

JAERI-M

放射性同位体製造資料 - 1135

5 3 2 0

Hg-197, 203 の製造(III)

交換反応を利用した大量金属水銀の標識

1973年7月

山林尚道・小野間克行・本石章司

山本皓靖・伊藤太郎

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

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

Hg-<sup>197</sup>, <sup>203</sup> の製造。(Ⅲ)  
(交換反応を利用した大量金属水銀の標識)

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

山林 尚道, 小野間克行, 本石 章司  
山本 晃靖, 伊藤 太郎

(1973年6月20日受理)

放射性水銀<sup>197</sup>, <sup>203</sup> Hgを含む水溶液と金属水銀との非均一系における同位体交換反応を利用して、大量の金属水銀を<sup>197</sup>, <sup>203</sup> Hgで標識する技術を確立した。同位体交換反応の最適条件は<sup>197</sup>, <sup>203</sup> Hg を含む 0.07 mol/l 以下の硝酸水銀(II) - 1 N 硝酸溶液と金属水銀の接触であった。この条件下で混合した場合、金属水銀と水銀イオンとの交換反応は 10 分間以内に平衡に達し、放射性水銀の金属水銀への移行率は 99% 以上であった。副反応として、硝酸第二水銀は硝酸第一水銀となり、溶液はさらに強い酸性を呈した。

金属水銀中の水銀の自己拡散を検討し、計算で自己拡散係数を推定した。金属水銀は搅拌下で非常に速く均一混合されたが、搅拌容器が複雑になると均一混合に多くの時間を必要とした。これらのこと考慮して混合、定量分取装置を作成し、<sup>197</sup> Hg 400 mCi と 5 Kg の金属水銀を処理し、1 本当り<sup>197</sup> Hg 8 mCi - 水銀 96% を含む製品を定期的に生産している。

JAERI-M 5320

Production of Mercury-197 and -203 (III)

Labeling of a large quantity of metallic mercury by heterogeneous isotope-exchange reaction

Hisamichi YAMABAYASHI, Katsuyuki ONOMA,

Shozi MOTOISHI, Kosei YAMAMOTO and

Taro ITO

Division of Radioisotope Production, Radioisotope Center,

JAERI

(Received June 20, 1973)

A procedure of labeling a large quantity of metallic mercury with radiomercury  $^{197}\text{Hg}$  and  $^{203}\text{Hg}$  has been developed, which utilizes the heterogeneous isotope-exchange reaction between nonactive metallic mercury and ionic radiomercury, followed by dilution of the labeled mercury with a large quantity of natural mercury.

The best result is obtained when the metallic mercury is brought in contact with  $^{197}\text{Hg}$  and  $^{203}\text{Hg}$  as mercury (II) nitrate dissolved in 1N nitric acid in concentration smaller than 0.07 mol/l. The isotope-exchange reaction between mercury and ionic mercury attains an equilibrium in less than 10 minutes when the system is stirred continuously; over 99 % of the radioactive mercury transfers to the metallic phase. During the process, a subsidiary reaction takes place, converting mercury (II) to mercury (I) and acidifying the aqueous solution strongly.

An empirical rule between the concentration of radiomercury and the time elapsing is derived, concerning the self-diffusion

of mercury in the metallic phase, and the self-diffusion coefficient of metallic mercury is obtained from the equation. The labeled metallic mercury is mixed uniformly in a short time by stirring in a large quantity of mercury. The mixing vessel of complex construction, however, greatly lengthes the time for uniform mixing.

With the apparatus constructed for labeling the mercury and quantitative partitioning the product, 5 kg of the metallic mercury can be treated with 400 mCi  $^{197}\text{Hg}$  in a batch, giving 96-grams labeled metallic mercury with 8 mCi  $^{197}\text{Hg}$  per bottle.

# 目 次

1. 序 論 .....	1
2. 製造方法の概要 .....	1
3. 交換反応に関する実験 .....	3
3.1 試料調製と放射能測定 .....	3
3.2 塩酸系での交換反応 .....	3
3.3 硝酸系での交換反応 .....	4
3.4 交換反応にともなう副反応の解析 .....	5
4. 金属水銀均一拡散に関する実験 .....	6
4.1 強制攪拌下での均一拡散時間 .....	6
4.2 金属水銀の自己拡散係数 .....	7
5. 製造装置の製作と製造結果 .....	8
6. 結 論 .....	9
7. 謝 辞 .....	10
8. 附 錄 .....	22
8.1 $^{197}, ^{203}\text{Hg}$ の測定法と $\gamma$ 線自己遮蔽効果 .....	22
8.2 製品輸送容器と貯蔵容器 .....	23
8.3 放射線管理上の検討事項 .....	24
9. 参考文献 .....	25

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Summary of production method .....	1
3. Experiments of isotope - exchange reaction .....	3
3.1 Preparation of sample and radioactivity measurement .....	3
3.2 Exchange reaction in the hydrochloric system .....	3
3.3 Exchange reaction in the nitric system .....	4
3.4 Analysis of a subsidiary reaction with exchange reaction .....	5
4. Experiments of uniformly dilution in metallic mercury .....	6
4.1 Time for complete mixing with an electric stirrer .....	6
4.2 Self-diffusion coefficient of the metallic mercury .....	7
5. Manufacture of production devices and results on the production .....	8
6. Conclusion .....	9
7. Acknowledgment .....	10
8. Appendixes .....	22

8.1	Radioactivity measurement methods and $\gamma$ -ray self-shielding effect .....	22
8.2	$^{197}\text{Hg}$ containers for transport and storage .....	23
8.3	Behavior of $^{197}\text{Hg}$ for health hazards .....	24
9	Reference .....	25

Table

Table 1	Flow-sheet for $^{197}\text{Hg}$ production .....	12
Table 2	Results on the production of $^{197}\text{Hg}$ -metal .....	13

Figure

Fig. 1	Variation on $^{197}\text{Hg}$ $\gamma$ radiation dose .....	14
Fig. 2	$^{203}\text{Hg}$ exchange rate of each solution .....	15
Fig. 3	" .....	15
Fig. 4	" .....	16
Fig. 5	$^{203}\text{Hg}$ exchange rate of each concentration of mercuric nitrate .....	17
Fig. 6	$^{197}\text{Hg}$ exchange rate of each solution .....	17
Fig. 7	pH on the exchange reaction .....	18
Fig. 8	Agitation vessel .....	18
Fig. 9	$^{203}\text{Hg}$ concentration in Hg-metal .....	19
Fig. 10	$^{203}\text{Hg}$ diffusion vessel .....	19
Fig. 11	$^{203}\text{Hg}$ concentration in Hg-metal .....	20
Fig. 12	$^{203}\text{Hg}$ concentration in Hg-metal .....	20
Fig. 13	A fixed quantity sampling device .....	21
Fig. 14	Mixing and a fixed quantity sampling device .....	21
Fig. 15	$\gamma$ -ray spectra of $^{197},^{203}\text{Hg}$ .....	27
Fig. 16	$^{197}\text{Hg}$ $\gamma$ -ray self-shielding effect .....	27
Fig. 17	Dilution rate and counting rate .....	28
Fig. 18	Self-shielding effect related with $^{197}\text{Hg}$ $\gamma$ -ray .....	28
Fig. 19	$\gamma$ -ray spectra of $^{203}\text{Hg}$ .....	29
Fig. 20	Self-shielding effect related with $^{203}\text{Hg}$ $\gamma$ -ray .....	30
Fig. 21	Self-shielding factor related with $^{197},^{203}\text{Hg}$ $\gamma$ -ray .....	30
Fig. 22	$^{197}\text{Hg}$ container for transport .....	31

## 1. 序論

水銀の放射性同位元素のうち、 $^{197}\text{Hg}$  ( $T_{1/2} = 65\text{ h}$ ) よび  $^{203}\text{Hg}$  ( $T_{1/2} = 46.9\text{ d}$ ) は放射性医薬品（クロルメロドリン、ザリルガンなど）として医学の分野で広く利用されている。著者らは医薬品原料として比放射性の高い  $^{197}\text{Hg}$  や  $^{203}\text{Hg}$  の塩化第二水銀を製造する技術<sup>1, 2)</sup>を確立してきた。

一方、工業利用の分野で水銀陰極式食塩電解槽の水銀保有量を正確に計量管理する手段として、 $^{197}\text{Hg}$  金属水銀をもちいたアイソトープ希釈法が、工場現場で広く利用されるようになってきた。この方法で電解槽の操業を停止することなく、短期間に能率良く、しかも高い精度で良好な結果を得たという数多くの報告がある。<sup>3)~8)</sup>

医薬品として利用される  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Hg}$  の比放射能はそれぞれ  $3\text{ Ci/g}$ ,  $\text{Hg}$  以上が要求されるが、電解槽投入用  $^{197}\text{Hg}$  は約  $8.0\text{ }\mu\text{Ci/g}$ ,  $\text{Hg}$  と比放射能は低いが、 $3\sim 5\text{ kg}$  と大量の金属状水銀が必要である。著者らは電解槽投入用試料として、 $^{197}\text{Hg}$  を含む大量の金属水銀を安全にかつ定常的に製造出荷することを目的として、原子炉照射した酸化第二水銀を酸溶解し、同位体交換反応を利用して  $^{197}\text{Hg}$  で標識した大量の金属水銀を製造する方法を検討した。また、金属水銀の希釈・混合に必要な拡散条件および金属水銀定量分取方法の検討を合せて実施した。

水溶液中のトレーサー量の放射性水銀イオンと一滴の金属水銀との間の同位体交換反応については、Haissinsky,<sup>9)</sup> Monnier,<sup>10)</sup> 龍本,<sup>11)</sup> 岡下<sup>12)</sup> らの種々の酸媒質下での実験が報告されている。本報ではトレーサー量で扱っていた同位体交換反応を大量の放射性水銀製造方法に取り入れるため、塩酸系・硝酸系での交換反応について、原子価、酸性度、濃度の交換に要する時間および交換率におよぼす影響を調べ、交換反応と共に生じる副反応を解析し、 $^{197}\text{Hg}$  金属水銀を得るための最適条件を求めた結果を報告する。

## 2. 製造方法の概要

Table 1 に  $^{197}\text{Hg}$  を製造する場合の作業手順を示す。原子炉照射用ターゲットとしては、炉内照射中分解、昇華などの物理的、化学的变化を受け難いこと、中性子自己遮蔽効果<sup>13)</sup>が少いことなどの理由から酸化第二水銀 ( $\text{HgO}$ ) を使用した。酸化第二水銀ターゲットは石英アンブル、気密 耐圧性冷間圧接アルミニウム製試料容器で厳重に封入される。照射は JRR-2, 時間照射孔 ( $\phi t h = 4 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 65 時間照射されるが、JRR-2 連転停止中は JRR-3, JRR-4, JMTR が使用される。 $\text{HgO}$  ターゲット  $0.25\text{ g}$  に対して照射直後の  $^{197}\text{Hg}$  生成量は  $1.2\text{ Ci}$  で、 $^{197}\text{Hg}$  を  $6.8\%$ ,  $^{203}\text{Hg}$  を  $2.0\%$  含む。 $^{197}\text{Hg}$  精製ラジオアイソトープの製造<sup>2)</sup>には、濃塩酸および 30% 過酸化水素で溶解した後、塩化第二水銀 1 標定塩酸溶液として調整し出荷される。 $^{197}\text{Hg}$  を含む金属水銀の製造は、照射後の  $\text{HgO}$  を 7 標定硝酸で溶解後、硝酸第二水銀 1 標定硝酸溶液として、直接還元法または同位体交換反応によって放射性金属水

## 1. 序論

水銀の放射性同位元素のうち、 $^{197}\text{Hg}$  ( $T_{1/2} = 65\text{ h}$ ) や  $^{203}\text{Hg}$  ( $T_{1/2} = 46.9\text{ d}$ ) は放射性医薬品（クロルメロドリン、ザリルガンなど）として医学の分野で広く利用されている。著者らは医薬品原料として比放射性の高い  $^{197}\text{Hg}$  や  $^{203}\text{Hg}$  の塩化第二水銀を製造する技術<sup>1, 2)</sup>を確立してきた。

一方、工業利用の分野で水銀陰極式食塩電解槽の水銀保有量を正確に計量管理する手段として、 $^{197}\text{Hg}$  金属水銀をもちいたアイソトープ希釈法が、工場現場で広く利用されるようになってきた。この方法で電解槽の操業を停止することなく、短期間に能率良く、しかも高い精度で良好な結果を得たという数多くの報告がある。<sup>3-8)</sup>

医薬品として利用される  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Hg}$  の比放射能はそれぞれ  $3\text{ Ci/g}$ ,  $\text{Hg}$  以上が要求されるが、電解槽投入用  $^{197}\text{Hg}$  は約  $8.0\text{ }\mu\text{Ci/g}$ ,  $\text{Hg}$  と比放射能は低いが、 $3 \sim 5\text{ kg}$  と大量の金属状水銀が必要である。著者らは電解槽投入用試料として、 $^{197}\text{Hg}$  を含む大量の金属水銀を安全にかつ定常的に製造出荷することを目的として、原子炉照射した酸化第二水銀を酸溶解し、同位体交換反応を利用して  $^{197}\text{Hg}$  で標識した大量の金属水銀を製造する方法を検討した。また、金属水銀の希釈・混合に必要な拡散条件および金属水銀定量分取方法の検討を合せて実施した。

水溶液中のトレーサー量の放射性水銀イオンと一滴の金属水銀との間の同位体交換反応については、Haissinsky<sup>9)</sup>, Monnier<sup>10)</sup>, 龍本<sup>11)</sup>, 岡下<sup>12)</sup>らの種々の酸媒質下での実験が報告されている。本報ではトレーサー量で扱っていた同位体交換反応を大量の放射性水銀製造方法に取り入れるため、塩酸系・硝酸系での交換反応について、原子価、酸性度、濃度の交換に要する時間および交換率におよぼす影響を調べ、交換反応と共に生じる副反応を解析し、 $^{197}\text{Hg}$  金属水銀を得るための最適条件を求めた結果を報告する。

## 2. 製造方法の概要

Table 1 に  $^{197}\text{Hg}$  を製造する場合の作業手順を示す。原子炉照射用ターゲットとしては、炉内照射中分解、昇華などの物理的、化学的变化を受け難いこと、中性子自己遮蔽効果<sup>13)</sup>が少いことなどの理由から酸化第二水銀 ( $\text{HgO}$ ) を使用した。酸化第二水銀ターゲットは石英アンブル、気密 耐圧性冷間圧接アルミニウム製試料容器で厳重に封入される。照射は JRR-2, 時間照射孔 ( $\phi t h = 4 \times 10^{13} \text{ n/cm} \cdot \text{sec}$ ) で 65 時間照射されるが、JRR-2 運転停止中は JRR-3, JRR-4, JMTR が使用される。 $\text{HgO}$  ターゲット  $0.25\text{ g}$  に対して照射直後の  $^{197}\text{Hg}$  生成量は  $1.2\text{ Ci}$  で、 $^{197}\text{mHg}$  を  $6.8\%$ ,  $^{203}\text{Hg}$  を  $2.0\%$  含む。 $^{197}\text{Hg}$  精製ラジオアイソトープの製造<sup>2)</sup>には、濃塩酸および 30% 過酸化水素で溶解した後、塩化第二水銀 1 規定塩酸溶液として調整し出荷される。 $^{197}\text{Hg}$  を含む金属水銀の製造は、照射後の  $\text{HgO}$  を 7 規定硝酸で溶解後、硝酸第二水銀 1 規定硝酸溶液として、直接還元法または同位体交換反応によって放射性金属水

