

JAERI-M

5413

放射性同位体製造資料-1145

製造技術開発研究の進歩

No. 5 (昭和46年度)

1973年10月

アイソトープ事業部 製造部

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

JAERI-M

3308

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、複製などのお問い合わせは、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.

製造技術開発研究の進歩 Ⅴ (昭和46年度)

日本原子力研究所・アイソトープ事業部・製造部

(1973年9月19日受理)

本資料は昭和46年度に於ける製造技術開発および研究の進展状況を総括的に記録したものである。

ホットアトム効果の研究および $^{14}\text{C}$ ,  $^{131}\text{I}$ の製造技術, FPよりの短寿命ラジオアイソトープの製造技術の開発は完了するに至った。これらのものはここ数年連続された課題であり, 実際のラジオアイソトープ製造に有益な情報を提供してきた。

他の技術開発研究の仕事もそれぞれ進展をみせている。例えば, FPより長寿命ラジオアイソトープの系統的分離にイオン交換法が効果を示し, 同時に溶媒抽出法による分離に備えて試験用セルの設計組立てがおこなわれた。また $\gamma$ 線スペクトル解析の自動化の研究も一段と進展し, すでに様々な方面で応用されている。今後, ハードウェアの面での充実に伴って一層威力を発揮することが期待される。

Progress Report of the Division of Radioisotope Production  
for fiscal 1971

Edited by the Division of Radioisotope Production,  
Radioisotope Centre, JAERI

( Received September 19, 1973 )

Research and technical developments in the production of radioisotopes in the Division of Radioisotope Production, Radioisotope Centre, for the fiscal year 1971 are described. The study of hot-atom effect to be utilized in radioisotope production and the development of the processing for short-lived radioisotopes from fission products and for carbon-14 and iodine-131 were completed. These works, continued for several years in the past, provide useful information for the actual production. Many advances were also achieved in other areas. For example, systematic isolation of long-lived radioisotopes from the fission products by ion-exchange was successful, and the trial production cell for separation of radioisotopes from the fission product by solvent extraction was designed and constructed. Research on the computer analysis of  $\gamma$ -ray spectra applicable in many fields further proceeded. Effect of the analysis will be increased by completion of a on-line data acquiring system in the future.

## 目 次

1	序 論	1
2	無機精製 R I 製造技術の開発	3
2.1	乾留法による $^{131}\text{I}$ 製造技術の開発	3
2.2	中性子照射した窒化アルミニウムからの $^{14}\text{C}$ 放出機構	5
3	特殊 R I 製造技術の開発	11
3.1	濃縮同位体 $^{50}\text{Cr}$ による高比放射能 $^{51}\text{Cr}$ の製造技術	11
3.2	チラルドチャルマー効果を利用する高比放射能 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ 製造技術	14
4	有機標識化合物製造技術の開発	18
4.1	ニトロベンゼン-(U)- $^{14}\text{C}$ およびアニリン-(U)- $^{14}\text{C}$ の合成技術	18
4.2	特殊サービスに関する技術開発-ポリ塩化ビフェニル-(U)- $^{14}\text{C}$ の合成	19
4.3	トリフェニルメタン-(ring-U)- $^{14}\text{C}$ の合成	20
5	線源 R I 製造技術の開発	22
5.1	JRR-3 による $^{60}\text{Co}$ 大線源の試験製造	22
5.2	JMTR による $^{60}\text{Co}$ の製造試験	22
5.3	$^{170}\text{Tm}$ 線源の製造技術の開発	24
6	FP よりの有用 R I 製造技術の開発	25
6.1	イオン交換法による長寿命 FP-R I の系統分離	25
6.2	中性子照射したウランからの $^{133}\text{Xe}$ の製造	26
6.3	FP よりの有用 R I 製造技術に関する外国出張による調査	28
7	無機標識化合物製造技術の開発	31
7.1	$^{35}\text{S}$ 標識硫酸銅の製造	31
8	R I 検定技術の開発	34
8.1	$^{69\text{m}}\text{Zn}$ の絶対測定	36
8.2	クロム酸ナトリウム- $^{51}\text{Cr}$ 中の微量 $^{51}\text{Cr}$ (III) の定量	37
8.3	ゼネレーター製品に関する検定法	41
9	R I 製造研究	46
9.1	フタロシアニン錯体における反跳原子の挙動におよぼす熱力学的因子	46
9.2	Ge(Li) 検出器からの $\gamma$ 線スペクトルの解析法	48
9.3	Na(Tl) 検出器からの $\gamma$ 線スペクトルの解析法	50
9.4	Gd ターゲットの検討	57
10	R I 製造施設および機器の開発	60
10.1	溶媒抽出 FP 分離法試験用セルの設計と建設	60
10.2	汎用ケーブルの改造	62
	あとがき	63
	附 録	64

## CONTENTS

1. Introduction
2. Progress in production techniques for processed radioisotopes
  - 2.1 Progress in the production technique for iodine-131 by dry distillation
  - 2.2 Mechanism of the  $^{14}\text{C}$  discharge from the neutron-irradiated aluminum nitride
3. Development of production techniques for the special radioisotopes
  - 3.1 Progress in the  $^{51}\text{Cr}$  production method with the high specific activity utilizing the isotopically enriched  $^{50}\text{Cr}$
  - 3.2 Development of  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  production with the high specific activity by the Szilard-Chalmers effect
4. Technical development for the preparation of organic labeled compound
  - 4.1 Preparation of nitrobenzene- $\text{U-}^{14}\text{C}$  and aniline- $\text{U-}^{14}\text{C}$
  - 4.2 Preparation of  $^{14}\text{C}$ -labeled compounds as technical services; preparation of polychlorinated biphenyl- $\text{U-}^{14}\text{C}$
  - 4.3 Preparation of triphenyl methane-(ring- $\text{U-}^{14}\text{C}$ )
5. Technical development for the production of radiation sources
  - 5.1 Test production of  $^{60}\text{Co}$  multicurie radiation sources with JRR-3
  - 5.2 Tests for the production of  $^{60}\text{Co}$  with JMTR
  - 5.3 Progress in technical development for  $^{170}\text{Tm}$  radiation sources
6. Technical development in production techniques of useful radioisotopes from fission products
  - 6.1 Systematic separation of long-lived radioisotopes from fission products by the ion-exchange method
  - 6.2 Production of  $^{133}\text{Xe}$  from the neutron-irradiated uranium
  - 6.3 Report of investigation on production techniques for useful

radioisotopes from fission products in foreign countries

7. Technical development for the preparation of inorganic labeled compounds

7.1 Preparation of the  $^{35}\text{S}$ -labeled copper sulfate

8. Progress in examination techniques for the radioisotope products

8.1 Absolute measurement of  $^{69\text{m}}\text{Zn}$

8.2 Determination of trace chromium-51(III) in sodium chromate- $^{51}\text{Cr}$

8.3 Examination techniques for the generator products

9. Research for radioisotope production

9.1 Effect of thermodynamical factors on the chemical behavior of nuclear-recoil atoms in phthalocyanine complex

9.2 Computer analysis of the  $\gamma$ -spectrum from Ge(Li) detectors

9.3 Computer analysis of the  $\gamma$ -spectrum from NaI(Tl) detectors

9.4 Chemical and radiochemical purity of the Gd-target

10. Development of radioisotope production facilities and instruments

10.1 Design and building of a test production cell for the radioisotope separation by solvent-extraction from fission products

10.2 Modification of the multipurpose cave

Conclusion

Appendix 1. List of oral presentations on scientific works during the fiscal year of 1971.

2. List of articles published in scientific journals in the fiscal year of 1971.

3. List of JAERI- and JAERI-M Reports in the fiscal year of 1971.

4. List of patents in fiscal year of 1971.

## 1. 序 論

本報告は「製造部技術年報 4 (昭和 45 年度)」のあとをうけ継ぐものであるが、46 年度からはそれまで含まれていた「業務の成果」に関する部分を「ラジオアイソトープ生産管理記録」の方に移し、技術開発研究一本に絞ってまとめることになった。(以下ラジオアイソトープは R I と略記する)。したがってその表題も「製造技術開発研究の進歩」と改めることになったが、その名の示すごとく、製造技術開発および製造研究の進展の状況を純然たる技術開発研究の立場で収録したものである。

各テーマとも順調に進展した。長期的な見通しのもとに研究内容の新しい発展を図るために、年度当初にサブテーマの一部完結・転換を予定したが「R I 製造に有用なホットアトム効果の研究」「大需要 R I 製造技術の開発」「F P より短寿命 R I 製造技術の開発」の 3 サブテーマを本年度をもって完了することができた。

## 1) 「R I 製造に有用なホットアトム効果の研究」

ホットアトム現象の機構解明に多くの成果をもたらした本研究は学問的な面いくつかの問題を残しているが、本来の目的である「R I 製造に利用する」立場からは十分にその目的を達成したと考えられる。本研究はまた、I A E A を仲介とする清華大学との共同研究の形で進められたこともあり、外国研究所との協力体制の一つの型をつくった点でも話題に残るものであった。

2) 「大需要 R I 製造技術の開発」は多年にわたって継続したテーマであるが、本年度の  $^{14}\text{C}$ 、 $^{131}\text{I}$  についての研究をもってその主題はほぼ完了した。これらの成果は現在既に製造業務部門において定常生産、試験製造に反映されている。

## 3) 「F P より短寿命 R I 製造技術の開発」

照射済ターゲットを溶解処理する時放出される  $^{133}\text{Xe}$ 、 $^{131}\text{I}$  を分離・精製する方法、また乾溜により直接  $^{133}\text{Xe}$  を分離する方法を完成し得た本年度の研究をもって本テーマは一応完了することになった。本研究によって得た成果は今後核燃料再処理廃液から長寿命 F P 分離にも活用できるものであり前駆的役割を果たしたと言えよう。

4) その他はいずれも今後継続して研究されるべき課題であり、「R I 製造に有用な核反応の研究」ではとくにデータ処理方式の自動化に大きな成果をえた。今後この方式が部内各部門で活用されることを期待する。「一般無機標識 R I 製造技術の開発」は J M T R による各種試料の照射試験を積極的に進めた。J M T R の活用を図ることは緊急の課題であり、よくそれに応えたといえよう。「無機標識化合物製造技術の開発」では  $^{35}\text{S}$  無機標識化合物について進めた。またグローブボックスの整備をおこない中間規模量の製造サービスにそなえた。今後 R I の需要はますます多様化するので仕様の多様化、標識化合物の製造サービスは利用者に直接協力する方式として積極的に進めなければならないと考えている。「特殊 R I 製造技術の開発」では安定濃縮同位体の  $(n, \gamma)$  方式による  $^{51}\text{Cr}$  の製造方法を確立し、また同じく安定同位体を使用しホットアトム効果を利用する  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  の製造方法を完成した。本テーマでは今後ホットアトム効果ばかりでなく幅広いわゆる特殊 R I の製造技術開発を展開してゆきたい。



「FRからの長寿命RI製造技術の開発では前年度に引き続き計画通り陽イオン交換方式の検討、溶媒抽出法の予備的な検討をすゝめ、また溶媒抽出法試験用鉛セルの設計・製作をおこなった。本テーマは勸業事業団の再処理計画、廃棄物の処理処分計画、FP-RIの利用開発計画と相関するところが大きいので今後もこれらとの調整を十分におこない誤ちなきを期したい。「RI検定技術の開発」も計画通り順調に進捗した。特に本年度は民間会社に放射性同位体製品の品質確認の手法について技術指導（受託業務）をおこなった。これは当部の検定技術が高く評価されていることを示すと同時に、当部の研究成果のアウトプットのだし方に新しい道を拓いたもので今後も積極的に進めてゆきたい。

以上の諸テーマの中には学門的興味を含むものがあるのは勿論のこと、個々の技術がそのままRIの製造に役立つものである。更にそれらのもつ特色の一つ一つに今後のRI製造の進路を示す要因が含まれている点も見落とすことはできない。

## 2. 無機精製 RI 製造技術の開発

### 2.1 乾溜法による $^{131}\text{I}$ 製造技術の開発

45年度に種々のテルル化合物から  $^{131}\text{I}$  乾溜の研究を行ない、三酸化テルルが熱分解して二酸化テルルに移行する途中で経由する  $\text{TeO}_3 \cdot 4\text{TeO}_2$  という組成を持つ酸化物が、比較的耐熱性に優れ、かつその分解温度 ( $\sim 550^\circ\text{C}$ ) 以上で迅速に  $^{131}\text{I}$  を放出する、乾溜法のターゲット物質として優れていることを見出した。46年度には、この方法を実用化する際に問題となる、一旦乾溜された  $^{131}\text{I}$  の乾溜装置内壁に対する吸着の研究と、乾溜装置の試作を行なった。また乾溜法の特徴を生かすために、乾溜した  $^{131}\text{I}$  を通常用いられるアルカリ水溶液のかわりにモレキュラーシープに吸着捕集し、利用時に加熱により容易に気体状の  $^{131}\text{I}$  を発生するような放射性ヨウ素の "Dry source" を作ることを試みた。

乾溜した  $^{131}\text{I}$  の装置内壁に対する吸着の解明には温度クロマトグラフィーを利用した。内径 5 mm 長さ 1 m の石英管に石英ツールとモレキュラーシープ 5 A をつめ、室温から  $650^\circ\text{C}$  迄の温度勾配を持つ電気炉に挿入した (Fig. 1)。温度平衡に達してから石英管の  $650^\circ$  の部分に  $0.1-0.5 \mu\text{Ci}$  の  $^{131}\text{I}$  を含む  $\text{Te}_5\text{O}_{11}$  約 50 mg を挿入し、空気またはヘリウムを毎分 20 cc/min の速さで流し、30 分間放置した。この後で石英管を電気炉から取り出し、3 cm の長さで切断して各部の  $^{131}\text{I}$  分布を温度の関数として求めた。結果を Fig. 1 に示す。 $\text{TeO}_3 \cdot 4\text{TeO}_2$  から乾溜した  $^{131}\text{I}$  の大部分は、空気流下では  $275^\circ-200^\circ\text{C}$  の部分に、またヘリウム気流下では  $375^\circ-275^\circ\text{C}$  の部分に沈着した。少量の  $^{131}\text{I}$  がいずれの場合も室温のモレキュラーシープに認められた。この結果は、乾溜装置内における  $^{131}\text{I}$  の吸着の防止には、吸収器に到る  $^{131}\text{I}$  の経路を  $200^\circ\text{C}$  以上に保つ必要のあることを示している。しかし実際には  $100^\circ\text{C}$  程度でも空気流速を十分に大きくすれば吸着による  $^{131}\text{I}$  の損失は 10~20% 程度におさえられることがわかった。

$650^\circ\text{C}$  で  $\text{TeO}_3 \cdot 4\text{TeO}_2$  から乾溜した  $^{131}\text{I}$  は、真空中で  $300^\circ\text{C}$  に保ち前処理したモレキュラーシープ 5 A により能率よく捕集することができた。この  $^{131}\text{I}$  を吸着したモレキュラーシープは、加熱により  $400^\circ\text{C}$  以上で  $^{131}\text{I}$  を放出し、この  $^{131}\text{I}$  は温度クロマトグラフィーの結果からは、大部分が  $100^\circ\text{C}$  以下の部分に沈着する、分子状のヨウ素と推定される (Fig. 1)。このような放射性ヨウ素の "Dry source" は、先ず乾溜段階で  $^{131}\text{I}$  の捕集効率がよいこと、および  $400^\circ\text{C}$  程度の比較的低い温度で  $^{131}\text{I}$  を放出する点では実用の可能性がある。しかしそのためには、モレキュラーシープから放出される  $^{131}\text{I}$  の化学形が利用し易い単一のものでなければならず、また任意の量の担体で均一に薄められることが必要である。これらは今後解決される問題である。

1 バッチ数百ミリキュリーの  $^{131}\text{I}$  を処理するための金属性の試験用乾溜装置を試作した。特に被照射物質の出し入れと、この部分からの  $^{131}\text{I}$  の洩れに考慮を払って製作したが、まだ放射性物質による試験を済ませていない。

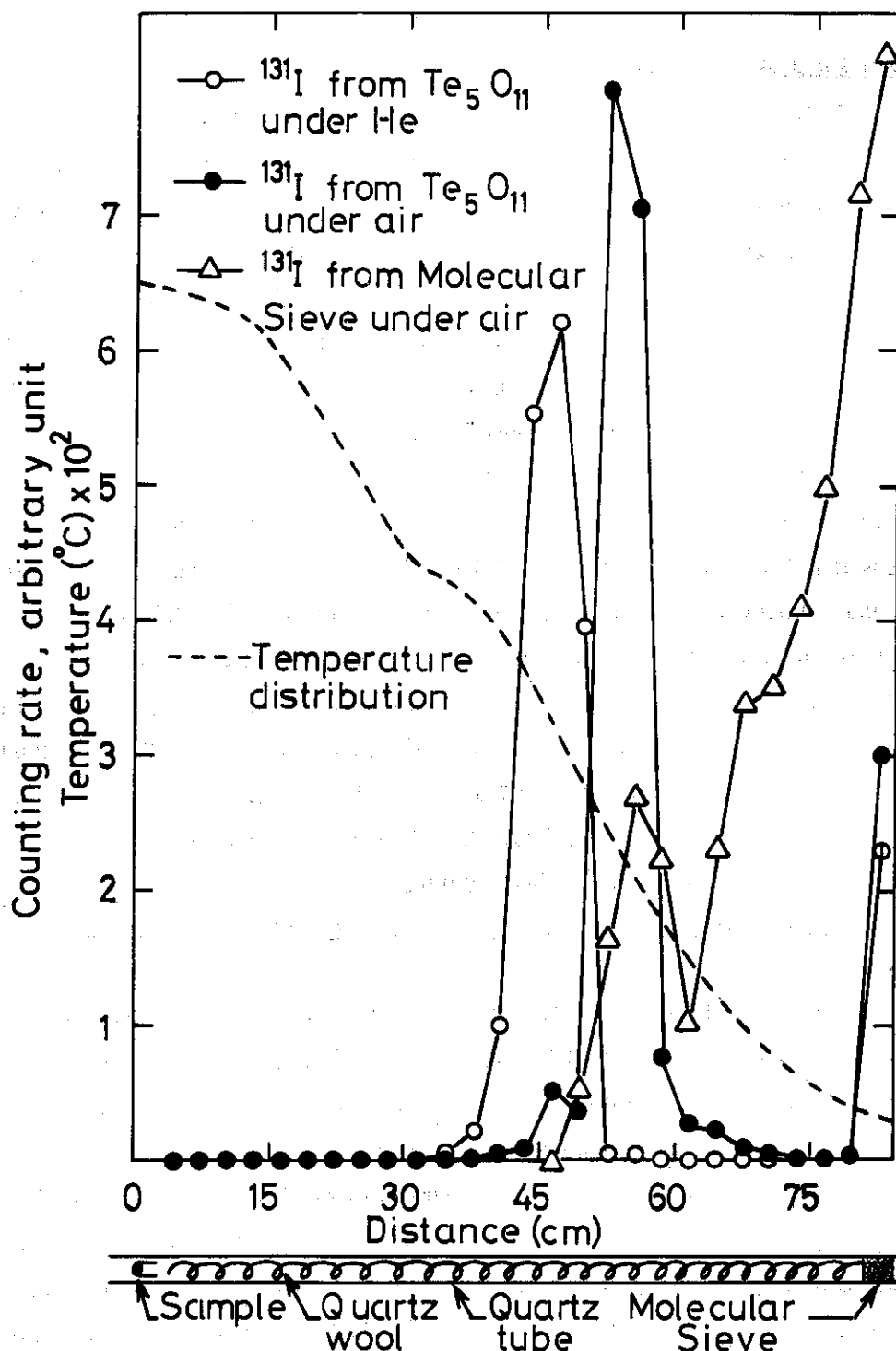


Fig.1 Thermochromatograms of <sup>131</sup>I released from Te<sub>5</sub>O<sub>11</sub> and Molecular Sieve

## 2.2 中性子照射した窒化アルミニウムからの $^{14}\text{C}$ の放出機構

窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) を粉末のまま、および粉末焼結錠剤、加圧成形錠剤および成形焼結錠剤にしたものをターゲットとして、JRR-2原子炉で12日間照射したのち乾式法により、いろいろな実験条件の下で $^{14}\text{C}$ を分離した。Fig. 2は反応時間の対数に対して粉末状 $\text{AlN}$ の燃焼率をプロットしたものである。この場合、少なくとも $920^\circ\text{C}$ 以上の反応温度では $\text{AlN}$ の燃焼率が反応時間の対数に対して直線的に増している。同じような傾向が $^{14}\text{C}$ の放出過程に対しても見られた。反応時間の対数に対して $^{14}\text{C}$ の収率をプロットしたものを粉末、粉末焼結錠剤、加圧成形錠剤、および成形焼結錠剤の順にFig. 3-Fig. 6に示した。この場合、いずれも $^{14}\text{C}$ の収率は少なく共 $1090^\circ\text{C}$ 以上では反応時間の対数に対して直線的に増加している。このような現象を説明するために次のような考察を行なった。

- 1)  $\text{AlN}$ 中に核反応 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ の結果生成した $^{14}\text{C}$ は約 $40\text{keV}$ の運動エネルギーを伴って反跳したのち、いろいろな物理的・化学的過程を経て最終的には $\text{AlN}$ の格子間位置、あるいは格子点にトラップされる。この場合 $^{14}\text{C}$ はターゲット内に一様に分布していると仮定する。実験結果では $^{14}\text{C}$ の放出は約 $1000^\circ\text{C}$ 以上で顕著に切り始めるが、 $\text{AlN}$ の燃焼はそれ以下の $800^\circ\text{C}$ 程度から切り始めている。それゆえ $^{14}\text{C}$ の放出過程は $\text{AlN}$ の燃焼過程に大きく影響されると考えてさしつかえないであろう。
- 2)  $\text{AlN}$ の燃焼のような固体と気体の間の不均一反応は一般に造膜反応になる場合が多い。事実 $\text{AlN}$ 結晶上に酸化被膜が生成することが確認されている。それゆえ $\text{AlN}$ の酸化反応は造膜型と考えて良いであろう。
- 3) 現在考えられている造膜反応のモデルは二つに大別できる。一つは気体が酸化膜を内部にむかって拡散して中心部の未反応固体に達し、それと反応するというものである。このモデルによる反応時間と燃焼率の関係式は(1)式のようになる(O. Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering", Jhon Wiley & Sons, Inc., (1962).)。

$$t = C \left[ \frac{1-\gamma}{K_s} + \frac{(1-\gamma^3)}{3K_c} + \frac{R}{Da} \left\{ \frac{(1-\gamma^2)}{2} - \frac{(1-\gamma^3)}{3} \right\} \right] \quad (1)$$

この場合、 $X$ を燃焼率とすると $\gamma = (1-X)^{1/3}$ になる。また $t$ は反応時間、 $C$ は定数、 $R$ は粒子半径、 $K_s$ は化学反応速度定数、 $K_c$ は物質移動係数、そして $Da$ は拡散定数である。このモデルでは $\text{AlN}$ の燃焼率に関する実験結果を説明することは出来ない。もう一つのモデルは金属イオンが酸化膜内を外部へ移動して固体表面に達し、そこで気体と反応するというものである。この場合、陽イオンの移動に付随する電子の移動が律速になるといふ条件下では(2)式のような理論式が得られる(福井:工業化学雑誌 63. 688-692 (1960))。

$$\xi = a \ln \left( \frac{K}{a} t + C \right) \quad (2)$$

ここで $a$ は酸化膜の厚さ、 $t$ は反応時間、 $K$ ,  $A$ ,  $B$ , および $C$ は定数である。また $\text{Al}$ 上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化膜が $3000\text{\AA}$ 以上に成長する過程で(2)式のような対数則が成立すると

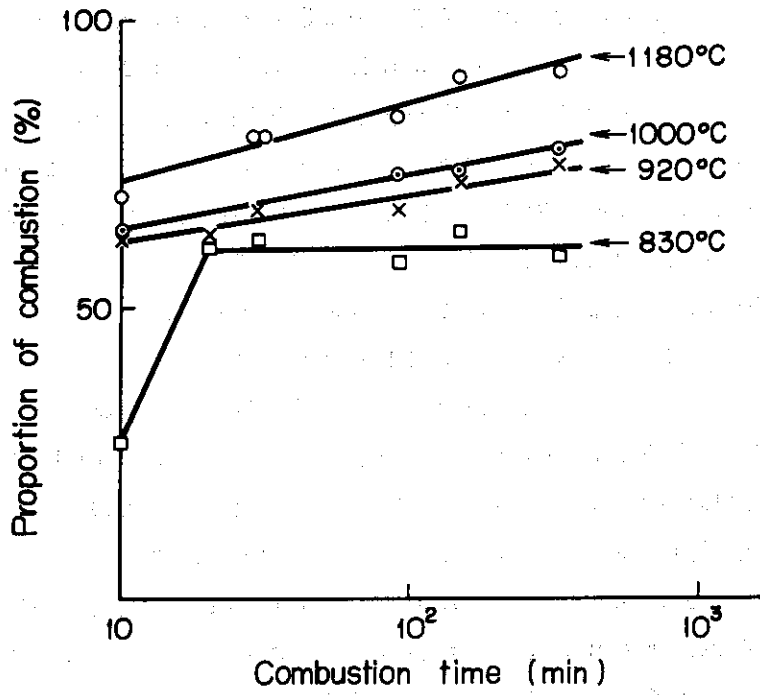


Fig. 2 Proportion of combustion vs. logarithm of combustion time for powdery AlN

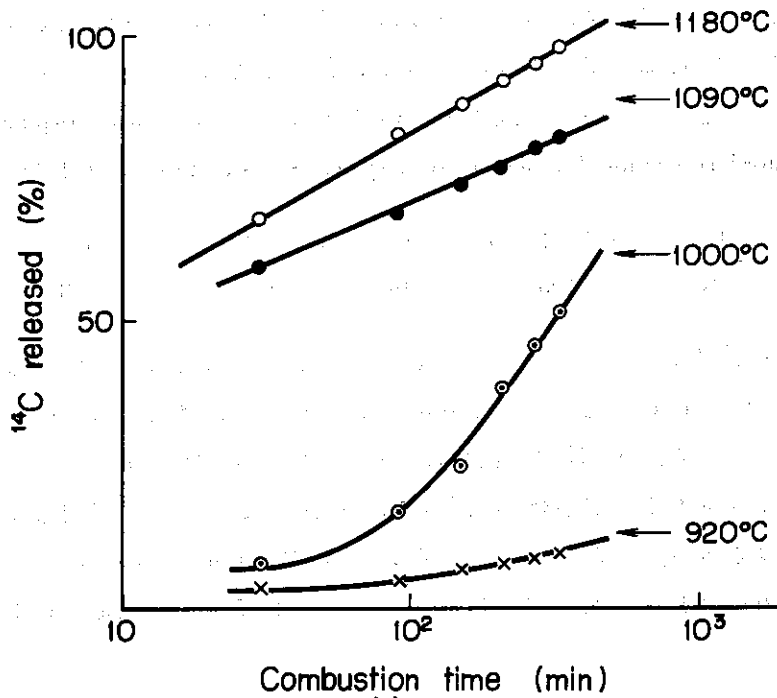


Fig. 3 Release of <sup>14</sup>C from powdery AlN vs. logarithm of combustion time

