

一 般 講 演

乾式灰化に伴う希土類元素の揮散

(日本分析化学会) ○樋口英雄, 野中信博, 決口博,
(立教原研) 戸村健児

緒言

植物試料中の微量元素を中性子放射化分析で定量する際, 定量可能な元素数を増やすために取りうる手段は, 中性子束の条件, 測定器の効率, 分析試料重量の増加等が考えられる。これらの内で容易に行なえるものが分析試料重量の増加であるが, 照射容器の限られた空間のため試料の同時照射は困難となる。これを解決する方法として試料を乾式灰化処理して, 容積を小さくし(即ち濃縮)照射する方法が考えられる。この乾式灰化は, 汚染の恐れが少なくしかも大量の処理が可能な利点はあるが, 分解温度が高いため分析目的元素の揮散が考えられる。すでに水銀やハロゲン元素等の揮散については多くの報告が見られるが, 非揮発性元素である希土類元素については, 植物試料中で極微量しか存在しないため検討は困難であった。

ここでは, 生物標準試料を用い希土類元素を化学処理後, Ge(Li)検出器により測定, 定量した。なお希土類元素の他にアルカリ金属元素, ハロゲン元素, フロム, カドミウム等の元素についても, 中性子放射化分析法の他に, 原子吸光分析法で定量して揮散を調べた。

実験

1. 試料および照射

試料は, NBS生物標準試料「Orchard Leaves」, 国内の生物標準試料「NIES No 1リヨウア」と「ササ」を使用した。試料の乾燥および灰化は, 石英皿を用いて乾燥炉で 110°C - 24 時間, 電気マッフル炉で $200, 300, 450, 600, 800^{\circ}\text{C}$ で各24時間行なった。照射は, 立教大学原子力研究所 TRIGA II 炉の F-照射孔 (中性子束: $1.2 \times 10^{12} \cdot \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) と回転試料棚 (中性子束: $5 \times 10^{11} \cdot \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) を使用した。

2. 測定装置

非破壊・破壊中性子放射化分析法で得られた試料は, Ge(Li)半導体検出器と 4096チャンネル波高分析器を用い, 原子吸光分析, フレーム分析は, PERKIN-ELMER 503 型分光光度計を用いて定量した。

3. 分析操作

非破壊法: 短寿命核種 (Mg, Ca, V, Mn, Al) は, F照射孔で2分照射, 5~20分冷却, 5分計測し, 中・長寿命核種 (Na, K, Rb, Ba, Sc, La, Ce, Sm, Co, Cr, Fe, Zn, Cd, As, Sb, Se, Br) は, 回転試料棚で24時間照射し, 中間寿命核種は2日冷却, 2000~4000秒計測, 長寿命核種は, 中間寿命核種の計測を終えた後さらに2~3週間冷却, 4100~6000秒計測し定量を行なった。

破壊法: 希土類元素 (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) の定量は、非破壊法で計測が終了した試料を丁寧に回転試料皿で18時間照射、翌日冷却後、 Na_2O_2 で溶解し (La^{3+} : 10mg を添加)、水酸化物-フッ化物サイクルを繰り返す、最終的に水酸化物沈殿を生成し、10000~20000秒計測し定量を行なった。

塩素・ヨウ素の定量は、試料 50~100mg を F-照射孔で20分照射後に丁寧に蒸留法によりハロゲン化銀を生成後、1000秒計測し定量を行なった。

原子吸光分析法・フレイム分析法: 試料 ~100mg を硝酸-フッ酸分解、塩酸抽出後、Fe, Zn, Mn, Mg は直接原子吸光法で、Na, K, Rb はフレイム分析法で、Cd, Pb は、DDTC-MIBK抽出後、原子吸光法で定量を行なった。

結果と考察

今回、中性子放射化分析、原子吸光法等で得られた乾式灰化法における元素の揮散パターンの一例を図-1に示す。アルカリ金属、ハロゲン元素、ヒ素等は、よく知られている様に揮散が見られすが、注目すべき点は全ての試料についてフロウの揮散であり、またササ、Orchard Leavesでアルミニウム、カルシウム、希土類元素 (La, Sm) の揮散が見られた事である。しかしながらリョウブに於いては、見られなかった。なお表-1には、Orchard Leaves, リョウブ, ササの希土類元素の定量値を示した。ササ-1およびササ-2は同一採取地点で6月、10月に採取した試料であるが、希土類元素含有量に違いが見られた事は興味深い。

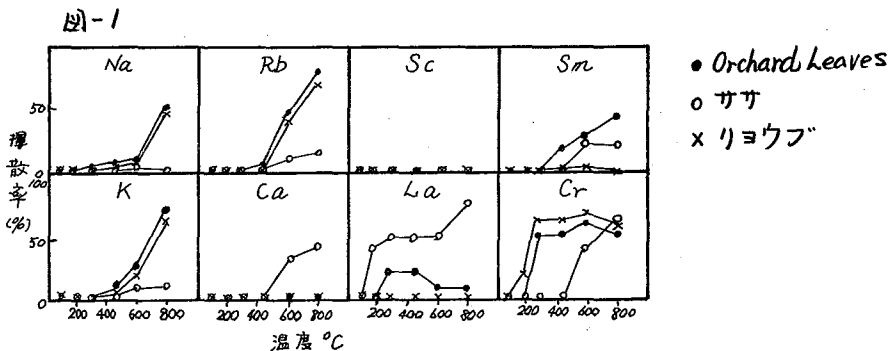


表-1

[ppm]

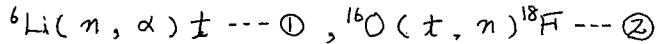
試料 元素	ササ-1 (6月)	ササ-2 (10月)	リョウブ	Orchard Leaves	
				本法	文献値
La	0.20	0.074	0.32	1.37	1.2
Ce	0.15	0.25	0.50	1.10	0.75
Sm	0.015	0.007	0.050	0.11	0.13
Eu	0.006	0.004	0.015	0.030	0.028
Tb	0.004	0.015	0.007	0.017	—
Yb	0.004	0.002	0.025	0.041	—
Lu	0.002	0.001	0.004	0.063	—

IA02 原子炉利用による酸素の定量

(電電公社茨城研究所) ○米沢洋樹, 重松俊男, 工藤潤

1. 緒言

極微量の酸素の定量法としては、荷電粒子放射化分析法が最も有効である。一方、原子炉での



反応による酸素の定量については、これまでいくつかの試みがあるが、実試料へ応用された例は少ない。著者らは、この方法による酸素の定量の可能性について検討し、高純度シリコン中の酸素の定量を試みたので報告する。

2. 原理

原子炉で照射した際の ${}^{18}\text{F}$ 生成量(A)は以下の式で与えられる。

2. 1. 酸素を含むリチウム化合物の場合

$$A = f_n \rho_o \rho_{Li} \sigma_{Li} \bar{\sigma} R S W \text{ --- ③} \quad (\bar{\sigma} = \int_0^R \sigma_{\pm}(x) dx)$$

ただし、 f_n : 中性子束密度, ρ_o, ρ_{Li} : 酸素, リチウム濃度, $\sigma_{Li}, \sigma_{\pm}(x)$: ①式, ②式の反応断面積, x : 厚さ, R : 中性子の行程, S : 飽和係数, $\bar{\sigma}$: ②式の平均反応断面積, W : 重量であり、これより $\bar{\sigma}$ がわかれば定量できる。

2. 2. 厚い試料にリチウムを蒸着させた場合

1) 蒸着膜が薄い場合(蒸着膜中で中性子のエネルギー損失が無視できる場合)

${}^{18}\text{F}$ 生成量は③式より計算できる。

2) 蒸着膜が厚い場合(蒸着膜が中性子の行程より厚い場合)

$$A = \Phi_e \bar{\sigma}_{ef} \rho_o R S \text{ --- ④}$$

ただし、 Φ_e : 入射中性子束, $\bar{\sigma}_{ef}$: 実効平均断面積であり、 $\bar{\sigma}_{ef}$ がマトリクスによらず一定であれば、酸素濃度は標準試料との比較により次式で決定できる、

$$\rho_o = \frac{A}{A_s} \frac{R_s}{R} \rho_{o,s} \text{ --- ⑤} \quad (\text{サフィックス, } S \text{ は標準試料を示す。})$$

3. 実験

酸素を含むリチウム化合物として、約20mgの LiOH , Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiNO_3 粉末試料を用いた。またシリコン中の酸素を定量する場合の標準となる試料として、シリコンとほぼ原子番号の等しい元素の酸化物である、熔融石英(SiO_2)、サファイア(Al_2O_3)を選び、その上にリチウム化合物として、 LiF を真空蒸着した。蒸着面積は、 0.65cm^2 とした。照射は、原研原子炉で1~5分行った。中性子束密度は、金とスカンジウムを用いてモニターしたが、 $1.6 \sim 5.8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{sec}$ であった。 γ 線測定は、 Ge(Li) 検出器によるスペクトロメトリーで、陽電子消滅 γ 線測定は、 $\text{Ge(Li)}-\text{NaI(Tl)}$ 同時計数回路(時間分解能: $0.55 \mu\text{sec}$)で行なった。検出効率 γ 線標準線源により校正した。

4. 結果

4. 1. 酸素を含むリチウム化合物での ${}^{18}\text{F}$ 生成量

各種の $^{16}\text{O}/^{6}\text{Li}$ 比の異なる化合物を用いて、 ^{18}F 生成量について検討した(表1)。その結果、 $\bar{\sigma}$ は $^{16}\text{O}/^{6}\text{Li}$ 比によらず、 $98 \pm 5 \text{ mbarn}$ の一定値を取り、③式を用いて酸素の定量ができることがわかった。

4.2. 標準試料中の ^{18}F 生成量及び分布

LiF 蒸着量と SiO_2 中の ^{18}F 生成量との関係を図1に示す。蒸着量が、 0.5 mg/cm^2 以下では、③式が適用可能である。また、蒸着量 2.5 mg/cm^2 以上では飽和した。ここでは蒸着量を $6 \sim 9 \text{ mg/cm}^2$ とした。

SiO_2 中の ^{18}F 深さ方向分布は、照射した試料を、 $\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$ (1:1)液でエッチングし、そのエッチング液に残った SiO_2 を測定することにより求めた(図2)。放射化される深さは約 $20 \mu\text{m}$ である。

④式から⑤式が成り立つためには、 SiO_2 と Al_2O_3 との ^{18}F 生成量の比が、両者の酸素濃度の比に一致する必要がある。得られた ^{18}F 生成量の比は、 1.10 ± 0.04 であり、理論値 1.13 と良く一致した。したがって、⑤式の適用が可能になったことがわかった。ここでは、 SiO_2 を標準試料として用いることとした。

4.3. シリコン中の酸素の定量

約 $10^{18}/\text{cm}^3$ の酸素が含まれるシリコン単結晶上に 6 mg/cm^2 の LiF を真空蒸着した。照射後、 $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{CH}_3\text{COOH}$ (2:4:3)液でエッチングし、エッチング部分と残りの部分について測定し、酸素の定量を行なった。この結果、 $4 \mu\text{m}$ 程度のエッチングにより表面酸素の影響を除去できることがわかった。さらに、シリコン単結晶中の酸素の定量値及び、検出限界について報告する。

表1. ^{18}F 生成量と $\bar{\sigma}$

化合物	*生成効射能 ($\mu\text{Ci/g}$)	$^{16}\text{O}/^{6}\text{Li}$	飛程 (mg/cm^2)	$\bar{\sigma}$ (mbarn)
LiOH	52	13.3	6.76	101
Li_2CO_3	37	20.0	7.46	102
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25	26.7	7.74	94
LiNO_3	20	40.0	7.76	93
平均値	—	—	—	98 ± 5

* f_n , 照射時間は $10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, 60 sec に規格化

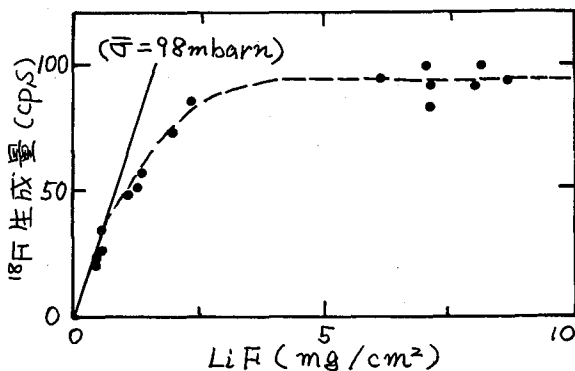


図1. LiF 量と ^{18}F 生成量の関係

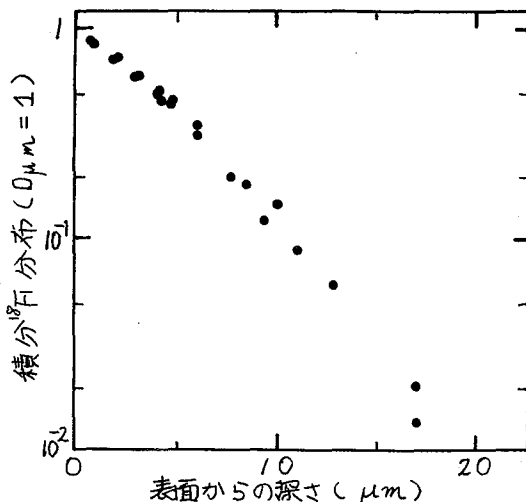


図2. SiO_2 中の ^{18}F 生成量分布

(原研東海) ○米沢伸四郎, 小森卓二

1. まえがき ジルコニウムおよびジルコニウム合金標準試料中の H_f の表示値決定のための一独立分析法として, H_f の安定濃縮同位体 $^{179}H_f$ または $^{174}H_f$ で同位体希釈し, これを中性子放射化して $^{181}H_f$, $^{180m}H_f$, $^{175}H_f$ の γ 線相対強度を測定することにより H_f を正確に定量することを試みた。いま同位体 i および k が天然同位体組成 $K_{nat,i}$, $K_{nat,k}$ の原子で重さ W_{nat} (g) の試料に, i および k の同位体組成が天然のものとは異なる $K_{sp,i}$, $K_{sp,k}$ の原子で重さ W_{sp} (g) のスパイクを添加し, 良く混合し同位体交換をさせた後, これを中性子照射すると同位体 i および k から放射性同位体 i' , k' が生成するとする。これら i' および k' の放射能を測定し, 混合物の i' および k' の計数値を $C_{mix,i'}$, $C_{mix,k'}$, 混合物と同じように中性子照射して測定した天然組成およびスパイクの計数値をそれぞれ $C_{nat,i'}$, $C_{nat,k'}$ および $C_{sp,i'}$, $C_{sp,k'}$ とすると次のような関係となる。

$$\frac{C_{mix,i'}}{C_{mix,k'}} = \frac{C_{nat,i'} + C_{sp,i'}}{C_{nat,k'} + C_{sp,k'}} \quad (1)$$

(1)式に放射能生成量の計算式を代入し, 整理すると次式が得られる。

$$W_{nat} = W_{sp} \cdot \frac{M_{nat}}{M_{sp}} \cdot \frac{K_{sp,k}}{K_{nat,k}} \cdot \frac{(R_{sp,i/k'} - R_{mix,i/k'})}{(R_{mix,i/k'} - R_{nat,i/k'})} \quad (2)$$

ここで M_{nat} , M_{sp} は天然およびスパイク原子の原子量, $R_{nat,i/k'}$, $R_{sp,i/k'}$, $R_{mix,i/k'}$ は天然, スパイク, 混合物の i' と k' の計数値の比を示す。このように(2)式から混合物, 天然組成およびスパイクの二つの放射性同位体の放射能を測定し, その計数値の比とスパイクとしての H_f の添加量, 天然およびスパイクの原子量, k 同位体の存在率の値から H_f 量を求めることが出来る。

2. 分析方法 装置および試薬: γ 線スペクトロメーターは検出器 ORTEC WIN/5 型, MCA ORTEC 6240 型 (4096 チャンネル) を使用した。中性子照射は JRR-4 T または S パイプおよび JRR-2 気送管で 20 min ~ 5.5 h 行った。熱中性子束は $5 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上である。スパイク用 $^{174}H_f$, $^{179}H_f$ 標準溶液は ORNL 製濃縮同位体 $^{174}H_f$ ($^{174}H_f$ 7.87%, $^{180}H_f$ 25.37%), $^{179}H_f$ ($^{179}H_f$ 82.31%, $^{180}H_f$ 10.69%) を溶解し, 一定容量に希釈して使用した。 H_f 濃度は天然組成の H_f 標準溶液を用い, 本法によって標定した。分析操作: 試料 20 ~ 500 mg とスパイクを正確にはかりとり, これに H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ を加え加熱溶解する。冷却後アンモニア水を加え Zr と H_f を水酸化物の沈殿とし, H_2O で洗淨する。沈殿を濃 HCl で溶解後蒸発乾固し, これを 3 M NH_4SCN -1.5 M $(NH_4)_2SO_4$ -1.2 M HCl で溶解する。テフロンを保持体とし, シクロヘキサノンを固定相としたカラム (内径 8 mm x 長さ 400 mm) に試料溶液を通し, H_f をカラムに保持させ Zr を流出させる。さらに 3 M NH_4SCN -1.5 M $(NH_4)_2SO_4$ -1.2 M HCl を通した後, 3 M NH_4SCN -1.2 M HCl を通しカラム中の SO_4^{2-} を洗い出す。6 M HCl を通し H_f を溶離する。溶離液を分液ロートに移し, 0.5 M TTA-キシレン溶液

をに加え10分間振り混ぜHfを抽出する。2.4M HClで有機相を洗浄した後0.25M HNO₃-0.25M HFでHfを逆抽出する。逆抽出した溶液をキシレンと振り混ぜた後蒸発濃縮し、ポリエチレン管または石英管に封入し、原子炉で中性子照射をする。¹⁷⁹Hfで希釈する方法では約2時間冷却後試料溶液をとり出しγ線スペクトルを測定する。¹⁷⁹Hfで希釈する方法では約1日後にγ線スペクトルを測定する。

3. 結果および考察

Hfを熱中性子照射した場合生ずる核反応と核データをTable-1に示す。これらの核データから半減期、感度など実験上の利点を考慮に入れ、¹⁷⁹Hfで希釈し¹⁷⁵Hfと¹⁸¹Hfを測定する方法、¹⁷⁹Hfで希釈し^{180m}Hfと¹⁸¹Hfを測定する方法を選び検討を行った。天然組成のHfと¹⁷⁴Hf濃縮同位体を照射して測定したγ線スペクトルをFig. 1に示す。^{180m}Hfと¹⁸¹Hfを測定する方法においては^{180m}Hfは215.25, 332.31, 443.18 keVのγ線を、¹⁸¹Hfは482.0 keVのγ線のピーク面積を用い計算を行った。¹⁷⁵Hfと¹⁸¹Hfを測定する方法においては¹⁷⁵Hfは334.4 keV, ¹⁸¹Hfは482.0 keV γ線のピーク面積を用いて計算をした。ZrとHfの分離は簡単な操作で大きな分離係数の得られる抽出クロマトグラフ分離法¹⁾を用いた。分離後中性子照射をする事から余分な塩類を除くため、固定相に保持したHfを3M NH₄SCN-12M HClで洗浄した後6M HClで溶離し、この後TTA抽出、HNO₃-HF逆抽出操作を行った。本分離法におけるHfの回収率は91%であった。本法による標準試料の分析結果をTable-2に示す。Table-2にはブランクの値を差し引いた値を示すが他の方法による値と良好一致が得られた。

文献 1) 米沢, 田村, 大西; 分化, 23, 764(1974)

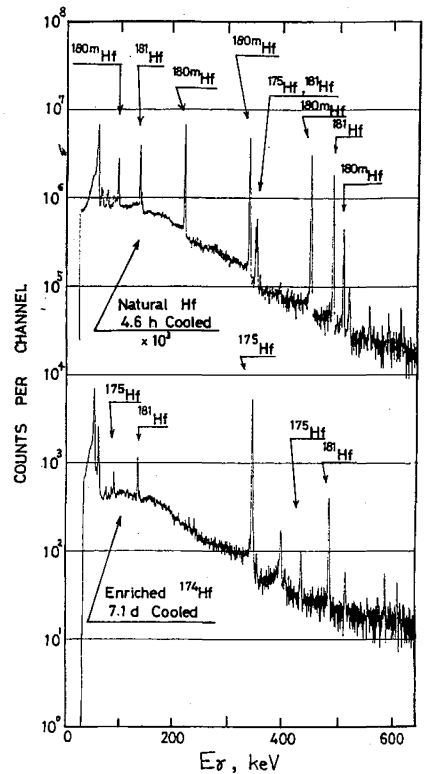


Fig. 1 γ-Ray spectra of ¹⁷⁵Hf, ^{180m}Hf and ¹⁸¹Hf

Table-1 Nuclear reaction and nuclear data

Nuclear reaction	Isotope abundance %	Cross-section barn	Decay mode	Half life	Main γ-ray keV
¹⁷⁹ Hf(n,t) ¹⁷⁵ Hf	0.17	39.0	EC	70 d	89, 343, 433
¹⁷⁷ Hf(n,t) ^{176m1} Hf	18.5	1.1	IT	4.3 s	89, 213, 325, 426
¹⁷⁸ Hf(n,t) ¹⁷⁹ Hf	27.2	53.6	"	18.6 s	160, 214
¹⁷⁹ Hf(n,t) ¹⁸⁰ Hf	13.8	0.38	"	5.5 h	215, 332, 443, 501
¹⁸⁰ Hf(n,t) ¹⁸¹ Hf	35.2	12.6	β ⁻	42.95 d	133, 346, 482

Table-2 Analytical results

Sample	Hf found, ppm		
	¹⁷⁶ Hf (¹⁷⁵ Hf)	¹⁷⁹ Hf (^{180m} Hf)	Other Methods
JAERI-21	61, 62	61, 60	71 ^a , 65.2 ^b
"-22	246, 230	224, 221	244 ^a , 226 ^b
"-23	150, 146	141, 147	144 ^a , 140 ^b
"-Z15	1.6		1.8 ^c
"-Z16	38		42 ^c , 40 ^d

a: Certified value, b: IDMS, c: NAA ¹⁷⁹Hf, d: NAA ¹⁸¹Hf Sepn.¹³

IA04 微量親銅元素の中性子放射化分析における予備濃縮剤としての 8-キノリノール-5-スルホン酸樹脂

(群馬大・工) 赤岩英夫, 川本 博, 小倉和子, 小暮庄司

1. 演者らは、これまでに放射化分析のための各種予備濃縮法を検討し、溶媒抽出とカラム法の利点を兼ね備えた方法として *chelating agent-loaded resin* を考案した。本樹脂はその調製が簡便であり、任意のキレート剤を用いることができるので、分析目的に応じて選択性を変化させることができ、また金属元素を濃縮した樹脂をそのまま照射試料として利用でき、照射後も化学処理を必要としないなど多くの利点を有する。すでに、本法が河川水中の親銅元素の予備濃縮に有用であることは報告しているが、この樹脂は開発されてから日も浅く、いまだ基礎的検討が充分なされていないといえない。そこで今回は予備濃縮剤として8-キノリノール-5-スルホン酸樹脂(HOx樹脂)を用い、天然水試料に応用するための条件設定を行った。

2. HOx樹脂の性質：陰イオン交換樹脂ダイヤイオンSA#100に8-キノリノール-5-スルホン酸 $1.63 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ resin}$ 保持させたHOx樹脂1.0gをカラム(35mm×7mmφ)につめ、pHを変化させた銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、マンガン(II)の各々1ppm溶液 100 cm^3 を流速 $2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ でカラムに通した。流出液中の金属量を原子吸光分析法で定量し、吸着曲線を作成した。次に、銅、亜鉛、カドミウムについて、pHを一定にし、硝酸アンモニウムで硝酸イオン濃度を变化させた溶液を同様に処理して吸着率を求めた。またHOx樹脂の金属に対する保持容量を求めるためpHを一定にして硝酸イオン濃度を变化させた銅、亜鉛、カドミウム各々1ppmの混合溶液、および硝酸イオン濃度を一定にしてpHを変化させた各々0.2ppmの混合溶液をHOx樹脂1.0gをつめたカラムに流し、流出液を一定量ずつ分画し、流出液中の金属量を求めた。

3. 中性子放射化分析：pHと硝酸イオン濃度を变化させた、銅(II)、亜鉛(II)、コバルト(II)、カドミウム(II)、マンガン(II)、ヒ素(II)、各50μgを含む合成試料水 1 dm^3 をHOx樹脂カラムに通して金属を捕集後、樹脂を水洗、乾燥させポリエチレン容器に封入した。モニターは各金属50μgを含むpH 3.80の溶液 100 cm^3 をサンプルと同様に処理して調製した。これらを原研JRR-2気送管($J: 5 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で20分間照射し、1日冷却後、γ-スペクトロメトリーを行った。

4. 結果および考察：ダイヤイオンSA#100の8-キノリノール-5-スルホン酸に対する最大交換容量は $1.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ resin}$ で、この値は塩化物イオンに対する値($1.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ resin}$)とほぼ等しいことからキレート剤は樹脂相の内部まで貫入し、樹脂の交換座とキレート剤は1:1であることが推定される。Fig. 1に、HOx樹脂による金属元素の吸着曲

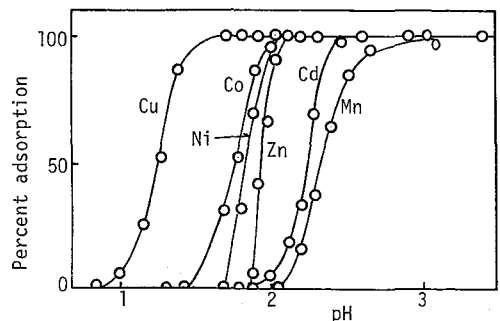
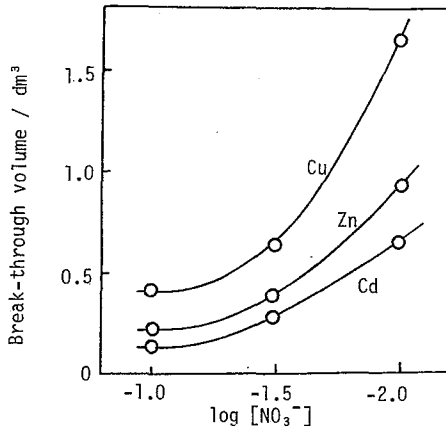
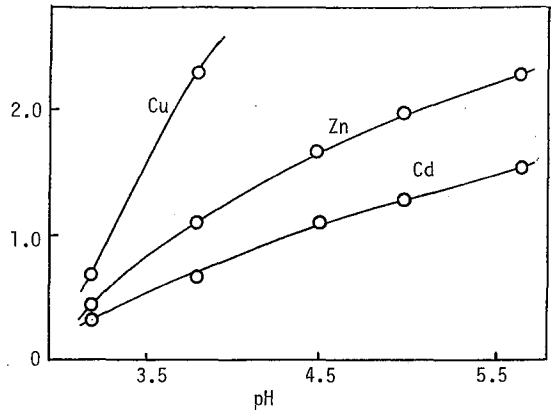


Fig. 1. Adsorption curves of metal ions on the HOx-resin



* pH: 3.75

Fig. 2 Effect of $[\text{NO}_3^-]$ on the break-through volumes



* $[\text{NO}_3^-]$: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 3 Effect of pH on the break-through volumes

線を示す。これらの金属イオンの吸着順序は、8-キノリノール($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-フクロホルム抽出系で得られた順序とコバルト、ニッケルが逆転している他は一致し、またこれらの金属もカラム法を用いた方がより低pH領域で吸着されていることを示している。HOx樹脂への金属捕集時の陰イオンの影響について、特に硝酸イオンについて詳細に検討した。その結果、銅、亜鉛、カドミウムとも硝酸イオン濃度が $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まではHOx樹脂に定量的に吸着されるが、それ以上になると三元素とも同時に溶出しはじめ、三者の溶出曲線には大差が見られなかった。これはカラム上端で8-キノリノールと錯形成した金属キレートが高濃度の硝酸イオンにより溶離されるためである。天然水試料を対象とする場合には、金属元素含量が非常に低いため、実用上 1 dm^3 程度処理可能な濃縮法が望ましい。そこでHOx樹脂の保持容量〔ここでは漏出容量(break-through volume)を示した〕を検討した結果をFig. 2, 3に示す。pH: 3.75のとき硝酸イオン濃度が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では三元素ともすべて溶出してしまう。したがって試料採取の際、鉍酸を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度加える操作は本法に適さないことになる。また硝酸イオン濃度が $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のとき、各金属元素について 1 dm^3 処理可能なpHは、銅: 3.28, 亜鉛: 3.80, カドミウム: 4.52である。これらのことから、硝酸イオン濃度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下でpH: 4.6以上ならば、三金属についてはHOx樹脂による定量的捕集が可能ということになる。下表に中性子放射化分析によって得られた合成試料中の各金属元素の回収率の結果を示す。これらの結果から、試料水を 1 dm^3 処理

Recovery test

Sample No.	pH	$[\text{NO}_3^-]$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Cu/%	Zn/%	Cd/%	Co/%	Mn/%	As/%
S-1	3.2	0.01	101	-	-	26	3	91
S-2	4.6	0.01	99	90	90	103	92	105
S-3	6.5	0.01	102	91	102	107	113	99
S-4	4.6	0.10	107	-	-	25	-	81
S-5*	4.6	0.01	99	102	98	117	98	-

* $50 \mu\text{g}$ of Br^- was added

する場合、試料水の硝酸イオン濃度を $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下とし、pHを4.6以上とすれば、本法により、今回とりあげたすべての金属元素について定量可能であることがわかった。

天然水中に溶存する痕跡量成分元素の挙動を明らかにすることは、地球化学はもとより、近年環境化学の立場からも重要な課題の一つとなっている。そのためますます高感度で高選択性を有する分析法の開発が望まれて来ている。中性子活性化- γ 線スペクトロメトリー分析法は、試料マトリクスの影響が少なく、しかも多数の微量成分を同時に高感度で分析できる利点を有している反面、照射試料が固体に限られるため、海水のような高塩分溶液試料中の微量成分の定量に際しては、その前処理としての濃縮固化が大きな問題となる。

演者らは先に、カラム電極による迅速電解法に基づく新しい高感度自動分析法「クーロポテンシオグラフィ」を開発し、本法による海水中の超微量銅、鉛の自動分析法について報告した。今回、このカラム電極電解法を海水の放射化分析の前処理、すなわち海水中の微量元素の濃縮固化法としての応用について検討した。つまりフロー電解によって海水中の微量元素を電極上に電着固化させた後中性子活性化することにより、さらに高感度で同時定量する方法について検討した。この方法では、電解濃縮によるため、試薬中の不純物による汚染が少なく、また電極材料として炭素を使用するから、電着固化した成分を電極ごと中性子照射すれば γ 線スペクトロメトリーによって目的成分のみを容易に定量することができる。

カラム電極は図1に示されるように、内径 10 mm, 長さ 20 mm の素焼円筒にグラッシカーボン粒 (GC 80 ~ 100 メッシュ) を約 1.1 g または、カーボンウール (CW) を約 0.13 g 量充て込んで作用電極とする、その外周に白金線を巻いて対極とし、さらに参照電極には銀一塩化銀電極を用い、寒天塩橋を通して作用電極部と液絡した。このような三電極系フロー電解セルをポテンシostatで電位規制しながら流液中の復極剤を迅速に定電位電解する方法である。クーロポテンシオグラフィ分析法では、本カラム電極を4段直列に接続して用いる。すなわち、第1のセルでは支持電解質中の不純物の除去、第2セルでは、妨害前放電物質の除去、第3セルでは、目的痕跡成分の濃縮と溶出、そして第4セルで、溶離液中の目的成分のフロークーロメトリー定量を行なう。これらの各操作はミニコンにより自動制御されている。図2に本法による海水中の痕跡量銅および鉛の分析結果を示す。

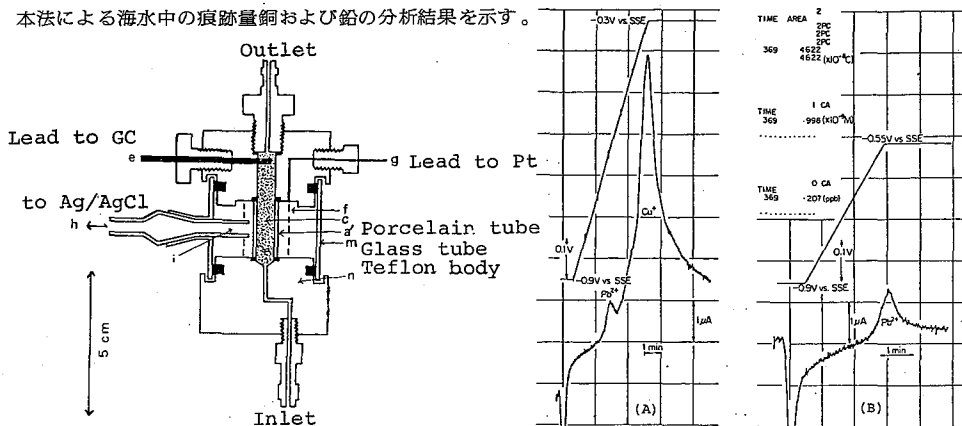
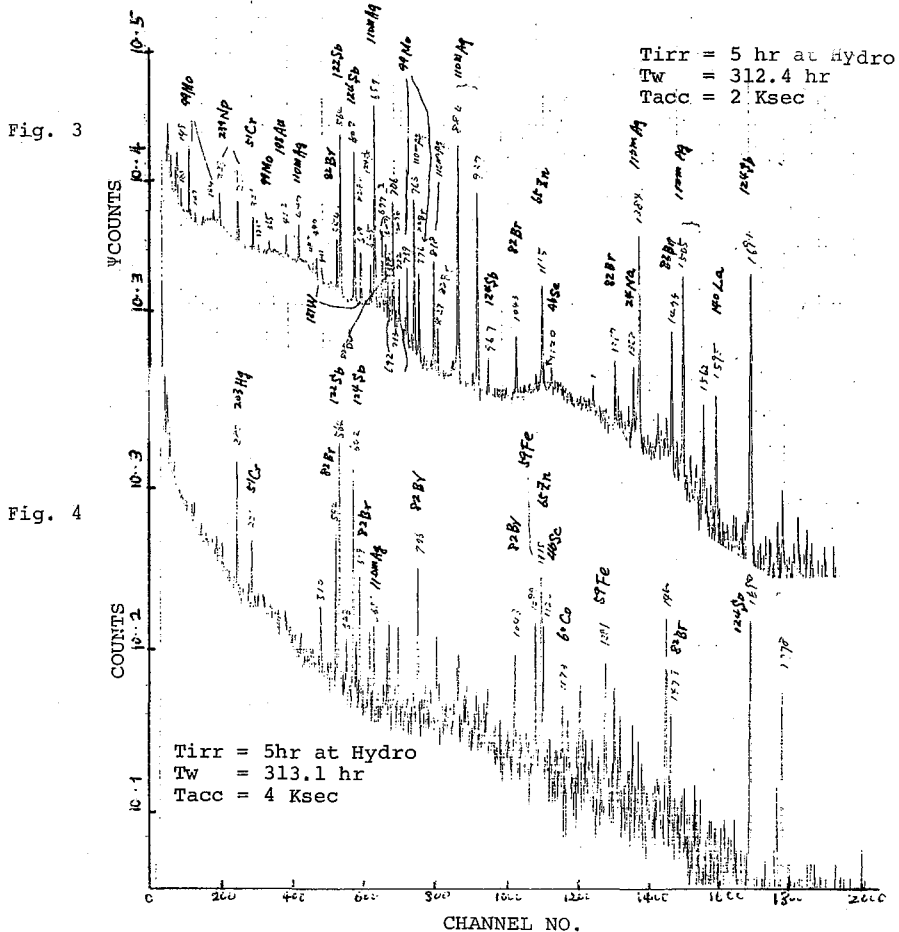


Fig.1. Construction of column electrode. Fig.2. Stripping coulopotentiogram of copper and lead in sea water. c:GC working, f:Pt counter electrode

試料海水は 0.45 μ ミリポアフィルターで濾過後 pH を調節したのち窒素ガスで除酸素しながら、5 ml/min の流速で、適切な電位を印加したカラム電極に導き、その 1 ℓ を定電位電解する。電解終了後、電位を印加したまま、0.1 M 硝酸アンモニウム溶液 100 ml およびアセトンで洗浄したのち、カーボン電極を取り出して風乾する。これを石英管に封入し、KUR 水圧輸送管により 5 時間中性子照射した。酢酸酸性、中性およびアンモニアアルカリ性にした海水試料からの各種元素の回収についての予備検討を行なった。図3に、アンモニアアルカリ性 (pH 9.5) 海水 1 ℓ を電解後のカーボンウール、図4に未処理のカーボンウールの γ 線スペクトルを示す。Blank として、Ag, Cr, Sb, Hg, Fe, Zn, Co, Br, Sc, La 等が検出された。海水試料には、Mo, U, Cr, Au, Ag, Hg, Cd, W, Sb, Zn, Sc, La, Br, Na 等が定量出来た。このような電解条件では、金属として電着するまでには還元されないはずの、ウラン、モリブデン、クロム等が濃縮されていることは興味深い。ウランについては、ボルタンメトリーの結果からも、 UO_2 として電極炭素に吸着していると考えられる。また 11.9 μ g U/100 ml 海水試料からのウランの回収率は約 90 %であった。銀については、参照電極からの汚染があり今後改良する必要がある。

現段階では、本法は定量分析法としては未だ確立されているとは言えないが、カラム電極電解法は天然水圏中の溶存痕跡成分元素の濃縮と回収に効果ある方法と考えられる。さらに各元素について、最適電解条件の検討を行なうとともに、原子吸光分析法の前処理法としても検討したい。



機器的放射化分析法によるAl-Sb合金中のSbの分析

武工大原研 平井 昭司

1. はじめに

昭和53年度科研費総合研究(A)「放射化分析における絶対定量法と国際標準化の研究」(研究代表者 岩田志郎)の分担研究として、われわれは当研究所所有の武蔵工大炉(TRIGA-II型炉 熱出力100kw)およびGAMAシステムを用いての機器的放射化分析法によりAl-Sb合金中のSbを定量した。分析試料はAl-Sb合金700mgの板状の8ヶ所からサンプリングしSbの均一性と絶対濃度を調べた。

2. 比較標準試料の調製

99.9999%の高純度Sb約200mgと正確に秤量し、特級酒石酸および精密分析用硝酸で溶解し50ml調製した。予じめ希硝酸および再蒸留水で清浄し、乾燥させた1×2cm口紙に、調製した溶液をマイクロピペットで、10μl, 20μl, 30μl, 50μl添加し二重のポリエチレン袋に封入し、比較標準試料とした。

3. 分析試料

サンプリングした試料約100mgをさらに半分にして30~80mgの小切片にし、ポリエチレン袋に封入した。照射後ポリエチレン袋から取り出し、新しいポリエチレン袋に封入し測定を行った。実験は2回に分けて全く別々に行った。

4. 照射

比較標準試料と分析試料を同一の照射容器に入れ熱中性子束 $4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ で2時間照射を行った。照射後2日間の冷却時間のち測定を行った。

5. 測定

Ge(Li)検出器(相対計数効率15%、1332keVでの半値巾2.0keV)と4096チャンネル波高分析器(0.5keV/チャンネル)にて測定を行った。試料は、Ge(Li)検出器垂直方向上24mmのところに設置した。解析に使用した γ 線ピークは、564.0keV(^{120}Sb)、602.6keV(^{124}Sb)、692.5keV(^{122}Sb)、1690.7keV(^{124}Sb)の4つのピークである。

6. 比較標準試料の保存性

Sbの標準溶液は保存中に濃度が大きく変化することが知られているので、長期間保存されている溶液と照射1~2日前に調製した溶液を同時に照射して、 ^{120}Sb 、 ^{124}Sb のそれぞれ α 線ピークを解析し、放射能強度の変化の割合を示したのが表1である。基準として調製後1~2日の溶液の放射能を用いた。表1から明らかのように約6ヶ月保存しておくと、濃度は10%以上変化し、約1年以上も保存すると30%近く濃度の減少がみられた。

表1. 標準溶液の保存性

Sb濃度(%)	保存期間	濃度変化
3.71	2日	1 (基準)
0.500	約14ヶ月	0.68
4.63	2日	1 (基準)
3.71	約6ヶ月	0.90
0.607	約5.7ヶ月	0.86

7. 検量線の精度

各比較標準試料において注目する γ 線ピークの比放射能(計数率/ μg 量)のバラツキを調べたのが表2である。2~3点の γ 線ピーク値を除いていずれも5%以下の誤差で各比較標準試料の比放射能が求められることが判明した。

表2. 比較標準試料のバラツキ

γ 線ピーク		比較標準試料			
核種	エネルギー(keV)	[I]	[II]	[III]	[IV]
^{122}Sb	564.0	$\pm 2.1\%$	$\pm 3.2\%$	$\pm 1.6\%$	$\pm 1.5\%$
^{124}Sb	602.6	$\pm 3.0\%$	$\pm 2.1\%$	$\pm 4.2\%$	$\pm 4.8\%$
^{122}Sb	692.5	$\pm 2.6\%$	$\pm 2.6\%$	$\pm 2.0\%$	$\pm 2.8\%$
^{124}Sb	1690.7	$\pm 1.5\%$	$\pm 5.0\%$	$\pm 6.9\%$	$\pm 10\%$

8. Al-Sb合金中のSb濃度の決定

8ヶ所からサンプリングした試料を更に2つに分け、別々の比較標準試料のもとに定量を行った。表3に各試料中のSbの濃度を示してある。表3中における各濃度の誤差は4つの γ 線ピークにより濃度が決定されたときの誤差である。

Sb合金の均一性のために、8個のサンプルのSb濃度の平均が算出してある。表3から明らかのように各ピーク間における濃度および全試料中における濃度の誤差はいずれも数%以内に入っていることから、4つのどの γ 線ピークを用いても精度良い定量が可能となり、Al-Sb合金も均一に製造されたことが判った。

表3. Al-Sb合金中のSbの濃度

試料	重量(mg)	Sb濃度(%)	重量(mg)	Sb濃度(%)
1	47.3	0.107 \pm 0.001	36.7	0.111 \pm 0.003
2	31.5	0.105 \pm 0.002	32.8	0.0994 \pm 0.0008
3	29.7	0.105 \pm 0.001	26.2	0.108 \pm 0.005
4	61.0	0.102 \pm 0.002	61.1	0.0988 \pm 0.0011
5	73.6	0.104 \pm 0.001	46.0	0.105 \pm 0.002
6	60.5	0.106 \pm 0.002	65.1	0.0965 \pm 0.0012
7	75.9	0.101 \pm 0.001	74.5	0.101 \pm 0.002
8	57.8	0.107 \pm 0.004	50.2	0.103 \pm 0.001
平均		0.105 \pm 0.002		0.103 \pm 0.005

中性子スペクトルセンシティブフラックスモニター用
合金の試作

(北里大)村上悠紀雄・(京大原研)西明太・(京大化研)重松恒信・(立大
原研)戸村健児・(武蔵工大)平井昭司・(甲南大理)日下謙・(京大原子炉)
岩田志郎・松下録治・○小山睦夫

目的：絶対放射化分析法においては、熱中性子のフラックスを求めるだけでは充分でなく、共鳴領域の中性子フラックスさらに厳密には中性子温度を測定できることが望ましい。もしそのような中性子スペクトルにセンシティブなモニターの組が簡便に利用できるなら、中性子放射化分析のデータは少くとも標準物質の作成時の誤差のない標準核種の組合せの諸問題からは、かなりの程度開放されて標準化が期待できる。そのような観点から、耐放射線性に優れていること諸々のエネルギー領域に對して特有の断面積をもつこと、容易に作成できること等の諸条件を満すものとして、アルミニウムをベースとするAl, Co, Sb, その他P, Lu等の希土類元素、およびLi等の希薄合金を作製しつつある。これらの内、Sbについては昭和53年度に約500gの0.1% Sbを含む合金板と、約200gの0.15%のSbを含む1mmφの線の作製を終り表記参加者の間でクロスチェックを行なった。その結果を述べるとともに今後の方向についても若干の意見を述べる。

方法：上記元素は、いずれも希薄な濃度においては市販のアルミニウム材中ではかなりの均一度で分布し得るものであることは、過去数年間の分析例で明らかになっている。しかし、今回作成のSb合金に関しては、状態図からは0.1%程度なら均一な分布が期待できることもたしかめた。合金作成の方法は、高純度アルミニウムを融解し、それに金属リチウムを適当量加え、かき混ぜをよく行なったのち、アルミニウムで作成した鋳型に流し込み急冷を行なう。実際の作成は佐賀金属鉱山KK、青梅工場の技術開発室に依頼した。

得られた板状合金に関しては、電子カッターで約1mm厚の薄板に切断し、これを数十mgに切りとり、十数片ずつを各実験者に配布した。原子炉を容易に利用できる実験者は中性子放射化分析を、また原子吸光分析法を得意とする実験者は、原子吸光法によって分析を行なうことにした。

結果：原子吸光法は、配布した試料が20~30mg程度であったため、分析値は一桁目しか有効でなかった。表1には、三ヶ所の原子炉で放射化分析した例をとめた。各実験室のデータは、標準偏差2~3%程度でよくまとまった分析値を与えているが、実験室間では、平均値に10%程度の偏差がある。この原因は、おそらく一次標準物質の相異によるものと思われるが、この点に関しては、同一標準をクロスチェックする必要がある。

Table I
 Analytical Results of Al-Sb Alloy (0.11%) Obtained at
 Three Research Reactor Institutes in Japan

Lab. A	Lab. B	Lab. C	
0.107 ± 0.001	0.123 ± 0.002	0.112 ± 0.001	0.112 ± 0.001
0.105 ± 0.002	0.123 ± 0.002	0.106 ± 0.001	0.107 ± 0.001
0.105 ± 0.001	0.122 ± 0.002	0.112 ± 0.001	0.107 ± 0.001
0.102 ± 0.002	0.117 ± 0.002	0.109 ± 0.001	0.112 ± 0.001
0.104 ± 0.001	0.119 ± 0.001	0.111 ± 0.001	0.110 ± 0.001
0.106 ± 0.002	0.116 ± 0.002	0.112 ± 0.001	0.106 ± 0.001
0.101 ± 0.001	0.118 ± 0.001	0.114 ± 0.001	
mean S.D.	mean S.D.		mean S.D.
0.105 ± 0.002	0.120 ± 0.003		0.111 ± 0.003

