

ポスターセッション

第2日 10月12日(金)

10:00~12:00

P 会 場

(東北大・核理研)

(直深大・医核腫大)

八木 益男

天野 良平

1. 従来 無担体 ^{18}F は主としてサイクロトロンによる $^{16}\text{O}(^3\text{H}, n)$, $^{16}\text{O}(\alpha, pn)$, $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)$, $^{20}\text{Ne}(d, \alpha)$, $^{20}\text{Ne}(^3\text{He}, dp)$ 等の反応, あるいは原子炉中性子の炭酸リチウム照射で生じる $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, $^7\text{Li}(n, \alpha n)^3\text{H}$, $^{16}\text{O}(^3\text{H}, n)^{18}\text{F}$ の複合・核反応を利用して製造されてきた。しかしながら光核反応によるその製造は、まだ十分検討されておらず、これらが採用できるか否かは明らかでない。電子リニアックによる ^{18}F の製造は $^{19}\text{F}(\gamma, n)$, $^{20}\text{Ne}(\gamma, pn)$, $^{20}\text{Ne}(\gamma, 2n)^{18}\text{Ne} \rightarrow ^{18}\text{F}$, $^{23}\text{Na}(\gamma, \alpha n)$ 等の光核反応を利用することと望むべき、いづれの核反応を用いても同時に生じる妨害核反応は無視できる。本研究においては最大 30~60 MeV 制動放射線をフッ化リチウム, ネオンおよび過酸化ナトリウムターゲットに照射することによって、上記光核反応で生じる ^{18}F の生成収率を求めることを試み、それどれが採用できるか否かを確かめた。

2. フッ化リチウムおよび過酸化ナトリウムは最純品を用い直径 1 cm, 長さ 10 cm の石英管に約 0.3~0.5 g 封入しターゲットとした。ネオンはグリースレス・ストッブコックおよび同ジョイントで構成された真空ラインを用い、高純度ネオンを内径 5 cm, 長さ 5 cm の総アルミニウム製円筒型エンバートに 600 mm Hg 封入しターゲットとした。

照射はパルス幅 3 μs , パルス繰返数 300 回毎秒の 30~60 MeV 加速電子を 0.53 放射長の白磁コンバーターを用いて制動放射線に転換しておこなう。制動放射線が試料中を通過するようとした。また照射中白磁コンバーターおよび照射試料は強制水冷却で冷却した。照射中のビーム電流値はあらかじめファラデーカップで校正したフェライト・コアモーターの電流を整流し、電流積算計で積算することと求めた。

放射能測定は、あらかじめ ^{22}Na 標準線源を用いて β^+ 消滅ガンマ線にたいする計数効率を求めた $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器と多重波高分析器を用いておこなった。フッ化リチウムおよび過酸化ナトリウムターゲットの場合、試料を石英管からとりだし化学処理することなく測定した。ネオンガスターゲットの場合、エンバートに取りつてある冷却管を液体窒素温度に冷却して密封し、0.02 N フッ化ナトリウム溶液 10 ml を注入して密封し、室温にまでして 20 分間振とうして器壁に附着した ^{18}F の回収をおこなう。その 1 ml をとって測定試料とした。 ^{18}F の生成率は各照射試料における生成量, 照射中の電子ビーム電流積算値, ターゲット量から $\mu\text{Ci}/\mu\text{Ah}/\text{g}$ ターゲット (F , Ne) として求めた。

3. 各照射試料の β^+ 消滅ガンマ線を測定して半減期を求めたところ、いづれも半減期値 (109.7 分) に一致し、生成 ^{18}F の純度は極めて高いことが確かめられた。 $^{19}\text{F}(\gamma, n)$ 反応による ^{18}F の入射最大制動放射線エネルギーにたいする生成率は約 1 図に、また $^{20}\text{Ne}(\gamma, pn)$ および $^{20}\text{Ne}(\gamma, 2n)^{18}\text{Ne} \rightarrow ^{18}\text{F}$ 反応によるものは約 2 図にそれぞれ示した。 $^{19}\text{F}(\gamma, n)$ 反応による ^{18}F の生成率は 30~60 MeV 間で徐々に増加する傾向を示した。これらから東北大電子リニアックの 60 MeV 加速の通常出力, 平均電流 150~200 μA で

照射すれば、フッ素1グラム当り毎時約200~300 mCiの ^{18}F を製造できることがわかった。この生成量は ^{18}F 標識化合物調製に十分利用できるものがある。

$^{20}\text{Ne}(\gamma, p n)$ および $^{20}\text{Ne}(\gamma, 2n)^{18}\text{Ne} \rightarrow ^{18}\text{F}$ 反応による ^{18}F の生成率は30~45 MeVで急激に、それ以上では徐々に増加する傾向を示した。これから上記と同様60 MeVでの通常出力での生成量を求めるとネオン1グラム当り毎時1.5~2 mCiの無担体 ^{18}F を製造できることがわかる。そのためネオン高圧封入ターゲットを用いれば、この方法によっても ^{18}F 標識化合物調製に利用できる無担体 ^{18}F を製造できることがわかる。

$^{23}\text{Na}(\gamma, d n)$ 反応による ^{18}F 生成率測定結果は、ここは省略するが、上記反応等によって十分な量の ^{18}F を製造できることがわかったので、 ^{18}F 標識化合物調製に重要な H^{18}F 調製法についての検討を試みた。 $^{19}\text{F}(\gamma, n)$ 反応による場合は KHf_2 をターゲットとして用いた。 KHf_2 は KF を濃 HF 希液に溶解させ、蒸発乾固後銅ルツボに入れ240°Cで溶融脱水して作った。照射による分解は殆んど認められなかった。照射試料は照射後ステンレス製反応容器に入れ450°Cに加熱することによって熱分解させ無水 H^{18}F を発生させた。一方 $^{20}\text{Ne}(\gamma, p n)$ および $^{20}\text{Ne}(\gamma, 2n)^{18}\text{Ne} \rightarrow ^{18}\text{F}$ 反応による場合は約10%の水素ガスを混入しターゲットとした。 $^{40}\text{Ar}(\gamma, p)$ ^{39}Cl 反応を利用した循環ガスターゲットによる ^{39}Cl の製造およびその標識化合物調製法の場合と全く同様にして、上記混合ガスを循環させ無担体無水 H^{18}F を生成させた。

1) Yagi, Kondo and Yamadera; Int. J. appl. Radiation + Isotopes, 30, 123 (1979).