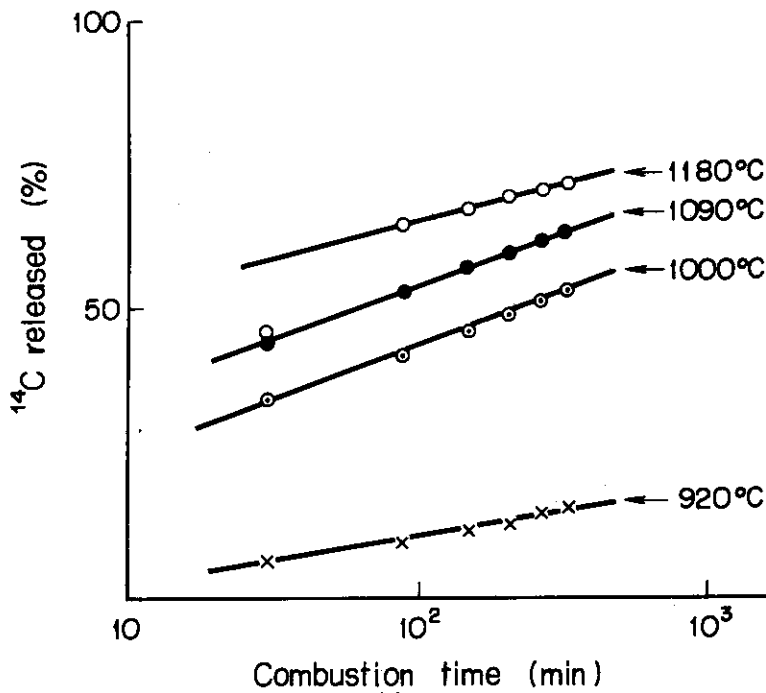


Fig. 4 Release of <sup>14</sup>C from AlN-sintered powder tablet vs. logarithm of combustion time

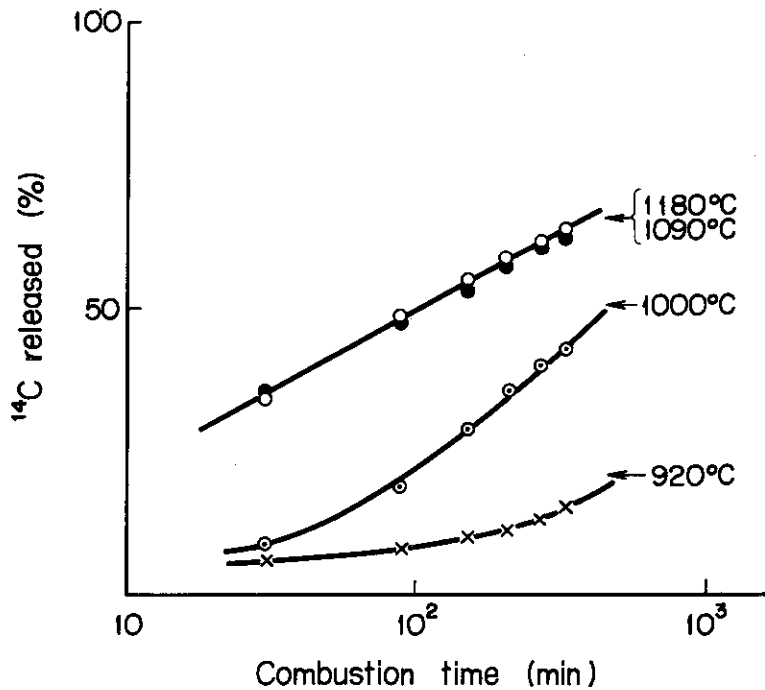


Fig. 5 Release of <sup>14</sup>C from AlN-molded powder tablet vs. logarithm of combustion time

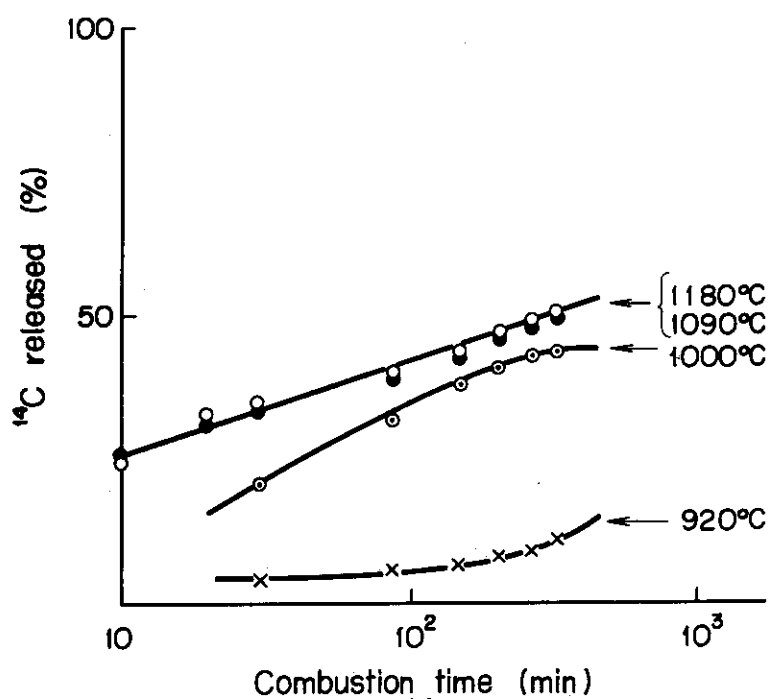


Fig. 6 Release of <sup>14</sup>C from AlN-sintered molded tablet vs. logarithm of combustion time

とも報告されている。このような対数則は我々の実験結果と一致することから見てAINの燃焼過程は後者のモデルに属する造膜反応であると推論できる。

4)  $^{14}\text{C}$  の放出過程についても  $1090^\circ\text{C}$  以上で対数則が成立することから見ると、この場合も  $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜での  $^{14}\text{C}$  の移動過程が律速段階になると考えられる。

したがって結論は次のようになる。中性子照射したAINからの  $^{14}\text{C}$  の放出はAINの造膜反応に依存して起る。反応初期においては酸素がAIN内に拡散して酸化反応を起し、一部の  $^{14}\text{C}$  が放出される。その後固体表面が酸化膜に覆われると、金属イオンおよび  $^{14}\text{C}$  が膜を通して表面まで移動し、酸素と反応する。この段階は少なくとも  $1090^\circ\text{C}$  以上で起る。また  $^{14}\text{C}$  の製造という観点から見た場合は次のようなことが言える。  $^{14}\text{C}$  の化学収率は粉末ターゲットの場合が最高で、温度を  $1180^\circ\text{C}$ 、燃焼時間を 5.5 時間、酸素の流速を  $75\sim 300\text{m}^3/\text{min}$  にした時に 9.8% であった。また同じ実験条件でターゲットを焼結粉末錠剤にした時の収率は 7.1%、成型錠剤が 6.4%、焼結錠剤が 5.1% であった。

#### 報告・特許等

##### 1. 講演

棚瀬正和・天野恕：薄層クロマトグラフィーによるRI化学形の検定(1)。日本化学会第24年会 昭和46年4月1日。関西大学 千里山

加瀬利雄・四方英治・天野恕：中性子照射した塩化カリウムからの硫酸ナトリウム ( $^{35}\text{S}$ ) の製造。日本化学会第24年会 昭和46年4月1日。関西大学 千里山

畑健太郎・四方英治・天野恕：中性子照射したAINからの燃焼法による  $^{14}\text{C}$  の放出とその機構。第15回放射化学討論会 昭和46年10月24日。京都大学 宇治

##### 2. 所刊行物

四方英治：標識コロイドの製造—調査報告—。JAERI-M 4727 1972年2月

##### 3. 所外報告

Masakazu TANASE, Toshio KASE, Eiji SHIKATA, and Hiroshi AMANO: "Preparation of  $^{35}\text{S}$ -Labeled Sulfite by Pyrolyzation of Copper (II) Sulfate", J.Nucl. Sci. Technol. 8, 302-308 (1971).

Eiji SHIKATA, Toshio KASE, and Hiroshi Amano: "Direct Preparation of  $^{35}\text{S}$ -Labeled Sulfate from Neutron Irradiated Potassium Chloride", J.Nucl. Sci. Technol., 9, 18-24 (1972).

##### 4. 特許出願

四方英治・天野恕：Novel Method of Producing Radioactive Iodine, 英国出願 24937-71, 1971年3月22日, 米国出願 125,337, 1971年3月17日。

四方英治・畑健太郎・天野恕：放射性炭素 C-14 の製造方法。出願番号 昭和46年特



許出願第 30487 号。 昭和 46 年 5 月 15 日。

四方英治・加瀬利雄・天野恕 : イオウ-35 で標識した硫酸アルカリ金属塩の製造方法,  
出願番号 昭和 46 年特許願第 30486 号。 昭和 46 年 5 月 13 日。

四方英治・天野恕 : 放射性ヨウ素の製法, 出願番号 昭和 46 年特許願第 75414 号  
昭和 46 年 9 月 29 日。

### 3. 特殊 R I 製造技術の開発

チラルドチャルマー効果を利用する高比放射能  $^{51}\text{Cr}$  の製造法における低収率の改善の問題と、比放射能の向上に積たわる諸問題を克服するために、高中性子束がえられる J M T R の利用により、濃縮同位体  $^{50}\text{Cr}$  を照射して、高比放射能  $^{51}\text{Cr}$  を製造する技術を開発した。この製造法によれば従来法の上限であった  $200\text{Ci/gCr}$  をはるかに上回る製品をうることができる。高比放射能亜鉛同位体の調製に関しては、濃縮同位体  $^{68}\text{Zn}$  より  $\alpha$  型フタロシアニン亜鉛を合成し、これを用いて核医学にも利用可能と思われる高比放射能かつ高純度の  $^{69m}\text{Zn}$  の供給技術を確立した。さらに濃縮同位体の入手の困難さから考えて、その有効利用をはかるために回収を試み、回収したターゲット物質の再使用によるくりかえし製造の可能性を検討し、これを実証した。

#### 3.1 濃縮同位体 $^{50}\text{Cr}$ による高比放射能 $^{51}\text{Cr}$ の製造技術

$^{50}\text{Cr}$  は天然の同位体存在比が 4.31% にすぎず、その熱中性子捕獲断面積が比較的大きい (17バーン) にもかかわらず、比放射能の高い  $^{51}\text{Cr}$  をうることには困難が多い。とくに現在用途の多い放射性医薬品としての  $^{51}\text{Cr}$  では、 $10\text{Ci/gCr}$  以上を使用者に供給する必要があり、日本原子力研究所のような医薬品用原料供給メーカーにたいしては  $50\text{Ci/gCr}$  を越す比放射能の製品の供給が要請されている。従来は主として J R R - 3 を利用し、チラルドチャルマー効果を応用することによりその要求を満たしてきたが、チラルドチャルマー法は収率が低く (5~10%)、比放射能にも  $100\sim 200\text{Ci/gCr}$  に上限が認められるため (JAERI-memo 4891 参照)、定常的な  $^{51}\text{Cr}$  の供給法としては問題を残していた。昭和 45 年度より J M T R の試験照射を利用し、 $^{51}\text{Cr}$  の製造法につき検討を行ってきた。その結果、濃縮同位体  $^{50}\text{Cr}$  を利用すれば、 $200\text{Ci/gCr}$  を越す比放射能の  $^{51}\text{Cr}$  を高収率で得られることを確認できた。

ターゲット物質としては 90% 以上に濃縮した  $^{50}\text{Cr}$  および天然の Cr の両者を用いた。化学形は金属クロム、酸化クロム、クロム酸カリウムの三者につき検討した。照射のさいはこれらをそれぞれ石英管に封入し、アルミニウム箔で包み、熱中性子束および速中性子束測定用のコバルトおよびニッケル箔とともにアルミニウム外套カプセルにおさめ、カプセル内の空気をヘリウムガスで置換したのち、アルゴンアーク溶接により封入した。これを J M T R で 1 サイクル (21 日間) 照射する (照射条件の詳細については JAERI-memo 4845 参照)。

照射済のカプセルをカプセル開封器で切断し、石英アンプルを取出してその放射能をイオン電離箱で測定する。石英アンプルを切断し、Fig. 7 に示す処理法にしたがって放射性医薬品の原料である  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4 \cdot 0.9\% \text{NaCl}$  溶液を調製した。

得られた結果を表 1 に示す。ここでえられた製品は放射化学的にもきわめて純粋な  $^{51}\text{Cr}$  であって、径 7.4 cm 長さ 7.4 cm の Na I クリスタルによる  $\gamma$  線スペクトロメトリーによっても全く不純物を検出することができなかつた。収率は金属クロム、酸化クロムいずれも 60~70% を示し、チラルドチャルマー法に比べると十分に高い。 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  結晶中に照射で生成する

Fig. 7 An Outline of Cr-51-2E Production Manual.

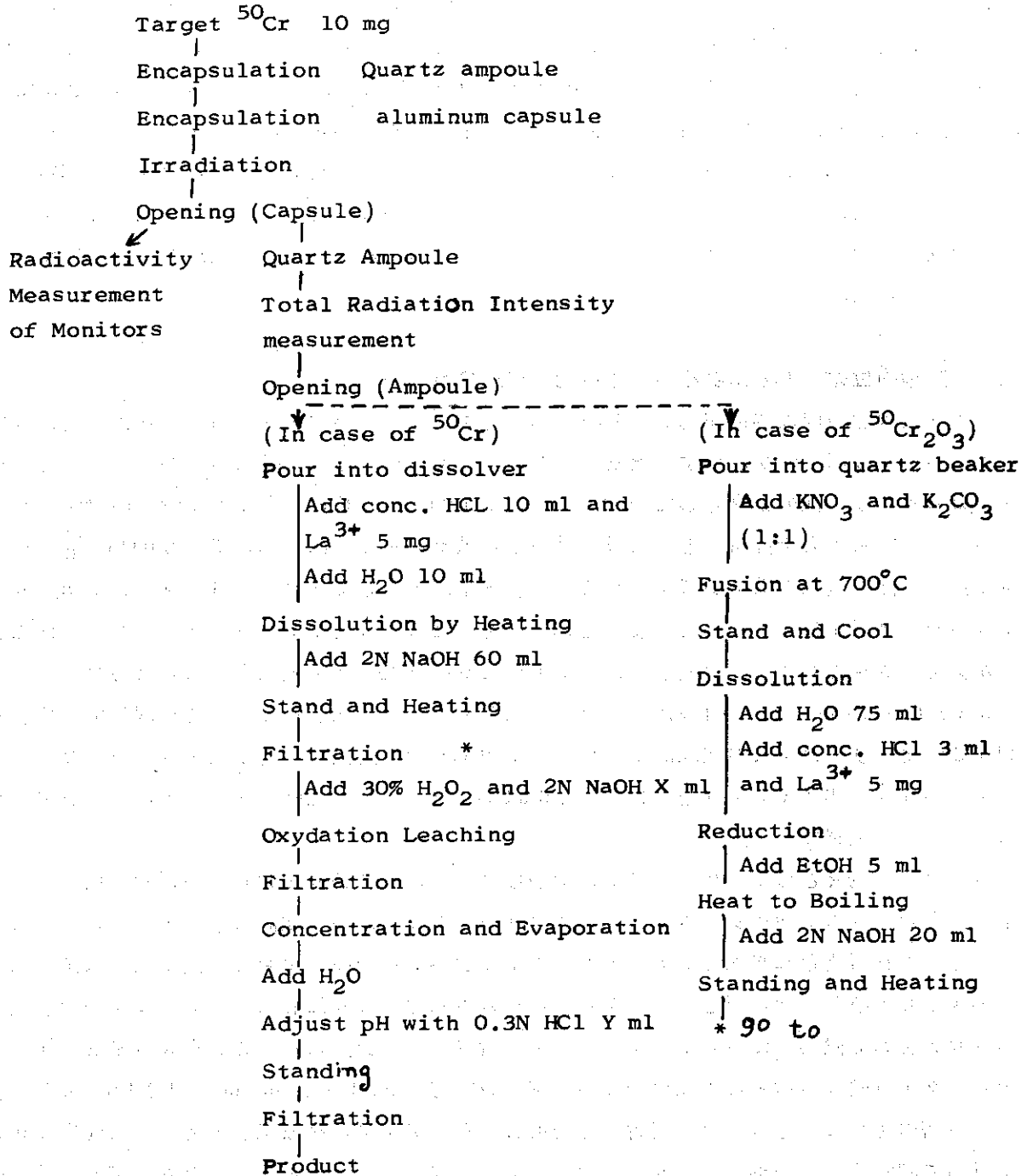


TABLE 1 Preparation of  $^{51}\text{Cr}$  by the irradiation in JMTR

REACTOR POWER	CYCLE NUMBER	PERIOD (day)	HOLE NUMBER	TARGET	YIELD (%)	PRODUCTION YIELD (%)	SPECIFIC ACTIVITY Ci/g.Cr	SPECIFIC ACTIVITY Ci/g.Cr
25 MW	04	18.8	M-6-4	Cr	96	—	7	156
25 MW	04	18.8	M-6-4	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	95	—	7	156
30 MW	06	20.3	M-6-4	Cr	99	—	16.3	356
30 MW	06	20.3	M-6-4	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	95	—	16.1	358
30 MW	06	20.3	K-4-2	Cr	99	—	6	134
30 MW	09	18.9	I-11-1	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	66	—	153
50 MW	12	27.0	I-11-2	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	73	—	587
50 MW	15	23.8	I-11-4	Cr	—	64	—	577
JRR-2	VT-1	23	VT-1	Cr	—	45	—	215
JRR-2	VT-1	12.3	VT-1	Cr	—	71	—	166
JRR-2	VT-1	48.	VT-1	Cr	—	46	—	240

\* This value is a percentage recovery of radioactive materials obtained by the chemical separation and is available to estimate the order of residue.

\*\* This shows the specific activity obtained by the use of 95.9 % enriched  $^{50}\text{Cr}$ , the value described at the moment of irradiation finished.

$^{51}\text{Cr}$  (III) の量は検出限界 (2%) 以下であった。また照射した  $^{50}\text{Cr}_2\text{O}_3$  を混酸で処理したさいの溶出物 ( $^{51}\text{Cr}$  (VI) フラクション) も微量 (1% 以下) であった。したがって照射中のターゲット物質の化学形変化やホットアトム効果は無視できることがわかった。比放射能はたとえ同一の照射孔内でも位置によって異なるので、変動はあるが、50 MW 運転時には最高値として  $587\text{ Ci/g}\cdot\text{Cr}$  のものがえられた。なお J M T R のほか J R R - 2 の照射孔 V T - 1 を利用することによって、濃縮同位体  $^{50}\text{Cr}$  の利用で、 $50\text{ Ci/g}\cdot\text{Cr}$  をこえる比放射能の  $^{51}\text{Cr}$  をうることができた。この結果も表 1 に付記されている。製品の比放射能については高い定常性がえられていないが、これは主として照射条件の変動にもとづくものと思われる。この改善は今後の検討にまつ必要がある。製品の比放射能が上昇すると製品の貯蔵期間が長くなるが、貯蔵中に製品の化学形が変化するいわゆる自己放射線効果を無視できなくなる。これらを今後の検討課題として残している。

### 3.2 チラルドチャルマー効果を利用する高比放射能 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ 製造技術

核医学の分野で注目されている  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  を製造するためには  $^{68}\text{Zn}(n, \gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$  反応を用いる方法が考えられるが、この反応の熱中性子捕獲断面積は 95 ミリバーンにしかすぎず、核医学で用いられる比放射能  $1\text{ Ci/g}\cdot\text{Zn}$  を得ようとすれば、少なくとも  $2 \times 10^{14}\text{ n/cm}^2\cdot\text{s}$  の熱中性子束を利用できなければならない。また天然の亜鉛同位体を用いるかぎり  $^{65}\text{Zn}$  の副生を免れることはできず、その半減期が長いために放射化学的純度を 90% 以上にあげることは容易でない。このような理由から  $^{68}\text{Zn}$  濃縮ターゲットを用い、チラルドチャルマー効果による  $^{65}\text{Zn}$  調製で試みたと同様に  $\alpha$  型フタロシアニン亜鉛を合成し、これをターゲット物質として用いることによって、比放射能  $1\text{ Ci/g}\cdot\text{Zn}$  以上、放射化学的純度 99% 以上の  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  を調製することができた。

J R R - 2 あるいは J R R - 3 を利用し、 $10^{13}$  もしくは  $10^{12}\text{ n/cm}^2\cdot\text{s}$  の熱中性子束で 17 時間照射する。照射後に試料を濃硫酸に溶解し、これを水水中に滴下させてえられる水溶液に、アルカリ溶液を添加して  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  フラクションを水酸化物として沈澱捕集する。この方法で収率 30~60%、比放射能  $3\text{ Ci/g}\cdot\text{Zn}$  をうることができる。えられた製品の径 7.4 cm 長さ 7.4 cm の、Na I (T1) クリスタルで測定したガンマ線スペクトルを Fig. 8 に示す。この図には天然の亜鉛同位体からえられた  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  のガンマ線スペクトルも示されているが、明らかに  $^{65}\text{Zn}$  のフラクションは低下し、その含量は照射直後に 0.02% であることがわかった。

濃縮同位体はその入手量が限られており、ターゲット物質の合成も容易でない。そこでいったん使用したターゲット物質を回収してふたたびターゲット物質として用いる、くりかえし製造の可能性につき検討した。フタロシアニン亜鉛を上記の照射条件で照射したときの  $^{65}\text{Zn}$  のリテンションは 10% 程度<sup>1)</sup> であるので  $^{65}\text{Zn}$  の蓄積による妨害は大きな影響を与えないと思われる。再使用結果の例は Table 2 に見られるとおり、収率、比放射能ともに全く差が認められず、 $^{65}\text{Zn}$  の含有量だけが若干増加することがわかった。この再使用のさい注意すべきことは濃硫酸溶解処理を行うことによってターゲット物質の化学形に変化が生ずることで、

1) Yang, M.H. Thesis, Tohoku University (1969)

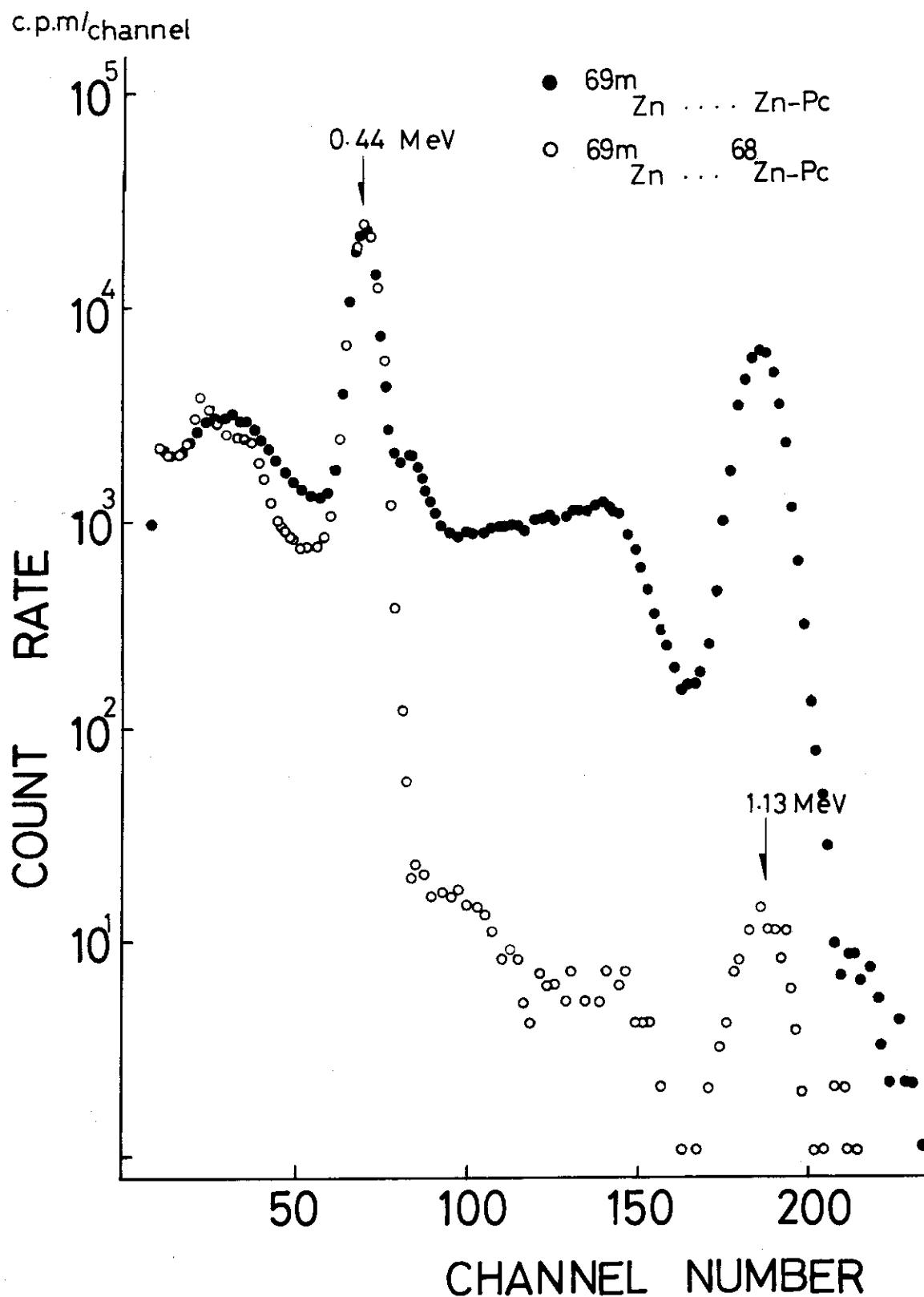


Fig.8 A Comparison of gamma-ray spectra of  $^{69m}\text{Zn}$  yielded from enriched  $^{68}\text{Zn-Pc}$  and natural Zn-Pc.

