における HDO バンドでおこなわれた。測定の詳細を第12表に示す。

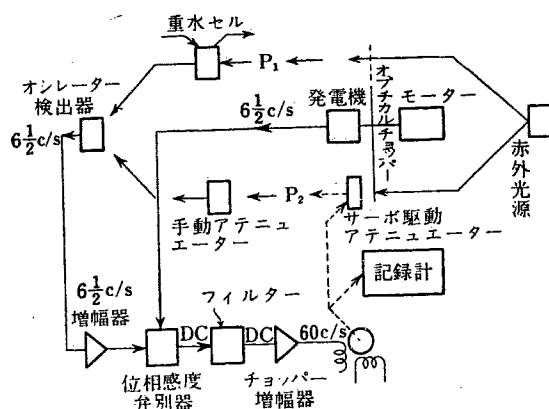
使用する試料の量は試料の厚さが  $0.25 \text{ mm}$  のときは  $200 \text{ mg}$ ,  $0.1 \text{ mg}$  のときは  $100 \text{ mg}$  である。また試料が少ないため、空気中の水分によって希釈されやすいので、試料セルはその試料で十分洗うことが望ましい。もちろん、検量線の作成が必要であり、さらに各測定ごとに標準重水を試料の前後に入れて、温度変化によって生ずる試料組成の変動をさけることができる。

また、BOSELAAR [2250] は気体試料について、重水蒸気を検出器に用い、同様の方法で測定したが、満足すべき結果は得られなかった。

原子炉用の重水モニターとして、STEVENSら [188] は連続流通式赤外線分析計がすぐれていると報告している。すなわち、双光束非分散分析計の一種であるアメリカ Perkin-Elmer Co. の “Tri-Non” 型のものを用い、重水の連続分析に適用した。前述のように、測定波長帯に対して感度の良いコンデンサーマイクロホン型の検出器を使用し、検出ガスとしては HDO の吸収 ( $2.8 \sim 3.2 \mu$ ) を用いる関係上、HDO とほぼ同じ波長で吸収を示すアンモニアガスが使われた。第17図に、原子炉の重水分析用に改良した “Tri-Non” 型分析

第12表 高濃度重水の赤外線分析による精度 [2250]

| 濃度領域<br>(W/W nominal)                                | 試料の厚さ  | 窓の材質 | 検出ガス  | 精度                               |
|------------------------------------------------------|--------|------|-------|----------------------------------|
| 0~2% $\text{H}_2\text{O}$ (in $\text{D}_2\text{O}$ ) | 0.25mm | 熔融石英 | アセチレン | 0.003~0.03% $\text{H}_2\text{O}$ |
| 0~2% $\text{H}_2\text{O}$ (in $\text{D}_2\text{O}$ ) | 0.10   | "    | アセチレン | 0.01 ~0.03% $\text{H}_2\text{O}$ |
| 0~2% $\text{H}_2\text{O}$ (in $\text{D}_2\text{O}$ ) | 0.25   | "    | エチレン  | 0.005~0.05% $\text{H}_2\text{O}$ |
| 0~5% $\text{H}_2\text{O}$ (in $\text{D}_2\text{O}$ ) | 0,10   | "    | エチレン  | 0.01 ~0.05% $\text{H}_2\text{O}$ |



第17図 原子炉用重水の連続分析に用いられた“Tri-Non”の略図 [188]

計の略図を示す。赤外光源より出た放射線を二つの光束に分け、 $6\frac{1}{2}$ サイクル/秒に交互に断続し、一つは試料重水を連続的に流している試料セルを通し、一つは検出器が二つの光束からのエネルギー量が等しくなるように、手動アテニューエーターにより光量を加減する。ゼロ位条件が満たされたときシグナルが生じなくなる。重水中の HDO 濃度が変化すれば、試料径路中では  $3\mu$  における吸収量が増減して、検出器が変化を感じ、これが交流出力となって増幅され、のち記録される。装置は標準重水について補正しなければならない。また、試料は赤外線の吸収によって、その温度が増し、重水の組成が変わるので、試料セル中の温度を  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  に保った。

#### 2.4.2 低濃度重水の検出

STEVENS ら [188] は、低濃度重水についても、高濃度の場合と同様に、双光束示差方式を用いて測定した。標準としては常水を用いる。ただ、 $2.94\mu$  における HDO の吸収は、多量にある水の  $3.1\mu$  における強い吸収のため不明瞭になるので、この場合は、 $4\mu$  における HDO の吸収帯が有効である。もちろん、検量線が必要である。その精度は  $1\%$   $\text{D}_2\text{O}$  については  $\pm 0.01\%$   $\text{D}_2\text{O}$ 、また  $0.03\%$   $\text{D}_2\text{O}$  については  $\pm 0.003\%$   $\text{D}_2\text{O}$  である。

一方、BOSSELAAR [2250] は試料を気体の形で赤外線分析計により測定を試み、天然濃度から  $40\%$   $\text{D}_2\text{O}$  の範囲までおこなったが、その精度は STEVENS の結果

におとる。すなわち、検出器としては、恒温槽で  $85^\circ\text{C}$  に保って、 $200\text{ mmHg}$  におさえられた重水蒸気を満たす。セルは試料用および標準用ともに長さ  $100\text{ mm}$  で、これを  $120^\circ\text{C}$  に加熱し、試料気体を  $600\text{ mmHg}$  で満たす。この圧の調整は、試料を入れた容器を  $94^\circ\text{C}$  の恒温槽につけて、それに試料セルを接続することによっておこなう。標準セルも同じようにして蒸気圧を合わせる。また、記憶効果を除くために、測定の間には試料セルは完全に真空にすることが必要である。測定波長は、 $3.68\mu$  の HDO バンドを使用した。 $40\%$  までの重水濃度の測定が可能であるが精度は約  $0.5\%$  である。分析所要時間は約  $15$  分で、精度は装置の改良により、 $0.1\%$  まで可能であろう。また BOSSELAAR [2250] は液体試料についても、高濃度の場合と同様に、赤外線分析計を用いて、天然濃度から  $20\%$  濃度までの範囲の重水を測定した。精度は  $0.005\%$  (天然濃度) から  $0.05\%$  ( $20\%$   $\text{D}_2\text{O}$ ) であった。セルの窓として合成サファイアを、検出ガスとしては炭酸ガスと亜硝酸ガスの混合ガスを用いた。

#### 2.4.3 空気中の重水蒸気の検出

炉からもれた重水蒸気の検出を、STEVENS ら [188] はつぎのようにして、赤外線分析計を用いておこなった。

すなわち、重水蒸気の検出は、軽水、炭酸ガスおよび炭化水素などの空気中における含量の変化する下でおこなわねばならないので、前述の“Tri-Non”型の分析計を用いるに当っては、その検出器は少なくとも、HDO および  $\text{D}_2\text{O}$  に吸収される波長に対して敏感であり、軽水、炭酸ガスおよび炭化水素の吸収する波長には感じないものが望ましい。そこで、検出器として、この条件に適合する重水蒸気を用いられた。可搬用にした装置で、漏れの可能性のあるところにもっていき、その空気を一定流速 ( $75\text{ cm}^3/\text{秒}$ ) で、ホースの先端よりフィルターを通し、長さ  $20\text{ cm}$  の試料管に入れて、その中の重水蒸気を検出した。極微量からかなりの量までの重水蒸気の検出が可能になるように、試料光束中のサーボ駆動アテニューエータを指数関数的に加減できるようにした。



## 3. 放射化分析

## 3.1 概 説

原子力工業半導体工業などにおける現代の科学および技術の進歩は物質の高純度化を促し、従来の一般分析法では感度の面から品質管理が困難となる場合が多くなった。しかし原子炉の出現によって、きわめて大きな中性子束が得られるようになり、放射化分析法という新しい分析法が開発され、その欠点を補っている。

1958年の国際原子力平和利用会議においても放射化分析に関する論文が発表されているが、そのなかで次のアメリカおよびソ連の論文二篇を選び簡単に紹介する。

The Use of Neutron Activation Analysis in Analytical Chemistry. by G. W. LEDICOTTE, *et al.* A/CONF. 15/p/927 U. S. A.

The Determination of Trace Impurities in Pure Materials by the Radioactivation Analysis. by Y. N. YAKOVLEV, *et al.* A/CONF. 15/p/2023 USSR

論文題名からもわかるように、アメリカの G. LEDICOTTE らの研究は分析化学の立場から広い視野で放射化分析を眺め、数多くの元素を扱っているが、ソ連の YAKOVLEV らのものでは扱っている元素数は少ない。

最近の放射化分析における顕著な傾向は、時間を多量に必要とする化学分離操作を可能な限り省く迅速な

非破壊分析法の開発であろう。[あとで記す ND で分類されているのがそれである。それには測定器の進歩、特に  $\gamma$  線シンチレーションスペクトロメーターの改良進歩が大きく寄与している。複雑なスペクトルの解析という困難はあるが、分析の迅速性の要求はそれをのり越えるであろう。

放射化分析法の欠点として考えられている副次的な反応を逆に利用して、 $(n, \gamma)$  反応以外の核反応を利用する分析法が研究されているのも注目値する。イオウの分析、酸素の分析はその典型的なものである。軽い元素に対しては、中性子放射化はあまり効果的ではなく荷電粒子による放射化がおこなわれていた。酸素の分析では荷電粒子によらず中性子でそれと同じことをおこなったわけである。

放射化による粒度分布の測定は放射化分析法の幅を広げる意味で重要である。このような応用面は未開拓の分野である。

放射化分析法における誤差の原因となる自己遮蔽に関する実験では、条件によっては比放射能に数十%の開きが見出されている。放射化分析法の精度を高めるためにも、この自己遮蔽の問題はさらに追求されなければならない。

放射化分析に用いられた元素の核種、その感度、試料の種類、化学分離をしたかどうかなど詳細に記したアメリカの論文のデータを第 13 表に示す。

第 13 表 中性子放射化分析の定量への応用 [927]

| 元素  | 試料      | 分析方法 <sup>a)</sup> | 核種                                                               | 限界濃度 ppm <sup>b)</sup>         | 感度 ppm <sup>c)</sup> |           |       |
|-----|---------|--------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------|-------|
| Al  | マグネシウム  | ND                 | $^{26}\text{Al}(2.3\text{m})$ または $^{24}\text{Na}(15\text{h})^d$ | 160                            | 0.1                  |           |       |
|     | ケイ素     | ND                 |                                                                  | 1                              |                      |           |       |
|     | 土壌      | ND                 |                                                                  | 1,000~10,000                   |                      |           |       |
| Ar  | ガス      | ND                 | $^{41}\text{Ar}(109\text{m})$                                    | 0.1~100                        | 0.1                  |           |       |
| Sb  | ヨウ化リチウム | RC                 | $^{122}\text{Sb}(2.8\text{d})$ または $^{124}\text{Sb}(60\text{d})$ | 8                              | 0.005                |           |       |
|     | ケイ素     | RC                 |                                                                  | 0.05~3.0                       |                      |           |       |
|     | ナトリウム   | RC                 |                                                                  | 0.05                           |                      |           |       |
|     | ステンレス鋼  | RC                 |                                                                  | 50                             |                      |           |       |
|     | スズ      | RC                 |                                                                  | 35~50                          |                      |           |       |
|     | 石油      | RC                 |                                                                  | 0.4~1.0                        |                      |           |       |
|     | 動物組織    | RC                 |                                                                  | 0.05~10.0                      |                      |           |       |
|     | As      | 動物組織               | RC                                                               | $^{76}\text{As}(26.8\text{h})$ |                      | 0.005~1.0 | 0.001 |
|     |         | ヨウ化リチウム            | RC                                                               |                                |                      | 0.01      |       |
| 銅   |         | RC                 |                                                                  | 1.0~2.0                        |                      |           |       |
| ケイ素 |         | RC                 |                                                                  | 0.1~2.0                        |                      |           |       |
| 石油灰 |         | RC                 |                                                                  | 1.4                            |                      |           |       |
| ナフタ |         | ND                 |                                                                  | 0.005~4.0                      |                      |           |       |

| 元素 | 試料        | 分析方法 <sup>a)</sup> | 核種                                                     | 限界濃度 ppm <sup>b)</sup> | 感度 ppm <sup>c)</sup> |
|----|-----------|--------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Ba | ヨウ化リチウム   | RC                 | <sup>139</sup> Ba (85m)                                | 7~10                   | 0.01                 |
|    | 水         | RC                 |                                                        | 0.01~1.0               |                      |
| Bi | ヘステロイ     | RC                 | <sup>210m</sup> Bi (5.0d)                              | 50                     | 1.0                  |
| Br | 動物組織      | RC                 | <sup>82</sup> Br (35.87h)                              | 1~10                   | 0.001                |
|    | ナフタ       | ND                 |                                                        | 0.05~1.0               |                      |
| Ca | ニオブ       | RC                 | <sup>45</sup> Ca (152d)                                | 10~50                  | 4.0                  |
|    | 酸化ニッケル    | RC                 |                                                        | 70~100                 |                      |
| Cd | ジルコニウム    | RC                 | <sup>115</sup> Cd (53h) または <sup>115m</sup> Cd (43d)   | 1,000~10,000           | 0.01                 |
|    | 動物組織      | RC                 |                                                        | 1~5                    |                      |
| Cs | ナトリウム     | RC                 | <sup>134m</sup> Cs (3.2h) または <sup>134</sup> Cs (2.3y) | 15~1,000               | 0.05                 |
|    | 動物組織      | RC                 |                                                        | 1~10                   |                      |
| Cl | 有機物       | RC                 | <sup>38</sup> Cl (37.5m)                               | 5~200                  | 0.05                 |
|    | 酸化トリウム    | RC                 |                                                        | 0.5~220                |                      |
|    | プラスチック    | ND                 |                                                        | 10~300                 |                      |
|    | セッケン      | ND                 |                                                        | 3~25                   |                      |
|    | ナフタ       | ND                 |                                                        | 0.4~5.0                |                      |
| Cr | バナジン      | RC                 | <sup>51</sup> Cr (27.8d)                               | 3~10                   | 0.10                 |
|    | アルミニウム    | RC                 |                                                        | 1~10                   |                      |
|    | チタン       | RC                 |                                                        | 40~50                  |                      |
|    | ナトリウムカリウム | RC                 |                                                        | 0.5~7.5                |                      |
|    | 水         | RC                 |                                                        | 0.1~1.0                |                      |
|    | 鉄         | RC                 |                                                        | 1~10                   |                      |
| Co | 動物組織      | RC                 | <sup>60</sup> Co (5.3y)                                | 0.1~1.0                | 0.05                 |
|    | ニッケル      | RC                 |                                                        | 3~100                  |                      |
|    | 砂糖        | RC                 |                                                        | 0.3~3.0                |                      |
|    | 石油        | RC                 |                                                        | 4~50                   |                      |
|    | アルミニウム合金  | ND                 |                                                        | 100~1,000              |                      |
|    | セラミック     | ND                 |                                                        | 20~30                  |                      |
|    | インコネル     | ND                 |                                                        | 100~1,000              |                      |
| Cu | 金属        | RC                 | <sup>64</sup> Cu (12.8h)                               | 0.1~300                | 0.01                 |
|    | 石油灰       | RC                 |                                                        | 0.01~0.7               |                      |
|    | 動物組織      | RC                 |                                                        | 0.1~700                |                      |
|    | リチウム      | RC                 |                                                        | 1~10                   |                      |
|    | アルミニウム合金  | ND                 |                                                        | 20~10,000              |                      |
| 砂糖 | RC        |                    | 3~6                                                    |                        |                      |
| Ga | アルミニウム    | RC                 | <sup>72</sup> Ga (14.2h)                               | 1~5                    | 0.01                 |
| Au | ケイ素       | ND                 | <sup>198</sup> Au (2.69d)                              | 0.001~0.03             | 0.001                |
|    | リン酸塩      | ND                 |                                                        | 0.001~0.02             |                      |
|    | パラジウム     | ND                 |                                                        | 80~100                 |                      |
| Hf | ニッケル合金    | RC                 | <sup>181</sup> Hf (46d)                                | 8~220                  | 0.05                 |
|    | ジルコニウム    | RC または ND          |                                                        | 60~200                 |                      |
|    | 金属フッ化物    | ND                 |                                                        | 0.05~0.2               |                      |
| In | ジルカロイ     | RC                 | <sup>116m</sup> In (54m)                               | 100~1,000              | 0.0001               |
| I  | 血液タンパク    | RC                 | <sup>128</sup> I (25m)                                 | 1~10                   | 0.05                 |
| Ir | 塩化ロジウム    | RC または ND          | <sup>194</sup> Ir (19h) または <sup>192</sup> Ir (74.4d)  | 100~1,000              | 0.0001               |
|    | パラジウム     | ND                 |                                                        | 4~5                    |                      |
| Fe | 金属と合金     | RC                 | <sup>59</sup> Fe (45, 1d)                              | 0.8~200                | 0.2                  |
|    | 石油        | RC                 |                                                        | 100~3,000              |                      |
|    | ガラス       | RC                 |                                                        | 100~1,000              |                      |
| La | 金属        | RC                 | <sup>140</sup> La (40h)                                | 0.8~10                 | 0.001                |
|    | 処理液       | ND                 |                                                        | 0.05~1,000             |                      |
| Mn | 水酸化リチウム   | RC                 | <sup>58</sup> Mn (2.6h)                                | 0.5~1.5                | 0.0001               |
|    | ジュン滑油     | RC                 |                                                        | 0.001~10.0             |                      |
|    | 金属酸化物     | RC または ND          |                                                        | 1~200                  |                      |
|    | ベリリウム     | ND                 |                                                        | 0.001~1.0              |                      |
|    | 土壌        | ND                 |                                                        | 100~1,000              |                      |
| Hg | ヨウ化リチウム   | RC                 | <sup>197m</sup> Hg (24h)                               | 0.5~1.0                | 0.01                 |
|    | 有機物       | RC                 |                                                        | 0.01~100               |                      |
| Mo | ジルコニウム    | RC                 | <sup>99</sup> Mo (67h)                                 | 0.6~30                 | 0.2                  |

| 元素 | 試料        | 分析方法 <sup>a)</sup> | 核種                                                                                  | 限界濃度 ppm <sup>b)</sup> | 感度 ppm <sup>c)</sup> |
|----|-----------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Ni | インコネル     | RC                 |                                                                                     | 10~300                 |                      |
|    | タングステン    | RC                 |                                                                                     | 20~60                  |                      |
|    | 砂糖        | RC                 |                                                                                     | 0.2~2.0                |                      |
|    | 金属        | RC                 | <sup>65</sup> Ni (2.56h) または <sup>58</sup> Co (72d) <sup>e)</sup>                   | 0.4~20                 | 0.1                  |
|    | 石油        | RC                 |                                                                                     | 0.1~300                |                      |
|    | 動物組織      | RC                 |                                                                                     | 0.5~2.0                |                      |
| Os | ナトリウムカリウム | RC                 |                                                                                     | 1~5                    |                      |
|    | 鉄         | RC                 | <sup>191m</sup> Os (14h) または <sup>191</sup> Os (16d)                                | 100~1,000              | 0.02                 |
| O  | パラジウム     | RC                 |                                                                                     | 10~100                 |                      |
|    | 金属        | RC または ND          | <sup>18</sup> F (112m) <sup>f)</sup>                                                | 20~10,000              | 20.0                 |
| Pd | ニッケル      | RC                 | <sup>109</sup> Pd (13.6h)                                                           | 0.2~1.0                | 0.005                |
| P  | 金属        | RC                 | <sup>32</sup> P (14.3d)                                                             | 0.08~25                | 0.04                 |
|    | 石油        | RC                 |                                                                                     | 20~50                  |                      |
| K  | 水         | RC                 |                                                                                     | 10~100                 |                      |
|    | 動物組織      | RC                 | <sup>42</sup> K (12.4h)                                                             | 100~1,000              | 0.02                 |
|    | アルミニウム    | RC                 |                                                                                     | 1~20                   |                      |
| Rb | 土壌        | RC または ND          |                                                                                     | 100~1,000              |                      |
|    | 動物組織      | RC                 | <sup>88</sup> Rb (17.8m) または <sup>86</sup> Rb (18.6d)                               | 100~10                 | 0.1                  |
| Ru | 水         | RC                 |                                                                                     | 0.5~8.0                |                      |
|    | ヨウ化リチウム   | RC                 | <sup>97</sup> Ru (2.8d)                                                             | 1~3                    | 0.2                  |
| Sm | セリウム      | RC                 | <sup>153</sup> Sm (47h)                                                             | 0.1~2.0                | 0.0005               |
| Sc | ベリリウム     | RC                 | <sup>46</sup> Sc (85d)                                                              | 1~10                   | 0.005                |
|    | 土壌        | RC                 |                                                                                     | 1~10                   |                      |
| Se | 動物組織      | RC                 | <sup>75</sup> Se (127d)                                                             | 0.001~10.0             | 0.001                |
|    | ヒ素        | RC                 |                                                                                     | 2.0~20.0               |                      |
|    | 鋼鉄        | RC                 |                                                                                     | 1.0~3.0                |                      |
| Si | セラミック     | ND                 |                                                                                     | 0.01~1.0               |                      |
|    | 金属と合金     | RC                 | <sup>31</sup> Si (2.6h)                                                             | 4.0~100                | 1.0                  |
| Ag | パラジウム     | RC                 | <sup>110</sup> Ag (270d)                                                            | 0.1~1.0                | 0.1                  |
|    | ニッケル      | RC                 |                                                                                     | 0.8~5.0                |                      |
| Na | 動物組織      | RC                 |                                                                                     | 0.1~1.0                |                      |
|    | アルミニウム    | RC                 | <sup>24</sup> Na (15h)                                                              | 1.0~10.0               | 0.007                |
|    | マグネシウム    | RC                 |                                                                                     | 1.0~10.0               |                      |
|    | リチウム      | ND                 |                                                                                     | 10~30                  |                      |
|    | 土壌        | ND                 |                                                                                     | 10~10,000              |                      |
| Sr | 動物組織      | ND                 |                                                                                     | 10~10,000              |                      |
|    | 水         | RC または ND          |                                                                                     | 1.0~10.0               |                      |
|    | 動物組織      | RC                 | <sup>87m</sup> Sr (2.8h)                                                            | 6.5~30                 | 0.5                  |
| S  | 水         | RC                 |                                                                                     | 0.5~5                  |                      |
|    | 金属        | RC                 | <sup>35</sup> S (87.1d) または <sup>32</sup> P (14.3d) <sup>e)</sup>                   | 1~1,000                | 1.0                  |
|    | ベンゼン      | RC                 |                                                                                     | 1~10                   |                      |
| Ta | プラスチック    | ND                 |                                                                                     | 10~200                 |                      |
|    | 金属と合金     | ND                 | <sup>182</sup> Ta (112d)                                                            | 0.1~10,000             | 0.002                |
| Te | 動物組織      | RC                 | <sup>131m</sup> Te (30h)                                                            | 10~100                 | 0.2                  |
|    | ヒ素        | RC                 |                                                                                     | 10~350                 |                      |
| Tl | リチウム      | RC                 | <sup>204</sup> Tl (3.5y)                                                            | 1~5                    | 0.2                  |
| Th | 鉱石        | RC                 | <sup>233</sup> Pa (27.4d) <sup>h)</sup>                                             | 10~100                 | 0.01                 |
|    | 土壌        | RC                 |                                                                                     | 1,000~10,000           |                      |
|    | 水         | RC                 |                                                                                     | 0.02~1.0               |                      |
| Sn | 金属        | RC                 | <sup>125</sup> Sn (9.4d)                                                            | 1~150                  | 0.5                  |
| Ti | ベリリウム     | ND                 | <sup>46</sup> Sc (85d) <sup>i)</sup> または <sup>47</sup> Sc (3.4d) <sup>i)</sup>      | 10~15                  | 1.0                  |
| W  | 鉱石        | RC                 | <sup>187</sup> W (24h)                                                              | 1~200                  | 0.001                |
|    | 金属        | RC                 |                                                                                     | 1~10,000               |                      |
| U  | 金属        | RC                 | <sup>239</sup> Np (2.33d) <sup>i)</sup> または <sup>140</sup> Ba (12.8d) <sup>k)</sup> | 1~200                  | 0.0001               |
|    | 鉱石        | RC                 |                                                                                     | 0.03~125               |                      |
|    | 土壌        | RC                 |                                                                                     | 100~150                |                      |
|    | 水         | RC                 |                                                                                     | 0.0001~15              |                      |
| V  | 石油        | ND                 | <sup>52</sup> V (3.74m)                                                             | 0.1~10                 | 0.0005               |
| Zn | 動物組織      | RC                 | <sup>69m</sup> Zn (13.8h) または <sup>65</sup> Zn (245d)                               | 1~1,000                | 0.02                 |

| 元素 | 試料    | 分析方法 <sup>a)</sup> | 核種                     | 限界濃度 ppm <sup>b)</sup> | 感度 ppm <sup>c)</sup> |
|----|-------|--------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| Zr | 金属    | RC                 |                        | 0.4~25                 | 0.2                  |
|    | 金属と合金 | RC                 | <sup>97</sup> Zn (17h) | 10~10,000              |                      |
|    | 動物組織  | RC                 |                        | 1~10                   |                      |
|    | ハフニウム | RC                 |                        | 10~100                 |                      |

a) ND: 非破壊分析 RC: 化学分離 b) 濃度範囲を示す c) 40 dps に相当する濃度, 中性子束  $5 \times 10^{11} n/cm^2/sec$   
 照射時間: 飽和時間から一週間まで d) <sup>27</sup>Al (n,  $\alpha$ ) <sup>24</sup>Na e) <sup>58</sup>Ni (n, p) <sup>58</sup>Co f) <sup>6</sup>Li (n,  $\alpha$ ) <sup>3</sup>H と <sup>16</sup>O (<sup>3</sup>H, n) <sup>18</sup>F

g) <sup>32</sup>S (n, p) <sup>32</sup>P h) <sup>232</sup>Th (n,  $\gamma$ ) <sup>233</sup>Th  $\xrightarrow{\beta^-}$  <sup>233</sup>Pa 23.3m i) <sup>46</sup>Ti (n, p) <sup>46</sup>Sc あるいは <sup>47</sup>Ti (n, p) <sup>47</sup>Sc

j) <sup>238</sup>U (n,  $\gamma$ ) <sup>239</sup>U  $\xrightarrow{\beta^-}$  <sup>239</sup>Np 23.3m k) <sup>235</sup>U (n, f) 核分裂生成物: <sup>140</sup>Ba-etc.

つぎにアメリカの論文で特にとり上げている問題およびソ連の論文の概略を示す。

### 3.2 微量成分の放射化分析

**シリコン中の不純物の分析** 照射した単結晶およびポリクリスタルをフッ化水素酸-硝酸で処理し, 残液を化学分離し, マンガン, 亜鉛, 銅, ガリウム, ナトリウム, カリウム, ヒ素, アンチモン, タンタル, 鉄, 希土類元素を検出定量した。希土類元素については, 相互の化学分離はおこなわずに, <sup>152</sup>Euまたは <sup>153</sup>Smの測定値から全希土類元素を定量した。50チャンネルの $\gamma$ 線スペクトロメーターが測定に用いられた。精度  $\pm 30\%$ 。

#### ゲルマニウムおよびアルミニウム中の不純物の分析

試料はゲルマニウムおよびアルミニウムの単結晶で, 前者の場合には, ゲルマニウムとヒ素を蒸留除去し, 残液を化学分離し, ガリウムとアンチモンを検出定量した。添加法によって分析し, 他の電気的方法と比較したが 35% 以内で一致した。アルミニウムについては, ナトリウム, 銅, マンガン, タンタルを検出定量した。いずれの場合にも $\gamma$ 線スペクトロメトリーを採用した。

#### ビスマス中の不純物の分析

金属ビスマスの中から銅, ヒ素, アンチモン, 希土類元素を検出定量した。希土類元素については <sup>152</sup>Eu から全希土類元素を定量した。精度  $\pm 25\%$ 。

#### アンチモン, 銀, ニッケル中の不純物の分析

半導体用アンチモン中の不純物として, 銅, ヒ素, テルル, ニッケル, コバルトを, 銀およびニッケルより金, 白金, パラジウム, イリジウムの各元素を検出定量した。化学分離はおこない。従来の化学分析と比較したところ非常に良い一致が得られた。

#### 金中の不純物の分析

半導体用試料を王水処理後化学分離をおこない, ヒ素, アンチモン, テルル, 銅,

コバルトを定量。精度  $\pm 15\%$ 。

**セレン中の不純物の分析** 試料を硝酸に溶解後化学分離をおこない。銅, カドミウム, ガリウム, ヒ素, アンチモン, テルルを検出定量した。

**鉄およびニッケルの酸化物中の不純物の分析** 鉄の中より, ニッケル, コバルト, 銅, ヒ素, アンチモン, テルルを, ニッケル中より, 銅, ヒ素, アンチモンを検出定量した。化学分離はおこなった。精度  $\pm 10\%$ 。

**希土類元素混合物の分析** 希土類元素相互の化学分離はおこなわずに, その酸化物中の近接元素の不純物を, 適当な吸収板を用いて $\beta$ 線をカットしたり, 壊変曲線を解析したりすることにより定量する際の感度を求め, 発光分光分析および陽イオン交換樹脂を用いて相互分離したときの感度と比較した。発光分光分析より 1~2桁感度は大きい分分離した場合よりは劣る。ツリウム, ホルミウム, イットリウム中のエルビウム, ツリウム, テルビウム, イットリウム中のホルミウム, テルビウム中のイットリウムについて検討した。

**酸素の分析** 単に (n,  $\gamma$ ) 反応をつかう場合には分析困難であるが, 特別な工夫をして, 金属および合金中の微量の酸素を $\gamma$ 線スペクトロメトリーを採用して定量した。試料を LiF で包み中性子照射をおこなうと, <sup>6</sup>Li (n,  $\alpha$ ) <sup>3</sup>H 反応でトリトンが生成され, 試料中の酸素との反応 <sup>16</sup>O (<sup>3</sup>H, n) <sup>18</sup>F によって <sup>18</sup>F が生成される。<sup>18</sup>Fは半減期 112分 で $\beta^+$ 崩壊するが, その際消滅放射によって 0.51 MeV の $\gamma$ 線を放出するので,  $\gamma$ 線スペクトロメトリーによって測定できた。

非破壊分析も化学分離による分析についても検討した。ジルコニウム, ケイ素, アルミニウム, リチウム, タンタル, チタン金属中の酸素を 10~10<sup>4</sup> ppm の範囲で定量した。

**アルゴンの分析** 各種気体中のアルゴンを <sup>40</sup>Ar (n,  $\gamma$ ) <sup>41</sup>Ar 反応で生成される <sup>41</sup>Ar を用いて定量した。

$^{41}\text{Ar}$  は半減期 109 分で  $\beta^-$  崩壊するがその際 1.29 MeV の  $\gamma$  線を放出する。  $\gamma$  線スペクトロメトリーを採用して非破壊分析をおこなった。 空気, 酸素, 窒素, 水素, 炭酸ガス, プロパン, 酸化窒素中のアルゴンを 0.2 ~ 1.63  $\mu\text{g}/\text{cc}$  の範囲で定量した。

**イオウの分析** 金属, プラスチック, 水溶液中のイオウを,  $^{32}\text{S} (n, p) ^{32}\text{P}$  で生成される  $^{32}\text{P}$  を用いて定量した。 照射試料にリンの担体を加え,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  の沈殿を作り,  $^{32}\text{P}$  が 14.3 日の半減期で壊変する際放出される 1.7 MeV の  $\beta$  線を G-M 計数管で測定した。 ニッケル, リチウム, 水酸化リチウム, 金属のフッ化物中のイオウを 5.0~100 ppm の範囲で定量した。

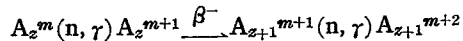
### 3. 3 マクロ量元素の放射化分析

放射化分析は本来微量元素を分析する目的で研究されてきたが, 逆にマクロ量の分析に適用することができた。  $^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$  で生成される  $^{28}\text{Al}$  は半減期 2.3 分で非常に短く,  $\beta^-$  崩壊する際 1.28 MeV の  $\gamma$  線を放出するので  $\gamma$  線スペクトロメトリーを採用し, 土壌中のアルミニウムを定量した。 照射時間は 10 分間で 0.14~9.2% の範囲で定量した。

また, アルミニウム合金中のマクロ量の銅, 亜鉛, チタン, 鉄, マンガンを定量したが, 困難なくおこなうことができた。

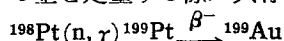
### 3. 4 副次的な核反応および自己遮蔽

放射化分析で誤差を生む大きな原因は, 異なった親核種から同一の娘核種を生ずる (n, p) 反応その他の副次的な核反応および試料の中性子吸収による中性子束の減少である。 そこでパラジウムを  $^{109}\text{Pd}$  によって定量する際共存する銀 ( $^{109}\text{Ag} (n, p) ^{109}\text{Pd}$ ) の妨害および金を  $^{198}\text{Au}$  によって定量する際の水銀 ( $^{198}\text{Hg} (n, p) ^{198}\text{Au}$ ) の妨害について検討したが, それらの妨害は認められなかった。 また



の反応も考えられるが, アンチモン中のテルルを  $^{127}\text{Te}$  によって G-M 計数管で測定する際,  $^{121}\text{Sb}$  および  $^{123}\text{Sb}$  から生成される  $^{123m}\text{Te}$  および  $^{125m}\text{Te}$  の妨害は無視できた。

銀の中の金を定量する際, 共存する白金によって



金の過大評価が考えられる。 計算によれば, 白金が金の 400 倍量存在するときはじめて両者の放射能が同じ

第 14 表 銀の自己遮蔽効果

| 銀 1 g の形状                            | 比放射能 (任意) |
|--------------------------------------|-----------|
| 立方体                                  | 0.46      |
| 0.95 mm の板                           | 0.63      |
| 0.1 mm のハク                           | 0.84      |
| チュー密に充填てん                            | 0.54      |
| チュー密な微粉末                             | 0.59      |
| 25 cm <sup>3</sup> 以上のおが屑と混合した微粉末    | 0.88      |
| 25 cm <sup>3</sup> 以上のおが屑と混合した薄い削りくず | 0.89      |

になる。

自己遮蔽の影響については, 銀, アンチモン, 金について検討した。 銀については第 14 表に示す。 銀 10 mg を 4 cm<sup>2</sup> に広げたときの比放射能を 1 とした。 アンチモンについては 300 mg と 10  $\mu\text{g}$  を同一条件で照射したときの比放射能より求めた自己遮蔽効果は 17% であった。

2 cm<sup>2</sup> に広げた 0.1 g の金粉と 1  $\mu\text{g}$  の金との比放射能より求めた自己遮蔽効果は 8% であった。

### 3. 5 粒度分布の測定

従来用いられていた粒度分布の測定法には, 沈降法と遠心分離法があるが, 金属またはその酸化物の粒度分布の測定には従来の方法と放射化分析とを組合わせた新しい方法が確立された。 いずれの方法を選ぶにせよ試料はまず放射化されなければならない。 沈降法では試料を適当な液体に分散させたのち放置する容器の外部の適当な位置に計数器を設け, 沈降してくる全体の放射能を測定する。 ストークスの法則を用いて沈降時間との関係から分布を知る。 遠心分離法では回転速度と回転時間とを任意に変化させたのち, スラリの一量を取り放射能を測定する。 回転速度と回転時間との関係から分布が求められる。

特に有用な方法は沈降法で, 従来は試料を取り出す際定常状態が乱されたが, 外部で放射能を測るので溶液は全く乱されない。 感度が高いことや,  $\gamma$  線スペクトロメトリーを採用すると, 多成分の分布が同時にわかるなどの利点を持っている。

0.08~120  $\mu$  の粒子についてこの方法が適用された。 酸化トリウム, 二酸化ウラン, 鉄, クロム, ジルコニウムとウランの混合酸化物, 鉄, ニッケル, 亜鉛などの金属粉末の粒度分布が測定された。

## 4. 原子力施設における分析

### 4.1 概 説

アメリカ Argonne 研究所で現在までに開発された分析法や装置 [954], イギリス各地の原子力施設での機器分析の応用 [1453] およびアメリカ Hanford の化学処理プラントで採られている種々の分析法 [1833] を紹介した三編の報告を集めた。

Argonne および Hanford の報告は、そこで研究開発されたもの、あるいは現在用いられている分析法などが総説的に述べられているのにくらべ、イギリスのものは instrumentation の、原子力施設における分析への応用を個々の例をあげてくわしく述べている。このため分析法によっては重複するものもあるが、それぞれの原子力施設での分析化学部門の活躍ぶりやあり方を紹介する意味から3編の報告をそのまままとめた。

分析化学が原子力の開発に占める比重ははなはだ大きい。材料の純度はますます高く、その分析は迅速でなくてはならないし、複雑な混合物あるいは強放射性物質もとり扱わなければならない。以前は実験室的な興味の対象でしかなかった元素の分析も必要であり、従来の方法では困難であった性質の類似したものの分析なども低濃度においてなさねばならない。また実験室以外の化学プラントでも、その工程を管理するために迅速な分析が要求される。このような要求を満たすためには化学分析だけでは不可能であり、当然新しい機器を用いた物理分析を応用しなければならない。

これら先進国の原子力施設における分析化学部門の活動を紹介した3編の報告は、広汎で、柔軟性に富む新しい分析法の原子力開発に対する役割を示唆しており、われわれの指針とすることができる。

### 4.2 アルゴンヌ研究所における分析 [954]

この報告は Argonne National Laboratory の分析化学部門の活動について総説したものである。

この部門は 1942 年の初期に原子力開発計画のためにシカゴ大学金属研究室の一部門として発足し、Pr の化学的分離のための微量分析法の研究からはじまり、高純度の黒鉛、U などの製造に協力し、最初の重水炉建設に寄与した。1945 年以後も基礎的研究が続けら

れ、1946 年 Argonne National Laboratory が開設されるに及んでその一分野となったものである。

初期においてこの部門で得られた成果は、微量の不純物、特に中性子吸収断面積の大きな物質の定量であり、そのために高感度の化学あるいは分光分析法が開拓されたが、それらは Manhattan Project の全分析法に関連しており、初期の成果に関しては 1950 年に集成され出版されている<sup>319)</sup>。

原子力研究の発展にとともに、従来は単に研究室的興味の対象でしかなかったような希元素を含めて、全元素にわたる化学分析が要求され、特別な目的のための方法、装置が開拓された。

**4.2.1 ショットガン法** Ra-Be 中性子源より生ずる熱中性子の吸収を測定し、核燃料あるいは炉材料中の全中性子吸収物質を直接測定する方法であり、原子力開発のための独特な方法である。

**4.2.2 発光分光分析** 重水、黒鉛、U、Pu など核燃料および炉材料に含まれるコン跡元素の定量に用いられている。この方法で新たに開拓された手段にはつぎのようなものがある。

**銅スパーク法**<sup>319)</sup>: 微量の不純物を溶媒抽出法、イオン交換法などで分離したのち塩化物にかえ、銅極を用いてスパーク発光する方法であり、きわめて高感度の定量法として 63 にもおよぶ元素の定量に適用されている<sup>320-323)</sup>。

**担体蒸留法**:  $U_3O_8$ ,  $ThO_2$  など高沸点酸化物中の不純物を  $Ga_2O_3$ ,  $AgCl$  あるいは  $NaF$  などを担体としてアーク中に蒸発せしめ、基体の影響を受けることなく微量の不純物を発光定量する手段であって、U, Th あるいは  $BeO$ ,  $Al_2O_3$  などのなかの不純物の定量に用いられている。なお Pu 中の不純物の定量にも直接用いられているが<sup>324)</sup>、これはイオン交換分離法をおこなったのち銅スパーク法をおこなうのが危険性も少なくまた感度も高いとされている<sup>325)</sup>。

**同位体濃度比の測定**: 高分解能の分光器を用い、 $4244.37 \text{ \AA}$  における同位体シフトを測定して  $^{235}U$ - $^{238}U$  の同位体濃度比が測定できる<sup>326)</sup>。この方法は簡単であって一日に 20 試料もの分析をおこないうる。なお H, He, Li, Cl, Cu, Hg, Pb の同位体濃度比の測定に関する詳細な報告もある<sup>327)</sup>。

**4.2.3 金属の分析** 新しい核燃料, 炉材料金属の開発のために金属研究分野と協力して, いわゆる新金属あるいは合金の諸分析法の研究がおこなわれた。これはそれら金属の腐食, 防食, 放射壊変, 熱衝撃などに対する諸性質の解明, あるいは燃料再処理に関連して必要なものである。きわめて多数の合金の分析法が検討されている。なお特別なものとしては Na-K 2成分系の液体金属冷却材の凝固点測定法および滴定法による日常分析法が確立されている。

また金属中の C, H, O あるいは N は金属の性質に少なからず影響するが, これらの定量法として毛管トラップを用いる検圧測定法 (manometric method) が開拓され<sup>328)</sup>, U, Pu あるいはそれらの合金の分析に用いられた。

**4.2.4 微量ウランのケイ光定量** NaF 融成物による微量 U のケイ光定量をおこなった。このために直読式のケイ光計を製作し, 試料 0.1 ml 中の  $10^{-10}$ ~ $10^{-6}$  g の U を定量し得た<sup>329)</sup>。

この方法は U 工業における安全衛生管理, U の生産管理あるいは核燃料の腐食, 燃料被覆の損傷の検出などに利用される。また低品位鉱石中の U の迅速定量法としても優れている。

**4.2.5 質量分析** 質量分析法により多くの気体あるいは揮発性液体の主成分あるいは不純物の分析がおこなわれた。実際にこの方法が用いられたのは腐食あるいは放射線損傷によって生ずる気体物質の分析などである。しかし質量分析法の最大の用途は同位体の分析であり, H と D の交換反応, 植物体内の N の同位体分布, 動物体, 無機物中の O の同位体交換反応などの研究に用いられている。なお近年同位体希釈法によるアルカリ金属中の 5~250 ppm の H が定量されている。

**4.2.6 炎光分析** 化学的手段では定量困難なアルカリなどの定量がおこなわれ, 普通の炎光光度計が用いられているが, 放射性物質をとりあつかえるようにフィルタをつけた排気装置がとりつけてある。この方法で海水中の Li の直接定量, 炉の冷却水中の Na, Al-Li 合金の Li の日常分析がおこなわれている。

なお興味ある問題としては U-B 合金の燃焼率の測定で  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  の反応で生ずる Li を炎光定量することも考えられ, 照射した U-Zr-B 合金につき溶解後イオン交換法<sup>330)</sup>で強放射性物質を除き Li が定量されている。また  $^{40}\text{A}/^{40}\text{K}$  による地質年代決定法<sup>331)</sup> およびその応用<sup>332)</sup> において全カリウムの定量に炎光分析法を用いている。

**4.2.7 放射性試料の分析** 放射性物質の分析は原子力開発特に原子炉工学に関連して重要である。このものはつぎの二つに大別できる。すなわち, 核分裂生成物の分離定量といった放射性元素そのものを分析する場合と, Pu 中の不純物あるいはその合金成分の分析のように, 放射性物質中の非放射性元素を通常の分析法で定量する場合とである。いずれの場合も特別な分析装置があるというわけではなく, 放射能に対して十分注意すればよい。特に強い  $\beta$ ,  $\gamma$  線放射性のものをとり扱うときは十分遮蔽しなければならぬ。

放射性元素の分離定量はたとえば EBWR の冷却水中の放射性物質の分析などに関連して重要である。これらの放射性物質は核分裂生成物と, 腐食などのために水に溶けたものが放射化されたものとあり, 化学的分離法で分離され, 波高分析器で定量された。検討された分裂生成物には Mo, Ce, Cs, Ba, Sr, I, Ru があり, 誘導放射性物質には Fe, Co, Ni, Cr がある。

Pu 合金の検討には放射能に対する考慮を払い, 通常分析法によっている。ただ現在 Zr, Ru, Nb などを含む Pu-U 合金, Pu 中の Np, U, Am などの分析については研究中である。

**4.2.8 放射化分析** 放射化分析法により Mg 中のコン跡程度の Cu, K, Os, Ca, Sr, P, Cr, S, Fe<sup>333)</sup> が, 高純度 Si 中の Cu, Zn, Os, Sb, Fe, P, Ca<sup>334)</sup> が定量された。現在問題としているものには炉の冷却水中の U, NaI 結晶中の Tl, Ca, 炉材料中の微量不純物の定量などである。

**4.2.9 その他** 原子力開発研究の進展にともない実に多種多様な分析化学的問題が起る。現在までにとり扱ったものの数例を示せば, トリチウム製造のための LiF 融成物に関する研究, Al や核分裂生成物が存在する場合の U の正確な定量法, 遮蔽用の非着色ガラスの開拓に必要な諸定量法,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BaU}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PuUO}_4$ ,  $\text{KNbOF}_5$  などといった新しい化合物の性質検討のためには必要な分析法,  $\text{PtF}_6$ ,  $\text{PuF}_6$  など重金属フッ化物の分析法, USi の研究,  $^{90}\text{Sr}$  の動物実験のために必要な分析法などがある。

### 4.3 イギリス各地の原子力施設における分析[1453]

この報告は Springfield, Windscale, Carpenhurst および Dounreay の各地原子力施設の分析化学部門における機器分析の活用状況を英国原子力公社でまとめたものである。プラントでの例として光度法および  $\gamma$  線吸収法による連続ウランモニター, 実験室での例としては分光分析による同位体濃度比の測定や,  $\gamma$  スペク

トロメトリーによる生物試料中の $^{131}\text{I}$ の迅速定量, また新しい迅速分析法としてガスクロマトグラフィを拡散プラントに応用した例などがかなりくわしく紹介されている。

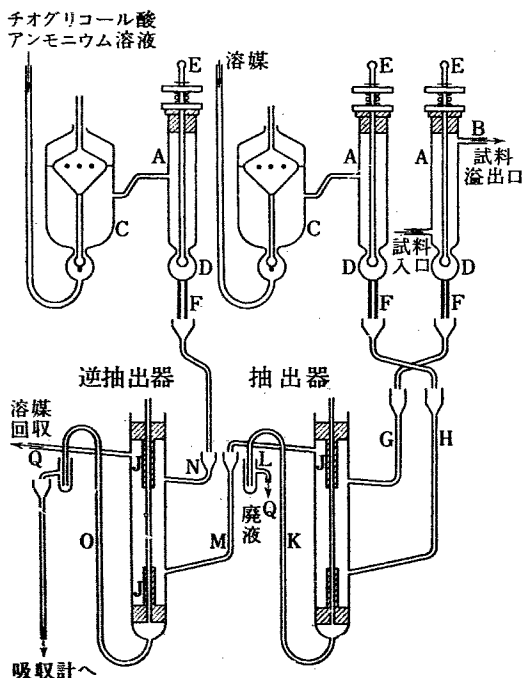
**4.3.1 抽出残液の連続ウランモニター** Springfieldでのウランの精製はTBPによる連続溶媒抽出法によっておこなわれている。プラントを経済的に操業するには抽出した残りの液のなかのウランの濃度はできるだけ小さくしなければならず, そのため連続的に大量に出てくる抽出残液を迅速に, しかもひんぱんに分析する必要がある。通常の分析法では非常にむずかしく, また時間もかかり, プラントの要求にそうことができない。そこでモニターをおき, 2~100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ のウラン濃度の変化を迅速かつ連続的に抽出定量することが考えられ, これにしたがってその機器も発達した。

溶媒抽出には回転カラムが使われ<sup>335,336</sup>, 抽出剤にはTBPケロシン溶液が用いられた。発色剤にはその錯塩が安定で, 硝酸, アンモニア, 試薬量の影響を受けず, また炭酸イオンでウランをマスクすることができ, その上に感度もよいなどの利点からチオシアン酸アンモニウム<sup>337</sup>が用いられた。試料の流速と, 抽出剤, 試薬の供給を正確に調整しなければならず, 第18図に示したような方法が採用された<sup>338</sup>。試料溶液の流速は300 ml/minであるが, 弁Dの働きで1分間に3mlの試料およびTBP溶液が毛細管Fから抽出器に入り, 攪拌により抽出されたウランはつぎの逆抽出器において同様にして試薬溶液に逆抽出されると同時に発色す

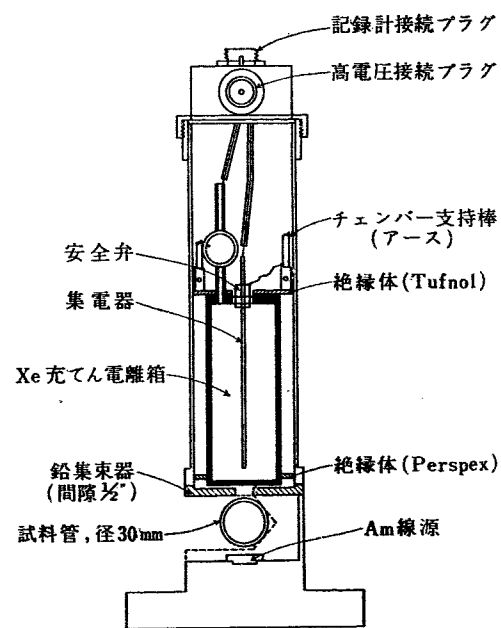
る。着色水溶液は連続的に作動している吸収計の液槽に入り, ついでガスリフト(炭酸ガス利用)により他のブランクの液槽に移らせる。420 $\pm$ 30  $\text{m}\mu$ の光束が交互にブランクの液槽と試料液槽を通過し, 光電子増倍管で生じた光電流は, ブランクを対照とした吸光度の百分率で記録されるが, 試料の濃度変化は8分後にチャートにでてくる。吸収計の詳細<sup>339</sup>や, その後の試料採取口にフィルターをつけるなどの改良<sup>340</sup>は他にゆずる。

**4.3.2 プラント流液の連続ウランモニター** 液状あるいは泥状流液中のTh, U, Puなど重元素のおよその濃度の測定に $\gamma$ 線吸収法を応用することは数年来検討されてきたが, ごく最近になってMILLER, CONNALLY<sup>341</sup>がプラント用の装置を紹介し, 検出器に空気充填電離箱を用い, またTHURNAU<sup>342</sup>はシンチレーション計数管を実験室装置として報告, その他, XeとKrを充填した電離箱<sup>343,344</sup>使用の報文もある。

$\gamma$ 線吸収法によれば, 試料重元素の化学的結合, 原子価などに関係なく, また溶液に直接触れることもなく, 放射性溶液を試料容器に通し, なんらの危険もなく遠隔操作により分析できるし, また吸収計は簡単で丈夫であるので化学プラントの流液のモニタリングや調節に用いて甚だ便利である。第19図はWindscale<sup>343</sup>で用いた基礎的な装置である。低エネルギーの線源として $^{241}\text{Am}$ と $^{170}\text{Tm}$ が考えられたが, 後者の場合 $\beta$ 線の制動輻射X線により濃度が大きになると感度が落ちるのに反し, 前者を用いた場合は広い濃度範囲にわた



第18図 試料採取, 抽出機構 [1453]

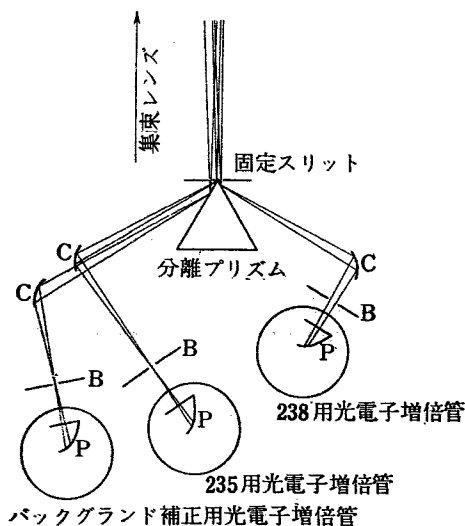


第19図 流液のモニタリングに用いられた $\gamma$ 線吸収計 [1453]



って感度は一定であるので、線源としては 100 mg の  $^{241}\text{Am}$  が用いられた。γ線は径 30 mm の試料管を通り、電離箱により生じた電流は  $5 \times 10^8$  オームの抵抗を通り、生じた電位差は増幅されてレコーダに記録される。 $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  から発する γ線の妨害も検討されたが、特に後者は 100 mg/ml 以上の濃度は好ましくない。またプラント流液中の硝酸濃度は相当大きいのでその影響が検討され、補正が必要であることがわかった。150 mg/ml のウラン濃度での精度は  $\pm 0.21\%$  である。

**4.3.3 直読式高分解能分光器** 普通ウランの同位体分析は質量分析法によりおこなわれるが、質量分析計は高価でありまた維持費も高くつく。またその記憶効果のため、あらゆる濃度のものにも適用することは不経済であり、实际的でない。そこで経済的で、簡潔な高分解能分光器がつけられウラン同位体分析に用いられた。この分光器は焦点距離 1.5 m のリトロー型で  $0.6 \text{ \AA/mm}$  の分散度をもつ。回折格子は  $68^\circ$  のブレイズアングルでエシエル型<sup>345)</sup>、1 インチに 7,500 本の溝が刻まれ、大きさは  $8 \times 4$  インチである。線の強さ、回折格子のブレイズアングル、増倍管の感度および同位体のラインなどを考慮して  $4,244 \text{ \AA}$  が分析線として用いられた。このラインを使って  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  の両成分の波長差は  $0.25 \text{ \AA}$ 、焦点面では  $0.4 \text{ mm}$  しか離れていないのでこれをつぎのようにして分離した<sup>346)</sup>。固定したスリットのすぐ近くに、頭を  $0.05 \text{ mm}$  平らにした  $60^\circ$  のガラスプリズムをおき、スリットを通った光束はこのプリズムによって左右に分けられ、それぞれ反射鏡により増倍管光電面へ送られる。バックグ



第 20 図 同位体スペクトルの分離、測定機構  
C. 凹面鏡 B. 遮光板 P. 光電陰極 [1453]

ランド補正用にもう一つずつのスリットと増倍管を追加する。光路を第 20 図に示すが、この装置の電気回路は瞬間の強さの測定も、積分されるようにも設計されている。

分析試料および標準試料は酸化物としたのち、鉄で希釈され、7 アンペアで銅電極を使ってアークをとばす。この装置は 2% 以上の  $^{235}\text{U}$  濃度測定に用いられるが、1 人の分析者で化学操作、機器の補正および結果の計算まで、濃度の違いにもよるが 30 分ないし 1 時間半でおこない得る。分析結果は、単収束型質量分析計でおこなった結果と比べて劣らない精度があり、この検討により、ウラン同位体の質量分析法の補助として用いた分光分析が、貴重なものであることがわかった。

**4.3.4 強放射線下での分析機器の使用** ドーンレイでの広範な分析サービスのなかから、強放射性物質に用いるために改良された機器分析法について述べられている。

強放射性物質を取扱う場合、すべて専用の装置および機器を適当な遮蔽物のなかへおき、種々のマニピュレータでほとんど遠隔操作に近いようなことをしてはじめて満足すべきものであるが、そのなかで化学操作が一緒におこなわれると、空気の流通があっても、機器の光学部分は曇り、大事な個所が腐食してしまい、ためにたびたび調整しなければならないことになる。

遠隔操作の一つの例に分光光度計があり、吸収槽だけを遮閉した容器のなかへおき、その外側の装置から出た光束は壁の穴を通して吸収槽を通過し、再び容器の外側にでて光電池で探知されている。これには光路が長くなる欠点があるが、直線的に光束が通り抜けて反対側の壁のうしろにおかれた光電池でうける方式と、プリズムを使って光束を再び同じ側に戻らせる方式とがある。

また分析テンピンでは数種の遠隔操作のものが市販されているが、メトラ製のこの種の直示テンピンがこの目的に非常に適しているそうである。このテンピンはテンピン部、ヒョウ量室と上下に分たれており、操作は遠隔操作でも容易にできるようになっている。

最後に燃焼率の測定の問題であるが、従来法では核分裂生成物の濃度を測定するのに遠隔操作により、カッチング、試料採取、溶解、希釈などの難しくて時間のかかる方法をおこなっていたが、Dournreay で現在おこなわれている方法は JENKINS の方法よりさらに簡単化されたものであり、燃料を遮閉した容器の非常に小さい穴の近くへおき、でてくる放射能を γ線スペク

トローメーターのクリスタルに入射させるものである。

#### 4.3.5 スペクトロメトリーによる生物試料の直接

**分析** 1957年10月のウインズケールでの1号原子炉の事故のあと、莫大な量の生物試料の放射能測定がおこなわれたが、これは試料の分解や前処理をしない物理的測定法によるもので、機器分析の迅速性が遺憾なく立証された。

主な飛散放射能は $^{131}\text{I}$ によるものであるが、非常に少ないながらも他の核分裂生成物がいくつかあった。測定法には $\gamma$ 線吸収法が用いられ、ミルク、水、卵、バター、チーズ、魚、種々の野菜、草、藻、血液、糞尿など5,000種にもものぼる広範囲な生物試料の $^{131}\text{I}$ の分析が、平均3台のシングルチャンネル $\gamma$ 線シンチレーションスペクトロメーターを24時間稼動しておこなわれた。分析線としては364 keVが選ばれたが、コンプトン散乱による影響もほとんど問題なく補正された。

固体試料は離解により液状あるいは半液状にされ、液体試料はそのまま200 mlをポリエチレンびんに入れてクリスタルの上におき、500から300 keVまでスキッピングした。放射能既知の $^{131}\text{I}$ で1日2回測定がおこなわれた。試料調整の時間を除き測定は10分のできるが、弱い放射能のものについては精度をよくするために20~40分を要することもあった。

#### 4.3.6 新しい迅速分析法の開発——拡散プラント

に適用されたガスクロマトグラフィ 拡散プラントにおける混合ガスの化学的組成や濃度の定量は永年苦勞されてきたが、1954年Carpenterではこれにガスクロマトを応用することに決った。その当時、気固ガスクロマトは無機物の分離では不揮発性ガスの分析にのみ限られており、そのまま拡散プラントで応用することはできなかった。

カラムは固体のポリ(トリフルオルクロルエタン)を支持体とし、吸着剤には油性のポリ(トリフルオルクロルエタン)が用いられ、操作は $\text{UF}_6$ の蒸気圧を考慮して40°C位いでなされた。ガスの通路は総て表面をニッケルで処理し、検出器にはカサロメータ(katharometer)が用いられた。カラムの理論段数はHFは143/m、 $\text{UF}_6$ は100/mと、通常おこなわれている炭化水素のそれに比べて低いが、これはかなり高温で操作すること、カラムのパッキング、分子種の相違などの好ましくない要因があるためであり、実用上差支えなかった。

現在の型の装置では $\text{UF}_6$ 中の4%のHFが $\pm 0.3\%$ で、0.1%(V/V)程度のハロゲンおよびハロゲン間化合物が満足できる精度で定量できる。

分析の迅速さにおいては、他にもオートメーションに組入れられた赤外分析器があるが、これは多成分の分析はできない。

ガスクロマト法の特性からして管流に組入れ、オートメーションにより用いられることが好ましく、その後改良されて現在のものは2つの操作バルブによりすべての運行をおこない得るようになってきているのである。

#### 4.4 ハンフォードにおける分析 [1833]

ハンフォードではRedox and Purex法として知られている連続抽出法で燃料再処理をおこなっている。処理操作を効率よくおこなうために、一定時間ごとに流体試料の分析をおこなう必要がある。分析の対象としてはU, Pu, 全放射能のほかに全主流液の酸性度、最終生成物中の不純物、廃棄物や液体、ガス体の工程管流中のいくつかの核分裂生成物などがある。これらのうち、U, Puの定量および酸濃度の測定は工程管理上最も重要であり、そのほか燃料要素溶液の分析も大事である。燃料要素がウランのときは簡単であるが、合金の場合の分析は複雑である。採用されている分析法は時と場所により一定しておらず、また経済性、正確度、迅速性のほか放射能に対する安全性をも考慮して選ばれている。

**4.4.1 ウラン** 比較的純粋な硝酸ウラニル溶液については落滴法<sup>347)</sup>により密度を測定し、濃度に換算する。この場合、硝酸濃度に対する補正が必要である。あまり純粋でない溶解液については溶媒抽出をおこなったあとX線吸収法<sup>348)</sup>により定量される。廃棄溶液のような低濃度のものについてはフッ化ナトリウムを用いるケイ光定量法<sup>349)</sup>が採られている。この場合、消光物質が存在するときは溶媒抽出法またはスパイク法を併用する。これらウランの日常分析法を第15表に示す。

ウランの最終生成物である $\text{UO}_3$ の品質テストは第16表に示してあるような分析法がとられている。分離工程の最もよい効率測定法は金属不純物の定量と $\gamma$ パーセントの測定である。前者は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いる担体蒸

第15表 ウランの分析 [1833]

| 試料            | 方法                             | 備考                                    |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 溶解液           | 密度測定                           |                                       |
| ウラン流液         | X線吸収法                          | >約10g/lの $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ |
| 廃棄流液およびPu流液   | ケイ光光度法                         |                                       |
| $\text{UO}_3$ | 強熱, $\text{U}_3\text{O}_8$ として | 不揮発性不純物に対する補正                         |

第 16 表 ウラン品質試験 [1833]

| 試験項目             | 測定方法                     |
|------------------|--------------------------|
| ウランの定量           | 重量法, 900~950°C に 30 分間強熱 |
| 金属不純物            | 分光分析                     |
| かさ比重             | 重量法                      |
| packed density   | 重量法                      |
| 粒 度              | スクリーン・テスト                |
| プルトニウム           | TTA 抽出後, 全 $\alpha$ 線計数  |
| $\gamma$ パーセント   | 全 $\gamma$ 線計数           |
| $\beta$ パーセント    | 全 $\beta$ 線計数            |
| $^{235}\text{U}$ | UF <sub>6</sub> として質量分析法 |
| イ オ ウ            | BaSO <sub>4</sub> として比濁法 |

留法と呼ばれる分光分析が用いられている。 $\gamma$  パーセントとはウラン中の核分裂生成物の  $\gamma$  線と天然ウランと平衡にある娘の  $\gamma$  線との比である。

**4.4.2 プルトニウムの分析** プルトニウムの定量が最も感度のよい方法は  $\alpha$  線計数法である。低濃度の試料や、放射能が強くて試料量が制限されるような場合に用いられる。核分裂生成物からの分離、濃縮には TTA-抽出法をもちい、その有機層の  $\alpha$  線を計数<sup>350)</sup>する。ウランからのプルトニウムの分離に LaF<sub>3</sub> 担体法を用いることもある。

溶解液中のプルトニウムは普通  $\alpha$  線を直接計数して定量されるが、試料中の塩とくに硝酸ウラニルの自己吸収がおこらないような試料量にすることが必要であり、ウラン、アメリカウムにたいする補正をおこなう。

金属プルトニウムの分析は HCl 溶液中で TiCl<sub>3</sub> により Pu(III) に還元し、セリウム滴定<sup>351)</sup>をおこなう。

プルトニウム溶液あるいは金属プルトニウム中の不純物の定量には、担体蒸留法や、TAA 抽出、クペロン抽出を組合せた分光分析法が採られている。

第 17 表 プルトニウムの分析 [1833]

| 試 料         | 方 法                  | 備 考                          |
|-------------|----------------------|------------------------------|
| 溶 解 液       | $\alpha$ 線計数法        | $^{241}\text{Am}$ , U に対する補正 |
| 廃棄液およびウラン流液 | TAA 抽出後 $\alpha$ 線計数 |                              |
| プルトニウム流液    | X 線吸収法               |                              |
| 金属プルトニウム    | セリウム滴定法              | Fe に対する補正                    |

**4.4.3 同位体分析** ウランについては UF<sub>6</sub> とし、同位体濃度直読式質量分析計が用いられ、標準試料の比と比較して  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  の比を求める。 $^{238}\text{Pu}$  の定量は  $\alpha$  線エネルギー分析をおこない、 $^{240}\text{Pu}$  については質量分析計で測定した標準試料をもちい、自発核分

裂計数法<sup>352, 353)</sup>で測定する。表面電離質量分析法は最も一般的方法であり  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  の濃度比測定に用いられている。プラント流液から採取した試料は溶媒抽出法、イオン交換樹脂法により妨害物質をのぞく。

**4.4.4 核分裂生成物の定量** 分離のために化学操作が必要な  $\beta$  線計数法にかわって簡単な  $\gamma$  シンチレーション・スペクトロメリー<sup>354, 355)</sup> が特定の  $\gamma$  線放射体についておこなわれている。この方法により処理溶液中の Ru-<sup>106</sup>Rh, <sup>108</sup>Ru, Zr-<sup>95</sup>Nb, <sup>125</sup>Sb, Cs-<sup>137</sup>Ba, Ce-<sup>144</sup>Pr, <sup>131</sup>I が定量できる。

最近廃棄物処理工程で比較的長寿命の放射性核種、たとえば <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr の微量を対象とした新しい分析法の開発とその応用が強調されている。

ストロンチウム(89+90): 発煙硝酸により硝酸ストロンチウムとして他の  $\gamma$ ,  $\beta$  線放射核種から沈殿分離し、 $\beta$  線を計数する。沈殿中には <sup>90</sup>Sr, <sup>89</sup>Sr が存在しているが、これらの同位体は一般に試料の出所およびその時までの時間的経過から区別されているが、実験的に <sup>90</sup>Sr を求めるにはこれと平衡にある <sup>90</sup>Y を測定する。

セシウム 137: 3~6 N 鉍酸酸性溶液から cobaltous cobalticyanide により沈殿分離し、その  $\gamma$  線または  $\beta$  線を計数する<sup>356)</sup>。

コバルト 60: 他の核分裂生成物を含む溶液中の <sup>60</sup>Co (約  $1 \times 10^{-5} \mu\text{C/ml}$ ) は放射化学的<sup>357)</sup> 分離と特殊計測機器<sup>358)</sup> の使用により定量できる。多くの場合流液中ではアミンあるいはシアン錯塩として存在しているのでアルカリ還元したあと液を酸性とし、cobaltous cobalticyanide あるいは ferrous cobalticyanide の混合物として沈殿分離しその  $\gamma$  線を計数する。化学処理で分離できない微量の他の  $\gamma$  線放射核種による妨害は  $\gamma$  線シンチレーション・コインシデンスカウンタを用いることで解決できる。

燃料処理工程において重要な因子である硝酸濃度は pH 測定法、酸-アルカリ微量滴定法、微量電量滴定法あるいは錯化剤を用いる常量、微量の滴定法などで測定される。硝酸濃度が低く、しかもかなりの量の加水分解しやすいイオンが含まれている強放射性溶液については pH 測定法がもちいられ標準溶液の pH と比較される。逆に加水分解しやすいイオンが少なく、硝酸濃度の大きい放射性溶液については微量酸-アルカリ滴定法が用いられている。ふつうプルトニウム流液中の硝酸濃度は 2~4 M であり、この場合はシュウ酸イオンを加えプルトニウム錯化物を作ったのちアルカリ滴定がおこなわれる。終点の測定には比色あるいは電位

第18表 その他の分析 [1833]

| 定量イオン             | 方 法                                                   |
|-------------------|-------------------------------------------------------|
| 重クロム酸イオン          | diphenylcarbazide により比色                               |
| 第一鉄イオン            | o-phenanthroline により比色                                |
| 第二鉄イオン            | thiocyanate により比色                                     |
| 亜硝酸イオン            | $\alpha$ -naphthylamine と amino G acid coupling により比色 |
| スルファミン酸イオン        | NaNO <sub>2</sub> 滴定法                                 |
| 塩素イオン             | AgCl とし比濁法                                            |
| アルミニウム            | 分光分析                                                  |
| <sup>237</sup> Np | TTA 抽出後全 $\alpha$ 線計数または $\alpha$ 線エネルギー分析法           |

差法が採られている。

4.4.5 その他の分析 第18表に示すような雑分析がしばしば必要とされる。これらの分析法は所要時間、

精度、試料組成などによってきめられる。以上述べたもののほかに抽出剤の諸性質、たとえば TBP を用いたときのウランの分配係数、hexone の酸化還元力、抽出による汚染除去率などの測定もおこなわれている。

4.4.6 最近の傾向 ハンフォードでは沈殿操作、バッチ操作に代って連続式抽出法が採用されたので、工程を制御、調整するために必要な分析はかなり少なくなってきた。自動分析装置の採用はこの傾向をますます強めている。現代工業の一般的傾向にしたがってハンフォードでも機器分析法を多く用いている。たとえば  $\gamma$  線吸収法、X線吸収法、電量滴定法などである、なかでもプルトニウムの電量滴定法<sup>35)</sup> はマイクロ量が遠隔操作で容易に定量できるので特に興味あるものである。

## 文

### 第2回 ジュネーブ会議報文

- [139] G. NILSSON: A fission counting method for uranium isotope analysis.
- [188] W. H. STEVENS, J. G. BAYLY: Heavy water monithring by infra-red spectroscopy.
- [471] Z. I. DIZDAR, I. D. OBRENOVIĆ: Spectrophotometric determination of uranium in organic solvent solutions.
- [914] F. A. SCOTT, R. M. PEEKEMA: Analysis for plutonium by controlled potential coulometry.
- [917] V. A. FASSEL, W. A. GORDON, R. J. JASINSKI: Spectrographic determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in metals.
- [918] C. V. BANKS: Analysis of thorium.
- [926] C. F. METZ, G. M. MATLACK, G. R. WATERBURY: The chemical analysis of plutonium-rich fast reactor fuel.
- [927] G. W. LEDICOTTE, W. T. MULLINS, L. C. BATE, J. F. EMERY, R. E. DRUSHEL, W. A. BROOKSBANK: The use of neutron activation analysis in analytical chemistry.
- [943] D. S. FLIKKEMA, R. V. SCHABLASKE, R. P. LARSEN: X-ray spectrometric analysis for some reactor fuel components.
- [954] R. W. BANE, J. K. BRODY: Analytical chemistry in a nuclear research and development laboratory.
- [1325] K. MOTOJIMA: New analytical methods of beryllium.
- [1453] W. J. WOODMAN, T. G. CLINTON, W. FLETCHER, G. A. WELCH: Development in the analytical service given to industrial atomic energy.
- [1576] C. J. SAMBUCETTI, A. GORI: A study of a new electrolytic carrier for the polarographic determination of uranyl ion.
- [1577] J. L. HUGUET, C. L. BAMBERGER: A study of

## 献

the gravimetric determination of beryllium pyrophosphate.

- [1578] J. L. HUGUET, C. L. BAMBERGER: Rapid determination of beryllium in mineral beryl.
- [1579] A. A. FERRER: The determination of beryllium in beryl.
- [1581] A. A. SUÑER: Determination of thorium in low grade ores (from 0.01 to 1%).
- [1583] R. ZUCAL, J. TONI: Analysis of the fuel elements used in reactor RA I.
- [1718] GY. ALMAASSY, M. ORDOGH, A. SCHNEER: Analysis of uranium, thorium and zirconium.
- [1814] FRAUSTO DA SILVA, LEGRAND DE MOURA: New spectrophotometric method for the determination of uranium.
- [1833] R. J. BRUNS, R. A. SCHNEIDER: Summary of analytical methods used in the chemical processing plants at Hanford.
- [2023] Y. N. YAKOVLEV, A. I. KULAK, V. A. RYABUKHIN, R. S. RYTCHKOV: The determination of trace impurities in pure materials by the radioactivation analysis.
- [2137] Y. I. KOROVIN, L. V. LIPIS: Impurities determination in zirconium and its compounds by the spectral method.
- [2250] C. A. BOSSELAAR: Non-dispersive infra-red analysis of mixtures of water and heavy water.

## その他

- 1) W. H. DAVENPORT, Jr., P. F. THOMASON: *Anal. Chem.*, **21**, 1093 (1949).
- 2) J. H. PETTERSON: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ANL-5410 (1955).
- 3) C. J. RODDEN: *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, p. 107 (1950).
- 4) J. E. CURRAH, F. E. BEAMISH: *Anal. Chem.*, **19**,

- 609 (1947).
- 5) F. FEIGL: Spot Tests. Vol. II, Organic Applications, Elsevier (1957).
  - 6) A. P. SEYFANG, A. A. SMALES: AERE-C/R-980 (1952).
  - 7) E. BRETSCHER, E. B. MARTIN: BDDA-115 (BR-425) (1943).
  - 8) B. B. KINEY, S. J. COHEN: BDDA-44 (BR-472) (1943).
  - 9) C. A. KIENBERGER, R. E. GREENE: *U. S. Atomic Energy Comm.*, K-299 (1949).
  - 10) A. E. CAMERON: *U. S. Atomic Energy Comm.*, TID-5213, 131 (1950).
  - 11) J. P. BONARDI: *U. S. Bur. Mines, Bull.*, **212**, 19 (1923).
  - 12) T. MOELLER, G. K. SCHWEITZER, D. D. STARR: *Chem. Rev.*, **42**, 63 (1948).
  - 13) C. J. RODDEN: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, National Nuclear Energy States, Vol. VIII-1 (1950).
  - 14) H. BASIL: Thorium-Selective Bibliography, 1951-1955, Crane Company, 836, South Michigan Ave., Chicago 15, Illinois (1955).
  - 15) C. J. RODDEN, M. W. LERNER: The Chemical Analysis of Thorium Metal, *U.S. Atomic Energy Comm.*, (1956).
  - 16) B. JÜSTEL: *Die Chemie*, **56**, 157 (1943).
  - 17) F. S. GRIMALDI: *U. S. Geol. Survey, Profess. Paper*, **300**, 605 (1956).
  - 18) S. WILSKA: *Acta Chem. Scand.*, **5**, 890 (1951).
  - 19) C. E. WHITE: *J. Chem. Educ.*, **28**, 369 (1951).
  - 20) C. E. WHITE, C. S. LOWE: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 809 (1941).
  - 21) J. CLINCH: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 162 (1956).
  - 22) S. K. DATTA: *Z. anal. Chem.*, **150**, 347 (1956).
  - 23) V. I. KUZNETSOV: *Compt. rend. acad. sci. U.S.S.R.*, **31**, 898 (1941).
  - 24) V. I. KUZNETSOV: *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **14**, 914 (1944).
  - 25) A. K. MUKHERJEE, B. BANERJEE: *Naturwissenschaften*, **42**, 416 (1955).
  - 26) T. K. S. MURTHY, B. S. V. R. Rao: *Current Sci.*, (India), **18**, 248 (1949).
  - 27) V. PATROVSKÝ: *Chem. Listy*, **47**, 676 (1953).
  - 28) P. E. WENGER: Reagents for Qualitative Inorganic Analysis, Elsevier Publishing Co., Inc., Brussels (1948).
  - 29) J. S. FRITZ, E. C. BRADFORD: *Anal. Chem.*, **30**, (1958).
  - 30) L. KOSTA: *Bull. sci., Couseil acad. RPF. Yougoslavie*, **2**, 45 (1955).
  - 31) H. YEAGER, J. A. KYGER: *U. S. Atomic Energy Comm.*, A-1025 (1944).
  - 32) C. V. BANKS, C. H. BYRD: *Anal. Chem.*, **25**, 416 (1953).
  - 33) C. V. BANKS, D. W. KLINGMAN, C. H. BYRD: *Anal. Chem.*, **25**, 992 (1953).
  - 34) W. H. REAS: *U. S. Atomic Energy Comm.*, CC-2730 (1945).
  - 35) B. HÖK-BERNSTRÖM: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 174 (1956).
  - 36) B. HÖK-BERNSTRÖM: *Svensk Kem. Tidskr.*, **68**, 34 (1956).
  - 37) J. BARGHUSEN, M. SMUTZ: Abstracts of Papers for San Francisco Meeting of American Chemical Society, 133, 14K (1958).
  - 38) V. V. FOMIN, E. P. MAIOROVA: *Zhur. Neorg. Khim.*, **1**, 1703 (1956).
  - 39) R. H. GERCKE: *U. S. Atomic Energy Comm.*, UCRL-1493 (1951).
  - 40) A. T. GRESKY, M. R. BENNET, S. S. BRANDT, W. T. McDUFFEE, J. E. SAVOLAINEN: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ORNL-1367 (Rev.) (1952).
  - 41) T. V. HEALY, H. A. C. MCKAY: *Rec. trav. chim.*, **75**, 730 (1956).
  - 42) L. I. KATZIN, J. R. FERRARO, W. W. WENDLANDT, R. L. MCBETH: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5139 (1956).
  - 43) H. W. KIRBY: *Anal. Chem.*, **29**, 1599 (1957).
  - 44) T. H. SIDDALL: *U. S. Atomic Energy Comm.*, DP-181 (1956).
  - 45) D. F. PEPPARD, G. W. MASON, M. V. GERGEL: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **3**, 370 (1957).
  - 46) C. A. BLAKE, C. F. BAES: Abstracts of Papers for San Francisco Meeting of American Chemical Society, 133, 1K (1958).
  - 47) T. H. SIDDALL: Abstracts of Papers for San Francisco Meeting of American Chemical Society, 133, 14K (1958).
  - 48) F. K. COLE: Abstracts of Papers for San Francisco Meeting of American Society, 133, 51K (1958).
  - 49) S. K. DATTA: *Z. anal. Chem.*, **148**, 334 (1955).
  - 50) D. DYRSSEN: *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1567 (1955).
  - 51) D. DYRSSEN: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 353 (1956).
  - 52) D. DYRSSEN, M. DYRSSEN, E. JOHANSSON: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 106 (1956).
  - 53) D. DYRSSEN, M. DYRSSEN, E. JOHANSSON: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 341 (1956).
  - 54) D. E. FERGUSON, R. E. LEUZE: *U.S. Atomic Energy Comm.*, ORNL-371 (1950).
  - 55) J. S. FRITZ, M. J. RICHARD, A. S. BYSTROFF: *Anal. Chem.*, **29**, 577 (1957).
  - 56) E. K. HYDE, J. TOLMACH: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ANL-4248 (1949).
  - 57) F. L. MOORE, S. A. REYNOLDS: *Anal. Chem.*, **29**, 1596 (1957).
  - 58) Y. M. CHEN: *J. Chinese Chem. Soc., Ser. II*, **2**, 53 (1955).
  - 59) K. A. KRAUS, G. E. MOORE, F. NELSON: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2692 (1956).
  - 60) O. A. NIETZEL, B. W. WESSLING, M. A. DESESA: *U. S. Atomic Energy Comm.*, WIN-62 (1957).

- 61) D. J. CARSWELL: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **3**, 384 (1957).
- 62) J. DANON: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **5**, 237 (1958).
- 63) W. K. EISTER, G. P. MONET, F. L. STEAHLY: *U. S. Atomic Energy Comm., Mon N-139* (1946).
- 64) H. J. HETTEL: M. S. Thesis, Iowa State College, Ames, Iowa (1956).
- 65) P. RADHAKRISHNA: *J. chim. phys.*, **51**, 354 (1954).
- 66) F. H. BURSTALL, R. A. WELLS: *Analyst*, **76**, 396 (1951).
- 67) N. F. KEMBER: *Analyst*, **77**, 78 (1952).
- 68) A. F. WILLIAMS: *Analyst*, **77**, 297 (1952).
- 69) C. FELDMAN, J. Y. ELLENBURG: *Anal. Chem.*, **30**, 418 (1958).
- 70) H. H. WILLARD, L. GORDON: *Anal. Chem.*, **20**, 165 (1948).
- 71) C. J. RODDEN: *Anal. Chem.*, **21**, 327 (1949).
- 72) A. JEWSEBURY, G. H. OSBORN: *Anal. Chim. Acta*, **3**, 642 (1949).
- 73) G. B. WENGERT, R. C. WALKER, M. F. LOUCKS, V. A. STENGER: *Anal. Chem.*, **24**, 1636 (1952).
- 74) M. VENKATARAMANIAH, C. L. RAO, B. S. V. R. RAO: *J. Sci. Ind. Research*, **10B**, 254 (1951).
- 75) M. VENKATARAMANIAH, T. K. S. MURTHY, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 81 (1950).
- 76) M. VENKATARAMANIAH, B. S. V. R. RAO: *Analyst*, **75**, 553 (1950).
- 77) G. SPACU, T. I. PIRTEA: *Acad. Rept. Populaire Romane, Bul. Stiint., Ser: Mat., Fiz. Chim.*, **21**, 669 (1950).
- 78) B. R. L. RAO, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 457 (1950).
- 79) T. K. S. MURTHY, B. R. L. RAO, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 610 (1950).
- 80) D. S. N. MURTHY, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 459 (1950).
- 81) B. R. L. RAO, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 569 (1950).
- 82) T. K. S. MURTHY, B. R. L. RAO, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 638 (1950).
- 83) K. V. S. KRISHNAMURTY, CH. VENKATESWARLU: *Rec. trav. chim.*, **71**, 668 (1952).
- 84) CH. VENKATESWARLU, A. PURUSHOTTAM, B. S. V. R. RAO: *Z. anal. Chem.*, **133**, 251 (1951).
- 85) D. S. N. MURTHY, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 218 (1951).
- 86) K. V. S. KRISHNAMURTY, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 261 (1951).
- 87) T. V. S. SURYANARAYANA, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 511 (1951).
- 88) C. L. RAO, M. VENKATARAMANIAH, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 515 (1951).
- 89) D. LAKSHMINARAYANA, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 551 (1951).
- 90) M. VENKATARAMANIAH, B. S. V. R. RAO, C. L. RAO: *Anal. Chem.*, **24**, 747 (1952).
- 91) B. DE CASTRO AREZZO: *Rev. soc. brasil. quim.*, **17**, 61 (1948).
- 92) L. L. COLIN: *J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa*, **50**, 314 (1950).
- 93) J. J. FAHEY, M. D. FOSTER: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-2629 (1949).
- 94) F. S. GRIMALDI: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-2632 (1949).
- 95) O. ERICHSEN DE OLIVEIRA: *Anais assoc. quim. Brasil*, **9**, 65 (1950).
- 96) M. VENKATARAMANIAH, B. S. V. R. RAO: *J. Indian Chem. Soc.*, **26**, 487 (1950).
- 97) B. H. DICKSON, D. KAUFMAN: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-2887 (1950).
- 98) F. S. GRIMALDI, C. A. MARSH: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-2818 (1947).
- 99) G. H. OSBORN: *Analyst*, **73**, 381 (1948).
- 100) T. DUPUIS, C. DUVAL: *Anal. Chim. Acta*, **3**, 589 (1949).
- 101) M. BORREL, R. PARIS: *Anal. Chim. Acta*, **4**, 267 (1950).
- 102) F. E. KORKISCH, O. RIGELE: *Mikrochem. Mikrochim. Acta*, **35**, 365 (1950).
- 103) K. J. SHAVER: *Anal. Chem.*, **28**, 2015 (1956).
- 104) P. SCHNEIDER: *Chem. Listy*, **50**, 81 (1956).
- 105) T. IMAI, T. ASADA: *Kobutsugaku Zasshi*, **2**, 458 (1956).
- 106) G. BANERJEE: *Naturwissenschaften*, **42**, 417 (1955).
- 107) G. BANERJEE: *Z. anal. Chem.*, **147**, 404 (1955).
- 108) G. BANERJEE: *Z. anal. Chem.*, **147**, 409 (1955).
- 109) G. BANERJEE: *Z. anal. Chem.*, **148**, 105 (1955).
- 110) G. BANERJEE: *Z. anal. Chem.*, **147**, 348 (1955).
- 111) J. CLINCH, E. A. SIMPSON: *Analyst*, **82**, 258 (1957).
- 112) S. K. DATTA: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 39 (1956).
- 113) S. K. DATTA: *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 687 (1955).
- 114) S. K. DATTA: *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 394 (1956).
- 115) S. K. DATTA: *Z. anal. Chem.*, **148**, 267 (1955).
- 116) S. K. DATTA: *Z. anal. Chem.*, **153**, 89 (1956).
- 117) S. K. DATTA, G. BANERJEE: *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 167 (1955).
- 118) N. K. DUTT, A. K. CHOWDHURY: *Anal. Chim. Acta*, **12**, 515 (1955).
- 119) A. K. MAJUMDAR, S. BANERJEE: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 306 (1956).
- 120) M. K. ROUT: *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 683 (1956).
- 121) D. I. RYABCHIKOV, V. K. BELYAEVA, A. N. ERMAKOV: *Zhur. Anal. Khim.*, **11**, 658 (1956).
- 122) M. R. VERMA, K. C. AGRAWAL, S. D. PAUL: *Nature*, **178**, 324 (1956).
- 123) M. R. VERMA, S. D. PAUL, K. C. AGRAWAL: *Z.*

- anal. Chem.*, **152**, 427 (1956).
- 124) S. K. DATTA: *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 531 (1957).
- 125) G. SPACU, TH. I. PIRTEA: *Rev. chim., Acad. rept. populare Roumaine*, I, No. 2, 5 (1956).
- 126) G. S. DESHMUKH, J. XAVIER: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 233 (1955).
- 127) G. S. DESHMUKH, J. XAVIER: *U.S. Atomic Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.* **9**, 7705 (1955).
- 128) R. E. EWING, C. V. BANKS: *Anal. Chem.*, **20**, 233 (1948).
- 129) H. L. KALL, L. GORDON: *Anal. Chem.*, **25**, 1256 (1953).
- 130) L. GORDON: *Anal. Chem.*, **24**, 459 (1952).
- 131) C. R. STINE, L. GORDON: *Anal. Chem.*, **25**, 1519 (1953).
- 132) A. M. ISMAIL, H. F. HARWOOD: *Analyst*, **62**, 185 (1937).
- 133) H. H. WILLARD, L. GORDON: *Anal. Chem.*, **20**, 165 (1948).
- 134) L. GORDON, C. H. VANSELOW, H. H. WILLARD: *Anal. Chem.*, **21**, 1323 (1949).
- 135) C. V. BANKS, H. DIEHL: *Anal. Chem.*, **19**, 222 (1947).
- 136) S. K. DATTA, G. BANERJEE: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 23 (1955).
- 137) I. P. ALIMARIN, V. S. SOTONIKOV: *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **113**, 105 (1957).
- 138) J. S. FRITZ, J. J. FORD: *Anal. Chem.*, **25**, 1640 (1953).
- 139) K. TER HAAR, J. BAZEN: *Anal. Chim. Acta*, **9**, 235 (1953).
- 140) H. FLASCHKA, K. TER HAAR, J. BAZEN: *Mikrochim. Acta*, **1953**, 345.
- 141) C. V. BANKS, R. E. EDWARDS: *Anal. Chem.*, **27**, 947 (1955).
- 142) E. KOROS: *Magyar Kém. Lapja*, **8**, 193 (1953).
- 143) H. V. MALMSTADT, E. C. GOHRBANDT: *Anal. Chem.*, **26**, 442 (1954).
- 144) E. FURBY: AERE-C/R-1435 (1954).
- 145) G. W. C. MILNER, J. L. WOODHEAD: AERE-C/R-1400 (1954).
- 146) V. SUK, M. MALÁT, O. RYBA: *Chem. Listy*, **48**, 533 (1954).
- 147) T. S. WEST: *Ind. Chemist*, **30**, 231 (1954).
- 148) R. N. SEN SARMA: *Science and Culture (India)*, **20**, 448 (1955).
- 149) K. TER HAAR, J. BAZEN: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 409 (1956).
- 150) H. FLASCHKA, F. SADEK: *Mikrochim. Acta*, **1957**, 1.
- 151) G. BANERJEE: *Z. anal. Chem.*, **148**, 349 (1955).
- 152) J. ČÍPKA, M. MALÁT, V. SUK: *Chem. Listy*, **49**, 1792 (1955).
- 153) W. R. CORNMAN: *U. S. Atomic Energy Comm.*, DP-171 (1956).
- 154) S. K. DATTA: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 115 (1957).
- 155) S. K. DATTA: *Z. anal. Chem.*, **149**, 328 (1956).
- 156) H. FLASCHKA, F. SADEK: *Z. anal. Chem.*, **149**, 345 (1956).
- 157) J. S. FRITZ, W. J. LANE, A. S. BYSTROFF: *Anal. Chem.*, **29**, 821 (1957).
- 158) J. KÖRBL, R. PŘIBIL: *Chem. Listy*, **51**, 1061 (1957).
- 159) J. KÖRBL, R. PŘIBIL: *Chemist Analyst*, **45**, 102 (1956).
- 160) J. KÖRBL, R. PŘIBIL, A. EMR: *Chem. Listy*, **50**, 1440 (1956).
- 161) M. MALÁT, J. PELIKAN, V. SUK: *Chemist Analyst*, **45**, 61 (1956).
- 162) G. W. C. MILNER, G. A. BARNETT: AERE-C/R-1865 (1956).
- 163) G. W. C. MILNER, G. E. SNEDDON: AERE-C/R-1740 (1955).
- 164) V. N. RAO, G. G. RAO: *Z. anal. Chem.*, **155**, 334 (1957).
- 165) V. SUK, M. MALÁT: *Chemist Analyst*, **45**, 30 (1956).
- 166) S. TAKAMOTO: *Nippon Kagaku Zasshi*, **76**, 1339 (1955).
- 167) M. R. VERMA, S. D. PAUL: *Current Sci. (India)*, **26**, 178 (1957).
- 168) M. MALÁT, M. TENOROVÁ: *Chem. Listy*, **51**, 2145 (1957).
- 169) R. HARA, P. W. WEST: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 189 (1955).
- 170) M. SUNDARESAN, M. D. KARKHANAVALA: *Current Sci. (India)*, **23**, 258 (1954).
- 171) G. BANERJEE: *Z. anal. Chem.*, **146**, 417 (1955).
- 172) G. SPACU, P. SPACU: *Bull. sect. sci. acad. roumaine*, **26**, 295 (1944).
- 173) G. SPACU, P. SPACU: *Z. anal. Chem.*, **128**, 226 (1948).
- 174) G. R. MARTIN: Natl. Research Council Can., Atomic Energy Project, Div. Research N. R. C., No. 1583 (1945).
- 175) T. MOELLER, N. D. FRITZ: *Anal. Chem.*, **20**, 1055 (1948).
- 176) M. M. TILLU, V. T. ATHAVALE: *Anal. Chim. Acta*, **11**, 324 (1954).
- 177) A. A. SMALES, L. AIREY: AERE-C/M-131.
- 178) L. GORDON, C. R. STINE: *Anal. Chem.*, **25**, 192 (1953).
- 179) G. S. DESHMUKH, I. BOKIL: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 449 (1956).
- 180) I. M. KOLTHOFF, R. A. JOHNSON: *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 138 (1951).
- 181) K. PAN, T. M. HSEU: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 309 (1955).
- 182) W. J. BLAEDDEL, H. V. MALMSTADT: *Anal. Chem.*, **23**, 471 (1951).
- 183) V. MAJER, M. CEJPOVA: *Collection Czechoslov.*

- Chem. Commun.*, **15**, 874 (1950).
- 184) V. MAJER: *Chem. Listy*, **44**, 68 (1950).
- 185) P. VENKATESWARLU, A. N. RAMANATHAN: *Current Science* (India), **21**, 45 (1952).
- 186) P. VENKATESWARLU, A. N. RAMANTHAN, D. N. RAO: *Indian J. Med. Research*, **41**, 253 (1953).
- 187) S. K. DATTA: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 415 (1956).
- 188) S. K. DATTA: *Z. anal. Chem.*, **149**, 270 (1956).
- 189) S. K. DHAR, A. K. DAS GUPTA: *J. Sci. Ind. Research* (India), **12B**, 518 (1953).
- 190) M. VENKATARAMANIAN, B. S. V. R. RAO: *Current Sci.* (India), **18**, 170 (1949).
- 191) G. S. DESHMUKH, L. K. SWAMY: *Anal. Chem.*, **24**, 218 (1952).
- 192) B. F. RIDER, M. G. MELLON: *Anal. Chim. Acta*, **2**, 370 (1948).
- 193) P. F. THOMASON, M. A. PERRY, W. M. BYERLY: *Anal. Chem.*, **21**, 1239 (1949).
- 194) J. C. INGLES: *Can. Chem. Process Ind.*, **35**, 397, 400, 402, 404, 406 (1951).
- 195) A. E. TAYLOR, R. T. DILLON: *Anal. Chem.*, **24**, 1624 (1952).
- 196) A. MAYER, G. BRADSHAW; *Analyst*, **77**, 154 (1952).
- 197) R. KRONSTADT, A. R. EBERLE: *U.S. Atomic Energy Comm.*, RMO-838 (1952).
- 198) R. J. GUEST: *Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Tech. Paper No. 1* (1953).
- 199) M. ISHIBASHI, S. HIGASHI: *Japan Analyst*, **3**, 213 (1954).
- 200) R. G. MILKEY: *Anal. Chem.*, **26**, 1800 (1954).
- 201) L. P. ADAMOVICH, V. M. RUTMAN: *Uch. Zap. Khar'kov. Univ.*, **1954**, 54.
- 202) E. W. CHRISTOPHERSON, H. R. GRADY, R. W. WOODARD, C. E. LASON: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-4181 (1946).
- 203) E. W. CHRISTOPHERSON, R. W. WOODARD, C. E. LARSON: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-3935 (1946).
- 204) F. CUTTITTA: *U. S. Atomic Energy Comm.*, TEI-498 (1955).
- 205) M. H. FLETCHER, F. S. GRIMALDI, L. B. JENKINS: *Anal. Chem.*, **29**, 963 (1957).
- 206) M. C. FULDA: *U. S. Atomic Energy Comm.*, DP-165 (1956).
- 207) F. S. GRIMALDI, M. H. FLETCHER: *Anal. Chem.*, **28**, 812 (1956).
- 208) F. S. GRIMALDI, L. B. JENKINS, M. H. FLETCHER: *Anal. Chem.*, **29**, 848 (1957).
- 209) D. LEDENT, E. PICCIOTTO, G. POULAERT: *Bull. soc. belge géol., paléontol. et hydrol.*, **65**, 233 (1956).
- 210) M. E. SMITH: *U. S. Atomic Energy Comm.*, LA-1897 (1955).
- 211) N. E. RAO, B. S. V. R. RAO: *Anal. Chim. Acta*, **11**, 339 (1954).
- 212) M. H. FLETCHER, R. G. MILKEY: *Science*, **119**, 445 (1954).
- 213) M. H. FLETCHER, R. G. MILKEY: *Anal. Chem.*, **28**, 1402 (1956).
- 214) R. G. MILKEY, M. H. FLETCHER: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5425 (1957).
- 215) O. GÜBELI, A. JACOB: *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1026 (1956).
- 216) D. V. N. SARMA, B. S. V. R. RAO: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 142 (1955).
- 217) K. V. S. R. RAO, B. S. V. R. RAO: *Z. anal. Chem.*, **150**, 21 (1956).
- 218) T. MOELLER, M. TECOTZKY: *Anal. Chem.*, **27**, 1056 (1955).
- 219) K. V. S. RAO, B. S. V. R. RAO: *J. Sci. Ind. Research* (India), **14B**, 278 (1955).
- 220) A. PURUSHOTTAM: *Z. anal. Chem.*, **145**, 245 (1955).
- 221) N. E. RAO, B. S. V. R. RAO: *Z. anal. Chem.*, **146**, 107 (1955).
- 222) M. ISHIBASHI, S. HIGASHI: *Bunseki Kagaku*, **5**, 135 (1956).
- 223) M. ISHIBASHI, S. HIGASHI: *Japan Analyst*, **4**, 14 (1955).
- 224) B. R. L. RAO, C. C. PATEL: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **42A**, 317 (1955).
- 225) A. K. MUKHERJI, A. K. DEY: *Z. anal. Chem.*, **152**, 424 (1956).
- 226) S. K. DATTA: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 421 (1956).
- 227) M. SVACH: *Z. anal. Chem.*, **149**, 414 (1956).
- 228) G. BANERJEE: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 56 (1957).
- 229) T. NOZAKI: *Nippon Kagaku Zasshi*, **76**, 996 (1955).
- 230) W. BYERLY, L. NIEDRACH, W. DAVIN, H. DYAS: *U. S. Atomic Energy Comm.*, CC-2670 (1945).
- 231) C. J. RODDEN: *U. S. Atomic Energy Comm.*, NBL-127 (1956).
- 232) O. MENIS, D. L. MANNING, G. GOLDSTEIN: *Anal. Chem.*, **29**, 1426 (1957).
- 233) E. TOMIC, H. KHALIFA: *Z. anal. Chem.*, **156**, 326 (1957).
- 234) T. A. KRYUKOVA: *Zavodskaya Lab.*, **9**, 699 (1940); *Khim. Referat. Zhur.*, **4**, No. 2, 18 (1941).
- 235) J. HASLAM, L. H. CROSS: *U. S. Atomic Energy Comm.*, BR-432A (1944).
- 236) R. P. GRAHAM, G. B. LARRABEE: *Analyst*, **82**, 415 (1957).
- 237) G. B. LARRABEE, R. P. GRAHAM: *Z. anal. Chem.*, **156**, 258 (1957).
- 238) K. KOMÁREK: *Chem. Listy*, **44**, 255 (1950).
- 239) K. KOMÁREK: *Sbornik mezinárod. polarog. sjezdu praze, 1st. Congr.*, 1951, Pt. 1 Proc. 605.
- 240) H. FLASCHKA, S. KHALAFALLA, F. SADEK: *Z. anal. Chem.*, **156**, 169 (1957).
- 241) H. FLASCHKA, M. F. BARAKAT: *Z. anal. Chem.*, **156**, 321 (1957).
- 242) D. COZZI: *Proc. Intern. Congr. Pure and Applied Chem.* (London), **11**, 57 (1947).



