Table 6 に示す。

すなわち本法の分析値は有効数字 2 桁程度であるが、その範囲内で標準法の値とよく一致している。

本実験を終るにあたり終始御懇篤な御指導と御援助を賜った群馬大学工学部山県登博士に対し厚い感謝の意を表します。

文 献

- 1) 山県登, 武藤覚, 山県顕子, 渡辺定方: 本誌, **6**, 75 (1957).
- 2) C. S. Piper: "Soil and Plant Analysis", p. 258 (1950).
- 3) "Official Methods of Analysis of the Official Agricultural Chemists", 8th Ed., p. 114 (1955).
- 4) *ibid.*, p. 114 (1955).
- 5) 岩崎岩次: 本誌, **3**, 508 (1954).
- 6) 河村文一, 並木博: 本誌, **7**, 238 (1958).
- 7) 三宅泰雄: 水質分析, 115 (1954).
- 8) 内海諭: 日化, **73**, 835 (1952).
- 9) 武藤覚: 同上, **76**, 487 (1955).

☆

A rapid analysis of nonmetals in plant tissues. (Studies on the systematic procedure of determining inorganic elements in plant tissues. III.) Sadakata WATANABE (Kiri Junior College of Technology, Gunma Univ.)

A rapid method to determine nonmetals, such as silicon, phosphorus, sulfur, chlorine and boron in plant tissues has been investigated. In this method, plant samples were decomposed with alkali and the solution containing above five elements was used for the quantitative determination by photoelectric colorimeter. Accordingly, the result by this method was less precise than the standard gravimetric and volumetric method of analysis by A.O.A.C. and its precision in analytical result was limited only to the second decimal numbers. However, it required only 1 gram dried sample or 1/10 quantity of the standard method. Also, the procedure is simple and rapid. The time and expense required for analysis is much less than the standard method.

(Received June 30, 1958)

ミルキングによる無担体プラセオジム-144 の調製*

八 木 益 男**

セリウム-144 からのミルキングによって無担体プラセオジム-144 を調製した。すなわち核分裂生成物に多量存在するセリウム-144 を臭素酸ナトリウムによって酸化し、ヨウ素酸セリウムとして沈殿させて精製し、それをカラムにつくって約 2 時間あるいはそれ以上放置して、プラセオジム-144 を十分に生成させ、氷冷した硝酸 (0.005N) を毎分 3 ml の流速で流して無担体プラセオジム-144 を溶出させた。えられたプラセオジム-144 の放射化学的純度は、ヨウ素酸セリウムが希硝酸にいくぶん溶解したために約 97% であった。

1 緒 言

ミルキング法による無担体放射性同位元素の調製は、ランタン-140¹⁾²⁾, イットリウム-90³⁾ およびバリウム-137 m⁴⁾ などについてすでに試みられた。また沈殿法による無担体プラセオジムの調製は, ¹⁴²Ce(*n*, *γ*)¹⁴³Ce 反応によってセリウム-143 を生成させ

によってセリウム-143 がほとんどすべて壊変しさってから、ターゲットとして用いたセリウムをヨウ素酸セリ

ウム⁵⁾, あるいは過ヨウ素酸セリウム⁶⁾ として分離し、無担体のプラセオジム-143 をそのロ液に残す方法で試みられた。

筆者は核分裂によって生じる質量数 144 の壊変系列、すなわち

中のセリウム-144 をヨウ素酸セリウムとして他の核分裂生成物から分離精製し、それをカラムにつくって氷冷した希硝酸で溶出するだけの操作で、その娘の核種であるプラセオジム-144 を容易に溶出分離し、無担体のプラセオジム-144 を連続的に適時調製することを試みた。

* 核分裂生成物の分離に関する研究 (第 3 報)

** 静岡大学教育学部化学教室：静岡市大岩町

2 セリウム-144 の分離および精製

核分裂生成物より つぎの操作にしたがって セリウム-144 をヨウ素酸セリウムとして分離精製した。

2.1 操作の

操作 1: 核分裂生成物の硝酸酸性溶液の 5 ml をポリエチレン製遠心分離管にとり, Ce^{3+} , La^{3+} および Zr^{4+} の各 10 mg を担体として加え, 硝酸 (6N) を 2N の硝酸酸性溶液になるように加える。ついでフッ化水素酸 (60%) 2 ml を加え, 生じた沈殿を遠心分離して 10 ml の水で洗浄する。

操作 2: 飽和ホウ酸溶液 2 ml と濃硝酸 8 ml の混合液に操作 1 でえた沈殿を溶解し, 臭素酸カリウム 0.1 g を加えてセリウムを酸化し, ヨウ素酸溶液 (0.35M) 20 ml でヨウ素酸セリウムを沈殿させる。容器ごと氷浴中で数分間冷却し, 遠心分離後 20 ml の冷水で洗浄する。