TABLE 2 Results on the preparation of  $^{69m}\text{Zn}$  from neutron irradiated  $^{68m}\text{Zn-Pc}$ 

Exp. Code	Neutron Flux	Chemical Yield %	Amount of $^{69m}\text{Zn}$ produced mCi/g.T.	Specific Activity mCi/mg.Zn	$^{65}\text{Zn}$ Content %
T-104	$n_{th}=5.5 \times 10^{13}$	67	34.0	3.4	0.03
	$n_f=1.6 \times 10^{12}$				
T-105	$n_{th}=3.1 \times 10^{13}$	52	35.4	—	0.02
	$n_f=2.0 \times 10^{12}$				
T-106	$n_{th}=3.1 \times 10^{13}$	55	31.0	—	0.03
	$n_f=1.5 \times 10^{12}$				
T-107	$n_{th}=1.2 \times 10^{13}$	63	13.3	—	0.02
	$n_f=1.3 \times 10^{12}$				

\* Neutron irradiation was performed by the HR-hole of JRR-2 for 17 hr.

T-104 and T-106 are the results of recycled irradiation.

水洗後希アルカリ処理を行って $\alpha$ 型フタロシアニン亜鉛を調製する必要がある。もし水洗処理だけで再使用するとリテンションは80%に達し、収率が著しく低下する。



## 4. 有機標識化合物製造技術の開発

ベンゼン誘導体の合成，アセチレン，一酸化炭素を利用する合成は，ともに抱括する範囲も広く有用なものが多いため，46年度の技術開発の主体をなすものであった。

45年度から，特殊サービス業務としての技術開発や外部の研究機関に対する技術協力を積極的にすゝめ，開発された技術を頒布の実績に結びつけると言う努力がなされ，種々の標識化合物が開発され頒布された。この方針は46年度も継承された。

本来，計画的にすゝめていた技術開発のうち，45年度に完成された，アクリロニトリル- $^{14}\text{C}$ <sup>1)</sup>，とアクリルアミド- $^{14}\text{C}$ <sup>2)</sup>の製造法はJAERI-memoの形でそれぞれ46年度に製造資料とした。46年度の実験の重点は，ニトロベンゼン-(U)- $^{14}\text{C}$ ，アニリン-(U)- $^{14}\text{C}$ ，ベンツアルデヒド-(ring)- $^{14}\text{C}$ ，安息香酸-(ring)- $^{14}\text{C}$ ，トルエン-(ring)- $^{14}\text{C}$ の合成技術の開発においた。これらのうち或程度の進展をみせ，合成の見通しの立ったものは，ニトロベンゼン-(ring)- $^{14}\text{C}$ とアニリン-(ring)- $^{14}\text{C}$ の二種であった。

他から依頼される標識化合物はほとんど一般には入手できぬ特殊なものであるため，すべてのものに応ずることは事実上不可能であり，撰択の要がある。従って，本来計画的にすゝめている開発研究と一致するもの，或はすでに開発された技術を容易に応用できるものに限って技術的な検討をおこなった。その典型的な例がポリ塩化ビフェニル(U)- $^{14}\text{C}$ (PCB)の開発である。 $^3\text{H}$ で標識したPCBは報告されているが，<sup>3)</sup> $^{14}\text{C}$ による標識の方がトレーサーとして使われているにもかかわらず合成が試みられていなかったのは，合成に巨費を必要とすることによるとされていた。PCBの研究の社会的意義を考え，また今日までに開発された技術の応用により巨費を要せずして合成できるとの見込みから，合成法の検討をおこなった。その結果一応満足できる成果を得た。

“標準物質の合成と純度の研究”なるテーマの下に，東京大学・島村研究室との協力研究が45年度に発足して以来，標準物質を合成する面で特に進展し，トリフェニルメタン-(ring)- $^{14}\text{C}$ の合成方法は一応確立されるまでに至った。

### 4.1 ニトロベンゼン-(U)- $^{14}\text{C}$ およびアニリン-(U)- $^{14}\text{C}$ 合成技術の開発

ニトロベンゼン，アニリンともにその合成方法はよく知られたもので，基本的には特殊な方法を必要としない。強いて挙げるならば，放射性ベンゼンを原料とする以上たとえ1~10mmole程度の小規模の合成でも，貴重なベンゼンの損失はできるだけ避けなければならないことである。

#### a ニトロベンゼン-U- $^{14}\text{C}$ の合成

実験室規模での合成では，混酸(濃硝酸-濃硫酸)を用いてベンゼンを硝化するやり方が最も普通の方法である。微量合成の場合，反応系の加熱時に於けるベンゼンの散逸が，ニトロベンゼンの収率に大きく影響するので封管内で反応させた。この場合，混酸の硝化力は強すぎてm-ジニトロベンゼンの副生を避け得ない。また硝酸塩と濃硫酸による硝化は微量合成に適

した面もあるが、反応条件の調節が困難である点に問題があった。m-ジニトロベンゼンの副生を避けるためには、むしろ硝化力を弱めた方がよく、濃硝酸のみを使用した場合はm-ジニトロベンゼンは生成しなかった。ただし未反応ベンゼンが残らぬようにするため反応温度は高くし100°Cでおこなった。ベンゼンと硝酸の混合比もニトロベンゼンの収率に大きな影響を有することも判明した。反応時間1~1.5hrでほぼ定量的にニトロベンゼンが得られ、副生成物は極めて少い。精製は粗生成物をアルミナカラムに通しておこない、着色性不純物は除去される。しかし完全な精製には分取用ガスクロマトグラフによるのが必要であるが、高沸点試料用の分取ガスクロマトグラフが完成していないので、今後は精製技術を完全なものとしたい。またニトロベンゼン-U-<sup>14</sup>Cの測定上の問題点を検討する予定。

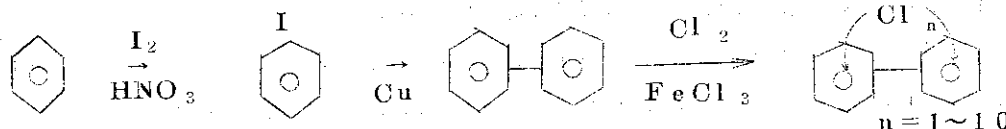
以上の検討結果から1~10mmole量のベンゼン-U-<sup>14</sup>Cからニトロベンゼン-U-<sup>14</sup>Cが高収率で合成できる技術として確立できる見通しが立った。

#### b アニリン-U-<sup>14</sup>Cの合成

ニトロベンゼンをアニリンにまで還元する方法のうち、中性溶液中での接触還元が、操作としては最も簡単で、しかもきれいにおこなえる。この反応は、合成規模の大小に関係なく、本質的には同様の操作法が適用される。反応は定量的に進行し、水素の吸収量を観察することによって反応の進行状態もわかり、反応の調節も容易である。エチルアルコールを溶媒とし、パラジウム触媒を用いて水素で還元する。水素の吸収が停止したところで反応を終える。粗生成物は直ちに塩の形として再結晶により精製する。結晶の安定性がよいところから、硫酸塩にすることになっている。粗生成のアニリンまでの収率はよいが、再結晶による精製の段階で収率低下は避けられない。現在までのところ、定性的な検討の結果はよかったが、今後は定量的な検討をすゝめながら細部の改良をおこない製造技術の確立をはかりたい。

## 4.2 特殊サービスに関する技術開発-ポリ塩化ビフェニル-U-<sup>14</sup>Cの合成

ポリ塩化ビフェニル(PCB)の合成方法を調査した結果、次の合成経路が操作の単純な点と収率のよい点で優れている。4) 5)



上記の三種の反応のうち、第一段階および第二段階の反応はともにベンゼンの誘導体の合成と言い、本来計画的にすゝめている実験の範疇に属し、また第三段階の反応は現在すゝめているベンゼンのハロゲン化の技術にも通じるところから、このものの開発は可能であると言いつ見通しを立て得るに至った。

#### a ヨー化ベンゼンの合成

ベンゼンの沃素化は塩素化や臭素化と異なり、酸化剤が最良の触媒となる<sup>4)</sup>。考え得る数種類の酸化剤の触媒効力を調べた結果、硝酸の効力が最も強力である。文献によれば硝酸-発塩硝酸が用いられるようになってきているが、これは沃素が完全に利用されるためのものである。標識化合物の合成の場合は、ベンゼンが有効に反応する方が優先するので、沃素の方を過剰に

使用するようにした。この反応も封管内でおこなわせることにしたが、発煙硝酸の作用が強すぎ、副生成物が多量にできる。この封管反応にとって、濃硝酸の作用はなお強過ぎ、ニトロベンゼンも生成するので、希硝酸を用いることによりニトロ化されることを防いだ。硝酸の酸化力が弱くなった点を補うため反応温度は高くし90~100℃で反応させるようにした。1~1.5時間の反応でベンゼンは定量的に沃素化された。反応生成物を濃アルカリ溶液で中和してから真空蒸留することにより、沃化ベンゼンは水とともに補集容器に集る。この混合物を遠心分離器にかけることにより、比重の大きい沃化ベンゼンを下部に集めることができる。これをピペットによって取り出し次の反応に供する。

#### b ピフェニルの合成

沃化ベンゼンを金属銅とともに封管内にて230℃で加熱すると、ピフェニルが生成する。この反応はUllman反応としてよく知られているものである。本来、これは封管反応であるから、微量合成の場合には好都合であるが、触媒として用いる金属銅の表面を活性化する方法に定説がないため、考えられる二三の方法を比較検討した。沃素のアセトン溶液で処理する方法が良い結果を示した。

通常1~5 mmoleの合成規模の実験に用いる場合は、5gの銅網を200mgの沃素を含むアセトン溶液にひたし、沃素の色が消えてから、アセトンを流し出す。次に濃塩酸に2~3分つけてからよく水洗し、更にアセトンで洗ってから乾燥する。この銅網を沃化ベンゼンと共に封管に入れ封じてから電気炉中で290℃、1~1.5hr加熱すると反応は終る。反応終了後内容物をシリカゲルを充填したカラム中にベンゼンで洗い落とす。カラムを通して得たベンゼン溶液からベンゼンを蒸発させることにより、ピフェニルの結晶が得られる。収率は70~80%であるが、通常このときキャリアーを加えて再結晶による精製をおこなう。

#### c ピフェニルの塩素化

ピフェニルの塩素化で技術的に最もむづかしいところは、塩素化の調節である。無水塩化第二鉄を触媒として、少量(0.5g程度)のピフェニルを無溶媒で塩素化する場合、反応物質を均一に混合することは困難である。しかも、この反応ははげしい勢で進行するため、適当な塩素化の状態のところで反応を停止させることは至難の業である。

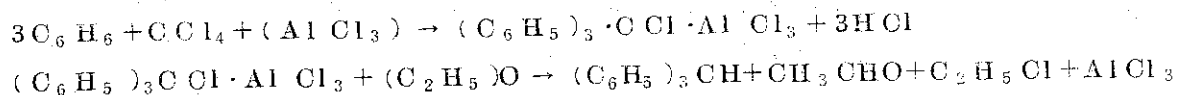
反応途中で塩素化の進み具合をチェックしながらおこない、一応“カネクロール400”なる市販品に近いものを得るに至った。しかし塩素化の正確な調節法を含む、細かい条件検討を重ね、再現性のよい合成がおこなえるようにすることが、今後の課題である。

### 4.3 トリフェニルメタン-(ring)-<sup>14</sup>Cの合成

液体シンチレーションカウンターによって、標識化合物の放射能強度を測定する場合、比較標準物質が必要となる。現在 英国RCC社製のn-ヘキサデカンが賞用されているが、このものは不揮発性の液体であるので、一定量を採取する場合、ピペットまたはマイクロシリンジを用いる。試料を正確に採取する別の方法として天秤を用いるやり方があり、その方が好まれる場合もあることから、安定した性状の結晶体であるトリフェニルメタン-(ring)-<sup>14</sup>Cを標準物質とする計画をたてた。そのためには先ずトリフェニルメタン-(ring)-<sup>14</sup>Cの特性を十分に調査し、標準物質としての使用条件に適するかどうかを確認する必要がある。

第一段階としてトリフェニルメタン-(ring)- $^{14}\text{C}$ の主な性状についての観察を45年度におこなった良好な結果を得たので第二段の作業として46年度には、このものの合成法を検討した。

ベンゼンからトリフェニルメタンを得る確実な方法は、



なる、反応式に示す方法である。<sup>6)</sup>文献に従って合成をおこなう場合理論量に対しベンゼンを40%過剰に使用しなければならない。これは反応副生成物ができるのを防ぐためであり、放射性的ベンゼンの損失を防ぐためには一工夫必要なところである。最終的な試料の純度に関しては極めて高いものが求められるところから、トリフェニルメタン-(ring)- $^{14}\text{C}$ の合成の段階では、比放射能を高くし、微量のままカラムクロマトグラフにより精製をおこなう方が不純物の分離も完全におこなえる。更に逆同位体分析をくり返しなが、キャリアーで希釈してゆく方法をとれば純度を確認することができる。46年度中で一応合成技術は確立されたが、純度が極めて重視される標準物質であるために、今後は精製操作に更に配慮を加えた検討をづけながら、次の段階の作業に移る予定である。

以上46年度におこなった合成技術の検討ではいずれも目的物質を得るまでの技術とはなつたが、なお細かい点の改良が必要であるのと、品質確認の技術に対する検討がなされていないため、次年度には上記の点に留意した検討をすゝめ製造技術として確立する予定である。

#### 参考文献

1. 保泉澄, 守屋孝, 茂木照十三, JAERI-memo 4548 (1971) 非公開.
2. 保泉澄, 守屋孝, 茂木照十三, JAERI-memo 4612 (1970) 非公開.
3. Shiro Ikgami, Kiyohiko Kawamoto, Yoshihiko Kasida, Sanya Akaboshi Kazunori Enogki, Shigeo Baba; Radioisotopes, Vol 20. 65, 1971.
4. "Organic Syntheses" Ed. by A. Gilman, Col. Vol. 1, pp. 323~324 1961.
5. F. Ullmann; Ann, 332. 38 (1904).
6. "Organic Syntheses" Ed. by H. Gilman, col. vol. 2, pp. 548-550.

## 5. 線源 R I 製造技術の開発

### 5.1 JRR-3による $^{60}\text{Co}$ 大線源の試験製造

JRR-3, VC実験孔照射による $^{60}\text{Co}$ 大線源用試料の中途抜き取り試験は, 45年度中に計3回の試験を行ない照射技術, 製造, 測定, 取り扱い技術などにおいて多くの経験を得た。引き続き46年度中に残り1回の抜き取り試験を行なり予定であった。しかし全体の本試料の比放射能をさらに高めるべく, その照射期間が47年度上半期まで延長されたため, 最後の抜き取り試験はその直前に行なりより変更された。

前回までの抜き取り試験によって得られた $^{60}\text{Co}$ 線源(円板型,  $8.3\text{mm}\phi \times 2.3\text{mm t}$ ,  $1.1\text{g}$ )の比放射能は, 1画目が約 $0.5\text{Ci/g}$ , 2画目が約 $1.1\text{Ci/g}$ , 3画目が約 $2.3\text{Ci/g}$ であった。最終画の試料の比放射能は, 照射終了時において約 $4\text{Ci/g}$ になる予定である。

### 5.2 JMTRによる $^{60}\text{Co}$ の製造試験

JMTRでの長期照射による高比放射能 $^{60}\text{Co}$ 大線源の試験製造に先立ち, 1サイクル照射の試料によって照射技術, 放射能測定, ケープ内における取り扱い技術などの検討を行なった。

試料の照射は0.7サイクル( $46.3.5 \sim 46.3.26$ )と0.9サイクル( $46.5.28 \sim 46.6.18$ )で行なった。この期間はJMTRの試用期間であるため熱出力は30MWの運転であった。照射ターゲットの種類は, 円板状コバルト( $8.3\text{mm}\phi \times 2.3\text{mm t}$ ,  $2.5\mu$ 厚Niメッキおよび $0.6\text{mm}$ 厚Alクラッド)とペレット状コバルト( $1.0\text{mm}\phi \times 1.0\text{mm t}$ ,  $3\mu$ 厚Niメッキ)を使用した。

Table 3に各試料の照射条件と比放射能を示した。線源の測定法は, ペレット状線源に関しては電磁石による操作で1個づつ測定したが, その形状があまりにも小さく全数測定が困難であったため, 200個中から50個を抽出して測定し全数の平均値とした。ウェーハ状線源に関しては, 寸法的に直接マニプレータでつかみ上げることができたため1個づつの全数測定を行なった。しかしウェーハ状線源はその形状から, 測定方向によって $\gamma$ 線の自己吸収効果を生じ, 出力線量に影響を与える。そのため個々の線源に対して一定方向からの測定を行なった。各線源の外観検査の結果は異常なく, 特にNiメッキを施した線源は照射後においてもその金属光沢を保っていた。

これらの線源はすべて高崎研究所照射施設課へ引き渡すため, 次のような三種類の組み立て, 密封作業を行なった。

1) 円板状 $^{60}\text{Co}$ 線源(Niメッキ)22個を積み重ねその両端にアルミニウムスペーサを配置した。全放射能は約 $113\text{Ci}$ であった。

2) 円板状 $^{60}\text{Co}$ 線源(Alクラッド)3個をカプセル中心に積み重ねて配置し, 両端をアルミニウムスペーサで保持した。全放射能は約 $18\text{Ci}$ であった。

3) ペレット状 $^{60}\text{Co}$ 線源(Niメッキ)197個をカプセル中心に薄く並べるように配置し, 両端をアルミニウムスペーサで保持した。全放射能は約 $19\text{Ci}$ であった。

Table 3 Specific activities of  $^{60}\text{Co}$  produced  
under each irradiation condition

Cycle No.	Irradiation hole	Irradiation time (hr)	Target	Specific activity (Ci/g)
07	I-11-5	393	Ni-plating wafer : 23 (25.3g)	4.7
09	I-11-5	456	Al-clad wafer : 3 (3.3g)	5.6
			Ni-plating pellet : 197 (1.4g)	9.9

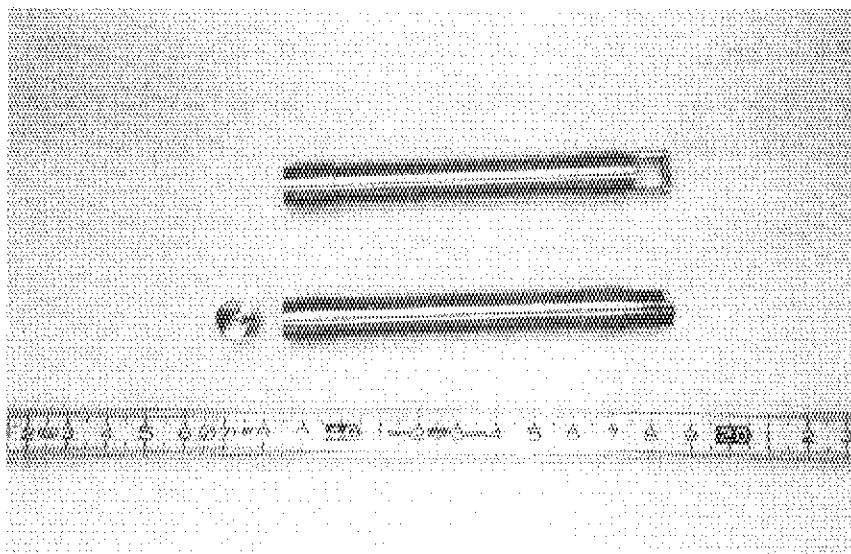


Photo. 1 Cobalt-60 sources containers.

これらのうち、1)の密封線源については、カプセル密封後の煮沸試験において内部からの漏洩が確認されたため、再溶接後47年度に引き渡す予定である。

$^{60}\text{Co}$ 線源のカプセル(Photo.1)内への組み立て、TIG溶接によるカプセルの密封、密封後の漏洩試験など初めての経験であったが、ほぼ予定通り完了することができた。今回の経験から、円板状の線源に対する種々の組み立てはほとんど可能であるが、ペレット状の線源は、取り扱いが著しく困難なため、今回のような比較的簡単な組立て法以外は不可能のようである。

今後のJMTRにおける照射は、比較的高比放射能が得られるペレット状のターゲットを使用して、実用運転(熱出力:50MW)での1サイクル照射(第13サイクル-試料提出済み)を予定し、その後多サイクル照射に順次移行する予定である。

### 5.3 $^{170}\text{Tm}$ 線源の製造技術の開発

従来大洗研究所利用開発室においてラジオグラフィ用 $^{170}\text{Tm}$ 線源の試作がすまわれてきたが、47年度から製造部において試験製造に移行して引き継がれることが決定した。

$^{170}\text{Tm}$ は $\gamma$ 線出力線量が小さいため、1個当りの放射能が約30Ciという高い値が要求される。したがってJMTRにおいて比較的熱中性子密度の高い位置での連続2サイクル照射が必要である。

ターゲットの材料には $\text{Tm}_2\text{O}_3$ と金属Tmとがあるが、ペレット加工の難易性と価格とから $\text{Tm}_2\text{O}_3$ を使用することにした。 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ は粉体であるため、特殊な金型により加圧成型したあと約2,300°Cで焼結しなければならない。ターゲットの最終仕上り寸法および重量は、3mm $\phi$ ×3mm $t$ 、約170mg/個になるよう試作をすまめる予定である。

46年度には、諸外国の文献調査により $^{170}\text{Tm}$ 線源の特質を知るとともに、各種の製造例および測定技術を調査、検討した。また $\text{Tm}_2\text{O}_3$ (純度99.9%)を購入して、成型・焼結によるターゲットの試作を行なった。成型の際の加圧圧力および焼結前に行なう仮焼温度などを定量的に決定するまでには至らなかったため、さらに試作を継続し、試験照射に備える予定である。

## 6. FPよりの有用RI製造技術の開発

核燃料再処理廃液よりの長寿命核分裂生成物の分離技術の開発6ヶ年計画の第一年度として、イオン交換樹脂による粗分離法の確立および溶媒抽出FP分離試験用セルの設置を行った。またORNLのFPDLプラントに1ヶ月滞在し、FPRIの製造法の実情を見聞した。そのご諸外国のおもな研究所に出張し、世界のFPRIについての動向を調査した。

短寿命FPからの有用RI製造技術に関しては、上記計画を実施するため、 $^{133}\text{Xe}$  のみにしほって実施した。

セルの設計、建設に関しては2.9.1で述べる。

### 6.1 イオン交換法による長寿命FP-RIの系統分離

核燃料再処理廃液中に大量に含まれる長寿命のFPRI、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ などを分離回収し、線源やアイソトープ電池として利用することは、再処理廃液に付加価値を与えることとなり重要な意義がある。46年度は昨年度完成した照射ウランから短寿命FPRIを連続的に分離する陽イオン交換法を技術の延長としてとらえ、原研の再処理廃液から $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{147}\text{Pm}$ を陽イオン交換法によって連続的に分離する方法について、基礎的な検討を行なった。

原研の再処理廃液は硝酸酸性で多少の $\text{Na}^+$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ などを含んでいることから、最初、硝酸の濃度と $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ のH型樹脂に対する吸着との関係および廃液中に比較的濃度が高く存在し、交換樹脂により強い親和力を示す $\text{Al}^{3+}$ の濃度とFPRIの吸着との関係についてバッチ法により求めた。その結果、これら核種の分配係数が $20\text{m}^3/\text{gr}$ 以上となる硝酸の濃度は約 $0.8\text{N}$ 以下であった。また $0.5\text{N HNO}_3$ 溶液として、 $\text{Al}^{3+}$ の濃度を $0\sim 0.1\text{M}$ で変化させた時の $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ の分配係数の変化はFig. 9に示すようであり、 $\text{Al}^{3+}$ の濃度が $10^{-3}\text{M}$ では $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ の分配係数はそれぞれ $56$ 、 $530$ 、 $>10^3$ となり、 $0.1\text{M}$ 溶液ではそれぞれ $10$ 、 $45$ 、 $120$ となった。原子価の大きいもの程、 $\text{Al}^{3+}$ の濃度変化による影響は大きい。

これらの実験と併行して、一定容量のカラムに出来るだけ大量の再処理廃液から $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ などを吸着できる条件を求めらるため、 $\text{Al}^{3+}$ 濃度を変化させた時の $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ に対するカラムの保持容量を求めた。実験は $\text{Al}^{3+}$ イオンを含む約 $0.6\text{N}$ 硝酸酸性の $^{137}\text{Cs}$ および $^{90}\text{Sr}$ の溶液を $1\text{m}^3$ 容量のカラムに連続的に注ぎ、流出してくる溶液中に含まれる放射エネルギーの測定および $\text{Al}^{3+}$ の検出を行なった。 $0.005\text{M}$ の $\text{Al}^{3+}$ を含む $0.5\text{N}$ 硝酸溶液を用いた場合に、流出液の放射エネルギーが注入液のその50%に達するまでに要する溶液の量は $^{137}\text{Cs}$ について約 $14\text{m}^3$ 、 $^{90}\text{Sr}$ について約 $60\text{m}^3$ であった。 $\text{Al}^{3+}$ の流出は $^{90}\text{Sr}$ の流出と殆んど同時に認められ、 $60\sim 65\text{m}^3$ であった。 $\text{Al}^{3+}$ の濃度を $0.05\text{M}$ とした場合には $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ とも $\text{Al}^{3+}$ 流出の直前で認められ、約 $6\sim 8\text{m}^3$ であった。この結果、 $^{137}\text{Cs}$ については $0.005\text{M}$   $\text{Al}^{3+}$ の場合、殆んど $\text{Al}^{3+}$ の濃度の影響を受けないが、 $0.05\text{M}$ の場合にはその影響が現われ、 $\text{Al}^{3+}$ 流出の直前で流出している。 $^{90}\text{Sr}$ につい



では0.005Mの場合においても $Al^{3+}$ 濃度の影響を受け、 $Al^{3+}$ イオンの流出とほぼ同時に流出した。これらの実験から、再処理廃液に含まれる $Al^{3+}$ の濃度約0.003Mが存在する時に $^{137}Cs$ の流出が認められずに1mℓのカラムに注ぐことの出来る廃液量は0.5N硝酸溶液のとき約10mℓとなった。

