

JAERI-Tech
2001-095



JP0250082



$^{139}\text{La} (\text{p},\text{n}) ^{139}\text{Ce}$ 反応による ^{139}Ce の製造

2002年 1月

石岡 典子・出雲 三四六・橋本 和幸・小林 勝利
松岡 弘充・関根 俊明

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

$^{139}\text{La}(\text{p},\text{n})^{139}\text{Ce}$ 反応による ^{139}Ce の製造

日本原子力研究所東海研究所研究炉部

石岡 典子+・出雲 三四六・橋本 和幸・小林 勝利
松岡 弘充・関根 俊明+

(2001年12月11日受理)

^{139}Ce は半減期 $T_{1/2}=137.2$ day で EC 崩壊して 165.9 keV の γ 線を放出し、Ge 検出器の計数効率校正用に利用される。本研究では、 $^{139}\text{La}(\text{p},\text{n})^{139}\text{Ce}$ 反応によって ^{139}Ce を製造するために必要なターゲットの調整法ならびに ^{139}Ce とランタンとの化学分離法を検討した。

その結果、金属ランタン及び酸化ランタン粉末は、 ^{139}Ce を製造するためのターゲットとして用いられることを確認した。ランタンターゲットと生成した ^{139}Ce の分離については溶媒抽出法とイオン交換法を比較した。

Production of ^{139}Ce by the $^{139}\text{La}(\text{p},\text{n})^{139}\text{Ce}$ Reaction

Noriko S. ISHIOKA⁺, Mishiroku IZUMO, Kazuyuki HASHIMOTO,
Katsutoshi KOBAYASHI, Hiromitsu MATSUOKA and Toshiaki SEKINE⁺

Department of Research Reactor
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 11, 2001)

To produce a carrier-free ^{139}Ce to be used as an efficiency-calibration source for Ge detectors, a target-preparation method and a chemical separation method were studied. It was found that commercially available powders of lanthanum-oxide and lanthanum metal are applicable to a target material in the nuclear reaction $^{139}\text{La}(\text{p},\text{n})^{139}\text{Ce}$. In the separation of ^{139}Ce from an irradiated lanthanum target, a solvent-extraction method and an ion-exchange method gave final products in good chemical purity.

Keywords: Cerium-139, Lanthanum Oxide, Lanthanum Metal,
Solvent Extraction, Ion Exchange, HDEHP, Nuclear Reaction,
Chemical Separation

⁺ Department of Radiation Research for Environment and Resources, Takasaki
Radiation Chemistry Research Establishment

目 次

1. 序論 -----	1
2. 実験方法 -----	1
2.1 ターゲット物質の調製 -----	1
2.1.1 金属ランタンターゲットの調製 -----	1
2.1.2 酸化ランタンターゲットの調製 -----	2
2.2 陽子照射 -----	3
2.3 化学分離 -----	3
2.3.1 溶媒抽出法 -----	4
2.3.2 イオン交換法 -----	4
2.3.3 遠隔化学分離 -----	5
2.4 測定 -----	5
3. 結果と考察 -----	5
4. 結論 -----	6
謝辞 -----	6
参考文献 -----	6
付録 -----	22
溶離液中の臭素酸濃度 -----	22

Contents

1. Introduction -----	1
2. Experimental -----	1
2.1 Preparation of Targets -----	1
2.1.1 Preparation of a Lanthanum Metal Target -----	1
2.1.2 Preparation of a Lanthanum-oxide Target -----	2
2.2 Proton Irradiation -----	3
2.3 Chemical Separation -----	3
2.3.1 Solvent Extraction Method -----	4
2.3.2 Ion Exchange Method -----	4
2.3.3 Remote Chemical Separation -----	5
2.4 Measurement -----	5
3. Results and Discussion -----	5
4. Conclusion -----	6
Acknowledgements -----	6
References -----	6
Appendix -----	22
Concentration of HBrO ₃ in the Effluent -----	22

1. 序論

^{139}Ce （半減期 137.2 d）は、165.9 keV の γ 線を放出し、主に混合核種線源や環境試料分析における放射能標準容積線源に調製されて、Ge 検出器の計数効率校正に利用されている。これは ^{139}Ce が比較的長半減期で単一の γ 線を放出し、しかもその γ 線エネルギーが計数効率曲線の変曲点付近に位置していることによる。

^{139}Ce 製造については、 $^{139}\text{La}(\text{d},2\text{n})^{139}\text{Ce}$ 、 $^{139}\text{La}(\text{p},\text{n})^{139}\text{Ce}$ などの核反応による製造の報告がある^{[1],[2]}。これらの報告では、ターゲットとして銅板上に溶融した金属ランタンやランタン箔が用いられている。ランタンとセリウムの化学分離法は、溶媒抽出法やイオン交換法が報告されている^{[1],[2],[3],[4]}。彼らは、いずれもセリウムを 3 倍から 4 倍に酸化させた後、ランタンとの化学分離を行っている。

本研究では、金属ランタン粉末及びこれまで報告のない酸化ランタン粉末をターゲットとして使用することが可能であるか実験を行った。また、ランタンターゲットから ^{139}Ce を化学分離する方法として溶媒抽出法とイオン交換法の 2 通りについて比較検討を行った。

本報告では、 ^{139}Ce の製造を行うことを目的に実施した技術開発の結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 ターゲット物質の調製

ターゲット物質であるランタンは、希土類元素に属し、 ^{139}La の天然同位体存在比が 99.91% とほぼ單一同位体元素である。

金属ランタンは、融点が 920°C で銀白色を呈し、空気中に静置すると表面が酸化被膜に覆われ水酸化物となる。このため、金属ランタンの保管に際しては、粉末状の場合は流動パラフィン中に入れ、塊状の場合は不活性ガス中に密封するなどして性状変化を防いでいる。

一方、酸化ランタンは、金属ランタンを酸素中で加熱 (450°C) 燃焼することによって得られ、その融点は 2315°C で熱的にはきわめて安定であるが、空気中の水蒸気や二酸化炭素を吸収しやすい。また、これまでの経験から希土類元素酸化物は成型した後、そのまま空気中に静置しておくと粉末化する。

これらのことより、それぞれのターゲット物質における調製方法について検討したので以下に述べる。

2.1.1 金属ランタンターゲットの調製

金属ランタン粉末は、純度 99.9% 以上で 20 mesh 以下の高純度化学研究所製を用いた。この金属ランタン粉末は、流動パラフィン中に保管されていたため、使用時にはあらかじめキシレンで十分に洗浄を行った。ターゲットとして成型するために、約 1 g の金属ランタン粉末を直径 15 mm の金型に入れてプレスし、この時の成型圧力と硬度の関係を調べた。成型圧力 50 kg/cm² から 680 kg/cm² の範囲で、ターゲットの硬さを硬度計により測定した。結果を Fig.1 に示す。硬度の指示値は相対値であり、各々アルミニウムで 95、鉛で 85、銅で 97.5 の硬度に相当する。成型圧力 200 kg/cm² 以下における成型物は、取り扱い中に形状を維持できないが、400 kg/cm² 以上の成型物は、アルミニウム又は鉛相当の硬さを持ち、取り扱いも容易である。従って 20 mesh 以

以下の金属ランタン粉末をターゲットとして取り扱うには、成型圧力として少なくとも 400 kg/cm^2 以上でプレスし、アルミニウム相当の硬さを与えて用いることとした。

次に、成型圧力 680 kg/cm^2 で調製した金属ランタン（約 1 g）ターゲットを空気中に静置し、この時の金属ランタンターゲットの形状と重量の変化を調べた。重量の経時変化を Fig.2 に示す。ターゲットの形状は、成型して約 2 時間後にはターゲット表面に水酸化ランタンが形成され、ターゲットは徐々に粉末化し始める。これに合わせて重量は、Fig.2 からもわかるように最終的に 43%まで増加する。

以上のことから、金属ランタン粉末を成型してターゲットとして用いるには、 400 kg/cm^2 以上の成型圧力を必要とし、成型後は、空気中の水分との接触をさけることが必要であることがわかった。したがって、我々はターゲットを照射前と照射後において不活性ガス中に保管し、照射もヘリウムガス雰囲気中で行うこととした。

^{139}Ce の製造試験に用いる厚い金属ランタンターゲットは、成型圧力 700 kg/cm^2 で、 800 mg/cm^2 、直径 15 mm に調製した。調製後のターゲットは、ただちに照射位置に取り付け、ヘリウムガス雰囲気に置換して照射を行った。

2.1.2 酸化ランタンターゲットの調製

酸化ランタン粉末は、純度 99.99% 以上の高純度化学研究所製を用いた。ターゲットとして取り扱うために、酸化ランタン粉末約 1 g を直径 15 mm の金型に入れてプレスした。成型直後の酸化ランタンターゲットの成型圧力 ($200 \text{ kg/cm}^2 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$) と硬度の関係を硬度計により測定した。結果を Fig.3 に示す。成型圧力 400 kg/cm^2 以上になると硬度は増加し、 700 kg/cm^2 ではほぼ鉛板に相当する硬さを持つため、ターゲットとしての取り扱いは容易となる。従って、酸化ランタン粉末を加圧成型法によりターゲットとする場合、成型圧力は 700 kg/cm^2 、またはそれ以上で成型することが望ましいことがわかった。

次に、成型圧力 700 kg/cm^2 で調製した酸化ランタン（約 1 g）ターゲットを空気中に 10 日間静置し、この時のターゲットの形状と重量の変化を調べた。重量変化の結果を Fig.4 に示す。重量は、静置直後から 50 時間後までは急激に増加し、最終的には 13.2% の増加が認められた。また成型した酸化ランタンターゲットは、約 2 時間後に膨潤し粉末化してしまうため、ターゲットとして取り扱いはできない。成型後、24 時間空気中に静置した試料の組成を X 線回析法により分析した。結果を Fig.5 に示す。比較のため、保存状態が良好な酸化ランタン粉末及び水酸化ランタン粉末について同じく分析を行った。結果を Fig.6, 7 に示す。この結果から、成型後の酸化ランタンターゲットを空気中に置くことにより、 $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{La}(\text{OH})_3$ 反応が起こり、酸化ランタンと水酸化ランタンとの混合状態であることがわかった。

以上のことから、酸化ランタン粉末をターゲットとして用いる場合、水酸化ランタンに変化するのを防ぐために、加圧成型後は空気との接触を避けることとし、金属ランタンの保管と同様に不活性ガス中に密封した。

製造試験に用いる厚い酸化ランタンターゲットの調製は、酸化ランタン粉末 0.888 g を直径 15 mm の金型に入れ、プレス器を用いて約 700 kg/cm^2 で厚さ 503 mg/cm^2 に加圧成型した。加圧成型後、ただちに加速器ビーム照射専用のホルダーに取り付け、ヘリウムで置換、密封した。

2.2 陽子照射

金属ランタンターゲットを原研 TIARA（高崎研放射線高度利用センター）の AVF サイクロトロンを用い、陽子ビーム 20 MeV、照射電流 $2.8 \mu\text{A}$ で 12.3 時間照射した。照射ホルダーを Fig.8 に示す。照射には、ターゲットを装着した照射ホルダーの搬送、照射部への設置、照射及び回収のすべてを遠隔操作によりおこなうことができる最新式の照射装置を用いた。