操作 3: 濃塩酸 2~3 滴および過酸化水素水 (30%) 数滴を含む濃硝酸 8 ml にその沈殿を溶解し, セリウムを還元する。ついで臭素酸カリウム 0.5 g を加えてふたたびセリウムを酸化し, ヨウ素酸溶液 (0.35M) 20 ml でヨウ素酸セリウムを再沈殿させる。これを氷浴中で冷却し遠心分離後 20 ml の冷水で洗浄する。

操作 4: 操作 3 を反復する。

操作 5: 濃塩酸 2~3 滴および過酸化水素水 (30%) 数滴を含む濃硝酸 8 ml に操作 4 でえた沈殿を溶解させ, Zr^{4+} の 10 mg を担体として加え, ヨウ素酸溶液 (0.35M) 20 ml でヨウ素酸ジルコニウムを沈殿させる。数分間放置して遠心分離し, その上澄液をガラス製遠心分離管にうつす。

操作 6: その上澄液にやや過剰の水酸化ナトリウム溶液 (12N) を注意しながら加えて, 水酸化セリウムを沈殿させ遠心分離する。

操作 7: えられた沈殿を濃硝酸の 8 ml に溶解し, 臭素酸カリウム 0.1 g を加えてセリウムを酸化し, ヨウ素酸溶液 (0.35M) 20 ml でヨウ素酸セリウムを沈殿させる。容器を氷浴中で冷却し遠心分離後 20 ml の冷水で 2 回充分に洗浄する。

2.2 カラムの作成

前述のように分離精製したヨウ素酸セリウムの沈殿をガラス繊維と混合して Fig. 1 のような装置にいれ, 直径 10 mm, 長さ 15 mm のカラムをつくる。なおカラムのグラスフィルター上には十分に精製した石綿を敷いて沈殿が漏るのをふせぎ, カラム全体は氷で冷却できるようにする。

Fig. 1 Apparatus for the elution
(A): Elutriant (B): Ice bath
(C): Ceric iodate precipitates
(D): Glass filter

3 プラセオジム-144 の調製

3.1 プラセオジム-144 の溶出分離

カラムを冷水で充分洗浄したあと, プラセオジム-144 を生成させるために約 2 時間放置し, 氷冷した水および種々の濃度の硝酸を毎分 3 ml の流速で流し, プラセオジム-144 の溶出分離を検討した。

プラセオジム-144 の溶出量は流出液の 1 ml ずつを測定用試料皿にとって, 赤外線ランプですばやく乾かし, その放射能を Nuclear 社モデル 183 型ガイガー計数器で測定して求めた。ただしこの場合測定にかかるまでに数分を要したので, プラセオジムはいくぶん減衰しており, 1 ml ずつ採取した溶出液がそれぞれカラムから出た瞬間におけるプラセオジム-144 の放射能を求めるため, 測定計数値は経過時間ゼロにおける値に補正した。

しかし測定された計数値のなかには, いくらかのセリウム-144 も含まれていることがわかったので, 測定計数値よりそのセリウム-144 の計数値 (3.2.1 参照) を差し引いて, プラセオジム-144 のみの計数値を求め, それに上述の経過時間による補正をほどこした。

このようにしてえられた結果は Fig. 2* に示した。

* 便宜的に折線グラフで示した。

これより硝酸の濃度が高くなれば、プラセオジム-144 はよく溶出分離され、生成したプラセオジム-144 を充分に流出させるには約 15 ml を流す必要があることがわかった。なおこの装置のガラスフィルターから流出口までの容積は 1.9 ml であった。

Fig. 2 Elution curves of ^{144}Pr with nitric acid

3.2 親核種の汚染

3.2.1 セリウム-144 の溶出量 種々の濃度の硝酸による溶出分離でえたプラセオジム-144 の試料を、それぞれ数時間以上放置して、プラセオジム-144 を壊変させ、残存している放射能を測定して、プラセオジム-144

Fig. 3 Elution curves of ^{144}Ce with nitric acid

とともに溶出された親核種（セリウム-144）の溶出量を求めた。その結果を Fig. 3* に示した。

これより硝酸の濃度が高くなると溶出されるセリウム-144 の量も増加する傾向が認められたが、0.005N 硝酸で溶出させる場合には、その量はさして顕著ではないことがわかった。

3.2.2 セリウム-144 の汚染率 1 ml ずつ採取した各試料におけるセリウム-144 の汚染率、すなわち

$$\text{汚染率} = \frac{{}^{144}\text{Ce の溶出量 (cpm)}^{**}}{({}^{144}\text{Pr} + {}^{144}\text{Ce の溶出量 (cpm)})^{**}} \times 100$$