このようにしてカラムに吸着した $^{137}Cs$ 、 $^{90}Sr$ 、 $^{144}Ce$ を連続的に分離するための溶離剤としては、強放射線下における安定性、ステンレス製装置に対する腐蝕性、溶液の蒸発濃縮と試薬回収の容易さ、出来るだけ種類の試薬で分離できるなどを考慮して、硝酸を選び、分離への適応性について検討した。すなわち、 $Al^{3+}$ イオン0.005Mまたは0.01Mを含む0.5N硝酸酸性の合成再処理廃液を調製し、 $^{137}Cs$ の流出がないよう10mℓの溶液を1mℓのカラムに注いだ後、0.5N硝酸6mℓでカラムを洗浄、出来るだけ少ない容量の硝酸溶液で $^{137}Cs$ 、 $^{90}Sr$ 、 $^{144}Ce$ および $Al^{3+}$ を分離する方法について検討した。1.0N硝酸を溶離剤とした場合には0.005M $Al^{3+}$ の時、 $^{137}Cs$ 、 $^{90}Sr$ の分離はできたが0.01Mの場合不可能であった。0.75N硝酸の場合にはほぼ完全に分離できた。最終的には再処理廃液の分離方式としてFig. 2に示すように1mℓのカラムに10mℓの0.5N硝酸酸性再処理廃液を注いだ後、0.5N硝酸6mℓで洗条、その後0.75N硝酸12mℓで $^{137}Cs$ を、1.0N硝酸20mℓで $^{90}Sr$ を、2.0N硝酸6mℓで $Al^{3+}$ を4.0N硝酸6mℓで $^{144}Ce$ を溶離することとした。

硝酸の濃度のみを変化することで分離する方法は、硝酸酸性溶液として存在するPurex廃液などから、 $^{137}Cs$ 、 $^{90}Sr$ 、 $^{147}Pm$ 、 $^{144}Ce$ を回収した後の廃液に殆んど化学的組成上の変化を与えない。したがって需要に応じた量の $^{137}Cs$ 、 $^{90}Sr$ 、 $^{144}Ce$ 、 $^{147}Pm$ などを再処理廃液から回収した後の全ての廃液を、RI製造施設に貯蔵する必要はなく、再処理施設に再び戻すことで解決することができ、経済的にも有利である。

この方法によって原研再処理廃液(1.7N硝酸)に含まれる $^{137}Cs$ 、 $^{90}Sr$ 、 $^{144}Ce$ 、 $^{147}Pm$ などを回収する場合には、6ℓの廃液を20ℓに水で希釈し、2ℓの陽イオン交換カラムに注ぎ、その後0.5N、0.75N、1.0N、2.0N、4.0N硝酸、全容量約120ℓで分離すればこれら核種の製造が可能である。事実、0.5N硝酸酸性合成再処理廃液20ℓを2ℓのカラムに注ぎ、連続分離したモックアップ試験においてはFig. 10に実線で示すような分離曲線が得られ、それぞれの核種は非常によく分離できた。

47年度においては、これらの実験結果にもとずき、再処理廃液からの有用FPRI分離のためのイオン交換装置をケープ内に設置し、コールド試験、最終的には一バッチ原研再処理廃液20ℓを回収技術を確立する予定である。

## 6.2 中性子照射したウランからの $^{133}Xe$ の製造

短寿命FPからの有用RI製造技術の開発の一環として、広範な用途を持つXe-133(半減期:5.27日)の製造技術を確立した。すなわち以下の3項目について検討を行った。

- 1) 原子炉で照射した各種のウランターゲットを加熱した際の $^{133}Xe$ 放出挙動と、大量製造のための最適ターゲットの選定
- 2) 分離した $^{133}Xe$ の精製

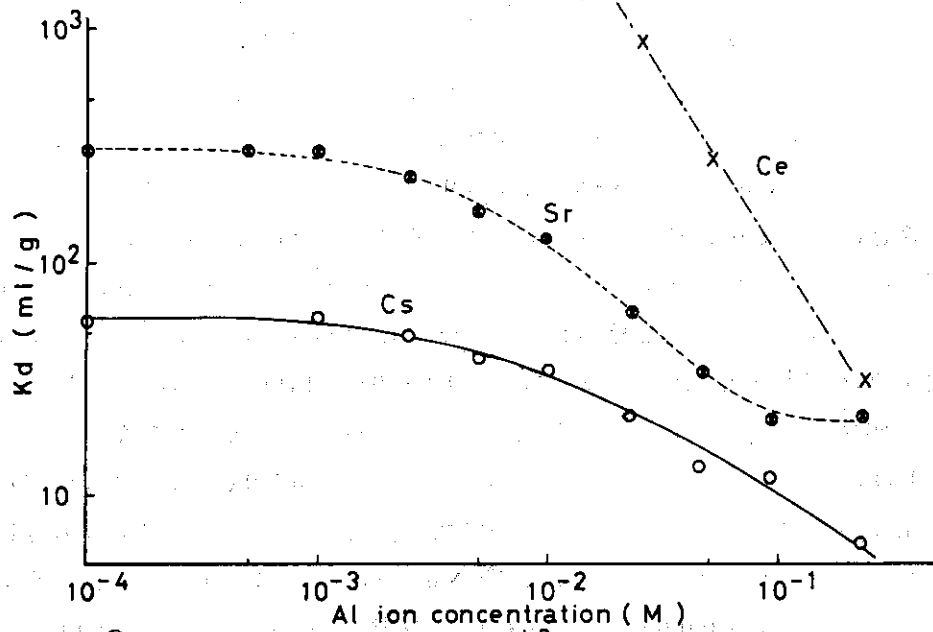


Fig. 9 Kd of Cs, Sr, and Ce vs. Al<sup>3+</sup> ion concentration in 0.53N HNO<sub>3</sub> solution

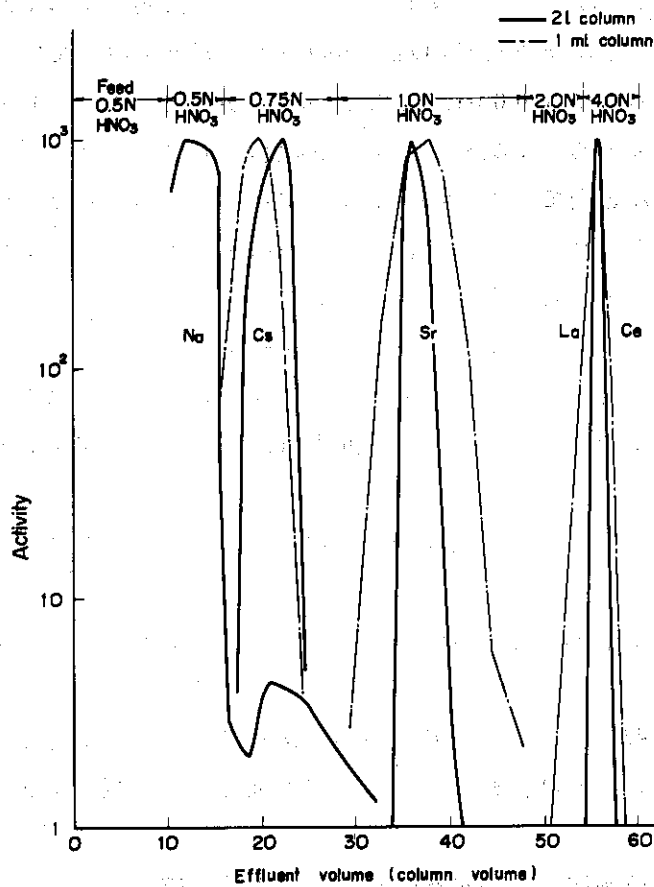


Fig. 10 Separation of the fission products by cation exchange

3)  $^{133}\text{Xe}$  の製品化 (アンブルへの真空封入)

こゝで、1) で乾式法を採用した理由は、湿式溶解法に比して操作が簡略であり、かつ、廃棄物容積が非常に小さいという点である。ターゲット物質としては、金属ウラン、U-Al 合金、二酸化ウラン、八三酸化ウラン等を検討対照とした。

金属ウランから希ガスを放出させるには、酸化あるいは溶融 ( $1130^\circ\text{C}$  以上) すればよい。本実験では酸素気流中で  $375^\circ\text{C}$  で発火燃焼し、99% 以上の  $^{133}\text{Xe}$  が放出した。 $\text{U}_3\text{O}_8$  は、U、 $\text{UO}_2$  などに比べて粗い構造を持ち、真空加熱または He 気流中での加熱によって 80~90% の  $^{133}\text{Xe}$  が放出したが、実験結果にはかなりのバラツキが見られた。これは、 $\text{U}_3\text{O}_8$  の分解による影響であろうと思われる。 $\text{UO}_2$  (前処理せず) を真空加熱すると温度上昇とともに放出ガスの階段状増加が観察された ( $1000^\circ\text{C}$ , 1Hr で ~20%)。  $\text{UO}_2$  からの希ガス放出は、金属ウランと同様、表面層の状態および雰囲気中酸素に大きく依存することが知られている。 $\text{UO}_2$  を空気中および酸素中で加熱すると、 $\sim 500^\circ\text{C}$  で完全に  $\text{U}_3\text{O}_8$  に酸化され、その結果、希ガス放出も真空中より顕著になる。そこで、反跳損失をも考慮して、 $\text{UO}_2$  ペレットを使用し、その酸化反応による  $^{133}\text{Xe}$  放出率増加を検討したところ、 $600^\circ\text{C}$  以上で急速に放出が始まり、 $1000^\circ\text{C}$  では 95% 以上の  $^{133}\text{Xe}$  が放出した。 $\text{UO}_2$  および  $\text{U}_3\text{O}_8$  を不活性雰囲気中で加熱した時の  $^{133}\text{Xe}$  放出機構は、他の多くの報告と同様、体積拡散が主であった。しかし、 $\text{UO}_2$  の酸化反応による放出挙動は明らかにそれとは異なり、酸化反応の影響が見出された。放出挙動を  $\text{U}_3\text{O}_8$  への酸化速度と関連して考えると、本実験条件での酸化は他の例よりも緩く、 $\sim 900^\circ\text{C}$  までその影響が認められた。U-Al 合金については、表面の酸化被膜の効果があり、試料をブロック状にして真空加熱を行った場合のみ、融点 ( $650^\circ\text{C}$ ) 以上ではほとんど全ての  $^{133}\text{Xe}$  が放出することがわかった。以上の結果から、照射に対する安定性、入手の容易性等を加味して、製造用ターゲットには、 $\text{UO}_2$  ペレット (濃縮ウランを含め) が最適であると思われる。

$^{133}\text{Xe}$  の精製は、活性炭に吸着後、モレキュラーシーブによる不純物ガス ( $\text{CO}_2$  etc.) 吸着除去、低温蒸留法により行った。その結果、アンブルに真空封入した  $^{133}\text{Xe}$  製品の放射化学的純度は 99.9% 以上、非放射性不純物ガス混入量は、 $1\mu\text{l}$ /アンブル以下であった。

以上の結果から以下の諸点が結論された。

- 1) 照射済み  $\text{UO}_2$  ペレットを用いて、乾式法 (酸化) により大量の  $^{133}\text{Xe}$  を分離製造できる。
- 2) 上記精製法を用いれば、溶解法で発生するガスの中からも、前置トラップを付加するだけで  $^{133}\text{Xe}$  を精製出来る。
- 3)  $\text{UO}_2$  の加熱酸化後、残った不揮発性 FP のみを含む  $\text{U}_3\text{O}_8$  は、廃棄せずに溶解すれば、イオン交換分離法でそれらの FP 核種をも分離製造出来る。この概略を Fig. 11 に示した。

## 6.3 FP よりの有用 RI 製造技術に関する外国出張による調査

原子力留学生として、核燃料再処理廃液からの有用 RI 製造技術修得のため ORNL に 1 ヶ月の留学を希望したのであるが、1 ヶ月の滞在しか許されず、残りの 11 ヶ月は BNL で破砕反応による RI の製造研究を行った。ここでは大型リニアックの余剰ビームを使って多量の

R I を製造する計画が進んでいる。この計画に参加することによりアメリカでのプロジェクトの進め方について勉強できたし、また近年需要が増大している加速器により製造する高価な R I を余剰ビームで安価に製造するという興味ある解決法を学ぶことができた。

ORNL の F P D L では 1 バッチ 400 K C i の  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  を精製し、年間数 M C i の線源を製造している。このプラントは Purex 廃液から数千 C i の R I を分離精製するために設計建設されたものであるが、現在は Hanford の高レベル廃液の処理のため分離した  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  の一部を引き取りさらに精製したのち線源に加工する仕事を行っている。したがって完全リモートの化学プラントは一部分が稼動しているのみであり、ほとんどの作業はマニプレータセルで行っている。

多量の長寿命 R I を使用しているため、いったんセル内を汚染すると除染しても人間が内部に入って保守することはできない。10 年以上開けたことのないというセルがいくつもある。旧式のセルは遠隔で照明を取りかえることができないため、すでに電燈は切れてしまい、工専用の電燈を入れて作業をしている。内部の機器は完全にマニプレータに頼らなければならない。また廃棄物の処理や器具の出し入れのためには補助セルがなければならない。

F P R I の利用法は未だ完成されたものではなく、年々仕様についての要請が変化する。それに応じ加工法も変り、分離技術も開発される。これに反しセルは 10 年来開くことができないのであるから、自由度のある大型セルを多数組み合わせたものでなければならない。中途半端な施設ではこの仕事の遂行は不可能であることを痛感した。

高レベル廃液の大きな貯蔵所は Hanford, Savannah River, Idaho であり、いずれも大部分は現在液体のまま貯蔵されている。タンクが破損し大量の放射能が漏洩する事故が起り、液体状で貯蔵するには安全上問題があることがはっきりした。そのためアメリカの方針として固形化したのち貯蔵することとなった。Hanford を中心に種々の方法による固形化技術の研究開発が大々的に行われている。一方発熱量の大きい  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  などの R I を分離固形化する方法も実施されている。Hanford のこの計画が完全に実施に移されると (1974 年度)、ORNL のこの関係の仕事は縮小され新たな仕事に入る計画と聞く。このように大型施設を一度作っておけば新しい大型開発計画を次々と短期間に実施に移すことができる。

アメリカでの留学を終えたのち、イギリス、フランス、ドイツのおもな R I 製造に関する研究所および I A E A を訪問し、R I 製造の動向、高レベル廃液の処理の問題について調査した。

高レベル廃液から実際に有用 R I を製造しているのはアメリカとフランスのみである。しかし廃液の貯蔵には問題があることは全世界の問題となっている。ドイツでは数千年以上の貯蔵の問題を考え超プルトニウム除去を考えている。

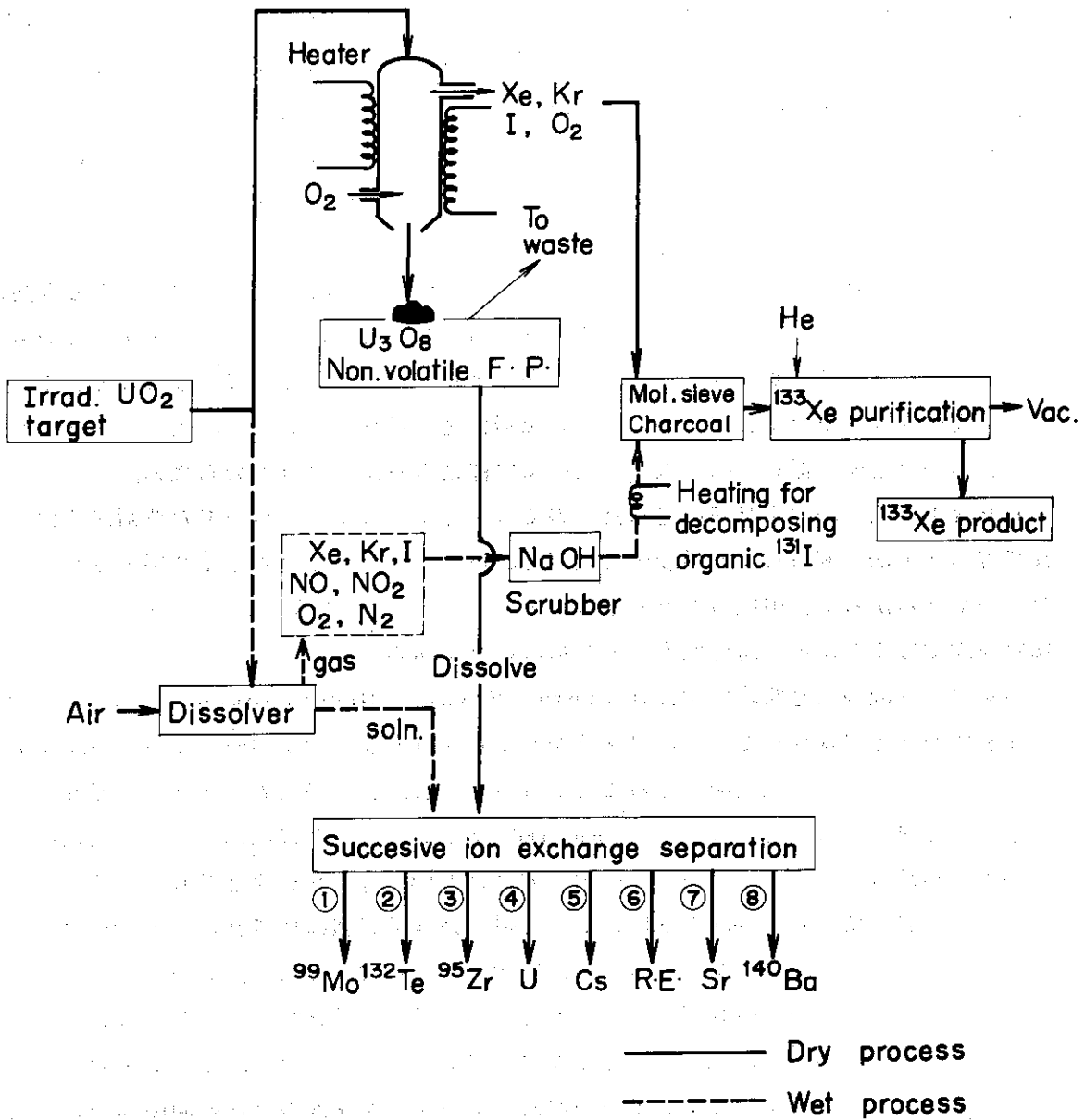


Fig.11 Proposed schemes for  $^{133}\text{Xe}$  production by dry and wet processes

## 7. 無機標識化合物製造技術の開発

$^{35}\text{S}$  は通常原子炉で中性子照射した塩化カリウムから無担体硫酸の形で製造されている。しかし実際には硫酸以外にも、亜硫酸塩・チオ硫酸塩・硫化物・元素状イオウなどが使用され、これらは無担体硫酸から手数のかかる酸化-還元により製造されている (Fig. 12 細線の経路)。

製造部では経済的・技術的見地からこれら標識化合物の製造工程をできる限り単純化することを目標として、43年以來標識硫化物・元素状イオウ・亜硫酸塩および硫酸塩の製造技術を開発、確立してきた。46年度には、前年度に開発した照射した塩化カリウムから直接標識硫酸塩を製造する技術を利用し、熱分解法による標識亜硫酸塩製造の原料物質である標識硫酸銅製造技術を完成した。これ迄開発した  $^{35}\text{S}$  標識化合物製造の経路は Fig. 12 の太線の経路で示される。照射した塩化カリウムを出発物質とする時に、細線の経路で示された従来法に比較して著しく単純化されていることがわかる。なおこの一連の標識技術の開発は、次に予定している照射した塩化カリウムから直接元素状イオウに到る経路 (図中点線の経路) の開発で完了する。

### 7.1 $^{35}\text{S}$ 標識硫酸銅の製造

硫酸銅の水-エタノール中における溶解度が比較的小さいことを利用し、 $\text{Cu}^{2+}$  および  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  を含む水溶液にエタノールを加え、標識硫酸銅を沈澱回収した。照射した塩化カリウム水溶液に担体硫酸銅を加えた後にエタノールを添加すると塩化カリウム・硫酸カリウムの溶解度も小さいので得られる硫酸銅はこれらカリウム塩により汚染される。この問題を解決するため、塩化カリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で処理してエタノール中で大きな溶解度を持つ塩化銅に転換した後にエタノール添加により標識硫酸銅を純度よく高い収率で沈澱分離した。

JRR-2, -3で  $\sim 2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  の中性子束で1サイクル照射した塩化カリウム 1g を 5mℓ の蒸留水に溶解し、 $\text{Cu}^{2+}$  型陽イオン交換樹脂柱 (15cc) に流した。樹脂柱を 10mℓ の蒸留水で洗浄後、流出液を合わせ、硫酸銅 200mg を含む担体水溶液 1mℓ を加え、さらに水で全容を 20mℓ とした。この水溶液に、かきまぜながらエタノール 120mℓ を加え、4時間放置して硫酸銅沈澱の熟成をまって遠心分離した。沈澱は 5mℓ のエタノールで2回洗浄した。この操作は硫酸銅沈澱熟成の時間を除けば約1時間で終了し、収率は80%以上である。

市販の標識亜硫酸塩の比放射能は 2 - 25mCi/mM であり、その製造原料物質として用いる標識硫酸銅の比放射能も最低 25mCi/mM 必要である。ここで得られた標識硫酸銅の比放射能は約 28mCi/mM であるが、この比放射能は照射条件の改善あるいは同じ製造規模で担体量を 50mg 程度迄減らすことによりさらに高くすることができる。担体量を減らす場合は収率を高めるために沈澱熟成時間を 24 時間に延長する必要がある。標識硫酸銅には、0.4 - 0.5% の塩化物と、照射により副成する  $^{32}\text{P}$  (リン酸塩) の共沈が認められた。前者は製品を

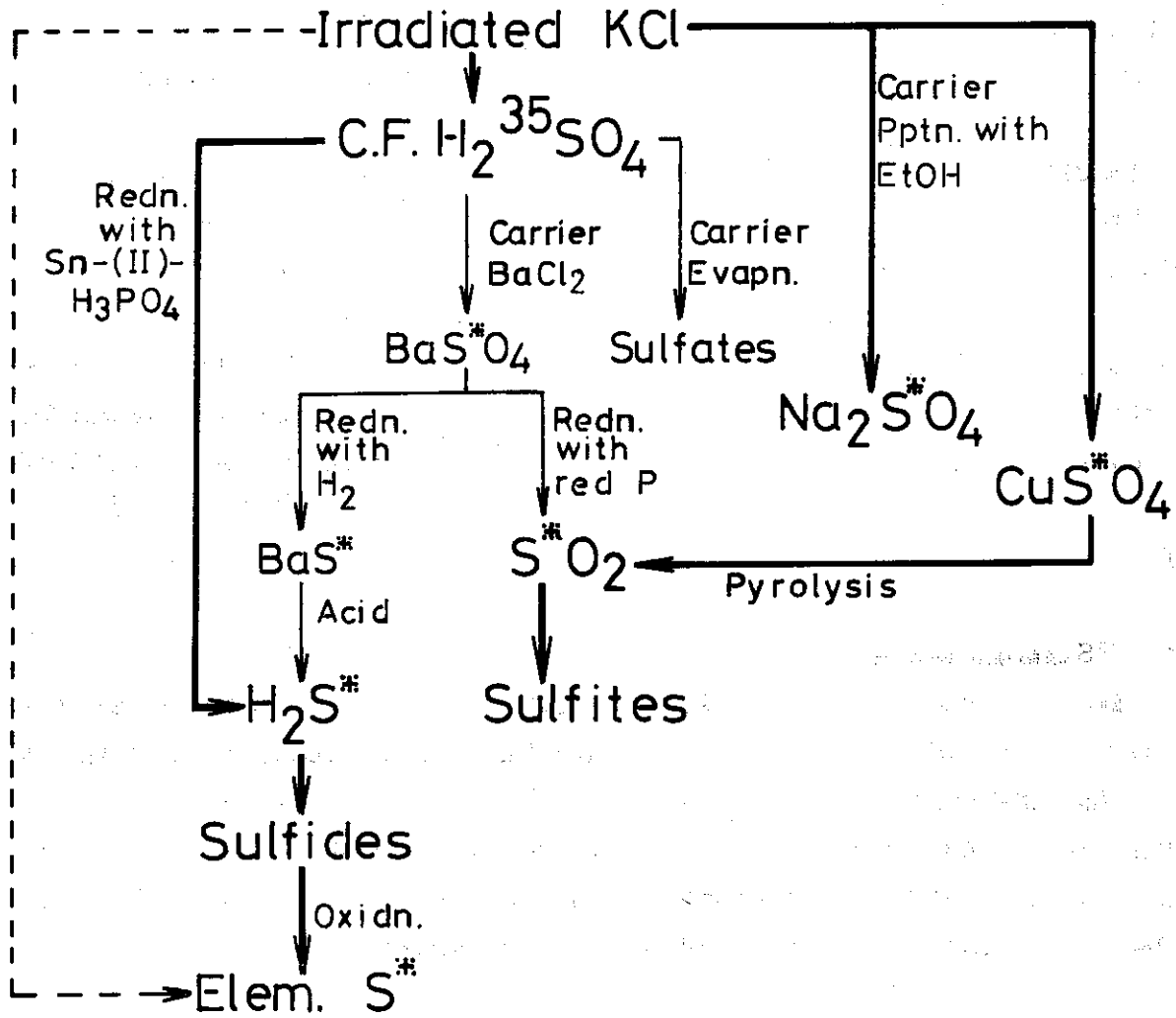


Fig.12 Routes to  $^{35}S$ -labeled compounds

エタノールで洗浄することにより，また  $^{32}\text{P}$  は照射塩化カリウム水溶液から水酸化鉄に共沈させることにより共沈を除くことができた。製品の熱重量分析の結果，この組成は  $\text{Cu}^{35}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  であることが確認された。



## 8. RI 検定技術の開発

放射能検定技術においては、まず絶対測定法の分野で、特殊製品として開発目標であった  $^{69m}\text{Zn}$  ( $T_{1/2}$ : 13.8 時間) を対象とし実施した。測定法としては、 $4\pi\beta$  計数法を用い、濃縮ターゲットの照射試料により、放射平衡にある娘核種  $^{69}\text{Zn}$  の崩壊率から  $^{69m}\text{Zn}$  の崩壊率を求める方法により行なった。測定精度に影響する不純物については Ge(Li) 検出器により確認を行ない、総合的に  $\pm 4\%$  以内の精度で定量できることを確かめた。絶対測定法と平行し、定常測定用機器(井戸型電離箱)の較正も完了した。またこれら絶対測定に使用する同時計数装置については老朽化対策と性能向上の必要性が高く、更新整備を重点的に実施した。すなわち、前置増巾器、高圧電源部を除く回路について原研モジュールによる構成を試み、とくにパルス整形、同時計数の性能を大巾に向上、高計数領域( $\sim 10^4$  dps)での測定も可能となった。次年度さらに全システムのモジュール化をはかり、性能一新を目標としている。

高分解能ガンマ線スペクトロメトリーでは、半導体検出器による手法を主体とし、微量不純物の定量法の検討およびデータ処理の自動化について進め、JMTRによる照射試験製品、上記  $^{69m}\text{Zn}$  中の不純物の確認等にたいし適用をはかった。データ解析は、技術課研究係で開発した解析コードBOB73などを主な手法として検討を加えた。なおこれらデータ解析の手法は、後述の受託業務の中のゼネレーター製品などに対する品質確認実施のさいにも有効に活用されており、今後益々必要性が高く重点実施の予定としている。