- 243) G. D'AMORE, G. FARAONE: *Ann. chim.*, (Rome), **47**, 142 (1957).
- 244) W. G. KRAULEDAT: *Anais assoc. brasil quim.*, **11**, 147 (1952).
- 245) K. KOMÁREK: *Sbornik mezinárod. polarog. sjezdu Praze. Ist. Congr., 1951, Pt. 1 Proc.* 605.
- 246) D. COZZI, S. VIVARELLI: *Rend. soc. mineralog. ital.*, **10**, 359 (1954).
- 247) C. A. STREULI, W. D. COOKE: *J. Phys. Chem.*, **57**, 824 (1953).
- 248) I. ADLER, J. M. AXELROD: *Anal. Chem.*, **27**, 1002 (1955).
- 249) G. PISH, A. A. HUFFMAN: *Anal. Chem.*, **27**, 1875 (1955).
- 250) A. G. KING, P. DUNTON: *Science*, **122**, 72 (1955).
- 251) F. W. LYTLE, J. I. BOTSFORD, H. A. HELLER: *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, No. 5378 (1957).
- 252) J. N. ROSHOLT: *Anal. Chem.*, **29**, 1398 (1957).
- 253) C. L. WARING, H. MELA: *Anal. Chem.*, **25**, 432 (1953).
- 254) F. T. BIRKS: *Spectrochim. Acta*, **8**, 167 (1956).
- 255) E. J. HUNEMORDER, T. M. HESS: *Anal. Chem.*, **29**, 236 (1957).
- 256) G. R. TILTON, L. T. ALDRICH, M. G. INGRAM: *Anal. Chem.*, **26**, 894 (1954).
- 257) J. P. BURELBACH, R. J. MARCH: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ANL-5240 (1953).
- 258) D. W. MARGERUM, W. SPRAIN, C. V. BANKS: *Anal. Chem.*, **25**, 249 (1953).
- 259) R. J. HYNEK, L. J. WRANGELL: *Anal. Chem.*, **28**, 1520 (1956).
- 260) I. B. RUBIN, H. D. HOUSE: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ORNL-2070 (Del.), 38 (1956).
- 261) H. A. SLOMAN, C. A. HARVEY, O. KUBASCHEWSKI: *J. Inst. Metals*, **80**, 391 (1951-52).
- 262) E. BOOTH, F. J. BRYANT, A. PARKER: *Analyst*, **82**, 50 (1957).
- 263) L. SILVERMAN, V. TREGO: *U. S. Atomic Energy Comm.*, NAA-SR-224 (1953).
- 264) R. P. ERICSON, E. J. FORNEFELD: *U. S. Atomic Energy Comm.*, CC-2933 (1945).
- 265) S. W. RASMUSSEN: *U. S. Atomic Energy Comm.*, CC-2694, 23 (1945).
- 266) A. S. AYERS: *U. S. Atomic Energy Comm.*, CC-2403 (1945).
- 267) W. M. BYERLY, D. H. TEMPLETON, L. W. NIEDRACH: *U. S. Atomic Energy Comm.*, CC-2694, 7 (1945).
- 268) W. G. SMILEY: *Anal. Chem.*, **27**, 1098 (1955).
- 269) A. B. CARLSON, C. V. BANKS: *Anal. Chem.*, **24**, 472 (1952).
- 270) O. MENIS, D. L. MANNING: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 67 (1957).
- 271) L. SILVERMAN, D. W. HAWLEY: *Anal. Chem.*, **28**, 806 (1956).
- 272) F. S. GRIMALDI, C. E. WHITE: *Anal. Chem.*, **25**, 1886 (1953).
- 273) O. MENIS: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ORNL 1926 (1954).
- 274) T. DEGROOT: *U. S. Atomic Energy Comm.*, NYO-2032 (1952).
- 275) R. B. HAHN, P. T. JOSEPH: *Anal. Chem.*, **28**, 2019 (1956).
- 276) T. PHILIPSON: *Lantbruks-Högskol. Ann.*, **12**, 251 (1945).
- 277) A. K. MAJUMDAR, A. K. DE: *J. Indian [Chem. Soc.]*, **32**, 85 (1955).
- 278) M. W. LERNER, G. I. PETRETIC: *Anal. Chem.*, **28**, 227 (1956).
- 279) L. SIVERMAN, L. MOUDY: *Nucleonics*, **12**, No. 9, 60 (1954).
- 280) A. R. EBERLE, M. W. LERNER: *Anal. Chem.*, **29**, 1134 (1957).
- 281) A. D. R. HARRISON, A. J. LINDSEY, R. PHILLIPS: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 459 (1955).
- 282) G. F. SMITH, W. H. MCCURDY: *Anal. Chem.*, **24**, 371 (1952).
- 283) N. C. SOGANI, S. C. BHATTACHARYYA: *Anal. Chem.*, **28**, 1616 (1956).
- 284) J. C. WARF, W. D. CLINE, R. D. TEVEBAUGH: *Anal. Chem.*, **26**, 342 (1954).
- 285) C. D. SUSANO, J. C. WHITE, J. E. LEE: *Anal. Chem.*, **27**, 453 (1955).
- 286) W. HUBICKI, J. MATYSIK: *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Lublin-Polonia, Sect. AA*, **9**, 1 (1954).
- 287) R. C. FERGUSON, C. V. BANKS: *Anal. Chem.*, **23**, 1486 (1951).
- 288) D. E. RYAN: *Can. J. Chem.*, **34**, 1683 (1956).
- 289) A. R. EBERLE, M. W. LERNER: *Anal. Chem.*, **27**, 1551 (1955).
- 290) J. CLINCH: *Analyst*, **81**, 358 (1956).
- 291) P. SPACU, G. HLEVCA: *Acad. rept. populare Roumine, Studii cercetari chim.*, **3**, 203 (1955).
- 292) W. W. WENDLANDT: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 216 (1957).
- 293) I. B. RUBIN: *U. S. Atomic Energy Comm.*, ORNL-1880, 34 (1955).
- 294) A. K. MAJUMDAR, S. BANERJEE: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 427 (1956).
- 295) A. K. MAJUMDAR, J. B. R. CHOWDHURY: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 105 (1956).
- 296) J. H. PATTERSON, C. V. BANKS: *Anal. Chem.*, **20**, 897 (1948).
- 297) V. A. FASSEL, E. DEKALB: *The Metal Thorium. Chapter on the Spectrographic Analysis of Thorium*, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, in press (1958).
- 298) F. PAVELKA: *Mikrochemie*, **4**, 199 (1926). *Chem. Abstr.*, **21**, 2632 (1927).
- 299) J. J. FAHEY, M. D. FOSTER: *U. S. Geol. Survey, Bull.*, **1006**, 157 (1954).
- 300) R. W. RINEHART: *Anal. Chem.*, **26**, 1820 (1954).

- 301) G. T. SEABORG, J. J. KATZ: The Actinide Elements, McGraw-Hill (1954).
- 302) V. I. KUZNYECOV: *Zhur. Anal. Khim.*, **12**, 5(1957).
- 303) C. F. METZ: *Anal. Chem.*, **29**, 1748 (1957).
- 304) W. N. CARSON, JR., J. W. VANDELWATER, H. S. GILE: *Anal. Chem.*, **29**, 1417 (1957).
- 305) H. GOTÔ: *Repts. Tôhoku Imp. Univ.*, **28**, 287 (1940).
- 306) R. A. GEIGER, E. B. SANDELL: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 346 (1957).
- 307) B. G. SCRIBNER, H. R. MULLIN: *J. Research Nat. Bur. Standards*, **37**, 379 (1946).
- 308) ZAIDEL, et al.: *J. Anal. Chem. (U. S. S. R.)*, **11**, 21 (1956).
- 309) V. A. FASSEL, R. W. TABELING: *Spectrochim. Acta*, **8**, 201 (1956).
- 310) V. A. FASSEL, W. A. GORDON: *Anal. Chem.*, **30**, 179 (1958).
- 311) V. THORNTON, F. E. CONDON: *Anal. Chem.*, **22**, 690 (1950).
- 312) N. R. TRENNER, R. W. WALKER: *The Perkin-Elmer "Instrument News"*, **4**, No. 1, 1 (1952).
- 213) J. GAUNT: *Spectrochim. Acta*, **8**, 57 (1952).  
J. GAUNT: *Analyst*, **79**, 580 (1954).
- 314) J. LECOMTE, M. CECCALDI, E. ROTH: *Rapport CEA-313*, Center d'Etudes Nucléaire de Saclay (1954).
- 315) W. H. STEVENS, W. THURSTON: *U. S. Atomic Energy comm.*, AECL-295 (1954).
- 316) E. SILVERMAN: *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, **8**, 427 (1956).
- 317) K. F. LUFT: *Z. tech. Phys.*, **24**, 97 (1943).
- 318) C. J. RODDEN: "Analytical Chemistry of the Manhattan Project" McGraw-Hill Co. Inc., New York (1950).
- 319) M. FRED, N. NACHTRIEB, F. TOMKINS: *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 279 (1947).
- 320) D. F. PEPPARD, J. P. FARIS, G. W. MASON: *J. Phys. Chem.*, **57**, 294 (1953).
- 321) D. C. STEWART, J. P. FARIS: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **3**, 64 (1956).
- 322) D. W. OSBORNE, E. F. WESTRUM, JR.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1884 (1953).
- 323) D. W. OSBORNE, E. F. WESTRUM, JR., LOHR: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2737 (1955).
- 324) C. F. METZ: *Anal. Chem.*, **29**, 1748 (1957).
- 325) J. K. BRODY, I. P. FARIS, R. F. BUCHAMAN: *Anal. Chem.*, **30**, 1909 (1958).
- 326) J. K. BRODY: *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 408 (1952).
- 327) J. K. BRODY, F. S. TOMKINS: *Proceedings of Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy* (1958).
- 328) B. D. HOLT: *Anal. Chem.*, **27**, 1500 (1955).
- 329) F. J. LYNCH, J. B. BAUMGARDNER: *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 435 (1955).
- 330) K. A. KRAUS, F. NELSON: *Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, **7**, 113 (1955).
- 331) G. J. WASSERBURG, R. J. HAYDEN: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **1**, 51 (1955).
- 332) G. J. WASSERBURG, R. J. HAYDEN, K. J. JENSEN: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **10**, 153 (1956).
- 333) G. J. ATCHISON, W. H. BEAMER: *Anal. Chem.*, **24**, 1812 (1952).
- 334) A. KANT, J. P. CALI, H. D. THOMPSON: AFCRC-TM-55 (1955).
- 335) R. SPENCE, R. J. W. STREETON: AERE-C/R-967.
- 336) R. SPENCE, R. J. W. STREETON: AERE-C/R-933.
- 337) DAVENPORT, THOMASON: *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD-2398.
- 338) J. R. SANDERSON, T. MASON: Provisional specification-application No. 34079/57, (1957).
- 339) H. BISBY: AERE-E/M-95 (1955).
- 340) H. MASON, T. MASON, J. R. SANDERSON: Provisional specification-application No. 34080/57 (1957).
- 341) D. G. MILLER, R. E. CONALLY: *U. S. Atomic Energy Comm.*, HW-36788 (1957).
- 342) D. H. THURNAU: *Anal. Chem.*, **29**, 1772 (1957).
- 343) WHITTAKER: U. K. A. E. A. Symposium "Instrumentation in chemical analysis" Carpenhurst, March 20th (1958).
- 344) J. F. CAMERON: UNESCO/NS/RIC/195 (1957).
- 345) G. R. HARRISON: *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 552 (1949).
- 346) L. E. BUCKHART, G. STUKENBROEKER, S. ADAMS: *Phys. Rev.*, **75**, 83 (1949).
- 347) S. HOCHBURG, V. K. LAMER: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 291 (1937).
- 348) M. C. LAMBERT: *U. S. Atomic Energy Comm.*, HW-30637 (1954).
- 349) G. R. PRICE, R. J. FERRETTI, S. SCHWARTZ: *Anal. Chem.*, **29**, 1767 (1957).
- 350) F. L. MOORE, J. E. J. HUDGEN: *Anal. Chem.*, **29**, 1776 (1957).
- 351) C. F. METZ: *Anal. Chem.*, **29**, 1748 (1957).
- 352) E. SEGRÉ: *U. S. Atomic Energy Comm.*, UCRL-1021 (1957).
- 353) A. C. STRODE, JR.: *U. S. Atomic Energy Comm.*, HW-28711 (1953).
- 354) M. B. LEBOEUF, R. E. CONNALLY: *Anal. Chem.*, **25**, 1095 (1953).
- 355) R. E. CONNALLY: *Anal. Chem.*, **28**, 1847 (1956).
- 356) J. C. LANGFORD: *U. S. Atomic Energy Comm.*, HW-49668(1957).
- 357) R. A. SHEIDER: *U. S. Atomic Energy Comm.*, HW-4796 (1957).
- 358) H. R. HELMHOLZ: *U. S. Atomic Energy Comm.*, HW-49718 (1957).
- 359) W. N. CARSON, JR.: *Anal. Chem.*, **29**, 1417(1957).

# 分 離 法

## 1. 概 説

原子力の分野で分離の問題はきわめて重要であり、従来分離方法として広く用いられてきたのは、イオン交換法、溶媒抽出法、沈殿法の三つであろう。第2回ジュネーブ会議では従来、耐放射線性においてとかくの欠点があった有機のイオン交換樹脂に代り、きわめて放射線に強い無機イオン交換体、また従来のトリブ

チルホスフェートなどよりさらに強力な新溶媒として各種有機リン酸化合物、アミン化合物などが登場し、広く核燃料物質の分離精製、化学処理に使用されるようになった。本章ではイオン交換法および溶媒抽出法につき概説する。

## 2. イオン交換法

イオン交換法の原子力およびその周辺の利用としては、大規模な核化学プロセスへの利用、放射性同位元素の分離精製、放射性同位元素を利用して交換平衡から溶液内の状態を調べることなどがあげられる。今回の会議でもそれぞれいくつかの発表があったが、特にめざましいのは無機イオン交換体の登場であろう。米英仏3国からそれぞれ報告が出されている。[1832]は難溶性酸化物をとり上げ、その吸着機構が通常のイオン交換の機構と合致することを確かめる基礎的な実験を数多くおこない、あわせて分離の問題を論じている。

これに対し [271] は Zr-リン酸塩に問題をしばり実用上の性質についていろいろの実験をおこなっている。

[1155]は天然鉱物、加工品、合成品と三つの型についてイオン交換性を追究している。3論文いずれも高温、高放射線量に耐えるものを目標としており、あわせて特異な選択性をねらっている。Zr-リン酸塩および酸化物を3者とも取り上げていることは注目に値する。

イオン交換膜の実際の核化学プロセスへの利用を論じているのが [502] である。放射化学的分離には溶離液について従来からいろいろ工夫がなされてきた。

[1439]は EDTA および HCS という二つのキレート剤を溶離液として使う分離を研究し、その機構について論じている。[1424]は溶離液として有機溶媒すなわちアセトン-塩酸-水系を用いる分離を検討するた

め種々のアセトンおよび塩酸濃度で分配を調べ、よい結果を得ている。

分配平衡から溶液の錯イオンの状態を調べたものに、陰陽両イオン交換樹脂を同時に用いる相対吸収曲線法で硝酸ジルコニウムおよび酢酸ウラニルの錯イオン状態を調べた [2204] がある。

[1477]は硝酸ニトロシルルテニウムの錯イオンをイオン交換樹脂で分離したという報告であるが、原報がないので詳細はわからない。

最後に電解質に接している金属の表面層でのイオン交換作用をトレーサーを使って研究した報告が[1818]である。金属と同種イオンについての報告は従来からあるので、異種イオンとの間の交換を対象としている。

以下、上記9論文について紹介する。

### 2.1 水性酸化物のイオン交換性 [1832]

有機イオン交換樹脂が広く使われているのに対し、無機物ではゼオライトが不安定性のためだんだん使われなくなり、その他はクロマトグラフの展開剤として若干使用されているにすぎない。そこで高放射線量、高温に耐える新しい吸着剤をさがす研究をおこなった。同時に異常な選択性のものが見つかることも期待された。また、酸、アルカリに不安定なケイ酸系統のものは除外した。

出発点として不溶性の水性酸化物を選んだ。これは水性アルミナがよく調べられており、若干のイオン交換性が認められていたからである。従来のイオン交換体では、引きつけられた反対符号のイオンが、不溶性の3次元網目構造の中へ包蔵水を媒質として容易に拡散できたのに対し、水性酸化物では固体粒子を取りまく溶液相がその役を果すので、H型は弱酸性陽イオン交換体、OH型は弱塩基性交換体の働きを考えると考えられる。酸化物のうち可溶性(P, As)または分散しやすいもの[Mo(VI), W(VI)]は強酸性なので、不溶性網目構造と結びつけると陽イオン交換体となると考えられる。実際やや過剰の酸化物を用いて沈殿させた不定形のリン酸ジルコニウム塩、タングステン酸ジルコニウムなどは陽イオン交換性を持つ。これを“酸塩”と呼ぶ。逆に水性酸化物を不十分な酸で処理したものは“塩基性塩”と名づけたが、陰イオン交換性をもつ。水性酸化物を作っている金属がかなり酸性であると、水酸イオンと結びついて陰電荷を帯び、同時に取り込まれた陽イオンは高度の自由度を持っているので、陽イオン交換体となる。あるpH領域では両方の交換性を持つものもあり巨大な両性イオンと考えることができ、等電点では塩の形でのとりこみがおこる。結晶性物質でも微結晶になるとその表面は吸着に関係してくる。ある場合には、水性酸化物の水酸基が酸の陰イオンで置き換えられることがあり、特異な選択性が期待される。

以上述べた水性酸化物のイオン交換性はゼオライトなどの格子点の置換と全く異なり、固体を取りまく媒質との可逆反応にもとづいている。この吸着作用がイオン交換体として表現され使用されるためには i) 酸、塩基との反応の可逆性 ii) カラム操作が可能な交換速度 iii) 履歴現象がおそい iv) 十分な容量 v) 吸着性は loading に無関係という5点の実験的解決を要する。以下水性酸化物および酸塩がこれらの問題点に答えるものであることを示す。

**調製:** Cr(III), Zr(IV), Sn(IV), Th(IV)などは酸性溶液から、Nb(V)はHF-HNO<sub>3</sub>溶液からNH<sub>3</sub>で完全に沈殿させ、Ta(V)は炭酸融融で作ったタンタル酸塩に、V(V)はバナジン酸塩に酸を加えて沈殿させた。沈殿は遠心分離または口過で分け、室温で乾燥後、砕いて粒子をそろえた。カラム操作には150メッシュを選び、真性ゲルを作るといふ特別な努力はしなかった。

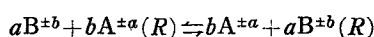
**吸着反応の可逆性:** Zr(IV), Sn(IV)についてイオン強度を一定にしてNaCl-HClおよびNaCl-NaOH系でpHを種々変えてCl<sup>-</sup>およびNa<sup>+</sup>のとりこみを測

定したところ、同一なものでは再現性があり、同じ方法で調製したものでも再現性が見られた。また、吸着相の活量係数は液の組成に独立に一定になることも確かめられた。また、温度変化の実験も  $\log m_H$  または  $m_{OH}$  対  $1/T$  は直線によくのっており、同じ試料で再現はしないが勾配は一定であった。ジルコニウム酸化物の硝酸型カラムに臭化物のトレーサーを吸着させ、0.1 M KNO<sub>3</sub> で溶出させ、放射能を追跡した結果、典型的なガウス分布の曲線が得られた。

**見かけの容量:** 酸化物の陰陽両イオン交換における容量はいろいろで、酸性酸化物であるMo(VI), W(VI), U(VI), V(V)は陰イオン交換性がなく、塩基性のTh(IV)やBi(III)は陽イオン交換性がかなり弱い。強く吸着されるイオン、たとえばF<sup>-</sup>はジルコニウム酸化物1 kgに4 mol入る。これはZr:F=1:1に対応する。酸性塩、たとえばリン酸ジルコニウム塩でも<sup>134</sup>Csをトレーサーとして実験したところ、1 kg 当りpH 1.5で1 mol, pH 9.5で4.5 molという大きな容量が得られた。後者はP:Cs=1:1に対応する。

**乾燥温度の影響:** 種々の乾燥温度のものをカラムにつめ、<sup>51</sup>Crをトレーサーとして2 Mの酸によるCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の漏出曲線から陰イオン交換容量を出したところ、高温になるほど容量は減少し、タングステン酸ジルコニウムは100°Cで完全に交換性を失う。これは結晶の大きさが成長し、表面が減少するためと考えられるが、X線の実験でも確かめられた。

**イオン交換との一致:** 一般のイオン交換平衡



において、交換体内の活量係数は独立であるという考えから、Bとしてトレーサー量を用い、Aをかなり大きい所に限れば

$$D_B m_A^{\frac{b}{a}} \cdot \frac{\gamma_A^{\frac{b}{a}}}{\gamma_B} = \text{const.}$$

の関係が平衡式から導ける。これは  $\log D_B$  と  $\log m_A$  の間に活量係数の補正をすれば直線性のあることを示すが、ジルコニウム酸化物を用いて  $A = Br^-$ ,  $B = NO_3^-$ , Zr-tungstate を用いて  $A = Ba^{2+}$ ,  $B = NH_4^+$  とした場合の実験で直線性が確かめられた。また、 $m_A(R) + m_B(R)$  を一定にした場合、濃度平衡定数は  $NH_4^+$  と  $Cs^+$  の場合にはほぼ一定の値を示した。

以上の事実から問題の媒質内で錯化、重合、加水分解などの起らないかぎりイオン交換と同一と見なしてよいと考えられる。

**選択性と分離** i) 大部分の水性酸化物は1価の陰

イオンに比べ多価の陰イオンに対して異常な選択性をもっており、強く吸着されるので溶出には塩基を要するほどである。

ii) 金属に対して錯塩を作りやすい陰イオンは、その酸化物に対して選択的に吸着される。

iii) 有機陰イオン交換樹脂の特長である負の錯イオンに対する選択作用がやや弱いながら、Ag(I)とAu(II)のHCl系についてジルコニウム酸化物に対して見出され分離に利用し得た。

iv) H型の“酸性塩”はアルカリ金属に対して選択性をもち、原子番号が大きくなるほど強くなり、Csは周期律表のすべての元素から分離できる。タンゲステン酸ジルコニウムを用いてNH<sub>4</sub>Clを溶離剤としてアルカリ金属を相互に完全に分離できる。TiおよびU(VI)の酸化物ではCs<sup>+</sup>はNa<sup>+</sup>より先に溶出するし、酸性塩のNH<sub>4</sub>型ではアルカリ金属は一団となって溶出する。

v) アルカリ土類金属をCaからRaまでモリブデン酸ジルコニウムを用い、NH<sub>4</sub>Clを溶離剤として相互に完全に分離できた。

vi) いろいろな酸化物と酸性塩がアルカリ金属と土類金属の分離に用いることができる。137Csからミルキングのできる短命の137Baはリン酸ジルコニウム塩の1cmのカラムで完全に分離できる。また、この2組の金属をグループとして分離することも可能である。

vii) 機構が簡単な陽イオンについては以上のべたとおりであるが、希土類をZr-酸化物を用いてアルカリ金属、土類金属から非常によく分離できるし、Co(II)とFe(III)もタンゲステン酸ジルコニウムを用いて濃い酸または錯剤を用いて分離することもできる。非常に興味があるのはCu(II)のアンモニア錯塩がジルコニウム酸化物に吸着され酸により溶離されることである。遷移元素間の分離に利用できる点、重要である。

無機イオン交換体はますます広く利用されるようになると考えられる。分離の問題とは別に不定形および微結晶物質の表面状態の研究の有力な道具ともなると考えられる。

## 2.2 合成無機イオン交換体とその原子力における応用 [271]

従来のイオン交換体には高温水中における破損と、高線量のイオン化放射線による容量、選択性、交換速度の変化という二つの難点があり、新しい交換体としてZr, Th, Tiなどの多価金属の多塩基性酸との塩および水性酸化物が研究されてきた。以下これらに関する従来の発表以後の進歩を示す。陽イオン交換体とし

てはリン酸ジルコニウム塩がすぐれており、陰イオン交換体としては酸化物が良い性質を持っている。リン酸ジルコニウム塩はやや過剰の硝酸ジルコニルにリン酸を作用させ、圧力を加え、十分に水洗後、空気中で150°Cで乾燥する。ゲル状のかたまりをこわすため再び水中に浸し同じ操作をくりかえす。大規模な製造に必要な最良条件は目下研究中である。

a) オートクレーブ中で約325°Cで静的に水または希アルカリと共存させ数週間おいた場合、b) 高温加圧水のカラムを実際の条件で動かし漏出を調べるという二つの方法で試験をおこなった。

現在a)の結果しか報告されないが、b)も十分に動いて有望である。物理的安定性はかなり高く、高温水のカラムの循環系の中でつまるところはない。最初の処理が高温であると粒子は細くなる。交換体を水中に浸し水温を上げてゆくと、室温から100°Cの間で急激に微粒の放出がおこるが以後おさまってゆく。これははじめから凝集していたものがほぐされたと考えられる。はじめから300°Cで処理すればその温度特有の安定な粒度分布をもつようになる。325°Cで650時間おいた実験では粗粒が減るとともに微粒が増加するが、中粒はほぼ一定という結果を得た。再生した水は透明ないしはごくわずかに不透明になるだけである。

乾燥温度の効果は325°Cで105時間おいたところ、粗粒が減少し、中粒が増加したが微粒はわずかしかな変化しなかった。35°Cから300°Cまで乾燥温度を変えた実験では35~100°Cで最大の変化がおこり、10~15%も重量が減少した。なおアルカリ金属型が必要なとき、実験室的には0.1~0.5Nのアルカリで処理すればよいが、1~2kgの大規模の場合には飽和させるのがむずかしいので、はじめに水の代りにアルカリで洗い、以下同じ処理をすれば非常に硬く、325°Cの水で影響を受けにくい試粒が得られる。

化学的にはリン酸ジルコニウム塩はフッ酸と熱濃硫酸におかされ、ジルコニウム酸化物は0.1N以上の酸にとける。しかしジルコニウムリン酸は0.1N以上のアルカリとはリン酸根と水酸根の交換反応を起す。実用上は300°Cで酸・アルカリ両型を0.01~0.1Nアルカリで処理した場合、定性的なハン点分析ではPが認められなかったのであまり問題にならない。この際の残存陰イオン交換能力の決定は実験がうまくいかなかった。

常温におけるNaの交換平衡はいろいろなpHを実験しても別に減少してはいない。むしろ高温で乾燥し焦化したのも、高温水処理で能力を回復することが

見出された。

リン酸ジルコニウム塩およびジルコニウム酸化物と共存する水は加水分解により特有の pH を示す。前者は酸型で 2~4, アルカリ型で 10~11 を示す。通常の加水分解と同じく Cs よりは Na が, 室温よりは 100°C のときの方が加水分解はいちじるしい。このような性質は緩衝剤として使えることがわかる。加圧水は腐食をさけるため pH を約 0.5 に保つ必要があるので好適である。二つの型を混ぜればいろいろな pH が得られる。現在はしっかりしたデータは高温では得られていないが, かなりよいようである。常温でカラムの4倍量の水を通したのちも約半分の Na が残っていた。平衡ではないから, 流量, 粒度をいろいろ変えれば pH の調節が可能である。一方, アルカリ金属間の相違は現れにくく, Li でやると pH が高くなる程度である。はじめからアルカリ性溶液を通せば緩衝作用はさらによくなるのは当然である。

リン酸ジルコニウム塩によるアルカリ金属, アルカリ土金属の分離は分離性もよく交換速度も速い。平均して 1.5 meq/g の交換容量をもっている。F. P. から放射線源や分析に使える Cs や Sr を回収するのに有用である。Rb と Sb の分離は 0.1 N  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  で Sr を溶出した後, 1.0 N  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  で Rb をとり出す。十分よい分離が得られたが, 高温にし, 溶離液の濃度を工夫すればさらによくなるであろう。Rb と Cs の分離の場合には, Cs は  $\text{HNO}_3$  または  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が少なくとも 3 N ないと非常に溶出がおそい。酸型の交換体を用い 20°C と 83°C, カラムへの load を 10% と 1% の場合について 0.5 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  での溶離の実験をおこない, 高温ほど, また load が低いほど分離性がよくなることがわかった。10<sup>8</sup>r の照射前後における Cs の飽和交換容量は有機樹脂の場合 10% ほど減少するのに対し, ほとんど減少を示さなかった。

Zr-酸化物はアルカリ性でアルカリ金属, 土金属と交換するだけでなく, 酸性でも  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  などを取り込む。この反応は全く可逆的におこなわれ,  $\text{H}^+$  の放出を伴うので錯塩が関係していると考えられる。 $\text{Fe}^{3+}$  は約 0.35 meq/g もとり入れられるのに対し, Cs, Sr は 0.01 以下なるのでこれらのアイソトープを腐食産物から分離するのに用いられ, 1回の処理では Fe は 1/10 ほどに減少する。

### 2.3 高温水に用い得る若干の鉱物性交換体について [1155]

原子炉用水の精製には 200°C 以上の高温で使用で

きるイオン交換体が必要である。この目的に応ずるため三つのタイプの無機交換体, すなわち天然のイオン交換体としてモンモリロナイト型の粘土, 天然鉱物にイオン交換性を付与した型の活性グラファイト, 合成無機化合物であるジルコニウムリン酸塩および酸化物について検討した。

必要な性質としては高温水中で i) 非常に溶けにくい ii) 微粒子となって分散してしまわない iii)  $\text{H}^+$  および  $\text{OH}^-$  と交換性を持つか少なくとも不溶性の化合物をつくるということが挙げられる。

1. モンモリロナイト: H型の交換体を半工業的に作ることができた。製品は酸による電気透析または有機イオン交換樹脂と混床を作って精製する。水中で割れない板もつくることができた。交換速度は十分に速く, 10<sup>-3</sup>N の溶液からも吸着をおこなう。pH の広い範囲にわたって 0.7 meq/g というかなりの容量を有している。陽イオンを一たん捕えて固定したのちに, この陽イオンと不溶性の塩をつくる陰イオンを吸着することができる。この吸着も 10<sup>-3</sup>N でもおこり 0.8 meq/g の容量をもっている。Ag<sup>+</sup> に対して Cl<sup>-</sup>, Ba<sup>2+</sup> に対する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> そして Zr<sup>4+</sup> に対する PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> がその例である。300°C で 2.5×10<sup>8</sup>r の放射線量をあびせても性質はほとんど保たれる。

2. 活性グラファイト: 非常に高純度の粒状の活性グラファイトを作りイオン交換性を調べた。陰イオンを固定する能力があり, 10<sup>-3</sup>N SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の溶液に対して 0.2 meq/g の容量をもっており, 交換速度は 10<sup>-5</sup>N でも十分に速い。平衡の温度変化から吸着熱が調べられている。

3. 難溶性ジルコニウム化合物: リン酸ジルコニウム塩および酸化物について, 十分に精製すると水中で安定で, かつイオン交換性を有するものを得ることができる。特性は調製の条件により大きく影響される。容量 0.5 ないし 1.0 meq/g のものが得られた。両者の混床から得られた水は電気抵抗が 25°C で 0.7 MΩ/cm<sup>2</sup>/cm であった。非常に希薄な溶液から Na, Fe, Cr, Al, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>などを吸着することができる。

### 2.4 核化学過程におけるイオン交換膜の利用 [502]

イオン交換膜は電気エネルギーを用いてイオンを膜の一方から他方へ移動させるためのもので a) イオン交換性の基を含んだ有機樹脂からなる均質のもの b) 細かく砕いたイオン交換樹脂を不活性なプラスチックの中におり込んだ不均質のものがある。

その特長としては i) 陰陽イオンそれぞれに対する選択性が高く, ii) 膜は電気伝導度が高く, iii) 水に対しては透過度が低いことがあげられる. 米国内で3社から出されているものについて応用上から性質を検討した結果 i) 水に対する不透性については, 水はイオンに水和した形で移るものと考えられ,  $0.1N$  以上ではイオン当量当り  $0.1\sim 0.3l$  で, ほぼ一定である. ii) 物理的性質は厚さと支持剤によるが,  $250\text{ psi}$  に耐えるものが得られている. iii) 化学的強度はイオン交換樹脂に対応する優秀さをもち, 放射線に対しては硝酸および硝酸アルミニウムの存在下で  $3\times 10^6\text{r}$  あてたところ,  $25\sim 50\%$  の交換容量を失い, 抵抗は2倍になった.  $10^6\text{r}$  では弾力性を失ってくるが, まだ実用に耐える.

交換膜を用いた電透セルとしては3種の異なった型が考えられる. 膜で両電極液の混合を防いで酸化還元または酸塩基反応をおこなわせる単膜2室法, 供給液を両電極から離しておく2膜3室法, 濃縮-希釈, イオン分別作用, および交換反応などをおこなわせる多膜多室法が考えられる.

**V(VI)のV(IV)への電解還元:** ORNL で発展しつつある Excer プロセスはウラニウム鉍浸出液または溶媒抽出処理後の使用済みウラニウムから高純度の  $\text{UF}_4$  を作る方法である. 陰極では  $\text{UO}_2^{2+}$  が  $\text{U}^{4+}$  に  $\text{H}^+$  を消費して還元され  $\text{F}^-$  の共存下でただちに緑色の沈殿となり,  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  のある陽極では水が分解されて  $\text{H}^+$  を補う. 両極をしきる陽イオン交換膜は  $\text{U}^{4+}$  が陽極で再び酸化されることを防ぎ, 陽極をいためる  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  を陽極から引きはなしておくという役割をしている. 沈殿形成に有利なよう  $95\sim 100^\circ\text{C}$  で操作する.  $\text{U}$  ポンド当り  $1\text{ kWh}$  の電力を消費する.

**脱酸過程:** Purex および Redox プロセスの廃液から硝酸または硝酸アルミニウムを除くことは廃棄物の容積をへらすうえに意味がある. 陰イオン交換膜でしきり, 陰極に廃液を供給し, 陽極には水を流しておけば,  $\text{NO}_3^-$  イオンは膜を通り陽極側に行き, 電解により生じた  $\text{H}^+$  により硝酸となる. 陰極では水素と若干の還元窒素化合物ができる. 陽極の酸濃度が  $0.05\text{ N}$  以下では硝酸イオンの透過効率  $95\sim 100\%$  であるが,  $0.6\text{ N}$  では  $50\%$  に下る. 陰極における  $\text{NO}_3^-$  の還元は陰イオン交換膜をもう1枚用い, 中間に廃液を送れば防げる.  $0.02\text{ N}$  の  $\text{Na}$  をトレーサーとして実験したところ, 炎光分析では陽極液から  $\text{Na}$  を検出できなかったので陽イオンに対する除染係数は  $5,000$  以上と考えられる. 放射線による損傷も考慮に入れてコスト

を出すと1ガロンの  $2\text{ N}$  の液を  $0.05\text{ N}$  にするのに  $3\sim 6$  セント要することになる. 硝酸アルミニウム溶液も同じように扱うことができる. この場合にははじめ粒子状の水性酸化アルミニウムが沈殿し, やがて特徴ある水酸化アルミニウムのゼラチン状の沈殿が現われる.  $60^\circ\text{C}$  以上で低い電流密度でおこなうと終始透明なゲル状沈殿を生ずる. 電流密度が  $100\text{ mA/cm}^2$  のときには  $\text{NO}_3^-$  の  $1/3$  が取去られたとき沈殿がはじまり,  $30\text{ mA/cm}^2$  のときには  $2/3$  が取去られてからはじまる. ゼラチン状の沈殿のため液を循環させることはできない. 同じようにして水酸化トリウム, 三酸化ウランを作る実験は硝酸イオンは部分的に除けるが, 生成した沈殿が陰極や膜をおおい抵抗がだんだん増加してゆくことを明らかにした.

**電透による塩の酸および塩基への転換:** 2膜3室法を用いれば塩を, その塩やコロイドや非イオン性物質を混ぜることなく, 酸と塩基に転換できる. 陽イオンは陽イオン交換膜を通り陰極液に入り, 電解により生じた水酸イオンとともに塩基を形成する. 逆のことが陰イオンについても成り立つ.

硫酸アルカリについての実験では,  $1\text{ N}$  の溶液を得るために1当量当り  $0.3\text{ kWh}$  を要し効率は約  $60\%$  であった. この実験にもとづいて ORNL では塩の廃液からの回収プラントが設計された.

**電透による HF の濃縮:** HF は核化学過程で広い用途を有しており, 回収の際濃縮が重要になる. 陰陽イオン交換膜を交互に用いた多膜多室法でこの目的をはたすことができる. この方法で  $1.6\text{ M}$  から7ないし  $10\text{ M}$  に濃縮できた.  $50\%$  を回収する場合には効率は  $100\%$  であり,  $1.5\text{ M}$  から  $4\text{ M}$  に濃縮する場合には  $180\%$  に達した. この高い効率は解離していない HF が移動するイオンと会合しているためと考えられる. 水の電気浸透のため  $1.6\text{ M}$  から  $10\text{ M}$  以上に濃縮することはできない. さらに電透によれば  $20.8\text{ M}$  の HF のアゼオトロップを破壊して,  $19\sim 20\text{ M}$  のものを  $23\sim 24\text{ M}$  に濃縮することができる.

**水酸化ナトリウムおよびリチウムの濃縮:** 上記と同じ方法でアルカリの濃縮ができる. 濃縮液と希釈液の濃度差が大きくなると効率が落ちる. 効率のデータからナトリウムおよびリチウムの水酸化物について逆拡散の拡散係数を求めると,  $1\sim 2\times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{sec}$  となる. 水酸化ナトリウムの場合  $0.01\text{ N}$  から  $91\%$  の回収率で  $0.15\text{ N}$  にする場合は塩基, ポンド当り  $3\sim 4\text{ kWh}$ ,  $0.05\text{ N}$  から  $80\%$  を  $0.28\text{ N}$  にする場合は  $2.7\text{ kWh}$ , 水酸化リチウムの場合  $0.05\text{ N}$  から  $75\%$  を  $0.4\text{ N}$  に

するには 6.2 kWh を要する。

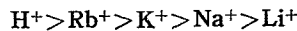
イオン分別蒸留：同位元素や同じ符号のイオンの分離に I-still が用いられる。これは目的のイオンが+の場合には陽イオン交換膜で両極の間に多膜多室を作り、中央から混合液を供給し、電流に対して逆むきに室から室へ適当な条件で流しながら2種イオンの交換膜に対する透過度の差を利用して分離し、最後に両極液からそれぞれ目的液を取り出す方法である。分離定数  $\alpha$  は

$$\alpha_{AB} = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$$

$y$ : 膜を通して移動する A, B イオンのモル分率

$x$ : もとの液の A, B イオンのモル分率

で与えられる。I-still は同位元素分離の目的で考えられているが、現在では他の方法の方がより経済的である。陽イオン間の分離係数は得られており、易動度はつぎの順で減少する。



軽水と重水の分離の研究もなされており、分離定数も軽水の方が 1.02~1.07 よいという結果が出ている。LiCl, NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> などに加えてイオンの移動に伴う浸透水を利用する方が有利である。

## 2.5 強錯化剤を用いた陰イオン交換樹脂による放射化学的分離 [1439]

イオン交換による分離法の目標としては、時間の節約、分離性の増加、溶離液の序列の確立が挙げられる。陰イオン交換の場合、従来弱い錯化剤が溶離液として用いられてきたが、強い錯化剤として EDTA, HCS (8-オキシキノリンスルホン酸) を用いた場合を試みた。

陽イオンはアルカリ土金属として <sup>90</sup>Sr, 通常の3価イオンとして <sup>210</sup>Bi, 4価として <sup>234</sup>Th, 2価として <sup>210</sup>Pb, 希土類として <sup>90</sup>Y を選び、強塩基性の Dowex 1X4 を用いて実験をおこなった。

大部分の実験は溶離液とカラム中の樹脂を平衡にさせておき、そこを放射性元素を含んだ溶離液を流す“汎交換平衡”の方法をとった。この種の平衡にない場合は実用上の分離にはおこるが、錯イオンの形成および交換の過程を調べるには適さない。

分配係数  $D$  は放射能のピークの現われたときの液量  $V_D$  から

$$\frac{V_L}{V_D} = \frac{1}{1 - D \frac{1-i}{i}}$$

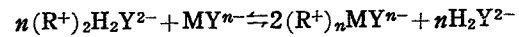
$V_L$ : カラム中の保持液量

$i$ : カラムの全容積と  $V_L$  との比 ~ 0.4

の関係式を用いて算出した。

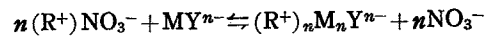
1) EDTA: “汎交換平衡”の場合つぎの2組の実験をおこなった。

i) まず EDTA で load しておいて Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y 溶液で溶離する。EDTA(H<sub>4</sub>Y) は H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> の形で樹脂に入り、溶離液は pH 4.7 ほどで H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> になっていることが知られているので、もしイオン種の一つの場合には交換平衡は、そのイオン種を MY<sup>n-</sup> と書けば

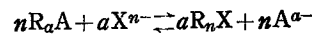


とあらわせる。

ii) まず NO<sub>3</sub><sup>-</sup> で load しておき、EDTA を 5 × 10<sup>-4</sup> M 含む種々の硝酸根濃度および pH をもった液で溶離する方法でこの場合の平衡はつぎのようになる



上記2組の実験を種々の EDTA および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度でおこない分配係数を定めた。このデータの解析は錯塩の状態特に電荷数についての知見を与える。いま電荷数  $n$  の陰イオン X<sup>n-</sup> が1種類存在する場合には次の平衡式が書ける。



トレーサー量の場合、質量作用の法則を適用するとつぎの関係が得られる。

$$\frac{d \log D}{d \log [A^{a-}]} = -\frac{n}{a}$$

2種以上の錯イオンが存在する場合には log  $D$  対 log  $[A^{a-}]$  の曲線に2箇所直線部分があらわれる。陰イオン濃度  $[A^{a-}]$  が低い場合には高電荷数に対応するものが、高い場合には低電荷数のものがあらわれる。しかし、この勾配は樹脂にもっとも取られやすいイオンを示すのであって、決して最も多く存在するものを示すわけではない。解析の結果、とり込まれるものは SrHY<sup>-</sup> (pH 4.7), PbY<sup>2-</sup> (4.7), PbHY<sup>-</sup> (3.0), YY<sup>-</sup> (4.7), BiY<sup>-</sup> (3.0~4.9) となり Th の場合には pH=3.1 で  $n=-1$ , 4.7 で  $n=-2$ , 7.5 で  $-2$  と  $-3$ , 8.8 では錯塩の加水分解のためか規則性は見られない。Th については電位差滴定から Th:Y=1:2 という結果が出ているが Th(OH)Y<sup>-</sup> の存在もいわれており、いずれのシリーズかはっきりしない。Bi と Y が pH 4.7 で  $D$  がいちじるしく異なるのは重要な点である。

“汎平衡”でない場合にもよい分離が得られた。すなわち EDTA で load したカラムに 0.001 M HNO<sub>3</sub> にとかした <sup>210</sup>Pb, <sup>210</sup>Bi を加え、同じ濃度の HNO<sub>3</sub> で溶離した。Bi のピークは 30 倍容であらわれ、Pb は最上部についたままであった。この場合は HNO<sub>3</sub> が樹脂から H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> をはなし、実際は溶離液は EDTA 5 × 10<sup>-4</sup> M と考えられる。



2) HCS: 8-オキシキノリンを発煙硫酸で処理してつくったもので、pH 5 以上では塩を形成して溶ける。実験はすべて“汎平衡”でおこない、i) HCSでカラムを飽和し、K 塩で溶離する、ii) 少量のHCSを含んだ  $\text{NO}_3$  溶液で飽和し、HCS  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  を含む硝酸で溶離をおこない、pH として HCS が沈殿しない最低 pH 5.0~5.5 とフェノール性 OH の解離がおこなわれている pH 8.0~8.5 の二つの pH を選んだ。

Sr については pH 5.5 では i), ii) ともにまったく保持されず、i) pH 8.5 で  $D=38$  ii) pH 7.9 で  $D < 1$  となる。

Pb については i) pH 5.5,  $D=160$ , ii) pH 5.1 で  $D=100$ , pH 8.0 で  $D > 1,000$  となり、Y の場合は i)  $D$  は数千 ii) pH 8.1 で  $D > 1,000$ , pH 5.5 で  $D=40$  と Y 錯塩は大きな pH 依存性を示す。

Bi は i), ii) ともに  $D > 1,500$  となり pH 8 の Y の場合と同じくラジオコロイド的な水酸化物が形成されたと考えられる。Y と Sr は pH 5.1 で  $0.1 \text{ M NaNO}_3$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ M HCS}$  で溶離してよい分離が得られた。EDTAと同じ汎平衡でないときもよい分離が得られる。

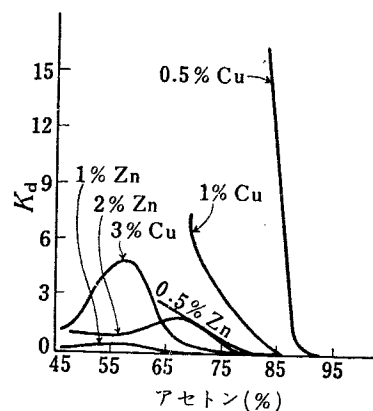
キレート剤はかなりの選択性をもっているから陽イオンの分離にも利用できる。陽イオン交換体が共存すると上記の性質は逆転するから、両交換体を共存させると特定の放射性元素を陰イオンの形に濃縮することができる。つぎに、陰イオン交換の場合には陽イオン交換体の場合ほどわずかの安定度定数の差を利用することはできないが、陰イオンにしたために電荷数の相対的大きさの変化がおこることを利用できる。Pb<sup>2+</sup>, Y<sup>3-</sup> が PbY<sup>2-</sup>, YY<sup>-</sup> となるなどよい例である。キレートを含む錯化剤で load した陰イオン交換体は、製造のむずかしいキレート交換体と同じははたらきをもっている。キレート剤の微量が分離の問題で影響をもつことは興味があるとともに、不必要な混入には注意しなければならない。

## 2. 6 陽イオン交換における有機溶出液の使用について [1424]

イオン交換樹脂を用いる方法で陽イオンを分離する際、両者の親和度の差が大きければ単に酸で溶離すればよいが、差が小さくなってくると選択性をもった錯塩形成剤の利用を考える必要がある。最近、有機溶媒と無機酸と水の混合物を溶離に使用することがおこなわれてきた。アセトン-塩酸-水の系を遷移元素である Cu-Zn, 希土類元素である La-Ce, 重金属元素である Th-U の分離に適用した結果を報告する。

実験は分配係数  $K_d$  を静的平衡で測定した。

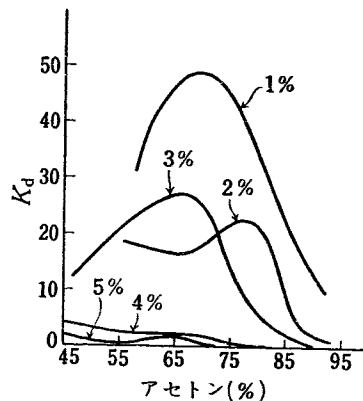
(1) Cu-Zn 系: 種々の HCl 濃度, アセトン濃度で分配係数を定めた。定量法としては Cu に対しては Spacu-Dick 法, Zn に対しては <sup>65</sup>Zn をトレーサーとして用いた。R-21 に対する場合を第 1 図に示す。79.5%



第 1 図 R-21 樹脂における亜鉛と銅の分配係数 [1424]

アセトン, 0.5% HCl ( $d=1.16$ ) および 59% アセトン, 1% HCl が分離に適當と考えられ、前者による分離は満足すべき結果を与えた。酸濃度, アセトン濃度の増加による  $K_d$  の減少はクロロ錯塩の形成と関係があると考え、CuSO<sub>4</sub> について 1% HCl, 種々のアセトン濃度の溶液で吸収スペクトルを測定したところ、アセトン濃度の増加とともに吸収極大が移動し、吸収帯の帯がだんだんに狭くなることが観察され、種々の段階のクロロ錯塩の形成がアセトンが脱水剤として働くことにより促進されることが確かめられた。また、CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> の溶離液について電導度を測定し、Zn の方が少量の HCl でクロロ錯塩を作ることがわかり、分配係数の変化と対応することが確かめられた。

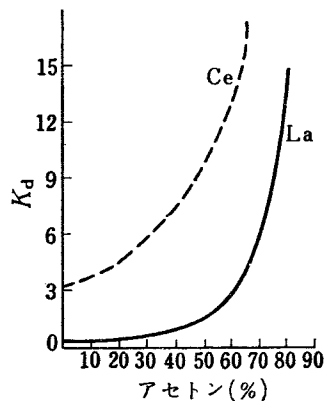
(2) UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Th<sup>4+</sup> 系: Th<sup>4+</sup> は分配係数が非常に大きく HCl が 1~4% ではほとんど溶離されない。ウラニルの場合について、 $K_d$  を測定し第 2 図の結果を得



第 2 図 KU-2 樹脂におけるウラニルイオンの分配係数 [1424]

た。最良の条件と思われるアセトン90%、HCl4~5%でカラム分離をおこない十分な結果を得た。通常の親和力の差だけで十分分離できるこの両者の場合、ウラニル塩が有機相に塩の形で抽出されやすいことが差をいちじるしくしている。

(3) La-Ce系: トレーサーとして<sup>140</sup>Laと<sup>143</sup>Ceを用い、20% HClの場合についてアセトン濃度をいろいろ変えて $K_d$ を測定し、第3図の結果を得た。65%ア



第3図 Ce-La系の分配係数の変化 [1424]

セトンが分離上よい条件と考えられ、カラムで分離をおこなったところ、ややかきなるが、かなりよい分離が得られた。他のランタニドについても実験中である。

以上の実験からアセトン-塩酸系は分析上必要な分離に役立つ選択性をもっており、<sup>65</sup>Cu (d, 2n) <sup>65</sup>Znによりできる<sup>65</sup>Znをターゲットから分離する際などに使用できる。この溶離剤の特長としては陽イオンを簡単な形でとり出せること、アセトンは容易に除去、回収できることなどもあげられる。

## 2.7 溶液内の放射性物質の状態の研究に対するイオン交換体の応用 [2204]

交換体と溶液の間の分配平衡式は、両者におけるイオンの化学ポテンシャルが等しいということから次式が得られる。

$$\left(\frac{g}{c}\right)^{\frac{1}{z}} = K \cdot \frac{f^{\frac{1}{z}} \left(\frac{g_1}{c_1}\right)^{\frac{1}{z_1}}}{f_1^{z_1}} \quad (1)$$

$g$ ,  $c$ ,  $f$ ,  $z$ はそのイオンの吸着量 ( $g/cm^3$ )、溶液内の濃度、活量係数、イオン価であり、 $g_1$ ,  $c_1$ ,  $f_1$ ,  $z_1$ はこのイオンと競合して吸着されるある補助イオンに対するものである。 $K$ は定数を示す。いま、トレーサー量を用いるならば  $c_1$  とイオン強度一定という条件下でこの平衡式は

$$\frac{g}{c} = \text{const.} \quad (2)$$

となおすことができる。トレーサー量の実験からは i) 存在するイオンの符号 ii) 中性イオンの存在 iii) ラジオコロイドの状態 iv) 加水分解 v) 不安定度定数などを調べることができる。ここでは v) について検討をおこなった。

不安定度定数の研究にイオン交換体を用いることはまず SCHUBERT により陽イオン交換体を用いて1種の陽の錯イオンが存在する場合に適用され、続いて FRONALUS により2種以上の陽の錯イオンの存在する場合にも適用され、2種以上の陰の錯イオンに対して陰イオン交換体を用いる研究もその後おこなわれている。

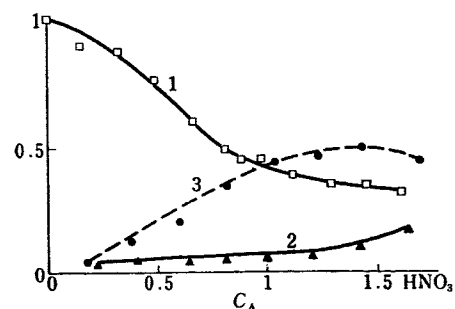
陰陽両イオン交換体を同時に用いる“相対吸収曲線”法を陰陽の錯イオンが存在する場合に用いてつぎのような結果が得られたので報告する。

陽イオン交換体の吸着量  $g_+$  と錯塩形成剤のまったくない場合の吸着量  $g_+^0$  との比  $r_+ = g_+/g_+^0$ 、陰イオン交換体の吸着量  $g_-$  と錯塩形成剤をできるだけ多く入れてほとんど陰の錯イオンにしてしまったときの吸着量  $g_-^0$  との比  $r_- = g_-/g_-^0$  について(2)の仮定が許される場合には、 $r_+ = \alpha_+$ ,  $r_- = \alpha_-$ ,  $r_0 = 1 - (\alpha_+ + \alpha_-)$  が成立する。

ここで  $\alpha_+$ ,  $\alpha_-$ ,  $\alpha_0$  はそれぞれ陽、陰、中性イオンの存在の割合を示す。(2)が成立しない場合には

$$\alpha_i = r_i \left( \frac{G - g_i^0}{G - g_i} \right)^{\frac{z}{z_i}}$$

を用いなければならない。ここに  $G$  は交換体の全容量を示す。 $r_+$ ,  $r_-$ ,  $r_0$  の形成剤に対する依存性の曲線を解析すると不安定度定数と錯イオン中に含まれる形成剤の陰イオン数  $n$  が得られる。



第4図 陽イオン交換樹脂 ( $r_+$ ) および陰イオン交換樹脂 ( $r_-$ ) による Zr の相対的吸着依存度 [2204]

曲線 1:  $r_+$   
 " 2:  $r_-$   
 " 3:  $r = 1 - r_+ - r_-$

**実験 1.** 硝酸-Zr<sup>4+</sup>系 水素イオン濃度が 1.2~1.5 N より大きければ加水分解は起らないから、HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>=2 N に保ち、NaClO<sub>4</sub> でイオン強度を一定に保った。トレーサー量の <sup>95</sup>Zr を用い 1.5 N HNO<sub>3</sub> までの実験をおこなった結果は第 4 図のようになる。r<sub>-</sub> は 1.4 N 以下ではほとんど無視できる。硝酸濃度が小さいところでは r<sub>+</sub>=C<sub>M</sub>/C (C<sub>M</sub> は錯イオンを形成していない陽イオン濃度) と考えられ、会合によって最初にできる錯イオン濃度も C<sup>1</sup> とすれば r=1-r<sub>+</sub>=C<sup>1</sup>/C と考えられる。この錯イオンについての平衡式は上の結果を入れると

$$K = \frac{C_M}{C^1} a_{n\text{NO}_3} = \frac{r_+}{1-r_+} a_{n\text{NO}_3}$$

$$\therefore \log \frac{r_+}{1-r_+} = \log K - n \log a_{\text{NO}_3}$$

r<sub>+</sub> の測定値を整理して r<sub>+</sub>/1-r<sub>+</sub> と a<sub>NO<sub>3</sub></sub> を両対数グラフにとると直線性があり n=2 が得られる。したがって n=1 の錯イオンは不安定なのだと考えられる。Y<sup>3+</sup> と乳酸の場合にも n=2 の錯イオンが直接形成されることが確かめられている。

**実験 2.** UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-酢酸系 この系については ARLAND がスペクトルから U, UA<sup>+</sup>, UA<sub>2</sub>, UA<sub>3</sub><sup>-</sup> の存在を認め、各段の平衡定数を出している。この平衡定数によれば UA<sup>+</sup> はある濃度で 40% もあることになるのに対し、DOWNS および TISHKOV はポーラログラフの実験から錯イオンは 2 種しかなく、陽の錯イオンはないとしている。ウラニル濃度 0.01 および 0.02 M の場合について CH<sub>3</sub>COOH と NaNO<sub>3</sub> でイオン強度を 0.5 に保ち、種々の CH<sub>3</sub>COOH 濃度で実験した結果を上記の方法で解析した結果 log r<sub>+</sub>/1-r<sub>+</sub> からは n=2, log r<sub>-</sub>/1-r<sub>-</sub> からは n=1 が得られ、n=1 に相当する錯イオンは不安定で UA<sub>2</sub> と UA<sub>3</sub><sup>-</sup> がほとんどと考えられる。不安定度定数 K<sub>H</sub>=r<sub>+</sub>a<sup>3</sup>/r<sub>-</sub>=1.3×10<sup>6</sup>, K<sub>1</sub>=Co·a/r<sub>-</sub>=(1-r<sub>+</sub>-r<sub>-</sub>)a/r<sub>-</sub>=6×10<sup>-2</sup> として α<sub>+</sub>, α<sub>-</sub>, α<sub>0</sub> を計算すると測定した r<sub>+</sub>, r<sub>-</sub>, r<sub>0</sub> とよく合致する。

以上のことから n=1 の錯イオンは全く存在しないとはいえないが、不安定であるため、あってもごく少量であると結論できる。

## 2. 8 イオン交換法によるニトロシル・ルテニウムのニトラト錯塩の分離 [1477]

合成したいろいろの上記錯塩の混合物および照射したウラニウムを硝酸にとかした溶液をカラムに通して分離を試みた。また、紫外部の吸収スペクトルを合成したニトロシル・ルテニウム・トリニトラートを基準

として比較した。また、いろいろな錯塩の MnO<sub>2</sub> に対する吸着性を調べた。

## 2. 9 金属と電解質溶液の間の陽イオン交換性について [1818]

金属と接触している電解質溶液からの陽イオンの自然析出や、金属とその元素の陽イオンとの間の交換平衡は HEVESY により放射性同位元素の導入以来よく研究されている。しかし、金属と他の元素の陽イオンの交換性については、わずかな報告しかないで、この問題について研究した。

この種の電気化学的現象の古典理論は、溶解張力を考えるネルンストの仮説にもとづいている。この理論は水に溶ける金属がその塩の溶液と接している場合には適用できて、ポテンシャル差の確定値が得られている。しかしこの理論では多くの実験事実を説明できないし、また現在の金属の構造に関する i) 格子欠かんが存在し ii) 表面には陽イオンを捕えて外へ構造をおしひろげようとする力があり iii) 原子価電子は電子雲となってセメントの役割をしているという考え方と容易に合致しない。ネルンストの引力は ii) により説明がつくが、斥力に関しては PALACIOS は陽イオンの捕捉による静電斥力を考えている。陽イオンをとり込んだ表面層は再編成を要し、なんらかの運動の自由度をもったある不規則な状態があらわれる。結局電解質溶液と接している金属の表面層は蒸気と接している一種の液体とみなし得る。同種イオンとの間にはただちに平衡が成立するが、異種イオンについては表面層からの出入イオン数が同じになるにはやや時間を要する。この異種イオンの交換平衡はそのイオンの性質、初期濃度、金属の種類に関係する。イオンの析出は表面で均一にはおこなわれないから、局部的に電位差をもった電池が形成され、陰陽両極において電解を生ずるという第 2 の過程がひきおこされる。

実験はトレーサーとして <sup>65</sup>Zn と <sup>110</sup>Ag を用い金属か溶液の一方のみをラベルしておいて、他方の放射能を G-M カウンターで時間の経過とともに追った。溶液をラベルした場合には、金属板は片面しか液と触れぬよう不活性な物質でおおった。すべての溶液は分析試薬と再蒸留水で作られ、中性ガラスの容器を用いた。酸素の影響を調べるためアルゴンを用いた場合以外はすべて空気中でおこなった。測定結果は、i) 金属亜鉛と電解質溶液の間のイオン交換性は、アクチベートした亜鉛を N/10 の硫酸で処理して表面層を去ったものと、再蒸留水、M/10 および M/4 の硫酸ナトリウム、M/10

の硫酸亜鉛およびベンゼンを接触させて調べた。90日間測定を続けた結果、まったく放射能の移らないベンゼンの場合以外は徐々に交換がおこり、その速度はだんだん減少することがわかった。 $^{65}\text{Zn}$ の溶出は水の場合が一番いちじるしく  $M/10 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $M/10 \text{ ZnSO}_4$ , そして最後が  $M/4 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  となっている。ii) 金属亜鉛の表面で析出した亜鉛イオンは内部に拡散して行くことがつぎのようにして間接的に証明できた。

表面をよくみがき、片面を樹脂でおおった亜鉛ハクをラベルした硫酸亜鉛溶液と12日間接触後、水洗乾燥したのち、普通の水、 $M/10$  および  $M/4 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液の中にひたし、ハクの放射能の減少を48日間追いかけた。いずれの場合も曲線ははじめ急激に減少し、やがてほとんど水平になってゆく。水平部における減少の割合は3者ほぼ一致し、水平部に達するまでの期間は水が一番短く  $M/10$ ,  $M/4$  と長くなってゆく。

iii) 金属銀と電解質溶液とのイオン交換性は放射化した銀線を酸化層を除くためよくみがいてから水、 $M/10$  および  $M/100 \text{ ZnSO}_4$  の中に浸して調べたところ、いずれの場合も2時間後に液が15cpmに達しただけで60日間少しも変らなかつた。このことを確かめるため、よくみがき一方を樹脂でおおった銀パクをラベルした  $M/10 \text{ ZnSO}_4$  溶液に浸して、露出面の放射能を調べたところ2日後25cpmというわずかの放射能をおびたのちは15日間少しも変化が見られなかつた。銅塩の存在下における銀の挙動を  $M/10$  および  $M/100$  の

硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅について調べた結果、40日後に溶液200mlに移った銀の量( $\mu\text{g}$ )についてつぎの結果が得られた。

|     | $M/100$ | $M/10$ |
|-----|---------|--------|
| 硫酸銅 | 47.5    | 58.7   |
| 硝酸銅 | 32.3    | 47.3   |
| 酢酸銅 | 6.5     | 26.6   |

$M/10$  硫酸銅についてアルゴン存在下でおこなった場合も50.9 $\mu\text{g}$ となり空気中との差は認められなかつた。

以上の事実から次のことがいえる。すなわち、Znの場合には無極性液体を除いては交換性を有し、電解質がZn塩であっても水、Na塩の場合と大差ない。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の二つの濃度における差は、水素イオンとの交換はいずれの場合にもおこるが、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の濃度が増すとZnの吸着力が減ずるためと考えられる。同種イオンのZn塩の場合は他よりやや早く平衡に達し、以後同位元素平衡に達するまで少しずつ変化する。銀の場合にはかなり異なり、水と交換は始まるが進行しない。これは吸着した水素が表面に析出するかまたは銀の水素化物が形成するためと考えられる。亜鉛塩の場合もまったく同様であって、銀の水素イオンに対する吸着力はZnイオンに対するよりはるかに大きいと考えられる。銅塩の場合には交換がおこり、かつ進行して、この際、陰イオン効果が現われる。

### 3. 溶媒抽出法

この節では現在照射したウランおよびプルトニウムの再処理や鉱石からのウランの抽出などに現在普通におこなわれている溶媒抽出法について最近の研究の模様を発表された論文の中から紹介する。溶媒抽出法の全般にわたってかなりくわしい解説が[2409]に与えられているので、これをもとにして各項目の順を追いつつながらそれぞれの論文を各項目別に織り込んでゆきたい。

#### 3.1 プラントの設計および操作

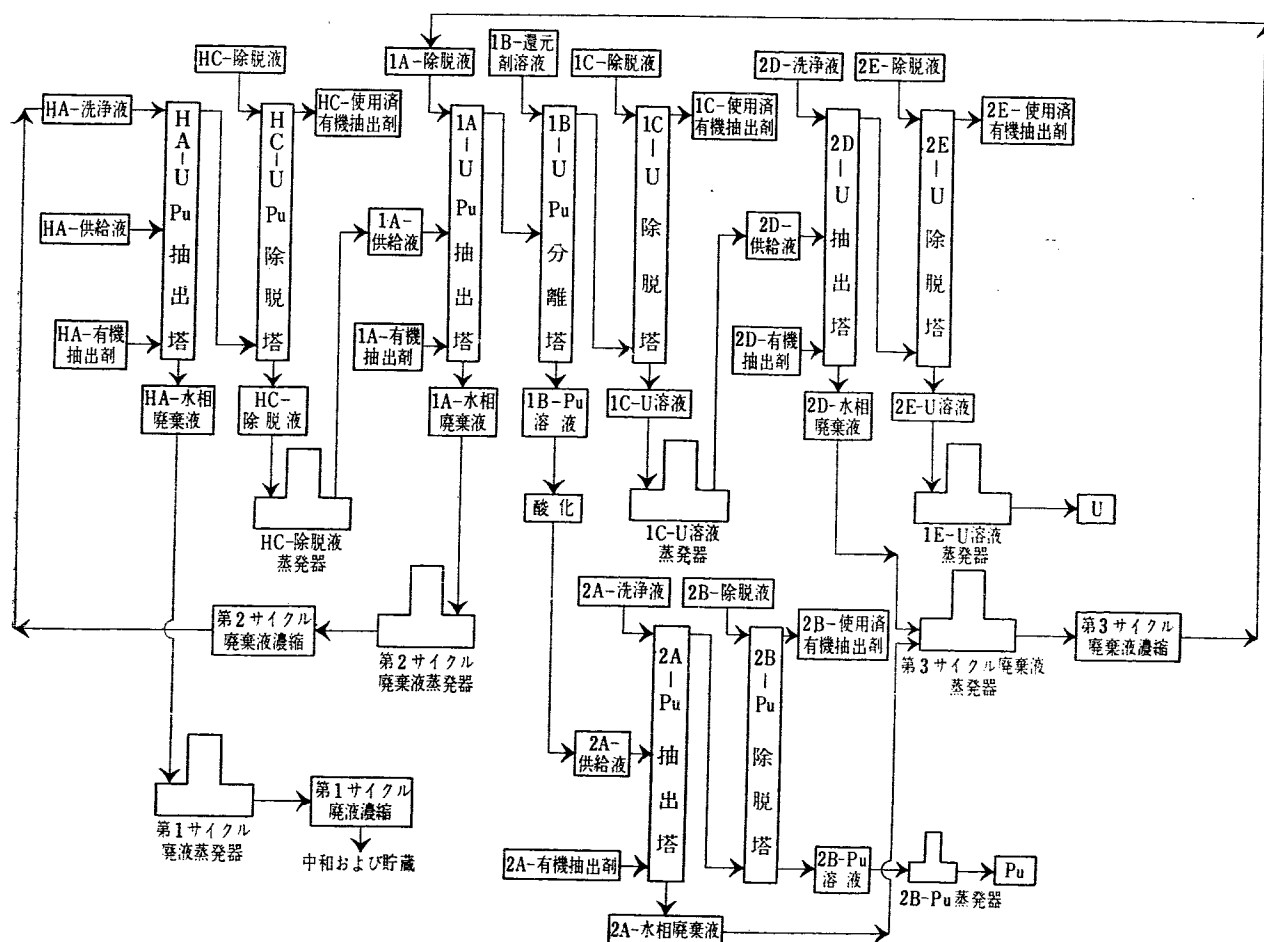
これについては[514]に評論がある。プラント建設に要する資本の利用率という観点からは、低濃縮のプランケットや燃料を処理するプラントはかなり大規模のものにし、その中心部に遠隔保守(remote mainte-

nance)にした塔を設置した方が良く、また高濃縮ウランをとり扱う場合には直接保守(contact maintenance)にした小規模のプラントを並列に設置して燃料再処理をおこないながら順々にプラントを除染してゆく方法が取られている。

ここでいう遠隔保守の場合には、原則として再処理は遠隔制御でおこないまたプラントの除染はおこなわない。直接保守の場合には再処理は遠隔制御でおこなうが除染後はプラント内に立ち入ることができるようにした保守方式である。

#### 3.2 溶媒抽出過程の改善

1955年の会議で発表された基礎的な溶媒抽出過程に検討を加え、さらに進歩した方法を既存のプラントに



第5図 水相廃棄物を3サイクルリサイクルした場合の溶媒抽出過程 [2409]

応用して、プラントの運転費および設備費の低減をはかる。

1) 天然ウランおよび低濃縮ウランに対する抽出過程:

水溶液状廃棄物をリサイクル (recycle) するという方法が化学薬品の消費や廃棄物貯蔵施設に要する費用を減少させるために考えられた。

3-サイクルの水溶液状廃棄物をリサイクルし、それをピュレックスプロセス (purex process) に応用した例を第5図に示す。この方式をピュレックスプロセスに適用した場合の主な利点は次の4点である。

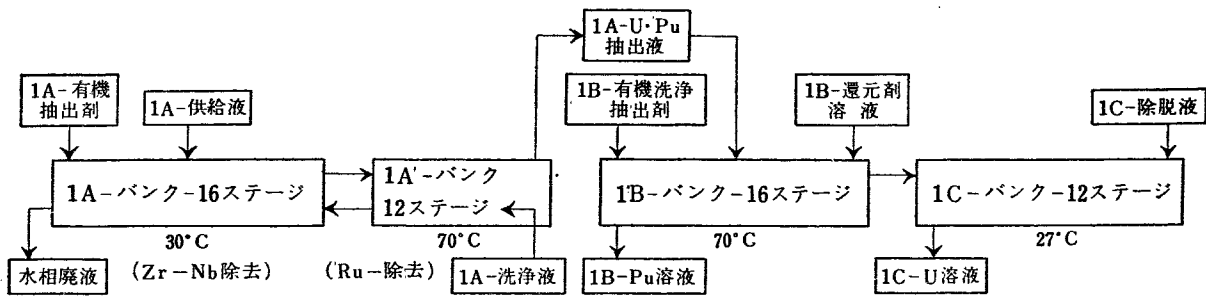
- a) U, Pu の最終サイクルにおいて塩析剤の濃度を低くできるので、Zr-Nb との除染係数を改良し得る。
- b) 最終Uサイクルへ比較的高濃度の Pu が送られても Pu を含んだスクラップ水溶液がリサイクルされるので余分の設備を要しない。
- c) U, Pu との分離係数を落さずに Pu 抽出溶液の酸性度を低くし得るので核分裂生成物との除染係数が改良される。
- d) 普通のピュレックスプロセス<sup>2),3)</sup>にくらべて化

学薬品のコストは 30%、廃棄物貯蔵設備は 1/3、U のロスは 1/2、Pu のロスは 1/3 にそれぞれ減少させることができる。

2) ピュレックスプロセスにおける核分裂生成物の除染係数の温度効果:

ピュレックスプロセスにおける温度効果の研究は2, 3 おこなわれており、サバナリバー研究所 (Savannah River Laboratory) における研究は [519] に発表されている。フローシートを第6図に示す。

この方法が通常のピュレックスプロセスと異なる点はUおよびPuの抽出された温度を上げて70°Cでさらにスクラップする点で、低温部(30°C)でZr-Nbを高温部(70°C)でRuを効果的に取り除く。温度上昇によるRuの除染係数の増加は主として抽出されるトリニトратニトシルルテニウムRu(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>が抽出されにくいジニトратニトシルルテニウムRu(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>に加水分解することによって起るもので、この加水分解速度は温度の上昇とともに増加するが、一方30°Cにおいてはその逆反応速度は除染を妨害するほどは早くないことが2重温度スクラッピングの成



| 回路流         | 流速比 | 組成                                                                                           |
|-------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1A-供給液      | 100 | 1.5 M U, 0.7 M HNO <sub>3</sub> , Pu(IV), 1.2×10 <sup>9</sup> rc/m, ml                       |
| 1A-洗浄液      | 67  | 3.0 M HNO <sub>3</sub>                                                                       |
| 1A-有機抽出液    | 420 | 30 v/v% TBP, 70 v/v% n-ドデカン                                                                  |
| 1B-還元剤溶液    | 75  | 0.04 M Fe(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 0.1 M, HNO <sub>3</sub>           |
| 1B-有機洗浄抽出液  | 123 | 30 v/v% TBP, 70 v/v% n-ドデカン                                                                  |
| 1C-除脱液      | 700 | 0.03 M HNO <sub>3</sub>                                                                      |
| 1B-プルトニウム溶液 | 75  | Pu(III), 1.4 M HNO <sub>3</sub> , 6.7×10 <sup>3</sup> rc/m, ml, $r$ 除染係数=2.4×10 <sup>5</sup> |
| 1C-ウラン溶液    | 700 | 0.21 M U, 260 rc/m, ml, $r$ 除染係数=6.6×10 <sup>5</sup>                                         |

(注) rc/m, ml: 1メートル離れたときの処理液 1 ml のガンマ放射能 (キュリー)

第6図 高温ピュレックスプロセス

功した原因である。一方 Zr の分配係数は温度の上昇とともに増加するので Zr-Nb は低温度でスクラップする必要がある。第6図に示したフローシートによるミキサーセトラを使用した実験では U および Pu に対する全ガンマ放射能の除染係数はそれぞれ  $4.6 \times 10^5$  および  $2.4 \times 10^6$  以上である。

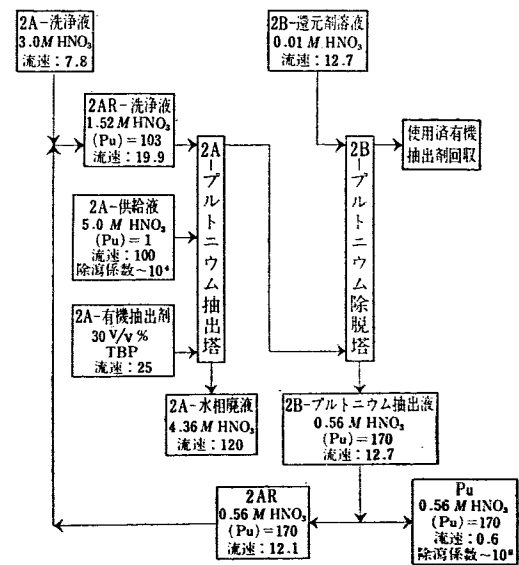
70°C で操作する場合には希釈剤の沸点および引火点、硝酸に対する安定性などが問題となるが、これは希釈剤として高度に精製したデカン (n-decane) を用いることによって一応はさげられる。一方、プルトニウムの還元剤としてはスルファミン酸第一鉄 Fe(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が 70°C においても使用し得ることが示されているが、しかし、その硝酸溶液中で加水分解速度はかなり大きいので 1B コンタクターにおける残留時間に注意する必要がある。

### 3.3 U および Pu の最終的濃縮, および除染過程

1) U, Pu の濃縮過程 プラントから取り出された Pu はその後の処理のために濃縮する必要がある。蒸発による濃縮は最も簡単であるが容器の腐食などのためかえって不純物が混入したりして望ましくない。そこで濃縮と同時に精製をおこない得るような方法が考えられている。

a) リフレックスサイクル (reflex solvent extraction cycle):

二つの抽出塔をもつサイクルでフローシートは第7図に示す。一方のカラムでスクラップおよび Pu の抽



第7図 還流プルトニウムサイクル [2461]

プルトニウム濃度はすべて 2A-供給液のプルトニウム濃度を1としたときの比率を示す。

出をおこない、他方のカラムで Pu のストリッピング (stripping) がおこなわれる。一方各段の流速 (feed flow) を適当に調節すると Pu が濃縮されるので精製と同時に濃縮が可能となる。一方実験室的研究ではレドックスプロセス (redox process) で還流させて  $r$  放射能の除染係数をさらに  $10^4$  以上改良し得た。欠点としては大きなインベントリー (inventory) が集積されるのでクリティカリティ (criticality) の問題があり装置の設計には極端な注意を払わねばならない点である。

b) Pu のイオン交換過程:

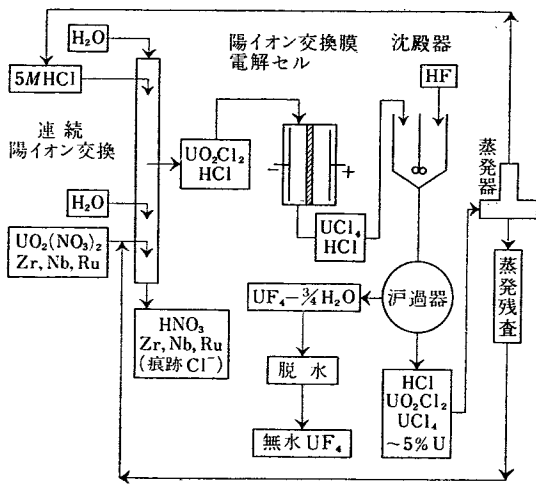
溶媒抽出で核分裂生成物と分離された Pu および U を再び陰イオンおよび陽イオン交換によって処理しようとする研究がおこなわれている [520][1854]. 陰イオンおよび陽イオン交換過程ともに 50~60 g Pu/l の処理溶液が得られるが、特に陰イオン交換樹脂の場合には Pu を U、核分裂生成物より分離するのに適しており、またその最終溶液が希硝酸溶液で得られるので、その後の処理が容易となる。

2) U の濃縮過程 アメリカにおいては <sup>235</sup>U の減損した天然ウランは六フッ化ウラン UF<sub>6</sub> の形にして熱拡散法によって再び濃縮している。その第一段階として溶媒抽出法によって得た硝酸ウラニル UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を、無水のフッ化ウラン UF<sub>4</sub> に変えること

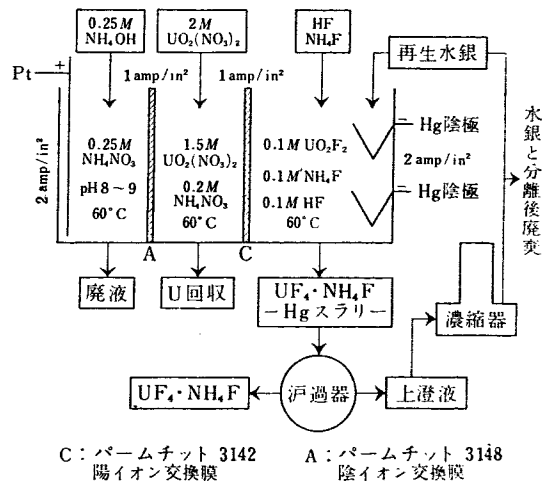
が必要であるが、そのためには次のエキサープロセス (exer process)<sup>4)</sup> [506] およびフラレックスプロセス (flurex process)[534] の 2 法がおこなわれている。

a) エキサープロセス:

フローシートは第 8 図に示すウラニルイオン UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> を連続的に陽イオン交換樹脂に吸着させ、その溶離液中のウラニルイオンを電解槽で 4 価に還元しつつ沈殿槽で HF によって UF<sub>4</sub>· $\frac{3}{4}$ H<sub>2</sub>O を沈殿させ、これを脱水して無水のフッ化ウラン UF<sub>4</sub> を製造する。Fe, Cr, Ni, Mn, Mo などに対する UF<sub>4</sub>· $\frac{3}{4}$ H<sub>2</sub>O の除染係数は 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> であるが Zr-Nb, Ru に対しては 10~100, Cs, Sr, 希土類元素に対しては 1~5 の除染係数しか得られない。陽イオン交換樹脂の溶離剤として HF を使用すると除染係数は Zr-Nb, Ru に対してそれぞれ

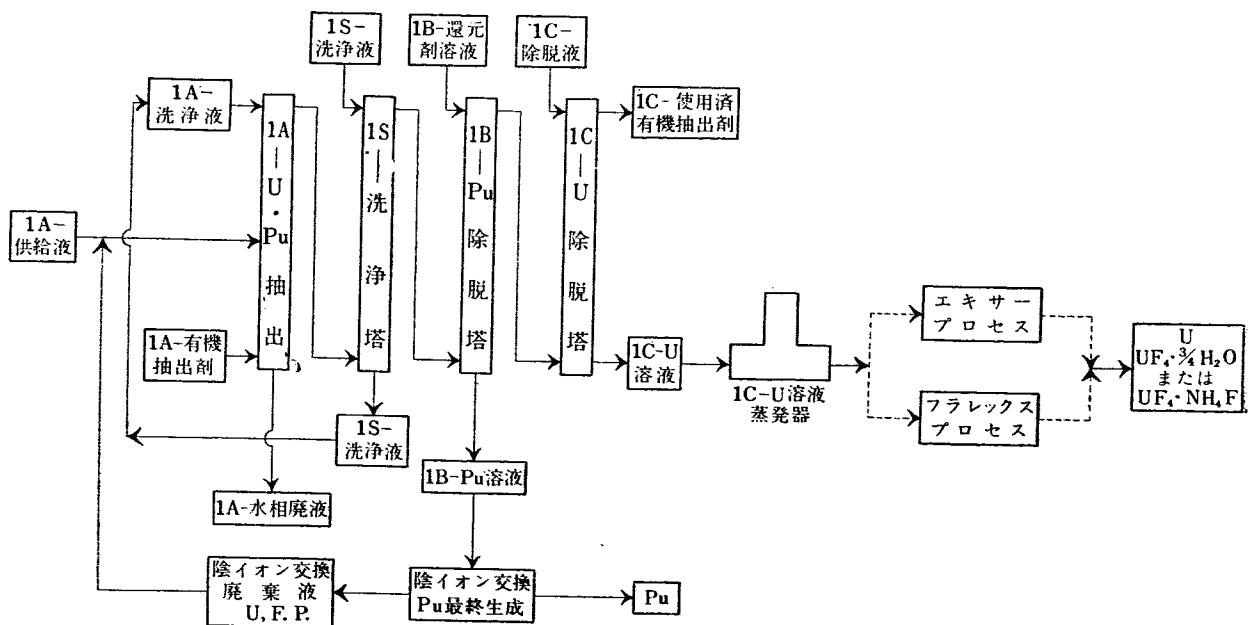


第 8 図 エキサープロセス [2409]



C: パームチット 3142 陽イオン交換膜 A: パームチット 3148 陰イオン交換膜

第 9 図 フラレックスプロセス [2409]



第 10 図 1 サイクルピュレックスプロセス [2409]

50, 20 である。Cs, Sr, 希土類元素はほとんど溶離されないので  $10^3$  の除染係数が得られている。HF を溶離剤とし攪拌している水銀陰極を使うと還元と沈殿の二つの段階が同時におこなえるので便利である。これについては [506] を参照されたい。

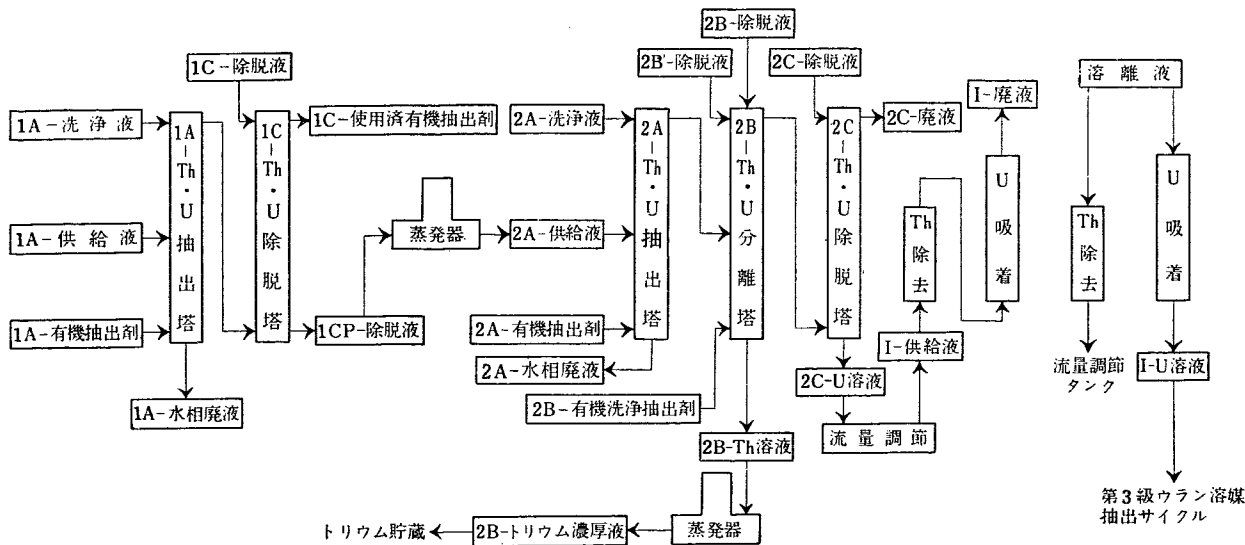
b) フラレックスプロセス (flurex process):

