

実験化学講座 12

54.15  
141  
:12

日本化学会編

# 実験化学講座

1-5-26/55

# 12

放射化学

丸善株式会社

実験化学講座（第3回配本）

12. 放射化学

¥ 800

---

昭和31年6月20日 発行

昭和32年10月15日 第2刷発行

© 1956



編者 日本化学会

発行者 丸善株式会社

代表者 司 忠  
東京都中央区日本橋通2丁目6番地

印刷者 藤卷哲士

東京都台東区向柳原町2丁目6番地

発行所

丸善株式会社

東京都中央区日本橋通2丁目6番地

---

印刷 日東紙工株式会社・製本 株式会社 松岳社

編集担当  
齋藤信房

二〇一〇年三月

## 序

昔から戦争のたびごとに文化は躍進するといわれておる。しかも、その躍進の度合はひと戦争ごとに激しさを加えてきており、今度の戦争では言葉にも想像にも絶しておる。しかるに科学のこの激しい飛躍の十数年を、私どもは三猿主義の遵奉に等しい生き方をしてきたのであって、平和の折ですらその追隨がやっとであったわが国の科学は、今では一躍奈落の底におち込んだと同じような破目になり、研究の片手間にこの間の進歩の跡を調べて整理するなどということは、ほとんど不可能にちかい有様である。ましてや、それをいちいちためして、その特徴を自分の研究の中にとりいれ、世界の科学と肩をならべてというようなことは、どんなに努力をしてみてもとうてい個人の力ではなしとげられる業ではない。日本化学会はこの事実直面して、私どもが遭遇するこの困惑と焦慮とを少しでも軽減し、日本の化学の急速の再建にいくらかでも役立つようにと、その会員の総力を結集して、それぞれの専門の分野を担当した新実験法の編集に着手したのである。

幸いに敗戦を契機として、わが国の化学界にも従来の独善主義が弱まり協力への精神が勃興してきたので、各人が真しに全力を傾倒してこの極めて困難な事業に当たっておるので、予定通りに順調に進捗しておるばかりか、今ではこれによって私どもが過去十年余り味わってきた混迷から脱却することができると思ふに至っておる。

しかし、何をいっても一定の予定のもとに進めて行くために起るいろいろの障害と、前にも述べたような化学の急激な進展のために、若干の誤りや記載洩れなども避けがたいことと思う。諸賢の協力によって一層改善され後進のひとびとの役に立てば、これはひとり編集委員だけではなく日本の化学全般の幸せでもある。お力添えを心からお願いする次第である。

昭和 31 年 4 月

編集委員長

小 竹 無 二 雄

## 実験化学講座編集委員会

委員長	小竹無二雄	大阪大学名誉教授，大阪 市立大学名誉教授，理学博士
委員	赤堀四郎	大阪大学教授，理学博士
	赤松秀雄	東京大学教授，理学博士
	岩崎岩次	東京工業大学教授，理学博士
	岡宗次郎	東京大学教授，工学博士
	奥野久輝*	立教大学教授，理学博士
	久保田尚志*	大阪市立大学教授，理学博士
	小泉正夫	東北大学教授，理学博士
	小寺明	東京教育大学教授，理学博士
	後藤良造	京都大学教授，理学博士
	斎藤信房	東京大学教授，理学博士
	島内武彦	東京大学助教授，理学博士
	島村修	東京大学教授，理学博士
	立花太郎*	お茶の水女子大学教授，理学博士
	中井敏夫	日本原子力研究所 主任研究員，理学博士
	舟橋三郎	東京大学教授，農学博士
山崎一雄	名古屋大学教授，理学博士	

(五十音順，\*印は常務委員)