Musashi Tech. Univ. Reactor
 Rikkyo Univ. Reactor
 Kyoto Univ. Reactor

同時計数法を用いたSeの放射化分析

武蔵工大・原研 ○鈴木章悟, 平井昭司

1. はじめに

微量なγ線の測定において、⁷⁵Seのようにカスケード状にγ線を放出する核種の検出感度を向上させるために、Ge(Li)検出器とアンチコンプトン用の井戸型のNaI(Tl)検出器とのエネルギー相関性を利用した同時計数法の測定を行った。これは通常のアンチコンプトン計測法ではコンプトン成分のみならずγ線ピーク成分も減少するカスケード状にγ線を放出する核種に有効な方法である。この方法による⁷⁵Seを用いたセレンの放射化分析について報告する。

2. 同時計数法の原理

⁷⁵Se(半減期121日)は136 keVと265 keV及び121 keVと280 keVの2組のカスケード状のγ線を放出している。そこでアンチコンプトンリング検出器である井戸型NaI(Tl)検出器で検出されるとγ線をタイミングシングルチャンネルアナライザ(TSCA)によってエネルギー範囲を121 keVと136 keVのγ線ピークのみを含むように限定して測定すると、これと同時に計数したGe(Li)検出器のγ線スペクトルでは、この2つのピークとそれぞれカスケードになっている265 keVと280 keVのピークが検出される。またこのピーク成分以外のバックグラウンド成分はNaI(Tl)検出器と同時計数しないものがほとんどであるので極端に減少する。このため同時計数したスペクトルでは、⁷⁵Seの265 keVと280 keVのピークが強調されて現われるようになる。逆に、NaI(Tl)検出器のエネルギー範囲を265 keVと

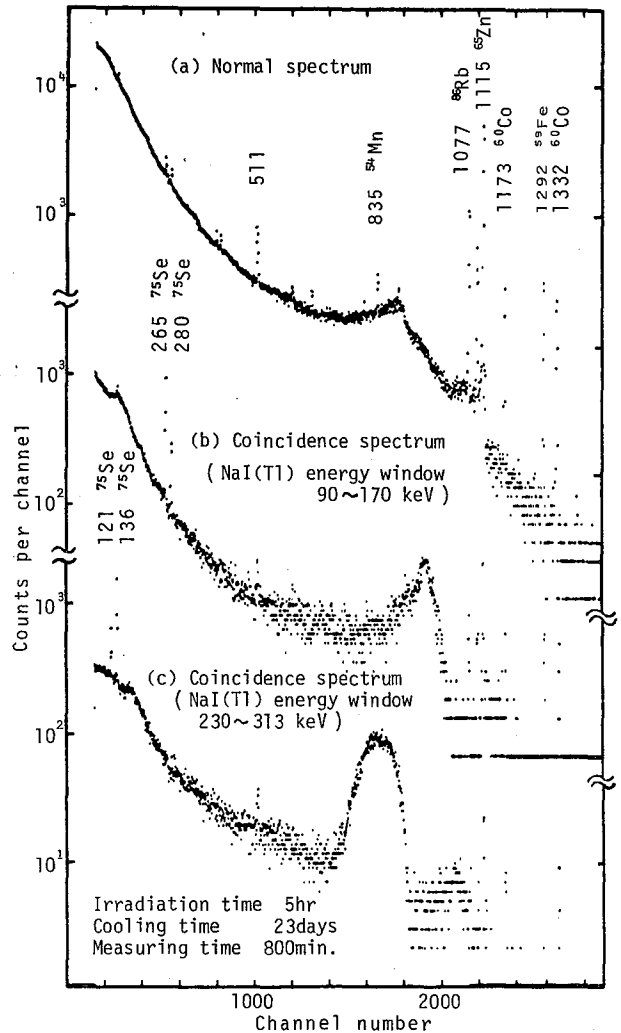


Fig.1 Gamma-ray spectra of Bovine Liver sample

280 keV を含むように限定したときの Ge(Li) 検出器の同時計数スペクトルでは 121 keV と 136 keV のピークが強調され明瞭に現われる。

3. Bovine Liver の分析

この方法により、NBS 標準試料の Bovine Liver の放射化分析を行った。Fig. 1 に Bovine Liver のγ線スペクトルを示す。Fig. 1 (a) は通常のノーマルスペクトルであり、Fig. 1 (b) は NaI(Tl) 検出器のエネルギー範囲を 121 keV と 136 keV のピークを含むように 90 ~ 170 keV に設定したとき、これと同時に計数した Ge(Li) 検出器のスペクトルである。⁷⁵Se の 265 keV と 280 keV のピークが明瞭に現われている。Fig. 1 (c) は NaI(Tl) 検出器のエネルギー範囲を 230 ~ 313 keV に設定した場合の同時計数スペクトルである。121 keV と 136 keV のピークが明瞭に現われている。このようにエネルギー範囲を限定した同時計数法ではノーマルの場合に比べて、⁷⁵Se のピーク成分が約 8% 減少したが、コンプトンバックグラウンドも約 1/20 に減少したためピークが明瞭になり、検出感度が約 4 倍向上した。Table 1 に Se の定量値を示す。同時計数法による 4 つのピークのどれを用いても定量値はノーマルの場合とほぼ等しく、NBS の保証値ともよく一致した。

Table 1 Determination of Se in Bovine Liver (μg/g)

		121keV	136keV	265keV	280keV
Normal	no.1	ND	1.08	1.07	ND
	2	ND	1.12	1.06	ND
	3	ND	1.03	1.06	ND
Coincidence					
NaI(Tl) window	90~170 keV			1.04	1.06
	230~313 keV	0.98	1.01		

NBS certified value : 1.1 ± 0.1 μg/g

4. Orchard Leaves の分析

NBS 標準試料の Orchard Leaves 中の Se は $0.08 \pm 0.01 \mu\text{g/g}$ と微量であり通常の非破壊分析では検出できなかったが、この方法を用いることにより分析出来た。原子炉で照射した Orchard Leaves 中のγ線スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) はノーマルスペクトルであり、⁷⁵Se のピークは検出されなかった。Fig. 2(b) は NaI(Tl) 検出器のエネルギー範囲を 90 ~ 170 keV に設定したときの同時計数スペクトルである。バックグラウンドが約 1/20 に減少したため、⁷⁵Se の 265 keV のピークが現われた。Se の定量値は $0.068 \mu\text{g/g}$ となった。

このようにエネルギー相関性を利用した同時計数法により、カスケード状にγ線を放出する微量な ⁷⁵Se の定量ができた。

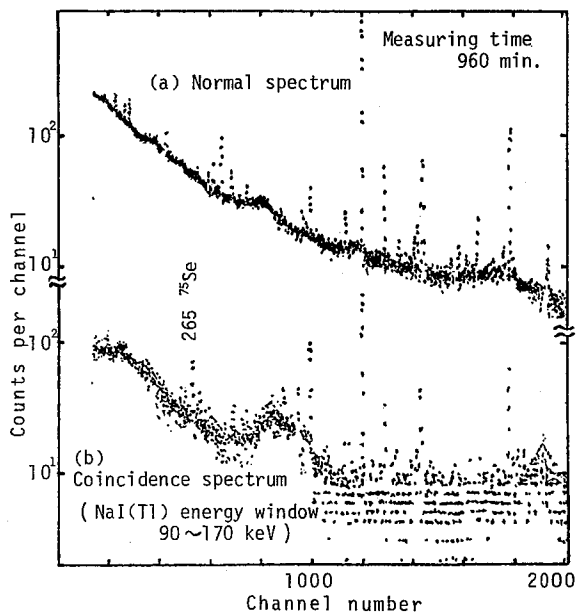


Fig. 2 Gamma-ray spectra of Orchard Leaves

IA09 地下水の放射化学分析

(甲南大理) 日下謙, 〇辻有雄, 藤本雄三, 石田桂子

(大放射) 真室哲雄, 松並忠男, 瀧畑朗 (武蔵工大原研) 平井昭司

緒言; 地下水および河川水など、陸水試料中に蓄存する微量元素群を徹底的放射化学分析する方法を確立し、地球化学および環境科学に寄与することを目的とした。分析試料には難五郷酒造用水として用いられている西宮(宮水)、魚崎および御影地区すなわち六甲山系沖積層の地下水17点および人為汚染のほとんど無い花川岩地層を流れる住吉川3点を選んだ。放射化学分析では、半減期が分オーダーの核種を測定する短時間法と、半減期が時間ないし日の核種を測定する長時間法を適用し、半導体検出器を用いてガンマ線スペクトロメトリー後、オンラインデータ解析システムによりデータ処理した。また主成分成分およびいくつかの微量蓄存成分については、常法の化学分析法(滴定法、比色法、蛍光法および原子吸光法)を適用した。この結果、放射化学分析法により43種類の元素群が、そして化学分析法により19種類の元素ないし成分群が分析できた。これらの結果より各水系の水質および蓄存元素の起源なども考察した。

実験; 各試料は、現場においてアクリル樹脂製採水器を用いて採取し、実験室に持ち帰って直ちにミリポアフィルター(孔径: $0.45\mu\text{m}$)で濾過した。放射化学分析試料は、その試水200~300mlをテフロン瓶(内容: 500ml)中で凍結乾燥(LAB CONCO社, FD-12型)し、さらに 120°C で一晩乾燥後、残留物を精秤し、その一部を秤取してホリエケレン紙に封入した(重量5~60mg)。短時間法では、武蔵工大炉気送管照射設備(熱中性子束 $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)により1分照射し、1分冷却後、77cc Ge(Li)検出器で300秒測定した。長時間法では、 ^{24}Na および核分裂生成物の生成を少量に止めるため、京大炉黒鉛熱中性子柱照射設備(熱中性子束: $9.3 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)により、30時間照射し、1週間冷却後、50cc Ge(Li)検出器により $4 \sim 6 \times 10^3$ 秒測定し、さらに照射後2~3週おいて 4×10^4 秒測定した。短時間法、長時間法いずれの方法も標準試料を用いる相対法で定量した。

結果; 西宮地区7点、御影地区5点、魚崎地区5点および住吉川3点の試料について得られた分析値の範囲と平均値をTable 1に示す。

放射化学分析でできた43種の元素群には、それぞれ分析精度に差異はあるが、現行の化学分析法では分析できない多種類の微量元素群が含まれている。この様な多数の元素濃度に関する情報は、各水質の化学的特色、蓄存元素の起源などの解明に貴重な資料となる。

Table 1に示した結果より考察すると、主成分濃度については、最も低値の住吉川より、魚崎地区、御影地区、西宮地区の順に成分の濃度増大がみられ、とくにK, Cl, SO_4 にその増加率が高く、なかでも西宮地区は、 PO_4 および BO_3 の高濃度なことに特徴がある。微量蓄存元素濃度については、西宮地区にV, I, Rb, U, 御影地区にBa, Ndの比較的高値が認められる。元素間濃度相関性より推測すると、西宮地区の特異性は古く入海に生息した生物の堆積層にその起源が求められよう。

Table 1 Concentration range and mean value

Element Unit	NISHINOMIYA (7 points)	MIKAGE (5 points)	UOZAKI (5 points)	R. SUMIYOSHI (3 points)
CHEM. ANAL.				
Ca ppm	33 - 58 (45)	28 - 45 (37)	19 - 28 (23)	14 - 24 (18)
Mg "	4.7 - 12 (7.9)	3.1 - 6.7 (5.5)	1.8 - 3.2 (2.7)	1.5 - 2.1 (1.8)
Na "	20 - 35 (24)	16 - 24 (21)	7.7 - 17 (10)	7.0 - 8.2 (8)
K "	6.8 - 13 (9.6)	3.8 - 9.5 (4.5)	1.7 - 5.0 (2.4)	1.0 - 1.2 (1)
HCO ₃ "	75 - 139 (105)	65 - 100 (89)	57 - 72 (63)	41 - 72 (54)
Cl "	20 - 68 (32)	18 - 33 (25)	5.0 - 13 (8)	4.4 - 5.6 (5)
SiO ₂ "	17 - 27 (23)	14 - 31 (20)	13 - 16 (14)	13 - 14 (14)
SO ₄ "	37 - 49 (41)	14 - 53 (43)	10 - 19 (16)	8.5 - 13 (10)
PO ₄ "	2.2 - 8.2 (5.0)	0.036 - 1.9 (0.22)	0.023 - 0.24 (0.089)	0.023
F.R. "	250 - 310 (290)	190 - 270 (230)	84 - 130 (110)	80 - 120 (100)
BO ₃ -B ppb	40 - 107 (72)	30 - 58 (44)	18 - 26 (21)	7 - 19 (12)
Fe "	11 - 83 (28)	12 - 19 (15)	12 - 16 (14)	10 - 40 (25)
Fe* "	2.2 - 13 (3.2)	1.8 - 5.0 (3.0)	1.6 - 3.6 (2.1)	5 - 40 (19)
Mn "	1.1 - 2.5 (1.7)	1.8 - 2.3 (2.0)	0.7 - 1.4 (1.2)	1 - 8 (2)
Mn* "	0.6 - 1.8 (1.1)	0.4 - 2.0 (1.0)	0.5 - 0.9 (0.6)	0.9 - 4 (2)
Cu "	1.9 - 4.3 (3.0)	2.6 - 4.1 (3.3)	0.2 - 1.9 (0.8)	1.3 - 1.5 (1.4)
Cu* "	1.3 - 4.5 (2.5)	1.1 - 4.8 (2.5)	0.2 - 1.8 (0.8)	0.5 - 1.1 (0.8)
Zn "	9.3 - 15 (11)	6.7 - 13 (10)	4.5 - 8.9 (6.9)	4 - 5 (5)
Zn* "	4.1 - 5.5 (4.7)	3.4 - 12 (6.1)	2.1 - 6.2 (4.0)	2 - 3 (2)
I. A. A.				
Al ppb	110 - 160 (130)	120 - 220 (170)	100 - 130 (120)	100 - 150 (120)
Ti "	98 (50)	51 (38)	33 (25)	23 (11)
V "	0.35 - 2.3 (1.3)	0.33 - 1.8 (0.91)	0.07 - 0.5 (0.35)	0.1 - 0.3 (0.2)
I "	10 - 32 (21)	7.2 - 25 (14)	3.3 - 7.8 (5.8)	1.7 - 4.5 (3)
Sc ppb	0.002 - 0.1 (0.01)	0.003 - 0.016 (0.009)	0.001 - 0.006 (0.002)	0.01 - 0.02 (0.01)
Cr "	0.1 - 1.8 (0.39)	0.1 - 0.6 (0.37)	0.1 - 0.8 (0.35)	0.1 - 0.2 (0.12)
Co "	0.2 - 1.8 (0.7)	1.7 - 4.2 (2.8)	0.1 - 2.0 (0.7)	0.01 - 0.8 (0.7)
Ni "	0.01 (0.01)	0.022 (0.02)	0.01 (0.008)	0.03 (0.02)
Ga "	27 (22)	22 (16)	21 (15)	10 (6)
As "	1.0 - 4.7 (2.7)	1.5 (1.1)	1.3 (0.9)	0.3 - 1.5 (1)
Se "	0.3 - 1.0 (0.9)	0.3 - 1.0 (0.4)	0.2 - 0.3 (0.3)	0.7 (0.5)
Br "	48 - 160 (78)	51 - 105 (73)	21 - 35 (27)	4 - 11 (8)
Rb "	7 - 23 (14)	1 - 3 (2)	0.6 (0.5)	1.5 (1.2)
Mo "	2 - 6 (3)	1 - 2 (1)	1 - 4 (2)	3 (1)
Ag "	0.29 (0.2)	0.25 (0.2)	0.15 (0.1)	0.45 (0.3)
Cd "	2 - 25 (10)	2 - 5 (4)	4 - 7 (6)	1 - 3 (2)
Sn "	12 - 20 (15)	9 - 18 (15)	6 - 12 (9)	4 - 7 (6)
Sb "	0.2 - 1.4 (0.98)	0.2 - 1.5 (0.68)	0.03 - 0.3 (0.17)	0.02 - 0.3 (0.05)
Cs "	0.05 (0.04)	0.06 (0.05)	0.04 (0.03)	0.08 (0.06)
Ba "	43 (25)	10 - 98 (52)	18 - 39 (27)	42 (26)
La "	0.1 - 0.7 (0.3)	0.2 - 0.7 (0.4)	0.2 (0.1)	0.09 - 0.2 (0.1)
Ce "	0.2 (0.1)	0.2 (0.1)	0.08 (0.07)	0.2 (0.2)
Nd "	2.9 (0.2)	2.2 (1.5)	0.9 (0.8)	2.0 (1)
Sm "	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)
Eu "	0.008 (0.006)	0.02 (0.01)	0.01 (0.008)	0.3 (0.2)
Ga "	1.2 (1.0)	1.5 (0.9)	0.6 - 16 (13)	3 (2)
Tb "	0.05 (0.008)	0.02 (0.01)	0.01 (0.007)	0.02 (0.02)
Yb "	0.07 (0.07)	0.03 (0.02)	0.09 (0.04)	0.02 (0.02)
Lu "	0.02 (0.009)	0.004 - 0.007 (0.006)	0.003 (0.002)	0.003 (0.003)
Hf "	0.04 (0.03)	0.004 (0.003)	0.02 (0.01)	0.04 (0.03)
Ta "	0.05 (0.04)	0.1 (0.1)	0.06 (0.05)	0.2 (0.1)
W "	1.3 (1.2)	1.4 (1.1)	1.3 (1.0)	0.8 (0.5)
Hg "	0.3 (0.2)	0.2 (0.1)	0.2 (0.1)	0.3 (0.2)
Th "	0.04 (0.03)	0.03 (0.02)	0.02 (0.01)	0.04 (0.03)
U ppb	9 (5)	0.9 (0.06)	2 (1)	0.4 - 0.9 (0.7)

* : APDC extracted species

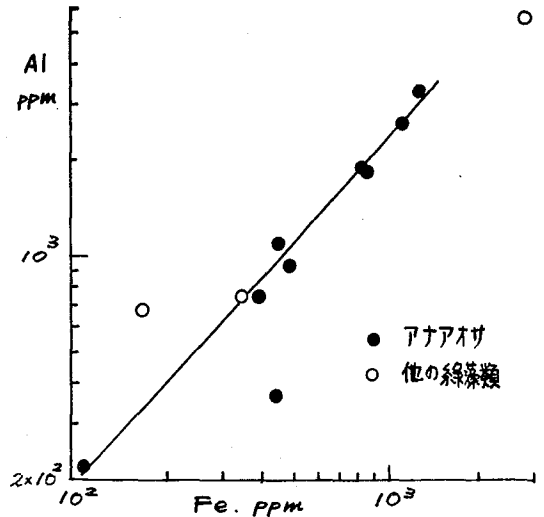
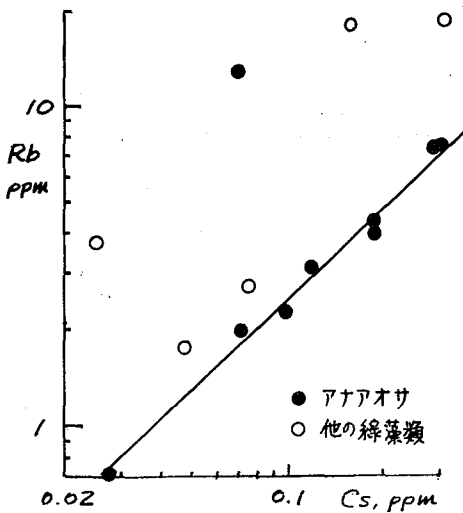
緑藻類の放射化分析

(在工試・京教育大*)。河島達郎・山本俊夫*・甲田善生

1. 本邦産海藻の元素存在量の特徴を明らかにする目的で、原子炉熱中性子による放射化分析をおこなった。今回は緑藻類について報告する。主として和歌山県友ヶ島周辺および京都府又美ヶ浜に産する緑藻類について、同一種アナアオサ9試料を含む17試料(ツ斯巴アオノリ(2)、ホソジュズモ、フトジュズモ、ヒトエグサ、ヒラアオノリ、マブレグサ、ミル)を使用した。

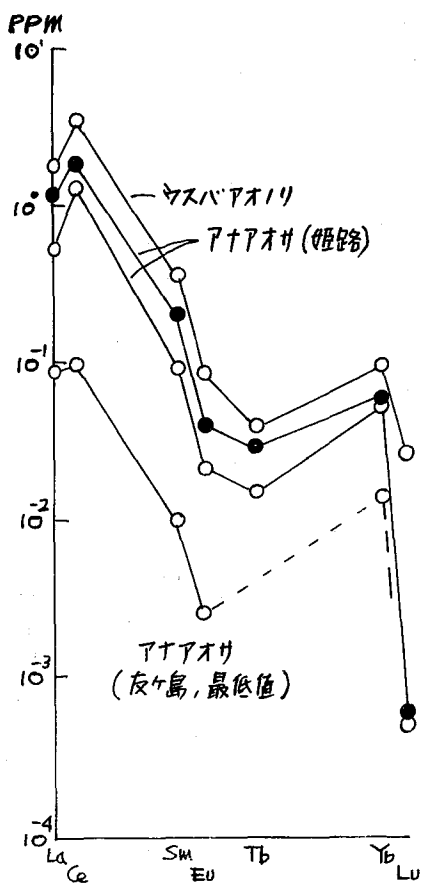
2. 十分に水洗し、乾燥したのち高温灰化(~550°C)した粉末試料20mg前後をポリエチレン袋に密封して、京大原子炉Pn-1またはPn-3において、主として1分および60分照射した(Φ_{th}: 1.93-2.34 × 10¹³ n/cm²·sec.)。短時間照射した試料はFET-3に30-50cc Ge(Li)検出器-1 KPHAシステムによりγ線測定をおこなった。測定結果を磁気テープに収めたのち、電子計算機処理をおこなった。60分照射した試料は63cc #P型 Ge(Li)検出器-2 KPHAシステムにより、始めは検出器上で減衰後は検出器内に入れて最終的には2年後まで、繰り返しγ線測定をおこなった。定量は同時照射した標準試料(NBSの1571、1577、1632および1633)との比較により、すべて非破壊分析した。

3. 得られた結果の一部を表に示した(PPM/乾体)。元素存在量の中が広く、微量元素とされるものは勿論、主成分元素とされるK、Na、Mg、Alなども例外ではなかった。このことは同一種アナアオサにおいても同様であり、生育環境の僅かな差が元素存在量に影響しているものと考えられる。比較的均一な元素存在量を示したものはCa(1%前後)とSr(100ppm前後)のみであり、他の元素はすべて10倍前後またはそれ以上の開きがあった。



各元素濃度についてはほぼ一定の相関係数を示すものは少なく、AlとFe、RbとCs、ScとThおよび希土類元素などにおいて、太平洋側のアナアオサに認められた程度であった。希土類元素はほぼ一定の傾向があり、地殻中の分布に類似している。アナアオサのうちでは、海水の汚染していた兵庫県のものが高い存在量を示し、特にCr、Fe、希土類元素などに目立った。

緑藻類のうちでは、ウスバアオリは微量元素とされるものの存在量が多く、特にSc、Fe、希土類元素、Hf、Ta、Thなどが多かった。



種名	ウスバ	ヒラ	アナアオサ			
	アオリ	アオリ				
採取地	京都 久美浜	京都 久美浜	京都 久美浜	兵庫県 岩見	兵庫県 八鹿	和歌山 友ヶ島
採取日	73.8.3	72.5.19	72.5.19	62.7.8	62.7.18	59.7.27
灰分(%)	19.5	24.6	24.0	15.4	17.6	13.9
Na(%)	0.36	1.3	0.75	0.55	0.93	0.037
Mg(%)	2.4	0.78	2.4	1.0	0.80	0.88
Al(%)	0.55		0.036	0.19	0.33	0.022
K(%)	0.95	2.1	3.3	0.49	0.65	0.076
Ca(%)	1.2	1.3	0.59	0.71	0.61	0.89
Sc	1.0	0.41	0.090	0.25	0.48	0.030
V	1.0		3.0	3.6	5.2	0.22
Cr	3.5	1.7	ND	5.6	22	ND
Mn	56	78	170	170	130	13
Fe	2870	1530	450	830	1260	110
Co	0.90	0.48	0.29	0.47	1.2	0.14
Ni	1.9	1.5	ND	1.8	2.7	1.8
Zn	130	180	49	130	73	170
As	3.7	2.5	2.0	3.1	2.3	1.2
Se	0.020	ND	ND	0.047	0.066	ND
Br	34	82	240	5.0	120	4.3
Rb	18	18	13	3.9	7.3	0.70
Sr	83	120	70	100	83	94
Ag	ND	ND	0.013	0.11	0.13	0.21
Sb	0.15	0.088	ND	0.52	0.30	ND
Cs	0.32	0.16	0.069	0.19	0.30	0.028
Ba	63	49	12	20	24	8.0
La	1.8	1.3	0.10	0.91	1.2	0.089
Ce	3.5	1.3	0.47	1.6	2.0	0.097
Sm	0.37	0.19	0.046	0.14	0.21	0.010
Eu	0.084	0.043	0.010	0.024	0.040	0.024
Tb	0.040	0.025	0.0063	0.017	0.029	ND
Yb	0.098	0.11	0.067	0.040	0.061	0.013
Lu	0.027	ND	ND	0.0061	0.0011	ND
Hf	0.35	0.11	0.038	0.095	0.55	0.0060
Ta	0.073	0.018	ND	0.0059	0.0095	ND
Hg	ND	ND	ND	ND	0.012	ND
Th	0.49	0.29	0.053	0.22	0.49	0.021

樹木の放射化分析

武工大原研 ○平井昭司, 鈴木章悟, 樋口喜美江, 高橋千鶴子

1. はじめに

樹木の生育は、周辺の環境状態と密接な関係があり、樹木の年輪にその影響があらわれてくる。生育の環境条件の悪化、たとえば気候の異常変化、大気汚染により年輪の幅が異常に狭くなったりしている。このように環境状態が年輪に影響を与えていることから、環境調査の一対象試料として樹木があげられると思う。もし年輪が過去の環境の歴史を物語るとしたら、年輪に含まれている微量元素を分析することにより過去の環境を知り、今日の環境を過去の環境との比較のうえに評価できる。本研究はこのような観点から、環境調査の一対象試料として樹木の年輪を採用できるのかどうかについて、年輪中に含有されている微量元素を分析することにより検討を行った。分析法としては種々の分析法が挙げられると思うが、非破壊・多元素・同時分析の特徴を持っている機器的放射化分析法 (Instrumental Neutron Activation Analysis) で樹木の年輪を分析した。

2. 樹木試料

含有される微量元素の種類ならびにそれらの年輪内での分布等により全体的なバックグラウンドレベルを知るために比較的環境状態の良い地域の松をまず対象試料とした。樹令約50年の松を樹高1.2mのところを切断し、その部分における外皮・中皮・5年ごとの年輪を樹木試料とした。外皮・中皮をナイフで削り剥したのち、年輪部はのこぎりで細く削り落し分析試料とした。分析試料は二重のポリエチレン袋に封入され、照射された。照射後樹木試料を正確に秤量し、新しいポリエチレン袋に入れ線量を測定した。

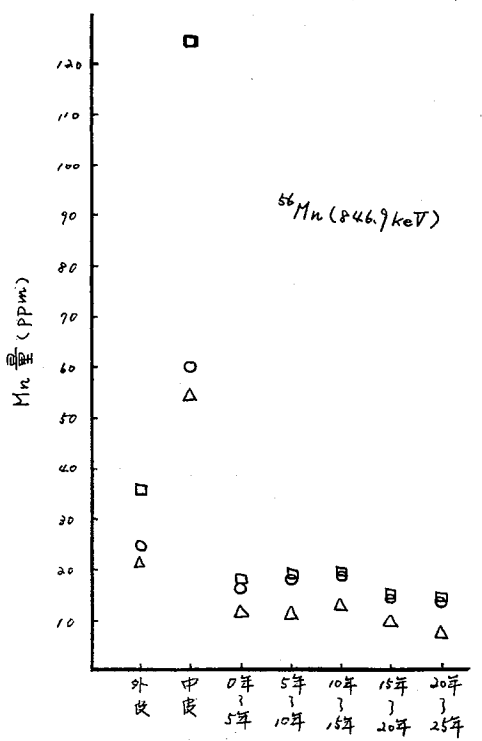
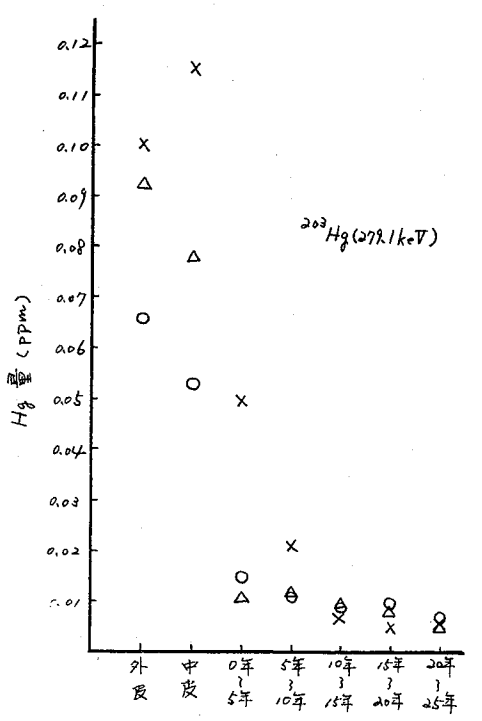
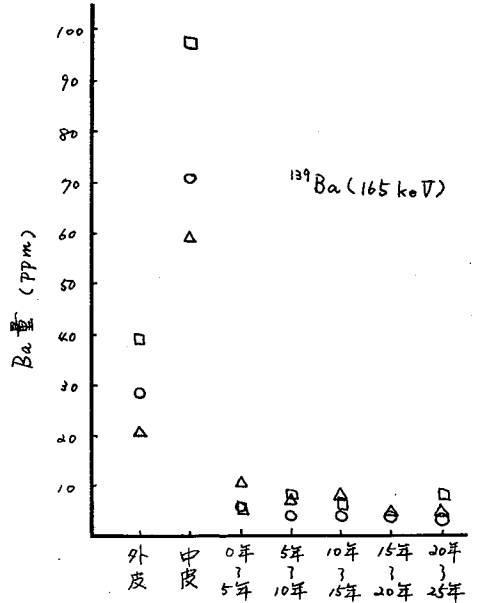
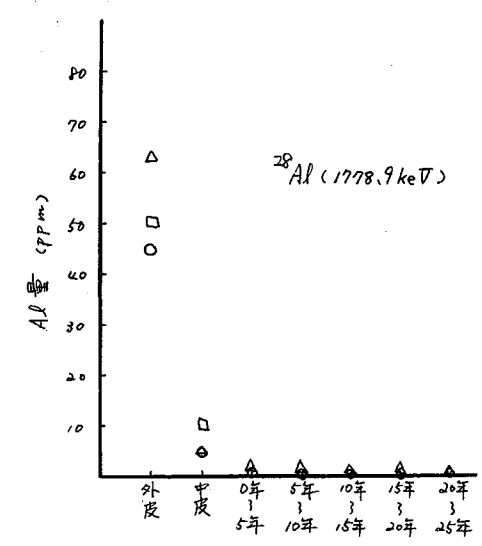
3. 照射および測定

短寿命核種を分析するために、当研究所の原子炉の気送管 (熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で1分間照射し、Ge(Li)検出器と4096チャンネル波高分析器 (GAMAシステム) とで200秒間測定した。長寿命核種を分析するために、中央実験管 (熱中性子束 $3.2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で5時間照射し、約1週間の冷却のちGAMAシステムで約15分間測定を行った。

4. 結果

短寿命核種として ^{139}Ba , $^{87\text{m}}\text{Sr}$, ^{128}I , $^{86\text{m}}\text{Rb}$, ^{56}Mn , ^{27}Mg , ^{66}Cu , ^{24}Na , ^{52}V , ^{38}Cl , ^{28}Al が検出された。このうち $^{87\text{m}}\text{Sr}$, ^{128}I については検出限界以下の試料が多かった。長寿命核種として、 ^{197}Hg , ^{147}Nd , ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{47}Sc , ^{79}As , ^{149}Yb , ^{203}Hg , ^{233}Pa , ^{51}Cr , ^{140}La , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{198}Au , ^{58}Co , ^{85}Sr , ^{82}Br , ^{134}Cs , ^{46}Sc , ^{86}Rb , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{42}K , ^{47}Ca 等が検出された。Ba, Mn, Al, Hg 元素について樹木中の分析例を示す。図から明らかのように、外皮・中皮は内部年輪部と比べてはるかに高い濃度を示している。Ba, Mnのように中皮に一番高い濃度分布を持っているものもある。ほとんどの元素について皮の部分では環境状態にある成分、たとえば土壌成分等が吸収

してこのような高い値を示していると思われる。なかには、 ^{52}V 、 ^{46}Sc 、 ^{58}Co のように外皮だけに多く含有され、年輪部では検出されしていない元素もある。前頁に示した板種もすべての試料から検出されにのちではなく、試料により外皮・中皮では検出されないが、年輪部では検出されたものもある。今回の樹木は、環境状態の良いところに生育したもので、微量成分の含有量も非常に少ないため、環境変化による大きな差をみることはできなかったが、他の環境の樹木との比較により今後相違を認めることができよう。



1A12 古銭中の主成分および微量元素の放射化学分析

佐野有司* 佐藤春雄* 野津憲治* 馬淵久夫* 富永 健*
 (*東大理 *筑波大化学系 *東京国立文化財研)

序 中国や日本の古銭試料は主成分としてCu, Zn, Sn, Pb, 微量成分としてAs, Sb, Feなどを含む。これらの組成は古銭の原料金属鉱山の地域差やその時代の精錬技術については流通当時の交易関係の推定にも役立つと思われる。これまで種々の古銭分析が行なわれているが、古銭個体内のサンプリング位置による各元素の濃度分布に伴う誤差や、同一種の古銭の個体間の組成の差については調べられていない。けれどもこのような推定を行うためには、精度の高い分析値と統計的に有意なサンプリングを行なうことが不可欠である。このような目的で、本研究では古銭試料がどのサンプリング位置に十分留意するとともに、同一種の古銭を複数個分析して個体間の偏差を検討した。古銭中の主成分および微量元素をできるだけ多数同時に分析するため、機器放射化学分析法に加えて誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)を試みた。

実験 1)試料 分析に供した試料は中国銭23種92試料(621年鑄造の開元通宝から1821年鑄造の道光通宝までのおおの4試料)日本銭4種15試料(宝亨中期の漢正通宝3試料と江戸時代の寛永通宝3種12試料)朝鮮銭1種2試料(1411年鑄造の朝鮮通宝)合計109試料である。

2)サンプリング位置についての検討。ICP-OES法を用いて数個の古銭について図1の示す16位置から試料を切りとり主成分Cu, Zn, Sn, Pbについてその分布を調べた。その結果のうちCuの濃度についてCu-Pb-Sn系の古銭4試料とCu-Zn系の3試料各16点の分析値の平均と標準偏差を表1に示した。平均値をm, 標準偏差をσ, 図1の④⑤⑥の各位置の分析値の平均をxとするとmは約95%の確率で、 $x \pm \frac{2}{3}\sigma$ の中に入ることが知られており、④⑤⑥の各位置から試料を切りとり合わせて分析試料とすれば十分に全体を代表する値が得られる。

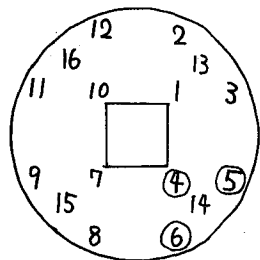


図 1

3)分析 試料は④⑤⑥の位置から約5mgずつ計15mgを切り取り表面のさびを除去したのち希硝酸、水、エタノールで洗浄し、放射化学分析には固形のまま、ICP-OES用には2ccの約5%王水で溶解し100cc定容とし分析に供した。放射化学分析は立教大学原子炉を用い

表 1

	平均	標準偏差	④⑤⑥の平均
コイン A	68.4%	1.58	69.5%
Cu-Pb B	69.0	2.32	69.7
-Sn系 C	64.0	2.63	65.1
D	61.6	2.47	60.6
Cu-Zn系 E	50.5	0.98	50.1
F	49.1	0.85	49.1
G	57.9	1.65	58.0

表 2.

中性子フラックス	照射時間	冷却期間	元素 (エネルギー)
$5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	15 min	2 d	Cu (1346 KeV) Au (412) As (657)
$1 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	24 h	30 d	Sn (158) Fe (1099) S (603) Se (136) Zn (1116) Ag (658) Co (1173)

た。分析条件および分析元素を表2に示す。ICP-OES法の分析元素はCu, Pb, Zn, Fe, Sn, Sb, As, Co, Mn, Niの10元素である。ICP-OES法と放射化分析法の両者で分析された元素はこのうちCu, Zn, Sn, Fe, Sb, As, Coである。主成分元素ではICP-OES法の誤差は定量値に対して2~3%以内と見込まれるのに対して放射化分析法では10%程度あるのでICP-OES法の分析値を採用した。一ろ微量元素については放射化分析法の方が感度がすぐれているのでこれを採用した。なお両分析は同一の切断破片について行なえなりのため、各位置から隣接した2破片を切り取り分析に供した。両分析法の分析値を比較すると、Cu, Zn, Fe, Coでは良く一致するが、Sn, As, Sbでは低濃度で違いが大きい。

結果 1) 中国銭は16世紀前後を境としてCu-Pb-Sn系からCu-Zn系に変わるが、本実験では乾隆通宝(1736)から真鍮貨となる。中国銭試料のうち総数の約70%が宋代に製造されたものである。開元通宝(621)の組成を見るとCu-Pb-Sn系, Cu-Pb系, Cu-Sn系の3種がある。Cu-Sn系はCuを多く含み(85%)As, Sb, Coなど微量元素は少ない。Cu-Pb系はPbを多く含み(30%)Fe, Sb, Asも多し。Cu-Pb-Sn系の微量元素含有量はCu-Sn系とCu-Pb系の間ぐらいである。至道元宝(995)以後、永樂通宝(1411)までの18種の貨幣の組成は元豊通宝(1078)をのぞいて、すべてがCu-Pb-Sn系である。元豊通宝は開元通宝のCu-Pb系と似た組成を示す。同一種類の試料のCu含有量の平均値と標準偏差を図2に示した。青銅貨のCu含有量は60~80%であり、真鍮貨は50%前後である。日本銭は17世紀を境としてCu-Pb-Sn系からCu-Zn系に変わる。日本の真鍮貨はCuの含有量が青銅貨とほぼ等しいが、Fe, Asなどを多く含む。同一種類の古銭個体間の組成の変動を見ると、寛永通宝(1668)ではCuの含有量が65~90%と変動するのに対して寛永通宝(1668)では変動が±67~70%である。朝鮮通宝は95%がCuで、ほかに副成分として3%程度のSnを含む。As, Sbなどの微量元素成分は中国銭に比べて少ないが、Au, Ag, Niなどは多い。

2) 本実験で得られた13元素の分析結果にもとづいて、統計的手法(クラスター分析など)を用いてそれぞれの貨幣の同定の可能性について現在検討中である。

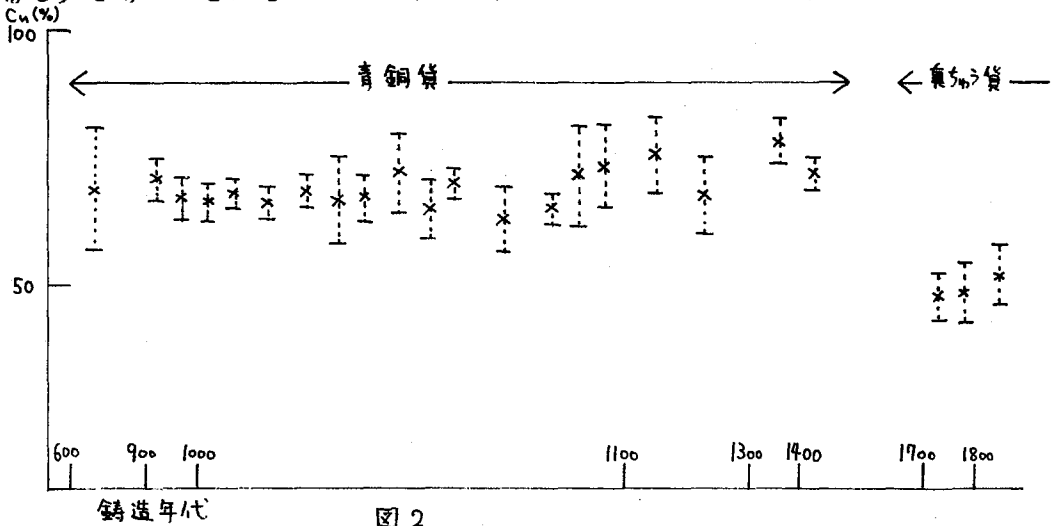


図2

IA13 須恵器の放射化分析 (オ7報)

地域特性因子としての Na, K, Mn

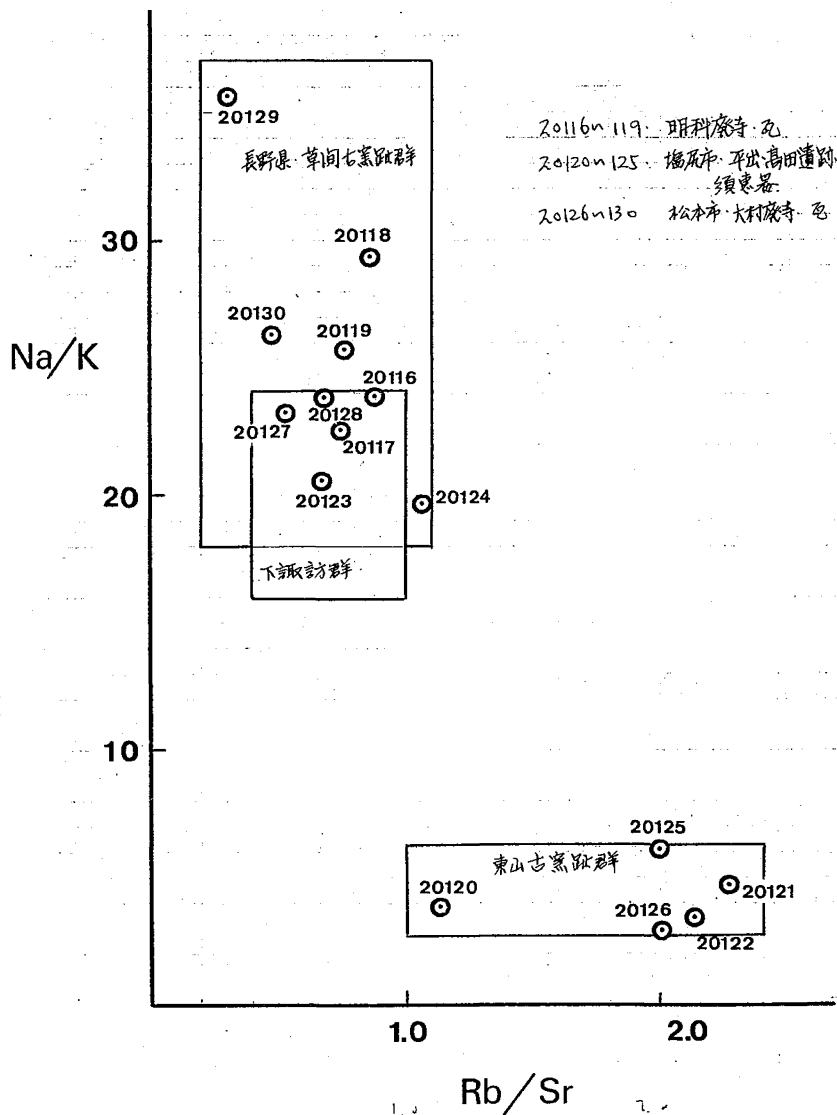
○三辻利一、岸山藤彦、津本恵史、児島玉貴(奈良教育大)

1. 演者らは自然科学的手法によつて、古代土器の産地推定をする目的で、全国各地に散在する須恵器の窯跡から発掘された須恵器片をけい光X線分析すると同時に、放射化分析も試みて来た。けい光X線分析による Rb, Sr, Rb/Sr とともに、放射化分析による Na/K の比も地域の特性を示す因子として有効であることは、昨年の本討論会でも報告した。今回は、短時間の中性子照射で測定される Na, K, Mn の地域特性因子としての有効性を検討するとともに、Na/K の比を使い、けい光X線分析だけでは、相互識別し難い中部地方の窯間の相互識別を試みるので報告する。

2. 須恵器片試料は各地の教育委員会、博物館、歴史資料館から提供されたものである。須恵器片試料は表面に付着している汚物を除去するため、研磨機で削られたものを、1000~2000メッシュ程度に粉砕された。中性子照射は京都大学原子炉で行った。10分間照射後、数時間冷却し、Ge-Li検出器でγ線スペクトルを測定した。標準試料としては、岩石標準試料、JG-1を使用した。

