3. 化 学

3・1 概 況†

池 田 長 生

筑波大学化学系

305 茨城県新治郡桜村天王台1-1-1

戦後、1950年代に入って、わが国の放射能に関する学問は一つの大きな発展期を迎えた。すなわち、1950年4月に、輸入ラジオアイソトープの第一陣が American Philosophical Society の厚意により、仁科芳雄博士に寄贈される形で入荷した。これは “Irradiated Unit ^{125}Sb ” (金属スズを原子炉で中性子照射したままのもの) で、木村健二郎教授 (東大) のもとで、インジウム、スズ、アンチモン、テルルの放射性同位体の放射化学的分離、 $^{113\text{m}}\text{In}$ のミルキング、発光分光分析における炭素電極内でのインジウムの挙動の研究などに利用された。当時のラジオアイソトープ (RI) は、概して放射性不純物を含むものが多かったこともあって、放射化学的分離に関する研究が活発に行われた。一方、1952年に科研 (現 理研) サイクロトロンが再建され、 ^{24}Na , ^{42}K , ^{64}Cu などの短寿命 RI が供給されるようになった。これらの RI の化学的利用の例としては、ジチゾンによる銅の抽出の研究 (東大) などがある。また科研サイクロトロンを用いて、古文化財の放射化分析の研究 (文化財研) が行われた。

1954年3月の不幸なビキニ事件を契機として、核分裂生成物の分離、環境放射能の測定などに関する研究が急速に発展した。核分裂生成物の分離には、共沈法、蒸留法、電解法など各種の方法が報告されたが、とくにイオン交換法、溶媒抽出法の進歩がめざましく、核分裂生成物の系統的分離に独創性の高い業績が数多く発表された (東大、静岡大、金沢大ほか)。環境放射能の問題は、フォールアウトに加えて、原子力平和利用に伴うものが重要となり、核分裂生成物のほかに、誘導放射性核種、超ウラン元素の分離、定量の分野にもわが国独特の方法が開発された。

1954年、ビキニ事件とともに特筆すべきことは、わが国の原子力開発の国是が決まり、最初の原子力予算が国会を通過し、本格的な原子力時代に突入したことである。そして、1957年にわが国最初の原子炉 JRR-1 が原研に完成し、運転を開始した。JRR-1 炉の稼働とともに、RI 製造、放射化分析、ホットアトム化学などの分野の研究が急速な発展を示した。短寿命 RI では、 ^{24}Na , ^{42}K のほかに、 ^{51}Cr , ^{56}Mn , ^{64}Cu , ^{72}Ga , ^{86}Rb , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{153}Sm , ^{177}Lu などの製造研究が行われた。これらのうち ^{51}Cr , ^{64}Cu などは、反跳効果を利用して、比放射能の高いものを製造することができた (原研)。

放射化分析は嵯峨根達吉教授 (東大) が1942年に理研サイクロトロンを用いて、アルミニウム中のナトリウムを定量した歴史を有する。放射化分析は原子炉による中性子放射化が主流で、岩石、隕石、金属、半導体材料、生体試料などについて、多くの適用例が報告されたが、毛髪中の微量元素の定量、指紋の検出、自動車塗料の分析など犯罪科学面への応用 (科警研、富山大ほか) も開発された。また14 MeV 中性子による酸素、窒素、アルミニウム、ケイ素、リンなどの定量 (東芝、甲南大、名大ほか)、荷電粒子によるホウ素、酸素などの定量 (電通研、東ア研ほか) が行われた。放射化分析では、放射化された核種の化学的分離を必要とすることが多いが、この分離に不足当量法を導入したり (東北大、茨城電通研、静岡大ほか)、同位体交換分析法を応用して (東教大)、操作を迅速化することができた。NaI(Tl) シンチレーション線スペクトロメトリーは比較的早くから利用されたが、近年 Ge(Li) 半導体検出器とマルチチャンネル波高分析器の普及とともに、多元素の非破壊同時分析がさかんになり、さらにコンピュータによるデータ処理が可能になって、いわゆる機器放射化分析が活発に行われるようになった。最近のもう一つの特徴として、公害問題に関連し

† Chemistry, General. Nagao IKEDA: Institute of Chemistry, The University Tsukuba, Tennodai, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki Pref. 305.