その他有機標識化合物を対象とした液体シンチレーションカウンティングについては、エチレンジブロマイド、トリフェニルメタン- $^{14}\text{C}$  などによりクエンチングの検討を主体として実施し、また線源測定法関係では、ウェハー型特殊線源を用いた集合体線源の測定法について検討し基礎的データの累積をはかった。

次年度開発が予定されている  $\text{Ba } ^{14}\text{CO}_3$  製品については、試験製品の造られる段階までに測定法を確立する必要があるため、年度後半より検討を開始した。不純物確認法とともに  $^{14}\text{C}$  絶対量の測定が必要であり、気体電離箱による測定、誘導体合成による液体シンチレーション測定法、その他の測定手段について検討を進めた。

外部より放射性同位体製品の品質確認のため、測定の手法に関する技術指導の依頼があり、受託業務として実施した。第1回目は第3四半期半ばより開始し、対象試料は  $^{67}\text{Ga}-\text{Citrate}$ 、 $^{87m}\text{Sr}-\text{Citrate}$ 、 $^{99m}\text{Tc}-\text{Na}-\text{Pertechnetate}$  の3種であった。放射能検定部門では、ガンマ線スペクトロメトリーによる放射化学的純度の測定、半減期測定による純度確認法、ミルキング収率測定法など主な手法として実施し、これらのデータ解析には上記の自動解析の手法を活用し、好結果を得ることができた。

対象試料は2種のものがゼネレーター製品であり、また  $^{67}\text{Ga}$  も新規の核種であり、いずれも当部にとって始めてのものであるため従来開発した手法に加え、必要項目については新たな開発を行ないつゝ実施した。これらの検定の手法および得られた結果については契約期間内に報告を完了し、依頼先の希望を満たすことができた。

引き続き第4四半期に2回目の依頼があり、希望は3種のものであったが他の業務量との関

係もあり、対象を  $^{113}\text{Sn}-^{113\text{m}}\text{In}$  generator の1種にしぼり実施した。本試料も新規のものであり、多くの検討を必要としたが、既存の技術をととも、完全に遂行できた。ガンマー線スペクトロメトリーによる純度確認、break through  $^{113}\text{Sn}$  の確認、その他多くの項目について実施し、初期の目的を得ることができた。

これらについては依頼の目的が果されたとともに、検討した実験内容が将来当方にとっても必要度が高いものであり、今後の品質検定法確立にとり有益であったと考えられる。

つぎにサブテーマ(2)の化学検定技術の開発における主な実施内容は以下に記す如くである。

Au コロイド製品の品質確認法については、前年度主要な事項についてはほとんど実施し報告を行なっているが、コロイド粒子測定法について二次測定法(光度定置法)の精度確認のため、標準となる電子顕微鏡による裏づけ、解析を必要とするためこれらについて継続実施した。

測定用試料の調整を行ない電子顕微鏡撮影を所内外(分析センター、日立研など)に依頼、これらの結果をもとに解析を行ない、また経時変化(コロイド粒子)の確認等についても検討を加えた。解析に必要なデータが外部への依頼となるため期間を限った重点実施が難しく、最終結論を年度内に得ることができなかつたが、次年度前半に完結の見通しが得られている。

インバースポーラログラフィーについては、前年度の検討事項をもとに、実際製品の高比放射能  $^{65}\text{Zn}$  および  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  試験製品に適用をほかり他法とも一致する良好な結果が得られ、引きつづき錯塩形銅その他の微量元素に適用すべく検討を加えた。なお亜鉛定量の場合も極微量( $\sim 10^{-9}\text{M}$ )の範囲まで定量感度を上げるためには、雰囲気中よりの汚染、その他の影響で空実験値の影響が大きく、これらに対してもさらに検討しつつある。

$^{51}\text{Cr}-2\text{R}$  製品(クロマトクローム)中の  $^{51}\text{Cr}$  (III) については、製造直後の存在量確認のほか長期貯蔵中における経時変化の確認の必要があり、精度のよい定量法について検討を加えた。ランタン共沈法、クロマトグラフ法について検討し、後者の方法では実験条件によりやや高値を示すおそれのあること、液性が pH 7 以下の場合、放射線分解で生成する  $\text{H}_2\text{O}_2$  等により経時変化のおきる可能性の高いことなどが確かめられている。なおこれらのデータをもとに  $^{51}\text{Cr}-2\text{R}$  製品の部内基準値として pH 7~9 (カタログ表示値は pH~8) を採用することが定められている。

その他  $^{45}\text{Ca}$  製品中の主元素(Ca)定量法として時間短縮を目標に同位体希釈分析法、EDTA 滴定法について検討し、後者について従来法( $\text{KMnO}_4$  滴定法)に比し 1/10 程度の時間で実施可能のことも確かめ定常法に移行した。また線源用コバルトターゲットのメッキ成分の確認に放射化分析法、発光分光分析法による検討、 $^{131}\text{I}$  製品中のモクブデンの定量などについて実施されている。

放射能検定と同様、放射性同位体製品の品質確認の手法に関する受託業務として、第1回目  $^{67}\text{Ga}-\text{Citrate}$ 、 $^{87\text{m}}\text{Sr}$  ( $^{87}\text{Y}-^{87\text{m}}\text{Sr}$  generator)、 $^{99\text{m}}\text{Tc}-\text{Na}-\text{Pertechnetate}$  ( $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator) の3種、第2回目  $^{113}\text{Sn}-^{113\text{m}}\text{In}$  generator の1種に対し、分析の手法を検討しつつ実施した。主な手法としてクロマトグラフ法、スポットテスト法、発光分光分析法、その他特定元素に対する各種定量法を用い、ほとんどの初期の目的を達成することができた。しかし例えば状態分析の一つとなる化学形の確認など、高電圧を用いる直流電気泳動

法、ポーログラフ法などで実施可能と考えられたが錯塩化学的な分野を含め、基礎的な反応機構の解明と装置のあらたな組立てを必要とし、限られた期間内では実施が困難で、既存の技術を主としたものになった。これらは今後の検定の手法としても重要となるので基本的な計画の中に組み入れてゆく方針としている。

次年度開発を予定する  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  製品については、全炭素量の定量（比放射能の決定および純度の確認）、遊離アルカリ不純物分析法などについて定める必要があり、年度後半より検討を開始し、特殊 pH 計を用いる遊離アルカリ定量法などについて検討をすすめた。

### 8.1 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の絶対測定

439KeV の  $\gamma$  線を放出する  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  は  $^{69}\text{Zn}$  の核異性体であってその崩壊図<sup>1)</sup>(Fig. 13) よりあきらかなように放射平衡にある  $^{69}\text{Zn}$  の  $\beta$  線をとるなりが、放射能絶対測定には  $4\pi\beta-\gamma$  同時計数法のような精度のよい測定法を適用できない。ここでは  $4\pi\beta$  計数法で測定し試料の自己吸収や試料支持膜の吸収の補正のほかこの核種特有の補正項目について検討し放射能の絶対値を求めた。

(1) 試料調製 98.5% に濃縮された  $^{68}\text{Zn}$  をターゲットとしチラルドチャルマー効果（本技術開発研究の進歩 2.2.2 参照）を利用して製造された  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  を含む 0.1 規定の塩酸溶液を測定原液とした。原液は 1 ml あたり 70  $\mu\text{g}$  の  $\text{Zn}$  を含み測定時における比放射能 80 mCi/g  $\text{Zn}$ 、放射能濃度 6  $\mu\text{Ci/ml}$  である。  $4\pi\beta$  計数用試料は原液の適当量を金の蒸着されたカネビニール膜またはニトロセルローズ膜に滴下しさらさら一部に試料には湿潤材（ドライウェル）を加え乾燥した。

(2) 測定原理  $4\pi\beta$  計数法は試料の自己吸収を無視してそれぞれ上下の計数管のみの計数率  $N_t, N_b$  と上下の計数管の出力を加えた時の計数率  $N_{tb}$  とにより試料支持膜の吸収割合  $\eta = 0.5(N_t - N_b) / (N_{tb} - N_b)$  を補正して崩壊率  $N_0 = N_{tb} / (1 - \eta)$  を求める。 $^{69\text{m}}\text{Zn}$  の場合支持膜の吸収を補正した計数管の計数率  $N_\beta$  と崩壊率  $N_0$  とは次の関係で示される。

$$N_\beta = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_0 E_\beta + \left\{ \frac{E_\gamma}{1 + \alpha} + \frac{\alpha E_e}{1 + \alpha} \right\} N_0 + C$$

$$N_0 = (N_\beta - C) \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2} \frac{1 + \alpha}{E_\beta(1 + \alpha) + E_\gamma + \alpha E_e} = N_\beta f_1 f_2 f_3 f_4$$

ここで  $\lambda_1, \lambda_2$  は  $^{69\text{m}}\text{Zn}, ^{69}\text{Zn}$  の崩壊定数であり  $E_\beta, E_\gamma, E_e$  はそれぞれ  $\beta$  線,  $\gamma$  線, 内部転換電子の計数効率である。また  $\alpha$  は  $\gamma$  線の内部転換係数で  $C$  は放射性不純物による計数値である。これらの係数を補正項  $f_1, f_2, f_3, f_4$  で表示する。

(3) 測定結果  $4\pi\beta$  計数法による測定結果を Table 4 に示す。放射能の計数値の標準偏差が 0.2% 以下になるように測定時間をとってあるので 5 ケの測定値の間に認められる有意の差は、主に試料の自己吸収の差に基づくものと考えられる。このことは湿潤材の効果と顕微鏡による試料の結晶状態の観察によっても確かめられた。

(4) 補正項の決定 放射能不純物による補正は  $f_1 = 1 - C/N_\beta$  であり Ge(Li) 検出器による  $\gamma$  線スペクトロメトリーでは  $^{65}\text{Zn}$  のみが不純物としてみとめられた。このため 20 日間経過して  $^{69m}\text{Zn}$  が減衰した状態で  $^{65}\text{Zn}$  を測定し  $f_1 = 0.9992 \pm 0.0001$  を得た。

崩壊定数に基づき補正  $f_2$  は  $\gamma$  線用井戸型電離箱による測定値より求めた  $^{69m}\text{Zn}$  の崩壊定数とよい一致を示した文献値<sup>1)</sup> から  $f_2 = (\lambda_2 - \lambda_1) / \lambda_2 = 0.9312 \pm 0.0032$  とした。

内部転換係数  $\alpha$  の値の報告<sup>1)2)</sup> は 0.03, 0.053, 0.06 等で文献により差がある。こゝでは L.A.SLIV<sup>3)</sup> の理論的な計算で得られる  $\alpha = 0.046$  を用い補正項  $f_3 = 1 + \alpha = 1.046 \pm 0.010$  とした。

つぎに計数効率に基づき補正  $f_4$  は一般に  $\beta$  線のエネルギーや試料の量、結晶の状態などにより大きくかわり推定はむずかしい。 $^{69}\text{Zn}$  の  $\beta$  線は比較的高いエネルギーであり試料の状態も大きな結晶を形成していないので Table 4 の結果のバラツキをみて  $E_\beta = 0.98 \pm 0.02$  とした。 $\gamma$  線の計数効率は文献値<sup>4)</sup> より  $E_\gamma = 0.0015$  とした。498KeV の単一エネルギーをもつ内部転換電子は  $E_e = 1.000$  とした。したがって補正項  $f_4 = 0.9323 \pm 0.020$  となる。

上記の全補正をほどこすと  $N_0 = 0.9323 N_\beta$  となり、各補正項目の誤差の算術和は  $\pm 3.5\%$  である。不確かな自己吸収の推定の誤差を大きくみつもっているので  $4\pi\beta$  計数法によるかぎりこれ以上の精度を得ることはむずかしいであろう。しかし効率トレーサー等の手改によればより高精度が期待されるので今後の課題としたい。

以上本測定で直づけされた試料を用い定常検査に使用している  $\gamma$  線用井戸型電離箱の較正を行い較正常数 1.33 を得た。この値は崩壊形まで含めてみればエネルギーの近い  $^{198}\text{Au}$  や  $^{131}\text{I}$  の較正の結果とよく一致している。

#### 参考文献

- 1) C.M.Ledere et al. : "Table of Isotopes", 6th ed. (1967)
- 2) "Nuclear Data Sheets", National Research Council (1959)
- 3) L.A.Slav and I.M.Band, Coefficients of Int. Conv. of Gamma Radiation, Academy of Sciences of the USSR (1956)
- 4) Y.Kawada. Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, Vol.20, 413 (1969)

#### 8.2 クロム酸ナトリウム - $^{51}\text{Cr}$ 中の微量 $^{51}\text{Cr}$ (III) の定量

製品の放射化学的純度の確認法として  $^{51}\text{Cr}$  製品についてはとくに微量の  $^{51}\text{Cr}$  (III) 存在量の確認が必要である。

大量の  $^{51}\text{Cr}$  (IV) 中の微量の  $^{51}\text{Cr}$  (III) の定量法としては種々の方法が考えられるがランタン共沈法が精度の高い方法として検討、実施されつつある。しかし本製品が医薬品原料として使用されることから、薬事法に基づく厚生省告示「放射性医薬規準」に規定された品質検査法(ペーパークロマトグラフ法)による品質表示が必要となる場合がある。これらのことから薬事法による検査法とともに薄層クロマトグラフ法を含めて種々検討を行ない、共沈法を平行実施しそれぞれ比較検討を行なった。

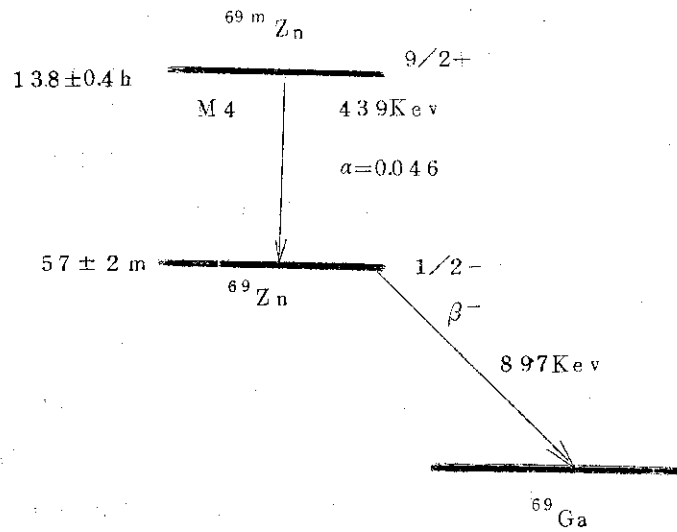


Fig. 13 Decay scheme of  $^{69m}\text{Zn} - ^{69}\text{Zn}$

Table.4 Results of  $^{69m}\text{Zn}$  - absolute measurement by the  $4\pi\beta$  counting method

No. of source	Weight of solution W (mg)	Counting rate of $\beta$ counter $N_\beta$ (cpm)	Absorption loss of foil $\eta$ (%)	Counting rate Per mg $N_\beta/W$ (cpm/mg)
1	14.40	215762	5.41	13983
2	26.65	390047	1.90	14636
3	15.45	229231	2.93	14837
4	20.45	299394	2.30	14640
5	10.85	155821	1.14	14361
mean				$14691 \pm 1.6\%$

その結果、薬事法による検査法、および薄層クロマトグラフ法のいずれの方法も共沈法にくらべると検出感度が悪く、5%以下の不純物の定量は困難となり、また薬事法の場合、方法規格が細部で必ずしも明確でないため適当な条件(とくにマトリックス濃度)を選ばないと全く定量できなくおそれもあった。以下にその検討結果について示した。

薬事法によると展開剤としてベンゼン・n-ブタノール・メタノール・水混液(1:10:20:50)を用い、ペーパークロマトグラフ法によって、Cr(VI)およびCr(III)の分離を行っている。この場合担体としてクロム酸ナトリウムを加えて展開を行なうが担体量によってCr(III)、Cr(VI)の分離状態が大きく変わることを見出した。結果をFig. 14に示す。図の中でクロマトグラムA(A)が1mあたり0.1gのクロム酸ナトリウムを含む溶液1滴を担体として加えたものであり、クロマトグラム(B)は1mあたり1gのクロム酸ナトリウムを含む溶液を同様に加えて展開したものである。図からわかるようにCr(VI)、Cr(III)の分離において担体量がその分離状態に大きく影響し、担体量が少ない場合はまったくCr(VI)、Cr(III)の分離ができなかった。クロマトグラム(B)で加えられる担体量は薬事法で規定されているものであるが、テーリングが大きく検出感度が悪くなる。

つぎに薄層クロマトグラフ法によるCr(VI)とCr(III)の分離法がGalateau<sup>5)</sup>によって報告されているが、この方法ではアルミナプレートを用い展開剤として飽和硫酸ナトリウムが使われている。薄層クロマトグラフ法はペーパークロマトグラフ法とくらべて展開時間が非常に短い、すなわち前者の6時間に対して薄層クロマトグラフィの場合1時間で済み分析時間が短縮されるという利点がある。クロム-51製品1滴をプレートに滴下し、さらに1mあたり1gのクロム酸ナトリウムを含む溶液1滴を滴下して展開した。その結果ペーパークロマトグラフ法よりはテーリングが小さいが巾の広いCr(VI)のクロマトグラムが得られた。またCr(III)が原点に残るため高感度のCr(III)の検出が期待できなかった。

現在クロム-51製品の化学形の検定に採用している共沈法は、水酸化ランタンにクロミックが共沈する性質を利用して開発されたものであり、製品の化学形を同定するための有力な手段として使われている。薬事法によるペーパークロマトグラフ法、薄層クロマトグラフ法、共沈法の三者によって同一試料について分析を行ない結果を比較検討した。その結果製品中のCr(VI)の含有率は、ペーパークロマトグラフ法の場合70.0%、薄層クロマトグラフ法では92.9%、共沈法では95.6%の結果が得られた。ペーパークロマトグラフ法によった場合Cr(VI)の含有率が低くであるが、これは展開において担体として加えるクロム酸ナトリウムの量によって化学種の分離状態が影響を受けるためである。また共沈法の場合Cr(III)の含有率は全体からCr(VI)の含有率を差し引いたものである。ペーパークロマトグラフ法、あるいは薄層クロマトグラフ法ではクロマトグラムのテーリングがあり、濾紙上にテーリングの影響によって放射能が全体的に分布するので全放射能強度からCr(VI)の放射能強度を差し引いた残りがCr(III)の放射能とはならない。またCr(III)のクロマトグラムが原点にありCr(VI)の一部が原点にとどまってCr(III)の定量に妨害を与える。したがって両者の方法はCr(VI)、Cr(III)の分離定量法として適当でなかった。これに比し、共沈法は精度および再現性がすぐれ、信頼性が高いと考えられる。しかし分析所要時間が約8時間と長く、定常法としてなお難点がある。今後さらに薄層クロマトグラフ法等についても展開剤、使用するプレート等について検討を行

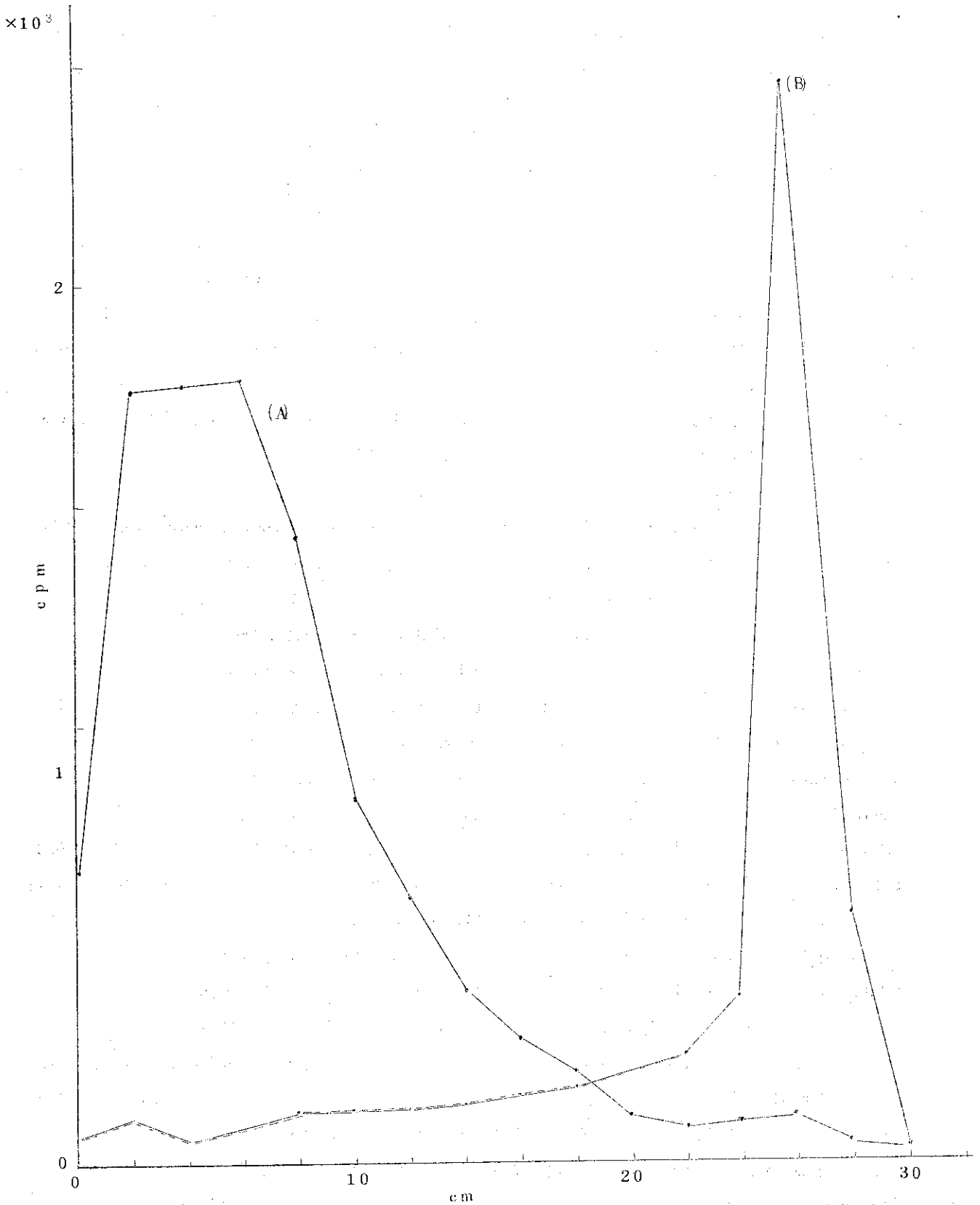


Fig. 14 Chromatograms of  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  and  $^{51}\text{Cr}^{3+}$   
 solvent: Benzene-n-Butanol, methanol-water  
 (1:10:20:50)  
 curve (A): Added one drop of 10%  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  soln. as carrier  
 Curve (B): Added one drop of 50%  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  soln. as carrier

ない、短時間でしかも高感度の検定法を開発する予定である。

#### 参考文献

5) Ioan Golateanu ; J. Chromatog. , 19 : 208 (1965)

### 8.3. ゼネレーター製品に関する検定法

外部より放射性同位体製品の品質確認のため、測定の手法に関する技術指導の依頼があり、これについて実施した。対象製品4種のうち、1種 ( $^{67}\text{Ga}$ -Citrte) を除く他の3種はいずれもゼネレーター製品であり、本製品形態の検定法については従来の開発の対象外であったため、必要な項目について検討を行ないつつ実施した。対象試料は  $^{87}\text{mSr}$ -Citrte ( $^{87}\text{Y}$ - $^{87}\text{mSr}$  generator),  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Na-Per technetate ( $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator) および  $^{113}\text{In}$ -Chloride ( $^{113}\text{Sn}$ - $^{113\text{m}}\text{In}$  generator) である。

通常これらは医療用が主使用目的であり、放射性医薬品としての品質確認 (例えば発熱性物質試験、無菌試験など) も必要であるがこれらは対象外とし、また親核種との分離係数の確認最終形製品の錯塩化学形の確認などの項目については、与えられた実施期間が短期間であり、反応機構の解明など基礎的な分野の検討まで実施できなかった面もあったが、依頼された項目についてはほぼ達成されたものとする。今後ゼネレーター製品の製造開発など計画の際、品質確認に対する参考の一部ともなるため以下にその概略を述べる。

#### (1) 放射能検定

放射能検定では、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーによる放射化学的純度の測定、半減期測定による純度確認法、ミルキング取率の測定法などが主なものである。

放射化学的純度および純度の経時的な安定性を調べるためには、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーによる手法が有効と考えられる。しかし、とくに短寿命の核種については測定に時間を要し、また $\beta$ 線を放出する不純物核種を検知することはできない。したがって補助的手段として半減期の測定を併行して行った。なお測定には  $\text{NaI}(\text{Tl})$  検出器を用いたほか、エネルギー的に近接したピークを検出するために  $\text{Ge}(\text{Li})$  半導体検出器 (プレーナー型、有効容積 4.8 cc) をそなえた 1024 チャンネルの波高分析器による測定も実施した。

$^{113}\text{Sn}$ - $^{113\text{m}}\text{In}$  の場合、 $\text{NaI}(\text{Tl})$  検出器による放射化学的純度試験ではミルキング毎に溶出液の一部をマイラー膜上に適量滴下乾燥し、それを検出器から一定の距離におき、約1時間および約6時間経過後に測定してスペクトルに変化がないことを確認する。結果の例を Table 5 に示すが、種々のエネルギーを持つ光電ピークに対する検出器の計数効率<sup>6)</sup>を考慮に入れて検出限界を  $^{113\text{m}}\text{In}$  の放射能に対する百分率で表わして併記してある。なお、この場合の検出器のエネルギー分解能は、0.39 MeV において 10% である。さらに、溶出液  $^{113\text{m}}\text{In}$  に対する親核種  $^{113}\text{Sn}$  の洩出については、ミルキング後 20 日 ( $^{113\text{m}}\text{In}$  の半減期の約 290 倍) 以上経過し、 $^{113\text{m}}\text{In}$  が消滅した試料について 0.39 MeV の光電ピーク、すなわち洩出した  $^{113}\text{Sn}$  の娘核種としての  $^{113\text{m}}\text{In}$  の計数率を測定し、これから  $^{113}\text{Sn}$  の放射能比を百分率で表わした。試験に供された製品では、セット後 75 日を経過しても 0.01% 以下であった。

純度試験の補助的手段として半減期を測定することも有効であり、方法は、適当な強度の試



料を時間の推移とともに10次回測定し、得られたデータを最小自乗法により処理して半減期を求める。測定器としては、電離箱が安定性の面から適当であるが、 $\beta$ 線に対して感度を有する2 $\pi$ ガスフロー比例計数管をも併用するとよい。結果の一例をTable 6に示す。

半導体検出器を用いた $\gamma$ 線スペクトロメトリーについては、当部製造技術課において開発された解析コード“BOB 73”<sup>7)</sup>の適用を試み良好な結果を得た。これは波高分析器から得られるデータを紙テープにパンチさせ、それを計算センターの紙テープリーダーを介してカードを製作し、バッチ処理による電算機解析を行なう。出力としては、検出された光電ピークのエネルギー、ピーク毎の放射能量などの情報を得るものである。この場合、エネルギー校正用としてIAEAの $\gamma$ 線標準線源 $^{57}\text{Co}$ 、 $^{113}\text{Sn}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ を用い、放射能強度校正用として同じくIAEAの $^{113}\text{Sn}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{88}\text{Y}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{22}\text{Na}$ を使用した。

ミルクিং収率の安定性に関する試験法としては、つぎの方法を採用した。すなわち、上記3製品について、定期的にミルクিং操作を行い、得られた $^{87\text{m}}\text{Sr}$ 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 $^{113\text{m}}\text{In}$ について放射能値(相対値)をプロットした曲線がそれぞれの親核種である $^{87}\text{Y}(T_{1/2}:80\text{h})$ 、 $^{99}\text{Mo}(T_{1/2}:66\text{h})$ 、 $^{113}\text{Sn}(T_{1/2}:115\text{d})$ の減衰曲線と一致するか否かで収率の安定性を判定する。この場合、ミルクিং毎の溶出液量は一定でなければならず、重量法による確認を行った。結果はTable 7に示す通り親核種の半減期とよく一致しており、ミルクিং収率が安定であることが確認された。

その他ゼネレーター製品ではないが、同時に依頼のあった $^{67}\text{Ga-Citrate}$ についても、放射化学的純度、半減期測定を併行実施した。製造法からみて混入を予想される不純物として $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{66}\text{Ga}$ などが考えられるが、 $\text{NaI(Tl)}$ 、 $\text{Ge(Li)}$ いずれの検出器によっても検出されなかった。半減期の測定ではNuclear Data Sheetsによる $79.2 \pm 0.5$ 時間に対して、 $79.3$ 時間(井戸型電離箱による)の値を得た。

#### 参考文献

- 6) 渡辺環, 竹内紀男; 応用物理, 33 No.5 (1964)
- 7) 馬場澄子, 馬場宏, 岡下宏; JAERI-1216

Table 5 Radiochemical purity test of  $^{113m}\text{In}$ 

milking	Time after milking	Energy of observed peak	Detection limits of impurity
1	1 h 45 m	0.39 MeV	0.37 %
	6 03	0.39	1.11
2	2 45	0.39	0.53
	7 25	0.39	1.34
3	1 15	0.39	0.40
	6 45	0.39	1.36
4	1 01	0.39	0.67
	5 51	0.39	1.01

Table 7 Stability of milking yield

Samples	Term	apparent Halflives*	Half lives of parent nuclides**
$^{87}\text{Y}-^{87m}\text{Sr}$	16 d	80.0 h	$80.3 \pm 0.3$ h
$^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$	16	66.7 h	$66.2 \pm 0.5$ h
$^{113}\text{Sn}-^{113m}\text{In}$	75	113 d	115 d

\* Half lives of decay curves due to eluent activities measured immediately after milking.