3. 標準試料、JG-1のMnのカウント数で規格化した \overline{Mn} を用いて比較した結果、中部地方では、名古屋市内にある東山古窯趾群や豊橋市内の窯から出土した須恵器は Mn は少なく、浜松近辺のものは、それらに比べて少し増加し、伊豆長岡町の花坂窯跡から発掘される須恵器は、特異的に Mn 量は多く、他のどの地域とも、極めて簡単に識別される。また、長野県内のどの窯のものも、Mn 量は、やや多く、名古屋・豊橋グループと浜松・長野グループの識別も可能である。このことから、Mn も地域特性因子として使用出来る場合があると判った。K は、名古屋グループに比べて、長野グループは、やや少なく、浜松近辺のもの、少し高いものがあるが、この地域では、総合的に、地域特性因子としては、余り有効ではなかつた。 \overline{Na} は地域によつて、かなり差があり、名古屋グループは少なく、豊橋・浜松グループは少し多くなり、長野グループは、さらに多くなり、地域特性因子としては、十分有効であると判った。また、 ^{24}Na ($T_{1/2} = 897$ 分) と ^{42}K ($T_{1/2} = 741$ 分) は半減期が似ており、そのピークの高さを比較することによつて、大まかに、濃度比を推定出来る。実際、減衰補正計算した結果を比較してからは、Na と K のピーク面積比が地域によつて著しく異なることが判明した。Na/K の値は、少ない所では、2~4、高い所では、40~60 であつた。これらの比そのものは、特に、地球化学的意味はむづかしいが、地域間を識別するという観点からは、けい光X線分析における Rb/Sr と同様、Na/K も十分有効であると判った。そのため、テスト・ケースとして、けい光X線分析で得られた Rb/Sr を一つの軸とし、放射化分析で得られた Na/K をもう一つの軸として、2次元分布図上で、遺跡から出土する須恵器、瓦片の産地推定を試みた。その一例を次図に示してある。東山、下諏訪、信州草間古窯趾群の領域は、それぞれの地域内の窯跡出土の須恵器片の分析結果を全部包含するように決めてある。また、各点は、遺跡

出土の須恵器片
 ・瓦の分布で、
 20116~119 は
 長野県下諏訪の
 明科廃寺の瓦片
 、20120~125 は
 長野県塩尻市の
 平出遺跡、高田
 遺跡出土の須恵
 器片、20126~
 20130 は松本市
 大村廃寺の瓦片
 である。この結
 果、明科廃寺の
 瓦は、すべて、
 長野産であるが
 、大村廃寺の瓦
 の中K、1点、
 名古屋産のもの
 が入っており、
 塩尻市の遺跡の
 ものK、4点、
 同じく名古屋産
 の須恵器が入っ
 ていることが判
 った。地域間交
 流からみても、
 この結果は十分



予想されるものであった。同じような分布図を使用して、豊橋市の吉祥古墳から出土した6本の須恵器片は、すべて、豊橋産ではなく、浜松近辺の産であることが判明した。

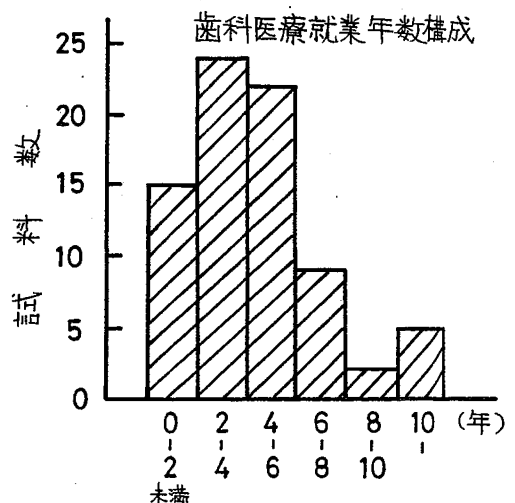
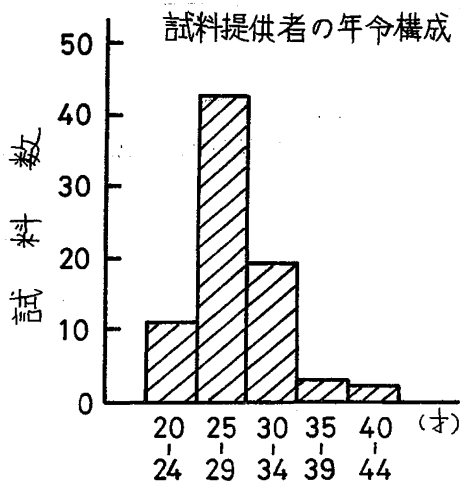
以上のように、中部地方では、けい光X線分析だけでは、名古屋、豊橋、浜松グループと長野グループの区別が出来ないので、放射化分析の結果を利用すると、名古屋グループ、豊橋グループ、浜松グループの相互識別が可能であり、産地推定も可能であることが判った。

(日大・歯) ○野口邦和・清水雅美・森脇一成・陣内研一
西連寺永康

1. 重金属による環境汚染モニタリングのインディケータとして、人の頭髪中の微量元素の定量分析値の有効性についての検討が IAEA を中心として世界各国で行なわれている。歯科医療領域では、日常臨床にアマルガムなどの充填材料や冠が使用されているため、歯科医療に直接従事する者はそれらに含まれている重金属を体内に取り込む可能性は一般人よりも大きいと考えられる。そこで本研究は、歯科医療従事者の体内への金属取り込み状況を、頭髪をインディケータとして検討することを目的として行なった。また、毛髪同様に角質器に属する爪についても検討を行なったので報告する。

2. 試料は、本学部付属歯科病院で歯科医療に従事する歯科医療就業年数が1年以上の歯科医師と、同就業年数が半年以上の歯科衛生士より任意に採取した。試料提供者の年齢構成と、歯科医療就業年数構成を下図に示す。頭髪試料のサンプリング方法や洗浄方法等は IAEA で推せんする方法に従って処理した。また、爪試料はあらかじめ採取用のポリ容器を試料提供者にわたしておき、一定期間経過後に手爪と足爪を各々別々に回集したものを頭髪同様に洗浄した。試料は約100 mg をポリエチレン袋に計り取り照射試料とした。照射は、短寿命核種については立教大学原子力研究所の TRIGA 炉の F 孔で3分間行ない2分間冷却後、Ge(Li) 検出器+波高分析器で200秒測定を行なった。中・長寿命核種についてはF孔で断続18~24時間照射し3日間と20日間冷却後、各々4000秒測定を行なうが、または京都大学原子炉実験所の KUR P_n3 で1時間照射を行ない2日間冷却後1000秒、1カ月間冷却後10000秒測定を行なった。

3. 頭髪試料の定量分析結果を表に示した。



歯科医療従事者の毛髪中の元素濃度 (ppm)

元素	定量された 試料数 / 分析された 試料数	範囲	算術平均±S.D.		幾何平均±S.D.	
Ag	55/63	0.053 -2.78	0.46	0.45	0.31	2.4
Al	68/73	0.3 -47.9	15.6	9.12	12.1	2.43
As	53/57	0.021 -0.52	0.15	0.084	0.13	1.7
Au	63/63	0.0016 -0.555	0.052	0.097	0.021	3.8
Br	64/73	0.74 -296	18.1	41.3	7.19	3.25
Ca	66/73	98.9 -3410	819	699	619	2.11
Cl	72/73	32 -3580	995	692	768	2.25
Co	56/63	0.018 -0.413	0.062	0.058	0.050	1.8
Cr	44/63	0.086 -0.94	0.40	0.22	0.33	1.9
Cu	54/73	1.6 -203	45.2	39.7	33.0	2.33
Fe	61/63	10.1 -113	32	18	28	1.6
Hg	63/63	2.17 -13.7	5.70	2.31	5.28	1.48
I	56/73	0.21 -35.4	2.59	4.69	1.56	2.54
K	59/63	6.11 -171	34.5	29.8	26.7	2.00
La	53/63	0.010 -0.236	0.047	0.035	0.039	1.9
Mg	22/30	7.5 -413	152	114	108	2.68
Na	57/73	1.55 -134	41.6	30.9	30.5	2.40
S (%)	72/73	0.42 -5.44	3.03	0.933	2.84	1.49
Sb	53/63	0.010 -0.300	0.073	0.065	0.048	2.4
Sc	58/63	0.0014 -0.0184	0.0056	0.0030	0.0049	1.6
Se	62/62	0.281 -5.12	0.949	0.647	0.834	1.64
	(63/63)	0.281 -54.1	1.79	6.72	0.891	2.05)
Sm	53/63	0.00042-0.0241	0.076	0.038	0.065	1.9
V	47/73	0.0045 -0.191	0.076	0.038	0.062	2.4
Zn	63/63	47.5 -289	142	46.9	134	1.41

IA15 毛髪中微量元素の放射化分析(その1)

(放医研) 〇湯川雅枝、鈴木周左史、高倉一明
(労働衛生検査センター) 田中茂 (立教大研) 戸村健児

1. 緒言

毛髪は採取の容易さや、人体にとりこまれた有害元素の濃縮器官即ち排泄器官の一つとみはされることなどから、環境汚染調査のための一指標として注目されてきた。近年IAEAの呼びかけにより行われた毛髪中微量元素の放射化分析により、日本各地での各年齢層、性別による調査結果が報告されている。^{1)~3)} しかしながら、毛髪中での微量元素濃度は個体差の影響が大きく、その値は広い範囲に分布している。

今回着者等は、個体差の内容の一部をしらべるために長くのびした毛髪の長さ方向での元素濃度分布や、特定個人の毛髪を一定期間毎に採取したもののついでに元素濃度の経時変化などと検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1. 試料及び前処理

2-1-1. 現在18才の女性が12才から18才までのびしつづけた毛髪の先端から約70cm(頭頂から約30cm)のところで切断したものを10cmずつに分割し、各部分の半分を更に2.5cmずつに切断した。これら10cmと2.5cm長さの毛髪を中性洗剤とペトンと純水で洗滌し約50℃で乾燥した。

2-1-2. 現在58才の男性が1976年2月から1978年6月まで約1ヶ月に1回ずつ散髪を行った際に採取した毛髪を2-1-1と同様に処理した。

2-2. 中性子照射と線計測

洗滌済の毛髪を約10mgから100mg秤取し、希硝酸と純水で洗滌したポリイチレン袋に封入して照射試料とし、立教大学の原子炉で中性子照射を行った。

短時間照射は照射孔F ($1 \sim 1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で3分内至5分行ない、3分間冷却後Ge(Li)検出器により3分間線計測を行った。

長時間照射は回転試料棚 ($5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) で18時間行ない、1週間冷却後Ge(Li)検出器で3000秒の線計測を行った。

3. 結果と考察

試料2-1-1について短時間照射により検出定量できた元素の結果をFig. 1に示した。切断部にくらべて先端部に近いほど毛髪量が少なくなり分析精度がわるくなる。Ca, Sr, Na, Ti, V, Cl, Br, Iは先端部の方へ濃度が高くなる傾向にあり、Mg, Mnは逆に先端部ほど濃度が低い傾向があった。Cuは測定を行った部分についてはほとんど濃度の勾配はみられなかった。

試料2-1-2について短時間照射を行って検出定量した元素の結果をFig. 2に示した。Ca, Mg, Iには毛髪中濃度が高くなった時期が存在するようであるが、他元素については濃度値の広がりが大きく特別な経時変化のようなものはみい出せなかった。

これらのことは、一人の毛髪において長さ方向でどの部分をどのくらいの長さ

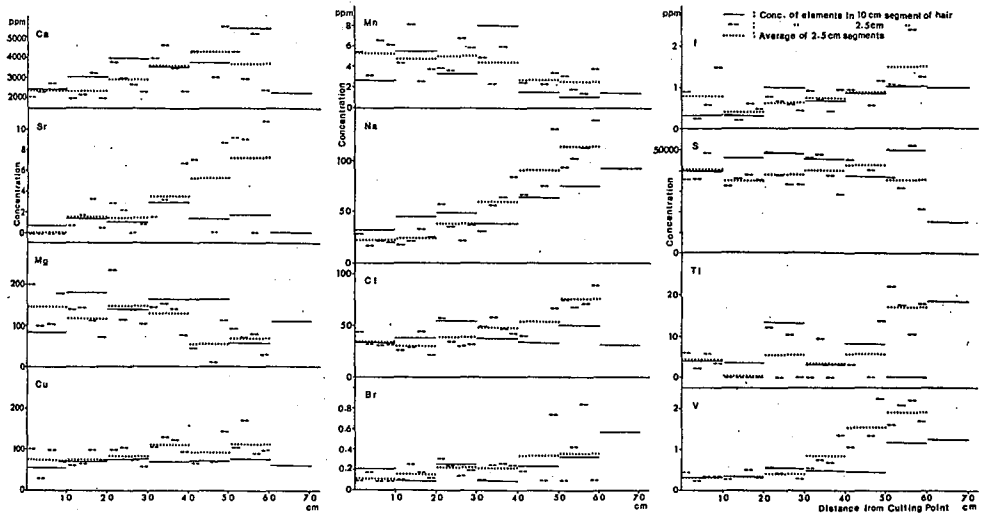


Fig. 1 Variation of trace element concentrations in hair as a function of distance from the cutting point

採取するかということや、いつ採取したかによってかなり異なった濃度値を得ることになるのを示している。環境汚染調査の指標とする場合には、採取する部分を決めることが必ず必要であり、男子の場合のように全体に全髪が短い場合は一定期間連続して採取することも必要であろうと思われる。

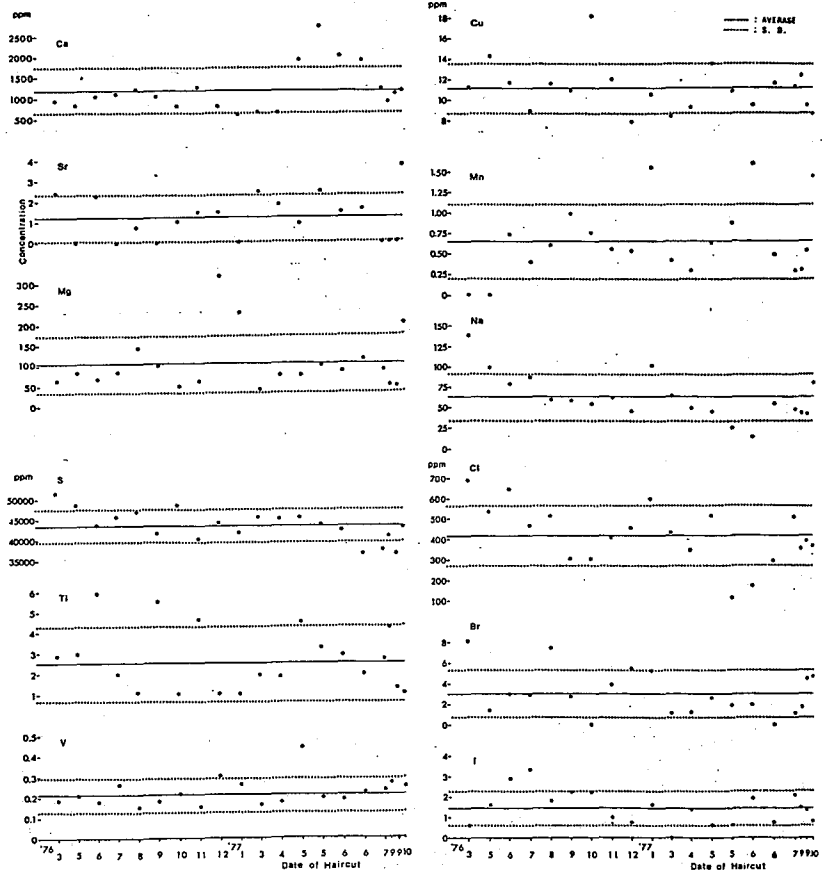


Fig. 2 Variation of trace element concentrations in relation to date of haircut

- 1) TAKEUCHI, T. et. al., IAEA-SM-227/17 (1978)
- 2) SAKURAI, S. et. al., IAEA-SM-227/16 (1978)
- 3) IMAHORI, A. et. al., IAEA-SM-227/16 (1978)

ブタ肝臓中の微量元素の放射化分析

(都立大・理) 寺井 稔, ○上田晴美, 鈴木規弘

生物試料中の微量元素含量を分析する場合に最も重要なことは、分析用の試料がその検体あるいは臓器を代表するかどうかということである。毛髪のように採取の容易な場合は、たとえば、IAEAの提案による頭髪試料の採取法のように、10箇所以上から、できるだけ頭皮に近い部分で毛髪を切り、根元よりの1~2cmの部分を選択して充分混合してから分析試料とするような配慮が必要であろう。とくに、人の臓器のように採取困難な試料では、その臓器の一部を切り出して分析する機会が多い。したがって、得られた結果について種々検討するときには、使用した試料の採取位置についても考慮する必要があるだろう。

本研究は、ブタの肝臓を用いて、分析試料の採取位置によって微量元素含量がどのように変わっているかを検討するために行った。

〔実験〕 ブタの肝臓は、市販されているものを使用した。試料は、図に示した部分から採取した。まず、肝臓の中央部でa b方向に輪切りにした。厚さ約1cmに切ったものを、つぎにabの中心部からbの方向に、厚さ4cm, 2.5cm, 1.5cm, 1cmおよび最先端部の5試料と、ab方向に中心部からa'までを7層に分けて切った7試料、合計12試料を、No1グループとした。切り出した試料は、大体1×1cm、厚さ5mmの大きさに揃えるようにした。つぎに、同様の位置から採取して混合したものをNo2のグループとした。

採取した試料は、 P_2O_5 を乾燥剤としたデシケーター中で7~10日間充分乾燥してから、No1グループは固体のままポリエチレン袋に入れ封じたものを中性子照射用試料とした。No2グループは、乾燥後粉末にしてよく混合し、その中から約50mgを正確に秤取り、ポリエチレン袋に封入して中性子照射用試料とした。No2グループは、20試料作った。

元素の分析は、立教大学の原子炉を使用して、非破壊熱中性子放射化分析を行った。中性子照射は、RSR照射孔(熱中性子束 $5 \times 10^{11} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)で3分間行ない、3分後、3分間ト線スペクトルをGe(Li)ト線検器及び4096チャンネル波高分析器で測定した。標準試料も、同条件で照射・測定して、元素含量をピーク面積比から求めた。

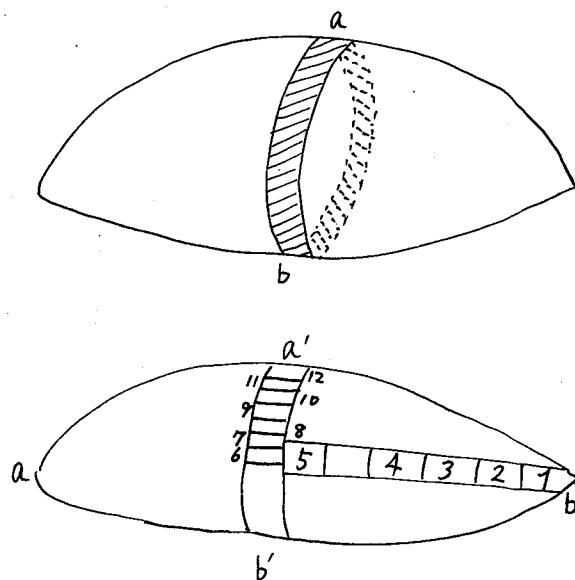


図. ブタ肝臓の試料採取位置と試料番号

〔結果及び考察〕オ1グループの分析結果を表1に示した。表1の下2行は、平均値と標準偏差である。また、表2に、オ2グループの20回の分析結果より計算した平均値と標準偏差を示した。

まず、オ1グループについて見ると、Naは、No. 2~4が低い値を示した。逆にNo. 11は高い値を示した以外は比較的どの部分でも同じような値を示していることがわかる。Naの他にMg, Cl, K, V, Brなども、どの位置でもほぼ平均して存在していることがわかる。しかし、Al, Ca, Mn, Cuなどは、採取位置によっていく分バラツキているようである。

表2に示したように、オ2グループの各元素含量の平均値は、オ1グループの値より小さく大きくなっていることがわかる。しかし、標準偏差は、Ca, Brを除いてオ1グループの方が大きく、変動係数も同様な傾向がみられた。

両グループ間の平均値の差の検定を行なったところ、Na, Cl, Mn, Cu, Brでは、95%信頼限界で有意な差が認められなかった。したがって、これらの元素を分析する場合には、肝臓のどの部分から試料を採取しても良いが、混合粉末試料よりもいく分低い値になることを留意する必要がある。K, Mg, Caなどは、できれば、混合粉末試料で定量した方がよいようである。

以上の結果から、分析値がその検体を代表する条件としては、採取可能を限り、数ヶ所から採取し、乾燥粉末とし混合してから分析試料とする必要があることがわかった。

表1. ブタ肝臓中の試料採取位置別の微量元素含量

($\mu\text{g/g}$; dry wt.)

試料番号	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	V	Mn	Cu	Br
1	520	50	1.1	420	49	94	1.3	5.4	21	11
2	310	65	5.3	180	78	28	2.6	11.	29	—
3	410	60	1.1	340	31	14	1.5	4.9	10	10
4	400	53	1.4	390	29	30	1.5	5.7	14	10
5	530	66	1.4	470	62	55	1.8	6.5	21	14
6	510	78	1.8	440	64	60	1.7	8.5	16	12
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	500	110	1.4	440	57	76	1.9	6.0	14	12
9	560	53	1.6	470	64	33	2.9	13.	13	12
10	520	58	1.7	480	69	20	1.3	8.1	14	13
11	630	86	2.7	540	61	75	1.9	9.5	16	15
12	530	50	8.1	450	67	53	2.4	6.2	14	14
平均値	490	66	2.5	420	57	49	1.9	7.7	17	12.
標準偏差	88	19	2.2	95	15	26	0.53	2.6	5.3	1.6

表2. 粉末混合試料 (No. 1~No. 20) の平均値と標準偏差

平均値	540	92	—	470	72	100	—	8.6	20	12.
標準偏差	65	22	—	56	18	65	—	2.4	5.7	2.5

正常人体臓器中の微量成分について(カ2報)

○ 青井 稔, 安田三春*(都立大理;*現在(国産化学)
松本道男, 橋本敬裕(順天堂大医.病理)

前回(1978年10月, 東京)の放射化学討論会において, 正常人の臓器およびガン組織中の微量元素含量を, 非破壊中性子放射化分析によって定量し, その結果について報告した。その中で, とくにガン組織及びその周辺部における元素含量の分布に興味深い事実が見られた。しかし正正常人の臓器中の元素含量は, 検体の年齢幅が広く, また例数も少ないなど不満足なところがあった。

今回は, 検体の年齢層を20~30才に限定し, 男女各10例の急死者から, 脳, 腎臓, 肺, 肝臓, 心臓, 脾臓, 膵臓の7種の臓器を採取し, 微量元素含量の定量を行った。試料の条件とある程度限定したことによって, 正常値としてより望ましい結果が得られたので報告する。

〔実験〕試料は, 急性心臓死, 自殺者などの解剖のさいに採取した。採取した試料は, 小さな薄片(湿重量で約0.5g)にし, 凍結後, P_2O_5 を乾燥剤としたデシケータ中で充分乾燥し, 前回の場合と同様に, 立教大学の原子炉を利用して, 非破壊中性子放射化分析を行った。

〔結果及び考察〕得られた結果について, 棄却検定をしてから, 平均値, 標準偏差を計算した。7種の臓器の元素毎の平均値と標準偏差を下の表に示した。図は, 肝臓中の微量元素含量について, 本報の値, 前報の値, ガン組織(肝臓ガン)の値を示したものである。図の値に元素記号の下の数および図中の数を乗じた値が平均値

表. 正常人体臓器中の微量元素と(標準偏差) ($\mu\text{g/g} = \text{dry wt.}$)

Tissues	Na	Cl	K	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Se	Br
Brain	1100 (480)	720 (380)	660 (390)	0.13 (0.11)	19 (6.8)	1.9 (1.8)	2.9 (2.1)	18 (8.1)	78 (38)	9.4 (8.9)	6.0 (3.1)
Kidney	1200 (730)	1100 (560)	450 (280)	0.17 (0.16)	24 (13)	1.9 (1.3)	2.0 (0.97)	9.4 (5.4)	83 (47)	5.0 (2.7)	13 (3.6)
Lung	1200 (680)	740 (460)	180 (190)	1.4 (1.0)	19 (13)	0.73 (0.77)	2.3 (1.4)	9.2 (7.8)	47 (33)	5.7 (4.6)	7.4 (5.3)
Liver	660 (510)	860 (520)	140 (140)	1.2 (0.82)	13 (10)	0.25 (0.09)	0.74 (0.31)	22 (18)	79 (90)	3.6 (2.0)	4.1 (2.6)
Heart	1100 (730)	1000 (580)	250 (150)	0.62 (0.42)	20 (13)	1.7 (0.64)	1.9 (2.3)	7.9 (5.0)	150 (110)	2.8 (2.4)	7.3 (3.1)
Spleen	1200 (860)	1200 (780)	390 (350)	0.078 (0.051)	16 (9.2)	0.93 (0.42)	2.5 (1.3)	6.4 (4.3)	340 (230)	4.2 (2.2)	10 (5.2)
Pancreas	700 (520)	830 (450)	370 (570)	1.0 (0.72)	14 (6.9)	0.59 (0.56)	1.0 (1.0)	9.5 (8.3)	95 (90)	3.3 (1.8)	4.0 (3.0)

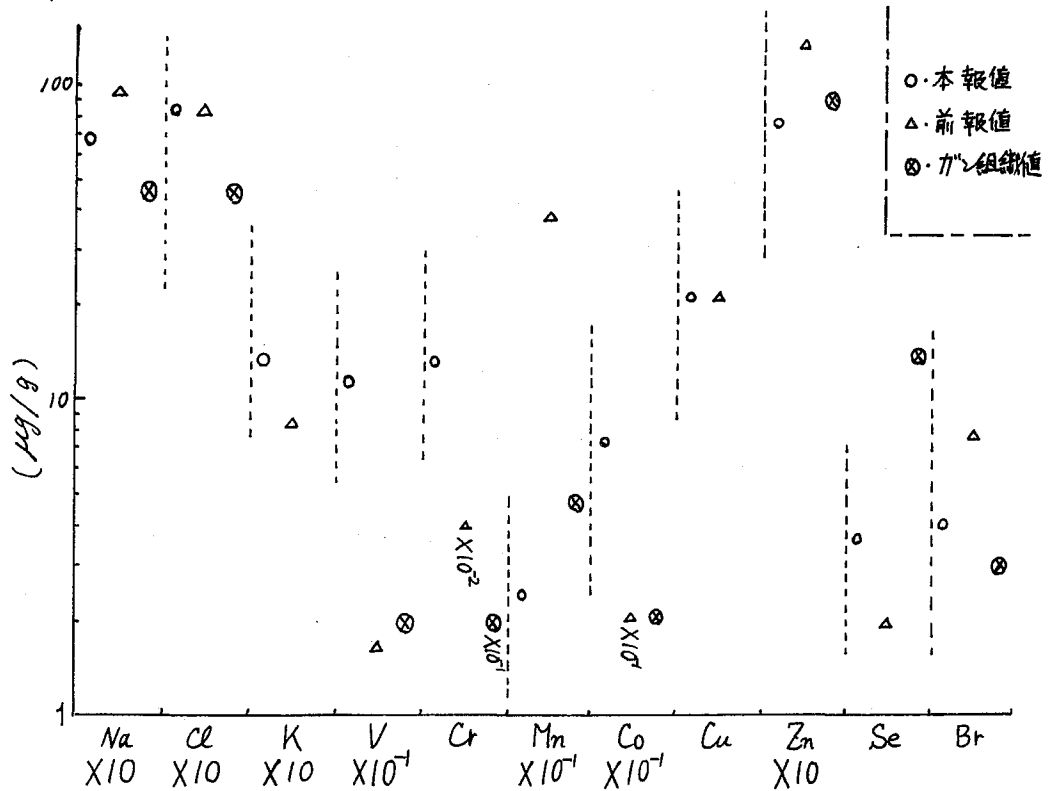
になる。

体液系の主成分であるNa, Clなどは、個体によつてバラツキがあるといふものの比較的臓器間での差は少ない。また生体にとって必須元素であるCr, Mn, Co, Cu, Zn, Brなども臓器間でのバラツキは少ない。しかし、脾臓のみだけは、他の臓器よりも大きな値となった。

本報値と前報値とを比較してみると、Na, Cl, Kなどの体液の主成分やCa, Zn, Se, Brなどは、大きな差はなく、年齢層による含量変化は少ないものと考へられる。これに反して、V, Cr, Coなどは、本報値と前報値とでは、大きな差のある臓器がある。とくに、Cr, Coは、著しい差があり、これが年齢差によるものなのか、あるいは検体の病態に起因するものなのか検討中であるが、これら3元素は、下図からもわかるように、ガン組織中でも低い値であり、前者の理由によるものと推定することが妥当なのかも知れない。

生体内の微量元素について考へるときには注意しなければいけないことは、生体内で種々な元素が生理活性を示すには、共存する他の元素の影響を無視できないといふことである。この理由により、測定した元素含量の多少はもとより、元素含量相互の関係を調べることも重要と考へる。本報値から計算した臓器ごとの各元素間の相関関係は、前報値から計算したものといくぶん違った傾向がわかった。これは、年齢層を限定したために生じた結果ではなからかと考へる。

図. 肝臓中微量元素含量の相関



放射化分析 $^{127}\text{I}(\text{n}, \gamma)$ ^{128}I 及び蛍光 X 線分析 ($\text{IL}\alpha_1$, $\text{IL}\beta_1$)
 によるアンギオグラフィン, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_3\text{I}_3$ の定量とラットに
 における体内分布の測定

北里大・医・放 太田 顕成, 松林 隆

アンギオグラフィンは、コントラスト・メディアとして放射線診断に使用されている沃素化合物である。生体内でのアンギオグラフィンの動態を知ることが目的として動物実験を行ない、アンギオグラフィンを投与したラットにおける臓器分布を放射化分析及び蛍光 X 線分析法で測定したのでその結果を報告する。

アンギオグラフィン 1 分子中には沃素が 3 原子含まれるので、この沃素を測定することによってアンギオグラフィンの定量が可能である。放射化分析ではアンギオグラフィン中の沃素の n, γ 反応を利用し、生成する ^{128}I を測定した。また、蛍光 X 線分析法では、表 1 に、I-53 の各種の蛍光 X 線とそのエネルギーを示したが、このうち $\text{L}\alpha_1$ 或は $\text{L}\beta_1$ の X 線強度を測定した。

(1) 放射化分析：中性子放射化分析は、立教大学原子炉共同利用研究「腫瘍組織の放射化分析」の一環として行なっているもので、立教大学原子力研究所の原子炉を利用させていただいた。沃素の分析は F-リング (1.4×10^{12} n/sec. cm^2) で 5 分照射、150 秒冷却後、Ge(Li) 検出器で 10 分間測定し、0.441 Kev の放射能を集計した。図 1 はアンギオグラフィンを投与したラット腎臓の γ -スペクトルを示したものである。また図 2 には、Na, K, Mn, Al, 及び Br 等の元素とアンギオグラフィンの混合物を測定してもとめたアンギオグラフィンの検量線を示した。縦軸は 0.441 Kev のピークカウント (60 秒) を、横軸は 65% アンギオグラフィンの μL 数を表している。

(2) 蛍光 X 線分析法：蛍光 X 線分析は、二次ターゲット励起法を備えた理学電気-Keve社 801 型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置と、これに接続した Si(Li) 半導体検出器及び Keve社 5000 シリーズ X 線スペクトロメーターを使用した。沃素の蛍光 X 線の測定は二次ターゲットに Ge, フィルターに Al を使用して $\text{L}\alpha_1$ 及び $\text{L}\beta_1$ の X 線強度を測定した。定量分析は、検体の一定量に加えた Mn の $\text{K}\alpha$ 線の X 線強度に対する比で表した。図 3 はこのようにしてもとめたアンギオグラフィンの検量線であって、縦軸は一定量の Mn の $\text{K}\alpha$ X 線強度に対する $\text{IL}\alpha_1$ の X 線強度の比を、横軸は 65% アンギオグラフィンの μL 数を表している。また図 4 にはアンギオグラフィンを投与したラット血清を測定した時の X 線スペクトルを示した。 $\text{IL}\alpha_1$, $\text{IL}\beta_1$ 及びその他の沃素由来の X 線が明瞭に検出されている。

以上の方法に従って、ラットの尾静脈から注入したアンギオグラフィンの胃、肝、肺、脾、膵、心、小腸、脳、腎、副腎、筋肉及び血液における分布とその定量値を報告する。

Table 1

Iodine - 53 X-ray fluorescence	
K series	
K α_1	28.610 (keV)
K α_2	28.315
K β_1	32.292
K β_2	33.016
K γ	33.164
M series	
M γ	0.631
L series	
L α_1	3.937
L α_2	3.926
L β_1	4.220
L β_2	4.507
L γ_1	4.800
L γ	5.190
L γ	4.856
L γ	4.559

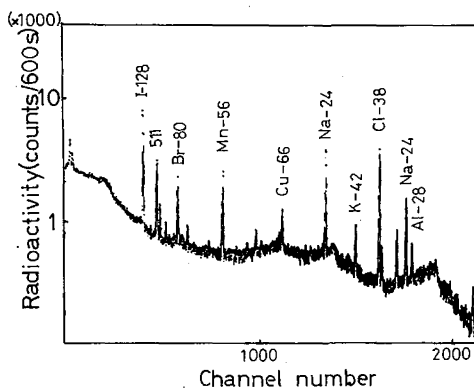


Fig. 1

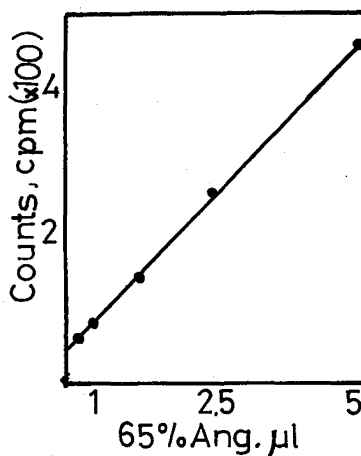


Fig. 2

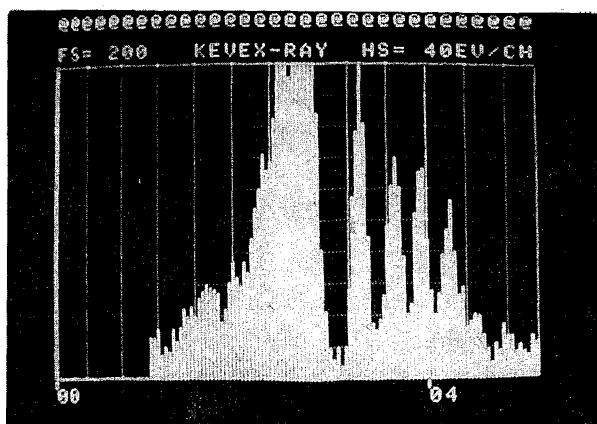


Fig. 4

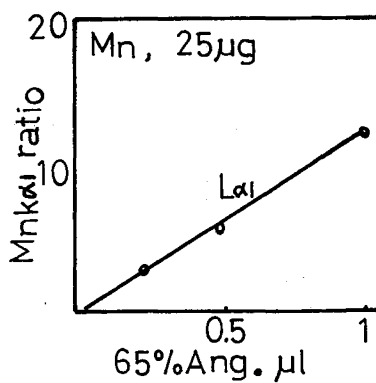


Fig. 3

(理研・長岡技科大) 岡本祥一

(理研) 野崎正, 荒谷美智, 大塚秀子, 茶田達二

[目的] 近年、集積回路の誤動作の重要な原因として、それを格納している磁器から放出される α 線による照射が指摘され、今後、集積回路内のユニットの超微細化が進行するにつれ、この誤動作はますます深刻度を加えることとなる。そこで放射化学の諸知識、諸手法を総合的に活用して、この目的に生産されている磁器とその原料(主として酸化アルミニウム)中の α 放射体について、(1)全 α 放射能の測定、(2)主成分核種の決定と定量、(3)その原料製造法依存性の考察、をおこなひ、この問題の解決法を見出そうとする。

[方法] 全 α 放射能の測定は、ZnS(Ag)シンチレーションカウンターと、試料内挿型の小形電離箱を用い、ともに α 粒子による個々のパルスを経過とともに記録しておこなった。シンチレーションカウンターは、アロカ社のTCS212型とほぼ同じであるが、蛍光体の前面にある遮光膜(アルミナイズドマイラー $1.1\text{mg}/\text{cm}^2$)と保護用金あみを取り除き、ガス流通口付きの遮光型硝鐘中に試料とともに納めるように改造した。検出部は、両方式とも窒素ガスを流し、空気中の α 放射体の補給によるバックグラウンドの影響を早急になくすようにした。測定効率については、内挿型電離箱の場合、2方向に放出されるもののほぼ全体が計数可能であり、シンチレーションカウンターでは、蛍光体に“接着”すれば電離箱と同じであるが、結晶の保護と汚染を考慮して空隙をとったため 2MeV 以下は測定されない。

主成分核種決定には、まず、天然の三つの α 壊変系列の各核種の半減期や親娘関係、各元素の化学的性質とアルミナ磁器製造過程から考えて、消滅法により、U, Th, Ra, Pa, Acに注目すればよいと判断した。つぎにバイヤー法の実験室的モデル実験により $\text{Al}(\text{OH})_3$ 製造過程におけるU, Th, Raの挙動を調べた(図1)。UとThの定量は主に非破壊中性子放射化分析によったが、Uを添加した実験では比色法を用いた。Raは低バックグラウンド化した $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器により直接 α 線を測定した。

また、種々の方法で生産され市販されている酸化アルミニウム原料と集積回路格納磁器中のUとThも中性子放射化分析した。

放射化分析の条件は次のようである。炉(5 $\times 10^{11}$ $\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)で6時間照射し、数日後 $^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U}$ $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{239}Np ($t_{1/2} 2.35\text{d}$)の 0.2282MeV (12%)と 0.2776MeV

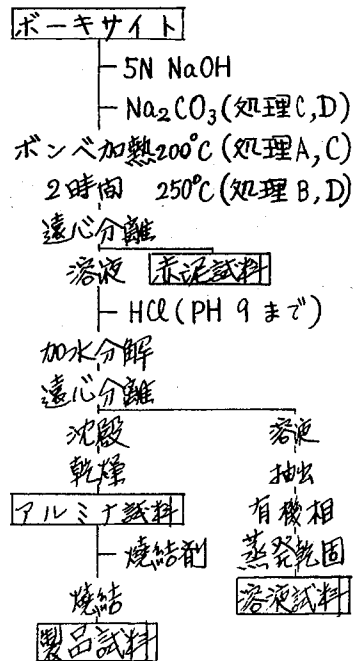


図1. バイヤー法と各試料

(14%)のγ線を、また約1ヶ月後 $^{232}\text{Th}(\alpha, \gamma) \xrightarrow{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}(27.0\text{d})$ の0.3119 MeV (34%)と0.3002 MeV (6.3%)のγ線をGe(Li)検出器と4000チャンネル分析器を用いて測定した。

【結果・考察】試料表面からの全α放射能測定結果の一例を表1に示す。表中の焼結アルミナとは、アルミナ粉末のみを焼結したものであり、実際の製品は少量の焼結剤が添加されている。また、バイヤー法における各試料中のU含量を表2に示す。ボーキサイト中のU含量は7.7 ppmの値が

得られた。表2. バイヤー法による実験室的モデル実験における各試料中U含量を下記、大

まかに3/4は赤泥中に残り、1/4はアルミナ中に移行しているニビになる。溶剤試料中にはUはほと

んど残存しないが、炭酸ソーダを付加した場合、微量だがUが残存している。なお、ボーキサイトからのγ線を直接、低バックグラウンド化したGe(Li)検出器で測定して得たU含量の値は8.9 ppmであり、放射化分析による値とほぼ一致している。一方、ThはUと異なり、すべて赤泥中に移行するのが見られ、バイヤー法では問題ないことがわかった。Raもほとんど全量が赤泥中に移行した。

表3に市販アルミナ中のα放射体含量を示す。

表1のアルミナ粉末と格納磁器製品のUとTh含量はそれぞれ1.4 ppmと 3×10^{-3} ppm, 3.1 ppmと1.1 ppmで、いずれも製品のほうが大きい値を示しており、アルミナに加える焼結剤の影響や、炉材の質も無視できず、今後の検討にまつべきと考えられる。

表1. 試料表面からの全α放射能
試料 α線束 ($\alpha \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

試料	ZnS(Ag)	電離箱
ボーキサイト	6.7	6.5
アルミナ粉末	0.09 ± 0.01	0.16 ± 0.02
焼結アルミナ	0.17 ± 0.02	0.21 ± 0.04
格納磁器製品	0.10 ± 0.01	0.24 ± 0.02

表2. バイヤー法による実験室的モデル実験における各試料中U含量

処理	ボンベ加熱	Na_2CO_3	赤泥	アルミナ	溶剤
A	200°C	添加せず	12.8 ppm	4.3 ppm	7.3×10^{-4} ppm
			4.3 pCi/g	1.4 pCi/g	2.4×10^{-4} pCi/g
B	250°C	添加せず	10.2 ppm	3.4 ppm	3.7×10^{-4} ppm
			3.4 pCi/g	1.1 pCi/g	1.2×10^{-4} pCi/g
C	200°C	添加	12.2 ppm	4.4 ppm	1.2×10^{-2} ppm
			4.1 pCi/g	1.5 pCi/g	0.4×10^{-2} pCi/g
D	250°C	添加	9.9 ppm	4.2 ppm	3.8×10^{-3} ppm
			3.3 pCi/g	1.4 pCi/g	1.3×10^{-3} pCi/g

表3. 市販アルミナ中のα放射体含量

	U (PPM)	Th (PPb)	処理法	
国産品	1	1.0	60 ± 20	バイヤー法
	2	0.3	< 85	
	3	1.2	110 ± 40	
	4	0.3	190 ± 40	
	5	< 0.1	60 ± 55	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ より
	6	1.1	160 ± 30	金属アルミニウム 水中放電
	7	1.1	120 ± 30	
	8	0.3	150 ± 30	
輸入品	1	0.06	60 ± 20	硫酸アルミニウム ばい焼
	2	< 0.07	20 ± 10	不明
	3	0.9	30 ± 20	
	4	< 0.2	110 ± 40	

(原研) 佐伯正克

(緒言) 黒鉛は原子力分野で広く利用されている材料であり、照射損傷と諸物性値との関係はかなり詳しく研究されている。しかし黒鉛と水素(あるいはその同位体)との反応、特に高エネルギー水素との反応についての報告は最近までごく限られていた。核融合炉開発研究が活発化し、黒鉛がその低圧と高温特性のため有力な第1壁材料候補に上げられるようになり、スパッタリングを中心とした報告が急増している。一方黒鉛中にインプラントーションされた水素同位体の化学形やその放出挙動に関する研究はそれほど多くない。しかしこれらの研究は核融合炉中のトリチウム(T)インベントリとも密接に関係し重要である。漢者らは $^3\text{He}(n,p)\text{T}$ 反応(1)で生ずるTと黒鉛やカーボンブラック等との反応を調べ、これまでに次のような結果を報告した(1,2)。①反跳Tはほぼ完全に黒鉛に吸着され、C-T結合を形成する。②吸着されたTの加熱放出は容易ではない。③放出されるTの主な化学形はHTである。④黒鉛化度が良いほど吸着Tは加熱放出し易い。本報では原電東海一号炉(コールターホール改良型)で長期照射した試料を用い、Tの生成反応を推定すると共に、Tの加熱放出挙動と中性子照射量との関係などを調べた。

(実験) 使用した黒鉛銘柄は東海一号炉に使用されているペシネ社(仏)製ペシネQ1である。東海一号炉黒鉛モニタリング才5回試験(547)および才6回試験(548)のため取出された試料の一部を、原研黒鉛材料研より譲り受けたものである。中性子照射量は 4.8×10^{20} から $2.95 \times 10^{22} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、照射温度は220~370°Cであった。比較のため未照射ペシネQ1に ^3He または LiND_3 を均一に混合し、JRR-4Tパイプ($8 \times 10^{19} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で5分間照射した試料も用いた。加熱放出挙動はシリコニット炉を用いて、室温から1,350°Cまで昇温加熱し、1,350°Cで30分間定温に保つ間に放出される気体を、直接連続的にガスクロマトグラフのTCD検出器とガスフローカウンタに導入し分析した。放出ガスの組成を調べる場合には、放出ガスを液体窒素で冷却した活性炭トラップに捕集後、ラジオガスクロマトグラフにより分析した。全T含有量は酸素気流中900°Cで燃焼LHTOとして測定した。

(結果と考察) (i) Tの生成反応: 試料中のT濃度は試料毎に大きなばらつきを示した。例えば $1.14 \times 10^{20} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ における試料では14.3~29.0 $\mu\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$ という結果を得た。同一試料中のばらつきは10%程度で一致することが多かったが、中には2倍程度まで変わることもあった。核分裂炉において黒鉛中でのT生成反応としては、 $^6\text{Li}(n_{th}, \alpha)\text{T}$: (2), $^7\text{Li}(n_f, n(\alpha)\text{T})$: (3), $^{10}\text{B}(n_f, 2\alpha)\text{T}$: (4), $\text{D}(n_{th}, p)\text{T}$: (5) など他に $^{12}\text{C}(n_f, \alpha)^9\text{Be}(n_f, \alpha)^6\text{He} \rightarrow ^6\text{Li}(n_{th}, \alpha)\text{T}$: (6) が非常に重要であると報告されている。黒鉛中のT濃度が問題となる高温ガス炉の中性子スペクトルは一般に硬く、例えばFont St. Vrain炉では $6 \times 10^{19} \text{ n}_{th} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ に対し $3.6 \times 10^{19} \text{ n}_f \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ となっている。しかし東海一号炉では速中性子束は熱中性子束の1.13%と推定されており、非常に軟かいスペクトルのため、反応(6)は無視し得る。従って本試料中のTは主に反応(2)

I
B

で生成したと考えられる。T濃度の試料間および同一試料中のばらつきも不純物からのTの生成を暗示している。さらに黒鉛中のLi不純物濃度を50ppbとすると $1.4 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ でT濃度は $9.2 \mu\text{Ci/g}$ となり、試料中のT濃度を反応(2)のみで説明し得る。

(ii) 中性子照射量とTの放出挙動: 図1に中性子照射量の異なる黒鉛試料からのT放出量変化を示した。Aは未照射黒鉛粉末と He 混合物をJRR-4で5分間照射した試料, Bは $4.8 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ まで照射した黒鉛を粉末化し、 He と5分間再照射した試料, Cは $1.66 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ まで照射した黒鉛を粉末化した試料からのTの放出挙動である。図から明らかなように、中性子照射量の増加に伴いTの放出は高温側へ移動する。加熱放出実験後の試料中に残るT量も照射時間とともに明らかに増加の傾向を示す。各試料のT源は試料Cでは(i)で推定したように反応(2)であり、Aでは反応(1), Bでは98%以上が反応(1)である。未照射黒鉛と LiNO_3 混合物の照射試料からの放出挙動がAの放出挙動とほとんど一致し、T残量も誤差範囲内で等しいことから、T源の差は放出挙動に影響しないことを確かめた。次に照射温度の差をなめちアニーリング効果が問題とならぬが、試料Aを $280 \pm 5^\circ\text{C}$ で45時間アニーリングした結果は放出挙動に全く影響を及ぼさなかつた。さらにX線回折の結果、ほとんど黒鉛化していないことが確かめられた試料からのT放出には 700°C 付近からの放出が認められず試料Cの2段階目の放出のみであった。以上からTの放出が照射量とともに高温側へ移動するのは、照射損傷に伴う黒鉛の結晶性の劣化と関係しているかと結論し得る。しかしどのような機構により放出挙動が支配されているかについてはさらに検討を要する。

(iii) HTOの生成機構: 放出されるTの化学形は主にHTであるが、アルミナポットを用いて加熱放出実験を行なうと約10%がHTOとして検出される。もし仮に黒鉛中にHTOあるいは水と交換し易い形でTが存在するとしたら、比較的低温で放出されると予想されるが、 200°C までの放出量は検出限度以下である。あらかじめ 50°C まで加熱したアルミナポットを用いた場合にはHTO量は5%以下となる。さらに 60°C まで加熱した未照射黒鉛ポットを用いるとHTO量は25%以下となる。以上からHTOは反応系内に微量存在する O_2 により二次的に生成したものと推定される。

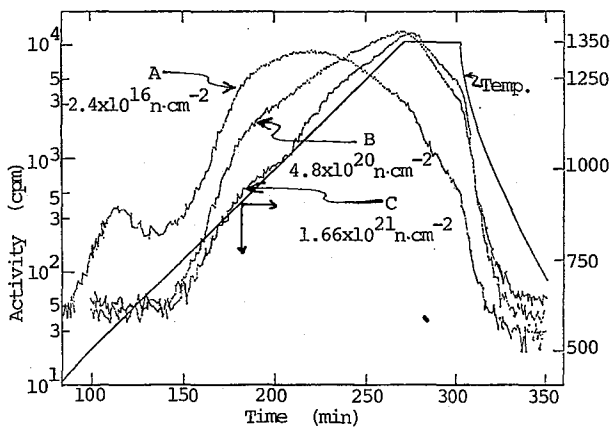


図1 中性子照射量とT放出挙動の変化

(謝辞) 試料を提供して下さった黒鉛材料研の福田、松尾両氏およびX線回折測定をして下さった同研究室の斎藤氏に感謝します。

- 1) M. SAEKI, F. S. Rowland; 9th Inter. Symp. on Hot Atom Chem., p.45, (77).
- 2) 佐伯正克, F. S. Rowland; 日本原子力学会53年年会F6 (78).