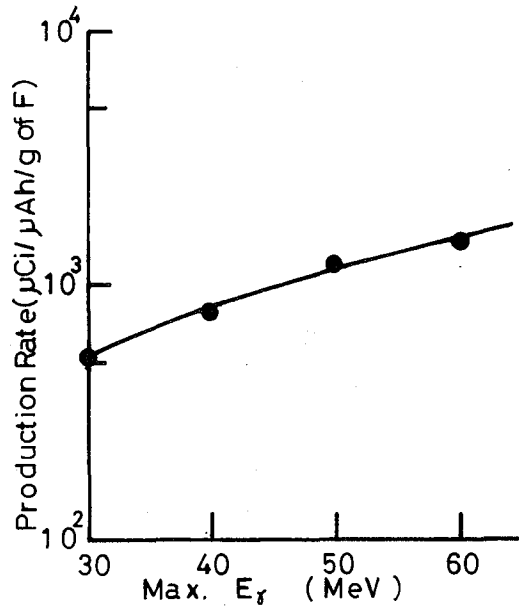


図1 $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ 反応による生成率

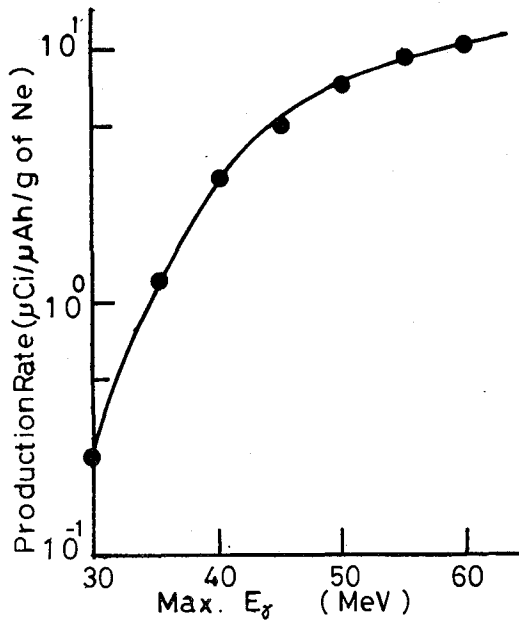


図2 $^{20}\text{Ne}(\gamma, p n)^{18}\text{F}$, $^{20}\text{Ne}(\gamma, 2n)^{18}\text{Ne} \rightarrow ^{18}\text{F}$ 反応による生成率

2P02 荷電粒子反応による生成量の軽核周における比較

—とくに ^{14}O と ^{11}C —

(理 研) 野崎 正・岩本正子

〔目的〕 軽元素反応の励起関数は系統性に乏しく、形も複雑で推測が困難な場合が多い。一方、経験的に、種々の照射にさいし生成し易い軽核種 (^{19}F , ^{22}Na , ^{24}Na , ^{30}P 等) と生成し難い軽核種 (^{14}O , ^{28}Mg 等) が明らかに存在するように思われる。この研究の最終目的は、軽元素 (^{18}Ar 程度まで) の各核種 (安定核種に限らない) の励起状態 (複合核) から p, n, α の放出の相対比 (分岐比) を示す遷移路線図 (Road Map) を作成し、その妥当性を検討することにある。さしあたり、 ^{11}C , ^{14}O および ^{19}F を与える諸照射に関連する核種について Road Map を完成させていく。

〔方法〕 (1) 既報の励起関数約30を調べ、それが単一の極大を有する時はその断面積をとり、複数ピークを有する場合 (複合核が 9F より低原子番号のときの大部分) は、しきい値より3~10 MeV 以上の領域の反応断面積の平均値をとる。そして、同一複合核からの p, n, α 放出反応にたいするこの値の比を放出確率の比とした。Thick Target Yield Curve だけが知られている場合も上に準じた。(2) 既報データの不足を補うため、 $^{12}\text{C}(^3\text{He}, n)^{14}\text{O}$, $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$, $^{12}\text{C}(\alpha, 2n)^{14}\text{O}$, $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha n)^{11}\text{C}$ の Thick Target Yield を 40 MeV まで測定した。ターゲットはグラファイト板を用い、照射は理研のサイクロトロンがおこなわれ、測定は Ge(Li) により、まず ^{14}O (72 s) の 2.31 MeV の γ 線を計数し2時間程度後から ^{11}C (20.4 m) の消滅放射を計数した。

(3) 上記の諸結果や、中重核反応の励起関数の推定に用いられる式を参考にして、分岐比を大ざっぱに与える簡単な数式の作製を試みた。

(4) これ等から、一粒子放出反応にたいする分岐比の Road Map を作成してみた。そして、多粒子放出反応の初段階と一粒子放出だけで終るときに分岐比の違いについて考えてみた。

〔結果、考察〕 Fig. 1 に $^{14}\text{N} + p \rightarrow ^{15}\text{O}^* \rightarrow ^{14}\text{O}$, ^{11}C 反応の励起関数 (昨年の放射化学討論会発表後、精度を向上させた) を、Fig. 2 には $^{12}\text{C} + ^3\text{He} \rightarrow ^{15}\text{O}^* \rightarrow ^{14}\text{O}$, ^{11}C および $^{12}\text{C} + \alpha \rightarrow ^{16}\text{O}^* \rightarrow ^{14}\text{O}$, ^{11}C 反応の Thick Target Yield を示す。すべての場合、 ^{14}O はきわめて生成し難いことがわかる。

