ノート

照射ビスマス中のポロニウムの定量

亀本雄一郎, 谷藤 隆昭*

1 緒言

ビスマスを原子炉中で中性子照射を行なうと, ^{209}Bi (n, γ) $^{210}\text{Bi} \xrightarrow[5d]{\beta} ^{210}\text{Po}$ の核反応によりポロニウムを生成することはよく知られており, 本反応はポロニウムの製造に使用されている. 照射したビスマス中のポロニウムの分離定量法としては多数の研究がなされており, 蒸発法, 共沈法, 溶媒抽出法, 電着法など種々の方法が報告されている^{1)~5)}. いずれも最終的には α 測定により定量が行なわれている.

照射ビスマス中のポロニウムの定量法としては, 中性子照射量が大きくなるほど, また照射するビスマス量が多くなるほど, 遠隔操作の必要を生じ, できるだけ簡単な方法が望ましい. 従来微量のポロニウムの分離定量法として spontaneous deposition 法が一つのすぐれた方法として報告されている^{4)~11)}. ポロニウムの spontaneous deposition 法としては銀, 銅, 白金, パラジウム, 金, ニッケル, ビスマス, 鉄などについて研究されており, このうち銀に対する spontaneous deposition が最もよく研究されている. 照射ビスマスの溶解は希硝酸によるのが最も容易であり, 希硝酸溶液からポロニウムを分離できることが最も望ましい. 著者らは spontaneous deposition による照射ビスマス中のポロニウムの定量法を検討したが, 希硝酸溶液に対する安定性と価格の点から銀板によるポロニウムの spontaneous deposition 法を採用した. 以下にその概略を報告する.

2 試薬および装置

2.1 試薬

ビスマス: 日本鉱業社製 99.9% ビスマスを粉碎して使用した.

ポロニウム溶液: ラドン管より得られた Ra-D, -E, -F の混合液からイオン交換樹脂により分離し¹⁶⁾, 適当に希釈して使用した. {ストック溶液は (1:1) 硝酸溶液}.

* 日本原子力研究所セラミック燃料研究室: 茨城県那珂郡東海村

銀板: 石福金属社製銀板 (直径 22 mm) の表面を希硝酸, 蒸留水, アセトンで洗浄し乾燥させてから使用した.

2.2 装置

10 ml の溶液からポロニウムを spontaneous deposition させるためには Fig. 1 に示す装置を使用した.

Fig. 1 Apparatus for spontaneous deposition of Po-210

- ① Motor ② Ebonite cover ③ Glass cell
④ Sample solution ⑤ Stirrer ⑥ Teflon packing
⑦ Silver plate ⑧ Cell holder

2.3 実験法

ビスマスを希硝酸に溶解し, ポロニウム溶液の既知量を加えたのち, 硝酸濃度を調整し, 25 ml に希釈する. この溶液 0.1 ml をマイクロピペットで銀板上にとり, 一定時間放置する. 放置後銀板を蒸留水, アセトンで洗浄し, 2π プロポーションナルカウンタに入れ, ^{210}Po の α 放射能を測定してポロニウムを定量する¹³⁾. ビスマス 1 g 以下, 硝酸濃度 0.2~1.2N, 放置時間 1 時間以上の条件をとるとき, 満足のいく結果が得られる.

いっぽうポロニウムの量が少なく, 0.1 ml の採取では α 放射能の測定が困難な場合 (実際の照射ビスマス中のポロニウムの定量に際して考えられる) には, 上述の 25 ml に希釈した溶液 10 ml を Fig. 1 に示した装置に移し, 一定時間かくはんしたのち, 溶液を除き, 銀板を蒸留水, アセトンで洗浄し, 2π プロポーションナルカウンタで α 放射能を測定する. この測定値に 10 ml 使用時の析出率の逆数 (100/69) を乗じてポロニウムの量

を求める。ビスマス 1g 以下、硝酸濃度 0.2~1.2N、かくはん時間 1 時間以上の条件が最もよい結果を与える。しかし 10 ml を使用する場合のポロニウムの定量値には $\pm 15\%$ の誤差が認められ、0.1 ml を使用する場合に比較して精度が劣る。

