

## 2. 放射性指示作用に関する化学的研究 (第13報)

$P^{32}$ ,  $Br^{80}$  及び  $Br^{82}$  の製造について

石橋 雅義・木村 毅一・清水 榮  
日下 讓

### Chemical Studies of Radioactive Indicator. (XIII) Preparation of Radioactive Phosphorous ( $P^{32}$ ) and Bromine ( $Br^{80}$ ; $Br^{82}$ )

*Masayoshi Ishibashi, Kiichi Kimura, Sakae Shimizu and Yuzuru Kusaka*

(Ishibashi and Kimura Laboratories)

Authors prepared radioactive phosphorous ( $P^{32}$ ) as carrier free  $H_3PO_4$  by the bombardment of neutron on  $CS_2$ . The neutron source is the mixture of Ra 50 mg and Be. The method of extraction of  $H_3PO_4$  is very simple and about  $0.4\mu$ . C. was obtained. And, recently, we prepared radioactive bromine ( $Br^{80}$ ,  $Br^{82}$ ) as  $NH_4 Br$  by the bombardment of neutron on  $C_2H_5Br$ . In the method of extraction, we used the Szilard-Chalmer's method. We are endeavouring to increase the yield of  $Br^{80,82}$  by the modification of bombardment method.

These  $P^{32}$  and  $Br^{80,82}$  are being used in our studies of analytical chemistry and others.

### 1. 緒言

1913年 G. Hevesy 及び E. Paneth は初めて  $Th B$  を鉛の放射性指示体として使用し、<sup>1)</sup> 極めて興味ある研究分野を開拓した。近年原子物理学の目覚ましい発展と共に各種の人工放射性同位元素(以下略して R. I. と記す)の生成を見るに至り、指示体(トレーサーとも云う)として使用し得る同位元素の種類も往時の  $P, Bi$  等に限らず、周期表上に記載されている殆んど全元素に及ぶ事となつた。<sup>2)4)</sup> 原子時代の出発点とも見られる米国の原子パイルの作動開始は強力な中性子源となり、これにより生成される各種の放射性同位元素は米国民子力委員会の手により世界各地に輸出されている。

我が国にも戦後昭和25年より  $Sb, Sn, P, Ca, Fe, Cl, C$  等の R. I. が到来し、これを利

用する各種研究が各地で活潑に行われる様になつた。

京都大學理學部化學教室では 1933 年頃より石橋及びその協同研究者により、ThB を Pb の指示体とする、主として分析化學的研究が行われて來たのであるが、之が本邦に於ける此の種の研究のスタートである。物理學教室に於てはコックロフト・ワルトンの装置の建設あり、又化學研究所に於てはサイクロトロン<sup>6)</sup>の製作が試みられた。而して放射能測定に關する研究も詳細に進められて來た。

さて各地で使用されつゝある R.I. は、すべてその供給源を米國のオークリッジにある原子パイルに頼る現状であり、その使用に當つては入手手續の煩雜、半減期の短い R.I. の入手不能等の種々の不便をまぬかれない。我々はこの點に留意し、更に此の種の研究の永續的發展を期する意味からも、R.I. の製造を我々自身の手で試みた。用いた中性子源は荒勝教授の所有にかゝる (Ra 50mg+Be) の中性子源であり、毎秒  $5 \times 10^5$  個の中性子を射出する。中性子のエネルギーは  $7.68 \pm 5.5 \sim 13 \text{ MeV}$  の速中性子である。これを用いて我々は現在  $\text{P}^{32}$  と  $\text{Br}^{80}$  及び  $\text{Br}^{82}$  を製造する事に成功している。我々はこれらの研究を基礎として、近き將來コックロフト・ワルトンの装置による D-D 反應により發生する更に強力な中性子源により、更に多量且つ多種類の R.I. を製造する事を期している。

## II. $\text{P}^{32}$ の製造について。

$\text{P}^{32}$  の製造及び磷酸ナトリウムの放射性溶液を得る試みは、先きに物理學教室、醫化學教室の共同研究で行われたが、その收量も  $\frac{1}{17} \mu\text{C}$  の少量に過ぎなかつた。我々は更にこの研究を進め、收量は 8 倍強の  $0.4 \mu\text{C}$  に増加し、而も Carrier free の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の形で極めて簡便な方法により抽出する事に成功した。