大ざっぱな分岐比の算出のために作った式は、
$$W_p + W_n + W_\alpha = 100 \text{ (パーセント表示)}$$

$$W_p = 2 \left(\frac{S_p}{S_p + S - B} \right)$$

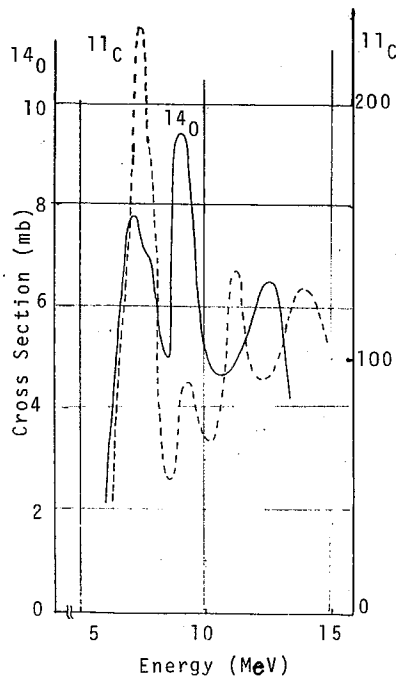


Fig. 1 Excitation Curves for the $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$ and $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ Reaction

ここで、 W_f は粒子 f (p, n , または α) を放出する分岐比、 S_f は複合核から粒子 f を取り去るに必要なエネルギーで MeV 単位 (Isotope Table の Δ の値から直ちに求められる) である。S は生成核の Odd-even の補正で、Odd-odd なら +1、Odd-A では 0、Even-even では -1 で、とくに ^{16}O では -2 とし、 $^{12}C \rightarrow 3\alpha$ と $^8Be \rightarrow 2\alpha$ では不明。B は Coulomb Barrier の補正で、 p 放出では複合核が ^{14}Si より高原子番号のときだけ 1、 α 放出では 0 以下なら 0、 $^9F \sim ^{12}Mg$ では 1、 $^{14}Si \sim ^{16}S$ では 2 とする。この式は、 ^{18}F と ^{30}P の諸生成反応にたいしては実験値とよく一致 (Factor 1.5 以内) を与える。 ^{11}C はこの式が示すより約 2 倍生成しやすいことになる。

Fig. 3 に Road Map の一部を示す。これよりも広範囲にわたる Road Map をよく見ると、かなりの系統性が存在することがわかり、とくに、Odd-odd RI が Even-even RI よりも生成しやすいことが明瞭に示されている。現段階でもこの Road Map は、RI 製造や荷電粒子放射化分析のさりの前段考察のためには、大いに有用と思われる。たとえば、 ^{18}Ne は 16s の半減期で ^{18}F となすが、生成し難い核種なので、 ^{18}Ne を用いる Excitation Labelling による ^{18}F 標識化合物の製造にはあまり期待が持てないと推測される。

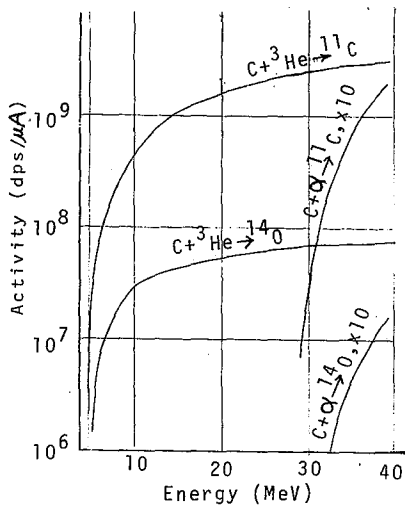


Fig. 2 Thick Target Saturation Activity for the $^{12}C(^3He, n)^{14}O$, $^{12}C(^3He, \alpha)^{11}C$, $^{12}C(\alpha, 2n)^{14}O$ and $^{12}C(\alpha, \alpha n)^{11}C$ Reactions

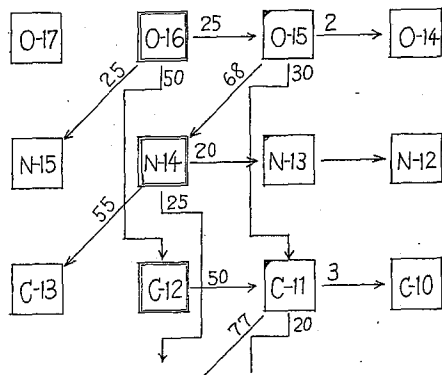


Fig. 3 Road Map (Branching Ratios) for the Decay of the Compound Nucleus

目的 原子炉での中性子照射によるラジオアイソトープの生成量を見積るためには、一般に中性子束とともに熱外中性子の割合を知ることが必要である。熱外中性子の割合を知るにはいわゆるカドミウム比法と複数個の反応を用いる方法とがある。前者はカドミウムの発熱、カドミウムの存在に伴う中性子場のかく乱等の問題があり、試料照射時のモニターとしては好ましくない。後者の方法についてはいくつか報告があるが、演者らの目的と条件を必ずしも満たすものでないのを検討を行った。

ここでは日常の取扱いの便のために、モニター用試料は金属または合金のワイヤーとし、Reactor Experiments社の製品を実験に供した。生成放射能はGe(Li)検出器によるγ線スペクトルの測定によって決定することとし、中性子束は $10^{10} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の桁で、照射時間は比較的短い時間(2時間)と長時間(264時間)の場合を検討する。

方法 よく知られたWestcottの方法により、1原子当りの反応率Rは次式で表わされる。

$$R = n v_0 \sigma_0 (\beta \cdot G_{\text{th}} + r \sqrt{f_0} \cdot S_0 \cdot G_{\text{epi}}) \quad (1)$$