\*\* Referred to Nuclear Data Sheets.

Table 6 Measurement of half lives

Samples	Days after setting	Source Calibrator	Curienmeter	2 $\pi$ counter	reference *
$^{87m}\text{Sr}$	2	2.84 h		2.81 h	2806 $\pm$ 10h
	7	2.86		2.71	
	16	2.81		2.82	
$^{99m}\text{Tc}$	2	5.99 h		6.10 h	6.02 $\pm$ 0.03h
	7	5.97		6.15	
	16	6.04		6.18	
$^{113m}\text{In}$	0		98.8 m		99.4m
	28	99.9 m	98.2		
	55	99.8	98.3		
	75	103	97.7		

\* Referred to Nuclear Data Sheets.

## (2) 化学検定

化学検定では、スポットテストによる不純物元素の確認、ペーパークロマトグラフ法あるいは薄層クロマトグラフ法による不純物イオンの検出および化学形の確認、液性の安定性の確認、発光分光分析法による不純物元素の検出等が主たるものである。

スポットテストでは、製品毎に製造法などから推察される不純物を目標とし、硫化水素法、アルミニウム法などにより行なった。検出限界はやや劣るが両法の併用により40種以上のイオンについて検出が可能であり、 $^{87}\text{mSr}$ 、 $^{99}\text{mTc}$ （および $^{67}\text{Ga}$ ）についてはいずれも検出限界以下であることを確認した。 $^{113}\text{mIn}$ についてはスポットテストに発光分光分析法を併用し、Si（吸着体： $\text{SiO}_2$ ）が各溶出液とも約40ppm、後半の溶出液についてSnが0.1~1ppmの範囲内で検出されていることが確認されている。なお $^{113}\text{mIn}$ の発光分光分析法による結果ではAl、Ca、Feなど10種程度の元素が微量検出されており、元素により溶離毎に減少の傾向にあるもの（Na、Ca、）、変化の認められないもの（Al、Mg、Mn、Si）、増加の傾向を示すもの（Fe、Cr、Ni、Sn）に大別される。Fe、Cr、Ni等については、装置の系の一部（例えば装置で常用する金属製部品など）からの溶出も考えられるが、確認のためには他の同種製品での検討を必要とする。

化学形の確認、不純物イオンの検出等に対しては、ペーパークロマトグラフ法または薄層クロマトグラフ法により、製品毎に目的元素の分離条件の検討、 $R_f$ 値の確認など実施した後、それぞれ適用をはかった。結果はいづれの試料も主核種のピークのみで不純物等は検出されなかった。ただし製品によっては展剤として強酸を用いており、検出した放射能はイオン形のものと考えられ、錯塩形試料など、酸で分解した際に生ずるイオンが一種類のみであることしか確認できない。錯塩などの水溶液中での溶存状態を知るためには、溶液の系を乱さないで溶存するイオン、分子を定量をせねばならず、これらについては他の手法の導入などなお検討を必要としよう。

製品の液性の安定性の確認には、pH測定により各段階における溶離液毎の比較、同一溶離液に対する経時変化の確認等実施した。

その他特定元素として $^{113}\text{mIn}$ 製品中のSn、Siについては個別に検討し、Snについてはヘマトキシリン法、Siについてはモリブデン青法により定量を行なった。いずれもスポットテスト法であり、Snは各溶離液とも1ppm以下、Siは4検体について35~50ppmの結果が得られた。これらは、別に実施した発光分光分析法ともよい一致を示していることを確認した。

## 9. RI 製造研究

長らく研究係のサブ・テーマの一つであった“RI 製造に有用なホットアトム効果の研究”は、幾多の基礎的成果を挙げると共に、その成果を応用して若干の特殊 RI 製品のカタログ化を実現することに成功した。したがって、ここ数年にわたって続けられて来た金属フタロシアニン錯体におけるホットアトム効果の研究がまとめの段階に入ったのを機会に、一応初期の目的を達成したとして、46年度一杯でこのテーマを終結することになった。当テーマの終結に伴い、これまでの実績を集大成して JAERI レポートの形で発表することにし、執筆作業を開始した。本年報には、フタロシアニン錯体のホットアトムのまとめの部分を 2.8.1 に詳述する。

研究係のもう一つのサブ・テーマである“RI 製造に有用な核反応の研究”に関しては、前年度からの継続テーマである  $^{238}\text{U}(p, f)$  反応の研究、 $^{160}\text{Gd}(n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-} ^{161}\text{Tb}$  反応を利用した  $^{161}\text{Tb}$  の製造実験、データ処理の自動化のための研究を行った。

$^{238}\text{U}(p, f)$  反応については、前年度末にほぼ完了していた「質量分布曲線と核分裂励起関数の系統的研究」と「質量分布曲線の山と谷の比の系統的研究」の二つは、最終的な形にまとめられ Nucl. Phys. に掲載された。その後は、モンテカルロ法による直接過程の理論的取扱いに着手した。

$^{161}\text{Tb}$  製造のための Gd タゲット中の不純物の検定実験に関しては、ターゲット中に存在する  $^{155}\text{Gd}$  と  $^{157}\text{Gd}$  による自己遮蔽効果を除いた状態で不純物の放射化分析を試みる一方、一旦照射した後分離精製した Gd をターゲットとして再照射を行い、 $^{160}\text{Tb}$  の生成量をしらべた。この仕事については 2.8.4 に詳述する。

$\gamma$  線スペクトルの自動化については、NaI(Tl) 検出器の与えるスペクトルと Ge(Li) 検出器からのスペクトルの相異点と類似点に着目しつゝ、統一的な形で処理する方向で努力した。前者に関しては、既に開発した NaI(Tl) 検出器の応答関数の解析関数表示を基盤とした光電ピーク法が最も良い結果を与えることを見出した。(2.8.3 参照)。後者については、ピークの形の正確な記述とピークの下にかくされたバック・グラウンドの正しい評価如何が結果の信頼性に最も重大な影響を与えることを見出され、この問題に対する若干のユニークな解が考案された(2.8.2 参照)。またこれとは別に、現在紙テープに依っている測定器からの出力データを FACOM 230-35 を媒介として FACOM 230-60 に入力可能な形に変換する仕事を行い、大いに不満足な状態乍ら一応完成した。さらに、将来オンライン・データ処理ないしリモート・バッチ処理システムを完成させるための準備も始めている。

本年度から新しく開始されたテーマとして、大阪大学音在教授との共同研究により“Dineutron 検出の試み”に着手した。本年度は、照射条件の検討、化学分離スキームの確立、予備的な計算等の予備実験に終始し、実際の照射実験は次年度に持ち越された。

## 9.1 フタロシアニン錯体における反跳原子の挙動におよぼす熱力学的因子

銅フタロシアニンおよびカドミウム・フタロシアニンについての一連の反跳化学的研究により得られた知見を、固体化学的観点に於いて整理し、これらの錯体における反跳原子の熱アニ

ーリング反応に影響をおよぼす種々の因子について検討した。その中で特に、反跳現象にもなつて固体中に蓄積されたエネルギーが重要な役割を果たすことが、検討の結果明らかになった。

反跳原子の熱アニーリング反応において、ステージの存在が認められることは少なくない。これは異なった反応が存在するか、あるいは反応のしきい値の存在を示唆している。銅フタロシアニンおよびカドミウム・フタロシアニン錯体についても二つのステージが認められ、これについては反跳原子に与えられたエネルギーおよび飛程との関連で解釈することができる。

In-EDTA 錯体における反跳エネルギーと反跳  $^{115m}\text{In}^{3+}$  イオンの収率の関係に基づいたものであるが、<sup>1)</sup>熱アニーリング反応を次のような三つの場合に分けて考えることができる。すなわち反跳原子に与えられる運動エネルギーが数 10 eV 以下 (In-EDTA 錯体にあつては約 60 eV 以下) の場合、たとえ反跳原子が錯体との結合を切断したとしても、相関分子 (あるいは配位子) との強い相互作用を有する領域から抜け出すことはできない。相関分子も回復可能な状態にあり、再結合反応を起す。実験的には初期リテンションとして見いだされる。次に、数 10 eV から約 100 eV の反跳エネルギーを得た原子は、相関分子との強い相互作用を受ける領域を脱するものの、その近傍にとどまる。反跳現象によって励起され、あるいは“ゆがみ”を受けた錯体分子と同位体交換反応を起し、アニーリング反応が進行する (低温でのステージ)。反跳エネルギーが約 100 eV 以上 ( $^{64}\text{Cu}$  に与えられる最大反跳エネルギーは 524 eV,  $^{115}\text{Cd}$  のそれは 177 eV) の領域では、新たな分子との同位体交換反応であると考えられる (高温でのステージ)。このステージの出現について次のような解釈ができる。

$\alpha$ -銅フタロシアニンのステージ-II アニーリング反応 ( $> 250^\circ\text{C}$ ) の解析から、アニーリング反応と同時に進行する  $\alpha$ - $\beta$  結晶形転移により、反応が促進されることが見出され、結晶の内部エネルギーの放出による効果の大きいことが示された。<sup>2)</sup>このことから、結晶中に存在する各種欠陥および格子間原子として存在する反跳原子自身が有する過剰のエネルギー (蓄積エネルギー) がアニーリング過程で解放され、このエネルギーがアニーリング反応の駆動力として働くと考えられるにいたつた。蓄積エネルギーの解放は固相での反応に対し、(1)活性化エネルギー低下をさせる、(2)駆動エネルギーを供給する、という二つの効果を有する。<sup>3)</sup>すなわち、アニーリングにより格子間原子である反跳原子が格子位置に戻り、あるいは相関分子の“ゆがみ”が回復する際に、それらの原子または分子から過剰のエネルギーが解放される。このエネルギーが自発的同位体交換反応を容易ならしめる。大部分の蓄積エネルギーがこの段階で消費されれば、次のステージへの寄与は小さくなる。したがって、たとえ反応速度あるいは反応の活性化エネルギーに大きな差がないとしても、見かけの活性化エネルギーに変化があらわれることになる。

蓄積エネルギーの解放による寄与と並んで、エントロピー効果も無視できない。検討の結果、反跳現象により導入される結晶欠陥が格子振動の振動数を減少させ、振動のエントロピー ( $\Delta S = 3R \ln(\nu/\nu')$ ) が増加し、ひいては固相での反応を促進させる効果を有することも示唆された。

#### 参考文献

- 1) K. Yoshihara and H. Kudo, J. Chem. Phys., **52**, 2950 (1970).

- 2) H. Kudo, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 389 (1972).  
 3) D. Kuhlman, Z. Physik., 124, 468 (1948).

## 9.2 Ge(Li) 検出器からの $\gamma$ 線スペクトルの解析法

前年度に引き続き、研究係では Ge(Li) 検出器による  $\gamma$  線スペクトルの解析コード BOB 7 シリーズの開発を進めた。今年度は、BOB 70<sup>1,2)</sup> あるいは BOB 71 に光電ピークを関数形にフィットさせる機能を持つ副プログラム PKFIT をつけ加え、かつ入力部分を改良した BOB 73 を完成した。

ピークを関数形フィットの方法で定量する場合、計算は通常次のような手順で行われる。

- (1) ピーク領域のバックグラウンドを定め、ピーク部分の計数値を計算する。
- (2) ピークの形を近似する関数形を仮定し、その関数をピークの数だけ加え合わせ、(1)で計算された計数値に非線形関数の最小自乗法でフィットさせる。その際、それぞれのピーク位置と高さ、ピークの巾等のパラメータを変動させる。ピーク領域の中に存在するピークの数、すでに他の副プログラム(PKREC)によって定められている。
- (3) それぞれのピークの面積を積分する。

従って、精度よくピーク面積を計算するためには、いかにして最も適当なバックグラウンド形とピークの関数形を選ぶかが非常に重要な問題となる。特に大きなピークと重なっている小さなピークの間は、これらの選び方で大きく左右されるので、そのようなピークの定量性を保つことに考慮を払う必要がある。また、計算の実行の際の問題として、設定された条件ではフィットが不可能であったために、そこで計算が中断する場合がある。このような場合は条件を変更するなどして、計算が中断するのを避けるためのプログラム上の工夫が重要である。現在までに開発された多数の  $\gamma$  スペクトル解析コード<sup>3)</sup> は、これらの問題のうちのいずれかに関してそれぞれ不備な点があり、実用上満足すべき性能を持つものはみられなかった。

我々は色々なバックグラウンド形とピークの関数形を用いてピークのフィットを試み、可能な限り多種類のスペクトルについて定量性のテストを行った結果、上に挙げた問題点を望み得る最上の程度に解決できる副プログラム PKFIT を組み立てることに成功した。PKFIT において、バックグラウンドの形はピーク領域の両端を結び、ピーク領域の中心から数えたチャンネル数の  $1/n$  乗に比例する曲線である<sup>4)</sup> (Fig. 15)。n は任意に定めることができ、7 以上であることが望ましいことが経験的に確認されている。光電ピークの形は、ガウス関数を基調とした関数で近似している。Ge(Li) 検出器による光電ピークは、常にある程度左右が非対称であり、かつ低エネルギー側に尾を引いた形(テーリング)をしている。非対称性は、ピークの頂点を境界にして幅の異なる二つのガウス関数を滑らかにつなぐ関数を用いることによって近似した。これを主関数とし、それより低エネルギー側に一定のチャンネル数だけ隔った位置に主関数の一定の割合の高さを持つガウス関数をつけ加えることにより、テーリングの部分近似した。非対称の程度を表す値と、つけ加える関数の位置及び高さの値は、検出器に固有のものと考えられる。従って、検出器毎にある程度広いエネルギー範囲にわたる標準的な光電ピークについてこれらの値をあらかじめ決定しておき、測定データの解析の時にはその値を入力してやればよい。以上の方法で光電ピークをフィットした例を、Fig. 15

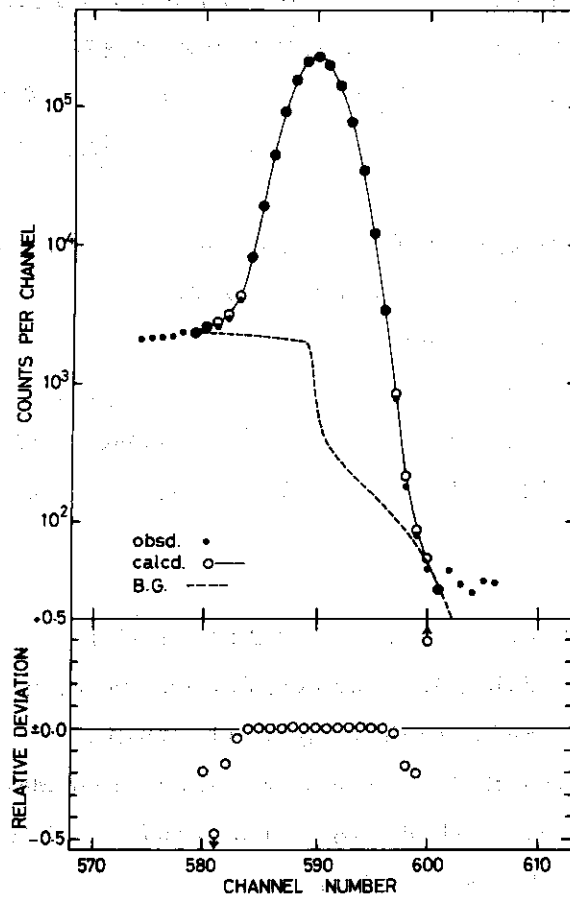


Fig. 15 Fit of the observed full energy peak to an asymmetric Gaussian curve with a tail on the sigmoid background level with  $n = 7$ .

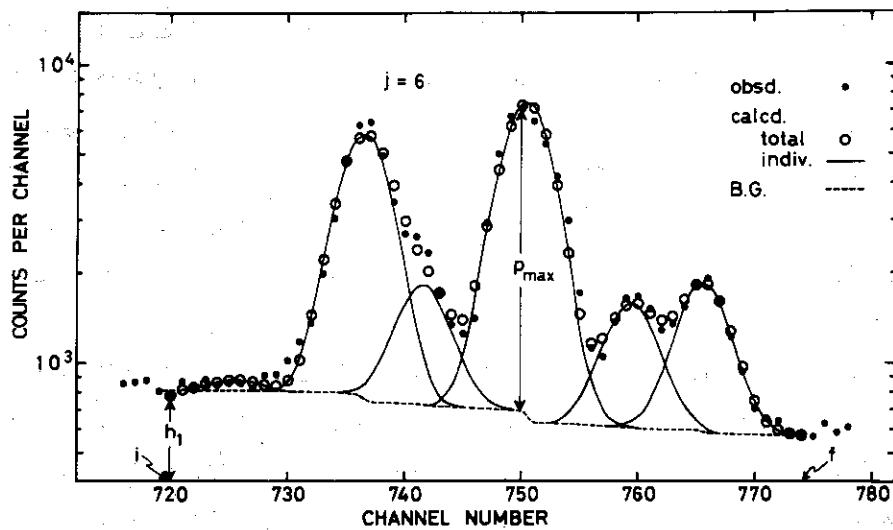


Fig. 16 An example of the analysis of a peak region including six photopeaks.



(単ピークの場合)とFig. 16(複合ピークの場合)に示す。

このような内容の副プログラムPKFITを伴ったBOB73は、101K語の記憶容量を使用して、最大18のピークの重なりを分割でき、総数200ヶ以内のピークを含む4096チャンネル以下のスペクトルデータを一度に処理することが可能である。あまり複雑でない一つのピーク群を関数フィットによって分割・定量するのに要する時間は凡そ1秒内外と見積られる。

なお、BOB73では、データの入力に磁気テープを使用することができ、BOB70や71に比較して、更に多数のデータ処理が便利に行えるよう改良されている。

$\gamma$ 線解析コードの作成は、BOB73の完成を以て一応終了した。今後測定方法や出入力の手段、或いは使用する計算機の機種等の変更に依りてBOB73を变形したものを、BOB7シリーズと名づけて作成する可能性は多分にあるが、解析の内容或いはその性能に関しては、BOB73を最終的なものとし、これを更に修正することは考えていない。

#### 参考文献

- 1) 馬場澄子, 馬場宏, 岡下宏: レポートJAERI-1216(1971).
- 2) Baba, H., Okashita, H., Baba, S., Suzuki, T., Umezawa, H. and Hatsume, H.: J. Nucl. Sci. Tech., 8, 41 (1971)
- 3) Routti, J.T. and Prussin, S.G.: Nuclear Instr. and Methods, 50, 309(1967); Bowman, W.W.: ibid, 96, 135 (1971) その他
- 4) 馬場宏 他: 第15回放射化学討論会(1971)

### 9.3 NaI(Tl)検出器からの $\gamma$ 線スペクトルの解析法

NaI(Tl)検出器はGe(Li)検出器に比較して分解能が劣るので、光電ピークが他の $\gamma$ 線の光電ピーク、コンプトン・エッジと重なることが多く、ピークの下バックグラウンドを定めにくい。バックグラウンドが確定すればピークの有無を知ることは容易である。しかし、通常バックグラウンドは明らかでないので、バックグラウンドを定めることとピークの検出とは同時に問題となる。このような問題を持つNaI(Tl)検出器からの $\gamma$ 線スペクトルを電子計算機によって完全に自動的に解析し、 $\gamma$ 線ピークのエネルギーとピーク面積を得ようとする場合、 $\gamma$ 線に対する検出器の応答関数の知識が不可欠である。このような観点から、応答関数を解析的関数で表わす方法を既に開発した<sup>1)</sup>。本年はこの応答関数を用い、FACOM 230-60 計算機用としてほぼ満足すべき機能を持つコード"NAISAP"を完成したので、その内容について報告する。

プログラム全体の構成はGe(Li)検出器のそれと全く同じで、データ読み込み→データ平滑化→ピーク認識→応答関数fit→エネルギー、計数効率校正→アウトプット、という流れで進む。データの平滑化において、Ge(Li)検出器からのスペクトルでは平滑化に用いるポイント数(チャンネル数)は一つのスペクトル内では変える必要がないけれども、NaI(Tl)検出器からのスペクトルでは平滑化ポイント数をチャンネル番号の平方根に比例させることによって、次のピーク認識に適切な平滑化データを与えることが知られた。このことはNaI(Tl)

検出器のピークの半値巾が $\gamma$ 線のエネルギーの平方根にほとんど比例することとピークの半値巾より少し小さい平滑化ポイント数を用いることが適切であることから理解できる。ピークの半値巾はピーク認識の過程でピークであるか否かを決定するために必要なデータであるので、ピーク認識のサブプログラム“PKREC”にはNaI(Tl)検出器用にピークの半値巾がチャンネル番号と共に増加することを考慮する機能をつけ加えた。このようにすることにより、ピークの認識の結果をより視察の結果に近づけることができた。“PKREC”によって見出されたピークは次のサブプログラム“RESFIT”によってピーク面積が決定される。

従来、応答関数を用いる解析法ではスペクトル中に見出されたピークの全てを含む最小自乗fitを行なってピーク面積を求める方法が採られて来た。しかし、この方法では測定されたスペクトル中に現れる全ての成分、即ち $\beta$ 線による制動放射スペクトル、周囲の物体による後方散乱スペクトル、電子対創生に伴なりエスケープピーク・スペクトル、計数率が高い場合にはsum スペクトルについても、応答関数があらかじめ知られていなければならぬので、非常に限られた場合にしか適用できない。それ故、ここに光電ピーク法の考え方を取り入れて広範囲の目的に使えるコード“RESFIT”を作成した。

光電ピーク法ではフィットするチャンネル領域の取り方が結果に大きな影響を及ぼす。“PKREC”によってピーク群の両端のチャンネルが与えられるので、一つのピーク群毎に最小自乗フィットする方法を最初に検討した。その際、他のピーク群によるコンプトン分布等は二次曲線によって近似した。その結果、(1)ピーク群中の端に位置するピークにとってフィットのチャンネル領域が不足すること、(2)多数のピークを含んでチャンネル領域が広いピーク群では他のピーク群によるバックグラウンドを近似する関数として二次関数では不十分なことが知られた。(1)を改良するためにチャンネル領域を拡大すると(2)による誤差を増加させることになり、(2)を改良するために3次以上の多項式を使うことはパラメーターを増加させるので好ましくない。そこで、ピーク群を用いるという考えを捨て去って、個々のピークについて適切なバックグラウンド関数を設定する次のような方法を採用した。(1)個々のピークについてFig. 17に示した範囲のデータを最小自乗フィットする。(2)このフィットの範囲に他の $\gamma$ 線による光電ピーク、コンプトンエッジが含まれる場合はそれらの $\gamma$ 線に対する応答関数も最小自乗フィットする。(3)(2)に適合しない $\gamma$ 線によるコンプトン散乱スペクトル等は2次曲線によって近似する。この2次曲線のパラメーターは同時に最小自乗フィットして決定する。ここで採用した最小自乗フィットの範囲は通常の光電ピーク法よりはるかに広いけれども、応答関数の変化の激しい部分を除いたゆるやかに変化するコンプトン散乱スペクトルを2次関数によって表わすので、これは十分良い近似と考えられる。

以上のような方法で各々の $\gamma$ 線成分の大きさを求め、ピーク面積を決定することを骨子とするサブプログラム“RESFIT”の流れ図をFig. 18に示した。このプログラムの機能は疑似ピークの除去、ピークの位置・半値巾の最適化、残査スペクトル中のピーク探索の三点に要約される。半値巾の最適化を除くと、これらはピークの検出に関する機能であって“PKREC”の機能を補完するものと言ってよいであろう。以下に、これらの機能について種々の検討を行なって最終的に用いた方法を記す。