1) 製造方法：— $\text{P}^{32}$  は  $\text{S}^{32}$  (N.P)  $\text{P}^{32}$  の核反應により生成する。 $\text{S}^{32}$  を含有する物質としては  $\text{CS}_2$  を用いる。照射方法を第 1 圖に示す。照射時間は  $\text{P}^{32}$  の半減期 14.3 日の約 2 倍、即ち約 1 カ月間照射する。圖中 (A) は中性子源、(B) は照射物質たる  $\text{CS}_2$  3.8L (4,800gr) であり。(C) は  $\text{CS}_2$  の蒸發を防ぐ  $\text{H}_2\text{O}$  約 100cc である。(D) はコルク栓、(E) は中性子源を挿入する尖端を封じたガラス管であり、(F) は内容 5 L のフラスコである。(A) の中性子源は  $\text{CS}_2$  層の丁度中心に位置せしめる。

2)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  として抽出する化學的操作：—分離操作は Carrier  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  を加え、磷酸根を化學分離する方法

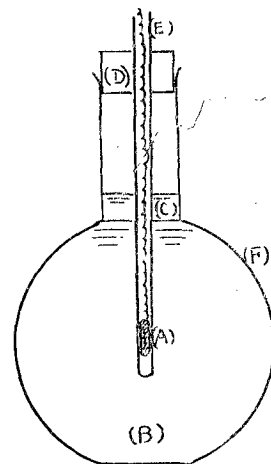


Fig. 1.

註) 照射時間は 2 週間づつ區切つて行つと、少し收量上がる。

と、單に  $\text{CS}_2$  に少量の  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて  $\text{CS}_2$  を蒸溜し  $\text{P}^{32}$  を酸化しつゝ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  として水層に残す蒸溜法とを試みた。先づ前者より述べる。照射を終えた  $\text{CS}_2$  に約 1L の 6N- $\text{HNO}_3$  を加え、Carrier として  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (再結晶せるもの) 27.2mg (0.2m-mol) を加えて振盪機により約 1 時間烈しく振盪する。次に分別濾斗により  $\text{HNO}_3$  層と  $\text{CS}_2$  層を分離する。かくすれば  $\text{P}^{32}$  は酸化され  $\text{H}_3\text{PO}_4$  として  $\text{HNO}_3$  層に移行する。以後共雜物より磷酸を取り出す方法として次の方法を試みた。

$\text{H}_3\text{PO}_4$  を含む ( $\text{P}^{32}$  も含む) 硝酸溶液を約 100cc まで蒸溜濃縮する。この約 100cc の硝酸酸性溶液に少量の  $\text{FeCl}_3$  溶液 (2% 溶液 5cc) を加え、少量の醋酸 (1cc) を加え  $\text{NH}_4\text{OH}$  にて除々に中和する。かくすれば  $\text{FePO}_4$  の沈澱が出来る。これを硝子フィルターで濾別し、蒸溜水でよく洗滌した後、 $\text{HCl}$  で溶解させる。この溶液を液量約 100cc としてオキシソ 2% 醋酸溶液 10cc を加える。更に濃醋酸アンモニウム溶液で中和する。こゝに鐵オキシソの沈澱を生ずる。沈澱の生じた溶液を温浴上に置き、上澄液が透明になるまで沈澱を熟成させる。

次に沈澱を硝子フィルターで濾別する。この操作により  $\text{Fe}^{+++}$  と  $\text{PO}_4^{---}$  は分離される。而も  $\text{PO}_4^{---}$  は沈澱に殆んど吸着される事なく濾液に移行する。濾液を蒸發皿上にて蒸發乾固させる。よく乾燥させた後、小さなガス焰で熱して  $\text{NH}_4\text{Ac}$  を昇華除去する。最後に残渣を水に溶かし、硝子フィルターで濾過する。かくて得られた濾液は  $\text{P}^{32}$  を含む放射性 ( $\text{NH}_4$ )  $\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液である。又我々は  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の沈澱を作り、 $\text{Mg}$  をオキシソとして分離する方法も試みたが、操作方法も  $\text{Fe}$  の場合と全く同様であり、所要時間も同様 3 日を要した。又  $\text{P}^{32}$  の收量も同様であつた。