て、大気浮遊塵、水質汚濁物質、土壌、食品などのなかの有害元素の定量への応用（大放研、東ア研、農技研ほか）を挙げることができる。

ホットアトム化学の初期の研究は比放射能の高い RI の分離、製造が主であり、ヒ酸塩からの ^{76}As 、コバルトあるいはクロム錯体からの ^{60}Co 、 ^{51}Cr 、オキシン塩からの ^{45}Ca 、 ^{56}Mn 、 ^{99}Mo などの分離が行われた（東大、東教大、原研ほか）。その後、反跳機構に関する研究がいろいろの反跳系について活発に行われるようになった。主として研究された反跳系はアンミン錯体、フタロシアニン錯体、アセチルアセトナト錯体、クロム酸塩などの固相系であり（東大、東教大、原研、東北大、金沢大ほか）、そのほか、金属錯体を付着させたイオン交換カラムを中性子照射しながら、反跳化学種を動的に連続的に分離する研究（立教大）、メスバウアー効果を利用して、核変換に伴う化学的効果を非破壊的に直接観測する研究（お茶大-都立大、東大、理研、九大ほか）、混晶系における 2 種金属の反跳挙動の相関についての研究（東教大）など、反跳機構の解明に関して、いろいろ新しい試みがなされた。液相のホットアトム化学では、アセチルアセトナト錯体のベンゼン溶液などについて、一連の研究が行われた（東大）。またチャージスペクトロメータが製作され、反跳生成核種の電荷分布に関する研究が可能になり、興味ある研究成果が挙げられた（東北大、理研、阪大）。最近の傾向の一つとして、放射線化学との境界領域の問題が注目をひいている。

分析化学におけるトレーサ利用の例では、 ^{60}Co で標識したヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)錯体試薬を用いる一連の放射分析（九大-原研）、不足当量法の考案と開発（東北大、茨城電通研、静岡大、東教大）、一連の同位体交換分析法の考案と応用（東教大）など、独創的な成果も多い。1960 年ごろからは放射線の吸収・散乱を利用する分析、RI 励起 X 線を利用する蛍光分析なども行われるようになった（名工試、原研ほか）。

物理化学ないし無機化学における RI の利用では ^{55}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{63}Ni 、 ^{110}Ag などをトレーサに用いた金属中の元素の拡散の研究（東北大、東大ほか）、 ^3H または ^{35}S で標識された界面活性剤による表面現象の研究（都立大、九大）、金属触媒の存在下におけるエチレンの水素化反応の研究（北大）、オートラジオグラフィによる銅-ニッケル触媒活性の研究（富山大）、プロトアクチニウム、プルトニウム、アメリシウム、キュリウムなどの溶液化学（金沢大、原研ほか）、金属錯体やオキシン酸あるいは有機化合物系における同位体交換反

応の速度論的研究（東北大、静岡大、東教大ほか）など数が多い。近年、メスバウアー効果の基礎ならびに応用に関する研究が急速に発展し、種々の鉄化合物、あるいはスズ化合物における鉄やスズの状態分析のほか、錯体の熱分解、放射線分解などの固相反応の機構の解明に利用された。さらに非メスバウアー元素より成る化合物への応用が開発された。たとえば ^{57}Co をドーブしたコバルト化合物を線源とし、ステンレス鋼を吸収体に用いて、メスバウアースペクトルをとることにより、コバルト化合物の分子間結合状態の研究が可能であることが示された（都立大、理研）。またメスバウアー効果は核変換に伴う状態の変化の直接的観察の手段としても応用された。たとえばアンチモン化合物中の ^{119}Sb や、テルル化合物中の $^{119\text{m}}\text{Te}$ から生成する ^{119}Sn の化学的状态をメスバウアースペクトルの観察によって研究し、格子欠陥や周囲の原子の影響について考察を行った（理研）。

有機化学における研究には、新しい標識化合物の合成、トレーサあるいは同位体効果を利用する反応機構の研究など、多くの業績がある。標識化合物の合成では、通常の化学的合成のほかに、反跳効果を利用する ^3H 標識、放射化による直接合成、同位体交換反応を利用する ^{35}S 標識などの放射化学的な合成の例も多い（東大、東薬大、宮城教大、静岡大、大放研ほか）。液体シンチレーションカウンタの普及により、標識化合物の放射能測定は容易かつ高精度となり、分離技術ではラジオガスクロマトグラフィーが発達した。

地球化学における利用例も多い。トレーサ利用では ^{131}I を用いる湖水中のヨウ素の挙動の研究（名大）、 ^{14}C を用いる湖沼生産力、海洋生産力の研究（都立大、東教大）などがある。野外における RI の添加実験は法令上の制約があるので、近年は安定同位体をトレーサとして加え、あとで放射化して挙動を追跡するアクチバブルトレーサ法が開発された（東ア研ほか）。誘導放射性核種の ^3H は、天然のトレーサとして、地下水の水文学的研究や、温泉の湧出機構の研究に利用された（理研、農士試、東教大ほか）。フォールアウトに由来する人為放射性核種も、地球規模でのトレーサとして、降下、拡散、滞留などの研究に利用された（気象研ほか）。地球化学における別の利用法は放射化分析であり、岩石、河川水、温泉水その他の天然物試料中の微量元素を定量して、その分布や挙動を調べる研究が数多く報告されている。また、近年開発された新しい方法としては、核分裂飛跡法の発展が注目される。この方法は ppb オーダのウランを高い精度で定量で