## 序

放射化学（radiochemistry）は、放射能の特性を利用して放射性元素または放射性核種の化学的諸性質を研究してゆく化学の一分野である。元来この実験書は原子核分裂生成物の核分裂収率決定のような放射化学的“研究”，放射能雨に含まれる放射性核種の定量のような放射化学的“調査”，さらに放射性核種をトレーサーとして利用するような応用放射化学的“研究”に従事する人々のためにつくられたものであるが，一般の化学者にも何らかの意味でお役に立つならば編者の望外の喜びとするところである。本巻の内容の構成については不備の点も多いと思うが，編集者としてとくにお断りしなければならぬことは，最初本巻に収めることを予定された項目中“放射化学分析および放射化分析”と“hot atom chemistry”の二章がこの講座の他の巻（トレーサー技術など）に移された点である。これは各項目の執筆者がきわめて熱心に協力して下さったために，原稿枚数が予定を遙かに超えたためと，この三項目の内容が他の巻に移すのに適していると考えたことによるが，いずれにしても編集不手際のそしりを免れることはできない。本巻の各執筆者および読者に対し深くお詫び申し上げる。各章の内容については，編集者と執筆者が互に話合せて若干の修正を加えた箇所もある。しかし両者の意見が合致せぬ場合は，あくまで執筆者の意見を尊重する方針をとった。従って本巻の内容の構成については編集者が責任を負い，各章の内容は主として執筆者が責任を負っているものと了解していただきたい。出版にあたり用語の問題につき御助言をいただいた木村健二郎先生，このために数回の会合を開いて熱心に討議して下さった奥野久輝，岩崎岩次，島村修，木越邦彦，柴田長夫の諸氏，校正や付表の作製に際して御助力を惜まれなかった佐藤弦，堀江絹子，佐藤和郎の諸氏に深甚の謝意を表するとともに，索引その他各章の整理に尽力された丸善出版部諸氏の労を心から感謝する。この書は人間のつくったものである以上，誤り無きを期しがたい。読者諸氏の叱正を願ってやまない次第である。

昭和 31 年 6 月

齋 藤 信 房

## 12. 放射化学

### 執筆担当者

池田長生	東京教育大学理学部 助教授, 理学博士
石森達二郎	立教大学理学部 講師
岩崎岩次	東京工業大学 教授, 理学博士
木越邦彦	学習院大学理学部 教授, 理学博士
木村健二郎	日本原子力研究所 理事, 理学博士
斎藤信房	東京大学理学部 教授, 理学博士
佐々木恒孝	東京都立大学理学部 教授, 理学博士
佐佐木行美	東京大学理学部 化学教室
柴田長夫	日本原子力研究所 研究員
浜田達二	科学研究所 所員
本田雅健	東京大学理学部 助教授, 理学博士
松浦二郎	東京大学教養学部 助教授, 理学博士
三雲昂	東京大学原子核研究所
村上悠紀雄	東京大学理学部 講師, 理学博士
横山祐之	東京大学理学部 助教授, 理学博士

(五十音順)



# 目 次

1. 放射化学序説	1
1.1 放射能関係の略史	1
1.2 原子核および核種	4
1.3 放射性壊変	5
1.4 放射能に関する単位	14
1.5 天然に存在する放射性核種	16
1.6 人工放射性核種	21
2. 放射化学実験室	27
2.1 放射化学実験室の基本問題	27
2.2 実験室の設計	29
2.3 室内の設備	37
2.4 放射線の作用と許容線量	39
2.5 放射線のシールド	47
2.6 モニタリングと必要な計器	52
2.7 実験室の管理と運営	63
2.8 汚染除去法	65
2.9 放射性廃棄物の処理法	75
3. 放射線測定の基本となる現象	85
3.1 $\alpha$ 線と物質との相互作用	86
3.2 $\beta$ 線と物質との相互作用	92
3.3 $\gamma$ 線と物質との相互作用	96
3.4 中性子と物質との相互作用	101

3・5	放射線計測のゆらぎ	103
4.	放射線測定器	107
4・1	放射線測定器の分類	107
4・2	電離箱	108
4・3	比例計数管	116
4・4	Geiger-Müller 計数管 (GM 計数管)	125
4・5	シンチレーション計数器	129
4・6	特殊計数装置	137
4・7	放射線測定器に用いられる電子管回路	140
5.	原子核乳剤	149
5・1	まえがき	149
5・2	乳剤の性質	150
5・3	乳剤の使用と処理	156
5・4	飛跡の観測	161
5・5	測定の方法	163
5・6	放射化学への応用	167
6.	放射能の測定 I	175
6・1	測定器操作法	175
6・2	放射能測定用試料調製法	182
6・3	相対測定	190
6・4	半減期およびエネルギーの測定	195
6・5	絶対測定	213
7.	放射能の測定 II	219
7・1	気体の放射能の測定	219
7・2	ラドンの放射能の測定	222
7・3	トロンの放射能の測定	224