酸化ランタンターゲットの照射には、原研タンデム加速器を用い、陽子ビーム 15 MeV、照射電流 $0.6 \mu\text{A}$ で 16.9 時間照射した。このとき使用した照射ホルダーを Fig.9 に示す。

どちらの照射においても、照射中はターゲットが保持されている部分へヘリウムガスを導入し、ターゲット表面における冷却を行った。ターゲットの後面は、水による冷却を行った。冷却用のヘリウムガスの放射能を酸化ランタンターゲットの照射時に Ge 検出器でモニターしたところ、純 β^+ 核種の生成を認めた。これは、酸化ランタンターゲットに由来する $^{16}\text{O}(\text{p},\text{pn})^{15}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{18}\text{N}$ 反応からの ^{15}O 及び ^{18}N と考えられる。

照射後、金属ランタンターゲットの場合は搬送装置によって数時間後に回収し、ポリエチレン容器に移してから約 26 日間放射能を冷却した。また、酸化ランタンターゲットの場合は数日後に照射ホルダーを回収し、その後、ヘリウム雰囲気中でホルダーごと約 40 日間放射能を冷却した。照射後のターゲットは、いずれの場合も成型直後の形状を保持し、健全であることを確認した。なお、金属ランタン、酸化ランタンの照射に用いた原研 TIARA の AVF サイクロトロン及びタンデム加速器の利用上に区別は無く、単にマシンタイムの都合により各々を照射した。

2.3 化学分離

照射したランタンから無担体のセリウムを分離する方法として、溶媒抽出法^{[1],[3],[4]}とイオン交換法^[2]が報告されている。いずれも Ce(III)を Ce(IV)に酸化してランタンと分離した後、逆抽出または溶出により Ce(III)に還元して回収することを基本としている。

溶媒抽出法による報告では、抽出剤の Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid [HDEHP] を n-heptane で希釈して有機相とし、水相には 10 M HNO₃ に酸化剤として KBrO₃ 又は NaBrO₃ を加えて Ce(IV)の抽出を行っている。抽出後は、洗浄を数回行ってランタンを充分に除去したのち、2~10 M HNO₃ に数%の H₂O₂ を加えて逆抽出している。これらの報告の中で、O'Brien^[4] らは、有機相の HDEHP 濃度及び水相の HNO₃ 濃度変化に伴う Ce の分配比を求めている。その結果、0.15 M~1 M の HDEHP の濃度では、Ce の分配比は、上昇はするものの分配比に急激な変化は見られない。また、HNO₃ 濃度に関しては、8~10 M HNO₃ の範囲で Ce の分配比が最高になっていることを示している。Neirinchx^[1] らは、これらの結果を、ランタン箇をターゲットとした $^{139}\text{La}(\text{d},2\text{n})$ 反応で生成する ^{139}Ce の分離法として応用している。彼らは、0.3 M HDEHP/n-heptane を有機相とし、水相は 1 M KBrO₃/10M HNO₃ として 98.5%以上の化学收率を得ているが、最終製品中にカリウムイオンが固形分として残るということを指摘している。

一方、イオン交換法では、Mayer^[2] らはカリウムイオンの混入を防ぐために、KBrO₃ 溶液を陽イオン交換樹脂で HBrO₃ 溶液に変え、これを 0.075 M HBrO₃/7.89 M HNO₃ として酸化剤及びランタン溶離液に用いている。また、彼らは HNO₃ の濃度について、7.89 M HNO₃ よりも 6.0 M HNO₃ の方が、Ce 分配係数が高いと報告している。しかし、HBrO₃ の濃度に関しては、0.075 M

で一定にしているため $\text{HBrO}_3/\text{HNO}_3$ 系における HBrO_3 の濃度と Ce の分配係数の関係は明らかでない。

そこで我々は、溶媒抽出法とイオン交換法を用いて ^{139}Ce とランタンの分離状態を比較する実験を行った。イオン交換法については、 HBrO_3 の濃度を明らかにするため、あらかじめ HBrO_3 濃度と Ce の分配係数を溶媒抽出法により求め、必要な HBrO_3 濃度を決定しておいた。(付録参照)

実験は、照射済みの La_2O_3 ターゲットを 6 M HCl 6 ml で溶解したのち、2 分割して 2.3.1 及び 2.3.2 の方法で行った。

また、分離方法の検討を行ったのち、比較的多量の製造が可能な遠隔操作のできる製造装置を作成し、これを用いて照射済金属ランタンターゲットからの ^{139}Ce の分離実験を行った。

2.3.1 溶媒抽出法

溶媒抽出法では、Peppard らの方法^[3]を応用した。Fig.10 に示すように、6 M HCl で溶解したランタン溶液を蒸発乾固した後、conc. HNO_3 5 ml を加え溶液を硝酸系とした。完全に硝酸系とするため蒸発乾固を行い、再び conc. HNO_3 5 ml を加え蒸発乾固した。室温にて冷却後、酸化剤として 1M $\text{KBrO}_3/10\text{M HNO}_3$ を 10 ml 加え、臭素フュームが発生するまでゆっくりと加温した。この場合、臭素フュームを完全に追い出すと溶液中に酸化剤が不足し、Ce(IV)が Ce(III)に戻ってしまうので注意した。冷却後、有機相として 0.3 M HDEHP/n-heptane を 10 ml 加え、3 分間振とう抽出した。2 相を分離後、有機相に 1 M $\text{KBrO}_3/10\text{M HNO}_3$ を 10 ml 加え、再び 3 分間振とう抽出し、洗浄した。次に、3% $\text{H}_2\text{O}_2/10\text{M HNO}_3$ を 10 ml 加え、3 分間振とうし、逆抽出した。分離した水層を蒸発乾固し、1 M HCl 2 ml を加え、蒸発乾固し、塩酸系とした。最後に 5 ml の 0.1 M HCl とした。

2.3.2 イオン交換法

イオン交換法では、基本的に Mayer らの方法^[2]を用いたが、付録に示した実験結果から、酸化剤の濃度は 0.12 M $\text{KBrO}_3/6\text{M HNO}_3$ (以下、E-1 溶液と言う) とした。陰イオン交換法による ^{139}Ce の分離過程を Fig.11 に示す。

陰イオン交換樹脂には、Diaion SA#100、 Cl^- 形、100-200 mesh、5 ml (直径 15 mm) を用い、溶出口はテフロンコックにより流速を 1.2 ml/min に維持した。陰イオン交換樹脂は、あらかじめ 5 M HNO_3 を充分流し、次に中性となるまで水洗した後、E-1 溶液で満たした。6 M HCl で溶解した照射後の La_2O_3 ターゲットは、溶媒抽出法の場合と同様に硝酸系にしてから E-1 溶液を 10 ml 加え、臭素フュームが発生するまでゆっくりと加温した。室温にて冷却後、陰イオン交換カラムに注入し、E-1 溶液約 450 ml でランタンを溶離した。次に、6M HNO_3 5 ml を流した後、溶離液として 0.5M HNO_3 を約 30 ml 注入し、 ^{139}Ce を溶離した。 ^{139}Ce を含んだ溶出液は、蒸発乾固後、約 1 M HCl 2 ml で溶解し、再び蒸発乾固した後、 ^{139}Ce を 1 M HCl 5 ml 溶液とした。この分離におけるランタンと ^{139}Ce の溶離曲線を Fig.12 に示す。ランタンの定量は、誘導結合プラズマ発光分析法により行った。

2.3.3 遠隔化学分離

原研高崎研 AVF サイクロトロンで照射した金属ランタンターゲットから、 ^{139}Ce を化学分離する方法としてイオン交換法を採用した。ここでは、分離操作を遠隔的に行うことのできる装置を作製し、ターゲットの溶解から精製まで行った。遠隔化学分離装置の系統図を Fig.13 に示す。装置は、主に溶解槽、陰イオン交換カラム、蒸発槽、廃液槽からなり、溶液は、液送ポンプを用いて移動させた。分離工程は、Fig.10 に示したように酸化ランタンターゲットと同様に行った。まず、溶解槽にて金属ランタンターゲットを溶解し、蒸発乾固・冷却をおこなった後、E-1 溶液で再溶解し、加温により Ce(III)を Ce(IV)に酸化した。あらかじめ調製済みの陰イオン交換カラムへこの溶液を注入した。注入後、カラムに充填されたランタンを除去するため、再び E-1 溶液約 250 ml を、流速 1.8ml/min で溶解槽を経由して注入した。次に、6 M HNO₃ でカラム内の HBrO₃ を除去した後、0.5 M HNO₃ で Ce(IV)を溶離した。溶出液は、蒸発槽に回収し、蒸発乾固により硝酸を除去し、最終的に 1 M HCl で ^{139}Ce を溶解・回収した。以上の操作はすべて遠隔操作により行った。

これらの分離操作において発生する蒸気は、吸引・冷却により液体とし、ガスは吸着処理を行った。全ての系において、廃液は廃液槽に貯留し、中和処理を行った。カラムからの溶出液は、出口側の液送ポンプを作動させ流量を調節した。ランタンの溶離曲線は、Fig.12 であらかじめ確認しているため、この実験では ^{139}Ce の放射能について溶離状態を連続的に測定した。結果を Fig.14 に示す。

2.4 測定

照射直後の ^{139}Ce の生成量は、照射済みの金属ランタン及び酸化ランタンの溶解液より一定量をマイラー箇に採取して求めた。Ge 検出器で γ 線スペクトルを測定し、165.9 keV の γ 線の強度に計数効率を補正して ^{139}Ce 放射能を決定した。 ^{139}Ce の γ 線スペクトルを Fig.15 に示す。

溶媒抽出法及びイオン交換法による ^{139}Ce の放射能量については、 ^{139}Ce を含んだ最終溶液である 1 M HCl 5 ml 溶液より一定量をマイラー箇に採取し、赤外線ランプにて乾燥させ同様に測定した。

イオン交換法における ^{139}Ce の溶離に際しては、E-1 溶液については 10 ml ずつ、6 M HNO₃ と 0.5 M HNO₃ については各々 5 ml ずつ採取し、Ge 検出器による ^{139}Ce 放射能測定と誘導結合プラズマ発光分析法によるランタンの定量を行った。

3. 結果と考察

照射済みのターゲットの様子は、金属ランタンでは変化なく、酸化ランタンターゲットではビームが当たった部分がわずかに青く変色していた。いずれも形状及び硬さに関しては照射前と変化はなかった。

酸化ランタンターゲットを用いた ^{139}Ce の生成量は、照射直後で 6.16 MBq であった。これは、Keller^[5]らのシステムテクスから求めた値 6 MBq と良く一致している。 $^{139}\text{La}(p,n)$ 反応の励起関数については、10 MeV までは Wing らによる報告がある^[6]。これをもとに、10 MeV 以上は理論値を用いて生成量を計算すると、金属ランタンに比べて酸化ランタンでは約 25% 収率が減少する