ここで、 n は中性子密度、 $v_0 = 2200 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、 σ_0 は v_0 の速度の中性子の断面積、 β と S_0 はそれぞれ熱領域と熱外領域での寸法則からのずれを表わし、 G_{th} と G_{epi} とは熱中性子と熱外中性子に対する自己しゃへい係数で、 $r \sqrt{f_0}$ が熱外中性子の割合を表わすインデックスである。 β は中性子温度に依存し、 $S_0 = (\lambda/\lambda_c) \cdot I_0'/\sigma_0$ で、 I_0' は寸成分の寄与を引き去った共鳴積分である。

本報告では、カドミウムで試料をカバーした実験から $S_0 G_{\text{epi}}$ を実験的に決定した後、これを用いて、 $n v_0$ と $r \sqrt{f_0}$ との決定を試みる。カドミウムでカバーしたときの反応率Rは次式で与えられる。

$$R = n v_0 \sigma_0 [S_0 G_{\text{epi}} + (\beta/k)] r \sqrt{f_0} \quad (2)$$

k は寸成分の寄与を補正する値でカドミウムの厚さによって異なる。

実験

1. $S_0 G_{\text{epi}}$ の決定 Table 1に示した試料1~4mgを、厚さ0.5mmのカドミウムでカバーして、アルミ箔で包ち、JRR-4原子炉のTパイプの2つの位置で2時間照射した。照射後、試料はスコッチテープでマイラー膜上に固定してγ線スペクトルを測定した。 ^{166}Dy は表面障壁型Ge(Li)検出器(LEPS)で、他は同軸型によって測定した。Table 1に示すγ線のデータと半減期とを用いて、反応率Rを計算した。まず、 G_{epi} がほとんど1で S_0 の値に信頼が置ける ^{60}Co と ^{198}Au の反応率を基準として $S_0 G_{\text{epi}}$ を決定した。 ^{60}Co と ^{198}Au に対して G_{epi} は文献(1)に記した方法によって、それぞれ0.995と0.993と計算され、 β の値はそれぞれ、1.00と1.01²⁾を用いた。これより $n v_0 r \sqrt{f_0}$ の値を得て他の反応の $S_0 G_{\text{epi}}$ を決定した。その際 β の値は ^{177}Lu と ^{82}Tl

Table 1

Material	radius (mm)	Nuclide of interest	Half-life	Detected γ ray	G_{th}	σ_0 (barn)	s_0	$(s_0 G_{epi})_{exp}$
				Energy (keV) & Intensity (%)				
Fe	0.115	^{59}Fe	44.6 d	1099 (56.5) 1292 (43.2)	0.997	1.15	0.66	0.65
Nb	0.255	^{94}Nb	2.0×10^4 y	703 (98) 871 (100)	0.998	1.15	9.0	----
Mo	0.255	^{95}Nb	35.0 d	766 (99.82)	0.994	0.130	53	45.0
		^{99}Mo	66.02 h	141 (89.0) 739 (12.6) 778 (4.4)				
Ag	0.255	^{110m}Ag	252 d	658 (94.4) 764 (22.3) 885 (72.8) 938 (34.3)	0.873	4.5	18.53	3.20
In	0.38	^{114m}In	49.51 d	558 (3.4) 725 (3.3)	~ 0.6	9.45	30	24.3
Ta	0.19	^{182}Ta	115 d	1121 (35.1) 1221 (27.5)	0.971	21.0	37.7	10.5
		^{183}Ta	5.01 d	246 (27) 354 (11.7)				
Cu (19.8%) - Mn	0.38	^{64}Cu	12.70 h	511 (38.6)	0.953	4.5	0.7	0.51
Co (.475%) - Al	0.38	^{60}Co	5.272 y	1173 (100) 1332 (100)	0.9991	37.2	1.83	Standard
Dy (9.34%) - Al	0.38	^{165}Dy	2.33 h	-----	0.952	2700	-0.17	----
		^{166}Dy	81.5 h	82.5 (13.8)				
Lu (2.2%) - Al	0.255	^{177}Lu	6.71 d	208 (11)	0.9990	1778	-0.18	-0.27
Au (.061%) - Al	0.255	^{198}Au	2.696 d	412 (95.5)	0.9995	98.8	17.02	Standard

に対して 1.8^2 を用いた。その結果はTable 1に示したが、点線は放射能を検出できなかったため決定できなかったものである。

又、 $n\phi_0$ と $r/\sqrt{V_0}$ の測定 カドミウムをカバーすることなく実験1と同じ照射位置で同じく2時間照射した。得られた結果の一例をFig. 1に示したが、 ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{198}Au , ^{99}Mo は良い直線関係を示し、これらはモニター用としてこのまま使えることを示すが、他の場合は問題を含んでいることを意味している(この場合 ^{177}Lu の s_0 の値は1としている)。

長時間照射の場合は生成量の適当なモニターとしてはCo-Al合金とニオブがある。これらをJRR-2, VT-4照射炉で264時間照射した。なお、ニオブ中にはタンタルが均一に含まれていることを確認しているのので、タンタルも同時にモニターとして使える。 ^{182}Ta の長時間照射ではburn-outが無視できないが、これを補正すれば、このニオブ試料は良いモニターとなり得る。

文献 1) Sekine and Baba, J. Radioanal. Chem. 45, 155 (1978)
2) E. M. Gryntakis and J. I. Kim, Radiochim. Acta 22, 128 (1975)