このプロセスではウラニルイオンと硝酸イオンとの分離, 還元, さらに  $UF_4$  をフッ化アンモニウム  $NH_4F$  およびアルカリ金属のフッ化物との複塩として沈殿させる段階, の3段階が陰, 陽イオン交換膜を持ち3つに区切られた電解槽中で同時にかつ連続的にこなわ

れる。フローシートは第9図に示す。陽イオン交換膜(C)を通り抜けたウラニルイオンは攪拌または流動している水銀陰極で還元されてアンモニウム複塩  $UF_4 \cdot NH_4F$  として沈殿し水銀とスラリーになり, その後の分離過程に送られる。なおこの方法はまだ詳細に研究されておらず, 核分裂生成物との除染係数は良くわかっていない。

c) 照射ウランの再処理方法の簡単化:

今までに述べてきた方法を適当に組み合わせると照射ウランの再処理過程をさらにすっきりした形にすることが可能である。特に第10図に示したピュレック



| 回路流        | 流速比  | 組成                                                                                                       |
|------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1A-供給液     | 100  | 350 g/l Th, 1.40 g/l U, 0.6 M $Al(NO_3)_3$ , 0.3 N 酸欠損<br>0.06 M $F^-$ , 0.004 M Hg, 0.002 M $PO_4^{3-}$ |
| 1A-洗浄液     | 100  | 0.5 M $Al(NO_3)_3$ , 0.2 N 酸欠損, 0.003 M $PO_4^{3-}$ , 0.005 M $Fe^{2+}$                                  |
| 1A-有機抽出剤   | 500  | 42.5 v/v% TBP                                                                                            |
| 1A-水相廃液    | 180  | 0.2 g/l Th, <0.0005 g/l U, 0.56 M $Al(NO_3)_3$ , 0.28 N 酸欠損                                              |
| 1C-除脱液     | 910  | 0.008 M $HNO_3$                                                                                          |
| 1C-除脱液     | 930  | 37.4 g/l Th, 0.15 g/l U, 0.008 M $HNO_3$                                                                 |
| 2A-供給液     | 100  | 350 g/l Th, 1.40 g/l U, 0.6 M $Al(NO_3)_3$ , 0.3 N 酸欠損                                                   |
| 2A-洗浄液     | 100  | 0.5 M $Al(NO_3)_3$ , 0.2 N 酸欠損, 0.003 M $PO_4^{3-}$ , 0.005 M $Fe^{2+}$                                  |
| 2A-有機抽出剤   | 500  | 42.5 v/v% TBP                                                                                            |
| 2A-水相廃液    | 180  | 0.2 g/l Th, <0.0005 g/l U, 0.56 M $Al(NO_3)_3$ , 0.28 N 酸欠損                                              |
| 2B-除脱液     | 100  | 無機質を除去した $H_2O$                                                                                          |
| 2B'-除脱液    | 480  | 0.24 M $HNO_3$                                                                                           |
| 2B-有機洗浄抽出剤 | 160  | 42.5 v/v% TBP                                                                                            |
| 2B-Th 溶液   | 600  | 58 g/l Th, 0.2 M $HNO_3$                                                                                 |
| 2B-Th 濃厚液  | 70   | 466 g/l Th, 1.6 M $HNO_3$                                                                                |
| 2B-U 抽出液   | 660  | 0.01 g/l Th, 0.27 g/l U, TBP 希釈剤中                                                                        |
| 2C-除脱液     | 330  | 0.008 M $HNO_3$                                                                                          |
| 2C-U 溶液    | 330  | 0.42 g/l U, 0.02 M $HNO_3$                                                                               |
| I-供給液      | 330  | 0.42 g/l U, 0.02 M $HNO_3$                                                                               |
| I-廃液       | 330  | 0.05 M $HNO_3$                                                                                           |
| I-溶離液      | 0.93 | 3 M 酢酸アンモニウム, 1.5 M 酢酸, 0.75 M ケン酸アンモニウム                                                                 |
| I-U 溶液     | 0.93 | 150 g/l U (酢酸-ケン酸錯塩)                                                                                     |

第11図 フラレックスプロセス-U, Th 同時処理 [2409]



プロセスは温度効果も考慮したもので、近い将来実現の可能性のあるものである。

#### d) 低濃縮動力炉燃料の処理:

ピュレックスと類似の方法がオークリッジ国立研究所で実験がおこなわれた。Zr で被覆してある燃料はジルフレックスプロセス<sup>5)</sup> (Zirflex process) のような剥離操作をおこなったのち通常のレドックス (Redox) またはピュレックスプロセスを適用する。Zr-合金の形の低濃縮燃料は HF と HNO<sub>3</sub> の混酸にとかし、硝酸アルミニウムを加えて過剰のフッ化物を錯化合物にしたのちピュレックスプロセスで処理する。なお、この場合、溶解槽の材質はハスタロイエフ (Hastelloy F) が良好である。U-Zr 合金を低酸度で処理するには、処理速度をいくぶんおそくしたレドックスプロセスが良好である。

### 3. 4 Th およびブランケットの溶媒抽出法— トレックスプロセス (thorex process)

トレックスプロセスの基礎およびそのフローシートの試験結果については、前回の会議に発表された GRESKY<sup>6)</sup> および BRUCE<sup>7)</sup> の論文がある。オークリッジ国立研究所でパイロットプラントに用いられたフローシートを第 11 図に示す。最近の実験では 3,500 g <sup>233</sup>U/ton まで照射し 30 日間冷却後のトレックスプロセスで処理した結果は全ガンマー除染係数は Th に対して平均  $4 \times 10^4$ 、<sup>233</sup>U に対して  $5 \times 10^7$  であった。Ru の <sup>233</sup>U および Th に対する除染は限度があるがこれは放射線効果により亜硝酸塩ができ、これが TBP に抽出されるためである。これを防ぐために最低 0.06 M の NaHSO<sub>3</sub> を約 1 時間、酸欠損のこれから処理をおこなう供給液と温浸して TBP で抽出されにくい形に変える操作をおこなうことにより約 10 倍、除染係数を改良し得る。

### 3. 5 高濃縮ウランの処理

90% 以上濃縮された高濃縮ウランの溶媒抽出法については STEVENSON の評論<sup>8)</sup> がある。高濃縮ウランが天然ウランおよび低濃縮ウランに対する方式の異なる点は、残存している <sup>235</sup>U が回収しなければならない唯一の核分裂性物質であり、また、抽出過程はウラン濃度よりも濃度の大きい不銹鋼や Zr, Al などの合金材や希釈剤を含む供給液を、かなり小さなプラントで取り扱わなければならない点である。燃料体として Zr-U 合金を使用した場合の抽出過程は[526]に評論がある。U-Al 合金系における抽出過程の温度効果につ

いては[519]に報告があり、UO<sub>2</sub>を不銹鋼中に分散させさらに不銹鋼で被覆した系を取り扱うダレックスプロセス (Darex process) は[1930]に報告されている。

### 3. 6 照射ウラン中の微量成分の回収

1) ネプツニウム (<sup>237</sup>Np) の回収 <sup>237</sup>Np はピュレックスプロセスにおける第 3 番目の製品であり、その TBP による抽出挙動は早くから研究されている。U, Pu とともに Np を回収する場合、Np が 3 段の酸化階程をもち、しかも各酸化階程によってそれぞれ抽出能が異なってくるので (Np(VI) > Np(IV) ≫ Np(V)) かなり複雑である。硝酸塩では Np(IV) および Np(VI) の抽出率は水相中の硝酸塩の濃度の増加とともに増加し、抽出剤の飽和度が増すと減少する。Np(VI) は U, Pu と、また Np(IV) は Pu(III) とともに抽出される。もし Np(IV) が Pu(III) とともに抽出されてきたら亜硝酸塩で Pu(III) を Pu(IV) に、Np(IV) を Np(V) に酸化してからさらに抽出をおこなう。一方、もしも Np(VI) が U とともに抽出されたら Np(IV) に還元したのち、水相の塩析剤濃度は低く、しかし有機相の飽和度は高くしてスクラップをおこなう。

Np のイオン交換による回収は陰イオン交換については[520]、に陽イオン交換については[537]に述べられている。SHEPPARD および WILSON らの研究<sup>9)</sup>によると Np(IV) の HNO<sub>3</sub> 溶液はトリオクチルアミン (tri *n*-octylamine) で効果的に抽出され、またそのストリッピングは亜硝酸塩で Np(V) に酸化することによっておこなわれる。

2) アメリシウム (Am) の回収 Am はヤ金学的に処理した Pu 廃棄物から得られる。

この Pu は通常の溶媒抽出法によってさらに精製されるが、そのさいの水溶液廃棄物には Am が含まれている。この廃棄物はアンモニア水 NH<sub>4</sub>OH で中和され抽出およびストリッピングを受けたのち、ダウェックス 50 (Dowex 50) の陽イオン交換樹脂にかけられて精製される。主な不純物は希土類元素 (主として La)、不銹鋼の腐食生成物、若干の Pu などである。溶離剤に 0.1~0.2 M のクエン酸および 0.1 M のクエン酸アンモニウム (pH 3.2) を使いダウェックス 50 でさらに精製する。

### 3. 7 抽出溶媒の放射線損傷および化学損傷

この題目については多くの研究があり最も普通に使われている TBP の化学反応については BURGER の評論<sup>10)</sup> があるのでここではその補足程度にとどめる。

1) 酸化反応 TBPは酸化および熱分解に対しては非常に安定であるので重クロム酸塩、過マンガン酸塩がTBP中の不純物を除去するのに使用されている。一方、硝酸および硝酸塩とも作用しにくいことがTBPの大きな特色であるが、しかしかなりの過酷な条件では急激な反応を起す。

TBP-硝酸ウラニル-硝酸-水系では硝酸ウラニル6水和物  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  の融点  $135^\circ C$  以上の温度で急激な発熱反応を生じ、爆発の危険が生ずる。この温度は硝酸濃度、TBPと硝酸ウラニルとのモル比、外圧などによっても多少の差はあるけれども、いずれにしてもかなりの危険を伴うのでプラントに設置する蒸発器の設計上注意を要することがらである。

2) 加水分解 TBPの酸およびアルカリ媒質中での各段の加水分解速度はBURGERによって測定されている。TBPの加水分解生成物のうち第1段生成物たるジブチルホスフェート(DBP)が重要で、これについてもくわしく研究されている。DBPの水相中での加水分解速度は有機相中のそれにくらべて10~100倍も大きい。TBP自体の水相に対する溶解度が小さいために主として有機相中でのDBPの生成量が問題になること、未解離DBPのTBP 20%ケロシン(kerosene)溶液と水相との分配係数は7.2、2分子会合の会合定数は4であることなどが見出されている[2409]。

3) 炭化水素希釈剤の化学反応 ケロシンなどの炭化水素希釈剤を長時間高温で硝酸と接触させると希釈剤の酸化やニトロ化が起り、カルボニル(carbonyl)、カルボキシル(carboxyl)、およびニトロ(nitro)、ニトロソ(nitroso)化合物などの分解生成物が生成する。これら分解生成物は除去するのがむずかしくリサイクルされる抽出溶媒中にしだいに集積する。これらの不純物、特にニトロソ化合物は核分裂生成物の分離効率を極端に減少させる。これらの分解反応は亜硝酸が触媒となり、自動触媒的に反応が進行するが少量のスルファミン酸  $NH_2SO_3H$  や尿素を系に加えると、かような分解反応をかなり阻止することができる。

4) イオン化放射線の抽出溶媒に与える影響 TBP-希釈剤系は再処理過程の間に1l当り数百キュリーの $\beta$ ,  $\gamma$ 放射能を持つ水相と接触するので放射線損傷は重要な問題であり、数多くの研究者により研究されている。高度に枝分れした炭化水素、たとえばAmsco 125-82の照射生成物は不飽和炭化水素を生成する。この照射生成物のヨウ素価は1000 Wh/l程度までは増加するがそれ以上は増加しない。これは不飽和炭化水素がこれ以上の濃度になると互いに重合し始めるためと

思われる。硝酸塩が存在すると照射量に比例してニトロ化が起る。一方TBPを照射した場合、ガス状生成物のほかにDBP, MBP,  $H_3PO_4$ , ブタノール、および組成のはっきりしない重合物などを含んだ液状生成物を生成する。TBPに水、*n*-ブタノール、ベンゼンなどを加えるとDBPのG値は減少するが、四塩化炭素を加えると反対にかえて増加する。硝酸を溶解したTBPを照射するとガス状生成物の量が増加し、中には有機物の酸化、硝酸の分解などによるCO,  $CO_2$ , NO,  $NO_2$ などが含まれる。さらにTBPを同系統の炭化水素、たとえばイソオクタン(iso-octane)やSoltrol-170などで希釈した場合、各G値はほとんど変化しないがしかし希釈剤の%によってはDBP, MBP,  $H_3PO_4$ のG値は変化する。抽出溶媒として有望な他の有機リン化合物についてはTBPと比較する意味でそれぞれのG値を第1表に示す。ジブチルフェニルホスホネー

第1表

1 MeVの電子線で有機リン化合物を照射した際に生ずるガス状生成物および酸性生成物の収率 [2409]

| 化合物<br>純粋化合物                                       | G(全ガス<br>生成物) | G(全酸性<br>生成物) |
|----------------------------------------------------|---------------|---------------|
| $(C_4H_9O)_3P=O$ (TBP)                             | 2.54          | 2.64          |
| $(C_4H_9O)_2 \cdot HO \cdot P=O$ (DBP)             | 3.40          | —             |
| $(C_4H_9O) \cdot (C_4H_9)_2 \cdot P=O$ (DBBP)      | 1.79          | 1.40          |
| $(C_5H_{11})_2 \cdot (C_5H_{11}) \cdot P=O$ (DAAP) | 1.30          | 1.90          |
| $(C_4H_9)_2 \cdot (C_6H_5) \cdot P=O$ (DBPP)       | 0.45          | 0.36          |
| 50 v/v % Amsco 125-82 溶液                           |               |               |
| TBP                                                | 2.78*         | 0.60*         |
| DBBP                                               | 2.05*         | 0.80*         |
| DAAP                                               | 1.79*         | 1.50*         |
| DBPP                                               | 1.04*         | 0.24*         |

\* 混合溶液に吸収されたエネルギーを基礎として計算

ト(dibutylphenyl phosphonate)と他の化合物を比較すると芳香族が対放射線に安定効果をもつことがわかる。またアルキルホスホネート(alkyl phosphonate)もより安定である。一方、これらの照射生成物は乳化を促進すると同時に核分裂生成物、U, Pu, Thなどと有機相に可溶性錯塩を形成し、有機相中におけるこれら金属の保持(retention)を増加させ除染係数を低下させる原因となる。

5) 抽出溶媒の再生法 TBP-希釈剤系から有機分

も完全な方法であり、ついで水蒸気蒸留、洗液洗浄の順になる。洗液洗浄法は 1 M NaOH-1 M NH<sub>4</sub>OH 水溶液またはアルカリ性過マンガン酸塩溶液で抽出溶媒を洗浄する。

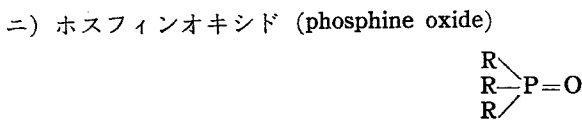
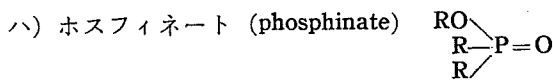
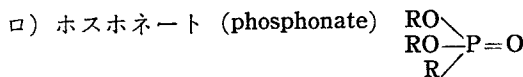
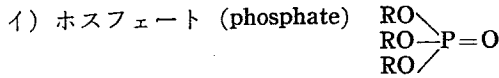
3. 8 新しい抽出溶媒

いままでにも多数の研究者の努力が新溶媒の探索という面に傾注されてきたが、ここではそれらを一応有機リン化合物とアルキルアミン (alkyl amine) の二つのグループに大別する。

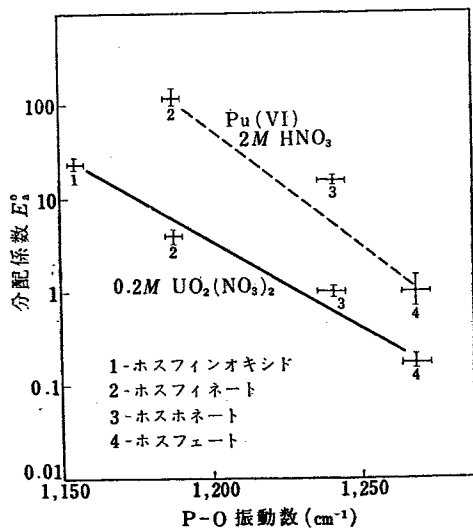
1) 有機リン化合物 [1550]

a) 中性有機リン化合物:

ホスホリルグループ (phosphoryl group) ≡ P=O を含む次の 4 種の化合物について研究がおこなわれた。



BURGER<sup>11)</sup> はこれらの抽出剤の 0.5 M 四塩化炭素溶液の抽出能を U(VI), Pu(VI), Pu(IV) の硝酸塩溶液について調べ、ホスホリルグループ (P=O) の伸縮振動数によって測定されるホスホリル酸素の電気的塩基性度と抽出能との関係を研究した。この結果を第 12



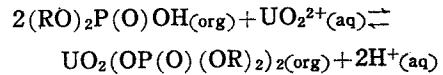
第 12 図 ホスホリル伸縮振動数に対する分配係数の変化 [2409]

図に示す。

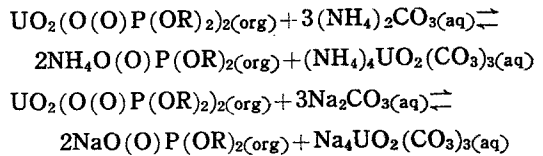
P=O 結合の伸縮振動の吸収極大はアルキルホスフェートについて 1,270 cm<sup>-1</sup>, アルキルホスホネートは 1,242 cm<sup>-1</sup>, アルキルホスフィネートは 1,192 cm<sup>-1</sup>, アルキルホスフィンオキシドは 1,157 cm<sup>-1</sup> である。また電気的に陰性な塩素をアルキルに導入すると抽出能が減少すること、フェニル基をアルキル基と置換すると誘導効果により抽出能がほとんどなくなることに、しかしこのフェニル基を phenyl-P=O のように P-原子に直接に結合させると抽出能はそれほど減少はしないことなどを明らかにした。しかしこれらの化合物のアクチノイド元素に対する選択性については十分な研究はまだなされていない。抽出能の大きいこれらの化合物を使うと低酸度または低塩析剤濃度における抽出が可能なので、その結果核分裂生成物との分離が改善される利点があるが、その代りストリッピングをおこなう際、系の温度を上昇させたり錯化剤を加えたりする必要がある。ホスフィンオキシドを用いると硫酸溶液から U(VI), Pu(IV) の抽出がおこなえる。

b) 酸性有機リン化合物:

酸性有機リン化合物はウラン鉱浸出液からウランを溶媒抽出によって取り出す目的で BROWN<sup>12)</sup> らによって研究された。抽出の機構は次式のように陽イオン交換反応であろうと推定されている。



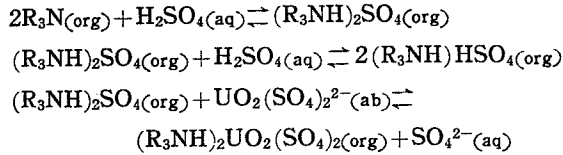
ウランのストリッピングは上式の逆反応をおこなわせる意味で濃厚な酸を加えておこなう。炭酸アンモニウムや炭酸ソーダでストリッピングをおこなう場合は次式の反応が起る。



ストリッピングをおこなう際、時として第 3 有機相が生成されるが、これは水にとけない炭素鎖の長いアルコールを加えることによって防止できる。酸性エステルに前の項で述べた中性有機リン化合物を少量加えるとウラニウムの抽出率は極端に上昇する。この合一効果 (synergistic effect) はホスフェートからホスフィンオキシドに移るにつれていちじるしく増大する。酸性有機リン化合物は F. P. から <sup>90</sup>Sr や <sup>137</sup>Cs など有用な核分裂生成物を遊離するのに使用されている。

2) アルキルアミン抽出剤 炭素鎖の長いアルキルアミンによるウラン鉱浸出液からのウランの回収は

BROWN<sup>13)</sup> によってくわしく研究された。抽出機構は次式のように示される。アミン塩は機能的にはちょうど弱塩基性の陰イオン交換樹脂と同様である。



ストリッピングは塩素イオンや硝酸イオンなどの他の陰イオンで置換するか、炭酸イオン ( $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ ) 形として水相にストリップする。またマグネシアスラリーを有機相と接触させて有機相中に粒状のポリウラン酸塩として沈殿させる方法もおこなわれる。ウラン鉱浸出液からアミン抽出によってウランの回収を目的とするアメックスプロセス (amex process) が現在パイロットプラント規模で試験されている。アミン抽出はまだ照射燃料再処理に大規模に適用こそされていないが BROWN, SHEPPARD, MARAMAN らの研究によると抽出剤、ことに Pu の抽出剤として有望であることがうかがわれる。SHEPPARD および WILSON の研究 [544] によると第3アミン類は Fu および Np に対して高い抽出能を持ち、さらに耐放射線性が大きいこと、第2有機相が生成しにくいことなどの特長をもっている。抽出される形は  $[Pu(NO_3)_6^{2-}(R_3NH^+)_2]$  であろうと推定されている。Pu の抽出は U と競合関係にあるがそれでも U の濃厚溶液でかなりの抽出率をもっている。実験室的な実験によると2回のスクラッピングの後、除染係数として Ce;  $2.3 \times 10^7$ , Ru;  $2.7 \times 10^5$ , Zr-Nb;  $2 \times 10^4$  という値がそれぞれについて得られている。一般にアルキルアミン、またはそれよりもさらに極性の強いリン化合物は硫酸やリン酸イオンのような錯イオンを作りやすい溶液からも抽出がおこなえるので、硝酸に溶解しては操作がめんどうになるような動力炉燃料の再処理に適している。

### 3) その他の溶媒

#### a) ジブチルエーテル:

これは新溶媒とはいいがたいが、ジブチルエーテル-四塩化炭素系を抽出剤として核分裂生成物より U, Pu の分離をおこなった研究 [2216] もある。これによると抽出過程に送る供給液をかなり濃縮しておいてから、85% のジブチルエーテルと 15% の四塩化炭素を抽出剤として、温度の異なる2個の抽出塔でそれぞれの抽出をおこなう。Pu は2サイクルの溶媒抽出で U はシリカゲル塔を通して精製すると  $\gamma$  放射能の除染数は U について  $1 \sim 2 \times 10^6$ , Pu について  $8 \times 10^4$  となり、U は 99.9%, Pu は 98% 以上の収率で得られる。

#### b) シリカゲルによる U と Pu の分離 [144]:

これは新溶媒というよりシリカゲルの新しい利用法についてであるが、従来シリカゲルは一応プラントで処理された液から、さらに Zr-Nb を除去するために用いられていたが、ここではそれを U と Pu の分離に使用しようとするものである。シリカゲル上に吸着された定着水相と可動有機相との間のクロマト分配を利用してピュレックスプロセスの Pu 分配塔の代りにこのクロマトグラフ塔を使用しようという試みである。活性化したシリカゲルを塔に充てんし、還元剤を含んだ硝酸水溶液を通過させたのち可動水相を TBP で置換する。この塔にごく少量の硝酸を含む Pu および U を溶解した有機相を通過させてクロマト分配をおこなう。Pu は存在する還元剤のため分配率の低い Pu(III) に還元され定着水相に固定されるので U とのクロマト分離がおこなわれる。Pu は  $HNO_3$  水溶液で溶出するが、Zr は大部分シリカゲル上に吸着されたままである。Ru は多くの場合、異なった溶出比で溶出される。U の濃度が  $2 \sim 3 \text{ g/l}$  のような低濃度の場合には還元剤の存在は必要としない。この場合には  $0.2 \text{ M HNO}_3$  を含む 30% TBP で Pu を溶出することが可能で、これだけで Zr や Ru に対する分離効率を改良し得る。吸着されている Zr-Nb, Ru はシュウ酸で溶出される。大体の汚染除去係数は次のとおりである。

|    | 還元剤なし |    | 還元剤存在 |     |
|----|-------|----|-------|-----|
|    | Zr    | Ru | Zr    | Ru  |
| U  | 8     | 4  | 8     | 4   |
| Pu | 100   | 14 | 30    | 1.2 |

操作が簡単なこと、Zr の除染係数が高いことからこの方法は purex process に適用し得ると考えられる。

### 3. 9 溶媒抽出法における各段の濃度

これについては SIDDALL が照射ウランとトリウムの回収における溶媒抽出法を例にしたくわしい論文 [521] がある。原論文は二つに分れ、最初の章では TBP を使用した多段接触塔の操作条件の計算法について、のちの章は TBT と他のアルキルエステルとの比較について述べられている。ここではこの原論文を簡単に紹介する程度にとどめる。

一段の分配平衡の資料を基礎にして mass balance をとることにより、比較的簡単な計算によって多段接触塔における U, Pu, Th,  $HNO_3$  および Zr などの分配を計算した。スクラップ段階の数  $s$ , 抽出段階の数  $e$  として各段階の効率を 100% と仮定したとき contactor 全体に対して次式が成立する。

$$\frac{X_{s+e}}{Y_1} = \frac{1 + \sum_{m=0}^{s-1} \prod_{i=0}^m \frac{1}{g_{s-i}}}{\sum_{m=1}^e \prod_{i=1}^m g_{s+i}} \quad (1)$$

ただし  $X_i$ :  $i$  番目の段階の出口の水相における流量  
(mass flow)

$Y_i$ :  $i$  番目の段階の出口の有機相における流量

$$g_i = Y_i / X_i \quad (2)$$

計算を実行するには、その成分の平衡曲線をあらかじめ測定しておく必要がある。ただし Zr については性質の不明の点があるので確実なものではない。

Zr と U との分離は抽出剤との接触時間および温度に依存する。酸性エステルの生成は温度上昇とともに増加するが、同時に TBP が contactor に保持される時間にも比例する。

第2は TBP で抽出される際の Zr の  $\Delta H$  はあらゆる硝酸濃度で正であるので温度上昇とともに分配係数も増加する。第3は TBP の照射にともなう酸性エステルの生成であるが、その大きさは一般に無視し得る

程度のものである。Ru についても同様な計算がおこなわれている [521]。

### 3.10 再処理過程の流れについて…供給液の分析

遠隔制御がおこなわれているプラントではプラント中を処理されつつ流れてゆく液体の組成を分析することは円滑な運転をおこなうためにぜひとも必要とされることがらであり、燃料再処理技術の重要な部分を占める制御装置（たとえば温度、流速、圧力、容器内液準位）の改良は重要な研究題目である。この再処理過程の流れを適当な箇所です動的に組成分析をおこなえると、プラントの運転に必要な資料が大した時間のおくれもなく得られるので時々刻々変化するプラントの再処理過程の変化にすぐさま応じられるから便利である。これらの多数の器具のパイロットプラントに適用した結果は PLEASANCE<sup>14)</sup> によって検討がおこなわれている。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [144] A. HULTGREN, E. H. HAELFNER: Separation of plutonium from uranium by partition between an organic solvent and a stationary water phase adsorbed on silicagel.
- [271] C. B. AMPHLETT: Synthetic inorganic ion exchangers and their applications in atomic energy.
- [502] E. A. MASON, E. J. PARSİ: Application of ion transfer membranes in nuclear chemical processing.
- [506] I. R. HIGGINS, *et al.*: The excer process.
- [514] J. L. SCHWENNESEN: Nuclear fuel processing plants—a survey of design and operational practice.
- [519] D. G. KARRAKER, *et al.*: Temperature effects on TBP solvent extraction process.
- [520] F. W. TOBER: Concentration and purification of uranium, plutonium, and neptunium by ion exchange in nuclear safe equipment.
- [521] T. H. SIDDALL: Flowsheet calculation and extractions for recovery of irradiated uranium.
- [526] D. G. REID, *et al.*: Zirconium alloy fuel processing.
- [534] W. W. SCHULZ, E. W. NEUVAR: The Flurex Process; a wet chemical method for the production of uranic fluoride salts.
- [544] A. S. WILSON: Tertiary amine extraction of plutonium from nitric acid solution.

- [1155] MM. J. HURÉ, R. PLATZER, R. BITTEL, J. FOURRÉ, R. WEY: Etude de quelques échangeurs minéraux utilisables dans l'eau a haut temperature.
- [1424] S. IONESCU, O. CONSTANTINESCU, D. TOPOR, E. GÂRD: Contributions to the use of organic solvent eluants in cationic exchange.
- [1439] T. SCHONFELD, M. WALD, M. BRUNO: Radiochemical separations on anion exchange columns with employment of strong complexing agents.
- [1477] W. KREAK: Separation of nitrosyl ruthenium nitrate-complexes by ion exchange.
- [1550] C. A. Blake Jr., C. F. Baes Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman, J. C. White: Solvent extraction of uranium and other metals by acidic and neutral organophosphorus compounds.
- [1818] F. BARREIRA: Behavior of cationic exchange between metals and electrolytic solutions.
- [1832] K. A. KRAUS, H. O. PHILLIPS, T. A. CARLSON, J. S. JOHNSON: Ion exchange properties of hydrous oxides.
- [1930] F. L. CULLER: Dissolution and feed preparation for aqueous radiochemical separations process.
- [2204] B. NIKOLSKY, V. PARAMONOVA: Application of ion exchange for investigation of the state of radioactive substances in solutions.
- [2216] V. M. VDOVENKO, *et al.*: Separation of uranium and plutonium from fission products by a

mixture of dibutyl ether and carbon tetrachloride.  
[2409] V. R. COOPER, M. J. WALLING: Aqueous processes for separation and decontamination of irradiated fuels.

#### その他

- 1) J. R. FLARARY: Geneva Conf. (1955) p/ 539, 528
- 2) E. R. IRISH: Brussels Symposium (1957) Book 1, 83
- 3) F. R. BRUCE: Ion exchange isolation process, Reference 3, Book 1, 303
- 4) I. R. HIGGINS, *et al.*: *Industr. & Engng. Chem.* (to be published)
- 5) J. L. SWANSON: The Zirflex Process
- 6) A. T. GRESKY: Solvent extraction separation of U-233 and thorium from fission products by means of tributyl phosphate. Reference 2, Paper 540, 505

(1955)

- 7) F. R. BRUCE: The Thorex Process. Reference 3, Book 1, 180.
- 8) C. E. STEVENSON: Solvent extraction Process for Enriched Uranium. Reference. 3, Book 1, 152.
- 9) J. C. SHEPPARD: HW-51958, Aug. (1957)
- 10) L. L. BURGER: Progress in Nuclear Energy, Volume 2, Series III; F. R. BRUCE, J. M. FLETCHER: Pergamon Press, New York, N. Y. (1958)
- 11) L. L. BURGER: *J. Phys. Chem.*, 590, May (1958)
- 12) C. A. BLAKE, K. B. BROWN, C. F. COLEMAN: ORNL -1903, May (1955)
- 13) D. J. CROUSE, K. B. BROWN: ORNL-1959, Sep. (1955)
- 14) C. L. PLEASANCE: The Advantages of Continuous Analyzers in a Pilot Plant, Paper presented at American Nuclear Congress, March (1958)

# アクチニドの化学

アクチニドの化学という標題のもとにウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム、キュリウムの化学に関連ある論文の紹介をおこなうが、この章では比較的独立した基礎的な研究を含む論文だけをまと

めた。

分析方法、溶媒抽出法における行動、イオン交換体に対する挙動、アクチニドのフッ化物などはそれぞれ関係ある章を参照されたい。

## 1. ウランおよびプルトニウムの酸化物

ウランおよびプルトニウムの酸化物についてくわしい研究が進められている。これら酸化物はセラミックとしてあるいはサーメット、スラリーとして用いられ、酸化還元の下で機能を果す。また酸化物固溶体は、ある状況下では単独の酸化物より好ましい性質をもち、また高い燃焼率の場合、核分裂生成物(F.P.と略す)が相当大量に共存することなどを考えて、重要な対象である。[26], [2099]を主として述べる。

### 1.1 UO<sub>2</sub> 酸素との平衡関係

950°Kまでについて安定な相は UO<sub>2</sub> 相、等軸、擬等軸の U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相、それに斜方形の U<sub>3</sub>O<sub>8-x</sub> であることが知られている。[2099]によれば、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の結晶中に斜方晶のほか単斜双晶の存在が認められている。

さて [2099] では 1,100°~1,500°K で UO<sub>2</sub>~UO<sub>2.40</sub> の組成にわたって酸素の分解圧を直接求めた。酸化は低温でおこない、平衡の圧力は高温にして McLeod と Pirani ゲージで測られた。1,077°~1,450°K の範囲で

の等温線は UO<sub>2.23</sub>~UO<sub>2.24</sub> の組成でやや不連続な点を有するが、U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相を分離して証明するには至らなかった。UO<sub>2+x</sub> 相は 1,077°K では少なくとも UO<sub>2.28</sub>、1,450°K では UO<sub>2.32</sub> までのびている。すべての温度で UO<sub>2.34</sub> 以上の酸素量では等温線は 2 相の場合に典型的なものであった。RT ln p [p は酸素圧 (atm)] を T°K に対してプロットした (第1図)。

曲線 (1) : UO<sub>2+x</sub> と U<sub>3</sub>O<sub>8-x</sub> の 2 相領域

(2) : UO<sub>2.226</sub>

(3) : UO<sub>2.097</sub>

(4) : UO<sub>2+x</sub>, x < 0.03 (4) にのっている

点は等温線を x ≈ 0 に外挿して求めたものである。

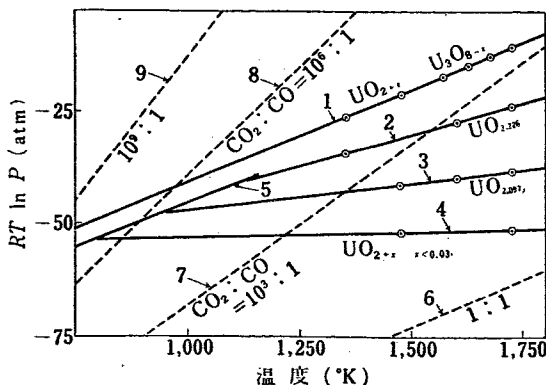
(5) : UO<sub>2</sub>~U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の 2 相領域

(6), (7), (8), (9) は CO/CO<sub>2</sub> の比が 1/1, 1/10<sup>3</sup>, 1/10<sup>6</sup>, 1/10<sup>9</sup> であるような混合物と平衡にある酸素圧を RT ln p<sub>O<sub>2</sub></sub> でプロットしてある。CO/CO<sub>2</sub> 比は次式からその温度での酸素圧を決定する。

$$RT \ln p_{O_2} = \Delta F^\circ - 2RT \ln (f_{CO}/p_{CO_2})$$

ΔF° は 2CO + O<sub>2</sub> = 2CO<sub>2</sub> 反応の標準自由エネルギー変化である。グラファイトパイプ中で CO<sub>2</sub> 冷却を受けている UO<sub>2</sub> 燃料エレメントの安定条件はこの図から推論される。もし、(6)~(9) の曲線で示される酸素圧が (1)~(5) で与えられる特定組成の酸化物と平衡にある酸素圧より高いならば、酸化性の条件である。

たとえば、CO/CO<sub>2</sub> = 1/10<sup>3</sup> の混合物では 1,200°K で UO<sub>2.0</sub> を酸化し、1,560°K では UO<sub>2.226</sub> まで酸化し、1,900°K で U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を形成しはじめる。酸化物燃料エレメントの表面最高温度は約 900°K であろうか



第1図 UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> 平衡 [26]

ら、 $\text{CO}_2$  が  $\text{CO}$  の  $1/10^5$  以下を含むだけならば、酸化はそれほど問題にならないし、 $\text{U}_3\text{O}_8$  は  $\text{CO}$  含量が  $1/10^7$  といった低い値にならないかぎり形成されないであろう。 $\text{CO}_2$  冷却のグラファイトパイル中では、酸化を防ぐに必要なごく少量の  $\text{CO}$  は  $\text{CO}_2$  とグラファイトとの反応でつくられるであろうから、 $\text{UO}_2$  燃料エレメントの酸化はあまり問題にならないであろう。

酸化の様相については今まで主に常温、 $130^\circ\text{C}$  以上のような低い温度で実験がなされ、酸化は表面積に比例することが示された、最近、公称1ミクロンの  $\text{UO}_2$  粉末を、 $\text{U}_3\text{O}_8$  ができないような十分低い圧力で、 $1,200^\circ\text{C}$  に加熱して、酸化が測定できないような速さで起ることを示した。

### 1.2 $\text{UO}_2$ の表面の性質

酸化物がスラリーに用いられるならば、表面の性質は重要である。表面の状態は大体、製法とそれに続く操作に関係するもので、たとえば高次酸化物を水素で還元し、水素中で冷却すると、少なくとも全表面の  $1\text{m}^2$  あたり  $0.4\text{cc N. T. P.}$  の水素を化学吸着し得る。また著量の酸素の化学吸着が起ることも確かめられた。

$500^\circ\text{C}$  以上で純な  $\text{CO}$  を流した場合炭素も表面に沈着する。この炭素沈着の反応の速さは温度および圧力の増加とともに増加し、沈着量は表面積にほぼ比例する。炭素はこの場合炭素として沈着するとは思えないが、酸化物表面に大体一様に沈着するもののように、"表面炭化物" 層を形成しているらしい。この証拠としては、表面の酸素吸着能力が、炭素で覆われた場合 0 になること、酸化の速さがずっと減少することがあ

げられる。この沈着反応は  $0.65\text{mg C/m}^2$  になると止り、この量は酸素1原子あたり約2箇の炭素原子に相当する。

### 1.3 $\text{PuO}_2$ および $\text{Pu}_2\text{O}_3$

多数の試料を酸素のいろいろな圧力下で加熱し、 $\text{CO}$  冷却をおこない、還元で生じた  $\text{CO}_2$  を測定した。 $900^\circ\text{C}$  で  $1/2$  時間加熱したのち、酸素中で室温に急冷して得られた結果は次のようである (第1表)。

第 1 表

| $\text{O}_2$ 圧力 (mm) | 1     | 10    | 100   | 760   |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| 試料                   |       |       |       |       |
| 1                    | 2.011 | 2.015 | 2.022 | —     |
| 1 ( $200^\circ$ )    | —     | 2.016 | 2.025 | 2.052 |
| 2                    | 2.072 | 2.073 | 2.077 | 2.088 |
| 2A                   | 2.025 | 2.025 | 2.043 | —     |
| 3                    | 2.014 | 2.017 | 2.026 | —     |

試料2および2Aは $900^\circ$ で空気中で硫酸塩を焼いてつくられた。1はシュウ酸塩を $575^\circ$ で焼いてつくられ、3はアルゴンアーク中で溶融したのち室温で空气中に貯蔵されたものである。

酸化還元による単位格子の寸法の変化は顕著でない。すなわち、すべて  $5.381\sim 5.384\text{kX}$  におさまった。

低級酸化物の存在は証明された。 $\text{PuO}_2$  は還元状態で溶融すると、低級酸化物に還元可能である。

### 1.4 その他

$\text{PuO}_2\text{-UO}_2\text{-O}_2$  系、 $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-O}_2$  系、 $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-O}_2$  系などがしらべられたが、このような系の例は  $\text{NpO}_2$  の項にあげる。

## 2. ネプツニウムの化学

長寿命の  $^{237}\text{Np}$  は、マクロ量のネプツニウムを用いる実験に適しており、照射ウランからの回収法が問題になる。ひとつの方法 [537] は、Purex process を修正した方法で、天然ウラン、濃縮ウラン、フッ化物灰からの回収をおこなったが、フッ化物灰の場合を第2図に示す。もうひとつの方法は [1458] 共沈、溶媒抽出、イオン交換について、検討の結果、イオン交換法と、TTA-ベンゼンによる溶媒抽出法とを組み合わせたものであるが、この方法で、照射天然ウランから、ネプツニウムを回収精製した。資料は、第3, 4図、第2

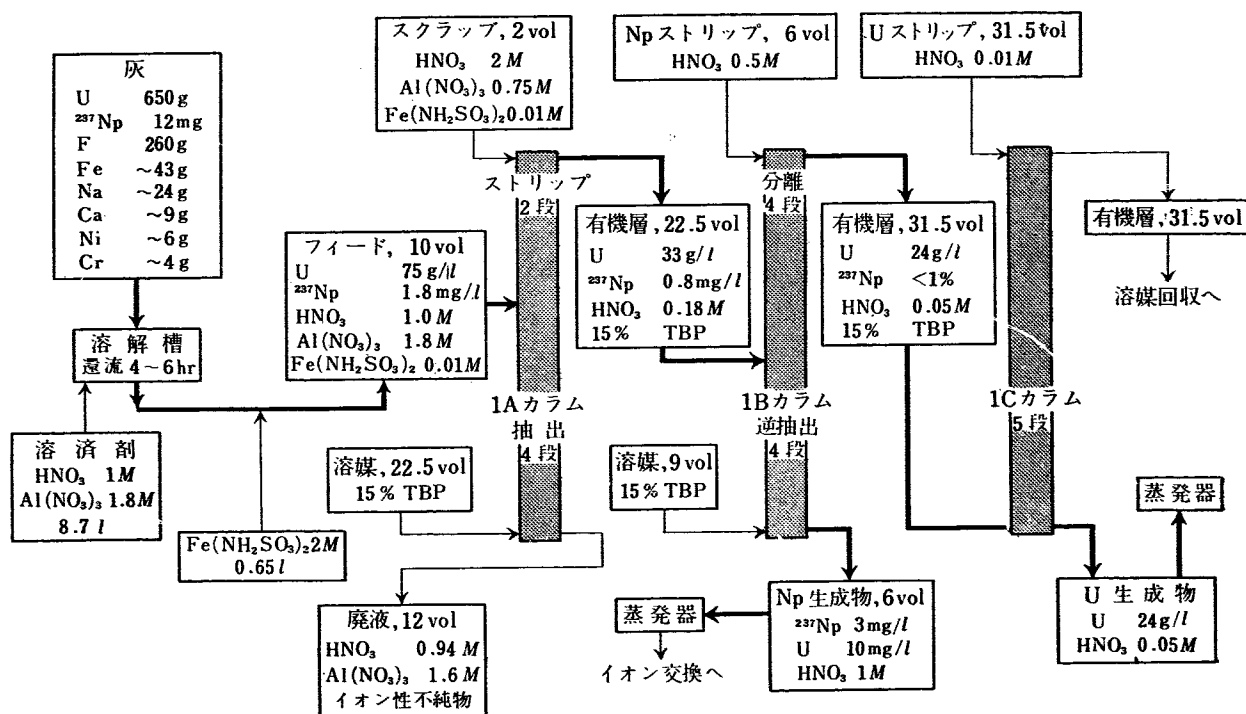
表、回収プロセスは、第5図に示す。この方法で、ウインズケールでつくられたネプツニウムは、純度99%以上、約0.03% Pu、0.2%以下のウランを含んでいる。原料はNp(V)の1M  $\text{HNO}_3$  溶液で、これから種々の化合物と金属ネプツニウムがつけられた。

金属の純度は重量パーセントで、Ca 0.34; U 0.02; Ni 0.06; Mg 0.03; Cr 0.03; Pu 0.03; Al 0.02; V < 0.06; Mo < 0.05; F と O は、検出できなかった。これらの物質を用いて、ネプツニウムの化学的、金属学的性質がしらべられた [26], [304]。

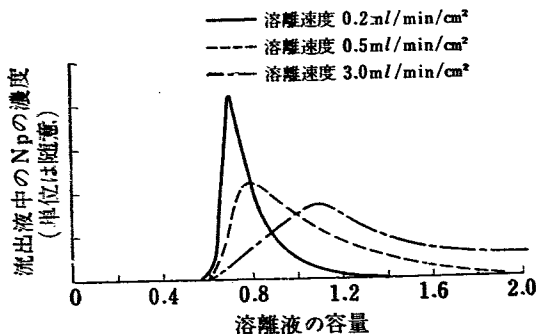


第2表 硝酸中のウラン、ネプツニウム、プルトニウムの性質の比較

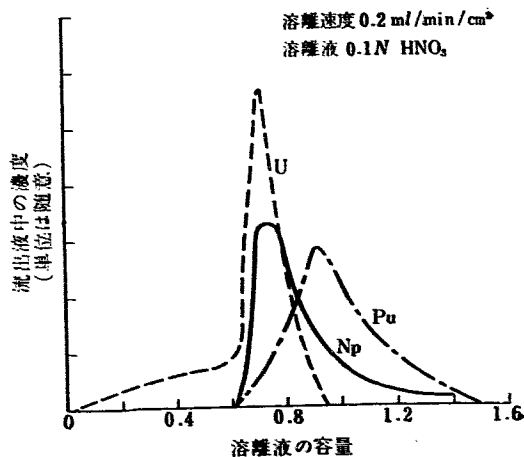
| 主要酸化状態   | 硝酸中の安定性 | 硝酸中のおもなイオン種 |        | 硝酸と19% TBPクロシン溶液との分配係数 |                     |                     |                                               | 不溶柱化合物                   |
|----------|---------|-------------|--------|------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------|--------------------------|
|          |         | 陽イオン        | 陰イオン   | 1N HNO <sub>3</sub>    | 4N HNO <sub>3</sub> | 6N HNO <sub>3</sub> | 0.1N HNO <sub>3</sub><br>6M NaNO <sub>3</sub> |                          |
| U (VI)   | 安定      | 14モル以下      | —      | 5.0                    | 29                  | 34                  | 非常に高い                                         | 水酸化物, 酢酸ナトリウム複塩          |
| Np (VI)  | 還元容易    | 未検討         | —      | 2.9                    | 11.0                | 10.0                | —                                             | 水酸化物, 酢酸ナトリウム複塩          |
| Np (V)   | 濃酸中で不均化 |             |        | 低い                     | 0.13                | 低い                  | —                                             | 水酸化物                     |
| Np (IV)  | 酸化比較的容易 |             |        | 0.41                   | 3.0                 | 5.1                 | —                                             | 水酸化物, フッ化物, ヨウ素酸塩, シュウ酸塩 |
| Pu (VI)  | 還元比較的容易 | 8モル以下       | 10モル以上 | 0.70                   | 2.5                 | 3.4                 | 非常に高い                                         | 水酸化物, 酢酸ナトリウム複塩          |
| Pu (IV)  | 希酸中で不均化 | 4モル以下       | 7モル以上  | 1.4                    | 11.5                | 20                  | 非常に高い                                         | 水酸化物, フッ化物, ヨウ素酸塩, シュウ酸塩 |
| Pu (III) | 酸化容易    | 4モル以下       | —      | 0.014                  | 0.014               | —                   | —                                             | 水酸化物, フッ化物, シュウ酸塩        |



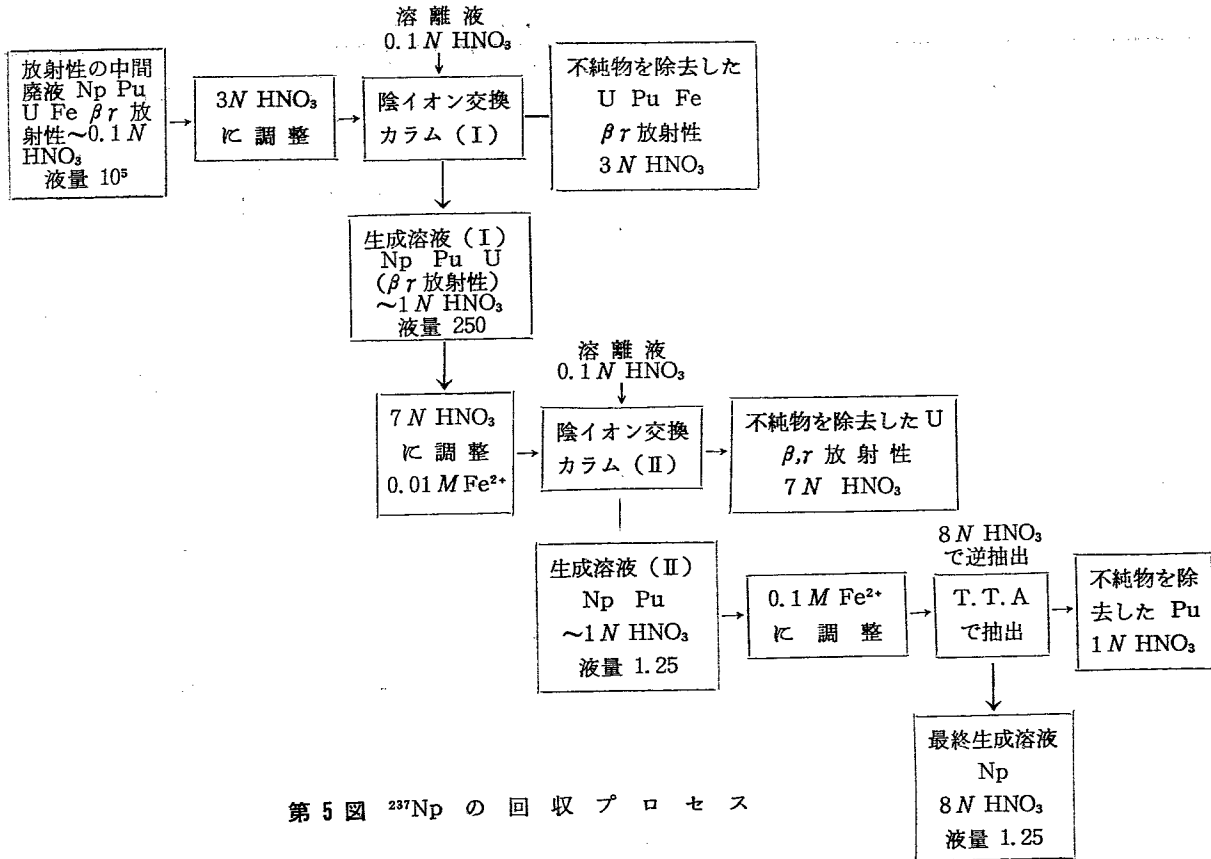
第2図 フッ化灰からの Np の回収工程一覧表 (原料: 灰 1kg) [537]



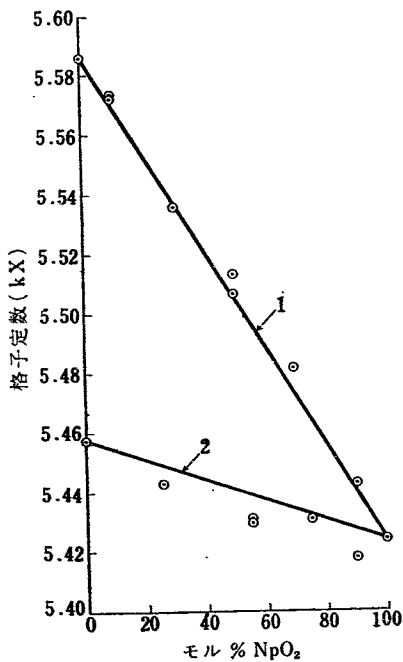
第3図 0.1N HNO<sub>3</sub> による Deacidite FF 樹脂からの Np の溶離 [1458]  
溶離液の必要量に対する流速の影響



第4図 Deacidite FF 樹脂からの Np, Pu, U の溶離 [1458]



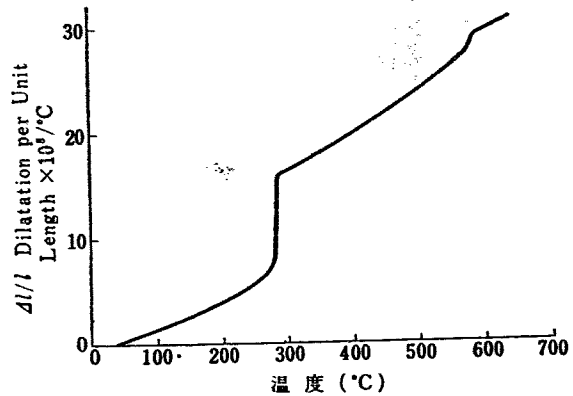
第5図  $^{237}\text{Np}$  の回収プロセス



第6図  $\text{NpO}_2\text{-ThO}_2$  と  $\text{NpO}_2\text{-UO}_2$  系 [26]

2.1 Dry Chemistry

a. 酸化物 i)  $\text{NpO}_2$ , Np (V) 水酸化物, または  $\text{Np}_2\text{O}_7$  からつくる. 通常はカーキ色粉末 (tap density  $1.2\text{ g/cm}^3$ ) であるが, 水酸化物を, アルゴン中,  $600^\circ\text{C}$



第7図 金属ネプツニウムの熱膨張 [304]

で3時間焼くと, 光沢ある黒色結晶 (tap density  $5.2\text{ g/cm}^3$ ) がえられる. X線回折像からは, ともに格子定数  $a=5.422\pm 0.001\text{ kX}$  がえられた. 高温で安定である. 酸素吸収は, O/Np 比の最高が, 2.019 で, 組成変化は小さい.

ii)  $\text{Np}_2\text{O}_7$  Np (V) 水酸化物を,  $\text{NO}_2$  (または, 空気) 中で,  $300^\circ\text{C}$  で焼くと, 黒カッ色粉末の  $\text{NpO}_{2.6}$ , または  $\text{NpO}_{2.65}$  が得られる.  $600^\circ\text{C}$  以上では,  $\text{NpO}_2$  となる. 格子定数は  $a=6.59$ ,  $b=4.07$ ,  $c=4.19\text{ kX}$  である.

iii)  $\text{NpO}_2\text{-ThO}_2$  系 Th (IV) と Np (IV) 水酸化物を共沈させ, 焼灼. 真空中加熱により, 固溶体を得

る。X線回折では、単一相で、Végard の法則に従う (第6図)。

iv)  $\text{NpO}_2\text{-UO}_2\text{-O}_2$  系 同様にして、固溶体をつくり、X線でしらべた。単一な等軸晶系物質で、Végard の法則から少しずれる。さらに加えた酸素は、 $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  系とは異なり、結合しにくい、

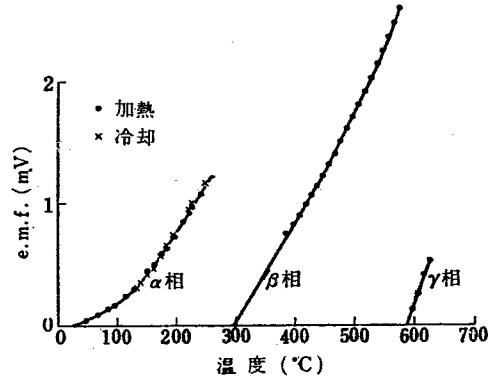
v)  $\text{NpO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  系 同様にして、固溶体をつくる。等軸晶系で、 $\text{Np/Y}$  は1より大きい。解析の結果では、安定な  $\text{NpO}_2$  構造であるにもかかわらず、 $\text{Np(IV)}$

として、存在しているらしい。

b. 四フッ化物  $\text{NpO}_2$  を電気炉中に、 $600^\circ\text{C}$ 、10時間約 20 g HF/hr, 約 50 g  $\text{O}_2$ /hr の条件で、フッ化水素化し、アルゴン気流中に放冷、淡緑色粉末の四フ

第3表 抵抗測定

| 相        | 抵抗<br>オーム $\text{cm} \times 10^6$ | 温度係数<br>オーム/オーム $^\circ\text{C} \times 10^5$ |
|----------|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| $\alpha$ | 116 → 121                         | 43 → 2                                       |
| $\beta$  | 105 → 110                         | 32 → 0                                       |
| $r$      | 110                               | -6                                           |



第8図 Np-Pt 熱電対の熱的起電力 (単一相内),  $\alpha$ ,  $\beta$  および  $r$  フィールド

第4表 ネプツニウム金属の回折

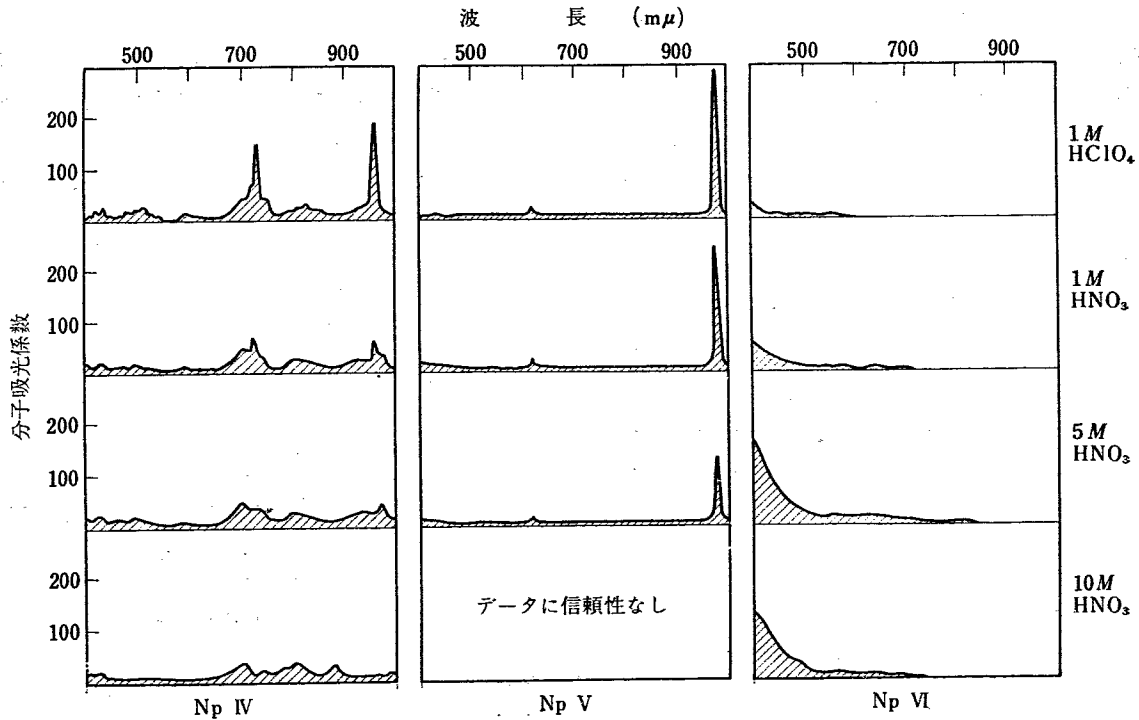
| hkl | Zachariasen の値    |      |     |      | Harwell の値        |     | hkl | Zachariasen の値    |      |     |      | Harwell の値        |     |
|-----|-------------------|------|-----|------|-------------------|-----|-----|-------------------|------|-----|------|-------------------|-----|
|     | $(\sin^2 \theta)$ |      | 強度  |      | $(\sin^2 \theta)$ | 強度  |     | $(\sin^2 \theta)$ |      | 強度  |      | $(\sin^2 \theta)$ | 強度  |
|     | 計算値               | 実験値  | 実験値 | 計算値  | 実験値*              | 実験値 |     | 計算値               | 実験値  | 実験値 | 計算値  | 実験値*              | 実験値 |
| 100 | 266               |      |     |      | 270               | VW  | 310 | 2641              | 2653 | 45  | 0.03 | 2640              | VS  |
| 011 | 0.0382            |      |     | 0    |                   |     | 114 | 2652              |      |     | 2.08 |                   |     |
| 110 | 514               |      |     | 0.03 | 512               | W   | 032 | 2770              | 2789 | 8   | 0.07 | 2776              | M-  |
| 002 | 534               |      |     | 0.07 | 531               | W   | 311 | 2775              |      |     | 1.21 |                   |     |
| 111 | 648               | 654  | 20  | 1.21 | 647               | VS  | 302 | 2927              |      |     | 0.22 | 2936              | W   |
| 012 | 782               | 792  | 30  | 2.34 | 780               | VS  | 132 | 3036              | 3051 | 12  | 1.40 | 3038              | M   |
| 102 | 800               |      |     | 0.22 | 805               | VW  | 024 | 3132              |      |     | 0.40 | 3136              | VW  |
| 020 | 994               | 1004 | 18  | 1.64 | 992               | S   | 312 | 3175              | 3195 | 100 | 8.00 | 3181              | VS  |
| 112 | 1048              | 1058 | 90  | 8.00 | 1050              | VVS | 204 | 3202              |      |     | 0.38 |                   |     |
| 200 | 1064              | 1077 | 45  | 4.00 | 1063              | VS  | 223 | 3260              | 3269 | 8   | 1.20 | 3261              | M-  |
| 021 | 1128              | 1139 | 10  | 1.04 | 1126              | S   | 124 | 3398              | 3402 | 30  | 4.00 | 3399              | S   |
| 121 | 1394              | 1406 | 30  | 2.96 | 1395              | VS  | 231 | 3434              |      |     | 0.30 |                   |     |
| 211 | 1446              |      |     | 0    |                   |     | 033 | 3438              | 3457 | 30  | 4.28 | 3437              | S   |
| 013 | 1450              | 1453 | 8   | 1.04 | 1450              | S   | 214 | 3450              |      |     | 0    |                   |     |
| 022 | 1528              | 1526 | 12† | 0.54 | 1530              | M   | 321 | 3521              | 3532 | 25  | 2.96 | 3525              | M-  |
| 202 | 1598              |      |     | 0.14 | 1610              | VW  | 015 | 3588              |      |     | 0.22 |                   |     |
| 113 | 1716              |      |     | 0    |                   |     | 133 | 3704              |      |     | 0.14 |                   |     |
| 122 | 1794              |      |     | 0.01 | 1782              | VW  | 232 | 3834              |      |     | 0.14 |                   |     |
| 212 | 1846              | 1859 | 45  | 4.68 | 1847              | VS  | 313 | 3843              |      |     | 0    |                   |     |
| 220 | 2058              | 2077 | 35  | 3.28 | 2059              | S   | 115 | 3854              |      |     | 0.03 |                   |     |
| 004 | 2138              |      |     | 0.19 | 2139              | W   | 322 | 3921              |      |     | 0.01 |                   |     |
| 221 | 2192              | 2208 | 30  | 2.08 | 2194              | S   | 040 | 3974              |      |     | 0.03 |                   |     |
| 023 | 2196              |      |     | 0.60 |                   |     | 041 | 4108              | 4118 | 8   | 0.46 | 4110              | VW  |
| 031 | 3370              |      |     | 0.15 |                   |     | 224 | 4196              | 4204 | 8   | 0.80 | 4194              | W   |
| 014 | 2386              |      |     | 0    |                   |     | 400 | 4254              | 4271 | 30  | 4.00 | 4258              | M   |
| 104 | 2404              | 2420 | 45  | 6.34 | 2407              | VS  | 025 | 4334              |      |     | 1.92 |                   |     |
| 123 | 2462              | 2483 | 8   | 0.96 | 2464              | M-  | 141 | 4374              | 4391 | 35  | 5.28 | 4374              | S   |
| 130 | 2502              | 2523 | 25  | 1.50 | 2510              | S   | 034 | 4374              |      |     | 1.06 |                   |     |
| 213 | 2516              |      |     | 2.08 |                   |     | 233 | 4502              | 4512 | 70  | 8.56 |                   |     |
| 222 | 2592              | 2611 | 8   | 1.08 | 2593              | M-  | 042 | 4508              |      |     | 1.54 | 4522              | S   |
| 131 | 2636              |      |     | 4.50 |                   |     | 304 | 4531              | 4545 | 70  | 6.34 |                   |     |

\* 表中の  $(\sin^2 \theta)$  実験値の値は、つぎの関係式より求めたものである。  $(\sin^2 \theta)_{\text{Cu}} = (\sin^2 \theta)_{\text{Mo}} \times 4.717$

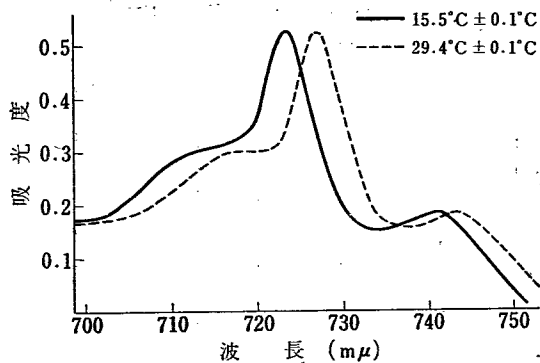
†  $\text{ThO}_2$  の反射と一致する。

第5表 転移温度 [304]

| 相変化                         | 加熱           |             |             | 冷却           |             | Zachariasen による測定値 |
|-----------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------------|
|                             | 膨張率          | 熱分析         | 抵抗          | 膨張率          | 抵抗          |                    |
| $\alpha \rightarrow \beta$  | $273 \pm 5$  | $286 \pm 5$ | $285 \pm 5$ | $263 \pm 5$  |             | $278 \pm 5$        |
| $\beta \rightarrow r$       | $577 \pm 10$ | $578 \pm 3$ | $574 \pm 5$ | $577 \pm 10$ | $574 \pm 5$ | c. 550-570         |
| $r \rightarrow \text{liq.}$ | $640 \pm 5$  | $637 \pm 2$ |             |              |             | $640 \pm 1$        |



第9図 Np (IV), (V), (VI) 硝酸溶液のスペクトル

第10図 Np の HClO<sub>4</sub> 溶液の吸光度に対する温度の影響

ッ化物を得る。

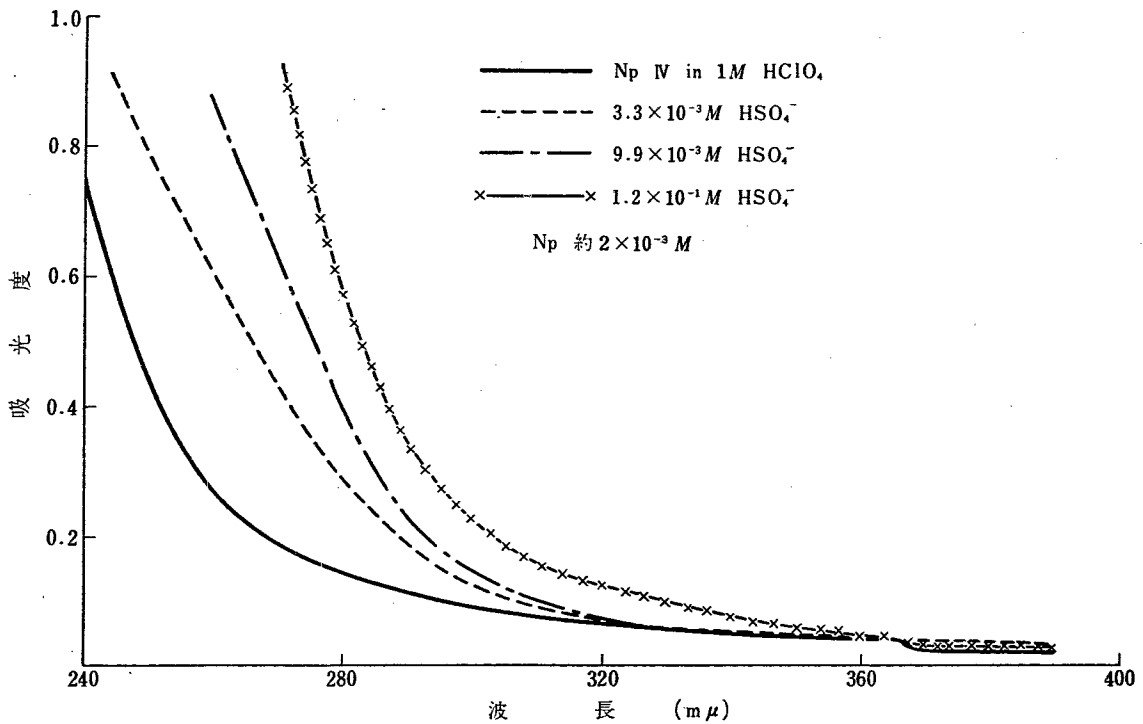
c. 金属ネプツニウム 四フッ化物を、アルゴン気流中に、30% 過剰の粉末カルシウムで還元する。収率 98.7%。20°C~融点間に、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の3相が存在する。熱分析、膨張率測定(第7図)、抵抗測定(第3表)、X線回折像の研究(第4表)がおこなわれた。 $\alpha/\beta$ ,  $\beta/\gamma$ ,  $\gamma$ /liquid 転移点は第5表のようである。熱起電力は第8図に示す。介在物は約3%, しま状と、樹枝状とある。硬度は、Meyer index 2.19, Vickers 硬度 355, 張力極限強さは 80-90 ton/in<sup>2</sup> である。Np-U, Np-Pu 合金についてもしらべられた。 $\gamma$ -Np- $\gamma$ -U は、完全な固溶体を形成する。ウランは、 $\alpha$ -,  $\beta$ -Np に対して大きな溶解度を持ち、相転移温度を下げる効果がある。

U-Pu 系の  $\zeta$ -相にあたるものは見出されたが、 $\eta$ -相にあたるものは、見つからなかった。Np-Pu 系で

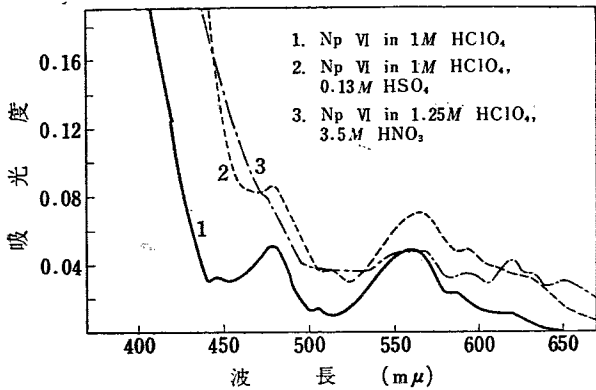
は、 $\zeta$ -相はネプツニウム側によっており、プルトニウム側では、プルトニウムの  $\alpha \rightarrow \beta$  転移温度がかなり上る。これら合金については、なお研究の余地がある。

## 2.2 溶液の化学

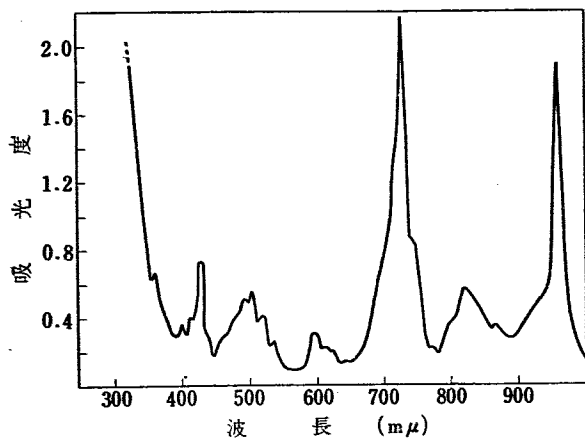
a. 硝酸溶液スペクトル 第9図に Np (IV), (V), (VI) のスペクトルを示す。1M HClO<sub>4</sub> 中のスペクトルを、比較に出してある。Np (IV) については、0.1M ヒドラジンの存在で測定しているが、つぎの点が注目される。(1) 2個のピーク(725, 960 m $\mu$ ) は、硝酸濃度とともに減少する。(2) 700 m $\mu$  ピークの不変性、(3) 10M HNO<sub>3</sub> に、800 m $\mu$  ピークの出現、(4) 5M HNO<sub>3</sub> のみにみられる 975 m $\mu$  の吸収。Np (V) は 975 m $\mu$  近くに吸収があるが、(4) は、希釈実験によって、Np (V) によらないことがわかった。またスペクトルの変化は 1M では主に NpNO<sub>3</sub><sup>3+</sup> と Np(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> に、5M では Np(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 10M では H<sub>2</sub>Np(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> によって、吸収が起ると考えて、理解される。HClO<sub>4</sub> 溶液での 725 m $\mu$  の吸収に対する温度の影響は第10図のようである。Np (V) の純粋な溶液を得ることはむずかしい。10M HNO<sub>3</sub> では、Np (VI) に酸化されるようである。1M, 5M HNO<sub>3</sub> では、980, 618 m $\mu$  に吸収を示し、酸性度とともに、吸収が減る。Np (VI) は可視部に吸収がないが、500 m $\mu$  以下で、急に増加する吸収を示す。これらの知識から、定性的



第 11 図 1M HClO<sub>4</sub> 中 Np (IV) の紫外外部吸収に対する HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> の影響



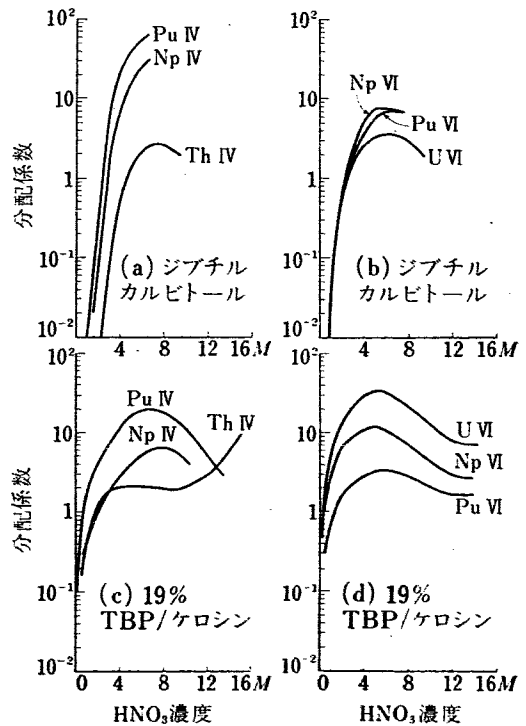
第 12 図 Np (VI) のスペクトルの比較



第 13 図 7M HCl 中の Np (IV)

に Np (IV), (V), (VI) の混合物分析に用いるが、定量には用いられないことがわかった。

**b. 紫外外部吸収スペクトル Anion complexing に関**



第 14 図 4 価および 6 価アクチニドの分配データ

する知見を得るためにしらべた。Bisulphate ion の影響 (第 11, 12 図), 塩酸の影響 (第 13 図) を示す。金属イオンと、陰イオンの相互作用にもとづく紫外外部吸収が Np(IV), (VI) にみられ、Np(III), (V) にみられないことから、この吸収スペクトルは、Fe<sup>3+</sup> のような遷移元素の場合と同様に、陰イオンから陽イオンへの電子移動によると考えられる。ある陽イオンについ

ての電子移動による吸収は、波長の大きい方へ、 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$ の順でずれる。この点については、なお検討の必要がある。

c. 硝酸溶液中での酸化還元 Np(IV), (V), (VI)の硝酸溶液中での酸化還元硝酸溶液調製法を示す。Np(IV); Np(IV)水酸化物の7M  $\text{HNO}_3$ 溶液は、90~95°Cで2時間、20°Cで9日安定である。また、0.1Mヒドラジンで、5~7M  $\text{HNO}_3$ , 90°C, 1時間でNp(IV)に還元される。1M  $\text{HNO}_3$ では、ほとんど反応は起らない。スルファム酸第一鉄でも20°Cで還元できるが、鉄イオンが混入する。ヒドラジン還元の場合、鉄イオンは触媒作用をもつ。Np(V); Np(VI)を0.1Mヒドラジン、1~5M  $\text{HNO}_3$ , 20°Cで、ただちに、完全にNp(V)に還元できる。硝酸が濃いときには、Np(IV)を生ずる。Np(VI); 5M  $\text{HNO}_3$ ,

90°C, 45分間、オゾンを通じて得られる。1M以下、7M以上では、反応は不完全となる傾向がある。

d. ジブチルカルビトール、およびトリブチルホスフェートによる、硝酸溶液からの抽出 Np(IV), (VI)について、しらべた。Np(V)は、相当に抽出しにくい。原子価状態が均一であるかどうかは、分光光度にチェックした。結果は他のアクチニドのデータとともに第14図に示す。酸濃度の低いところで、急な傾斜を示すのは、ジブチルカルビトールでは、 $\text{H}_2\text{M}(\text{NO}_3)_6$ と $\text{HMO}_2(\text{NO}_3)_3$ を、トリブチルホスフェートでは、 $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ と $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2$ (M=アクチニド元素)を生ずるためであろう。3価ランタニドのような、原子番号に関連した規則性はみられない。原子番号以外の因子が大きく影響しているとみられる。

### 3. プルトニウムの化学

#### 3.1 プルトニウムプロセスにおける最近の進歩

[1830]

原子力の完全な利用はPu増殖炉の開発によるであろうが、これには新しいprocessの問題が起ってくる。たとえばPu製造炉からのPuの精製と濃縮、炉心とブランケットに対する燃料サイクル、化学的、ヤ金属学的処理の結果からの廃棄物からPuの回収、Pu水溶液から金属への転換、などである。研究された方法は第6表に示すとおりであるが、溶液での処理と高温ヤ金法に大別できる。前者は高収率、高精製度が得られる。たとえばPurexではPuの除染係数は $10^7 \sim 10^8$ 、回収率は99.9%である。高温ヤ金法は除染効果は悪いが速中性子炉では除染係数は10~100でよいこと、プラントが簡単であり価格も安い。また溶液法がF.P.の強い放射線損傷をさけるため燃料の冷却期間が長くinventoryが大きくなる点に比べて長所がある。

第6表 プルトニウムプロセスの方法

| 湿式       | 高温ヤ金             |
|----------|------------------|
| 1. 溶媒抽出  | 1. 液化とロ過         |
| 2. イオン交換 | 2. ドロッシングとスラッキング |
| 3. 沈殿    | 3. 再結晶           |
|          | 4. 液体金属抽出        |
|          | 5. 溶融塩抽出         |
|          | 6. 溶融塩電解精製       |
|          | 7. 揮発性           |

溶液で処理する方法には溶媒抽出法とイオン交換法があり、溶媒抽出法はUについてのprocessはORNL, ANL, HAPOで主として研究されたが、米国ではこのためのPurexとRedoxをPu processに用いることが試みられている。Redoxでは重クロム酸ナトリウムでPuを6価に酸化してUとともにヘキソンに抽出し、スルファム酸鉄で還元して逆抽出する。ふたたび酸化してヘキソンで精製する。2度目のサイクルではFe(II)sulfamateを用いず、塩析剤の硝酸アルミニウムの濃度で抽出と逆抽出を調節する。2度のRedoxサイクルで $\beta$ ,  $\gamma$ の除染係数は $10^7 \sim 10^8$ が得られる。PurexではPuは4価に保ってUとともにTBP抽出し、Fe(II)sulfamateで還元してPuを逆抽出する。精製の最後の逆抽出は硫酸ヒドロキシルアミンでおこなう。製品は蒸発、沈殿、あるいはイオン交換で濃縮する。除染係数は $10^7 \sim 10^8$ 、回収率は99.9%、主な汚染F.P.はRu, Zr, Nbである。高温で操作することによって不純物をより少なくすることも可能である。このほかに最近液体樹脂として知られるアミンの抽出剤の研究がおこなわれている。第2アミンが $\text{HNO}_3$ 系から、triisooctylamineがHCl系からのPuの抽出に良い結果を与える。

イオン交換法はPurexからのPuの精製に陽イオン交換法が大規模に使用されているが、その他には実験室以上の規模ではおこなわれていない。陰イオン交

換の方法も研究されていて Pu は conc.  $\text{HNO}_3$  から陰イオン交換樹脂に吸着し洗浄後 dil.  $\text{HNO}_3$  で溶離する。樹脂としては Dowex 1 X-4 (50~100 mesh), Permutite SK (20~50 mesh) がすぐれている。陰イオン交換のみによる Pu 燃料の再処理も可能である。除染係数は 1 サイクルで  $2 \times 10^4$ , 二つサイクルをやれば  $10^7$ , おもな不純物は  $^{95}\text{Nb}$  である。

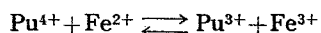
沈殿法は古くからあるリン酸ピスマスによる共沈以外ほとんど開発されていないが、ロス・アラモスでは Purex の製品を過酸化水素で過酸化プルトニウムを沈殿して精製する方法をおこなった。シュウ酸塩、フッ化物の沈殿もまた使用できる。

高温ヤ金法は高燃焼度、または速中性子炉の燃料の処理に適用されるので大量の F. P. を除くことが問題である。

### 3.2 種々の酸化状態におけるプルトニウムの抽出 [137]

Göran Carlsson 使用済燃料から U, Pu を分離するのに最もよく使用されているのは溶媒抽出法であるが、高放射能の燃料を処理する process に対する非常に限られた工業的要求のために、TBP, Hexone などの 2, 3 の有機溶媒のみが適当している。TBP の方が Hexone よりは多少よいようで Purex には TBP が用いられている。TBP による U と Pu の分離は Pu の酸化還元によっておこなわれるので process に適合した酸化剤、還元剤の選択が重要である。しかし抽出においては誘電率の異なった 2 相が存在すること、TBP 中の少量の不純物あるいは TBP それ自身が Pu にたいして酸化または還元の効果があること、また Pu (IV) の自己還元酸化や高原子価における  $\alpha$  線による自己還元などではなほだ錯そうしている。

Fe (II) sulfamate は 0.05M 以下の  $\text{HNO}_3$  では漸次加水分解する。Sulfamate ion が過剰にあると waste の濃縮のとき腐食の害を生ずる。



の反応の  $K$  は 1M  $\text{HNO}_3$  中で、 $K \sim 330$  であって硝酸塩の濃度の減少とともに増大する。0.2~2M  $\text{HNO}_3$  中では早く完全な還元が達成されるが、酸性がより高くなると、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NO}_2^-$  の濃度の増大による酸化の効果のためか平衡に達するのがおそくなる。ヒドロキシルアミンおよび Fe (II) sulfamate は  $\text{HNO}_3$  がそれぞれ 0.4M, 1M 以下であれば Pu を完全に Pu (III) に還元する。Pu (II) sulfamate は還元剤としてより効果的だが高い酸性度では高濃度を必要とす

る。これにヒドロキシルアミンを添加してもよくはならず、ヒドラジンを添加するとかえって悪くなる。ヒドラジンのみではわずかに還元されるだけである。U が大量にある場合も Fe (II) sulfamate による Pu の還元は完全であり、このとき U は還元されない。

Pu (III) は  $\text{NO}_2^-$  で Pu (IV) に酸化されるが、この反応はすみやかで  $\text{NO}_2^-$  が十分にあれば 2.5 分で達せられる。しかし酸性度の減少とともに  $\text{NO}_2^-$  濃度の増大が必要である。この反応の  $K$  は 1M  $\text{HNO}_3$  中で  $K \sim 22$  であって  $\text{H}^+$  濃度の 2 乗に比例する。Fe (II) sulfamate の存在で Pu (III) が酸化される場合は  $\text{NO}_2^-$  は sulfamate ion と当量だけ費され、Pu (IV) への定量的酸化が得られる前に Fe (II) が酸化される。 $\text{NO}_2^-$  はこれが  $\text{NO}_3^-$  の分解の触媒となって sulfamate が存在しても新しい  $\text{NO}_2^-$  を生成するが、反応は非常におそくなる。Pu (IV) の自己還元酸化は  $\text{HNO}_3$  7M 以下では妨害されないが 7M 以上では還元剤があっても Pu (IV) が大部分をしめている。 $\text{HNO}_3$  と一日ぐらい共存させた TBP は有機相に  $\text{NO}_2^-$  を生成されるらしく Pu (III) を酸化して抽出することは注目に値する。

Pu (VI) への酸化は 0.1M  $\text{BrO}_3^-$  と数時間 90°C に熱することで達成されこの溶液中で Pu (VI) は十分安定である。

Pu の三つの酸化状態のうち Pu (IV) と Pu (VI) は 1.5~2M  $\text{HNO}_3$  において TBP で容易に抽出される。Pu (IV) の分配係数は U (VI) と同程度の大きさであり Pu (VI) は U (VI) の 1/10 程度であるので、Pu (VI) を抽出する分離 process がより有利である。しかし Pu (VI) は分配係数が  $\text{HNO}_3$  の広範囲の濃度で一定であるので U, Pu, FP の同時分離でのクロマトのプロセスが可能と思われる。

Pu (III) は TBP にきわめてわずかに抽出されるのみであって、また大量の U が存在すれば U によって有機相から塩析されて分配係数は非常に小さくなる。このため U から 1~2.5M  $\text{HNO}_3$  できわめて効果的に分離できる。このとき Pu を Pu (III) に還元するための最もよい還元剤は Fe (II) sulfamate であって Pu (III) が再び酸化されることを防ぐために酸性度は 2.5M 以下に保つ。最もよい酸性度は 1.5M である。

高い酸化状態の Pu の逆抽出は 0.2M 以下の  $\text{HNO}_3$  で可能である。

### 3.3 プルトニウム再処理に対する陰イオン交換の 応用 [1915]

Pu processing においては陰イオン交換は陽イオン交換に比較して普通の不純物からの分離が非常に良いのであるが、今までは処理の速度と製品の濃度が薄い弱点があった。しかしこれは樹脂の適切な選択と高温で操作することによって解決された。

HNO<sub>3</sub> および Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の溶液からの陰イオン交換樹脂への Pu の分配係数は 25°~60° で 7.0~7.5M NO<sub>3</sub> のとき極大値を示すが、実用的な意味での Pu の樹脂への吸着量は平衡よりもむしろ吸着速度によって決まる。このため Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のほうが HNO<sub>3</sub> よりも分配係数は大きいが実用上の吸着量は少ない。また、配係数は温度の上昇とともに小さくなるが、吸着速度は大きくなり、吸着量は増加する。しかし 60°C 以上では吸着速度の増加以上に分配係数の減少の効果が見られ、吸着量は減少する。

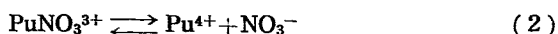
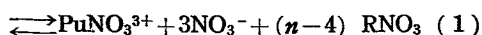
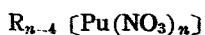
吸着速度は温度のほかに樹脂の立体構造の度の低下にしたがい、また樹脂粒の大きさの小さくなるにしたがい著しく増大するが、前者の効果のほうが大きく働く。

吸着の場合の流速は大体 50 mg Pu/min·cm<sup>2</sup> 以下に保つことが大きい吸着量を得るために必要である。

Pu の溶離については Chalk River ではヒドロキシルアミンで Pu (III) に還元しておこなわれたが、これは樹脂中ではげしくガスを発生するのと還元速度がおそいので溶出液の Pu 濃度が薄くなる点が不利である。希 HNO<sub>3</sub> での溶離では 25°C では溶離速度がおそく、tailing を起し全溶出液の Pu 濃度が薄くなるが、60°C にすれば溶離速度は3倍になる。この場合ももちろん吸着と同様に立体構造と樹脂粒の大きさによって大きく変る。

吸着および溶離の速度によると Dowex 1 X-4, 50~100 mesh と Permutite SK 20~50 mesh が Pu の process に適している。この他 Dowex 21K 50~100 mesh も Dowex 1 X-4 と同程度であり化学的、放射線的に安定である点ですぐれている。

Pu の溶離は



で示され、(2) 式の平衡定数は  $K_{(2)} = 0.34 \pm 0.07$  と報告されている。樹脂への吸着量が一定で HNO<sub>3</sub> の濃度のみが変化する場合には (1) 式の平衡定数は

$$K_{(1)}' = (PuNO_3^{3+}) (NO_3^-)^3$$

とあらわされ、Dowex 1 X-4 50~100 mesh について 60°C で 0.25M HNO<sub>3</sub> によって溶離する場合 Pu 溶出濃度最大のときに  $K_{(1)}' = 0.26$  が得られる。Permutite SK については  $K_{(1)}' = 0.54$  の値が得られた。溶離における温度の影響は 40°~60° において溶出濃度最大のときの濃度は変わらないが、温度が下ると tailing が増して製品の Pu 濃度が薄くなる。

溶離の前に樹脂を洗浄することによって不純物からの良い分離が得られる。60°C で 7M HNO<sub>3</sub> で 15 bed volum 洗うと、Al, Ca, Cr, Fe(III), Li, Mg, Mn (II), Ni (II), K, Ag, Na などについては 2, 920, 000 impurity/10<sup>6</sup> Pu が 138 impurity/10<sup>6</sup> Pu にまで減少した。U については分配係数は Pu の 1/450 以下であるが U が大量にあると Pu の吸着量はいくぶん低下する。しかし feed 溶液の U が 200 g/l 以下で U/Pu の比が 300 以下であれば大きな影響はない。F. P. からの分離はまだ十分研究されていないが、gross  $\gamma$  に対する汚染除去係数は 1 サイクルで  $2 \times 10^4$ , 2 サイクルで  $3.9 \times 10^7$ , また 1 サイクルで <sup>95</sup>Zr については  $2.3 \times 10^6$ , <sup>95</sup>Nb については  $2.8 \times 10^4$  である。

市販のイオン交換樹脂のほとんどは 60°C において 7M HNO<sub>3</sub> 中で十分安定であるが、NO<sub>2</sub> が生ずるとはなはだしく損傷される。 $\gamma$  照射による樹脂の損傷は 7M HNO<sub>3</sub> と平衡にした 30°C の状態で 10<sup>8</sup> rentgen 以上で損傷が表われる。

この陰イオン交換の細かい操作条件は process の内容によってそれに適合するように定められる。

あらかじめ分離した Pu の回収と濃縮 不純物とは分離されているので洗浄の段階は省略される。最適な操作条件はつぎのとおりである。

樹脂: Dowex 1 X-4 50~100 mesh

Permutite SK 20~50 mesh

Feed: 7.2M HNO<sub>3</sub> Pu variable

Pu mass flow  $\leq$  80 mg Pu/min·cm<sup>2</sup>

溶離液: 0.35M HNO<sub>3</sub> Dowex について、

0.6~0.75M HNO<sub>3</sub> Permutite について

流速  $\leq$  1.5 ml/min·cm<sup>2</sup>

製品: 50 mg Pu/l

温度: 50°C Dowex について

60°C Permutite について

樹脂柱の長さ > 6 feet

一部除染された Pu の最後の精製と濃縮 洗浄段階が必要となる。最良の操作条件は次に示す。

樹脂: Dowex 1 X-4 50~100 mesh



第 7 表 プルトニウム酸化状態の組合せの標準電位と熱力学諸量\*

| I. 媒質=1M HClO <sub>4</sub> | 電池反応                                                                                                   | 標準電位       | ΔF, kcal/mol | ΔH, kcal/mol | ΔS, cal/deg |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------|--------------|-------------|
|                            | Pu <sup>3+</sup> +H <sup>+</sup> =Pu <sup>4+</sup> +1/2H <sub>2</sub>                                  | -0.9819ボルト | 22.64        | 13.63        | -30.2       |
|                            | PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> =PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +1/2H <sub>2</sub>       | -0.9164    | 21.13        | 22.9         | 5.9         |
|                            | Pu <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O=PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +H <sup>+</sup> +3/2H <sub>2</sub>  | -1.0228    | 70.8         | (78)†        | (24)        |
| II. 媒質=1M HCl              |                                                                                                        |            |              |              |             |
|                            | Pu <sup>3+</sup> +H <sup>+</sup> =Pu <sup>4+</sup> +1/2H <sub>2</sub>                                  | -0.9701    | 22.37        | 14.32        | -27.0       |
|                            | PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> =PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +1/2H <sub>2</sub>       | -0.9122    | 21.04        | (23)         | (6)         |
|                            | PuO <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O=PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +H <sup>+</sup> +3/2H <sub>2</sub> | -1.0238    | 70.8         | 78.4         | 25.4        |

\* 3.4 節でもちいる熱力学の記号は W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice-Hall, Inc., New York, N.Y., 1952. による.