銀とする。

抱水ヒドラシンを用いた直接還元法は比放射能の高い製品を得ることができる。しかし電解槽の水銀保有量を知るためのトレーサーとして使用する目的であれば、比放射能は極端に低くて良いことになる。例えば3 tonの水銀を保有する電解槽に、<sup>197</sup>Hg を投入拡散させた後、100 gを採取、測定し、十分測定精度の高い  $4.4 \times 10^5$  dpm の放射能を得るために、6 mCiを投入しさえすればよいからである。6 mCiの<sup>197</sup>Hg を3 tonの水銀電解槽に投入拡散すれば、<sup>197</sup>Hg の濃度は  $2 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/g}$  Hg となり、放射線障害防止法で定める放射性同位元素の扱いで、濃度の面からいえば、除外される範囲となる。<sup>25)</sup>したがって電解槽投入用<sup>197</sup>Hg 試料は、放射能測定および重量測定の精度と取り扱い作業を考慮して、投入時 6 mCi/100 g Hg が望ましい。照射後比放射能を下げるような化学処理がゆるされるならば、直接還元法より、同位体交換反応を利用する方法が、1) 放射性水銀の金属水銀への移行率が99%以上と高く、余分な廃棄物がでず安定していること、2) 還元操作がないことから発熱などによる空気汚染がなく、作業時間も短いこと、3) JRR-2, JRR-3, JRR-4, JMTR などの原子炉を利用して照射時間を同じにすることで、同一品質の製品を出荷できること、4) <sup>197</sup>Hg は選択的に金属水銀に移行し、金属水銀中の不純物は電解溶圧により液層にうつり、より精製された製品となる、などの点で優れている。

一度に3～5 kgの金属水銀と交換反応を実施することは、トングマニブレータ操作では困難なこと、後の「水洗」工程での廃液量が多くなり、また水切り操作が複雑となること、などからまず約150 gの金属水銀を<sup>197</sup>Hg で標識した。そして大量の金属水銀と混合し均一な製品を得ている。Fig. 1 にて<sup>197</sup>Hg, 100 mCi の化学形を変化させた場合の表面線量率を実測（電離箱型およびGM管式サーベイメーター）した結果を示した。この図からわかるように 100 mCi の<sup>197</sup>Hg をあつかう場合、硝酸溶液状態での接触に比較して金属状態とし 20 cm 程度の距離をとれば、約 1/400 の 5 mR/h とすることができる。したがって Table 1 の「水洗」までの工程は鉛厚 5 cm の遮蔽体内に組込まれたインナーポックス内でトングマニブレータによって処理し、それ以下の「大量の金属水銀での希釈・混合」工程からは、放射線線量率が低下することと同時に大量かつ多数の処理をすることから、アクリル製グローブボックス内で取り扱い、作業の能率化と安定化をはかっている。搅拌・混合部分を鉛板 2.0 mm で遮蔽することで、さらに 1/10 程度取扱い時の線量率を低くし、<sup>197</sup>Hg, 500 mCi を取扱いグローブボックス表面線量率は 2 mR/h 以下である。

金属水銀の希釈・混合は、その均一性および容器の形状による拡散時間の変化などを考慮して実施している。定量分取方法には、定重量法、定容法など 2～3 の方法について検討し、最も操作が単純で、遠隔操作の容易な方法として現在、定容法を採用している。

### 3. 交換反応に関する実験

#### 3.1 試料調整と放射能測定

実験に使用した放射性水銀<sup>197</sup>Hg および<sup>203</sup>Hg は J R R - 2 , 時間照射孔で 6.5 時間照射した HgO を酸溶解して得た。<sup>197</sup>Hg は照射後 2 ~ 4 日の間に使用したので<sup>203</sup>Hg を 2 ~ 3 % 含んでいるが、<sup>203</sup>Hg は照射後 3.5 ヶ月放置し<sup>197</sup>Hg が完全に崩壊してから使用した。塩化第二水銀、硝酸第二水銀は、それぞれ照射後の HgO を濃塩酸と過酸化水素および濃硝酸で溶解し調整した。放射性金属水銀は硝酸第二水銀溶液からヒドラジンによる直接還元法によって得た。硝酸第一水銀はこうして得た金属水銀を希硝酸で溶解して調整した。その他希釀などに使用した非放射性試薬は特級市販品を用いた。調整した試薬の原子価は定性分析法および水酸化ナトリウムによる滴定曲線から確認した。実験に使用した器具はすべて金属水銀が付着損失しないように、重クロム酸混液または濃硝酸で処理し、蒸留水で洗滌したものを用いた。

交換反応や拡散係数などを求める実験に関する試料の測定には分取試料をポリエチレン製棒状瓶（高さ 8.6.5 × 外径 1.6 mm）に入れ、重量を秤量後、酸溶液は水で希釈し、金属水銀は硝酸で溶解し、各々 2.0 ml とした。放射能測定は NaI (Tl) (3" × 3") の結晶を使用し、5 mm 離れた位置で 2 mm 厚のアクリル板上に試料を置き、TMC 社製 256 チャンネル γ 線波高分析器で測定した。計数処理は特別な場合を除き全チャンネルの積算値を採用し、統計誤差を 0.2 % 以下とした。<sup>197</sup>Hg および<sup>203</sup>Hg は金属状態では勿論のこと酸溶液状態でも、付録 8.1 に記すように γ 線自己遮蔽を生ずる。この γ 線自己遮蔽効果についても、必要な場合は補正を加えた。

#### 3.2 塩酸系での交換反応

最初に交換反応を検討する上で問題となる水銀の水および酸溶液に対する溶解度を実験で確かめた。<sup>203</sup>Hg (810 cpm/mg · Hg) を含む金属水銀 1.2.0 g を水 6 ml に入れ、振盪攪拌後密栓をした状態で 180 分間放置して、水層の放射能を測定した。同様な実験を 1 規定塩酸および 1 規定硝酸について実施し、水に対する溶解度  $\leq 2 \times 10^{-8} \text{ g/cc}$ , 1 規定塩酸に対する溶解度  $1.2 \times 10^{-5} \text{ g/cc}$  を室温で求めた。金属水銀中の放射能の溶液層への移行率はいずれも  $10^{-4}$  % 以下であり、交換反応の測定上大きく影響しないことを確かめた。水に対する金属水銀の溶解度について Choi<sup>14)</sup> らは  $6.31 \times 10^{-8} \text{ g/g}$  ( $25^\circ\text{C}$ ),  $1.77 \times 10^{-7} \text{ g/g}$  ( $50^\circ\text{C}$ ),  $3.34 \times 10^{-7} \text{ g/g}$  ( $90^\circ\text{C}$ ) という値を、そして Stock<sup>16)</sup> は  $2 \sim 3 \times 10^{-8} \text{ g/cc}$  ( $30^\circ\text{C}$ ) という値を報告している。

塩酸系での<sup>203</sup>Hg を含む水銀イオンから金属水銀への<sup>203</sup>Hg の同位体交換反応についていくつかの報告があり、我々も Table 1 に示したようにすでに精製ラジオアイソトープとして<sup>197</sup>Hg を含む塩化第二水銀 1 規定塩酸溶液製品を調製する技術を確立していたので、塩化第二水銀と金属水銀の交換反応を先ず調べた。

一価の塩化水銀は水に対する溶解度が低く、 $2.0 \times 10^{-6} \text{ g/cc}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>16)</sup> ないし  $2.38 \times 10^{-6} \text{ g/cc}$  ( $19^\circ\text{C}$ )<sup>15)</sup> である。塩酸溶液とすることで多少溶解度は増加するが、5.7 規定塩酸で  $5.48 \times 10^{-4} \text{ g/cc}$  である。したがって一価の塩化水銀溶液からの交換反応を利用することは水溶液層の体積が非常に大きな比率をしめ、実用化は困難であり実験しなかつた。

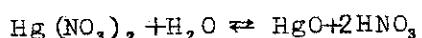
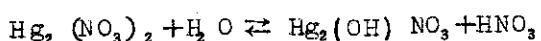
二価の塩化水銀の溶解度は、水に対して  $6.59 \times 10^{-2} g/cc$  ( $20^{\circ}C$ )、1 規定塩酸に対して  $0.268 g/cc$  である。<sup>15</sup>

0.3 モル塩化第二水銀水溶液  $2.88 g$  中  $^{203}\text{Hg}$  を含む金属水銀を加え、バイエル瓶中で 10 分間振盪し、水溶液層と金属水銀層の  $^{203}\text{Hg}$  比率を求めた。水銀を加え、溶液を混合すると共に、灰黒色の微粒子状の沈殿物を生じた。これにより水溶液層は灰黒色となり、放置すると沈殿物は降下するが、比重の差から金属水銀にはまざらない状態となつた。灰黒色の沈殿物は別の実験から、塩化第二水銀が金属水銀で還元され、塩化第一水銀として沈殿し、これが金属水銀に溶解されたものであることを確かめた。10 分間振盪後の各層の放射能比率は、上澄水層  $2 \times 10^{-2} \%$ 、金属水銀層  $9.9 \%$  であった。このことから金属水銀層から塩化第二水銀水溶液層への  $^{203}\text{Hg}$  の移動はほとんど生じないことを確かめた。 $^{203}\text{Hg}$  を含む 0.02 モル塩化第二水銀水溶液  $2.57 g$  と金属水銀  $0.6 g$  をビーカー（栓付  $50 \text{ ml}$  容量）に入れ、マクネチックスターラーで水銀および水溶液を攪拌・混合し、一定時間ごとに水銀層、灰黒色沈殿物層、水溶液層の各一部づつを採取した。水溶液中の放射性水銀と金属水銀中の非放射性水銀の交換率および交換時間を求めた結果を Fig. 2 に示す。50 % 交換するに必要な半交換時間は 5 分で、 $25 \sim 30$  分間で平衡に達し、 $^{203}\text{Hg}$  の各層への分布は水溶液層  $3 \%$ 、金属水銀層  $6.8 \%$ 、灰黒色沈殿物層  $2.9 \%$  となつた。

次に水溶液でなく、 $^{203}\text{Hg}$  を含む 0.02 モル塩化第二水銀  $0.89$  規定塩酸溶液と金属水銀  $6.99 g$  の間の交換反応について同じ実験をした結果を Fig. 3 に示す。交換反応は半交換時間約 5 分で  $30$  分後に平衡に達し、 $^{203}\text{Hg}$  の分布は塩酸溶液層  $6.2 \%$ 、金属水銀層  $6.0 \%$ 、灰黒色沈殿物層  $2.8 \%$  の比率となつた。

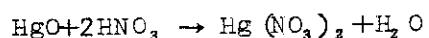
### 3.3 硝酸系での交換反応

硝酸水銀の水溶液は一価、二価共に次の式により加水分解する。



したがって硝酸共存においてのみ安定であり、水溶液下での検討はせず、0.02 ~ 1 規定硝酸溶液下での実験をこころみた。硝酸第一水銀 [ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ] を金属水銀と接触させた場合、まもなく硝酸第一水銀 [ $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ ] と考えられる白い不溶性の化合物が析出し、金属水銀表面をおおい分散した水銀滴が一つにまとまりにくくことを観察した。白色沈殿物の析出および水銀滴がまとまらないことの理由のため、一価の硝酸水銀については実験をしながつた。

二価の硝酸水銀は酸化第二水銀を硝酸で溶解することで次の式に従つて得られる。



$\text{HgO } 0.15 g$  を  $7, 3.5, 1.7, 0.8, 0.4$  規定の硝酸で加熱することなく、それぞれ 3,

7, 14, 20, 35 分で溶解し、すべて硝酸第二水銀に化学形が統一していることを確かめた。

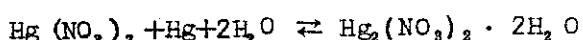
硝酸系で交換反応を実験した結果を Fig. 4C 示す。硝酸々性度が低いと先に述べたように加水分解することから好ましくない。また逆に 1 規定以上では徐々に交換率が低下することから、Fig. 4 の左上の図では 0.02 規定硝酸溶液、他は 1 規定硝酸溶液とした。右下の図は金属水銀に放射能を含んでいた場合で、他は硝酸第二水銀に放射能を含む場合で、それぞれ硝酸第二水銀の濃度を変化させた。これらの実験から硝酸系での交換反応は半交換時間 2 分で 7 ~ 10 分間に平衡に到達するが、硝酸第二水銀のモル濃度が高くなると交換率は低下し、1.2 モルを越えると、金属水銀中に移行する放射性水銀の量も 90% 以下となり、白い沈殿物が形成された。これらの傾向をさらにくわしく調べるため、<sup>203</sup>Hg を含む各モル濃度の硝酸第二水銀 0.88 規定硝酸溶液 2 ml と金属水銀 5.5 g をバイエル瓶に入れ振盪し、硝酸溶液層および金属水銀層の <sup>203</sup>Hg 含有比率 (%) と、交換反応後の金属水銀損失量を求めた結果を Fig. 5 C 示す。硝酸層に残留する <sup>203</sup>Hg の比率は、0.005 モル硝酸第二水銀で 0.09% から、1.1 モル硝酸第二水銀で 13% と直線的に増加し、1.2 モル硝酸第二水銀以上では白色沈殿を析出した。一方金属水銀層の <sup>203</sup>Hg 含有比率は、硝酸第二水銀モル濃度の増加と共に減少するが、金属水銀自身も重量減少を生じ、金属水銀損失率は 0.05 モル以下では 0.03% 以下と無視できる値であったのが、1.1 モルでは 7% と急増することがわかった。

<sup>197</sup>Hg を含む 0.11 モル硝酸第二水銀 1 規定硝酸溶液 13.5 g を金属水銀 6.32 g と攪拌し、<sup>197</sup>Hg の金属水銀層への移行率を測定した結果を Fig. 6 に示す。<sup>197</sup>Hg の金属水銀層への移行率は <sup>203</sup>Hg で求めた Fig. 5 からの予想と同じ 98% 以上であり、硝酸層残比率は 1.8% であった。使用した <sup>197</sup>Hg は 3% 程度の <sup>203</sup>Hg を含んでいたので 1, 3, 5, 10, 30 分後の各層中の <sup>197</sup>Hg と <sup>203</sup>Hg との比率を検討したが、両者の交換反応の際の速度差は認められなかった。

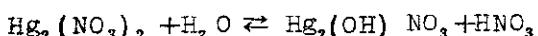
### 3.4 交換反応にともなう副反応の解析

同位体交換反応に付随して起る副反応を考察するため、液層の pH、密度、不揮発性残査そして水銀原子価数の変化および金属水銀層の総水銀量の変化などを調べるために放射性トレーサーを使わない実験を数回実施した。その一例を以下に述べる。Hg 0.3.28 g を濃硝酸 4 ml で溶解し、水を加え 1.0 モル硝酸第二水銀 1.8 規定硝酸溶液 15.1 ml (重量 19.9 g, 密度 1.3317 g/ml (18 °C), pH 0.4) を得た。一部を採取し、定性分析法で一価の硝酸第一水銀が検出されないことを確認した後、10 ml を金属水銀 9.33 g 上に入れ、スターラーで攪拌した。そのときの pH 変化と攪拌時間の関係を Fig. 7 に示した。145 分経過後、硝酸溶液層の密度と原子価を求めたところ、密度は 1.4811 g/ml (18 °C) に増加し、原子価は二価から一価の硝酸第一水銀二水加物となっていることを確認した。一方、溶液の体積は見掛け上変化しないが、金属水銀は 1.98 g の重量減少をきたしていた。

この実験から硝酸第二水銀を金属水銀で扱ったとき、金属水銀の作用で最初に



の反応から水溶性の  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  を形成する。硝酸第一水銀の水溶液が強い還元作用をもつことから、上記の反応は一方的に右に進む、この化学変化は pH の上昇する 7 分前後では完了する。pH の上昇は一時的に  $OH^-$  が放出されるためであり、硝酸第二水銀の溶解量によって pH 変動範囲も異っている。この反応が 7 分前後で完了することは、硝酸層の密度および不揮発性残査がいちぢるしくこの時間までに増加するが、それ以後ほとんど変化しないことからも推定される。不揮発性残査の増加分と金属水銀損失量とは一割の誤差範囲内で良く一致した。その後形成された一価の硝酸水銀は徐々に次の式に従って加水分解をする。



この反応によって生成される硝酸により強い酸性を呈し、pH 値は最初の値よりいちぢるしく低くなると考えられる。また硝酸第二水銀のモル濃度が高い場合に白色沈殿が析出するのは、硝酸第一水銀 [ $Hg_2(OH)NO_3$ ] の溶解度が低いためであろう。