8.	放射性元素の製造	251
8・1	緒言	251
8・2	放射性同位体の製造に用いる核反応	252
8・3	照射	270
8・4	粒子源	277
8・5	ターゲットおよびその化学	281
9.	放射性元素の分離と精製 I (序論・共沈法・ラジオ コロイド法・溶出法・蒸留法・Szilard-Chalmers 法)	299
9・1	分離, 精製の必要性	299
9・2	放射化学における分離法の特徴	301
9・3	担体	303
9・4	トレーサースケールの濃度における元素の行動	305
9・5	無担体 RI の調製法	311
10.	放射性元素の分離と精製 II (溶媒抽出法)	327
10・1	序論	329
10・2	溶媒抽出法の実験上の注意	333
10・3	実験例	339
11.	放射性元素の分離と精製 III (イオン交換法)	353
11・1	まえがき	353
11・2	イオン交換樹脂の特性	355
11・3	イオン交換操作	358
11・4	分離法の種類	366
11・5	クロマトグラフィー	373
11・6	人工放射性元素の分離	374
11・7	天然放射性元素の分離	399

12.	放射性元素の分離と精製Ⅳ（電気化学的方法）	411
12・1	電気化学的分離法総説	411
12・2	電気化学的置換法と内部電解法	416
12・3	外部電源による電解電着法	422
13.	放射性元素の分離と精製Ⅴ（ペーパークロマトグラフ法）	429
13・1	原理と方法	429
13・2	クロマトグラフ用放射能測定器具	430
13・3	実験例	431
14.	ラジオコロイド	439
14・1	序　　言	439
14・2	ラジオコロイドの検知	440
14・3	ラジオコロイド生成に影響を与える因子	458
14・4	ラジオコロイドの本態に関する諸問題	462
14・5	ラジオコロイドの応用と注意	466
付　表		469

# 放射化学序説

木村健二郎  
齋藤信房

## 1・1 放射能関係の略史

放射能、すなわち一つの核種が放射線を出して他の核種に変わる現象、の発見から原子炉がはじめて建設されるまでの間におこった放射化学に関係の深い重要な事項を略記する。

1) 1896年 H. Becquerel は硫酸カリウムウラニル  $K_2SO_4 \cdot UO_2SO_4 \cdot 2H_2O$  の結晶が、目には見えないが写真乾板に作用する放射線を出していることを発見した。この現象はすべてのウランの化合物についても認められた。続いて 1898年 G.C. Schmidt と M. Curie はそれぞれ独立にトリウム化合物もこのような放射線を出す性質のあることを発見した。

2) この放射線の透過度、電離作用、写真感光作用、ケイ光作用などが調べられ、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線の3種の放射線が存在することがわかった

3) 1898年 Curie 夫妻はウランの原鉱ピッチブレンドから放射能のある新しい元素ラジウムおよびポロニウムを発見した。このとき以来、放射能を有する新元素（あるいは同位体）が続々と発見された。たとえばアクチニウム (A. Debierne, 1899年)、ウラン X (W. Crookes, 1900年)、トリウム X (E. Rutherford および F. Soddy, 1901年)、イオニウム (B.B. Boltwood, O. Hahn それぞれ独立に、1907年)、メソトリウム (O.

Hahn, 1907 年) など。

4) 1902 年 E. Rutherford と F. Soddy は放射能の本質を明らかにし、元素の壊変説を発表した。これにより、放射性的元素(核種)はそれ自身不安定なもので、 $\alpha$  線あるいは  $\beta$  線を出して他の元素(核種)に変わることが明らかになった。また、かれらはこの現象を定量的に取扱うことに成功し、放射性壊変の法式を示した ( $\rightarrow 1 \cdot 3 \cdot 2$ )。

5) Boltwood がイオニウムと命名した元素は、化学的性質および光学的性質はトリウムとまったく等しく、ただ異なるのは質量数と壊変定数である。また、Hahn の発見したメソトリウム I も化学的性質はまったくラジウムに等しく、ラジウムとは質量数と壊変定数を異にするのみである。このように化学的性質が等しく、したがって元素の周期律表で同じ位置を占める元素に F. Soddy はギリシア語の同じ場所という意味をとってアイソトープの称を与えた。アイソトープは同位元素あるいは同位体と訳されている。

同位体はこのようにして放射性元素においてはじめて存在を指摘されたが、非放射性元素についても 1912 年 J. J. Thomson がまずネオンについて、そのち F. W. Aston が多数の元素について質量数を異にする原子、すなわち同位体が存在することを明らかにした。