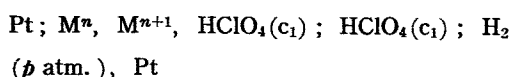
† ( ) 中の値は推定値.

Permutite SK 20~50 mesh  
 Feed: ~0.08M U  
 Pu なるべく 20.5 g Pu/l  
 7.2M HNO<sub>3</sub>  
 Pu mass flow ≤ 80 mg Pu/min · cm<sup>2</sup>  
 洗液: 7.2M HNO<sub>3</sub>  
 流速 ≥ 20 ml/min · cm<sup>2</sup>  
 量 20~40 column volumes  
 溶離液: 0.35M HNO<sub>3</sub> Dowex について  
 0.6~0.75M HNO<sub>3</sub> Permutite について  
 流速 ≤ 1.5 ml/min · cm<sup>2</sup>  
 製品: 50 g Pu/l  
 U ≤ 4 × 10<sup>-5</sup> g/l  
 F.P. の除染係数  
 陰イオン交換で ≥ 5 × 10<sup>3</sup>  
 Purex と組合せて ≥ 10<sup>7</sup>  
 温度: 50°C Dowex について  
 60°C Permutite について  
 樹脂柱の長さ: > 6 feet

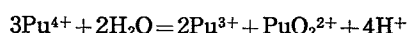
3.4 プルトニウムの酸化還元反応

プルトニウムは水溶液中で4種の酸化状態を有するから、いろいろな酸化還元反応が可能で複雑であるが、最近速度則、速度定数、活性化エネルギーが求められてずっと定量的な仕事が出はじめている。水溶液中でのプルトニウムの酸化還元反応を運動論的あるいは平衡論的に扱った研究として [2247] がある。順を追って述べる。

標準電位 Pu(III)~Pu(IV) および Pu(V)~Pu(VI) の組合せについては

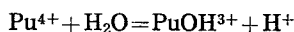


の型の電池によって求められた。Pu(III)~Pu(VI) の組合せは非可逆系であるから、Pu(III)~Pu(IV) の標準電位と、のちのべる

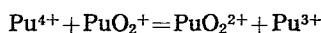


の反応の平衡定数とから求めている。結果は第7表のようである。

Pu(IV) の加水分解 Pu(IV) は微酸性溶液で加水分解を起すから Pu(III)~Pu(IV) の組の電位は変化をきたす。



の反応に対し、イオン強度1の過塩素酸中で25°Cで [PuOH<sup>3+</sup>][H<sup>+</sup>]/[Pu<sup>4+</sup>]=3.1 × 10<sup>-2</sup> の値が、また重水中で、

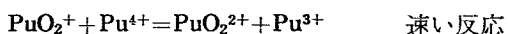
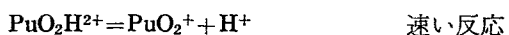
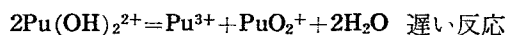
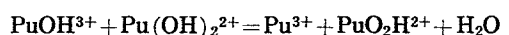
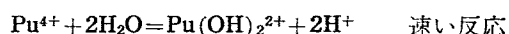
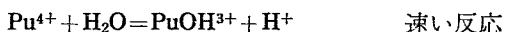


の反応の解析から、0.1~1 mol の酸性度で 9 × 10<sup>-2</sup> の値がそれぞれ得られた。温度変化からは ΔF=1.73 ± 0.01 kcal/mol, ΔH=7.3 ± 0.5 kcal/mol, ΔS=19 ± 2 cal/deg が求められた。

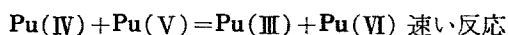
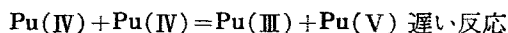
Pu(IV) のジスプロポーション Pu(IV) はジスプロポーションの反応



を起し不安定であるが、この反応を反応論、速度論的に解明し、次のような機構を考えた。すなわち



まとめると



となる。このほかに、α粒子による自己還元反応が加わるから、平衡はPu(IV)の減少する割合と、自己還元によるPu(IV)の増加の割合とがつりあってはじめて達せられる。塩素イオンは自己還元を抑制するから、平衡は普通のように -d [Pu(IV)]/dt=0 で与え

第8表 Pu(IV)の不均化平衡定数

| [H <sup>+</sup> ], M    | 塩, M                     | K'×10 <sup>2</sup> | K×10 <sup>3</sup> |
|-------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|
| 1.000 HClO <sub>4</sub> | 0.000 NaClO <sub>4</sub> | 0.84               | 8.4               |
| .500                    | .500                     | 13.5               | 8.4               |
| .200                    | .800                     | 680                | 10.9              |
| 1.000 HCl               | 0.000 NaCl               | 0.175              | 1.92              |
| .500                    | .500                     | 2.4                | 1.80              |
| .200                    | .800                     | 77                 | 1.90              |

$$K = K'[\text{H}^+]^4$$

第9表 反応(6)に対する熱力学諸量(1M HClO<sub>4</sub>, 25°)

|                         | $\Delta F$ ,<br>kcal/mol | $\Delta H$ ,<br>kcal/mol | $\Delta S$ ,<br>cal/deg |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| I. H <sub>2</sub> Oの場合  |                          |                          |                         |
| a. kinetic              | -1.6 ± 0.1               | 8.7 ± 0.3                | 35 ± 1                  |
| b. emf                  | -1.51 ± 0.01             | 9.3 ± 0.1                | 36.1 ± 0.5              |
| II. D <sub>2</sub> Oの場合 |                          |                          |                         |
| kinetic                 | -2.1 ± 0.1               | 7.2 ± 1.6                | 31 ± 4                  |

第10表 反応(II)に対する活性化の熱力学諸量(25°)\*\*

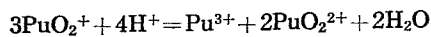
| 量                       | H <sub>2</sub> Oの場合 |       | D <sub>2</sub> Oの場合 |       |
|-------------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|
|                         | 進行反応                | 逆反応   | 進行反応                | 逆反応   |
| $\Delta F^*$ , kcal/mol | 15.3                | 16.86 | 15.1                | 17.2  |
| $\Delta H^*$ , kcal/mol | 13.6                | 4.82  | 11.8                | 4.5   |
| $\Delta S^*$ , cal/deg  | -5.7                | -40.4 | -11                 | -42.6 |

\* これら諸量の定義は S. Glasstone, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., Inc., pps. 195-9 (1941) による。

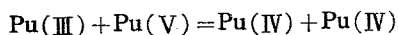
られる。実際には Pu(III)~Pu(IV) の電位が時間の関数としてしらべられた。平衡定数および熱力学の諸定数はそのとおりである。(第8表)

$\Delta F = 3.5$  kcal/mol,  $\Delta H = 35.4$  kcal/mol,  $\Delta S = 107$  cal/deg (25°C, 1M 塩酸)

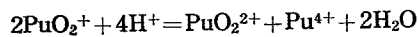
**Pu(V) のジスプロポーション** この反応は、



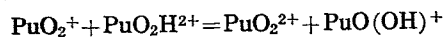
で表わされるが、Pu(III)が多ければ径路として



を、また Pu(III)が非常に少ない場合は



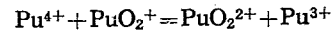
が重要である。PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>は PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>をヨウ化物で部分還元して調製、Pu(V)~Pu(VI)の組合せの電位の時間変化が測られた。機構が考察され、遅い反応として



が考えられている。この反応の活性複合体に対して  $\Delta H^\ddagger = 19.0$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = -5.8$  cal/deg が得られた。

**3.5 Pu(III)~(IV)~(V)~(VI)反応** Pu(IV)のジスプロポーションは、前述のとおり遅・速2段階の反応からなるが、遅い反応が平衡に達していな

い条件で速い反応の平衡が得られる。換言すれば、



の反応は速いから、いつでも平衡に達していると考えられる。この平衡の定数は、Pu(III)~Pu(IV), Pu(V)~Pu(VI)の2つの電位の値を用い、

$$K = \exp \left[ \frac{(E^{0'}_{\text{V}} - E^{0'}_{\text{III}} - E^{0'}_{\text{IV}}) E}{RT} \right]$$

の関係から求められる。また、反応の過程で Pu(VI)の量を 8304 Å ( $\epsilon = \text{約 } 550 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ) で分光光電光度的にしらべ、Pu<sup>3+</sup>と PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>との間の反応の速さを求め、 $\{[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]\}^{-1} d[\text{PuO}_2^{2+}]/dt$ を  $[\text{Pu}^{4+}][\text{PuO}_2^+]/[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]$ に対してプロットし、次式で示す直線を得る。

$$\frac{d[\text{PuO}_2^{2+}]/dt = k_1[\text{Pu}^{4+}][\text{PuO}_2^+]}{-k_2[\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^{2+}]}$$

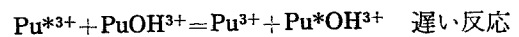
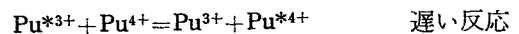
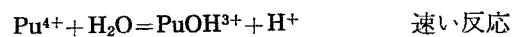
この式中の速度定数  $k_1, k_2$ を傾斜および交点からそれぞれを求めるならば、平衡定数は  $k_1/k_2$ の関係からも求められる。重水中でも実験がおこなわれた。得られた熱力学諸数を次に示す(第9, 10表)。

重水中で逆反応が進行反応にくらべておそいことに対しては、溶媒和のエネルギーに対するアイソープ効果があることを示すものと考えられた。

**Pu(III)~Pu(IV)の交換反応** 全プルトニウム量が  $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  mol の溶液で、<sup>238</sup>Puをトレーサとして用い、2つの酸化状態のものの分離は 6M 塩酸で 40%トリブチルホスフェート-ヘキソン溶液に Pu(IV)を抽出しておこなわれた。交換速度は2つの速度の項をもつことがわかり、

$$\text{Rate} = [\text{Pu}^{3+}][\text{Pu}^{4+}]\{k + k'[\text{H}^+]^{-1}\}$$

機構としては、

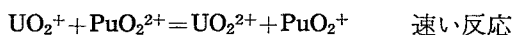
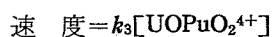
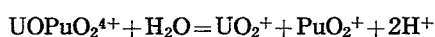
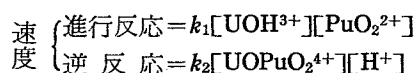
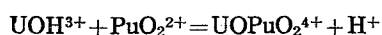


が考えられ、25°でイオン強度2では  $k = 22 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ ,  $k' = 1.1 \times 10^3/\text{sec}$ で、交換はかなり速い。

**酸化剤または還元剤とプルトニウムとの反応** Pu(VI)の還元はいろいろしらべられており、PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>への還元は Pu<sup>3+</sup>, Pu<sup>4+</sup>への還元よりずっと速い。これは PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>の還元は Pu~O結合を破らなければならぬから、ずっと困難なためであろう。Ti(III)は例外で、PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>あるいは Pu<sup>4+</sup>を還元するより PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>を還元するほうが速い。

Pu(VI)と V(III)との反応、U(IV)と Pu(VI)との反応、Pu(III)と O<sub>2</sub>との反応がくわしくしらべられた。U(IV)を1例として述べてみよう。

U(IV) は水溶液中で Pu(VI) を Pu(III) に還元できる。この反応は Pu(V) への速い還元と、Pu(IV) と U(V) との中間生成物で接触されるらしい Pu(V) を Pu(III) に還元するやや遅い反応との2段階に分けられる。Pu(VI) の分光比色分析で反応速度が求められ、また  $[H^+]$  の変化に対する速度の変化が求められ、機構として



が考えられた。

$\alpha$  線による自己還元  $^{239}\text{Pu}$  の放射する  $\alpha$  線は 5.15 MeV であり、重要な化学的効果を生ずる。まず第1の効果は、Pu(IV) 5%、Pu(III) 95% の定常状態になることで、過塩素酸中では酸化価数の減少は 0.015/day である。塩素イオンはこの還元作用を著しく減少させ、溶存塩素は抑制する。古い Pu(IV) の塩酸溶液でヘリウムをぬくと塩素ガスも検出され、一方溶液中の  $\alpha$  還元は増加する。もう1つの効果は過酸化水素

ができてプルトニウム溶液中で一定の濃度になることである。この濃度はプルトニウム全量に比例し、Pu(IV) の過塩素酸中 2°C では、プルトニウムの量が 0.05~0.02 mol の範囲において  $H_2O_2/Pu=0.04$  である。水素発生量から、100 eV あたり約2個の水素分子ができることになる。

**錯イオン形成** Pu(III) の塩素錯イオンの解離定数として 1.1 が得られ (1M 塩酸中)、0.5M では  $PuCl^{2+}$ ,  $AmCl^{2+}$ ,  $CmCl^{2+}$  に対し、0.58, 0.58, 0.66 がそれぞれ得られた。PuCl<sup>3+</sup> の会合定数を求める場合に  $PuCl_2^{2+}$  の存在を考慮すべきことがわかり、これら錯イオンの会合定数として 1.38, 0.67 が得られた。

Pu(IV) の硫酸錯塩は、硫酸イオン濃度を変えて Pu(III)~Pu(IV) を測って得られ、 $PuSO_4^{2+}$  の過塩素酸 1 mol 中での解離定数は 25°C で  $2.17 \pm 0.05 \times 10^{-4}$  である。

Pu(IV) のニترات錯塩も Pu(III)~Pu(IV) の電位の変化から研究され、 $PuNO_3^{3+}$  の解離定数は上と同じ条件で  $0.287 \pm 0.004$  である。しかしこの値は Pu(III) が相当安定なコンプレックスをつくっているならば修正されるべきものである。他の測定法で Pu(III) の錯イオンの存在を調べることは意味があろう。

## 4. アメリシウムとキュリウムの化学

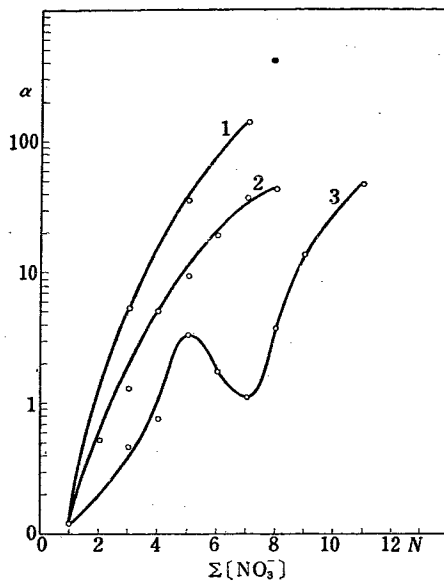
### 4.1 概 説

Burn up の高い使用済核燃料の再処理に際しては、プルトニウムとともに多量の超プルトニウム元素が副産物として得られる。これらの中でもアメリシウムとキュリウムの化学は特に長足の進歩を示した。ここでは、ソ連の G. N. YAKOVLEV, V. N. KOSYAKOV の報告 [2127] を中心に、米国の S. W. RABIDEAU らの報告 [2247] をも加えて、その内容を概観する。大別すると論文の主眼点は Am や Cm の Pu や核分裂生成物中の希土類元素からの分離法、Am の溶液中におけるジスプロポーションーションと  $\alpha$  線放射による自己還元の問題、Am と Cm の吸収スペクトルの解析、それに Am と Cm の若干の固体化合物の物理的定数からこれら元素の電子構造にまで言及している。以下、順を追って述べる。

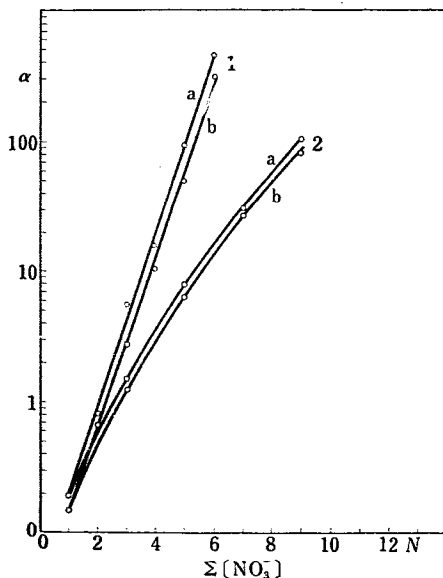
### 4.2 分離法

純粋な  $^{241}\text{Am}$  を得る最も簡単な方法は長期間冷却した Pu からの分離である。大量の Pu はまず過酸化物として分離され、ロ液中の Am と少量の Pu は  $Fe(OH)_3$  と共沈させ、硫酸に溶解後 Pu は3価に還元して  $K_3Pu_2(SO_4)_7$  として Am と共沈する。沈殿は 1N  $HNO_3$  に溶かし重クロム酸カリウムで Pu を6価に酸化し、Am のみを  $K_3Am(SO_4)_7$  として沈殿する。沈殿は 0.1N の HCl に溶かし、TTA で Pu の汚染を抽出除去し 50% の Am を得る。

つぎにこれを炭酸アメリシルカリウム、シュウ酸アメリシウムの沈殿を反復して精製し不純物1%以下のものが作られた。溶液中にある微量の Am を捕捉するには Ca, 4価の U, Pu などのシュウ酸塩との共沈が利用される。希土と Am の分離が種々試みられ



第15図 1価金属硝酸塩の存在における  $\text{HNO}_3$  から TBP の Am(III) の抽出 [2127]  
1.  $\text{LiNO}_3$  2.  $\text{NaNO}_3$  3.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



第16図 2価金属の存在における Am(III) と Cm(III) の  $\text{HNO}_3$  から TBP への抽出 [2127]  
a—Am 1. — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   
b—Cm 2. — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

た。たとえばこれらのシュウ酸塩を過剰の炭酸塩に溶解し、Am をオゾンで酸化して不溶性の5価の化合物を作ることが検討中である。イオン交換法はこの点では特に注目される。陰イオン交換樹脂から5モルのチオシアン酸アンモニウム溶液で希土を溶離し、のち Am を希塩酸で溶離する方法はすぐれている。HCl を飽和した20% エタノールも溶離剤としてよく用いられるが、強放射能の下では注意を要する。Am と Cm の相互分離には、 $\alpha$ -ヒドロキシソ酪酸が溶離剤としてすぐれている。また、0.03 モルの重炭酸ナトリウ

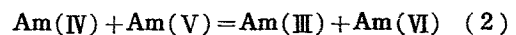
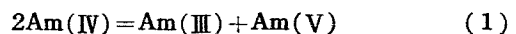
ム溶液中に Am と Cm の水酸化物スラリーを作りオゾンで Am を6価に酸化すると、溶解し、遠心分離により Cm の沈殿から分かれる(第15図)。

$^{241}\text{Am}$  の中性子照射により生じた1,000 キュリーの  $^{242}\text{Cm}$  を核分裂生成物から単離する事に成功した [1883]。分離法は第17図に示すとおり3段階からなり、まず水酸化ナトリウムで Al のスラグを溶解し、不溶性の Cm その他と分ける。不溶部分は希塩酸に溶かし、陰イオン交換樹脂へ10 M の LiCl 溶液から吸着させる。このとき大部分の核分裂生成物は吸着されず分離される。Cm は12 M の HCl で溶離して蒸発、希塩酸溶液から陽イオン交換樹脂に吸着させ pH5 の乳酸で選択的に Cm を溶離する。以上の操作で不純物は  $1/10^6$  となる。

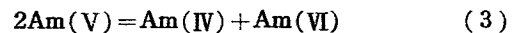
3価の Am と Cm の TBP による溶媒抽出が研究された [2127] (第15, 16図)、また、パイロットプラントの規模で濃硝酸-TBP 系で kg 単位の希土から g 単位の Am の溶媒抽出分離に成功している [537]。新しい抽出剤としてジ(2-エチルヘキシル) オルトリン酸が有望であるが、超プルトニウム元素相互の溶媒抽出分離はなお今後の研究にまたれる。

#### 4.3 アメリカのジスプロポーション

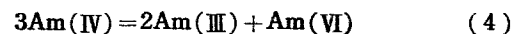
4価の Am が水溶液中に存在し難いのは、単なる還元によるばかりではなく、ジスプロポーションまたは5価の Am との反応によるものであることが実験的に確かめられた。すなわち  $\text{AmO}_2$  を 0.1, 1, 2, 4, 6 M の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に溶解し、溶液中の 3, 5, 6 価の Am をそれぞれスペクトルにより定量した結果を第11表に示す。この溶液中での反応は次式のようなものと推定される。



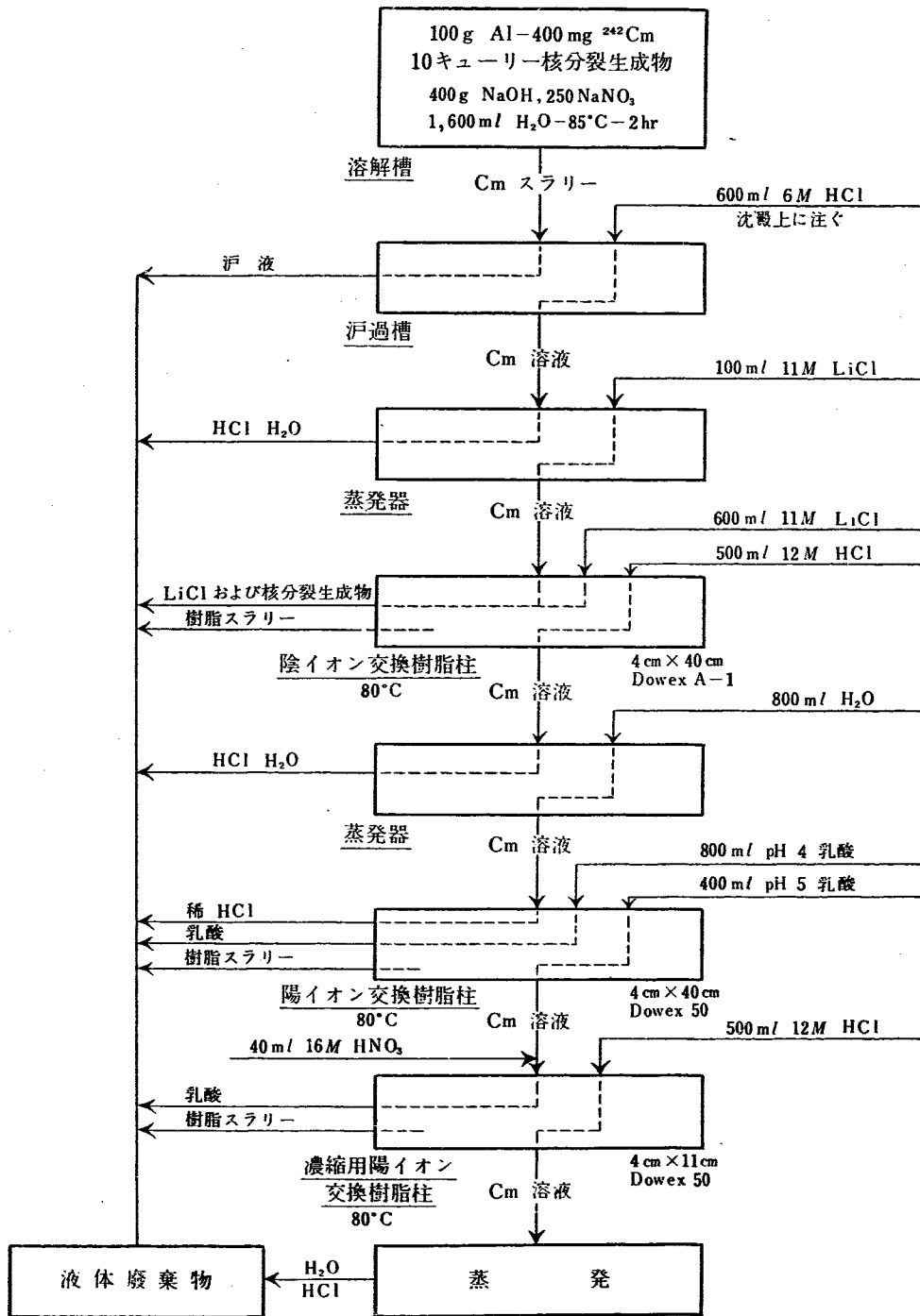
酸濃度が濃くなると



のような5価の Am のジスプロポーションが起るが、結局酸濃度のいかにかわからず、次の反応に整理されるようである。



第11表からわかるように Am(IV) のジスプロポーションは6 M の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中でも認められ、酸濃度の減少とともに増大する。前述の(2)式の反応を確認するために5価の Am を4価の Am の倍量および半量加えた場合に、各反応の割合は第12表のようになった。



第 17 図 <sup>242</sup>Cm の分離過程 [1883]

第 11 表 Am(IV) の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でのジスプロポーション

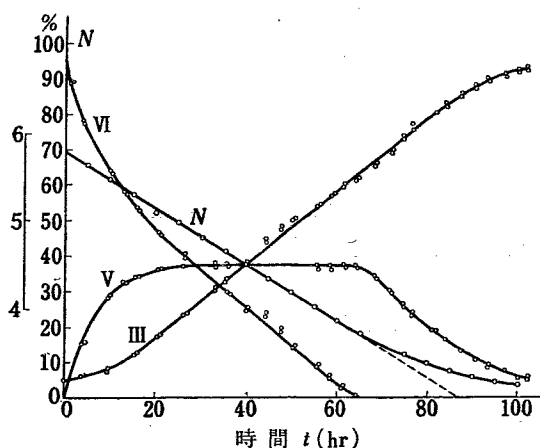
| 酸濃度   | 溶液中の Am の全濃度 | 溶液の組成    |         |        | 反応の確率%            |            |
|-------|--------------|----------|---------|--------|-------------------|------------|
|       |              | Am (III) | Am (VI) | Am (V) | Am(IV) のジスプロポーション | Am(IV) の還元 |
| 6.0 M | 29.4         | 87.7     | 11.7    | 0.6    | 36                | 64         |
| 4.0 M | 16.9         | 80.7     | 18.9    | 0.4    | 57                | 43         |
| 2.0 M | 10.3         | 75.7     | 24.3    | 0.0    | 73                | 27         |
| 1.0 M | 5.7          | 68.1     | 30.1    | 1.8    | 96                | 4          |

5 価の Am のジスプロポーションを定量的に論ずるのはきわめて難しい。

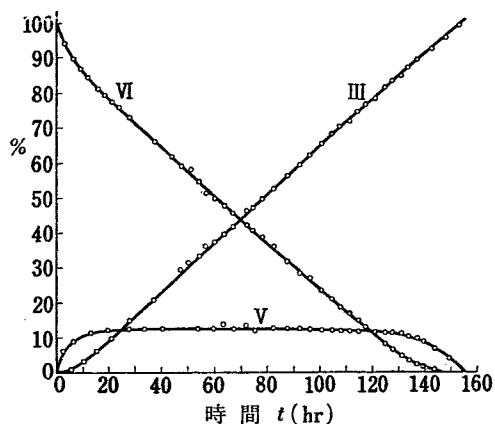
溶液中では (1), (2), (3) 式に示される反応のほかにも次のような自己還元が平行して起っているも

第 12 表 Am(V) 添加による②式の確認

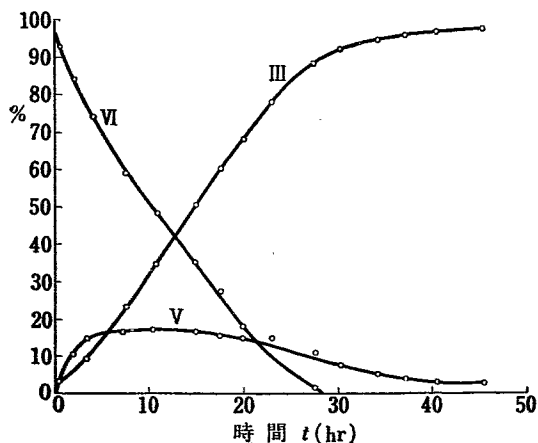
| Am(V)/Am(IV) | ① 式 | ② 式 | Am(IV) の還元 |
|--------------|-----|-----|------------|
| 2            | 10% | 77% | 13%        |
| 0.5          | 52  | 37  | 11         |



第18図 Am(V) の 6.0 M HClO<sub>4</sub> 中での  
ジスプロポーション [2127]



第19図 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での Am(V) の  
ジスプロポーション [2127]

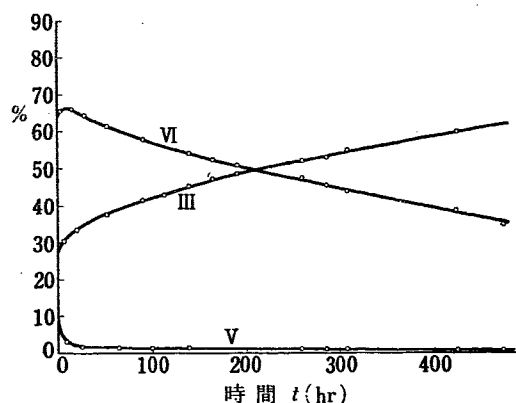


第20図 9.1 M HNO<sub>3</sub> 中での Am(V) の  
ジスプロポーション [2127]

のと考えられる。



過塩素酸、硫酸および硝酸中に6価のAmを溶解



第21図 9.0 M HClO<sub>4</sub> 中での Am(V) の  
ジスプロポーション [2127]

したのち、6価、5価、3価のAmの量の時間変化をスペクトルにより定量した結果は第18, 19, 20, 21図に示される。

過塩素酸中での5価のAmのジスプロポーションの反応速度定数は水素イオン濃度に比例し、その勾配は4である。速度定数の温度変化に対する相関から、この反応の活性化エネルギーを  $19.3 \pm 0.9$  kcal/mol と計算した。また  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  の値も  $25^\circ\text{C}$  においてそれぞれ  $18.7 \pm 0.9$  kcal/mol,  $-20.1 \pm 3.0$  cal  $\cdot$  deg<sup>-1</sup>  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>,  $12.7 \pm 0.9$  kcal/mol と計算された。硫酸中での5価のAmのジスプロポーションの速度定数は酸濃度に比例しその勾配は4.6で過塩素酸の場合より高い。これは、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> との錯イオン形成のためと考えられる。硝酸中ではさらにこの傾向が強い。

#### 4.4 Amの自己還元

6価と5価のAmが水溶液中で、自分自身の $\alpha$ 線放射によって還元されることはすでに知られている。硫酸、硝酸および過塩素酸中でのAm(VI)の自己還元速度は、溶液中のAmの全量に比例し次式で表わされる。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Am(VI)}]}{dt} &= K_{\alpha}(\text{Am})_{\text{total}} \\ &= -\frac{dN}{dt}(\text{Am})_{\text{total}} \end{aligned}$$

$N$  は溶液中のAmの平均酸化数である。Am(VI)が存在するかぎり、9 M と 12 M の HClO<sub>4</sub> 以外では  $\frac{dN}{dt} = \text{const.}$  となる。これは自己還元速度が放射線分解による還元物質の、生成速度により決められることを意味する。

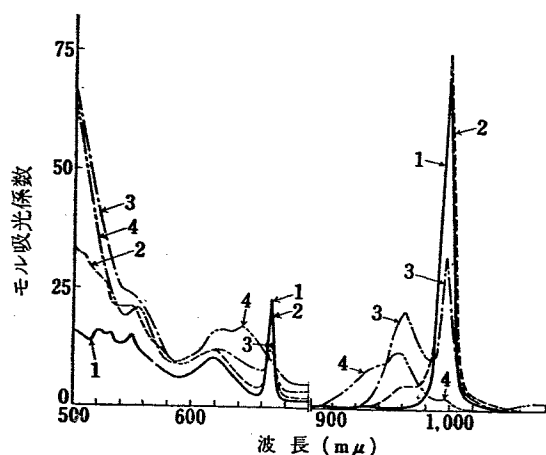
Am(VI)の還元生成物は主にAm(V)で一部少量

第 13 表 Am(VI) の自己還元収率

| 溶 液                                                  | 収率   | 溶 液                                                               | 収率   | 溶 液                    | 収率   |
|------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------|------|------------------------|------|
| 0.2 M HClO <sub>4</sub>                              | 4.18 | 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                              | 4.18 | 0.5 M HNO <sub>3</sub> | 7.1  |
| 2.0 "                                                | 3.31 | 1.0 "                                                             | 2.95 | 3.0 "                  | 8.9  |
| 4.0 "                                                | 3.31 | 2.0 "                                                             | 2.59 | 6.0 "                  | 9.0  |
| 6.0 "                                                | 3.52 | 4.0 "                                                             | 2.09 | 9.0 "                  | 10.6 |
| 2.0 M HClO <sub>4</sub><br>+4.0 M NaClO <sub>4</sub> | 3.94 | 6.0 "                                                             | 1.89 | 14.3 "                 | 6.0  |
| 4.0 M HClO <sub>4</sub><br>+2.0 M NaClO <sub>4</sub> | 3.67 | 10.0 "                                                            | 2.28 |                        |      |
|                                                      |      | 0.2 M HClO <sub>4</sub><br>+1.0 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 3.26 |                        |      |
|                                                      |      | 0.2 M HClO <sub>4</sub><br>+2.0 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.63 |                        |      |

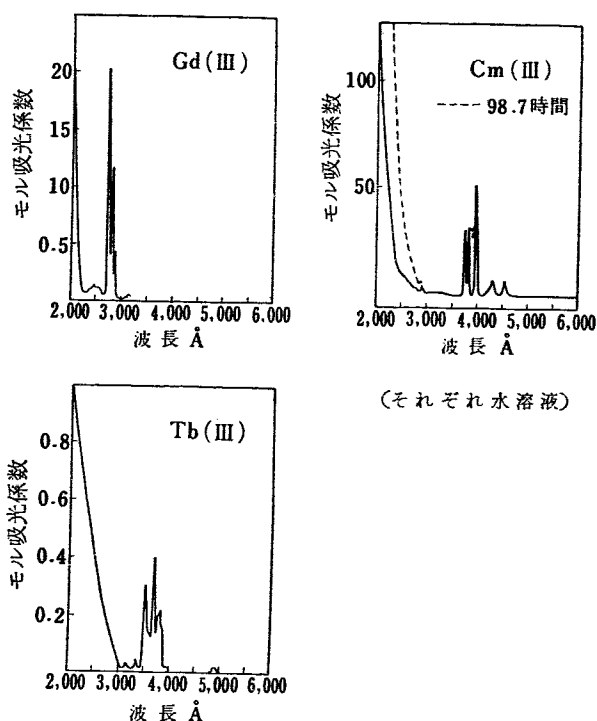
の Am(III) もできる。Am(V) が Am(VI) に比して圧倒的に多くなると、Am(V) の自己還元が盛んになり Am(III) となる。Am(V) と Am(VI) の還元競争反応の割合は、溶液中の両者の濃度比と、おのこの反応の速度定数の比によって決まる。

$K_a = -\frac{dN}{dt}$  の値から Am(VI) の還元収率を計算して第 13 表に示す。収率の単位は 100 eV のエネルギー吸収に対して還元されたイオンの数である。第 13 表から還元収率は酸度の増加および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオン、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの濃度増加の両方に関連があることがわかる。高濃度の過塩素酸は放射線分解により、Cl<sub>2</sub> や ClO<sub>2</sub> を生じ、これが Am の還元を妨害するらしい。硝酸中での Am(VI) と Am(V) の還元はやや異なる。Am(VI) は水の放射線分解生成物と硝酸の反応による新しい還元性物質によって還元されるらしいが、この物質は Am(V) の還元には寄与が少ない。亜硝酸イオンがこの働きをするらしい。Am(VI) の還元はまた、温度の上昇によっても増加する。α 放射線による



第 22 図 HNO<sub>3</sub> 中での Am(VI) の吸収スペクトル [2127]

- 1. 3.0 M HNO<sub>3</sub>      3. 9.1 M HNO<sub>3</sub>
- 2. 6.0 M HNO<sub>3</sub>    4. 14.3 M HNO<sub>3</sub>



第 23 図 Gd(III), Cm(III), Tb(III) の吸収スペクトル [2247]

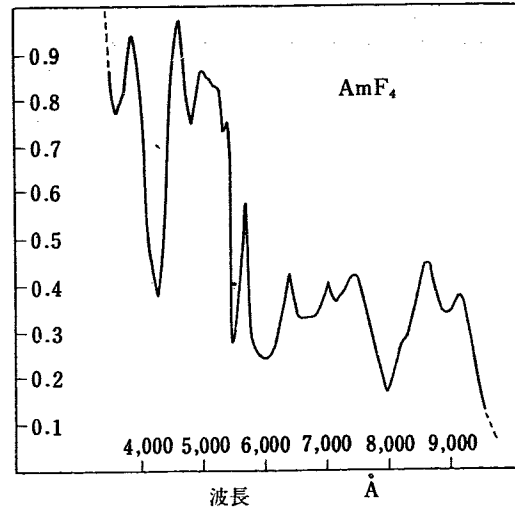
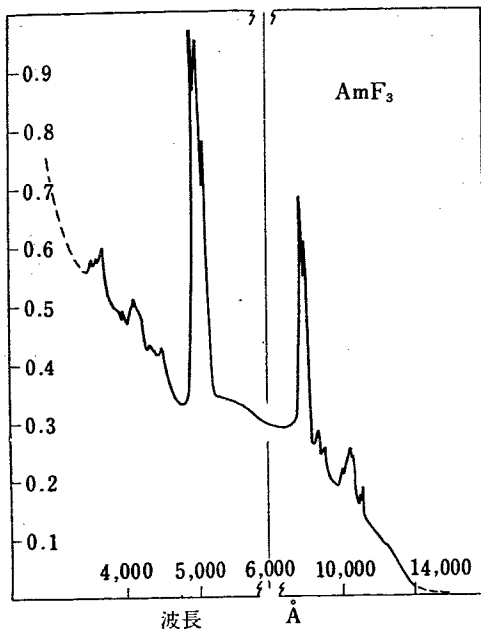
水の分解速度は温度に無関係であると今日までいわれてきたことからして、この温度による増加は Am(VI) の高温の水による還元を意味する。75°C における還元速度が Am(VI) の量により異なるという事実もこのことを裏づける(第 22, 23, 24 図)。

#### 4.5 Am と Cm の吸収スペクトル

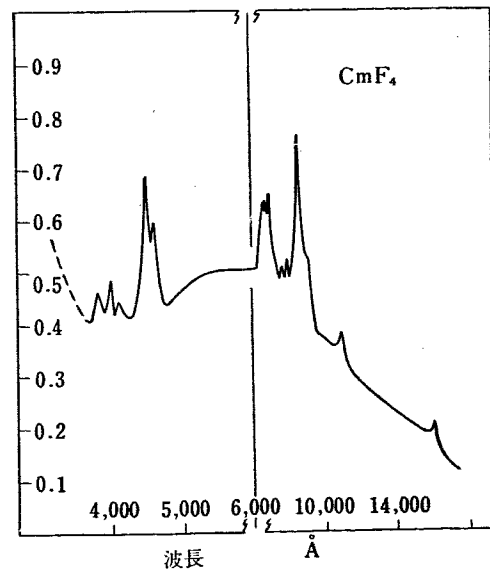
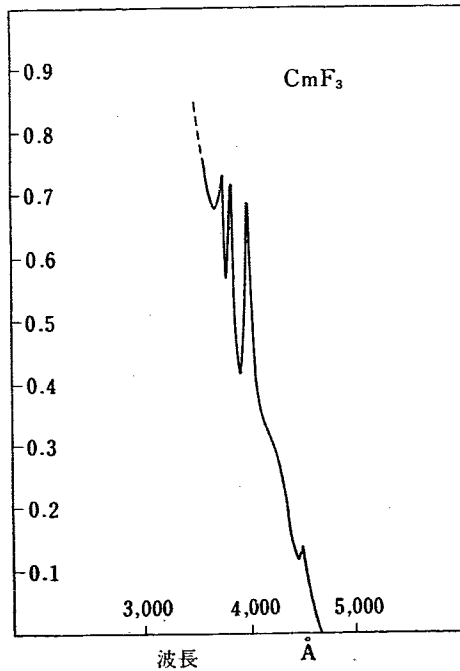
Am と Eu の電子構造の類似を比較する目的で Am の吸収スペクトルが研究された。硫酸および硝酸中での Am(VI) の吸収スペクトルは溶液組成の変化に対してはなほだ鋭敏である(第 22 図)。今まで未検出であった強大な鋭敏な吸収ピークが、Cm(III) の溶液のスペクトルに発見された(第 23 図)。Cm(III) の電子構造は 5f<sup>7</sup> であって 4f<sup>7</sup> の Gd(III) に相似であるが、吸収スペクトルは Gd(III) のそれとは似ておらず、むしろ Tb(III) のスペクトルに似ている。Am と Cm の 3 価と 4 価のフッ化物の吸収スペクトルも得られた(第 24 図)。

#### 4.6 金属と化合物

Am の金属の X 線による結晶構造の研究で、複立方最密充てん相の存在が明らかとなった。この相の a<sub>0</sub> = 3.642 ± 0.005 Å, c<sub>0</sub> = 11.76 ± 0.01 Å である。三フッ化アメリカニウムを 800°C で還元し、10 時間で 25°C まで冷却して得られる。Cm の金属は作られてはいる



いずれも縦軸は任意の光学濃度



第24図 AmF<sub>3</sub>, AmF<sub>4</sub>, CmF<sub>3</sub>, CmF<sub>4</sub> の吸収スペクトル [2247]

第14表 Am 化合物の溶解度

| 化合物                 | 溶液の組成                                                                          | 温度 °C | 溶解度 g/l                |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------|
| Am(III) 水酸化物        | 0.3 M NH <sub>4</sub> OH                                                       | 20    | 2.4 × 10 <sup>-3</sup> |
| Am(III) シェウ酸塩       | 0.1 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>+ 0.1 M HNO <sub>3</sub> | 22    | 1.8 × 10 <sup>-3</sup> |
| "                   | 0.25 M HNO <sub>3</sub>                                                        | 20    | 2.5 × 10 <sup>-1</sup> |
| "                   | 0.2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                             | 25    | 1.8 × 10 <sup>-2</sup> |
| Am 三フッ化物            | 2.6 M HF<br>+ 1 M HNO <sub>3</sub>                                             | 25    | 1.6 × 10 <sup>-3</sup> |
| 酢酸アメリシウム<br>ナトリウム   | 3 M NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>                             | 22    | 6.7 × 10 <sup>-1</sup> |
| 炭酸アメリシウム<br>(V)カリウム | 3.5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                           | 25    | 4.8 × 10 <sup>-3</sup> |

第15表 Am(III) と 1価金属との複硫酸塩の組成と溶解度

| 化合物                                                                 | 最初モル比 $\frac{M}{Am}$ | 溶解度 g/l       |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------|
| KAm(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O              | 3.0 ~ 6.4            | 3.8 ~ 2.8     |
| K <sub>3</sub> Am(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O | 17 ~ 37              | 0.12 ~ 0.04   |
| K <sub>8</sub> Am <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>      | 153 ~ 411            | 0.014 ~ 0.003 |
| RbAm(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O             | 0.6 ~ 325            | 7.12 ~ 0.8    |
| CsAm(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O             | 5.0 ~ 400            |               |
| TlAm(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O             | 1.9 ~ 4.5            | 5.7 ~ 4.6     |
| Tl <sub>3</sub> Am <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>     | 6.3 ~ 17.3           | 4.2 ~ 1.4     |



第16表 アクチニド四フッ化物の格子定数

| 化合物              | $a_0$          | $b_0$          | $c_0$         | $\beta$       | 4 価のイオン半径 |
|------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-----------|
| UF <sub>4</sub>  | 12.82 ± 0.06 Å | 10.74 ± 0.05 Å | 8.41 ± 0.05 Å | 126°10' ± 30' | 0.93 Å    |
| NpF <sub>4</sub> | 12.70 ± .06    | 10.64 ± .05    | 8.33 ± .05    | 126°10' ± 30' | .92       |
| PuF <sub>4</sub> | 12.62 ± .06    | 10.57 ± .05    | 8.28 ± .05    | 126°10' ± 30' | .90       |
| AmF <sub>4</sub> | 12.49 ± .06    | 10.47 ± .05    | 8.20 ± .05    | 126° ± 60'    | .89       |
| CmF <sub>4</sub> | 12.45 ± .06    | 10.45 ± .05    | 8.16 ± .05    | 126° ± 30'    | .88       |

が、その結晶構造は明らかでない。それは <sup>242</sup>Cm の強烈な  $r$  線が X 線による解析を妨げるため、<sup>244</sup>Cm を用いれば構造は決定されるであろう。

分析化学的に重要ないくつかの Am 化合物の溶解度も測定された (第 14 表)。3 価の Am と K, Rb, Cs, Tl との硫酸複塩が作られ、その溶解度 (第 15 表) と吸収スペクトルが測られた。

AmF<sub>3</sub> または AmO<sub>2</sub> を 400°C でフッ素ガスと反応させて AmF<sub>4</sub> が得られ、その蒸気圧が測定された。

同様な方法で CmF<sub>4</sub> も作られた。その結晶は単斜晶系で、他のアクチニドおよび、ランタニドの四フッ化物と同じである。アクチニドの四フッ化物の格子定数を第 16 表に示す。Am 金属および AmF<sub>3</sub> の帯磁率、LaCl<sub>3</sub> 中の CmCl<sub>3</sub> の常磁性共鳴スペクトル、同じく LaCl<sub>3</sub> 中の AmCl<sub>3</sub>, CmCl<sub>3</sub> のケイ光スペクトルが研究され、Am, Cm の電子構造確認の一助となっている。

## 文 献

### 第 2 回ジュネーブ会議報文

- [26] L. E. J. ROBERTS: The actinide oxides.
- [137] G. CARLSON: The extraction of plutonium at various oxidation potentials.
- [304] H. A. C. MCKAY, J. S. NAIRN, M. B. WALDRON: The chemistry and metallurgy of neptunium.
- [537] W. H. LEWIS, J. R. FLANARY, R. E. BROOKS-BANK, R. E. LEUZE, R. D. BAYBARZ: Americium and neptunium recovery processes.
- [1458] J. S. NAIRN, D. A. COLLINS, H. A. C. MADDOCK, H. A. C. MCKAY: The extraction of actinide elements from wastes.
- [1830] R. D. BAKER, J. A. LEARY: Recent developments in plutonium processing in the United States.

- [1883] G. H. HIGGINS, W. W. T. CRANE: The production and chemical isolation of Cm-242 in thousand<sup>-</sup>curie quantities.
- [1915] J. L. RYAN, E. J. WHEELWRIGHT: Application of anion exchange to the reprocessing of plutonium fuels.
- [2099] C. CHODURA, J. MALÝ: A contribution to the solution of the structure of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.
- [2127] G. N. YAKOVLEV, V. N. KOSYAKOV: Studies in the americium chemistry.
- [2247] L. A. ASPREY, T. K. KEENAN, T. W. NEWTON, S. W. RABIDEAU: Basic applications of chemistry in atomic energy recent advances in the basic chemistry of plutonium, americium and curium.

# 溶媒抽出法における核分裂生成物の化学

## 1. 概 説

有機リン酸エステル、ことにトリブチルホスフェート (TBP) による使用済燃料の再処理はきわめて良好な除染係数をあたえ、実際大規模なプラントスケールで動いているが、この再処理過程で問題になる元素としては、ウランおよびプルトニウムに随伴するルテニウム、ジルコニウム、ニオブ、希土類元素などがあげられる。このうちことにルテニウムに関しては水溶液中の塩析剤濃度、水素イオン濃度、およびこれらの条件を変えたのちの経過時間等によって種々の化学種が存在し、その化学種により抽出の難易が左右される。

一般に溶媒抽出法によりある種の元素を抽出するさい、その抽出を左右する因子としては水相中の化学種の形、溶媒濃度(希釈剤に対する)、溶媒と錯化合物形成の難易と生成した錯化合物の希釈剤中への分配と

安定性、それに温度などが考えられる。本章ではトリブチルリン酸を使用する化学処理で、特に問題となるルテニウム、ジルコニウムおよびニオブにつき、これらの元素の溶媒抽出法に関連し重要と考えられる水溶液の化学、TBP およびその放射線分解生成物たるモノブチルリン酸 ( $H_2MBP$ )、ジブチルリン酸 (HDBP) との錯塩の基礎的性質をあげ、あわせてウランのアルキルリン酸エステル錯塩をも論ずる。

またルテニウムの水溶液の化学に関連してルテニウムの有機酸中でのスペクトル、イオン交換樹脂に対する挙動、ポーラログラフ的研究を記述し、あわせて核分裂生成物セシウムの分離に提出された方法をも紹介する [31, 483, 2098, 2143].

## 2. トリブチルリン酸およびその分解生成物

TBP を溶媒として化学処理に使用する際、放射線による分解生成物としてモノブチルリン酸 [ $H_2MBP$ ] [ $C_4H_9OPO(OH)_2$ ] およびジブチルリン酸 [HDBP] [ $(C_4H_9O)_2POOH$ ] ができるが、こうした分解生成物によりジルコニウムとニオブに対する除染係数の低下、水相中へのストリップバック困難性、ウランを含む沈殿の生成などが起る。さらに  $H_2MBP$  や HDBP 生成により引き起される難点としては、それ自身不活性な希釈剤中での重合<sup>1)</sup>、TBP との間の付加化合物の生成、 $[UO_2(DBP)_2]_n^+$  を単位とするような高分子量の分子の形成、金属硝酸塩と結合し有機相中に金属を保持する作用などがあげられる。

こうした HDBP,  $H_2MBP$  などの生成は TBP を主としてアルカリ性水溶液と接触させた場合に起るケン化による P-O 結合の切断、および TBP の放射線による脱アルキル化などである。後者の場合、HDBP,  $H_2MBP$  の生成量はあたえられた線量に比例し

HDBP :  $H_2MBP$  の比が 9 : 1<sup>2)</sup> および 6 : 1<sup>3)</sup> と報告されている。

HDBP HDBP はクロロホルム、ヘキソン、水中で 2 量体を生成しその 2 分子重合定数は  $\log K = 4.48, 1.19, 1.11$  と報告されている。

また HDBP をケロシンを希釈剤とし TBP の存在下および TBP のない状態での水相への分配を調べると、TBP の存在下で HDBP は圧倒的に有機相に親和することが報告されている。<sup>4)</sup>

$H_2MBP$   $H_2MBP$  は完全に水およびベンゼンと混和しベンゼンおよび他の溶媒中では高度に重合していることが報告されている<sup>5)</sup>。また HDBP と異なり 20% TBP-0~6 M  $HNO_3$  系においてもある程度水相中に分配する。

TBP 錯塩 抽出実験、溶解度の測定、吸収スペクトルの測定からアクチニドの硝酸塩は TBP 中で非解離の中性分子  $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ ,  $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$  また

は  $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  として存在することが知られている<sup>5,6)</sup>。Zr<sup>4+</sup> と Nb<sup>5+</sup> は抽出に際し例外で、低い硝酸濃度では OH<sup>-</sup> との錯塩が優勢で重合し、高硝酸濃

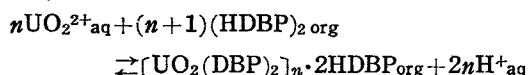
度では NO<sub>3</sub><sup>-</sup> との錯塩が優勢で単純なニترات錯塩として存在する。

### 3. ウランとアルキルリン酸の錯塩

ウラン-TBP 錯塩に関しては従来広範な知見が得られているが、H<sub>2</sub>MBP, HDBP に関しては限られた報告しかない。

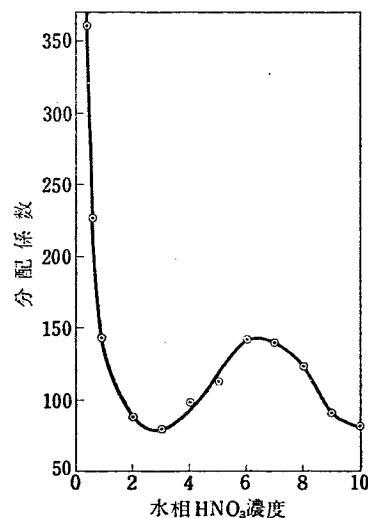
ウラン-HDBP 錯塩は水に  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 無水エーテルに  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , ケロシンと *n*-ヘキサンに  $< 1 \times 10^{-5} \text{ M}$  溶解する。またウラン-HDBP 錯塩のベンゼン溶液は高い粘度を有しベンゼン溶液中で重合していることを示し、このベンゼン溶液に過剰の HDBP を加えると粘度が減少するので HDBP の添加は重合を解くものと思われる。これらのことからベンゼン溶液中でのウラン-HDBP 錯塩の構造は下図のごとくであると推論される。

この構造式からその抽出式は



とポリウラニル錯塩生成により左右される。

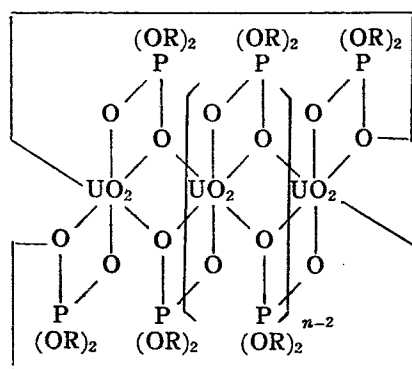
また抽出率の硝酸濃度による変化は第1図に示すごとくでこの図では3および7Mに極小、極大を有し、抽出機構が当初の水素イオン依存性より順次硝酸イオ



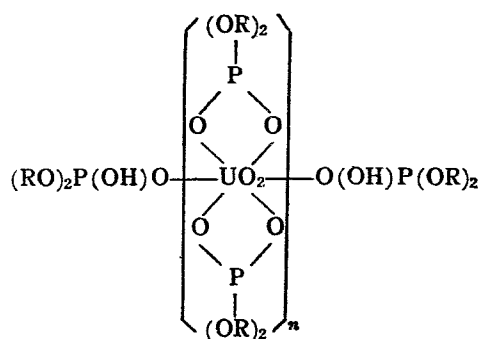
第1図 ウラン-HDBP の分配 [31]  
0.116 M HDBP/ベンゼン  
0.018 M ウラン

ン依存性に変化することを示している。

なお H<sub>2</sub>MBP-ウラン 錯塩についてはまだ検討を終了していない。



過剰 HDBP なし

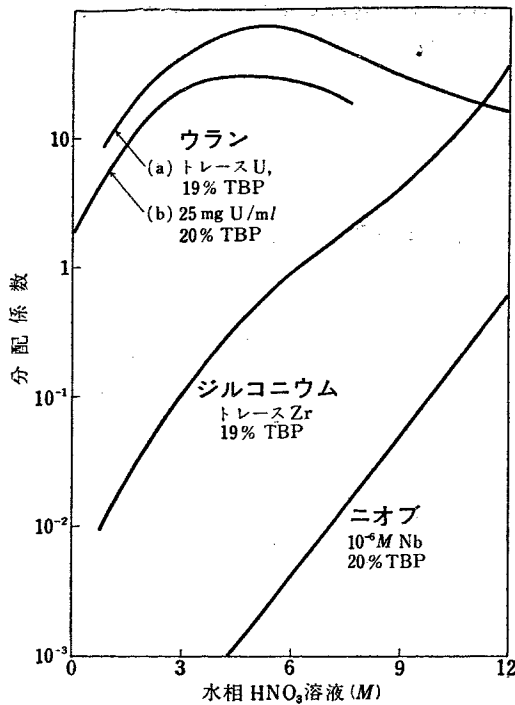


過剰 HDBP 存在

### 4. ジルコニウムおよびニオブ錯塩

TBP による抽出では第2図に示すごとく水相中硝酸濃度が増大すると分配係数も増大する。

第2図では比較のためウランの分配も示す。



第2図 ウラン,ジルコニウム,ニオブ-TBPの分配 [31]

HDBPによる抽出は硝酸濃度が希薄な領域では,ジルコニウムの抽出の方がニオブより大であるが,硝酸濃度が上ると抽出は同程度となる.ニオブのHDBPによる抽出はまた水相と有機相との接触時間に影響され,接触時間が長くなると抽出率は低下する.またH<sub>2</sub>MBPによるニオブの抽出はHDBPによる抽出よりも低いことが見出されたが,詳細は検討中である.

### 5. ジルコニウム,ニオブ,ウラン錯塩のTBPプロセスにおける重要性

ウラン,ジルコニウム,ニオブ(および4価のプルトニウム)の抽出を総括比較すると第1表のようになる.

結局TBPプロセスで重要なのはTBPの分解生成物であるHDBPおよびH<sub>2</sub>MBPのウラン,プルトニウム(IV),ジルコニウムおよびニオブに対する競合,

第1表

| HNO <sub>3</sub> 存在の2相系                                          |                                                        |                                                     |                                                                                                            |                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| A) 基礎系                                                           | ウラン                                                    | ニオブ                                                 | ジルコニウム                                                                                                     | プルトニウム(IV)                                                                       |
| 1. 20%TBP+希釈剤                                                    | ~1 M HNO <sub>3</sub> 良好<br>~0.1 M HNO <sub>3</sub> 不良 | 6 M HNO <sub>3</sub> 中で<br>K <sub>d</sub> (Nb)~0.01 | 6 M HNO <sub>3</sub> で<br>K <sub>d</sub> (Zr)~1                                                            | 7 M HNO <sub>3</sub> で<br>K <sub>d</sub> (Pu)(極大)=20                             |
| 2. HDBP+希釈剤                                                      | 全酸性度において良好                                             | ウランより強力                                             | ウラン,ニオブより強力                                                                                                | ウランが存在しない場合<br>強力                                                                |
| 3. H <sub>2</sub> MBP+希釈剤                                        | H <sub>2</sub> MBP~3×10 <sup>-3</sup> M<br>で沈殿生成       | 不良                                                  | ウラン,ニオブより強力,<br>ウランの存在で多少左右<br>される.10 <sup>-3</sup> M Zrは<br>10 <sup>-3</sup> M MBP で沈殿                    | ウランの存在下強力                                                                        |
| 4. H <sub>2</sub> MBP+HDBP<br>+希釈剤(および<br>TBP)                   | H <sub>2</sub> MBP, HDBP 個々の場合よりも抽出率は上る                |                                                     |                                                                                                            |                                                                                  |
| B) プロセス系                                                         |                                                        |                                                     |                                                                                                            |                                                                                  |
|                                                                  | ウラン                                                    | ニオブ                                                 | ジルコニウム                                                                                                     | プルトニウム(IV)                                                                       |
| 5. 20%TBP+希釈剤<br>+ウラン                                            | ウラン濃度増大とともに<br>K <sub>d</sub> (U) 減小                   | きわめて低く重要性<br>なし                                     | TBPに80%ウランを飽<br>和させるとK <sub>d</sub> (Zr)は<br>2 M HNO <sub>3</sub> で 1/2, 6 M<br>HNO <sub>3</sub> で 1/3 に減小 | TBPにウランを37%<br>飽和させるとK <sub>d</sub> Puは<br>1.5 M HNO <sub>3</sub> で 1/2.2<br>に減小 |
| 6. 20% TBP+希釈剤<br>+ウラン および コ<br>ン跡の H <sub>2</sub> MBP と<br>HDBP | ウランの存在下強く                                              |                                                     |                                                                                                            |                                                                                  |
| 7. 6)+Pu                                                         | Puの保持はNbおよびZrの保持を減小                                    |                                                     |                                                                                                            |                                                                                  |

注) K<sub>d</sub>: 分配係数 有機相金属濃度/水相金属濃度

抽出されたジルコニウムおよびニオブの量と除染係数であり、これらの錯塩の生成定数、おそらく Ru(IV), Zr>Nb>UO<sub>2</sub>>3 価の希土の順、溶液中の元素の相対

量, Zr/<sup>95</sup>Zr, Nb/<sup>95</sup>Nb のような照射時間に依存する量, 共存物質, HDBP と H<sub>2</sub>MBP と錯塩生成の速度などに依存する。

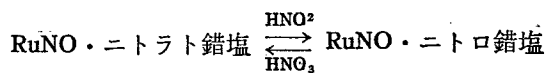
## 6. ル テ ニ ウ ム

ルテニウムは使用済燃料の再処理および廃棄物処理において最もやっかいな元素のひとつであるが、その原因のひとつは水溶液中における化学種の複雑性にある。従来までに報告されているおもな化合物とその性質をまとめて第2表にかかげる。

**RuNO・ニトрат錯塩** 使用済み燃料の溶解槽や蒸発槽中で生成し、亜硝酸で RuNO・ニトロ錯塩に、酸化すると Ru(IV) に、還元すると Ru(II) または Ru(III) になり、溶液中で一連のニトрат錯塩すなわちきわめてよく抽出されるトリニトрат錯塩 (RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) から、比較的抽出されにくいモノニトрат錯塩として存在する<sup>7,8,9</sup>。各錯塩間の平衡は硝酸イオン濃度により左右され、水素イオン濃度の影響は少ない。また TBP のような有機溶媒で抽出すると、RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(TBP)<sub>2</sub> のような化合物が生成し、吸収スペクトルによる研究

もおこなわれている。硝酸-硝酸塩溶液中での各種 RuNO・ニトрат錯塩の存在比を第3表に示す。

**RuNO・ニトロ錯塩** RuNO・ニトрат錯塩より安定であり、亜硝酸、温度などにより下記の平衡が左右される。



注意すべきことはひとたび RuNO・ニトロ錯塩が生成すると破壊することはきわめて困難であり、またジニトロ錯塩 [RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH] は硝酸中で [RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH] に移行し、このものはケトンにはよく抽出されるが TBP では比較的抽出されにくい。またジニトロ錯塩は HNO<sub>2</sub> が存在しないと NO<sub>2</sub>/Ru<2 という組成をもつ抽出されにくい化合物に分解する。

第 2 表

| 化合物と色                   | 室温における HNO <sub>3</sub> -HNO <sub>2</sub> 中の挙動 | 有機溶媒による抽出性                     | 沈殿生成の難易 | HNO <sub>3</sub> 溶液中 RuO <sub>4</sub> への酸化 |
|-------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|---------|--------------------------------------------|
| 1) RuNO・ニトрат錯塩 (赤→カッ色) | かなり安定だが 4) に変化可能                               | トリニトрат<br>きわめて良好<br>ジニトрат 普通 | 良好      | 容易かつおそい                                    |
| 2) RuNO・ニトロ錯塩 (黄色)      | 安定                                             | 普通                             | 不良      | 難                                          |
| 3) 錯塩でない RuNO           | 適当な条件下 1) および 2) に変化                           | きわめて低い                         | 良好      | 容易かつおそい                                    |
| 4) RuORu・ニトрат (カッ色)    | HNO <sub>2</sub> が存在しない場合安定                    | きわめて低い                         | きわめて良好  | きわめて容易                                     |

第 3 表

| 硝酸    | 添加硝酸塩                                           | 全硝酸濃度 | トリニトрат | ジニトрат | モノニトрат | 錯塩でないもの |
|-------|-------------------------------------------------|-------|---------|--------|---------|---------|
| 0.1 M | —                                               | 0.1 M |         |        | 5 %     | 95 %    |
| 1.0   | —                                               | 1.0   |         | 3 %    | 24.5    | 70      |
| 1.0   | NO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2.7   | 8 %     |        |         |         |
| 3.0   | —                                               | 3.0   | 7.5     | 15     | 41.5    | 36      |
| 1.0   | UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 3.5   | 13      |        |         |         |
| 3.0   | —                                               | 4.7   | 22      |        |         |         |
| 3.0   | —                                               | 5.5   | 27      |        |         |         |
| 3.0   | NaNO <sub>3</sub>                               | 5.5   | 20      |        |         |         |
| 5.5   | —                                               | 5.5   | 26      | 21     | 39      | 13      |
| 7.5   | —                                               | 7.5   | 44      | 20     | 32      | 4       |
| 11.3  | —                                               | 11.3  | 74      | 19     | 7       |         |

第 4 表

| 水相                                                                                                                            | MIPK 溶離<br>トリニトрат+ジニ<br>トとして Ru % | ジブチルセロソル<br>ブ溶離<br>トリニトратとし<br>て Ru %* | ジニトロとしての<br>Ru % (差) | トリニトратとし<br>ての Ru %<br>(計算値)** |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| A. 分離された化合物                                                                                                                   |                                    |                                         |                      |                                 |
| 1) 3 M HNO <sub>3</sub> +RuNO ニトрат                                                                                           | 7.7                                | 7.5                                     | —                    | —                               |
| 2) 3 M HNO <sub>3</sub> +RuNO ニトロ                                                                                             | 43.7                               | 0                                       | —                    | —                               |
| B. 混合物                                                                                                                        |                                    |                                         |                      |                                 |
| 3) 2 M HNO <sub>3</sub>                                                                                                       | 15.0                               | 3.5                                     | 11.5                 | 3.5                             |
| 4) 3 M HNO <sub>3</sub>                                                                                                       | 19.0                               | 7.3                                     | 11.7                 | 6.7                             |
| 5) 3 M HNO <sub>3</sub> +1.3 M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 42.3                               | 16.2                                    | 26.1                 | 18.0                            |
| C. プロセス溶液***                                                                                                                  |                                    |                                         |                      |                                 |
| 6) 1.4 M HNO <sub>3</sub><br>0.84 M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>0.32 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 22.3                               | 11.1                                    | 11.2                 | 10.7                            |
| 7) 3.9 M HNO <sub>3</sub> +0.3 M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                              | 16.5                               | 17.5                                    | —                    | 18.0                            |
| 8) 4 M HNO <sub>3</sub>                                                                                                       | 27.6                               | 11.8                                    | 15.8                 | 11.8                            |

\* トリニトратをも含む。

\*\* RuNO ニトрат錯塩としての全 Ru% および水相中の平衡よりの計算値。

\*\*\* 6 においては Ru は主たる核分裂生成物, 7, 8 においては  $\gamma$  カウントの 20% 程度が Ru, Ru% は化学分離することなしに  $\gamma$  カウントより測定, 6, 8 の溶液は工場廃液の濃縮物。

第 5 表

| 水相                                                     | 溶媒*     | 温度   | トリニトрат | 分配係数<br>ジニトрат<br>モノニトрат | ジニトロ |
|--------------------------------------------------------|---------|------|---------|---------------------------|------|
| 水                                                      | 30% TBP | 20°C |         |                           | 0.14 |
| 0.1 M HNO <sub>3</sub>                                 | "       | "    |         |                           | 2.0  |
| " "                                                    | 20%     | "    |         | 0.1                       |      |
| 0.25 M "                                               | 30%     | 0°C  | 380     | 15.6                      |      |
| 0.5 M "                                                | "       | "    | 330     | 14.6                      |      |
| 1.0 M "                                                | "       | "    | 200     | 12.5                      |      |
| " "                                                    | "       | 20°C |         |                           | 1.7  |
| " "                                                    | 20%     | "    |         |                           | 0.03 |
| " "                                                    | MIPK    | "    | 11      |                           |      |
| 2.0 M "                                                | 30% TBP | 0°C  | 42      | 3.0                       |      |
| 3.0 M "                                                | "       | "    | 5.0     | 0.5                       |      |
| " "                                                    | "       | 20°C | 3.2     |                           | 0.5  |
| " "                                                    | 20%     | 0°C  | 2.1     |                           |      |
| " "                                                    | MIPK    | "    | 10.5    | 1.3                       | 0.28 |
| " "                                                    | "       | 20°C | 6.0     |                           |      |
| " "                                                    | Butex   | "    | 6.1     | 0.55                      | 1.1  |
| 4.0 M "                                                | 30% TBP | 0°C  | 1.2     | 0.08                      |      |
| 5.0 M "                                                | "       | "    | 0.3     | 0.01                      |      |
| 6.0 M "                                                | "       | "    | 0.06    |                           |      |
| -----                                                  |         |      |         |                           |      |
| 5 M NaNO <sub>3</sub>                                  | 30% TBP | 20°C |         |                           | 2.0  |
| " "                                                    | MIPK    | "    |         |                           | 1.2  |
| 1.0 M HNO <sub>3</sub> *                               | 30% TBP | "    |         |                           | 1.2  |
| 4.5 M NaNO <sub>3</sub>                                | "       | "    |         |                           |      |
| 3.0 M HNO <sub>3</sub>                                 | "       | "    |         |                           | 0.22 |
| 2.5 M NaNO <sub>3</sub>                                | "       | "    |         |                           |      |
| " "                                                    | MIPK    | "    |         |                           | 1.8  |
| -----                                                  |         |      |         |                           |      |
| 3.0 M HNO <sub>3</sub>                                 | Butex   | "    | 4.7     |                           |      |
| 0.23 M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | "       | "    |         |                           |      |
| 3.0 M HNO <sub>3</sub>                                 | "       | "    | 4.3     |                           | 0.5  |
| 1.3 M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | "       | "    |         |                           |      |

\* 有機相は使用前水相と平衡に達せしめる。

錯塩でない RuNO イオン RuNO・ニトрат錯塩を含む溶液では [RuNO(OH)]<sup>2+</sup> が平衡状態で存在し、これは RuNO・ニトратまたは RuNO・ニトロ錯塩の貯蔵庫的役割を果す。

**Ru (IV) と (RuORu) (VI)** 4 価のルテニウムは a) 1 分子あたり 1 個のルテニウム原子を含み、正磁性であるもの、たとえば [RuCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> と b) 1 つ以上ルテニウム原子を含み酸素橋で結合しているもの (RuORu) (VI)、の 2 つに分類できる<sup>1)</sup>。ただしこれら 4 価のルテニウムは化学処理ではあまり重要でなく亜硝酸で RuNO イオンに変化する。

溶解槽や蒸発槽よりの溶液はこれらのルテニウム化合物を含まないが、適当な酸化状態ではあらわれる。たとえば 3 M HNO<sub>3</sub> 中の RuNO・ニトрат錯塩は空気の存在下光化学的变化により RuORu ニトратが生成する。

6. 1 ルテニウム化合物の分析

RuNO・ニトратおよびニトロ錯塩の分離定量にはペーパークロマトグラフ<sup>12)</sup>と溶媒抽出<sup>7,9)</sup>が使用され Ru(IV)と (RuORu) (VI) は妨害しない。一例としてメチルイソプロピルケトンとジブチルセロソルブで展開した結果を第 4 表に示す。

Ru (IV) と (RuORu) (VI) に対してはその存在が少ないことと化学処理上あまり問題がないので分析法はまだ広く研究されていない。

6. 2 ルテニウムの溶媒抽出

ルテニウムのニトратおよびニトロ錯塩は TBP, エーテル, ケトンのような有機溶媒で抽出される。個々の錯塩についての分配係数を第 5 表にまとめて示す。

表に示されるようにルテニウムの除染係数の低いことは主に RuNO・トリニトрат錯塩に基因し、このトリニトрат錯塩に対する除去率を上げるため酸の存在しない状態での抽出も提出されている。また TBP による抽出ではウランの存在下、ルテニウムの錯塩 [RuNO (NO)<sub>3</sub> (TBP)<sub>2</sub>] はウラン錯塩 [UO<sub>2</sub> (NO)<sub>3</sub>]

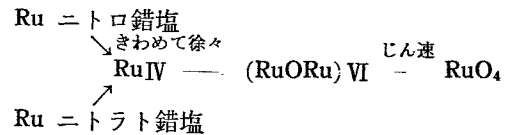
(TBP)<sub>2</sub> と競合し、したがってかなり安定なルテニウム錯塩がひとたび生成するとウラン錯塩の生成が抑圧され、その結果ルテニウムの除染係数は低下する<sup>13)</sup>。TBP の分解生成物であるモノおよびジブチルリン酸は、RuNO・ニトратおよび RuNO ニトロ錯塩の除去に役立たず、また (RuORu) (VI) もほとんど除去されない

6. 3 ルテニウムの除去

廃棄物よりルテニウムの除去は沈殿法によりおこなわれ、a) Fe<sup>3+</sup> および Al<sup>3+</sup> の水酸化物 (pH 10) による法、b) Ca<sup>2+</sup> および Fe<sup>3+</sup> のリン酸塩 (pH 11.5) による法および c) Fe<sup>2+</sup> の硫化物 (pH 5.5) による方法などがある。これらの方法の結果を第 6 表に示す。

6. 4 硫酸中におけるルテニウム錯塩の酸化

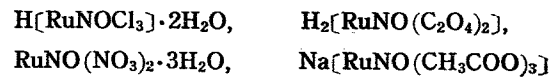
溶液中のルテニウムの形は溶媒抽出に関連し、重要な意義をもつが、オゾン、4 価のセリウム、KMnO<sub>4</sub> で RuO<sub>4</sub> への酸化が徐々に起る。ルテニウム錯塩の酸化形式はつぎのとおりである。



第 5 表からわかるとおり非常に抽出されやすいトリニトрат錯塩 [RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] の代りに抽出率の低い RuNO ニトロ錯塩を溶液中で生成させるとウラン、プルトニウムに対しては良好な除染係数が得られるが、一方では廃棄物からルテニウムを除去しにくくなるという問題が起ってくる。

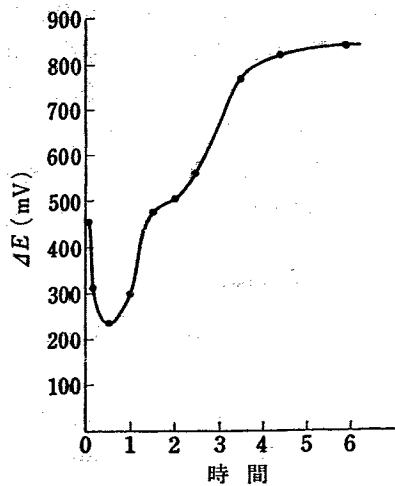
6. 5 ルテニウム溶液の化学的問題

ルテニウム化合物の還元 ルテニウムが溶液中で種々の形をとるため、化学処理行程で種々の問題を生ずることはすでに述べたとおりであるが、化学処理という問題をはなれて溶液中の化学種に関し種々の報告がなされており還元法、電解還元などによる研究が



第 6 表 フロックとかくはん後溶液より除去されるルテニウム

| 化 合 物           | 第二鉄-アルミ水酸化物<br>pH 10 |      |      | リン 酸 第 二 鉄<br>pH 11.5 |      |      | 硫 化 第 一 鉄<br>pH 5.5 |      |      |
|-----------------|----------------------|------|------|-----------------------|------|------|---------------------|------|------|
|                 | 5分                   | 1時間  | 4時間  | 5分                    | 1時間  | 4時間  | 5分                  | 1時間  | 4時間  |
| (RuORu)VI ニトрат | 100                  | 100  | 100  | 97.2                  | 97.0 | 97.3 | 98.0                | 98.0 | 98.2 |
| RuNO ニトрат錯塩    | 97.3                 | 97.8 | 98.2 | 97.6                  | 98.9 | 99.6 | 96.0                | 99.5 | 99.5 |
| RuNO ニトロ錯塩      | 58.5                 | 60.1 | 61.8 | 13.9                  | 13.7 | 13.5 | 59.2                | 72.5 | 76.0 |



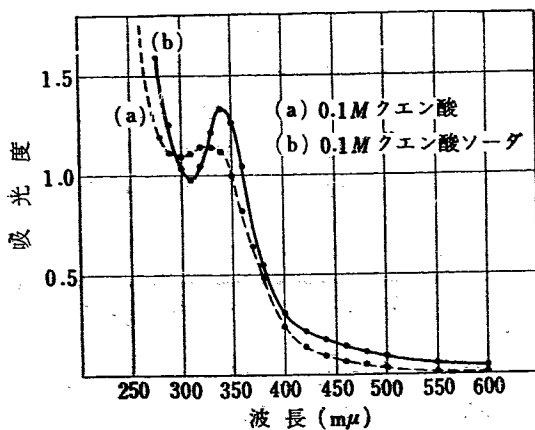
第3図 HRuNOCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.01 N 溶液の電解還元 [2143]

などについてなされている。

HRuNOCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub>[RuNO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] の電解還元ではその還元液に3つのピークが観察され、それぞれ NO の還元, Ru<sup>2+</sup>→Ru<sup>1+</sup>, Ru<sup>1+</sup>→Ru に相当する。一方 RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O の電解還元では硝酸イオンの還元に対応するピークが観察され Na[RuNO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>] の還元はきわめて早く、変移点を見出すことは困難であった。(第3図)

H[RuNOCl<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O の亜鉛末による還元ではルテニウムは一部金属にまで還元されたが、それを口過した口液より RuNH<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O に相当する化合物が得られた。この化合物の溶液を電解還元すると、1価のルテニウム金属の屈曲のみを示し、NO の還元に対応するものはみられなかった。これらのことからルテニウムのニトロシル化合物ではルテニウムと窒素が直接結合していることが結論される。

一方ジエチルおよびジブチルエーテル、トリブチルホスフェートなどの有機溶媒ではニトロシル化合物だ



第4図 a) 0.1 M クエン酸  
b) 0.1 M クエン酸ナトリウム  
調製後1日 [483]

第7表

| 酸             | 吸収極大        |
|---------------|-------------|
| 0.1 M クエン酸    | 330 mμ      |
| 0.1 M クエン酸ソーダ | 340 mμ      |
| 0.1 M 酒石酸     | 300 mμ      |
| 0.1 M 酒石酸カリウム | 340 mμ      |
| 0.5 M シュウ酸    | 375, 475 mμ |

けが抽出される。RuO<sub>4</sub> を硝酸に溶解し製造したルテニウムニトロシル化合物は有機溶媒で良く抽出される桃色の化合物、中程度に抽出される赤色化合物、抽出されにくい橙色化合物の3つに分類でき、TBP の抽出では RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(TBP)<sub>2</sub> なる錯化合物の生成がみられた。

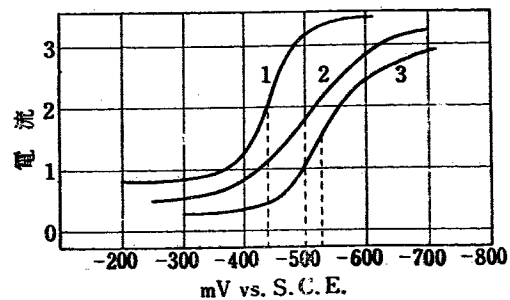
ルテニウム有機酸化合物の吸収スペクトル RuO<sub>4</sub> をクエン酸およびクエン酸ソーダ溶液に溶解してその吸収スペクトルを測定したところ、いずれも 330 および 340 mμ に極大を生じた。(第4図)

また RuO<sub>4</sub> の酒石酸および酒石酸カリ溶液での吸収極大はそれぞれ 300 および 340 mμ である。クエン酸ルテニウムと酒石酸ルテニウム溶液の吸収スペクトルは Ru(III) の 1 N HClO<sub>4</sub> 中の吸収スペクトルに類似し、300 mμ 付近に極大を示す。

電気泳動 ルテニウムのシュウ酸、クエン酸および酒石酸中のイオンの移動度の測定値

|            |                                                   |
|------------|---------------------------------------------------|
| 0.1 M シュウ酸 | +10.1 mm V <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> cm       |
| 0.5 M シュウ酸 | +9.1 mm V <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> cm        |
| 0.1 M クエン酸 | 0 および +6.5 mm V <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> cm  |
| 1 M クエン酸   | 0 および +3.6 mm V <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> cm  |
| 0.1 M 酒石酸  | 0                                                 |
| 1 M 酒石酸    | 0 および -2.05 mm V <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> cm |

で 0.1, 0.5 M シュウ酸, 0.1, 1 M クエン酸中では



第5図 支持電解質中ルテニウムの電流電圧曲線 [483]

- 0.5 M シュウ酸と 0.006% チモール
  - 0.2 M 酒石酸, 0.1 M 水酸化ナトリウムおよび 0.009% チモール
  - 0.3 M クエン酸と 0.15 M 水酸化ナトリウム
- 残余電流はすべての場合一定



陰イオンの形で、0.1, 1 M 酒石酸中では陰および陽イオン両形で存在すると考えられる。

**イオン交換に対する挙動** イオン交換に対しては硝酸溶液中陽イオン交換樹脂ではごくわずしか交換がおこなわれないが、陰イオン交換樹脂では除去できることが報告<sup>14)</sup>されており、また塩酸溶液中陰イオン交換樹脂によく吸着されることも報告されている<sup>15)</sup>。またDowex-3を用いシュウ酸、クエン酸、酒石酸よりの吸着の研究をおこなったが酸濃度を上げると吸着量は減少し、溶液中の荷電はシュウ酸中では-1、クエン酸中では-3、酒石酸中-2、酒石酸カリウム中では

-1であった。

**ポーラログラフ** ルテニウムのシュウ酸、クエン酸、酒石酸中のポーラログラフ波を第5図にあげる。シュウ酸とクエン酸は可変波をあたえ、特にクエン酸中では陰イオン交換樹脂に対する作用よりその荷電は-3、 $[\text{Ru}(\text{Cit})_2]^{3-}$ と考えられ、その場合

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{Ru}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]^2}{[\text{RuCit}_2]^{3-}} = 3 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{red}} = \frac{[\text{Ru}^{2+}][\text{Cit}^{3-}]}{[\text{RuCit}^-]} = 10^{-3}$$

とあたえられる。

## 7. セシウムの分離

セシウムは核分裂生成物中多量に存在するが、従来定量的かつ容易な分離法がなかったため、ここではジピクリルアミンによる分離の報告を要約する。

従来ジピクリルアミンは主として分析化学的な方面が研究され<sup>16-23)</sup> 溶液の吸収スペクトルなども測定されているが<sup>24-26)</sup>、最近ではアルカリ金属\*が水と難溶性の塩を作るのを利用して、放射性核分裂生成物の中から放射性セシウムを80~90%の収率で分離することがおこなわれた<sup>23)</sup>。ジピクリルアミンのアルカリ金属塩は強く赤色に着色した化合物で、その溶解度は重アルカリ金属塩の場合、水に対して難溶性であるのに対し、リチウムやナトリウム塩はこの中間であるので相互の分離が可能である。アルカリ金属塩およびアンモニウム塩の水およびエーテルに対する溶解度は

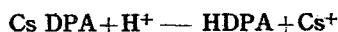


の順になっている。

F.P.中の主なアルカリ金属は $T_{1/2} = 33$ 年の $^{137}\text{Cs}$ と

$T_{1/2} = 27$ 時間のRbであるが、これらのアルカリ金属の放射能は全放射能の約0.1%以下にすぎず、しかも約6カ月ほど冷却すればRbの放射能は無視し得る。

その他の放射性元素や不純物は水酸化物や炭酸塩として、また一方では鉄やストロンチウムを担体とした吸着によって除くことができるので<sup>23,27)</sup>、アルカリ金属との分離が可能である。分離過程で導入される多量のアンモニウム塩はジピクリルアミンでセシウムとともに共沈する。共沈したこの塩はできるだけ少量のアセトンに溶解し、ついで多量のエーテルを加えてセシウム塩を沈殿させる。セシウムは5~10 N HCl中へ溶解すると、次式にしたがいジピクリルアミンが沈殿しセシウムは溶液に残る。



HDPAはジピクリルアミンを示す。生成した塩化セシウムは通常の化学的方法でさらに精製される。セシウムジピクリル酸塩からセシウムを分離する際の収率は99%以上である。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [31] P. G. M. BROWN, D. SCARGRILL, J. M. FLETCHER, A. G. WAIN, C. J. HARDY, J. L. WOODHEAD, J. KENNEDY: The significance of certain complex of ruthenium, niobium, zirconium and uranium in plant process.

- [483] S. MESARIĆ, M. BRANICA: The behavior of ruthenium in solutions of some organic acids.  
 [2098] V. KORJUM, J. KRTEL: Isolation of radiocesium by dipicrylamine precipitation.  
 [2143] O. E. ZRYAGINTSEV, V. D. NIKOLSKY, S. M. STAROSTIN, A. KURBANOV, V. S. SHMIDT: Chemistry of radioruthenium.

\* K, Rb, Cs

## その他

- 1) D. DYRSSEN: Studies on the extraction of metal complexes. The dissociation, distribution and dimerization of DBP. *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1771 (1957).
- 2) T. RIGG, W. WILD: Radiation effects in solvent extraction process. Progress in Nuclear Energy, Series III, **2**, to be published, Pergamon Press, London and New York (1958).
- 3) L. L. BURGER: The decomposition reactions of TBP and its diluents and their effect on uranium recovery processes, as for 12.
- 4) C. J. HARDY, D. SCARGILL: Unpublished work, A. E. R. E.
- 5) D. F. PEPPARD, J. R. FERRARO, C. W. MASON: Possible hydrogen bonding in certain interactions of organic phosphorus compounds. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 371 (1957).
- 6) J. M. FLETCHER: Chemical principles in the separation of fission products from uranium and plutonium by solvent extraction. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva (1955), P/413.
- 7) J. M. FLETCHER, F. S. MARTIN: The Chemistry of ruthenium, Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1955), P/437.
- 8) J. M. FLETCHER, I. L. JENKINS, F. M. LEVES, F. S. POWELL, A. R. POWELL, R. TODD: Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **1**, 378 (1955).
- 9) P. G. M. BROWN, J. M. FLETCHER, A. G. WAIN:
  - (a) Nitratonitrosylruthenium complexes and their extraction from nitric acid systems by tributyl phosphate. Part 1, Laboratory Studies, A. E. S. E. C/R 2260 (1957).
  - (b) Paper in course of publication.
- 10) J. L. WOODHEAD, I. L. JENKINS: A. E. R. E. Paper in course of publication.
- 11) J. L. WOODHEAD, J. M. FLETCHER: Unpublished results, A. E. R. E.
- 12) A. G. WAIN, P. G. M. BROWN, J. M. FLETCHER: The Chromatographic separation of nitrate complexes of nitrosylruthenium in nitric acid solution. *Chem. & Ind.*, 18 (1957).
- 13) G. J. ASHWORTH, P. G. M. BROWN, J. M. FLETCHER, A. G. WAIN: Nitratonitrosylruthenium complexes and their extraction from nitric acid systems by tributyl phosphate. Part 2. Miniature extractor runs. A. E. R. E. C/R 2319 (1957).
- 14) J. A. AYRES: *Ind. & Chem.*, **43**, 1562 (1951).
- 15) K. A. KRAUSS, F. NELSON: Proceeding of the Int. Conf. in Geneva, Vol. VII, p. 723 (1955).
- 16) N. S. POLUEKTOFF: Eine neue Tüpfelreaktion auf Kalium, *Mikrochemie*, **14**, 265 (1933—4).
- 17) О. Г. Шейнцис: Микрохимическое определение некоторых катионов при помощи гексанитродифениламина, Заводская лаб., **4**, 1047 (1935).
- 18) A. WINKEL, H. MAAS: Die quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin), *Angew. Chem.*, **49**, 827 (1936).
- 19) J. KIEHLAND: Kolorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums mit Dipikrylamine, *Ber.*, **71**, 220 (1938).
- 20) I. M. KOLTHOFF, G. H. BENDIX: Determination of potassium with hexanitrodiphenylamine (dipicrylamine) reagent, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 94 (1939).
- 21) P. R. LEWIS: The micro-determination of potassium with dipicrylamine, *Analyst*, **80**, 768 (1955).
- 22) R. DWORZAK, H. BALLZO: Kritische Ueberprüfung der Kaliumbestimmung mit Dipikrylaminmagnesium, *Mikrochemie*, **26**, 322 (1939).
- 23) R. B. HAHN, R. O. BACKER: Determination of radioactive cesium in fission products, *Nucleonics*, **14**, 90 (1956).
- 24) W. A. SCHRÖDER, *et al.*: Ultraviolet and visible absorption spectra in ethyl alcohol, *Anal. Chem.*, **23**, 1741 (1951).
- 25) S. KERTES, J. M. E. GOLDSCHMIDT: A spectrophotometric study of hexanitrodiphenylamine, *J. Chem. Soc.*, 401 (1956).
- 26) V. KOUŘÍM, J. KRTEL, C. KONEČNÝ: Reakce 2, 2', 4, 4', 6, 6' hexanitrodifenylaminu (dipikrylaminu) s Cs, Rb, K a NH<sub>4</sub>, *Chem. Listy*, **52**, 262 (1953).
- 27) Ю. В. Морачевский, А. И. Новиков: Соосаждение некоторых элементов при малой их концентрации с гидроокисями металлов, Конференции по применению радиоактивных изотопов в аналитической химии, 2—4. КИИ. (1957), Москва.

# フッ素化学

## 1. 概 説

フッ化水素分子の性質について Oak Ridge のガス拡散工場研究室でおこなわれた研究 [930], および六フッ化物についての最近の研究 [942] を紹介する。

フッ化水素分子の各種の条件での測定は, 大部分赤外線吸収によっておこなわれ, 誘電率の測定も一部用いられた. この結果から  $UF_6$  のような腐食性ガス中のフッ化水素を分析する方法が発展した. また液状およびガス状のフッ化水素分子の重合状態についての研究もおこなわれ, 四量体や六量体とその主要成分であり, そのほかに微量の二量体の存在が確認された. 誘電率の測定から六量体が環状であることが推定される. フッ化水素と他の無機および有機化合物との錯化合物を作ることが見出され, 生成熱を温度による赤外線吸収の変化から計算した.