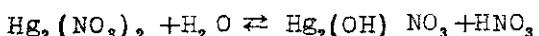
#### 4. 金属水銀均一拡散に関する実験

##### 4.1 強制搅拌下での均一拡散時間

100 ml 容量のビーカー（高さ 69, 内径 46, 肉厚 2 mm）に金属水銀 138.9 g を取り、マグネットスターラー上で回転子を 5 回転／秒の割合で回転させた。その中に 0.1459 g ( $^{203}Hg 0.239 \text{ mCi}$  を含む) の金属水銀を入れ、一定時間ごとに約 0.12 g の水銀を採取し、重量を秤量後濃硝酸に溶解し 2.0 ml として放射能を測定した。その結果 30 秒後の放射能濃度は 1, 10, 120 分後の放射能濃度と 4.1% (秤量誤差、計数誤差を含む) 以内の差で一致し、120 分までに採取した 15 試料の濃度は  $1150.0 \pm 46.9 \text{ cpm/mg \cdot Hg}$  であった。この実験では 4,098 倍に希釈したわけであり、溶液系で希釈した比較試料から計算すると  $1,158.2 \text{ cpm/mg \cdot Hg}$  となるはずであり、30 秒後にはすでに拡散。混合されていることがわかつた。

そこでこのビーカーに Fig. 8 に示すように内径 5.6 mm のガラス管を接続し、搅拌の影響を直接受けない Dead-space [ (B) 部分] をもうけた。この容器内に金属水銀 131 g を入れマグネットスターラーで搅拌、混合した。ビーカー中心部に 0.377 g ( $^{203}Hg 0.619 \text{ mCi}$  含む) の水銀を加え一定時間ごとに (A) および (B) 部での  $^{203}Hg$  濃度変化を求めた。回転子の回転数は 4.2 回転／秒であった。結果を Fig. 9 に示す。Dead-space の無い状態では 30 秒以内に均一混合されたにもかかわらず、Dead-space が存在すると 20 分間経過してもなお均一に拡散されない。また約 50 mm 離れた位置 (B) での濃度は 10 分間経過しても 0.12% しか拡散されず、その後 11 分で 10%, 15 分で 50%, 20 分で 80% と急速に増加するが、均一に拡散し、濃度が一定となるには 180 分前後を必要とすることがわかつた。したがって金属水銀を希釈混合し、均一濃度とするための装置は、できるだけ Dead-space を持たないこ

の反応から水溶性の  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  を形成する。硝酸第一水銀の水溶液が強い還元作用をもつことから、上記の反応は一方的に右に進む、この化学変化は pH の上昇する 7 分前後ではほぼ完了する。pH の上昇は一時的に  $OH^-$  が放出されるためであり、硝酸第二水銀の溶解量によって pH 変動範囲も異っている。この反応が 7 分前後で完了することは、硝酸層の密度および不揮発性残渣がいちぢるしくこの時間までに増加するが、それ以後ほとんど変化しないことからも推定される。不揮発性残渣の増加分と金属水銀損失量とは一割の誤差範囲内で良く一致した。その後形成された一価の硝酸水銀は徐々に次の式に従って加水分解をする。



この反応によって生成される硝酸により強い酸性を呈し、pH 値は最初の値よりいちぢるしく低くなると考えられる。また硝酸第二水銀のモル濃度が高い場合に白色沈殿が析出するのは、硝酸第一水銀 [ $Hg_2(OH)NO_3$ ] の溶解度が低いためであろう。

#### 4. 金属水銀均一拡散に関する実験

##### 4.1 強制攪拌下での均一拡散時間

100 ml 容量のビーカー（高さ 69, 内径 46, 肉厚 2 mm）に金属水銀 138.9 g を取り、マグネットスターラー上で回転子を 5 回転／秒の割合で回転させた。その中に 0.1459 g ( $^{203}Hg 0.239 \text{ mCi}$  を含む) の金属水銀を入れ、一定時間ごとに約 0.12 g の水銀を採取し、重量を秤量後濃硝酸に溶解し 2.0 ml として放射能を測定した。その結果 30 秒後の放射能濃度は 1, 10, 120 分後の放射能濃度と 4.1% (秤量誤差、計数誤差を含む) 以内の差で一致し、120 分までに採取した 15 試料の濃度は  $1150.0 \pm 46.9 \text{ cpm/mg \cdot Hg}$  であった。この実験では 4,098 倍に希釈したわけであり、溶液系で希釈した比較試料から計算すると  $1,158.2 \text{ cpm/mg \cdot Hg}$  となるはずであり、30 秒後にはすでに拡散。混合されていることがわかつた。

そこでこのビーカーに Fig. 8 に示すように内径 5.6 mm のガラス管を接続し、攪拌の影響を直接受けない Dead-space [ (B) 部分] をもうけた。この容器内に金属水銀 131 g を入れマグネットスターラーで攪拌、混合した。ビーカー中心部に 0.377 g ( $^{203}Hg 0.619 \text{ mCi}$  含む) の水銀を加え一定時間ごとに (A) および (B) 部での  $^{203}Hg$  濃度変化を求めた。回転子の回転数は 4.2 回転／秒であった。結果を Fig. 9 に示す。Dead-space の無い状態では 30 秒以内に均一混合されたにもかかわらず、Dead-space が存在すると 20 分間経過してもなお均一に拡散されない。また約 5.0 mm 離れた位置 (B) での濃度は 10 分間経過しても 0.12% しか拡散されず、その後 11 分で 10%, 15 分で 50%, 20 分で 80% と急速に増加するが、均一に拡散し、濃度が一定となるには 180 分前後を必要とすることがわかつた。したがって金属水銀を希釈混合し、均一濃度とするための装置は、できるだけ Dead-space を持たないこ

とが要求される。

#### 4.2 金属水銀自己拡散係数

Fig. 10 に示したガラス製容器を水平に置き、金属水銀 343.1 g を入れ、投入孔(C)から 0.661 g ( $^{203}\text{Hg}$  1.08mCi 含む) の水銀を投入し、(D), (E), (F) の位置より一定時間ごとに水銀の一部を採取し、放射能濃度を測定した。希釈倍率は 519 倍であり、均一拡散が完了したときの理論的放射能濃度は  $2.049 \times 10^6 \text{ cpm/g} \cdot \text{Hg}$  となるはずである。各試料採取孔での  $^{203}\text{Hg}$  濃度変化を Fig. 11 に示した。試料投入孔から 50 mm 離れた位置(D)での濃度は、時間と共にいちじるしく変化し、1000 分以上経過して均一となる。試料投入孔(C)からやや離れた 103 mm の(E)の位置および 154 mm の(F)の位置では、あまり急激な濃度変化はともなわらず、ごく自然に  $^{203}\text{Hg}$  放射能濃度が増加している。各採取孔で 5%, 10% 濃度に到達するには時間差が認められるが、50% 以上に到達するには各採取孔で時間的変化に有意の差が無い。採取孔(D), (E), (F) の  $^{203}\text{Hg}$  濃度が 70 分、180 分後に偶然一致しているが、これが最終的に希釈均一化された濃度ではない。143.5 分および 144.0 分後に採取した採取孔(C), (D), (E), (F) の  $^{203}\text{Hg}$  濃度 (cpm/mg·Hg) はそれぞれ(C) 2086, 2236, (D) 2183, 2023, (E) 1934, 2023, (F) 1967, 2032 とほぼ一致していて、この時間には完全に均一拡散が完了したと考えた。

Fig. 11 からわかるように採取孔(E)から測定した  $^{203}\text{Hg}$  の濃度変化は、ごく自然な濃度増加を示している。この値を両対数方眼紙にプロットしたのが Fig. 12 である。実験値は時間の経過と共に  $^{203}\text{Hg}$  濃度が直線的に増加する部分とゆっくりとした勾配から徐々に一定な値となる部分からなっている。t 時間 (min) 経過後の放射能濃度を  $C_t$  (cpm/mg·Hg), 均一に拡散された後の放射能濃度を  $C_{\infty}$  (cpm/mg·Hg), 容器の形状や拡散係数によって定まる定数を  $\lambda$  とすると

$$C_t = C_{\infty} (1 - e^{-\lambda t^{\frac{3}{2}}})$$

の式が成立する。実験値を代入して定数  $\lambda$  を求め、計算した結果を Fig. 12 に実線で示した。この実験式により計算すると、完全均一濃度の 95% まで到達するのに 500 分間の放置時間が必要であり、800 分間放置すれば 99.7% となることがわかった。この実験系で得られた  $\lambda$  の値は  $\lambda = 0.000275$  であった。

次に金属水銀中の金属水銀の自己拡散係数を検討するため、液相拡散係数を求める Wilke の式<sup>19)</sup> を採用し、20°C での水銀の自己拡散係数を計算で求めてみた。

$$D_L = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(x \cdot M_2)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_2 \cdot V_1^{0.6}}$$

$D_L$ : 溶媒<sub>2</sub>, 溶質<sub>1</sub> なる希薄溶液中の温度 T (°K) における溶質分子の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

x : 溶媒の会合度

$M_2$  : 溶媒の分子量

$\mu_2$  : 溶媒の粘度 (centi poise)<sup>20)</sup>

$V_1$ : 溶質の沸点分子容

$$\therefore D_L = 1.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

一方、Fig. 10 の採取孔(D)での<sup>203</sup>Hg 測定濃度から金属水銀の自己拡散係数を求めるとき、単純に投入孔(C)を中心として同心円状に平面で拡散すると仮定して、角度の補正を加え、 $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の実験値を得た。実験値が計算値に比較して高い値となつたことは、実験系が少ない壁に衝突する確率が高いこと、数多い採取による搅乱での拡散速度の加速化などの補正を加えていなかったためと考えられる。

水銀の自己拡散係数として、水銀溶媒中に金媒質を使って求めた Ans らの値  $0.834 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ( $11^\circ\text{C}$ )<sup>17</sup> や、<sup>203</sup>Hg を用いて求めた Brown らの値  $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ( $24.8^\circ\text{C}$ )<sup>18</sup> が報告されている。

## 5. 製造装置の製作と製造結果

Table 1 に記した製造工程フローシートのうち金属水銀製造工程までは別報で装置、方法共に報告したので、ここでは金属水銀の搅拌混合、一定量分取装置についてのみ記す。最初  $500 \sim 1000 \text{ g}$  の金属水銀を搅拌混合し、定量分取する装置として Fig. 13 に示した Type A, Type B, Type C の各ガラス製装置を試作した。Type A は  $10 \text{ g}$ , Type B および Type C は  $1 \text{ g}$  の水銀を定量分取する装置とした。これらの分取量について、それぞれ  $1\%$  以内の重量変動範囲内で分取できることを確かめた。しかし  $200 \text{ mCi}$  の<sup>197</sup>Hg を含む金属水銀  $2,000 \text{ g}$  をガラス容器に入れた状態で、表面線量率は接触で  $100 \text{ mR/h}$  であり、直接手で装置を扱うこれらの装置は、被曝線量が高いことおよび遠隔操作が困難なことから、実際の製造作業には使用しなかつた。

Type C を改良し、水銀の移動に真空ポンプを使用し、気密系で扱えるようにしたのが、Fig. 14, Type D に示す混合、定量分取装置である。操作方法は上部ロート部から<sup>197</sup>Hg を含む金属水銀および非放射性金属水銀を投入する。コック(a)を閉じ、コック(d)を減圧系と A 部に接続し、B 部の水銀を A 部にうつし、コック(b)を通って入ってくる空気で搅拌混合するか、またはコック(d), (c)操作により A 部に空気を入れ水銀を(B)に降下させる。この操作のくり返しにより搅拌混合する。5 ~ 10 分間で十分混合した後、B 部の水銀をコック(d)の操作で C 部に上昇させコック(a), (d)により A 部および C 部を常圧とし、コック(c)上部に一定量分取した水銀を取り出す。この装置の欠点はコック(c)上部の水銀採取部分に空気が入って、時として一定量分取できず、取り出した水銀をふたたびコック(a)上部から投入し、くり返し分取操作を必要とするところ、および A 部の水銀の小滴が搅拌混合の際、減圧系に飛散することであった。

これらの欠点を改良し、Type B の定量分取方法を組合せて製作したのが Fig. 14, Type E に示した装置である。この装置の操作方法は、A 部から E 部に水銀を投入し、上部コック (B, C 部分を含むコック) を回転し C 部と D 部を接続し C, D 部を減圧とする。E 部の水銀はパイ

$V_1$ : 溶質の沸点分子容

$$\therefore D_L = 1.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

一方、Fig. 10 の採取孔(回)での $^{203}\text{Hg}$  測定濃度から金属水銀の自己拡散係数を求めるとき、単純に投入孔(C)を中心として同心円状に平面で拡散すると仮定して、角度の補正を加え、 $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の実験値を得た。実験値が計算値に比較して高い値となつたことは、実験系が少ないので衝突する確率が高いこと、数多い採取による攪乱での拡散速度の加速化などの補正を加えていないためと考えられる。

水銀の自己拡散係数として、水銀溶媒中に金媒質を使って求めた Ans らの値  $0.834 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ( $11^\circ\text{C}$ )<sup>17</sup> や、 $^{203}\text{Hg}$  を用いて求めた Brown らの値  $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ( $24.8^\circ\text{C}$ )<sup>18</sup> が報告されている。

## 5. 製造装置の製作と製造結果

Table 1 に記した製造工程フローシートのうち金属水銀製造工程までは別報で装置、方法共に報告したので、ここでは金属水銀の攪拌混合、一定量分取装置についてのみ記す。最初  $500 \sim 1000 \text{ g}$  の金属水銀を攪拌混合し、定量分取する装置として Fig. 13 に示した Type A, Type B, Type C の各ガラス製装置を試作した。Type A は  $10 \text{ g}$ , Type B および Type C は  $1 \text{ g}$  の水銀を定量分取する装置とした。これらの分取量について、それぞれ  $1\%$  以内の重量変動範囲内で分取できることを確かめた。しかし  $200 \text{ mCi}$  の $^{197}\text{Hg}$  を含む金属水銀  $2,000 \text{ g}$  をガラス容器に入れた状態で、表面線量率は接触で  $100 \text{ mR/h}$  であり、直接手で装置を扱うこれらの装置は、被曝線量が高いことおよび遠隔操作が困難なことから、実際の製造作業には使用しなかつた。

Type C を改良し、水銀の移動に真空ポンプを使用し、気密系で扱えるようにしたのが、Fig. 14, Type D に示す混合、定量分取装置である。操作方法は上部ロート部から $^{197}\text{Hg}$  を含む金属水銀および非放射性金属水銀を投入する。コック(a)を閉じ、コック(d)を減圧系と A 部に接続し、B 部の水銀を A 部にうつし、コック(b)を通って入ってくる空気で攪拌混合するか、またはコック(d), (c)操作により A 部に空気を入れ水銀を(B)に降下させる。この操作のくり返しにより攪拌混合する。5 ~ 10 分間で十分混合した後、B 部の水銀をコック(d)の操作で C 部に上昇させコック(a), (d)により A 部および C 部を常圧とし、コック(c)上部に一定量分取した水銀を取り出す。この装置の欠点はコック(c)上部の水銀採取部分に空気が入って、時として一定量分取できず、取り出した水銀をふたたびコック(a)上部から投入し、くり返し分取操作を必要とするところ、および A 部の水銀の小滴が攪拌混合の際、減圧系に飛散することであった。

これらの欠点を改良し、Type B の定量分取方法を組合せて製作したのが Fig. 14, Type E に示した装置である。この装置の操作方法は、A 部から E 部に水銀を投入し、上部コック (B, C 部分を含むコック) を回転し C 部と D 部を接続し C, D 部を減圧とする。E 部の水銀はパイ

ブ  $P_1$  により上昇し D 部に移る。ある程度移動すると水銀重量により逆止弁が作動し D 部の水銀は E 部に降下する。降下した分だけ D 部はさらに減圧となり、E 部の水銀はパイプ  $P_1$  を通ってふたたび移動し、自動的に攪拌混合がくり返される。5~10 分間混合した後、上部コックを回転し、C、D 部に空気を入れ常圧とする。さらにコックを回転し、図の位置の 180 度反対方向に置き C 部を減圧とする。E 部の水銀はパイプ  $P_2$  を通って B 部にたまり、オーバーフローして C 部にたまる。この時点でさらに上部コックを回転し図の位置に置き、B 部に定量分取した一定量の水銀をパイプ  $P_3$  から分取する。この時オーバーフローした C 部の余分な水銀は D 部を通じて常圧下で E 部に回収される。この装置の長所は上部コック操作だけですべての作業が行なえる点であり、このコックに操作軸を取り付けることで容易に遠隔操作ができた。現在この形式の装置で 5~10 Kg の水銀を取り扱い  $^{197}\text{Hg}$  8 mCi-65% Hg と  $^{197}\text{Hg}$  8 mCi-96% Hg (出荷時) の製品配分を実施している。