次に蒸溜法を述べる。この方法は上述の化學的分離法とは全く趣を異にし、操作は極めて簡便で手軽に而も短時間に行い得る有効な方法である。原理は照射を終えた  $\text{CS}_2$  に更に少量の水 50cc を加え、(第 1 圖より明らかな如く 100cc の水が先に存在する故、加えて 150cc となる)  $\text{P}^{32}$  の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  への酸化促進劑として少量の  $\text{Br}_2$  水を加え蒸溜を行う ( $\text{CS}_2$  の沸點は  $46.3^\circ\text{C}$  であるから水浴上加熱により簡単に蒸溜出来る)。なお蒸溜して出てくる  $\text{CS}_2$  は寒劑により冷却凝縮して回収し、更に次の照射に使用する。蒸溜フラスコに残る水層に  $\text{P}^{32}$  が  $\text{H}_3\text{PO}_4$  として残る。而もかくして得られた溶液は Carrier free の  $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_4$  溶液で爾後の研究には極めて有効に使用され得る。而も所要時間は半日を費せば充分であり、經費を殆んど要らない。蒸溜方法を第 2 圖に示す。

3) 收量について：—前記の方法により得られた溶液 50cc より 2cc を Micro Pipette で採取し、内徑 22mm 高さ 7mm のガラス製の Counting Cup に收め、空氣浴中約  $80^\circ\text{C}$  で蒸發乾固して測定試料とする。この試料中にある  $\text{P}^{32}$  の  $\beta$  線を 10 進法の計數回路を有するガイガー・ミュラー計數管で測定する。

$P^{32}$  の  $\beta$  線は Maximum Energy 1.712 Mev を持つ。

測定に當つては次の補整を必要とする。

$P^{32}$  の  $\beta$  線は空間全域に放射される。計數管の作動領域に入り計數されるものはその一部である。即ちこの geometrical Angle に對する補整を必要とする。次に計數管 (2 $\pi$ 型 End Window) の雲母膜による  $\beta$  線の吸収に對する補整を必要とする。更に中性子照射を終えてより測定までに

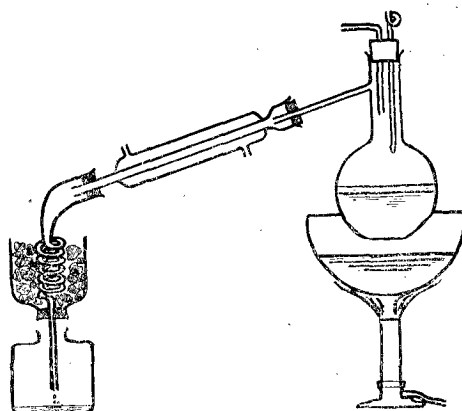


Fig. 2.

$P^{32}$  は半減期 14.3 日を以て減衰する故、この減衰に對する補整を行わねばならない。

なおこの測定に當つては、試料の固形物の量は  $\beta$  線の Self-Adsorption を起す程には存在していない。又この場合ガラスの Counting Cup による  $\beta$  線の Back Scattering が存在するが、その量的關係が現在の所、明らかでなかつた爲この補整は行わなかつた。

次に上述の補整を加味した  $P^{32}$  の絶対測定を詳述する。試料を計數管の窓の下に位置せしめ、Universal Stand (副尺付) にて計數管よりの距離を讀みつき測定を行う。距離としては計數管のタングステンの尖端より試料面までの距離をとり (計數管の作動域はタングステンの尖端より内部にある) 距離と計數との關係を縦軸對數のグラフで作圖すれば第 3 圖を得る。即ち略々直線を得る。圖上、外挿法により求め得た距離 0mm の計數は 10,000 Counts/min である。これは試料中の  $P^{32}$  の放射する  $\beta$  線の計數管側に放射する  $\beta$  線の計數であり、それと同量の  $\beta$  線は計數管の反対側にも放射されている。故に眞の崩壊數は  $\times 2$  の 20,000 Counts/min である。

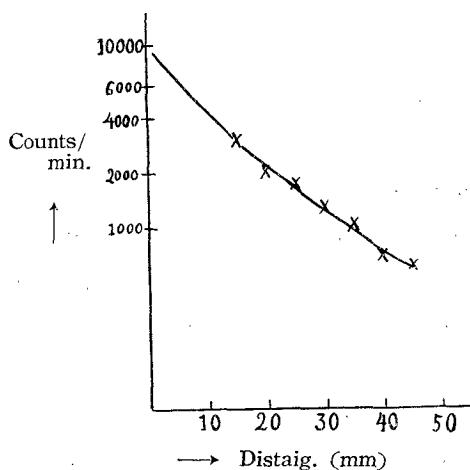


Fig. 3.