種々の転移金属の六フッ化物を合成し, その物理化

学的性質を測定し, すでに報告されたデータとの比較検討をおこなっている. U, Np, Pu は六フッ化物の転移グループを形成している. この三つ組元素の中では  $UF_6$  は同位元素分離用の気体として良く研究されているが,  $PuF_6$  はあまり注意が払われていない.  $NpF_6$  に至っては完全に無視されている. これに対して筆者らは  $NpF_6$  をグラムの量で製造する方法を考案した. この3化合物の性質の異常性については熱力学的な解釈がなされた. 以上は 5f 系の転移元素であるが, このほかに 5d 系の転移元素として W, Re, Os, Ir, Pt がある. そのうち Os と Pt の六フッ化物を合成し, その性質を研究した.  $OsF_6$  はすでに報告された  $OsF_8$  と同一であり,  $OsF_8$  として報告されたのは誤りであることがわかった. また  $PtF_6$  の製造法は独自のものであり, 六フッ化物中で一番反応性が高く不安定である.

## 2. HF Monomer の赤外線吸収スペクトル

純回転スペクトル吸収, 振動回転スペクトル吸収, および倍音吸収の波数を測定した. 最も顕著なスペクトルは基準振動回転吸収帯である. この吸収線はたがいに約  $40 \text{ cm}^{-1}$  の間隔があり, その中心は  $3,961.64 \text{ cm}^{-1}$  であって, そこには吸収はない. これらの吸収線は LiF のプリズムを用いた簡単な分光器ではっきりと分離できる. 各線の詳細はグレーチング分光器を用いて測定する. 測定結果としての分光定数の値がくわ

しく報告されている<sup>1)</sup>.

Collision Broadened Line については次の LORENTZ の式が成り立つ.

$$\alpha = \alpha_0 \Delta\nu^2 [\Delta\nu^2 + (\nu - \nu_0)^2]^{-1} \quad (1)$$

$$\Delta\nu = a \cdot p \quad (2)$$

$\nu_0$  は吸収線の中心の波数,  $p$  は HF ガスの圧力,  $\Delta\nu$  は半値幅.

HF の吸収線は LORENTZ の式によく一致する.

## 3. HF 吸収に対する他のガスの影響

ごく薄い濃度の HF を含むガス試料について HF の振動回転スペクトルを観察すると, 同じ圧力の HF だけの吸収に比べて幅が狭くなっている. また希釈媒体

のガスの種類によってその形が変わり, 中心線の移動具合も異なってくる.

試料ガスの圧が低く, かつ broadening ガスの影響

が少ないとき、あるいは分解能の悪い分光器で測定するときは、その吸収に影響を及ぼす。ある試料の吸収を測定するとき吸収セルの長さが、真の吸収係数の逆数より大きければ、吸収曲線の頂点で測定した見かけの吸収は試料の圧力に直線関係になる。いま純 HF の吸収を測定した場合、次の式が成立する。

$$D_0 = m p_{\text{HF}} \quad (3)$$

DENNISON<sup>2)</sup> によれば吸収線の頂点における吸収は

$$D = k(Sl\Delta\nu)^{1/2}(\delta\nu)^{-1} \quad (4)$$

$l$  はセルの長さ、 $k$  は定数、分光器の transmission function の形により変る。 $\delta\nu$  は transmission function の幅の値。ここに強度  $S = s \cdot p_{\text{HF}}$   $\Delta\nu = a \cdot p_{\text{HF}}$

$$D_0 = k(sal)^{1/2}(\delta\nu)^{-1} p_{\text{HF}} \quad (5)$$

いま他のガスが加えられて全圧  $p$  が  $p = p_b + p_{\text{HF}}$  になったとするとその時の吸収は

$$D = k[s \cdot p_{\text{HF}}(a \cdot p_{\text{HF}} + b \cdot p_b)l]^{1/2}(\delta\nu)^{-1} \quad (6)$$

$D$  と  $D_0$  の比をとり変形すると

$$(D/D_0) = 1 + \frac{b}{a} \left[ \frac{p - p_{\text{HF}}}{p_{\text{HF}}} \right] \quad (7)$$

この  $a$ ,  $b$  の値から HF と他のガスが衝突して HF 吸収線の broadening が起る時の衝突回数や衝突直径を求めることができる。UF<sub>6</sub> と HF との衝突直径は  $6.74 \times 10^{-8}$  cm である。

## 4. HF の分析

さきの (3), (7) 式を用いると次の式が成立する。ここに  $r = b/a$

$$C = \frac{p_{\text{HF}}}{p} = \frac{-r}{2(1-r)} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{r}{1-r} \right)^2 + \frac{4D^2}{m^2 p^2 (1-r)} \right]^{1/2}$$

$m$  は純 HF を使用して、自己の分光器について求める。 $r$  については種々のガスについて求められている。もしさらに他の成分が混じるときには、各成分の濃度を分析で求めて

$$r = \sum_i C_i r_i$$

とする。 $C_i$  は成分のモル分率、 $r_i$  は  $i$  成分の broadening 係数の比である。

腐食性ガス中の HF の分析法として赤外吸収は唯一

の満足すべき方法である。化学分析の場合、その途中において他の成分が加水分解して HF を生ずることがよくある。また物理的方法、たとえば質量分析のような低圧による方法では、壁への吸着のために測定値が変位する。この測定法によればいかに測定条件が変化しても多くの場合  $m$  を純 HF を使用して測定しなおせばよい。したがって経験的な calibration curve を使用する方法より簡単である。使用例としては UF<sub>6</sub> ガス中の HF 濃度の monitor がある。このとき HF 濃度の測定範囲は 0.1~1.0 mol% で、±0.05% の誤差であった。

## 5. Polymer

HF ガスのスペクトルは monomer のほかに polymer による広い吸収帯を示す<sup>3)</sup>。波長は  $3 \mu$  から  $4 \mu$  の間であり、圧力温度による変化は大きく、その強度も大きい。

HF の四量体と六量体の吸収が重なっており、測定時の HF ガス圧を  $p$  とすれば各波数に対して polymer の吸収  $D$  は次のようになる。

$$D = b_4 K_4 p^4 + b_6 K_6 p^6$$

$b_4$ ,  $b_6$  はそれぞれ四量体、六量体の吸収係数

$K_4$ ,  $K_6$  はそれぞれ四量体、六量体の平衡定数

ただし上式は四量体および六量体の分圧が単量体の

分圧に比較して無視し得るとき成立する。上式から  $D_0/p^4$  を  $p^2$  に対して図示すると直線になり、測定値からも確かめられた。 $-70^\circ\text{C}$  では六量体の吸収帯が強く、その時のガス圧はほとんど六量体の圧となる。吸収の温度変化から四量体の重合熱  $\Delta H_4 = -19 \text{ kcal/mol}$ 、六量体の重合熱  $\Delta H_6 = -40 \text{ kcal/mol}$  が得られる。高温低圧の場合 HF 単量体が大部分であり、低温高圧の場合六量体が大部分を占める。四量体はこれに比べて常に少ない。また誘電率を測定した場合、六量体が多く存在する条件では低下し、六量体が環状構造であることを示す。二量体の吸収スペクトルは単量体にかくさ

れている。P(2) 吸収線および吸収帯中央部の近辺に

表われる。生成熱は約  $-6 \text{ kcal/mol}$  と推定される。

## 6. HF と他の化合物との complex

1)  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  のような無機化合物との complex は HF 単量体の P(2) 付近に特有の吸収をもつ。

$\text{ClF}_3 \cdot \text{HF}$ ,  $\text{SO}_2 \cdot \text{HF}$  生成熱  $-4 \text{ kcal/mol}$

$\text{CO}_2 \cdot \text{HF}$  生成熱  $-2 \text{ kcal/mol}$

2) ジエチルエーテル, アセトン, メタノールのような有機化合物との complex は  $3 \mu$  付近に広い吸収帯をもつ。これらの生成熱は約  $-11 \text{ kcal/mol}$  である。

以上はいずれもガス状のものである。

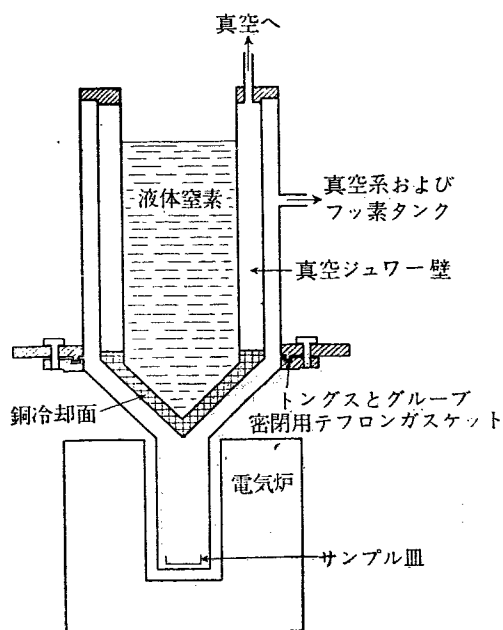
HF の希薄溶液は約  $3,450 \text{ cm}^{-1}$  に幅の広い吸収帯を有する polymer となる。溶媒によっては HF 濃度が非常に低い場合でも単量体のスペクトルが表われない。

またガス状態で HF と complex を作る無機溶媒に HF を溶かした時 HF の吸収帯は大きな変化が見られる。たとえば  $\text{ClF}_3$  の場合  $\text{ClF}_3 \cdot \text{HF}$  complex と見られ単量体吸収帯より強い吸収を示している。

## 7. $\text{NpF}_6$ の製造<sup>4)</sup> および化学的性質

$\text{NpF}_6$  は Np の種々の化合物にフッ素ガスを直接作用させてできる。今までの報告では  $\mu\text{g}$  のスケールで

生成されたが<sup>5)</sup>, 第1図のような装置を用いてグラム単位の量が製造された。



第1図  $\text{NpF}_6$  の製造用反応器 [942]

液体フッ素を還流させ反応系のフッ素の密度を高くし、同時に蒸発性の六フッ化物を急速に condenser に追いやるようにした。還流の割合は過剰に存在する  $\text{F}_2$  の量により変り、反応の進行具合は圧力が減少してゆく割合で推定できる。

実験例:  $0.783 \text{ g}$  の  $\text{NpF}_4$  から  $0.800 \text{ g}$  の純  $\text{NpF}_6$  ができた。反応温度は  $560^\circ\text{C}$ , 反応時間は 40 分間である。  $\text{PuF}_6$  に似て可視, 紫外の光で分解する。固体はオレンジ色であるが, ガス状では無色である。  $\text{PuF}_6$  よりはるかに放射能は小さく, これによる分解が実験を阻害することはない。Ni 容器中に  $\text{NpF}_6$  試料を置き,  $560^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱したが分解しない。  $\text{UF}_6$  も同様に安定であるが<sup>6)</sup>,  $\text{PuF}_6$  は完全に分解<sup>7)</sup>する。また  $\text{BrF}_3$  との反応では U は  $\text{UF}_6$  までフッ素化され<sup>8)</sup>,  $\text{PuF}_6$  は逆に  $\text{BrF}_3$  を  $\text{BrF}_5$  にフッ素化するが<sup>7)</sup>,  $\text{NpF}_6$  は一部  $\text{BrF}_3$  と反応して分解する。以上のことから  $\text{NpF}_6$  の安定性は  $\text{UF}_6$  と  $\text{PuF}_6$  との間である。

## 8. $\text{UF}_6$ , $\text{NpF}_6$ , $\text{PuF}_6$ の物理化学的性質

赤外吸収により  $\text{NpF}_6$ ,  $\text{PuF}_6$  はともに正八面体構造であることがわかる。固体の  $\text{NpF}_6$  の結晶構造は

$\text{UF}_6$ <sup>9,10)</sup>,  $\text{PuF}_6$  の構造が参考となり,  $\text{UF}_6$  から  $\text{PuF}_6$  に進むにしたがって単位格子の大きさが減少する。これ

はランタニドと類似した現象である。その物理的性質を第1表に示す。

$\text{NpF}_6$ ,  $\text{PuF}_6$  の蒸気圧は  $0\sim 77^\circ\text{C}$  の間で測定されている<sup>4)</sup>。  $\text{NpF}_6$ ,  $\text{PuF}_6$  は沸点をもつが、 $\text{UF}_6$  は1気圧で昇華する。電子線回折によっても八面体の構造が確認された。金属とフッ素との原子間距離は  $\text{UF}_6$ - $1.994\text{ \AA}$ ,  $\text{NpF}_6$ - $1.981\text{ \AA}$ ,  $\text{PuF}_6$ - $1.969\text{ \AA}$  である。

第1表  $\text{UF}_6$ ,  $\text{NpF}_6$ ,  $\text{PuF}_6$  の物理的性質

|                                       | $\text{UF}_6$ | $\text{NpF}_6$ | $\text{PuF}_6$ |
|---------------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| 固体の色                                  | 白色            | オレンジ           | 黒カッ色           |
| 蒸気の色                                  | 無色            | 無色             | カッ色            |
| 3重点 $^\circ\text{C}$                  | 64            | 54.4           | 50.8           |
| 沸点 $^\circ\text{C}$                   | 56.5          | 55.2           | 62.2           |
| 蒸気圧 $0^\circ\text{C}\cdot\text{mmHg}$ | 17.5          | 20.8           | 17.6           |
| ” $25^\circ\text{C}$                  | 111.9         | 126.8          | 104.9          |
| ” 3重点                                 | 1,137.9       | 754.9          | 533.0          |

## 9. 5d 転移系六フッ化物

この系の六フッ化物の沸点、融点を第2表に示す。いずれも分子量の増加とともに増加しており、異常は認められない。固体と蒸気圧との関係も正常である。

これらの化合物は分子結晶を作り分子量の影響は少ないが、分子間隔が大きくなると安定化して、融点が増加する。このことはアクチニド系六フッ化物の異常性に対する説明にもなる。

第2表 重金属六フッ化物の融点、沸点

|                | 融点 ( $^\circ\text{C}$ ) | 沸点 ( $^\circ\text{C}$ ) |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{WF}_6$  | 2.3                     | 17.5                    |
| $\text{ReF}_6$ | 18.8                    | 47.6                    |
| $\text{OsF}_6$ | 32.1                    | 45.9                    |
| $\text{IrF}_6$ | 44.4                    | 53                      |
| $\text{PtF}_6$ | 56.7                    | 68                      |

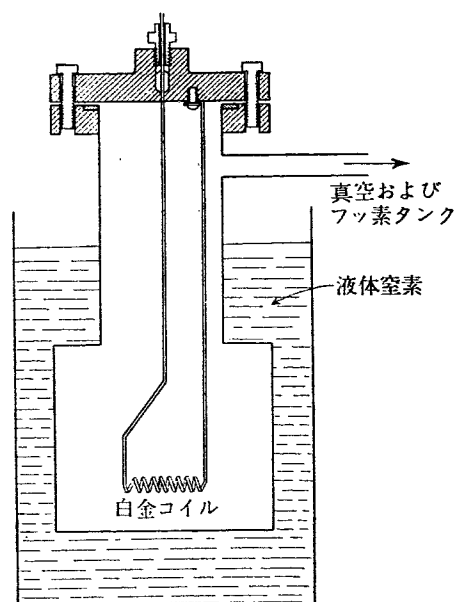
## 10. $\text{OsF}_6$ , $\text{PtF}_6$ の製造および性質

$\text{OsF}_6$  の製造は金属  $\text{Os}$  を  $250^\circ\text{C}$  で pyrex 管中で  $\text{F}_2$  ガスと反応させることによってできる。揮発性の黄色の固体はすでに報告された  $\text{OsF}_6$ <sup>11)</sup> と同一のものであり、これは誤って確認されたものである。蒸気圧が大きいので、 $\text{HF}$  との分離は  $-100^\circ\text{C}$  で真空蒸留することが望ましい。

X線<sup>12)</sup>, Raman<sup>13)</sup>, 赤外吸収の各方面から正八面体であることが確認されている。 $\text{IrF}_6$ <sup>14)</sup>,  $\text{PtF}_6$ <sup>15)</sup> と同じように水と反応して  $\text{O}_2$  を発生する。

$\text{PtF}_6$ <sup>15)</sup> は第2図の装置で製造した。

$\text{Pt}$  線を  $\text{F}_2$  ガス中に置き、最初電気を通すことによって反応が開始され、その後は反応熱により白熱状態に保たれて反応は進行する。高温は  $\text{Pt}$  線上だけであるから反応容器の壁に反応生成物が分解することなく集められる。 $\text{PtF}_6$  の組成は化学分析で決定した。固体は塊りでは黒色であるが、顕微鏡で見ると鮮やかな赤色である。液状では黒赤色、ガスは赤カッ色で、 $\text{Br}_2$  よ

第2図  $\text{PtF}_6$  製造用反応器 [942]

り強い色であるがよく似ている。0~18°Cの間で単純立方格子から他の未知の結晶形に変化する。PtF<sub>6</sub>は六フッ化物中もっとも不安定で反応性に富む。すなわ

ちNpF<sub>6</sub>やPuF<sub>6</sub>からの分解低フッ化物を六フッ化物にもどし、Uと激しく反応してUF<sub>6</sub>にする。赤外吸収によれば正八面体構造である。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [930] D. F. SMITH: Molecular properties of hydrogen fluoride.  
 [942] B. WEINSTOCK, J. G. MALM: Some recent studies with hexafluoride.

### その他

- 1) G. A. KUIPER, D. F. SMITH, A. H. NIELSEN: *J. Chem. Phys.*, **25**, 275-9 (1956).
- 2) D. M. DENNISON: *Phys. Rev.*, **31**, 503-19 (1928).
- 3) A. M. BUSWELL, R. L. MAYCOCK, W. H. RODEBUSH: *J. Chem. Phys.*, **8**, 362-5 (1940).
- 4) E. E. WEAVER, B. WEINSTOCK, J. G. MALM: (to be published).
- 5) G. T. SEABORG, J. J. KATZ: "The Actinide Elements", 471 (1954).
- 6) J. J. KATZ, E. RABINOWITCH: "The Chemistry of Uranium", 412 (1951).
- 7) B. WEINSTOCK, J. G. MALM: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 380-94 (1956).
- 8) H. J. EMELEUS, *et al.*: *J. Chem. Soc.*, 1991 (1948).
- 9) J. J. KATZ, E. RABINOWITCH: "The Chemistry of Uranium", 439 (1954).
- 10) S. SIEGEL: Unpublished work.
- 11) O. RUFF, W. TSCHIRCH: *Ber.*, **46**, 929-49 (1913).
- 12) S. SIEGEL: ANL Memorandum, 3 (1957).
- 13) H. H. CLASSEN, B. WEINSTOCK, J. G. MALM: (to be published).
- 14) O. RUFF, T. FISCHER: *Z. anorg. Chem.*, **179**, 161 (1929).
- 15) J. G. MALM, E. E. WEAVER, B. WEINSTOCK: (to be published).

# 溶 融 塩 化 学

## 1. 概 説

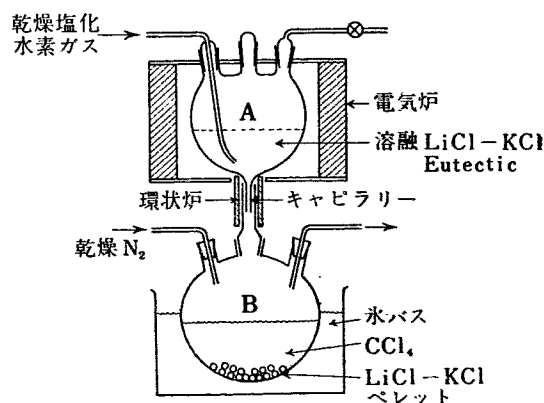
溶融塩は高温均一炉，燃料再処理，U，Thのような金属の製造に重要な役割を持つようになってきた。このように多方面にわたる種々の溶融塩を取扱うためにはまずその基礎的性質の解明が必要である。ここでは主として溶融塩の吸収スペクトルによる解析 [940] および原子燃料として利用可能な溶融塩の組成とその性質 [448] について述べる。

溶融塩中の溶液論はほとんど溶質の酸化状態および酸化還元機構を問題としている。これらの溶媒に存在する錯イオンの種類および安定性の解明も重要である。このような錯イオンは酸化還元電位に大きな影響をおよぼすかもしれない。今までこれらの問題についてほとんどなされなかったが，吸収スペクトル測定の発達によってこれが解決されつつある。ここでは LiCl-KCl のような塩化物浴および  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  のような硝酸塩浴中の遷移元素の酸化状態および錯イオン形成状態のスペクトルの解析，さらに遷移金属イオンのクロマトグラフィによる分離などについて述べる。また非常に高い温度の原子炉燃料としていろいろな種類の溶融塩が考えられるが，現在最も可能性のあるのはフッ化物浴であり，特に  $\text{NaF-ZrF}_4$  (A. R. E. に使用) や

$\text{LiF-BeF}_4$  は  $\text{UF}_4$  の希釈溶媒として優れている。これらの溶融塩を選択する場合，中性子経済，放射線に対する安定性，腐食性，融点などを考慮に入れる必要があり，非常に多くの組合せがある。あらゆる方面から見て完全な万能の燃料系はあり得ない。このために炉の形式にしたがってかなりの種類の燃料系が論議されねばならぬ。たとえば熱中性子増殖炉と高速中性子増殖の場合では中性子吸収の見地から用いる材料の制限が異なってくるし，炉心と blanket に用いる溶融塩の組成も異なってくる。以下フッ化物溶融塩の場合のみについて述べると，その精製は簡単であり，HF と  $\text{H}_2$  を交互にガス状で通すことにより達成される。反応器は Ni または Cu を内張りした stainless steel で作られた。固化した溶融塩は He ふん囲気下で貯蔵される。その熱伝達は良好であり，蒸気圧は RAOULT の法則から大きくずれる。これは会合が起っているためと思われる。放射線に対しては全く影響を受けず，分裂生成物がかなりの量蓄積しても害は生じない。溶解度は十分あり，沈殿物を生ずることはない。燃料の再処理は  $\text{F}_2$ ，または  $\text{BrF}_3$  で処理して  $\text{UF}_6$  の形で蒸留するのが適当である。

## 2. 溶融塩の吸収スペクトル測定装置および試料の準備

500°C 以上の温度にて吸収スペクトルを測定するとき試料および容器からの黒体放射が問題となる。これはモノクロメータを測定試料と検知器の間に入れれば S/N 比は増大し，測定が 850°C にいたるまで定量的におこなえるようになる。市販の BECKMAN DU 分光器の光源と検流器を入れかえることにより達成される。温度は  $\pm 1^\circ\text{C}$  に保たれる。試料は多くの場合 LiCl-KCl eutectic (59 モル% LiCl m. p. 352°C) を溶媒とし，これに目的とする金属イオンを溶かしたものである。添加した金属イオンが酸化物や沈殿物を作らないようにするためには eutectic に強固にくっついている微量の



第1図 無水 LiCl-KCl 共晶ペレット製造装置 [940]



水を除かねばならぬ。このための装置を第1図に示す。フラスコ A に eutectic を溶融状態で置き、その中を無水 HCl を通してやる。2時間にてほとんど除去される。次にフラスコ底の毛細管を加熱して CCl<sub>4</sub> をみたした B フラスコに滴下する。無水の eutectic は使用時まで CCl<sub>4</sub> 下で保存される。

添加金属イオンの分析は, Np, Pu, Am については放射能測定, U は普通の化学分析などによっておこな

われた。

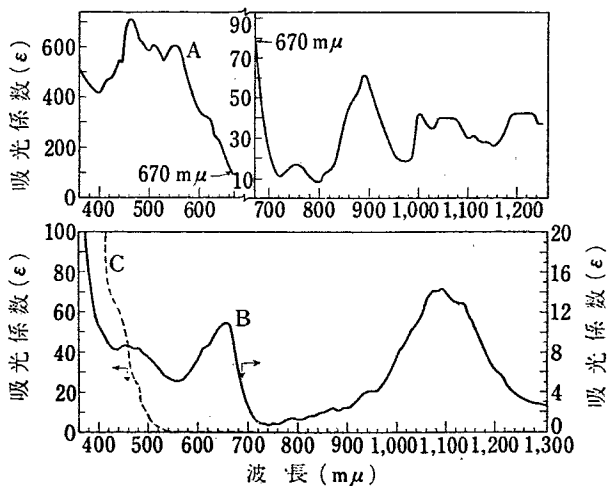
分析の結果は金属イオンの mol/l 溶融塩で表わし、水溶液の値と直接比較できるようにする。溶融塩としてそのほかに LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> eutectic (43 モル% LiNO<sub>3</sub>, m. p. 132°C) やピリジン塩酸塩 (m. p. 144.5°C) が用いられた。これらの溶融塩での測定は湿気の影響が少なく空気中でおこなわれた。

### 3. 溶融塩中の金属イオンの原子価

金属イオンとしては U, Np, Pu, Am を、溶媒としては LiCl-KCl eutectic および LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> eutectic を用いた。前者の場合化学的に安定した溶媒であり、U(IV), Np(IV) の塩化物を溶かしておいて金属 Al 線にて還元すると U(III), Np(III) となる。また KNO<sub>3</sub> を適量添加すると酸化されて U(VI), Np(V) となる。こうして目的とするいろいろの原子価状態を得ることができる。U の 3, 4, 6 価の状態の吸収スペクトルを第2図に示す。その色は 3 価の場合赤 (burgundy), 4 価緑, 6 価黄で水溶液の場合と同じである。

U(III) の吸収: 400~700 mμ に強い吸収あり、これは U(III) 水溶液の 225~425 mμ に類似している。

U(IV): 可視から近赤外までの広い吸収帯を有し、



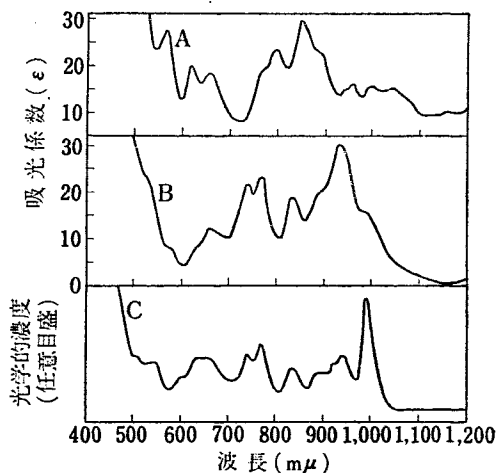
第2図 ウランの種々の原子価状態における吸収スペクトル [940]. 溶媒 LiCl-KCl eutectic, 温度 400°C  
A 曲線: U(III)  
B " : U(IV)  
C " : U(VI)

Cs<sub>2</sub>UCl<sub>6</sub> 結晶の吸収<sup>1)</sup> とほぼ同じである。これから正 8 面体形の UCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> の錯イオンが存在していることがわかる。

U(VI): 水溶液中の UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> の 430 mμ における吸収ピークがない。

Np の 3, 4, 5 価の吸収を第3図に示す。いずれの吸収も水溶液の場合と類似している。

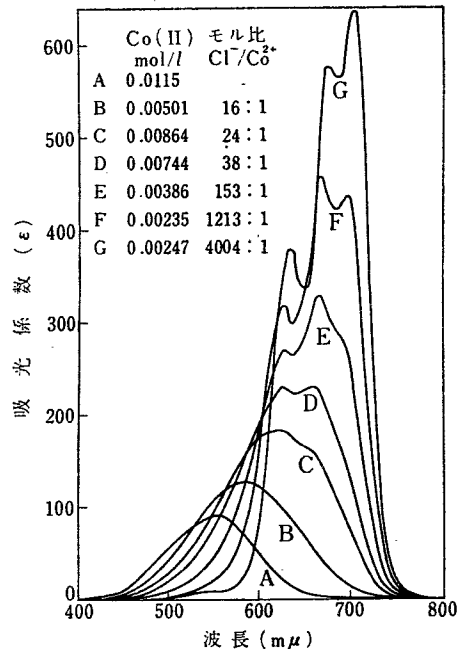
次に溶媒として LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> eutectic を用いた場合予想どおり U は 6 価, Np は 5 価に酸化されていることが水溶液の吸収スペクトルとそれぞれ一致することからわかる。PuCl<sub>3</sub> を溶かすと沈殿を生ずる。多分オキシ硝酸塩であろう。AmCl<sub>3</sub> の場合 Am(III) の水溶液と類似している。



第3図 Np の種々の原子価における吸収スペクトル [940]. 溶媒: LiCl-KCl eutectic, 温度 600°C, 曲線 C は 400°C  
A 曲線: Np(III), B 曲線: Np(IV),  
C 曲線: Np(V)

#### 4. 熔融塩中の錯イオン

結晶学的研究により  $\text{Cs}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) は  $\text{M}$  を4箇の  $\text{Cl}^-$  が4面体をなしてかこみ,  $\text{CsMCl}_4$  ( $\text{M}=\text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ) は6箇の  $\text{Cl}^-$  が8面体をなしてかこむことが判明した. これから熔融塩中での  $\text{MCl}_4^{2-}$  型の錯イオンの存在が証明された. すなわち  $\text{Cs}_2\text{MCl}_6$  の固体の吸収と熔融塩中の錯イオンの吸収との比較をすればよい. 同様のことが  $\text{MCl}_6^{2-}$  型イオンについても明らかとなった. ところでこれらのイオンの安定性について調べるためには平衡を測定できるような溶媒が必要であり,  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic が適当である<sup>3)</sup>. すなわち  $\text{Co(II)}$  の硝酸塩を  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic に溶かし一定量の  $\text{LiCl-KCl}$  混合物を加え  $\text{Cl}^-/\text{Co}^{2+}$  のモル比を変えながら錯イオンの吸収の変化を測定する. 第4図にこれを示す.

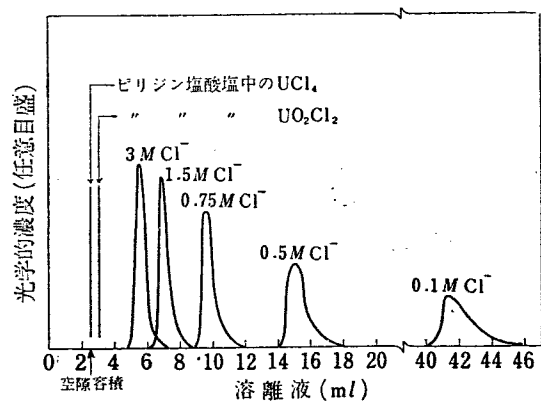


第4図  $\text{Cl}^-$  濃度を変えたときの  $\text{Co(II)}$  の吸収の変化 [940]. (1)  $\text{Co}$  は  $\text{Co(NO}_3)_2$  として, (2) 溶媒  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic, 温度  $160^\circ\text{C}$

#### 5. 熔融塩における分離操作

最近 Merck の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上に遷移金属イオンがクロマトグラフ的に吸着されることが発見された<sup>4)</sup>. 各種遷移金属イオンの  $0.01\text{ M}$  溶液を  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic を溶媒として作り, その特性を調べると希土類,  $\text{Pr(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  を除いてみな吸着された. 塩化物溶媒の場合には吸着されない. 溶離液として  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  に  $\text{Cl}^-$  を  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の形で添加したものをを用いた. 溶離曲線は第5図に示す.

また硝酸塩溶媒中の遷移金属イオンを直接これに  $\text{TBP}$  を接触させて定量的に抽出された. 温度は  $150^\circ\text{C}$  であった.



第5図  $\text{U(VI)}$  の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  からの溶離曲線 ( $152^\circ\text{C}$ )  
樹脂柱:  $80\times 8\text{m}$   $\text{Al}$  酸化物 (Merck 製)  $150\sim 200$  メッシュ,  
平均滴下速度  $0.5\text{ml/sec}$ . 圧力  $10$  オンス  
溶離液:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  との  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic  
吸着:  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic 中の  $0.01\text{ mol UO}_2(\text{NO}_3)_2$  の吸着

#### 6. 原子炉燃料体としての熔融塩の選択

吸収断面積を考慮に入れると熱中性子増殖炉に対しては  $\text{Bi}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $\text{F}$  に限定される. 高

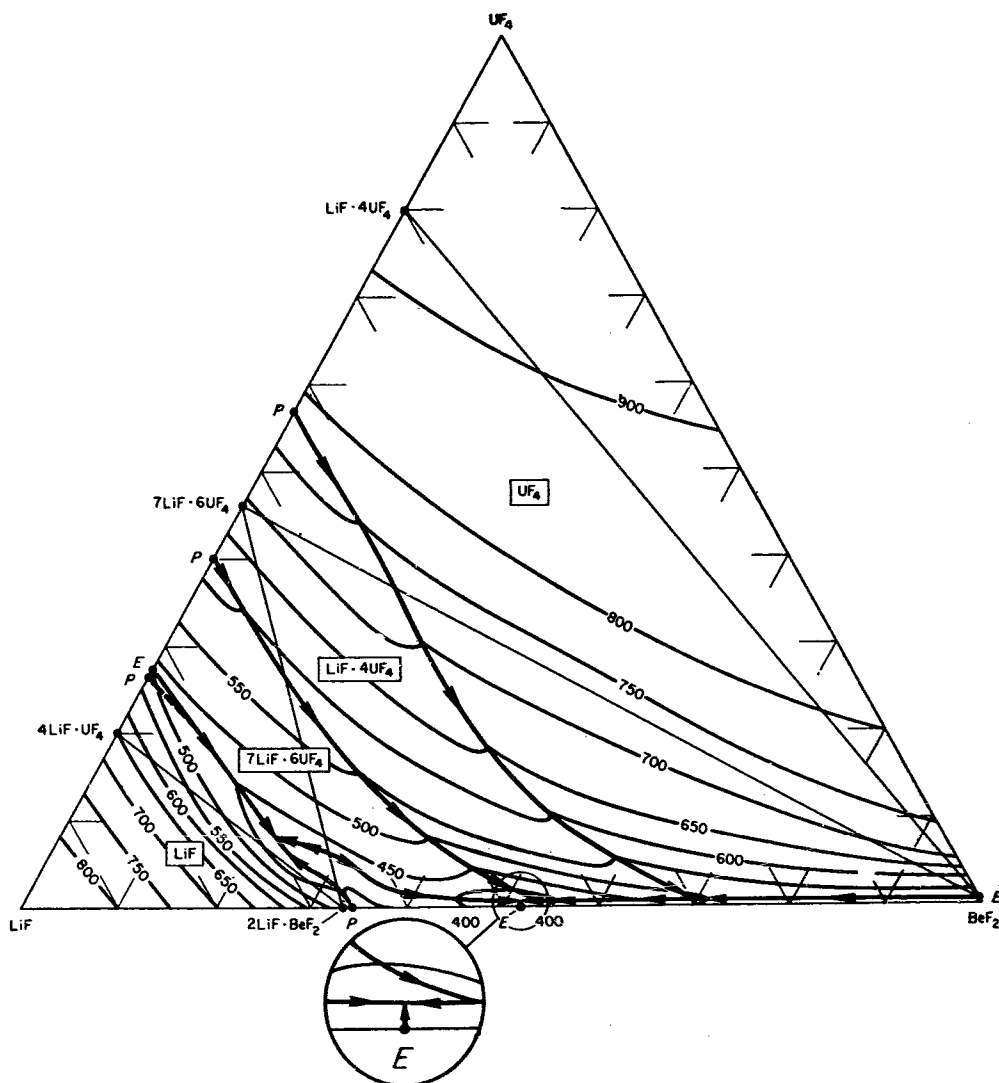
速中性子炉の場合  $2$  バーン以下のものならば適当な濃度範囲で耐え得る. したがって非常に多くの物質が使

用可能の域に入ってくる。Li, Ca, Zrの水化物やアルカリ金属の水酸化物は 1,100~1,400°F にてかなり安定である。しかし水化物は溶融塩としては不適當でありアルカリ水酸化物は僅かのUしか溶かさない<sup>5)</sup>。HPDを多く含む溶融塩は理想的な燃料と見られるが、現在では可能性がない。非金属ではC, <sup>15</sup>N, Si, S, P, Oがあるが、いずれも高融点の化合物を作り、酸素を含むアニオンはかなり低融点の塩を作るが、熱的安定性、粘度、腐食性、放射線に対する安定性が良くない。結局残るのはハロゲン化物であり、Cl, Fの2種類が考えられるが、アイソトープの分離の必要性がないこと、中性子経済、減速効率、蒸気圧、化学的安定性からみてフッ化物が有望である。燃料元素のフッ化物としては、UF<sub>4</sub> (m. p. 1,036°C), PuF<sub>4</sub> (m. p. 1,040°C), PuF<sub>3</sub> (m. p. 1,425°C) 親物質としては ThF<sub>4</sub> がある。これを希釈剤であるフッ化物溶融塩に溶かすのであるが、原子炉に使用し得るフッ化物はそれぞれ単独では

非常に高い融点を有する。溶融塩が熱交換器を通過する温度は 1,100°F であり、融点を引き下げねばなら

第 1表 フッ化物として減速材あるいは希釈材として用い得る金属

| 元 素 | 吸収断面積 | 元 素 | 吸収断面積 |
|-----|-------|-----|-------|
| Li  | 0.033 | Sr  | 1.16  |
| Be  | 0.010 | Y   | 1.27  |
| Na  | 0.53  | Zr  | 0.180 |
| Mg  | 0.063 | Nb  | 1.1   |
| Al  | 0.23  | Sn  | 0.6   |
| K   | 1.97  | Ba  | 1.17  |
| Ca  | 0.43  | Ce  | 0.70  |
| Zn  | 1.06  | Pb  | 0.17  |
| Rb  | 0.70  | Bi  | 0.032 |



第 6 図 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>4</sub> 系 (温度: °C) [448]

ぬ、第1表にフッ化物として試験された金属を示す。この中で2成分系の場合 600°C 以下の融点を有するのは SnF<sub>2</sub>-UF<sub>4</sub>, BeF<sub>2</sub>-UF<sub>4</sub>, LiF-UF<sub>4</sub> のみであり、それぞれ順に粘性が高い、高温で不安定、UF<sub>4</sub> の量が多過ぎるという理由で使用できない。3成分系〜4成分系ではその融点が適当なものが多くあるが、核燃料物質の量の制限から次のものが有望である。すなわち NaF-ZnF<sub>4</sub>(40.5 モル%)<sup>6)</sup>-UF<sub>4</sub>(6.3 モル%)<sup>6)~9)</sup>(これは

Aircraft Reactor Experiment に用いる。) <sup>7)</sup>LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>4</sub>(ThF<sub>4</sub>, PuF<sub>3</sub>)(このU 1 モル% eutectic は m. p. 350°C, U 8 モル% eutectic は m. p. 435°C であり第6図にその系を示す。) LiF-BeF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub>(これは ThF<sub>4</sub> と UF<sub>4</sub> の成分比が変化しても融点が変わらない) などである。また増殖炉 blanket には LiF-ThF<sub>4</sub>, LiF-BeF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub> 系が適当である。そのほか各種の組合せの相律的研究がなされている。

### 7. 原子炉燃料としての溶融塩の精製

UF<sub>4</sub> は一般に少量の UO<sub>2</sub>, UF<sub>5</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> を含む。ThF<sub>4</sub>, BeF<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub> はその酸化物、オキシフッ化物、0.2% 以下の Cl<sup>-</sup>, 数百 ppm の Fe<sup>3+</sup> を含む。また LiF, NaF, BeF<sub>2</sub> は S (大部分 SO<sub>4</sub> として), H<sub>2</sub>O を少量含む。ここでおこなう精製は腐食を減ずるためのものであり、中性子経済をよくするためではない。これらのフッ化物を反応器に入れ HF ふん囲気中で 700°C に加熱し加水分解を最低に保ちながら水を取除く。次

に温度を 800°C に上げ H<sub>2</sub> を通し U<sup>5+</sup>, U<sup>6+</sup> を U<sup>4+</sup> に還元する。第3に H<sub>2</sub> を HF に切りかえ H<sub>2</sub>S, HCl を蒸発させ、U や Zr の酸化物、オキシフッ化物を四フッ化物に変える。このとき容器から HF と反応して NiF<sub>2</sub> が溶出する。そこで第4に H<sub>2</sub> を吹き込み金属 Ni に還元する。これは不溶性で反応槽から貯蔵容器に移されるとき焼結 Ni フィルターで除去される。保存容器中には He が封入される。

### 8. 物理的熱的特性

測定は高温不活性ふん囲気の必要性から困難であるがしだいに改良されつつある。その測定例は第2, 3

表に示す。測定法は熱分析, 熱示差分析, 高温の平衡状態からの急冷, 融解点の観察, 高温においての各相の口

第2表 代表的フッ化物溶融塩の物理的特性

| 組 成<br>(モル%)                                              | 融 点<br>(°C) | 液の密度 (g/cc)                            |                     | 熱容量 (cal/g)<br>at 700°C | 粘度 (centipoise) |                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|
|                                                           |             | $\rho = A - \frac{B}{T^{\circ}C}$<br>A | B × 10 <sup>5</sup> |                         | $A_T$           | $\frac{= Ae^{B/T^{\circ}K}}{B}$ |
| LiF-NaF-KF<br>(46.5-11.5-42)                              | 454         | 2.53                                   | 73                  | 0.45                    | 0.0400          | 4170                            |
| NaF-ZrF <sub>4</sub> -UF <sub>4</sub><br>(50-46-4)        | 520         | 3.93                                   | 93                  | 0.26                    | 0.0981          | 3895                            |
| LiF-BeF <sub>2</sub> -UF <sub>4</sub><br>(50-48-2)        | 360         | 2.31*                                  | 39*                 | 0.58                    | 3.44548*        | 2433.19*                        |
| LiF-NaF-BeF <sub>2</sub> -UF <sub>4</sub><br>(20-48-20-2) | 500         | 2.575*                                 | 46*                 | 0.45                    | 2.93250*        | 1651.22*                        |
| LiF-BeF <sub>2</sub> -UF <sub>4</sub><br>(76-14-10)       | 500         | 3.847*                                 | 76*                 | 0.39                    | 6.02902*        | 4861.6*                         |

\* EICHELBERGER and BLANKE<sup>11)</sup> 粘度式は  $\ln \eta(\text{poise}) = B/T^{\circ}C - A$  に従う。

第3表 フッ化物溶融塩の熱伝導度

| 組 成 (モル%)                                       | 熱伝導度 (Btu/(hr)(ft)(°C)) |     |
|-------------------------------------------------|-------------------------|-----|
|                                                 | 固 体                     | 液 体 |
| LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42)                       | 2.7                     | 2.6 |
| LiF-NaF-KF-UF <sub>4</sub> (44.5-10.9-43.5-1.1) | 2.0                     | 2.3 |
| NaF-ZrF <sub>4</sub> -UF <sub>4</sub> (50-46-4) | 0.5                     | 1.3 |
| NaF-KF-UF <sub>4</sub> (46.5-26-27.5)           | —                       | 0.5 |

第4表 NaF-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub>系の蒸気圧

| NaF | 組 成 (モル%)<br>ZrF <sub>4</sub> | UF <sub>4</sub> | $\log P (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T^{\circ}\text{K}}$<br>A |        | 蒸気圧 (900°C, mmHg) |
|-----|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------|--------|-------------------|
|     |                               | 100             | 7.792                                                         | 9.171  | 0.9               |
|     | 100                           |                 | 12.542                                                        | 11.360 | 617               |
| 57  | 43                            |                 | 7.340                                                         | 7.289  | 14                |
| 50  | 50                            |                 | 7.635                                                         | 7.213  | 32                |
| 50  | 46                            | 4               | 7.888                                                         | 7.551  | 28                |
| 53  | 43                            | 4               | 7.37                                                          | 7.105  | 21                |

別などがある。比重はテンピンまたはオモリ挿入法で、粘度は毛細管流出法で、熱容量は Ni または Inconel 製のカプセル中に溶融塩を入れ所定の温度からカロリメーター中にて降下させる。熱伝導度は DEEM<sup>10)</sup> の装置により ±25% の誤差内で測定し得た。

蒸気圧については PuF<sub>3</sub><sup>12)</sup>, UF<sub>4</sub><sup>13)</sup>, ThF<sub>4</sub> は炉の運転温度では無視し得る。BeF<sub>2</sub><sup>13)</sup>, ZrF<sub>4</sub><sup>14)</sup> は 700°C 以下においてかなりの蒸気圧をもつ。NaF-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> 系の 800~1,000°C 間の全蒸気圧が RODEBUSH と DIXON<sup>15)</sup> の装置で測定された。

## 9. フッ化物溶融塩に対する核分裂生成物の影響

一般にフッ化物溶融塩はイオン性の結合のために放射線に対して安定である。核分裂生成物の中で Kr, Xe は溶解度は HENRY の法則に従う。Rb, Cs, Sr, Ba, Zr, Y やランタニドは安定なフッ化物を作り LiF-NaF-KF, LiF-BeF<sub>2</sub>, NaF-ZrF<sub>4</sub> 系中によく溶ける。フッ化物浴の容器として普通 Inconel を用いるが、この場合 Ge, As, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn,

Sb は Inconel 中の Cr により金属に還元される。この結果陽イオンは不足する計算となり、容器が腐食されることになる。Aircraft Reactor Experiment や in-pile 試験では容器が激しく酸化されることはなかった。これは U の燃焼が少ししかおこなわれなかったためと思われる。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

[940] D. M. GRUEN, S. FRIED, P. GRAF, R. L. MCBETH: The chemistry of fused salts.

[448] W. R. GRIMES, F. F. BLANKENSHIP, G. W. KEILHOLTZ, H. F. POPPENDIEK, M. T. ROBINSON: Chemical aspects of molten fluoride reactors.

### その他

- 1) G. H. DIEKE, A. B. F. DUNCAN: Spectroscopic Properties of Uranium Compounds. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1949).
- 2) R. A. PENNEMAN, et al.: Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **7**, 335-362 (1956).
- 3) D. M. GRUEN: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 74-76 (1957).
- 4) D. M. GRUEN: *Nature*, **178**, 1181-2 (1956).
- 5) J. W. DROEGE, et al.: USAEC BMI-928, (1954).

- 6) C. J. BARTON: *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 63 (1958).
- 7) C. J. BARTON: *J. Phys. Chem.*, in press.
- 8) W. H. ZACHARIASEN: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2147 (1948).
- 9) E. S. BETTIS: *Nuclear Sci. Engng.*, **2**, 841 (1948).
- 10) C. F. LUCKS, et al.: Preprint No.56SA31. American Soc. of Mech. Engng. Meeting (1956).
- 11) J. F. EICHELBERGER, et al.: Mound Laboratory. Unpublished Researches.
- 12) G. T. SEABORG, et al.: The Actinide Elements, National Nuclear Energy Series IV-14A (1954).
- 13) W. R. GRIMES, et al.: Reactor Handbook, Vol. 2 Engineering, USAEC AECD-3646 (1955).
- 14) K. A. SENSE, et al.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 995 (1954).
- 15) W. H. RODEBUSH: *Phys. Rev.*, **26**, 85i (1925).

# フッ化物蒸留法による燃料再処理<sup>3)</sup> [2388] [539]

## 1. 概 説

フッ化物蒸留法は、燃料再処理法の一つとして将来有望なもので、ほとんど合衆国の三つの国立研究所で研究開発された。この方法は、溶媒抽出法に比し、プロセスの数が少ないこと、放射線分解を受けないこと、廃棄物の量がきわめて小さいことなど、幾多の利点をもっている。ただし、この場合、高度の放射能を持つ系においてフッ素をとり扱うので、その取り扱い上の安全性や装置の腐食などの問題に、まだ未解決の点が多い。

フッ化物蒸留法は、種々のフッ化物の揮発性の差を利用して、ウラン、プルトニウムなどの核燃料物質を除染回収するものである。この方法では、まず、燃料の全成分をフッ化物に変え、ついで生成する  $UF_6$  を蒸留によって核分裂生成物やフッ素化剤から分離精製する。あるいは、蒸留法のかわりに、NaF ベッドへの  $UF_6$  の吸脱着サイクルによって精製する方法も研究されている。

現在までの研究は、主として、Pu を含む天然ウラン金属燃料および濃縮ウランの合金燃料を対象とするフッ化物蒸留法に努力が払われてきた。これらの原理および得られた結果の詳細は、本文で章を分けて記述

する。

フッ化物蒸留法の最も初期のデータは、1955年のジュネーブ会議に報告されている<sup>1)</sup>。1957年5月にBrusselで開催されたシンポジウムにおいて発表された一連の報文には、フッ化物蒸留法の詳細がまとめて記述されている<sup>2-5)</sup>。また、最近のデータは、今回のジュネーブ会議で発表された [539][2388][535][932][542]。

[539][2388]の二つの文献は、フッ化物蒸留法全体に関する総説と最近のデータを示したものである。

[535]は、Zr合金燃料の溶融塩フッ化物法の最近の仕事について述べている。

[932]は、 $UF_6-CIF_3-HF$ 系から  $UF_6$  を分離精製するための基礎データとして、これらの二成分系および三成分系の気液平衡図、固液平衡図を求めている。

[542]は、流動層の技術一般について述べたものであるが、フッ化物再処理法への応用についてもふれている。

以上の文献を基礎として、フッ化物蒸留法による燃料再処理法について述べる。

## 2. 天然ウラン金属燃料の再処理

### 2.1 概 説 [2388] [539]<sup>3)</sup>

F.P. や若干量のPuを含む天然ウラン、あるいは低濃縮ウランは再処理の対象として重要なものの一つで、将来のプランケットはこの種のものであろう。これらの燃料要素のフッ素化は、 $BrF_3$  や  $ClF_3$  を用いておこなわれる。これによってウランは揮発性の  $UF_6$  になり、F.P. はおのおののフッ化物になる。この条件ではPuは不揮発性の  $PuF_4$  になる。揮発性の成分は、溶解槽から蒸発させて取り出し、蒸留で分離する。 $PuF_4$  は

溶媒抽出法または高温フッ化反応によって  $PuF_6$  に変えて回収される。

この種の研究は、A. N. L., B. N. L., O. R. N. L., でおこなわれている。

### 2.2 $BrF_3$ によるフッ素化 [2388] [539]<sup>3)</sup>

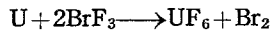
A. N. L. において開発された  $BrF_3$  法によるバッチ方式のフローシートを第2図 [2388] に、また B. N. L. において建設された連続方式のフローシートを第3図 [2388] に示してある。いずれの場合も関連する化学反

応は全く同じであるが、後者の場合、生成する Br<sub>2</sub> をフッ化再生するのに F<sub>2</sub> のかわりに BrF<sub>3</sub> を用いる点異なる。

2.2.1 ウランの溶解 (フッ素化) [2388][539]<sup>3)</sup>

ウランの溶解を、固体-ガス反応でおこなうと、反応熱の除去がむずかしく、どうかすると ignition を起しやすい。これを避けるために液相フッ化剤として liq. BrF<sub>3</sub> が用いられる。ガスや液のフッ化剤について ignition の研究がおこなわれた結果<sup>27)</sup>、ウランがつねに液相フッ化剤で包まれていれば、温度がその b. p. 以上であっても ignition が起らないことが示された。

ウランの BrF<sub>3</sub> への溶解反応について速度論的に研究がなされた<sup>3)</sup>。

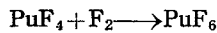


これによれば、ウランの溶解は反応生成物の存在によって促進され、ことに UF<sub>6</sub> の存在はいちじるしく反応速度を高める。反応速度の制御は、温度と圧力の調節によっておこなわれる。

2.2.2 プルトニウムの挙動 [2388] [539]<sup>3)</sup>

初期の実験では Pu は若干は揮発性の化合物になると考えられていた。ただし、のちの実験<sup>6~8)</sup>で、BrF<sub>3</sub> では Pu は揮発性の PuF<sub>6</sub> にならず、溶解残留物となることが示された。この X 線回折<sup>9)</sup>の結果、残留物は細かい PuF<sub>4</sub> であることがわかった。

ただし、PuF<sub>4</sub> は適当な条件下で、F<sub>2</sub> によって PuF<sub>6</sub> に変えられることが示された<sup>8),10)</sup>。



PuF<sub>6</sub> の物理的性質を第1表に示す。

PuF<sub>6</sub> 生成の反応速度は 1 気圧のフッ素では、次式で示される [539]。

$$M = 9.17 \times 10^5 S t e^{-12500/T}$$

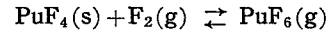
M は消費された PuF<sub>4</sub> の mg 数、S は試料の表面積

第1表 PuF<sub>6</sub> の物理的性質 [539]

|               |                                                                            |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 蒸気圧           | 0~63°C                                                                     |
| 液:            | $\log_{10} p(\text{mm}) = 7.6923 - \frac{1614.3}{T}$                       |
| 固:            | $\log_{10} p(\text{mm}) = 10.841 - \frac{2634.3}{T}$                       |
| 沸点:           | 62.3°C                                                                     |
| 蒸発熱:          | 7.4 kcal/mol                                                               |
| 昇華熱:          | 12.1 kcal/mol                                                              |
| 融点:           | 50.7°C                                                                     |
| 融解熱:          | 4.7 kcal/mol                                                               |
| 色:            | 赤カッ色                                                                       |
| 自己放射線による分解速度: | 0.5~1.0% per day (固)                                                       |
| 平衡:           | $PuF_4 + F_2 \rightleftharpoons PuF_6$                                     |
|               | 167~308°C $\Delta H = 11.5 \text{ kcal/mol}, \Delta S = 7.8 \text{ e.u.}$  |
|               | 308~600°C $\Delta H = 6.77 \text{ kcal/mol}, \Delta S = -0.3 \text{ e.u.}$ |

(cm<sup>2</sup>), t は時間 (hr) である。この定数項は、PuF<sub>4</sub> 試料の調整法によって異なり、BrF<sub>3</sub> 溶解残留物としての PuF<sub>4</sub> では、11.7×10<sup>5</sup> の値が得られた。

FLORIN<sup>10)</sup>は PuF<sub>6</sub> はつぎの平衡状態にあることを示した。



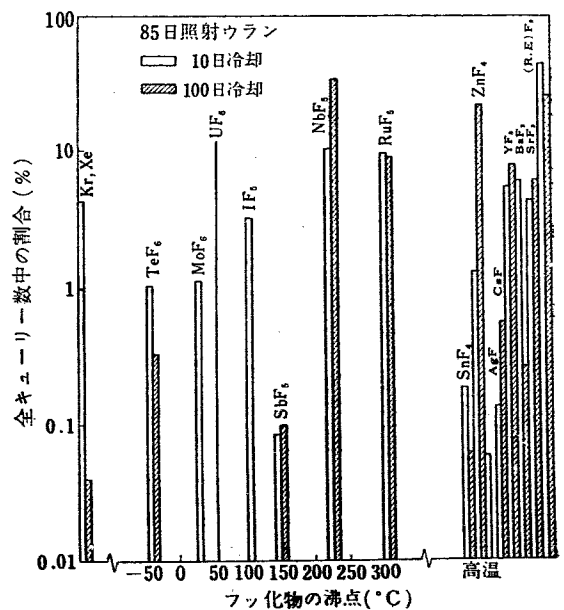
平衡定数の測定から、PuF<sub>6</sub> の解離度は温度を上げると減少することがわかった。また温度を下げると、いずれの方向の反応速度も減少するので、PuF<sub>6</sub> は 400~600°C で製造し室温で保存すれば、それほど分解することがない。

PuF<sub>6</sub> をガスとして移動させる条件<sup>11)</sup>については、あらかじめ 560°C で 90 分 F<sub>2</sub> で前処理した Ni 容器中で、80°C He 気流中、あるいは F<sub>2</sub> 気流中<sup>12)</sup>を運ぶことによって分解が避けられることが示された。PuF<sub>6</sub> は熱分解のほか、自身の α 線による分解、容器の壁による還元なども受ける。

上の実験の結果から、Pu 含有燃料の再処理において、PuF<sub>4</sub> の回収、除染は、溶媒抽出法に頼らず、PuF<sub>6</sub> の蒸留あるいは、分解、フッ化のサイクルによっておこないうる見通しが明るくなった [2388]。

2.2.3 F.P. の挙動 [2388][539]<sup>3)</sup>

フッ化反応によって、希ガスを除くあらゆる元素の F.P. はフッ化物に変わる。R.E., Y, Sr, Zr を含めてほとんどの F.P. は不揮発性、不溶性のフッ化物に変わる。Ba, Cs は不揮発性、溶解性のフッ化物になる。また Nb, Ru は、やや揮発性の五フッ化物になり、I<sub>2</sub> は揮発性の IF<sub>5</sub>



第1図 各 F.P. フッ化物の全キュリー数中に占める割合と沸点との関係 [539]

(b. p. ~100°C) を生成する。Te は、 $TeF_4$ 、 $Te_2F_{10}$ 、 $TeF_6$  の3種のフッ化物を作り得るが、 $BrF_3$  存在下では  $TeF_6$  (b. p. -39°C) が生ずる。ただし、 $TeF_6$  は一部、 $Te^{127m}$ 、 $Te^{129m}$  の  $\gamma$  線による内部転換反応で低原子価のフッ化物に変る。これは  $BrF_3$  の存在でただちに  $TeF_6$  に戻るといわれる<sup>13)</sup>。したがって、 $UF_6$  の蒸留のように強いフッ化剤のないところでは、Te は塔頂と塔底の両方に現れる。第1図に主な F.P. フッ化物の b. p. と放射能を  $UF_6$  のそれと比較して示した[539]。

2.2.4  $BrF_3$  の放射線に対する安定性[2388]

$1.7 \times 10^7 r$  の  $\gamma$  線照射の結果<sup>14)</sup>、分解生成物は 0.1%  $Br_2$  にすぎず、1 MeV の電子の照射結果<sup>15)</sup>も同じで、これは溶解操作中生ずる  $Br_2$  の量に比し、無視されるほど小さく、問題にはならない。

2.2.5  $BrF_3$  による材料の腐食[2388]<sup>3)</sup> Ni, Monel, K-Monel は、 $BrF_3$  に対しすぐれた耐食性を示す<sup>3), 16)</sup>。Inconel, Dura-Nickel も満足すべき結果を与える。Stainless Steel, Mild Steel, Mg, Al は、激しい条件下でなければ使用に耐える。

2.3 バッチ溶解式パイロット・プラント—A. N. L. [2388] [539]<sup>3)</sup>

フローシートを第2図に示す。

2.3.1 パイロット・プラント・スケールでの溶解[2388] [539]  $1.10'' \sim 1.35'' \phi$  のウラン燃料棒を、120°C で 2~3 atm で溶解した。はじめ  $UF_6$  が存在しないときは、完全な溶解に 31 時間を要したが、あら

かじめ 3 mol% の  $UF_6$  を加えておくと 9 時間にまで短縮された。これは 1.5~2 mm/hr の溶解速度に相当する。

2.3.2 パイロット・プラント・スケールでの汚染除去 [2388] [509]<sup>3)</sup> 高放射能水準の試料を溶解したにもかかわらず、分留によって精製された  $UF_6$  中には、ごく少量の放射能しかなかった。蒸留試料の  $\gamma$  線走査の結果、 $^{237}U$  のピークのほかに、ごくわずかの Te のピークが見られたにすぎない。第2表 [529] に示すように、全体の汚染除去係数は  $10^8$  であった [2388] [539]<sup>3)</sup>。

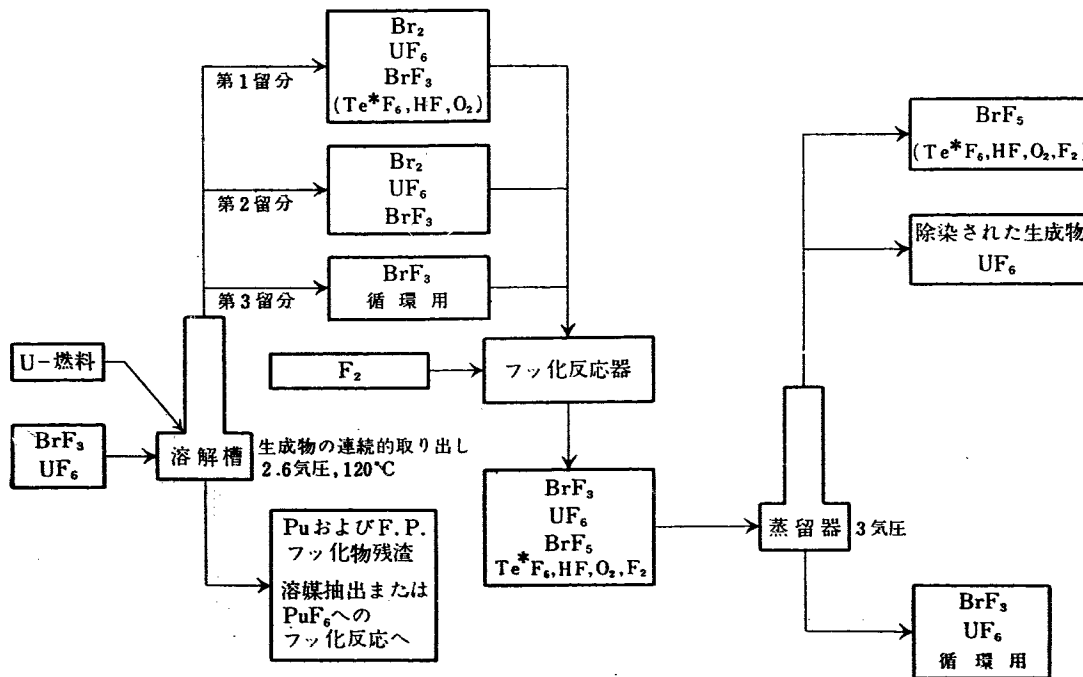
第2表 U の汚染除去係数 [539]

|                        | Te ( $\beta$ )    | I <sub>2</sub> ( $\beta$ ) | 全体の F.P.          |
|------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| 溶解槽からの蒸留 ( $UF_6$ 粗製品) | 14                | $2.2 \times 10^3$          | $1.6 \times 10^3$ |
| 精留 ( $UF_6$ 精製品)       | $9.6 \times 10^4$ | $1.1 \times 10^2$          | $8 \times 10^4$   |
| 全体 ( $UF_6$ 精製品)       | $1.4 \times 10^6$ | $2.3 \times 10^5$          | $1.3 \times 10^8$ |

2.4 連続溶解式パイロット・プラント—B. N. L. [2388] [539]<sup>3)</sup>

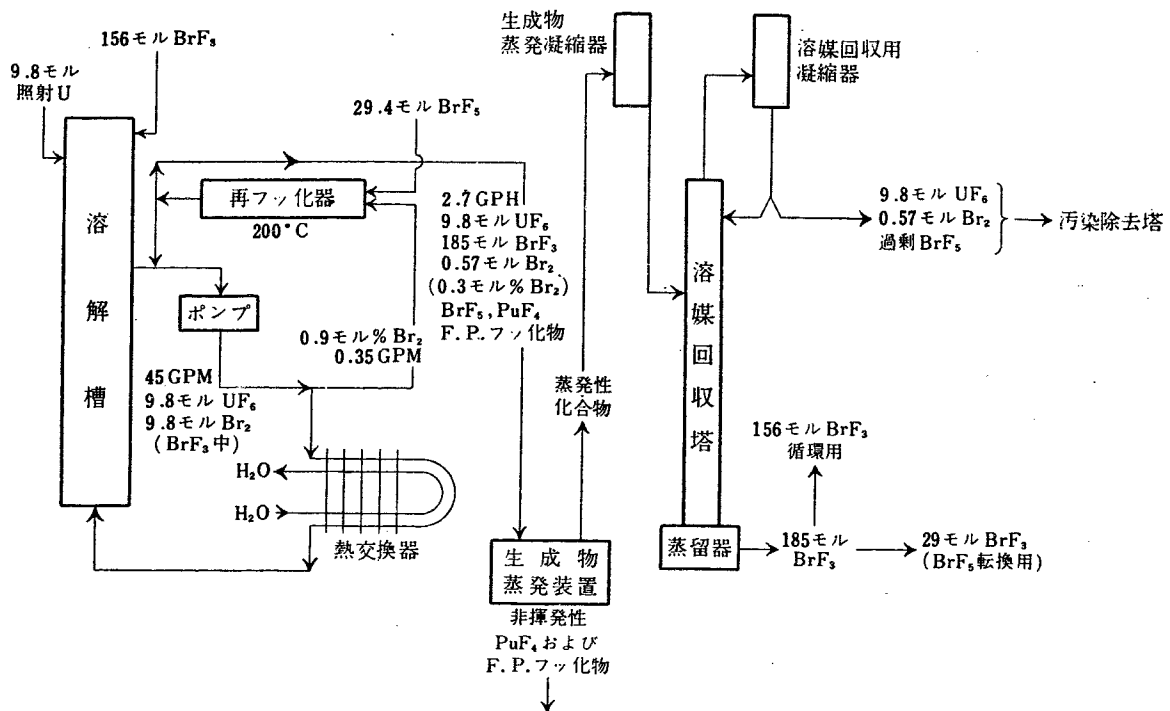
B. N. L. では、2つのパイロット・プラントが建設された。一つは低沸点留分分離装置で、他はウランの連続溶解装置である。

2.4.1 低沸点留分分離装置[2388]<sup>3)</sup> この装置は、2本の蒸留塔とその付属装置からできている。 $UF_6$ 、 $BrF_3$ 、F.P. フッ化物の混合物は、まず第1の蒸留塔



第2図 天然ウラン燃料再処理—生成物連続とり出し式フローシート [2388]





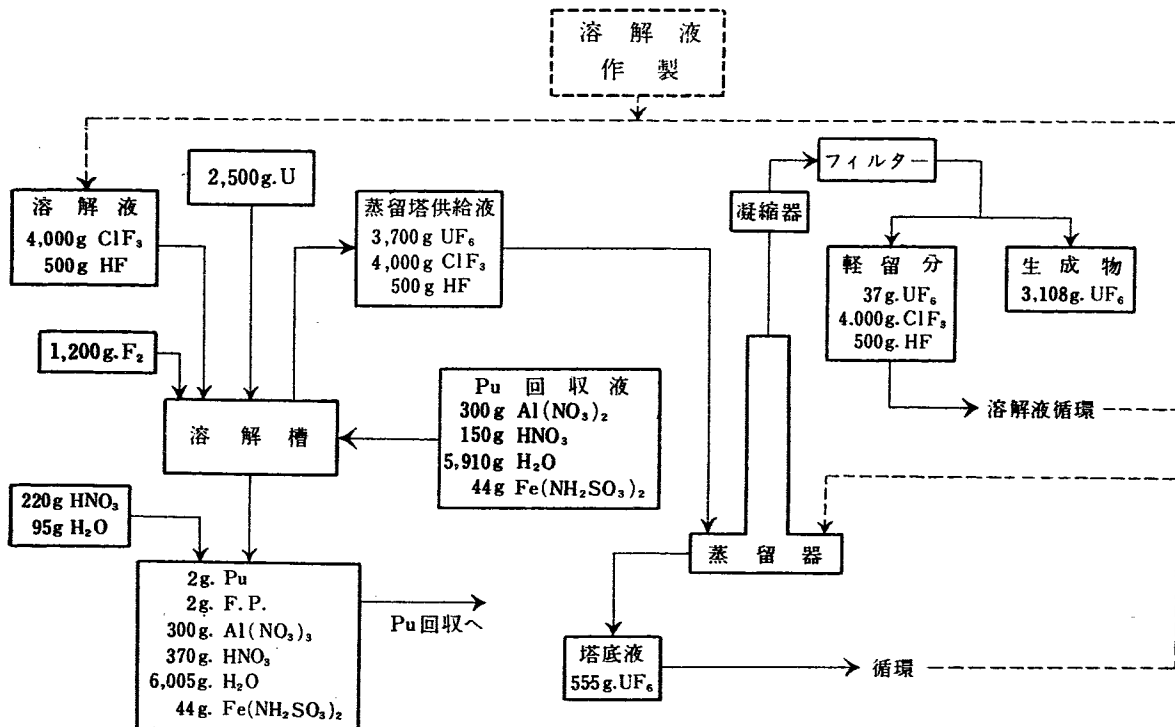
第3図 天然ウラン燃料再処理—連続溶解式フローシート [2388]

に供給される。ここで、UF<sub>6</sub>は BrF<sub>3</sub>とともに低沸点の F. P. から分離されて、第2の蒸留塔に送られる。ここでは UF<sub>6</sub>は、BrF<sub>3</sub>や高沸点の F. P. から分離されて塔頂から取り出される。2段の蒸留の結果、Teの汚染除去率は1,700で、全体の $\gamma$ 汚染除去率は10<sup>6</sup>、 $\beta$ 汚染除去率は2×10<sup>5</sup>であった。

1953年にこの装置は、火災事故で破壊し、その後再建されなかった。

2.4.2 連続溶解装置 [2388]<sup>3)</sup> これは、5lb/hrのウランを溶解するように設計されたもので、フローシートを第3図に示す。

6"φ、高さ10ft、25galのMonel管の中にウラン棒



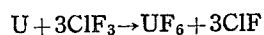
第4図 天然ウラン燃料再処理—ClF<sub>3</sub>法フローシート [2388]

を入れ、 $\text{BrF}_3$  を外部の冷却用熱交換器を通して、連続的に循環させ、またその一部を  $\text{BrF}_5$  による再生装置を循環させながら、溶解がすすめられた。溶解槽からの溶液は蒸留塔に送られて  $\text{UF}_6$  の回収、除染がおこなわれる。

1957年5月、9回目の溶解実験のとき、爆発事故が発生し、装置は破壊された。原因はウラン棒が蒸気相に露出したためであると考えられている。

## 2.5 $\text{ClF}_3$ によるフッ素化 [2388] [539] [932]<sup>3)</sup>

$\text{ClF}_3$  法は、O. R. N. L. で研究開発された<sup>3), 17), 18)</sup>。

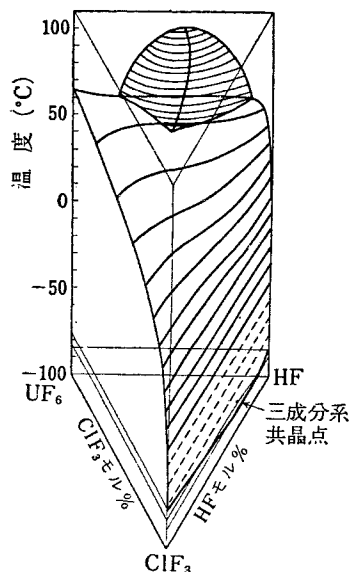


溶解反応は、HF の添加によって促進されるので、HF 共存下でおこなわれる。生成する ClF は、 $300^\circ\text{C}$  で  $\text{F}_2$  によって  $\text{ClF}_3$  に再生される。

O. R. N. L. における  $\text{ClF}_3$  法パイロット・プラントのフローシートを第4図に示す [2388]。

この装置では、ウランの溶解反応、蒸留による  $\text{UF}_6$  の回収、水溶液法による Pu の回収の三つの見地で研究がおこなわれた。 $\text{UF}_6$  を溶解槽から蒸発するときに  $10^4 \sim 10^5$  の  $\beta$  汚染除去率が、また  $10^3$  の  $\gamma$  汚染除去率が得られた。さらに全還流三段の蒸留で、十分満足すべき  $\text{UF}_6$  が得られ、全体の  $\beta$  汚染除去率  $6 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$ 、 $\gamma$  汚染除去率  $10^7$  が得られた<sup>3)</sup>。

$\text{ClF}_3$ -HF- $\text{UF}_6$  系の蒸留は、共沸混合物が生ずるた



第5図  $\text{UF}_6$ -HF- $\text{ClF}_3$  三成分凝縮系の温度組成曲線 [932]

めにかなり複雑である。そのために、蒸留条件を決める基礎データとして、これらの成分から成る2成分系の気液平衡図と固液平衡図、および3成分系の固液平衡図が BERNHARDT らによって求められた [932]。これによれば、蒸留によるよりも、結晶法によって  $\text{UF}_6$  を容易にかつ高収率で回収することができる。あるいはもし結晶法によって  $\text{UF}_6$  を高度に濃縮してあれば、あとの精製を蒸留でおこなうことは比較的容易になる。成分系の固液平衡図を第5図に示す [932]。

## 3. 濃縮ウラン燃料 (合金・溶融塩) の再処理

アメリカにおける動力炉や研究炉は、ほとんど燃料として濃縮ウランを用いている。これらの燃料の大半は、(a) U の Al や Zr との合金、(b)  $\text{UO}_2$  を stainless steel で被覆したものの2種に分類される。これら燃料の構成要素である Al, Zr, stainless steel は、 $\text{BrF}_3$  のような低温フッ化剤では溶解しないので、フッ化物溶融塩中で高温でフッ素化する方法がとられる。これによってウランは  $\text{UF}_6$  になる。

高温溶融塩法は、A. N. L., O. R. N. L. で研究され、特に Zr-U 合金、溶融塩燃料を対象として開発がなされている。

### 3.1 Zr-U 合金の溶融塩フッ化物法 [2388] [539] [535]<sup>4), 19-24)</sup>

#### 3.1.1 概説 Zr-U 合金燃料を、 $600^\circ\text{C}$ 、55 mol%

$\text{NaF}$ -45 mol%  $\text{ZrF}_4$  組成の溶融塩中に浸漬し、HF ガスを通じて U および Zr をそれぞれ  $\text{UF}_4$ 、 $\text{ZrF}_4$  として溶解させる。溶解している  $\text{UF}_4$  は  $\text{F}_2$ 、 $\text{BrF}_5$  あるいは  $\text{ClF}_3$  によって、さらに  $\text{UF}_6$  にまでフッ素化され、 $\text{UF}_6$  は蒸留 [539]<sup>1), 24)</sup> または吸・脱着<sup>19-21)</sup> サイクルで精製される。溶解する合金の量は、 $\text{ZrF}_4$  濃度が 45 mol% から 55 mol% まで増加するように調節される。使用した溶融塩の一部は廃棄され、残りは新しい  $\text{NaF}$  を加えて濃度を調節されたのち再使用される。廃棄された塩は長い管につめ固体として地中に保存される。このプロセスの主要な問題点は、溶解槽およびフッ化槽の腐食の問題である。 $\text{UF}_6$  の精製としては A. N. L. では蒸留を、O. R. N. L. では  $\text{NaF}$  への吸・脱着サイクルを提案している。

#### 3.1.2 燃料の溶解 [2388] [539] [535]<sup>4)</sup> Zr,

zircalloy, Zr-U 合金の溶解の研究から, 溶解速度は時間の 0.75 乗に比例することが示された. 温度係数は小さく活性化エネルギー 6 kcal/mol に相当する.

溶解速度は, 幾何学的配置によって最も著しく影響を受ける. 燃料要素付近をかきまぜると溶解速度は増す. HF の圧力はほとんど関係ないが, 流量を増せば速度は増す. また溶融塩中の NaF 濃度を高めることでも, 速度の増加が見られる. 溶解中, 燃料 1 mol 当り 2 mol の  $H_2$  が発生するので, これによって反応の進行状況が観察される. 溶解中ある種の F.P. が揮発する. これは  $NbF_5$  と考えられる.

### 3. 1. 3 溶融塩中のウランのフッ化 [2388] [539]

[535] <sup>4)</sup> 溶融塩中の U を  $UF_6$  に変えるためのフッ素化剤として,  $F_2$ ,  $BrF_5$ ,  $ClF_3$  が用いられるが, いずれもきわめて有効でその作用は相似している. いずれを用いてもウランを溶融塩中から  $UF_6$  としてとり除くのに一時間以内の吹き込みで十分である. ウランのフッ素化反応中少量の F.P. も蒸発する<sup>4),24)</sup>.  $NbF_5$  (b. p. 233°C) は, ほとんど 90% 揮発するが装置の冷い部分に沈着してしまう.  $RuF_5$  (b. p. 313°C) は約 5% が揮発する. 冷却期間の短い燃料では, Te が  $UF_6$  に混ってくると思われる. ただし, これらは蒸留または NaF への吸・脱着法によって  $UF_6$  から分離除去される. Pu は  $BrF_5$  でフッ素化したときは全然揮発しないが,  $F_2$  を用いると数% の Pu が  $PuF_6$  となり蒸発する. ただし高濃縮ウラン燃料の場合, Pu の生成量は少なく, 回収の必要のないことが多い.

### 3. 1. 4 溶融塩法に伴う腐食の問題 [2388] [539]

[535] <sup>4)</sup> 溶解槽として考えられる材料には, Ni (Ni 合金) と黒鉛の二つがある. ただし, 黒鉛はフッ素化槽としては使用できない. Ni はフッ素化槽としても良い性質を示す.

a) 溶解槽の材料としての黒鉛: 溶融塩中に, 黒鉛板を入れ HF を通しながら, 600°C で 2 週間 テストしたところ腐食はわずか 1 mil であった. これは測定精度に近い値でなお, これ以上時間とともに増さなかった. したがって黒鉛は化学的な腐食に対してはきわめて強い. しかし, 機械的性質や溶融塩の浸透の問題に未解決な点が多い.

b) 溶解槽の材料としての金属: フッ化物溶融塩による Ni の腐食は S の存在で, 著しく顕著になる<sup>24)</sup>. すなわち 100 p. p. m. の S の存在で, 数時間でもろくなってしまふ. 600°C で 1 カ月, Ni 試料を溶融塩中に入れておくと, 0.7 mil すなわち 0.02 mil/day の腐食が見られた. これに HF を通じると, A-nickel の

腐食は 0.5 mil/day になる. さらに HF 流量を高くすると, 32 mil の Ni 内張りが, 50 hr でひびわれを生じた. Inconel, Low-carbon Ni, Hastelloy B, Cu, A-nickel についても, 600°C で HF を通じてテストされた<sup>4)</sup>. Inconel は 10 mil の深さまで Cr の減少が見られた. Low-carbon Ni は A-Ni に比し耐食性であるが, 2~7 mil まで粒子間腐食が観察された. Hastelloy-B はこれらの腐食を受けないが, 時効硬化を受ける. また Cu は, 局所的な腐食が見られる. 最近 O. R. N. L. で開発された Ni-Mo 合金は, 時効硬化の問題を解決し, なお強度, 耐食性, 加工性にすぐれた性質を示した.

c) フッ化槽の材料としての Ni:  $F_2$  や  $BrF_5$  を通しながら類似のテストがおこなわれた. 700°C では, A-Ni の腐食速度は 0.6~12 mil/day であった. 一方, 600°C のテストでは, 腐食は見られなかった. ガスに激しく接触する箇所ほど, 腐食が激しい. また  $UF_4$  の存在は, 腐食を促進する. O. R. N. L. におけるパイロット・プラントのフッ素化槽は, 600~700°C で 900 hr 後, きわめて激しい腐食が見られたが, これはたまたま水蒸気と接触したためであると考えられている. 溶解槽に比べフッ素化槽の方が腐食速度は大きいけれども, フッ素化に要する時間が短いので問題は少ない<sup>4)</sup>.

3. 1. 5 Zr 合金燃料について 溶融塩法と溶媒抽出法の比較 溶媒抽出法では, 燃料要素を  $HF-Al(NO_3)_3$  aq. に溶解したのち溶媒抽出でウランを精製回収する. これを燃料サイクル全体として見た場合, 溶融塩フッ化物法に比べ, ステップの数が 2 段多くなる. 溶融塩フッ化物法のもう一つの利点は, 用いる化合物は放射線分解を受けないので, 冷却期間が短くて良いことである. さらにもっとも大きな利点は, これから出る廃棄物の体積が溶媒抽出からのものの 3% にすぎないことである. 廃棄物は 8"φ のパイプに入れて, 地中に埋められる. これは放射線のエネルギーによって周囲より 200°F 温度が上がるが, これは溶融塩の融点以下である.

## 3. 2 溶融フッ化物燃料の再処理

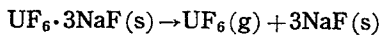
3. 2. 1 概説 [2388][535]  $NaF-ZrF_4$  の溶融塩中に, 数% の濃縮  $UF_4$  を溶解させた燃料を用いる原子炉が提案された<sup>25)</sup>. この燃料の再処理法としては,  $UF_4$  を  $UF_6$  にフッ素化してとり出し, 汚染除去する方法がまず考えられる. O. R. N. L. ではこの方法に関する研究が進行している<sup>20),22)</sup>. この方法では 650°C で溶融塩中に  $F_2$  を通じ,  $UF_4$  を  $UF_6$  に変える.  $UF_6$  は 100°C

で NaF ベッドに吸着させ、F<sub>2</sub> 気流中 400°C で脱着することにより精製される。この精製法の原理は NaF との錯化合物の生成定数が、UF<sub>6</sub> と F.P. の間で異なることにもとづいている。これによって、β および γ 汚染除去係数は、10<sup>6</sup> 以上 [539] であることが実験によって示された。実際には炉の要請として、10日間冷却した燃料では、汚染除去係数は 100 で十分<sup>23)</sup>であるといわれる。この燃料サイクルには、燃料成形過程がないので、遠隔操作が容易である。この場合の廃棄物は汚染された溶融塩と NaF ベッドである。

**3.2.2 溶融塩のフッ素化 [2388] [535]** ウランの蒸発の速度<sup>24)</sup>や、F.P., Pu の挙動について研究がなされた。それによれば、ウラン 1 mol に対し F<sub>2</sub> 2 mol によって、ウランの回収率 99% が得られる。F<sub>2</sub> の効率率は、ウランの濃度や F<sub>2</sub> の吹き込み方によってはほとんど変化しない。

UF<sub>6</sub> の蒸発の段階で、β 汚染除去率 10<sup>2</sup> が得られた。UF<sub>6</sub> にもなって蒸発する F.P. は主として、Nb, Ru, Zr などで冷却期間の短いものでは、さらに Te, I, Mo などが混入する。650°C のフッ素化では、Pu はその 0.01% が UF<sub>6</sub> 中に見出された。

**3.2.3 NaF への吸・脱着による汚染除去 [2388] [535]** UF<sub>6</sub>・3NaF 錯化合物の蒸気圧のデータは、80 ~ 320°C の範囲で得られた<sup>26)</sup>。反応は次式で表される。



データは次式で表現される。

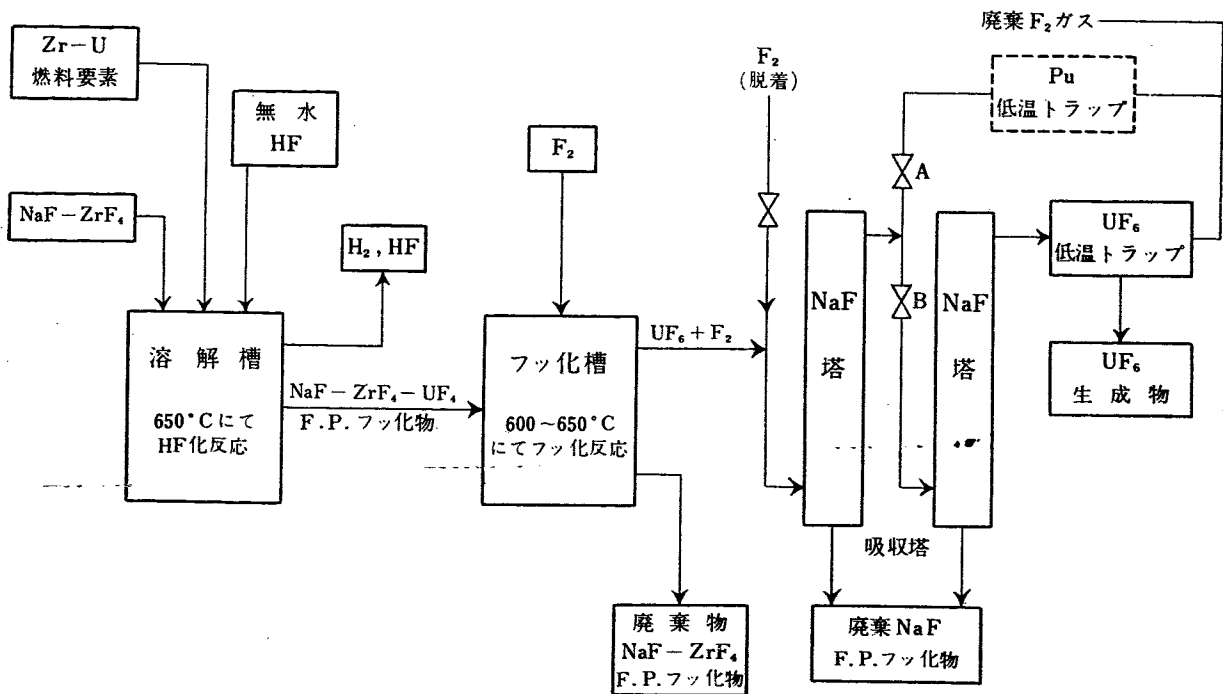
$$\log p(\text{mm}) = 10.88 - \frac{5.09 \times 10^3}{T}$$

100°C (吸着温度) では、蒸気圧は 10<sup>-3</sup> mm, 400°C (脱着温度) では 2,000 mm の蒸気圧になる。2本の NaF 吸収塔を用いる操作では、ウランの損失は脱着ガスとして F<sub>2</sub> を用い、温度と流速を調節して 0.05% 以下<sup>4), 26)</sup>にすることができた。N<sub>2</sub> では 400°C で 95% の UF<sub>6</sub> を回収できるに過ぎない。実験の結果、全体の β および γ 汚染除去係数はおのおの 10<sup>5</sup> であった。このうち、10<sup>2</sup> は UF<sub>6</sub> の蒸発の過程で、10<sup>3</sup> は NaF の吸・脱着サイクルによっている。

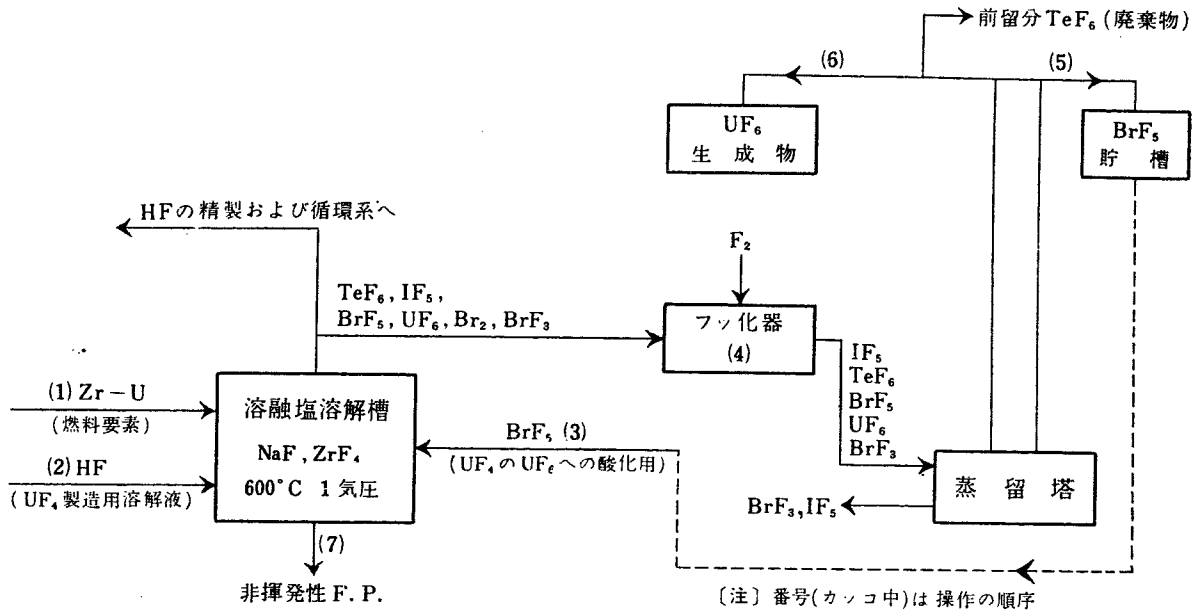
**3.3 パイロット・プラント—O.R.N.L. [2388] [535]**

この装置は、溶融フッ化物燃料および Zr-U 合金燃料の再処理の開発のために作られたもので、現在までは溶融塩燃料について実験がおこなわれた。

**3.3.1 装置 [2388][535]** フローシートは第6図に示される。フッ素化槽は 14"φ, 高さ 53.5" の L-Ni 製容器で、F<sub>2</sub> を通してフッ素化をおこなう。生成した UF<sub>6</sub> および揮発性の F.P. フッ化物は 10~20 mesh の NaF を充てんした 10"φ, 高さ 24", 1ft<sup>3</sup> の吸収塔二本によって分離される。精製された UF<sub>6</sub> は -40~-60°C に保たれた2つの低温トラップによって回収される。UF<sub>6</sub> を移すための配管は、すべて 100°C に保たれている。



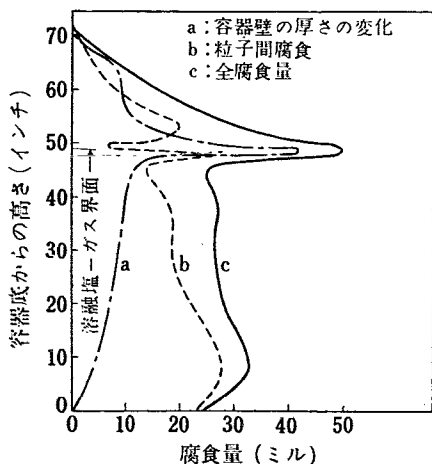
第6図 Zr-U 合金燃料の再処理—ORNL 溶融塩フッ化物蒸留法 [2388]



第7図 パイロット・プラントスケールでの熔融塩フッ化物法—ANL [2388]

3.3.2 操作 [2388] [535] 試料は 22.8% NaF, 69.5% ZrF<sub>4</sub>, 7.7% UF<sub>4</sub> の組成で  $5 \times 10^6$  counts- $\gamma$ /min-g の放射能水準のものを用いた。試料をフッ素化槽に入れ、融解し、600~650°C で 4 hr, F<sub>2</sub> でフッ素化した。ウラン 1 mol 当り 4 mol の F<sub>2</sub> を用いて、容器に残留するウランの量ははじめの 0.03% にすぎない。UF<sub>6</sub> の精製は 2 本の NaF 吸収塔によって、既述の方法で精製される。精製された UF<sub>6</sub> は低温トラップで回収される。回収されたウランは、始めのウランの 96.9% で、0.01% は熔融塩中に、他は NaF ベッドなどに回収可能な形で残留する。

3.4 パイロット・プラント—A.N.L. [2388][539]



第8図 パイロットプラントスケールでの熔融塩、溶解—フッ素化槽の腐食 [539]

A. N. L. におけるパイロット・プラントは、Zr-U 合金燃料の再処理の研究のために作られたもので、溶解およびフッ化反応について実験がなされた。

3.4.1 装置 [2388] [539] フローシートを第7図に示す。溶解槽は、8"φ、長さ 7 ft. の A-Ni 製容器で、底部の孔の開いた板から HF を吹き出させて溶解がおこなわれる。120 hr 運転されたのち、この反応槽はとりはずして腐食の様態を調べるために分解された。全体の腐食は 2~12 mil. で、その上、13~24 mil の粒子間腐食が見られ、特に熔融塩の界面の位置で激しかった。データは第8図に示してある。また底部には、灰色のスラッジの蓄積が見られた。これは Ni の細かい粒子であることがわかった。ついで、分解された装置に代って low-carbon Ni 製の同様な溶解槽が作られた。なお溶解槽は、そのままフッ素化槽としても用いられている。

3.4.2 操作 [2388] [539] 3 回の実験がおこなわれた。第1回の実験は BrF<sub>5</sub> による UF<sub>6</sub> の生成速度に関するもので、400 g·UF<sub>4</sub> を含む 200 lb の熔融塩に 650°C で 4 hr, 17 lb の BrF<sub>5</sub> を通したところ、始めの 1.5 hr で 99% のウランが蒸発した。第2回の実験は溶解とフッ素化の両方に関するもので、6 hr HF を通すと、ウランの 90% が溶解し、さらに 3.5 hr で残りが完全に溶解する。650°C で BrF<sub>5</sub> を通ずると、始めの 1.3 hr で 99.5% のウランが蒸発した。第3回の実験では、F<sub>2</sub> によってフッ素化がおこなわれたが BrF<sub>5</sub> によるものと、本質的に全く同じ結果が得られ

た。

**3.4.3 黒鉛溶解槽** [2388] [539] 黒鉛は、 $\text{NaF-ZrF}_4\text{-HF}$ 系に対して、かなりの耐食性を示すので、黒鉛溶解槽をパイロット・プラントに組み入れてテストする計画が進められている。この溶解槽は、電気的内部

加熱によって内部を熔融状態に保ち、黒鉛壁付近の塩は、壁を低温にすることにより層状に固化させるものである。燃料の溶解は中央部で、HFの吹き込みによっておこなわれる。この方式では、熔融塩の黒鉛への浸透がないので、腐食の問題が解決されるはずである。

## 4. フッ化物蒸留法の新しい分野

フッ化物蒸留法の変形や改良、新しい分野への進出については、種々の可能性が考えられるが、それらのうち割合現実的なものとして、2つがあげられる。1つは、U-Pu燃料を対象とする、湿式溶解-焙焼-フッ素化法である。他の一つは、L.M.F.R.への熔融塩フッ化物法の適用である。

### 4.1 湿式溶解-焙焼-フッ素化法 [2388] [542]

U-Pu燃料を $\text{BrF}_3$ 法で処理すると $\text{PuF}_4$ 残留物のとり扱いに困難が残る。ここで提案された方法は、流動層の技術を応用してこの点を解決しようとするものである。この方法では、まず燃料を $\text{HNO}_3\text{aq}$ に溶解し、 $550^\circ\text{C}$ 、 $\text{UO}_3$ 粒子の流動層中にスプレーする。スプレーされた溶液は、ただちに蒸発して溶質が $\text{UO}_3$ 粒子に沈着し、同時に脱硝酸されるので、しだいに $\text{UO}_3$ 粒子が成長する。これをとり出して、第2の流動反応層に送り $575^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2$ によって $\text{UO}_2$ に還元する。 $\text{UO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ はさらに第3の流動反応層に運ばれて、HFによって $\text{UF}_4$ 、 $\text{PuF}_4$ に変えられ、ついで第4の流動反応層で $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{F}_2$ によって、おのおの $\text{UF}_6$ 、 $\text{PuF}_6$ に変えられる。 $\text{UF}_6$ 、 $\text{PuF}_6$ は、蒸留または選択的分解法で、

汚染除去および相互分離がなされる。この方法は $\text{UF}_6$ および $\text{PuF}_6$ を同時に処理できる点が魅力的である。

### 4.2 熔融塩フッ化物法の L.M.F.R. への応用 [2388]

この原子炉は、U-Bi液体金属燃料を用いる均質炉である。燃料には、酸化防止剤、腐食防止剤として、若干のMg、Zrが加えてある。炉心からの燃料は $\text{NaF-ZrF}_4$ の等モル熔融塩と接触させ、ここに $600^\circ\text{C}$ でHFを吹き込み、Uを $\text{UF}_4$ に、F.P.をそれぞれのフッ化物に酸化する。同時に、生成したこれらのフッ化物は熔融塩によって、Bi金属相から抽出される。この時、ウランとともに抽出されるものは、Mg、Zr、R.E.、Ba、Sr、Zrなどであると考えられる。ウランおよびF.P.を含む熔融塩は常法で処理され、ウランが回収される。回収されたウランは再びBi金属に溶解して炉心に戻される。ただしRuのようにBiよりも反応性に乏しいF.P.は燃料中にそのまま残るので、ウランをとり除いたBiの一部は廃棄物として捨て去らねばならない。

## 文

### 第2回ジュネーブ会議報文

- [535] G. I. CATHERS, *et al.*: Recovery of uranium from highly irradiated reactor fuel by a fused salt fluoride volatility process.
- [539] R. K. STEUNENBERG, *et al.*: Recent developments in fluoride volatility processing of reactor fuels.
- [542] S. LAWROSKI, *et al.*: Fluidization technique as applied to reactor fuel processing.
- [932] H. A. BERNHARDT, *et al.*: Basic studies of the

## 献

- separation of uranium hexafluoride from mixtures containing  $\text{ClF}_3$  and HF.
- [2388] R. K. STEUNENBERG, *et al.*: Fluoride volatility processes for spent reactor fuels.