(原研) 奥野健二[○]工藤博司

1. 核融合炉の固体ブランケット物質として酸化トリウムが候補に上げられており、その中に生成するトリウムの化学的挙動は重要な研究課題である。

先に、演者らは、中性子照射した $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ 内で生成するトリウムは、 250°C 以上で真空加熱することによって大部分放出され、その98%以上が $\text{HTO}(\text{g})$ という化学形で放出されることを明らかにした¹⁾。さらに、速度論的研究により、 $\text{HTO}(\text{g})$ 放出速度が中性子フルエンスに依存する可能性があることを指摘した²⁾。しかしながらその放出機構については十分に解明できなかった。

今回は、トリウム水放出機構を解明する目的で、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ と、比較のための $\text{LiOH}(\text{s})$ とを原子炉照射し、放出されるトリウムの化学形分布とトリウム水放出速度に及ぼす中性子フルエンス (nvt) の影響を調べ、また、熱アニーリング効果についても調べた。その結果得られた新しい知見を報告するとともに、中性子照射した $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ および $\text{LiOH}(\text{s})$ 中に生成する反跳トリウムの化学的挙動とトリウム水放出機構について考察する。

2. Li_2O は Cerac/Pure 社製、 LiOH は Merck 社製のもので、それぞれ真空中で、 500°C で5時間、 120°C で3.5時間熱処理し、照射試料とした。照射は JRR-4 Tパイプ照射孔 (ϕ_{TR} ; $4.4 \sim 4.9 \times 10^{13} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) で行い、照射時間を2分から5時間まで変化させた。照射した試料は熱アニーリングを避けるためにドライアイス温度で保存した。

試料を 600°C で20分間真空加熱し、発生するガスはコールドトラップに通して、ラジオガスクロマトグラフに導き、また、トラップに捕集された成分は液体シンチレーションカウンター (LS) でトリウムの放射能を測定し、放出されるトリウムの化学形分布を求めた。装置等の詳細はすでに報告されている¹⁾。

トリウム水放出速度は、試料を $250 \sim 430^\circ\text{C}$ の間で減圧等温加熱することにより放出されるトリウム水の量の経時変化から求めた。トリウム水はコールドトラップ (-796°C) で捕集し、LSで測定した。

本実験で用いた液体シンチレーションカウンターは Beckman LS-100 で、液体シンチレーターには、 $4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

のジフェニルオキサゾール (PPO) を含むトルエン・エタノール (8:2) 混合溶液を用いた。

3. 中性子照射した $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ から放出されるトリウムの化学形の分布と nvt との関係

Table 1

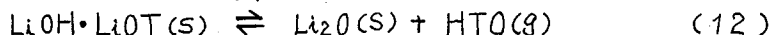
Neutron fluence cm^{-2}	Distribution of tritiated species, %				
	HTO	HT	CH_3T	$\text{C}_2\text{H}_{2n-1}\text{T}$	Residue
5.4×10^{15}	99.1	0.4	0.1	0.2	0.2
3.6×10^{16}	98.0	0.9	0.9	0.1	0.1
8.1×10^{16}	97.6	1.8	0.4	0.1	0.1
8.9×10^{17}	93.5	5.6	0.7	0.1	0.1
cf. $\text{LiOH}(\text{s})$					
3.6×10^{16}	99.4	0.3	0.1	0.2	0.01
8.9×10^{17}	99.1	0.8	0.1	0.01	0.03

Table 1 に示す。HTO 成分については nvt が $5.4 \times 10^{15} \text{cm}^2$ から $8.9 \times 10^{17} \text{cm}^2$ へと増加するにつれて減少し、逆に HT 成分は増加の傾向を示す。炭化水素成分には系統的変化は見られない。LiOH(s) については、各成分とも顕著な変化は認められない。

Table 2 に、中柱子照射した $\text{Li}_2\text{O}(s)$ および $\text{LiOH}(s)$ からの HTO(g) 放出速度定数のアレニウスプロットから得られた見かけの活性化エネルギー (E_a) を示す。反応 (3)~(6) の反応次数は 1/2 次、反応 (8)~(10) は 3/2 次と解析された。

中柱子照射した $\text{LiOH}(s)$ からの HTO(g) 放出反応の E_a は、 $\text{LiOH}(s)$ の熱分解反応 (1) の値よりも大きく、逆に中柱子照射した $\text{Li}_2\text{O}(s)$ の場合は小さいことがわかる。しかしながら、中柱子照射した $\text{Li}_2\text{O}(s)$ と $\text{LiOH}(s)$ を密封状態で約 400°C で 90 分間熱アニーリングすると、HTO(g) 放出反応の次数は 1 次となる。また、両者の E_a も約 $30 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、熱分解反応 (1) とほぼ等しくなることが明らかとなった。

以上の実験結果から、中柱子照射した $\text{LiOH}(s)$ からの HTO(g) 放出は、 $\text{LiOH}(s)$ の熱分解反応³⁾と同様に、固体表面で下記の平衡 (12) が成り立ち、この平衡で生成す



る HTO 分子の固体表面からの脱離が律速となっていると考えられる。この時の E_a が熱分解反応 (1) の値より大きいという実験結果は、 LiOH 結晶格子の回復過程が HTO(g) 放出と並行して起こるためと考えられる。

中柱子照射した $\text{Li}_2\text{O}(s)$ からの HTO(g) 放出は、その E_a が熱分解反応 (1) の値より小さいことから、中柱子照射した $\text{LiOH}(s)$ のような固体表面での平衡 (12) は成り立たず、生成した HTO 分子は、固体表面からすみやかに脱離し、トリチウムの固体内での拡散が律速となっていると考えられる。

Table 2

Reaction	$\frac{nvt}{\text{cm}^2}$	Analyzed order of reaction	Arrhenius parameters	
			log A	$\frac{E_a}{\text{kcal mol}^{-1}}$
(1) $2\text{LiOH}(s) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	—	n=1	8.3 ± 0.4	29.5 ± 1.1
(2) $2\text{LiOD}(s) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{D}_2\text{O}(g)$	—	n=1	8.2 ± 0.9	29.0 ± 2.4
(3) $\text{LiOH}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	5.4×10^{15}	n=1/2	8.2 ± 1.4	32.7 ± 1.4
(4) $\text{LiOH}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	8.1×10^{16}	n=1/2	9.0 ± 0.7	34.0 ± 2.1
(5) $\text{LiOH}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	1.8×10^{16}	n=1/2	8.4 ± 1.0	32.2 ± 2.9
(6) $\text{LiOH}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	8.9×10^{17}	n=1/2	9.4 ± 0.8	34.9 ± 3.6
(7) Annealed $\text{LiOH}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	8.9×10^{17}	n=1	7.2 ± 0.7	30.7 ± 2.2
(8) $\text{Li}_2\text{O}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	5.4×10^{15}	n=3/2	4.6 ± 0.6	23.2 ± 1.6
(9) $\text{Li}_2\text{O}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	8.1×10^{16}	n=3/2	4.3 ± 0.4	23.0 ± 1.0
(10) $\text{Li}_2\text{O}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	8.9×10^{17}	n=3/2	4.2 ± 0.4	22.8 ± 1.0
(11) Annealed $\text{Li}_2\text{O}(s)^* \rightarrow \text{HTO}(g)$	8.9×10^{17}	n=1	8.0 ± 1.1	31.0 ± 1.0

* ; the samples irradiated with neutrons.

Annealed samples ; 670K, 90min before the rate measurement.

- 1) H.Kudo, K.Tanaka and H.Amano, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 363 (1978).
- 2) 奥野, 工藤, 田中 ; 第22回放射化学討論会, JA17 (1978).
- 3) H.Kudo, J. Nucl. Mater., in press (1979).

トルエンと反跳トリチウムの反応におけるモデレーター効果
 —競争的トリチウム化, 重水素同位体効果—
 (東大 RI 総セ) ○大橋国雄 森川尚威

1. ${}^6\text{Li}(\alpha, n){}^3\text{H}$ 核反応で生成した反跳トリチウム原子と芳香族化合物との反応の機構を解明するための研究の一環として、さき到我々は、トルエンとトリチウムの反応における重水素同位体効果及びモデレーターの効果について検討し報告した*。今回は、ヘキサフルオロベンゼンの存在下にトルエン及びトルエン- d_8 をそれぞれベンゾニトリルと競争的に反応させベンゾニトリルに対するトルエン(あるいはトルエン- d_8)の芳香核の相対的トリチウム化速度及びトルエンの芳香核における重水素同位体効果とそれらに対するモデレーターの影響を検討した。

2. トルエン(トルエン- d_8)、ベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン及び炭酸リチウム(モル比, 1:1:100:50)の混合物を石英アンプルに入れ, 3回脱気したのち, 10^{-4} mmHg で熔封して照射試料とし, 立教大学原子力研究所の TRIGA Mark II 原子炉で 5×10^{14} n/cm²/sec の中性子束の下に6時間照射をおこなった。照射後, 試料中のトルエン, トルエン- d_8 及びベンゾニトリルの化学的収率は, 試料の一部に内部標準物質としてエチルベンゼンを加え, 水素炎式ガスクロマトグラフ法(10%スクアラン/AW, DMCSクロモソープ-W, 60~80メッシュ(ステンレスカラム, 2m), 90°C, N₂ 20 ml/min, H₂ 25 ml/min, 空気 570 ml/min)で決定した。マスピークの面積はデジタル積分計で測定した。分析に用いた試料の残りには, 非放射性的トルエン(あるいはトルエン- d_8)とベンゾニトリルを担体として加え, 水蒸気脱離装置でトルエン(トルエン- d_8)とベンゾニトリルを分離した。トルエン(トルエン- d_8)は過マンガン酸カリウム水溶液で酸化し, ベンゾニトリルは水酸化ナトリウム溶液で加水分解して, それぞれ安息香酸とした。安息香酸の放射能は液体シンチレーション計数装置で測定した。

3. ガスクロマトグラフ法で求めた試料中の各成分の化学的収率(%)を表1に示す。

表 1

試料番号	PhCH ₃	PhCH ₃ -d ₈	PhCN
# 809	56.0	—	84.9
# 810	57.3	—	84.3
# 817	—	56.2	83.7
# 818	—	54.3	82.0

照射によって得られたトルエン, トルエン- d_8 及びベンゾニトリルの芳香核の放射能は, 誘導された安息香酸の放射能の測定値に化学的収率と担体による希釈率の補正をおこなうことにより求めた。

次に各試料の相対的トリチウム化速度(PhCH₃(あるいはPhCH₃- d_8)の芳香核の

比放射能/PhCNの比放射能)を求め, 更にトルエンの系とトルエン- d_8 の系のそれぞれの平均値から芳香核における重水素同位体効果を算出した。これらの値を表2に示す。ヘキサフルオロベンゼンを含まない系で得られた結果(表3)と比較するといずれも重水素同位体効果は1.25であった。しかし, ベンゾニトリルに対するトル

表 2

試料番号	芳香核における比放射能の比		平均	重水素同位体効果 (H/D)
	$\text{PhCH}_3/\text{PhCN}$	$\text{PhCH}_3\text{-d}_8/\text{PhCN}$		
#809	1.89	—	1.89	1.25
#810	1.89	—		
#817	—	1.52	1.51	
#818	—	1.50		

表 3

試料	芳香核における比放射能の比 $\text{PhCH}_3(\text{PhCH}_3\text{-d}_8)/\text{PhCN}$	重水素同位体効果 (H/D)
$\text{PhCH}_3 + \text{PhCN}$	1.18	1.25
$\text{PhCH}_3\text{-d}_8 + \text{PhCN}$	0.942	

表 4

モル比 $\text{C}_6\text{F}_6/\text{PhCH}_3$	トルエンの芳香核内トリチウム分布 (%)		
	o	m	p
0	43	37	20
5	46	34	20
10	46	33	21
50	51	28	21
100	51	25	24
200	53	22	25

表 5

モル比 $\text{C}_6\text{F}_6/\text{PhX}$	芳香核内トリチウム分布 (%)		
	o	m	p
(X=CN)			
0	40	39	21
200	41	36	23
(X=CH ₃)			
0	43	37	20
200	53	22	25

エンヒトルエン-d₈の芳香核の相対的トリチウム化速度は、ヘキサフルオロベンゼンを含まない場合にはそれぞれ 1.18 と 0.942 であつたが、ヘキサフルオロベンゼンを含む場合には 1.89, 1.51 といずれも速くなつた。この結果は、モデレーターの衝突によって減速されたトリチウムが親電子的にトルエンの芳香核と反応したことを示唆する。

トルエンの芳香核内トリチウム分布については、モデレーターの割合が大きくなるにつれて、芳香核内のトリチウム分布は、次第に o,p-配向性を強めるという事実が得られている(表4)。また電子吸引基をもつベンゾニトリルを用いた実験(表5)では、ベンゾニトリルの芳香核内トリチウム分布も、モデレーターの存在により o,p-配向性を増したが、その変化は、電子供与基をもつトルエンの場合とは対照的にわずかであつた。芳香核内トリチウム分布に関するこれらのデータは、モデレーターとの衝突により減速された反跳トリチウムがトルエン及びベンゾニトリルの芳香核と原子として親電子的に反応したことを示す。今回の実験で得られた結果は、表3に示した結果と合わせて、上記の結論を速度論的な側面から支持するものである。

重水素同位体効果にモデレーターの影響が認められたが、これらから、この同位体効果は、C-H/C-D結合の結合解離エネルギーの差を反映していると考えられる。

* 大橋国雄, 森川尚威, 日本化学会第36回春季年会(1977)

大橋国雄, 森川尚威, 斎藤智雄, 渡部和郎, 第21回放射化学討論会(1977)

大橋国雄, 森川尚威, The ACS/CSJ Chemical Congress (1979)

(東北大・理) ○加藤正明・長谷川敦夫・吉原賢二・塩川孝信

1. 緒言

当研究室では数年前から、四重極マス・フィルター型チャージ・スペクトロメータ-I (QCS-I) を用いてトリチウム標識水などのβ壊変に伴う分解過程の実験的研究が進められてきた¹⁾。その後、同装置の2号機(QCS-II)が製作され、感度の格段の向上と装置のコンパクト化が進められた。

一方、トリチウム標識化合物における壊変の際の遷移確率や娘分子が受けとるエネルギーなどの理論的な考察も進められ、単純なトリチウム結合系の壊変後の解裂の有無の予測も可能にした。

トリチウム壊変の際の娘分子イオンの分解過程は理論的なエネルギー収支から検討する必要があるが、水などの系では単純すぎて分解過程のくわしい検討が行なえなかった。

今回の研究では、上の様な点を考慮し今まで研究が行なわれていなかったトリチウム標識アルコールについて、QCS-IIを用いてβ壊変後の断片イオン分布を測定し、この分解過程について検討を行なった。

2. 実験

今回の実験で使用した四重極マス・フィルター型チャージ・スペクトロメータ-II (QCS-II)の概要はすでに報告した通りである²⁾。なおQCS-IIの感度はQCS-Iの少なくとも10倍である。

実験に用いたトリチウム標識メタノール(CH_2TOH , 50 mCi/mmol), トリチウム標識エタノール(CH_3CHTOH , 100 mCi/mmol)はNew England Nuclear Co.製である。

3. 結果と考察

トリチウムβ壊変によるアルコールのチャージ・スペクトルの例としてエタノール(CH_3CHTOH)のスペクトルをFig.1に示した。(a)はm/e 41~49, (b)はm/e 25~32の範囲で得られたものである。いずれも得られた結果にスムージングを2回施している。

さて、トリチウム標識メタノール(CH_2TOH)では、m/e 31, 29のイオンが C^{18}O^- と認められ、これらはそれぞれ(CH_2OH^+), (CHOH^+), (CHO^+)に相当する。3つのイオンの存在比はほぼ、1.00:0.15:0.50であった。β壊変による娘分子イオン(CH_2TOH^+)⁺

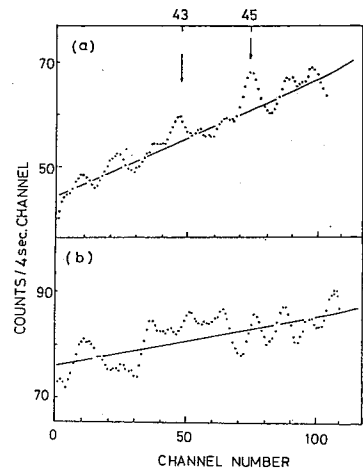


Fig.1 MASS SPECTRUM AFTER β -DECAY IN CH_3CHTOH

のピークは検出されなかった²⁾。

また、トリチウム標識エタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{TOH}$)では、Fig. 1 からわかるように、 m/e 45, 43 のイオンがピークとして認められた。この2つのイオンはそれぞれ $(\text{CH}_3\text{CHOH})^+$ 、 $(\text{CH}_2\text{COH})^+$ に相当する。娘分子イオン $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{eOH})^+$ はメタノールと同様検出されなかった。

m/e 45, 43 について定量的な考察は困難であるが、定性的にはこれらのイオンの生成は以下のように推定できる。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{TOH}$ は β 壊変により生成する娘分子イオン $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{eOH})^+$ の大部分は基底状態に遷移し、C-He結合は直ちに切断され $(\text{CH}_3\text{CHOH})^+$ イオンが生成する。この時 $(\text{CH}_3\text{CHOH})^+$ には最大 2~4 eV 程度の ΔE と内部エネルギーとして与えられる。一方、電荷交換反応によるエタノールの分解曲線によると、エタノール分子イオンから水素脱離により $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})^+$ イオン、つまり m/e 45 が生成するが、この水素脱離は CH_2 グループに起こるため m/e 45 のイオン構造は β 壊変により生成するイオンと同じ構造を持つものと考えられる。ところで、水素脱離反応

を起こすのに必要なエネルギーは、一般的に約 2 eV 程度と考えられている。最大約 2~4 eV 程度の内部励起エネルギーを持つと考えられる $(\text{CH}_3\text{CHOH})^+$ イオンは、部分的には引続いで水素脱離を起こし $(\text{CH}_2\text{COH})^+$ イオンを生成する。

このような過程で m/e 45, 43 のピークがスファトルに現われてきたものと思われる。

以上述べた m/e 45, 43 の生成過程と、 β 壊変及び電荷交換反応について Fig. 2 に示す。

また、トリチウム標識メタノールの β 壊変に伴う分解過程もエタノールの分解過程と同様な過程で進むものと考えられる。すなわち、 $(\text{CH}_2\text{OH})^+$ 、 m/e 31 から水素脱離で $(\text{CHO})^+$ 、 m/e 29 を生成する過程が著しい。

Table 1 に、*ab initio* 法を用いて計算したトリチウム標識メタノールの内部励起エネルギーと、基底状態の娘分子イオン $(\text{CH}_2\text{eOH})^+$ の遷移確率を示す。

Fig. 2 COMPARISON OF β -DECAY & CHARGE EXCHANGE

	β -DECAY	CHARGE EXCHANGE
PARENT	$\text{CH}_3\text{-CHT-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
PRIMARY PRODUCT	$(\text{CH}_3\text{-CHHe-OH})^+$	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH})^+$
PRODUCT 45	$\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$ (-13eV)
PRODUCT 43	$\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$ $\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{=}\dot{\text{O}}\text{-H}$	$\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$ $\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{=}\dot{\text{O}}\text{-H}$ (14-22eV) STABLE

Table 1 内部励起エネルギー(eV)と遷移確率

PARENT	ΔE (eV)	P_{int} (%)
T-METHANOL	3.74	64.67

1) K. Okuno, M. Hiraga, K. Yoshihara, T. Shiokawa, *Mass Spectroscopy*, **24**, 245 (1976).

2) K. Okuno, M. Kato, K. Yoshihara, T. Shiokawa, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **37**, 191 (1979).

IB05 ピリジン-ピロール水素結合系に与えるβ壊変の効果

(都立大理) 生田 茂 (理研)橋本修一、今村 昌

1. ピリジン-ピロール水素結合系に与える³Hと¹⁴Cのβ壊変の効果について検討した。この系は、生体系のモデル化合物としてとりあげたものであり、これまで演者らが報告してきた系¹⁻⁴⁾に比べ、π電子共役系であるという特徴をもっている。

ピリジン-ピロールの水素結合の橋渡しをしているプロトンの動きに関するポテンシャル曲線は、single minimumであるのに対し、³Hや¹⁴Cでラベルした系のβ壊変によって生ずるイオンのポテンシャル曲線は、いずれもdouble minimumをもっている。³Hのβ壊変においては、ラベルした位置の違いによる影響は存在しないようである。¹⁴Cのβ壊変においては、わずかなpositional effectが予想される。

2. 計算は従来と同様、GAUSSIAN 70プログラム(STO-3G基底)を用いて行った。

ピリジン-ピロール水素結合系(図1)のH₂₀、又は、H₁₈を³Hに、C₁₄、又は、C₁₆を¹⁴Cに置きかえたものについてモデル計算をおこなった。

³Hのβ壊変によってHe⁺が生ずる。C-He結合に関するポテンシャル曲線は反発型でありHe⁰が離脱し、トリチウムでラベルした箇所の炭素原子に正荷電が残る。このHeのはずれイオンの状態における水素結合のプロトン(H₂₁)の動きに関するポテンシャル曲線と計算した。また、¹⁴Cβ壊変においてはN⁺イオンが生ずる。この娘イオンの状態での水素結合のプロトンのポテンシャルと計算した。今回はいずれも基底状態についての考察である。

計算は理化学研究所 FACOM 240-75を用いて行った。

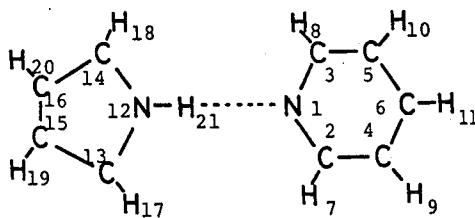


図1. ピリジン-ピロール水素結合系の Geometry.

3. 図2に、ピリジン-ピロール水素結合系(親)のプロトン(H₂₁)のポテンシャル曲線(a)、H₂₀と³Hに置き換えた時にβ壊変の結果生ずるイオンのH₂₁のポテンシャル曲線(b)、H₁₈と³Hで置き換えた時に生ずるイオンのポテンシャル曲線(c)を示す。(a)の曲線はsingle minimumを示し、Sabin⁵⁾がP-P-P法を用いて求めた曲線とは異なっており、この種の計算にはab initio

levelの計算が不可欠であることを示している。

図3に C_{16} を ^{14}C で置き換えた時に生ずる娘イオンの H_{21} のポテンシャル曲線 (a), C_{14} を ^{14}C で置き換えた時のポテンシャル曲線 (b) を示す。図2の (b) (c), 図3の (a) (b) 共に double minimumを示しており、ポリジン-ピロール木素結合系自身の H_{21} のポテンシャル (図2 (a)) とは全く異なっている。

プロトン移動の活性化エネルギーは、いずれのイオンにおいても 10 kcal mol^{-1} 程度であり、 π 電子共役系でない ($NH_2 \cdots H \cdots NH_2$)⁺ 系の 30 kcal mol^{-1} よりはるかに低い。この 10 kcal mol^{-1} という値は、電子相関を含んだ詳しいMO計算を行えば、より低くなると思われる。したがって、これらのイオンにおいては比較的容易にプロトン移動が起こると考えられる。

double minimumを示す曲線のうち、図3 (a) の曲線は他の曲線 (図2 (b), (c), 図3 (b)) に比べ、わずかに異なっており、 ^{14}C β -壊変においては、わずかながら positional effect の現われる可能性を示唆している。

References

- 1) S. Ikuta, S. Iwata, M. Imamura, J. Chem. Phys., 66, 4871 (1977).
- 2) S. Ikuta, Chem. Phys. Letters 25, 490 (1978)
- 3) 生田、現代化学 no. 8 (1978)
- 4) S. Ikuta, S. Hashimoto, M. Imamura Chem. Physics, in press.
- 5) J. R. Sabin, Int. J. Quantum Chem., 2, 31 (1968).

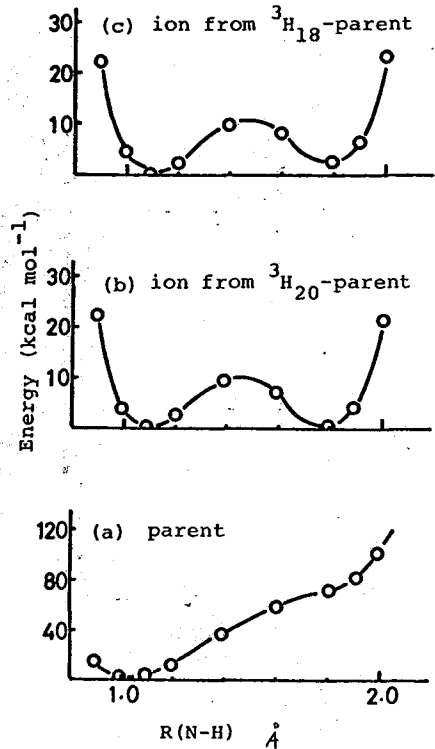


図2. ポリジン-ピロール木素結合系, 3H の β -壊変によって生ずるイオンの H_{21} のポテンシャル曲線。

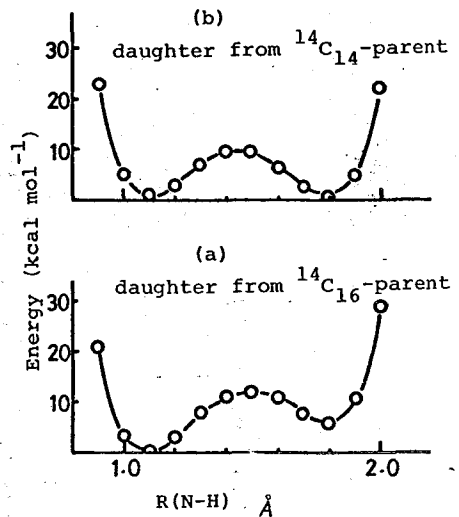


図3. ^{14}C β -壊変によって生ずる娘イオンの H_{21} のポテンシャル曲線。

(都立大理工) 〇生田 茂, 佐野 博敏

1. 多重正荷電イオン (CH_3X^{n+}) の各原子上の荷電分布と Mulliken の population analysis を用いて計算し、 CH_3^{m+} と $\text{X}^{(n-m)+}$ の間のクーロン反撥エネルギーを求めた (I)。また、平衡位置にある CH_3X^{n+} と結合解裂状態にある CH_3^{m+} , $\text{X}^{(n-m)+}$ の全エネルギーの差から CH_3^{m+} と $\text{X}^{(n-m)+}$ の間に働く反撥エネルギーの最大値を計算した (II)。(I) と (II) で求めた値の比較から CH_3X^{n+} イオンの最も起こりやすい断片化スキームを決定し、希ガスの内殻電子のイオン化に関する Carlson の実験結果を参考に、 CH_3X 分子の $1a_1$ 電子のイオン化に伴って生成するイオンの分布を見積らした。

2. 多重正荷電イオンの電子状態は、非経験的分子軌道法プログラム HONDO と用いて求めた。用いた基底 (contracted basis) は、Br [8s6p2d], Cl [6s4p1d], C [4s2p1d], H [2s1p] である。今回計算に用いた分子は、 CH_3Cl , CH_3Br で、正荷電数は 0, +4, +6, +10 である。

多重正荷電イオンの生成の間、各原子間の核間配置は変わりないものと仮定して CH_3X^{n+} イオンの電子状態を計算した。

計算は理化学研究所 200-75 によって行った。

3. 表 1 に、多重正荷電分子イオン $\text{CH}_3\text{Cl}^{n+}$, $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ ($n=0, 4, 6, 10$) の全エネルギー、各原子上の正荷電を示す。 $\text{CH}_3\text{Cl}^{n+}$ における Cl 原子の正荷電数が、ほぼ $\frac{n}{2}$ であるのに対し、 $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ における Br 原子の正荷電数は $\frac{n}{2}$ より大きい。

表 2 に、各多重正荷電イオンの CH_3^{m+} , $\text{X}^{(n-m)+}$ 間に働く反撥エネルギーの計算値を示す。 CH_3X^{n+} と CH_3^{m+} , $\text{X}^{(n-m)+}$ の全エネルギーの差から得られる値 (方法 II) は、当然ながら、分解スキーム (即ち、 m の違い) によって変化する。適切な非経験的分子軌道法を用いると多重正荷電イオンのクーロン反撥エネルギーと比較的正確に求めることができる。^{1,2)} 従って、クーロン反撥に基づく方法 (I) で求めた値に近いエネルギー差を与えるスキームを参考にして、各多重正荷電イオンの分解スキームを予想することとする。

表 3 に、Carlson らが求めた K の K -shell 電子のイオン化に伴って生成するイオンの確率 (i), $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ イオンの各 n に対する断片化スキーム (ii), CH_3Br の $1a_1$ 電子 (Br 原子の $1s$ 電子) のイオン化に伴って生成するイオンの分布 (iii) を示す。(ii) は表 1・表 2 を参考にして決定した断片化スキームであり、(iii) は Carlson の値 (i) と断片化スキーム (ii) から計算した値である。

CH_3Br の $1a_1$ 電子のイオン化により生成する Br^{n+} イオンは、 Br^{4+} , Br^{6+} , Br^{8+} が中心であり、 Br^{4+} と Br^{6+} はほぼ同程度生成するものと思われる。全 carbonium イオンは Br^{n+} 全体と同程度、 H^+ イオンはそれらの 1.5 倍程度生成するものと思われる。

Nexler の $\text{CH}_3^{30m}\text{Br}$ に関する実験結果は、表 3 の (iii) とともに、必ず続く IT 過程を考えると説明がしやすくなる。(carbonium イオンや H^+ は少ないが…)。

表1. CH_3X^{n+} の全エネルギー、各原子上の正荷電数の分布

[$\text{CH}_3\text{Cl}^{n+}$]					[$\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$]				
n	0	4	6	10	n	0	4	6	10
E_T	-499.0915	-495.4282	-491.3453	-478.9477	E_T	-2411.7827	-2608.3274	-2604.5197	-2592.8216
Cl	-0.171	+2.083	+3.037	+4.925	Br	-0.029	+2.606	+3.752	+5.197
C	-0.261	+0.015	+0.588	+2.227	C	-0.382	-0.271	+0.091	+2.040
H	+0.144	+0.634	+0.792	+0.949	H	+0.137	+0.555	+0.919	+0.931

表2. 方法(I), (II)で求めた CH_3^{n+} と $\text{X}^{(n-m)+}$ の間の反発エネルギー (a.u.)

[$\text{CH}_3\text{Cl}^{n+}$]				[$\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$]			
n	4	6	10	n	4	6	10
(I)	0.79	1.97	6.05	(I)	0.64	1.57	5.70
(II)	0.92 ^a 0.44 ^b	2.23 ^c 1.78 ^d 0.27 ^e	6.15	(II)	0.56 ^a	2.07 ^c 1.87 ^d 0.64 ^e	5.79 ^f

- a) $\text{CH}_3\text{X}^{4+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{X}^{3+}$, b) $\text{CH}_3\text{X}^{4+} \rightarrow \text{CH}_3^{2+} + \text{X}^{2+}$, c) $\text{CH}_3\text{X}^{6+} \rightarrow \text{CH}_3^{3+} + \text{X}^{3+}$
 d) $\text{CH}_3\text{X}^{6+} \rightarrow \text{CH}_3^{2+} + \text{X}^{4+}$, e) $\text{CH}_3\text{X}^{6+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{X}^{5+}$, f) $\text{CH}_3\text{X}^{10+} \rightarrow \text{CH}_3^{5+} + \text{X}^{5+}$

表3. KrのK-shell電子のイオン化による生ずる Kr^{n+} イオンの分布 (i) (Carlson), $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ イオンの分解スキーム (ii), Br 1s電子のイオン化による生ずるイオンの分布 (iii)

(i)	(ii)	(iii)
$(P_1=0.05) \text{Kr}^{1+}$	$P_1 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^+$	CH_3Br^+ 0.02
$(P_2=0.1) \text{Kr}^{2+}$	$P_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Br}^+$	Br^+ 0.05
$(P_3=0.3) \text{Kr}^{3+}$	$P_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{3+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Br}^{2+}$	Br^{2+} 0.14
$(P_4=0.9) \text{Kr}^{4+}$	$P_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{4+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Br}^{3+}$	Br^{3+} 0.86
$(P_5=1.0) \text{Kr}^{5+}$	$P_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{5+} \rightarrow \text{CH}_3^{2+} + \text{Br}^{3+}$	Br^{4+} 1.0
$(P_6=0.8) \text{Kr}^{6+}$	$P_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{6+} \rightarrow \text{CH}_3^{2+} + \text{Br}^{4+}$	Br^{5+} 0.36
$(P_7=0.7) \text{Kr}^{7+}$	$P_7 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{7+} \rightarrow \text{CH}_3^{3+} + \text{Br}^{4+}$	CH_3^+ 0.59
$(P_8=0.65) \text{Kr}^{8+}$	$P_8 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{8+} \rightarrow \text{CH}_3^{4+} + \text{Br}^{4+}$	$\Sigma \text{CH}_3\text{C}^{2+}$ 1.77
$(P_9=0.55) \text{Kr}^{9+}$	$P_9 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{9+} \rightarrow \text{CH}_3^{4+} + \text{Br}^{5+}$	H^+ 3.36
$(P_{10}=0.2) \text{Kr}^{10+}$	$P_{10} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}^{10+} \rightarrow \text{CH}_3^{5+} + \text{Br}^{5+}$	

* CH_3^{n+} ($2 \leq n \leq 5$) はより小さい断片へと分解する。

References

- 1) S. Ikuta, H. Sano and M. Imamura, Chem. Phys. Letters 63, 525 (1979)
 2) S. Ikuta and H. Sano, Radiochimica Acta, in press.

金沢大・理 〇関根勉 中村敬 阪上正信

コバルトを中心金属とした種々化合物のホットアトム化学は、従来は溶液系での分離を用いて数多く研究されてきたが、当研究室では、真空昇華分離を用い、コバルト(III)アセチルアセトン錯体の熱中性子照射生成核種⁶⁰Coが、II価アセチルアセトン錯体として、III価錯体と分離されることを認めた。今回は、あまり数多くは取りあげられていない(γ, n)反応の際の化学的効果と研究すると共に、同時に生成する⁵⁸CoのIT転移の際のホットアトム効果とその寄与をも昇華法により検討した。

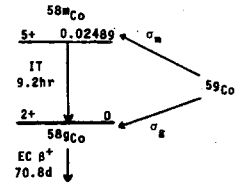


Fig. 1 Coの(γ, n)反応による生成核種

照射は、東北大LINAC、最大60 MeV 制動放射線により(スーパーマグネットによる電子線除去下)、ドライアイス温度で、約7時間行った。なお、あらかじめ、⁶⁰Coでラベルしたコバルト(III)アセチルアセトン錯体(昇華により精製)を用い、γ線照射効果、及び、昇華操作時における熱分解等の評価を試みた。

1) 照射後、直ちに、温度勾配付電気炉(中心最高温度をあらかじめ170℃に設定)中で、真空昇華(約1.5時間の昇華)を行った。放射能測定のため、分離した沈着位置にそって、ガラス管を1cmずつカットし、それぞれにつき時間が十分に経過した後、⁵⁸Co及び⁶⁰Coを測定した。その結果をFig. 2に示す。

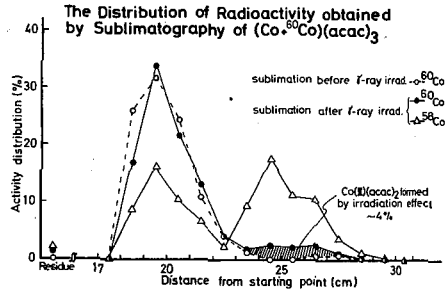


Fig. 2 (Co+⁶⁰Co)(acac)₃のγ線照射前後におけるサブリマトグラフィ

核反応で生じた⁵⁸Coは、ほぼ等しい2つの部分に、わかれて沈着しており、マクロ量の分布(⁶⁰Coの分布)とは、全く異なつた。すなわち、生成した⁵⁸Coの約半分は、昇華分離後、II価錯体を形成していることがわかった。また、⁶⁰Coの分布について、照射後におけるサブリマトグラフィの結果を、照射をうけないものの場合と比較すると、照射後では、右側の低温側ピーク(Co(acac)₂沈着部分)に約4.0%の増加が見られ、また、残渣部分には1.2%が残った。

2) IT効果を検討するため、Co(acac)₃の

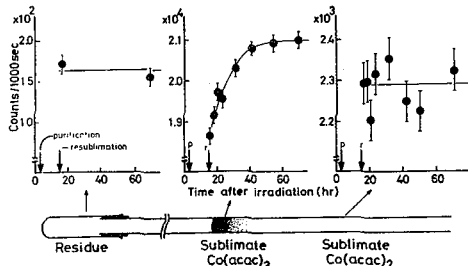
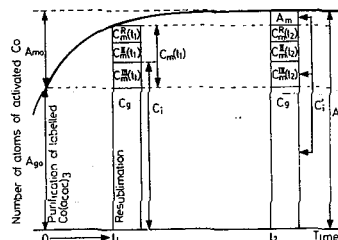


Fig. 3 ドライアイス中保存後、昇華分離による得られた各フラクションの⁵⁸Co放射能の時間変化

Allotments of Measured ⁵⁸Co Radioactivities at different times and for different fractions



$$A_t = C_1 \cdot C_m^R(t) + C_m^I(t)$$

$$C_m^R(t) = A_{m0}(1 - e^{-\lambda t})$$

$$= (A_1 - A_{g0})(1 - e^{-\lambda t})$$

$$= A_1(1 - f)(1 - e^{-\lambda t})$$

$$A_{g0} = A_1 \times f$$

$$[f: \text{fraction of g-state in purified sample}]$$

$$C_m^I(t) = C_m^R(t_1) \cdot C_m^R(t_2) \cdot C_m^I(t)$$

$$= C_m^R(t_1) \cdot C_m^R(t_2) \cdot C_m^I(t)$$

$$[C_m^R(t) = C_1 - C_2 = C_1 - A_{g0} \quad (\because C_2 = A_{g0})]$$

$$\text{Retention value (\%)} = \frac{C_m^R(t)}{C_m^I(t)} \times 100$$

$$= \left\{ 1 - \frac{C_m^I(t)}{A_1(1 - f)(1 - e^{-\lambda t})} \right\} \times 100$$

fraction obtained by sublimatography
[]: nuclear state just before irradiation

Fig. 4. リテンション値の計算

照射後、昇華分離により精製した $^{58m}\text{Co}(\text{acac})_3$ を得て、それをドライアイス温度で保存した。(昇華精製した部分のクロホルム溶液をアルミナカラムに通すと、 ^{60}Co 、 ^{58}Co 共に 100% 通過する。)

ある時間、保存(例えば 4.5, 12.3, 40.8 時間)したところで、一定量を取り出して昇華分離し、その際、得られた 3 つのフラクション(残渣、III価錯体沈着部分、II価錯体沈着部分)の ^{58}Co の放射能の時間変化を追うと、それぞれ Fig. 3 の様になった(保存時間 12.3 時間の例)。すなわち、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 部分の放射能のみは増加し続ける。残渣部分、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 部分に放射能の時間変化がなかったのは、保存時間中、IT 転移によって生じた ^{58}Co のみがこれらの部分に存在することを示す。IT 転移をまだうけない ^{58m}Co が保存後の昇華の際も III価錯体のままであることは、同時にラベルされている ^{60}Co が $\text{Co}(\text{acac})_3$ 部分にのみ存在していたことで裏付けられる。そこで、 ^{58}Co のリテンション値を Fig. 4 に示す様な解析により求めた。すなわち、昇華精製した“照射 $\text{Co}(\text{acac})_3$ ”中の ^{58m}Co 、 ^{58}Co 比を求めておき、時間保存による環変量を求め、III価錯体部分、残渣部分の放射能をそれぞれ追ひかく。この様にして求めたリテンション値を保存時間に対してプロットすると(Fig. 5)、ドライアイス中保存でも、時間と共にリテンション値の増加が見られる。これは、Fig. 6 に示す様に、 $^{58}\text{Co}(\text{acac})_2$ の割合が減少するためで、残渣部分の割合は常に 3~4% で時間的变化は認められなかった。

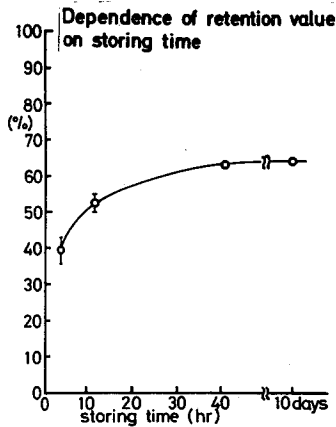


Fig. 5 保存時間によるリテンション値の変化

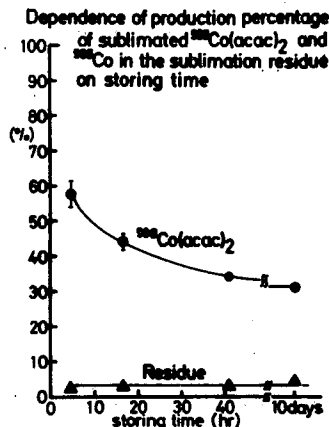


Fig. 6 保存時間による $^{58}\text{Co}(\text{acac})_2$ 量の変化と残渣中の ^{58}Co 量

(α, n) 反応によって ^{58m}Co 、 ^{58}Co を独立に生ずる核反応断面積比) から、充分時間経過した後の全放射能

A_T と $A_{m \rightarrow g}$ の比を求め、(α, n) 反応で独立に生成した ^{58m}Co 、 ^{58}Co は同一挙動をとり、各フラクションへ A_m 、 A_g が

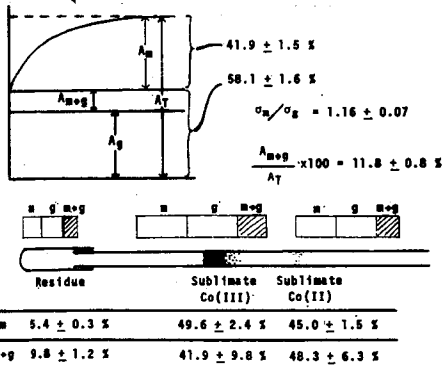


Fig. 7 照射中に環変して生成した $A_{m \rightarrow g}$ の各フラクションへの分配

3) 照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ をそのまま昇華分離し、得られた各フラクション中の $^{58m}\text{Co} / ^{58}\text{Co}$ 比を、測定される ^{58}Co 放射能の時間変化から求めると、残渣中でその比が最も小さく、III価錯体部分では大きく、II価錯体部分でそれよりもやや小さいというパターンが得られた。これを解析するために、照射中に Co が ^{58}Co になった量、 $A_{m \rightarrow g}$ の各フラクションへの分配を検討した。すなわち、 A_m / A_g 比(

等しい割合で分配されることを仮定してそれぞれのフラクションにおける $A_{m \rightarrow g}$ の分配を推算すると、Fig. 7 の下段に示す様になった。これによると、 $A_{m \rightarrow g}$ の残渣への寄与が A_m の寄与より、約 4% 程度大きい。これは、(α, n) 反応を行って後、IT 転移をしたという、二重の効果によるものと思われ、この 4% 増という数値は、IT 効果のみによる残渣部分への寄与を求めた 2) の実験値とも対心する。

(九大理) ○百島則幸 高島良正

目的: ある地域の環境中の放射能を測定し評価を下したり、あるいは全国的なレベルでの環境放射能を把握するためには、いろいろなものが測定対象として考えられる。特に、松葉は日本のどこでも見られる代表的常緑樹で、試料採取が容易であること、及び松葉が他の植物と比較したとき放射性物質を濃縮していることより、適当な試料の一つと言える。しかし、観測された放射能がどのような意味を持つかは、松葉が生育した場所の地理的あるいは気象学的な問題、採取された時期、葉の生育状況等を考慮して判断する必要があると考えられる。今回は、このうち松葉を採取した時期による放射性核種濃度変化を調べた。

方法: 松葉試料は九州大学農学部(福岡市東区箱崎)の同一松林で10~15日おきに定期的に採取した。松葉はクロマツの2年葉を生重量で500g採取し、120℃で1夜乾燥後、48時間かけて最終温度450℃で灰化した。灰化試料はプレス機にかけ厚さ3mm、直径44mmの円板状として放射能測定を行った。放射能測定はGe(Li)半導体検出器(ORTEC, model 8001-1521W, 90cc)と1k波高分析器(Nuclear Data, ND-2400)、1部は4K(Tracor Northern, TN-1710)を用いて行った。

結果と考察: 松葉は1978年3月17日より1979年7月9日まで43回にわたり採取した。松葉試料の平均乾燥率は46.2%であり、平均灰化率は1.55%であった。検出された放射性核種は核実験に由来するものと宇宙線誘導放射性核種であるBe-7、松葉の成分であるK-40が主体であった。そのうち核実験による放射能成分は、採取期間中に行われた中国核実験の影響を受け検出された核種に明白な変化が観察された。図1にCs-137、Be-7の放射性核種濃度変化を示した。グラフ中雨量は棒グラフで示している。明らかに典型的なフォールアウトの様子を示し、春に極大が存在し秋に少なくなっていることがわかる。Cs-137の濃度変化のfactorは1978年春と秋では2程度であるが、1978年秋と1979年春はそれほどはっきりした変化が観察されなかった。同様な変化がSb-125にも見られ、1978年春は明白な極大が観察された。Be-7の濃度変化のfactorは1978年春と秋では2程度であり、1978年秋と1979年春も2程度であった。Cs-137の濃度変化は典型的なフォールアウトの様子を示すが、水盤法あるいはエアースンプラーで集めた試料ほどはっきりしたスプリングピークを示さない理由は、松葉に付着したフォールアウトが蓄積されるため過去のフォールアウトと最近のものが混じった状態で測定するためと考えられる。しかし、図1の様な変化を示すことより蓄積された部分もある気象学的半減期を持つことが考えられる。Be-7がよりはっきりした変化を示すのはCs-137と比較して半減期が短いことが理由の一つと考えられる。図2にCe-144とRu-106の濃度変化を示した。Ce-144、Ru-106とも1978年3月と12月に行われた中国核実験の影響を受け、その

直後の松葉試料中の放射性核種濃度は高くなっていることがわかる。図中の点線は Ce-144, Ru-106 の物理的半減期を示したものであるが、松葉中の放射能濃度の減少は物理的半減期によるものより大きいことがわかる。核実験後、松葉にこれらの核種が比較的短時間に蓄積しその後の減少が、放射能変化と気象学的なものによると考えて気象学的半減期を求めてみると、Ce-144 (113日), Ru-106 (115日) となった。他の核種も同様に考えて気象学的半減期を求めてみると, Ru-103 (130日), Sr-95 (140日) となり、松葉に蓄積したフォールアウトは 110~140日程度の気象学的半減期を持つと考えられる。気象学的なものには雨と風が考えられるが、図に示した雨量と放射性核種濃度の変化をみたところでは関連性が少ないように思われ、むしろ風による影響が大きいと考えられる。松葉中ではフォールアウトは葉の構造を考えると根本の葉鞘部に多く蓄積すると考えられるが、実際測定してみると根本が高いことがわかった。このことより、極端にはずれたデータ(例えば 1978年10月)は葉鞘部の採取が不十分だったと思われる。非常に半減期の短い核種 (I-131 等) が、核実験直後の松葉試料に観察されることより松葉はフォールアウトに対してかなり敏感に対応するものと思われる。

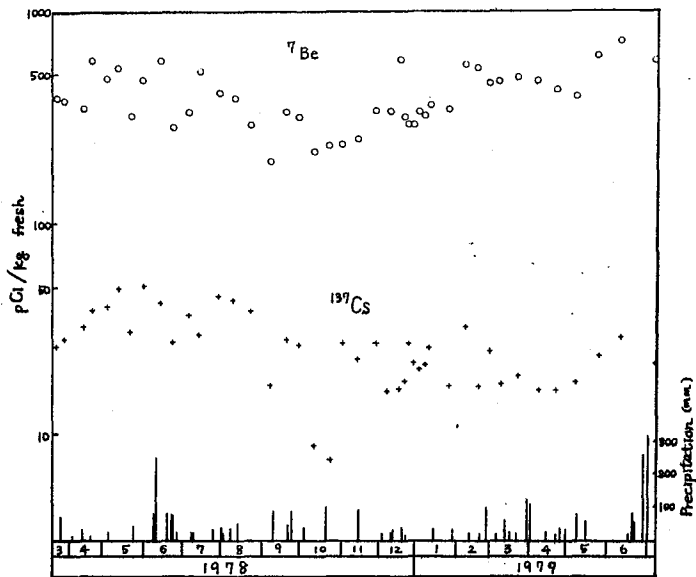


Fig. 1 The variation of ^{137}Cs and ^7Be concentrations in pine needle.