次に雲母膜の吸収に對する補整を行う。

用いた計數管は  $2.5\text{mg/cm}^2$  の雲母膜を有

していた。試料を一定位置に固定せしめ、その上に種々の厚さの雲母をのせて計數を測定する。計數の對數目盛を縦軸に取り、横軸に雲母の厚さを取る (計數管の雲母の厚さを加えたもの)。そして作圖すれば第 4 圖を得る。この得られた直線と縦軸との交點が雲母膜の無い場

合の計數と考えられる。

これと厚さ  $2.5 \text{ mg/cm}^2$  の時の計數との比を取れば (1.2となる), それが補整値となる。依つて先きに得られた  $20,000 \text{ Counts/min}$  に, この1.2を乗ずれば, 雲母膜の吸収に對する補整は終了する。

この數値は  $24,000 \text{ Counts/min}$  である。これをキューリー單位で現わせば  $1.08 \times 10^{-2} \mu\text{C}$  となる。

次に  $\text{P}^{32}$  の減衰に對する補整を行う。中性子照射終了より測定まで  $195.5 \text{ hr}$  であつた。一般に放射性元素は  $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$  で減衰する。  $N_0$  は當初 ( $t=0$ ) の量,  $N_t$  は  $t$  時間後に於ける量,  $\lambda$  は壊變常數,  $\text{P}^{32}$  の場合  $\lambda = 0.69315/14.3 \text{ days}$  である。これを用いて計算すれば  $\frac{N_t}{N_0} = 0.68$  になる。即ち  $N_0 = \frac{N_t}{0.68}$  となる。故に  $N_0 = 1.08 \times 10^{-2} \mu\text{C} \div 0.68 = 1.59 \times 10^{-2} \mu\text{C}$ 。なお前に述べた如く測定試料は全量の  $\frac{1}{25}$  である故, 25倍すれば  $0.398 \mu\text{C}$  になる。略々  $0.4 \mu\text{C}$  がこの實驗に於ける收量である。

### III. $\text{Br}^{80}$ 及び $\text{Br}^{82}$ の製造について。

$\text{Br}^{80}$  及び  $\text{Br}^{82}$  は次の反應によつて生成される。  $\text{Br}^{79} (n, \gamma) \text{Br}^{80}$ ,  $\text{Br}^{81} (n, \gamma) \text{Br}^{82}$ 。  $\text{Br}^{79}$  及び  $\text{Br}^{81}$  の頻數 (Abundance Ratio) は, それぞれ 50.51 及び 49.49 である。この反應は  $\text{P}^{32}$  の場合と異つて照射物質と生成物質とは同位元素であり。よつて  $\text{Br}^{80,82}$  の  $\text{Br}^{79,81}$  よりの分離には新しい工夫を必要とする。一般に  $(n, \gamma)$  反應により生成される原子は, hot atom と呼ばれ, 大きな運動エネルギーと, 電氣的に活性を有する原子であり, 容易に母体分子の結合より遊離して特殊反應性を呈する。  $(n, \gamma)$  反應により出来る R.I. は, この性質を利用して母体同位元素より分離濃縮される<sup>9)</sup>。この過程は1934年 Szilard と Chalmer が沃素の R.I. を濃縮するのに  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  の結合破壊を利用したのが最初で, 一般に Szilard-Chalmer Process と呼ばれている。この方法の習熟は將來  $(n, \gamma)$  反應による R.I. の製造に欠くべからざるものと考え, これを  $\text{Br}^{80,82}$  の分離に試み,  $\text{Br}^{80,82}$  に富む放射性臭化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) を得る事に成功した。

而し現在の所, 試作工程の實驗であり, 照射物質たる  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  の量も少く<sup>10)</sup>であり, 又中性子の Slowing down の工夫にも詳しい考慮を拂つていない。將來これらの改善により更に收量も上がる事が豫想される。