ことがわかった。

ターゲットからの化学分離法について、溶媒抽出法とイオン交換法による比較実験を行った結果、溶媒抽出法における¹³⁹Ceの回収率は96%、回収した¹³⁹Ce溶液中のランタン含有量は9.27 μgで、実験に用いたランタン量の3.6×10⁻³%であった。また、抽出時の¹³⁹Ceの分配比は、2回の抽出においてそれぞれ4.2×10³、3.0×10³であった。これは文献値^[3]4×10³とほぼ一致した結果である。イオン交換法では、¹³⁹Ceの回収率78.9%、回収した¹³⁹Ce溶液中のランタン含有量23.7 μgで、実験に用いたランタン量の4.79×10⁻³%であった。なお、溶媒抽出法においては、最終物質に抽出液由来のカリウムイオンと考えられる固形分が残った。

金属ランタンターゲットを用いた¹³⁹Ceの生成量は、照射直後で9.2 MBqであった。ターゲットとの化学分離は、遠隔化学分離装置を製作し、イオン交換法を用いて2回に分けて再現性を確認した。その結果、約86%の回収率で再現性が得られた。遠隔化学分離装置では、イオン交換法での遠隔操作性に関して実験を行ったが、定常的な製造に十分使用可能な装置であることがわかった。

4. 結論

本研究の結果、金属ランタンおよび酸化ランタン粉末は、加圧成型法によりペレットとし、不活性ガス中に密封・保管し、空気との接触により水酸化ランタンに変化するのを防ぐことで、ともにターゲットとして用いられることがわかった。しかしながら、ターゲットとしての健全性及び生成量の増量などを考慮すると、金属ランタンをターゲットとして用いることが望ましいと言える。さらに、これらのターゲットに陽子照射を行い、短半減期核種の放射能を減衰させた後、¹³⁹Ceの製造分離研究を行った。

¹³⁹Ceとランタンの分離では、イオン交換法に比べ溶媒抽出法の回収率は17%ほど高く、ランタンの含有量も2分の1である。しかしながら、溶媒抽出法は、実験室規模の¹³⁹Ceの製造には適しているが、定常的な製造を目的とした場合、放射性物質の安全な取り扱い及び再現性を考慮すれば遠隔操作性の良さからイオン交換法が実際的であると考えられる。

謝辞

本実験を行うにあたり、ターゲット物質のX線回析では元原研物理部の正木典夫氏に、またランタンの化学分析では物質科学研究所の佐々木祐二氏、(財)放射線利用振興協会の武石秀世氏に多大な御協力を頂き深く感謝する。

参考文献

- [1] R. D. Neirinchx: Int. Appl. Rad. Isotopes, 21, 681 (1970).
- [2] G. D. Mayer, T. N. Vander Walt, R. G. Bohmer and P. Andersen: Radiochim. Acta, 34, 207 (1983).
- [3] D. F. Peppard, G. W. Mason, and S. W. Moline: J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 141 (1957).
- [4] H. A. O'Brien, Jr., and J. S. Eldridge: Nucleonics, 25, 41 (1967).
- [5] K. A. Keller, J. Lange and H. Munzel, "Q-value and excitation functions of nuclear reactions," Springer-Verlag, Berlin (1974).
- [6] J. Wing and J. R. Huisenga, Phy. Rev. 128 280 (1962).

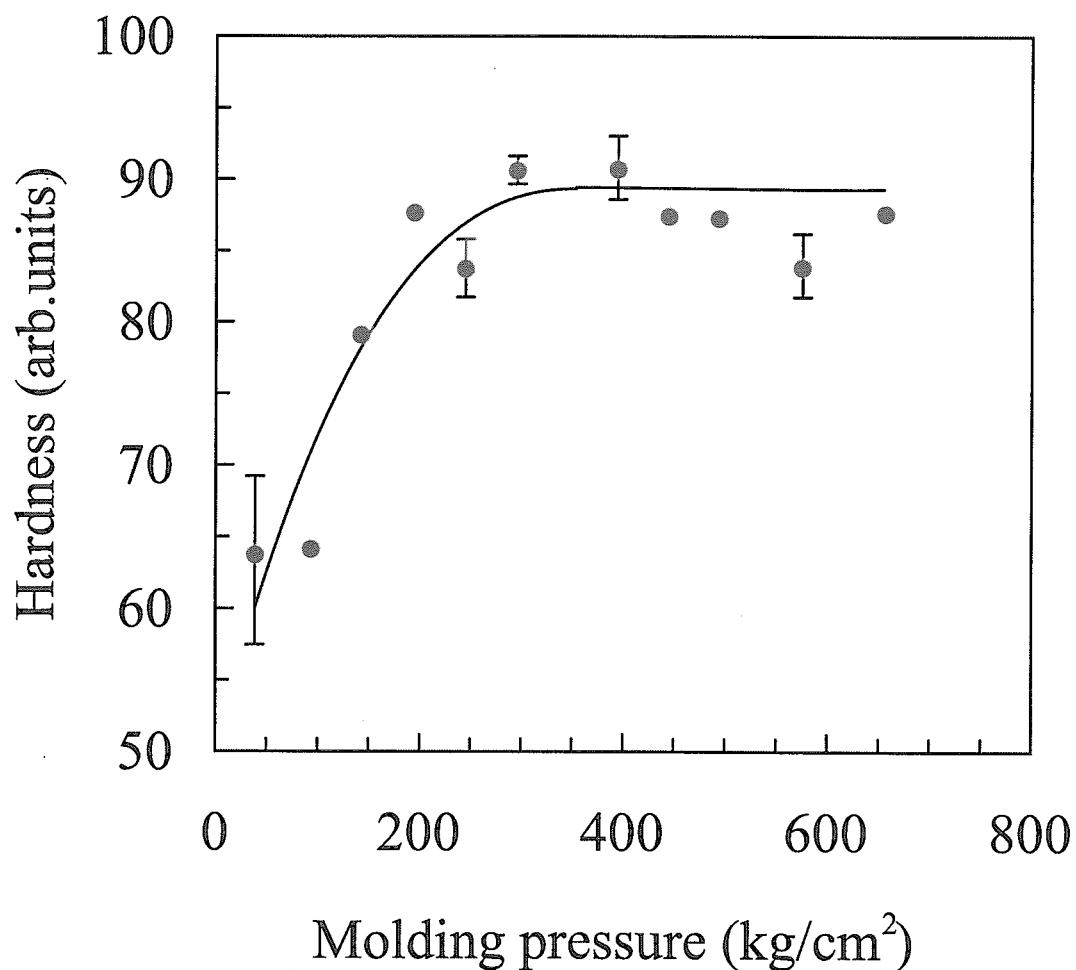


Fig.1 The hardness of La (metal) pellets as a function of molding pressure.

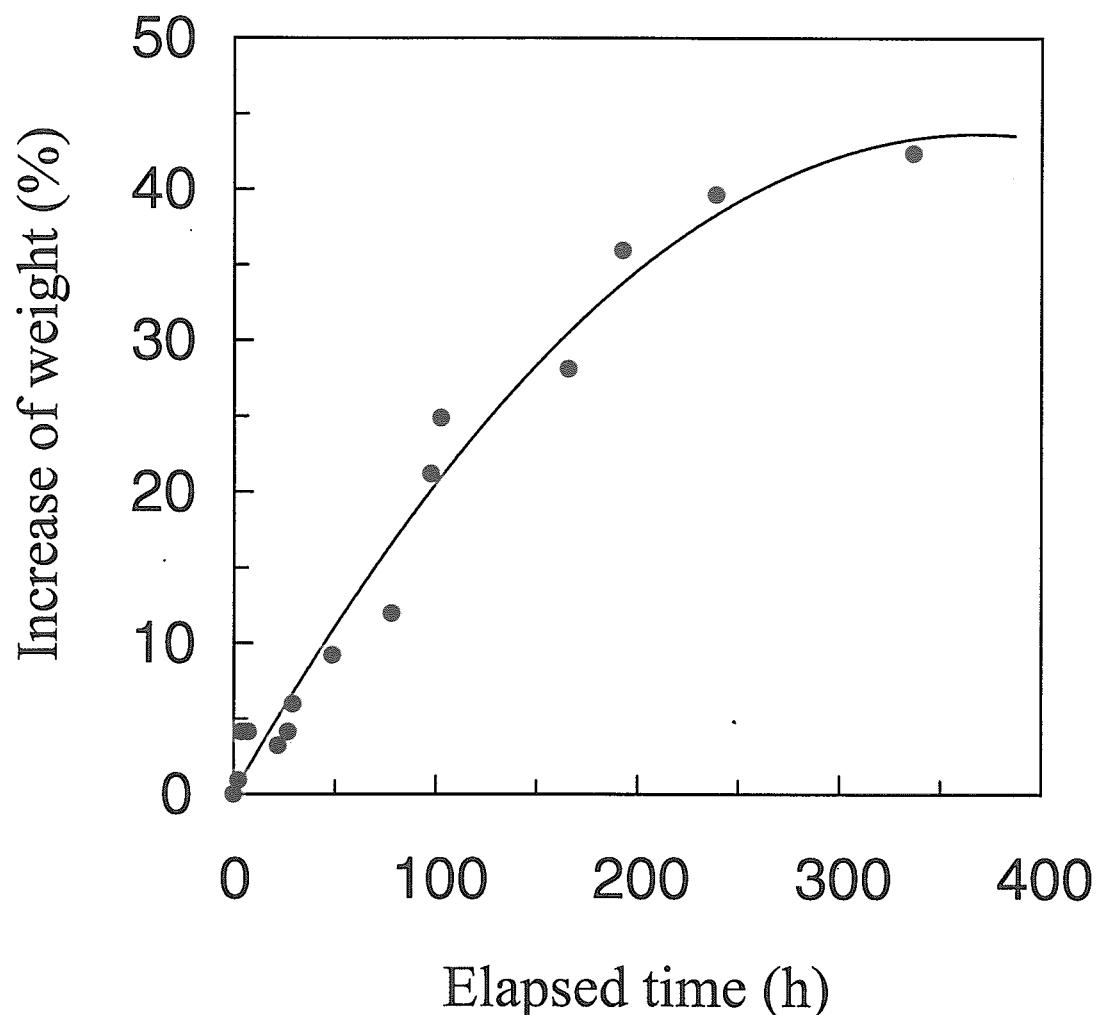


Fig.2 Weight increase of La (metal) pellet on exposure to air.