$^{197}\text{Hg}$  金属水銀の製造結果を Table 2 に示す。製造番号 T-001~T-201 は試供品として出荷され、直接還元剤による製造方法を取った場合で、比放射能はいちぢるしく異っている。b-201~b-302 は交換反応を利用して希釈、混合、配分を実施した場合で、約 3 ton の電解槽トレーサーとしてそのまま使用できるよう出荷時  $^{197}\text{Hg}$  を 8 mCi 含んでいる。交換反応はいずれも金属水銀 100 g を入れたバイエル瓶 (25 ml 容量) に必要な  $^{197}\text{Hg}$  を含む硝酸第二水銀 1 規定硝酸溶液 7 ml を入れ、ゴム栓をして振盪攪拌した。振盪攪拌しない場合には約 20 時間後でも 60% 程度しか交換しないが、わずかな振盪を与えることで 5 分間で 99% 以上の交換が実施できた。そして金属水銀への  $^{197}\text{Hg}$  交換率は b-201, d-201, b-202, b-301, b-302 で 9.2%, 9.17%, 9.93%, 9.98%, 9.98% であった。d-201 の交換率が 9.17% と低いのは使用ターゲット量が多く、硝酸第二水銀の濃度が他の場合より 13 倍も高いためである。

b-201 はマグネットックスター、マイクロビペットを使用し混合、配分した。d-201 は Fig. 14, Type D を、b-202~b-302 は Type E の装置を使用した。b-201 および d-201 の 25 本および 39 本の各々の重量変動範囲は ±1.4% 以内であったが、b-202 の 25 本については ±0.35%, b-301, b-302 の 28 本、22 本についてはそれぞれ ±0.12% 以内であった。

## 6. 結論

$^{197}\text{Hg}$  塩化第二水銀塩酸または水溶液から金属水銀への  $^{197}\text{Hg}$  の交換反応は、副反応により発生する塩化第一水銀が金属水銀に溶解され、灰黒色の沈殿物を形成することから好ましくないが、交換反応は混合、攪拌下で 25~30 分間 (半交換時間約 5 分) で平衡となり、金属水銀層に 68%, 灰黒色沈殿物層に 29%, 塩酸溶液層に 3% が分布した。<sup>9)</sup> <sup>10)</sup> Haissinsky, 鶴本, 岡下, Monnier<sup>10)</sup> などの報告に灰黒色沈殿物の形成が書かれていないのは、彼等の使用した塩化第二水銀の濃度が非常に低いトレーサー量であり、金属水銀に溶解され、検出されなかつた

ブ<sub>1</sub>により上昇しD部に移る。ある程度移動すると水銀重量により逆止弁が作動しD部の水銀はE部に降下する。降下した分だけD部はさらに減圧となり、E部の水銀はパイプP<sub>1</sub>を通してふたたび移動し、自動的に攪拌混合がくり返される。5～10分間混合した後、上部コックを回転し、C、D部に空気を入れ常圧とする。さらにコックを回転し、図の位置の180度反対方向に置きC部を減圧とする。E部の水銀はパイプP<sub>2</sub>を通してB部にたまり、オーバーフローしてC部にたまる。この時点でさらに上部コックを回転し図の位置に置き、B部に定量分取した一定量の水銀をパイプP<sub>3</sub>から分取する。この時オーバーフローしたC部の余分な水銀はD部を通じて常圧下でE部に回収される。この装置の長所は上部コック操作だけですべての作業が行える点であり、このコックに操作軸を取り付けることで容易に遠隔操作ができた。現在この形式の装置で5～10kgの水銀を取り扱い<sup>197</sup>Hg 8 mCi-65% Hgと<sup>197</sup>Hg 8 mCi-96% Hg（出荷時）の製品配分を実施している。

<sup>197</sup>Hg 金属水銀の製造結果をTable 2に示す。製造番号T-001～T-201は試供品として出荷され、直接還元剤による製造方法を取った場合で、比放射能はいちぢるしく異っている。b-201～b-302は交換反応を利用して希釈、混合、配分を実施した場合で、約3tonの電解槽トレーサーとしてそのまま使用できるよう出荷時<sup>197</sup>Hgを8 mCi含んでいる。交換反応はいずれも金属水銀100gを入れたバイエル瓶（25 ml容量）に必要な<sup>197</sup>Hgを含む硝酸第二水銀1規定硝酸溶液7 mlを入れ、ゴム栓をして振盪攪拌した。振盪攪拌しない場合には約20時間後でも60%程度しか交換しないが、わずかな振盪を与えることで5分間で99%以上の交換が実施できた。そして金属水銀への<sup>197</sup>Hg交換率はb-201, d-201, b-202, b-301, b-302で9.2%, 9.17%, 9.93%, 9.98%, 9.98%であった。d-201の交換率が9.17%と低いのは使用ターゲット量が多く、硝酸第二水銀の濃度が他の場合より13倍も高いためである。

b-201はマグネチックスター、マイクロビペットを使用し混合、配分した。d-201はFig. 14, Type Dを、b-202～b-302はType Eの装置を使用した。b-201およびd-201の25本および39本の各々の重量変動範囲は±1.4%以内であったが、b-202の25本については±0.35%，b-301, b-302の28本, 22本についてはそれぞれ±0.12%以内であった。

## 6. 結論

<sup>197</sup>Hg 塩化第二水銀塩酸または水溶液から金属水銀への<sup>197</sup>Hgの交換反応は、副反応により発生する塩化第一水銀が金属水銀に溶解され、灰黒色の沈殿物を形成することから好ましくないが、交換反応は混合、攪拌下で25～30分間（半交換時間約5分）で平衡となり、金属水銀層に68%，灰黒色沈殿物層に29%，塩酸溶液層に3%が分布した。<sup>9)</sup> Haissinsky, <sup>10)</sup> 鶴本, 岡下, <sup>12)</sup> Monnier <sup>10)</sup>などの報告に灰黒色沈殿物の形成が書かれていないのは、彼等の使用した塩化第二水銀の濃度が非常に低いトレーサー量であり、金属水銀に溶解され、検出されなかつた

ためであろう。

硝酸第一水銀溶液からの交換反応は金属水銀と接触後まもなく加水分解し、白い化合物を生じ、金属水銀の表面をおおつたため実験をしなかった。

硝酸第二水銀硝酸溶液からの交換反応は他の化合物からの場合より最も早く望ましい。<sup>12)</sup> 同位体交換反応の最も適した条件は、硝酸酸性度1規定前後（高いと交換率が低下し、低くすぎると加水分解する），硝酸第二水銀濃度 $0.07\text{ mol/l}$ 以下である。この条件下での強制攪拌による交換反応は7～10分間（半交換時間2分）以内に平衡に達し、交換率は99%以上である。攪拌をしない場合には20時間放置しても交換率は60%にとどまった。硝酸第二水銀は交換反応と同時に起る副反応 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ により硝酸第一水銀となる。その後ゆっくりと $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ 反応により加水分解し、酸性度はさらに強くなる。この副反応により硝酸第二水銀濃度が高いと交換率の低下および金属水銀の損失を、さらに高濃度では、不溶性の白色沈殿物[ $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ ]を析出する。また反応後硝酸第一水銀となるため、 $\text{Cl}^-$ イオンが存在すると塩化第一水銀白色沈殿物として防害する。<sup>197</sup>Hgと<sup>203</sup>Hgとでは交換反応率および交換速度の変化について、有意の差は認められなかった。

<sup>197</sup>Hg 金属水銀と比放射性金属水銀との均一混合には、強制攪拌下では非常に早く均一拡散されるが、わずかな Dead-space が存在すると、均一混合に要する時間は長くかかった。

静止した金属水銀中での<sup>197</sup>Hg の自己拡散について、 $t$ 時間経過後の放射能濃度 $Ct$ 、均一に拡散された後の放射能濃度 $C\infty$ 、定数 $\lambda$ との間に $Ct = C\infty(1 - e^{-\lambda t^{\frac{3}{2}}})$ なる実験式が成り立つことを確かめた。

金属水銀の自己拡散係数について、計算で $1.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (20°C)を、実験で $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (20°C)を得た。<sup>18)</sup> Brown らは $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (24.8°C)を報告している。我々の実験値は実験系が少なく壁に衝突する確立が高いこと、数多い採取による搅乱での拡散速度の加速化などの補正を加えていないため大きい値となった。これらのことから稼動中の3 ton程度の水銀電解槽はポンプで強制攪拌されているので、数時間で投入<sup>197</sup>Hgは均一混合されると推定される。

製造装置は水銀の密度が高いこと、<sup>197</sup>Hg のγ線が比較的弱いことを考慮して、種々の装置を作成し、現在3～5 kgの金属水銀を定期的にあつかい、<sup>197</sup>Hg 8 mCi-96%Hg(出荷時)の製品を1バッチ30～50個出荷している。約30個の配分製品の重量変動範囲は±0.12%以内である。

## 7. 謝 辞

本実験は、アイソトープ事業部を横断したプロジェクト体制で実施された「アイソトープ希釈法による食塩電解槽内水銀量測定技術の開発」の一部である。全プロジェクトの御指導を本島健次事業部長、望月勉製造部長（現高崎研究所長）、榎本茂利用開発室長にあおぎ、討論を重ね、開発された分野のうち「交換反応を利用した<sup>197</sup>Hg 調製法」について詳細を本報では記

ためであろう。

硝酸第一水銀溶液からの交換反応は金属水銀と接触後まもなく加水分解し、白い化合物を生じ、金属水銀の表面をおおつたため実験をしなかった。

硝酸第二水銀硝酸溶液からの交換反応は他の化合物からの場合より最も早く望ましい。<sup>12)</sup> 同位体交換反応の最も適した条件は、硝酸酸性度1規定前後（高いと交換率が低下し、低くすぎると加水分解する），硝酸第二水銀濃度 $0.07\text{ mol/l}$ 以下である。この条件下での強制攪拌による交換反応は7～10分間（半交換時間2分）以内に平衡に達し、交換率は99%以上である。攪拌をしない場合には20時間放置しても交換率は60%にとどまった。硝酸第二水銀は交換反応と同時に起る副反応 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ により硝酸第一水銀となる。その後ゆっくりと $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ 反応により加水分解し、酸性度はさらに強くなる。この副反応により硝酸第二水銀濃度が高いと交換率の低下および金属水銀の損失を、さらに高濃度では、不溶性の白色沈殿物[ $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ ]を析出する。また反応後硝酸第一水銀となるため、 $\text{Cl}^-$ イオンが存在すると塩化第一水銀白色沈殿物として防害する。<sup>197</sup>Hgと<sup>203</sup>Hgとでは交換反応率および交換速度の変化について、有意の差は認められなかった。

<sup>197</sup>Hg 金属水銀と比放射性金属水銀との均一混合には、強制攪拌下では非常に早く均一拡散されるが、わずかな Dead-space が存在すると、均一混合に要する時間は長くかかった。

静止した金属水銀中での<sup>197</sup>Hg の自己拡散について、 $t$ 時間経過後の放射能濃度 $Ct$ 、均一に拡散された後の放射能濃度 $C\infty$ 、定数 $\lambda$ との間に $Ct = C\infty(1 - e^{-\lambda t})^{3/2}$ なる実験式が成り立つことを確かめた。

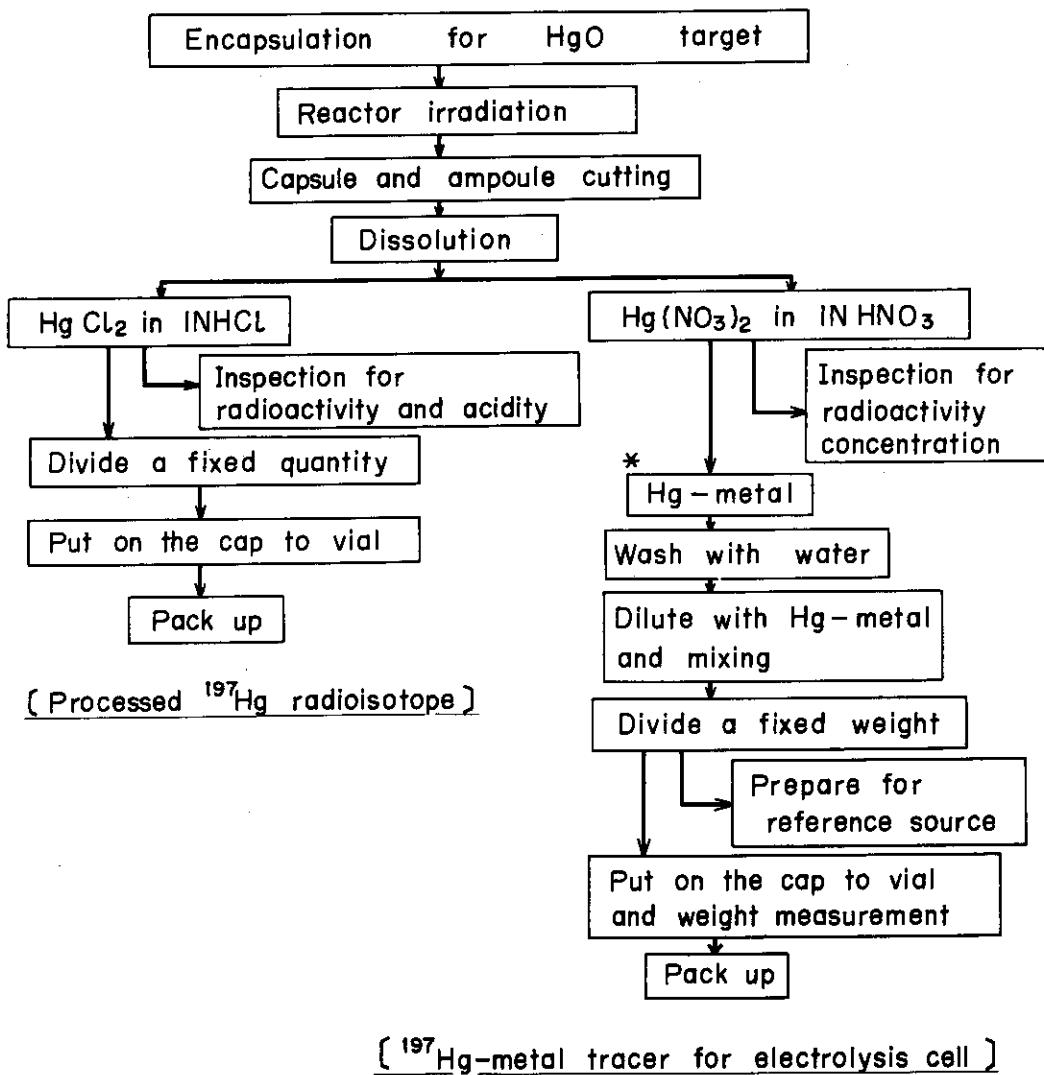
金属水銀の自己拡散係数について、計算で $1.61 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$ (20°C)を、実験で $2.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$ (20°C)を得た。Brown<sup>18)</sup>らは $1.63 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$ (24.8°C)を報告している。我々の実験値は実験系が少なく壁に衝突する確立が高いこと、数多い採取による搅乱での拡散速度の加速化などの補正を加えていないため大きい値となった。これらのことから稼動中の3 ton程度の水銀電解槽はポンプで強制攪拌されているので、数時間で投入<sup>197</sup>Hgは均一混合されると推定される。

製造装置は水銀の密度が高いこと、<sup>197</sup>Hg のγ線が比較的弱いことを考慮して、種々の装置を作成し、現在3～5 kgの金属水銀を定期的にあつかい、<sup>197</sup>Hg 8 mCi-96 g•Hg(出荷時)の製品を1バッチ30～50個出荷している。約30個の配分製品の重量変動範囲は±0.12%以内である。

## 7. 謝 辞

本実験は、アイソトープ事業部を横断したプロジェクト体制で実施された「アイソトープ希釈法による食塩電解槽内水銀量測定技術の開発」の一部である。全プロジェクトの御指導を本島健次事業部長、望月勉製造部長（現高崎研究所長）、榎本茂利用開発室長にあおぎ、討論を重ね、開発された分野のうち「交換反応を利用した<sup>197</sup>Hg 調製法」について詳細を本報では記

