アンミン錯塩のホットアトム化学 (第1報) 比放射能の高い ^{60}Co および ^{60}Co の製造

*池田長生, **吉原賢二, *見塩規行

(*東京教育大学理学部化学教室, **日本原子力研究所)

(昭和34年8月10日受理)

序 言

中性子を用いて放射性同位体をつくるには、ふつう (n, γ) 反応が用いられることが多いが、この核反応においては、生成した放射性核種とターゲット物質がたがいに同位体の関係にあり、したがって比放射能もあまり大きくはない。このような同位体混合物より放射性核種だけを分離することは、一般に非常に困難な問題であるが、ある場合にはホットアトム効果を利用する Szilard-Chalmers の方法で、放射性同位体だけを分離することが可能である。

Kayas, Süe¹⁾ は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ の結晶または濃厚溶液に原子炉の中性子を照射し、(n, γ) 反応の結果生じた ^{60}Co が Co^{2+} の形で水溶液に存在することより、陽イオン交換樹脂を使用して ^{60}Co をターゲットから分離している。また Rauscher, Harbottle²⁾ は、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ に中性子を照射した場合に生成する ^{60}Co が Co^{2+} の形になることを利用し、チオシアン酸アンモニウムの溶液に溶解して酢酸アミルで抽出することにより ^{60}Co を分離している。筆者らもこの原理を応用して、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝酸塩 $[\text{Co}(\text{CH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ をターゲットに用い、 ^{60}Co および ^{60}Co の抽出分離をこころみたが、前二者にくらべて簡単な方法でしかも高い比放射能のものを得ることができた。以下には実験とその結果について述べよう。

実 験

ターゲット ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝

酸塩は2回再結晶して精製し、乾かしてからメノウ乳鉢でよくすりつぶしたものである。

中性子源と照射方法 ^{60}Co の抽出の場合は理化学研究所のサイクロトロンを使用した。ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝酸塩 2.0g を葉包紙につつま、厚さ15cm のパラフィンブロックに入れて、40分から1時間程度中性子照射を行った。中性子線束は大分変動があったが $10^6 \sim 10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

^{60}Co の抽出の場合は日本原子力研究所の湯沸し型原子炉 JRR-1 を使用した。第1回の実験においてはヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝酸塩 0.5g をパラフィン紙の葉包紙につつま、カプセルのなかに入れて1時間中性子照射を行った。第2回、第3回の実験においては、ターゲット物質を1.15g ずつ用いて実験を行った。中性子線束は $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。

抽出の方法 ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝酸塩は濃厚な硝酸にはほとんど溶けないが、ホットアトム効果により錯塩の結合を破った ^{60}Co および ^{60}Co はこれに溶けることが期待される。そこでわれわれは ^{60}Co および ^{60}Co の抽出剤として硝酸を使用することにした。まず抽出に適当な硝酸の濃度をきめるために、いろいろの濃度の硝酸に対するヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝酸塩の溶解度をしらべたところ、硝酸の濃度の増加につれて溶解度は減少するが、8N 以上では溶解度はそれほど減少しないことが示された。それゆえ、抽出液としては 8N 硝酸を用いることにした。

^{60}Co の抽出の場合は照射後ただちに、ターゲッ

ト物質を共栓三角フラスコに入れ, 8N 硝酸50ml と2分間激しくふりまぜ, 3000 rpm で2分間遠心分離を行い, 液相と固相とに分離しておののについて放射能測定を行った。

^{60}Co の抽出の場合は照射後1日経過してから照射したターゲット物質を共栓三角フラスコ中で8N 硝酸とふりまぜ, ^{60m}Co の場合と同様にして放射能測定を行った。

放射能の測定装置 放射能の測定には Atomic Instrument Co. 製のシングルチャンネル・シンチレーション波高分析器 510 型を接続したウェルタイプ・シンチレーション・カウンタ 810 型を使用した。