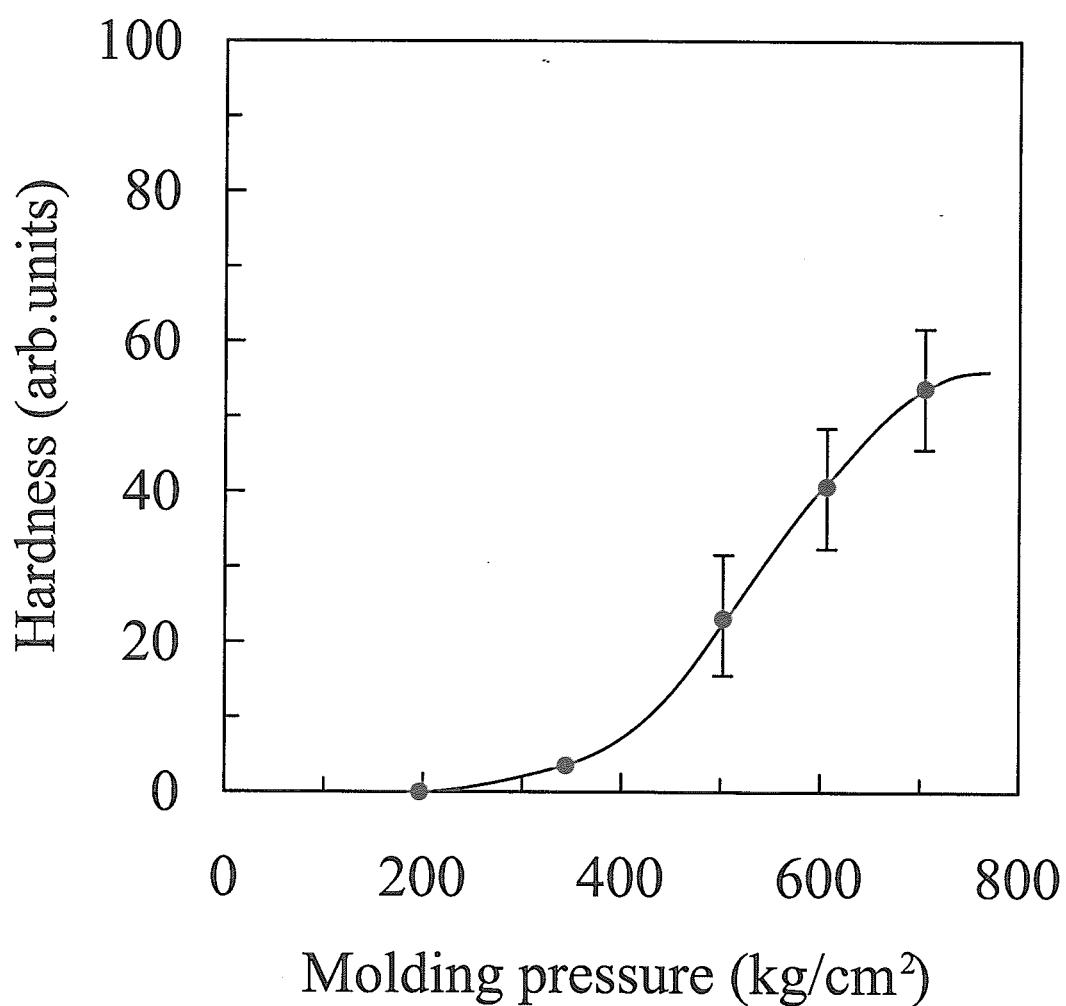


Fig.3 The hardness of La_2O_3 pellets as a function of molding pressure.

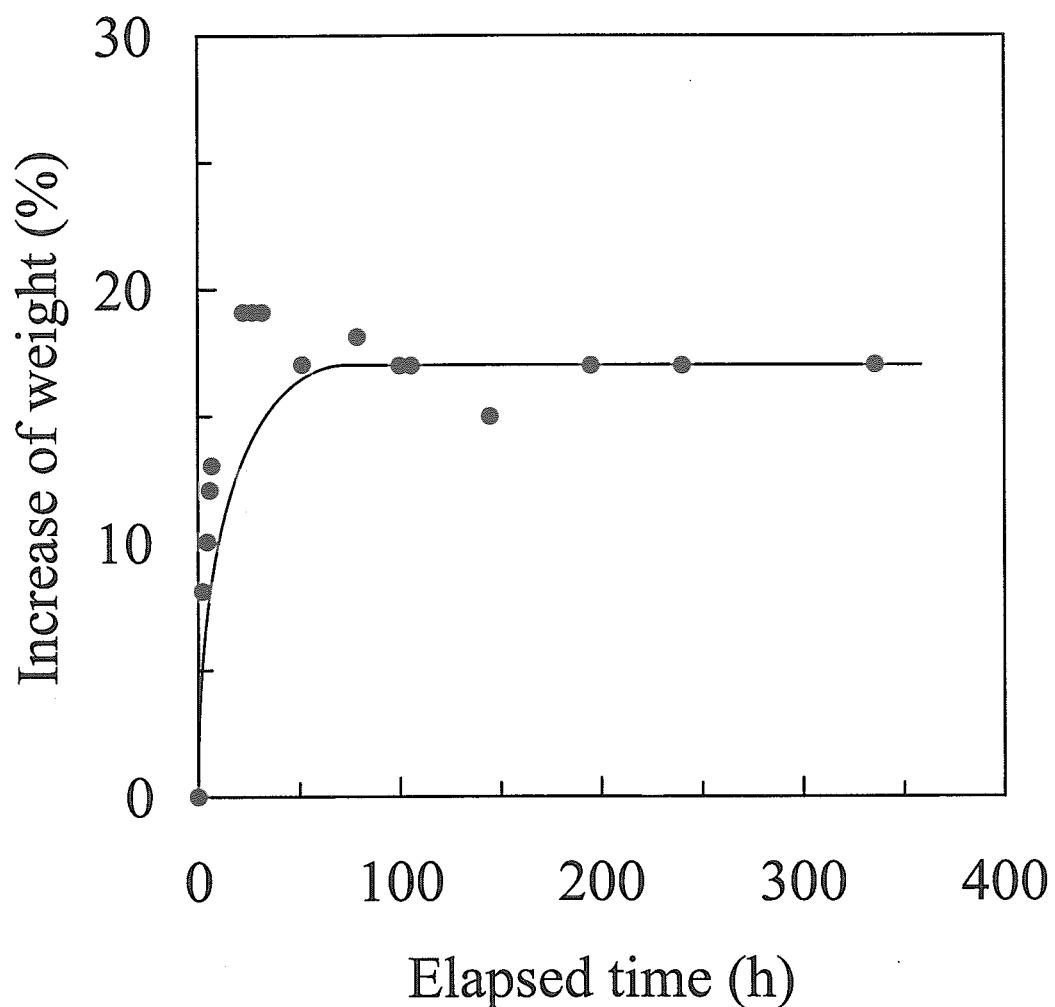


Fig.4 Weight increase of La_2O_3 pellet on exposure to air.

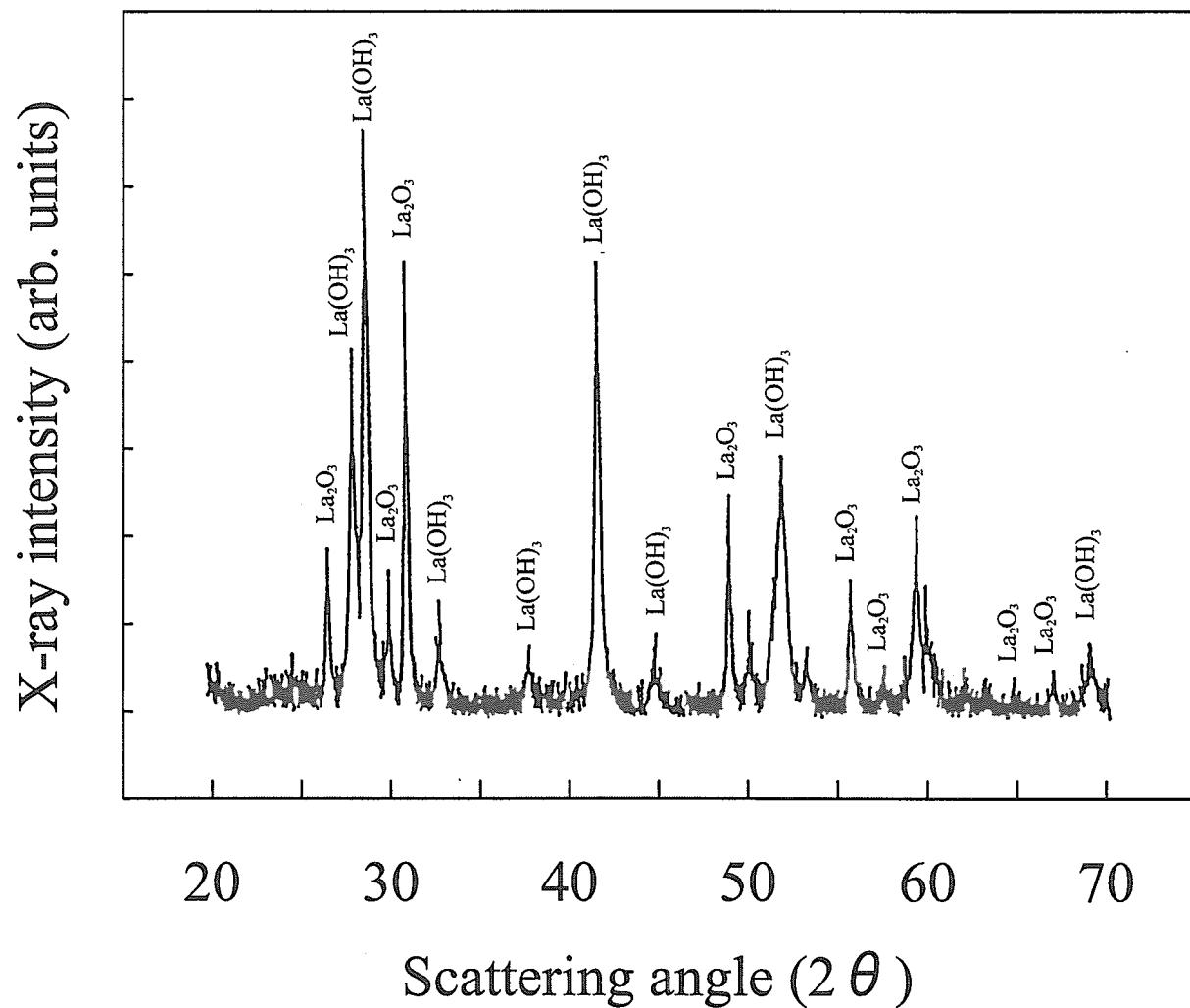


Fig.5 CuK α X-ray diffraction pattern of La_2O_3 exposed to air for one day.