6) 1913 年 A. S. Russell および、なお完成された形で F. Soddy と K. Fajans はそれぞれ独立に、 $\alpha$  壊変および  $\beta$  壊変によって生成される元素の周期律表中の位置について一つの法則を得た。これを変位律という ( $\rightarrow 1 \cdot 3 \cdot 3$ )。

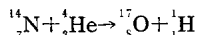
この法則によって元素の壊変系列が確立され、また、この応用によってウラン X<sub>2</sub> (K. Fajans) の発見を見るに至った。

7) 1913 年 G. von Hevesy および F. Paneth は放射性同位体を放射性指示薬あるいはトレーサー(追跡子)として使用する最初の研究を発表した。かれらはまずこの方法でクロム酸鉛や硫化鉛のような溶けにくい塩類の溶解度の測定に成功した。これは a) 放射性同位体はその安定な同位体と同じ化学的行動をとること、b) 放射性同位体はつねに放射線を出してその種類と所在位置を示していること、c) 放射能の検出は極めて鋭敏に行い得ることを利用してふつうの方法では取扱いの困難な微量の鉛を確実に定量し得ることを示したものである。

この方法は純粋な化学分析の場合には 1925 年 R. Ehrenberg の研究によって多数の元素に適用できることが明らかになったが、一般には安定な同位体と放射性同位体とが存在する元素の場合と、弱い放射性同位体と強い放射性同位体とが存在する元素の場合に

用に限られるうらみがあった。しかし、のちに人工放射性元素の出現によってこの方法はひろく多数の元素に適用されるようになった。

8) 1919年 E. Rutherford は RaC' よりの  $\alpha$  線を窒素にあててプロトン（水素の原子核）を得ることに成功した。これが元素の人工転換の最初の例である。のちにこれは



によって酸素および水素の生成されたものであることが明らかにされた。

ついで、1921年から E. Rutherford と J. Chadwick は他の軽い元素についても  $\alpha$  線をあててプロトンを得る実験に成功した。

9) 1932年 J. D. Cockcroft および E. T. Walton はプロトンを用いて元素の人工転換に成功した（たとえば、 ${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$ ）。これは天然の放射性元素を使用しないで元素の人工転換に成功した最初の例である。

10) 1932年 J. Chadwick はポロニウムの  $\alpha$  線をベリリウムにあてるときおこる現象を研究し、中性子を発見した。

11) 1934年 Curie-Joliot 夫妻は  $\alpha$  線による元素の人工転換の実験中に生成物中に放射能のあるものが存在することを発見した。これは人工的に放射性元素をつくった最初の例である。

そののち、人工放射性元素は多数のひとつひとつによってつくられたが、特に注目すべきは1934年以来 E. Fermi が中性子照射によって多数の元素につき人工放射性同位体をつくったこと、同年以来 E. O. Lawrence がサイクロトロンにより強い人工放射性同位体をつくったことである。

12) 1935年 G. von Hevesy が人工放射性同位体をトレーサーとして使用する最初の研究を発表した。このとき以来人工放射性同位体をトレーサーとして用いる研究が各種の方面で盛んに行われるようになった。

また、この年 G. von Hevesy は放射化分析の最初の例を発表した。

13) 1939年 O. Hahn および F. Strassmann がウランの原子核分裂の現象を発見した。

14) 1940年 E. McMillan および P. H. Abelson が超ウラン元素の分離に成功した。

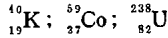
15) 1942年ウラングラファイトパイプが Chicago に建設され、原子核分裂の持続的連鎖反応に成功した。

以上の略史を通覧して注目すべきは、壊変の法則の確立、原子核分裂の発見のごとき重

大な発見に際して実験化学者がつねに大きな役割を演じていることである。

## 1.2 原子核および核種

原子は原子核と核外電子より構成され、原子核は陽子および中性子よりなっている。原子核の有する陽子の数を  $Z$ 、中性子の数を  $N$  とすれば、 $Z$  はその原子の原子番号を示し  $A=Z+N$  は質量数を示す。 $N$  および  $Z$  の数によって規定される一つの原子種を核種 (nuclide)<sup>1)</sup> とよぶ。ある核種を表現するには、その核種の属する元素の化学記号に、 $A$ 、 $Z$  を添えてつぎのように書く。