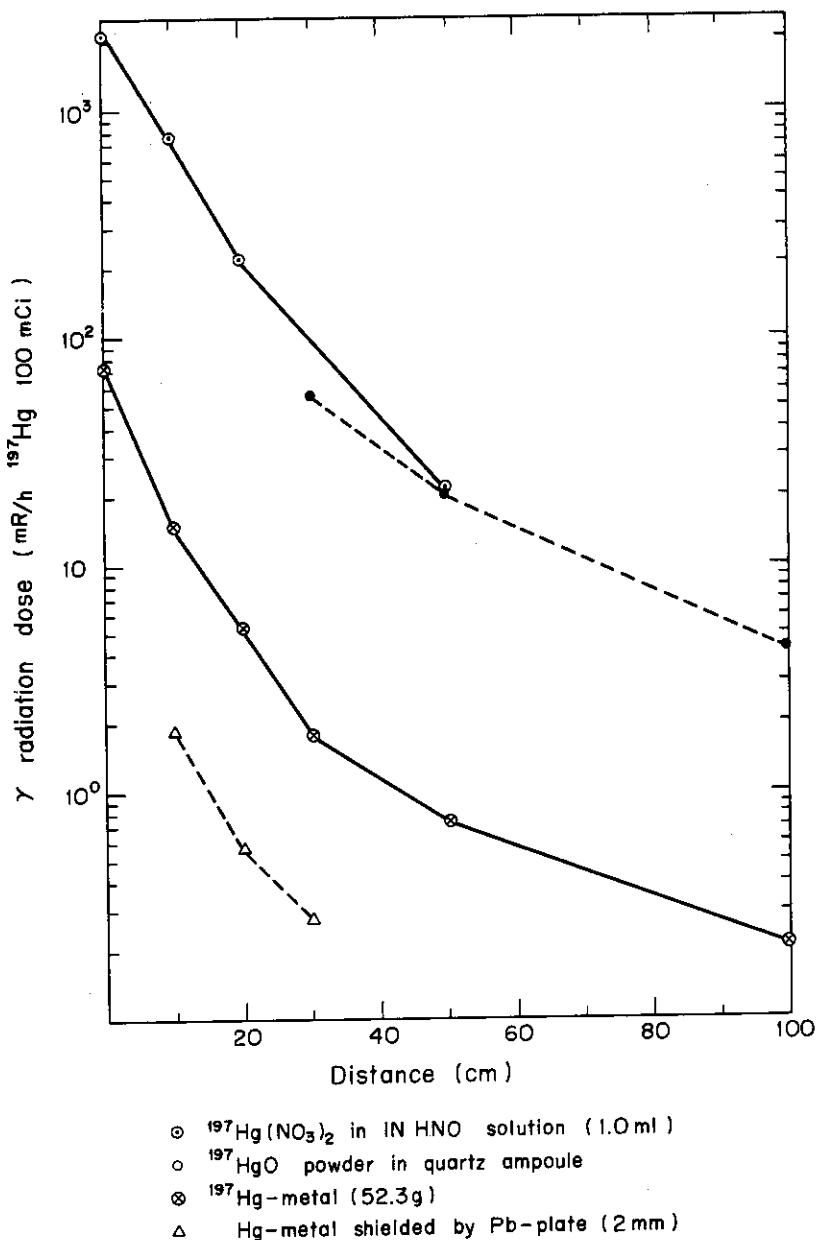
したもので、上記の方々に深く感謝します。本実験の放射能測定の面で竹内紀男氏、ガラス装置の製作の面で木村喜久雄氏、岡根章五氏、放射線管理の面で渡辺孝三氏、岩谷征男氏の御協力を得たので、深く謝意を表します。

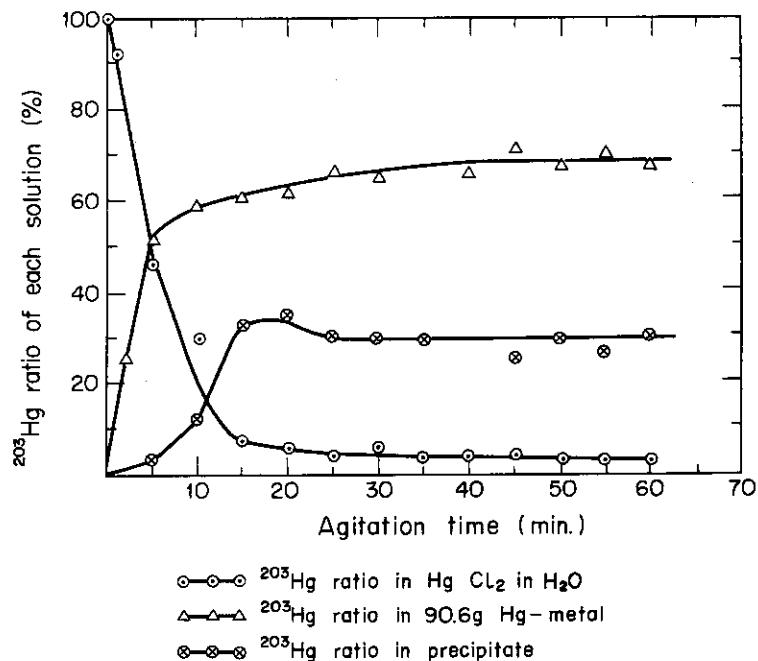
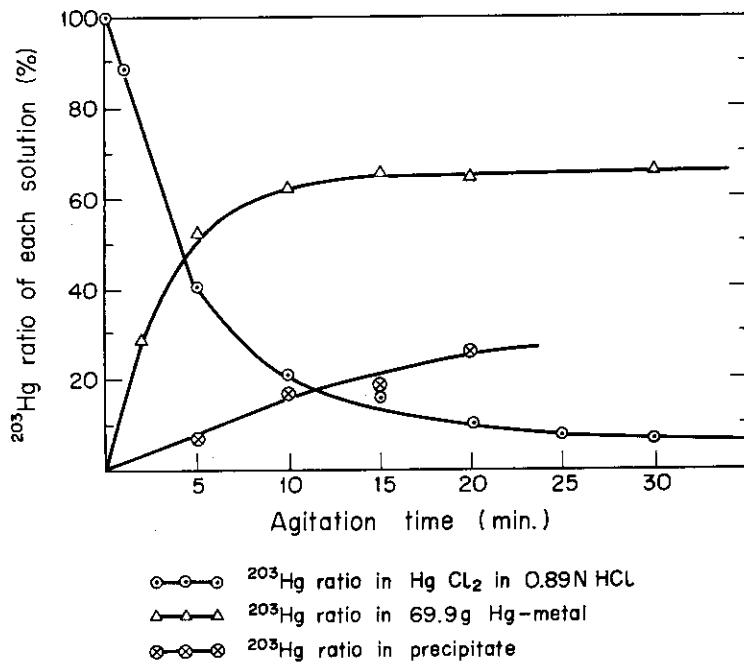
Table I Flow-sheet for  $^{197}\text{Hg}$  production

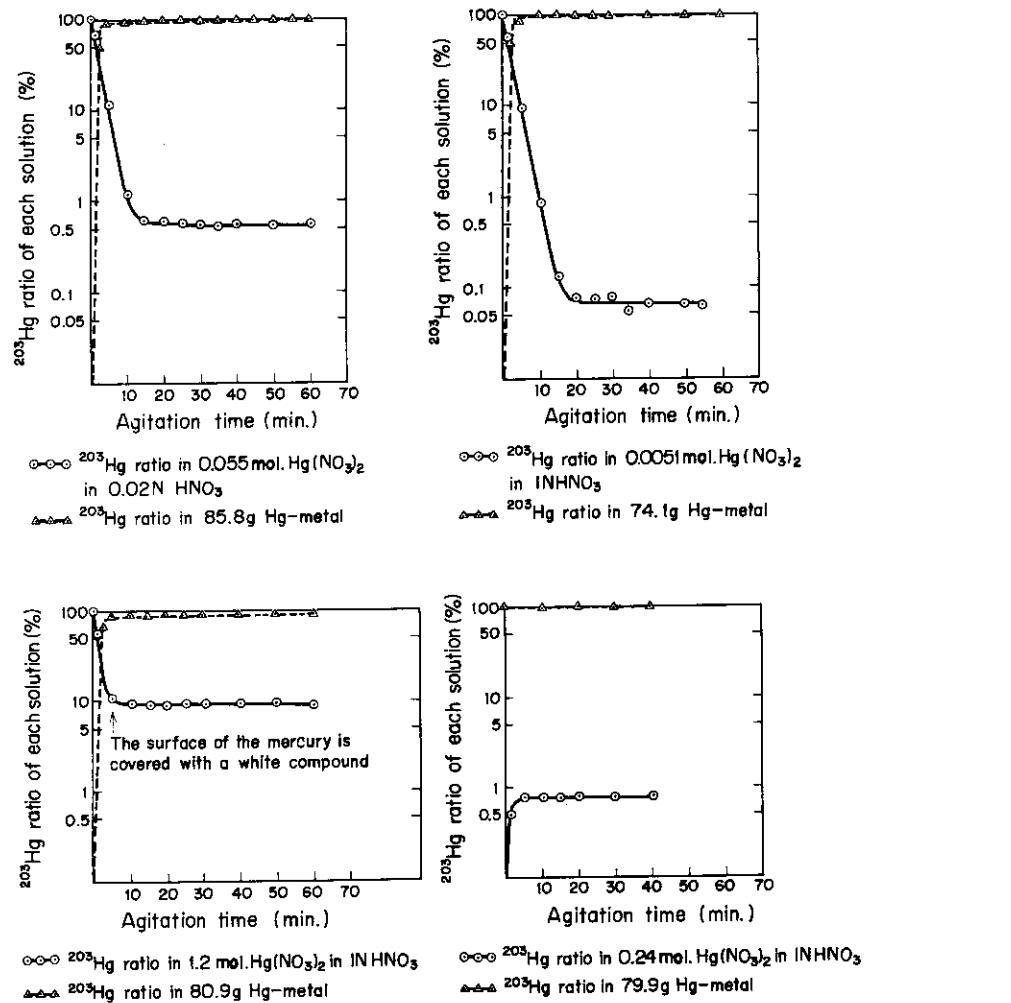
\* The Hg-metal is prepared with the isotope-exchange reaction or the reduction.

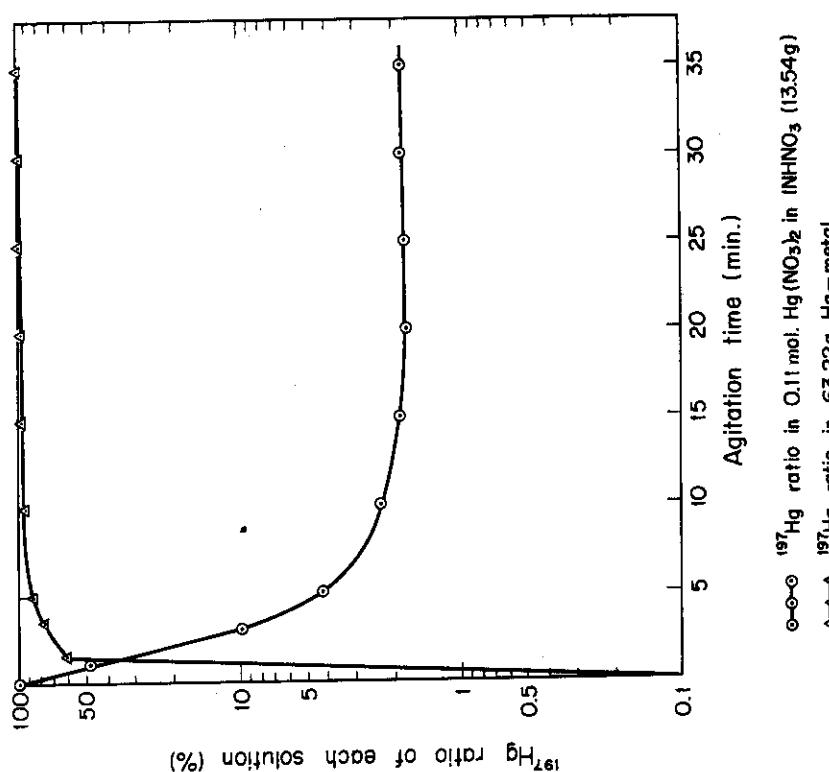
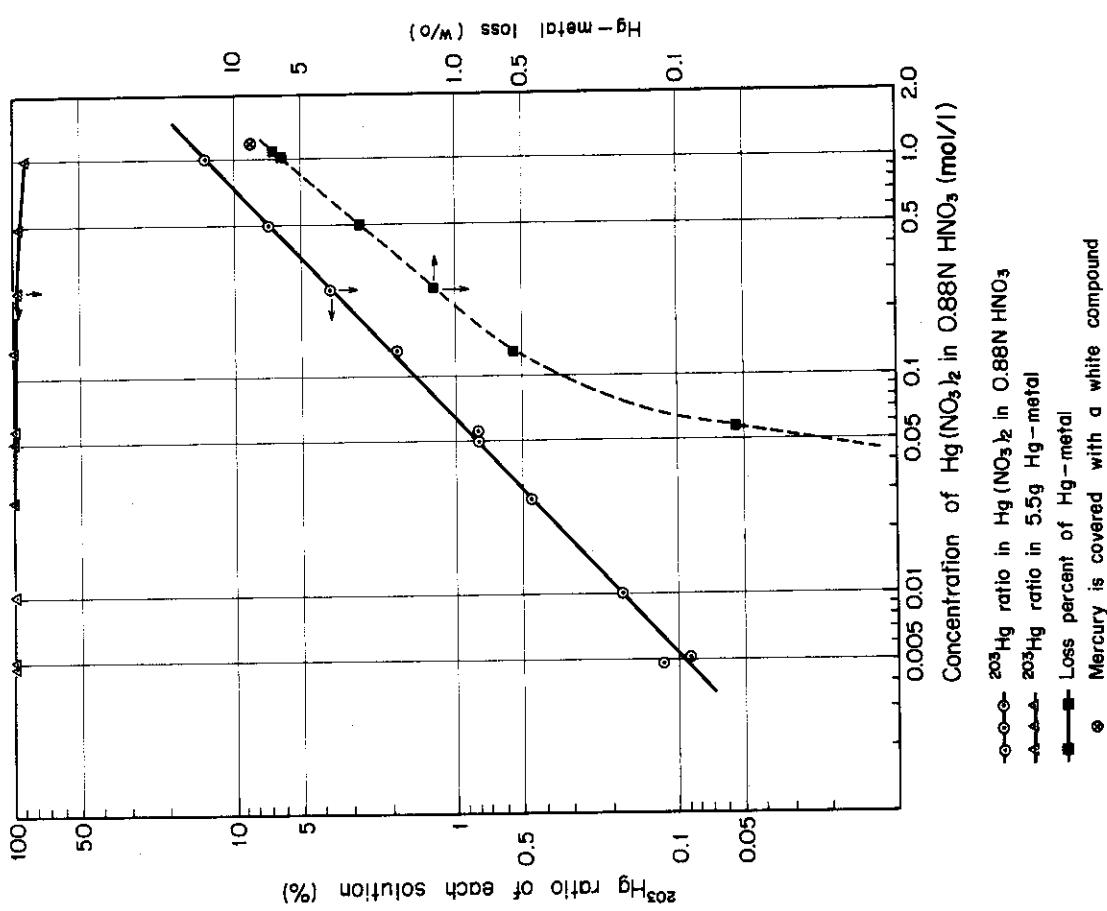
Table 2 Results on the production of  $^{197}\text{Hg}$ -metal

Production No	HgO Target weight (g)	Reactor	Irradiation time (hr)	$^{197}\text{Hg}$ activity/Hg weight in one package	Package numbers
T- 001	2.0	JRR-4	14	24 mCi/0.68 g. Hg	4
T- 101	0.077	JRR-2	65	135 mCi/0.035 g. Hg	1
T- 201	1.0	JRR-2	65	67 mCi/0.26 g. Hg	4
b - 201	0.30	JRR-2	65	8 mCi/6.3 g. Hg	25
d - 201	4.0	JRR-4	16	8 mCi/10 g. Hg	39
b - 202	0.29	JRR-2	65	8 mCi/65 g. Hg	25
b - 301	0.24	JRR-2	65	8 mCi/96 g. Hg	28
b - 302	0.28	JRR-2	65	8 mCi/96 g. Hg	22