1) 製造方法: ——照射方法は第5圖に示す。照射時間は  $\text{Br}^{82}$  の半減期の倍, 即ち3日間, 中性子を照射する。

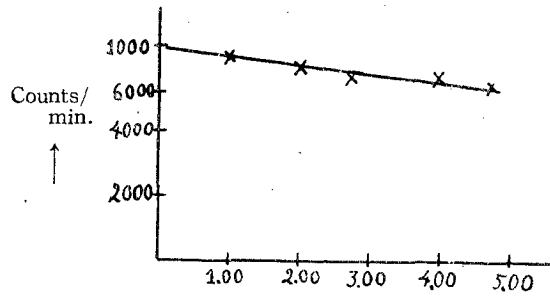


Fig. 4. →  $\text{mg/cm}^2$

圖中(A)にて示す照射物質は  $C_2H_5Br$  150 cc,  $C_2H_5OH$  200 cc, Carrier とし,  $NH_4Br$  10mg 及び  $H_2O$  150cc の液相である。この場合  $C_2H_5OH$  を加える意味は (n·γ) 反応により出来た Hot Bromine ( $Br^{80,82}$ ) が  $C_2H_5Br$  の結合に戻るのを防ぐのに  $C_2H_5OH$  の存在が有効であるからである。<sup>11)</sup>  $NH_4Br$  の附加する意味は Carrier として後の  $Br^{80,82}$  の取り出しに便利ならしめる意味と Hot Atom として生成した  $Br^{80,82}$  を交換反応を利用して  $NH_4Br$  に吸収させる意味からである。(B)は  $P^{32}$  の製造の場合と同じ

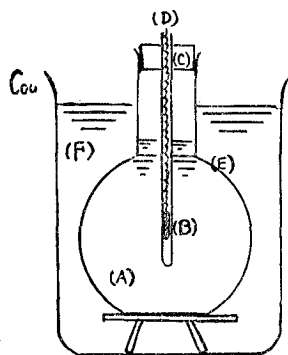


Fig. 5.

中性子源, (D)は尖端を封じたガラス管, (E)は直径 11 cm, 内容 500cc のフラスコ, (C)はコルク栓, (F)は中性子の Slowing Down の爲の水層で, 又中性子の Reflector でもある。照射時間は68時間であつた。

2)  $NH_4Br$  ( $Br^{80}$  及び  $Br^{82}$  を含む) として抽出する操作: ——抽出操作は極めて簡単である。実験方法は  $P^{32}$  の製造の場合に於ける蒸溜法と全く趣を等しくする。即ち中性子照射終了後, 照射物質を蒸溜フラスコに收め, 少量の  $NH_4OH$  を加え ( $Br$  を逃がさぬため), 温浴上で蒸溜を行えば, 約  $40^{\circ}C$  附近より沸騰を始め,  $70^{\circ}C \sim 75^{\circ}C$  附近に温度が上昇するまで蒸溜を行えば  $C_2H_5Br$  と  $C_2H_5OH$  は殆んど蒸溜され, 後に  $NH_4Br$  の放射性溶液が残る。

この操作は極めて簡潔であり, 所要時間も短かく手軽に行える點が有利であると考えられる。この場合  $NH_4Br$  の代りに  $KBr$  を Carrier として加えておけば,  $KBr$  の放射性溶液が出来る。又これら Carrier の量も後の実験に都合よき量を加えればよいので, 別に量的な制限を要しない。

3) 放射能の測定: ——上述の如くして得られた  $NH_4Br$  の放射性溶液を蒸發し, 更に内径 35mm, 高さ 20mm のガラス製 Counting Cup 内で蒸發乾固し(乾固は水浴上で行い, 乾燥は  $P_2O_5$  Desiccator 内に行つた), これを測定試料とした。測定に當つては最近分析化學研究室にて製作した 10 進法計數機を有するガ