3 結果ならびに考察

3.1 ポロニウムの定量に及ぼす硝酸濃度の影響

硝酸濃度を 0.001~1.2N の範囲で変化させ、ポロニウム溶液 0.1 ml を Fig. 1 の装置を用いず単に液滴として銀板上に広げて放置するか、または 10 ml を Fig. 1 の装置に入れてかくはんするかにより、ポロニウムを銀板上に析出させた。放置またはかくはん時間は 1 時間である。

あらかじめ添加したポロニウムの量は溶液 0.1 ml を銀板上にのせ、おだやかに加温乾燥させたのち、 α 線測定を行なって定量した¹⁴⁾。

本法により析出させたポロニウムの α 線計数率と最初に添加したポロニウムの α 線計数率の比より、本法によるポロニウムの析出率を計算した。結果を Fig. 2 に示した。0.2~1.2N の間ではポロニウムの析出率には変化なく、0.1 ml 使用の場合は 100%，10 ml 使用の場合は約 70% の値を示した。いずれの場合も酸濃度のきわめてうすい場合には析出率が低下する。この原因は不明であるが、ラジコロイドの形成などによるのかも知れない。また、酸濃度が低下するとビスマスが塩基性ビスマス塩として沈殿するため、あまり低い酸濃度の溶液からポロニウムを析出させることは望ましくない。硝酸濃度が大きくなると銀の溶解がはじまり、ポロニウムの定量は不可能となる。

Fig. 2 Effect of HNO_3 concentration on deposition-rate of polonium

- ① 0.1 ml polonium solution is contacted with silver plate for 1 hr.
② 10 ml of polonium solution is stirred for 1 hr. on silver plate.

3.2 放置またはかくはん時間の影響

硝酸濃度 0.8N のポロニウム溶液 0.1 ml を銀板上にとり放置するか、または 10 ml を Fig. 1 に示す装置に入れてかくはんした。放置またはかくはん時間を変えてポロニウムの析出率に及ぼす影響を検討した。結果を Fig. 3 に示した。いずれの場合も 1 時間以上経過すれば析出率は一定になり、溶液 0.1 ml 使用の場合では 100%，10 ml 使用の場合は約 70% の値を示した。

Fig. 3 Time effect

- ① 0.1 ml of polonium solution is contacted with silver plate
② 10 ml of polonium solution is stirred on silver plate

3.3 ポロニウムの析出率に及ぼすビスマス量の影響

種々の量のビスマスを含むポロニウム溶液を硝酸濃度 0.8N に調整し、0.1 ml を銀板上にのせ 1 時間放置するか、または 10 ml を Fig. 1 の装置で 1 時間かくはんしたのちポロニウムの析出率を求めた。結果を Fig. 4 に示す。

いずれの場合もビスマス量が 25 ml 中 1g 以上になるとポロニウムの析出率はさがり、ポロニウムの定量が不可能となることがわかった。

Fig. 4 Effect of bismuth on deposition-rate of polonium

- ① 0.1 ml of solution containing polonium and bismuth is contacted with silver plate for 1 hr.
② 10 ml of solution containing polonium and bismuth is stirred for 1 hr. on silver plate.

3.5 考 察

ポロニウムの spontaneous deposition は硝酸溶液よりも塩酸溶液のほうがよりよい結果が得られるといわれている⁵⁾。たとえば、0.5*N* 塩酸溶液から 97°C で銀板上に 99% 以上のポロニウムを析出しうること¹²⁾、また塩酸ヒドラジンの使用が有効なこと¹⁴⁾などが報告されている。著者らの実験では金属状ビスマススを容易に溶解すること、遠隔操作で行なうためできるだけ簡単な操作で行なえること、の2点より室温で硝酸溶液からのポロニウムの spontaneous deposition を検討した。溶液 10 ml からポロニウムを析出させる場合には析出率が低く約 70% であったが、この低い原因としては硝酸溶液であること、室温であることの2点が考えられる。