### その他

- 1) H. H. HYMAN, *et al.*: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **9**, 613-26. U. N., N. Y. (1956).
- 2) S. LAWROSKI: Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels held at Brussels, Belgium, May

- 20-25, 1957, pp. 479-497, Book 2, TID-5734.
- 3) R. C. VOGEL, *et al.*: *ibid.* pp. 498-559.
- 4) G. I. CATHERS: *ibid.* pp. 560-573.
- 5) R. W. KESSIE, *et al.*: *Part I*; O. J. DU TEMPLE, *et al.*, *Part II*; *ibid.* pp. 574-666.
- 6) S. LAWROSKI, *et al.*: ANL-5254 (1954).
- 7) J. G. MALM, *et al.*: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, A/conf. 8/P/733.
- 8) B. WEINSTOCK, *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 380 (1956).
- 9) S. LAWROSKI, *et al.*: ANL-5633 (1956).
- 10) A. E. FLORIN, *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956).
- 11) M. D. ADAMS, *et al.*: ANL-5796 (1957).
- 12) J. FISHER, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1497 (1954).
- 13) J. FISHER, *et al.*: ANL-5593 (1956).
- 14) BNL-297 (1954).
- 15) S. J. YOSIM: NAA-SR-1033 (1954).
- 16) J. G. SCHNIZLEIN, *et al.*: ANL-5577 (1956).
- 17) T. S. McMILLAN, *et al.*: K-831 (1951).
- 18) R. A. GUSTISON, *et al.*: K-945 (1952).
- 19) R. E. LENZE, *et al.*: ORNL-CF-54-7-59 (1954).
- 20) G. I. CATHERS: *Nucl. Sci. Eng.*, **2**, 768-777 (1957).
- 21) R. P. MILFORD: *Industr. Eng. Chem.*, **50** 187-191 (1958).
- 22) G. I. CATHERS, *et al.*: ORNL-CF-56-9-21 (1956).
- 23) R. E. BLANCO, *et al.*: ORNL-CF-57-7-101 (1956).
- 24) W. J. MECHAM, *et al.*: *Chem. Eng. Prog.*, **53**, 72-F (1957).
- 25) G. I. BRIANT, *et al.*: *Nucl. Sci. Eng.*, **2**, 797 (1957).
- 26) G. I. CATHERS, *et al.*: ORNL-CF-57-4-25 (1957).
- 27) L. STEIN, *et al.*: *Industr. Eng. Chem.*, **48**, 418 (1956).

# 高温ヤ金法による燃料再処理

## 1. 概

## 説 [1795]<sup>1)</sup>

高温ヤ金法による燃料再再処理とは、ヤ金的性質の高温反応によって再処理をおこなうことである。この方法が燃料、親物質、核分裂生成物の相互分離に利用できることはすでに15年以上も前に認められていたが、相互分離係数が不十分なため、当時の目的であった原子兵器用物質の製造には不相当とされ利用されなかった。しかし動力用原子炉に必要な純度は原子兵器用の場合より悪くてよいので、高温ヤ金法による処理で十分と思われることが多い。高温ヤ金法は後述のいくつかの特長を持っているので、動力用原子炉を経済的に運転するための有力な再処理法として1952年頃から再びとり上げられるにいたった。

高温ヤ金法として現在多くの方法が研究されているが、これらは次のように分類することができる。

1) スラッキング法, 2) 溶融塩抽出法, 3) 液体金属抽出法, 4) 選択沈殿法, 5) 電解精製法, 6) 蒸発法, 7) 帯溶融法。

各方法の原理は次章において述べることとし、これらに共通な特長をあげると、つぎのとおりである [1795]<sup>1)</sup>。

(1) 処理過程中に放射線損傷を著しく受ける物質を用いないので、燃料再処理前の冷却期間が短くてよい。したがって燃料インベントリーが少なくすむ。

(2) 燃料物質を化学的に変化させる段数が少なく、燃料金属を直接処理することが多い。湿式法における燃料を硝酸などに溶解する過程、湿式化学反応で汚染除去した物質を再び燃料に還元する過程に相当する段階は、高温ヤ金法では省けるかまたはずっと簡単にな

る。

(3) 高温ヤ金法のあるものは Mo, Ru, Nb, Zr などの高価な核分裂生成物を回収できる。現在の湿式法では経済的理由によりこれらを取り出せない。

(4) 燃料処理後の廃棄物が濃縮された固体という形で生ずるので、とり扱いと貯蔵が簡単になるだけでなく、個々の核分裂生成物を取り出したいときにも操作が楽になる。

(5) 処理過程に減速材としての作用をする物質が入らないので臨界質量の問題が少なく、プラントの経費も安くなる。

(6) 処理すべき対象が金属のごとく密度の大きな形態なので、処理装置、プラントが小さいコンパクトなものになる。

(7) 汚染除去係数は湿式法に比し小さい。

(8) (1)の理由で冷却期間が短いので、高い放射能レベル下の処理となり遠隔操作が必要となる。

現在多くの高温ヤ金法の研究は実験室的規模でおこなわれているが、原子炉と結びついたパイロットプラント的計画として次の三つがある。

(i) EBR-II (ANL) 濃縮ウランまたは Pu 炉心をスラッキング法で、劣化ウランまたは天然ウランブランケットを溶融金属抽出法で処理する計画。

(ii) LMFR (BNL) Bi-U 燃料を溶融塩抽出法で処理する計画。

(iii) SRE (Atomic International) U 燃料をスラッキング法で処理する計画。

## 2. 高温ヤ金法単位操作の化学

本章では高温ヤ金法の各方法について基礎的研究結果を述べる。各種方法を組合わせて実際の炉に適用する例は次章において記す。

### 2.1 スラッキング法 [538] [541] [1780] [1795]

この方法は燃料中の核分裂生成物を揮発または酸化



第1表 ジルコニアルツボ使用時における溶融体中の Zr 濃度変化 [538]

| Charge     | Ce conc. (%) |       | Temp. (°C)  | Time (hr) | Zr conc. (ppm) |       |
|------------|--------------|-------|-------------|-----------|----------------|-------|
|            | initial      | final |             |           | initial        | final |
| U (9 runs) | 0            | 0     | 1,200~1,325 | 1~4       | ~0             | Max 5 |
| Fissium    | 0.5          | 0.01  | 1,300       | 5         | 2,300          | 2,100 |
| Fissium    | 0.5          | 0.02  | 1,400       | 5         | 1,500          | 1,500 |

使用ルツボは CaO を加えて安定したもの。

物としてとり除く方法で、金属精錬における不純物除去法との類似からスラッキング法と称せられる。別名選択酸化法または oxide dressing 法ともいわれる。

使用ずみの U または Pu 燃料を酸化物ルツボに入れ、不活性ガスふん囲気下で溶融すると核分裂生成物の中で揮発しやすい成分は揮発して除かれ、酸化されやすい成分は酸化物スラッグとしてルツボに付着する。溶融状態に一定時間保ったのち、ルツボを傾けて溶融物を流し出すと酸化物スラッグが分離できる。この方法で核分裂生成物のうちの陽性元素が大部分とり除かれるが貴金属元素はとれない。

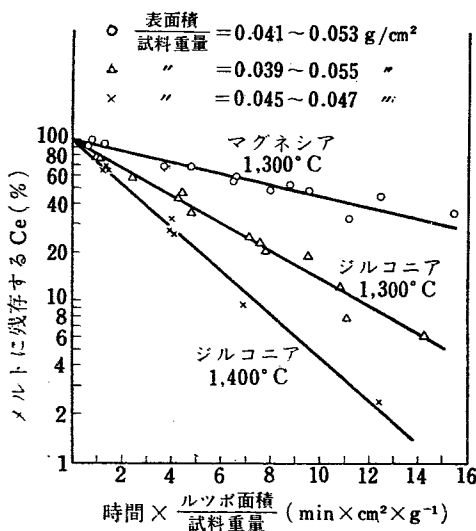
この場合ルツボは溶融体の容器としての役目だけでなく、酸素の供給源としての役割を持っている。ルツボの材質として主としてアルミナ、マグネシア、ジルコニアが研究された。アルミナ、マグネシアルツボの場合は生成酸化物と当量の Al, Mg 金属が溶融体に移る。溶融体に移った Mg はついで揮発する。ジルコ

ニアルツボの場合は表面が酸素不足の酸化物  $ZrO_x$  ( $x < 2$ ) になり、Zr 金属の溶出は起らないことが溶融ウランによる腐食の研究からわかった。Zr 金属の溶出が起らないことは U-fissium 合成試料についての第1表 [538] の実験結果にも示される。Ce は希土類元素 (R. E.) 核分裂生成物中の主な元素であり、酸化物生成自由エネルギーが他の R. E. とほぼ同じなので R. E. の代表として合成 fissium 中に入れてある。

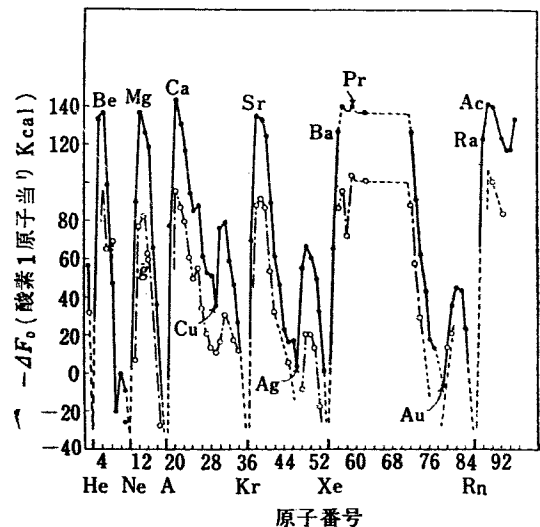
R. E. 除去速度は第1図 [538] に見るようにジルコニアルツボのほうがマグネシアルツボに比して大である。

これらの結果から見てスラッキング法に用いるルツボとしてはジルコニアが最もよいと思われる。ジルコニアに CaO を 5% 加えると安定化し、現在溶融量 10 kg ぐらいのプラント規模用ルツボが製作可能である。

燃料中の核分裂生成物がスラッグとして除かれる程度はその核分裂生成物酸化物の安定度が関係し、酸化物が安定なものほどよく除かれる。第2図 [517] に



第1図 スラッキング法による Ce の除去 [538]  
8% フィシウム initial Ce conc. ~ 0.8%.  
試料重量 1.7~3.9 kg.  
ルツボ直径 5.7~7.3cm A/W=0.041~0.55 cm<sup>2</sup>/g



第2図 酸化物の標準生成自由エネルギー [517]  
・ および — 25°C  
○ および ..... 2,227°C

第2表 スラッキング法による Zr の除去 [538]

| 実験条件           | 試料重量 (kg) | 温度 (°C) | 時間 (hr) | Zr 初期濃度 (%) | インゴット残留 Zr (%) |
|----------------|-----------|---------|---------|-------------|----------------|
| 添加なし           | 0.5       | 1,250   | 4.5     | 1.5         | 96             |
| 添加なし           | 0.4       | 1,300   | 2       | 1.7         | 96             |
| 黒鉛棒 (20分ごとに交替) | 4.2       | 1,300   | 5       | 0.22        | 42             |
| 黒鉛棒 (交替せず)     | 2.8       | 1,400   | 2       | 0.21        | 62             |

ジルコニアルツボ使用

金属酸化物の標準生成自由エネルギーを示す。

**2.1.1 U 燃料** U 燃料のスラッキング処理法の研究結果をまとめると R. E., Sr, Ba は適当な条件ではほとんど除かれ、貴金属の元素である Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd は除かれないことがいえる。Zr は酸化物として除くことができず、炭素を加えて炭化物として除いている。第2表 [538]。しかし炭素を添加すると燃料がスラッグ中に入って燃料損失が大となるので Zr を除く他の方法が望まれている。

Pu については以前トレーサーレベルの実験ではスラッグ中に濃縮されるという結果が出ていたが、20% Pu 含有燃料について実験した結果、第3表 [538] のように U/Pu 比は処理前とほとんど変わらないことが示された。

スラッキング操作中揮発してとり除かれ得るものとして Cs, Sr, Ba, Te, I がある。これらの揮発度は溶融時間、溶融温度、ふん囲気、圧力によって著しく変化する。たとえば不活性ふん囲気、1,300°C 以下の温度でよく揮発するのは Cs のみで Sr, Ba はスラッグ中に入る。しかしもっと高温あるいはもっと低圧ではかなりの量の Sr, Ba が酸化されないで揮発する。

またヨウ素は 1,250°C, 1気圧 He 下では 4 hr で 1% 以下しか揮発しないが、1,400°C, 真空中では 2 hr で 98.8% 揮発する。これはウランヨウ化物が 1,200°C, 真空中ではウランとヨウ素に分解するが、同じ 1,200

第3表 スラッキング法における U と Pu の分配 [538]

| ルツボ   | 溶融時間 (min) | 試料         | 重量 (g) | 濃度 (%) |      |
|-------|------------|------------|--------|--------|------|
|       |            |            |        | U      | Pu   |
| ジルコニア | 120        | 調合時        | 353.2  | 68.8   | 19.7 |
|       |            | 60 min 溶融時 | —      | 69.0   | 19.4 |
|       |            | インゴット      | 343.8  | 68.9   | 19.9 |
| マグネシア | 70         | スラッグ       | 9.45   | 65.2   | 22.4 |
|       |            | 調合時        | 372.9  | 68.7   | 20.0 |
|       |            | 35 min 溶融時 | —      | 69.4   | 19.1 |
|       |            | インゴット      | 334.8  | 68.5   | 19.3 |
|       |            | スラッグ       | 38.1   | (47)   | 20   |

| 試料% | Ru  | Mo  | Pd  | Zr  | Ce   | U | Pu |
|-----|-----|-----|-----|-----|------|---|----|
|     | 5.3 | 1.5 | 3.1 | 1.2 | 0.14 |   |    |

°C でも 1気圧の下ではウランヨウ化物として行動するためである。

Te, Se についても同様、これらの揮発はそれぞれのウラン化合物の分解条件に影響される。

第4表 [538] は本法の燃料回収率についての実験例で平均して 95% の回収率が得られている。

**2.1.2 Pu 燃料 [1795]** Pu を基体とする Pu-Fe, Pu-Co 系溶融燃料についてもスラッキング法による処理研究が行われた。U の場合に揮発または酸化物生成によって除去し得た元素は Pu の場合にも同様除去し得ること、U の場合除去し得なかった Zr, Nb, Mo が Pu-Fe 燃料の場合には除去し得ることが示された。この三つの金属は Pu-Fe 系中の溶解度が小さいため析出除去されたものと考えられる。

また Pu 基体燃料のほうが反応速度小で、核分裂生成物完全除去に必要な時間が長い。たとえば U 基体燃料では R. E. の除去に必要な時間は 2~3 hr であったが、Pu 基体燃料では 5 hr は必要と思われる。

第4表 スラッキング法の U 回収率 [538]

| 燃料          | 重量 (kg)       | 温度 (°C) | 時間 (hr) | Ce 除去 (%)   | 回収率 (%)          |
|-------------|---------------|---------|---------|-------------|------------------|
| ブロック        | 1.7, 2.0      | 1,300   | 3       | 92, 72      | 97.1, 96.5       |
|             | 1.7, 3.0, 4.3 | 1,300   | 5       | >99, 99, 90 | 97.3, 96.3, 94.5 |
|             | 2.8, 2.7, 2.7 | 1,400   | 2, 4, 5 | 98, 98, >99 | 93.6, 94.6, 93.0 |
| 1/8 インチ pin | 2.9, 3.0      | 1,300   | 3, 5    | 72, 82      | 96.5, 95.1       |
|             | 5.0, 5.0      | 1,400   | 1, 2    | 82, 89      | 95.4, 95.1       |

第5表 スラッキング法による Th 燃料処理 [1780]

| 金属    | 除去率 (%)          |                  |     |                  |     |
|-------|------------------|------------------|-----|------------------|-----|
|       | ZrO <sub>2</sub> | ThO <sub>2</sub> | ThN | ThS <sub>2</sub> | TiC |
| Ce    | 71               | 54               | 70  | 88               | 46  |
| R. E. | 67               | 51               | 65  | 89               | 53  |
| Te    | 60               | 20               | 60  | —                | 89  |
| Cs    | 95               | 99               | 96  | 100              | 99  |
| Zr    | —                | 19               | —   | —                | 35  |
| Ru    | —                | 18               | 26  | 27               | 7   |
| Sr    | 99               | 99               | 99  | 100              | 95  |
| Pa    | 44               | 39               | 32  | 20               | 16  |
| U     | 10               | 39               | 18  | 22               | 19  |

1,700°C, 45 min 真空

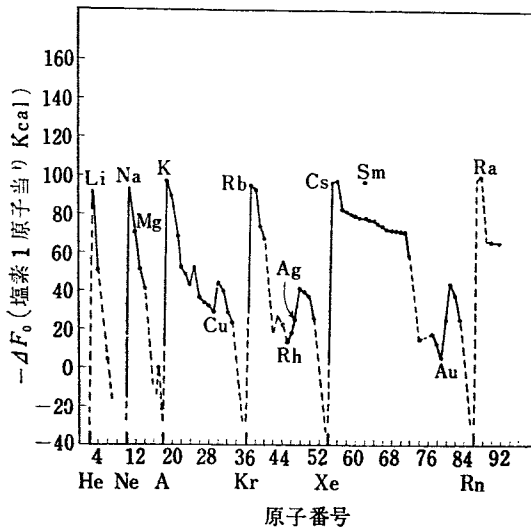
上述のように Zr は溶融操作のみで除去されるので U の場合におこなわれる炭素添加は必要でない。

**2.1.3 Th 燃料 [1780]** Th 燃料中の核分裂生成物をスラッキング法で除く可能性を検討するため、Th-U 合金試料を高真空下、1,700°C, 45 min 溶融して核分裂生成物の分配をしらべた。第5表 [1780] に結果を示す。表において、ルツボは ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, TiC の三種で、その他は試料の表面に窒化トリウム、硫化トリウム層を生成させてから溶融したものである。

Cs, Sr は大部分揮発による除去、他はルツボとの反応による除去であろう。表に見られるとおりの除去はできるが、Th 溶融体は普通のルツボとはことごとく反応し、Ta のような金属ルツボとは合金をつくるのでスラッキング法の適用は困難である。

**2.2 溶融塩抽出法 [1434] [1781] [1795]**

この方法は現在液体金属燃料中の核分裂生成物を連



第3図 塩化物の標準生成自由エネルギー [517] 25°C

続的に除去することを主な目標としている。溶融塩としてはもっぱらハロゲン化合物が使用されている。

一般に金属 M<sub>1</sub> (核分裂生成物) を含む金属相 (燃料) と溶融塩 M<sub>2</sub>X<sub>n</sub> が接触した場合次の平衡が成り立つ。



平衡恒数 
$$K = \frac{[M_1X_m]^n [M_2]^m}{[M_1]^m [M_2X_n]^m} \quad (3)$$

M<sub>1</sub> の分配比 
$$\frac{[M_1X_m]}{[M_1]} = \sqrt[n]{K \frac{[M_2X_n]^m}{[M_2]^m}} \quad (1)$$

ここで X はハロゲン、m, n は M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> の原子価、(m) は金属相、(s) は溶融塩相。

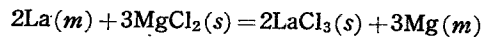
核分裂生成物が溶融塩に抽出除去されるためには(3)式の分配比が大きいことが必要で、(i) K が大、すなわち(1)式の自由エネルギー変化が負に大きいこと、これは M<sub>1</sub>X<sub>m</sub>, M<sub>2</sub>X<sub>n</sub> の標準自由エネルギーをそれぞれ ΔF<sub>M<sub>1</sub>X<sub>m</sub></sub>, ΔF<sub>M<sub>2</sub>X<sub>n</sub></sub> とすると ΔF = nΔF<sub>M<sub>1</sub>X<sub>m</sub></sub> - mΔF<sub>M<sub>2</sub>X<sub>n</sub></sub> であるから

$$\frac{1}{m} \Delta F_{M_1X_m} < \frac{1}{n} \Delta F_{M_2X_n} \quad (4)$$

つまり M<sub>1</sub>X<sub>m</sub> のほうが安定であること、(ii) [M<sub>2</sub>X<sub>n</sub>]/[M<sub>2</sub>] が大、つまり溶融塩を過剰に使用することが要求される。

各種金属塩化物の標準生成自由エネルギーを第3図 [517] に示す。

**2.2.1 U-Bi 液体燃料の処理 第6表 [1781]** に示した燃料と溶融塩を接触させると、MgCl<sub>2</sub> が塩化剤として働き、周期律表の 1A, 2A, 3A 族および R. E. のように、MgCl<sub>2</sub> より安定な塩化物をつくる金属は溶融塩相に抽出される。抽出反応は(1)式で表わされる。たとえば La については

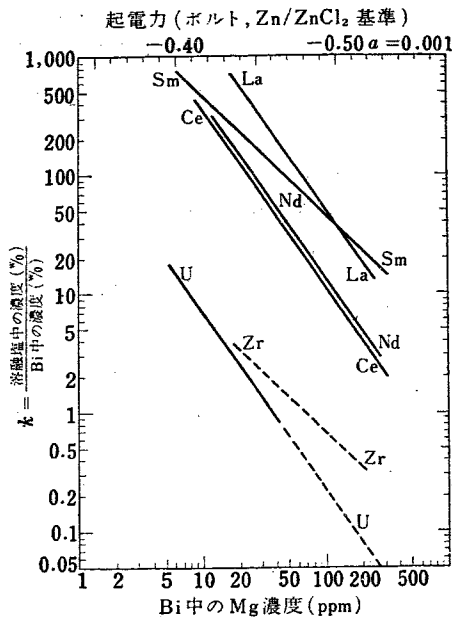


である。NaCl, KCl は MgCl<sub>2</sub> より安定なので塩化反応には関係せず、溶融温度を下げる役割をしているだけである。MgCl<sub>2</sub> のかわりに BiCl<sub>3</sub> を塩化剤として使うこともある。

(1)式からわかるように抽出された核分裂生成物と

第6表 溶融塩抽出法における燃料および溶融塩組成例 [1781]

| 燃料    | 溶融塩モル%     |
|-------|------------|
| Bi    | 99.8%      |
| U     | 0.1~0.2%   |
| Mg    | 300 ppm    |
| Zr    | 250 ppm    |
| F. P. | 溶融温度 396°C |



第4図 溶融塩抽出法における核分裂生成物およびウランの分配 [1434]  
グラムスケール実験 500°C, 真空, 溶融時間 数 hr

当量の Mg が金属相に移るので、最初金属相中に Mg が入っていないと抽出前後における金属相中の Mg 濃度は著しく変化し、(3)式で表わされる核分裂生成物の分配比も大きく影響を受ける。これをさけるため、第6表のように初めから Mg を金属相に入れて、核分裂生成物の分配比が抽出操作中あまり変化しないようにするのがよい。ただし第6表の燃料に Mg が入っている理由は、むしろ燃料中の脱酸素剤および腐食防止剤として有効であるためである。

第4図 [1434] は両相への Ce, La, Nd, Sm, Zr, U の分配を Bi 中の Mg 濃度の関数として表わしたものである。

(3)式において  $[M_2X_m] = \text{一定}$  とすると

$$\log[M_1X_m]/[M_1] = \text{const} - n/m \log[M_2]$$

第7表 塩化剤、還元剤添加による分配比の変化 [1434]

|                                         | Mg         |            | Zr         |     | U          |     | Ce         |     |
|-----------------------------------------|------------|------------|------------|-----|------------|-----|------------|-----|
|                                         | (s)<br>モル% | (m)<br>ppm | (s)<br>ppm | (m) | (s)<br>ppm | (m) | (s)<br>ppm | (m) |
| 初 濃 度                                   | 50         | 440        | <20        | 240 | 10         | 800 | 15         | 11  |
| No.1 BiCl <sub>3</sub> 添加 <sup>a)</sup> | 50         | 10         | <20        | 160 | 1,070      | 330 | 73         | 0.1 |
| 引続き Mg 添加                               | 50         | 110        | <20        | 210 | 17         | 810 | 56         | 4   |
| No.2 初 濃 度                              | 50         | 320        | —          | 200 | 20         | 790 | 28         | 9   |
| BiCl <sub>3</sub> 添加 <sup>b)</sup>      | 50         | 140        | —          | —   | 30         | 790 | 58         | 5   |

(s) 溶融塩相, (m) 金属相, 濃度測定精度 ±20%.

a) 金属相中 Mg 量に当量以上の BiCl<sub>3</sub> 添加 b) 金属相中 Mg 量に当量以下の BiCl<sub>3</sub> 添加

であるから、活量係数による補正ができれば第4図の曲線から  $n/m$  が求まる。

第7表 [1434] は kg スケールの実験結果で、塩化剤 BiCl<sub>3</sub>、還元剤 Mg を加えたときの Mg, Zr, U, Ce の分配比の推移を示す。

金属相と溶融塩相とが平衡に達する早さをしらべるため、R. E. を含む Bi 液滴を溶融塩中に落下させ、溶融塩相通過前後の R. E. 量を測定する研究がおこなわれた [1434]。その結果によると Sm を含む直径 0.22 cm の Bi 液滴が高さ 31 cm の溶融塩相を通過したとき、Sm の 74% は溶融塩相に移っていた。落下時間は約 0.6 秒である。

Bi 液滴中の Sm が拡散によって表面に達し、そこでただちに溶融塩と反応して Bi からとり去られると仮定して計算すると、Sm の抽出率ももっと小さい。したがって実際には Bi 液滴中にはウズのような流れがあって Sm は単なる拡散によるより早く表面に達すると思われる。

Bi 液滴表面における反応速度をしらべるため、Bi 滴下電極の溶融塩ポラログラフの研究がおこなわれた。

直径 0.075 mm のパイレックス製毛细管電極を陰極とし、NaCl または LiCl 溶融塩を支持電解質として電解する。PbCl<sub>2</sub> や ZnCl<sub>2</sub> のように被還元性物質が存在する場合、水溶液ポラログラフと同様な電流電圧曲線が得られ、波高と溶質濃度は比例する。研究の結果、Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> の電解において、Bi 界面で起る還元反応は早いことが結論される。ただし溶融塩抽出反応は(1)式で示されるように、電極反応とは異なるから、ポラログラフの結果を直接適用してよいかどうかはよく検討しなければいけない。

第8表 液体金属抽出法による U, Pu 核分裂生成物の分離

**a. Mg 系**

| 燃 料                        | 抽出用金属           | 温度 °C | 分 離 係 数 K                                                           | 文 献    |
|----------------------------|-----------------|-------|---------------------------------------------------------------------|--------|
| U                          | Mg              | 1,150 | Pu 0.2 Ce 2 R.E. 2                                                  | [1795] |
| U-5% Cr                    | "               | 1,150 | Pu 0.2                                                              | "      |
| "                          | "               | 930   | Pu 0.37                                                             | "      |
| U-Fe eutectic (M.P. 750°C) | "               | 800   | Zr, Nb, Mo, Ru <10 <sup>-3</sup><br>Rh, Pd, Ag, Cd ~10 <sup>2</sup> | "      |
| Pu-Fe i)                   | Mg 32-Ca 68 モル% | 600   | La のみ抽出, Zr, Nb, Mo, Ru, Ce のみ抽出小                                   | [1795] |

**b. Ag 系<sup>1)</sup>**

| 燃 料 | 抽出用金属 | 温度 °C | 分 離 係 数 K                              |
|-----|-------|-------|----------------------------------------|
| U   | Ag    | —     | Zr 0.6, Mo 0.02, Ru 0.02, Nd 3.7       |
| "   | "     | 1,350 | Pu: 最初 U 中に 0.1% 存在の Pu の 88% が Ag 相移動 |

**c. Ca 系 [32]**

| 燃 料  | 抽出用金属 | 温度 °C       | 分 離 係 数 D                                                                                  |
|------|-------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| U    | Ca    | 1,120~1,235 | Cs 0.05~0.11, Sr 3.2~12, Y 2.5, Ba 著しく大, Mo<0.005<br>Ru<10 <sup>-4</sup> , La 50~100, Ce 4 |
| U-Pu | "     | "           | U 0.0043, Pu 0.0073, Ce 11.1                                                               |

分離係数  $K = (\text{抽出用金属中のモル分率}) / (\text{溶融燃料中のモル分率})$   
 $D = (\text{抽出用金属中のモル分率} \%) / (\text{抽出液中のモル分率} \%)$   
 i) Pu 濃度 0.01~20.4%

2.3 液体金属抽出法 [32] [517] [1781] [1795]<sup>1)</sup>

この方法は照射 U からの Pu の回収, 照射 Th から U の回収を目標に研究されている。抽出用金属として Ag, Mg, Ca が研究されている。Pu を抽出してできる Mg-Pu 合金から Mg を蒸発することによって容易に Pu を得ることができるが, Ag-Pu 合金から Pu を得るのはずっと困難である。しかし逆に Mg には操作温度において蒸気圧で高いことに起因する困難がある。現在は Mg の研究のほうが多い。Ca は U, Pu と混合しない点に特長を有する。

**2.3.1 U, Pu 核分裂生成物の分離** U または U-Pu 燃料を溶融金属で抽出したときの U, Pu, 核分裂生成物の分配係数を第8表に示す。

**2.3.2 Th, U, 核分裂生成物の分離 [517]** 2成分系 U-Mg, U-Th は 1,200°C まで化合物を形式せず相互溶解度も小さいが, Th-Mg 系は Th 42% に共融混合物 (582°C) を有し, さらに高い Th 組成で恐らく2つの化合物をつくる。したがって U を含む Th を 800~900°C で液体 Mg にとかすと U は容器の底に微粒子となって析出し Th と分離できる。この場合ルツ

第9表 液体 Mg による U, Th 分離 [517]

| 相      | 濃 度 %   | Th | Cr        |
|--------|---------|----|-----------|
| Mg 相   | 30±4    |    | 0.13±0.02 |
| U-Cr 相 | 0.4±0.2 |    |           |

ボとして Ta または MgO-15% MgF<sub>2</sub> 質のものを使用できる。U を溶融状態で分離するためには温度を 1,140°C 以上に保たねばならないが, Cr を適量加え U-5.2% Cr 共融混合物 (860°C) ができるようにすれば, 900°C で Th を含む Mg 相, U-Cr 相の2液相に分離できる。この場合の分析結果例を第9表 [517] に示す。上記の分離において Ru, Mo, Zr, Fe, Cr は U 相に残り, R.E., アルカリ, アルカリ土類金属は Th と共に Mg 相に移ることが予想されている。Pa については大部分が U 相に残ることが実験的に確められた。したがって燃料処理に際し Pa が U に壊変するのを待つ必要がないことなる。

抽出によって生ずる Th-Mg 合金から, Mg を蒸発して Th を得ることができる。しかし一般に Mg 量は Th 量に比べてずっと大きいので, 大量の成分を蒸発

させて残りを回収するという操作になる。これをさけるための一つの方法として、Th を  $\text{ThH}_2$  として沈殿させる研究がおこなわれた。

Th 45% を含む Mg 溶液と 1 atm の  $\text{H}_2$  を 665~810°C で平衡させると  $\text{ThH}_2$  が沈殿する。容器は  $\text{MgO}$ -15%  $\text{MgF}_2$  で、同組成のかくはん棒を鉄棒の先につけてかくはんした。各温度において試料を分析し、溶液中に残る Th の atom fraction  $N_{\text{Th}}$  と温度の関係として  $\log_{10} N_{\text{Th}} = -(4609 \pm 209)/T - (2.82 \pm 0.21)$  を得た。% になおすと、Th 残存率は 800°C で 25%、675°C で 8.1% である。このように沈殿は完全でないが、Th を若干含む Mg 溶液を再び別の Th 抽出剤として使うようにすれば、本法も経済的におこなわれよう。

沈殿は X 線分析によって  $\text{ThH}_2$  であることを確かめた。 $\text{ThH}_2$  は減圧して 700°C に保つか、あるいは単にもっと高温にすることによって分解し、Th を残す。

**2.3.3 2種金属の混合に関する法則 [32]** 液体金属抽出法の熱力学的考察はとほしいようである。しかし2種金属の混合に関する次の関係が成り立つとすると、いかなる金属が抽出されるかを予想できる。

HILDEBRANDT-SCOTT の関係 2種金属は次の関係が成立するとき完全に混合する

$$\frac{1}{2}(V_1 + V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 < 2RT$$

ただし  $V_1$ ,  $V_2$  は金属 1 および 2 の原子容,  $R$  はガス定数,  $T$  は絶対温度,  $\delta_K = (\Delta H_K^\circ)^{1/2} / V_K$  ( $K=1, 2$ ),  $\Delta H_K^\circ$  は金属  $K$  の蒸発熱。

この関係を U および Ca と各種金属の混合について適用すると第 10 表 [32] の結果を得る。この表から照射 U を液体 Ca で抽出した場合, Mg, Ba, Sr は主とし

第 10 表 U および Ca と諸金属の混和性 [32]

| 金属 | 混和性 U | 混和性 Ca | 金属 | 混和性 U | 混和性 Ca |
|----|-------|--------|----|-------|--------|
| U  | —     | ×      | Ce | ×     | ×      |
| Pu | ○     | ×      | Se | ○     | ×      |
| Ta | ×     | ×      | Ba | ×     | ○      |
| Mo | ×     | ×      | Sr | ×     | ○      |
| Ru | ○     | ×      | Cs | ×     | ×      |
| Zr | ○     | ×      | Mg | ×     | ○      |
| Hf | ○     | ×      | Al | ○     | ×      |
| La | ×     | ×      | Rh | ×     | ×      |
| Y  | ×     | ×      | Pd | ○     | ×      |

○ 完全に混合する    × 混合しない

て Ca 相に移ること, Ta, Mo, Y, La, Ce, Ag, Rh は両相におおのの溶解度に比例して分配されること, Pu, Ru, Cs (実際には蒸発する), Zr, Hf, Se, Al, Pd は U 相に残ることが予想される。第 8 表の結果はこの予想を大体支持している。

#### 2.4 選択沈殿法 [540] [1795] [1781]<sup>1)</sup>

この方法は i) 照射燃料を適当な低溶融金属溶媒にとかず、LMFR ではこの操作は省かれる。ii) 液体金属溶液を冷却して、U, Th, Pu と溶媒金属との金属間化合物を沈殿させる、iii) 沈殿した金属間化合物を溶液から分離し、真空分解、抽出などの操作で Th, U, Pu をとり出すという順序におこなわれる。

低溶融金属として Zn, Bi, Pb, Hg が選ばれている。これらの溶媒から析出する金属間化合物を第 11 表 [540] に示す。

燃料と核分裂生成物の分離は上記 ii) の沈殿過程で起る。核分裂生成物の濃度は通常溶解度以下であるので析出金属間化合物の核分裂生成物による汚染は“共沈”によって生ずる。共沈は i) 微量成分が析出化合物中に固溶体として入る。ii) 微量成分が析出化合物表面へ吸着する。iii) 母液が析出化合物にとりかこまれて固化するなどの原因で起ると考えられる。

燃料と核分裂生成物の分離係数は共沈現象によって決定されるから、この現象は今後の重要研究課題である。

選択沈殿法の研究には溶媒中の各種金属の溶解度の

第 11 表 金属間化合物\* [540]

| 溶媒 | Th                          | U                          | Pu                          |
|----|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Zn | $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ | $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$ | $\text{Pu}_2\text{Zn}_{17}$ |
| Bi | $\text{ThBi}_2$             | $\text{UBi}_2$             | $\text{PuBi}_2$             |
| Pb | $\text{ThPb}_3$             | $\text{UPb}_3$             | $\text{PuPb}_3$             |
| Hg | —                           | $\text{UHg}_4$             | $\text{PuHg}_4$             |

\* 稀薄溶液から最初に析出する金属間化合物

第 12 表 溶解度既知の金属溶液

| 溶媒    | 溶質                          |
|-------|-----------------------------|
| Zn    | a. 燃料 Th, U, Pu             |
| Zn-Mg | b. 構造物質 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, |
| Zn-Al | Ni, Cu, Zr                  |
| Bi    | c. 各種 F.P.                  |
| Pb    |                             |
| Hg    |                             |
| Al    |                             |

第13表 酸化スラグよりのUの抽出 [538]

| スラグ中の<br>全ウラン (g) | Zn-Mg 溶液中の<br>ウラン (g) | ウラン抽出率<br>(%) |
|-------------------|-----------------------|---------------|
| 82.7              | 61.5                  | 74            |
| 81.4              | 72.5                  | 89            |
| 102.9             | 76.5                  | 74            |

データが大切である。第12表にかかげた溶媒、溶質の組合わせの多くについてかなり詳しい表が文献 [540] に載せられている。

**2.4.1 Zn 溶媒 [540]<sup>1)</sup>** Zn は安価であること、Zn を含む金属相の状態図が比較的良好にわかっていること、 $U_2Zn_{17}$  が大きい結晶として得られること、 $U_2Zn_{17}$  を分解して U を得ることが容易であることの利点を持っている。

Zn 使用の選択沈殿法の例として、スラッキング法によって得たルツボ付着物の処理をあげることができる。ルツボ付着物はアルカリ土類酸化物、R.E. 酸化物、アクチニド酸化物、U, Np, Pu, Zr, Mo, Ru, Rh, Pdから成る。これを Zn-6% Mg にとかし、まず高温口過によって酸化物および Mo を除く。Mo は上述溶媒中で著しく溶解度が小さいので析出する。ついで冷却して U, その他アクチニド金属を Zn 化合物として得る。第13表はこの方法による U 抽出についての結果である。Zn-Mg 溶融物による抽出にはジルコニアルツボが使用できる。

1回の結晶化で十分精製されないときは再び Zn にとかして再結晶させる。選択沈殿法は貴金属元素を U から分離する能力を持っている。

**2.4.2 Pb-Bi-Sn 溶媒 [540]<sup>1)</sup>** U-Bi 系では U の溶解度が比較的大きいので、選択沈殿法は適当でない。しかし U-Pb-Bi-Sn 系にすると U の溶解度が減り本法が適用できる。U 0.7%, Pb 37.1%, Bi 55.3%, Sn 6.9% の液体燃料中の U の溶解度は 20~30 ppm であるので、結晶化により U の 99.7% が分離できる。析出物は  $USn_3$  である。核分裂生成物の代表として Ce の分離を U 1%, Pb 58.5%, Bi 34.1%, Sn 6.4%, Ce 71 ppm 燃料について実験した結果、1回の結晶化で 52% の Ce が除かれ、U の回収率は 99.74% であった。

**2.4.3 Hg [540]<sup>1)</sup>** Hg は低温で操作できることと金属化合物を得るまでの過程では装置材料として普通鋼材が使えることが利点である。しかし金属化合物  $UHg_4$  から U を分離する過程は 1,200°C でおこ

なわねばならないので、他の高温ヤ金法と同様に装置材料が制限を受ける。また  $UHg_4$  がコロイド状に生じ過剰 Hg から分離するのがむずかしいのも欠点である。中性子束時間  $7 \times 10^{18} n/cm^2$  の照射 U を沸騰している Hg に溶かし、25°C に冷却して  $UHg_4$  を分離する研究がおこなわれ、 $10^2 \sim 10^4$  の汚染除去係数を得た。

## 2.5 電解精製法 [517] [1780] [1795]<sup>1)</sup>

照射燃料を陽極として溶融塩電解をおこなうと、貴金属元素は陽極スラグとして残り、陽性元素は溶融塩中に溶けるが陰極には析出しないので、結局陰極に精製された燃料金属を得る。

**2.5.1 照射 U の精製<sup>1)</sup>** 照射ウランを電解精製する研究はいくつかあるが、汚染除去に関しては必ずしもよい結果は得られてない。

LiCl-KCl 共融混合物に 20%  $UF_4$  を加え、照射 U を陽極、Ta または Mo を陰極として電解した例では、汚染除去係数は陽性元素 (Pu を含む) について 50~100, Ru について 5 であり、Zr, Nb は析出 U 中に多く認められた。Zr が析出 U に入る理由として  $ZrCl_2$  が 0.05 V ぐらいの電圧で還元されて U の表面に析出することが考えられる。精製時の電圧は普通 0.1 V 以上である。

この実験のように U を溶融点以下で固体として析出させると、必ず樹枝状に析出し不純物による汚染の可能性がふえるので、Zn, Hg など U と低溶融合金をつくる金属を陰極とする方法が研究されている。

**2.5.2 照射 Pu の精製 [1795]** 照射 Pu-Fe 燃料を陽極、Fe を陰極、41% LiCl, 50% KCl, 9%  $PuCl_3$  を電解液として電解すると、Zr, Mo, Ru, La, Ce が除かれ精製 Pu-Fe 合金が得られる。この研究はまだごく小規模におこなわれたのみであるが有望と見られる。

**2.5.3 照射 Th の精製 [1780]** Th と Th より活性な金属の分離係数  $D$  は次式で与えられる。

$$D = \exp \left\{ \frac{RT}{nF} (E_m^0 - E_{Th}) \right\}$$

ただし  $n$  は金属の原子価、 $F$  はファラデー定数、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度、 $E_{Th}$  は Th 塩の分解電圧、 $E_m^0$  は金属の標準分解電圧である。

塩化物溶融塩にこの関係を適用した結果を第14表 [1780] に示す。

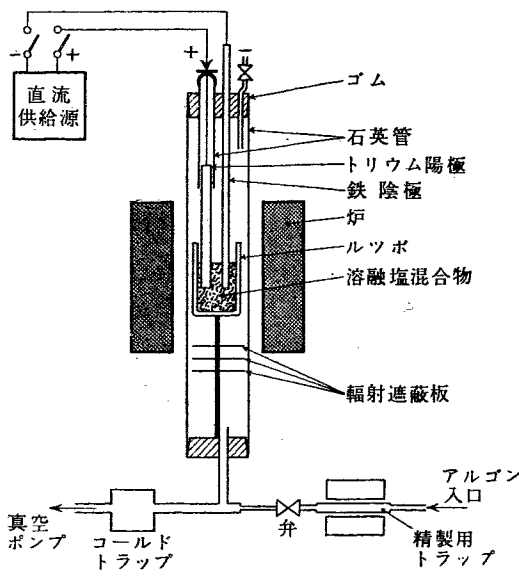
Th より 1/2 V 以上分解電圧が貴な金属はほとんど溶出しない。U は Th と分解電圧が近いので陽極から

第14表 Thと諸金属の分離係数 [1780]

| 金属イオン            | 標準単極電位 (V)<br>800°C | 分離係数 D              |
|------------------|---------------------|---------------------|
| Ba <sup>2+</sup> | 3.58                | 8×10 <sup>7</sup>   |
| Sr <sup>2+</sup> | 3.45                | 5×10 <sup>6</sup>   |
| Ca <sup>2+</sup> | 3.32                | 3×10 <sup>5</sup>   |
| La <sup>3+</sup> | 3.05                | 2×10 <sup>4</sup>   |
| Ce <sup>3+</sup> | 2.97                | 1.3×10 <sup>3</sup> |
| Cs <sup>+</sup>  | 3.36                | 8×10 <sup>2</sup>   |
| Nd <sup>3+</sup> | 2.93                | 4×10 <sup>2</sup>   |
| Th <sup>3+</sup> | 2.75                | 1                   |

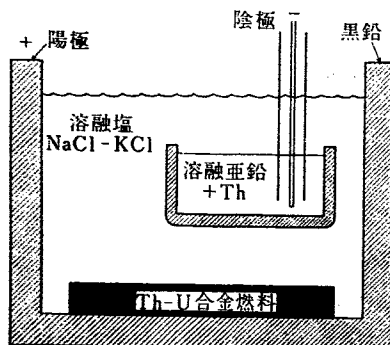
第15表 Th-U 合率の電解精製 [1780]

| 金属    | 除去率 % | Th-10% U<br>電解液   | モル%       |
|-------|-------|-------------------|-----------|
| Cs    | 99.5  | NaCl              | 45        |
| Sr    | 99.5  | KCl               | 45        |
| Ru    | 90    | ZnCl <sub>2</sub> | 10        |
| R. E. | 85    | 温度                | 600~800°C |
| Ce    | 79    |                   |           |
| Zr    | 60    |                   |           |



第5図 Fe陰極 Th電解精製 [1780]

溶出し陰極に析出する。Uの場合と同様にThを固相として析出させると樹枝状になるので、Feを陰極として第5図 [1780] に示される実験がおこなわれた。電解液として NaCl と KCl の混合熔融塩を用い、1,000°C で電解すると、陰極に析出した Th は Fe と反応溶融して容器底に落ちる。しかし Th-Fe 合金を蒸発して Th を得るのは困難である。



第6図 液体 Zn 陰極 Th電解精製 [1780]

第6図 [1780] に示したのは液体 Zn を陰極とした装置である。電解液として 45 NaCl, 45 KCl, 10 ZnCl<sub>2</sub> (モル%) 組成の熔融塩を用い、温度600~800°C, Th-U 合金陽極である。これによる実験結果を第15表 [1780] に示す。

Th-Zn 合金から蒸発によって Th を得るのは容易である。

Mn を陰極, 60 NaCl, 40 ThCl<sub>4</sub> (%) を電解液として、陰極に析出する Th を Th-20% Mn 共融混合物 (940°C) にする企てもあり、Th-Mn 共融混合物を 1,300°C で真空蒸発すると容易に Th が得られる。

2.6 蒸発法 [1780] <sup>1)</sup>

蒸発法とはすでによく知られているとおり、照射燃料を溶融し各成分の蒸気圧の差を利用して相互分離をおこなう方法である。

1,680°C における各種金属の蒸気圧を第16表 [1780] に示す。

2.6.1 Pu の精製 <sup>1)</sup> Pu 中に含まれる各種金属が蒸発によって 1/e になる時間が 800, 1,000, 1,200°C について計算され文献 <sup>1)</sup> に載っている。この計算は理想金属溶液の仮定の下におこなわれているから、正し

第16表 各種金属の 1,680°C における蒸気圧 [1780]

| 金属 | 蒸気圧 atm            | 金属 | 蒸気圧 atm            |
|----|--------------------|----|--------------------|
| Cs | 90                 | Pu | 1×10 <sup>-4</sup> |
| Te | 60                 | Y  | 2×10 <sup>-5</sup> |
| Sr | 4                  | U  | 8×10 <sup>-7</sup> |
| Ba | 1                  | Zr | 2×10 <sup>-7</sup> |
| Ce | 3×10 <sup>-3</sup> | Th | 4×10 <sup>-8</sup> |
| La | 6×10 <sup>-4</sup> | Ru | 10 <sup>-10</sup>  |
| Pr | 3×10 <sup>-4</sup> | Nb | 10 <sup>-11</sup>  |



第17表 U と F.P. の分離

| 核分裂生成物 | 残留率(%) |
|--------|--------|
| Ce     | 3      |
| R. E.  | 2      |
| Sr     | 2      |
| Te     | 2      |
| Ru     | 100    |

いかどうかは実験的に検討されなければいけない。

実験的には 10 ミクロンの真空下で Pu-Mg 溶液より Mg 蒸発させる研究が大規模におこなわれている。

2.6.2 Pu と U の分離<sup>1)</sup> U 中に含まれる Pu の蒸発が理想溶液の仮定の下に計算され、Pu 濃度 0.24% までは実験的にその正しさが確められた。

2.6.3 U の精製<sup>1)</sup> 照射 U を 1,680°C,  $At/W = 1,700$  CGS (A 面積, t 時間, W 重量) の条件で熔融蒸発させた結果を第17表に示す。

蒸発量は個々の物質の蒸気圧から推定されるところと一致しているが, I, Se, Te などは例外である。その理由はすでにスラッキング法の項で述べたように U との化合物の安定性の影響である。

2.6.4 Th の精製 [1780] 2~5g の Th 試料を 0.5 atm. He ふん囲気下, 直流アークで熔融した結果を第18表 [1780] に示す, Cs, Sr は完全に除かれ,

R. E. は部分的に除かれる。しかし同時に b 表に示されるように, Pa, U も蒸発するから, 実際の操作はこれら燃料物質の損失をおさえながら核分裂生成物を分離するよう細心の注意が肝要である。Zr, Ru は全然蒸発しない。

Th を熔融させるもう一つの方法として, Th を真空中につるし誘導炉によって先端から順次加熱熔融させて Th 液滴を落下, 容器底に固化させる研究がおこなわれた [1780]。この場合も上述のアーク法と同じく容器と熔融体の反応の問題がないので, ルツボの材質に起因する影響をさけることができる。予備実験の結果では核分裂生成物の除去率はアーク法よりやや劣る。

2.7 帯溶融法<sup>1)</sup>

Ge, Si の精製法として有名な帯溶融法を U に適用し, 金属不純物の分離をおこなうことは可能である。しかし熔融体の移動速度を 1/100~1/500 in/min 程度におそくしなければいけないことがわかった。したがって本法は実験室用の小さい U を高純度でつくる方法として利用されると思われる。

照射 Th からの U の分離に関しても同様で, 実際の炉燃料の再処理に用いることは無理である。Th 中の U の分離の研究は熔融帯をアークで生成させるという独得な方法をとっている。

第18表 アーク溶融における Th の精製 [1780]

(a) 核分裂生成物分離

| 時間<br>min | 重量<br>g | 温度<br>°C | 除 去 率 % |       |    |     |    |    |    |    |    |  |
|-----------|---------|----------|---------|-------|----|-----|----|----|----|----|----|--|
|           |         |          | Ce      | R. E. | Cs | Sr  | Te | Zr | Ru | Nb | Pa |  |
| 32        | 2.85    | 1,650    | 25      | 52    | 99 | 100 | 20 | 0  | 0  | —  | —  |  |
| 42        | 4.10    | 1,800    | 35      | 65    | 99 | 100 | 73 | 0  | 0  | —  | —  |  |
| 24        | 2.51    | 1,850    | 85      | 78    | 95 | 99  | 89 | 0  | 0  | —  | 31 |  |
| 20        | 2.61    | 1,850    | —       | —     | 99 | 99  | 96 | 0  | 0  | —  | 25 |  |
| 2         | 2.80    | 1,900    | 64      | 78    | —  | 98  | —  | 0  | 0  | 0  | 8  |  |
| 4         | 2.89    | 1,900    | 31      | 53    | —  | 98  | —  | 0  | 0  | 0  | —  |  |
| 8         | 2.23    | 2,000    | 95      | 98    | —  | 99  | —  | 16 | 0  | 0  | 49 |  |
| 8         | 3.06    | 2,000    | 53      | 37    | —  | 99  | —  | —  | 0  | 0  | 49 |  |

(b) Pa, U, Th の蒸発

| 時間<br>min | 重量<br>g | 温度<br>°C | Pa | 蒸 発 率 %<br>U | Th   |
|-----------|---------|----------|----|--------------|------|
| 5         | 2.35    | 1,900    | 23 | 3.53         | 0.68 |
| 20        | 2.99    | 1,900    | 37 | 17.29        | 3.16 |
| 10        | 3.97    | 2,000    | 28 | 10.45        | 3.04 |

### 3. パイロットプラントの建設計画

#### 3.1 EBR-II [541] [1795]

高温ヤ金法を実際の原子炉と組合わせて、パイロットプラント規模の研究をおこなう企てが、EBR-II について精力的に進められている。EBR-II が選ばれた理由は、一つは高出力密度の高速増殖炉に対して高温ヤ金法の特長がよく発揮できること、もう一つは高速増殖炉の開発は長期にわたる計画の下に進められており、高温ヤ金法がおりこめるのもそういう長期的性格の計画に限られるからである。

ANLの手によってIdahoに建設されるEBR-II燃料サイクルプラントは、まずスラッキング法による炉心処理をめざしている。135日燃焼、燃焼度2atom%の燃料は15日の冷却期間をおいて処理される。燃料サイクルが定常状態に達した後の燃料組成は第19表[541]のようになると推定されている。

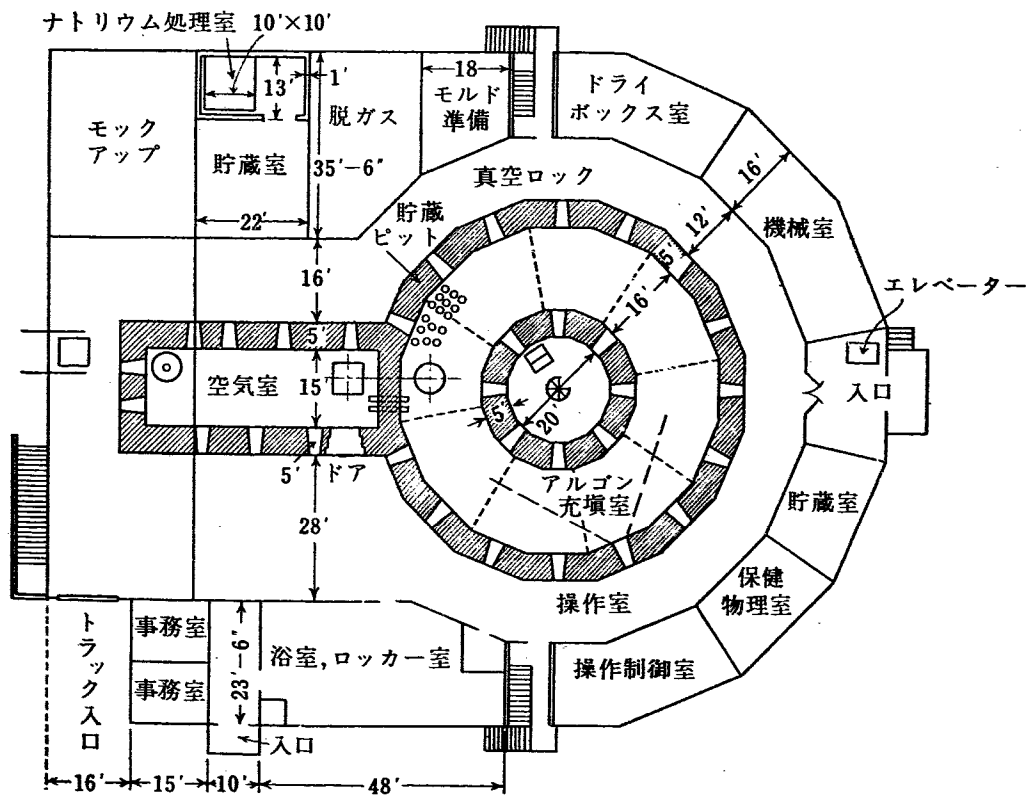
10kgの照射燃料はジルコニアルツボ中で溶解する。この過程で出る非凝縮性ガスはコレクタータンクに集め、放射能が減衰してから外部へ放出する。凝縮性ガ

スは表面活性剤 Molecular Sieves (Linde Air Product Co. 製) にトラップし、固体廃棄物として処理する。Uより酸化しやすい成分はスラッグ中に入る。精製された溶融体は流し出してインゴットとし、新しい燃料要素に成型される。

スラッキング操作、燃料要素成型はすべて遠隔操作でおこなわなければいけない。これに限らず、あらゆる

第19表 EBR-II燃料の F.P. 濃度 [541]

| 金属 | %    | <sup>235</sup> U 60% content<br>5% New Metal per cycle |
|----|------|--------------------------------------------------------|
| Zr | 0.1  |                                                        |
| Nb | 0.01 |                                                        |
| Mo | 3.4  |                                                        |
| Te | 1.0  |                                                        |
| Ru | 2.6  |                                                        |
| Rh | 0.5  |                                                        |
| Pd | 0.3  |                                                        |



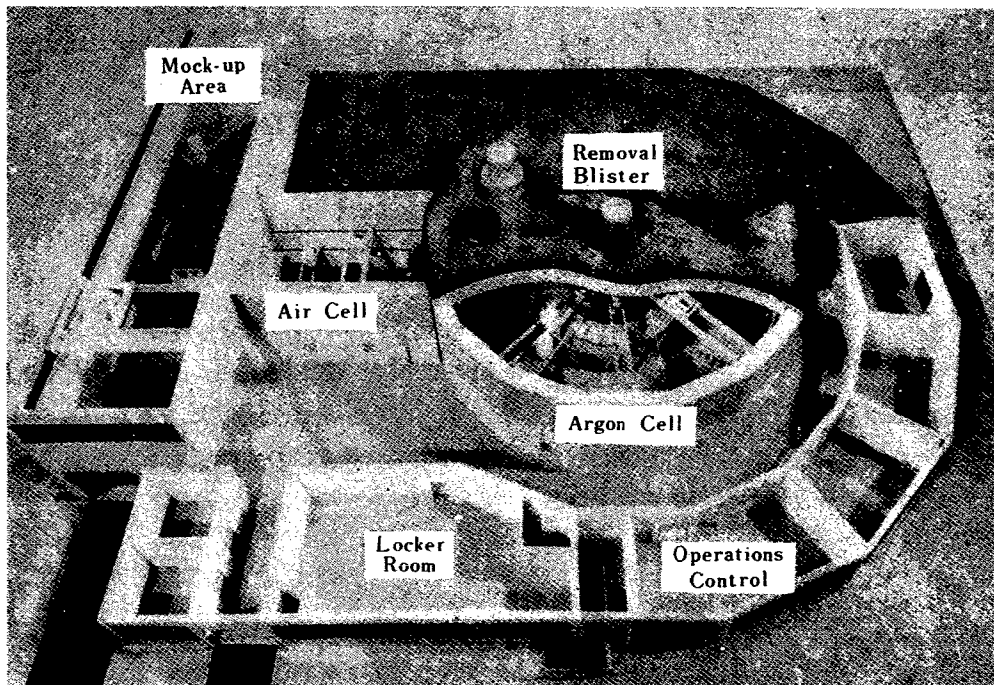
第7図 EBR-II燃料処理室、一階平面図 [541]

る高温ヤ金法の発達は遠隔操作技術の進歩と密接につながっている。高温ヤ金法に関連した遠隔操作装置、運転についてのレビューとして文献<sup>2)</sup>がある。

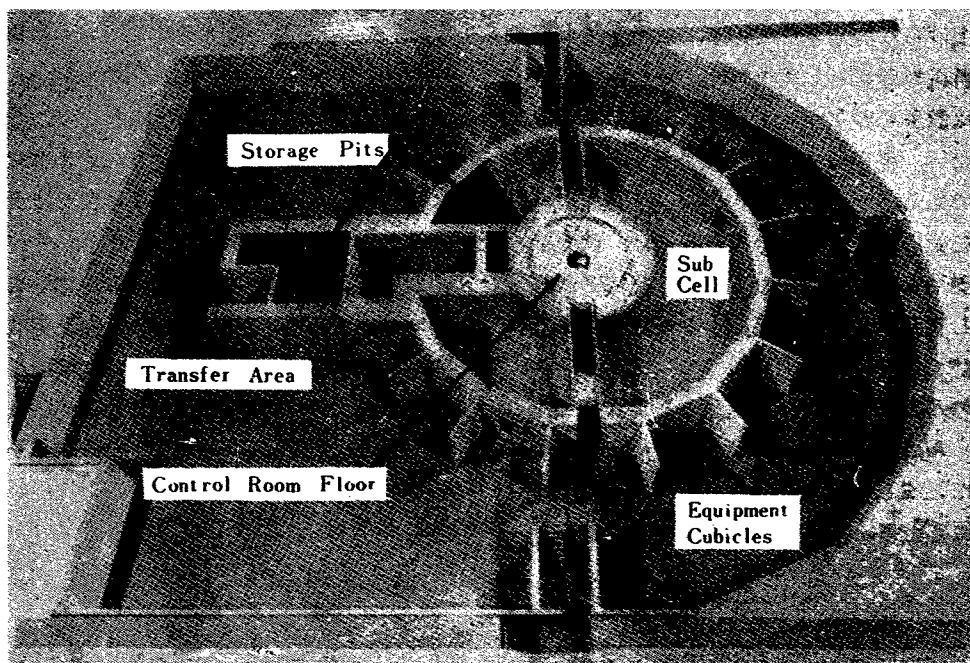
燃料サイクルプラントに必要な装置のモックアップその他必要な準備は大分以前から進められ、実際のプラントは1959年に建設を始め、1960年にでき上る予定である。ANLでほぼ完了したプラント建物の設計概要を第7, 8, 9, 10図[541]に示す。第7図の右側の円形（正しくは16辺形）のセルはアルゴンふん

囲気で満たされ、この中ではPu, Mg, U, Naをそのまま扱えるようになっている。第7, 10図でわかるように中央に円形の操作室が設けられている。第7図左側矩形のセルはairふん囲気である。

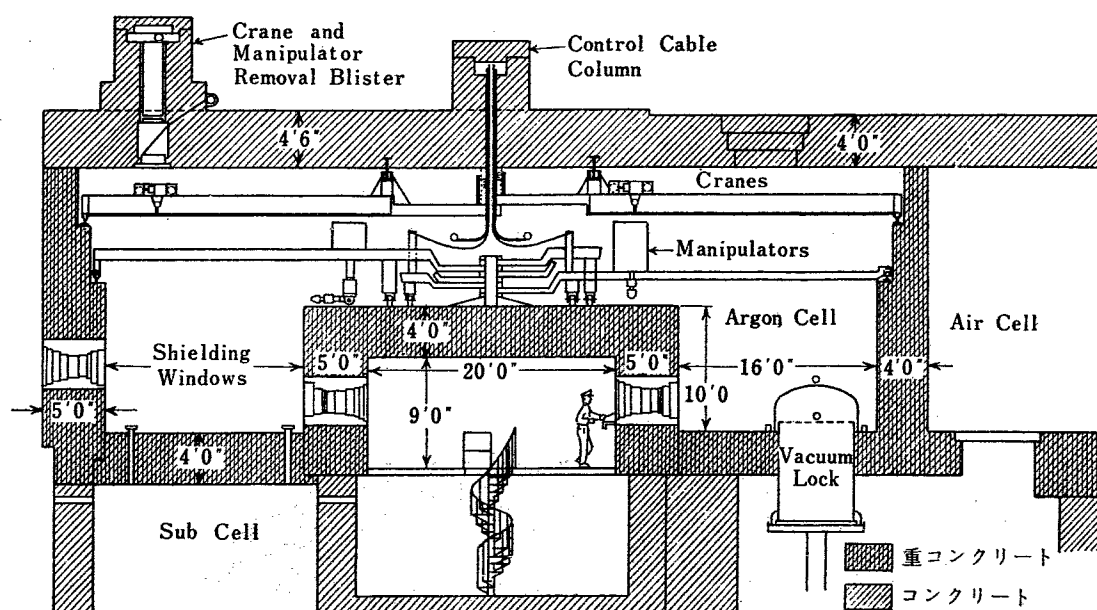
その他建築構造上の詳細が[541]に記されている。ANLはさらにEBR-IIブランケットを液体Zn, 液体Mgによって処理する計画をたてている。



第8図 燃料処理室模型一階 [541]



第9図 燃料処理室模型地階 [541]



第10図 燃料処理アルゴン室立面図 [541]

### 3.2 その他 [1780] [1795]

Atoms International は SRE 燃料をスラッキング法で処理する予定で準備中である。U 燃料数 kg をジルコニアルツボで処理する装置、および燃料再成型装

置のールドモックアップがほとんど完成した。

BNL は LMFR 燃料を熔融塩抽出で処理すべく計画内である。しかし最初につくる小型の LMFR には適用せず、2 番目のものにとり入れる予定である。

## 4. 結 び [1795]

高温ヤ金法は、1952 年頃から経済的な燃料再処理法としてとり上げられ開発されている。この方法が、動力原子炉燃料再処理法として技術的、経済的に成立するかどうかは数多くのプラントを建設、運転してみないとわからない。現在はまだ最初のプラントが建設中という段階である。

溶媒抽出法を始めとする湿式の再処理法は、歴史的に見て原子兵器用として発展したもので、経済的に高くつく。しかし高温ヤ金法が湿式法より安価であるという証明はまだできない。

高温ヤ金法の基礎的研究に伴う困難として次のことがあげられる。高温の研究は水溶液の研究に比し実験条件の再現性に乏しい。水溶液において、溶質濃度や pH を一定にしたり、温度を一定に保つことは容易

であり手間どらない。しかし熔融塩の組成を一定に保ったり、温度を一定にすることは、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 、 $1,400^{\circ}\text{C}$  の高温でははるかに困難で時間もかかる。

2. に述べた実験結果を見てもこのことは明瞭にわかる。ただ 1 回の実験結果をそのままのせる例がしばしば見られるが、水溶液の研究発表では普通そういふことはない。これは高温であること、その他いろいろの制約を受けて実験条件を研究者が意のままに整えられないためである。試料の分析、物性定数の測定についても、高温とか熔融体では著しい制限を受けることはいうまでもない。高温ヤ金法基礎的研究は学術的に興味がある。しかし、その研究は時間がかかる性質のものである。

## 文 献

## 第2回ジュネーブ会議報文

- [32] F. S. MARTIN, I. L. JENKINS, N. J. KEEN: Processing of reactor fuels by liquid metals.
- [517] P. CHIOTTI, A. F. VOIGT: Pyrometallurgical processing.
- [538] L. BURRIS, N. R. CHELLEW, S. LAWROSKI, G. A. BENNETT, A. A. CHILENSKAS, M. ADER, H. M. FEDER, J. B. KNIGHTON, I. O. WINSCH, J. WOLKOFF, W. A. RODGER: Developments in melt refining of reactor fuels.
- [540] HAROLD M. FEDER, ROBERT J. TEITEL: Purification of reactor fuels and blankets by crystallization from liquid metal solvents.
- [541] M. LEVENSON, G. BERNSTEIN, J. GRAAE, L. F. COLEMAN, D. C. HAMPSON, J. H. SCHRAIDT: The pyrometallurgical process and plant for EBR-II.
- [1434] R. H. WISWALL, J. J. EGAN, W. S. GINELL, F. T. MILES, J. R. POWELL: Recent advances in the chemistry of liquid metal reactors.
- [1780] G. E. BRAND, D. I. SINIZER, E. W. MURBACH, W. N. HANSEN, J. R. FOLTZ, K. L. MATTERN: Methods and equipment for low decontamination processing of metallic nuclear fuels.
- [1781] O. E. DWYER, A. M. ESHAYA, F. B. HILL: Removal of fission products from uranium-bismuth fuels.
- [1795] J. H. SCHRAIDT, M. LEVENSON: Developments in pyrometallurgical processing.

## その他

- 1) HAROLD M. FEDER: The Chemistry of Pyrometallurgical Process, A. Review, Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, held at Brussels, Belgium, May (1957).
- 2) E. MOTTA, D. SINIZER, G. BRAND, J. FOLTZ, W. GARDNER, J. BALLIF, J. GUON, G. KENDALL, T. LUEBBEN, K. MATTERN: Pyrometallurgical processes; Process and Equipment Development. (*Ibid.*)

# 放射性同位元素

## 1. 放射線同位元素の製造

### 1.1 概 説

ラジオアイソトープ (RI) の製造に関しては、原理的に特に新しいことはこの会議には見当たらないが、しかし今までに開発された基盤の上に伸長発展しようといういぶきを感じられる。重要な動向としては、核分裂生成物を RI の製造工業の中にとり入れてコストの低下をはかろうとする試みが成功しながら着々進んでいること [831]、各種のラベル付き化合物の製造がいわゆる放射合成 (radiosynthesis) の技術をも含めて多彩におこなわれ出したこと [2332] などであろう。

核分裂生成物は第1回の原子力平和利用国際会議のさいに RUPP [314] によって報告がなされている。また  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  の反跳を利用する放射合成は、パリで開かれたユネスコのアイソトープ会議 (1957) に報告が出ている。

有機ラベル付き化合物の製造は次の項でふれる。

RI の製造が一人前の工業らしく生長してきたという感じが強い。それは従来ガラス器具で済ませていた装置を、ステンレス製にして大型化してゆく傾向の中にも見られる。処理の方法についても、小規模な生産では問題にならなかった点が、大量生産では障害になり、処理法全体が大量生産に適応してきつつある。商業的意味のある RI の製造種目が増している。

核分裂生成物を利用する RI の生産プラントは米国オークリッジ国立研究所で建設された。 $^{137}\text{Cs}$  のような長寿命の RI から  $^{131}\text{I}$  のような短寿命の RI にまでわたっている。

ソ連においても RI の製造が活発におこなわれている<sup>2)</sup>。

同位体分離をおこなった安定アイソトープを RI 製造のターゲットとして用いる可能性が増してきた。これは安定アイソトープのコストと関連する問題である。

ある種の RI の製造には現在でも安定アイソトープ

が用いられているが、その他のものでも安定アイソトープを用いれば純度が上り、比放射能の高まるものがある。ソ連からの報告では非常に簡単であるが、この方面への指向を伝えている [2332]。

以上のようなことが主要な問題点と考えられる。以下には個々の問題について各論的にふれてみよう。

### 1.2 核分裂生成物の RI 製造プラント

米国における核分裂生成物の RI 製造プラントにはいくつかの特長が見られる。その一つは装置が大型化していることで、従来のものにかかなり思いきった改革をしていることである。ガラスの装置を用いるかわりにステンレス鋼の装置が用いられ、化学処理の方法もステンレス鋼の腐食が問題にならぬような方法が採用されている。10 ガロンから 2,000 ガロンの容積のステンレス鋼の装置が必要となっている。年間数百キロキュリーの核分裂生成物がパイロットプラントで処理されている。

前回のジュネーブの会議で RUPP [314] が報告した方法以来いくつか化学処理工程に改革があり、その結果として装置の簡易化と収率の向上がみられた。

$^{137}\text{Cs}$  の製造にはアンモニウム明バンと共結晶させる方法が採用されている<sup>1)</sup>。従来は  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  の形をイオン交換法で  $\text{CsOH}$  にかえ、さらに  $\text{CsCl}$  の形にかえていた。しかしイオン交換樹脂は数千キュリーの  $^{137}\text{Cs}$  によって放射線損傷が大きく、製品中に好ましからぬ有機物が混在することになる。 $^{137}\text{Cs}$  を塩化白金酸塩として直接沈殿させると、イオン交換法が省略できて製品の質がよくなり、装置が単純になることが報告されている。ルビジウムの混合している場合には分別結晶法を用いて Cs の損失をきわめて少なくして精製できる。塩化白金酸塩としての沈殿は 99.9% 以上である。これをヒドラジン水化物を過剰に加えて Cs を可溶性として溶液に残し、ヒドラジンを溶液を煮沸して除き、沈殿した白金はあとで王水にとかす。白金と分

離した Cs は CsCl, NH<sub>4</sub>Cl, HCl を含むが, これは濃縮してアンモニウムイオンは王水で飛ばす. 硝酸根は HCl と煮沸して除く. このようにして CsCl が得られる. 中間プラントのテストで 8,870 キュリーにおよぶ <sup>137</sup>Cs が処理され, 収率は 98.8%<sup>2)</sup>, 比放射能 22.0 キュリー/g であった. 製品は錠剤としてステンレス鋼のカプセルにつめる.

<sup>144</sup>Ce の分離にはリン酸セリウムの沈殿が用いられていたが, ヒ酸セリウムに改められた. <sup>147</sup>Pm はフッ化プロメシウムとして沈殿している<sup>3)</sup>.

1955 年に Rupp<sup>4)</sup> により報告されたパイロット・プラントは完成を見, 廃棄物の処理をおこなっている. 液体の処理には, ステンレスの内張りをした容器を用い 250~500 ガロンにおよぶ量を扱う. 最初の類似の RI の分属には沈殿器, 遠沈器, 口過タンク, 沈殿溶解タンクの 4 部が用いられる.

液体の移送は, 圧サク空気バルブでコントロールされ, 温度などはパネル前面の計器に自記される. 液体の移動はジェットとダイヤフラムポンプでおこなわれている. pH 測定などは遠隔操作セルでおこなわれている. 試薬を安全に加えるためには, ベントバルブを用いている.

短寿命 F.P. の処理のためにも同様な小型のプラントが用いられ, F.P. 溶液から <sup>131</sup>I を蒸留し, ウランを溶媒抽出してから, <sup>103</sup>Ru, <sup>95</sup>Zr+<sup>95</sup>Nb, <sup>140</sup>Ba, <sup>89</sup>Sr などが分離されている. 希土類元素はシュウ酸ランタ

ンと共沈させてイオン交換法で <sup>141</sup>Ce, <sup>147</sup>Nd, <sup>143</sup>Pr, <sup>91</sup>Y などに分離している. プラントの能力は月 400 キュリーにおよぶ<sup>5)</sup>.

気体 RI として <sup>85</sup>Kr, <sup>133</sup>Xe, <sup>131m</sup>Xe, T<sub>2</sub> などが製造されている. <sup>85</sup>Kr は F.P. の Xe からガスクロマトグラフで分離され, 木炭に吸着貯蔵する. <sup>133</sup>Xe は <sup>131</sup>I 製造プラントでウランを溶解するときに回収される. <sup>131m</sup>Xe は <sup>131</sup>I の壊変生成物として得られる.

### 1.3 その他

ソ連からの報告は RI 製造の技術的問題をのせており, ソ連の RI 製造の水準を示すものとして興味深い. しかし, とりたてて新しいことは含まれていない. RI 製造のために, 半減期と比放射能の点から照射を 4 グループに分けておこなっている. 第 1 は半減期 3 日以内の短寿命のもの, 第 2 が半減期 30 日までのもの, 第 3 は半減期が 30 日以上のもの, 第 4 は <sup>14</sup>C や <sup>36</sup>Cl のような非常に長寿命のものである.

ソ連の無機ラベルつき化合物の製造について 2, 3 述べる. <sup>59</sup>Fe をラベルづけした黄血塩を作るには, ぶつうの再結晶法のかわりに 80% メタノールを加え, 溶解度を減らして分離している. 収率がよく純度も高い. <sup>51</sup>Cr ラベルつき重クロム酸カリの製造には, <sup>51</sup>Cr を含む酸化クロムをカセイカリで処理し, イオン交換法 (H 型イオン交換樹脂を用いる) で精製している.

## 2. 標識有機化合物の合成

### 2.1 基本化合物の合成

原子炉から製造される放射性同位元素の化学の分野における利用には二つの重要な方法がある. 一つは放射性同位元素の放射線による化学反応の利用であり, 他の一つはトレーサーとしての放射性同位元素の利用である. 中でも標識有機化合物は化学, 化学工業, 生物学, 医学, 農学の分野で重要な用途をもっている. 標識有機化合物は <sup>14</sup>C, <sup>35</sup>S, <sup>3</sup>H, <sup>32</sup>P, <sup>36</sup>Cl などの放射性元素を含む有機化合物の総称である. これらの化合物の需要は非常に増加し, 各国とも盛んにその合成法の研究をおこなっている.

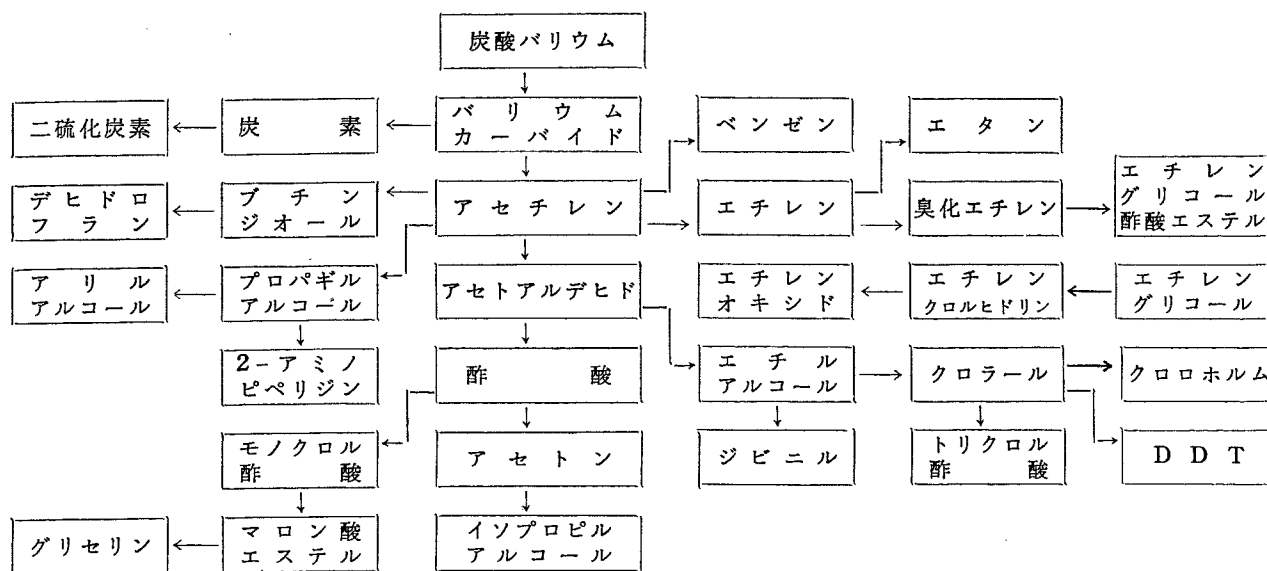
これらの合成にあたっては放射線による危険の十分な知識を必要とする. 第 1 表はこれらの元素の半減期,

$\beta$  線のエネルギーを示す.