このようにして得られた放射能測定値より ^{60m}Co および ^{60}Co の放射化学的収率と濃縮係数とをもとめた。ここで放射化学的収率は8N 硝酸に抽出された ^{60m}Co の放射能の, ターゲット中に生成した ^{60m}Co の全放射能に対する百分率としてあらわし, 濃縮係数は8N 硝酸に抽出された ^{60}Co の比放射能と抽出する前のターゲット物質中の比放射能との比であらわした。濃縮係数は次のようにして計算される。

$$E = \frac{W}{w} \times \phi$$

ここで E は濃縮係数, W , w はそれぞれ, ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)硝酸塩のターゲットの重量および抽出された重量を表わす。また ϕ は抽出された放射能の全放射能に対する比である。

実験結果

^{60m}Co に関する実験結果を一括して Table 1 に示した。5回の実験を通じての平均抽出率は65%, 平均濃縮係数は 3.3×10^3 程度であった。また得られた放射能の半減期を測定したところ, 第1図に示すように10.7分であり ^{60m}Co の半減期と一致することが確かめられた。

^{60}Co に関する実験結果は Table 2 のとおりである。3回の実験を通じて抽出率はほぼ40%であり, 濃縮係数は $(1 \sim 2) \times 10^3$ 程度であった。

Table 1. Separation of ^{60m}Co by the Szilard-Chalmers method

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (g)	8N HNO_3 (ml)	Radio-chemical- yield (%)	Enrich- ment factor
No. 1	2.0	50	71	3.6×10^3
No. 2	2.0	50	60	3.0×10^3
No. 3	2.0	50	74	3.8×10^3
No. 4	2.0	50	65	3.3×10^3
No. 5	2.0	50	54	2.7×10^3

Fig. 1 Decay curve of produced radioactivity

Table 2. Separation of ^{60}Co by the Szilard-Chalmers method

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (g)	8N HNO_3 (ml)	Radio-chemical yield (%)	Enrich- ment factor
No. 1	0.5	12.5	40	2.0×10^3
No. 2	1.15	50	43	1.3×10^3
No. 3	1.15	50	40	1.2×10^3

また得られた放射能の γ 線スペクトルをシングルチャンネル波高分析器で調べたところ Fig. 2 に示すように 1.17 MeV と 1.33 MeV のピークが得られ, ^{60}Co であることが確かめられた。

Fig. 2 ^{60}Co γ -ray spectrum

考 察

(n, γ) 反応のさいに反跳原子が得る運動エネルギーと化学結合のエネルギーとを比較してみると、熱中性子による(n, γ) 反応については、反跳原子が受ける最大反跳エネルギー $E_{\max}$ (eV) は次のように表わされる。³⁾

$$E_{\max} = \frac{E_r^2}{2mc^2} = \frac{536 E_r^2}{m} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

ここで E_r は反応エネルギー (MeV 単位)、 m は反跳を受ける原子の質量、 c は光速である。

いまヘキサアンミンコバルト(Ⅲ) 硝酸塩が熱中性子の照射を受けて、 ^{59}Co (n, γ) ^{60}Co の核反応が起こり、その結果半減期 5.2 年の ^{60}Co が硝酸溶液に抽出される場合を考えてみよう。

より反応エネルギー E_r を算出すると 7.49 MeV となる。この値を(1)式に入れて反跳エネルギー ($E_{\max}$) を算出すると 501 eV となる。

ただし Suess⁴⁾ が注意しているように、化学結合の解裂に寄与するのは反跳エネルギーの全部ではなく、その 1 部であることを念頭におかねばならない。核反応を起す質量 m なる原子が分子内の質量 m' なる残りの部分と結合している場合