また、Taylor ら¹⁵⁾は塩酸溶液からニッケル板上にポロニウムを spontaneously に析出させ、析出率 73% の値を得ている。しかし、硝酸溶液からニッケル板上に析出させることは硝酸によりニッケル表面が酸化され望ましくないといわれている⁵⁾。このため著者らはニッケル板の使用については研究しなかった。

上述のように硝酸溶液 10 ml からポロニウムを析出させる方法は析出率の低いことから、あまり望ましいものではない。しかしビスマスを硝酸に溶かし希釈したのうち、その 0.1 ml を銀板上にとり、放置するだけの簡単な操作により、ポロニウムを銀板上に 100% 析出させる方法は照射ビスマス中のポロニウムの定量法として満足のいくものであった。

文 献

- 1) H. V. Moyer : **TID-5221** (1956).
- 2) R. W. Endebrock, P. M. Engle : **AECD-4146** (1953).
- 3) W. W. Meinke : **AECD-2738** (1949).
- 4) K. W. Bagnall : "Chemistry of the Rare Radioelement", (1957), (Butterworths Scientific Publications, London).
- 5) P. E. Figgins : **NAS-NS 3037** (1961).
- 6) W. Marckward : *Ber.*, **38**, 591 (1905).
- 7) I. Curie, F. Joliot : *J. Chim. Phys.*, **28**, 201 (1931).
- 8) O. Erbacher : *Z. phys. Chem.*, **A156**, 142 (1931).
- 9) O. Erbacher : *Naturwiss.*, **20**, 390 (1932).
- 10) O. Erbacher : *Z. Electrochem.*, **38**, 532 (1932).
- 11) K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye : *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4295.
- 12) I. Feldman, M. Frish : *Anal. Chem.*, **28**, 2024 (1956).
- 13) 矢島聖使, 柴 是行, 川島 敏 : 投稿準備中.
- 14) H. T. Millard, Jr. : *Anal. Chem.*, **35**, 1017 (1963).
- 15) M. P. Taylor, P. Hilbbert, B. E. Lammert : *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **15**, 665 (1964).

- 16) T. Ishimori : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 432 (1955).

☆

On the determination of polonium in neutron-irradiated bismuth. Yuichiro KAMEMOTO and Takaaki TANIFUJI (Japan Atomic Energy Research Institute, Division of Fuel Research and Development, Tokai, Naka-gun, Ibaraki)

Polonium-210 can easily be obtained by separating it from neutron-irradiated bismuth. A study was made of a suitable method of separating polonium from bismuth by spontaneous deposition. It was found that polonium-210 is quantitatively deposited on a silver plate when 0.1 ml of a 0.1~1.2 *N* HNO_3 solution containing polonium and bismuth is contacted with the silver plate for 1 hour or more. If the amount of bismuth is more than 1 gram in 25 ml of polonium solution, the deposition-rate of polonium decreases.

(Received Aug. 13, 1965)

ガス状における簡単なベンゼン誘導体の紫外外部吸収スペクトル

田村 善蔵, 河 合 聡*

1 緒 言

ガス状の物質の紫外外部吸収スペクトルは自由分子の吸収によって起こり、もし高分解能の分光計を用いれば振動回転の微細構造が記録されるはずである。ガス体の紫外外部吸収スペクトルにおける振動回転構造の解析はすでに Sponer ら^{1)~4)}によって行なわれた。かれらを取り扱った化合物は主としてベンゼンおよびベンゼン誘導体であったが、著者らはこれらの吸収スペクトルのパターンが分析面でどの程度応用できるかについて検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 実験装置と実験方法

使用した装置は日立自記分光光度計であり、セルは日本分光の旋光分散測定用セル(長さ 100 mm, 直径 10 mm)を利用した。測定条件は測定温度: 25°C, sensitivity: 6, λ speed: 10, period: 2, scale: 0~1 である。試料数 mg をセル中に入れて密せんし、しばらく室温で放置したのち測定を行なった。

* 東京大学薬学部: 東京都文京区本郷 7