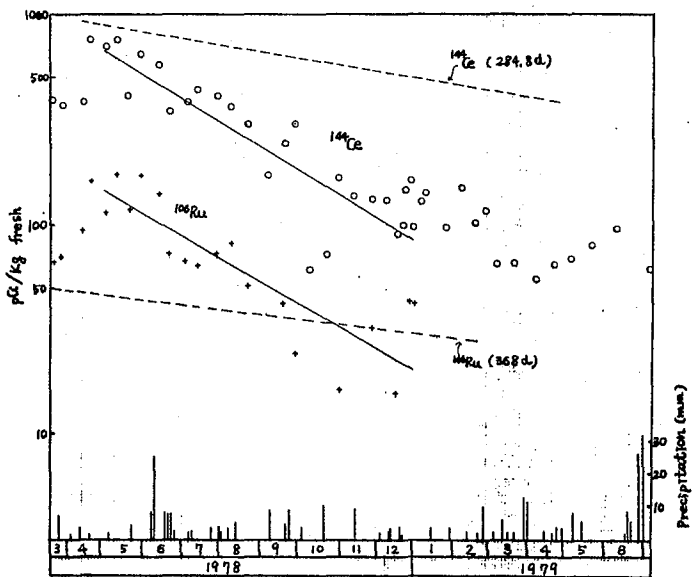


Fig. 2 The variation of ^{144}Ce and ^{106}Ru concentrations in pine needle.

は葉の構造を考えると根本の葉鞘部に多く蓄積すると考えられるが、実際測定してみると根本が高いことがわかった。このことより、極端にはずれたデータ(例えば 1978年10月)は葉鞘部の採取が不十分だったと思われる。非常に半減期の短い核種 (I-131 等) が、核実験直後の松葉試料に観察されることより松葉はフォールアウトに対してかなり敏感に対応するものと思われる。

放医研. 那珂漢支所 ○平野茂樹, 小柳 卓

緒言. 放射性コバルトの海洋環境における存在状態を知る事は海産生物の放射能汚染, 更には水産食品經由の人体の放射線被曝を正しく評価する際に重要である. 近年, この核種の海水中の溶存状態に関する報告及び天然の安定コバルトの溶存状態について多くの報告があり, これらの報告によれば海洋に放出された放射性 ^{60}Co の大部分は底質に吸着沈殿しており, また天然の安定コバルトについてはその大部分が有機錯体として存在していると言われている. 本研究はこの放射性コバルトと安定コバルトの海水中の挙動を解明する事を目的とし, 海水中にその存在が確認されている各種アミノ酸及びフミン酸と ^{60}Co の相互作用について $0.67\text{M}-\text{NaClO}_4$ 水溶液中で陽イオン交換法により検討を加えた.

実験. アミノ酸と $^{60}\text{Co}(\text{II})$ の安定度定数を求めるために陽イオン交換バッチ法により得られた分配係数より Loman and Dalen (1966) の方法に従い計算を行った. バッチテストを行うためのテスト溶液は次の様に調製した: イオン強度が 0.67 になる様に $0.05\text{M}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及び $4\text{M}-\text{NaClO}_4$ 水溶液を混合した後種々の濃度のアミノ酸を加え, トレーサーとして ^{60}Co を各々 $4\mu\text{Ci}$ 添加し, 500ml の共栓三角フラスコに入れ $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽で連続的に振とうした. バッチテストは一週間乃至6日間agingしたテスト溶液 25ml と正確に秤量した樹脂 1.00g (Dowex 50 W-X8, 及び-X4, Na型, $50 \sim 100\mu$ メッシュ, 75°C で風乾したものを) 50ml 共栓三角フラスコに取り, 3時間, $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽で振とうした後, 上澄液 1ml の放射能計数率から定法により分配係数 D を求めた.

同様ヒフミン酸- $\text{Co}(\text{II})$ についてもバッチテストを行って分配係数を求めた. フミン酸は種々の有機物の混合物であるため, モル濃度による表現はできず, 従って, フミン酸- $\text{Co}(\text{II})$ については安定度定数を求める得なかつたが, PPM濃度を用いて分配係数-濃度曲線を書いた.

試薬はすべて特級品を用いた. 但し, NaClO_4 は特級 HClO_4 と特級 Na_2CO_3 から調製し, pH 3 で保存し, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液は使用の直前に脱炭酸した脱塩基溜水で調製した. トレーサーの ^{60}Co はThe Radiochemical Center製の $^{60}\text{CoCl}_2$ の担体として Co^{2+} イオンを 10^{-6}g/l になる様に添加したものを使用した.

結果及び考察. 図1にフミン酸の濃度を変えた場合の ^{60}Co の分配係数の変化を示した. 沿岸海洋におけるフミン酸の濃度は数PPMであると言われており, 定性的にこのフミン酸による錯形成が $^{60}\text{Co}(\text{II})$ の溶存状態にかなり影響を及ぼしている事が分かるが, フミン酸が多く有機物の混合物である事から定量的な取扱いが困難である. これに対して各種アミノ酸は海洋中の濃度もある程度知られており, その化学的性質も良く知られている. またフミン酸の錯形成能はアミノ基, 或いはカルボキシル基に帰因すると考えられるのでアミノ酸と $^{60}\text{Co}(\text{II})$ の安定度定数を検討する事により海洋中の有機態コバルトの同定を行う事も可能である. 表1にこの実験で

求めた安定度定数を示す。

これらのアミノ酸の内、水溶液中でプロトンをもつものを2個放出するLフェニルアラニン、Lバリン、及びLプロリンとCo(II)の安定度定数の対数は約4でありプロトンをもつものを7と云う傾向がある。

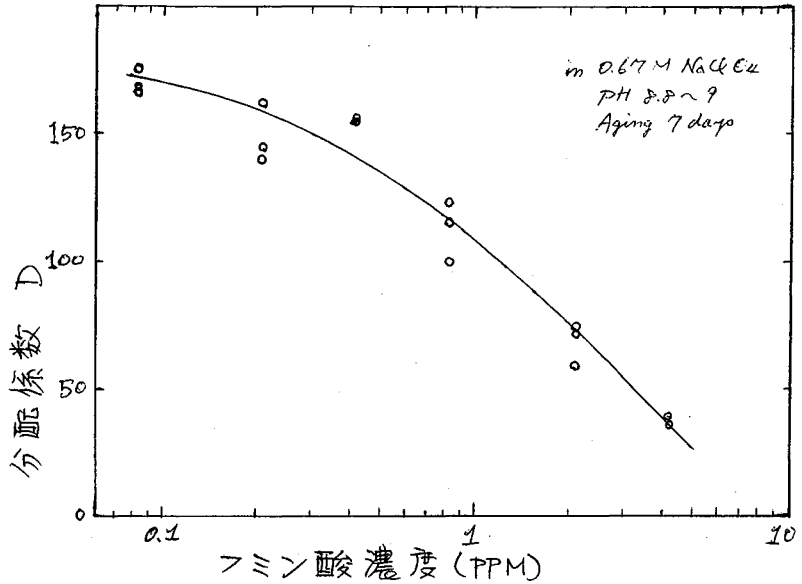


Fig. 1. Change of the distribution coefficient of ^{60}Co with the concentration of formic acid.

次にこの安定度定数を用いて海水中の $^{60}\text{Co(II)}$ が各アミノ酸と作る錯体の割合(%)を計算により求めた(表2)。海水中のアミノ酸濃度はその種類、季節等により変動するがここではその全濃度を仮に 10^{-6}M とし、各アミノ酸の遊離濃度を $10^{-8}\sim 10^{-9}\text{M}$ として計算した。

文献 Lomen, H. and E. van Dalen: J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2037 (1966).

Table 1. Stability constants of ^{60}Co -amino acid complexes ($\mu=0.67$, $\text{pH}=9$)

錯体	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Co(II)-Lフェニルアラニン	4.40	8.20	11.7
Co(II)-Lヒスタジン	7.41	—	—
Co(II)-Lバリン	4.26	8.53	—
Co(II)-Lプロリン	4.08	—	—
Co(II)-Lチロシン	7.18	—	—

Table 2. Percentage of $^{60}\text{Co(II)}$ complexes in seawater

錯体	遊離の各アミノ酸濃度を 10^{-8}M とした場合	遊離の各アミノ酸濃度を 10^{-9}M とした場合
遊離の Co^{2+} イオン	50.3%	61.7%
Co(II)-無機錯体	30.2	35.8
Co(II)-Lフェニルアラニン	1.26×10^{-2}	1.54×10^{-3}
Co(II)-Lヒスタジン	13.0	1.59
Co(II)-Lバリン	9.05×10^{-3}	1.11×10^{-3}
Co(II)-Lプロリン	6.03×10^{-3}	7.40×10^{-4}
Co(II)-Lチロシン	7.5	0.93

大気浮遊塵中ガンマ線放出核種の測定

(放医研) ○阿部道子・阿部史朗・幸操

緒言 大気中に存在している放射性核種の種類およびそれらの存在レベル、変動を明らかにすることは、地球科学、保健物理などの種々の分野において意義が深い。

我々はこれまで主として大気浮遊塵中の長寿命のアルファ放射体に注目し、長期にわたり、測定、観測を続けてきた。今回は大気浮遊塵中のガンマ放射体につき、存在核種の種類およびそのレベルが月毎にどのように変化するかを観測し、それらの結果から得られた二、三の知見について報告する。

実験方法 千葉市放医研屋上にて、ミリポアフィルタにより、大気浮遊塵の捕集を行い、ガンマ線スペクトロメータにより測定を行った。測定試料は月間試料とし、今回は1977年4月より1979年8月までを観察期間の対象とした。測定方法は、すべての試料については集塵終了直後、一部の試料については各光電ピークの核種同定の一助とするため、同一試料を1, 2, 3, 4, 5日, 1ヶ月, 3ヶ月, 6ヶ月, 1年経過後の測定を行った。各経過時間後の測定により、ガンマ放射能の減衰または増加の様子を調べ、各光電ピークの半減期の推定を行った。使用したガンマ線スペクトロメータは、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器の組み合わせである。

結果と考察 観察期間(1977年4月～1979年8月)の全期間において、検出定量できたガンマ線のピークエネルギーは、比較的半減期が長い、半減期が短くとも量的に多いものすなわち133.5 (Ce-144), 240.9 (Ra-224), 477.6 (Be-7), 583.2 (Tl-208), 661.6 (Cs-137) KeVであった。核実験により、ある期間のみ顕著に現われたピークエネルギーは、半減期が短いものが多い。すなわち145.9 (Ce-141), 497.1 (Ru-103), 724.2 (Zr-95), 765.8 (Nb-95), 1596.2 (La-140) KeVであった。検出定量できたピークエネルギーについて、約2年半にわたる月変化を観察した。それらの測定結果の一部を図1～図5に示す。

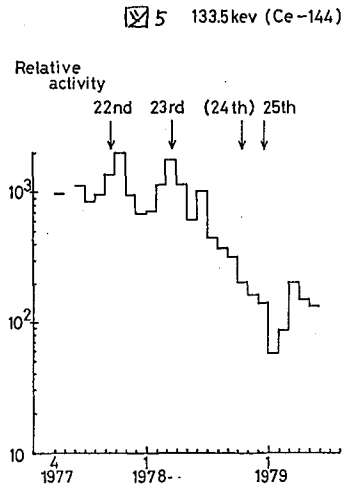
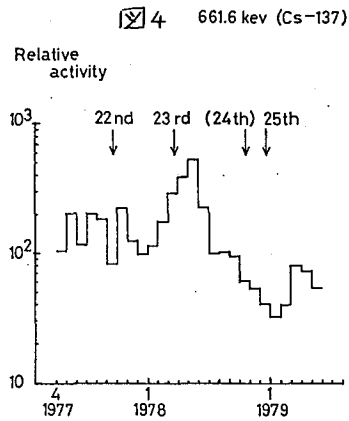
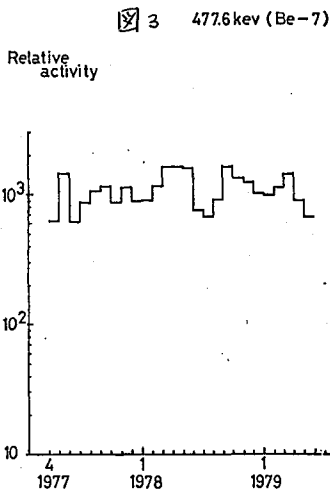
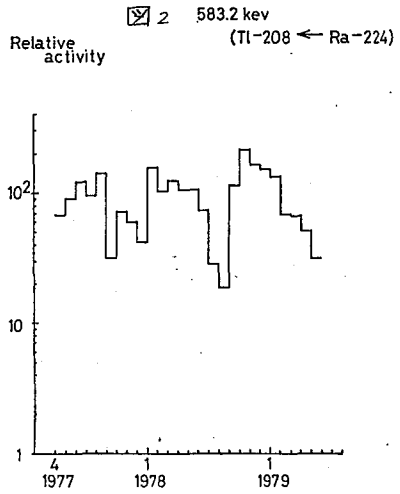
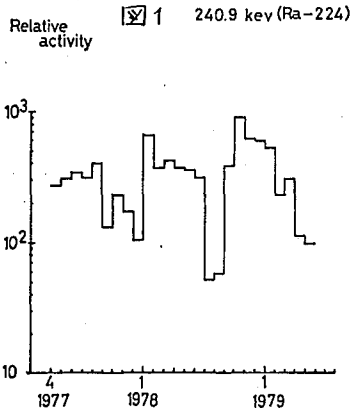
図1と図2を比較すると、月変化の様相がほとんど同じであることがわかる。240.9 KeVに相当する核種としてはRa-224が考えられ、その半減期は3.64日である。我々が測定した半減期とよく一致している。しかし583.2 KeVに相当するTl-208は、その半減期が3.10分と短いのに対し、我々の半減期の測定では約3日である。このことは583.2 KeVと240.9 KeVの半減期がほぼ同じであると言うことができよう。すなわちTl-208の放射能の減衰はその親であるRa-224の減衰に支配されていると考えることができる。さらにこのことは月変化の様子が互いに類似していることから云える。図1と図2において、凹凸をならすと、ほぼ同じレベルで推移しており、特別な季節的のような系統的傾向はないように見える。このことから、両核種が月毎の変動は局地的な気象条件に支配されているように思われる。

図3はピークエネルギーが477.6 KeVの月変化を示したものであるが、それに相当する核種はよく知られているように、Be-7である。Be-7の半減期は53.3日、我々の測定では55~60日であり、ほぼ一致を示す。Be-7の月変化は少々の変動はあるがほぼ同じレベルと考えるとよい、これは供給源が安定しているためであろう。しかし上がり下がりの傾向はCs-137の場合とよく似ており、核実験の影響は小さいが、少々受けているように思われる。

図4にはピークエネルギーが661.6 KeVの月変化を示した。

このエネルギーに相当する核種はCs-137であり、7年経過後における測定では、誤差範囲内で集塵直後の値と変わっていない。Cs-137の月変化は、上がり下がりが大きく、核実験の影響を大きく受けているように思われる。Be-7, Cs-137ともに概略的に見れば季節的な気象変動に支配されているように思われる。

図5にピークエネルギー133.5 KeVの月変化を示した。このエネルギーに相当する核種Ce-144の半減期は284日、我々の測定した半減期とほぼ一致を示した。Ce-144の月変化の傾向は、Cs-137のそれとよく類似している。すなわち核実験の影響、季節的な気象変動に支配される傾向がうかがわれる。



IBII 土壌中の ^{90}Sr の分析法の検討

(青山学院大・理工)○斎藤裕子, 石塚宏子, 佐羽内真利子,
平尾良光, 木村幹

<緒言>

土壌中の ^{90}Sr を分離・測定するときは、普通水酸化ナトリウム溶液及び塩酸による浸出で ^{90}Sr を溶かし出す方法が使われている。しかしながら、この浸出法で ^{90}Sr が定量的に浸出されているかどうかの検討はほとんどみられない。また浸出の割合から、超微量で存在する ^{90}Sr の土壌中における存在状態について一つの間接的な情報が得られることも考えられる。

本報告では、関東ローム層及び大島の火山灰土壌を対象として、上記浸出法に合わせて、その残渣をフッ化水素酸-硝酸、アルカリ融解等により完全に溶解化する方法を採用し、両フラクションについて ^{90}Sr を分離・測定した。

<実験>

土壌試料は、典型的な関東ローム層と大島火山灰土壌とを選んだ。二地点とも、未耕地であり、人がほとんど踏み入らない場所である。

関東ローム層としては、東京都調布市の東京天文台構内の土壌を採取した。大島では三原山から間伏に続く登山道の途中の地層がはっきりとした場所を選んだ。大島の地層別土壌については、非破壊で ^{137}Cs の量を求めて先に報告したものである。²⁾

試料とした土壌は、約100~200g(文献¹⁾では100g)で分離は従来のマニュアルに準拠した方法で行った。

浸出後の残渣の重量は、最初の約80%(80~180g)であるが、これにフッ化水素酸と硝酸を加え150~200°Cで加熱分解した後、残分はアルカリ融解し溶液とした。(図1①) 鉄は前の浸出法でほとんど溶液に移行するからこのフラクションには少なく、したがってこの後の操作はシュウ酸ストロンチウムを沈殿させるところから浸出法と同じ様に行った。

ストロンチウムの回収率は、従来は炭酸ストロンチウムとし重量法により求められていたが、土壌試料の場合、重量が200gと多くなると発煙硝酸法によるカルシウムとストロンチウムの完全分離は困難になる。したがって本報告では、ストロンチウムの回収率は放射能分析法、あるいは原子吸光光度法により求めた。(図1②)

β 線の測定は、エリガスフロー型低バックグラウンドGM計数装置(ピコベータカウンター)で行った。

<結果>

結果の一部を表1に示す。下層の方が溶出の割合が小さい。

さいとうゆうこ, いしづかひろこ, さばな, いまりこ, ひらおよしみつ,
きむらかん

図 1. ^{90}Sr の分析法

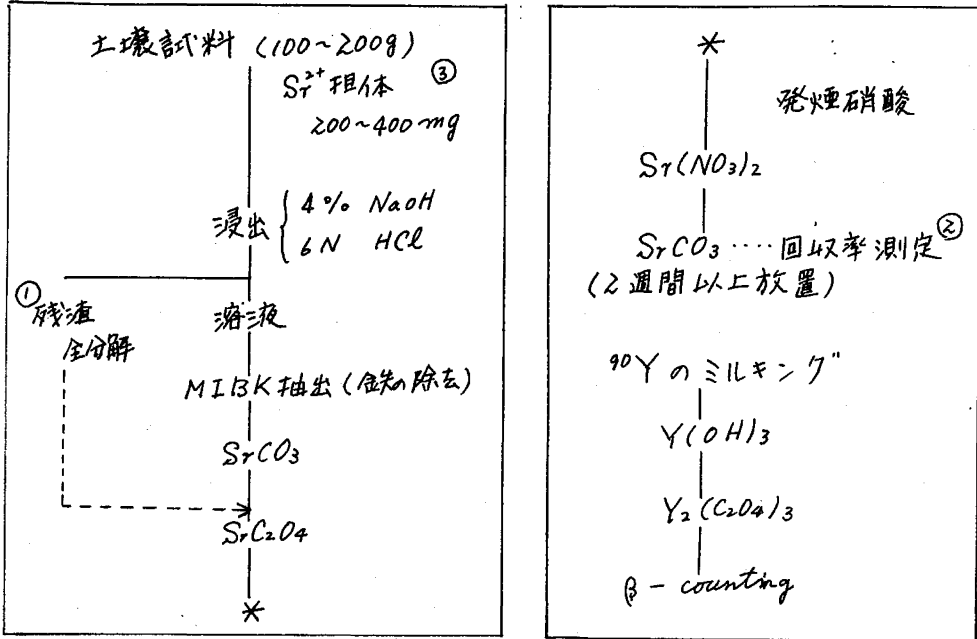


表 1. 結果

試料	^{90}Sr [fCi/g]		比 浸出分:残分	浸出率 (%)
	NaOH-HCl 浸出法	残渣 融解法		
表面 ~3cm	69 ± 8	< 5	13 : 1	93 以上
3~10cm	12 ± 2	4 ± 2	3 : 1	75

別にストロンチウムの安定同位体についても、放射化分析及び原子吸光光度法で定量したが、相体量(100g 試料 当たり 200mg)が10%以下であった。(図1③) ストロンチウムの回収率は、上記の2方法で求めたところ(図1②)非常に良い一致を見た。

- 1) 科学技術庁 ^{90}Sr の分析法 昭和49年改訂版
- 2) 第21回放射化学討論会 講演要旨集 p124 (1977)

IB12 水島湾堆積物における天然放射性元素の分布

(阪放研) 〇 奥 和子, (金沢大理) 阪上正信

I. はじめに 地球化学的立場から、また、原子炉施設などからの放射能による環境の汚染を監視する立場からも海底堆積物における天然放射性元素の分布を把握することは基礎的に重要な事項である。1977年6月、宇川(神戸大)らによって、ジャイアントコアにより水島湾沖の海底堆積物を採取された。柱状試料の表層から48 cmまでを2.5~10 cm間隔に区切り、そして、74 cmから763 cmまでの柱状試料から厚さ4.3 cmの試料を21個採取し、計36個の試料を得た。これら試料について ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 、 ^{232}Th の含有量、Fe、Mn、Ca、K、Cr、Cuの含有量、堆積物の比表面積、灼熱減量を試して鉱物組成これらそれぞれの深度変化について調べた。

II. 測定法 放射性核種の含有量はα線スペクトル分析により ^{238}U は ^{234}Th の63.3 keVのα線から、 ^{226}Ra は ^{214}Bi の609 keVのα線から、 ^{210}Pb は46.5 keVのα線から、 ^{232}Th は ^{212}Bi の239 keVのα線から求めた。Fe、Mn、Ca、K、Cu、Crの含有量はKoideらの方法に従って原子吸光法により求めた。比表面積は低温窒素ガス吸着法により、含有鉱物組成はX線分析法により調べ、なお、有機物含有量の指標として灼熱減量を測定した。

III. 結果および考察 ^{238}U 、 ^{232}Th 含有量の深度変化をFig. 1に、Caの含有量、灼熱減量、比表面積の深度変化をFig. 2に示す。 ^{238}U の深度変化は表層部を除くとCaの含有量とかなり良い相関が認められる。この現象は、表層部は酸化的環境にあるから深い部分では環元的環境にあるため4価のウランがカルシウムと置換することによると推察される。 ^{210}Pb の含有量の深度変化は、表層から5 cmまでの深さでは昨年報告したとおり比表面積、Mnの含有量、灼熱減量との相関が認められ、50 cm以深では顕著な変化は認められず祖先核種の ^{238}U の7割程度の放射能濃度を示しているが、 ^{226}Ra の寄与を充分考慮する必要がある。 ^{232}Th の深度分布は堆積物の比表面積の変化とよい相関を示している。これは、 ^{232}Th が不溶性懸濁物に吸着して沈降し易いことによると考えられる。Caの含有量が比表面積と負の相関を示しているのは、カルシウムは堆積物の間隙を埋める働きをすることおよび海底堆積物のほとんどを占める炭酸カルシウムは土壌粒子などに比べて比表面積が小さいことによると推察される。

主たる含有鉱物は石英、長石、岩塩、カルサイト、アラゴナイト、ドロマイト、黄鉄鉱、カオリナイト、イライトなどであり、石英の含有量は深度が増すに従って大体増加する傾向を、そして長石の含有量は深度が増すに従って大体減少する傾向を示している。最深部の757 mの試料については石英含有量が非常に高く、長石の含有量粘土鉱物の含有量は非常に低くなっている。

^{230}Th と ^{232}Th が同じ化学的挙動を示すとして、堆積速度に変化のある試料でも ^{230}Th と ^{232}Th の比を用いて ^{230}Th の減衰を評価すれば年代を求め得るとしてこの方法が広く用いられているが、 ^{230}Th は海水から直接沈積するのみでなく ^{238}U の崩壊によ

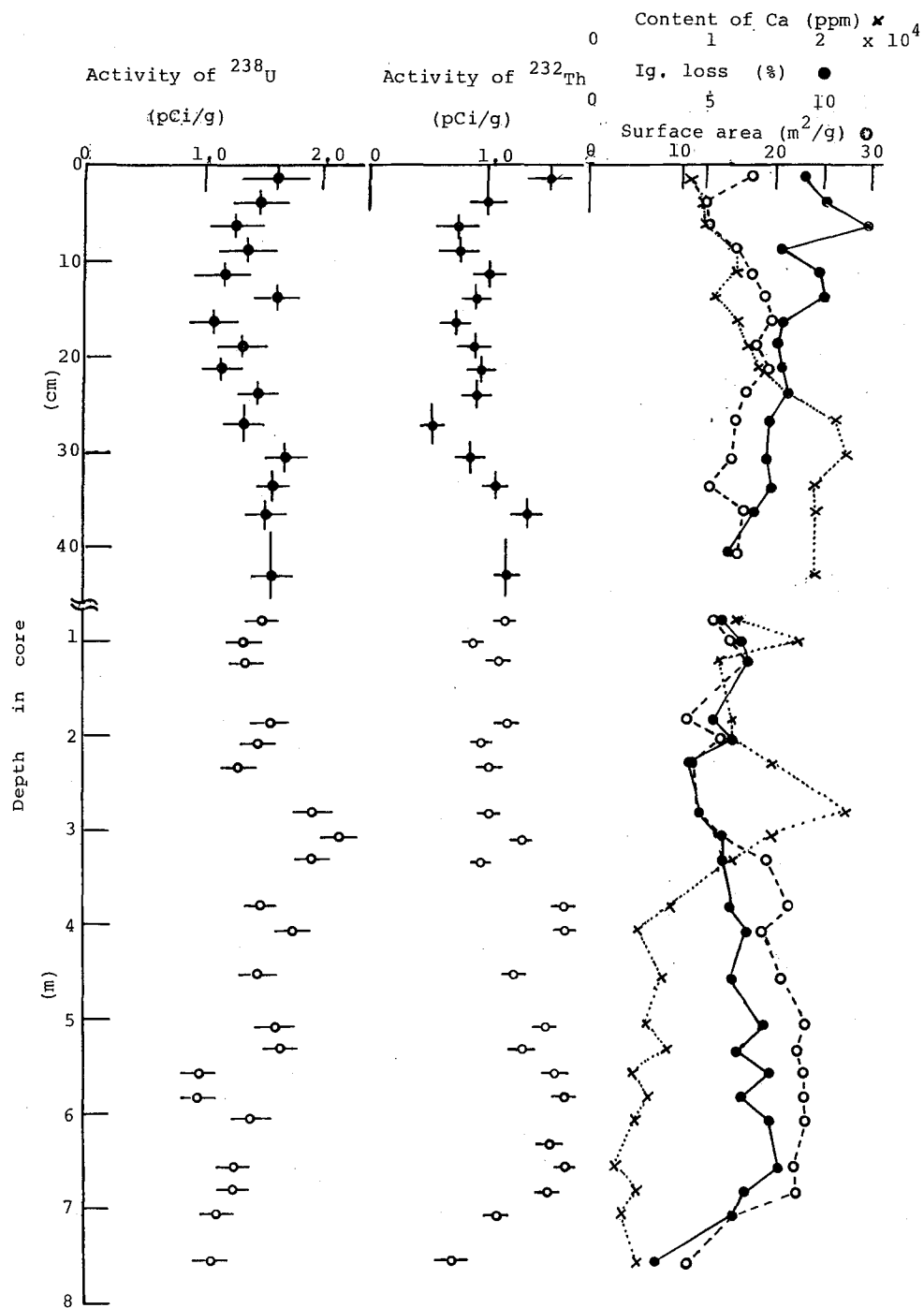


Fig. 1

Fig. 2

る ^{230}Th も無視できない。すなわち ^{230}Th と ^{232}Th の比から年代を算出する場合 ^{238}U からの ^{230}Th の寄与を差し引く必要があると考えられる。また、この堆積物については、 ^{238}U の含有量は Ca の含有量と正の相関、 ^{232}Th の含有量は Ca の含有量と負の相関を示す傾向があることがわかった。

(新潟大, 理) 橋本哲夫, 〇谷口和史, 外林武

1. はじめに

天然試料中において ^{231}Pa はごく微量にしか存在していないうえに, Pa 自身が加水分解しやすく吸着または重合してその化学的性質が複雑化するなどの性質があり, Pa の分析定量は困難なものとして一般に知られている。我々は中性子照射により $^{231}\text{Pa}(\alpha, \gamma)^{232}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{232}\text{U}$ 反応を利用し, U フラクションを分離し, α スペクトルを測定することにより ^{232}U (すなわち ^{231}Pa)と同時に ^{232}U をも同時に検出定量できることに注目し,この際ウランの分離精製の時の収率を補正するために ^{230}U をトレーサーとして用いた分析法を開発した。^{1) 2)}この方法を用いて ^{235}U と ^{231}Pa 間に放射平衡が成立している試料との比較からいくつかの日本産二次ウラン鉱石の ^{231}Pa と ^{232}U (及び ^{230}U)の相対量のみでなく絶対量も決定することができた。さらに中性子照射の際の $^{232}\text{Th}(\alpha, \gamma)^{232}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{232}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{232}\text{U}$ 反応の結果生成した ^{232}Pa の γ 線強度及び ^{232}U の α 線強度を比較することにより Th 含量及び ^{232}U 生成への Th の寄与についても考察した。

2. 操作

〔照射試料と中性子照射〕

表1に示す種々の鉱石粉末0.8~1.5 mgと, Th 標準試料($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Th に換算して92 μg)を石英管に封入し,京大原子炉水圧輸送管にて Th 測定用に5時間, α スペクトル測定用に40時間照射した。 $(\phi_{\text{th}}: 8.87 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}, \phi_{\text{r}}: 8.26 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec})$ 照射後5時間照射試料は114日冷却し γ 線測定,40時間照射試料は270日以上冷却し以下の化学操作を行なった。

〔化学分離と α スペクトル測定〕

試料を石英管に封入したまま Na_2CO_3 といっしょにニッケルるつぼに入れて溶融した。冷却後0.1N HClで溶かし同時に ^{230}U トレーサーを一定量加えた。その後蒸発乾固し硝酸形に変える。ここで主として U の酸化数を6価にそろえるために $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ を少量加え酸化し蒸発乾固した。(この時 $^{232}\text{U}(\alpha, \gamma)^{232}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{232}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{232}\text{U}$ 反応による ^{232}Pa は4価となる)次に硝酸アルミニウムで飽和した(7:93) HNO_3 を加えて溶かし酢酸エチルを用いて U フラクションを抽出した。有機層を直接蒸発乾固し8N HClで溶かしジブチルエーテルで Fe^{3+} を抽出除去する。水層に NH_4I を少量加え加熱一晩放置した。この操作により ^{239}Pu (IV)が3価に還元される。 Pu (IV)は U (VI)と類似した挙動をとり, α スペクトルをとると ^{239}Pu のピーク($E_{\alpha}: 5.15, 5.13, 5.10 \text{ MeV}$)は ^{232}U のピーク($E_{\alpha}: 5.32, 5.26 \text{ MeV}$)に非常に近いこと ^{232}U の測定に妨害となることがわかった。放置後ジブチルエーテルで遊離した I_2 を除去,水層を8N HClでコンディショニングした陰イオン交換樹脂(Dowex 1-X8, 100~200 mesh)に通し大量の8N HClを流して Th (IV), Pu (III)を溶離した。その後0.1N HClを流すことにより U フラクション

1) T.HASHIMOTO, K.KIDO, T.SOTOBAYASHI, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 28(1977) 385.2) T.HASHIMOTO, K.TANIGUCHI, H.SUGIYAMA, T.SOTOBAYASHI, *J. Radioanal. Chem.* 52(1979) 133.

のみが溶離し精製された。溶出液を蒸発乾固し、硝酸形にして蒸発乾固、その後、硝酸アンモンからステンレス板上に電着し、αスペクトルを測定した。

3. 結果

得られたαスペクトルの一例を図1に示す。このスペクトルから ^{238}U , $^{234}\text{U} + ^{233}\text{U}$ ($^{232}\text{Th}(n, t)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{U}$ 反応による), ^{232}U 及びトレーサー ^{230}U とその娘核種のピークがみられる。これらのピークから得られた結果を表1に示す。 ^{235}U と ^{231}Pa が放射平衡にあると考えられるピッチブレンドの $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 (すなわち $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 比) を1として標準化した値をみると石川石もほぼ平衡にあると考えられる。また、リン灰ウラン (人形峠) は1より小さく ^{235}U と ^{231}Pa の間は、放射平衡に達していないことがわかる。他方、人形石やリン灰ウラン (瑞浪) は1より大きくUが流動状態にあると思われる。ところでこれらの試料の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比はほぼ1でありこの比のみからは堆積ウランの履歴をうかがうことができず、 $^{231}\text{Pa}/^{238}\text{U}$ 比が非常に有用な情報を与えることがわかる。

^{232}Th 標準試料について、 ^{233}U の生成とともにごく微量の ^{232}U の生成が認められる。この ^{232}U の生成としては $^{232}\text{Th}(n, 2n)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{231}\text{Pa}$ 反応の他に $^{230}\text{Th}(n, t)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{231}\text{Pa}$ 反応に引き続き中性子捕獲反応が考えられるのでTh含量の多い試料 (αスペクトルからは $^{233}\text{U} + ^{234}\text{U}$ ピークの高いもの、たとえば石川石など) についてはこれら副反応の考察が必要なこともわかり今後の重要な課題である。

以上のように ^{231}Pa の中性子照射によって ^{235}U と ^{231}Pa の平衡状態、同時にU含量の測定も行なえることがわかり、さらに今後は、 $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 比を用いた年代測定への応用も考えている。

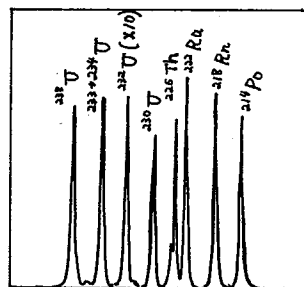


図-1 αスペクトルの例 (ピッチブレンド (チコ産))

表-1 測定結果

試料 (分析した重量)	^{238}U (dps)	U含量 (%)	$^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ *1 放射能比	$^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ *2 放射能比	^{231}Pa (dps) $\times 10^{-4}$	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ *3 放射能比	$^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ *3 放射能比	*5 Th含量 (%)
リン灰ウラン (倉吉) 0.80 mg	0.30	30.4	0.00	0.0	0.13	0.97	0.98 ± 0.02	0.5
ピッチブレンド (チコ) 0.90 mg	4.80	42.7	0.10	1.0	2.13	1.19	1.00 ± 0.01	0.8
石川石 1.00 mg	1.07	86.8	0.11	1.1	0.47	1.54	1.08 ± 0.05	15.5
人形石 1.51 mg	0.02	1.1	0.34	3.4	0.01	3.16	0.99 ± 0.03	—
リン灰ウラン (瑞浪) 1.15 mg	0.04	2.8	0.78	7.8	0.02	2.73	0.99 ± 0.01	—
リン灰ウラン (人形峠) 1.21 mg	0.68	45.6	0.07	0.7	0.30	1.03	1.03 ± 0.02	—
Th標準試料 Th: 92.4 μg	—	—	** 0.04	—	—	50.2	—	—

*1 リン灰ウラン (倉吉) には ^{231}Pa が含まれないとして、この比を 0.00 と仮定

*2 ピッチブレンドを平衡状態にあるとして導いた値

*3 中性子照射のない試料を化学分離して得た値 (^{232}U トレーサーとして如え 化学分離)

*4 $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比

*5 $^{232}\text{Th}(n, t)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{231}\text{Pa}$ 反応による ^{231}Pa の 311.8 keV のγ線強度と比較することにより求めた値

IB14 アルファ線スペクトロメトリーとフィッシュントラック法による
環境プルトニウムの $^{239}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$ 比測定

(金沢大理) ○中西 孝, 関 洋子, 阪上 正信

環境プルトニウムの定量法としては、 ^{238}Pu トレーサーを添加した試料からプルトニウムを化学分離・電着の後、 α 線スペクトロメトリーを行なうのが一般的である。しかしこの方法では ^{239}Pu と ^{240}Pu の α 線エネルギーが非常に近接しているため、この両者を別々に定量することは困難で、 ^{239}Pu と ^{240}Pu の定量値を $^{239+240}\text{Pu}$ として示すのが一般的である。一方、環境プルトニウムには種々の照射履歴(起源)のものが存在し、プルトニウム同位体比から起源を推定したり各種起源の寄与と評価することも重要と考えられる。このような観点から $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ 同位体比は注目され、環境プルトニウムの $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定しようと、質量分析法などが試みられた。¹⁾

本研究では、 ^{239}Pu と ^{240}Pu の熱中性子誘導核分裂反応断面積の大きな差 ($742 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ と $< 0.08 \times 10^{-24} \text{cm}^2$) に着目し、 α 線スペクトロメトリーにより $^{239+240}\text{Pu}$ を定量後、フィッシュントラック法により ^{239}Pu を定量して $^{239}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比を求める方法を若干の環境プルトニウム試料に適用して検討した。

実 験 本研究で用いた測定試料は、(1) 土壌および水底堆積物試料に ^{238}Pu トレーサーを添加し、プルトニウムを化学分離後ステンレス板に電着して $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu を定量した線源からプルトニウムを溶解・再精製して、ニッケル箔上に約7mmの直径で電着したもの、(2) $^{239+240}\text{Pu}$ 含有量既知の土壌および水底堆積物試料について、約20 dpm の $^{239+240}\text{Pu}$ を含む試料量からプルトニウムを化学分離し、数回の精製の後の濃縮液をポリカーボネート板上に約5mmの直径で蒸発・乾燥させたもの、(3) 精製後、約7mmの直径でニッケル箔に電着した同位体組成既知の標準プルトニウム、である。

電着または蒸発・乾燥された $^{239+240}\text{Pu}$ 量の測定は、計数効率既知の条件下で α 線スペクトロメトリーにより行なった(図1, 計数効率 $26.74 \pm 0.44\%$)。

$^{239+240}\text{Pu}$ 量が測定された試料には白雲母またはポリカーボネートと密着して原子炉での照射用試料とした。

一方、照射熱中性子束の測定と電着または蒸発プルトニウム試料中の混入ウラン定量の比較標準体としての使用を目的として $4\mu\text{g} \sim 0.3\text{mg}$ の天然ウランをニッケル箔に電着またはポリカーボネート板に蒸発させたものも調製し、白雲母またはポリカーボネ

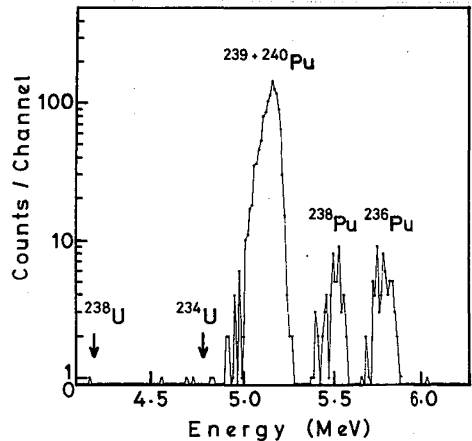


図1. 長崎市西山水源池底土より分離し、ニッケル箔に電着したプルトニウムの α 線スペクトル。

ート板を密着して原子炉照射試料とした。

中核子照射は武蔵工大原研と立教大原研のトリカE型原子炉で行ない、ターゲット量、照射設備での予想される熱中核子束などから適度のフィッシュントラック密度を与える照射時間を選んだ。なお照射試料毎に既知重量(10~30 mg)のステンレス板をフラックスモニターとして取りつけ、 ^{51}Cr 比放射能から試料相互の照射熱中核子束の補正を行なった。

中核子照射後の試料についてまずγ線スペクトロメトリーを行ない、 ^{239}Np によりプルトニウム試料中の混入ウラン量を評価し

た(図2)。次いで白雲母またはポリカーボネートにエッチングし、フィッシュントラックが生成している範囲全域の面積測定、トラック密度分布の均一性の検討および任意抽出した箇所でのトラック密度の測定を顕微鏡写真法で行ない、密度と面積の積から生成した全トラック数を求めた。

既知量の天然ウランを電着または蒸発した試料のトラック数から照射熱中核子束を求め、この値とプルトニウム試料についてのトラック数などからプルトニウム試料中の ^{239}Pu 量を計算した。

結果と考察 結果の一部を表1に示す。また図2から本実験条件でのウランの定量限界は約0.01 dpm ^{238}U である。なお本研究のプルトニウム試料中の混入ウラン量は検出限界以下であったので、プルトニウム試料のトラック数に対する混入天然ウランの寄与の補正はできなかった。しかし0.01 dpmの ^{238}U (天然ウラン)は約10.4 dpmの ^{239}Pu に相当するフィッシュントラックを生成するので、標準プルトニウム以外の試料の結果には不確かさの要素がかなり残されており、目下全トラック数の正確な計数とともに ^{239}U 法によるより高感度の混入ウラン定量などを検討中である。

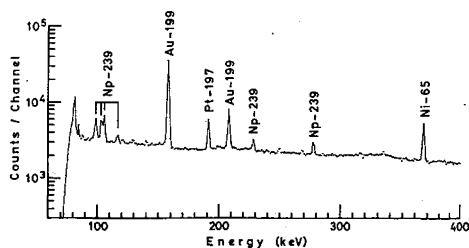


図2. (0.120 ± 0.018) dpmの ^{238}U (天然ウラン)を電着したニッケル箔を熱中核子束(4.17 ± 0.20) × 10¹¹ cm⁻²・sec⁻¹で5時間照射、1393分間冷却後、50分間計数したときのγ線スペクトル。

表1.