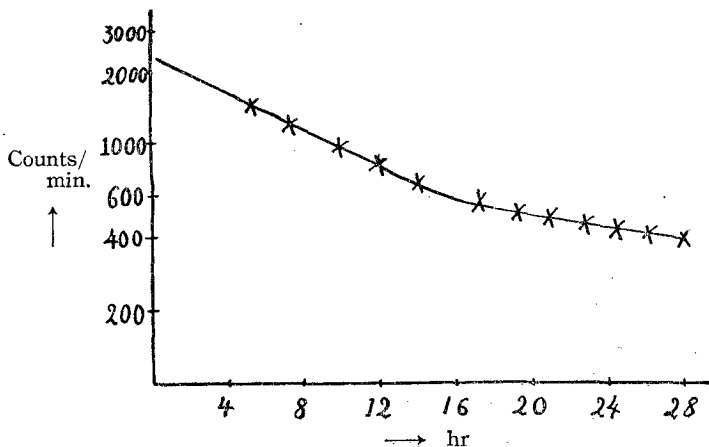


Fig. 6. Decay curve of  $Br^{80}$  and  $Br^{82}$

イガー・ミュラー計數管を使用した。

第6圖に減衰曲線を示す。なお縦軸は對數目盛である。

この曲線は半減期 44hr の  $\text{Br}^{80}$  と、34hr の  $\text{Br}^{82}$  の混合の減衰を示す。大体16時間以後は  $\text{Br}^{82}$  の減衰のみを示している。

收量については、絶對測定は未だ行つていないので確實な事は分らないが、この實驗では大膽な假定をして考えると、大体  $0.02\mu\text{C}$  程度の放射性臭素を得た様である。

なお中性子源より中性子と共に多量射出する  $\gamma$  線のために (中性子もこれに關係するが)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  の結合が切れ一部の非放射性臭素が  $\text{NH}_4\text{Br}$  として残り Specific Activity を減らす傾向があるのを見出した。故に今後の研究は中性子源より射出する  $\gamma$  線の遮断、及び照撃方法の改良、特に中性子の Slowing Down に對する工夫、及び照撃物質  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  の量の増量を行う事等によつて、更に收量を上げる事が期待される。

#### IV. 結 語

$\text{Br}^{80}$  及び  $\text{Br}^{82}$  の製造に於て試みた Szilard Chalmer Process の適用技術は、 $(n,\gamma)$  反應による各種放射性同位元素の製造に發展する事が期待される。

我々は更に  $\text{Mn}^{56}$ ,  $\text{Fe}^{59}$ ,  $\text{Cu}^{64}$ ,  $\text{As}^{76}$ ,  $\text{Se}^{81}$ ,  $\text{Sb}^{124}$ ,  $\text{Au}^{198}$  等の製造を計畫している。更に Cockroft-Walton のイオン加速装置により、D-D 反應による強力な中性子源を得、それにより我々の作る放射性同位元素の收量は更に増加し得るであろう。本研究は化學及び物理學兩學徒の緊密な共同研究によるもので、我々自身の手で作られた放射性同位元素が各種の研究の放射性指示体として供給されつゝある。

我々はこれら放射性同位元素が有効な、そして有益な方面に利用される事を望んでやまない次第である。

終りに臨み、醫化學教室の明石助教授、理學部化學教室李芥春學士及び物理學教室花井哲也學士に、本研究を進めるに當り多大の御援助を受けた事を記して、篤く感謝の意を表する次第である。

#### 文 献

さきに石橋は共同研究者と共に遂行した此の種の仕事を「放射性指示作用による分析化學」なる題下で第1報(1934)より第12報(1942)まで日本化學會誌上に於て報告したのであるが、今回よりは更に研究の領域を廣くする意味で表題の如くに改題し、且つ連續研究であるので第13報とした次第である。

第1報は、日本化學會誌 55 (昭和9,1934) 1070

第12報は、同上 63 (昭和17,1942) 883

- 1) 石橋雅義：放射性指示作用 (岩波講座)
- 2) 木村毅一：放射性同位元素の應用 (化研報告第22集)
- 3) 岩波、科學 21 (1951) 233~243.

- 4) 千谷利三：放射性同位元素トレーサー（最新の化學とその應用第二集，日化編）
- 5) 岸春雄：分析化學に於ける放射性指示作用（分析化學の進歩第一卷 p 13~32 共立社）
- 6) 清水，明石その他：京大化研講演會 1950年6月。
- 7) E. Fermi, etc : Proc. Roy. Soc. A 146 (1934) 483.
- 8) G. Hevesy : Radioactive Indicator (1948) International Publishes.
- 9) H. A. C. Mcray : Progress in Neuclear Physics. Vol. 1 (1950) 168.
- 10) Szilard., Chalmer : Nature, **134** (1934) 462, 494.
- 11) W. F. Libby : J. A. C. S. **69** (1947) 2523.

(昭和26年7月2日受理)