最小自乗フィットをする際に、最初の設定を適切にすることは重要である。“PKREC”

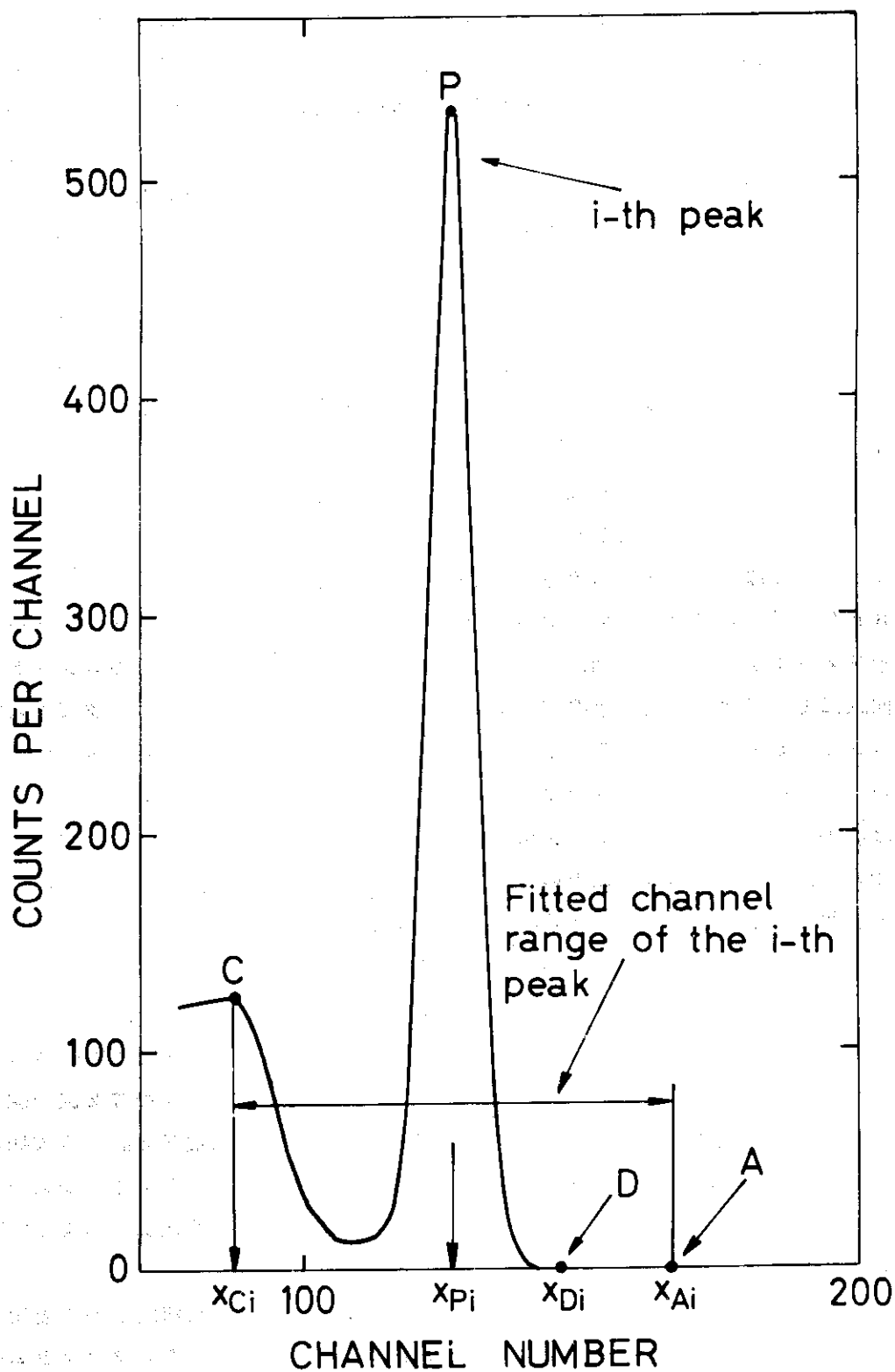


Fig.17 An illustrative picture of the present photopeak method.

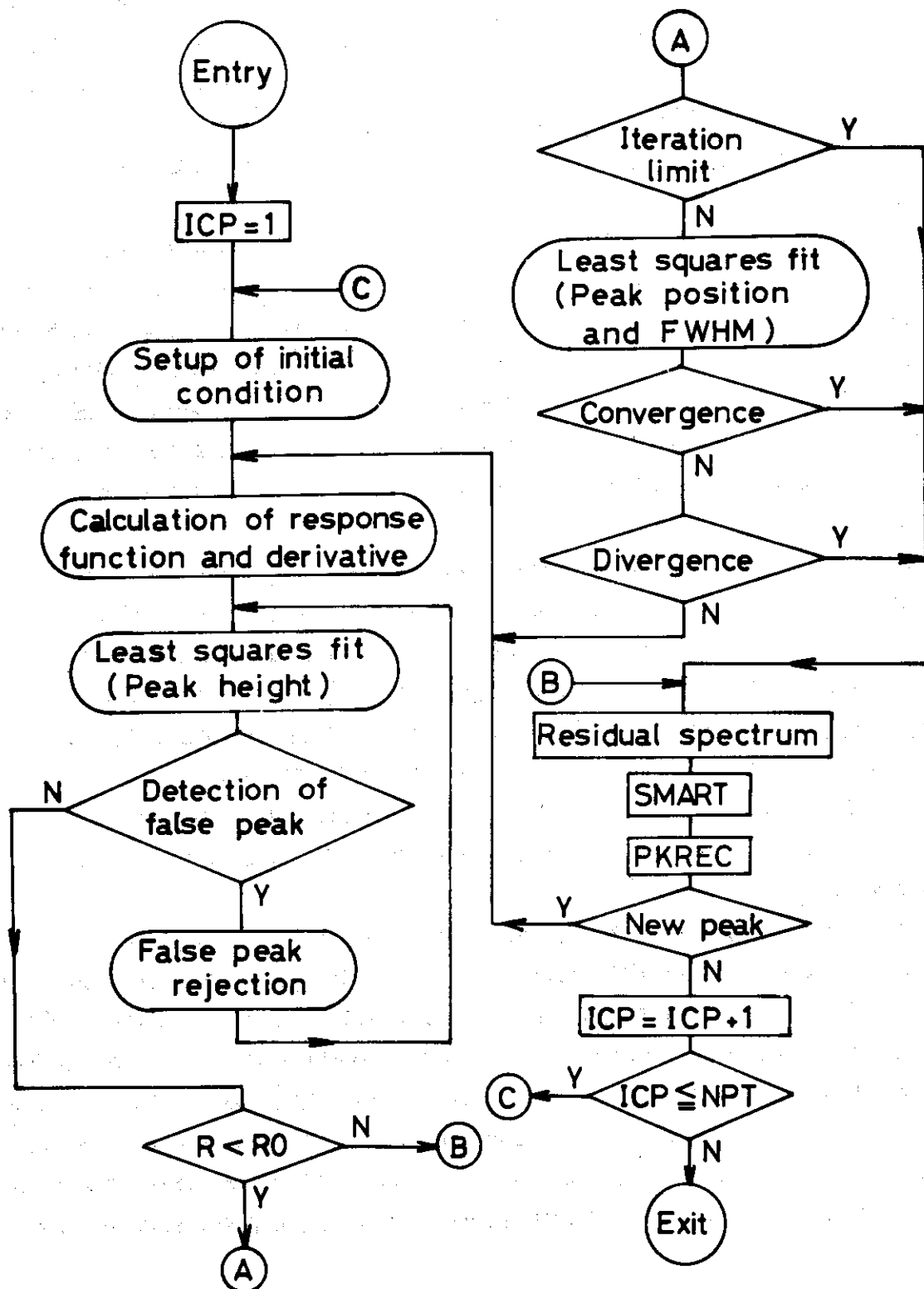


Fig. 18 Flow chart of "RESFIT".

は疑似的なピークを検出しても真のピークを見落さないようにしているため、疑似的なピークも含めて最小自乗フィットするけれども、その結果疑似的なピークではピーク面積の標準偏差が大きくなるのでこれを区別して除くことができる。また、コンプトン・ピークの場合、標準偏差が大きくなると共に、応答関数から問題の位置にコンプトン・ピークを与える $\gamma$ 線がスペクトル中にあるか否かを調べられるので、これも除去できる。疑似的ピークを区別するため、標準偏差の値について設けるしきい値はプログラム中に標準値が与えられているけれども、使用者が変更することもできる。

疑似的ピークを除去するとピーク位置とピークの半値巾について非線型最小自乗フィットをすることができる。計算法は Gauss の逐次近似法を用いており、繰り返すは前回のピーク位置との差が  $0.1 \text{ keV}$  以下になった時収束したとみなし、 $30 \text{ keV}$  以上になった時発散を開始したものとして、どちらの場合でも停止する。また、 $\chi^2 = \sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2 / \bar{y}_i$  の値 ( $y_i$  は  $i$  チャンネルの実測値、 $\bar{y}_i$  は計算値) が前回のそれより大きくなった場合、繰り返しが 20 回に達した場合にも停止する。また、ピークの半値巾についての最小自乗フィットをしないようにすることもできる。半値巾のデータが正確に与えられていれば、この最小自乗フィットをする必要がない。

非常に小さなピークがそれより高エネルギーの $\gamma$ 線によるコンプトン・エッジ付近の急な下り坂に位置した場合、 $\text{NaI(Tl)}$  検出器の分解能が低いために全くピークの形状をなさないため“PKREC”では当然無視される。このような例を Fig. 19 に示す。このような見落されたピークが存在するチャンネルでは実測値  $y_i$  が計算値  $\bar{y}_i$  を上まわるので、残差スペクトル  $r_i = y_i - \bar{y}_i$  にピークが現れる。しかし、 $r_i$  そのままでは凹凸が激しくて偽りのピークを多数探し出す可能性がある。そこでピークの半値巾を考慮して修正された残差スペクトル  $r'_i$  についてピーク検出を“PKREC”で行なって良い結果を得た。こうして新たに見出されたピークを既知のピークにつけ加えて再び最小自乗フィットを行なう。以上が“RESFIT”の内容である。

このコードを用いた場合のピーク面積の定量性を、 $^{22}\text{Na}$  スペクトルに  $^{54}\text{Mn}$  スペクトルに 適当な値を掛けて各チャンネル毎に加え合せたスペクトルについて調べた。同様な検討を  $^{54}\text{Mn}$  スペクトルに  $^{137}\text{Cs}$  スペクトルを加え合せたスペクトルについて行なって、Covelli<sup>2)</sup>の方法と比較した。その結果を Fig. 20 と 21 に示す。Covelli の方法はピークが直線的バックグラウンドに乗っている場合に良い結果を与えることから予想されるように、コンプトン散乱スペクトルの上にピークが乗った Fig. 20 の方が、コンプトン・エッジの上に乗った Fig. 21 の場合より良い結果を与えている。一方、本コードを用いた場合バックグラウンドを良い近似で表わすことができるので、Figs. 20, 21 の両方で非常に良い結果を与えている。

“NAISAP”を用いて FACOM 230-60 計算機でデータを処理した場合、1 ピーク当りの計算時間はスペクトル中のピークの数に影響されるけれども、CPU タイムで約 1 秒である。また、処理可能なデータのチャンネル数は 1024 チャンネルで、必要な記憶容量は 98k 語である。しかし、 $\text{NaI(Tl)}$  検出器の場合 1024 チャンネルの測定をすることはまれであるので、300 チャンネルを処理できる記憶容量が小さくてすむコードを作成する予

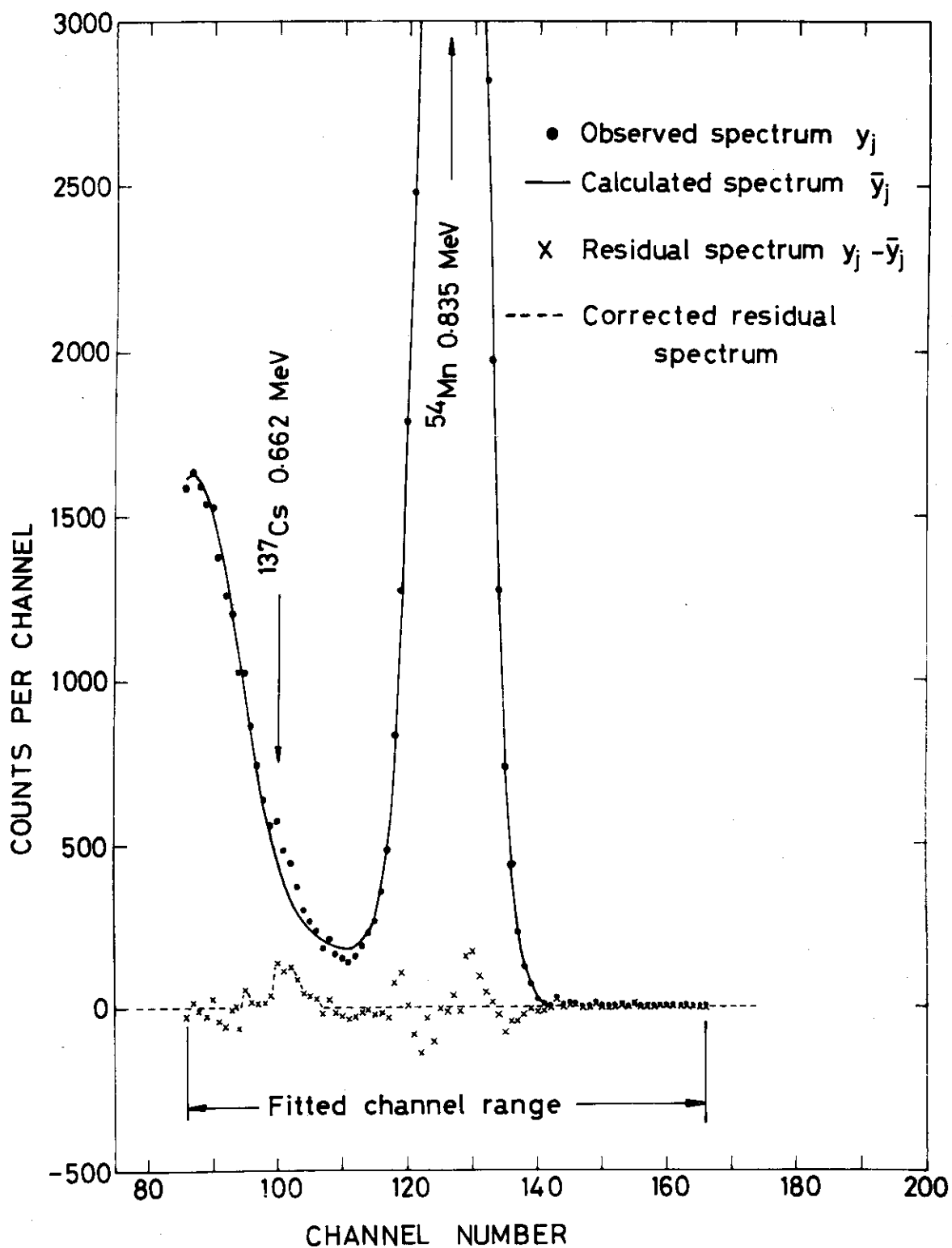


Fig. 19 An illustrative picture of the second peak search. The  $^{137m}\text{Ba}$  662-keV peak, once overlooked in the original spectrum, was successfully picked up in the smoothed residual spectrum.

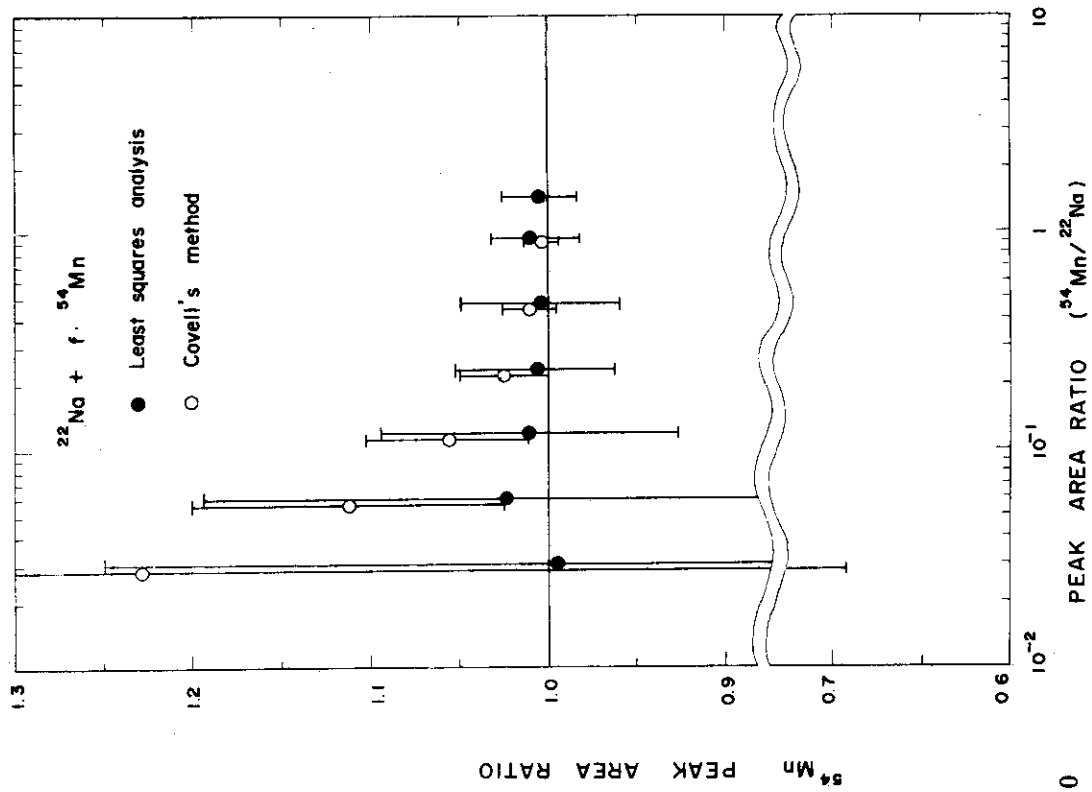


Fig. 20 Quantitativity of the analyzed peak areas for the  $^{54}\text{Mn}$  835-keV full energy peak in the synthesized spectrum by means of the pure  $^{54}\text{Mn}$  and  $^{22}\text{Na}$  spectra.

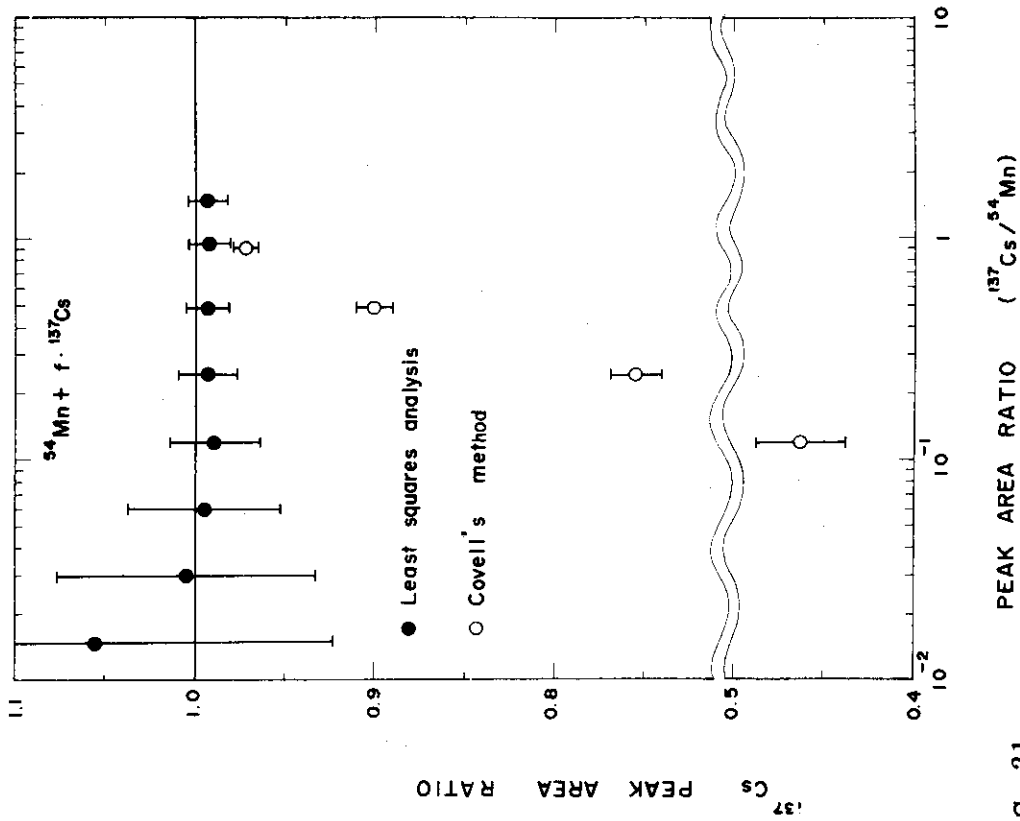


Fig. 21 Quantitativity of the analyzed peak areas for the  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  662-keV full energy peak in the synthesized spectrum by means of the pure  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{54}\text{Mn}$  spectra.

定である。

#### 参考文献

- 1) 関根俊明, 馬場澄子, 馬場宏: JAERI-memo 4590 (1971).
- 2) D.F. Coveili: Anal. Chem., 31, 1785 (1959)

#### 9.4 Gd ターゲットの検討

Gd を中性子照射すると  $^{160}\text{Gd} (n, \gamma) ^{161}\text{Gd} \xrightarrow{\beta^-} ^{161}\text{Tb}$  反応により, 無担体  $^{161}\text{Tb}$  を製造することができる。中性子照射した試料から Tb を分離することはイオン交換法によって容易に行なえるけれども, 問題となるのは(1)Gd の熱中性子吸収断面積が 46,000 barn と非常に大きく, 自己吸収効果が大いことと(2)ターゲット中の不純物 Tb と副反応により放射線不純物として  $^{160}\text{Tb}$  が生ずることである。(1)は  $^{161}\text{Tb}$  と  $^{160}\text{Tb}$  の生成量に影響する。これらの問題とターゲット中に含まれる不純物の放射化学による分析について検討した結果を報告する。

1. Tb の分離 最も純度が高いと言われる Johnson Matthey 社製 spec. pure 酸化ガドリニウム 20.8 mg を高純度銅箔に包んでターゲットとし, JRR-2 VT-4 で 1 サイクル照射した。数日後, 濃硝酸でターゲットを銅箔と共に溶解し, 赤外ランプで蒸発乾固した。濃塩酸を加えて蒸発乾固することを 2 回繰り返した後, 6 N 塩酸で満たした陰イオン交換カラム (Cl) 型, ダイイオン SA # 100, 100~200 メッシュ, 1 cm  $\phi$   $\times$  10 cm) に吸着させた。6 N HCl 20 ml で希土類元素を溶離し, 蒸発乾固した後, 0.1 N HCl 溶液に調製し, 陽イオン交換カラム (NH<sub>4</sub> 型, ダイイオン SA # 1, 100~200 メッシュ, 1 cm  $\phi$   $\times$  2.8 cm) に吸着させ, 0.1 N 塩酸 5 ml でピーカーとカラムを洗浄した。溶離は佐藤・夏目<sup>1)</sup>の方法により 0.5 M  $\alpha$ -ヒドロキシソクラ酸 (HB) およびそのアンモニウム塩 (NH<sub>4</sub>B) 溶液を用いた。得られた溶離曲線を Fig. 22 に示す。ここで溶離液 I は HB と NH<sub>4</sub>B とが 166 対 34 という組成であって, pH は 3.21 である。溶離液 II は HB と NH<sub>4</sub>B が 155 対 45 という組成であって, pH は 3.40 である。得られた Tb フラクシオンの  $\gamma$  スペクトルから照射終了時に換算して  $^{161}\text{Tb}$   $2.9 \times 10^7$  dps,  $^{160}\text{Tb}$   $5.7 \times 10^3$  dps を得, 他には  $^{169}\text{Yb}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  が生成していることが結論された。

2. 不純物の放射化分析 1. において見出された不純物を放射化分析するには, 試料の自己吸収が大いので標準試料の自己吸収も同一条件にする必要がある。そこで, Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液に標準溶液を加えて, 標準試料濃度の異なる 5 種の溶液を調製し, これを濾紙に吸着させ, 高純度アルミ箔に包んでターゲットとした。照射は 1. と同様に JRR-2 VT-4 で 1 サイクル照射した。照射試料は化学分離をすることなく, Ge(Li) 検出器で  $\gamma$  スペクトルを測定して解析したところ, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11 ppm, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.6 ppm, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62 ppm が含まれ, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> は 0.5 ppm 以下であることが知られた。

3. 回収ターゲットの照射 1. において分離された Gd フラクシオンを 1 N 塩酸で中和した後, シュウ酸によってシュウ酸がガドリニウムを沈澱させた。シュウ酸水とエタノールで沈澱を洗浄した後濾過した。濾紙と共に沈澱を赤外ランプで乾燥し, 磁製ルツボ中で強熱して



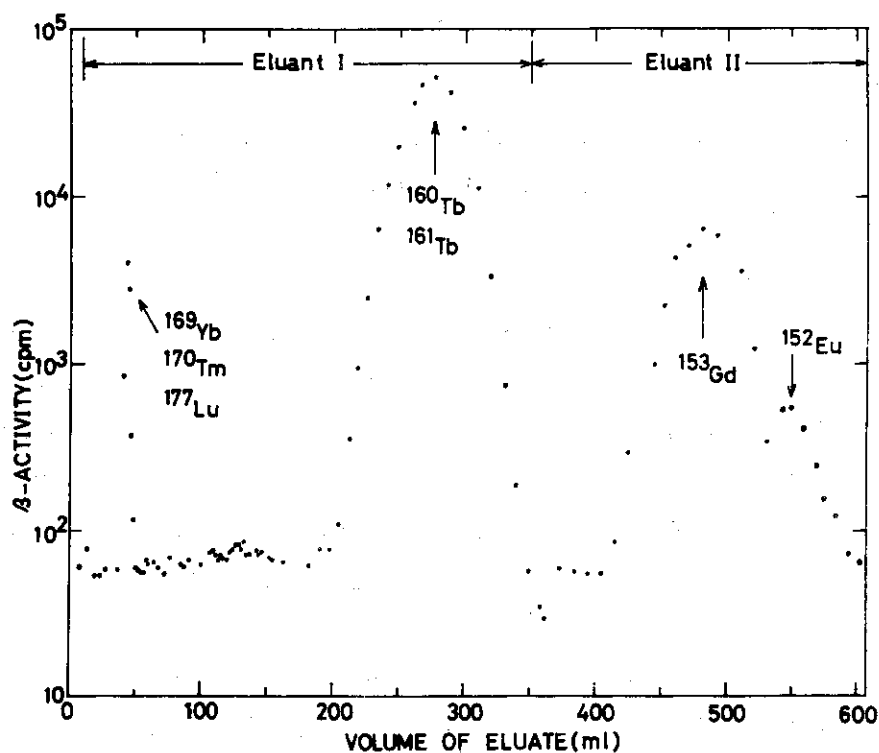


Fig. 22 Elution curve of the irradiated gadolinium target.