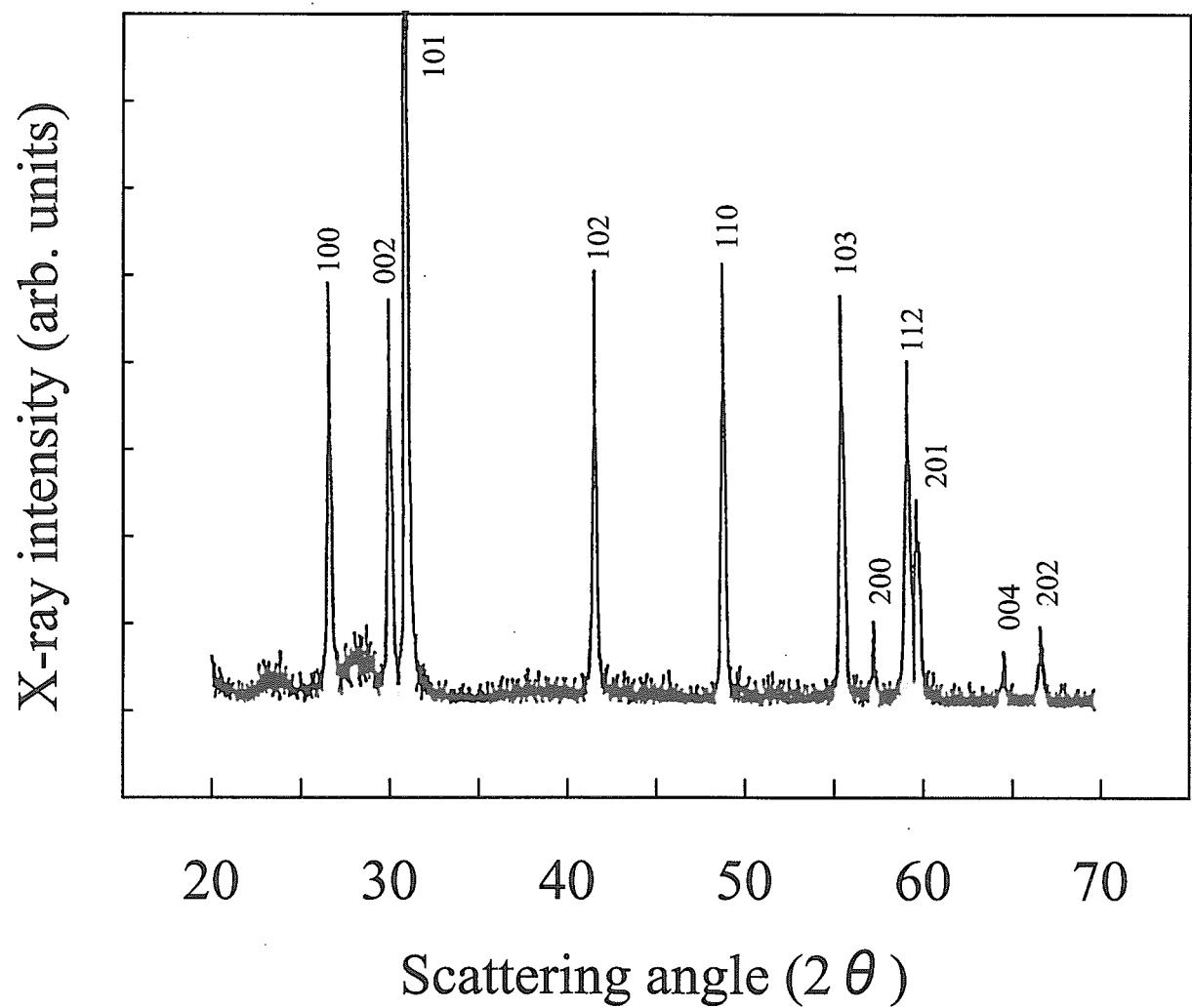


Fig.6 CuK α X-ray diffraction pattern of La_2O_3 .

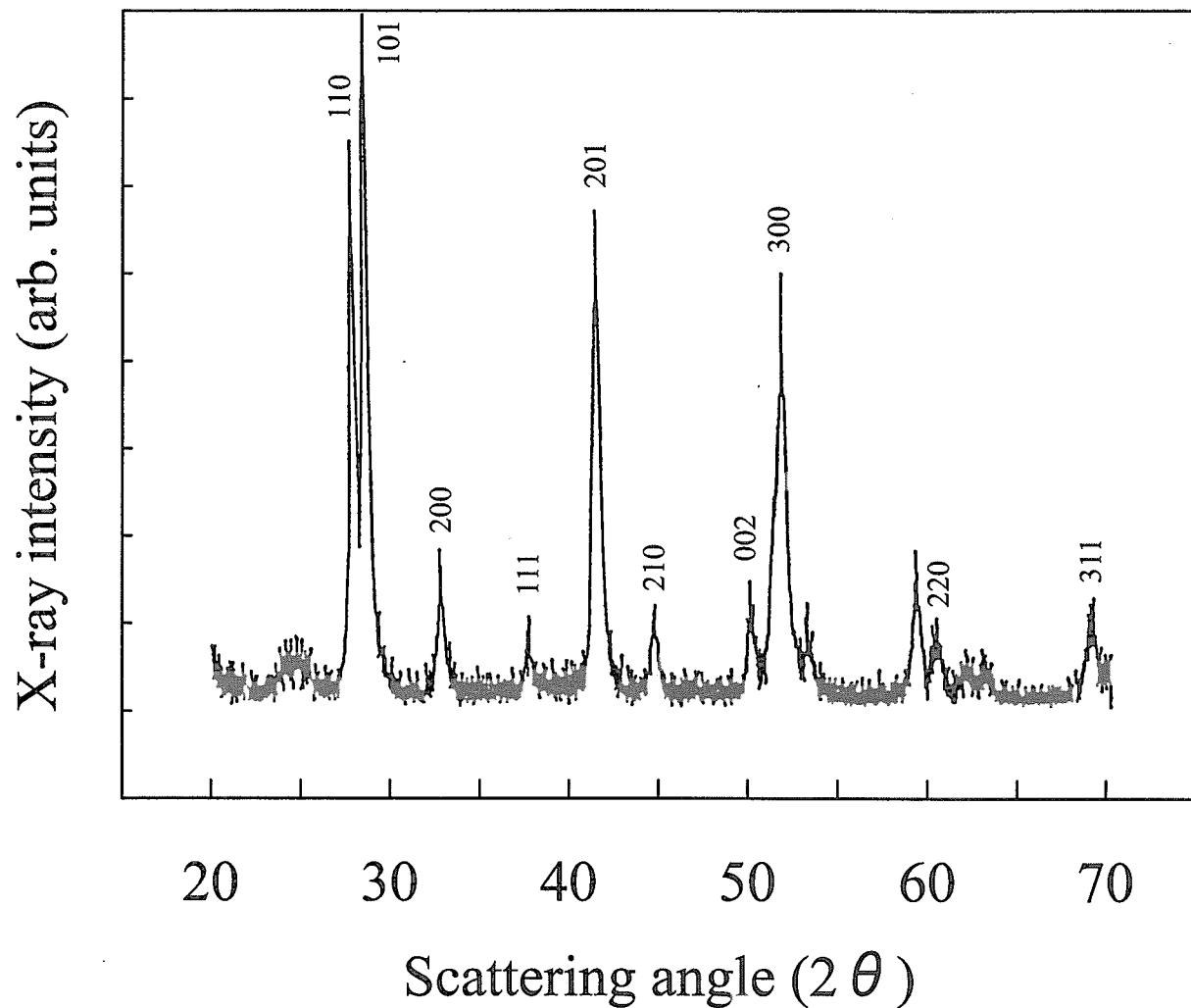


Fig.7 CuK α X-ray diffraction pattern of $\text{La}(\text{OH})_3$.

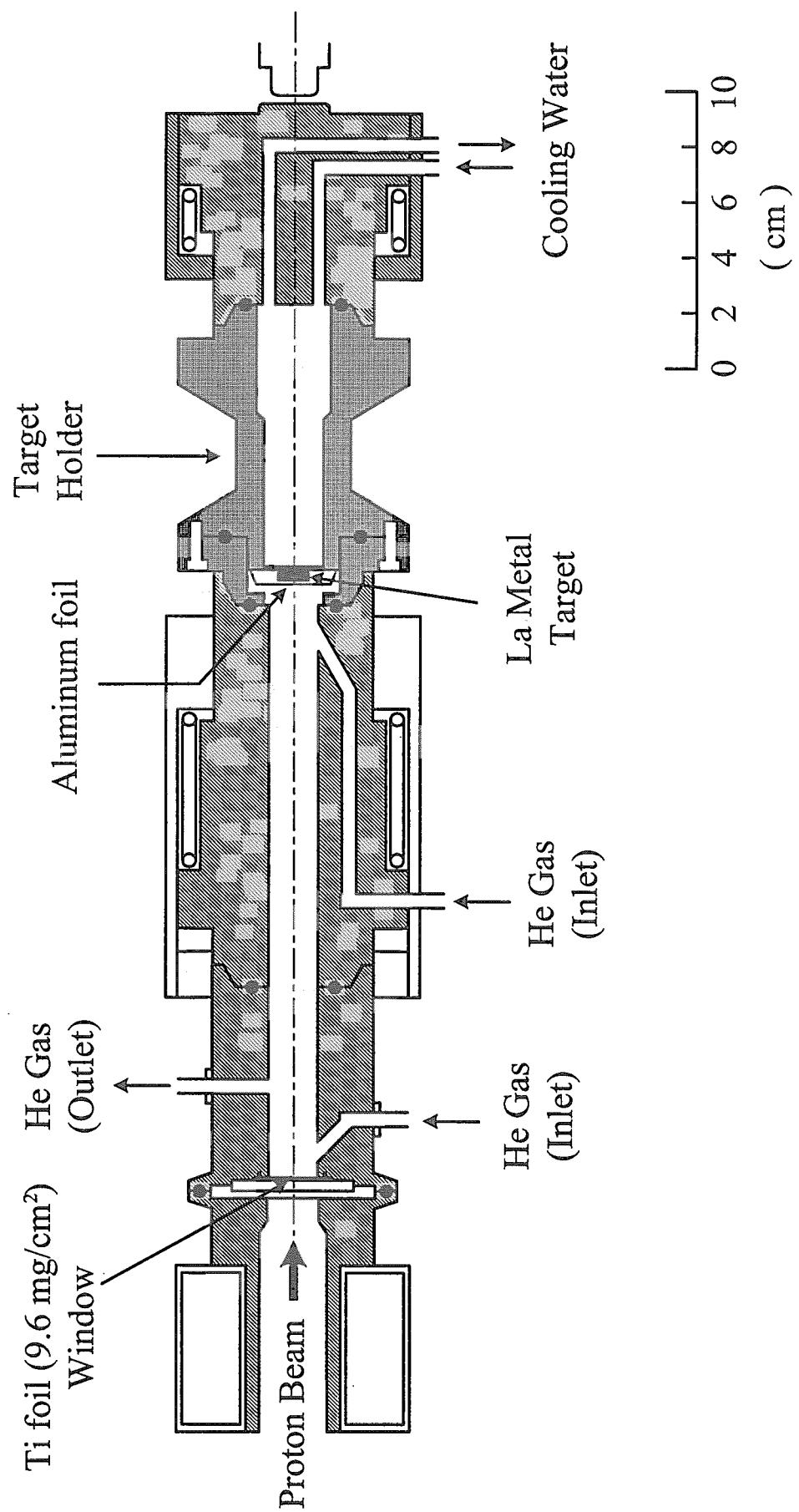


Fig.8 Experimental setup for the production of ^{138}Ce from a La (metal) target.