Fig.1 Variation on  $^{197}\text{Hg}$   $\gamma$  radiation dose

Fig. 2  $^{203}\text{Hg}$  exchange rate of each solutionFig. 3  $^{203}\text{Hg}$  exchange rate of each solution

Fig. 4  $^{203}\text{Hg}$  exchange rate of each solution

Fig. 6  $^{197}\text{Hg}$  exchange rate of each solutionFig. 5  $^{203}\text{Hg}$  exchange rate of each concentration of mercuric nitrate

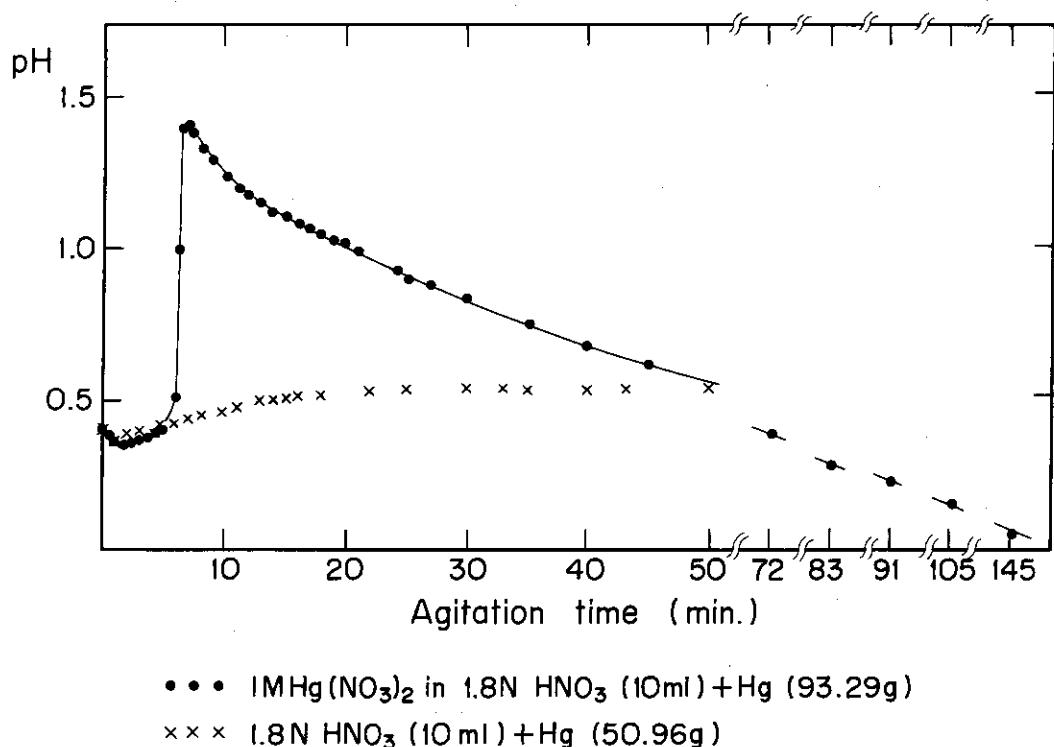
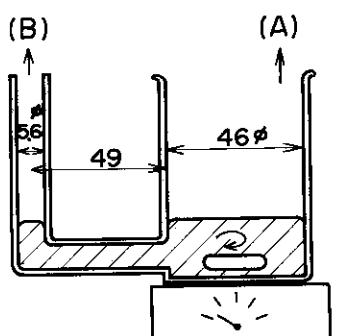
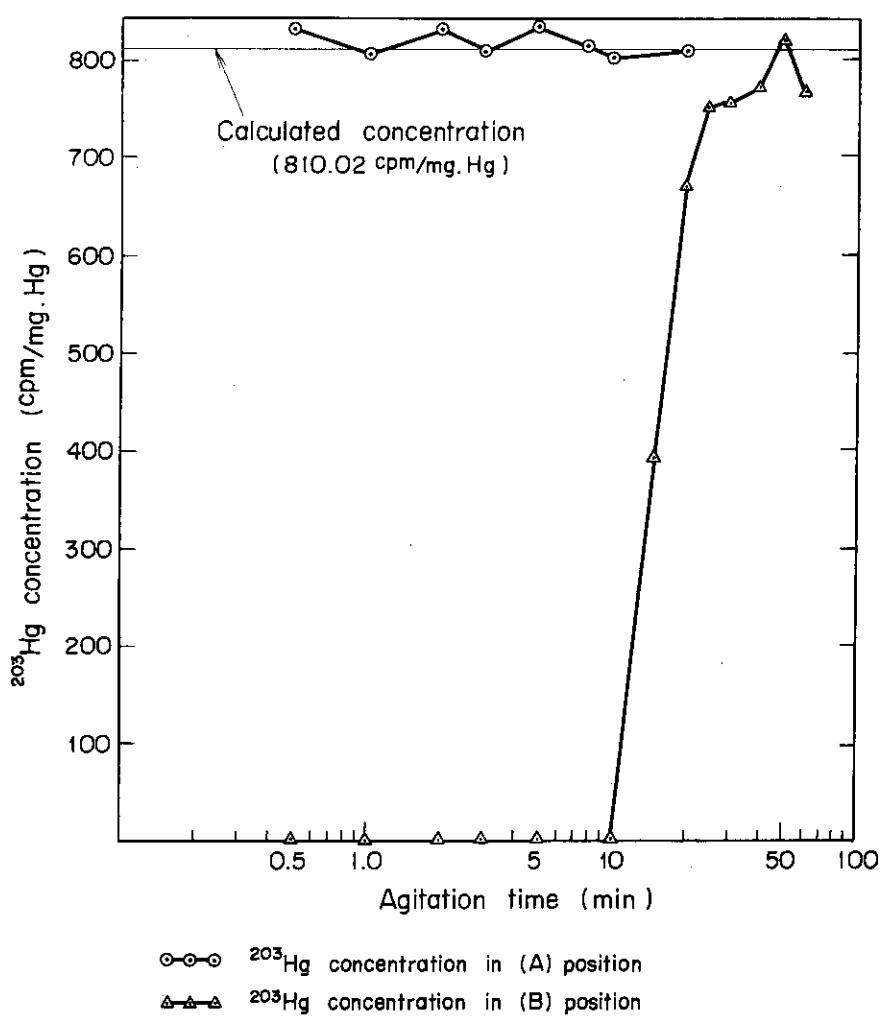
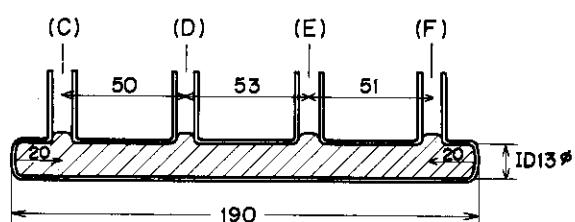


Fig. 7 pH on the exchange reaction



(A), (B) : Sampling position

Fig. 8 Agitation vessel

Fig.9  $^{203}\text{Hg}$  concentration in Hg-metal

(C),(D),(E),(F) : Sampling position

Fig.10  $^{203}\text{Hg}$  diffusion vessel

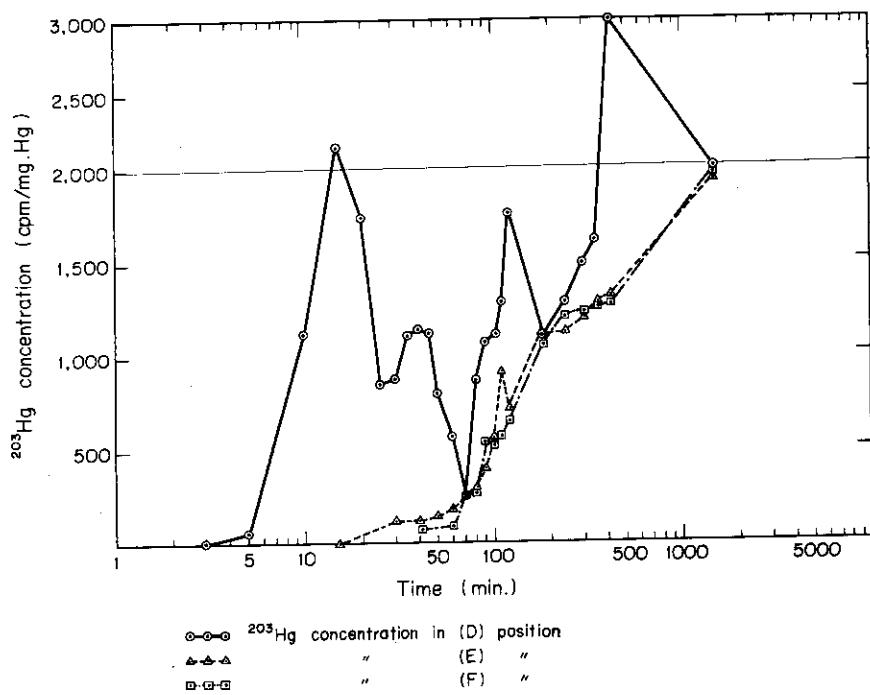


Fig.11 203Hg concentration in Hg-metal

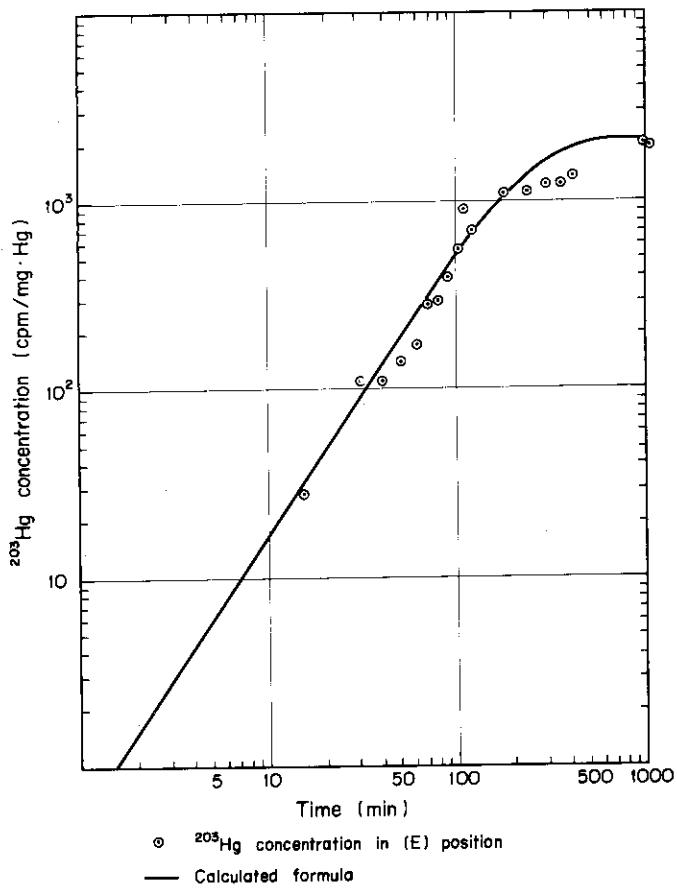
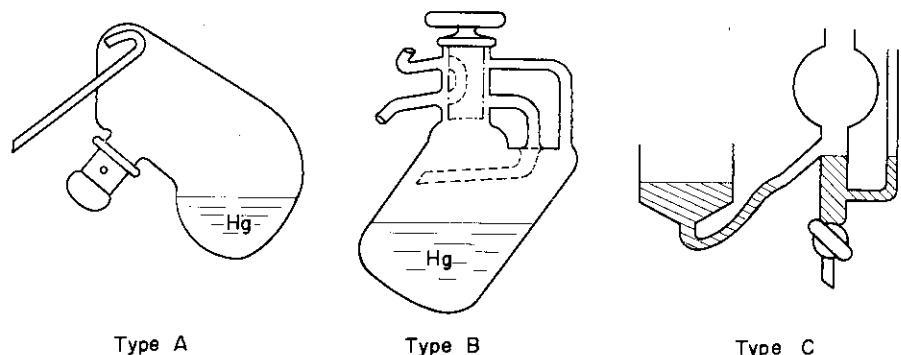
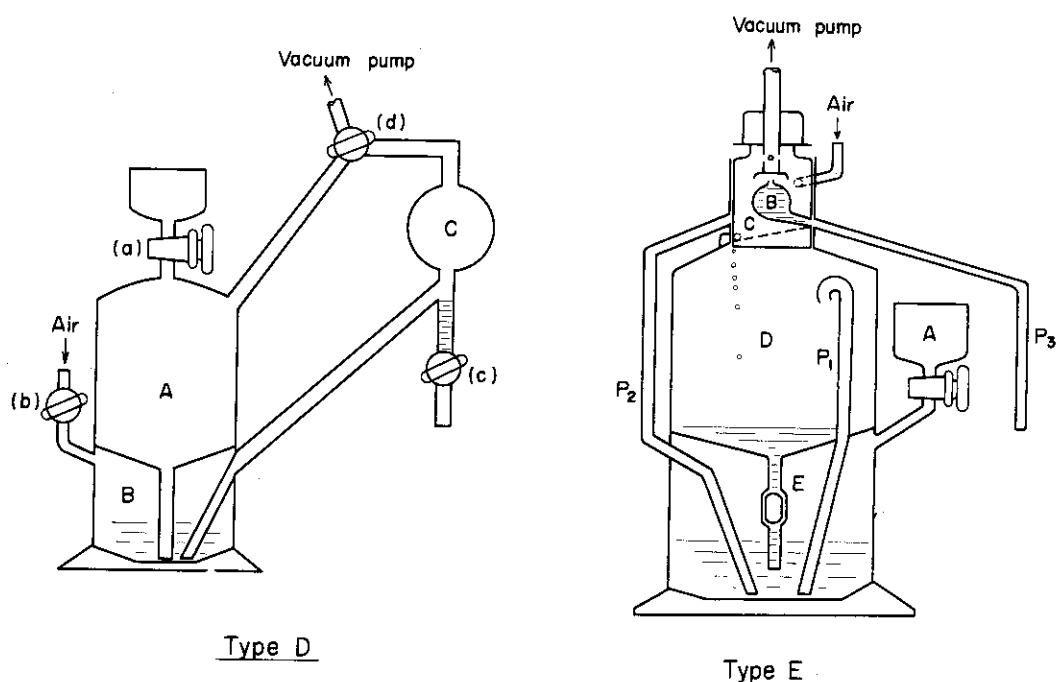


Fig.12 203Hg concentration in Hg-metal

Fig.13 A fixed quantity sampling deviceFig.14 Mixing and a fixed quantity sampling device

## 8. 附 錄

8.1  $^{197}, ^{203}\text{Hg}$  の測定法と $\gamma$ 線自己遮蔽効果

$\gamma$ 線測定用試料はポリエチレン製棒状瓶（高さ  $8.6.5 \times 1.6 \phi\text{ mm}$ ）に入れ、 $\gamma$ 線検出器遮蔽箱内で測定された。 $\gamma$ 線検出器遮蔽箱は内側寸法  $4.0 \times 4.0 \times 7.8.5\text{ cm}^3$ 、遮蔽壁の厚さは鉛  $1.0\text{ cm}$ 、外面に厚さ  $0.6\text{ cm}$  の鋼板を重ねてあり、内面は PbK-X線によるピークを除くために厚さ  $0.08\text{ cm}$  のカドミウム板および  $0.04\text{ cm}$  の銅板を張りつけてある。この中に  $3\text{ in. } \phi \times 3\text{ in. differential line NaI(Tl)}$  検出器を検出器の上面が遮蔽箱内側底面より  $2.9.5\text{ cm}$  の高さになるように置き、検出器の上面  $0.3\text{ cm}$  にアクリル板 ( $0.2\text{ cm}$ ) を置き、その上に測定試料を置いた。この $\gamma$ 線検出器遮蔽箱を使うことで BG を約  $1/100$  とすることができる。