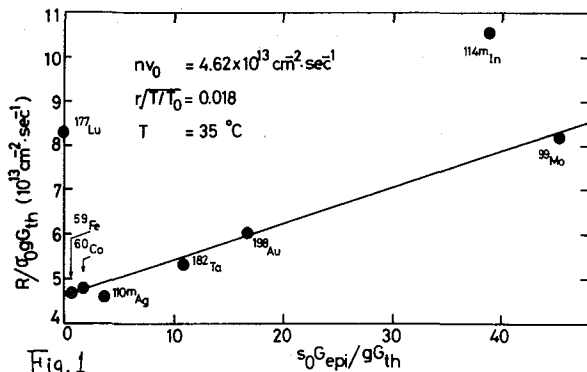


Fig. 1

(京大原子炉) ○ 小山睦天 松下録治

目的: 中性子スペクトルに敏感なフラックスモニターを用いて、絶対法により放射化分析を行なうには、熱中性子断面積、レゾナンスインテグラル、 γ 線の分岐比等を用いる核データの正確さによつて、分析の正確さが左右される。ことに、中性子スペクトルセンシティブなモニターとして用いる核種においては、正確を期さないかぎり、スペクトルの評価さえ行なうことができなくなる。我々は、 ^{121}Sb ($T_{1/2}=2.72d$) と ^{123}Sb ($T_{1/2}=60.2d$) が、放射化されるやすくかつレゾナンスインテグラルも大きく同位体比も類似しており、半減期も測定上短長二通りをカバーできることなどの理由により、中性子スペクトルモニターの有力な候補核種として考えている。

所が現在まで行なつて来た実験によると、絶対法によれば ^{123}Sb 核種を用いるとSbの定量は正確に行なえるが、 ^{121}Sb によれば定量値は約2/3となる。この原因は、熱中性子断面積、レゾナンスインテグラル、 γ 線の分岐比等の誤りに帰せられるので、今回はカドミウム比を測定することにより断面積に関する正確なデータを得ようとした。またあわせて、 ^{109}Ag 、 ^{176}Lu についてカドミウム比を求め、断面積および γ 線からのずれの実験的評価を行なつた結果をも報告する。

実験: 放射化の試料は、Ag, Lu, については1000 ppmの溶液をマイクロピペットで、50ないし20 μl を純アルミ箔上に採取し、赤外線ランプで緩やかに乾燥したものをおりたんだ。Sbは0.15%のAl合金を、Coは0.1%のAl合金を、Auは0.314%のAl合金を10ないし1.00 mg程度切りとり照射試料とした。

カドミウム比を求めるには、上記試料を10 mmφ X 10 mmのふた付同筒状の0.5 mm厚のカドミウム容器に入れたものと、カドミウムでカバーしない組とを、連続的に京大原子炉Pm-2で各々20分ずつ照射した。測定は、ORTEC-4600に4KCHMCAを結合し、各核種の γ 線ピークを分別測定した。

結果: 表1とそれぞれの核種の公表されているデータと、測定値および、今回の実験結果から妥当と考えられる数値を示す。また図1には熱中性子放射化断面積 σ_0 とレゾナンスインテグラルの比に對し、カドミウム比をプロットしたものである。

原因は3年前の放射化学討論会で発表したが、その上に新たに測定点をつけ加えた。 ^{176}Lu と關しては、いちじるしいずれが見られるが、これは γ 線からのずれおよび中性子スペクトルのヒズミ、 σ_0 の値等と歸せられる。

Table I. Nuclear Data and Cadmium Ratio

nuclear reaction	abd. (%)	σ_0	I	R_{Cd}
$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$	57.25	6.2 ± 0.2	180	1.63
$^{123}\text{Sb}(n, \gamma)^{124}\text{Sb}$	42.75	4.0 ± 0.2	120	1.73
$^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$	48.18	4.7 ± 0.4	50	2.55
$^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$	2.60	2050 ± 50	1060	111.2