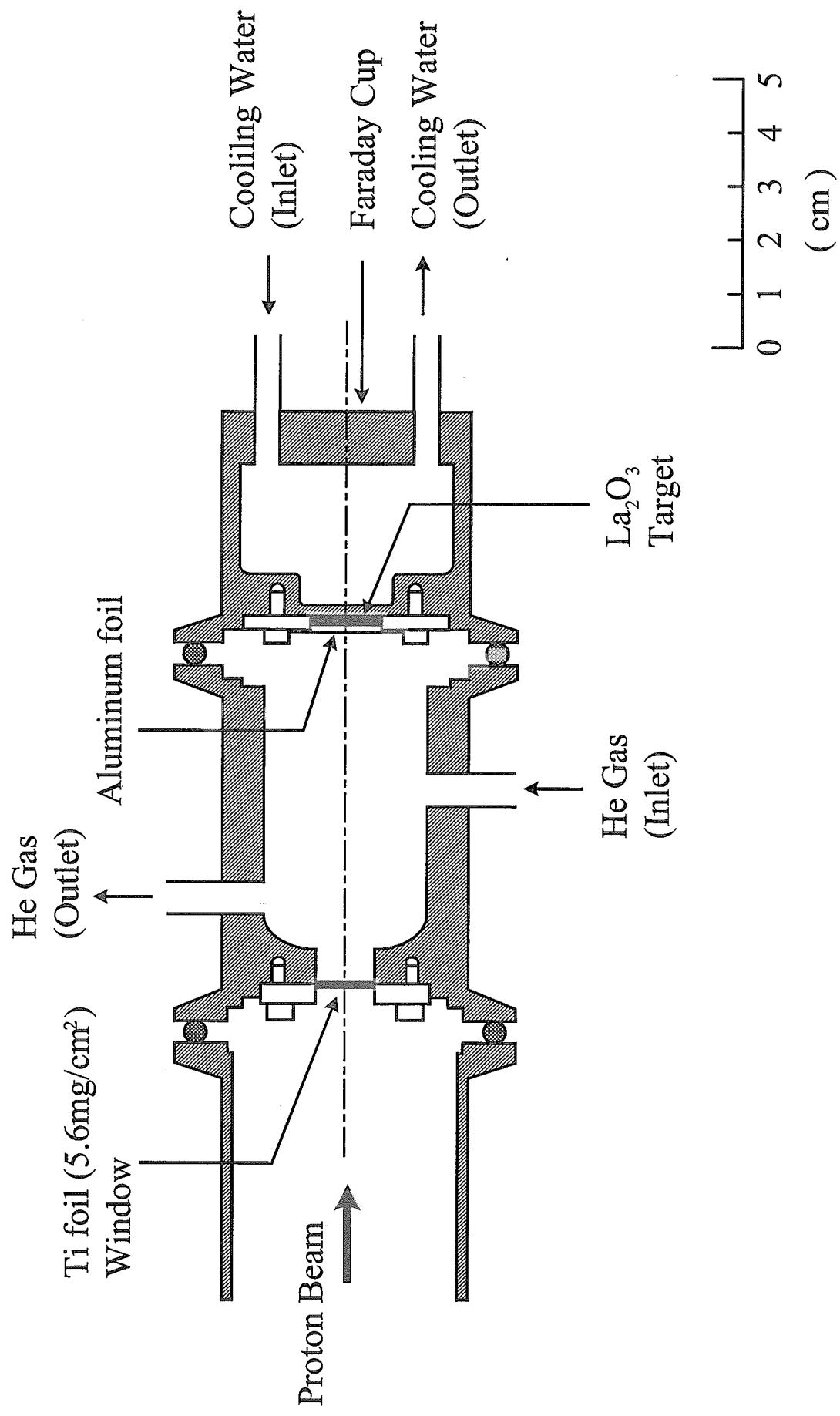


Fig.9 Experimental setup for the production of ^{139}Ce from a La_2O_3 target.

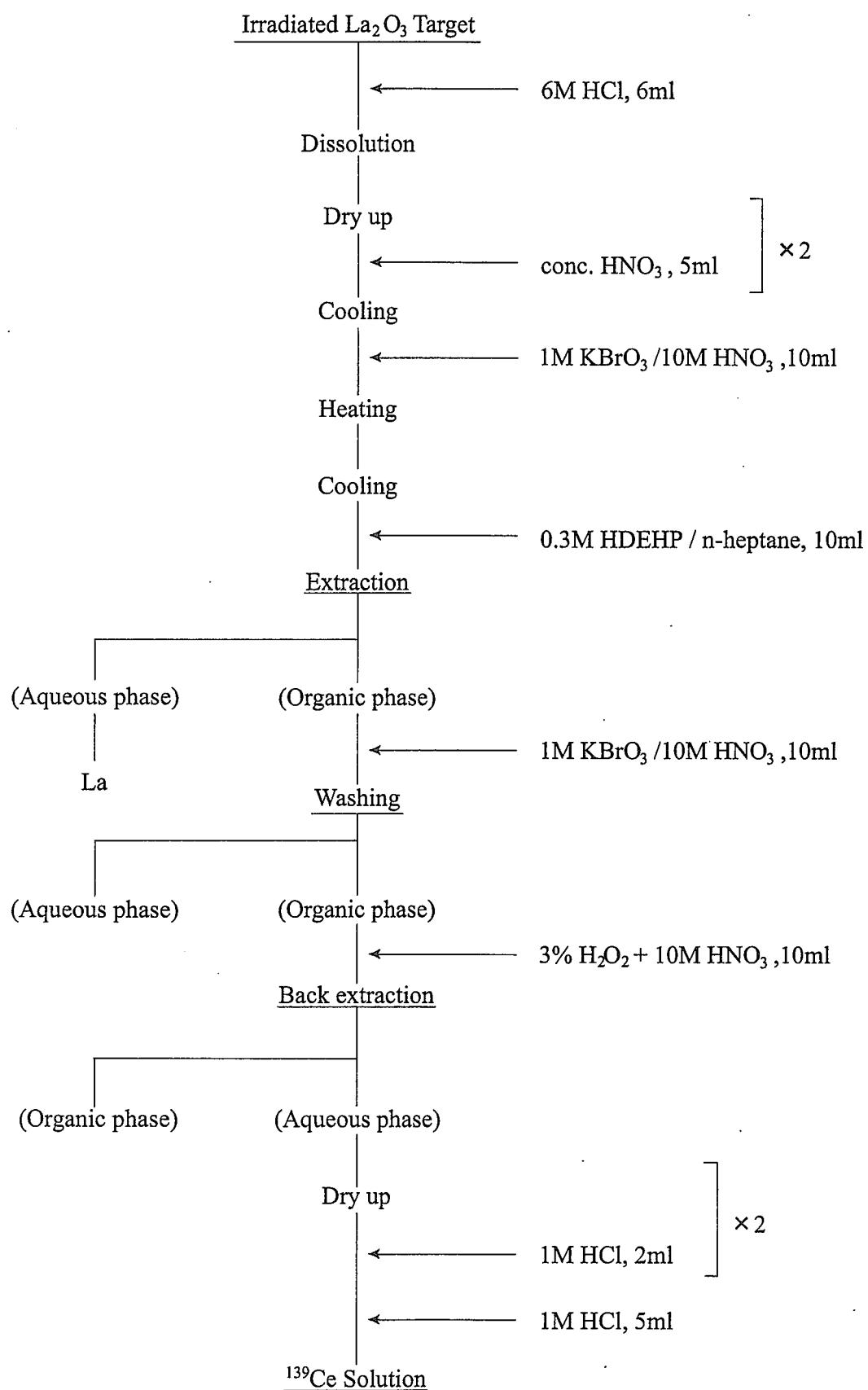


Fig.10 Chemical procedure of the separation of ^{139}Ce from a La target by a solvent extraction method.

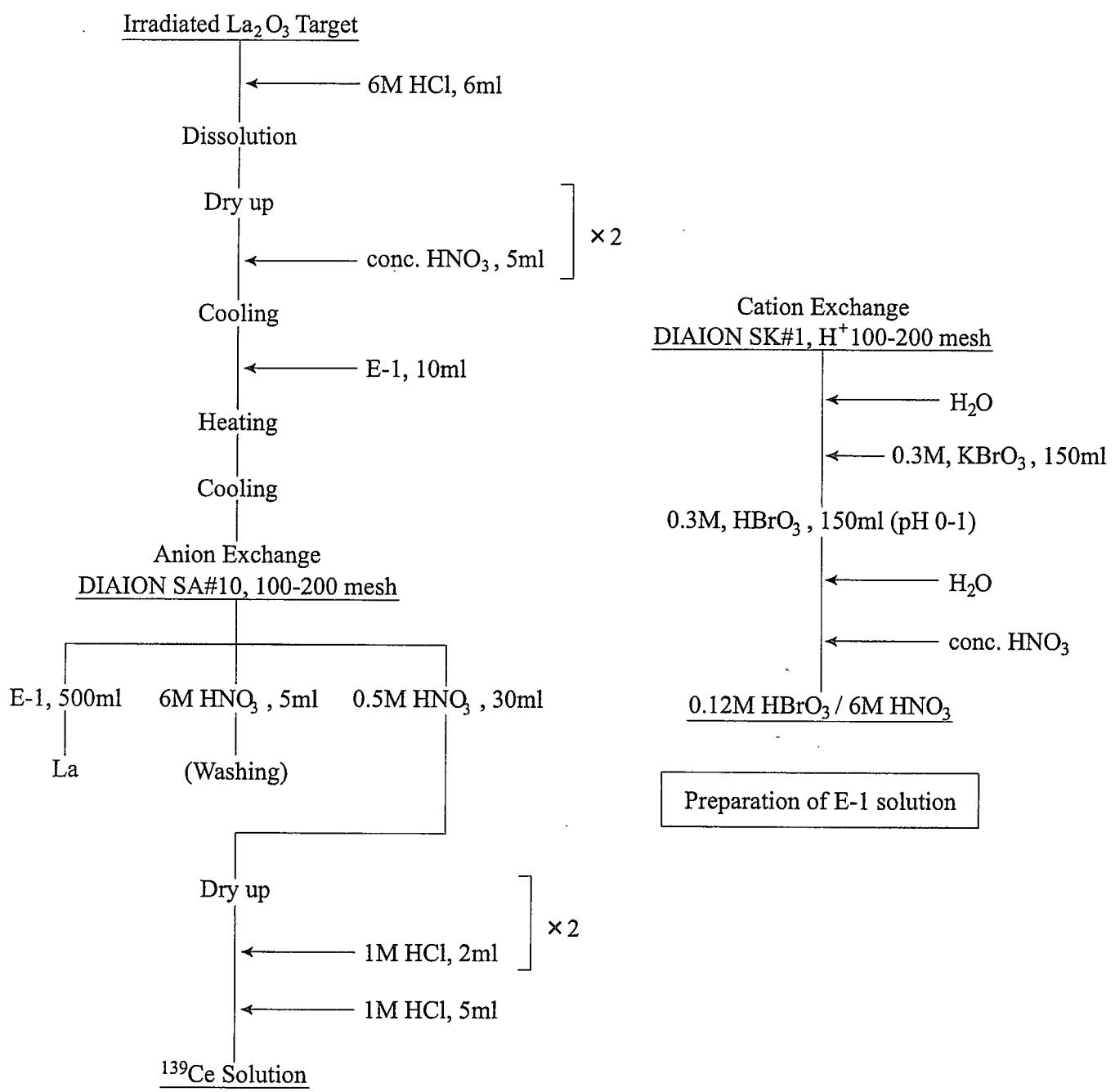


Fig.11 Chemical procedure of the separation of ^{139}Ce from a La target by anion exchange method.