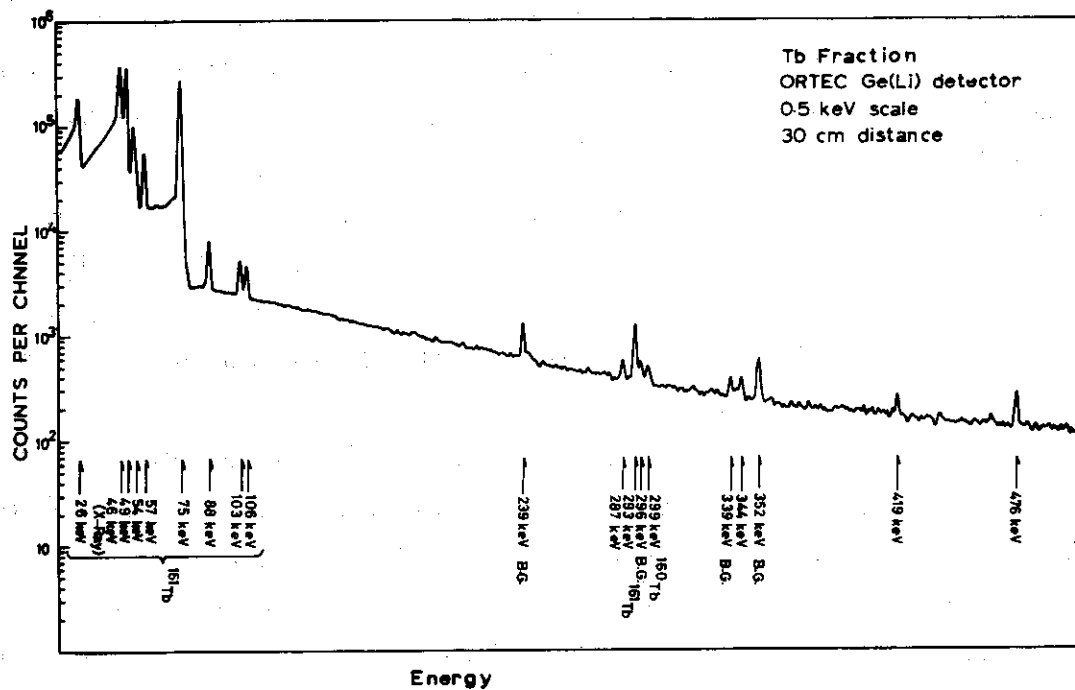


Fig. 23  $\gamma$ -Ray spectrum of the terbium fraction obtained from the recovered gadolinium target.

$Gd_2O_3$  17.8 mg を得た。これを 1.と同様に銅箔に包んだ後、石英管に封じて JRR-2 VT-4 で 1 サイクル照射した。照射試料は 1 と同様な方法で希土類元素を分離した。得られた Tb フラクシヨンの  $\gamma$  スペクトルのうち 0 ~ 510 keV までの範囲を Fig. 23 に示す。ターゲット中の不純物 Tb を除き去ったにもかかわらず  $^{160}Tb$  の生成が認められる。生成量は照射終了時に換算して  $^{161}Tb$   $1.6 \times 10^7$  dps,  $^{160}Tb$   $9.8 \times 10^2$  dps であった。

1.と 3.の結果を比較すると、不純物 Tb を除き去ったターゲットを用いた場合、 $^{160}Tb$  の  $^{161}Tb$  に対する生成量の割合は 3 分の 1 程度に減少した。しかし、この結果はこの照射条件の場合に限って適用されるべきものである。何故なら、 $^{158}Gd(n, \gamma)^{159}Gd \xrightarrow{\beta^-} ^{159}Tb$

$(n, \gamma)^{160}Tb$  反応による  $^{160}Tb$  の生成量は中性子束の自乗に比例すると共に、試料内部の中性子束は自己吸収の結果、試料の形態によって変化するからである。また、Gd 同位元素中で最も熱中性子吸収断面積の大きい  $^{157}Gd$  核の数が熱中性子を吸収して減少するので、自己吸収の影響も時間的に変化する。これらの点について検討するため、幾何学的形状の知られた試料の照射実験を計画している。また、酸化ガドリニウム中の不純物テルビウムを定量するため、 $^{153}Gd$  をトレーサーとしてイオン交換分離したテルビウムを放射化分析する実験を進めつつある。

#### 参考文献

- 1) 佐藤忠・夏目晴夫 : 私信

## 10. RI 製造施設および機器の開発

## 10.1 溶媒抽出 FP 分離法試験用セルの設計と建設

アイソトープ製造棟の旧試験工場にある A 型プロセスユニットの位置に 10 cm 鉛遮蔽厚の気密型マニプレータセルを製造課製造第 3 係と製造技術課製造技術第 1 係と協力し設計、建設した。(Fig. 24)

本セルは核燃料再処理廃液(100 ml ~ 200 ml)よりバッチ当り 10 Ci の  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  などの有用な RI を分離精製を目的とする開発試験用セルであり、試験終了後の他目的に転用できるよう汎用性を考慮して設計をおこなった。設計上の主な特徴は下記のとおりである。

(1) セルの操作性を増すために鉛セル用の小型 wall-through 型のマスタスレーブマニプレータ (la calheine 社 MA-11 型) を 2 台設置し、補助的にボールソケット型気密型トングを 2 台装備した。

(2) 床面下に廃液一時貯溜槽を設けるので(47年度工事予定)床面にも 50 mm 鉛相当厚床遮蔽を設け、遮蔽効果を強化した。

(3)  $\alpha$  放射体も取扱える程度の気密設計とし、放射毒性の高い RI も取扱える。

試験圧 :  $\pm 200 \text{ mmHg}$

漏洩率 : 1 % Vol 以下 / 24 hr

(4) 除染性、防蝕性を考慮し、インナーボックス(巾 2030 mm × 奥行 1000 mm × 高さ 1450 mm)の材質は 5 mm 厚の SUS-27 とした。塩化ビニールライニングを施工しないので気密設計がより容易である。

(5) 除染用洗液強制スプレー装置を地下に設けた。

タンク寸法 : 500 mm 巾 × 600 mm h

材質 : 6 mm t PVC

容量 : 100 l

(6) 発火点の近い有機溶媒の使用による火災に備えて炭酸ガス消火器を装備した。

(7) 中レベル排水は一時貯溜槽の水モニターによりセル内から排出する除染液、ミキサセトラ排液など放射性廃液は一旦放射能レベルをチェックし、ホット廃液クランクまたは廃液貯溜槽に分別して流すようにした。弁操作は遠隔操作とする。

タンク容量 : 20 l

材質 : SUS-28

モニター : Aloka MWR-102 (シールド付)

(8) 目的核種( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  など)を分離した後の試料溶液はそのまま廃棄せず、地下設置予定のシールド付タンク(×6)に保存し、必要時に pump up し処理できるよう SUS-28 の配管をおこなう。

(9) 試料搬入は液体試料なので注入用専用の配管をおこない、ドロワコンテナ(15 cm 鉛厚)用の芯出架台も併設した。

(10) 可能な限り最大の開口部(800 mm × 500 mm)を背面に設け、気密扉は透明にし、除

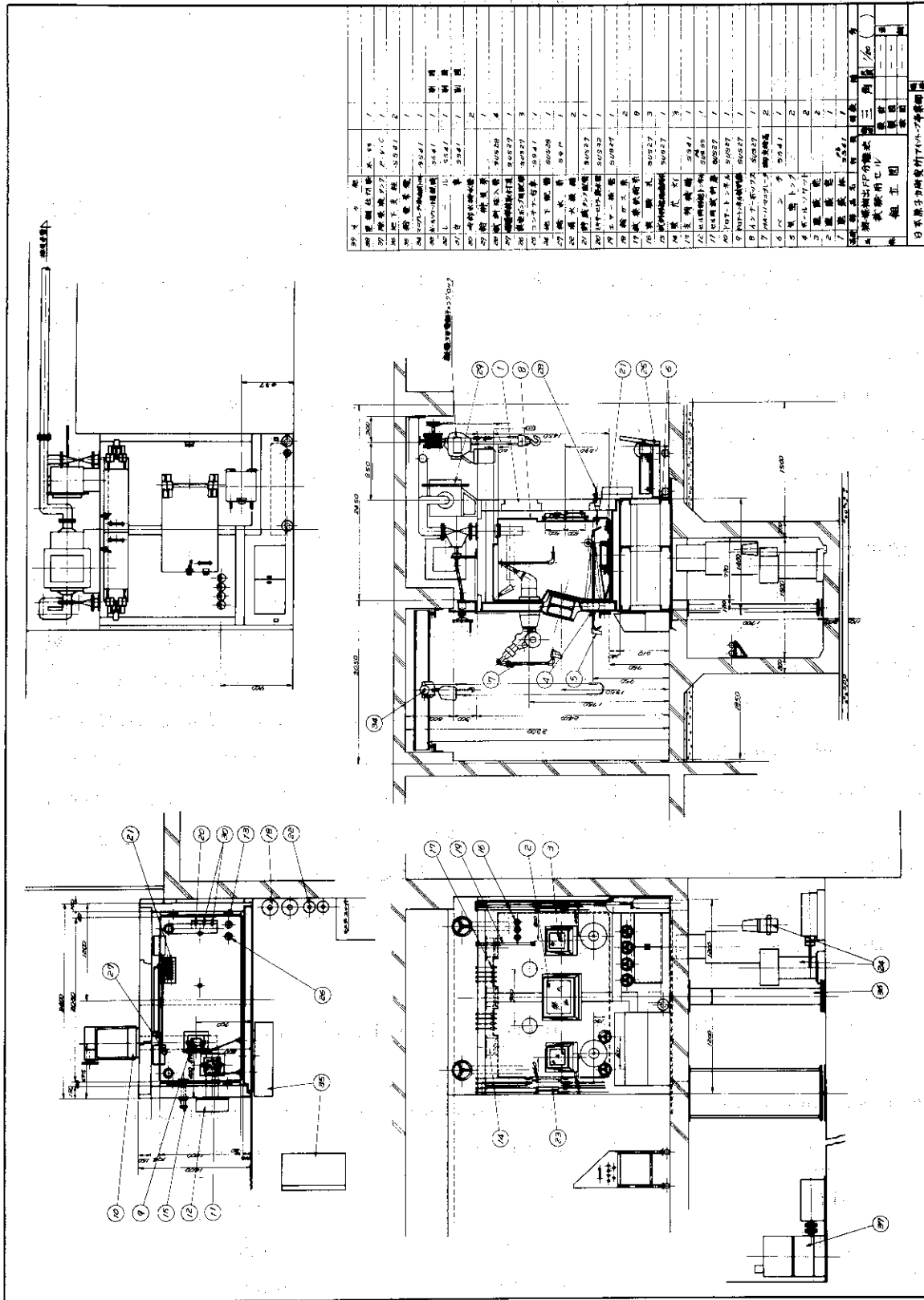


Fig.24

染・内装機器保守に便なるようグローブを2ヶ設けた。また開扉せずに小物体をセル内に挿入するための200mmφの小窓を設けた。

(11) セル側排気浄化装置はAECフィルタを2ヶ直列に收容できるようにし、フィルタ交換機構を背圧の影響を受けないよう改良した。

(12) 隣接予定の“固化セル”への連絡を考慮して設計した。

設計に当っては担当グループ間で定期的に設計打合わせをおこなった。46年1月から約5ヶ月間計15回以上の討論をおこなった。とくに廃液中の多核種の共存することによる遮蔽計算、発熱の検討および排出気体中のα放射体の安全性の検討など貴重な経験および資料を得ることができた。

建設工事における、既設建家の構造強度、既設セル(3基)の撤去、建家クレンの増設および既設排気管の撤去等、問題点が多岐に渡っているので関係課室との打合せ、手続きおよびスケジュール調整に苦心を払った。

工事は47年1月の搬入に始まり約3ヶ月の工事期間で完了し、放射線漏洩試験、気密試験および性能試験に合格し、溶媒抽出FP分離法の試験開発にとりかかりつつある。総工費は3,400万円であった。

## 10.2 線源用ケーブの改造

既設のケーブは線源製造用とFP-R1分離技術開発用の2ケーブが隣接しており、相互のクロスコンタミネーションを防護するために中間間仕切部の扉(電動スライド式)を閉じ、更に気密構造の盲蓋を取付けることになった。ケーブ操作に欠かすことの出来ない内部モノレールホイストは中間扉部を貫通し、1基で両ケーブの重化物操作および試料移動に使用していたので、新たに同仕様の300kgの特注ホイストを1基増設した。増設分のホイストは設計の容易なことを考慮して線源ケーブ(01)に設置し、旧ホイストはFPケーブ(02)の付属装置とした。改造工事はケーブの使用日程を調整し、除染の後11月4日から11月22日の18日間に完了させた。経費は125万円であった。現在良好な状態で使用されている。

除染は工事がケーブ内上部になるので注意して実施した。作業は延30人で2日間に亘っておこなわれたが、除染前後の汚染状況をTable 8に示す。

Table 8 Data of decontamination in hot cave

Wipe test position	Pre-decontamination (Kcpm per cm <sup>2</sup> )	Post-decontamination (cpm per cm <sup>2</sup> )
Storage pit	>100	300
Partition door	80	300
Monorail hoist	30	600
Ceiling	1	BG
Floor	30	BG

そのほかマニプレータの荷重負担を軽減させるために線源ケーブルの貯蔵装置を従来のピット／吊り籠方式を改良し、貯蔵籠をピット遮蔽プラグに固定し、マニプレータ操作で容易に貯蔵および庫出し作業が出来るよう改善し、満足すべき結果を得た。

#### あとがき

過去数年あるいはそれ以上の長期にわたり、継続して進められてきた2、3の研究が多岐の成果を納めて完了するに至った。この間それらの仕事に与えられた各方面からの支援に対し厚く感謝する。

一つのテーマの終結は同時に新しい仕事の発足につながることであり、I製造の進むべき道がそこに示される。最近特に各方面との有機的な繋がりとか協力関係の必要性が唱えられているが、技術開発・研究の面に於てなお痛切に感じる所であり、また期待する所でもある。

終りに本報告中に記述されている成果の殆んどは、研究炉管理部、保健物理・安全管理部、技術部、管理部などの研究支援部門および事務部門の方々の御助力に負うて遂行されたものであり、ここに記して厚く感謝の意を表したい。

そのほかマニプレータの荷重負担を軽減させるために線源ケーブルの貯蔵装置を従来のピット／吊り籠方式を改良し、貯蔵籠をピット遮蔽プラグに固定し、マニプレータ操作で容易に貯蔵および庫出し作業が出来るよう改善し、満足すべき結果を得た。

#### あとがき

過去数年あるいはそれ以上の長期にわたり、継続して進められてきた2、3の研究が多岐の成果を納めて完了するに至った。この間それらの仕事に与えられた各方面からの支援に対し厚く感謝する。

一つのテーマの終結は同時に新しい仕事の発足につながることであり、I製造の進むべき道がそこに示される。最近特に各方面との有機的な繋がりとか協力関係の必要性が唱えられているが、技術開発・研究の面に於てなお痛切に感じるところであり、また期待するところでもある。

終りに本報告中に記述されている成果の殆んどは、研究炉管理部、保健物理・安全管理部、技術部、管理部などの研究支援部門および事務部門の方々の御助力に負うて遂行されたものであり、ここに記して厚く感謝の意を表したい。

## 付録 1

## 昭和 46 年度口頭発表一覧

表 題	発 表 者	発 表 機 関
1.銅フタロシアニン-無金属フタロシアニン混合系における反跳原子の化学的挙動	工藤博司, 天野 恕	日本化学会第 24 年会 大阪 (1971.4)
2.Hg-197 の絶対測定	竹内紀男, 石川 勇	応用物理学会 東京 (1971.4)
3.クロム酸カリウムのチラルド・チャルマ-効果における照射条件の寄与	加藤 岑生, 田中吉左右 天野 恕	日本化学会第 24 年会 大阪 (1971.4)
4. Peak-to-trough 比と Two-mode-fission 機構	馬場 宏, 馬場澄子	" (1971.4)
5. 薄層クロマトグラフィーによる RI 化学形の検定。(I)	胡瀬正和, 天野 恕	" (1971.4)
6. 中性子照射した塩化カリウムからの硫酸ナトリウム ( $^{35}\text{S}$ ) の製造	加瀬利雄, 四方英治 天野 恕	" (1971.4)
7. $^{238}\text{U}$ の陽子核分裂における質量収率曲線の解析。	馬場澄子, 馬場 宏 海沢弘一, 鈴木敏夫 夏目晴夫, 天野 恕	" (1971.4)
8. $\gamma$ 線に対する NaI(Tl) 検出系の応答関数の解析化。	関根俊明, 馬場澄子 馬場 宏, 天野 恕	日本原子力学会年会 大阪 (1971.4)
9. 有機合成における微量操作	保泉 澄	第 8 回理工学における 同位元素研究発表会 東京 (1971.4)
10. Level Density Based on the Discrete Single Particle Levels.	馬場 宏	Int. Conf. on Statistical Properties of Nuclei, Albany, N.Y., (1971.8)
11. A pairing model nuclear level density.	馬場 宏	Int. Conf. on Statistical Properties of Nuclei, Albany, N.Y., (1971.8)
12. アノードックストリップングボルタンメトリーによる放射性亜鉛製品中の微量亜鉛の定量	謝 俊雄, 照沼久寿男 海老原寛, 鈴木恭平	日本分析化学会 東京 (1971.10)



表 題	発 表 者	発 表 機 関
13. アルミニウムイオン共存下における Cs, Sr, Ce の陽イオン交換樹脂への吸着と分離.	久保田 益充, 佐藤 彰, 天野 恕	第 15 回 放射化学討論会 京都 (1971.10)
14. 光電ピーク法による $\gamma$ 線スペクトルの解析.	馬場 宏, 馬場 澄子, 岡下 宏, 鈴木 敏夫	" (1971.10)
15. NaI(Tl) 検出器による $\gamma$ 線スペクトルの計算機解析.	岡根 俊明, 馬場 澄子, 馬場 宏, 天野 恕	" (1971.10)
16. フタロシアニン錯体における反跳原子の挙動に関する固体化学的考察	工藤 博司, 天野 恕	" (1971.10)
17. 中性子照射した AlN からの燃焼法による $^{14}\text{C}$ の放出とその機構.	畑 建太郎, 四方 英治, 天野 恕	" (1971.10)
18. フェロセンとその誘導体の反跳化学	海老原 寛, M. ヒルマン	" (1971.10)
19. 再処理廃棄物からの有用 RI 分離・精製技術開発の諸問題	天野 恕	日本インダストリーセンター 講習会 (1971.11)
20. FP からの有用 RI 製造技術の開発	天野 恕	第 10 回 日本アイソトープ 会議 東京 (1971.11)
21. メチルブロマイドの中性子照射で生ずる $^{80\text{m}}\text{Br}$ と $^{82}\text{Br}$ の化学形分布にたいする相の影響	田中 吉左右	京大, 原子炉実験所 ホットアトム短期研究会, 熊取 (1972.1)
22. 核燃料再処理廃液からの大量 FP RI 製造	天野 恕	東北大, 産学 製錬 研究所 研究会講演 仙台 (1972.1)
23. 核融合炉と公害	天野 恕	名古屋大学プラズマ研究 所 パネル討論会 名古屋 (1972.2)
24. アイソトープの製造施設について — 設計と運転経緯 —	立川 克浩, 久保田 益充	日本原子力学会ホットラ ボ委員会, 東京 (1972.2)
25. 原子炉照射用アルミニウム製試料容器の耐圧強度	山林 尚道, 岡根 章五, 伊藤 太郎	日本原子力学会 47 年 年会, 平塚 (1972.3)
26. ヨウ素-131 大量製造施設排気炉過装置の炉過性能	出雲 三四六, 井口 明, 山口 五十夫, 佐藤 彰, 赤石 悟, 伊藤 太郎	" (1972,3)

## 付録 2

## 昭和46年度学術誌発表一覧

表 題	発 表 者	発表機関誌名
1. Preparation of Tc-99m by direct adsorption from organic solution	館盛勝一, 天野 恕, 中村治人	J.Nucl.Sci.Tech., <u>8</u> , (7) 357-362 (1971)
2. Observation of Neutron Dose Dependence of the Apparent Initial Retention in Chloro-Indium Chloro-Phthalocyanine	工藤博司, 吉原資二	Radiochim.Acta. <u>15</u> , 167-169(1971)
3. A Fast Computer Analysis of the $\gamma$ Spectrum from Ge(Li) detectors.	馬場 宏, 岡下 宏, 馬場澄子, 鈴木敏夫, 梅沢弘一, 夏目晴夫	J.Nucl.Sci.Tech., <u>8</u> , (12) 41 ~ 50 (1971)
4. NaI(Tl) 検出器による $\gamma$ 線スペクトロメトリーに見られた消滅 $\gamma$ 線エスケープピークのシフト	関根俊明, 馬場 宏	日本原子力学会誌, <u>13</u> , (8) 453-455(1971)
5. Peak-to-trough ratio and the two-mode-fission mechanism.	馬場 宏, 馬場澄子	Nucl.Phys., <u>A175</u> , 199-216 (1971)
6. Mass distribution and the total fission cross section in the fission of $^{238}\text{U}$ with protons of energies ranging between 13 and 55 MeV.	馬場澄子, 梅沢弘一 馬場 宏	Nucl. Phys., <u>A175</u> , 177-198 (1971)
7. 核燃料再処理廃棄物から有用 R I の分離・精製.	天野 恕	原子力工業, <u>17</u> , (7) 10 ~ 15 (1971)
8. ガスフロー計数管内においた線源表面の電荷によるプラトー曲線の歪.	渡辺 鑽, 印田順一, 源河次雄	Radioisotopes, <u>21</u> , (2) 15-19 (1972)
9. 分離精製用簡易ガスクロマトグラフ	守屋 孝	Isotope News, <u>4</u> , 18-20 (1972)
10. Direct Preparation of $^{35}\text{S}$ -Labeled Sulfate from Neutron Irradiated Potassium Chloride.	四方英治, 加瀬利雄, 天野 恕	J.Nucl.Sci.Tech., <u>9</u> , (2) 18-24 (1972)

## 付録 3

## 昭和46年度JAERIレポートおよびJAERI-Mレポート一覧

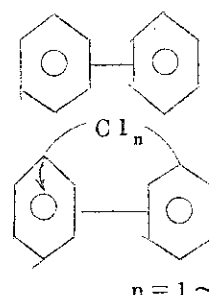
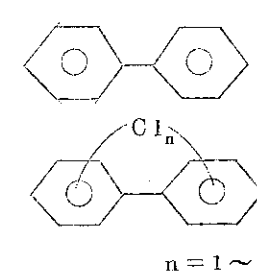
表 題	著 者	
1. Ge(Li)検出器による $\gamma$ 線スペクトルの解析コード, BOB70.	馬場澄子, 岡下 宏, 馬場 宏	製造資料-1089 JAERI-レポート 1216 (1971.9)
2. Decay analyses of some fission product nuclides with medium half-lives.	馬場澄子, 馬場 宏, 梅沢弘一, 鈴木敏夫, 佐藤 忠, 夏目晴夫	製造資料-1092 JAERI-レポート 1211 (1971.7)
3. $\gamma$ 線に対するNaI(Tl)検出器系の応答関数の解析関数表示	関根俊明, 馬場澄子, 馬場 宏	製造資料-1103 JAERI-M-レポート 4590 (1971.10)
4. 標識コロイドの製造調査報告	四方英治	製造資料-1106 JAERI-M-レポート 4727 (1971.3)

## 付録 4

## 昭和46年度出願特許一覧

表 題	発 表 者	出願番号その他
Novel Method of Producing Radioactive Iodine.	四方英治 天野 恕	英国出願 (出願中) No. 24937-71 1971年3月22日. 米国出願 No. 125,337, 1971年3月17日
放射性炭素C-14の製造方法	四方英治 畑 進太郎 天野 恕	昭和46年特許願(出願中) 第30487号 昭和46年5月15日
イオウ-35にて標識した硫酸アルカリ金属塩の製造方法	四方英治 加瀬 利雄 天野 恕	昭和46年特許願(出願中) 第30487号 昭和46年5月13日
放射性ヨウ素の製法	四方英治 天野 恕	昭和46年特許願(出願中) 第75414号 昭和46年9月29日

JAERI-M 5413 正 誤 表

ページ	行 など	誤	正
要 旨 (英文)	上から4行目	Centre	Center
"	8 "	"	"
"	8 "	described	described
1	上から2行目	開する部分を…	開する部分を…
2	下から3行目	学門的興味	学問的興味
"	" 2 "	再々	更に
9	" 8 "	Technd.	Technol.,
11	" 4 "	表1	Table 1
14	上から7 "	表1	Table 1
19	図	 <p style="text-align: center;">n=1~10</p>	 <p style="text-align: center;">n=1~10</p>
21	1行目	トリフェルメタン…(…	トリフェニルメタン…(…
"	下から6行目	3. Shiro Ik <sub>^</sub> gami	3. Shiro Ikegami
"	" 5 "	Kazunori Enog <sub>^</sub> ki	Kazunori Enogaki
26	上から15行目	洗条	洗浄
"	" 20 "	<sup>132</sup> Cs, …… <sup>142</sup> Pm	<sup>137</sup> Cs, …… <sup>147</sup> Pm
28	" 4行目	検討対照とした	検討対象とした
35	" 2 "	技術をとものに	技術をもとに
"	下から8行目	モクブデン	モリブデン
36	上から15行目	…2.2.2参照)	…3.2参照)
"	" 18 "	滴下評量	滴下秤量
37	" 7行目	L.A.SLIV	L.A.SLAV
39	" 9 "	クロマトグラムA(A)	クロマトグラム(A)
47	" 25行目	低下をさせる	を低下させる
50	" 16 "	Hatsume	Natsume
60	下から13行目	(6)発火点の近い	(6)発火点の低い