試料 (採取年)	$^{239+240}\text{Pu}$ 含量	$^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比	A	B	$\frac{B}{A}$ (dpm/dpm)
			α線スペクトロメトリー を求めた $^{239+240}\text{Pu}$ 電着量 (dpm)	フィッシュントラック法 を求めた ^{239}Pu 電着量 (dpm)	
長崎市面山水源 池底土 (1969)	304 ± 24 dpm/kg	0.047 ± 0.006	2.438 ± 0.080	1.335 ± 0.095	0.548 ± 0.043
福井県丹生湾 海底土 (1976)	364.1 ± 7.4 dpm/kg	0.033 ± 0.005	2.947 ± 0.097	1.882 ± 0.102	0.639 ± 0.041
標準プルトニウム	$^{238}\text{Pu} : ^{239}\text{Pu} : ^{240}\text{Pu} : ^{241}\text{Pu} : ^{242}\text{Pu} =$ 0.101 : 38.408 : 45.624 : 10.702 : 5.165 (原子数比)		271.4 ± 4.6	50.5 ± 3.1	0.186 ± 0.012

文献 1) 久松俊一, 阪上正信, 化学, 31(8), 639 (1976).

緒言

最近の地球化学、宇宙化学のめざましい発展にともない、元素の宇宙存在度について、その始原的未分化物質といわれるCIコンドライトの分析値から、数々の情報が得られている。しかしながら、始原的な物質であるコンドライトが固結成長して母天体を形成し、その内部で起こった化学的分裂現象のうち、マントル物質に相当するものの情報を保持しているといわれる石鉄隕石中の微量元素の分析値、特に親鉄元素については、あまり報告されておらず、さらにケイ酸塩と金属相との微量元素の分離については、わずかに教例を見るにすぎない。

そこで我々は、代表的な石鉄隕石である、Brenhamについてケイ酸塩相と金属相とを分離し、それぞれの相について、金、銀、セリウム、白金、イリジウム、オスミウム、ルテチウムの含量を放射化分析法により求めた。

隕石カタログ¹⁾ および Scott¹¹⁾ によると、Brenham隕石は、Hopewell mound や Anderson 隕石と同じと考えられ、ケイ酸塩相と金属相は、ほぼ1対1の容量比である。ケイ酸塩相は、オリビンの単一相である。金属相は、IIABイン鉄 (High-Ni group) と似ているが、ウドマン型テッテン構造は、不鮮明である。さらに金属相としては、カマサイト、テナイト、プレッサイト、シュライバーサイトが確認され、トロイライトの存在も示唆されている。

実験 1. 試料の調製1-a. ケイ酸相の分離

超小型ダイヤモンドカッターおよび歯科用器具を用いて、直径5~8 mm球粒を10個取り出し、まず、機械的に表面を削り取り、次いで、アセトン、0.1N塩酸アセトン、アセトン、純水、アセトンの順に超音波洗浄を行ない、乾燥後、アルミナ乳鉢で約0.2~0.5 mm直径に砕いた。磁石により磁性をもつ微細な粒子を除き、次いで数コブの検鏡ガラスにのせ、実体顕微鏡により、不純物を含みぬオリビンを約600コ選び集めた。これらをさらにアセトン、0.1N塩酸アセトン、アセトン、純水、アセトンの順に超音波洗浄を行ない、乾燥後、秤量し、試料とした。

1-b. 金属相の同定および分離

X線マイクロアナライザー (EPMA) により研磨した金属相の鉄-ニッケル含量を求め、次いでマイクロビッカース硬度計でビッカース硬度 (H_V) を求めた。その結果次の①~③相の存在が明らかとなった。

- ① ニッケル含量8.5%の均一なマトリックス相。ビッカース硬度 $H_V = 180 \text{ kg/mm}^2$
- ② ニッケル含量32%で最小幅 $19 \mu\text{m}$ の帯状相。 $H_V = 360 \text{ kg/mm}^2$
- ③ ニッケル含量15%程度と5%程度の2種類の微細粒子 ($5 \sim 10 \mu\text{m}$) から成る相。 $H_V = 350 \text{ kg/mm}^2$ と $H_V = 185 \text{ kg/mm}^2$ の2群に分けられる。

これらの結果から、①については、ニッケル含量に問題は残るものの、カマサイト、②はマルテナイト構造のテナイト、③はプレッサイトと同定した。

また、他にシュライバーサイト、トロイライトの存在も確認された。

金属相の分離は、1.5g (厚さ1.5mm) の試料から出発して次のように行なった。

i) カマサイト相とプレッサイト相

あらかじめ、2%フッ化水素酸水溶液により、表面をエッチングし、各相を確認後、小型ダイヤモンドカッターで切り出し、その後、金属顕微鏡で観察しながら、他の相をけずり取った。収量はカマサイト 150mg, プレッサイト 15mg。

ii) テナイト相

この相を含む部分を切り出したのち、島⁽²⁾の方法により、付着するカマサイトやプレッサイトを0.05N硫酸溶液で完全に溶解しつくし、単離した。収量1mg。

iii) トロイライト相とシュライバーサイト相

これらの相は、機械的に容易に分離できたが、一部にカマサイトが付着していたので、やはり、島⁽²⁾の方法により、金属鉄を10%ペルオキソニ硫酸アモニウム水溶液で溶解して取り除いた。収量は、トロイライト 15mg, シュライバーサイト 20mg。

2. 中性子照射および化学分離、放射能測定

試料は、比較標準試料および標準岩石 BCR-1 とともに、京都大学原子炉実験所のKUR長期照射孔 ($\Phi_{th} = 4.7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec.}$) で 80時間中性子照射を行なった。

ケイ酸塩相は、すでに報告した系統分析法(1977, 放射化学討論会)に従って化学分離を行ない、主として well 型、2.5×3in. NaI(Tl)検出器と1024ch. 波高分析器により放射能測定を行ない、合わせて、半減期も追跡した。金属相もケイ酸塩相に準じて化学分離を行なったが、金、白金、イリジウムについては、金属マグネシウムにより、金属に還元して分離した。放射能測定は、主として、50cc. Ge(Li)半導体検出器と4096ch. 波高分析器により行なった。

化学収率については、加えた母体を再放射化する事により求めた。

結果

得られた結果の一部であるオリビンの分析値を標準岩石 BCR-1 の値とともに表に示した。

sample	Au	Ag	Re	Pt	Ir	Os	Ru
olivine	0.061	0.25	0.017	1	0.018	9.4	1.1
BCR-1	0.43	32	0.89	10	0.064	1.5	-

unit: ppb

(1) E.R.D.Scott, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 349 (1977).

(2) 島正子, 新実験化学講座第10巻; 本田橋 丸善, P248 (1976).

あやべあぬお, ひらおよしみつ, きららかん.

IB16 岩石鉱物からの核分裂生成 ^{133}Xe の加熱放出パターン

(金沢大・理) ○ 浜島靖典, 伊藤和夫, 山口青志, 坂本 浩

〈序〉 1957年, H. Köwig, H. Wänke¹⁾は, 原子炉照射した隕石試料をアルカリと共に真空中で加熱し, 放出 ^{133}Xe の量からウラン濃度を決定した。この方法の特徴はきわめて簡単にウラン濃度が測定できる点にある。山崎ら²⁾も, 隕石試料中のウラン分布測定にこの方法を用い, 他の放射化学的方法とよく一致することを示した。しかし, 試料によってはXe法と他の方法との結果が一致しないものも散見され, 更にウラン濃度測定のみならず, 原子炉照射によって生成する安定希ガスをを用いた濃度決定法 (Br, Se, I, Te, Ba) についても事情は同じで, 照射中のXe損失の可能性を示唆した³⁾。このことは他方, 隕石の長い歴史の間での諸々の原因で生成附加された希ガスの保持率とこのことに関して, Xenology において, 重要な問題である。今回, 我々は, 核分裂で作られることの明確な ^{133}Xe の岩石中及びその分離鉱物中での保持率について検討を試みた。このために, 全岩及びその造岩鉱物のウラン濃度をフィッシュンントラック法 (FT法) で調べ, これをもとにそれを水融解加熱及び段階加熱によって ^{133}Xe を抽出測定し, 加熱放出パターンを比較する実験を行った。照射中の ^{133}Xe 損失については, 照射時間を変えることによって調べた。

〈実験〉 用いた試料は, ハワイ産玄武岩, イラン産クロム鉄鋼, 浅間山安山岩で, まず試料を 120 mesh 以下に粉碎し, 120~200 mesh を全岩とし, この一部を小沼らによる細分画重液法⁴⁾を用いて鉱物分離を行った。用いた重液は, クレリキ液と C_2H_2 + アセトンである。中性子照射は京大原子炉で, 段階加熱測定用に水圧輸送管5時間と炉心80時間を, 照射中の ^{133}Xe 損失測定用には圧気輸送管で30分, 1時間, 水圧輸送管で5時間を行った。照射試料は, 真空中で加熱精製後, ^{133}Xe を活性炭に吸着させて井戸型NaI(Tl)で81 KeVの線を測定した。

〈結果と討論〉 玄武岩については, 全岩, 主成分のMelilite相当分 (84 wt%, 0.8 ppm U), 及びaugite + olivine部分 (8 wt%, 0.2 ppm U) の加熱放出パターンを調べた (図1)。三者とも $1100 \pm 200^\circ\text{C}$ の中の放出ピークを示し, 全岩のパターンは構成鉱物のパターンから説明できる。ただし, 全岩に対する寄与としては大きくはないが, aug. + oliv. では 1500°C に才2の放出ピークが見られる。

安山岩については, 全岩と石基 (5 wt%, 0.6 ppm U) 及びaug. + oliv. (3 wt%, 0.2 ppm U) を調べた (図2)。全岩, aug. + oliv. 分は, 1200°C と $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ に放出ピークをもつが, 石基 (主に長石? と考えられる) は 200°C とこの低温で全体の60%の ^{133}Xe が放出されているのが目につく。全岩にこの低温部分の放出が現われているのは, この成分が全岩中に寄与する割合が小さいためである。

玄武岩と安山岩を比較すると, 全岩及びaug. + oliv. 部分は, 共にそれぞれよく似たパターンを示し, 1000°C 以下では ^{133}Xe は殆ど放出されない。性質が全く異なる岩石にもかかわらずこのよく似たパターンを示すという結果は注目に値する。

最近, 隕石中のクローマイトが奇妙なXe同位体のhostとして議論されている⁵⁾。

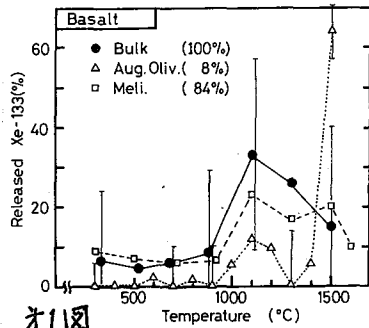
地球のクロマイトでは、高温部では主成分で全岩パターンを説明できるが、純クロマイトに見られる700°C付近のピークは、全岩ではさらに低温側へ移動したように見える(オ1図)。これは全岩ではクロマイト相が他の鉱物成分との反応でガス放出をしやすくしたものと考えられ、Allende隕石、Murchison隕石(共に炭素質コンドライト)中のクロマイトの奇妙なXeの放出パターンに似た挙動を示す。

照射時間と¹³³Xeの損失の関係は、⁶⁰Coをフラウフスマモニターとして計算し、30分照射を1としてハワイ産玄武岩とJB-1について調べた。照射時間はかばりの影響を及ぼす。特にJB-1は5時間照射では、30分照射に比べ90%以上の¹³³Xe損失がみられた。しかも、表1に示す5時間及び80時間照射で求めた¹³³Xe法とFT法によるウラン濃度の結果の一致はかばりよい。

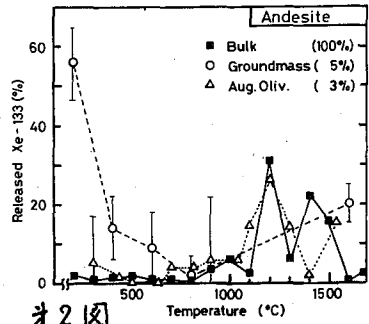
以上から(1)核分裂生成¹³³Xeは一般に1000°C程度のあるいはそれ以上の高温までよく保持されており(2)ウランの測定法としての¹³³Xe法は、簡便で、ppb. Uの多くの試料に適用できるが、(3)試料によっては照射時間が長いと照射中の¹³³Xe損失の可能性がある。その原因には低温放出の鉱物を含むこと(安山岩石基の例)、加熱抽出中にhost鉱物が化学反応を受けてガス放出しやすくなること(クロマイトの例)及び照射中の放射線や熱による損傷が考えられる。(4)中性子照射で生成の安定希ガスによるウランの他の測定で多くの例がみられるガス損失については、1)照射時間が長いこと、2)測定データの解析に問題があること、などの点が考えられる。今後は、双方からの検討を要する。

<文献>

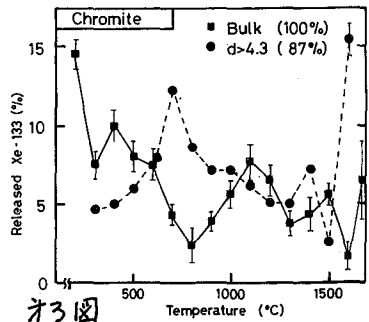
- 1) Von K.H. Ebert, H. König & H. Wänke, Z. Naturforsch. 12a, 763 (1957)
- 2) 山崎健二, 修士論文(1976)
- 3) 坂本 浩, KURRI-TR-179 (1977)
- 4) 小沼直樹, 新実験化学講座「宇宙地球化学」, 丸善(1978)
- 5) S. Lewis, B. Srinivasan & E. Anders, Science 190, 1251 (1975)



オ1図



オ2図



オ3図

表1 URANIUM CONTENTS

Sample	method		
	Xe	Np	F-T
Huckitta	2.8 <d< 3.2	98 ± 5 Ppb	~100 Ppb
	Bulk	4.3 ± 0.2	4 ± 1
Andesite	2.64 <d< 2.67	0.57 ± 0.16 Ppm	0.56 Ppm
	2.92 <d< 2.96	0.64 ± 0.10	0.87
	2.54 <d< 2.58	1.33 ± 0.14	1.70
	2.58 <d< 2.61	1.23 ± 0.11	1.35
	Bulk	1.63 ± 0.25	1.40
Basalt	2.96 <d< 3.04	0.81 ± 0.01	0.70 ± 0.01
	3.32 <d< 3.42	0.18 ± 0.06	0.12 ± 0.01
	Bulk	0.47 ± 0.11	0.66 ± 0.01

(東大物性研) 〇仁藤 修, 本田雅健

ダイヤモンドは地下100kmより深い上部マントルで作られると考えられており、化学変化や高温に対して極めて安定なため地球内部の情報を得る上で貴重な試料である。地球大気の進化を論ずる上で、マントル中の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を知ることが重要な課題となっており、もしこの比が2000(大気では295.5)より高い場合には地球の脱ガス大気形成は地球形成後数億年以内にカタストロフィックに生じたと推論される。(Ozima, 1975) ダイヤモンドに含まれる希ガスの同位体比はそれが形成されたマントルの値を反映しているものと考えられ、この測定を目的として工業用天然ダイヤモンドを入手した。マントルの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を求めるためには ^{40}K からのradio-genic ^{40}Ar の補正が必要であるが、ダイヤモンド中のカリウムを定量した別はほとんどなく、非破壊放射化分析法によるK及び他のいくつかの元素の定量を試みた。

【実験】 試料 南アフリカ De Beers Consolidated Mines Ltd. から提供されたPremier鉱山産及びFinsch鉱山産ダイヤモンドそれぞれ8粒、1粒1カラット(200mg)弱、を用いた。ダイヤモンドはinclusionsを含まないものと含むものに分類され送られてきたが、肉眼ではinclusionは確認できず透明なもの一部ブラファイトを含む黒色のものがあった。

照射 試料は4個ずつ立教大学原子力研究所TRIGA II炉リング照射孔(F24BまたはF21B, $\phi_{th} \sim 1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)で6時間照射した。試料は照射の前後に王水、アセトン、蒸留水で十分洗浄した。標準試料はK, Na及びNiについては試薬溶液を口紙に添加したのを用い、他の元素についてはJB-1試料と比較した。照射後ダイヤモンドは暗緑色に着色した。

測定 照射試料は東大物性研RI実験室に持ち帰り、照射後約6時間から1週間程度にわたってGe(Li)検出器を用いて30秒ないし150秒間、くり返して線測定を行なった。

【結果】 定量結果を表に示す。ダイヤモンドはいずれも極めて不純物の少ないことがわかり、目的とするカリウム(^{42}K)についてはナトリウム(^{24}Na)の妨害をほとんど受けず非破壊で定量することができた。試料は照射前に王水処理を行なったので金属等表面付着物はほぼ完全に溶解しており、また照射後は容器から取り出し同様に洗浄したのち別の測定容器に詰め換えたので表面汚染も無視できる。特にFinsch stonesのinclusionsを含まないものは照射数時間後にはほとんど放射能が検出されず、ごく一部の元素を除いては検出限界以下で、天然物としては隕石など地球外物質を除いて最も純粋なものの一つと考えられる。

カルシウムの多いものはカルサイトを含むものと思われるが、他の元素の存在状態は不明で元素間の濃度相関も薄い。元素の含量が個々の試料により著しく異なることから極微量不純物として汚染されているものと思われる。鉄・ニッケルの含量が比較的多いのはダイヤモンドが生成された環境を反映しているようであり、また

生成機構とも関連している可能性がある。Inclusionsを含む比較的不純物の多いものからは他に ^{82}Br , ^{122}Sb , ^{134}Cs , ^{175}Yb , ^{177}Lu , ^{198}Au 等が検出されたものがあり。また Premier stones No.3 からは ^{182}Ta , No.7 から ^{192}Ir , Finsch No.7 からは ^{131}Ba の γ 線ビームが特徴的に現れた。

不純物元素間の相関、汚染の機構、希土類元素の存在度 pattern などについてさらに検討を加えている。また K 定量用試料の質量分析法による希ガス測定を準備中である。

PREMIER STONES

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
	without inclusions				with inclusions			
	135.09mg	150.47mg	160.67mg	172.15mg	131.14mg	156.46mg	166.78mg	170.86mg
K (ppm)	<0.013	0.43	45.1	4.00	8.72	1.68	1.55	3.62
Na (ppm)	0.072	4.86	55.2	1.25	8.01	1.96	1.03	1.29
Ca (ppm)	<10	<27	522	49	130	44	<8	<11
Cr (ppm)	<0.0057	0.544	1.82	<0.0098	0.718	<0.016	<0.0090	0.020
Fe (ppm)	<1.3	49.6	301	26.1	336	32.3	10.2	22.3
Co (ppm)	<0.0024	0.040	0.386	0.024	0.176	<0.0077	0.028	0.022
Ni (ppm)	<0.044	0.18	2.58	<0.11	10.0	0.75	0.34	0.22
Sc (ppb)	0.14	17.9	23.9	1.2	19.7	3.0	0.25	1.7
La (ppb)	<0.058	0.62	334	7.9	62.3	20.0	5.5	12.3
Sm (ppb)	<0.0045	0.199	73.7	0.993	8.77	4.42	0.46	1.05

FINSCH STONES

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
	without inclusions				with inclusions			
	137.19mg	155.33mg	155.55mg	173.31mg	135.24mg	139.14mg	145.72mg	178.09mg
K (ppm)	0.0212	0.0091	0.0032	0.0035	0.039	0.112	0.034	0.200
Na (ppm)	0.00254	0.00073	0.00019	0.00038	0.206	0.203	0.079	0.258
Ca (ppm)	<6	<6	<3	<3	<10	<9	26	<9
Cr (ppm)	<0.0044	<0.0064	<0.0045	<0.0036	0.378	0.306	0.038	10.6
Fe (ppm)	0.8	<0.6	<0.3	0.3	26.4	27.8	5.1	22.6
Co (ppm)	0.036	0.048	0.0023	0.0013	0.059	0.047	0.012	0.046
Ni (ppm)	1.49	2.94	<0.032	<0.017	1.24	1.10	0.13	0.69
Sc (ppb)	<0.064	<0.071	<0.039	<0.030	0.47	0.72	0.12	39.6
La (ppb)	0.23	<0.026	0.057	<0.058	0.19	1.31	1.52	0.51
Sm (ppb)	<0.0007	<0.0033	<0.0036	<0.0084	<0.0055	0.080	0.056	0.17

文献 M.Ozima, Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1127 (1975)

1CO1 $^{125}\text{Sb}/^{125m}\text{Te}$ ジェネレーター の製造

城西大・薬

丸山芳明・○長岡安子

I
C

目的 ^{125m}Te は半減期が2.71年の ^{125}Sb の娘核種で、その半減期は58日であり崩壊して低エネルギーの γ 線を放出するので寿命の長い軟 γ 線放出核種として利用できる。 ^{125}Sb は $^{124}\text{Sn}(n, \gamma) ^{125}\text{Sn} \xrightarrow[9.5\text{分}]{\beta^-} ^{125}\text{Sb}$ 反応により生成するので、金属スズを原子炉で中性子照射することにより容易に製造できる。そこでこの実験においては $^{125}\text{Sb}/^{125m}\text{Te}$ ジェネレーター の製造を試みた。 ^{125}Sb の崩壊により生成した ^{125m}Te を親核種から分離する方法としては、溶媒抽出法、イオン交換法などが考えられるが、操作が簡単であるという点からイオン交換法を選んだ。吉野ら^{*}によれば濃塩酸溶液中の Sb(V) は強塩基型イオン交換樹脂に強く吸着されるとあるのでこれをジェネレーター に利用することを考えた。樹脂としてはダイセイイオンSA-100 を用い、 ^{125}Sb を吸着させ生成した ^{125m}Te を溶離液によりミルキングする方法を検討した。

実験 (テルルの分配係数の測定) 塩酸、食塩水、蒸留水などの溶液中における Te(IV) と Te(VI) の陰イオン交換樹脂に対する分配係数 K_d をもとめた。三角フラスコに 110°C 乾燥状態で0.5g 相当の100~200メッシュのCl型の風乾樹脂をとった。これに上記の溶液9mlと ^{125m}Te のトレーサー溶液1mlを加えて、一晚放置後上澄み液1mlをピペットでとった。最初に加えたトレーサー溶液1mlと上澄み液1mlの ^{125m}Te の放射能を測定して分配係数をもとめた。

(^{125}Sb の製造) 金属スズ5gをTRIGA-II型原子炉で熱中性子束 2×10^{12} n/cm²·secで5時間照射した。照射したスズは60日間冷却してから50mlの濃塩酸に溶解し、希釈して5N塩酸溶液として、おだやかに加熱しながら臭素を橙色が消えなくなるまで滴下してアンチモンを Sb(V) に酸化した。この溶液に同量の酢酸エチルを加えて1分間振とうして有機相に ^{125}Sb を抽出した。抽出率は90%であった。抽出液は5Nの塩酸と振とうし洗浄した。この操作を数回くりかえし抽出液中のスズを取り除いた。これに濃塩酸15mlを加えてから酢酸エチルを蒸発させ、無担体の ^{125}Sb 3 μCi を含む濃塩酸溶液約6mlを得た。

(ジェネレーター からの ^{125m}Te の溶離) 100~200メッシュのCl型樹脂を下端にガラスウールをつめた径1.0cmのガラス管に流しこみ長さ6cmのカラムをつくった。これに $^{125}\text{Sb(V)}$ の濃塩酸溶液1mlを通して、 ^{125}Sb を樹脂に吸着させ、さらに濃塩酸50mlを通して洗浄したものをジェネレーター とした。このジェネレーター に1N塩酸、0.9%食塩水、蒸留水、1N水酸化ナトリウム溶液を溶離液として流速0.7ml/min. で通し、流出液を5mlずつ試験管にとり、その放射能を測定して ^{125m}Te の溶離曲線をもとめた。

結果 Fig. 1に塩酸溶液中のテルルの K_d を、Table. 1に0.9%食塩水と蒸留水中の K_d を示す。Fig. 2に ^{125m}Te の溶離実験の結果を示す。溶離液が蒸留水の場合、 ^{125m}Te はほとんど溶離されず、また水酸化ナトリウム溶液のときは、 ^{125m}Te と同時

に¹²⁵Sbもかなり溶離される。食塩水の場合、溶離液10mlで約92%流出するので最も良いと思われる。TPB抽出による測定の結果、溶離液中の^{125m}TeはTe(IV)として存在することがわかった。

* 分析化学, 6, 160 (1957).

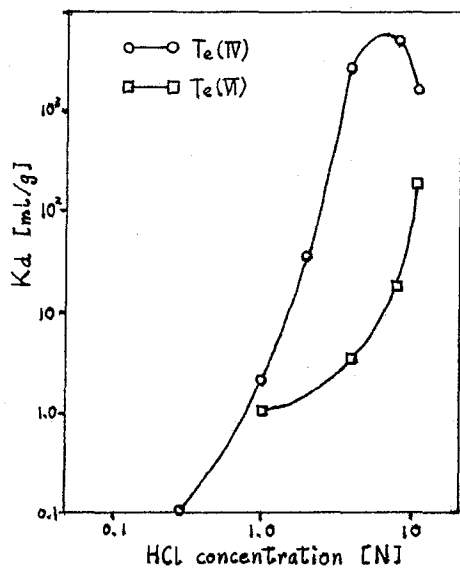


Fig. 1 Distribution coefficients of Te(IV) and Te(VI)

	0.9% NaCl	H ₂ O
Te(IV)	2.2	3.9×10
Te(VI)	1.9	3.9×10^2

Table 1 Distribution coefficients of Te(IV) and Te(VI)

I
C

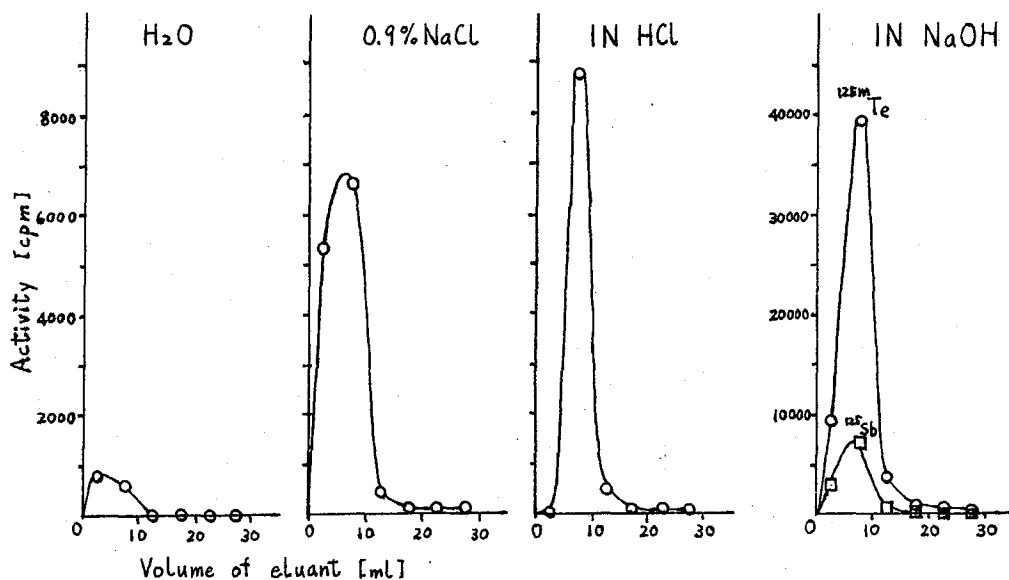


Fig. 2 Elution curve of ^{125m}Te

(都立大・理)〇村松久和, 矢野倉 泉, 中原弘道

【緒言】 外殻電子の内部転換強度の化学効果が直接検出されて以来、内部転換を用いて化学状態の研究がされはじめている。化学結合は主に最外殻電子が寄与し、その電子密度の変化は、外殻電子の内部転換の確率に影響を与える。この確率、すなわち、内部転換係数(α)の絶対値の測定は困難であるため、化学結合に影響されない内殻の内部転換係数との比の測定を行えば、この比の中に化学状態が反映するはずである。

この化学効果を調べる目的で、まず線源として $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($T_{1/2}=250\text{d}$)を選び、 $^{116}\text{Cd}(\alpha, n)^{119\text{m}}\text{Sn}$ 反応の励起関数の測定、無担体分離法、空芯 β 線スペクトロメータ用線源の作製法を検討した。

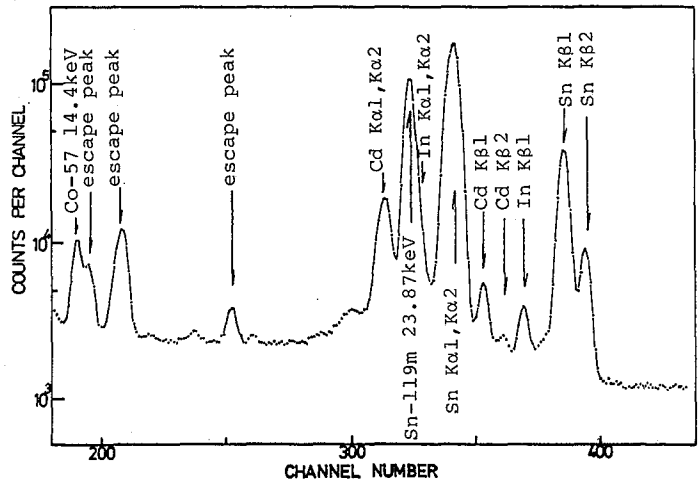
【実験】

α 粒子照射 α 粒子照射は、理化学研究所サイクロトロンを用いて、入射エネルギー25 MeVで行った。励起関数測定用のターゲットは、購入した濃縮同位体(^{116}Cd ; 98.07%, 化学形 CdO)を NaCN 溶液に溶かしたものを浴として、Ni foil (8.9 mg/cm^2)上に、厚さ約 8 mg/cm^2 に電着したものを5枚スタックとして用いた。Production 用ターゲットは、高電流照射に耐え得るよう考慮して、しんちゅう製のターゲット・ホルダー上に直接電着し、冷水冷却しつつ、常圧下で照射を行なった。この方法で、 $10\mu\text{A}$ 程度のビーム電流に対してもターゲットの異常はなかった。

励起関数の測定 スタック・ターゲットは、まず Ge(Li) 検出器による β 線測定を行なった後、pure Ge 検出器により、目的核種 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ の23.87 keVの γ 線を非破壊で測定した。

スペクトルの一部を図1に示す。ターゲットのいくつかは、それぞれわずかながら含まれている ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd より $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($T_{1/2}=115\text{d}$)が生成しており、それによって由来する In K-Xray ($K\alpha_1$ 24.2 keV, $K\alpha_2$ 24.0 keV)が、 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ の23.87 keVの線と複合ピークを形成したが、常法に

図1 Low energy photon spectrum (Intrinsic Ge)



むらまつひさお・やのくらみのる・なほはらひろみち

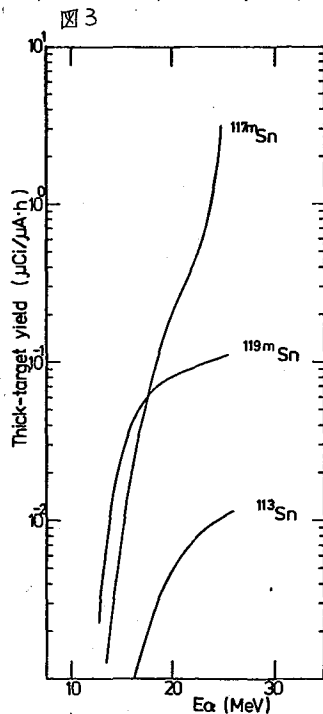
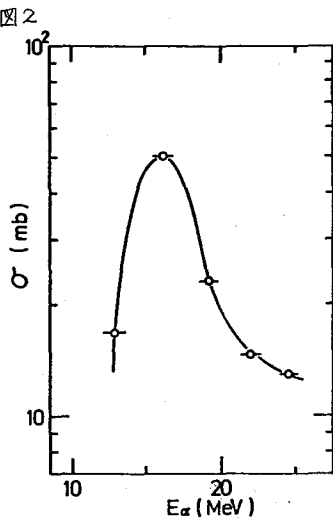
よりその影響を除去した。放射能の絶対化にあたっては、二つの問題があった。まず、23.87 keV γ 線の計数効率については、ターゲット上のビーム・スポットとほぼ同一の幾何形に銅板上に電着した ^{113}Sn を用いて、InのK-Xray ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$)に対する計数効率を求め、それを近似的に23.87 keV γ 線の計数効率として用いた。いま一つは、電着Cdターゲットは比較的厚いため、 γ 線のattenuationを考慮しなければならず、これは文献に記載されている質量減弱係数を用いて補正した。得られた励起関数を図2に示す。 α 粒子エネルギーは、「飛程-エネルギー関係」と、bakingのNi中に生成した ^{57}Co の励起関数から推定した。

化学分離 照射ターゲットは、HBrに溶かした後、4.5M HBr溶液からエチルエーテルで抽出を4回繰り返す。ほとんどのSnが有機相に移った後、 H_2O で逆抽出した。この際ターゲットのCdも少なからず抽出されるため、アンモニア性アルカリ溶液から、Beを捕集剤としてSnを水酸化物として沈殿分離した。その後、水酸化物を少量の塩酸に溶かし、陰イオン交換樹脂カラム (Dowex 1X8, 200-400 mesh, $0.13\text{ cm}^2 \times 15\text{ cm}$)を用いて、Snを 2NHNO_3 で溶離した。一連の操作では、同時に生成する $^{117\text{m}}\text{Sn}$ をトレーサーとして用いた。

Snの電着 空芯 β 線スペクトロメータ用の線源は、スペクトロメータの分解能との関連で、電着面のdimensionが制約され、また無担体Snの電着であることから、電解浴の容積はできるだけ小さいことが要求される。そのため、側面にスリット ($2\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, スリット巾可変)をもつ、セル容積1~1.5 cm^3 のアクリル樹脂製の電着セルを用いた。電着は、 0.1 N HCl 溶液から、陽極Pt線、陰極Sn板、電圧4V、電流密度 25 mA/cm^2 で20時間行った。

【結果】 図2より、 $^{116}\text{Cd}(\alpha, n)^{119\text{m}}\text{Sn}$ の反応断面積は、クーロン障壁で抑えられているのと、 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ が高スピント($1/2$)であることにより、ピークで約50 mbと小さい。したがって厚いターゲットに対する収率も、 $\sim 0.1\text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ と少ない。(図3)空芯 β 線スペクトロメータで、内部転換電子のエネルギースペクトルを測定する本実験の

目的からすれば、線源の放射能強度は、数十 μCi は必要であり、そのためには、何回かの高ビーム電流照射で放射能を積み上げる必要がある。また、現在化学分離97%、電着75%の化学収率が得られているが、さしあたって、最終の $^{119\text{m}}\text{Sn}$ 溶液を1~1.5 cm^3 に収率よく濃縮する技術と電着収率の向上が課題である。



(都立大理) ○中村 由美, 中原 弘道
(北里大薬) 村上 悠紀雄

< 緒言 >

著者らは昨年、カドミウムに ^3He を照射して核医学で有用な無担体 ^{111}In を製造する手法について報告した⁽¹⁾、今回は銀に α 粒子及び ^3He 粒子を照射する手法について検討してみた。 $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ 反応で ^{111}In を製造する手法はすでに報告されている。⁽²⁾ また、 $(^{109}\text{Ag} + \alpha)$ および $(^{107}\text{Ag} + \alpha)$ 反応によって生成される核種に関する詳しい励起関数は福島ら⁽³⁾ によって報告されている。本研究では、まず天然存在比の銀をターゲットとする場合の ^{111}In の thick-target yield 及び他核種の混入割合を調べ、さらに、 In の Ag , Cd からの化学分離精製法を検討した。また、福島らのデータとの一致性をしらべた。次に $(\text{Ag} + ^3\text{He})$ 反応によって生成される核種の生成断面積を求め、 ^3He 粒子によって誘起される核反応、とくに複合核形成過程では説明できない反応を系統的に理解するための基礎データを得ることを目的とした。

< 実験 >

ターゲット及び照射 銀ターゲットとして市販の $20\mu\text{m}$ 厚のフویلを使用した。この銀フویلと 4.635 mg/cm^2 のアルミニウム・フویلとを適宜くみ合わせて、ターゲット・スタックを作成した。照射は理化学研究所のサイクロトロンにて照射エネルギー約 38 MeV の α 粒子と ^3He 粒子でおこなった。各銀フویل中で平均粒子エネルギーは Williamson ら⁽⁴⁾ の飛程-エネルギー関係式から求めたが、スタック法では低エネルギー側でエネルギーの精度が悪くなるので、約 27 MeV の α , ^3He 粒子による照射も行った。ボーム電流はフアラデーカップを電流積算計について求めたが、 $0.5\sim 1\mu\text{A}$ の範囲であった。目的とする生成核種の半減期により、5分間照射と $15\sim 30$ 分間照射をおこなった。

γ線測定 生成核種の放射能測定は校正された 40cc Ge(Li) 半導体検出器— 2048 ch 高分析器にて、定立体角法によって行った。γ線のエネルギー及び光子抽出率としては、Table of Isotopes (Lederer, Hollander, Pearlman, 6th ed.) の値を採用した。

化学分離精製法 照射後、銀ターゲットを濃硝酸に溶かしてから溶液を 0.5N HNO_3 に調節する。これに等量の 15% (γ/v) HDEHP-n heptane を加えて In を抽出する。有機層中の In は 12N HCl で逆抽出する。 In の化学収率は約 95% で、 Ag , Cd の混入は検出されなかった。

< 結果 >

Fig. 1 に $(\text{Ag} + \alpha)$ 反応によって生成される主な In 核種の厚いターゲット収率 ($\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$) を示す。 ^{111}In は $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)$ 反応、 ^{110}In は $^{107}\text{Ag}(\alpha, n)$ 及び $^{109}(\alpha, 3n)$ 反応、 ^{109}In は $^{107}\text{Ag}(\alpha, 2n)$ 反応によってつくられる。照射直後に於ける ^{109}In と ^{110}In の混入度は大きいから、これら核種の半減期が割合に短い (4.3h と 4.9h) ので減衰を待てば純度の良い ^{111}In を得ることからできる。Fig. 2 に ^{111}In の生成量とその純度

($^{110}\text{In} + ^{109}\text{In}$)/ ^{111}In を照射エネルギー、冷却時間の関数として示した。この図からわかるように、40 MeV の照射エネルギーでは、冷却時間を57 時間以上にすれば、 ^{110}In と ^{109}In の混入率は1% 以下になり、 $130 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ の ^{111}In が得られる。Thakur's (2) は 30 MeV の α 粒子で照射終了時に $200 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ の ^{111}In が得られ、不純物として ^{109}In が混入すると報告している。本研究で得られた ($\text{Ag} + \alpha$) 反応の生成断面積は主要な生成核種については福島らの値とよく一致するが、($\alpha, \alpha n$) 反応などでは一致しないものもある。

Fig.3 に ($\text{Ag} + ^3\text{He}$) 反応で生成する主要な核種の断面積を示す。こゝらのデータは、渡着らが既に報告した、 ^3He 誘起の核反応データと一揃にして、 ^3He 粒子によって起される直接過程に近い核反応を系統的に理解するための一助とする。なお、図に示した核種が生成する核反応と Q 値は次の通りである。

^{109}In	$^{107}\text{Ag} (\text{h}, \text{n}) +5.7$	MeV	^{107}Cd	$^{107}\text{Ag} (\text{h}, \text{p}2\text{n}) -10.2$	MeV
	$^{109}\text{Ag} (\text{h}, \text{p}) -11.8$		^{105}Ag	$^{107}\text{Ag} (\text{h}, \alpha \text{n}) +3.1$	
^{110}In	$^{109}\text{Ag} (\text{h}, \text{n}) -3.6$			$^{109}\text{Ag} (\text{h}, \alpha 3\text{n}) -13.4$	
^{111}In	$^{109}\text{Ag} (\text{h}, \text{n}) +6.6$		^{106}Ag	$^{107}\text{Ag} (\text{h}, \alpha) +11.0$	
				$^{109}\text{Ag} (\text{h}, \alpha 2\text{n}) -5.4$	

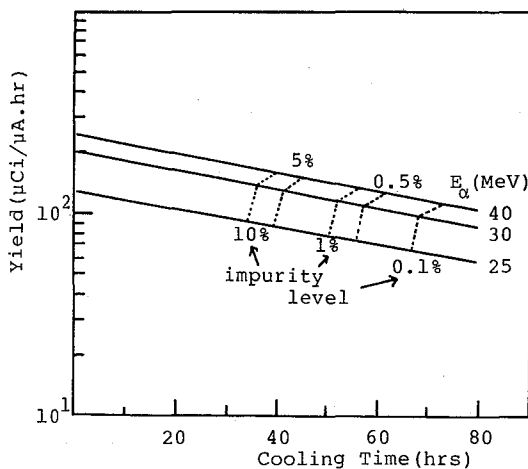


Fig.2. Yield of ^{111}In and impurity level as function of incident energy and cooling time ($\text{nat. Ag} + \alpha$)

< 文献 >

- (1) 中村ら, 日本化学会第37春季年会(1978) 1H04
- (2) M.L. Thakur, A.D. Nurm, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 23, 139 (1972)
- (3) S. Fukushima et al. Nucl. Phys. 41, 275 (1963); Nucl. Phys. 69, 273 (1965)
- (4) C.F. Williamson et al. CEA-R3042, Saclay (1966)

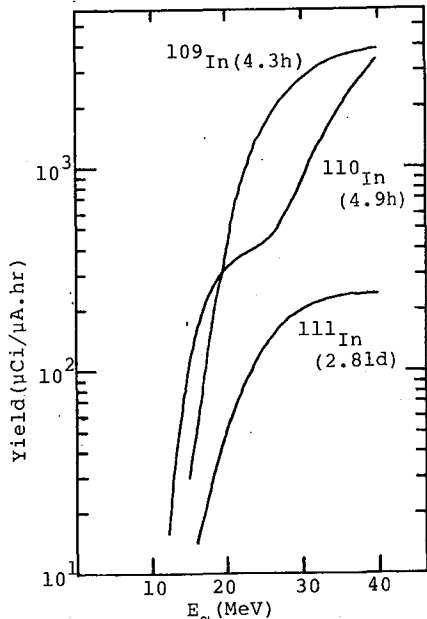


Fig.1. Thick Target Yield of ^{111}In ($\text{nat. Ag} + \alpha$)

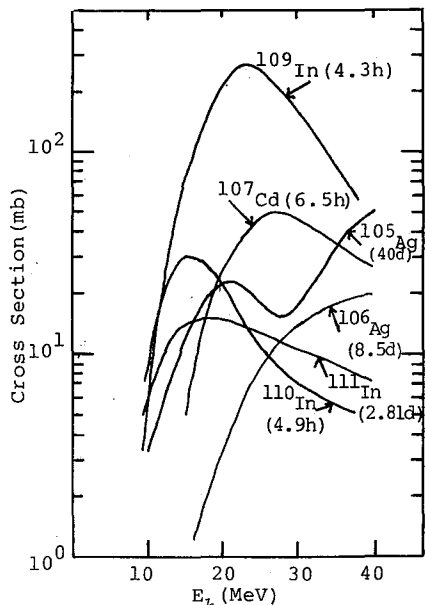


Fig.3 Excitation Function of ($\text{Ag} + \text{He}^3$) reaction

(東北大金研) ○山名 元・三頭聡明・鈴木 進

1. 緒言

Ac のトレーサとして現在まで利用されているのは、 ^{227}Ac (AcU 系列、 $t_{1/2} = 22 \text{ y}$) および ^{228}Ac (Th 系列、 $t_{1/2} = 6.13 \text{ h}$) の 2 核種だけである。しかし、これらの 2 核種は前者についてはその放射線による定量の困難さから、後者についてはその短寿命からトレーサとしてあまり有用でない。これらの 2 核種が持つトレーサとしての欠点を補う核種として、 ^{225}Ac (Np 系列、 $t_{1/2} = 10 \text{ d}$) が最も有力である。

今回、我々は ^{225}Ac の簡便かつ効率のよい無担体調製法として、

$^{226}\text{Ra} (\text{h. n.}) \xrightarrow{\beta^-} ^{225}\text{Ra} \xrightarrow{\beta^-} ^{225}\text{Ac}$ の反応を利用した方法について検討した。

γ線の照射には、電子 LINAC により得られる高エネルギーの制動放射線を利用し、この方法で ^{225}Ra および ^{225}Ac の製造を行った場合の生成量の見積り、およびターゲット物質中の種々の放射化学的不純物よりの ^{225}Ac の単離精製法について検討した。

2. 実験

1) γ線照射 高エネルギー光子による照射は、東北大理学部・核理研の電子 LINAC による最大エネルギー 30 ~ 60 MeV の電子線の制動放射線によって行った。ターゲットは RaCl_2 を約 0.5 mg 石英管に真空封入したもので、強制水冷しながら照射を行った。照射は表-1 に示した条件で 2 度行った。