を求め、それを Fig. 4 に示した。

これより 0.005N 硝酸で溶出させる場合が、プラセオジム-144 の溶出量も多く、セリウム-144 による汚染率も低くなることがわかった。また 6~8 ml 目以後の汚染率が不規則に増減しているのは、カラムのなかにおける流れが不均一であったためと考えられた。

Fig. 4 Contamination of ^{144}Pr by ^{144}Ce

3.2.3 溶出液量と親核種の汚染 本装置によればプラセオジム-144 は溶出開始より 3 ml 目から多量溶出され始めた。そこで採取溶液中のプラセオジム-144 の濃度をあげるため、溶出し始めの 2 ml をすて、3 ml 目からあとの溶出液を順次増加して採取し、この場合にえられるプラセオジム-144 の量と、それを汚染するセリウム-144 の量を前と同様にして求めた。ただし 3.1 と同様、プラセオジム-144 の溶出量はそれぞれの採取液量

* 便宜的に折線グラフで示した。

** Fig. 3 に示した値。 *** Fig. 2 に示した値。

がカラムから出終わった時間におけるものになるように、測定までに要した経過時間の補正をほどこした。

えられた結果は Fig. 5 に示した。

これより溶出液の 3ml 目よりあと、12~15ml 目までぐらいを合併したもののなかにおいては、親核種の汚染率は約 3% であって、ほぼ一定のプラセオジウム-144 がえられることがわかった。

Fig. 5 Total activity of eluted ^{144}Pr and ^{144}Ce of each fraction

4 考 察

核分裂生成物よりセリウム-144 を分離精製する場合、約 1.5 年冷却した核分裂生成物を用いれば、そのうちのセリウム-144 の含有百分率は最大⁹⁾となっており、セリウム-141 および他の核種の汚染を低くすることができる。

またプラセオジウム-144 を本装置を用いて調製する場合には、プラセオジウム-144 を溶出分離する前にカラムを希硝酸で十分に洗浄し、いくぶん溶解しているセリウム-144 を除去し、しかるのちにプラセオジウム-144 を十分に生成させ溶出分離しなければ、セリウム-144 の汚染を増加させることになる。なおカラムの保存は 0.035M 程度のヨウ素酸を満しておくことによって保存可能であり、この場合も同様に使用する前に水および希硝酸による洗浄を充分におこなってから、プラセオジウム-144 を生成させなければならない。

本装置によればプラセオジウム-144 は約 2 時間おきに収率よく調製することが可能で、遠隔操作も容易におこなうことができ、短半減期の強いベータ線源の作成、あるいはトレーサーとしてのプラセオジウム-144 の調製にもっとも適すると考えられる。

終りに本研究をおこなうにあたって有益御指導、御援助をたまわった塩川孝信教授に厚く感謝するとともに研究費は文部省科学研究費におうたことを記して謝意をあらわす次第である。

(昭和 31 年 11 月 24 日分析化学会年會にて講演発表)

文 献

- 1) M. L. Salutsky, H. W. Kirby : *Anal. Chem.*, **26**, 1140 (1954).
- 2) R. P. Hammond, J. W. Schulte : "Proceedings of the International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy", Vol. 14, 93 (1956), (United Nations, New York).
- 3) M. L. Salutsky, H. W. Kirby : *Anal. Chem.*, **27**, 567 (1955).
- 4) R. L. Newacheck, L. J. Beaufait, E. E. Anderson : *Nucleonics*, **15** (5), 122 (1957).
- 5) C. D. Coryell, N. Sugarman : "Radiochemical Studies" *The Fission Products*, Book 3, Paper 307 (1951), (McGraw-Hill Book Co. Inc., New York).
- 6) 木村健二郎, 村上悠紀雄 : 第 1 回原子力シンポジウム発表 (1957).
- 7) 5) の Paper 294.
- 8) H. F. Hunter, N. E. Ballow : *Nucleonics*, **9** (11), C-2 (1951).

☆

Preparation of carrier-free ^{144}Pr by milking from ^{144}Ce . (Studies on the Separation of Fission Products. III.) Masuo YAGI (School of Chemistry, Faculty of Education, Shizuoka University)

Carrier-free praseodymium-144 was prepared by milking from cerium-144. Pure cerium-144 was isolated from an old fission product as a precipitate of ceric iodate after oxidation to Ce^{IV} with sodium bromate. The ceric iodate precipitates were made up into a column as shown in Fig. 1. The column was allowed to stand for two or more hours to saturate the growth of praseodymium-144. Then, the praseodymium-144 was eluted with 0.005N nitric acid solution at a flow rate of three milliliters per minute.

The radiochemical purity of the eluted praseodymium-144 was about 97 percent. It was slightly contaminated with the mother cerium-144.

(Received Dec. 26, 1957)