$^{197}, ^{203}\text{Hg}$  を含む金属水銀  $0.12\text{ g}$  の $\gamma$ 線スペクトルを測定した後、非放射性金属水銀を添加し、 $1.1.6\text{ g}$  として再測定した結果を Fig. 15 に示す。 $^{203}\text{Hg}$  の Photo-peak  $0.279\text{ Mev}$  ( $22\%$ ) より  $^{197}\text{Hg}$  の Photo-peak  $0.077\text{ Kev}$  ( $18\%$ )、 $0.191\text{ Mev}$  ( $22\%$ ) の方が自己遮蔽効果が大きいことがわかる。この減少する割合を検討するため、一定濃度で  $^{197}\text{Hg}$  を含む金属水銀を  $6.7\text{ mg}$  から  $3.80\text{ mg}$  まで変化させて測定した結果を Fig. 16 に示す。水銀体積の増加と共に、見掛け上の  $\text{cpm}/\text{mg} \cdot \text{Hg}$  はいちぢるしく減少する。そこでこれらの試料に、さらに非放射性水銀を加え、一試料当たりの水銀量を  $1.3.5\text{ g}$  とし、ジオメトリーを一定とすると共に、無限厚の状態とし、測定した結果を Fig. 17 に示す。この場合、見掛け上の  $\text{cpm}/\text{mg} \cdot \text{Hg}$  の変化は水銀希釈率が  $3.7$  倍から  $2.0.00$  倍と変化したにもかかわらず、秤量誤差、統計誤差を含めても数パーセント以下の自己遮蔽効果しか示さないことがわかる。この両者の関係を両対数方眼紙にプロットしたのが Fig. 18 であり、無限厚となるまで希釈すると計数率はいちぢるしく減少するが、 $\gamma$ 線計数率と  $^{197}\text{Hg}$  水銀量とは正比例することがわかる。

$^{197}\text{Hg}$  を含まない  $^{203}\text{Hg}$  のみの試料について、酸溶液および金属水銀の状態で $\gamma$ 線スペクトルを測定し、 $0.279\text{ Mev}$  Photo-peak を規格化してプロットしたのが Fig. 19 であり、金属状態では酸溶液状態に比して  $0.077\text{ Mev}$  Photo-peak に計数率の減少をともなっている。

金属状  $^{203}\text{Hg}$  に非放射性金属水銀を加え、 $\gamma$ 線計数率を測定した結果を Fig. 20 に示す。Fig. 16 と比較して  $^{203}\text{Hg}$  の場合、自己遮蔽効果はゆるやかであり無限厚の試料とするには、かなりの水銀量を必要とすることがわかる。そして試料の厚さが  $2 \sim 10\text{ mm}$  の間でいちぢるしく変化する。

水銀を酸溶解して、水溶液とした場合でも、水銀の比重が大きいことから、金属水銀の場合と同じように、 $\gamma$ 線自己遮蔽効果が現われる。 $^{197}, ^{203}\text{Hg}$  (金属状) を硝酸で溶解後  $2.0\text{ ml}$  として測定すれば Fig. 21 に示すように、水銀量が  $7.0\text{ mg}/2\text{ ml}$  以上で計数率は低下していく。そして  $1.5\text{ g}/2\text{ ml}$  で  $5.0\%$  に減少する。したがって酸溶液など液体状態でも、自己遮蔽効果の補正が必要である。

### 8.2 製品輸送容器と貯蔵容器

$^{197}\text{Hg}$  金属水銀製品を配分し輸送する容器には、一般にラジオアイソトープ製品の容器として採用されている 10 ml 容量のバイエル瓶を使用している。製品を輸送する場合、Fig. 22 に示した状態<sup>23)</sup>に、さらに缶詰として出荷される。バイエル瓶を製品容器として使用するために、ゴム栓の水銀による腐蝕、瓶内に残存する水銀量、衝撃による破損などを検討した。

$^{203}\text{Hg}$  13mCi(開封時) を含む金属水銀 7.7 g をバイエル瓶に入れ、市販のブチル製ゴム栓をし、3.5 ヶ月間放置後開封したところ、水銀と接触していなかつてもかかわらず、ゴム栓内面は水銀蒸気で真黒く腐蝕されていた。そしてゴム栓の放射線量率は  $\beta^- + \gamma$  線量で 100 mR/h (距離 1 cm)、 $\gamma$  線量率で 10 mR/h (距離 1 cm) であった。ゴム栓は硫化物を含んでいることから、水銀蒸気で硫化水銀として腐蝕されることがわかる。しかし  $^{197}\text{Hg}$  は半減期が 6.5 時間であり、製品を包装してから使用されるまでには 2 ～ 3 日の期間であることから、この間に腐蝕が問題となるかどうかについて検討した。

無処理(蒸留水で水洗乾燥)、アルコール洗滌、ベンゼン洗滌、四塩化炭素洗滌したゴム栓を使用し、それぞれ  $^{203}\text{Hg}$  を含む金属水銀 (800 cpm/mg) 約 40 g をバイエル瓶に入れ、50 回上下振動後逆さにし、水銀とゴム栓が接触する状態で 48 時間放置した。その後放射能を測定することでゴム栓部分およびバイエル瓶内に残存する水銀の量を求めた。その結果、ゴム栓表面をベンゼンで処理したものに約 3 mg の水銀が腐蝕付着していた以外他のものについては水銀の付着損失は認められず、無処理のもの 2 本についてゴム栓付着水銀量は  $2 \times 10^{-3} \text{ mg}$  以下であった。またバイエル瓶内に残存する水銀量は 7 回の実験で最高 7 mg、最低  $4 \times 10^{-2} \text{ mg}$  程度であり、7 mg 程度残る水銀も、大量の金属水銀で一度洗うことで残留する放射能を完全に回収できた。したがって 48 時間程度の保存、輸送にはゴム栓付バイエル瓶を使用しても、腐蝕による損失や残存損失量は無視できることがわかった。

一方バイエル瓶の材質は硬質ガラスではあるが、比重の大きい水銀の輸送容器として使用するには強度的に不安があり、バイエル瓶の衝撃試験をこころみた。空瓶の状態で 2 mm の高さから自然落下を 10 回試みたが、瓶の破損は認められなかった。そこで 100 g の金属水銀を入れ、ゴム栓、アルミニウム製キャップをして、さらに気密ポリエチレン製容器に入れ、30 cm の高さから自然落下させたところバイエル瓶はすべて破損した。つづいて Fig. 22 に示した状態(水銀 100 g 入り)での落下試験を 30 cm の高さから実施した。瓶が地面に対し縦方向に落下した場合は  $1/5$ 、地面に対して横向きに落下接地した場合には  $1/2$  の確立でバイエル瓶は破損した。しかし、千葉県、岡山県、富山県、山口県などに輸送したバイエル瓶(金属水銀 6.2 ～ 15.0 g 含む) 数百本はいずれも破損などの支障は認められず、注意して扱えば使用にはさしつかえないことがわかる。しかし今後、より安全かつ開封操作の容易な金属水銀容器を開発する必要がある。

金属水銀は蒸気圧が高く、生体に対する毒性が強く保存の状態に注意が必要であるが、特に  $^{197}\text{Hg}$ 、 $^{203}\text{Hg}$  を含む場合放射能を有するという面でも問題となる。 $^{197},^{203}\text{Hg}$  金属水銀の貯蔵容器として、水銀とアマルガムを作り難い鉄(飽和アマルガム重量 %, Fe:  $10 \times 10^{-17}$ )を材料として、金属水銀 18 kg 入り、外径 180 mm、高さ 225 mm、肉厚 4.5 mm の上部中央に径 20 mm 細口共ネジ栓を有する鉄製容器を数個製作した。 $^{197},^{203}\text{Hg}$  を含む金属水銀廃棄物はこの貯

<sup>24)</sup>

蔵容器に5ヶ年間保管され、 $^{197},^{203}\text{Hg}$  を完全に崩壊させたのち、蒸留精製して再使用することにしている。

### 8.3 放射線管理上の検討事項

製造工程での $^{197},^{203}\text{Hg}$  想定事故とその解析についてはすでに報告したのでここではふれず、放射性金属水銀の管理の上で2~3の実験にもとづく事項を述べる。<sup>2)</sup>

$^{197}\text{Hg}$  の線量率については、Fig. 1 に示したが、8 mCi/65g·Hg をバイエル瓶に入れた状態での線量率は接触、5, 10, 20, 30 cmで33, 20, 6.8, 2.5, 1.3 mR/h であった。

$^{197}\text{Hg}$  の水に対する汚染は、金属水銀の溶解度が実験で $\leq 2 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cc} \cdot \text{HgO}$  (室温)であることから、あまり問題とならない。例えば1 Ci の $^{197}\text{Hg}$  を含む金属水銀100 gを水で洗滌しても、水の中の $^{197}\text{Hg}$  含量は $2 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cc}$  以上にはならない。

$^{197},^{203}\text{Hg}$  の空気汚染については、 $^{203}\text{Hg}$  1.3 mCiを含む金属水銀7.7 gをバイエル瓶に入れ、ゴム栓を開封して、5 cm離れた位置で空気採取し、空気中放射能濃度を測定したところ3分間で $1 \times 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cc}$  程度であった。この値は $^{203}\text{Hg}$  空気中許容濃度<sup>25)</sup>  $7 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cc}$  よりはるかに低い値であり、希釈された状態での $^{197}\text{Hg}$  による空気汚染は放射能的にはあまり問題としなくて良いことがわかる。例えば $^{197}\text{Hg}$  1.0 Ci を含む金属水銀1 kgは、水銀の労働衛生上の許容量 $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^3$  に換算すると $1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cc}$  に相当し、「放射線障害防止に関する法令」の $^{197}\text{Hg}$  の空気中許容濃度 $4 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cc}$  の $1/4$  となり、労働衛生上の金属水銀許容濃度を守れば良いことになる。しかし5 mCi/g·Hg以上の比放射能の金属水銀を扱う場合にはこの逆となる。

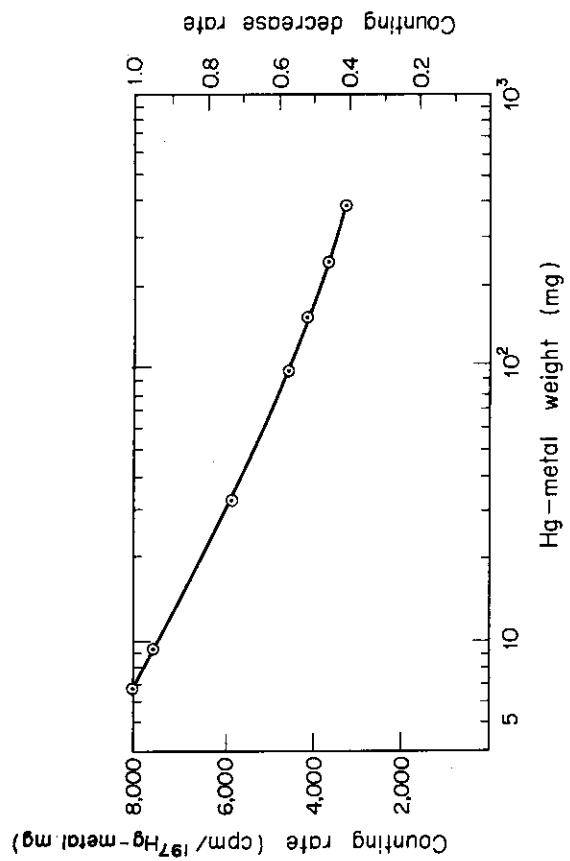
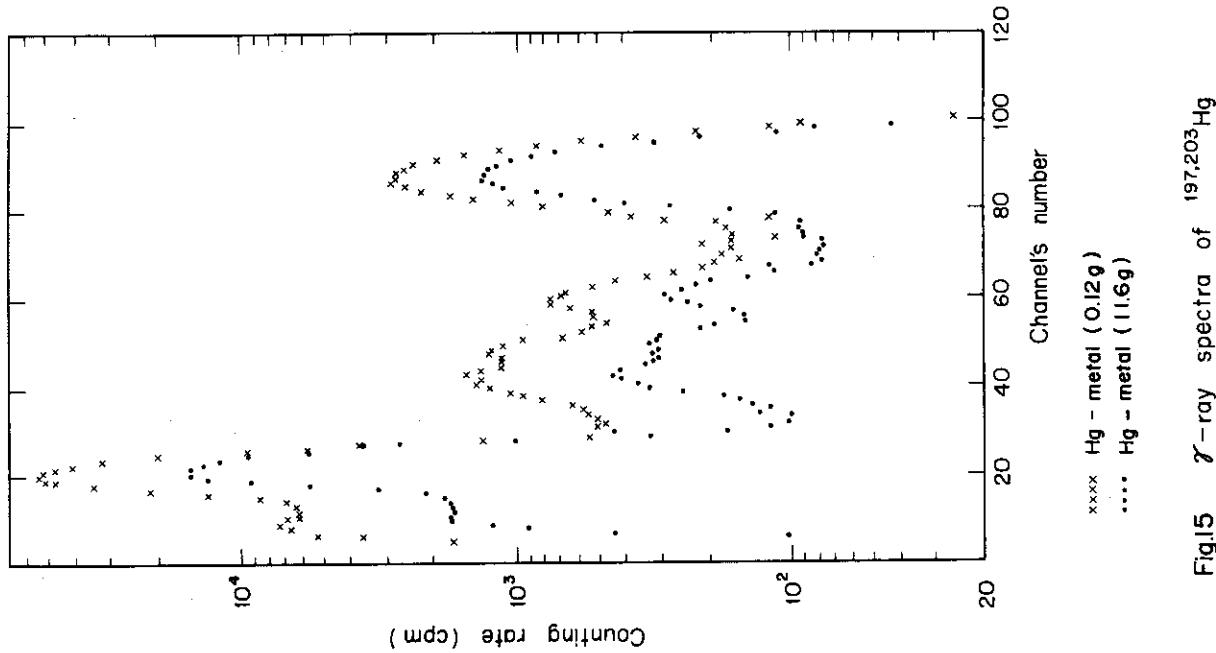
直接還元法によって $^{197}\text{Hg}$  2.8 Ci を含む $\text{HgO}$  (1.0 g) を金属水銀に還元する際、 $^{197}\text{Hg}$  金属状態でスタックに放出される量は、全量で総取扱い量の0.1%以下であった。交換反応による製造操作では、スタック放出空気中濃度は検出限界以下であり、総取扱い量の $10^{-5}$ %以下である。

## 9. 参考文献

- 1) 山林尚道, 小野間克行, 本石章司, 鈴木義雄; 「Hg-197, 203 の製造(I)」照射技術の開発, JAERI-memo 3939 (1970)
- 2) 山林尚道, 小野間克行, 本石章司; 「Hg-197, 203 の製造(II)」製造技術の開発, JAERI-memo 4220 (1970)
- 3) Cowley, W. E., Lott, B., Brown, S.; The Chemical Engineer, CE 345~349 (Dec. 1966)
- 4) 西村邦夫, 大柴孝, 平山達; 第8回日本アイソトープ会議報文集, 285~287 (1967)
- 5) 畠山武文, 吉岡諄一; ソーダと塩素, 19 (1), 1~8 (1968)
- 6) 森下弘; 原子力工業, 17 (11) 76~80 (1971)
- 7) 西村邦夫, 平山達; Isotope News, 1, 10~11 (1972)
- 8) 本島健次; 原子力工業, 19 (2), 39~44 (1973)
- 9) M. Haissinsky, M. Cotton, ; J. Chem. Phys. 46, 476 (1949)
- 10) D. Monnier, L. Loepfe, ; Anal. Chim. Acta, 37, 339 (1967)
- 11) 亀本雄一郎, 山岸滋; 日本原子力学会誌, 4 (9), 661~614 (1962)
- 12) H. Okashita, ; Radiochim. Acta, 7, 81 (1967)
- 13) 中村治人, 山林尚道; 日本原子力学会誌, 12 (1), 2 (1970)
- 14) S.S. Choi, D.G. Tuck, ; J. Chem. Soc. 4080~4088 (1962)
- 15) W. F. Linke, ; "Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds." A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. Vol. I (1958)
- 16) "The Merck Index of Chemicals and Drugs." Seventh edition. Merck & Co., Inc. (1960)
- 17) J. D. Ans, E. Lax, ; Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag (1949)
- 18) D. S. Brown and D.G. Tuck, ; Trans. Farady Soc. 60, 1230 (1964)
- 19) Wilke, ; Chem. Eng. Prog., 45, 218 (1949); Wilke & Chang, ; A. I. Ch. E. Journal, 1, 264 (1955)
- 20) 化学工学協会編; 化学工学便覧, 37. 丸善株式会社 (1958)
- 21) 渡辺鎌, 宮原洋, 鈴木恭平, 竹内紀男; RADIOISOTOPES Vol. 16, 9. (1967)
- 22) C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Rerlman, ; Table of Isotopes. Sixth edition. John. Wiley & sons, inc. New York (1968)
- 23) アイソトープ事業部; アイソトープ希釈法による食塩電解槽内水銀量測定技術, JAERI-M 5097 (1973)
- 24) 日本化学会; 防災指針10, 化学と工業, 第12巻, 第8号
- 25) 日本放射性同位元素協会; 放射性同位元素等による放射線障害防止に関する法令集 (1966)