2) 生成核種の定量 生成した ^{225}Ra の定量は、照射後のターゲットカプセルの α線スペクトロメトリを LEPS (pure Ge, Be窓 1 mi) によって行い、 ^{225}Ra の崩壊に伴う 40 keV の α線のピーク強度を解析して行った。また、(h. n.) 以外の核反応による生成物についても α線スペクトロメトリにより検討した。照射後のターゲットカプセルは 1 日毎に α線スペクトロメトリを行い、 ^{225}Ra の減衰とそれに伴う ^{225}Ac の成長を確認した。化学分離の後、回収した ^{225}Ac は、 ^{225}Ac と放射平衡にある ^{221}Fr の 218 keV の α線および、 ^{225}Ac の α線の計数によって行った。

3) 化学分離 照射後のターゲット中には ^{226}Ra 、 ^{225}Ra および ^{226}Ra の娘核種のうち比較的長寿命であって放射化学的汚染の対象となる ^{210}Po 、 ^{210}Pb 等が ^{225}Ac と共存しているためこれらより ^{225}Ac を単離精製しなければならぬ。今回は、2 度の照射の後、各々のカプセルは約 25 日間放置して ^{225}Ac の成長を待たせ、開封して塩酸溶液とし、各々について以下の 2 種の化学分離操作を試みた。

1. 陽イオン交換 (^{225}Ac よりの Ra, Po, Pb の粗分離) → HDEHP 抽出 (^{225}Ac の精製) ¹⁾
2. HDEHP 抽出 (Ra の分離除去) ¹⁾ → 陰イオン交換 (Pb の除去) → グラスフィルターへの吸着による Po の分離

3. 結果と考察

1) ^{225}Ra および ^{225}Ac の生成量 2 度の照射では各々表 1 のような生成量を得た。オス回照射では、ターゲットがオ一回の時に比して白金コンバータのより後方に位置したため光子の線束密度の減少により生成量が低下している。今回の実験では放射化学的収率について詳しく述べる事はできないが、だいた

この目安として、約 0.5 mg の $^{226}\text{RaO}_2$ に対して 60 MeV、約 100 μA

照射回	ビームエネルギー MeV	照射時間 分	平均ビーム電流 μA	^{225}Ra 生成量 μCi	^{225}Ac 生成量 μCi	^{225}Ac 分離法	^{225}Ac 化学収率 %
1.	50 MeV 30 MeV	6 分 17 分	約 100 ~ 120 μA	10.15 μCi	4.49 μCi	1.	95 % 以上
2.	60 MeV	14 分	約 140 μA	2.37 μCi	1.04 μCi	2.	90.7 %

の電子ビームカレントで約 1 日

の照射を行えば、数 μCi ~ 10 μCi の ^{225}Ra を製造できると考えられる。また、この ^{225}Ra より ^{225}Ac を約 3 ~ 5 μCi 得る事ができる。

2) 化学分離 2種の化学分離のうち 1. の過程では(図.1)ターゲット物質の塩酸溶液より陽イオン交換によって ^{226}Ra 、 ^{225}Ra 、 ^{210}Po 、 ^{210}Pb の大半を ^{225}Ac から除去し、 ^{226}Ra による少量の汚染を 1M-HDEHP 抽出によって完全に除去できた。1. の過程での ^{225}Ac の化学収率は 95% 以上である。2. の過程では、ターゲット物質の塩酸溶液からの HDEHP 抽出では ^{210}Po 、 ^{210}Pb および少量の ^{226}Ra が Ac フラクションに混入し、 ^{226}Ra の除去に抽出分離を3回行わねばならなかった。 ^{210}Pb は陰イオン交換によって除去できたが、 ^{210}Po は陽、陰イオン交換のどちらによっても除去できず、0.5 M 塩酸溶液よりの銀ワイヤへの自発析出による分離によっても除去不能であった。この時、Po はおそらくラジオコロイドとして存在していたと考えられる。最終的に ^{210}Po は、溶液を pH12 のアルカリ性にした後ガラス繊維濾紙を通し

、濾紙に Po と Ac を吸着させて、0.2 N 塩酸で Ac だけを溶離するという方法で Ac より分離した。 ^{226}Ra よりの ^{225}Ac の製造法という観点からはこの方法は操作が複雑で、 ^{225}Ac の回収率も低下しており適当ではない。図.1 に示した1. の分離過程を、この観点から推奨したい。

表.1 照射条件および生成量

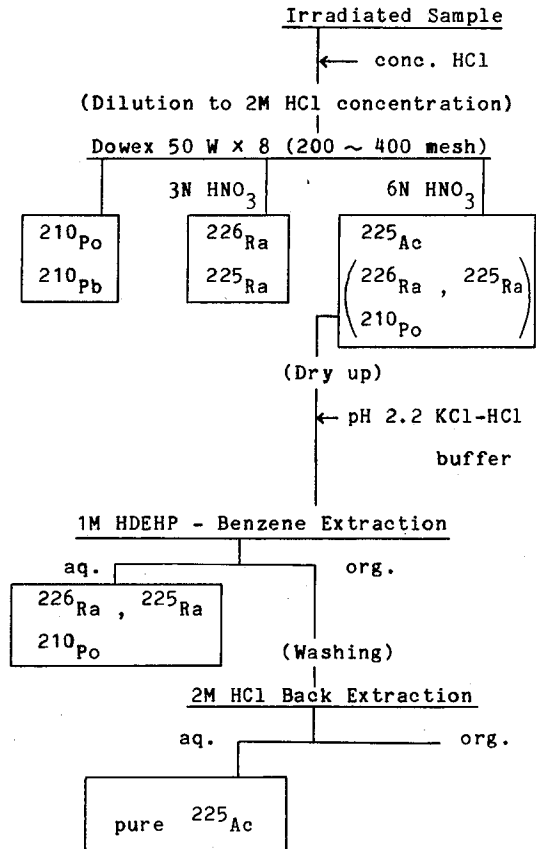


図.1 照射ターゲットよりの ^{225}Ac の単離精製

1.) T.Mitsugashira, H.Yamana and S.Suzuki

Bull. Chem. Soc. Jpn. ; Vol.50 - No.11 (1977)

気相電着法による崩壊核種の電着及び飛沫について
 近畿大理工 品川睦明 ○古嶋一敬 白金一若 亀井三津夫

(目的)

ラジオアイソトープ容器との間に電圧をかけ反跳体を電着させる気相電着法の一環として、 α 放射体および ^{32}P を用いて検討した結果、コレクターに放射性物質が電着することが認められた。本実験では β 壊変物質を主として選んで、その核種の気相電着状態について検討した。なお、電圧を加えない場合の飛沫と電着とを比較検討した。

(実験方法)

線源試料として用いた市販の ^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr および ^{137}mCs は各核種毎に、約 $1\ \mu\text{Ci}$ から $1\ \text{mCi}$ の強さに調製し、ステンレススチール試料皿上で蒸発乾固したものをを用いた。また、 ^{24}Na 、 ^{38}Cl 、 ^{76}As および ^{64}Cu などの短半減期核種は、近畿大原子炉(LTR-B)で各元素の炭酸塩または酸化物を用い、中性子束 $10^{17}\ \text{n/cm}^2/\text{sec}$ で50時間照射して製造し、ステンレススチール試料皿に入れた。この場合、自己吸収などの影響については十分考慮した。

気相電着法の装置は図-1のような装置を用い、対電極として厚さ $0.5\ \text{mm}$ 、直径 $25\ \text{mm}$ の円形銅板を用い、その表面に銅箔板(厚さ $0.04\ \text{mm}$)を取りつけて、コレクターとした。また、装置内の汚染状態を検討するため、円筒内の壁にトリアセートフィルムをはりつけた。このような装置を用い、電圧を $0\ \text{V}$ から $1500\ \text{V}$ の範囲で、一定時間、電着したのち、コレクターの銅箔板とアセートフィルムをGM計数装置およびオジオグラフ法を用い、電着状態および電着機構などを検討した。

また、反跳体の気相中の飛沫状態の検討には図-2のような、ポリエチレン製の箱を用い、底の部分に画用紙をはり、その中央部に線源を置き一定時間放置したのち、底の画用紙をオートラジオグラフ法に供し飛沫状態を検討した。

(結果)

1. 放射性核種の電着状態について。
 ^{32}P 、 ^{35}S は $5\sim 10\ \text{mm}$ 離れた $1000\sim 1500\ \text{V}$ の陰極コレクターにでも、放

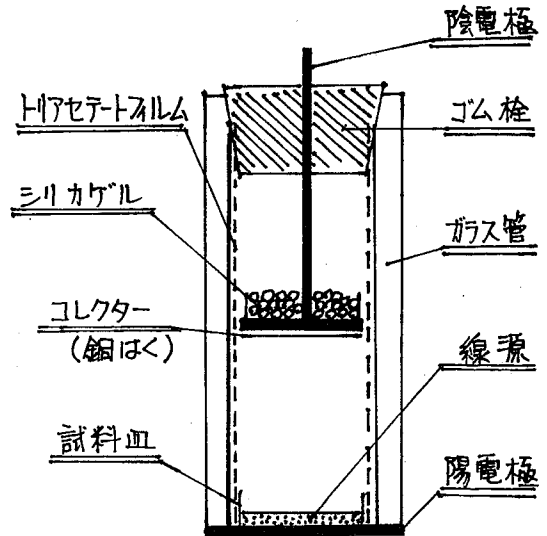


図-1 電着実験装置

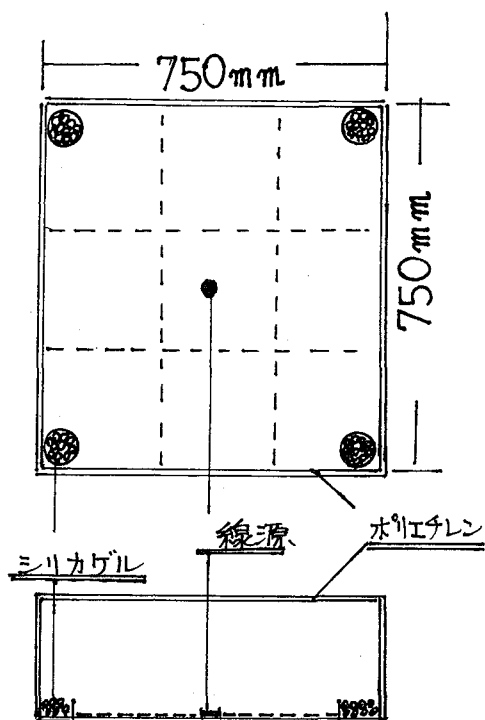


図-2 実験箱

るものと考えられる。 ^{35}S ・その他の場合も同様に未壊変体の同件と考えられる。

3. 反跳核種の気相中における(cpm)飛沫状態について。

^{32}P (1 mCi) を用い、56250 mm²の画用紙のオートラジオグラフィ法により、 ^{32}P の反跳飛沫状態について検討した結果、半径370 mm以内に飛散って分布している。しかし、線源の濃度により飛散距離が違ってくる。その他飛沫の諸条件および ^{35}S 、 ^{89}Sr などについても検討したので報告する。

これにより放射性核種の取扱い上に基礎的注意を必要とすることを知った。

射性の電着体が認められた。 ^{140}Ba 、 ^{137}Cs 、 ^{89}Sr などの核種についても、電着条件如何で電着する場合もある。 ^{38}Cl 、 ^{24}Na 、 ^{64}Cu などの核種の場合、線源試料の調製に大きく左右される。

その他、電着条件の電極間距離および電着などについても検討したので報告する。

2. コレクターの放射性核種の決定について。

コレクターの銅箔板をGM計数装置を用い、半減期を検討した結果、図-3のように ^{32}P は半減期が14.2日、 ^{35}S の場合は88日であり、文献値とほぼ同様の結果が得られた。即ち、 ^{32}P の場合、 ^{32}P がβ壊変し ^{32}S になり、 ^{32}S は電荷(+)を持っているため、対電極に向かって移動する。この際、 ^{32}S に未壊変の ^{32}P が付着して電着す

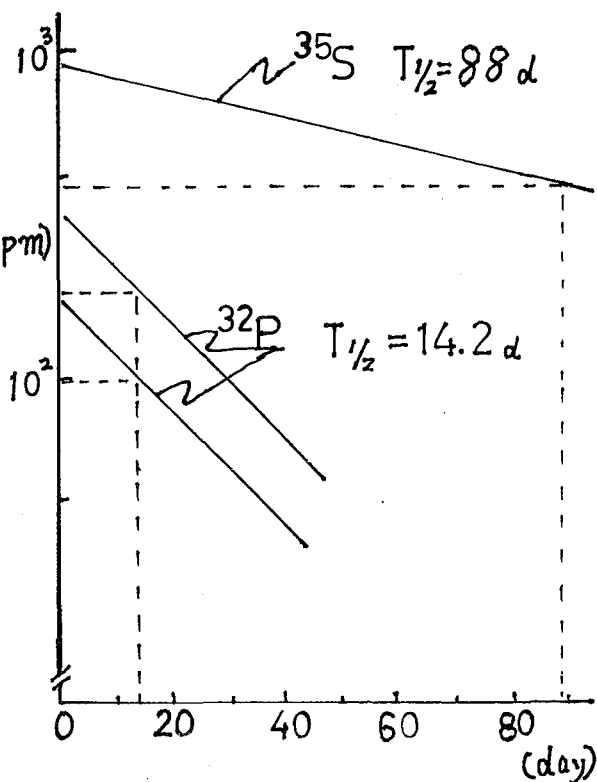


図-3 電着および付着物質の半減期

(阪大理) ○常吉俊宏 高橋成人 山本正弘 音在清輝

(緒言) 核反応生成物をオンラインで短時間に化学分離する方法として我々は連続ガスクロマトグラフィーを開発しつつあるが、その一貫として核反応反跳核種をガス化するためにK. J. Bachmannら^{1,2)}にならって有機ラジカルとの化学反応を計画した。我々の場合、連続ガスクロの技術的制限から沸点の低いメチル化合物を生成する事にし、彼らとは異なり安定で効率の高そうなアセトンの分解によるラジカル生成法をとった。連続ガスクロは常圧付近で行なうため光分解によるラジカル生成が望ましく現在実験を開始しているがこれについては次回に報告する事にし今回は減圧下の熱分解による結果を報告する。

核反応反跳生成物の模擬物として α 反跳核種を用いる事を考えたが天然崩壊系列を用いたBachmannらの実験データが予測値と極めて異なり複雑な様相を示しているため、 ^{209}Bi (安定、100%)を α 粒子で照射、 ^{207}At を生成し、これからの α 反跳 ^{203}Bi との反応効率を調べるという簡単な系を取り扱う事にした。

(実験) メチルラジカル生成は図1のように真空ラインを組み、(6)のセルの位置にBiあるいはSbのうすい金属鏡面をつくり(2)のアセトンの温度制御により1.5~2 Torr.の圧力にして(5)のヒーターでアセトンガスを約900°Cに加熱し先の金属鏡面が消滅してゆく等、又(6)

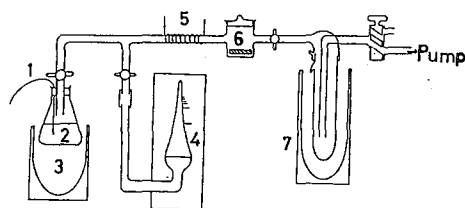


Fig. 1. Apparatus for the preparation of methyl compounds. (1) thermocouple (2) acetone (3) dewar(methanol-dryice) (4) MacLeod gauge (5) furnace (6) cell(metallic mirror or target) (7) dewar(liquid nitrogen)

と(7)の間に300°C程度のヒーターを入れるとヒーターの下流に再び金属鏡面ができる事から確認した。又、メチル化合物が生成した事はトラップ中の物質を質量分析にかける事により確かめた。

α 粒子照射は100 μm 厚のAl箔にBi金属を約5 mg/cm^2 蒸着したものをターゲットとし、核反応反跳で、生成した ^{207}At かうめ込まれるのを防ぐため裏のAlパッキングを上流に向けて、大阪大学核物理研究センターAVFサイクロトロンを用い、入射エネルギー80 MeV、電流約1.1 μA で3時間行なった。

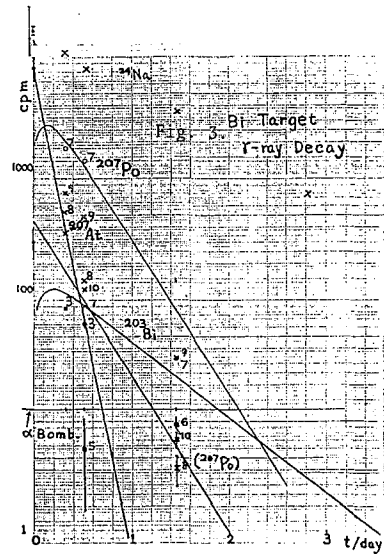
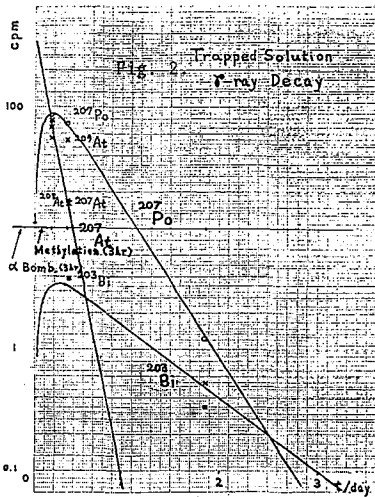
照射後のターゲットを表面から2mm離れた所に同じ大きさのAl箔をおき、ラジカル生成とは別の真空ライン中に投入し、生成 ^{207}At からの α 崩壊反跳による ^{203}Bi をうめ込ませ、反跳量の定量を試みた。

うめ込み終了後、先のメチルラジカル生成用真空ラインの(6)のセルに投入し前と同じ条件でメチルラジカルを生成、セル中のターゲット表面上に流し、約3

時間後にトラップ中のアセトン溶液を採取、60 cc Ge(Li)検出器でγ線を測定した。

同様に照射終了後のターゲット、反跳 ^{203}Bi をうめ込んだAlキャッチャー等をGe(Li)検出器によりγ線を測定、生長、崩壊を追跡した。
(結果及び考察)

図2にメチル化反応後のトラップ溶液、図3にターゲット自身のそれぞれγ線測定結果を生長、崩壊の形で示した。図3から求めた ^{207}At のそれぞれの反応断面積はJ. D. Stickler³⁾の6 MeV付近の実験値に



良く一致した。うめ込み後のAlキャッチャーからの ^{203}Bi のγ線スペクトルからは、今求めた ^{207}At の断面積と、α反跳レンジからの見積もり量との比較ができ、約5倍程、計算予測よりも多かった。原因としては照射中に生成 ^{207}At が熱的に拡散し表面近くに存在した事等が考えられる。メチル化反応後のトラップ溶液中には図2に示すように図3と同様 ^{207}At 、 ^{207}Po 等、反跳から捕捉できるはずの ^{203}Bi 以外の核種が大量に存在した。しかしながら図3の生長崩壊曲線とは明らかに異なりメチル化反応開始時からの ^{207}At 等Atのみの選択的移送と仮定した生長崩壊曲線と極めて良い一致を示した。メチル化反応をせずに、真空にしただけの場合やアセトンを流しただけの場合にはAtがトラップされず、明らかにメチルラジカルとの反応の結果である。うめ込みからの実験値対予測値の比をターゲット表面単原子層に存在する ^{207}At の量に乗じて、ラジカルと表面Atとの反応効率を求めると約85%となった。単原子層との反応を仮定したため数字自体には厳密性はないが、factor 2以内に効率が入っていることから表面一層のAtだけ、ほとんどの反応に参与したと見てよい様に見える。反跳 ^{203}Bi とのラジカルとの反応については表面反応からの ^{203}Bi の量が多か、ため誤差の範囲を出なかった。図2の生長崩壊曲線からはメチル化反応の初期の段階でAtがすべて移送されたものと思われ、表面反応終了後、Atが表面から除かれたあと、反跳 ^{203}Bi との反応を追うべく、現在、熱分解、光分解両面から反応を追跡中である。

(文献) 1) P. Hoffmann, K. Bachmann, H. Klenk, K.H. Lieser, Inorg. Nucl. Chem. Letters 7 (1971) 577

2) W. Trautmann, P. Hoffmann, K. Bachmann, J. Inorg. Nucl. Chem. 38 (1976) 2141

3) J.D. Stickler, K.J. Hofstetter, Phys. Rev. C 9 (1974) 1064

1. 緒言

同位体交換反応における交換反応速度におよぼす因子として 1) 溶質の濃度, 2) 温度, 3) 水素イオン濃度, 4) 光および放射線量, 5) 共存イオン, 6) 溶媒の影響などが考えられこれらについて多くの研究例がある。

先きのオ20回放射化学討論会においては, 放射線誘発同位体交換反応として Tl(I)-Tl(III) 硫酸溶液系を用いて行なった結果, 担体濃度 (Tl(I), Tl(III)), 放射線線量率 (I) および放射線誘発同位体交換反応速度 (R_{ex}) との関係式を導びきさらに交換反応機構についても言及した。

今回は, 同様に Tl(I)-Tl(III) 硫酸溶液系における種々のアルコール類を溶媒として添加したときの交換反応速度におよぼす効果について検討を行なった。

2. 実験

エチルエーテル抽出法により $^{204}\text{Tl}^+$ を分離精製し, 0.8N 硫酸溶液に溶解したものを交換反応のトレーサーとして用いた。Tl⁺ の担体は硫酸タリウムの市販品をそのまま用いた。Tl³⁺ の担体は, Tl⁺ の硫酸溶液にオゾンガスを約1昼夜通気し, 完全に Tl³⁺ に酸化した後過剰のオゾンと窒素ガスで除去したものを使用した。Tl⁺ および Tl³⁺ の担体濃度はそれぞれ $3.92 \sim 4.34 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の範囲内において 20°C で行なった。添加する溶媒として, エチルアルコール, メチルアルコール, イソプロピルアルコールおよびブチルアルコールを 0.1M ~ 0.8M の範囲において行ない, それぞれ交換反応速度をおめた。 $^{204}\text{Tl(I)}$ と $^{204}\text{Tl(III)}$ の分離はクロム酸タリウム沈殿法を用い, $^{204}\text{Tl(I)}$ を沈殿として分離し, G-M カウンターにより計数した。

交換反応については, 常法によりつぎのような McKay の式を用いて半交換時間および反応速度を算出した。

$$Rt = - \frac{\text{Tl(I)} \text{Tl(III)}}{\text{Tl(I)} + \text{Tl(III)}} \ln(1-F)$$

ここで F は交換分率である。

3. 結果および考察

上記の実験に従って, それぞれのアルコールを 0.1 ~ 0.8M の範囲において Tl(I)-Tl(III) 系に添加したとき得られた $\ln(1-F)$ と 時間 t と

はそれぞれに比例, なることが

の直線関係から反応速度定数を得た。またこの直線関係からアルコールとTl原子が配位して出来る solvato complex が交換に關するとは考えられない。アルコール濃度と交換反応速度との関係を図1に示した。図から明らかのように、ブチルアルコール、イソプロピルアルコールは添加濃度の増加と共に交換反応速度 R が上昇することがわかる。一方、エチルアルコール、メチルアルコールについては添加濃度の増加と共に交換反応速度が減少する。これらの結果は、交換が原子の衝突において起るとするならば、溶媒の誘電率 ϵ や溶媒和量などに交換反応速度 R に影響を及ぼさずであると考へた。交換反応速度に対する溶媒の効果についての例として KI とヨウ化ベンジルまたはヨウ化 p -ニトロベンジルの反応速度がメチルアルコール中とエチルアルコールにおいて異なるのは溶媒の誘電率の相違などによって説明されている¹⁾。

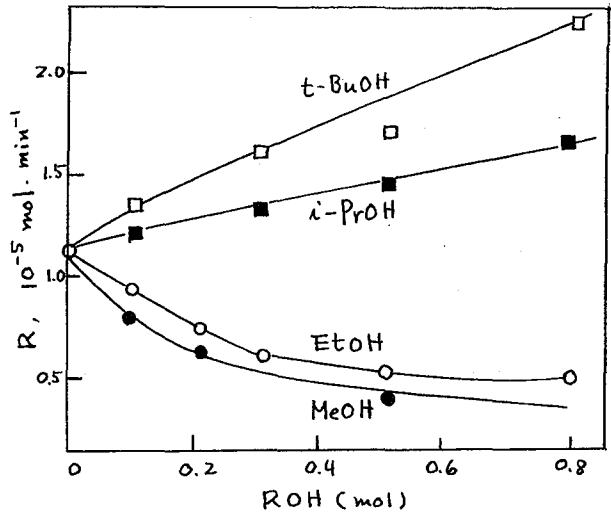


図1 交換反応速度とアルコール濃度

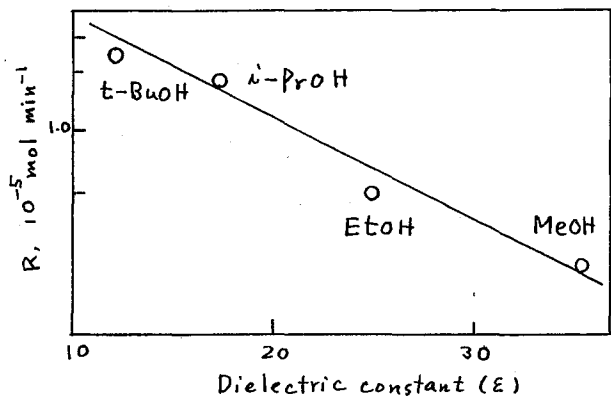


図2 交換反応速度と誘電率

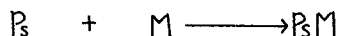
本研究においても、それぞれのアルコールの誘電率 ϵ と添加量 0.8 M の場合における交換反応速度の対数との関係は図2に示すようにほぼ直線的な関係が得られた。

しかし、この Tl(I) - Tl(III) 硫酸溶液におけるそれぞれの原子の有効荷電、活性複合体の半径の平均値および粒子間の静電的相互作用以外のかによっても交換反応が起ると考へられるので、定量的な説明は非常に困難である。

文献

1) P. Stilson, M. Kahn, J. Am. Chem. Soc., 75, 3579 (1953).

〔序〕 分子液体中におけるPs(ポジトロニウム)と反磁性有機分子M(たとえば、芳香族ニトロ化合物)との化学反応は、次のようなPs錯体形成反応と考えられている。^{1,2}



これまでにPsと、あるPs受容体との反応の速度定数 k が溶媒によってかなり変化することが報告されている。Psの反応が拡散律速であれば、 k と溶媒の粘性係数 η との間に、

$$k \propto \eta^{-1}$$

が成り立つことが期待される。しかしこの関係はPsとヨウ素との反応では成り立つが、他のPs受容体(たとえば、ニトロベンゼン)との反応の場合には、観測されない。^{1,2,3} Shantarovichらは、「あわ収縮モデル」によりPs反応の溶媒効果を説明しようとしているが^{2,4,5,6}このモデルには疑問な点もあるようなのでわれわれはこのモデルの疑問点を指摘し、これにかわる単純なモデルをPsの反応の溶媒効果に対して提案する。

〔あわモデル〕 分子液体中でPsはその周囲に一定の大きさのあわを形成していると考えられている。この「あわ」の半径は、Psが溶媒分子をおし広げようとする力と溶媒があわを圧縮する力との平衡によって決められる。Ps受容体を、深さ U_A (< 0)、半径 a の球対称井戸型ポテンシャルで近似すれば、Psと受容体が結合した時Psの感じるポテンシャルは図1のようになる。^{2,4}ここで半径 R 、高さ U_B のポテンシャル井戸は溶媒中に形成されたPsのあわをあらわしており、数多くの溶媒に対する U_B の値は文献^{7,8}に示されている。図1のようなポテンシャル中にあるPsのエネルギー E とあわの半径 R との関係は、

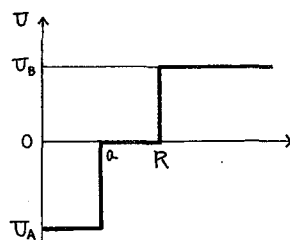


図1. Psと受容体が結合した時のPsの感じるポテンシャル

$$R = a + \frac{1}{2\beta} \ln \left\{ \left(\frac{\delta - \beta}{\delta + \beta} \right) \left(\frac{\alpha \cot(\alpha a) - \beta}{\alpha \cot(\alpha a) + \beta} \right) \right\} \quad (E \leq 0 \text{ のとき})$$

$$R = \frac{1}{\beta} \arctan \left(\frac{\delta x - \beta}{\delta + x\beta} \right) \quad \left(\frac{\delta x - \beta}{\delta + x\beta} \geq 0, E > 0 \text{ のとき} \right)$$

$$R = \frac{1}{\beta} \arctan \left(\frac{\delta x - \beta}{\delta + x\beta} \right) + \frac{\pi}{\beta} \quad \left(\frac{\delta x - \beta}{\delta + x\beta} < 0, E > 0 \text{ のとき} \right)$$

となる。ただし

$$\alpha = \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (E - U_A)} \quad , \quad \beta = \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} |E|} \quad , \quad \delta = \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (U_B - E)}$$

$$x = \frac{\alpha \tan(\beta a) \cot(\alpha a) - \beta}{\alpha \cot(\alpha a) + \beta \tan(\beta a)}$$

である。あわモデルによれば、Psの実際の状態はPsのエネルギー E だけではなく、

あわ形成による表面エネルギー $E_{surf} = 4\pi\sigma R^2$ (σ は溶媒の表面張力) を考慮した系全体のエネルギー $E_t = E + E_{surf}$ で決まることになる。 $U_A = -3.0\text{eV}$, $Q = 1.5\text{\AA}$ という P_5 受容体を想定し P_5 のエネルギー E , 表面エネルギー E_{surf} , 全エネルギー E_t をあわの大きさ R の関数として計算してみると図2のようになった。 Shantarovichらは、 P_5 が

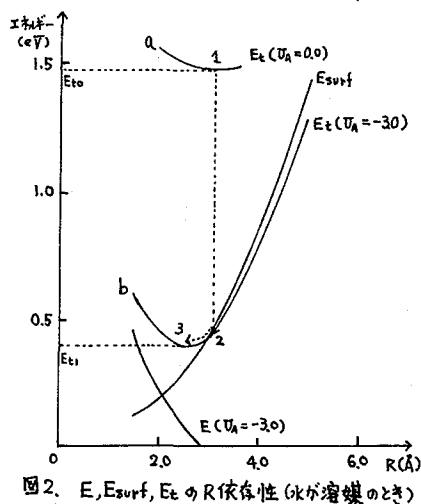


図2. E, E_{surf}, E_t の R 依存性 (水が溶媒のとき)

受容体と結合するとあわが収縮しそれに伴って P_5 のエネルギー E が上昇し、 $E \geq 0$ となると P_5 錯体が崩壊すると考えた。²⁴ 図2の結果から、 P_5 錯体が形成されるとあわが収縮することがわかる (図2で $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ という変化がおこる)。しかし Shantarovichらの意見のようにあわの収縮により P_5 錯体が崩壊するとは考えられない。あわが収縮すると確かに E は増加するが、表面エネルギーは減少し両者を合わせた全系のエネルギー E_t は最小となる。このときの E_t は、受容体と P_5 が別々に存在するときよりも小さく、 P_5 錯体が安定であることを示している。

〔 P_5 反応に対する溶媒の影響 〕

上に述べたことからわかるようにあわの縮む速さ (σ/r) が P_5 の反応性を決定するパラメーターとは考えられない。われわれは P_5 の反応性が溶媒によって変わるのは P_5 錯体形成の反応熱が異なるためと考えた。 P_5 (大きいあわ) + M \rightarrow P_5 M (小さいあわ) という反応の反応熱 Δ は P_5 錯体形成前後の E_t の差 (図2における曲線 a と b の最小値の差) に等しい。 $U_A = -3.0\text{eV}$, $Q = 1.5\text{\AA}$ の P_5 受容体について、いろいろな溶媒中での Δ を計算したところ、 Δ と溶媒中の P_5 のあわの全エネルギー E_{t0} との間に関連があることがわかった。従ってもし P_5 反応の溶

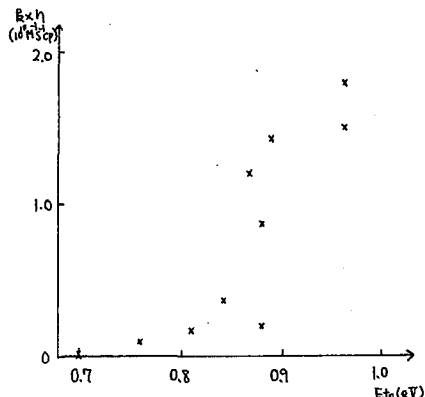


図3. いろいろな溶媒中でのニトロベンゼンと P_5 の反応性と溶媒中の P_5 のあわの全エネルギーとの相関

媒依存性が反応熱と関係しているならば、 E_{t0} と P_5 の反応性との間に関連が期待できる。ヨウ素と P_5 の反応で k と k' が比例していることから P_5 の反応は、拡散の速さの違いの影響も受けると思われる。いろいろな溶媒中のニトロベンゼンの拡散の速さの違いを考慮した反応性パラメーター $k \cdot r$ (k は文献^{5,9,10}より引用) と E_{t0} とのプロット (図3) はこの両者に相関があることを示している。従って反応熱の違いが P_5 反応の溶媒効果において重要であると思われる。

- 〔参考文献〕 1) W. J. Madia et al., J. Am. Chem. Soc., **97**, 5641 ('75), 2) V. I. Goldanskii et al., Appl. Phys., **3**, 335 ('74)
 3) S. J. Tao, J. Chem. Phys., **52**, 752 ('70), 4) A. P. Buchikhin et al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **212**, 1356 ('73)
 5) V. P. Shantarovich et al., Chem. Phys., **34**, 39 ('75), 6) I. B. Kerdina et al., Khim. Vys. Energ., **9**, 477 ('75)
 7) A. P. Buchikhin et al., Zhur. Eksp. Teor. Fiz., **60**, 1136 ('71), 8) Y. Ujihira et al., Appl. Phys., **16**, 71 ('78)
 9) E. S. Hall et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1690 ('78) 10) Y. C. Jean et al., J. Am. Chem. Soc., **99**, 7504 ('77)

(元大理, 榮煥大工*) 高島良正, 平田知貴子, 甲斐徳久,
西田哲明, 中山祐輔*

一昨年の放射化学討論会において、数%の鉄を含むアルカリ塩化物結晶のメスバウアースペクトル及びX線回折(粉末法)の測定により、アルカリ塩化物結晶内の欠陥構造について議論した。(1)

アルカリ塩化物結晶のうち、約3at%程度の鉄を含む塩化ルビジウムのメスバウアースペクトル(室温測定)については、 $\delta = 1.18 \text{ mm/s}^2$, $\Delta = 1.74 \text{ mm/s}^2$ の値をもつ高スピン型 Fe^{2+} の吸収が観察された。(図1)

(δ の値は金属鉄を基準とした値である。)

この吸収は、X線回折(粉末法)及び示差熱分析の結果から、塩化ルビジウム結晶内での塩化第一鉄の集合体によるものと解釈された。

しかしながら、この系について N_2 気流中 300°C で5hr程度までの等温アニーリング実験後のメスバウアースペクトルに変化がみられなかったことから、塩化ルビジウムと塩化第一鉄との間で化合物が生成している可能性も考えられる。

そこで今回は、塩化ルビジウムと塩化第一鉄との間で生成されると考えられる化合物の調製を試み、メスバウアースペクトル及びX線回折(粉末法)の測定を行った。

生成される化合物で現在まで知られている情報は、表1に示すとおりである。

表1

組成比 (Rb/Fe)	化合物	メスバウアーパラメーター (室温)	結晶型(4)
1	RbFeCl_3	1.11 mm/s^2	1.47 mm/s^2 (文献2,3) 六方晶系
2	Rb_2FeCl_4	*	?
3	Rb_3FeCl_5	*	正方晶系

*現在まで報告されていない。

塩化ルビジウム-塩化第一鉄系の相図(4)をもとにして、各組成比(塩化ルビジウムをやや多めに加える)になるように秤量し、磁裂又は石英ルツボに入れ、電気炉を用いて調製を行った。用いた試薬 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への熱分解反応をおさえるため、あらかじめ H_2 気流中 300°C で1hr、塩化第一鉄(四水塩)の脱水を行い、その後 N_2 気流中で 600°C 、1hrの溶解を行い、自然放冷することにより試料を得た。

得られた試料のX線回折(粉末法)パターンは、すでに結晶構造のわかっている CsFeCl_3 及び Cs_3FeCl_5 (それぞれ RbFeCl_3 及び Rb_3FeCl_5 の結晶構造と同形である。)の回折パターンと非常によく類似したパターンを示し、おのおの回折線がやや高角側へ位置していることがわかった。これはRbのイオン半径がCsのそれより小さいことを考え合わせると納得できる。

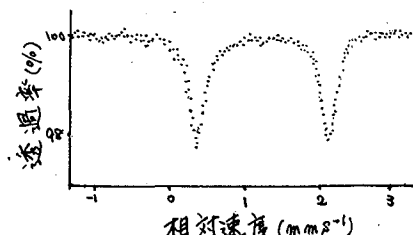


図1. 3.2at%の鉄を含む塩化ルビジウムのメスバウアースペクトル

得られた化合物、 RbFeCl_3 のメスバウアーパラメーター（室温）は、 $\delta = 1.08 \text{ mms}^{-1}$ 、 $\Delta = 1.47 \text{ mms}^{-1}$ で文献値（2, 3）とよく一致しており、 Rb_3FeCl_5 の場合には、 $\delta = 0.95 \text{ mms}^{-1}$ 、 $\Delta = 1.04 \text{ mms}^{-1}$ という値から、高スピン型 Fe^{2+} の吸収によるものとわかった。（図2）又、この調製法では、 Rb_2FeCl_4 は生成されなかった。

そこで、溶融温度、時間を変化させ（ $500^\circ\text{C} - 3\text{hr}$ 、 $525^\circ\text{C} - 2.5\text{hr}$ 、 $550^\circ\text{C} - 2\text{hr}$ 、 $600^\circ\text{C} - 30\text{min}$ & 1hr ）、その後、急冷する方法を試みた。X線回折（粉末法）の結果、 RbFeCl_3 及び Rb_3FeCl_5 固有の回折パターンに、さらに新しい回折パターンがあらわれているのがわかった。

メスバウアースペクトル（室温）については、 $\delta \approx 1.18 \text{ mms}^{-1}$ 、 $\Delta \approx 1.68 \text{ mms}^{-1}$ の値をもつ強い吸収が観察された。この吸収についての考察は、現在検討中である。

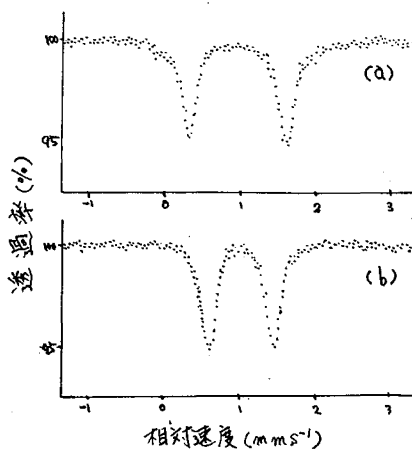


図2、(a) RbFeCl_3 、(b) Rb_3FeCl_5 のメスバウアースペクトル

参考文献

- (1) 高島良正, 甲斐徳久, 西田哲明, 第21回放射化学討論会要旨集, 2A01, 48 (1977)
Y. Takashima, N. Kai, T. Nishida and L. Chandler, J. Phys., 40, C2-566 (1979)
- (2) P. A. Montano, E. Cohen, H. Shechter and J. Makovsky, Phys. Rev. B, 7, 1180 (1973)
- (3) P. A. Montano, H. Shechter, E. Cohen and J. Makovsky, Phys. Rev. B, 9, 1066 (1974)
- (4) H. J. Seifert und K. Klatyk, Z. anorg. allg. chem., 342, 1 (1966)

IC10

いくつかのスピオン平衡コバルト(II)錯体の 発光メスバウアースペクトル

(九大理) 前田米蔵 ○天塩寛紀 高島良正

^{57}Co の E.C. 壊変において生じる ^{57}Fe の異常酸化状態の生成は、これまで、自動放射線分解、Internal Pressure, Coulomb Fragmentation、コバルト錯体の格子の影響等とで説明されて来た。

本研究においては、コバルト錯体の基底状態が、いかに ^{57}Co の E.C. 壊変の後遺効果に影響するかを調べるために、いくつかのスピオン平衡コバルト(II)錯体の発光メスバウアースペクトルを測定した。用いたサンプルは、 $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{tri}-(2\text{-pyridyl})\text{amine})_2](\text{ClO}_4)_2$ である。ここで、terpy は $\alpha, \alpha', \alpha''$ -terpyridine である。また、発光スペクトルの測定は、室温、液体窒素温度、ドライアイス温度 ($[\text{Co}(\text{tri}-(2\text{-pyridyl})\text{amine})_2](\text{ClO}_4)_2$ のみ) について行った。

1) $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

この錯体は、液体窒素温度において low-spin、室温において 60% が low-spin 状態に在ることが磁化率の測定において分っている。液体窒素温度及び室温の発光メスバウアースペクトルにおいて見られる π - γ ($\delta = 0.2 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta = 1.0 \text{ mms}^{-1}$) は、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ の吸収メスバウアースペクトルにおいて得られた値 ($\delta = 0.2 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta = 1.06 \text{ mms}^{-1}$) と良く一致している。また、両温度のスペクトルに見られる π - γ ($\delta = 0 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta = 0.8 \text{ mms}^{-1}$) は、 ^{57}Co (E.C.) ^{57}Fe において生じる γ 線や低エネルギー X 線による放射線分解において生じた low-spin Fe(II) であると推定される。また、液体窒素温度においてのみ見られる π - γ は、その π - γ より low-spin Fe(II) と考えられる。

2) $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$

この錯体は、室温では、5%、液体窒素温度で 40% が low-spin のスピオン平衡錯体である。液体窒素温度でのスペクトルは、low-spin Fe(II), Fe(III), 及び high-spin Fe(II) から成っており、室温では 2 種類の low-spin Fe(II) の π - γ から成っている。 ^{57}Co の E.C. 壊変において生じた可変 ^{57}Fe は、 ^{57}Co 錯体と同じ基底状態にあり、その後 Fe 錯体の基底状態に初ると考えられる。液体窒素温度において見られる high-spin Fe(II) の成分は、 ^{57}Fe が Co の matrix の雰囲気中に在るために生じたと考えられる。また、室温においてこの錯体が殆ど high-spin 状態に在るにもかかわらず、発光スペクトルにおいて low-spin の化学種による π - γ しか見られるのは、温度上昇と共に Co 錯体の配位子場及び格子の雰囲気の状態に留る寿命が短く、そのため Fe 錯体の状態 (雰囲気) に初ったためと考えられる。ここで $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ に ^{57}Fe をドープした錯体の吸収メスバウアースペクトルは、low-spin と示している。また、 $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ とこれに ^{57}Fe とドープした粉末 X 線回折スペクトルは、同一のスペクトルを与える。また、これは、Pütlichらが行った $[\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ の結果と

一致している。

3) $[^{57}\text{Co}(\text{tri}-(2\text{-pyridyl})\text{amine})_2](\text{ClO}_4)_2$

この錯体は室温では high-spin, 液体窒素温度では low-spin の錯体である。各温度のスเปクトルに見られる $\delta = 0.4, 0.45, 0.36 \text{ mm s}^{-1}$ のシグナルは

$[\text{Fe}(\text{tri}-(2\text{-pyridyl})\text{amine})_2](\text{ClO}_4)_2$ の吸収スเปクトルにおいて得られたパラメータと良く一致している。液体窒素温度において見られる $\delta = 0.74 \text{ mm s}^{-1}, \Delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ のピークは ligand が放射線分解を受け low-spin 状態を取り得るため、生じた化学種と考えられる。またドライアイス温度及び室温において見られる

$\delta = 0.5 \text{ mm s}^{-1}, \Delta = 0.91 \text{ mm s}^{-1}$ 及び $\delta = 0.55 \text{ mm s}^{-1}, \Delta = 0.98 \text{ mm s}^{-1}$ のピークは他の Co(II) の錯体において報告された発光メスバウアー・スเปクトルの室温付近で見られる high-spin Fe(II) の化学種であると推定される。

この他に $[^{57}\text{Co}(\text{phns})_2](\text{NO}_3)_2$ (phns: 1,10-phenanthroline-2-carbothioamide) の発光メスバウアー・スเปクトルについても報告する予定である。

Table The Mössbauer parameters of some cobalt(II) complexes

	δ	Δ	Γ	S(%)		δ	Δ	Γ	S(%)
$[^{57}\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					$[^{57}\text{Co}(\text{tri}-(2\text{-pyridyl})\text{amine})_2](\text{ClO}_4)_2$				
80 K	0.07	1.99	0.51	14	80 K	0.58	3.11	1.05	15
	0.20	1.08	0.26	16		-0.04	—	0.22	25
	0.09	0.75	0.45	70		0.40	—	0.54	41
300 K	0.21	0.99	0.44	44		0.74	0.48	0.41	19
	0	0.82	0.28	56	200 K	0.45	3.20	0.30	8
$[^{57}\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$	δ	Δ	Γ	S(%)		-0.03	—	0.20	32
80 K	0.16	2.50	0.41	9		0.45	—	0.36	21
	0.24	0.99	0.32	13		0.50	0.91	0.45	38
	0.93	1.92	0.60	78	300 K	-0.01	—	0.26	29
300 K	0.22	1.18	0.30	34		0.36	—	0.69	43
	0.06	0.74	0.33	66		0.55	0.98	0.56	28
$[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ doped with ^{57}Fe	δ	Δ			$[\text{Fe}(\text{tri}-(2\text{-pyridyl})\text{amine})_2](\text{ClO}_4)_2$	δ	Δ	Γ	
80 K	0.34	1.00			80 K	0.42	0.19	0.26	
300 K	0.23	1.05			300 K	0.37	0.16	0.27	

δ, Δ, Γ ; mm s^{-1}

参考文献

- 1) W. M. Reiff J. Am. Chem. Soc., 96, 3829 (1974)
- 2) P. Grütlich Angew. Chem. internat. Edit., 9, 637 (1970)