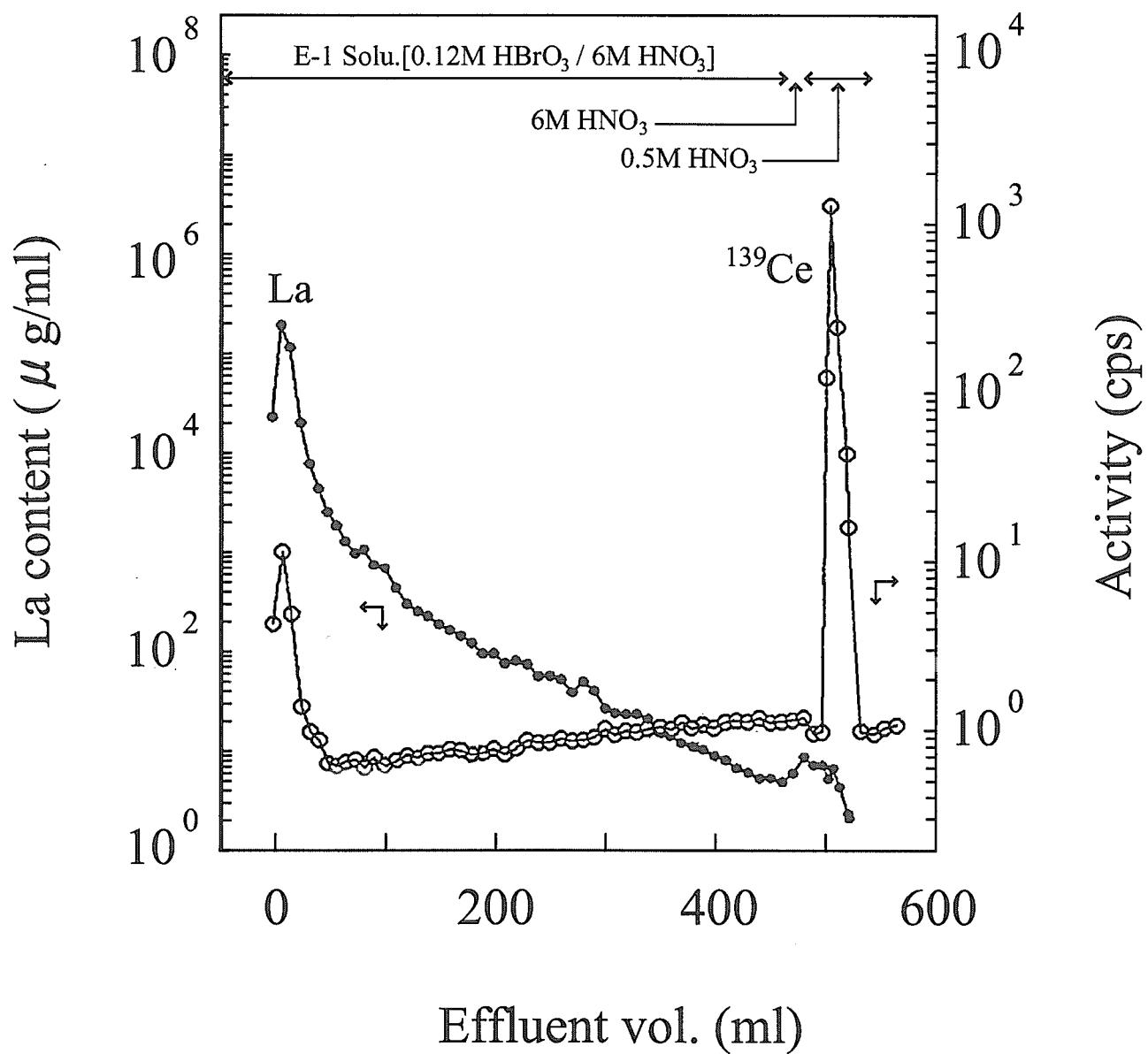
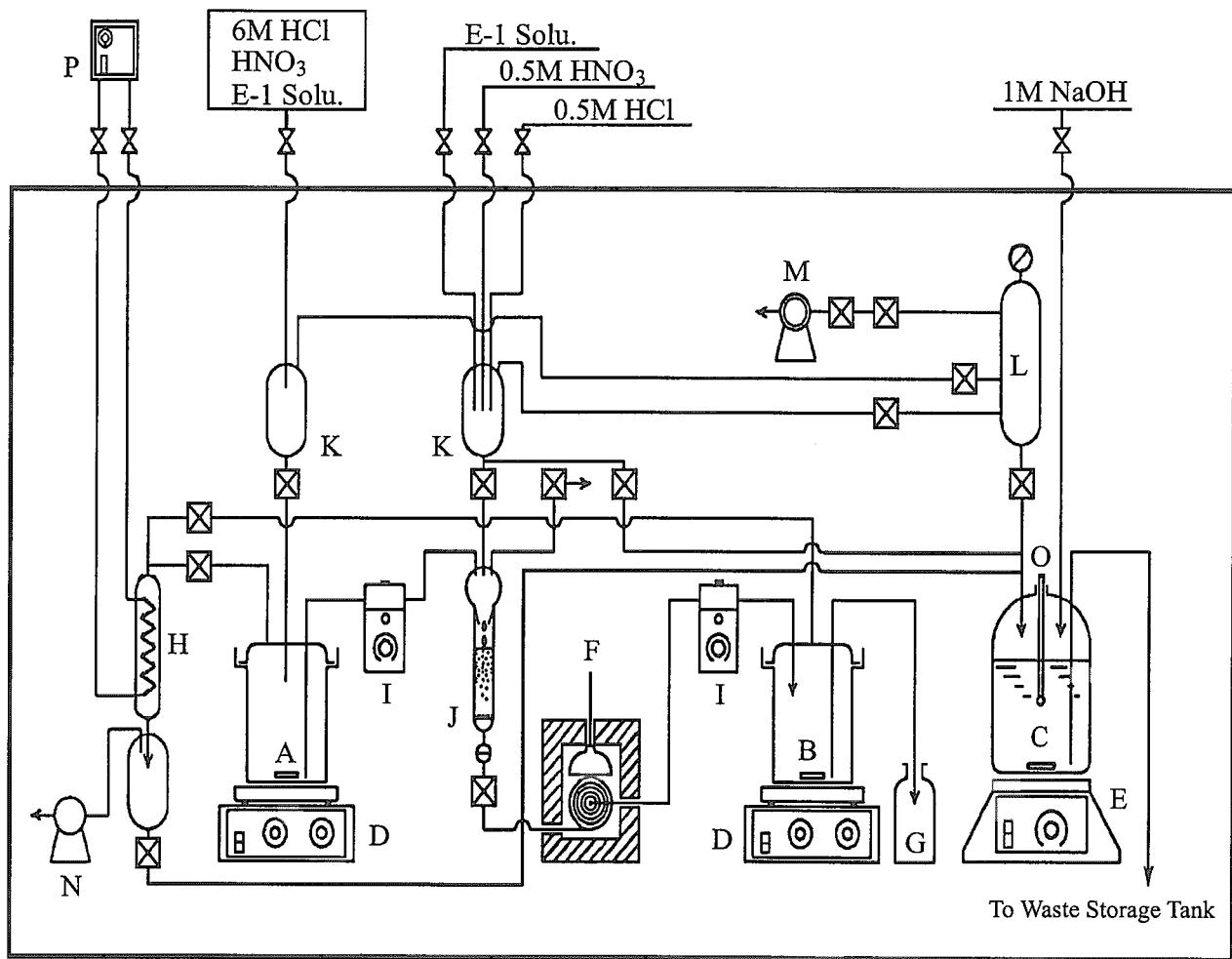


Fig.12 Elution curve of La and ^{139}Ce by anion exchange.



A : Dissolution Vessel
 B : Evaporation Vessel
 C : Neutralization Vessel
 D : Magnetic stirrer with heater
 E : Magnetic stirrer
 F : GM Counter
 G : Glass bottle
 H : Condenser
 I : Perislaltic pump
 J : Ion exchange column

K : Reagent transfer flasks
 L : Vacuum receiver
 M : Vacuum pump
 N : Air pump
 O : pH meter
 P : Cooling circulator
 ☒ : Electromagnetic valves
 ☂ : Stop cocks
 Θ : Needle valve

Fig.13 Apparatus for the ^{139}Ce production.

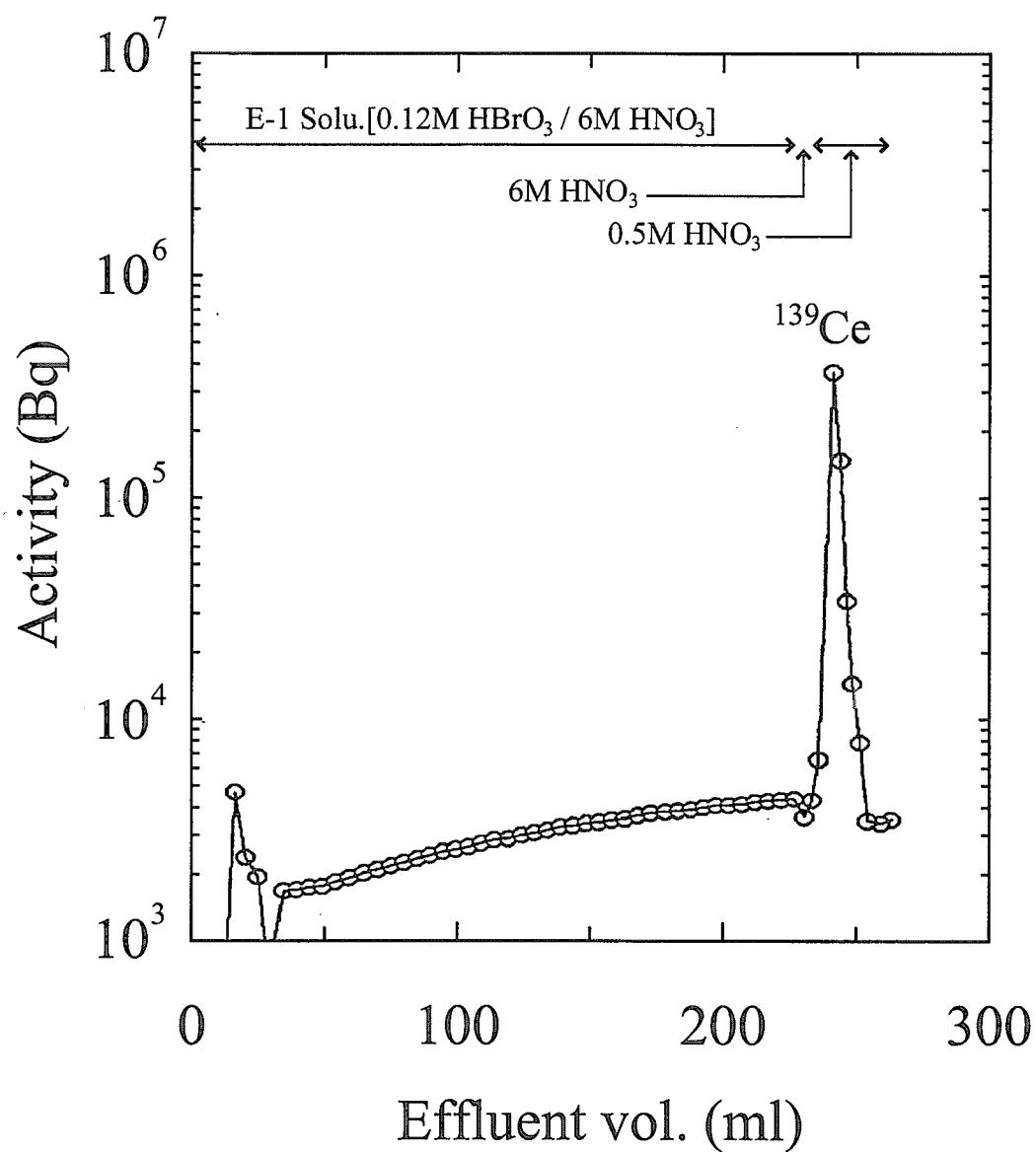


Fig.14 Elution curve of ^{139}Ce by anion exchange.