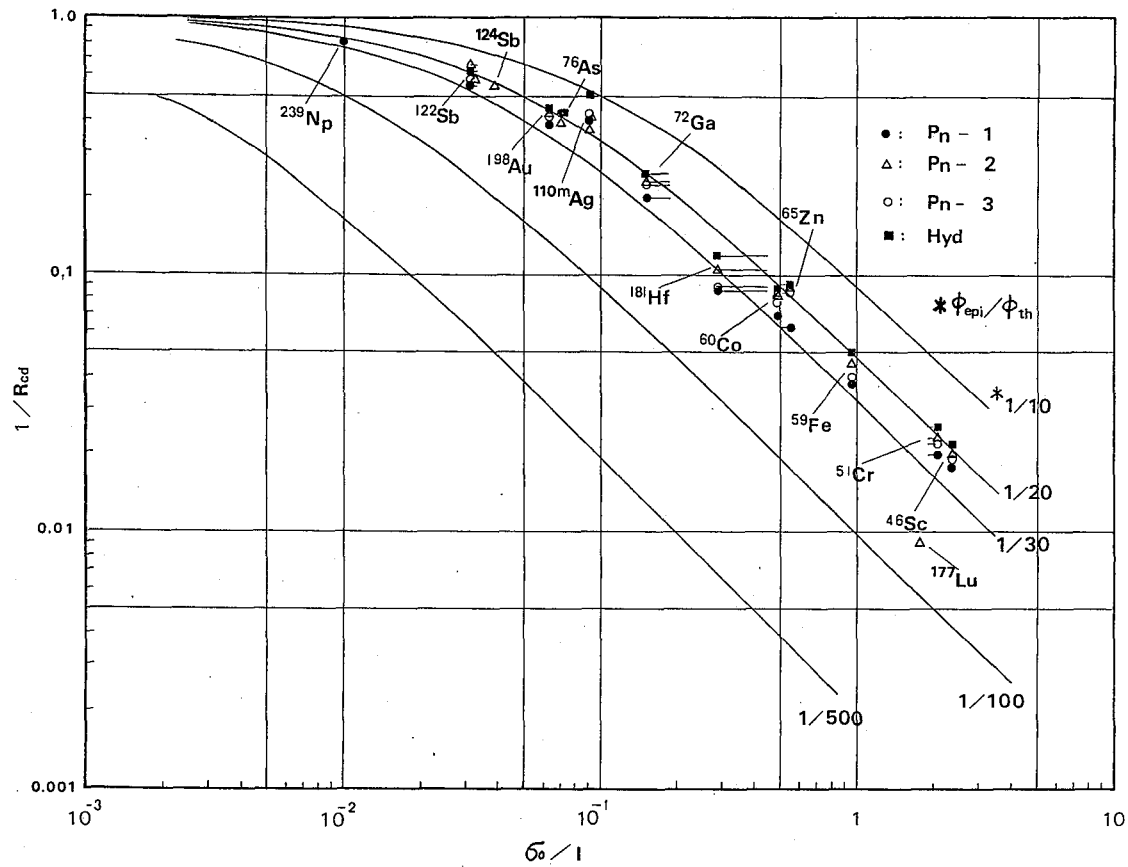


FIG. 1 RELATIONSHIP AMONG R_{cd} , $\phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{th}}$ AND σ_0/l

2P05

生体体液および組織中のマンガンの放射化分析:

トレーサー法の適用

(京大医*, 京大原子炉**) 宮田 学*, 中村重信*, 豊島正憲*,
松下録治**, 小峠 夫**

生体内に存在する金属元素のうち、Mg, Cu, Fe, Zn, Co, Mo等は必須元素とされており、酵素のCo-factorまたはmetallo enzymeとして生体内で重要な役割を果たしている。これらの元素の体液中または組織中の含量は各種疾患時に変動する。これら金属元素のうち各種微量分析法の発達によりFe, Cu, Mg, Zn等は迅速に定量できるようになり、日常臨床検査に用いられ診断的意義も大きいことが認められている。しかし、Mnに関しては生体中の含有量が極めて少ないため、他の分析法によっては正確に定量することが困難である。

1960年代の始めより放射化分析によるMnの定量が試みられているが、おそらく化学分離をともなわない分析結果は、特殊な例を除いては後に示す理由によって信頼性に乏しいと判断される。化学分離法としては、オキシシン、DDTC系統の試薬を用いる抽出法で成功している例はあるが、操作がはん雑で良好な再現性を直ちに得ることは困難であった。そこで我々は可及的に単純な操作で、かつ多数の試料を処理できる方法の検討を行なうとともに、IAEA提供のミルク、魚粉および医学的試料のいくつかの例に適用したのを報告する。

方法: 非破壊法は10分ないし30分、京大原子炉の圧気輸送管Pm-Zで照射し適当な時間冷却したのち、試料を新しいポリエチレン袋ないし管に移しかえGe(Li)検出器で測定した。その結果上記試料のいずれにおいてもMnは定量性のあるピークを示さず、定量不可能であった。動物試料は、骨、歯、体毛などを除いては、中性子放射化後の放射能的主成分は ^{24}Na ($T_{1/2}=15\text{hr}$)と ^{39}Cl ($T_{1/2}=37\text{m}$)である。照射直後は ^{39}Cl の放射能が強く、その減衰後は ^{24}Na が長く残る。 ^{66}Mn ($T_{1/2}=2.58\text{hr}$)は、如何なる冷却時間においても極端に濃縮されている場合以外には、体液、組織中のものは定量不可能と云える。

化学分離は、照射後1ないし2時間 ^{39}Cl を冷却してから試料を硝酸および過塩素酸で湿式灰化した試料について行なった。APDCによるZn, Cu, Mnの同時抽出定量を行なったが、放射線被曝も大きいうえ、収率の再現性が悪く多数試料の消化には適さないと判断した。そこで、生体試料の化学分離にいつでもつきまじり尿酸の影響をさける意味からも、HAPによる強酸溶液中からの ^{24}Na の除去を行なった。

ここで問題になるのは収率であるが、定量的回収を期すと時間を要しすぎるため、Mnには ^{54}Mn を、Znには ^{65}Zn を、Cuには ^{64}Cu をトレーサーとして加えGe(Li)で測定して収率を求め補正する方法を行なった。均質と思われる試料の量を変えて、Mn量との関係を調べた結果を、図1、2に示す。また、図3には、パングレオキシンセクレタンを注射したとき、唾液中に出て来るMnを各分画ごとに測定した例を示す。また、表1には各種医学的試料および生体標準試料中のMnの定量値を示した。

尚、唾液試料は0.5mlを凍結乾燥したもの、他の組織も凍結乾燥したものを照射試料とした。

Table I Mn Concentration in Various Biological Samples Determined in the Present Work

Sample Name	Concentration (ng/mg)	Sample Name	Concentration (ng/mg)
IAEA Milk Powder	0.59	Lateral Column	0.92
IAEA Fish Muscle	0.77	Anterior Horn	1.13
Human Puncreas	6.18	Posterior Horn	0.77
Human Liver	7.11		