すなわち、化学記号の左肩に質量数、左下端に原子番号を付記する。しかし、このほか  ${}_{19}\text{K}^{40}$ 、 ${}_{19}\text{K}^{40}$  のように質量数を記号の右肩に付けたり、中性子数  $N$  をさらに右下端に付けたりする書き方や、 $\text{K}^{40}$  のように質量数のみを右肩に記す書き方も行われている。これらのうち最後の書き方は、最も広く使用されているが、万国純粹および応用物理学連合 (International Union of Pure and Applied Physics) の勧告にしたがえば、質量数を化学記号の左肩に記すのが正しい書き方である。

核種を互に比較すると、 $Z$ 、 $A$ 、 $N$  などの等しいものがあることがわかるが、その場合、 $Z$  が相等しい核種を互に同位体 (isotope) であるという。また  $A$  の等しい核種を互に同重体 (isobar)、 $N$  の等しい核種を互に同中性子核 (isotone) であるという。同位体の例は  ${}^{39}_{19}\text{K}$ 、 ${}^{41}_{19}\text{K}$ 、 ${}^{40}_{19}\text{K}$ 、同重体の例は  ${}^{87}_{38}\text{Sr}$ 、 ${}^{87}_{37}\text{Rb}$ 、同中性子核の例は  ${}^{39}_{19}\text{K}$ 、 ${}^{40}_{20}\text{Ca}$  である。

$A$ 、 $Z$ 、 $N$  が等しく、原子核のエネルギー準位のみが異なる二つ (または二つ以上) の核種を区別して表現する場合、励起状態にあり、測定可能な半減期でこわれて行く核種には準安定 (metastable) という意味で質量数に  $m$  を付け、たとえば  ${}^{60m}\text{Co}$  のように記し、 ${}^{60}\text{Co}$  と区別する。

この場合二つの核種は互に核異性体 (nuclear isomer) とよばれる。準安定な核種が二つ以上ある場合には低いエネルギー準位にあるものから、 $m_1$ 、 $m_2$  のように記号をつけて区別する。たとえば、 ${}^{111m_1}\text{Cd}$ 、 ${}^{111m_2}\text{Cd}$  はその例である。

同位体ということばは核種とまったく同じ意味に使用されることも多いが、各個の原子種を規定する場合は後者を使用することが望ましい。

1) Kohman, T.P., *Am. J. Phys.*, 15, 356 (1947).



## 1・3 放射性壊変

### 1・3・1 放射性核種

現在知られている元素の大部分は二種以上の核種より構成されている。ただ一つの核種から構成されている元素は“simple element”とよばれ、フッ素、ナトリウムなどがその例であるが、その数は元素の総数に比べてきわめて少ない。一般の化学では、原子番号の等しい核種はこれをひとまとめにして一元素として取扱うことができるが、放射化学では、おのおのの核種を区別して取扱うことが必要である。一般に放射能をもつ核種は放射性核種 (radioactive nuclide; radio nuclide) とよばれ、放射能をもたない核種は安定核種または非放射性核種 (stable nuclide または non-radioactive nuclide) とよばれるが、放射化学においては、前者が重要であることはいうまでもない。核種のかわりに同位体という言葉が使用される場合には、放射性核種のかわりに放射性同位体 (radioactive isotope) またはラジオアイソトープ (radioisotope) という言葉が使用される。ある元素を構成する核種のうちに、天然に存在する放射性核種が含まれている場合はその元素を天然放射性元素とよぶ。たとえばカリウムは  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$  の三種の核種から構成されているが、このうち  $^{40}\text{K}$  は放射性核種である。またある元素が人工的につくられた放射性核種からなるか、またはこれを含んでいるときは、この元素を人工放射性元素とよぶ。たとえばプルトニウムはその例である。

### 1・3・2 放射性壊変

放射性核種が自発的に崩壊してほかの核種に変わってゆく現象は、放射性壊変 (radioactive disintegration) とよばれる。またこれを一種の原子核反応として取扱うときは、自発原子核反応 (spontaneous nuclear reaction) とよぶ。

放射性壊変において放射性核種 A が崩壊して核種 B に変化するとき、A を親の核種 (parent nuclide), B を娘の核種 (daughter nuclide) という。B は安定核種であることもあるが、A と同様に放射性でさらに別の核種 C に変化することもある。いずれの場合を問わず、ある一つの放射性核種の崩壊はつぎの法則にしたがって行われる。

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1 \cdot 1)$$

ここに  $N_0$  はある時刻における放射性核種の全原子数、 $N$  はその時刻から時間  $t$  を経過したときに残存する放射性核種の原子数、 $\lambda$  はおのおのの放射性核種に特有の定数、す