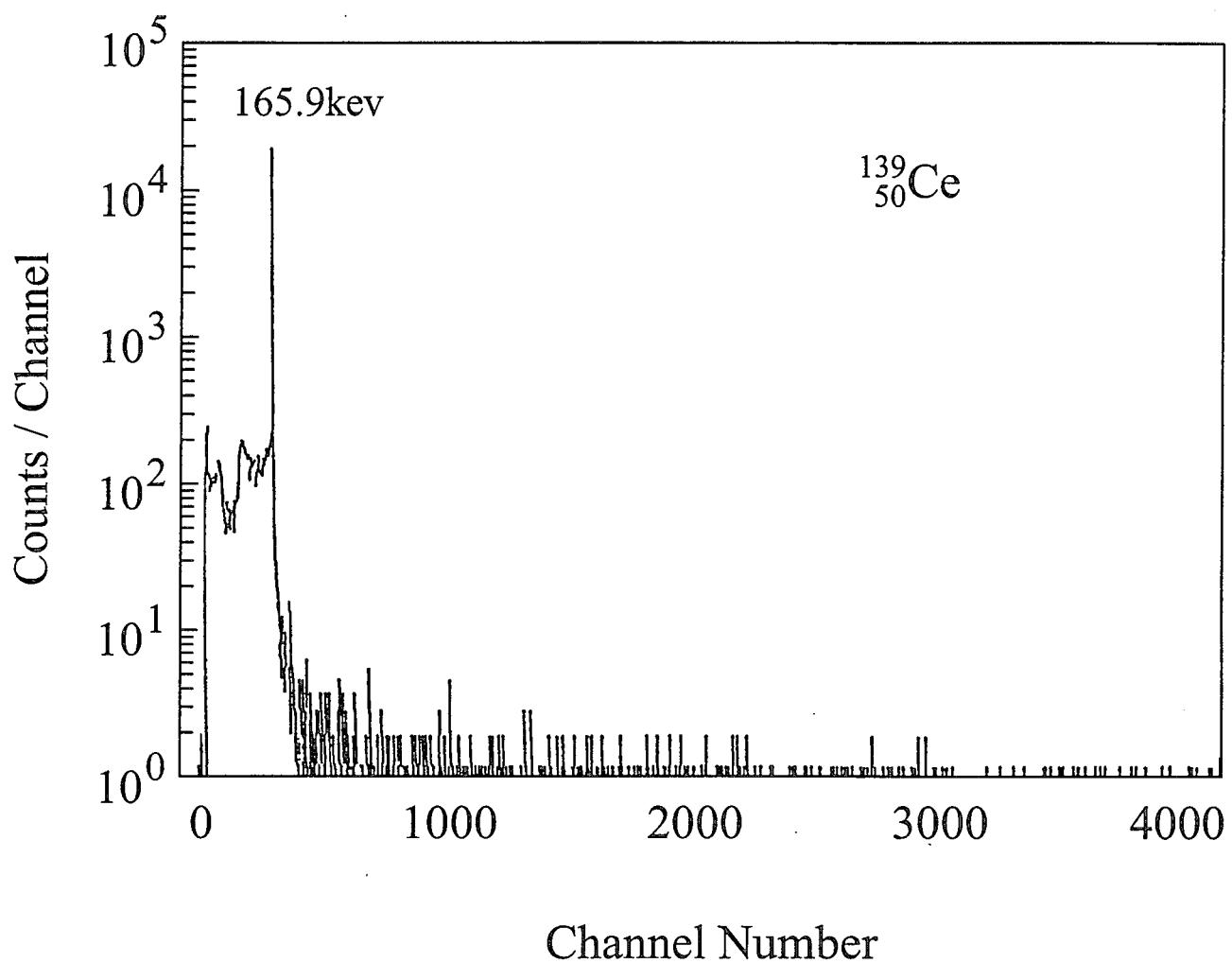


Fig.15 γ -Ray spectrum of ^{139}Ce .

付録

溶離液中の臭素酸濃度

陰イオン交換樹脂でランタンとセリウムを分離するに際し、酸化剤でありかつランタンの溶離液である HBrO_3 溶液の濃度を決定することは重要である。そこで本文 2.3 で記述したように HBrO_3 濃度とセリウムの分配係数の関係については明らかでないので、 HNO_3 濃度を 6 M で一定とし、 HBrO_3 の濃度を 0~0.2 M の範囲で変化させ Ce の分配係数を求めた。

実験には、 ^{139}Ce をトレーサーとして用い、2.3.1 に述べた溶媒抽出法を用いた。まず、あらかじめ H^+ 形に調製した陽イオン交換樹脂 (Diaion SK#1、100~200mesh、125 ml) カラム (直径 20 mm、長さ 400 mm) に KBrO_3 溶液を通し、 HBrO_3 溶液を得た。次に、トレーサーとして $^{139}\text{Ce}^{3+}$ を $2 \times 10^4 \text{ Bq}/\text{ml}$ を含んだ conc. HNO_3 と H_2O を加え、それぞれ 0.02 M, 0.08 M, 0.12 M 及び 0.19 M の $\text{HBrO}_3/6 \text{ M HNO}_3$ 11.6 ml に調製し、臭素フュームが発生するまでゆっくりと加温した。加温の際、 HBrO_3 濃度により臭素フュームの発生時間が異なるため注意した。冷却後、有機相として 0.3 M HDEHP/n-heptane 10 ml を加え、3 分間振とう抽出し、静置後、水相と有機相を分離した。各溶液について ^{139}Ce の γ 線を測定し、有機相／水相の放射能比より分配係数を求めた。結果を Fig.A-1 に示す。なお、 $\text{HBrO}_3/6 \text{ M HNO}_3$ 系において HBrO_3 濃度を 0.19 M 以上とすることは、 KBrO_3 の溶解度 (7.53wt% at 20°C) から困難であるため、 HBrO_3 濃度については 0.19 M を最大とした。酸化剤の HBrO_3 を加えない場合、 $^{139}\text{Ce}(\text{III})$ は全く抽出されない状態にあり、酸化剤を加えると 0.02 M 程度から 0.08 M の間で分配係数は 50 程度になる。さらに 0.1 M 付近になると分配係数が 3×10^3 程度となる。

この結果から、Ce(III)をCe(IV)に充分に酸化させるための HBrO_3 濃度は、少なくとも 0.1 M 以上は必要であることがわかった。

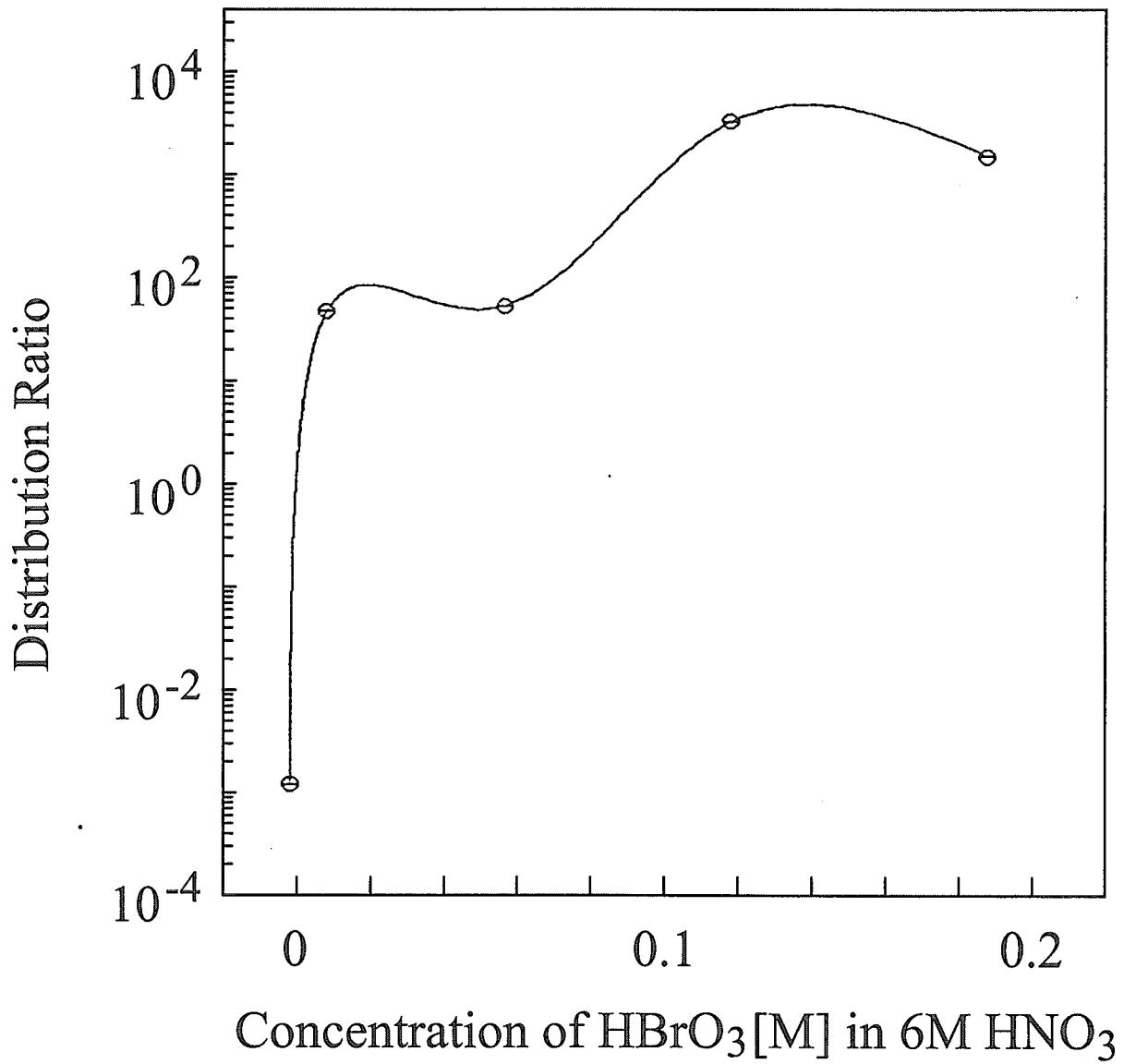


Fig.A-1 Distribution ratio of ^{139}Ce between organic(HDEHP/n-heptane) and aqueous phases against HBrO_3 concentration in 6M HNO_3 .

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
压力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	L, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

換算表

力	N(=10 ³ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P} (\text{ボアズ}) (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St} (\text{ストークス}) (\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
					1
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	= 4.184 J (熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J (15 °C)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	= 4.1868 J (国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS (仮馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹						
	3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1	2.58 × 10 ⁻⁴	1	1

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹						
	3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1	2.58 × 10 ⁻⁴	1	1

La (p,η) ^{139}Ce \rightarrow ^{139}Ce γ $\nu\bar{\nu}$



白紙配合率100%
100%再生紙を使用しています