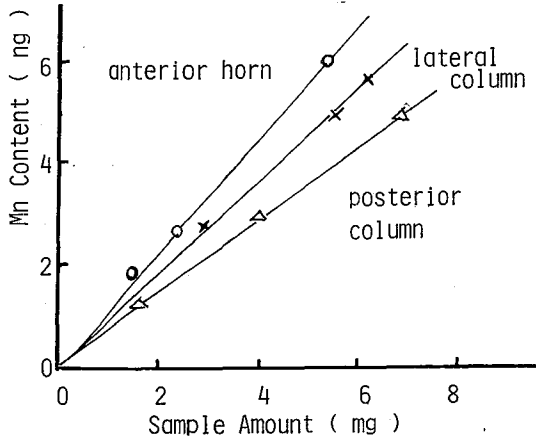


Fig. 1 Relation between Sample Amount and Mn Content

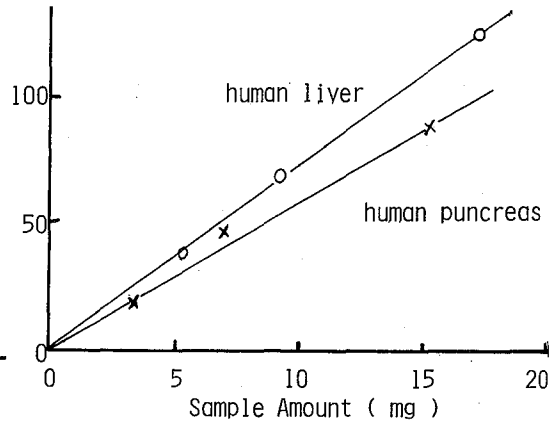


Fig. 2 Relation between Sample Amount and Mn Content

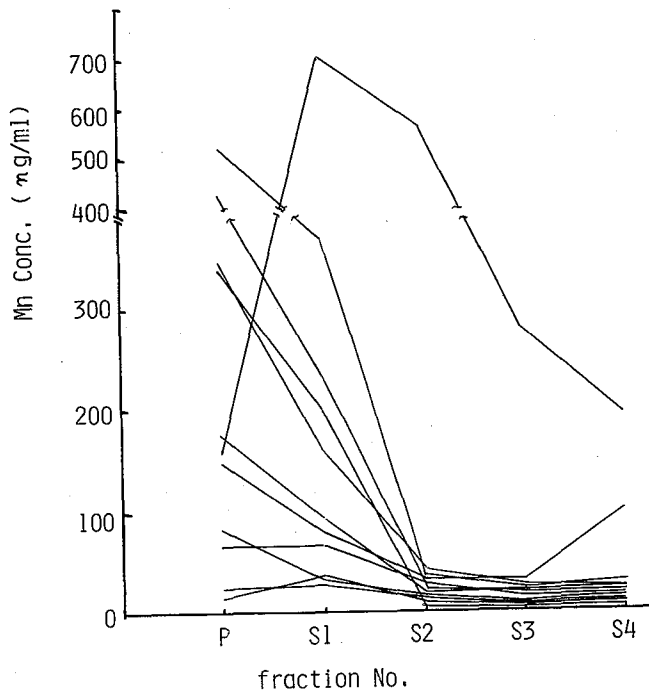


Fig. 1 Manganese Concentration in Duodenal Aspirate of Pancreozimin-Secretin Test.

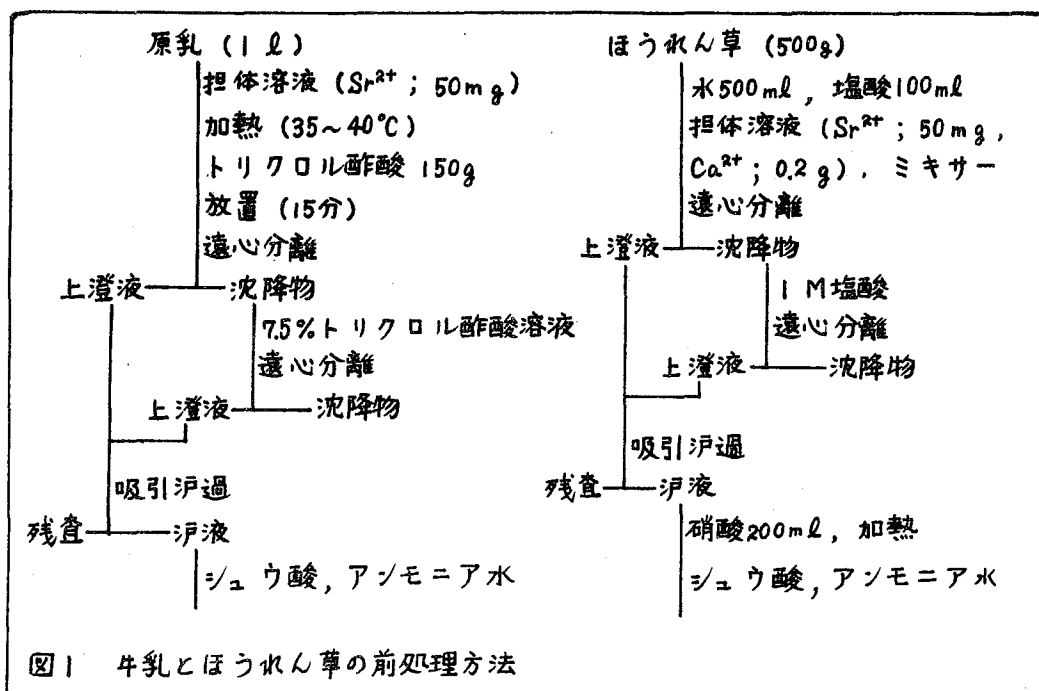
2P06 発電用原子炉の事故時における環境試料中 放射性ストロンチウムの迅速分析法

(日本分析セ) ○木村敏正・室井隆彦・福島浩人・西山正孝

I. 序論 平和利用を目的とした原子力施設の増加に伴い、そこから施設から放出される放射性核種の調査研究は、近年数多く行なわれている。放射性核種の分析方法は、施設の平常運転時に対応するものがほとんどであり、TMIの事故の様な時に、その分析法をそのまま適用することは、困難な面が多い。報告者らは、周辺住民の被曝線量と施設からの放出の可能性の大きさから、事故時にその調査が必要とされるであろう放射性核種の一つとしてSr-90に注目し、飲食物中に含まれるこの放射性核種の迅速分析法について検討した。牛乳とほう水ん草を対象試料とした時の前処理方法と、発煙硝酸法における除染係数について報告する。

II. 実験と結果 Sr-90の分析方法として、発煙硝酸法、イオン交換樹脂法、液-液抽出法等数多くの報告があるが、いずれも試料の乾燥と灰化を必要とし、その操作に2日程度を要する。牛乳は、直接イオン交換樹脂カラムに通す方法も報告されているが、原乳の場合はカラムがつまり、ポンプを用いて機械的に通す必要がある。