<sup>14</sup>C, <sup>35</sup>S などはエネルギーが低いので放射線の透過力は小さい. しかし <sup>32</sup>P は大量をあつかうには十分なしゃへいが必要である. これらの合成法は簡単で, 放射性同位元素の比放射能を少なくすることなしに, 全

第 1 表

| 元素               | 半減期                 | 最大エネルギー<br>(MeV) |
|------------------|---------------------|------------------|
| <sup>3</sup> H   | 12.5 年              | $\beta^-$ 0.019  |
| <sup>14</sup> P  | 5570 年              | $\beta^-$ 0.155  |
| <sup>32</sup> C  | 14.3 日              | $\beta^-$ 1.71   |
| <sup>35</sup> S  | 87.1 日              | $\beta^-$ 0.167  |
| <sup>36</sup> Cl | $4.4 \times 10^5$ 年 | $\beta^-$ 0.713  |

第2表  $^{14}\text{C}$  標識化合物合成の図式

体の収率の良いことが望まれる。

したがって、この合成にあたっては次の点に注意する必要がある。

- 1) 合成経路と反応条件の検討
- 2) 合成スケールの検討
- 3) 実験装置の改良

以下に、ジュネーブ会議に発表された論文を紹介する。

ソ連においては  $^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  などの放射性同位元素を含んだ標識有機化合物が 280 種以上合成されている [2322]。このように多くの種類の標識化合物はそれぞれの元素について、1, 2 の出発物質から通常の有機合成法のほか、同位元素交換、ホットアトム反応、生合成などの特殊な合成法が用いられる。

$^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  などの軟  $\beta$  放射体はグローブボックスで数百ミリキュリーから数キュリーの程度までとり扱える。 $^{14}\text{C}$  標識化合物の合成においては炭酸バリウムからシアン化ナトリウム、バリウムカーバイド、メタノール、バリウムシアナミドなどの合成の鍵となる物質を作る。第2表は  $^{14}\text{C}$  標識化合物合成の図式である。この表には段階が少なく、収率の良い方法を示している。ベンゼン-1- $^{14}\text{C}$  をアセチレンから合成するのはベンゼン-1- $^{14}\text{C}$  を合成するのより簡単でありかつ比放射能の高いものができる。またこの表にのせてある合成法は最終生成物として数 10 ミリキュリーから数キュリーの程度までとり扱える。これは普通の文献の約 100 倍の量である。具体例をあげると、炭素の合成はバリウムカーバイドを一酸化炭素気流中で  $700^\circ\text{C}$  に加熱して作る。この際のアイソト

ープ交換は 1% 以下である。カルボン酸の合成はグリニャール試薬に二酸化炭素を反応せしめる。二塩基性酸、オキシ酸、ケト酸はハロゲン化物に  $\text{K}^{14}\text{CN}$  を作用させる。ベンゼン-1- $^{14}\text{C}$  は 1, 5-ジブロムペンタンのグリニャール試薬に酢酸-1- $^{14}\text{C}$  エチルを付加し、トルエンを通して合成される。

以上のようにして 180 種以上の  $^{14}\text{C}$  標識化合物が合成されている。

$^{35}\text{S}$  を含む標識化合物は 50 種以上合成されている。出発物質はイオウである。中間体としては硫酸バリウム、硫化バリウムを用いる。 $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  などは水から再結晶、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  などは蒸留、 $\text{KCNS}$  はアセトン抽出で精製する。収率はイオウを出発として  $\text{KCN}^{35}\text{S}$  で 90%,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  で 95% である。第3表は  $^{35}\text{S}$  を含む標識化合物合成の図式である。

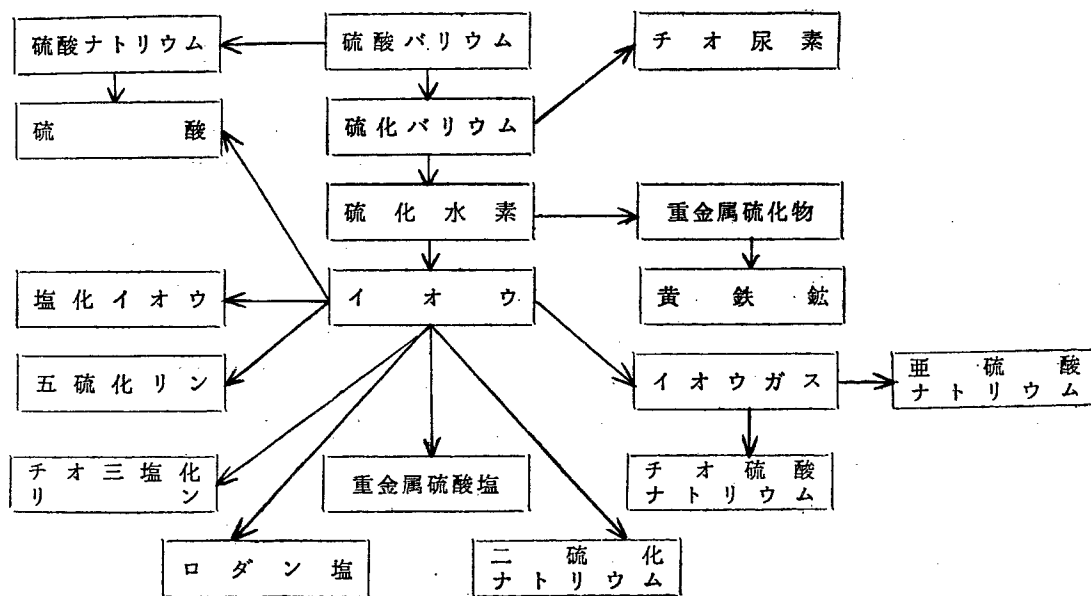
この表にあげた物質からさらに薬品などが合成される。たとえばチオ尿素からシステイン、ビタミン  $\text{B}_{11}$ , サルフェゾールなどが合成される。二硫化炭素からはチウラムやキサントゲン酸アルキルが合成できる。

T 標識化合物の合成には  $\text{T}_2\text{O}$  と  $\text{T}_2$  を用いる。

これは D の場合と全く同じ方法である。不飽和化合物に  $\text{T}_2$  付加させたり、 $\text{LiAlH}_4$  のトリチウム化したものを用いたりする。芳香族トリチウム化合物は芳香族炭化水素とトリチウム化された液体アンモニアを  $\text{KNH}_2$  を触媒として水素の同位元素交換をおこなわせる。



第 3 表 <sup>35</sup>S 標 識 化 合 物 合 成 の 図 式

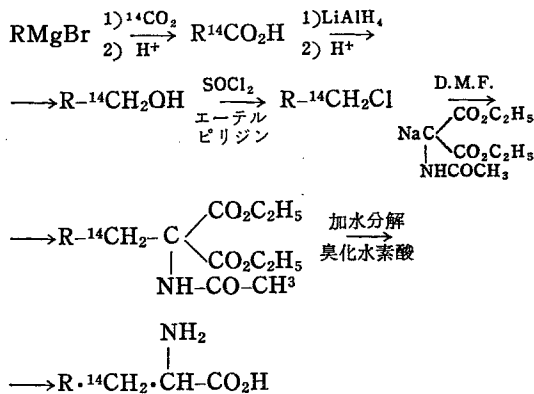


2.2 生物化学に用いられる標識化合物 [1234]

フランス原子力委員会の放射性元素で標識した有機化合物の合成は 1954 年末までに放射能測定用の有機ケイ光体の製造およびその研究をおこなった<sup>2-24)</sup>。この間にも研究は世界市場に出ていない標識化合物の合成研究にも力を注ぎ、インドール酢酸(インドール核の α 位置に標識されたもの)、ピリジン核に標識されたイソニアジド、グルタミン酸 <sup>14</sup>C, カルボキシ <sup>14</sup>C プロリンを合成した。1955 年以後は標識化合物の合成に総力を注ぎ、1955 年には 27 件、1956 年に 79 件、1957年には 111 件、1958 年の 5 月 15 日までに 52 件の売上げを見、1958 年 4 月のカタログには 136 の製品名をのせるにいたっている。つぎに 2, 3 の代表的な化合物の合成法を述べる。

ベンゼン <sup>14</sup>C<sub>6</sub>……トリフェニルホスフィンニッケルカルボニル (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PNi(CO)<sub>2</sub> を触媒にしアセチレンを重合で 2 段階で Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> より放射性ベンゼンを合成することができた。14.3 m mol のアセチレン、0.8 ml のアセトニトリル 30 mg の触媒を肉厚ガラス容器中で 80°C 24 時間反応させ、生成物はセライト 545、固定相 30% ノニルフタレートによるガスクロマトグラフィによって精製 74% のベンゼンと 10% のスチレンを得る。18 mc/m mol の BaCO<sub>3</sub> より出発して 100 mc/m mol のベンゼンが得られた。

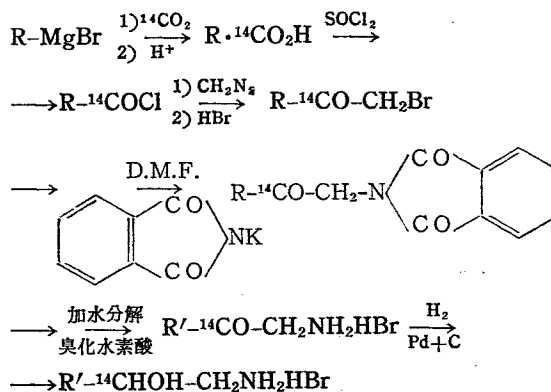
フェニル、および *p*-フルオルフェニル-2-β-アラニン <sup>14</sup>C。…天然に存在するアミノ酸の異性体がタンパク質にとり込まれるかどうかを研究する目的で、上記の物質をつぎのような反応によって作った。



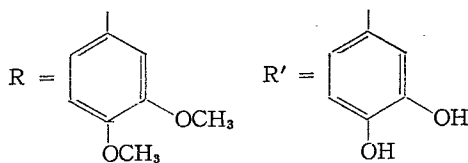
ここで R はフェニル、*p*-フルオルフェニル、2-チエニルのいずれかである。

|                         |                        |     |
|-------------------------|------------------------|-----|
| BaCO <sub>3</sub> からの収率 | フェニルアラニン               | 64% |
|                         | <i>p</i> -フルオルフェニルアラニン | 39% |
|                         | 2-チエニル-アラニン            | 57% |

ノルアドレナリン β<sup>14</sup>C(アルテレノール β<sup>14</sup>C) …この物質は生物体内での代謝で重要な物質で、合成法はつぎのようである。

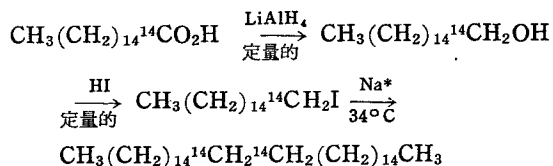


ここで



この生成物はイオン交換樹脂 Dowex 50 H<sup>+</sup> 溶離液 0.5 N HCl で分離精製 50 μc/ml になるまで濃縮アスコルビン酸を加え -20°C で貯える。この方法によりノルアドレナリンを BaCO<sub>3</sub> に対し 15% の収率で得た。なお比放射能は 18 mc/m mol であった。

ドトリアコンタン <sup>14</sup>C……長鎖状パラフィン系炭化水素を合成するのにカルボキシル <sup>14</sup>C-パルミチン酸を出発物質としてつぎの方法を試みた。



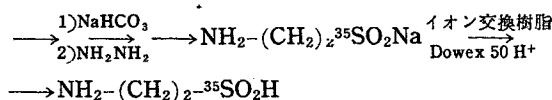
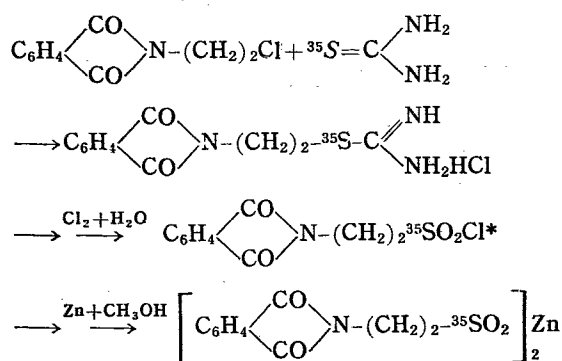
\* Mg では <26%, Zn では 20~43%

しかし上の反応を時間的に考えてみるとつぎのような結果が得られている。

| 反応時間    | ドトリアコンタンの収率 |
|---------|-------------|
| 20 hrs  | 12%         |
| 90 "    | 32%         |
| 8 days  | 73%         |
| 10 days | 70%         |

ドトリアコンタンの m. p. は 69~70°C, パルミチン酸からの放射化学的収率は 53% である。

アミノエタンスルフィン酸(ヒポタウリン) <sup>35</sup>S イオウの代謝におけるこの重要な物質の合成はいろいろとおこなわれているが、今までの方法はアミノ基をベンジルオキシカルボニル基で保護ししかも液体 NH<sub>3</sub>-Na で保護基をとりのぞいたりするような比較的複雑な反応行程を通らなければならなかったが、この方法では <sup>35</sup>S チオ尿素を用い流れ作業で <sup>35</sup>S ヒポタウリンを合成したのである。



\* CuCO<sub>3</sub> を加えると還元が起りやすくまた, Zn のかわりに Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na, K, Li のボロヒドライドを用いてみたが結果はあまり良くなかった。

最終生成物はイオン交換樹脂で精製している。

<sup>35</sup>S-ヒポタウリン m. p. 170~171°

チオ尿素に対する収率 37%

全放射能 2 mc

比放射能 1 mc/m mol

### 2.3 放射線による標識

β線の線源として <sup>85</sup>Kr を使用し, <sup>14</sup>C でラベルした炭酸ガスおよびアセチレンと有機物との反応を試みた<sup>25~47</sup>。

化学的合成法によって有機物をアイソトープでラベルすることは一般に手間のいることではあるが大切なことであるので種々の方法が試みられている。炭素の場合には困難な問題があるので放射線を利用する可能性を研究した。

0.5 g 程度の有機物と <sup>14</sup>C でラベルしたガス (2~3 mc 中約 1 mc) を取り, これに <sup>85</sup>Kr の 2c を加えて1週間, 室温で放置する。β線の線量は 5×10<sup>7</sup> rad である。未反応物および反応生成物を液体窒素で冷却後, Kr を除き, ついでドライアイス-トリクロルエレン系で冷却して炭酸ガスまたはアセチレンを除く。残査に適当な担体を加え, 分離, 精製し, キノリン中で触媒を使用し, 脱炭酸をおこなうことによって <sup>14</sup>C が側鎖にあるか芳香核中にあるかを決定した。

ベンゼン-炭酸ガス系: ベンゼン 0.5 ml, 炭酸ガス (2.4 mg, 1.3 mc) を <sup>85</sup>Kr で6日間照射し, 担体法で安息香酸を分離し脱炭酸をおこなうことによって <sup>14</sup>C が98%, 側鎖に存在することを確認した。反応混合物から分離したベンズアルデヒドはジメドン誘導体とし, ついでアルカリ性過マンガン酸カリウムで酸化して安息香酸とし, 脱炭酸して炭酸ガス中に41.3%の <sup>14</sup>C を見出した。これは照射によって生成したベンズアルデヒドの芳香核中に <sup>14</sup>C が存在することを示している。

ピリジン-炭酸ガス系: ピリジン 0.5 cc および炭酸ガス (2.3 mg, 1.1 mc) を 2c の <sup>85</sup>Kr で5日間照射する。生成物はペーパークロマトグラフィーで分離し, ピコリン酸, ニコチン酸, イソニコチン酸を確認した。これらには <sup>14</sup>C はすべてカルボキシル基に存在する。このほかにもペーパークロマトグラムのベ

ースラインに、かなりの量の活性を有した物質が残存するが確認していない。

ピリジン-アセチレン系：ピリジン 0.5 cc とアセチレン (0.8 mg 1.4 mc) の混合物を 2 c の  $^{85}\text{Kr}$  で 10 日間照射する。反応混合物にベンゼン 0.5 cc を加え、さらに塩酸で抽出する。残りのベンゼンをニトロ化し、ついで還元して、*m*-ニトロアニリンを得た。核中に放射能を有するベンゼンは、アセチレンの重合によって生成されたものである。

抽出した有機塩基は、最初にピコリン、ニコチン、イソニコチンの各酸を加えて過マンガン酸カリウムで酸化し、酸化生成物はペーパークロマトグラフィーで分離し、 $^{14}\text{C}$  の入ったピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸を確認した。これらの酸の側鎖を脱炭酸すると、活性はほとんど無くなる。

ステアリン酸-アセチレン系： 固体-ガス系の例として、ステアリン酸 (0.5g), アセチレン (1.1 mg, 2 mc) を 2 c の  $^{85}\text{Kr}$  で 11 日間照射する。ステアリン酸は、ガス接触面を大にするため、ガラスウールに付着させた。照射後、ガス生成物は完全にのぞき、残留物をエーテルなどで抽出することにより  $3.3 \times 10^{-4} \mu\text{C}/\text{mg C}$  の  $^{14}\text{C}$  を含んだ高分子を得た。

以上の結果から  $\beta$  線では有機物の水素をアセチレンまたは炭酸ガスなどからの置換基で置換することが可能であり、これらからの炭素は直接、もとの炭素骨格に結びついてということが明らかになった。分離された有機物中の  $^{14}\text{C}$  の%は WILZBACH の方法によるトリチウムの 1/10 である。

この段階では置換反応の機構に関する証明はない。

### 3. 放射性同位元素利用の進歩

#### 3.1 概 説

放射性同位元素の利用は W. F. LIBBY がいつているように原子時代において原子力発電などの核分裂、または核融合によるエネルギーの利用とともに重要な一面である。放射性同位元素は第2次世界大戦前にはサイクロトロンなどの加速器を利用して作られていたが種類も少なく、量もきわめてわずかであった。ところが大戦中に原子炉ができ、その中で多量に作られる中性子を利用することによってその種類、量が飛躍的に多くなり、また価格も安くなり戦後世界各国で各種の方面に利用されてきた。

将来は水素爆弾の地下爆発によって短時間に非常に多量の放射性同位元素がより安価に作られる可能性が W. F. LIBBY によって報告されているのでその利用はますます多方面にわたるものと推測される。放射性同位元素は工業、農業、医学、さらに科学的な研究手段として、各方面で使用されて目ざましい成果をあげている。第2回ジュネーブ会議において報告された放射性同位元素の利用を見ると、第1回の時に比較して原理的に新しいものがきわめてわずかである反面に第1回のジュネーブ会議後の3年間に原理的に可能であったことが実施され、実用化され、また実用化されていたものはさらに発展して広い範囲に数多く使用され、その精度が向上するなど、開発段階から発展段階にあ

るものといえよう。

しかしながら原理的に新しい利用方法もまったくなかったわけではなく、その最も注目すべきものは核融合反応の利用で、現在各国で盛んに研究されている熱核反応の制御による発電より一足先に完成した水素爆弾の平和利用であって、前にもふれたが水素爆弾を地下の深いところで爆発させて、大量の放射性同位元素を一瞬間に安価に作る方法<sup>48)</sup>や、また水素爆弾の膨大なエネルギーを利用して港とか運河を短時間に作る方法<sup>49)</sup>である。

放射性同位元素の利用は今後今まで使われてきた分野では質、量ともにますます発展するとともに、まだ開発されていない分野における放射性同位元素の利用は新しい種類の放射性同位元素が作られるのと並行して開発されてゆくことであろう。このことは今までにおける各国の放射性同位元素の製造量の急激な増加傾向からも予想される。

以下、第2回ジュネーブ会議で報告された放射性同位元素の利用状況を各分野別に紹介する。

#### 3.2 医学への応用

米国において臨床に利用<sup>48)</sup>する放射性同位元素として  $^{131}\text{I}$  よりもさらに寿命の短い  $^{125}\text{I}$  (25 分) が使用されており、また骨の病気には  $^{85}\text{Sr}$  (65 日) が、心臓の診断には  $^{85}\text{Kr}$  ガスが使われている。ガンの治

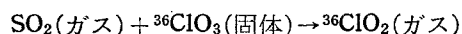
療に使われる放射線の体外照射装置は $^{60}\text{Co}$  1 キロキュリー程度のものが米国内で約 160 台あるが $^{60}\text{Co}$  よりもエネルギーの小さい $^{137}\text{Cs}$  が用いられるようになり数キロキュリーの装置が目下試験的に使われている。

### 3.3 農業への応用

放射性同位元素をトレーサーとして米国<sup>48)</sup>では作物の栽培に利用したり、乳牛の甲状腺と牛乳量の関係を調べたりしている。ソ連ではリンおよびカルシウムの同位元素を使って水中における生物学上の生産能力の研究に、またバルチック海において単位面積当りの魚の飼育能力の研究をおこなって成果をあげている。さらに放射性同位元素の別の利用方法として放射線による品種の改善がおこなわれており、米国の報告<sup>45)</sup>によれば放射線を使った場合には自然に起るよりも変異は 100 倍も促進されるとのことである。

### 3.4 産業への応用

第1回ジュネーブ会議以後3年の間にこの方面の利用は量的に非常に進歩した。まず米国<sup>48)</sup>では1953年以来放射性同位元素を利用する施設は3倍に増加し、これらに供給する放射性同位元素の量は18倍に達した。これらの施設では放射線透過試験、厚み計、石油探査に放射性同位元素を利用している以外に最近では $\beta$ 線の制動放射線(X線)の利用が手がけられている。新しい方面の利用方法として空気中の $\text{SO}_2$ ガスなどの有毒ガスの検出に



でできる ${}^{36}\text{ClO}_2$ を測定して $\text{SO}_2$ を検出したり、また低レベルの放射線測定装置の発達により中性子放射化分析による流れ作業中の工程管理が厚み計と同様に利用されるようになるものと思われる。

つぎにソ連においては30の科学研究団体と20の鉄鋼工場で放射性同位元素を鉄鋼工業へ利用している。さらに非破壊検査、流量計、液面計、厚み計その他の工程管理に放射性同位元素を利用しており、4,000台以上の装置が設計製作されている<sup>49)</sup>。安価なPo-Be中性子源は石油の探査のみでなく鉛、タンゲステン、水銀、アンチモン、モリブデン、ホウ素、石炭などの探査<sup>49)</sup>にも使用されている。エンジンの摩耗の研究に $^{59}\text{Fe}$ や標識化合物を含んだ燃料、潤滑油を利用<sup>49)</sup>している。半導体、原子炉材料中の微量の不純物の量を放射性同位元素を用いて決定<sup>49)</sup>したり、また分光分析の精度と最高感度の条件を決める研究<sup>50,51)</sup>に使用されている。

つぎに土木、鉱工業の面では土の密度、水分含有量の測定装置<sup>49)</sup>が作られており、また $\text{Na}_2{}^{35}\text{SO}_4$ を使って泥炭層の含水量<sup>52)</sup>を測っている。地下水の流れを ${}^3\text{H}^{53)}$ により、コンクリート中の $\text{SO}_4$ イオンの透過する深さと分布を ${}^{35}\text{S}$ を使って求めている<sup>53)</sup>。フローライトの浮遊選鉱に ${}^{14}\text{C}$ で標識したナトリウムトリデセライト<sup>49)</sup>を用いている。醸酵工業では ${}^{14}\text{C}$ で標識した酵母、グリコースを使って醸酵過程の研究<sup>54~57)</sup>をおこなっている。

つぎに放射線エネルギーの利用として米国<sup>48)</sup>では放射線の作用で高分子物質に架橋反応を起させて新しい高分子を作ったり、ポリエチレンフィルムの表面にスチレンを重合させてイオン交換膜を作っている。ゴムの加硫をイオウを使わずに放射線でおこなったり、石油工業で石油のクラッキングや炭化水素の側鎖を放射線につけたりしている。放射線の作用で亜硫酸ガスと酸素と炭化水素からスルホン酸の合成をおこなったり食品の殺菌、保存に使用したりしている。ソ連では低エネルギーの $\gamma$ 線または $\beta$ 線を亜鉛、アルミニウム、白金、ベリリウム、金、アームコ鉄に $0.02 \text{ r/min}\cdot\text{cm}^2$ の線量率で照射することにより試料表面から1mm以内の深さの硬度が大きくなり引かき摩耗を減少<sup>58)</sup>させている。ソ連における放射線化学は標識化合物の項において紹介されているのでここでは省略する。放射線を触媒として利用する例として $\text{K}_2\text{SO}_4$ と $\text{SO}_2$ の間のイオウの交換<sup>59)</sup>、また $\text{MgSO}_4$ と $\text{NaSO}_4$ を触媒としてシクロヘキサノールの脱水<sup>60)</sup>などに使われている。さらに穀物(コクゾウムシによる害)、野菜<sup>61~65)</sup>ジャガイモ<sup>66~67)</sup>、食肉<sup>61~65)</sup>、さらにマユの中のサナギ<sup>68~70)</sup>などの殺虫、殺菌、貯蔵に放射線が使われており、これらの放射線源としてラジウム200,000g相当量の ${}^{60}\text{Co}$ と5MeV、0.5kW出力の直線型加速器その他が設備されている。また醸酵工業では酵母からエルゴステリンの生成割合を放射線照射によって1桁大きく<sup>71~73)</sup>することができた。

### 3.5 放射性同位元素応用の将来<sup>48)</sup>

序文で紹介した水素爆弾の平和利用以外に将来における放射性同位元素の応用の可能性について米国のW. F. Libby はつぎの諸点をあげている。

(a) 書物を非常に長い年月の間保存するのに紙の組織の酸化による劣化を防ぐために ${}^{14}\text{C}$ で標識した紙で本を作ったり、炭酸ガスふんい気中に本を保存することによっておそらく2万年ものあいだ貯蔵することができる。

(b) 診断に今まで用いられてきた放射性ヨウ素、コバルトのキャプセルのかわりに放射性的炭素、水素で標識した丸剤を利用する。

(c) 石油精製の際に少量の  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  を使用して自動制御をおこなう。

(d) にせ札を防ぐために中性子に対する放射化断

面積の大きいものを入れておき、中性子で放射化分析をおこなって真偽を調べる。

(e) 地球を取りまく大気の動きを放射性同位元素で調べる。

などである。

## 文 献

### 第2回ジュネーブ会議報文

[831] E. LAMB, H. E. SEAGREN E. E. BEAUCHAMP: Fission product pilot plant and other developments in the radioisotope program at the Oak Ridge National Laboratory.

[2332] V. V. BOCHKAREV, E. E. KULISH, I. F. TUPITZIN: Some engineering and technological aspects of radioisotope and labeled compound production in the USSR.

[314] A. F. RUPP: Large scale production of radioisotopes.

### その他

- 1) S. J. RIMSHAW: Decontamination of fission product waste with separation of kilocurie quantities of cesium, strontium, rare earths and ruthenium; Sanitary Engineering Conference, Cincinnati, Ohio, TID-7517, Part 1-A (1956).
- 2) T. A. BUTLER: Oak Ridge National Laboratory, Personal communication (1957).
- 3) R. S. PRESSLY: Separation of Americium and Promethium, ORNL-2202 (1957).
- 4) A. F. RUPP: Methods of handling multikilocurie quantities of radioactive materials, *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Session G. 2, paper 583 A, Geneva, Switzerland (1955).
- 5) R. S. PRESSLY: Preparation of rare earth isotopes ORNL-2252 (1957).
- 1) V. V. BOCHKARAV, E. E. KULISH, I. F. TUPITZIN: A/conf. 15/P/2322.
- 2) L. PICHAT: A/conf. 15/P/1234.
- 3) C. BARET, L. PICHAT: *Bull. soc. chim. France*, **18**, 580-3 (1931).  
L. PICHAT, C. BARET: *Rapport C.E.A. n° 99* (1951).
- 4) L. PICHAT, M. AUDINOT, J. MONNET: *Bull. soc. chim. France*, **21**, 85-8 (1954).
- 5) L. PICHAT, C. BARET, M. AUDINOT: *Bull. soc. chim. France*, **21**, 88-92 (1954).
- 6) L. PICHAT, C. BARET, M. AUDINOT, M. HERBERT, J. LAMBIN: Radioisotope Conference 1954, p. 245-257, Butterworths, Londres (1954).
- 7) L. PICHAT, C. BARET: *Tetrahedron*, **1**, 269 (1957).
- 8) H. S. TURNER, R. J. WARNE: *J. Chem. Soc.*, 789

- (1953)
- 9) W. REPPE, W. J. SCHWECKENDICK: *Ann. Chem.*, **560**, 104 (1949).
- 10) F. WEYGGAND: Citing W. Reppe in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* t. IV Partie 2, p. 552 G. Thieme Verlag, Stuttgart (1955).
- 11) J. D. COX, R. J. WARNE: *J. Chem. Soc.*, 1893 (1951)
- 12) R. F. NYSTROM, W. G. BROWN: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2548 (1947).
- 13) J. C. REID: A. E. C. U. 216 (UCRL-320) (1949).
- 14) J. SHAPIRA, R. SHAPIRA, K. DITTMER: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3655 (1953).
- 15) D. T. MASUOKA, H. F. SCHOTT, R. I. AKAWIE, W. G. CLARK: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **93**, 5-7 (1956).
- 16) D. R. HOWTON, J. F. MEAD, W. G. CLARK: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2896 (1955).
- 17) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE, Thesis Paris, Science Faculty p. 9 (1957).
- 18) V. SHRINIVASAN, F. TURBA: *Biochem. Z.*, **321**, 362-67 (1956).
- 19) J. C. REID: Cited in *Isotopic Carbon*, p. 83, John Wiley and Sons, New York (1949).
- 20) GUYER, BIELER, HARDMEIER: *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1466 (1937).
- 21) J. NOSIK: *Chem. Listy*, **47**, 1236 (1953).
- 22) SCHUBACH-GOES: *Ber.*, **55**, 2900 (1922).
- 23) F. CHATAGNER, B. BERGERET: *Compt. rend. acad. sci.*, **232**, 448 (1951).
- 24) E. BRICAS, F. KIEFFER, C. FROMAGEOT: *Biochim. Biophys. Acta*, **18**, 358 (1955).  
J. AWAPARA: *J. Biol. Chem.*, **203**, 183 (1955).  
L. ELDJARN: *J. Biol. Chem.*, **223**, 353 (1956).  
D. CARALLINI, C. deMARCO, B. MONDOVI, *Giorn. Biochim.*, **2**, 338, (1953).  
E. E. KUPSTAS, D. J. HENNESSY: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5219 (1957).
- 25) C. L. TURTON: A/Conf. 15/p/284.
- 26) K. WOLFGANG, F. S. KOWLAND, C. N. TURTON: *Science*, **121**, 715 (1955).
- 27) F. S. ROWLAND, C. N. TURTON, R. WOLFGANG: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2354 (1956).
- 28) R. WOLFGANG, J. EIGNER, F. S. ROWLAND: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1137 (1956).

- 29) M. F. A. EL SAYED, R. WOLFGANG: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3286(1957).
- 30) A. A. GORDUS, M. C. SAUER, J. E. WILLARD: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3284 (1957).
- 31) F. S. ROWLAND, R. WOLFGANG: *Nucleonics*, **14**, No. 8, 58(1956)
- 32) F. S. ROWLAND, P. NUMEROF: *Int. J. Appl. Radiation*, **1**, 246(1957).
- 33) K. E. WILZBACH: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1013(1957)
- 34) R. W. AHRENS, M. C. SAUER, J. E. WILLARD: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3285(1957).
- 35) W. J. HOFF, F. S. ROWLAND: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **5**, 164(1958).
- 36) R. WOLFGANG, T. PRATT, F. S. ROWLAND: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5132(1956).
- 37) A. G. SCHRODT, W. F. LIBBY: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1267(1956).
- 38) A. P. WOLF, C. S. RADVANLY, R. C. ANDERSON: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3717(1957).
- 39) R. M. REMON, F. MAZZETTI, F. L. REYNOLDS, M. CALVIN: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6414(1956).
- 40) B. ALIPRANDI, F. COCACE, G. GIAOMELLO: *Ricerca Sci.*, **26**, 3029(1956).
- 41) B. ALIPRANDI, F. COCACE: *Ann. chim.*, **46**, 1204(1956)
- 42) T. HASHIZUME: *Nature*, **173**, 645(1954)
- 43) W. G. DAUBEN, J. C. REID, P. E. YANKWICH, M. CALVIN: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2117 (1946).
- 44) W. G. DAUBEN, P. COAD, : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2928(1949).
- 45) E. V. BROWN, E. CERWONKA, R. C. ANDERSON: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3735(1951).
- 46) J. C. BEVINGTON, E. J. BOURNE, C. N. TURTON: *Chem. Ind.*, 1390(1953).
- 47) S. C. BROWN, W. W. MILLER: *Rev. Sci. Inst.*, **18**, 496(1947).
- 48) W. F. LIBBY: Progress in the use of isotope, A/Conf. 15/P/2390(1958).
- 49) A. V. ТОРЧНЕВ, I. Т. АЛАДИЕВ, P. S. САВИТСКУ: Radioisotopes application, A/Conf. 15/P/2308 (1958).
- 50) З. Е. Вайнштейн: и Ю. И. Белнев Ж.А.Х. XIII 4. 1958/в печати/, XIII, 5, 1958,/в печати/.
- 51) Ю. И. Белнев, А. Н. Знидель: Ж. А. Х., XII 1, 1957 г.  
Ю. С. Заславский, Г. И. Шор: Радиохимическое исследование механизма действия присадок, снижающих коррозионный износ цилиндрично-поршневой группы двигателя, химия и технология топлива и масел, 9, 41-49/1957/.
- 52) М. П. Волярович, Н. В. Чураев, Б. Я. Минков: Исследование движения воды в торфе в лабораторных и полевых условиях с применением радиоактивных изотопов. Тезисы докладов на Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 1957, стр. 168.
- 53) Г. И. Флеров, К. А. Алексеев, Б. Г. Ерозоламский: Перспективы использования радиоактивных излучений в геологии при поисках и разведке полезных ископаемых. Тезисы докладов на Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 1957, стр. 137.
- 54) И. Я. Веселов, Н. В. Покровская, С. С. Рылкин: Участие  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CO}_2$  в биосинтезе пивных дрожжей и образование дрожжами веществ, вызывающих помутнение пива при хранении. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института пивоваренной промышленности, вып. У1, Москва, 1957, стр. 141.
- 55) И. Я. Веселов, В. М. Левачева: О скорости выделения меченого фосфора и углерода из веществ дрожжевой клетки в процессе брожения. Биохимия No. 3, 1956, стр. 2359.
- 56) И. Я. Веселов, Н. В. Покровская: Влияние углекислоты на размножение и бродительную способность дрожжей. Труды ВНИИПП, вып. У1. 1957 г., стр. 32.
- 57) И. Я. Веселов, С. С. Рылкин, Н. В. Покровская, В. Н. Жидь: Некоторые данные о физиологии и обмене веществ у дрожжей при сбраживании солодового сусла. Доклад на международной конференции по применению радиоизотопов в научных исследованиях. Париж, 20 сентября 1957 г.
- 58) Г. Н. Мещеряков: Влияние радиоактивных облучений низкой энергии на поверхностные свойства металлов /в печати/.  
Г. С. Ильин: Роль корня табака в синтезе никотина, физиология растений, том. 2, вып. 6, 1955, стр. 573.
- 59) В. И. Спицын, И. Е. Михайленко: ДАН СССР /в печати/.
- 60) А. А. Валандин, В. И. Спицын, Н. П. Лобро-сельская и И. Е. Михайленко: ДАН СССР /в печати/.
- 61) Н. Л. Черняев, М. Н. Меисель: Научные и практические вопросы лучевой стерилизации и пастеризации. Вестник АН СССР No. 11, 1956 г., стр. 38.
- 62) Н. Д. Черняев: Ядерная энергия и продукты питания, Новое Время 126, 1955 г.
- 63) Н. Д. Черняев: Применение радиоактивных изотопов для консервирования пищевых продуктов. Тезисы докладов на Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Биология, медицина и сельское хозяйство. Москва 1957 г. тр.

- 187.
- 64) М. Н. Мейсель, Т. С. Ремезова, Р. Д. Гальцова, Г. А. Медведева, Н. А. Помощникова, М. Н. Шальнова, В. М. Алексеева: Об особенностях инактивации микроорганизмов при лучевой стерилизации. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1-5 июля 1955 г. Биол. наука, Москва, 1955 г. стр. 106.
- 65) Б. Н. Зеленин, Г. Л. Павлова: Органогенетические и физико-химические изменения пищевых продуктов при их консервировании гамма-лучами. Тезисы докладов на Всес. научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Москва, 1957 г., стр. 188.
- 66) Л. В. Метлицкий, Б. А. Рубин, В. Г. Хрущов: Использование гамма-излучения для удлинения сроков хранения картофеля. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке /пищевая промышленность/, Москва, 1958, стр. 212.
- 67) Окунева: Гигиеническое изучение картофеля, облученного радиоактивным кобальтом. Тезисы докладов 12-й научной сессии Института питания АМН СССР. Москва. 1958 г.
- 68) Т. В. Цецхладзе, Р. А. Барнов, В. Е. Гиговане, Т. Н. Чхейдзе, Л. М. Тхелидзе: Замаривание и консервация коконов тутового шелкопряда гамма-излучением. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, изучение животного организма, 1958 г. Москва, стр. 226.
- 69) У. А. Арифов, Г. А. Гуманский, Г. А. Клейн, С. З. Пашинский, С. Н. Щенков: К вопросу морки и консервации коконов тутового шелкопряда гамма-лучами. Известия АН УзССР, сер. физ. мат. наук. 1957 г. No. 2, стр. 65.
- 70) У. А. Арифов, Г. А. Клейн, Г. А. Гуманский и Ш. А. Абляев: Водозащитная установка для гамма-радиационных исследований с источником  $Co^{60}$  активностью до 1,000 кюри. Докл. АН УзССР 1957 г. No. 10, тр. 5.
- 71) Р. Д. Гальцова, М. Н. Мейсель, Л. А. Селиверстова: Изменения в стеринном обмене дрожжевых организмов под влиянием рентгеновских лучей. Доклады Академии наук. вып. 6, том 98, 1954 год, стр. 1013.
- 72) Р. Л. Гальцова: Ионизирующие излучения как стимулятор биосинтеза эргостерина. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии. Москва, 1955 г., стр. 162.
- 73) Р. Д. Гальцова, И. П. Бакина: Условия ловышенного биосинтеза эргостерина дрожжевыми организмами. Тр. Всес. научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Растениеводство и агропочвоведение. 1958 г. /в печати/.

# ホットラボラトリー

“放射性物質の取り扱い”の中から、ホットラボに  
関係のある、[1459] (U. K.), [1629] (India), [1796]  
(U. S. A), および [2095] (Czechoslovakia), などの論

文は、ホットラボに関してそれぞれ内容において特質  
がある。順にそれらの内容について紹介し、比較検討  
する。

## 1. イギリスのホットラボラトリー [1459]

### 1.1 概 説

英国におけるホットラボ施設の共通的な一つの特徴  
は、非常に多く、鉛ブロックを組立てて一つの、ホット  
セルを作る方法がおこなわれていることである。ウ  
インズケールの、照射燃料の研究やいろいろの照射を  
うけた装置や材料についての実験をおこなう施設につ  
いてのべる。

### 1.2 ウインズケールのホットラボ

試料はウインズケールにある2基の、空気冷却の炉  
によって照射されたもので、クーリングポンドから遮  
蔽容器に入れてこの施設へ運ばれる。ここでは小型の  
水槽の中で燃料体の被覆をとり除き、燃料棒の外観試  
験がおこなわれる。つぎに切断され、顕微鏡検査に必  
要な処理を受けるためにホットセルへ入れられる。こ  
の水槽はとくに遮蔽をほどこされた、水の深さ 4 ft 6  
in くらいのものである。

このほか検査用の 9 in の鉛遮蔽容器があり、試料の  
運搬のほか低倍率の顕微鏡とカメラを使用して、燃料  
体の観察をすることができる。また各種の処理および  
検査をおこなう。ホットセルは第1図のように長く続  
いており、25~500 MeV-curies\* 程度のものを扱うも  
ので、遮蔽は、操作をおこなう前面は厚さ 4 in の鉛  
で組み立てられ、適宜遮蔽ガラス窓 (8" 厚) および  
ボールジョイント、トングスマニプレーターがつけら  
れる。後側の遮蔽は 12 in のコンクリートと、9 in  
のレンガで作られ、これらはコンクリートの台の上  
に、2 in の鉄板2枚をおき、その上にフレームを組ん  
でこれによって、積み上げられたもので、天井は 2 in

厚の鉄板3枚により遮蔽されている。セルの全長は約  
63 ft, 幅 4 ft, 高さ 7 ft 7 in である。付属の設備と  
しては、内部に短いコンベイヤー、試料や器具類の  
出し入れ装置、水、圧縮空気の配管および電気配  
線、排水などである。照明はナトリウムランプが使わ  
れている。空気調節は、ホットセルの部分は 120回/hr  
の換気回数でこれらの排気は木綿とアスベストのフィ  
ルターをとおして、モニタリングされて捨てられる。  
セル以外の部分の換気回数は約 40回/hr である。こ  
こから出たいろいろの廃棄物の取り扱いについては、固  
体では、機械加工のときの切屑、集合体を分解したと  
き出る小片などで、これらはセルのコンクリートの台  
に2カ所設けられてあるシュートにより遮蔽容器に入  
れられる。液体のものは、おもに放射性試料の切断研  
磨をおこなう部分より出され、コンクリート台の下の  
特別のセラミックフィルターをとおって処理施設へ流  
される。以上のほか、コールドホールからのラ  
ジオグラフィ用試料を扱う 3 ft 厚のコンクリートブロ  
ックで作られ、ANL-8 型マニプレーター、遮蔽窓な  
どを持った特別のセル、各種検査の方法およびその遠  
隔操作法、各セルへの試料の出し入れ方法、火災に対  
する装備および消火の方法などについて詳細にのべら  
れている。ハーウエルの  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  用の鉛遮蔽のセル  
はおもにヤ金用のもので、ウインズケールのものと  
とくに異なるのは、 $\alpha$ -emitter を扱うことである。こ  
こでは、

2 MeV-curies  $\beta, \gamma$  用

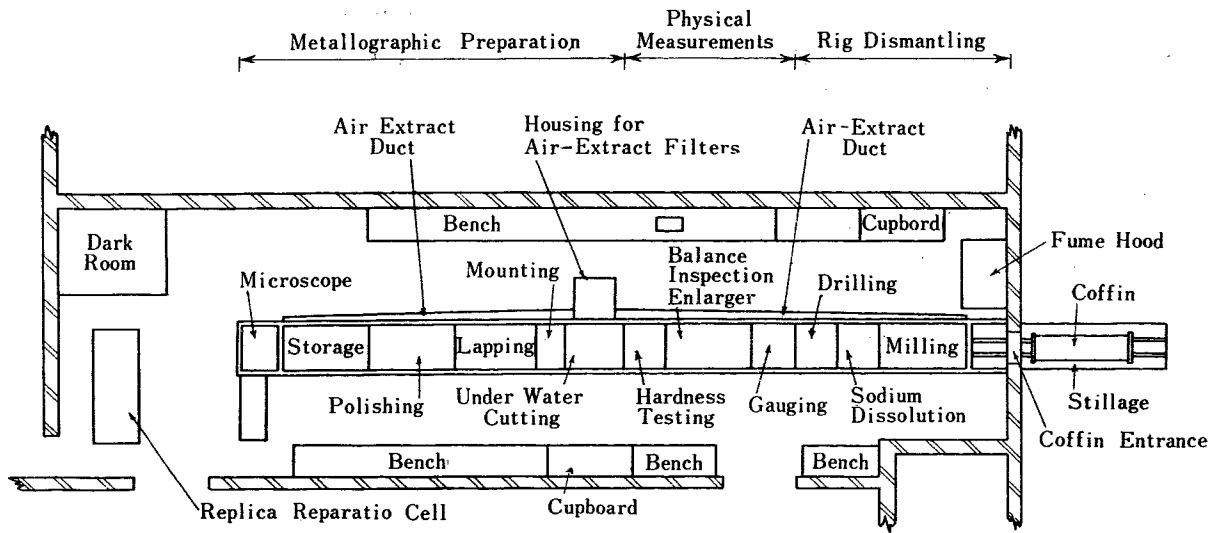
10 MeV-curies  $\alpha, \beta, \gamma$  用

1,000 MeV-curies  $\alpha, \beta, \gamma$  用

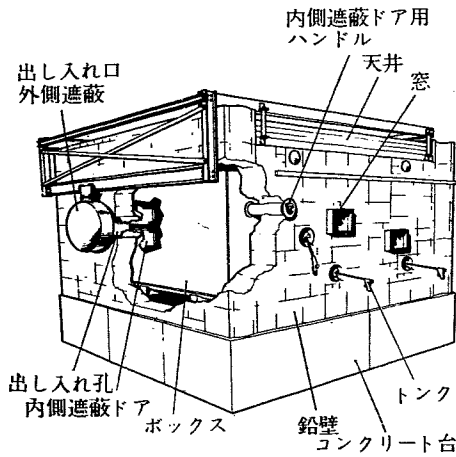
の3種類が紹介されている。

\* 英国では、このように curie 数と、その energy とを掛けた数を使用している。

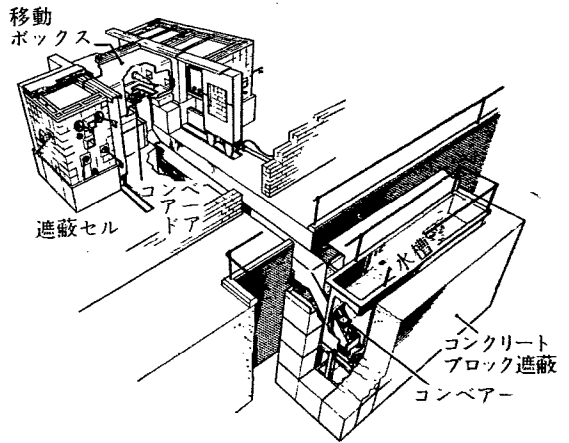




第1図 ヤ金用研究室の配置 [1459]



第2図 代表的なユニットセル [1459]



第3図 代表的な多数のユニットセルの使いかた [1459]

1.3 各種組立セル

単位セル ユニットセルは第2図のようなもので、コンクリート台 (比重 345 lb/ft<sup>3</sup>) の上に鉛ブロックを積み上げるのであるが、内側に、ガスタイトのボックスを入れねばならぬ。したがって、ボールソケット、マニプレーターの部分や遮蔽壁を通してセルへの物の出し入れなどに特別のくふうが払われる。内側のボックスには不活性ガスを送りその圧力を外側から水柱で 0.5~1 in 程度下げ、可燃物質の燃焼を防ぐとともにボックス内の放射性物質が外へ出ないようにする。照明はナトリウムランプとタングステンフィラメントランプを使いナトリウムランプは 140 W 4 本で 3,6000 ルーメンになる。ボックスの内面は容易に外からの操作で汚染除去をすることができるように仕上げてある。またボックスの除染の方法についてはなお詳しくのべられている。

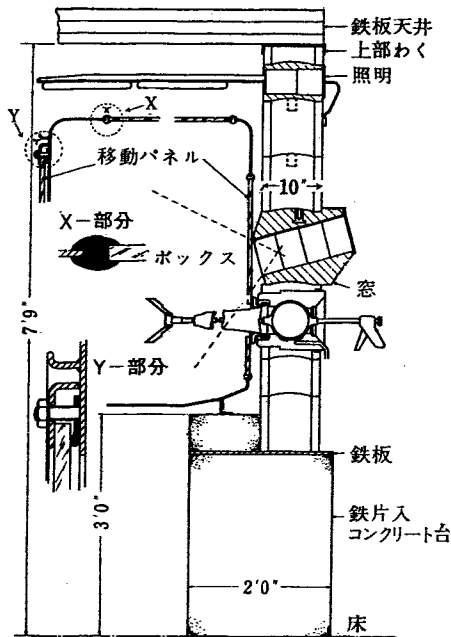
複合セル 単位セルを多数連結したもので、ヤ金用

または化学的処理に使われる。第3図のようなH型の積み合わせ方もその一例である。これは水槽と、セルをトレンチでつなげたもので、試料や器具を他のセルへ送り込んだり、あるいは取り出したりするための専用のセルを一つ持っているで、他のセルの稼働率がよくなる。各ボックスは水圧で動く鉄製の遮蔽スライドドアをもっている。

γ線に対する遮蔽 鉛の厚さに関してつぎのような表が出ている。これは点線源として、1 MeV の γ線について、線源が壁面から、1 ft のところにあるとき外側の壁の面が 0.3 r/week となるためのものである。

| Activity Level<br>MeV-curies | 鉛の厚さ (計算値)<br>inch |
|------------------------------|--------------------|
| 5                            | 6                  |
| 10                           | 6.5                |
| 100                          | 8                  |
| 1,000                        | 9.6                |

また A. E. R. E の鉛ブロックの標準の大きさは厚さ

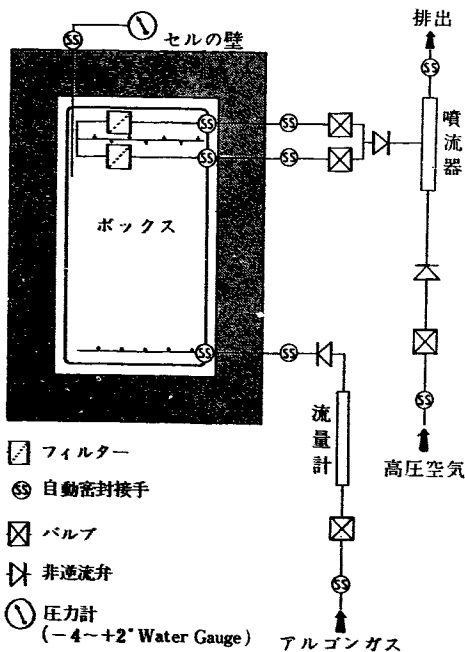


第4図 臭化鉛溶液遮蔽窓の詳細 [1459]

4 in の山型のものであるが、これでは不足なので、10 in にした。これらを積み重ねて、作られたセルが第4図で、ブロックの大きさと重さはつぎのとおりでこのブロックは巣の検査がおこなわれている。

| in | in  | ポンド |
|----|-----|-----|
| 9  | × 9 | 315 |
| 6  | × 6 | 140 |
| 3  | × 3 | 33  |

ボックス ステンレス・スチール板溶接仕上げ、磨耗に耐久性のあるペンキを塗る。ペンキのよいものが



第5図 内部のふん囲気調節の方法 [1459]

あれば、普通の鉄板で作ってもよい。このボックスの気密性は、普通使われる状態で、洩れがボックスの容量にして、1時間に、0.3% 以下でなければならぬ。

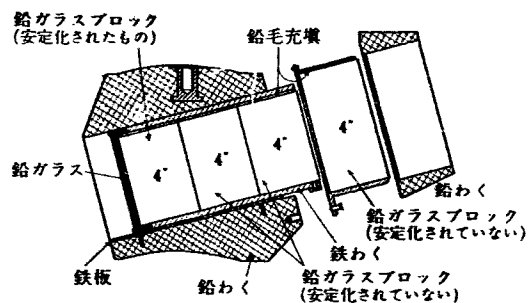
物の出し入れの方法については、汚染を伝えないことおよび、不活性ガスを薄めないようにせねばならない。A.E.R.E では P.V.C またはポリエチレンの長い袋を使っておこなう方法を決定し、それについて詳しく説明されている。

ボックス中の不活性ガスの調節 これはとくに注意を要することで、第5図のようにしている。すなわち外気との圧力差は水柱 0.5~1 in で、排気用のフィルターはボックスの内側に入っている。これは外側よりの操作で取り換えられる。排気の系統およびフィルターがセルの中で2つにわかれているのは、常時は1つを使用し、修理や取り換えのとき、他の1つを使用する。これらのコントロール装置はセルの前面のところに集められている。

遮蔽ガラス窓 標準の大きさは厚さ 4 in で 6 in × 6 in, 8 in × 8 in, 10 in × 6 in で、1,000 MeV-curies 用になると、4 箇を組合せて 16 in にする (第6図)。このほかに、ペリスコープ、ボールジョイント、トンク類、電気配線、などについてのべられている。なお APPENDIX [I] には、ホットラボの計画を立てる上に必要ないろいろの要素が列挙されており、考え方をまとめるのに非常に便利である。

2 MeV-curie β, γセル 4 in の鉛ブロックで遮蔽された、5 箇のボックスからなるもので、順次それぞれの仕事が決められ、①試料を受け入れる、②グラインダー、研磨、③機械加工、④電解研磨、⑤マイクロスコープ・TV カメラなどである。

100 MeV-curie α, β, γセル 金属顕微鏡用で、準備用のセルと検査用のセルの2つからなっている。第7, 8, 9 図のように鉛の厚さ 10 in の壁、鉄板、6 in の天井からなり、中にボックスが置かれる。トンクは 1/2 in と 3/4 in のものを使用している。



第6図 窓の組立 [1459]

## APPENDIX I [1459]

## Possible Factors Influencing the Design of Facilities for Handling Radioactive Materials

## ACTIVITY

|   |       |      |       |               |                |              |   |   |
|---|-------|------|-------|---------------|----------------|--------------|---|---|
| A | 1     | 2    | 3     | 4             | 5              | 6            | 7 | 8 |
|   | Alpha | Beta | Gamma | Form and Size | Maximum Energy | Distribution |   |   |

## EQUIPMENT IN BOX

|   |          |               |                        |        |                                 |   |   |   |
|---|----------|---------------|------------------------|--------|---------------------------------|---|---|---|
| B | 1        | 2             | 3                      | 4      | 5                               | 6 | 7 | 8 |
|   | Function | Form and Size | Equipment Requirements | Weight | Associated Equipment (External) |   |   |   |

## OPERATION

|   |         |                 |             |              |   |   |   |   |
|---|---------|-----------------|-------------|--------------|---|---|---|---|
| C | 1       | 2               | 3           | 4            | 5 | 6 | 7 | 8 |
|   | Working | Decontamination | Maintenance | Installation |   |   |   |   |

## CONTAMINATION CONTROL

|   |               |            |            |                        |                     |   |   |   |
|---|---------------|------------|------------|------------------------|---------------------|---|---|---|
| D | 1             | 2          | 3          | 4                      | 5                   | 6 | 7 | 8 |
|   | Fume Cupboard | Sealed Box | Hooded Box | Pressurised Suit Entry | P. V. C. Suit Entry |   |   |   |

## ATMOSPHERE CONTROL

|   |       |          |         |                   |            |                        |              |           |
|---|-------|----------|---------|-------------------|------------|------------------------|--------------|-----------|
| E | 1     | 2        | 3       | 4                 | 5          | 6                      | 7            | 8         |
|   | Pumps | Ejectors | Filters | Control Equipment | Atmosphere | Pressurised Air Supply | Suit Sealing | Air Locks |

## SHIELDING

|   |          |       |           |          |         |             |           |   |
|---|----------|-------|-----------|----------|---------|-------------|-----------|---|
| F | 1        | 2     | 3         | 4        | 5       | 6           | 7         | 8 |
|   | Distance | Metal | Composite | Concrete | Roofing | Inner Liner | Glove Box |   |

## LAYOUT

|   |              |                 |             |                      |                |         |   |   |
|---|--------------|-----------------|-------------|----------------------|----------------|---------|---|---|
| G | 1            | 2               | 3           | 4                    | 5              | 6       | 7 | 8 |
|   | Working Area | Decontamination | Maintenance | Subsidiary Equipment | Changing Rooms | Showers |   |   |

## VIEWING

|   |                          |                     |                |                         |                              |                    |            |   |
|---|--------------------------|---------------------|----------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|------------|---|
| H | 1                        | 2                   | 3              | 4                       | 5                            | 6                  | 7          | 8 |
|   | Dense Glass Brick Window | Zinc Bromide Window | Periscope etc. | Thick Glass Slab Window | Thin Plate Oil Filled Window | Ceria Plate Window | Television |   |

## HANDLING

|   |        |              |       |          |           |        |   |   |
|---|--------|--------------|-------|----------|-----------|--------|---|---|
| J | 1      | 2            | 3     | 4        | 5         | 6      | 7 | 8 |
|   | Cranes | Manipulators | Tongs | Trolleys | Conveyors | Gloves |   |   |

## POSTING

|   |                  |          |         |                      |                     |                    |                       |                         |
|---|------------------|----------|---------|----------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| K | 1                | 2        | 3       | 4                    | 5                   | 6                  | 7                     | 8                       |
|   | P. V. C. Bagging | Air Lock | Liquids | Gamma Active Liquids | Gamma Active Solids | Solid Active Waste | Equipment Replacement | Type of Transfer Flasks |

## SERVICES REQUIRED

|   |            |         |       |        |                   |              |   |   |
|---|------------|---------|-------|--------|-------------------|--------------|---|---|
| L | 1          | 2       | 3     | 4      | 5                 | 6            | 7 | 8 |
|   | Electrical | Liquids | Gases | Vacuum | Mechanical Drives | Illumination |   |   |

EFFLUENT DISPOSAL

|                |               |                        |                        |         |   |   |   |   |
|----------------|---------------|------------------------|------------------------|---------|---|---|---|---|
| M              | 1             | 2                      | 3                      | 4       | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Active Liquids | Active Solids | Decontamination Fluids | Decontamination Solids | Filters |   |   |   |   |

SERVICES AVAILABLE

|             |       |       |                  |       |                |                |   |   |
|-------------|-------|-------|------------------|-------|----------------|----------------|---|---|
| N           | 1     | 2     | 3                | 4     | 5              | 6              | 7 | 8 |
| Electricity | Water | Gases | Vacuum Equipment | Space | Active Extract | Compressed Air |   |   |

ACTIVE STORAGE

|        |       |                |      |          |   |   |   |   |
|--------|-------|----------------|------|----------|---|---|---|---|
| O      | 1     | 2              | 3    | 4        | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Liquid | Solid | Activity Level | Size | Quantity |   |   |   |   |

INSTRUMENTATION

|            |          |         |           |            |   |   |   |   |
|------------|----------|---------|-----------|------------|---|---|---|---|
| P          | 1        | 2       | 3         | 4          | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Electrical | Physical | Control | Recording | Monitoring |   |   |   |   |

BEARINGS AND LUBRICATION

|               |           |           |         |           |           |   |   |   |
|---------------|-----------|-----------|---------|-----------|-----------|---|---|---|
| Q             | 1         | 2         | 3       | 4         | 5         | 6 | 7 | 8 |
| Bearings Type | Materials | Alignment | Sealing | Replacing | Lubricant |   |   |   |

SPECIAL MATERIALS

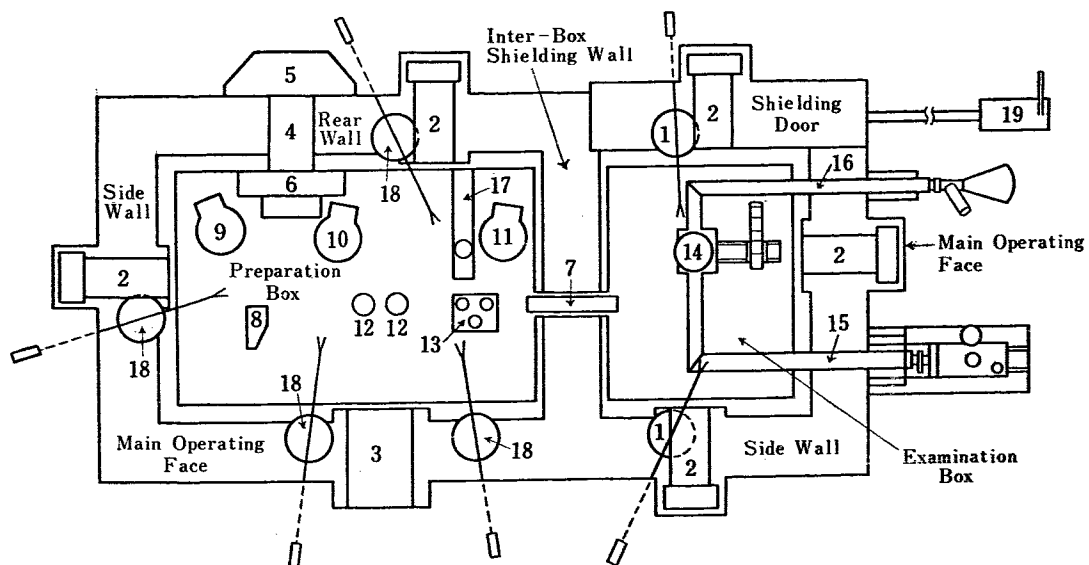
|        |          |                |                       |         |   |   |   |   |
|--------|----------|----------------|-----------------------|---------|---|---|---|---|
| R      | 1        | 2              | 3                     | 4       | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Metals | Plastics | Heat Resisting | Electrical Insulating | Gaskets |   |   |   |   |

SAFETY PRECAUTIONS

|           |           |      |                 |            |                       |          |   |   |
|-----------|-----------|------|-----------------|------------|-----------------------|----------|---|---|
| S         | 1         | 2    | 3               | 4          | 5                     | 6        | 7 | 8 |
| Explosion | Implosion | Fire | Activity Escape | Electrical | Cooling Water Failure | Chemical |   |   |

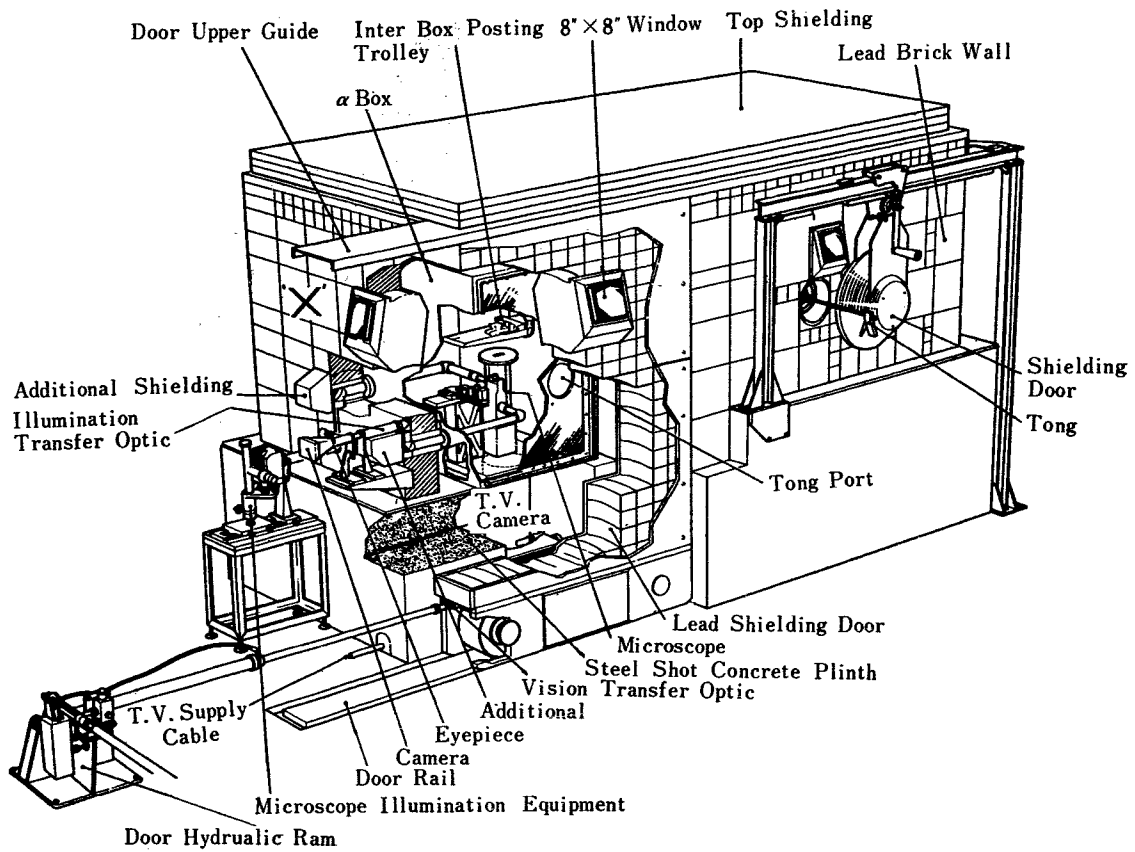
COSTS

|         |           |                   |      |             |   |   |   |   |
|---------|-----------|-------------------|------|-------------|---|---|---|---|
| T       | 1         | 2                 | 3    | 4           | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Initial | Operating | Space in Building | Life | Recoverable |   |   |   |   |

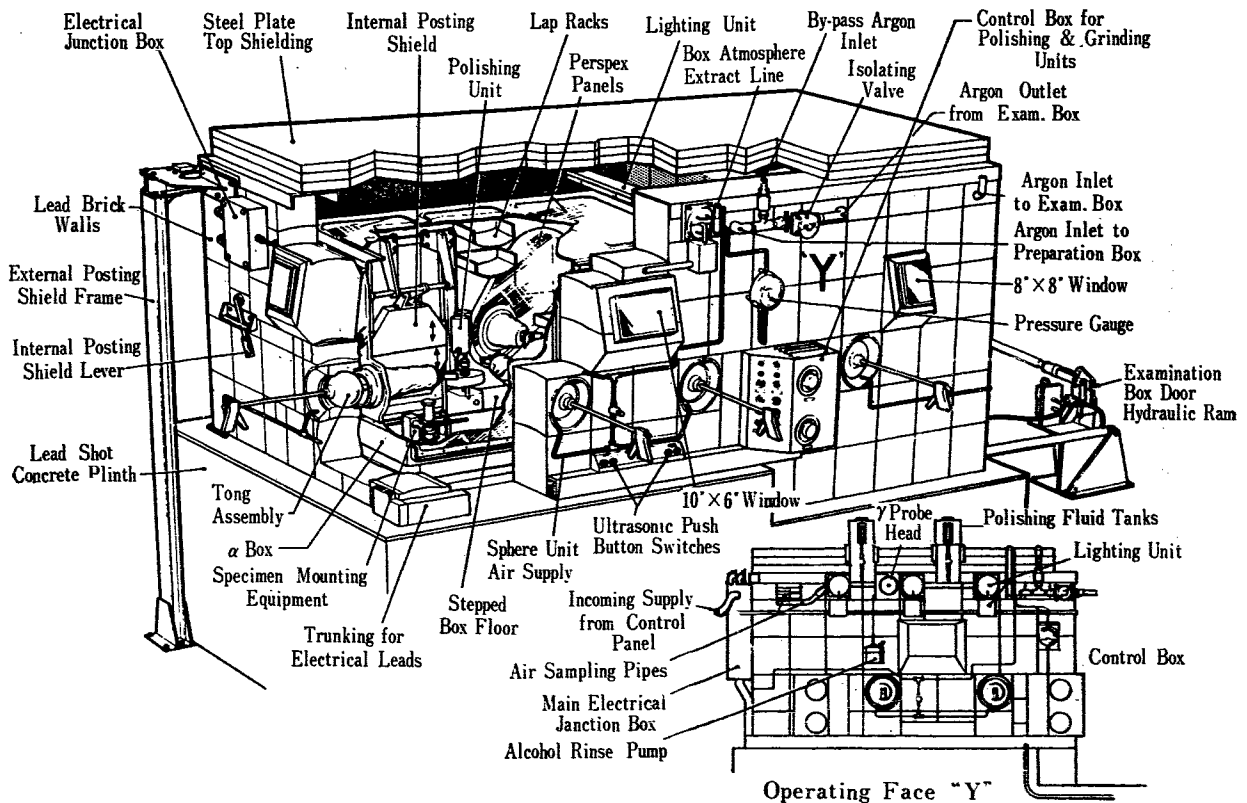


- ① 1/2" トングユニット
- ② 6"×6"~8"×8" 遮蔽窓ガラスユニット
- ③ 10"×6" 遮蔽窓ガラスユニット
- ④ 試料出し入れ部分
- ⑤ 外側の扉
- ⑥ 内側の扉 (ホットサイド)
- ⑦ 試料移動用台車
- ⑧ マウンティング装置
- ⑨ マイクログラインディング装置
- ⑩ マイクロポリッシング装置
- ⑪ マイクロアタックポリッシング装置
- ⑫ 超音波洗浄装置
- ⑬ 酸浴
- ⑭ 顕微鏡
- ⑮ 光源装置
- ⑯ 検鏡装置
- ⑰ 排水
- ⑱ 1/2"~3/4" トングユニット
- ⑲ 水圧装置

第7図 金属顕微鏡用セル内の配置 [1459]



第8図 セル内部の金属顕微鏡操作部分 [1459]



第9図 セル内の検鏡前処理部分 [1459]

準備用のセルの中には

試料受け入れ装置

グラインダー

研磨器

電解研磨

酸浴槽×3

超音波洗浄器×2

検査用のセルの中には

遠隔操作顕微鏡

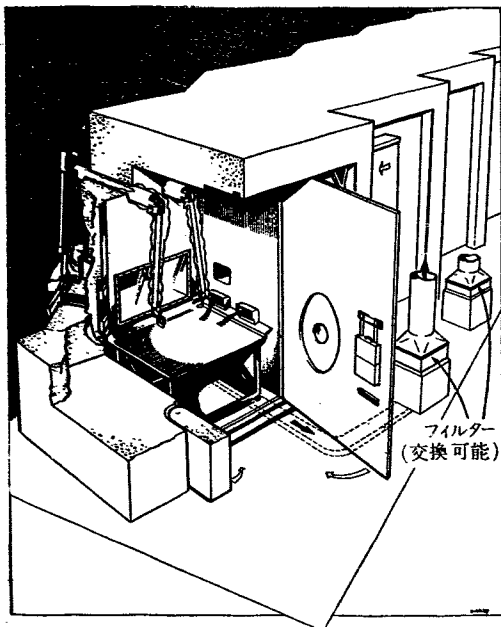
TV カメラなどを入れ、アルゴンガスを流す

**1,000 MeV-curie ヤ金用セル** 構造は前者と同様である。鉛の厚さは 10 in で、これは各操作目的により、単独におかれている。それらは、切断用セル、ガスサンプリングセル、カン空けまたは封カンおよび検査用セル（硬度計、天秤、比重計など）で他に、貯蔵庫として、10 ft の深さのタテ穴式のものがある。

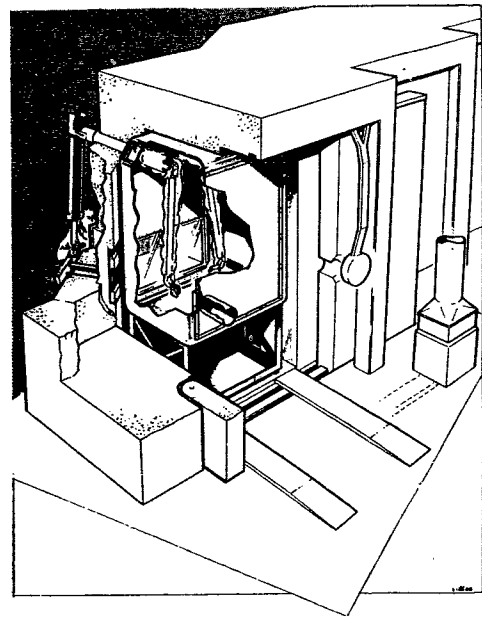
#### 1.4 ハーウェルの万能セル

1,000 MeV-curies の  $\alpha, \beta, \gamma$  用万能セルの建家は 120 ft×50 ft×15 ft (高さ) で、床の荷重は 5 ton/ft<sup>2</sup> という非常に大きいものを予想している。ここでおこなわれる仕事はいろいろと変化すると思われるので、その変化に十分適応するものにしなければならない。また遮蔽は、1,000 MeV-curies の点線源として、壁より 1 ft のところにこれをおいたとし外側の壁面で、0.3 r/week (40 hr) として決定した。

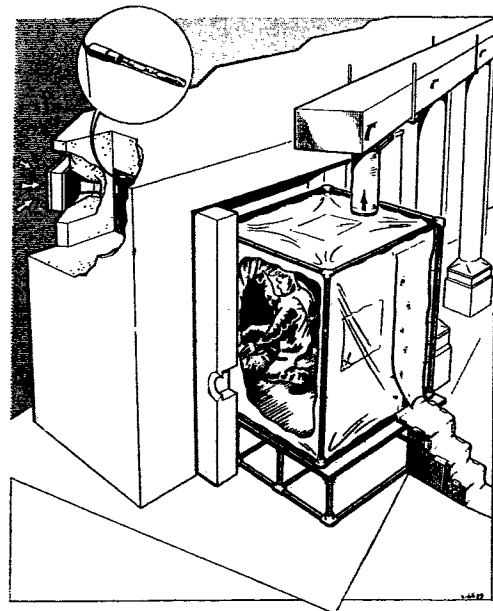
エヤポーンによる汚染は低い。またエヤポーンの汚染が高くなるような仕事をするとき、ボックスを入



第 10 図 普通に使われる場合のセル [1459]



第 11 図 気密ボックスを入れたセル [1459]

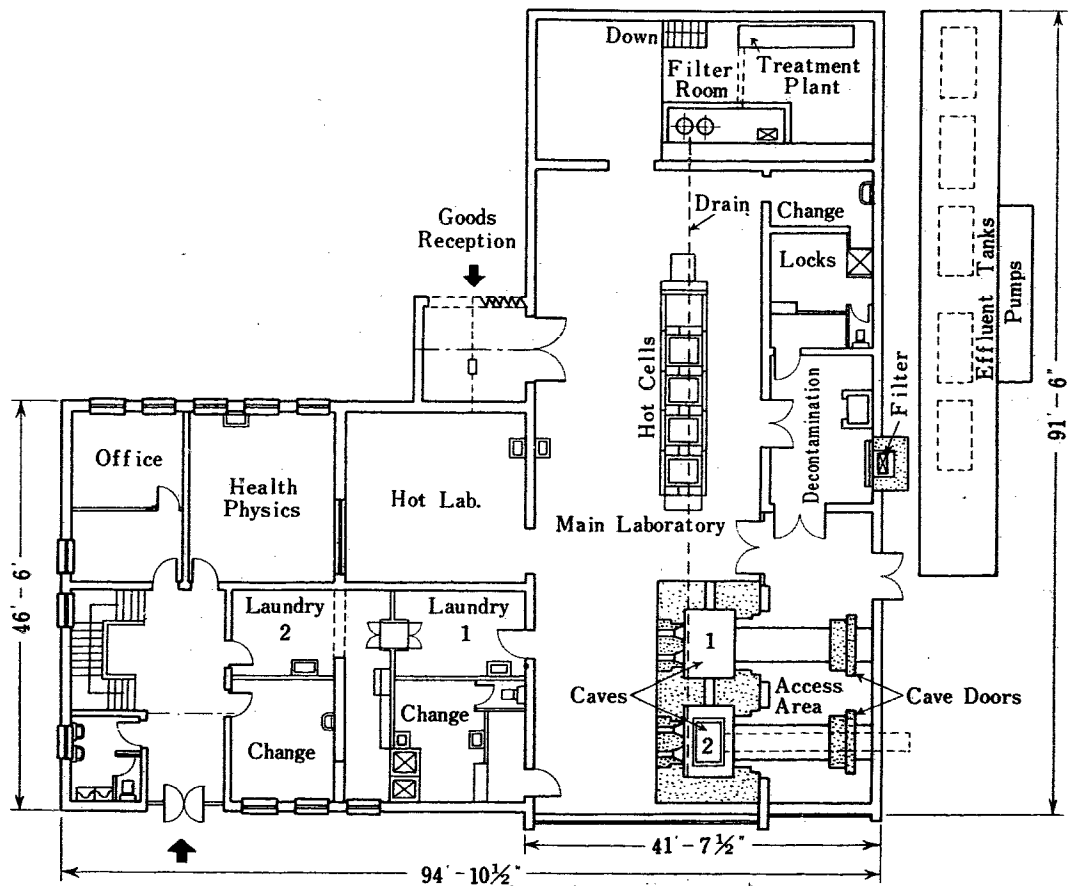


第 12 図 特別の、接続された部分をもったセル [1459]

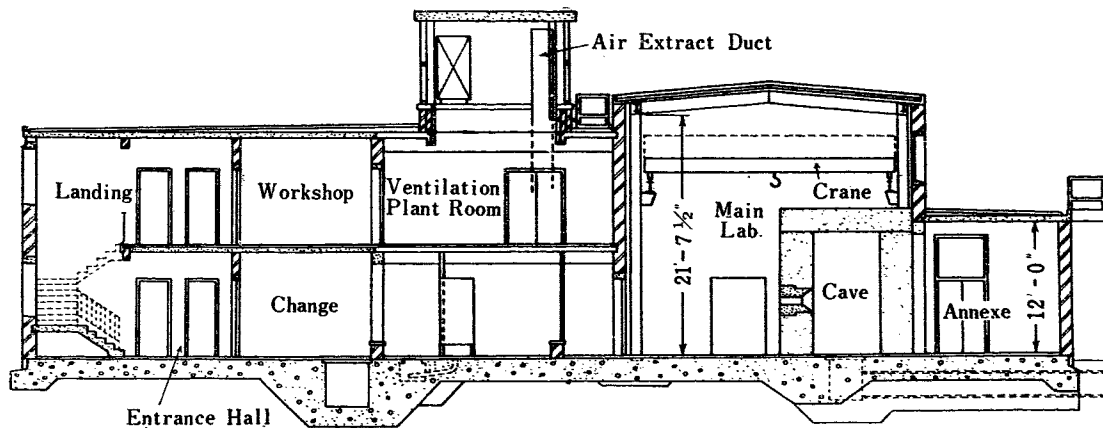
れておこなうなどが条件になっている。第 10, 11, 12 図のように、前面に遮蔽窓およびマスタースレーブマニプレーターがあり、背面に装置などを出し入れする扉がある。セルの大きさは、

7½ ft × 6 ft × 12 ft (高さ)

遮蔽コンクリートは、バライトコンクリートで厚さ 3 ft、天井は 2 ft 前面の試料出し入れ口の部分は、鉄片を入れたコンクリートで厚さ 27 in、隣のセルとの間に、試料移動用のトンネルを作っている。供給される空気はセルの前面の上方にある。フィルターをとおって入る。セルの背面の戸扉はスライドとヒンジと 2 つ



第 13 図 平 面 図 [1459]



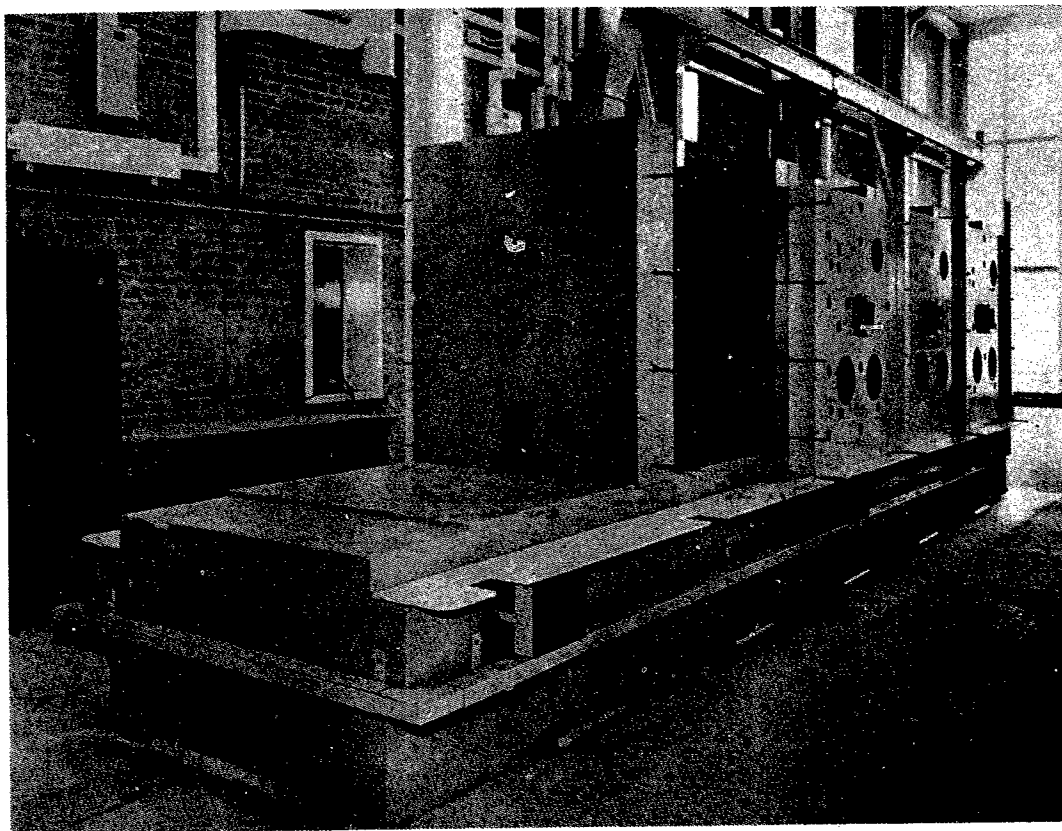
第 14 図 立 面 図 [1459]

になっている。この戸扉は両方とも 10 in の鉛の上を鉄板でライニングをしてあるものである。ヒンジドアに外へ物を出すところがあり、スライドドアに、トングと小さい遮蔽窓がついている。換気は上から入った空気が実験台（高さ 3 ft 2 in）の面の近くにある排気口より入り、セルの床下をとおり、フィルターをとおって主ダクトへ入る。マニプレーターは ANL の 8 型で、うしろのトングはこれの助けになる。遮蔽マドは、ガラスと臭化亜鉛とを組合わせて使用している。大きさは 4 ft×3 ft で、この下端が実験台の上のとは

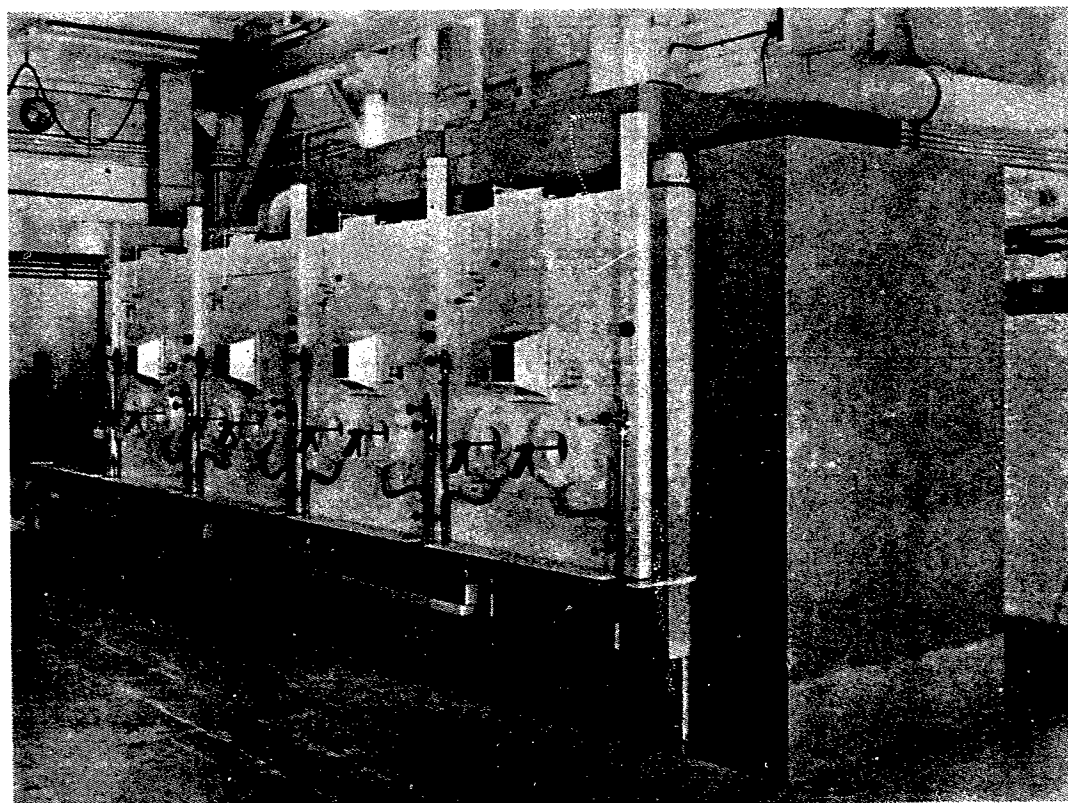
ろにくる。照明は Na ランプ 140 watt 4 本がセルの天井のへりにつけられた。このセルの使用方法は、図でもわかるように 3 方法あり、これはいまモックアップをおこなっている状態である。セル内の圧力は外側の圧より水柱で、1½ in 下げられ、換気は 2.5 分で 1 回おこなわれる。

1.5 照射された材料の研究施設

照射された材料の研究のための施設の建家は第 13、14 図のように、L 型で 8,000 ft<sup>2</sup> ある。おもな部分は、

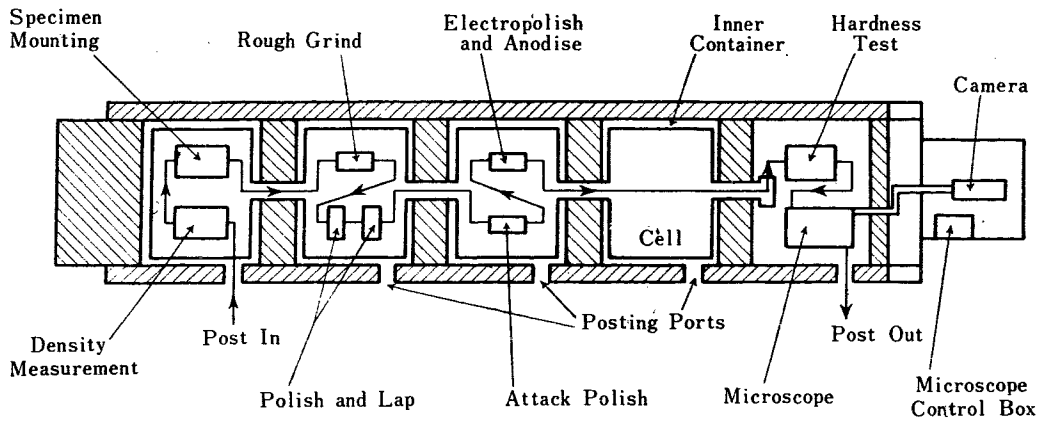


第15図 セルの組立て方法と構造 [1459]

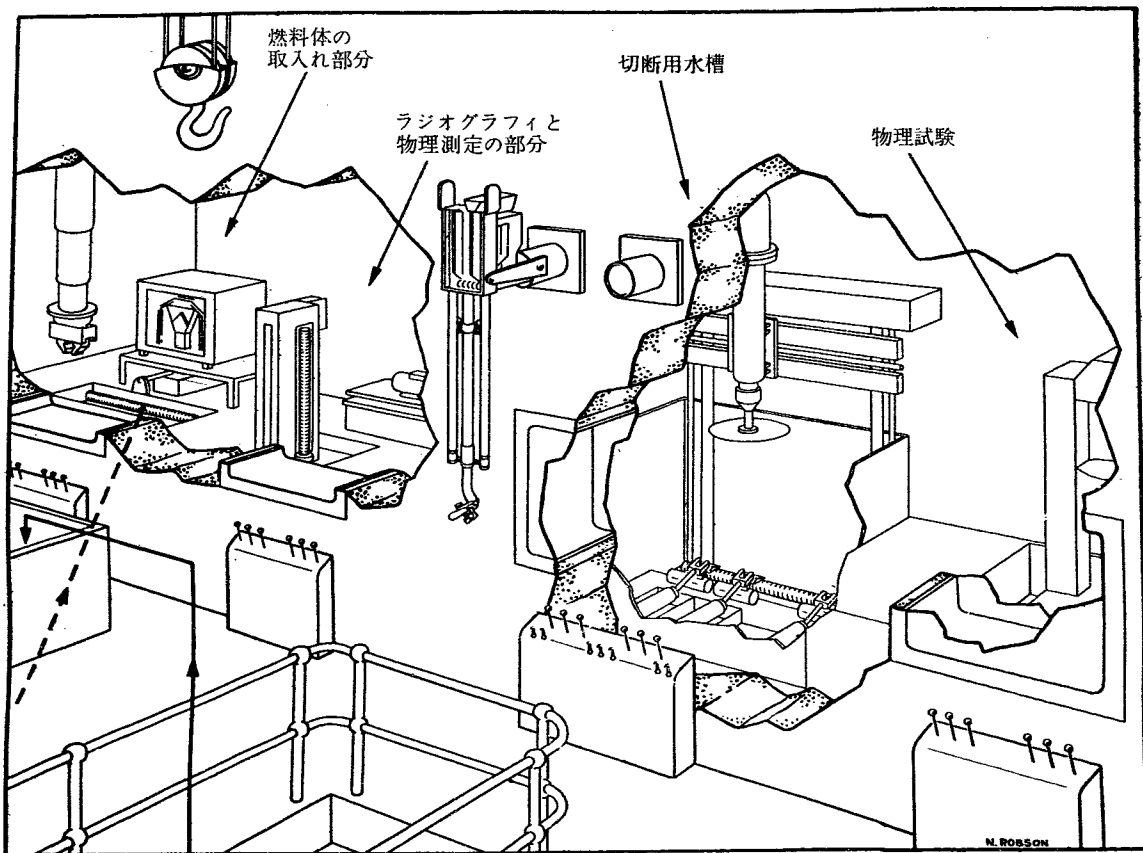


第16図 組立てられたセルの前面の配置 [1459]





第 17 図 試料移動と処理の関係 [1459]



第 18 図 ケーブの操作面 [1459]

1,900 ft<sup>2</sup> で高さは 21 ft, 重量物の操作には 5 ton のクレーン 2 台とほかに 5 ton のモノレールがある。床の荷重は 1 ton/ft<sup>2</sup> を想定している。セルとしては、6 in の厚さの鉛ブロックで作られた 5 つのセルと、バライトコンクリートで作られた 2 つのセルとである。

この鉛を組立てて作られたセルは、コンクリート台の上に、6 in の鉛ブロックを組み上げ天井はコンクリート板をのせて、これが移動可能になっている。(第 15, 16 図)。ボックスを入れて仕事をするが、内部の圧は他の部分より低くし、アプソリュートフィルターは個別におかれている。ボックスは遮蔽窓の部分の内

部をみることができるよう透明なパネルを使い、また各セル間の連絡のために側面は開くようになっている。このセルは比較的低いレベルの放射性試料のヤ金学上の研究に使われるもので、内部の機器や、仕事について、第 17 図にくわしい説明がある。

2 つのコンクリートケーブは、大きさ 8 ft × 6 ft × 11 ft (高さ) 壁厚 3 ft, バライトコンクリート製で、内面は鉄板張り。セルへの送気はフィルターをとおしておこない外部より圧を下げしておく。観測は、小型の遮蔽窓と、テレビによっておこなわれる。このセルでは、大型の照射された試料かまたは照射されたままの

燃料体を扱うものである。1つのセルは切断用、他は外観試験と寸法の測定をおこなう。これらの仕事にはテレビを使う。

汚染除去室とセルからの液体の廃棄物は銅パイプで送られる。タンクは2つあり、ここへためてから処理がおこなわれる。排気は大型ケープと小型セルより各個につけられたアブソリュートフィルタをとっておこなわれる。

放射性物質を扱わない部分は直接暖房、セルの室へは一度暖めてから入れる。

### 1.6 ウインズケールの燃料体用ホットケープ

ウインズケールと、コールドホールと両方の炉の燃料体を扱うホット・ケープは 10,000 キュリーのものが必要である。ウインズケールの燃料体は

ウラニウム棒 12 in × 1 in  $\phi$  で、

Al の Can はいろいろのものがあつた。アクティビティは約 1,000 MeV-Curies

コールドホールの燃料体は

ウラニウム棒 40 in × 1.15 in  $\phi$  で、

Mg の Can はいろいろのものがあつた。アクティビティは約 5,000 MeV-curies

その他のいろいろの試料は、3 in  $\phi$  長さ 2~40 in で 2,000 MeV-curies である。

以上の試料をセルに入れるには、被覆材の腐食や、燃料体そのものの損傷がある場合があるので、運搬にはそれぞれくふうが払われる。また、ウインズケールとコールドホールとの燃料体の大きさも異なり、セルの横の壁につけられた戸扉から入れられたり、天井から入れられたりしている。

セルは、幅 8 ft、高さ 12 ft で、長さは 37 ft ある(第 18 図)。前面に4箇の臭化亜鉛溶液の遮蔽窓があり、ANL-8 型マスタースレーブ、マニプレーターが備えられている。実験用の孔はそれぞれ窓の横に3箇ずつ計6箇つけられている。

セルの内側は全面ステンレススチールのライニングが施され、床上より高さ 3 ft、幅 5 ft のステンレス製ベンチを中に入れこの上でいろいろの操作をおこなう。このベンチの広さは、ちょうどマニプレーターで、外部からその上を全面にわたって、容易に操作できるものであり、また窓からもよくみられる位置である。建物の1階の約半分はこのケープで占められ、他の半分はいろいろの操作のための部分になっている。ここにある水槽は、コンクリートに白タイル張り、アスファルトライニングがされており、水の深さは

15 ft ある。これはケープの端の1つのセルの下にある。ケープへの試料の運搬は、10 tonの天井クレーンかまたは、水槽よりコンペアーで、前記の1つのセルに運ばれる。このケープに使われている水圧式のマニプレーターは、0.5 tonの重量のものをはこべる。また運動は、回転、ヨコ、タテ、上下、自由にでき、ケープ内の壁の 11 ft のところに、レールをつけ、この上を運動する。この操作は7本の 1"  $\phi$  のゴムパイプでおこなわれる。

ケープの戸扉は、端にあり、10 in 厚の鉄製で、幅 4 ft、高さ 15 ft で水圧のシリンダーによって動かされる。ケープ使用中に小物を出し入れするには、戸扉の外側につけられた出し入れ口を使う。

内部の観察は遮蔽窓のほかに、クローズ・サーキットのテレビがあり、その倍率は  $\times 1 \sim \times 10$  で、ケープ内のどの部分へでも移動して使用できる。

試料をケープへ入れる部分は 6 ft の長さで約 4 ft の幅をもっており、これは一番目の窓のところのセルで、ここで、機械的な加工がおこなわれる。

X線検査は、2番目の窓のところのセルに 140 kV のX線装置がある。このほか寸法の検査もする。

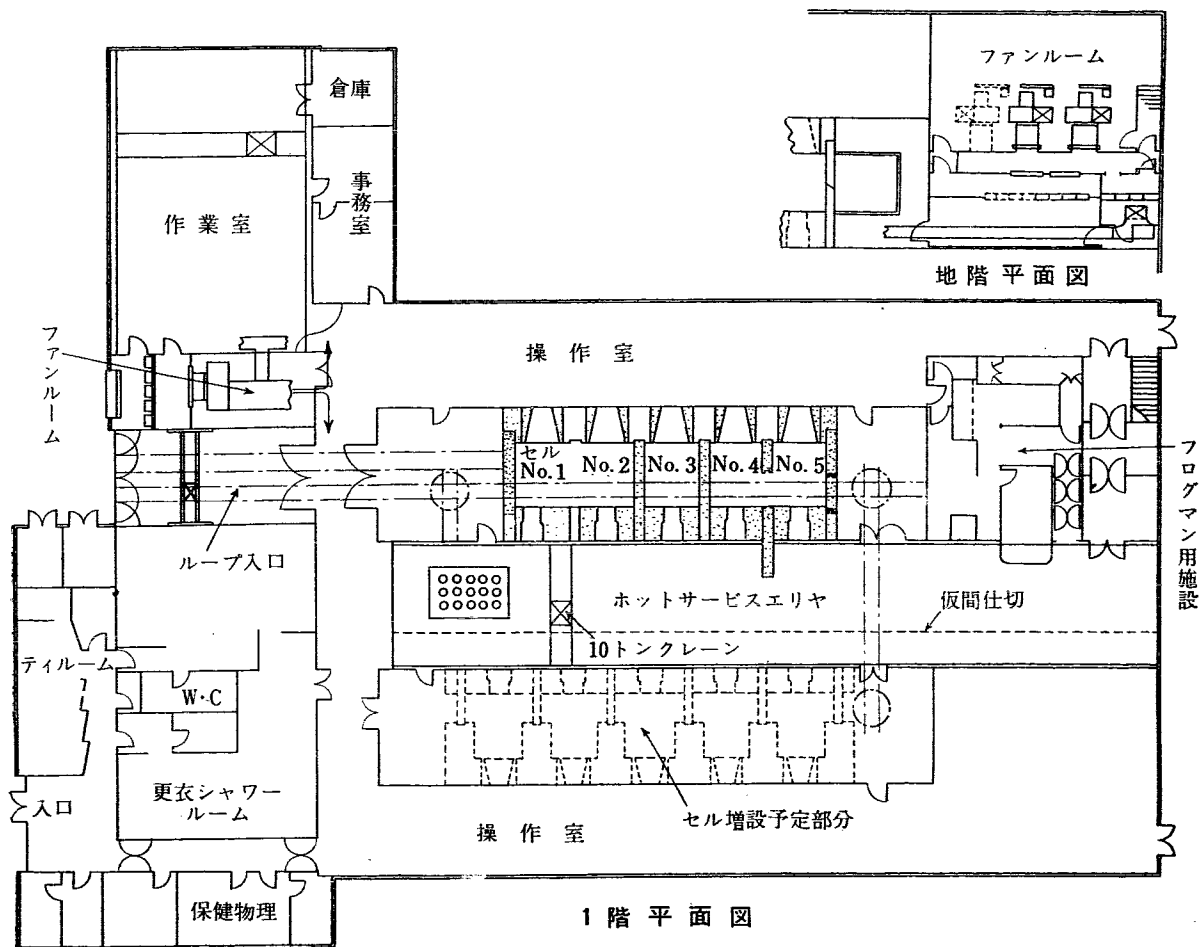
3番目の窓のあるセルが切断をおこなうところで、16 $\frac{1}{4}$ "  $\phi$  の歯を7馬力のモーターで動かす。切断は 4 ft の深さの水の中でおこなう。この水槽は3方を 4 in 厚の鉛で部分的に遮蔽され、セルの窓の側面に、ガラス窓がつけられている。この遮蔽は定期的におこなわれるケープの汚染除去作業のときは外へ運び出される。中の水はフィルターをとおして連続的に循環される。このフィルターはマニプレーターで操作され、遮蔽容器に入れられ永久的な、廃棄物の貯蔵所へもってゆける。ここで  $\frac{3}{8}$  in の厚さに切られた燃料棒は、約 10 キュリー程度である。これを前にのべた (P. 146) 金属顕微鏡処理操作のセルラインに入れる。

4番目の窓のところのセルには、ロックウエル硬度計、50 ton 万能材料試験機、120 ft. lb と 220 ft. lb の衝撃試験機があり、燃料物質の機械的性質を検査することができる。