J A E R I - M 5 3 2 0

26) 第7改正, 日本薬局方第1部解説. P. C-213 広川書店 (1961)

Fig.16  $^{197}\text{Hg}$   $\gamma$ -ray self-shielding effectFig.15  $\gamma$ -ray spectra of  $^{197,203}\text{Hg}$

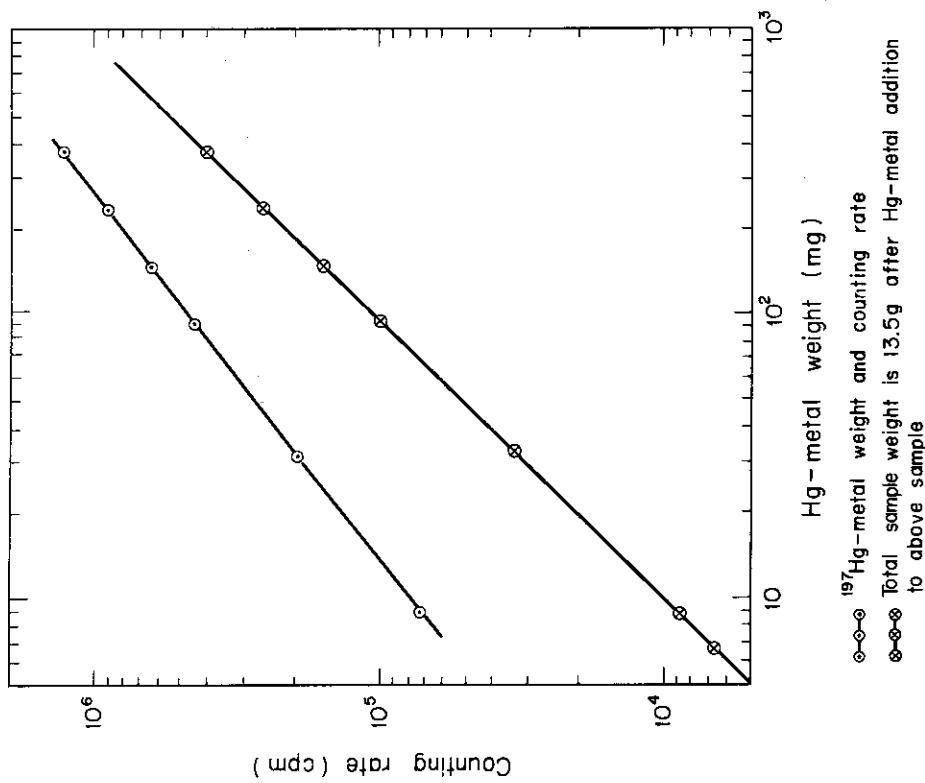
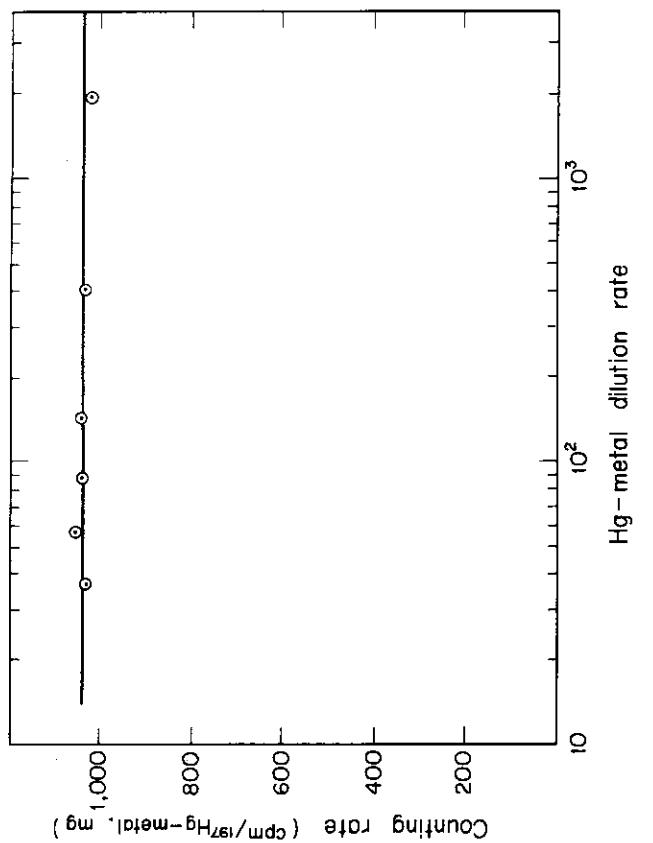
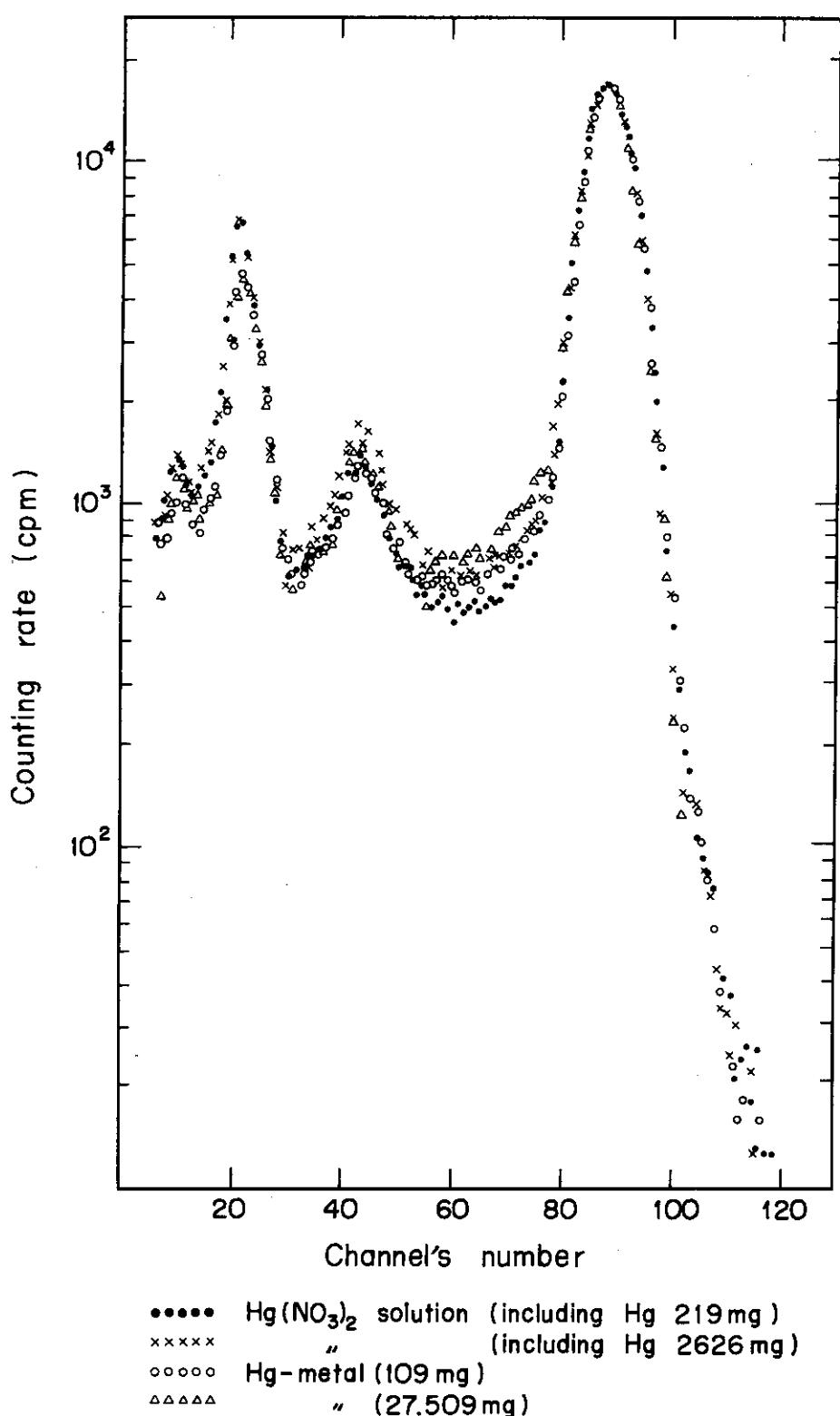
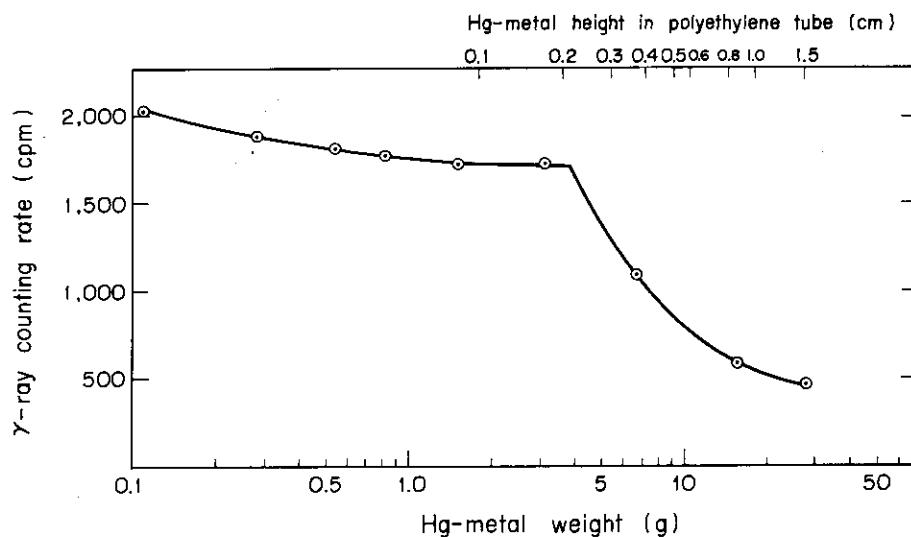
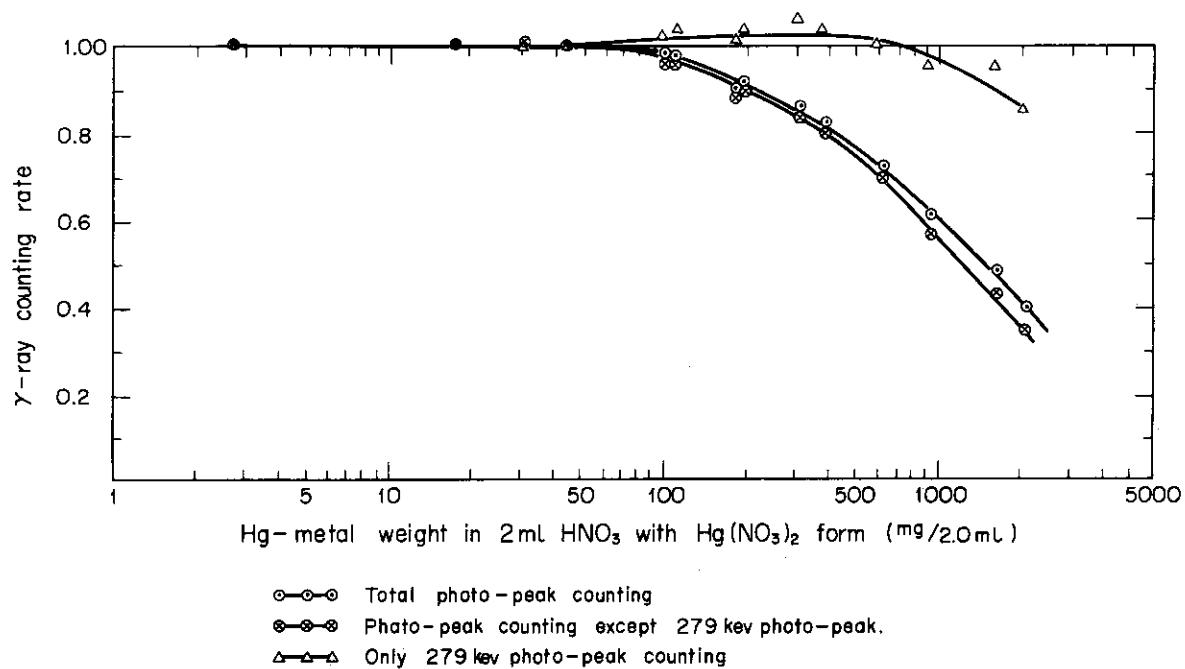
Fig.18 Self-shielding effect related with <sup>197</sup>Hg  $\gamma$ -ray

Fig.17 Dilution rate and counting rate

Fig.19  $\gamma$ -ray spectra of  $^{203}\text{Hg}$

Fig.20 Self-shielding effect related with  $^{203}\text{Hg}$   $\gamma$ -rayFig.21 Self-shielding factor related with  $^{197,203}\text{Hg}$   $\gamma$ -ray

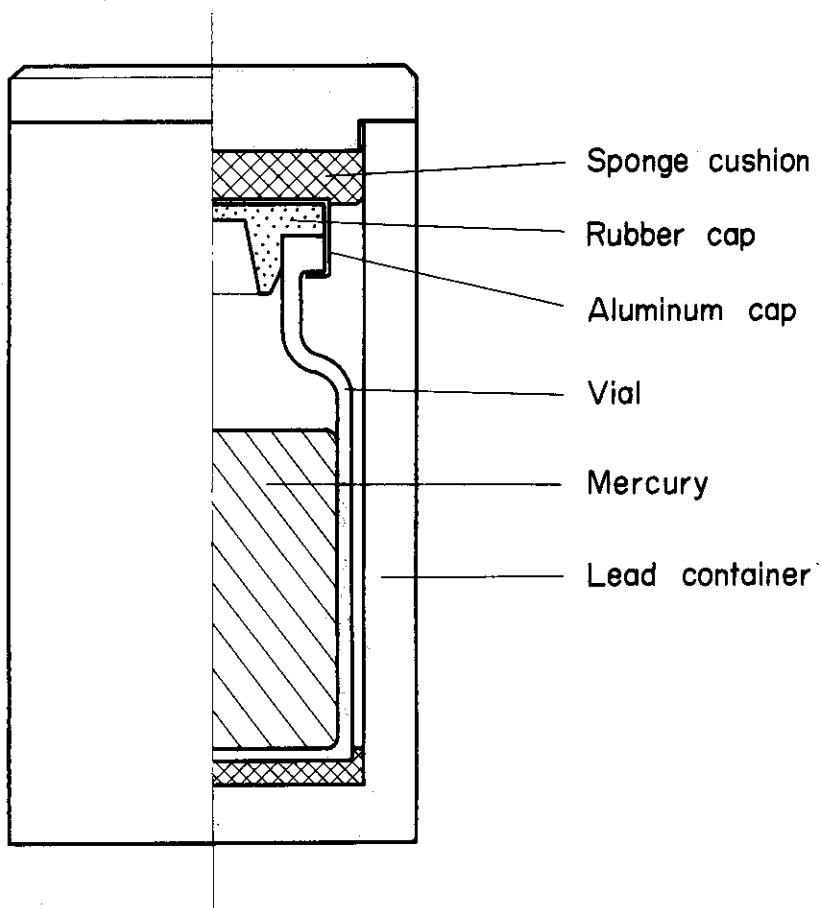


Fig.22  $^{197}\text{Hg}$  container for transport