き、かつ、試料中におけるウランの分布を知り得る長所を有するので、鉱物、岩石、土壌、生体試料などのなかのウランの定量、さらに鉱物、ガラス状物質などの年代測定に利用された（金沢大、理研、京大、東教大ほか）。また天然水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を利用する年代

測定法が開発された（金沢大）。 ^{14}C による年代測定は、わが国においては、学習院大と理研で開発され、現在は学習院大とアイソトープ協会がわが国における二大測定センターとなっている。

3・2 ラジオアイソトープと標識化合物の製造†

阿 部 俊 彦

日本原子力研究所アイソトープ事業部

319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

3・2・1 原子炉による RI の製造

1956年に原研が設立されるに当たって、原子炉による RI の国産化が重点目標の一つとされた。RI の製造についての原研の基本方針はつぎの3項目であった。

- (1) とくに需要の多い ^{32}P , ^{35}S , ^{131}I , ^{198}Au などと、輸入の困難な ^{24}Na , ^{42}K , ^{82}Br などの製造を優先する。
- (2) 品質は輸入されている外国製品と同等、またはそれ以上のものとする。
- (3) できるだけわが国の実情に即した独自の技術を開発する。

1957年12月、原研で JRR-1 による ^{24}Na , ^{42}K , ^{56}Mn , ^{60}Co , ^{76}As , ^{82}Br , ^{198}Au などの製造実験が開始された。1961年には RI 試験製造工場が完成し、1962年には ^{24}Na , ^{32}P , ^{42}K , ^{64}Cu , ^{82}Br , ^{198}Au など612 mCi を初めて頒布した。1966年には平屋建 2,900m² の RI 製造棟の内装工事が完成した。また原子炉の整備も進んで、1964年 JRR-2, 1966年 JRR-3, 1968年 JRR-4, 1970年 JMTR とそれぞれ RI の製造に利用できるようになった。

1967年には ^{32}P , ^{35}S , ^{131}I , ^{198}Au など需要の大きい核種の量産体制が整備された。 ^{32}P は単体硫黄を円筒燃料要素内で高速中性子によって照射し、 $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$

反応で製造する。融点、沸点ともに低い硫黄を安全に照射する技術の開発が重要であった。 ^{35}S は塩化カリウムを照射して $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ 反応により無担体硫酸の形で製造する。 ^{32}P , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{42}K など副生核種の除去が問題であった。 ^{131}I は無水テルル酸を照射して $^{130}\text{Te}(n, \gamma)^{131}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{131}\text{I}$ 反応により製造する。 ^{131}I の環境への放出を防止して、安全に製造を行うことが重要な課題であった。 ^{198}Au は $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反応で製造するが、 ^{198}Au からの ^{199}Au の生成を抑制する照射条件の選択が必要であった。このことから二重中性子捕獲反応の研究が進められ、 ^{27}Mg , ^{65}Ni , ^{94}Nb , $^{165\text{m}}, ^{9}\text{Dy}$ などの中性子捕獲断面積の値が明らかにされた。

反跳効果を利用して比放射能の大きい RI を製造するため、 ^{32}P , ^{35}S , ^{47}Ca , ^{51}Cr , ^{64}Cu などを対象として、反跳効果の機構に関する基礎研究から出発して、製造技術の開発を進めた。フタロシアニン銅からの ^{64}Cu とクロム酸カリウムからの ^{51}Cr では通常の (n, γ) 反応の200～1,000倍の比放射能が、またリン酸一カリウムからの ^{32}P では $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応によるよりも、著しく高い放射性核種純度と (n, γ) 反応の10,000倍の比放射能が得られ、1966年ごろから現在まで定期的に製造が行われている。

1970年ごろから使用量の急増した $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の原料である ^{99}Mo については、 ^{235}U の核分裂生成物から無担体の ^{99}Mo を抽出する方法について、1972年から技術開発に着手した。I, Kr, Xe などの揮発性の RI を含む大量の核分裂生成物を安全に処理するための技術開発に長期間を要し、1977年に週 20 Ci の ^{99}Mo を製造できるようになった。

† Production of Radioisotopes and Labelled Compounds, Toshihiko ABE: Radioisotope Center, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319-11.