に、反跳エネルギー E のうち、 $E \times \frac{m'}{m+m'}$ だけが、その結合を破るために役立つ。したがってヘキサアンミンコバルト(Ⅲ) 硝酸塩の場合 $m' = 288$, $m = 59$ として $\frac{m'}{m+m'} = 0.83$ であり $501 \times 0.83 = 415$ eV のエネルギーが実際に化学結合を破るのに役立つわけである。一方コバルト原子に配位する窒素原子の結合エネルギーは数 eV 以下であり、6 配位全部合せても数十 eV をこえないので、415 eV のエネルギーはこの錯塩の配位結合を破るのに十分である。

なおこのような固相よりホットアトムを分離する実験は、Jordan⁵⁾ (1951) が SiC をターゲットとして (n, p) 反応で ^{28}Al , ^{29}Al を作った報告などがあるが、(n, γ) 反応は一般的に抽出率が悪く、ほとんど報告がない。本実験において抽出率が $^{60\text{m}}\text{Co}$ の場合で 65%, ^{60}Co の場合で 40% 前後という高い値を示したことは注目すべきことである。

結 言

このようにして、ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ) 硝酸塩をターゲットに用い 8N 硝酸で抽出することにより、 $^{60\text{m}}\text{Co}$ および ^{60}Co を高い比放射能で得ることができた。この方法は操作が非常に簡単であり、操作時間も数分である。また一度 $^{60\text{m}}\text{Co}$, ^{60}Co を抽出した残りのターゲット物質は、何回でも繰返して使用できる利点もある。

終りにのぞみ終始ご指導をたまわった日本原子力研究所木村健二郎先生に心から感謝の意を表す。また実験に当って種々ご便宜をはかって下さった日本放射性同位元素協会の方々に厚くお礼申上げる。なおこの研究に要した費用の一部は文部省科学研究費より支出した。厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) G. Kayas, P. Süe : *Bull. soc. chim. de France*, **17**, 1145 (1950)
- 2) H. Rauscher, G. Harbottle : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 155 (1957)

- 3) A. G. Maddock: "Chemical Effects of Nuclear Recoil", *Research*, **2**, 556 (1949)
- 4) H. Suess: *Z. Phys. Chem.*, **45**, 647 (1939)
- 5) P. Jordan: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 715 (1951)

Hot-atom Chemistry of Ammine Complex Salts I. Preparation of ^{60m}Co and ^{60}Co of the High Specific Activity

By

Nagao IKE A*, Kenji YOSHIHARA** and Noriyuki MISHIO*

(*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Education; **Japan Atomic Energy Research Institute)

(Received August 10, 1959)

The Szilard-Chalmers method is often used for the preparation of radioisotopes of the high specific activity. In this paper, the authors attempted to prepare ^{60m}Co and ^{60}Co in a high specific activity by the method based upon the hot-atom effect caused in hexamminecobalt (III) nitrate by neutron irradiation.

2 g of hexamminecobalt (III) nitrate $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ was mounted in a paraffin block and was subjected to the neutron irradiation by the use of the cyclotron for an hour or so (neutron flux: $10^6 \sim 10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$). The irradiated target was immediately shaken with 50 ml of 8N nitric acid for 2 minutes, and then centrifuged. The radioactivities of both solid and liquid phases were measured by the well-type scintillation counter connected to the single-channel

pulse-height analyser. It was revealed that about 65% of the ^{60m}Co activity produced in the target was extracted in the aqueous phase with the enrichment factor of 3.3×10^3 .

For the preparation of ^{60}Co , 0.5 or 1.15 g of hexamminecobalt (III) nitrate was subjected to neutron irradiation by the use of JRR-1 reactor for an hour (neutron flux: $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$). After 24 hours' cooling, the irradiated salt was shaken with 12.5 ml or 50 ml of 8N nitric acid. The radioactivities of solid and liquid phases were measured as above and the radiochemical yield of ^{60}Co and enrichment factor were calculated. It was shown that about 40% of ^{60}Co was extracted and the enrichment factor was about 1.2×10^3 .