### 1.7 ハーウェルの高放射性物質の取り扱い用施設

ハーウェルにある。DIDO と PLUTO のテストループの研究用の施設は、1958年1月に操作を初めた。

テストループ専用のセルは  $10^5$  MeV-curies の放射能に相当するものを扱うことができる。これは、天然ウランを炉で照射したのち16日間クーリングのあといろいろの核分裂生成物の放射能について検討して計画



第19図 ホットラボラトリーの配置 [1459] (ハーウェル459号建物)

されたものである。一般の研究用のものは  $10^3$  MeV-curies の放射能を扱えるものである。

このセルではとくに必要なのはループの組み立てや、組み換えを早くおこなうことができ、いろいろのテストループを組み込めねばならない。また普通のセルに比較して、規模や重量が大きいものの運びこみや、遠隔操作ができるよう注意を払う必要がある。セル内での重量物の運搬移動には、重量物用のパワーマニプレーターと、1½ ton のセルホイストが用意されている。ケーブルはつぎの4つのセルからなっている。

- ① 長さ 18 ft テストループ用。
- ② 長さ 8 ft 6" おもに機械作業をおこなう。
- ③ 長さ 8 ft 6" 物理的性質についての検査、ヤ金的実験などをおこなう。
- ④ 長さ 8 ft 6" 他のセルの機器類の除染作業および、廃棄物の搬出処理を遠隔操作でおこなう。

このほかに約 10 箇の一般研究用のものを付属させる。

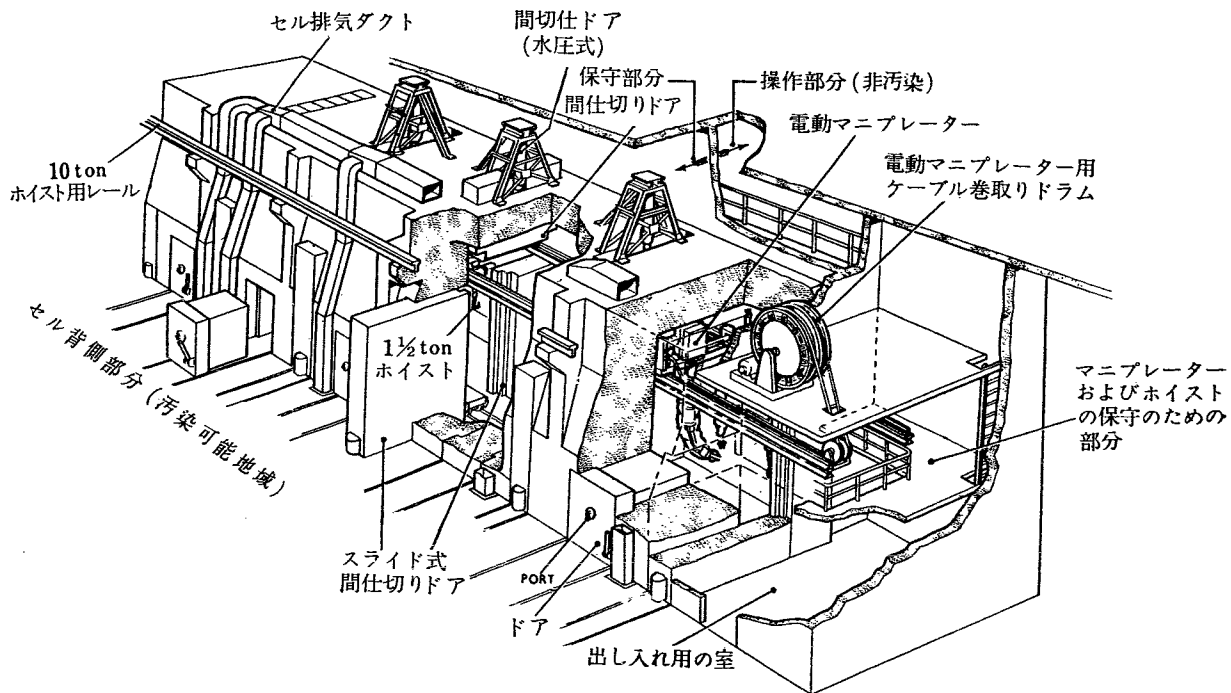
ケーブルの保守には  $\alpha$  放射体についての安全管理上、プレッシャライズド、シャツが常時備えられ、これについての施設も含まれている。

配置 建物の配置は、第19図のようで、おもなホットケーブルの部分は、132 ft × 90 ft (幅) を占めている。

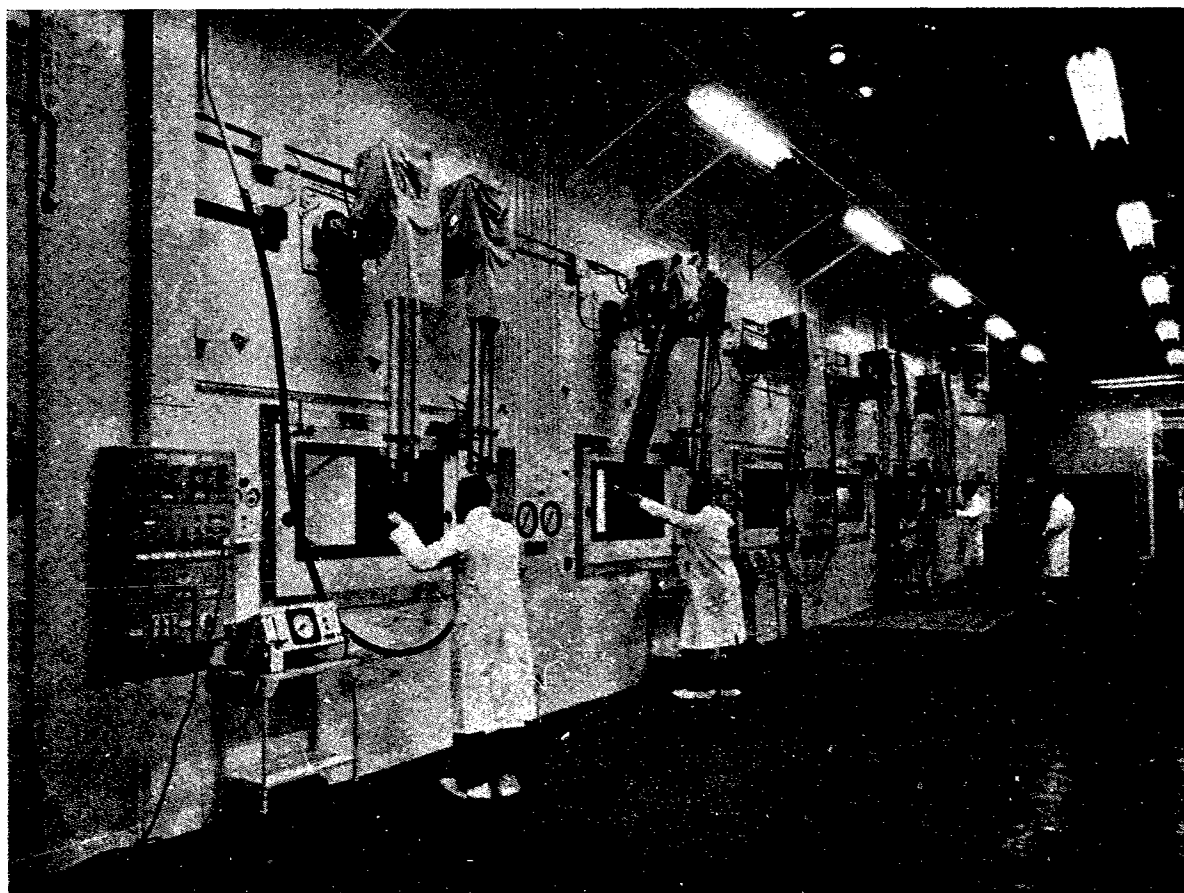
この一方に2つの部分、すなわち、change room と workshop などがある。2つの部分の間に装置の出入り口があり、エヤロックになっている。増築を予定される部分についてもこのべられている。

ケーブル ケーブルは第20、21図にみられるように、5 ft 6 in の厚さの普通コンクリート (150 lb/ft<sup>3</sup>) の壁と、4 ft 6 in の厚さの天井からなっている。中の高さは 16 ft 6 in である。セルの幅は約 8 ft ある内部は全面にわたって鉄板でライニングされ、壁と天井は 1/4 in、床は 9/16 in の厚さである。各セルの仕切りは厚さ 2 ft の鉄板製のわくの中に、steel-shot コンクリート (比重・350 lb/ft<sup>3</sup>) をつめたもので、これは2つの部分に分れ、セルの前面の側のものは半永久的に動かず、背面側のものは、ジャッキで、セルの床に沿って動く。これは 36 ton あり、動く速度は 2 ft/min である。セルの内側の壁の高さは、13 ft 6 in で、天井とこの壁との間に 3 ft のスキ間がある。

これは、水圧式の、ドロップドアーで閉められる。



第20図 セル背部の詳細 [1459]



第21図 セルの操作室 [1459]

このドアは重量 10 ton で、動く速さは 2 ft/min である。

セルのうしろの通路には、5 ton のボギー台車と

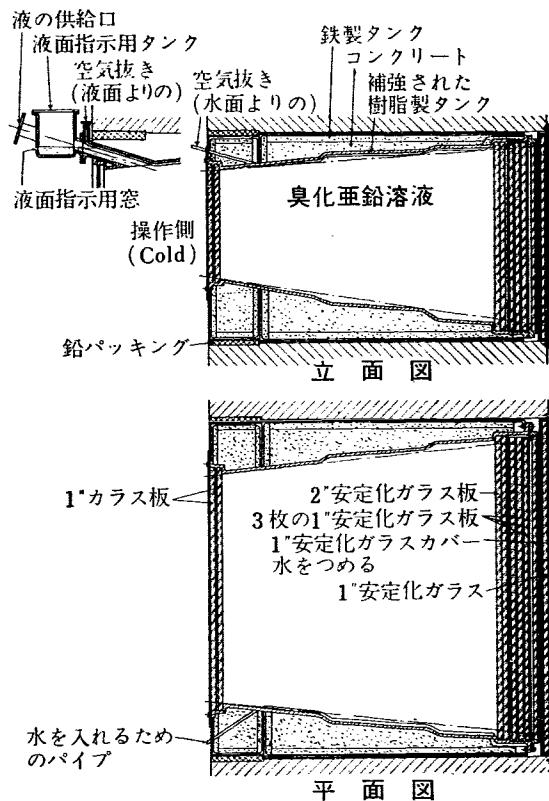
10 ton の天井クレーンがありこれらは遠隔操作可能である。セルの両端に Transfer Chamber といわれる室があり、これらは、ラジオグラフィーの仕事、放射性

試料のセルへの搬入やパワーマニプレーター、セルホイストの保守やこれらの機械のケーブルリールなどがおかれ、以上の操作の際に他の部分に汚染が拡がらないようにしている。この施設には、フログマンといわれるプレッシャライズドシャツの操作に必要な装置が完備している。すなわち、供給空気のコントロール、モニタリング、などのコントロール室と、これらの除染をおこなうシャワー装置である。フログマンは、セルの中、セルの背面の廊下、あるいは Transfer Chamber などの部分でも  $\alpha$  放射体に関する除染や、保守の仕事をおこなう。

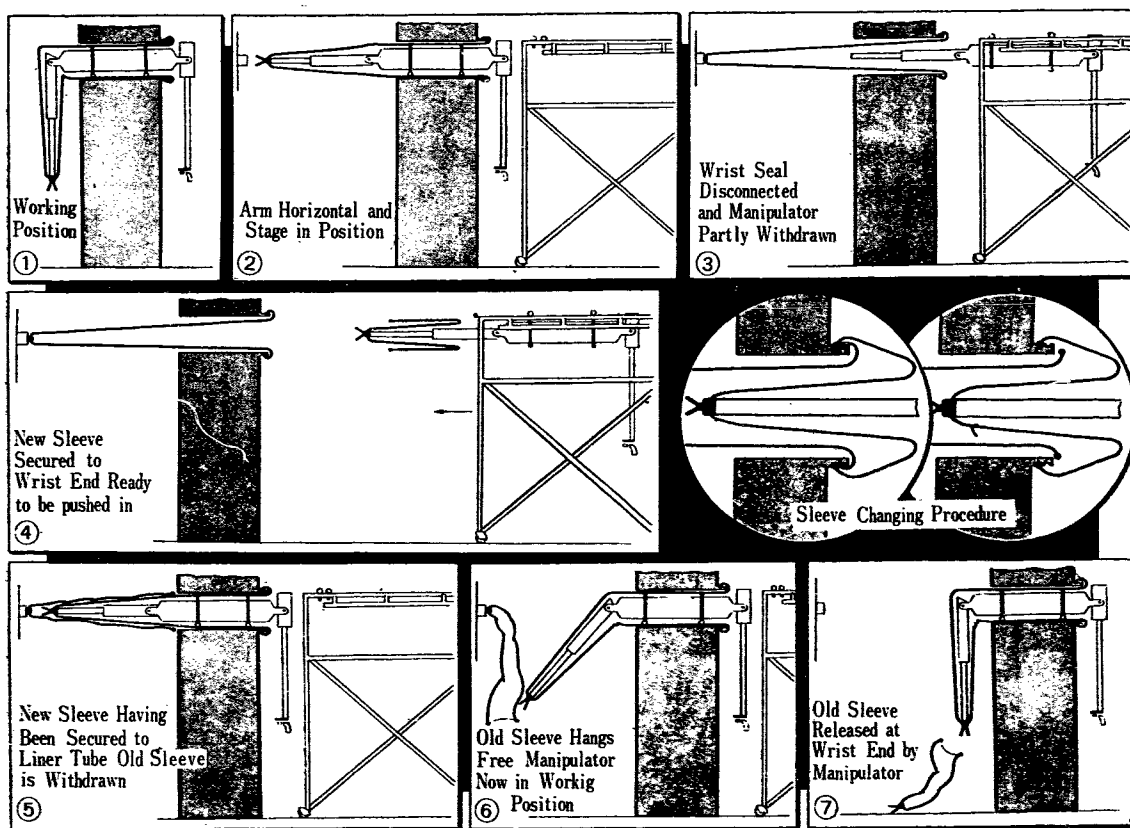
**換気** この施設内の空気換気は、原則として、汚染しない区域から、放射性物質を扱う区域へ流している。セルの圧力は、外気の圧力に比較して、水柱で 0.7 in 下げ、他の管理区域は 0.3 in~0.4 in 下げている。全体の空気の換気量は、毎分 14,000 ft<sup>3</sup> である。排気は短い 2本の煙突からおこなう。送気は温度の調節をされている。セルからの排気はダンパーで流量を調節されつつ、セルの上からとり出され、アブソリュート、アスベストペーパーフィルターをとおして外へ排気される。このフィルターは、床のピットの中に入れられている。

**空気管理** エヤ・モニタリングは、自由に適當なと

ころでできるように、フレキシブルのパイプがあり、これにサンプルペーパーをつけておこなうことができ



第 22 図 遮蔽窓の詳細



第 23 図 8型マニプレーターの覆い取換え方法の詳細 [1459]

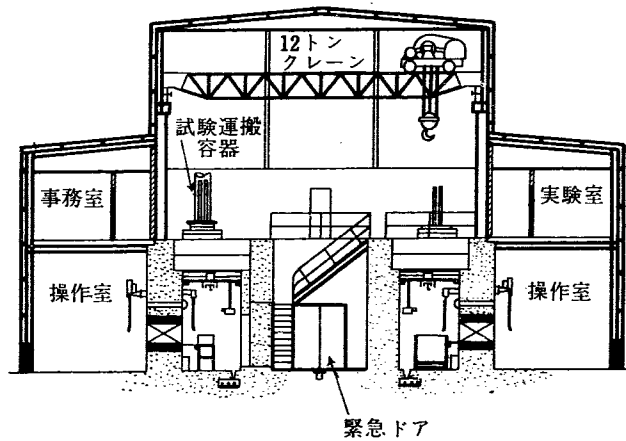
る。また radiation monitoring は、セルの中に固定されているものと、適宜プローブを動かして、任意のところを測定できるものとある。

セル内の鉄板のライニングの上に Epoxy 樹脂のペンキを塗った。仕切りのドアは厚さ 2ft で、両端のドア壁は 2ft 3in、ドロップドアの厚さは 11in であるが、とくに maintenance bay のところは 14in である。これらのドアはすべてセルの前面で操作される。遮蔽の試験は Co-60, 1,000 キュリーを使っておこなった。とくにいろいろの、部分のスキ間について検討をおこなった。それぞれのセルの床には 2ft 6in φ, 5ft 3in 深さの穴があり、ここへ貯蔵用容器が入れられる。

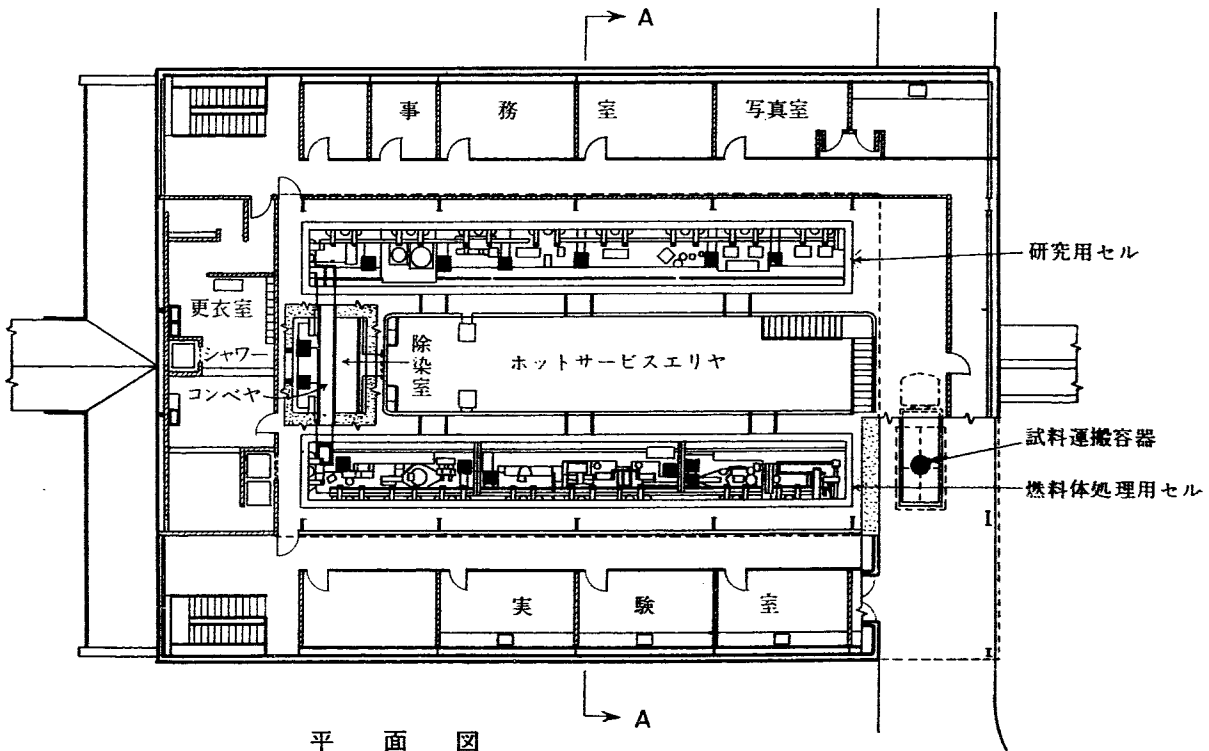
照明は Na ランプを使用している。

遮蔽窓 遮蔽窓は第 22 図のようなもので、5ft 3in 幅、3ft 3in 高さ、5ft 6in 厚さの、臭化亜鉛溶液のものである。この窓の特長は、溶液のタンクが補強された合成樹脂で作られていることである。この窓についてはさらに詳細な説明がある。ほかにパワーマニプレーター、1½ ton セルホイスト、ケーブルリール、ANL-8 型マニプレーター、などについてすべてある。さらにセルに入れられる機器、装置個々についてのべられてある。それらのものはつぎのとおりである。

- (1) X-Radiography equipment
- (2) Loop cut-off machine
- (3) Milling machine



A A 断面図



平面図

第 24 図 ドンレイの燃料用ホットラボ [1459]

- (4) Abrasive wheel cut-off machine
- (5) Metrology rig
- (6) Battery-driven 5 ton truck
- (7) Air recirculation filter-unit
- (8) Coolant " "
- (6) Active-Maintenance area transport flask
- (10) Hand-propelled bogies for moving transport flaks from unloading bay to cell

ANL-8 型マニプレーターに P. V. C. のおおいをする方法について第 23 図は説明している。これは実際には役に立つものである。

### 1.8 ドーンレイの研究施設

ドーンレイの照射後の燃料体についての研究をするための施設でドーンレイの高速炉と MTR とからの試料について、ケーブルはこれらのそれぞれのものについて操作できなければならない。

この施設ではつぎのような操作施設よりなる。

(1) いろいろの装備の部分の照射実験に使う、コンクリートの遮蔽をされたもの、(2) ヤ金関係の研究に使う鉛遮蔽のもの、および (3) Perspex-shield のグローブボックスで照射された、Pu の研究に使われるもの、これはいま建設中である。建物は鉄骨、外側は、スレート張りで、第 24 図のように U 字型に二列に並んでいる。

ケーブルの内側の大きさは、幅 7 ft 6 in, 長さ 68 ft, 高さ 13 ft である。このコンクリート遮蔽のものは  $10^5$  MeV-curies のものを扱える。このセルの操作は操作区域より遠隔操作され、この部分は完全に汚染から防がれている。ここでは燃料体の開発のための必要から、高速炉が shut-down して 48 時間以内に、燃料体や試料の検査や試験をするためのものを受け入れられる。とくに高濃縮燃料の高い燃焼度での研究について、いろいろの操作を考えねばならぬ。同時にもちろん普通の燃料の燃焼前のものの研究もおこなわれる。この施設の設計の計画の上で、もっとも悪い条件の仕事を仮定して、高速炉から燃料体を、燃焼率 1% でとり出すというものにも出会った。しかし、大体つぎの 4 つのことに注意されておこなわれた。

- (1) 扱う放射能の強さは  $10^5$  MeV-curies 程度、
- (2) 燃料片と被覆との間に Na-K 合金がある。またときには被覆の外側表面にもついている。(3) 短い時間クーリングされたのちの核分裂生成物の熱の放射の割合は計算では 1 キロワットにもなる。(4) 短い時間のクーリングのちつづいて、燃料を切断した

りすると  $^{131}\text{I}$  がいつもある。

高燃焼の燃料棒は容器の中へうつされ、その上に鉛が流される。この合金にはいずれも、Na-K が入っており、これはまた heatsink の役目をもする。あとになって、燃料棒は不活性ガスの容器の中に入れられる予定である。この場合 Dowtherm とアルコールの混合物の中に入れられ Na-K 合金を溶かしとられる。

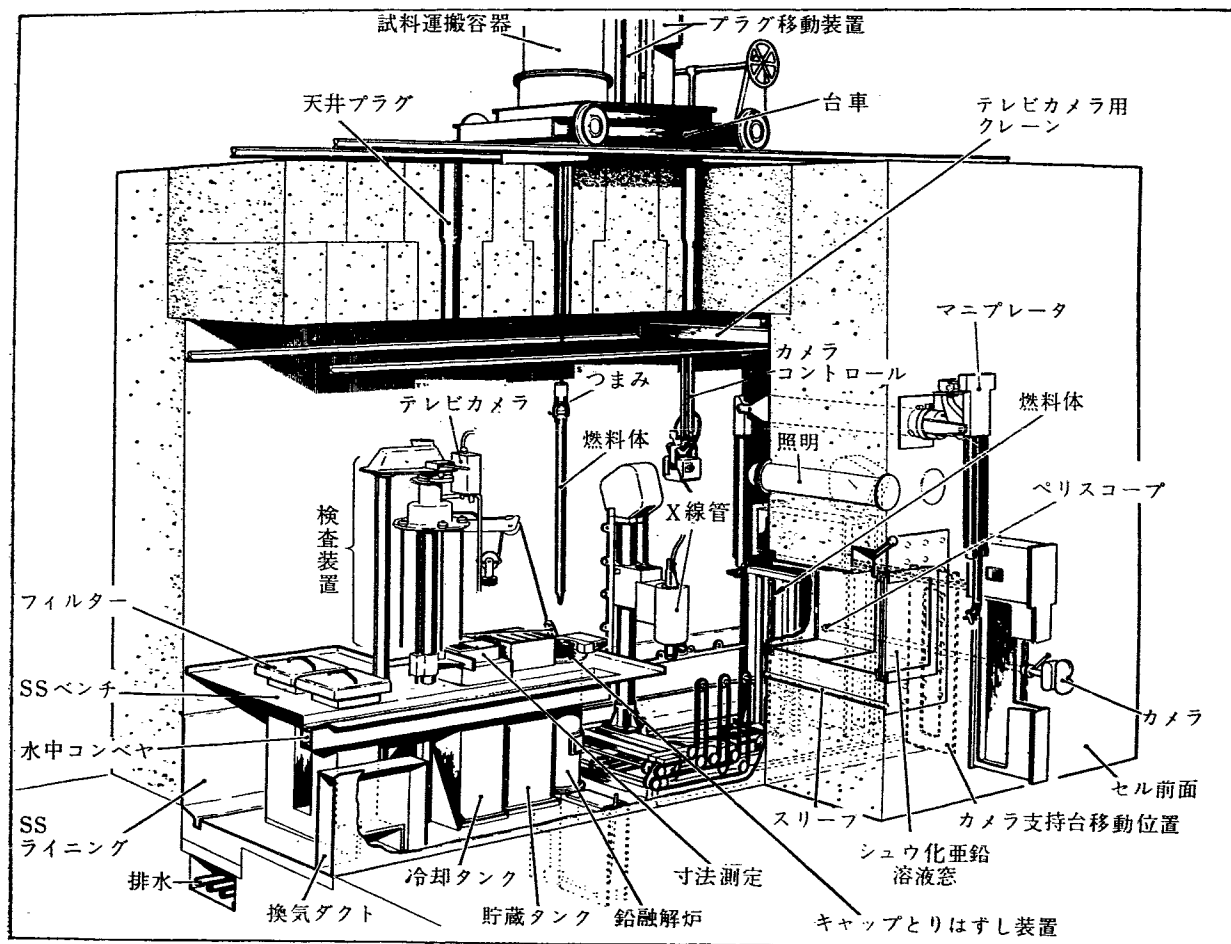
ウラニウム合金は、早く酸化することを避けるためにできるだけ冷やしておかねばならない。多くの試験をするためにケーブルの中を移動するときは、炭酸水の中でおこなう。水を炭酸水にすることにより、燃料の表面の酸化膜を安定にし、重大な腐食を防ぐ。燃料棒の貯蔵のためにケーブルの中に独立した、薬用流動パラフィンの水冷却タンクをもっている。これは非常によいことがわかった。この液は Na-K とウラニウムと両方を不活性の状態におき火災を起すことは非常に困難である。

施設の配置は、図でわかるように U 字型になり、その各列のケーブルのセル内でおこなわれる仕事はそれぞれつぎのとおりである。

| 南の列 (検査用)                | 北の列 (試験用)      |
|--------------------------|----------------|
| (1) 燃料体の受け入れ             | (1) 燃料片の貯蔵     |
| (2) ラジオグラフ               | (2) 旋盤         |
| (3) 燃料体の貯蔵<br>(測定と観察を行う) | (3) Na のサンプリング |
| (4) 被覆材の取り除き<br>切断       | (4) 熱処理用真空炉    |
| (5) 密度の測定                | (5) 熱伝導        |
| (6) 燃料の表面検査              | (6) 電気抵抗       |
| (7) 封カン                  | (7) 機械的試験      |
|                          | (8) 顕微鏡        |

ケーブルとケーブルの間の管理区域は他の区域とわけられており、他の区域から入るには change room を通らねばならない。この部分に 12 ton クレーンがある。試料は東端から入り、ケーブルへは天井から入れられる。1 階には図でわかるようにいろいろの部屋が配置されている。

ケーブルは、比重  $140\sim 150$  lb/ft<sup>3</sup> (普通コンクリート) のコンクリートで、壁厚は 4 ft 6 in, 天井は移動ができるようになっている。これは空気の洩れがないように、シールされている。またケーブルの要所には、パライトコンクリートの遮蔽戸扉が背面にあり、常時は閉まっているが必要に応じて、クレーンで上に上げて開けられる。汚染除去の部分には、開き戸扉がつけられている。ケーブルの中は窓のところの高さまで、ステンレススチールでライニングされている。上のコンクリート面には塩化ゴムのペンキが塗られた。汚染除去と、



第25図 ケープ内部の配置と構造 [1459]

受け入れの部分の壁厚は、4 ft である。これはあまり常時使われないからである。

このケープには、直接観察または操作用として、19 箇の臭化亜鉛の窓がある。この大きさは、3 ft 6 in × 2 ft 6 in、内側のガラスは 1 in の ceria-stabilised で、外側は普通の 1 in 厚の板ガラスである。タンクは鉄製で内側はビニール系のペンキで塗られ、タンクのフレームに多くのパイプをつけこれを実験用の孔に使う。他にテレビジョンをもっている。照明は他のケープと同様 Na ランプを使用し各窓の上に、300 ワットのもの 3 箇をつけている。

燃料棒をケープに入れる方法は第 25 図により説明される。天井の孔は 7 in φ である。

ラジオグラフは、長い燃料棒についておこなうものと、いろいろの型の燃料や、燃料体に使われる被覆材料などについておこなわれるものと 2 つある。これらの結果は写真とペリスコープでみることができる。

高速炉の燃料棒の外観的な寸法の検査の方法について、4 段階にわけておこなわれる。

燃料体の分解は水の中でおこなわれる (第 26 図)。

密度の測定は、1 箇の試料が大体 300 gr くらいで、液体中で試料を測るときは普通フタル酸ジブチルを使う。また液の温度を一定にすることはむずかしく、誤差は大体 0.4% くらいである。

また第 2 の方法として、density bottle を使う方法もある。

表面検査は、テレビジョンカメラを使って、いろいろの倍率を適用しておこなえる。

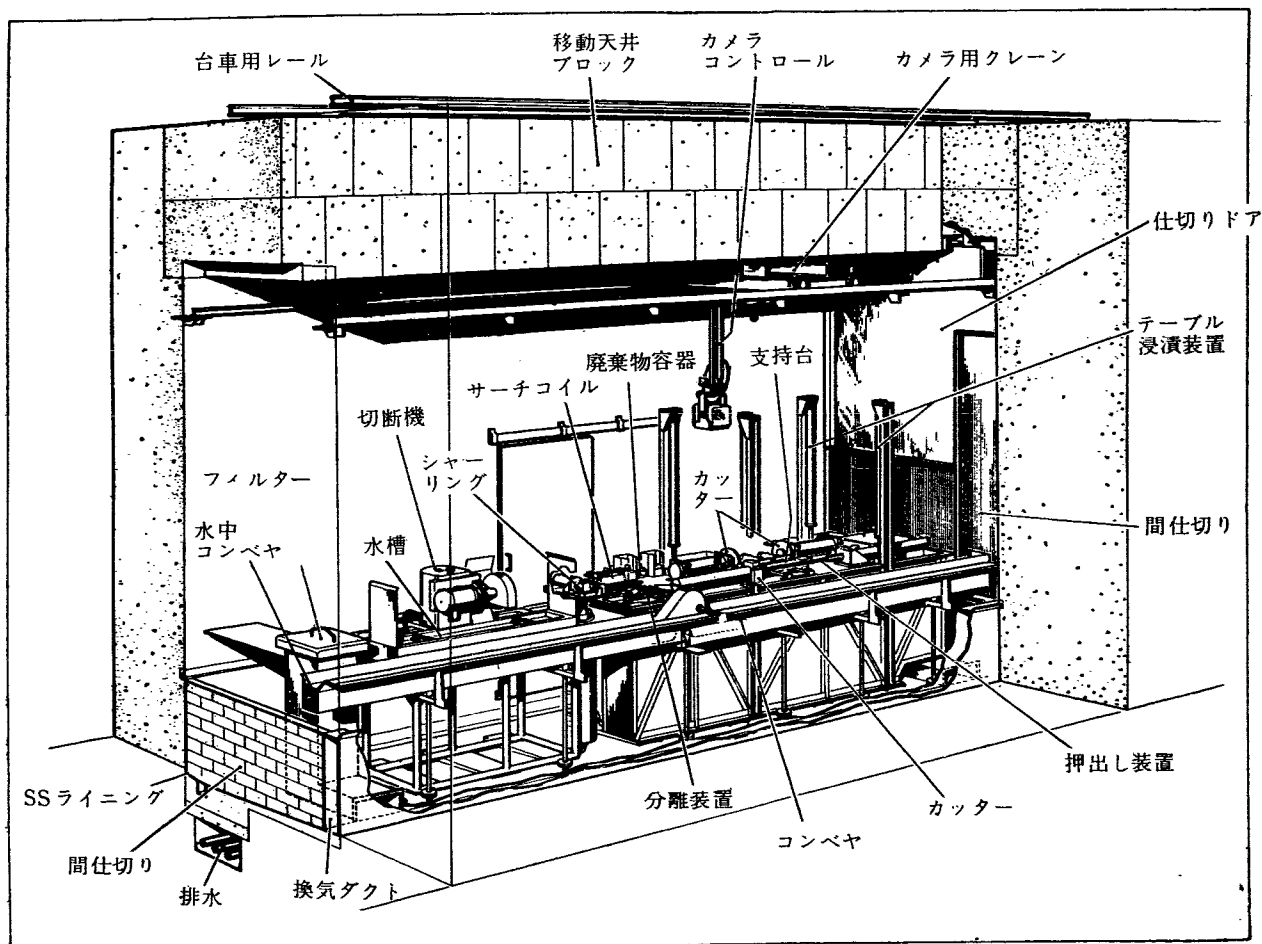
カンにつめるには検査や試験の終わったものについて、テレビジョンカメラでみながらステンレスのカンの中に入れ、溶接して、遮蔽容器に入れられ再処理場へもって行かれる。

炉はウラニウムで 500 gr を処理できる真空抵抗炉で、真空系には F.P. ガスの捕集装置がついている。

機械的な試験はアムスラー万能試験機 5 ton が入れられ、計器部などはケープの外におかれている。

また試験前におこなわれる試料の作製および測定をすることもできる。Firth Hardometer は遠隔操作の硬度試験機としてはよいものである。また charpy-type の衝撃試験機も使われている。





第 26 図 ドンレイの燃料用ホットラボ第2セル [1459]

マクロの顕微鏡検査は、大きさ、3 in × 1 in φ くらいの試料についてできる。前処理としての、研磨、樹脂セッティング、electro-etching などがおこなわれ、最大 50 倍の倍率まで検鏡できる。観察はペリスコープを使う。

このほか、電気抵抗測定、熱伝導の測定などもおこなえる。

ケーブルの装備としては、水圧式パワーマニプレーター、マスタースレーブマニプレーター、½ ton ガントリークレーン、手動の水中コンベアーなどがある。

排水の系統は、3つのシステムになっており、切断用の水槽は、フィルターをとおって、高レベルのシステムにつながる。セルのラインは、plant washing のシステムに、ケーブルの外のは、低レベルのシステムにそれぞれ連結する。廃液は、エバポレーターにかけら

れるか、モニタリングされて海へ出される。

換気は、暖められたものを、操作区域に入れ、これから、管理区域に入る。ケーブルの吸気口の最低速度は250 ft/min である。ケーブルから出る空気は、まず、cotton-asbestos フィルターをとおり、つぎに同じ材料のフィルターをもう一度とおる。これは汚染除去の部分にある。フィルターは、適宜取り換えられる。排気は煙突からおこなう。

火災予防についてはとくに注意が払われており、燃料の切断や、運搬を水の中でおこなっている。また、各セルを鉄製のドアで閉め切ることができる。最後に、照射されたばかりの燃料から出るヨウ素については、排気をスクラッパーにかけている。消火器としては CO<sub>2</sub> の pressure-injection のシステムを使う。

## 2. インドのホットラボ [1629]

インドの計画は 1956 年 6 月からはじめられ 100 ft × 80 ft 程度の施設である。なお少量のプルトニウムを扱う実験は 1957 年 11 月から始められた。場所が、ボンベイなので外気の状態が悪く、温度 35°C、湿度 70% くらいである。ここでは機械、計器類の保守および実験上よくないので、施設内は、温度 25°C、湿度 55% に調節するようにした。

第 27 図のように各室が配置され、放射能を扱う部分が約 3,400 ft<sup>2</sup>、その他の実験室 4,000 ft<sup>2</sup>、残りが建物関係の機械室と廃棄物関係になっている。廃棄物用のタンクは 4,000 ガロンのものが 2 基ある。

空気調節は 2 台の 40 ton のキャパシティの冷凍器をもち、空気ははじめ 15°C に冷やされ湿度を下げられてから暖められて、送られる。

放射能を扱わないところの空気は循環する。また、放射能を扱わない研究室と、事務室は夜は換気を止められる。しかし、カウンティング室、天秤室、スペクトル分析室、保健物理室は連続的に送られる。放射能を扱う室へはフィルターをとおし、天井から入れられる。その量は 6,500 ft<sup>3</sup>/min である。湿度、温度、風量などは自動的にコントロールされる。Area activeの空気

は 6 箇のヒュームフードから吸いこまれる。このフードの窓を 1 ft あげたときの空気の表面速度は 150 fpm である。フードからステンレスの内面にペイントを塗ったダクトに入り、アブソリュートフィルターを通過して排気される。ファンは PVC で 1 台の能力が 3,500 cfm のものである。予備として 1 台が別におかれてある。排気の煙突は地上より 40 ft である。この中と外の部分をモニタリングしているが、まだ air-borne の汚染はみとめられない。放射能を扱う実験室の換気回数は 1 時間 12 回である。これでは少し不十分と思われるので、改造する予定である。

放射性実験室は、できるだけ、いろいろのものがおこなえるように考えられた。またここへは、Canada-India Reactor からいろいろの放射性試料がもちこまれる。

この実験室の [1] は  $\alpha$ -emitter 用、[2] は  $\beta$ ,  $\gamma$ -emitter 用である。

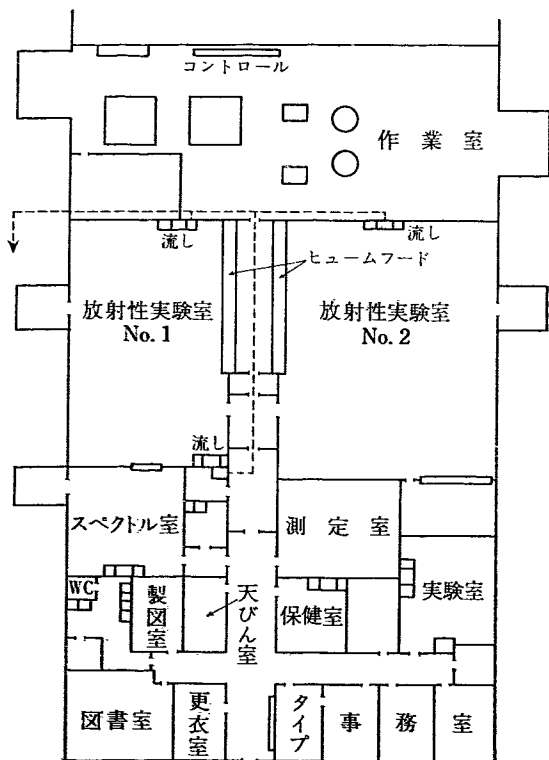
床の積荷荷重は、1 ton/ft<sup>2</sup> で、これは、鉛を積んだり、重い装置をおいたり、あるいはケーブルを作ること考えておこなわれたものである。床と壁のコーナーは丸くして、ゴミがたまりぬようにした。床面はリノリウム張りである。

壁はプラスター塗り、天井と壁のペンキは強い光沢のあるもの (synthetic enamel) を使った。床と天井との間は 10 ft あるが、もっと高くする必要があるれば、石綿スレート張りの天井を取り除けばさらに 10 ft 高く使うことができる。これは将来この室に大型のケーブルなどをおくときの用意としてなされたものである。すべてのパイプは天井と屋根裏の間に入れられ、ここから露出で出される。グローブボックスの排気ダクトは天井からとられる。

6 台のステンレススチール製のヒュームフードは、8 in のコンクリート床盤の上に、1 in の鉛の板の被覆がされている。このコンクリート床盤は 350 lb/ft<sup>2</sup> の荷重に耐えられ、重い遮蔽を支えることができる。ヒュームフードの背面は、1 in の鉛板と 10 in のレンガの壁になっている。

[1] の実験室には、X線回析と、crystallography の仕事もできるようになっている。

[2] では、重元素についての仕事をおこなうが、比較的低いものについては、ヒュームフードを使い、



第 27 図 放射化学研究室

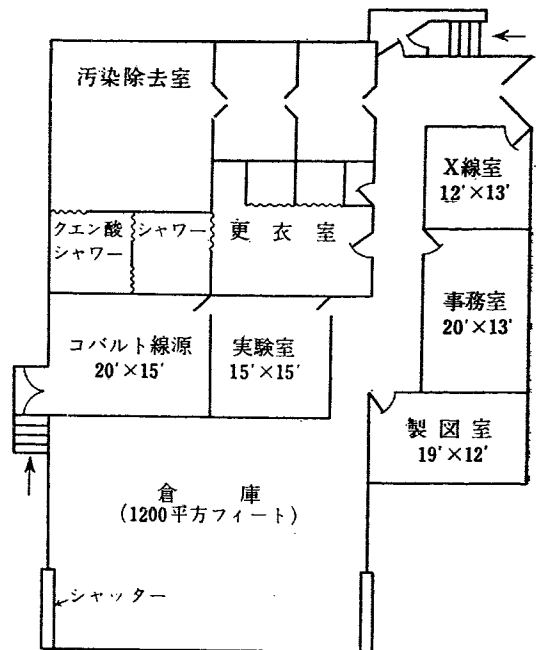
Pu 50 mg 以上のものなどは、グローブボックスの中でおこなう。ここでは、<sup>233</sup>U, <sup>239</sup>Pu, <sup>241</sup>Am などの化学の研究がなされる。

Active area は圧力が他より低く保たれ、換気システムの故障や、実験室での事故のときの自動的な警報システムがある。

計数室は実験室からのバックグラウンドの影響を防ぐために 14½ in の厚さのレンガの壁で遮蔽されている。

スペクトル分析の室は [1] の実験室の隣にあり、このグローブボックス中で、放射性試料を電極に挿入して、アークをとばし、スペクトル分析室へは石英の窓をとおして、スリットへもってくる。スペクトルの装置は、この室で放射性物質は直接扱わないので保守が容易である。

放射性液体の廃液タンクは、ステンレススチール製で 4,000 ガロンのものが 2 基あり、これは、ヒュームフードの排水と、わずか 5 台の流しからの排水をためるものであるが、1つのタンクが、1週間で満たされる。放射能のレベルを検査されてから、薄められて海へ流される。排水の処理をおこなう設備はないが、非常に低い放射能のもののみを流しをとおして流すが、洗い水のように高い放射能のものと同様なものは 1 度ポリエチレンのビンに入れてわけておくことにす



第 28 図 放射化学研究用汚染除去区域

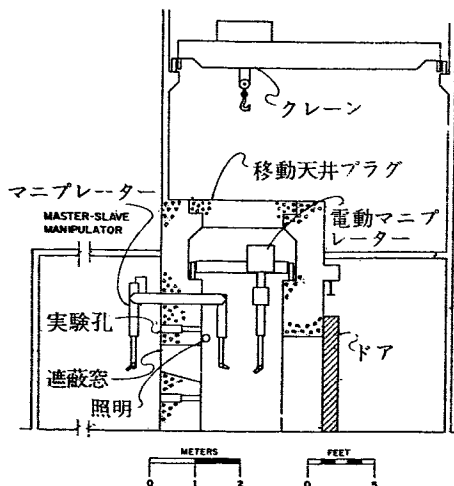
る。

汚染除去の施設の配置は第 28 図に示されており、放射性物質を扱う実験室 [1] の隣りについている。

ここには 25 人の研究者とその補助や、保守管理に従事する 30 人の人がいる。総工費は約 19 万ドルである。

### 3. アメリカのホットラボラトリー

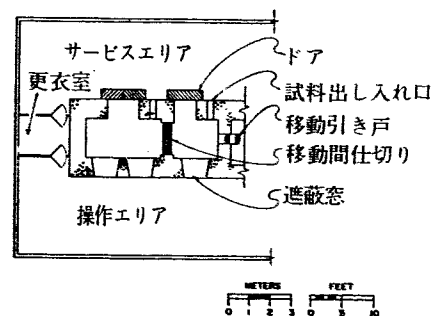
アメリカの新しい計画または建設されつつあるホットラボラトリーについて、その使用目的に応じてわけて紹介する。



第 29 図 代表的な研究用遮蔽施設の立面図 [1796]

#### 3.1 ホットセルの配列

第 29, 30 図のセルはそれぞれ、可動の仕切りかまたはコンクリート壁で区切られている。セル間の連絡は、仕切りを開くか、仕切り壁につけた、移動用の引き戸によってできる。セル内部の仕事の操作をおこなう部分は放射能や放射性物質から隔離されており、



第 30 図 代表的な研究用遮蔽施設の平面図 [1796]

この部分では、防護的な衣類を必要としない。またここは広い面積を占めなければならない。これは各種の試験装置、コントロール装置、記録機などがおかれ、マスタースレーブマニプレーターの取りはずし、組みこみなどをおこなうためである。

セルのうしろのサービス区域は、操作区域と区切られ、ここはある程度の放射能の汚染についての管理を受けるところで、衣類などは着替え室で替えて入れねばならない。セルの中へ装置や試料を入れたり、あるいは出すときは区切った室をつくったり汚染についての管理がおこなわれる。

### 3.2 遮蔽

重コンクリートは、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) かまたはバライト (barium sulfate) を骨材に使用し、その密度は約 3.3 で、リン鉄 ( $\text{FeP}$  と  $\text{Fe}_2\text{P}$  の混合) を使用した場合は約 4.8 になる。また鉄の小片を使用すると約 5.5 になる。

マグネタイトやバライトのコンクリートはほかの重い材料に比べて、コスト安である。

### 3.3 セル内の観察

遮蔽ガラス窓として普通、幅 3.0 ft、高さ 25 ft から幅 5.0 ft、高さ 3.0 ft のものが使われる。これら

の材料は、臭化亜鉛溶液(比重  $2.5 \text{ gr/cm}^3$ )または、比重 2.7, 3.3, 4.0, あるいは 6.2 などのガラスが使われている。このほか、ペリスコープ、テレビジョンなどが使われる。

### 3.4 遠隔操作

マスタースレーブマニプレーター、ANL-8 型、これはいずれのセルでも使われている。重量物用パワーマニプレーターは、General Mills Model C で数百ポンドのものを操作でき、垂直に釣る場合は数千ポンドの容量がある。

### 3.5 換気と汚染管理

排気は効率のよいフィルターをとおして煙突から排出される。遮蔽施設の内側は一般に、鉄板やステンレススチール板でライニングされ、表面は気密になっており、またときには気密のボックスを入れることもある。そして、このようなところは常時、内部の圧力を外の圧力より、1~数インチ下げておく、したがって、ドアの周りの隙間の空気の流れは非常に早いものである。セルまたはセル中のボックスが気密であることは、比放射能が高い、微粉体の物質や高い毒性をもつものを扱うとき必要になる。

## 4. 特別の目的をもった研究と開発のための施設

### 4.1 炉の集合体の操作のための施設

NRTS の航空機用の炉についての研究施設の、遮蔽された部分の概要が、第 31, 32 図である。これは、“Hot Shop” ①と大型のセル⑦と4つの研究用セルからなっている。

“Hot Shop” は  $50 \text{ ft} \times 100 \text{ ft}$  の広さのもので、遮蔽窓と、重量物用天井クレーン、壁につけられた電動マニプレーター、天井移動重量物用マニプレーターなどが組みこまれ、すべて遠隔操作できる。これらは 500 ポンドから 3,000 ポンドくらいまでの容量を順に持っている。この中では炉の放射能の部分のいろいろの実験を、壁の内側かまたは⑧の水槽の中でおこなう。窓のほかに、テレビやペリスコープを使用する。また試料の検査などは、⑦、⑨でおこなわれ、これらは、第 29, 30 図と同じようなセルである。

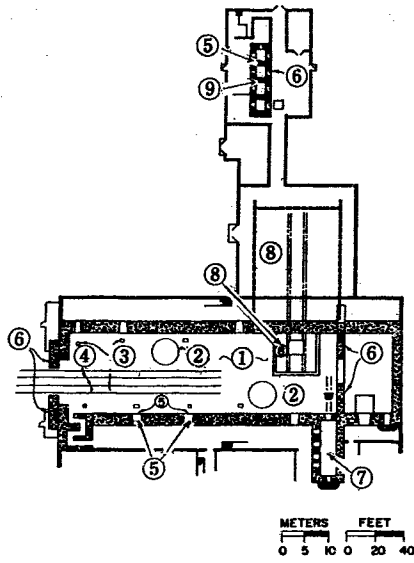
### 4.2 使用された炉心のための施設

いろいろの型の炉の燃料集合体をおき、これを解体していろいろの検査をおこなう。これは NRTS に造られたものである。

燃料を入れた、炉心部からの試料について、物理的、ヤ金学的、あるいは化学的分析をおこなう。第 33 図と第 34 図に施設の配置を示されている。

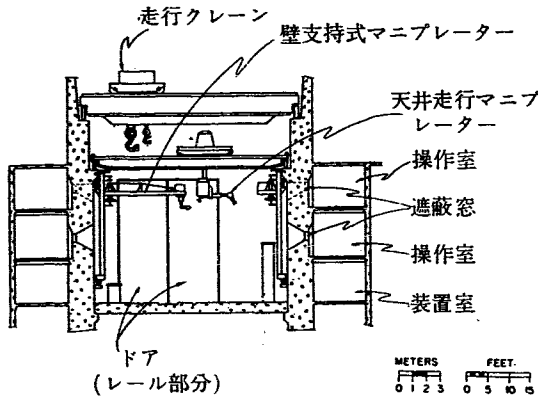
水槽は  $245 \text{ ft}^2$  の広さをもち、深さは約 25 ft ある。この中には移動式の仕切りがあり、クレーンによって仕切りを動かし、一つの区切りの大きさを適当に選ぶことができる。水は各区切りごとにフィルターをもち、汚染の相互に混るのを防いでいる。

水の中に切断機やそのほかの操作機器を入れてあり、小さくされた、試料は乾式のホットセルへ移され、検査や分析がおこなわれる。このホットセルは前

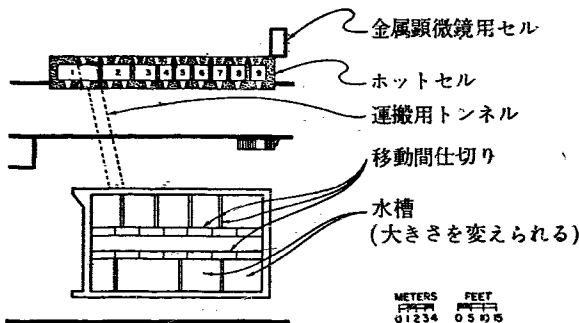


- ① ホットショップ ② ターンテーブル
- ③ 供給取出し台 ④ レール
- ⑤ 遮蔽窓 ⑥ 扉 ⑦ 大型セル
- ⑧ 水槽 ⑨ 研究用セル

第 31 図 原子力推進航空機用の原子炉用の研究施設 [1796]



第 32 図 ホットショップ [1796]

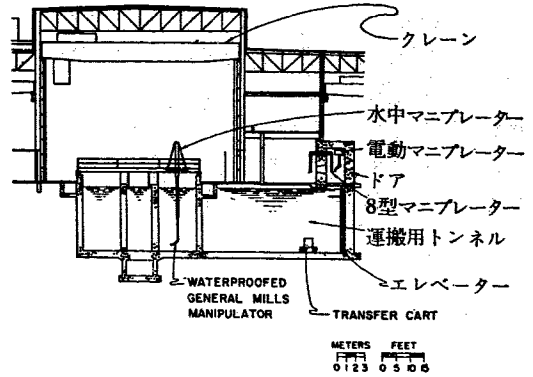


第 33 図 炉心部研究用施設 [1796]

述の小型の代表的なセルと同様のものである。

### 4.3 照射されたプルトニウムを扱うための遮蔽施設

プルトニウムと <sup>238</sup>U を燃料とした動力炉について



第 34 図 炉心部研究用施設 [1796]

の興味が増してきたが、これらの材料の照射による影響については実験的検討がされている程度である。ウラン燃料についての実験施設では十分とはいえない。

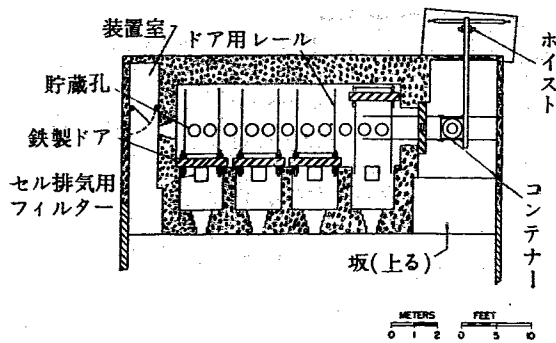
プルトニウム合金のような高い  $\alpha$ -emitter に対する危険予防と、可燃性物質についての考慮が払われねばならぬ。またこれらの実験は、不活性ガスまたは半不活性ガス中でおこなわれる。このために、遠隔操作や試料や器具の出し入れの方法は、ウラン燃料を対象にしたものより複雑である。現在はこれらのものについて代表的なものはない。そこで3つの基本的なシステムについて紹介する。

- (1)  $\gamma$  線に対する遮蔽を施した particle-tight のボックス。
- (2) particle-tight suits を着た人間が入れる particle-tight の  $\gamma$  照射用のセル。
- (3) 人間の入れない、遠隔操作の particle-tight の  $\gamma$  用セル。

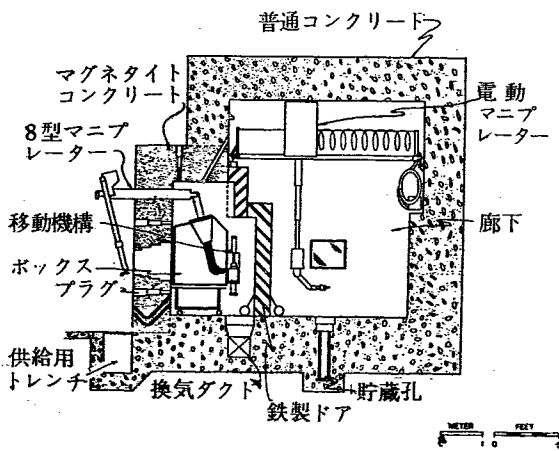
毒性の高い微粒状材料の大気中への放出は最小限にしなければならない。そのためある施設では単位時間内での全換気数を低くしたり、また空気やガスをフィルターにかけ処理してそのほとんどのものをもどしたりして、ほんの少しを大気中に排気する。

大気中への排気は2箇所または、もっと多数の効率のよいフィルターを直列にならべて通過させる。また進歩したフィルターのかけ方の1つは、2つのフィルターのうちはじめのフィルターに5~10倍循環させて通過させ、つぎに2つめのものから大気へ排気する方法である。

遮蔽に関する要求は、根本的には照射されたウラン燃料についての場合と同様である。遮蔽構築の細部は扱う材料によく適した設計をしなければならない。すなわち、 $\alpha$ -n 反応や higher actinides からのニュートロンについて考慮せねばならないことがある。



第 35 図 ロスアラモス研究所の Pu 燃料の研究用ホットセル [1796]



第 36 図 ロスアラモス研究所の Pu 燃料の研究用ホットセル [1796]

窓は、照射されたウランウムについてのものと根本的には同様であるが、やはりニュートロンについての考慮が必要で、ガラスと臭化亜鉛溶液との組合せのものがよい。

遠隔操作についても照射されたウランの場合と同様であるが、特別な覆い、シールドボックスの仕事によく適した新しいマニプレーター、電氣的にコントロールされるマスタースレーブマニプレーターなどは、当然必要である。試料の移動や運搬は、小袋に入れられたり、カンに封じ込まれたりしておこなわれる。

実験に必要ないろいろの供給は、汚染しないようにせねばならない。いつでも、電気や水などの配管、器具などはとり換えができることまた、これらの特別なセンが必要である。

#### 4.4 新しい研究用と処理用の遮蔽施設

プルトニウム燃料の研究用ホットセルは、第 35、36 図のようなものを、ロス・アラモス国立研究所に建設中であり、キログラムの量のプルトニウムとこれに含まれたキロキューリーの  $\gamma$  放射性物質を取扱う。これは 1958~1959 に完成する。放射性的の微粉体を含

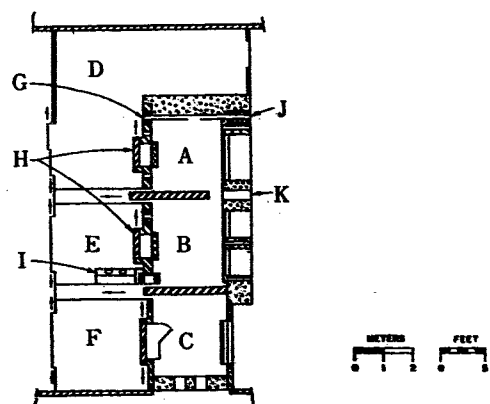
んだものは、グローブボックス型のものの中に入れ遮蔽の構造物の中でおこなわれる。

ボックスは 4ft×6ft の広さをもったもので、ANL-8 型マニプレーターがつく。各ボックスについている、装置の移動用の小袋は小型の機具のボックスへの出し入れに使われる。グローブは  $\gamma$  線の強さが安全のレベルになってから使用する。遠隔操作による運搬、移送の機構は放射性材料をボックスに出し入れするためのもので、高さ 8.5in、直径 6in の試料の入ったカンについてできる。

セルは 4 箇あり、うしろにドアが付き遮蔽された廊下にドアが開く、中には General-Mills のマニプレーターがある。

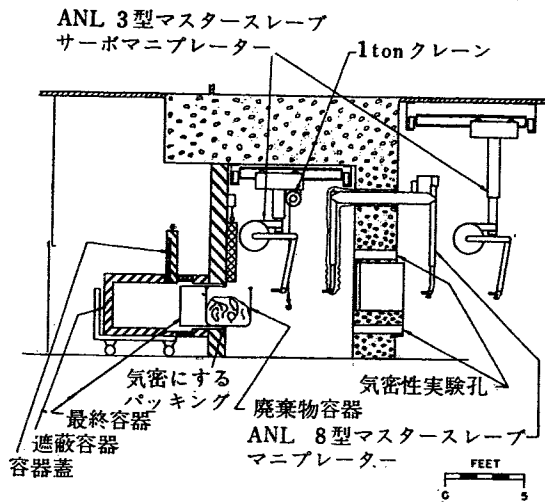
$\alpha, \gamma$  の化学工学上の研究用施設は ANL で建設中であり、これは照射された Pu の化学的な実験をするものである。完成は 1958 年の終りの予定である。

第 37 図と第 38 図のように、3ft の厚さのマグネタイトコンクリートで遮蔽された。2つの実験用セルと、これらより少ない遮蔽の第3のセルよりなり、この第3のセルは 2つの実験用セルへ装置を組み入れたり、いろいろの機器の交換や修理を、遠隔操作かあるいはグローブによっておこなう。セルの内部は鉄板でライニングされており、微粒の放射性物質に対して気密にされている。窓はガラスと、臭化亜鉛溶液との組み合わせである。窓はセルが気密になるような構造にし、組みこまれている。



- A. B. 実験をおこなうセル
- C. 装置の搬入組立て、修理をおこなうセル
- D. E. F. 隔離室
- G. 放射性試料の取出し口
- H. 廃棄物の取出し口
- I. サンプル用フード
- J. 放射性試料の入れ口
- K. 工具、器具の入れ口

第 37 図 化学工学的研究に使われる  $\alpha, \gamma$  用施設 (平面図) [1796]

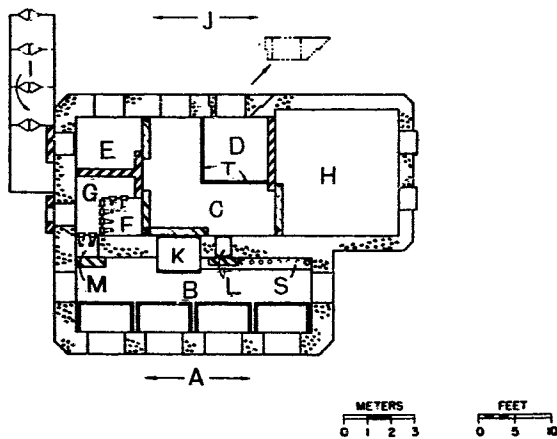


第 38 図 化学工学研究に使われる  $\gamma$  用施設 (立面図) [1796]

ANL-8 型マニプレーターが各窓のところに 1 対ずつ設けられ、2 台のマスタースレーブ、サーボマニプレーター ANL-3 型 がつけられ、これは 3 つのセルのどの部分でも操作ができる。試料は B セルのうしろにある I の部分の hooded sampling port より出し入れできる。

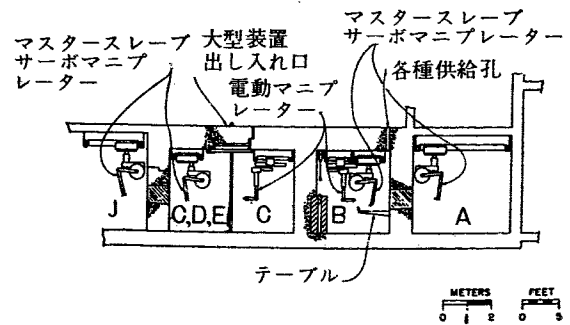
放射性廃棄物は容器に入れて、これをまた遮蔽用の容器に入れて取り出せる。ステンレススチールの最後の容器はフタをさされて、遠隔操作で溶接される。

換気は効率のよいフィルターをとおしてセルに入れ



- A. 主になる操作区域 B. 主に実験の行われる部分
- C. 搬入通路 D. 汚染していないものの受入れ
- E. 遠隔操作による交換、修理
- F. グローブによる交換、修理
- G. グローブによる処理 (汚染されない部分)
- H. 装置用倉庫 I. 汚染除去用シャワー
- J. 物の搬入および操作 K. 大型ロック
- L. 小型ロック M. 不活性ふんい気におけるグローブによる交換、修理
- S. 放射性試料の貯蔵
- T. 移動壁

第 39 図 ヤ金学的な研究に使われる  $\alpha, \gamma$  用施設 (平面図) [1796]

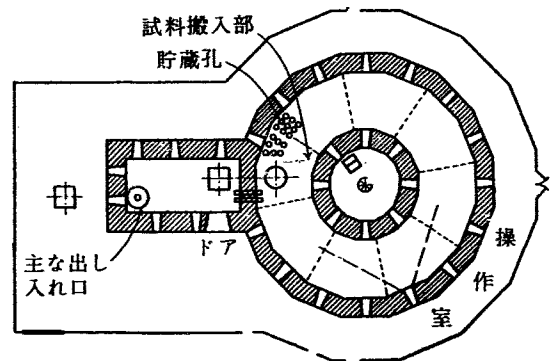


第 40 図 ヤ金学的な研究に使われる  $\alpha, \gamma$  用施設 (立面図) [1796]

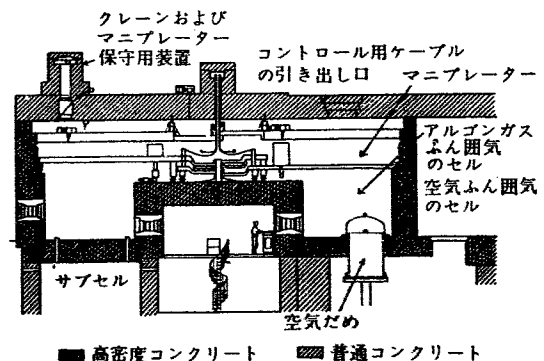
また効率のよいフィルターを 2 度通って排気される。

#### 4.5 $\alpha, \gamma$ ヤ金用の研究施設

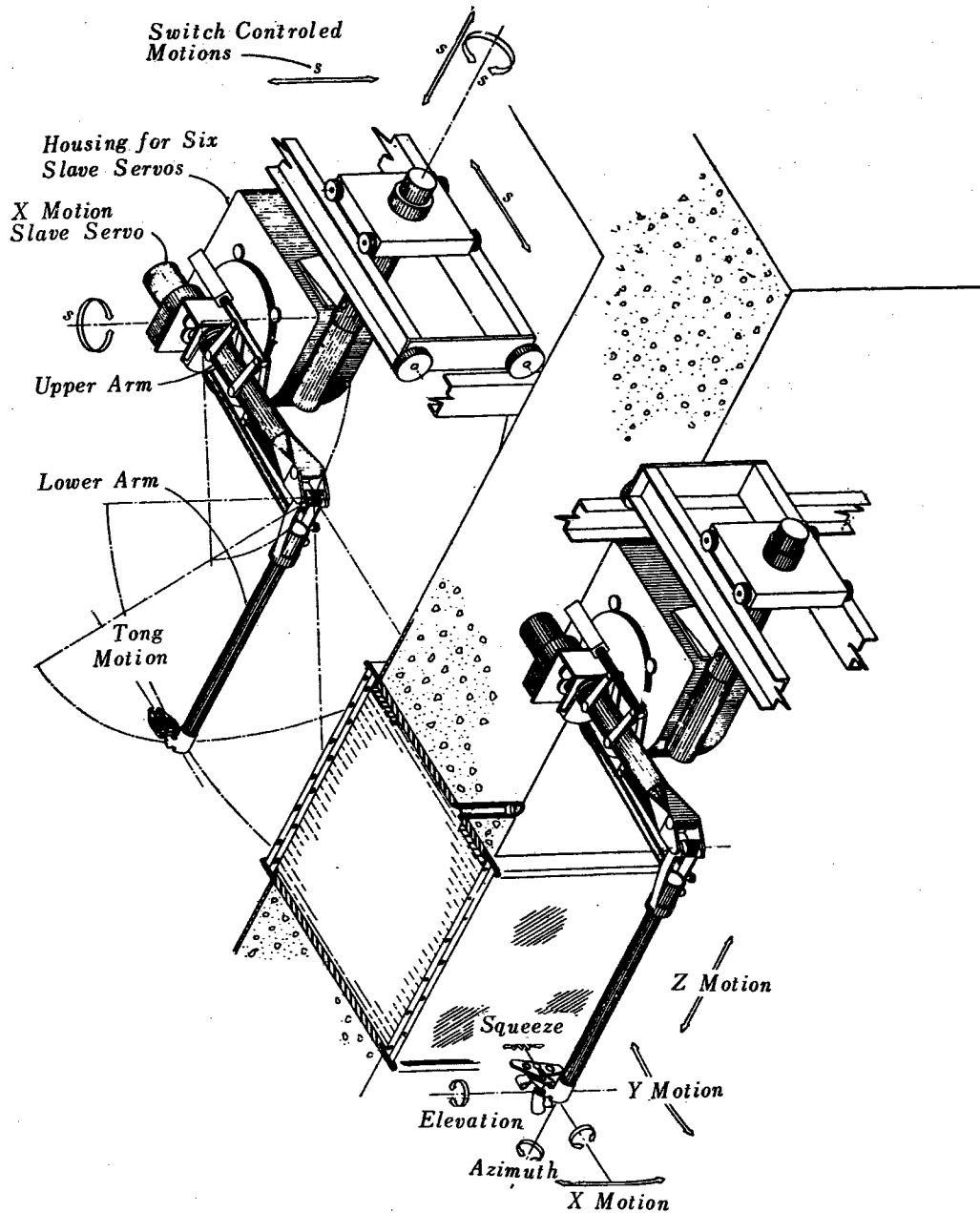
照射されたプルトニウムの燃料材料としてのヤ金学的な研究をするためのもので、ANL で建設にとりかかるものである。第 39 図、第 40 図のような配置のもので、おもに実験をおこなう部分が“B”である。ここの部分は particle-tight だけでなく、gas-tight でもあり、半不活性ふん囲気にしても仕事できる。なおこの施設では、1 MeV の  $\gamma$  線で 750 キュリーと、 $10^8$  の fission neutron の取り扱いに対するものとして設計された。窓は前述の Pu 用施設と同様、臭化亜鉛溶液のもので、ガasketにより、壁との間を密封す



第 41 図 EBR-II 用燃料の処理用セル [1796]



第 42 図 EBR-II 用燃料の処理用セル [1796]



第43図 マスタースレーブ、サーボマニプレータ ANL-3 型の運動説明図 [1796]

る。これは少し密度がコンクリートより少ないが、必要なときは外側へ遮蔽ガラスを増加させればよい。

ここでは数台の ANL-3 型あるいは4型のマスタースレーブ、サーボマニプレーター、2台のパワーマニプレーター、スレーブロボット ANL-4 型、などが取り付けられている。

EBR-II の燃焼済燃料の処理工場は、ウランウムあるいはプルトニウムの燃焼済燃料の処理として、パイロメタラジーの方法をおこなうためのもので、これらの燃料体は新しいものである。第41、42図が配置図でこれは ANL で計画されているものである。

遮蔽壁はバライトコンクリートで5ftの厚さである。全体としては16角形の建物で、セルは鉄板でラ

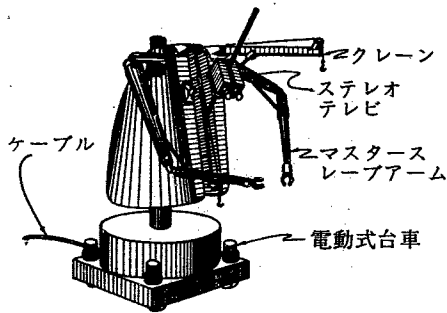
イニングされ particle-tight で本質的には gas-tight である。またアルゴンのふん囲気にされる。操作用の機器は、クレーン、重量物用パワーマニプレーター、ANL-8 型マニプレーター、などである。装置は組み込みの前にゆっくり前もって試験をしておく。また装置の操作はできるだけ、マニプレーターを使わずによいようにくふうすべきである。

#### 4.6 遮蔽施設の新しい装置と付属品

##### Master-Slave Servo-Manipulator, ANL Model 3

これは第43図のように、マスターとスレーブアームの部分にわかれており、天井のレールに沿って動かされる。運動は電氣的に伝えられるので、壁を貫くス



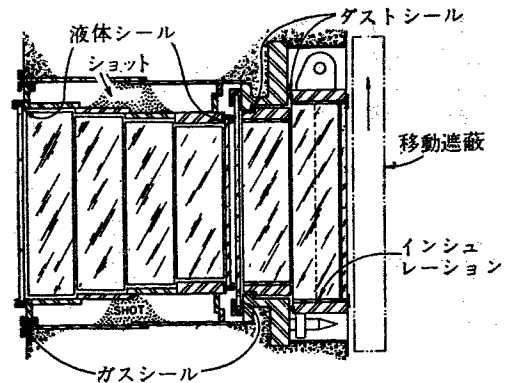


第44図 ANL-3型遠隔操作ロボット [1796]

リープは不要である。重量物の取り扱い、2段階あり、30ポンドのものと50ポンドのものがある。操作は7つのサーボの運動による。すなわち、3方向の手の運動、3方向の位置の運動、1つの握りの運動である。

**Slave-Robot, ANL Model 3** 第44図のようなもので、4箇の車によって移動しクレーンを1本と腕もっている。これは電気的操作で動かされる。

遮蔽窓については密度2.7と3.3のガラスは $r$ 線に対して安定に作られているが、 $10^{10}r$ の $r$ 線の照射をおこなって試験された。このガラスは $10^9r$ 照射を受けたあとでもはじめと同様な光の透過率をもたねば



第45図 EBR-II燃料処理セルの遮蔽窓 [1796]

ならない。密度3.3のガラス5.0ftの厚さのもの、 $10^9r$ 照射後の透過率は計算の結果では3.0%である。

EBR-IIのprocess plantの遮蔽ガラス窓は第45図に示すように厚さは5ftであり、 $10^{10}r$ 照射後の透過率は3.0%であった。これは計算の結果よりはよいわけである。またこの窓の組みこみの方法は、gas-tightにセルをするために、大きな考慮が払われている。

## 5. チェコスロバキアの施設計画 [2095]

チェコには1955年以降、実験用原子炉、サイクロトロン、バンデグラフなどをもっている。そしてこのホットラボは1958年後半から建設がはじめられた。

とり扱う放射性試料の強さは、1キューリーから $10^5$ キューリー程度までである。

原子炉の建物の中に4つの高レベル用のセルと、50mcくらいのもを扱う放射化学の実験室がある。現在建設中のものはここを4つの部分にわけている。

Part A  $\alpha$ 用ラボ

Part F 物理化学および放射能の測定

Part B  $\beta, \gamma, 5c$  (各セル)

Part G ホットラボ 100kc (各セル)

地下には、着替え室、ショップ、汚染衣類の洗濯室、排水タンク、送り込みの部分、などがある。

### 5.1 ホットラボ

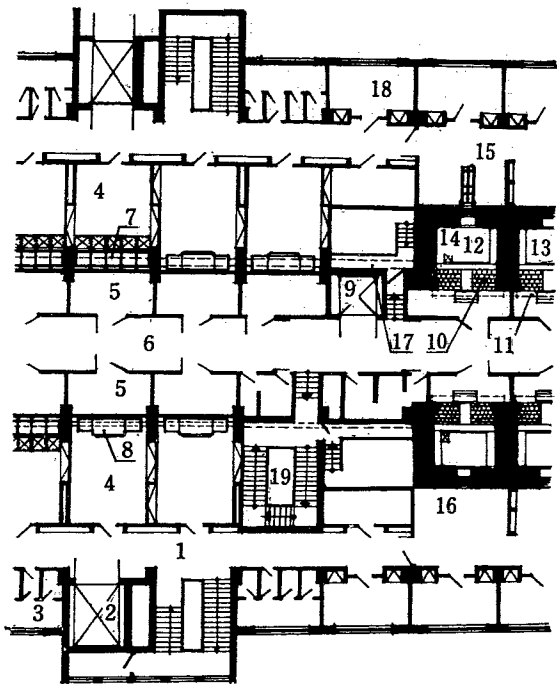
Part G がホットラボであり、大型のセルがおかれている。ここは、第46, 47, 48, 49, 50図でわかるように、放射能から隔離された操作区域があり、セルのそれぞれの部分にマニプレーター、遮蔽窓、供給物の

コントロール部分、各種のプラグなどがある。

中で働く人は3人が1組になり、この1組に1室のオフィスが当てられる。これらは操作区域の反対側にあり、操作区域には日光は入らないようにしてある。放射能のない部分に入るには、着替え室をとおって、リフトかまたは階段でゆくことができる。ホットラボへの出入口は放射能の安全取り扱い技術者がいて、監視の下におかれる。防護衣を着かえ室で受けとり、そのまま出入りできるのは汚染のない部分だけである。

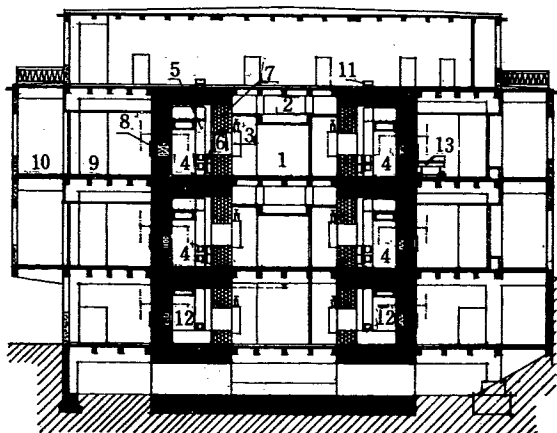
人が汚染のないところから汚染のありうる部分へ入るときはさらにもう一つの保健物理の監視の室をとおらねばならぬ。ホットラボの汚染区域では、プレッシャライズドシャツを着ていろいろのことをおこなうこともある。

試料をセルに受け入れるのは、地下のとくにそのために造られたセル(12)である。試料のうち小物はセルの横の孔をとおしてセル内に入れる。大きなものは、遮蔽容器をセルの中へ入れてあとで中味をとり出す。



1. 汚染のない廊下 2. エレベーター 3. 便所
4. セミホットラボの操作室 5. セミホットラボの隔離室 6. 汚染域の廊下 7. キュリー用ボックス
8. 1キュリー用鑄鉄製ボックス 9. 汚染域エレベーター 10. 移動遮蔽壁 11. 鑄鉄製遮蔽扉
12. 100 キロキュリー分配用セル 13. 100 キロキュリー操作セル 14. セル内垂直リフト
15. 遮蔽マド用ドリー 16. 遮蔽マド 17. コンベアー 18. 事務室 19. 階段

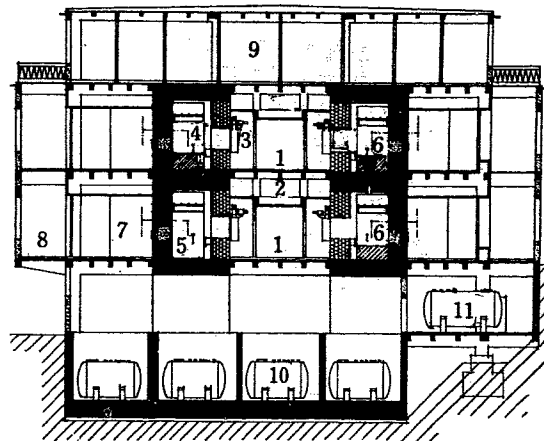
第46図 Part B, G 部分の平面図 [2095]



1. 汚染域廊下 2. 配管用ダクト 3. 鑄鉄製遮蔽扉
4. 配分用ホットセル 5. セル内垂直リフト 6. 遮蔽コンベアー
7. 移動遮蔽壁 8. 遮蔽窓 9. 操作室 10. 事務室 11. リフト用モーター
12. 試料受入れ用ホットセル 13. 遮蔽窓用ドリー

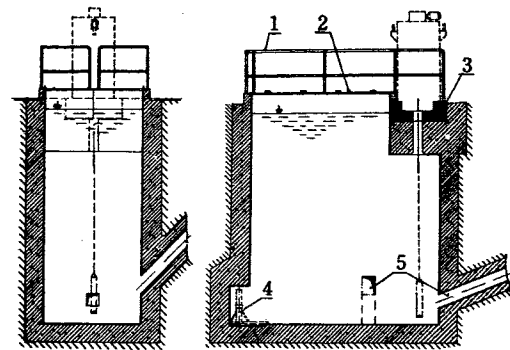
第47図 Part G 部分の立面図 [2095]

100 kc の試料の容器は、10 ton あり、これは水槽をとおして、セル (12) に入る。水の中で容器から取り出し、それをシュートをとおしてセルに入れる方法も



1. 汚染域廊下 2. 配管用ダクト 3. 鑄鉄製遮蔽扉
4. 操作用ホットセル 5. 下段ホットセル
6. 操作用ホットセル 7. 操作室 8. 事務室
9. 排気用ファン室 10. 放射性廃棄物用タンク
11. 冷却排水用タンク

第48図 ホットセルと各種タンクの配置 [2095]



1. 鉄さく 2. 移動カバー 3. 燃料体投入用の孔をもった遮蔽床
4. 燃料体切断用台車 5. 試料受入れ用ホットセルへのななめのトンネル

第49図 燃料体を扱うプール [2095]

ある (第49図). 受け入れ用のセル (12) の床の下に 300 個の試料を入れられるドラム状の貯蔵庫がある。

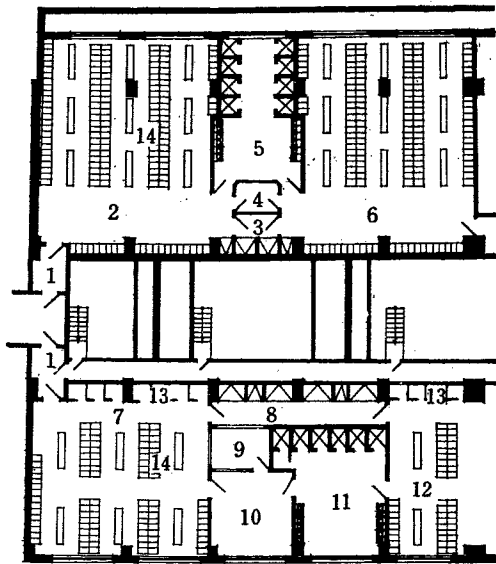
ホットセルの操作は2つの階でできる。セルは各階へもまた隣へも連絡できる。

1階のセルより、コンベアーでセミホットセルにそれぞれ連絡ができています。

セルの遮蔽は、密度 3.6~4.2 のコンクリートで、壁、床、天井を遮蔽している。多数のセルの内の半数が 100 kc 用である。セルの壁の厚さは同じにし使用するがコンクリートの密度が異なる。

ヤ金用のセルの背面の壁は、鉄のブロックとコンクリートブロックで積み上げられてあるので、これを取り除いて内部の大物の保守や交換ができる。

ヤ金用のセルの床は、操作室の床と同じレベルにあるが、残りのものは、仕事をすると思われる高さに、



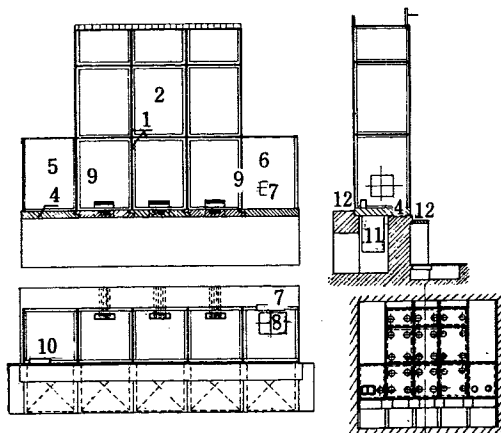
- 1. 玄関 2. 男子用ロッカールーム (非汚染)
- 3. 片側通路 4. モニタリング 5. 便所, 手洗, シャワー 6. 男子用ロッカールーム (汚染)
- 7. 女子用ロッカールーム (非汚染) 8. 片側通路
- 9. モニタリング 10. 頭髪乾燥室 11. 便所, シャワー 12. 女子用ロッカールーム (汚染)
- 13. 更衣室 14. ロッカー

第 50 図 チェンジルームの配置 [2095]

セルの床を上げている。

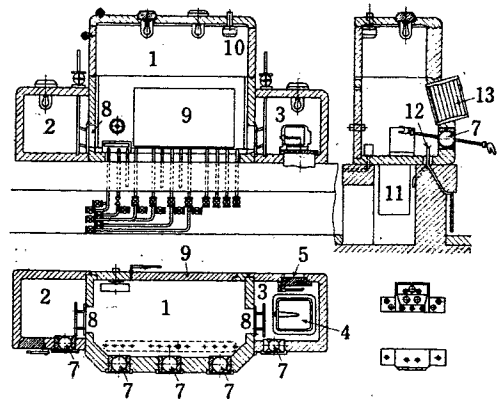
すべてのセル間のパイプは結続することができ、高い塔を使うときは床のプラグをとれば上と下のセルは続けられる。

遮蔽用窓は、ほかのものと同様、鉛ガラスと臭化亜鉛溶液である。窓の遮蔽能力はコンクリートに比べて少し不足であるが、必要のときは、外側に鉛ガラスの



- 1. アングルのフレーム 2. 実験を行う部分
- 3. 電気配線 4. 遮蔽床 5. エヤーロック (非汚染)
- 6. エヤーロック (汚染)
- 7. 隔離室へ続く扉 8. コンベアー入口
- 9. 気密性開き 10. 操作室への扉 11. コンベアー
- 12. 台

第 51 図 セミホットセル [2095]



- 1. 仕事を行う部分 2. エヤーロック (非汚染)
- 3. エヤーロック (汚染) 4. コンベアー入口
- 5. 隔離室への扉 6. 操作室への扉 7. ボールジョイントマニプレーター
- 8. 気密性開き 8. 汚染除去用扉 10. さし込み部分 11. コンベアー
- 12. 各種供給パイプ 13. 遮蔽窓

第 52 図 セミホットセル [2095]

板をおく。

### 5.2 セミホットラボ

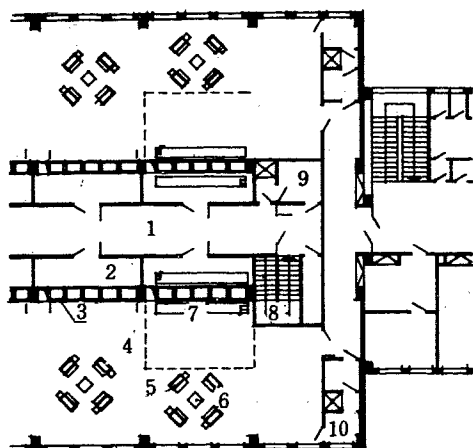
Part B はセミホットラボで、このセミホットセルへは大型セルよりコンベアーで試料を移動できる。

セルには2つの型があるが、内部の部分は建てつけの遮蔽でわけられる。第 51, 52 図, これには、照明と、鉛ガラスの窓、3 箇のボールジョイントマニプレーター、などがつけられる。壁は鑄鉄 150 mm で、エヤーロックを両側に1つずつ持っている。向って左は放射性でないもの、右は放射性的の試料をそれぞれ扱うことになっている。このエヤロックへ大型のセルよりコンベアーで運ばれてくる。ほかの型のものは、適当に積んで使うもので、セルの中をガラス板で区切る。グローブを使って遮蔽の不要な仕事ができるが内部の組立でもこれでおこなう。とくに放射性的の物質を扱う仕事をするときは、鑄鉄の 200 mm の厚さのブロックで前面を適当に閉め切り遮蔽を施す。

仕事についての安全を確保するために、独立のボックスはヒュームフードを選んで使った。とくに低い放射能のものについてはこれはよい。

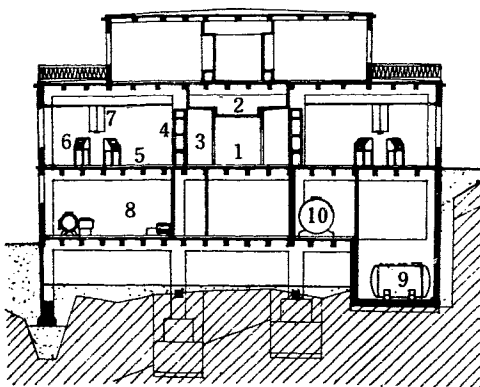
### 5.3 物理化学室, 測定室

Part F はAとBの間にある部分で物理的な仕事と化学の仕事をおこなう (第 48 図)。ここにはオフィスと電気設備と、モニター設備がある。この実験室は本来はカーレント型の性質をもっているで、ヒュームフードや、独立したボックスはない。



1. 汚染域廊下 2. 隔離室 3. 固定グローブボックス 4. 操作室 5. 移動グローブボックス 6. 各種供給および排出接続部 7. 操作台 8. 階段 9. プレッシャライズドシャツ施設 10. 非常口

第53図 Part A. 配置平面図 [2095]



1. 汚染域廊下 2. 配管ダクト 3. 隔離室 4. 固定グローブボックス 5. 操作室 6. 移動グローブボックス 7. 各種供給および排出接続部 8. 汚染衣洗浄 9. 廃棄物タンク 10. 冷却排水タンク

第54図 Part A の配置 (立面図) [2095]

5.4  $\alpha$  emitter 取扱室

Part A は低い  $\alpha$ -emitter 用のところで、グローブボックスを使用しているがこれに2種類ある。固定されたものと自由に移動し組みかえられるものである。

各種の供給は天井からおこない、ボックスの排気のダクトも天井からとれる。第53, 54図, ボックスの中にアルゴンガスを流して実験をおこなうことが多いが、アルゴンは精製して循環させている。

ここでの放射性物質の移動運搬は、プラスチックのシートの中に試料を高周波で封じこんで運ぶ。

$\alpha$ -emitter のラボの半分は固体の状態の実験で、残りの半分が  $\alpha$ -emitter の溶液の状態についての仕事である。汚染の可能性がある。管理をされた廊下へは、

プレッシャライズドシャツを着なければ入れない。

5.5 換気

建物の窓は全部閉め完全な換気をおこなう。送気の本ホコリは完全に近くとり除く、独立ボックスの排気は共通のダクトでおこなう。ボックスはつねに排気をつけておこなう。これらはそれぞれ独立して、2箇のブローアを持ち、送気は別々におこなう。失敗や事故のとき切り換えられる。

実験中のボックスへの空気の供給はフィルターをとおしておこなわれる。これは必ずフィルターの圧力損失により、ボックスと外気との圧力差を生じ、ボックス内の圧力が下る。

操作区域の区域換気は、ここの仕事をしている間はおこなわれる。

排気用のブローアは最上階に集められた。全排気ダクトはブローアの低圧側におかれる。

汚染区域からの排気は、煙突に導かれる。煙突は建物の屋根より70mある。この出口は、普通の場合のこの地の逆転層の上方30~40mのところに対応する。ボックスよりの排気はボックスの上の2層のフィルターにかけられ、さらにブローアの前におかれた電気集じん器を通る。

吸気はこの建物と30m離れたところの建物から送られる。

廃棄物は、固体の高レベルのものは、実験室の放射性物質の運搬のときと同様の方法を取り、液体のときは、容器中に入れられて処理施設へ運ばれる。

低いレベルの液体の廃棄物、ボックスの内側を洗ったときの排液および大型、小型のホットセルよりの排水は、地階の放射性廃棄物のタンクに入れられる。

廃棄物の集収の分類は、

- セミホット, 独立ボックス } ①
- 汚染管理区域
- [Part G]
- [Part B] のセミホットセルのボックスと汚染管理区域排水 } ②
- $\alpha$ -lab. とグローブボックス } ③
- lavatories
- 更衣室のシャワー } ④
- 冷却用水

これらのそれぞれのグループについて、ステンレススチール製のタンクがあり、1つ10m<sup>3</sup>で、洗濯やクリーニングの水のみ普通の鉄製のタンクである。

## 文 献

## 第2回ジュネーブ会議報文

- [1459] J. E. BOWN, E. D. HYAM: The design, construction and equipment of some high activity cells in the United Kingdom.
- [1629] G. R. HALL, H. D. SHARMA: The design and construction of a radiochemistry laboratory sited in a tropical area.
- [1796] R. C. GOERTZ: Recent development in facilities for handling penetrating radiation.
- [2095] V. MACHACEK, M. HUBACEK, E. KOS, M. PANYR, M. WEBER: Design of high and semi-level radiochemical facility.

## その他

Proceedings of the Hot Lab. and Equipment Conference, 各号.