メスバウアー分光法を用いたホウ酸カリウムガラスの非架橋酸素に関する研究
(九大理) ○西田哲明・塩月宜子・高島良正

ホウ酸塩ガラス中での非架橋酸素の生成開始濃度については、幾つかの説があるが、最近20%付近(22~23%, 文献1)でその生成が開始されるという報告がなされた。ガラスの構造に関しては、ホウ酸塩ガラスとその他のケイ酸塩ガラスやリン酸塩ガラスと比較した場合に大きな違いが一つだけある。それは、中心原子の配位に関する点であり、後者は常に4配位(SiやPを中心とする正四面体構造)をとるのに対し、前者はそのアルカリ濃度の違いによりBを中心とする正三角形(低アルカリの場合)から正四面体型へと構造に変化を生じる。このBO₃原子団(sp²混成軌道)からBO₄原子団(sp³混成軌道)への変化についてはBray(2)によって研究がなされ、アルカリ濃度の増加と共にBO₄原子団の割合が増加することが報告されている。このBO₄原子団の生成にともない、架橋酸素原子と非架橋酸素原子のいずれかが生成されるのであるが、これに関する論文は上記の文献1の他にはあまり見あたらない。著者等はメスバウアー分光法を用い、アルカリ濃度の異なるホウ酸カリウムガラスのγ線照射効果から非架橋酸素に関する知見を得ることができたので報告する。

実験

XK₂O·(100-X)B₂O₃·7Fe₂O₃の一般式(X=10, 15, 20, 23, 26, 30, 35, 40)で示されるホウ酸カリウムガラスを、電気炉を用いて調整し、⁶⁰Co-γ線照射前後のメスバウアースペクトルの測定を行なった。また XK₂O·(100-X)B₂O₃·0.3⁵⁷Fe₂O₃(X=15, 20, 25, 30, 40)で示されるガラス試料についても同様の研究を行なった。

結果

γ線照射後(3×10⁸R)のガラスのメスバウアーパラメータのうちで異性体シフトの値は、照射前に比べて減少を示した。(図1)。これに対し、四極分裂の値はγ線照射により変化が観測されなかった。(図2)。異性体シフトの値の減少はFe³⁺の

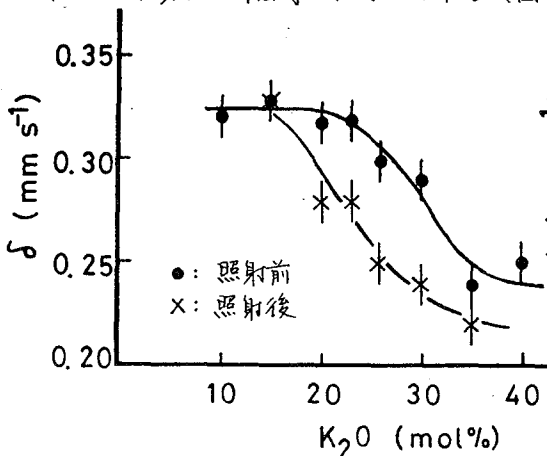


図1. γ線照射前後の異性体シフトの値

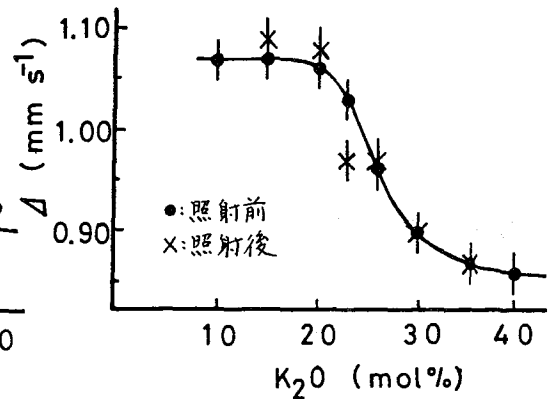


図2. γ線照射前後の四極分裂の値

原子核の位置におけるs電子密度の増加を意味しており、 γ 線照射の結果酸素原子から Fe^{2+} の方へ一部電子が移動したと考えられるが、 Fe^{2+} による吸収は観測されなかったため、この電子移動の割合は小さいものと思われる。この異化体シフトの値の減少が、20 mol%以上の組成をもつガラスに限られていることは注目に値する。

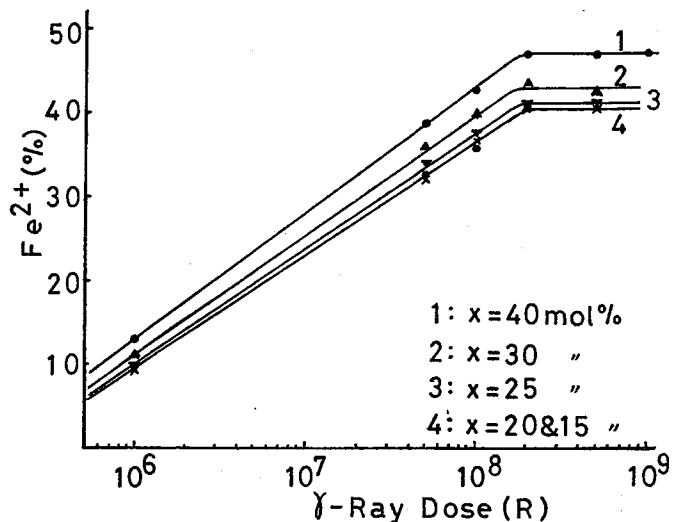


図3. γ 線照射により生じた Fe^{2+} による吸収の割合

Fe^{2+} 上へ移動する電子数は γ 線量と共に増加するこ

とが予想されるが、異化体シフトの値の減少には限度があるので、ガラス試料中の Fe^{2+} 濃度を低くして同様の実験を行なった。その結果、 γ 線照射により、新たに Fe^{2+} による吸収が観測され、その面積強度は γ 線量と共に増加した(図3)。 $2 \times 10^8 R$ 付近で Fe^{2+} の増大は停止し、ほぼ一定の値を示している。この一定領域では、 γ 線照射により生じた Fe^{2+} の割合は γ 線量には依存せず、組成にのみ依存していると考えることができる。すなわちアルカリ濃度が最も高い試料($x=40 mol\%$)の場合が Fe^{2+} の割合が最も大きく、濃度の減少と共に Fe^{2+} の値は減少している。 $x=15$ および $20 mol\%$ の場合は、誤差の範囲で同一の値を示していると思われる。この一定領域での Fe^{2+} の値をアルカリ濃度に対してプロットすると図4が得られる。この図から、酸化カリウム濃度が20%以下の場合と、それを超える場合とでは γ 線に対する反応性が異なることがわかる。 Fe^{2+} の周囲の環境の違いは、酸素の架橋状態の有無だけであるから、これらのガラスではアルカリ濃度が20 mol%以上になると非架橋酸素の生成が始まり、その割合はアルカリ濃度と共に増大すると考えられる。これは図1の結果とも一致している。 $x=40 mol\%$ の場合には、非架橋酸素の割合は約17%であることが図4から推定される。この数値の妥当性については、先に述べたBrayによる四面体に関する研究(2)から推定される値とよく一致しているものと思われる。

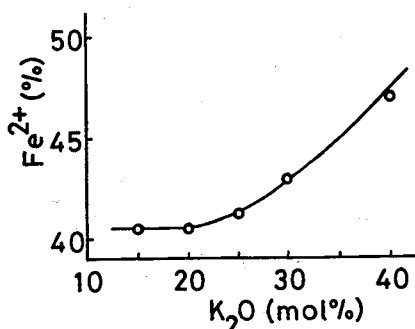


図4. アルカリ濃度と Fe^{2+} (%)の関係

参考文献

- (1) F. Assabghy et al., J. Non-Crystalline Solids, **23**, 81 (1977)
- (2) P. J. Bray, Interaction of Radiation with Solids, Plenum Press, New York (1967)

ホウ酸塩ガラスでは、アルカリ濃度が高くなるとホウ素原子を中心とした四面体 (BO₄) の割合が増していくことが知られている。しかしながら、非架橋酸素の生成に関しては報告例が極めて少ない。ホウ酸塩ガラス中の Fe³⁺ に関するメスバウアーパラメータは、アルカリ濃度 20 mol% 付近で減少を示す。これは非架橋酸素の生成による Fe³⁺ の周囲の対称性の増加と、Fe³⁺ の位置における s 電子密度の増大と説明された (文献 1)。今回は、ホウ酸カリウムガラスに熱中性子照射をおこない、照射試料のメスバウアースペクトルを測定し、熱中性子照射効果から非架橋酸素原子についての知見を得る目的で実験をおこなった。

実験

K₂O, H₃BO₃ と Fe₂O₃ を計算量秤りとり、混合して白金るつぼの中へ入れ、電気炉中で 1000°C・3 時間加熱溶融させる。その後、水を入れたビーカー中に白金るつぼを浸して急冷する。ホウ酸塩ガラスは一般式 xK₂O・(100-x)B₂O₃・7Fe₂O₃ で示され、x = 10, 15, 20, 23, 26, 30, 35, 40 の試料を調製した。熱中性子照射は、立教大学原子炉 (5 × 10¹⁶ n/cm²・sec) で、6 時間、30 分及び 3 分の照射をおこなった。

結果

照射後のホウ酸塩ガラスは、照射時間 6 時間、30 分の試料は失透をおこしていたが、3 分の試料は失透をおこしていなかった。照射時間 3 分の試料は照射時間が短いため、未照射試料とほとんど変化がないと考えられる。失透をおこしている試料の場合は、部分的な結晶化がおきていることが考えられるが、X 線回折の測定を行なった結果、位相角側に照射前と同様に、幅の広い散乱吸収が観測されるだけで結晶性物質の存在は確認されなかった。この照射試料のメスバウアースペクトル (室温) は、正四面体対称の高スピン型 Fe³⁺ 特有の二つの分裂したピークから成っている (図 1)。これらのメスバウアーパラメータを表 1, 2 に示す。照射試料も未照射試料と同様、四極分裂、異性体ツフトはアルカリ濃度 20 mol% 付近で減少しているが、照射試料の異性体ツフトは、未照射試料と比較してより顕著に減少している。原子炉内においては中性子のほかには γ 線の影響が考えられる。そこで、著者等

図 1. 10 mol% アルカリを含むホウ酸塩ガラスのメスバウアースペクトル

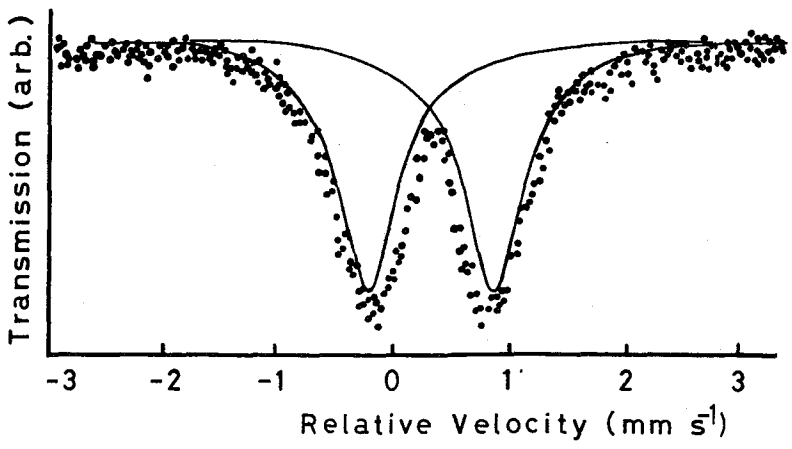


図 1. 10 mol% アルカリを含むホウ酸塩ガラスのメスバウアースペクトル

がおこなった。同一試料の室温における ^{60}Co - γ 線照射実験の結果と比較すると、 γ 線照射試料と熱中性子照射試料の異性体シフトと四極分裂のアルカリ濃度に対する変化は非常に類似している。図2, 3に熱中性子照射(照射時間6時間)後のメスバウアーパラメータの値を、 ^{60}Co - γ 線照射の結果と併せて示す。

表1. 熱中性子照射(6時間)後のメスバウアーパラメータ

X	δ (mms $^{-1}$)	Δ (mms $^{-1}$)
10	0.33	1.19
15	0.32	1.19
20	0.31	1.09
23	0.27	0.98
26	0.24	0.95
30	0.25	0.93
35	0.24	0.91
40	0.24	0.87

表2. ^{60}Co - γ 線照射(30分)後のメスバウアーパラメータ

X	δ (mms $^{-1}$)	Δ (mms $^{-1}$)
10	0.33	1.29
15	0.34	1.20
20	0.31	1.10
23	0.28	1.01
26	0.24	0.98
30	0.23	0.94
35	0.24	0.96
40	0.27	0.83

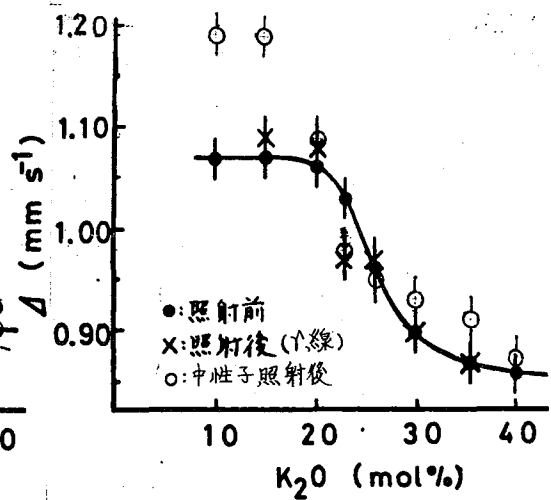
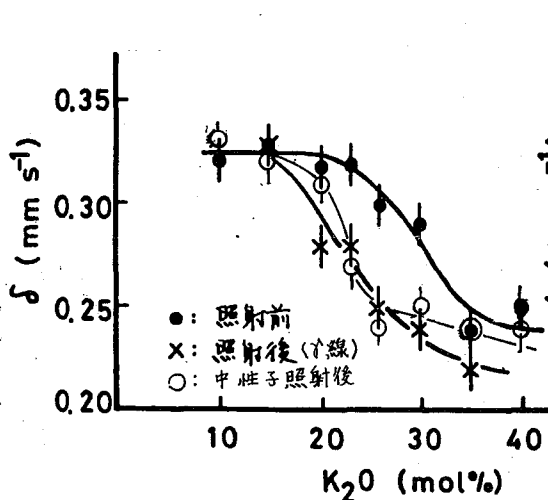


図2. 熱中性子照射及び γ 線照射前後の異性体シフトの値 図3. 熱中性子及び γ 線照射前後の四極分裂の値

熱中性子照射により、 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ の核反応が生じて Fe^{3+} のまわりの立体配置や Fe^{3+} の電子密度に影響を及ぼすことが期待されるが、今回得られた結果からは熱中性子による照射効果と原子炉内の γ 線による照射効果とを区別することは困難である。したがって、図2の結果は炉内 γ 線によるS電子密度の増大と考えられる。また、熱中性子照射後の四極分裂の値(図3)は、 ^{60}Co - γ 線照射後の場合とほとんど同じであるが、低アルカリ濃度の場合、その値が大きくなっている。このことは、ホウ素原子と結合している架橋酸素原子の位置が、 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応の結果歪んでしまうためと思われる。

参考文献

西田哲明・高島良正, 第22回放射化学討論会講演要旨集 3A06 (1978)

(広島大理) 市坂純雄・○山田雅明・祢宜田久男

1. 演者らはこれまでに^{119m}SnCl₂付加化合物についてメスバウアー発光スペクトルを測定し、配位子によりSn⁴⁺のaliovalent speciesの観測されることを報告した。¹⁾ これらaliovalentの安定化の機構としては(1)autoradiolysis, (2)荷電緩和, (3)正の荷電による解裂などが提案されている。本研究ではその機構を追求する目的で、種々の凍結溶媒中での^{119m}SnCl₂の発光スペクトルの測定を行った。また4価のスズ化合物のうち、単一のピークからなる吸収スペクトルを示すSnBr₄錯体について発光スペクトルを測定し、配位子のautoradiolysisによる還元機構を検討した。

2. 試料の調製は前回¹⁾と同様にして得た^{119m}SnCl₂を窒素雰囲気中で種々の溶媒(CH₃)₂SO, C₂H₅OH, CH₃OH, C₄H₈O, C₅H₅N, HCONH₂)に溶かして10⁻²M溶液とし、液体窒素で急冷し、さらに液体ヘリウムで20Kに冷却して固体状態で発光スペクトルを測定した。また別固にSnCl₂の凍結溶媒中での吸収スペクトルを観測し、Sn²⁺のみの存在状態を確認した。

^{119m}SnBr₄錯体は^{119m}Snに担体として粉末スズを加え臭素で処理してSnBr₄とした後、クロロホルムまたは四塩化炭素溶媒中で種々の配位子(CH₃)₂SO, Ph₂SO, C₅H₅NO, C₅H₅N)と反応させ合成した。測定は前回と同様にして行った。¹⁾ 得られたスペクトルから最小二乗法でベストフィットの曲線を求め、メスバウアーパラメーターである異性体シフト(δ), 四極分裂(Δ), 半値巾(Γ)および吸収強度の値を得た。

3. (a) 凍結溶媒中でのSnCl₂の吸収スペクトルはSnCl₂付加化合物のスペクトルと同様な形をなす(図1)。

しかし異性体シフト, 四極分裂はいずれも付加化合物のものにくらべ幾分大きな値が得られた。これは配位子とスズ原子の結合強度が凍結溶媒中では幾分弱く、より多くの配位子がスズ原子と相互作用しているためと考えられる。次に発光スペクトルのメスバウアーパラメーターを表1に示す。いずれの溶媒中においてもaliovalentであるSn⁴⁺が観測された。スペクトルの解析はすべてのピークの半値巾を同じにし、Sn²⁺の異性体シフトの値を吸収スペクトルのものと同じとして行った。一例として(CH₃)₂SO溶媒のスペクトルを図1に示す。(CH₃)₂SOは低温固相では電子を捕捉しやすいので^{119m}SnのIγ(IC)壊変によって放出された

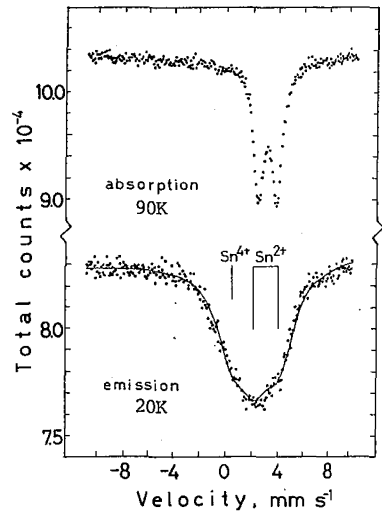


図1. (CH₃)₂SO溶媒中における^{119m}SnCl₂のメスバウアースペクトル。

表1. 凍結溶媒中における^{119m}SnCl₂の発光スペクトルのメスバウアーパラメーター

Solvents	Sn ²⁺			Sn ⁴⁺	A(Sn ⁴⁺) / A(Total)
	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	
C ₄ H ₈ O	3.63	2.13	3.10	0.60	0.29
C ₅ H ₅ N	3.44	1.88	2.75	0.62	0.28
(CH ₃) ₂ SO (20K)	3.61	1.95	2.93	0.82	0.30
" (90K)	3.61	2.27	3.02	0.34*	0.33
C ₂ H ₅ OH	3.41	2.46	3.90	0.64	0.28
HCONH ₂	3.61	1.65	3.21	0.82	0.32
CH ₃ OH	3.51	2.10	3.15	0.59	0.26

オージェ電子を捕捉する可能性がある²⁾。そして Sn^{4+} の状態がメスバウアー効果観測時(10^{-7} ~ 10^{-8} 秒)に観測される。溶媒中での Sn^{4+} の全体に対する強度比が $\text{SnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 付加化合物の発光スペクトルの値(48%)¹⁾に比べて減少しているのは周囲の $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 溶媒分子が関与しているものと考えられる。90Kにおいても $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 溶媒中での $^{119}\text{m}\text{SnCl}_2$ の発光スペクトルを測定したが、 Sn^{4+} の強度比はほとんど変化しなかった。他の溶媒中における発光スペクトルを測定したが、いずれも Sn^{4+} の強度比は20~30%であり同様なスペクトルが得られた。

(b) 4価の臭化スズ錯体においても線源マトリックスの酸化状態と異なるaliovalentの状態が観察された。得られたスペクトルの中から一例として図2に $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ のスペクトルを示す。また表2にはそれらのメスバウアーデータをまとめた。観測されたaliovalentは四極分裂をもつ Sn^{2+} とし、 Sn^{2+} と Sn^{4+} の半値巾は別の値として解析した。 Sn^{2+} の全体に対する強度比を表2の右端に示す。20Kにおいて $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 錯体では Sn^{2+} の強度比が40%と大きいのにくらべ Ph_2SO 錯体では13%と小さい。また Ph_2SO を除く他の錯体においては Sn^{2+} の強度比の温度変化がはっきりと観測された。これは一般に後遺効果における $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ の還元は放射線分解によって生じるラジカルによると考えられていることと矛盾しない。 Ph_2SO 錯体における Sn^{2+} の強度比が $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 錯体よりもかなり小さいことはフェニル基が放射線に対してかなり安定であるためとみられる。一方 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ は放射線分解により $\text{CH}_3 \cdot$ ラジカルを生じやすいことが報告されており³⁾ Sn^{2+} の強度比が大きいことは生じた $\text{CH}_3 \cdot$ ラジカルが低温状態においてかなり強い還元性をもつことを示す。これはまた以前報告した $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ 付加化合物の発光スペクトルの場合、 Sn^{4+} ピークの強度比が $\text{L}=\text{Ph}_2\text{SO} > \text{L}=(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ であるのは $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 付加化合物では放射線によって生じる $\text{CH}_3 \cdot$ ラジカルの還元性のためであると説明できる。以上より、 Sn^{4+} の発光スペクトルで観測される Sn^{2+} の安定化機構はautoradiolysisによる還元であるのに比べて Sn^{2+} の場合は周囲の物質による電子捕捉による荷電緩和の機構によってメスバウアー効果観測時に Sn^{4+} の状態が存在していると考えられる。

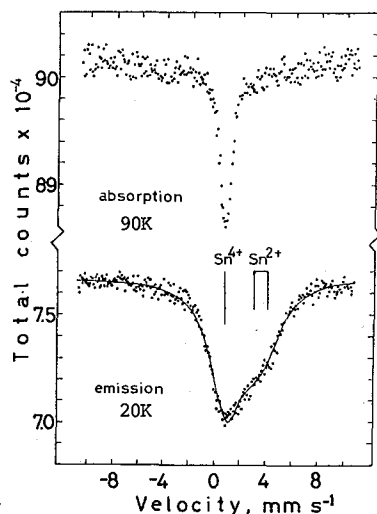


図2. $^{119}\text{m}\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ のメスバウアースペクトル。

表2.

$^{119}\text{m}\text{SnBr}_4$ 錯体の発光スペクトルのメスバウアーパラメーター

Compounds	Sn^{4+}		Sn^{2+}			A(Sn^{2+}) A(Total)
	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	
$\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (20K)	0.99	3.07	3.54	0.99	3.21	0.40
" (90K)	0.78	2.47	3.44	0.95	2.65	0.28
$\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ (20K)	0.87	2.54	3.43	1.66	2.56	0.13
" (90K)	0.85	2.52	3.50	1.66	2.56	0.13
$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (20K)	0.90	2.78	3.55	1.32	3.01	0.22
" (90K)	0.77	2.20	3.54	1.35	2.45	0.17
$\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (20K)	0.49	3.21	3.33	1.47	3.25	0.22
" (90K)	0.37	2.51	3.70	1.48	2.54	0.11

文献 1) S. Ichiba, M. Yamada, H. Negita, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **35**, 31 (1978).

2) T. K. Cooper, D. C. Walker, H. A. Gillis, N. V. Klassen, *Can. J. Chem.*, **51**, 2195 (1973).

3) Y. J. Chung, K. Nishikida, F. Williams, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1882 (1974).

ICI4

^{119m}Te , ^{119}Sb をドーピングした Se , SnSe における
 ^{119}Sn -メスバウアー 発光 スペクトル

(理研) ○安部 静子, 安部 文敏

これまで ^{119m}Te , ^{119}Sb で標識されたテルル, アンチモン化合物について,
 ^{119}Sn -メスバウアー発光スペクトルを測定し, EC壊変により生成する ^{119}Sn の化
 学状態や格子位置を研究してきた。ここでは, これらの結果をもとに, Se 単体や
 SnSe 中に化学的にあるいは核反応により導入された ^{119m}Te , ^{119}Sb の発光ス
 ペクトルから EC壊変の結果生成する ^{119}Sn の存在状態, さらに親核種 ^{119m}Te ,
 ^{119}Sb の格子位置を調べた結果を報告する。

(a) $\text{Se}(^{119m}\text{Te})$: 40 MeV の α 粒子 (約 300 mC) で照射した Sn 板を王
 水に溶解したのち, 乾固し, 3N 塩酸溶液として, Na_2SO_3 と塩酸ヒドラジンで
 ^{119m}Te を Se と共沈させた。共沈をくり返したのち, Se と ^{119m}Te を共に昇華し
 精製した。昇華物を Ar 気流中, 260°C で融解した。

(b) $^{120}\text{SnSe}(^{119m}\text{Te})$: 上のようにして得た $\text{Se}(^{119m}\text{Te})$ と ^{120}Sn (98.4%) を
 原子比で 1:1 にはかりとり, Ar 気流中 920°C で融解したのち, 徐冷して固かさ
 せた。

(c) p-照射 SnSe : $^{120}\text{SnSe}$ を 16 MeV プロトン ($\sim 4 \mu\text{A} \times 5 \text{hr}$) で
 照射し, そのまま測定試料とした。

(d) α -照射 SnSe : $^{117}\text{SnSe}$ を 38 MeV の α 粒子 ($\sim 1 \mu\text{A} \times 10 \text{hr}$) で
 照射し, 測定試料とした。

これらの試料を線源とし, BaSnO_3 ($0.9 \text{mg } ^{119}\text{Sn}/\text{cm}^2$) を吸収体として, 液体
 窒素温度でメスバウアー発光スペクトルを測定した。

(a) $\text{Se}(^{119m}\text{Te})$: Se 中の希薄
 な Te は, ランダムに Se をおきか
 えていることが知られており,
 ^{119m}Te は Se 単体において Se の位置を占め
 ていることが明らかである。得られ
 た発光スペクトルを, 図 1(a) に示
 す。実線はダブルットとシングレット
 を仮定した最小二乗法の計算結果
 である。異性体シフト (IS) 3.2 mm/s
 のダブルットは, SnSe の IS 3.38
 mm/s に近いことから, Se を
 配位した 2 価の ^{119}Sn に帰属される。
 四極分裂 (QS) は 1.5 mm/s で,

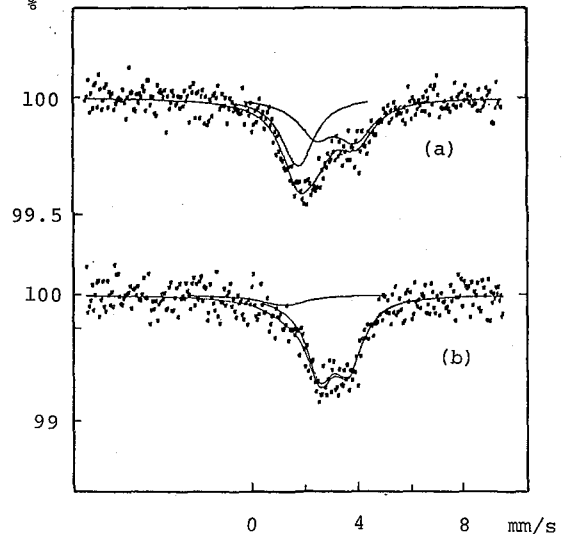


図 1. メスバウアー発光スペクトル
 (a) $\text{Se}(^{119m}\text{Te})$, (b) $^{120}\text{SnSe}(^{119m}\text{Te})$

SnSeの0.80 mm/sにくらべて、かなり大きく、 ^{119}Sn の周囲のSeの配置は、SnSeのそれとはかなり異なることがわかる。シングレットのIS 1.78 mm/sは、SnSe₂の1.45 mm/sより大きく、むしろ0.5% SnをSe単体に加えて、融解した試料のIS 1.70 mm/sに近い。いずれにしてもこのピークは、Seでかこまれた4価の ^{119}Sn に帰属される。

(b) $^{120}\text{SnSe} (^{119m}\text{Te})$:

この試料の場合壊変前の ^{119m}Te の格子位置は確定されない。結果は図1(b)に示す。実線はダブルレットとシングレットを仮定した解析の結果である。IS 3.09 mm/sのダブルレットは、Seを配位した2価の ^{119}Sn に、IS 1.3 mm/sのシングレットは、Seを配位した4価の ^{119}Sn に帰属される。 $^{120}\text{SnSe} (^{119m}\text{Te})$ では、 $^{120}\text{Sn} ^{119m}\text{Te}$ の場合(^{119}Sn はSn, Te両サイトに分布す

表I ^{119m}Te , ^{119}Sb を含むSeおよびSnSeのメスバウアーパラメーター (BaSnO₃標準)

	IS	QS	半値巾	帰属
Se(^{119m}Te)	3.2 mm/s 1.78	1.5 mm/s —	1.6 mm/s 1.49	Sn(II)
				Sn(IV)
$^{120}\text{SnSe} (^{119m}\text{Te})$	3.09	1.09	1.30	Sn(II)
	~1.3	—	~2.1	Sn(IV)
p-照射 $^{120}\text{SnSe}$	3.27	0.79	1.20	Sn(II)
α照射 $^{117}\text{SnSe}$	4.20 3.09	— 1.25	1.08 1.49	Sn(II)
				Sn(IV)
	1.51 0.79	1.01 —	1.24 1.07	Sn(II)
				Sn(IV)

るとは異なり、Sn原子を第一配位圏にもつ ^{119}Sn は見出されなかった。

(c) p-照射 $^{120}\text{SnSe}$: この試料はIS 3.27 mm/s, QS 0.79 mm/sのダブルレットをふえ、SnSeの吸収スペクトルとほとんど一致する。これは、 ^{119}Sn がSnサイトにあることを示しており、親核種 ^{119}Sb もSnの位置に存在していたことがわかる。(^{119}Sb のEC壊変に伴う反跳エネルギーは、1.4 eVと小さく、娘核種 ^{119}Sn は ^{119}Sb の位置にとどまる。) (p, 2n)反応によって生成した ^{119}Sb は、数百eVの反跳エネルギーを持ち、その減速過程の最終段階において、SnあるいはSeを置換するか、または、原子向けきに止まると考えられるが、これらはすべて、照射中あるいは、照射後にSnサイトに移動して安定化するものと考えられる。p-照射したSnTeでは、 ^{119}Sb はSn, Te両サイトにほぼ等しく分布したが、SnSeでは、SbとSeの原子半径や電気陰性度がかなり異なるために、 ^{119}Sb はSnの位置に選択的に安定化すると思われる。p-照射SnSeでは、陽子照射による放射線損傷は、特に認められなかった。

(d) α-照射SnSe: これは上記のいずれにも見られない複雑な発光スペクトルを示した。一例として、2つのシングレットと2つのダブルレットとして解析した結果を表Iに示す。IS 3.09および1.51 mm/sのダブルレットは、それぞれSeを配位した2価と4価の ^{119}Sn に帰属される。これらのQSは、それぞれ1.3, 1.0 mm/sと大きいことから、 ^{119}Sn の周囲はかなりの損傷を受けている可能性がある。このシングレットIS 0.79および4.20 mm/sの帰属は、検討中である。

(東大理・東大原子センター*)

○ 竹田満洲雄 伊藤泰男* 高野武美* 富永 健

1. 序: メスバウアー分光法は広く化学に応用されているが, ^{57}Fe や ^{119}Sn に関する研究が圧倒的に多く, ^{197}Au のメスバウアー効果の測定は少ない。その理由の一つは ^{197}Pt 線源が短寿命 ($T_{1/2} = 18\text{h}$)であること, メスバウアーγ線のエネルギー(77.3keV)が高いため低温測定を要することなどの実験的な困難さである。われわれは ^{197}Au のメスバウアー分光法の化学への応用を目的として, 装置の試作と ^{197}Pt メスバウアー線源の調製を検討し¹⁾, 金(III)化合物について得られたメスバウアースペクトルの予備的な結果について既に報告した²⁾。本報では, その後のデータを加えて ^{197}Au メスバウアースペクトルの測定とその構造化学への応用例として, 従来メスバウアースペクトルの報告がない金(III)錯体の測定によって得られた構造化学的知見について報告する。

2. ^{197}Au メスバウアースペクトルの測定: 装置はメスバウアーコントローラー(S600)およびトランスデューサー(K3)(共にオースタン社製;)ーザン・サイエティイック社製のNS-900波高分析器にカップル)と線源および吸収体を20Kまで冷却するためのクライオスタットからなる。クライオスタット内には, 図1に示すようにクライオミニ冷凍機(大阪酸素工業製)を組みこんでいる。ドップラー速度領域は $\pm 13\text{mms}^{-1}$ で十分であったが, この速度較正にはレーザー干渉計を用いた。77.3keVのメスバウアーγ線の選別には低エネルギー用純Ge検出器を用いた。図2に天然白金および ^{196}Pt 濃縮白金(97.51%)をJRR-4原子炉, Tパイプで3時間照射後2時間減衰させたものについて, この検出器を用いて得られたγ線およびX線のスペクトルを示すが, 77.3keVγ線は65.1~68.8keVのPtおよびAuのKα X線(天然白金では, さらにHgのKα₁, 70.8keVが存在)と

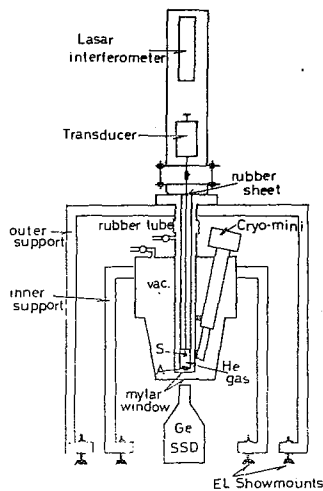


Fig.1. APPARATUS FOR MÖSSBAUER MEASUREMENTS AT 20K

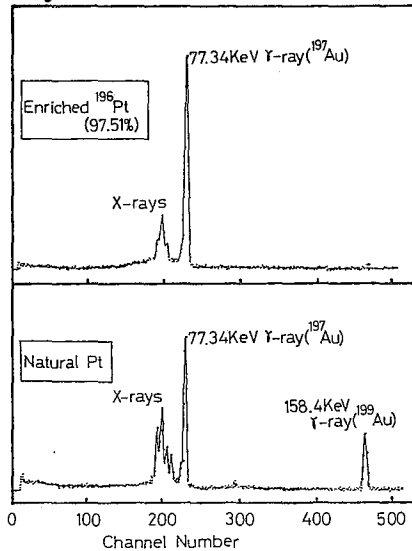


Fig.2.

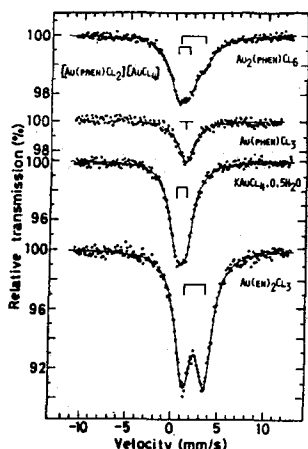


Fig. 3. ^{197}Au MÖSSBAUER SPECTRA AT 20K. RELATIVE TO $^{197}\text{Au/Pt}$ AT 20K.

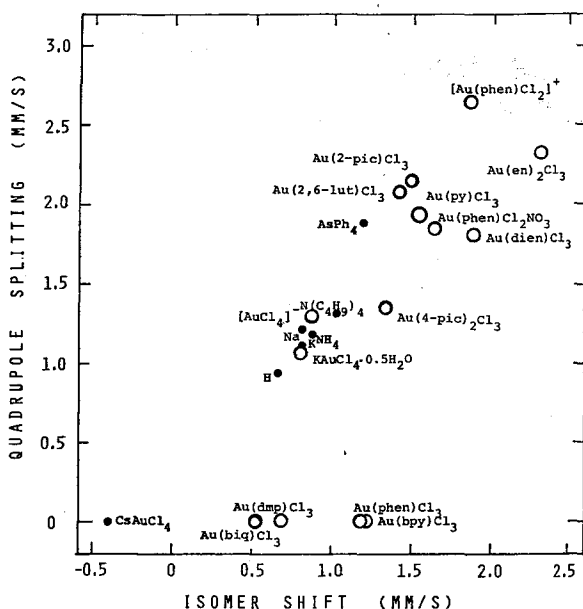


Fig. 4. Relation between Isomer shift and Quadrupole splitting: ○ This study, ● $\text{MAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}^{(3)}$ ($M=\text{H, Na, K, NH}_4, \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{AsPh}_4, \text{Cs}$).

よく分離している。メスバウアー線に関して高計数率が得られること(検出器の飽和現象があるため)および選別のS/N比が良いことのために、 ^{196}Pt 濃縮白金を用いた方が良質のメスバウアースペクトルが得られたので、メスバウアー線源としては、さきの ^{196}Pt 濃縮白金40mgをJRR-4原子炉で(または6時間照射(約25mCiまたは50mCiの ^{197}Pt が生成)したものを用いた。吸収体としてエチレンジアミン(en)、ジエチレントリアミン(dien, 三座配位子)、フェナンスロリン(phen)、2,2'-ビピリジル(bpy)、2,9-ジメチル-1,10-フェナンスロリン(dmp)、2,2'-ビキノリル(biq)、ピロジジン(py)、2-メチルピロジジン(2-pic)、4-メチルピロジジン(4-pic)および2,6-ジメチルピロジジン(2,6-lut)の金(III)錯体、450~630mgを用いて(厚みは多くの場合300mg $^{197}\text{Au}/\text{cm}^2$)それぞれのメスバウアースペクトルを得た。代表的なスペクトルを図3に示す。

3. 金(III)錯体のメスバウアースペクトルの構造化学への応用: それぞれの錯体について得られた異性体シフト(δ , 20KのAu/Pt線源基準の値で示すが、20Kの金属金基準に換算するには 1.19mm s^{-1} を加える)と四極分裂(ΔE_Q)の値を図4に○印で示す。●印の $\text{M}[\text{AuCl}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}^{(3)}$ において δ の増大に伴い ΔE_Q がほぼ直線的に増大しているが、ここで研究された錯体(○印)のうち ΔE_Q が0でないものについては、その δ と ΔE_Q がこの直線の延長線上に近いところにあり、従って平面四配位構造が推定される。五配位であることが知られている $\text{Au}(\text{dmp})\text{Cl}_3$ および $\text{Au}(\text{biq})\text{Cl}_3$ の ΔE_Q が0であることは、 $\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_3$ および $\text{Au}(\text{bpy})\text{Cl}_3$ (共に ΔE_Q が0)が六配位であることを示唆する。 ^{197}Au メスバウアースペクトルは、このような配位数の推定のみならず、例えば $\text{Au}_2(\text{phen})\text{Cl}_6$ (図3)にみられるように異なるサイトの存在の推定や結合性の研究⁴⁾にも有用である。

(文献) 1) 高野, 伊藤, 竹田, 第16回理工学における同位元素研究発表会, 要旨集p6 (1979), 2) 竹田, 伊藤, 高野, 富永, 同要旨集p13, 3) Bartunik et al., Z. Physik, 240, 1(1979)等, 4) 竹田, 伊藤, 高野, 富永, 第29回錯体化学討論会(1979.10. 浜松)

(東大理) ○松尾基之・佐藤春雄・竹田満洲雄・富永 健

【序】 内部転換電子散乱メスbauer分光法においては、一般に気体増幅比例計数管が検出器として用いられるが、試料がフローガスに直接さらされるため、結晶水を持つ単結晶など、室温で変化しやすい試料は取り扱いにくい。本研究では、フローガス(ヘリウム90%, メタン10%)が凝縮しない範囲の低温(ドライアイス温度、及びそれ以下)に検出器及びフローガスを冷却することにより、①室温では不安定な結晶表面の測定、②固相-固相反応による表面生成物の分析への応用を行なった。③さらにドライアイス温度での測定により、Morin 転位点の上下における天然産ヘマタイト単結晶の鉄のスピン方向に、明らかな変動が認められたので報告する。

【実験】 a. 検出器 散乱電子の検出には、自作のガスフロー型比例計数管として、アルミニウム製140×101×42(mm)の箱型容器内に1milφのタングステン線を張り、陽極としたものを用いた。試料、検出器及びフローガスの冷却は、23×33×40(cm)の発泡スチロール製の箱に検出器とガス冷却用銅ループを入れ、全体をドライアイスで冷却する方法をとった。検出器内の試料温度は195K~200Kの範囲に保たれた。作動時のバイアス電圧は1850V, フローガスはQガスを40cc/minで流した。線源は10mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ を用い、試料との距離は7.5cmとした。

b. 試料 ヘマタイト以外の結晶は、すべて通常の溶液法により水溶液から結晶化させた。固相-固相反応には、硫酸ホー鉄七水塩、モール塩の結晶表面にそれぞれシアン化カリウムの粉末を圧着させ、(前者は1.4Kg/cm²・5分間、後者は1.4Kg/cm²・60分間)直後に結晶を取り出して冷却することによって、反応を制御し、結晶の変質を防いだ。ヘマタイト単結晶はブラジルの天然鉄鉱床より採取されたもので、重量72.8g, 最大の結晶面は約0.8cm²あり、金属光沢を有している。

【結果及び考察】

a. 結晶表面の測定

硫酸ホー鉄七水塩結晶の散乱スペクトルは、室温では2組の四極分裂doubletを示した。これは、測定中に結晶が乾燥したフローガスにさらされるため、結晶水が失われて生じた四水塩・一水塩のスペクトルが重なっているためと考えられる。ドライアイス温度に結晶を冷却すると、結晶水の損失がおさえられ、スペクトルは完全な1組のdoubletを示した。

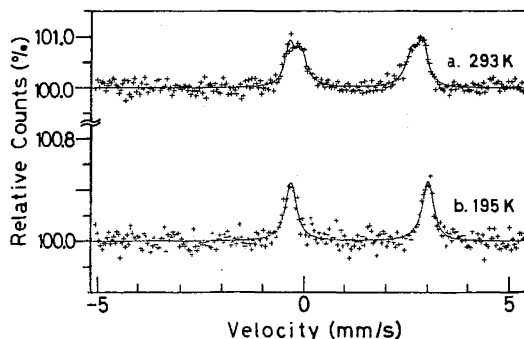
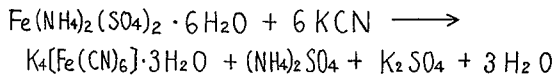


図1. 硫酸ホー鉄七水塩のメスbauerスペクトル

鉄みょうばん結晶の散乱スペクトルは、室温では表面が風解するため四極分裂を示し、半値中も大であるが、ドライアイス温度では単一ピークを示した。

b. 固相-固相反応への応用

モール塩結晶にシアン化カリウムの粉末を圧着した系の散乱メスバウアー・スペクトルは、1組の四極分裂 doublet (相対面積 29.6%) と、1本のシングルピーク (同 70.4%) を示した。(図 2 a) 四極分裂 doublet はモール塩自身のものであり、シングルピークは次の反応によって表層に生じたフェロシアン化カリウムによるものと考えられる。



同一の結晶を吸収法で測定したスペクトル(図 2 b) では、大部分がモール塩であり、フェロシアン化カリウムはわずかしき認められない。硫酸第一鉄七水塩にシアン化カリウム粉末を圧着した系でも、散乱法によりフェロシアン化カリウムが検出された。

c. ヘマタイト結晶面の測定

金属光沢を有する最大の結晶面に垂直方向からγ線を入射させた散乱電子メスバウアー・スペクトルを図3に示す。室温 a とドライアイス温度 b で、(±1/2 ↔ ±1/2) の遷移によるピークの相対強度に顕著な違いが見られ、反強磁性を示す鉄のスピン方向に明らかな変動があることが示された。即ち、室温ではγ線に垂直なスピンの、Morin 転位点 (250 K) 以下のドライアイス温度では、ほぼ平行になったと考えられる。従って結晶軸と鉄のスピン方向の関係(図 4) より、測定された結晶面は 0001 面であることが推定された。

d. 100 K での測定

検出器を熱伝導を利用して、液体窒素で冷却することにより、約 100 K の試料温度が得られた。この時、ガス温度はこれよりやや高いことが予想され、メタンは凝縮しないように思われる。

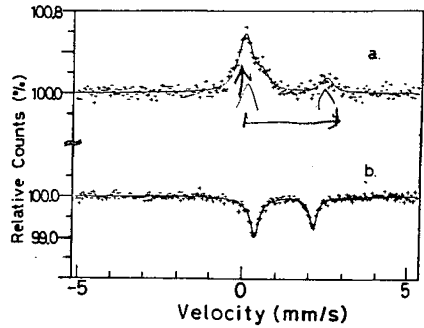
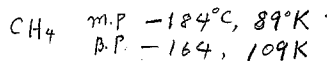


図 2. モール塩と KCN の固相反応生成物のメスバウアー・スペクトル
a. 散乱法, b. 吸収法

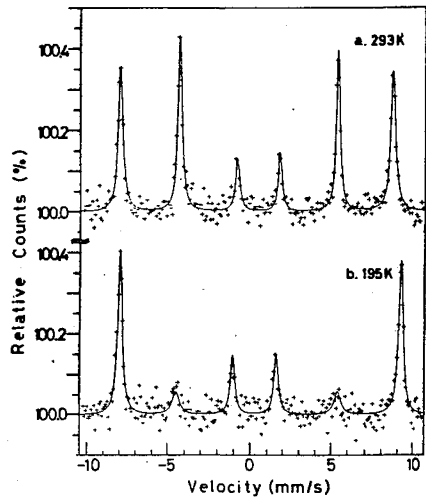


図 3. ヘマタイト結晶面のメスバウアー・スペクトル

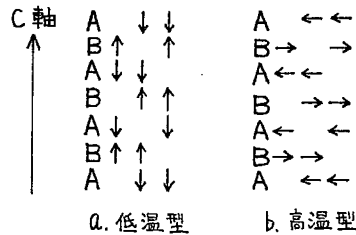


図 4. ヘマタイト結晶の鉄のスピン構造