本研究では、牛乳はタンパク質を固化させた後遠心分離法で取り除き、上澄液からアルカリ土類金属イオンをシュウ酸塩として分離した。ほう水ん草は、ミキサーで細断しつづ塩酸溶液にストロンチウムを浸出し、浸出液からシュウ酸塩として分



離した。詳細を図1に示す。

図1における汙液でのSrの収率を原子吸光法により測定した。さらに、汙液と2回目の遠心分離後に得られた沈降物中の放射性ストロンチウムを、堯煙硝酸法により分析し、汙液までの放射性ストロンチウムの収率を調べた。なお、吸引汙過により生じる残渣は極少量であり、この中に含まれる放射性ストロンチウムの量は無視できると考えた。これらの結果を表1に示す。それぞれの試料の2つの収率を比較すると、放射性ストロンチウムの収率に伴う誤差が大きく詳細な検討を行うことは

表1 汙液における安定ストロンチウムと放射性ストロンチウムの収率

原乳			ほうれん草		
No.	安定Sr	放射性Sr	No.	安定Sr	放射性Sr
1	0.92	0.94 ± 0.10	1	0.92	0.95 ± 0.05
2	0.92	0.99 ± 0.17	2	0.93	0.97 ± 0.07
			3	0.93	0.96 ± 0.12

表2 他元素に対する除染係数

化学種	シュウ酸塩*1	硝酸塩*2
Cr^{3+}	4×10^1	5×10^2
CrO_4^{2-}	1×10^2	1×10^4
Fe^{3+}	7×10^0	9×10^4
Co^{3+}	4×10^0	1×10^3
Ru^{3+}	1×10^2	7×10^3
I^-	1×10^3	4×10^4
Cs^+	1×10^3	1×10^2
Ce^{3+}	1×10^0	2×10^2

*1 Ca^{2+} ; 0.5g, Sr^{2+} ; 50mg, 注目する化学種の安定同位体 ; 5mg を含む模擬試料溶液100mlよりpH ~ 4.2 でシュウ酸塩を生成させた。

*2 Ca^{2+} ; 50mg, Sr^{2+} ; 50mg, 注目する化学種の安定同位体 ; 5mg を含む模擬試料溶液13mlより硝酸塩を生成させた。

できないが、それらの値はほぼ一致しており、その差は最大0.1程度であろう。本分析法の目的を考慮すればこの程度の差は許容される範囲であると考えられる。本方法は、牛乳 ほうれん草とも3時間程度でシュウ酸塩の生成まで行え、従来の灰化法に比べ所要時間を大幅に短縮できた。

堯煙硝酸法は、アルカリ土類金属イオンのシュウ酸塩と硝酸ストロンチウムの生成における他元素に対する除染係数を、事故時に放出が予想される核種の一部について、トレーサー実験により求めた。分析試料中の放射性核種の化学種が表2に示したそれと同じである。Ce³⁺以外に対しては10⁴以上であり、満足できる値である。堯煙硝酸法によるカルシウムからのストロンチウムの分離は、通常2~3回繰返し行うので、実際には、Ce³⁺で10⁴、その他の元素については10⁸以上であろう。なお、Mn²⁺、Mo₂O₇²⁻ に対する値は、当日報告する。

本研究に際し、有益な御助言をいただいた理化学研究所浜田達二主任研究員に感謝します。

これまで周期律表第5周期の典型元素のうちSm, Sb, Te, Iの化合物について¹¹⁹Sm, ¹¹⁹Sbを線源とする¹¹⁹Smのメスバウアー-発光スペクトルを測定しE.C.遷移の結果生成する¹¹⁹Smの化学状態・格子中での位置などを調べて来た¹⁾。今回はこの方法をSmより陽性のIn, Cdを含む化合物に拡張した結果を報告する。対象とした試料は代表的なIII-VおよびII-VI半導体であるInSb, CdTeを含めて5種である(表1)。得られた結果は化合物半導体中の微量不純物の状態・挙動を理解する上で有益と考えられる。

実験方法はすでに報告した通りで¹⁾、ただInSb(¹¹⁹Te)については無相対の¹¹⁹TeをCu(II)でSbと共沈する新しい方法を用いた。また各化合物は両成分を融臭より若干高い温度でアルゴン気流下融解したのを固化・アールして得た。

得られたスペクトルの例を図1に、解析結果を表1に示す。

InSbはせん瓦鉛鉱型²⁾の立方格子をもつ。¹¹⁹Sbをこの化合物にラベルしたIn¹¹⁹Sbは図1(a)に示すようにシンプレット1本からなる発光スペクトルを示す。その異性体シフトはBaSnO₃に対して1.94 mm/sであった。¹¹⁹SbのE.C.遷移の反跳エネルギーが約4.4eVであるのに対し、原子の変位エネルギーは十数eV以上であるから、¹¹⁹Sbが生成した¹¹⁹SmはInSbのSbサイトに止まっているものと考えられる。すなわち上の異性体シフト値はInSbのSbを置換しているSm原子の電子状態を示していることになる。一方¹¹⁹TeをドーパしたInSbは図1(b)に示すように二本の発光線を示した。このうち異性体シフト1.88 mm/sのものはIn¹¹⁹Sbの結果との比較からSbサイトにある¹¹⁹Smに帰属され、異性体シフト2.31 mm/sのものは後にも述べる異性体シフトのミスキャリックスからInサイトの¹¹⁹Smと推定される。この結果は¹¹⁹TeがSbサイトを占める場合E.C.遷移の結果生成する¹¹⁹Sbの一部は反対によりInサイトに変位するものとして理解される。

In₂Te₃はせん瓦鉛鉱型構造のIn側の1/3が空孔に、た興味ある構造をもっている。In₂¹¹⁹Te₃の発光スペクトルは異性体シフト1.64 mm/s, 四極分裂1.54 mm/sのダブルレットと異性体シフト3.21 mm/sのシンプレット

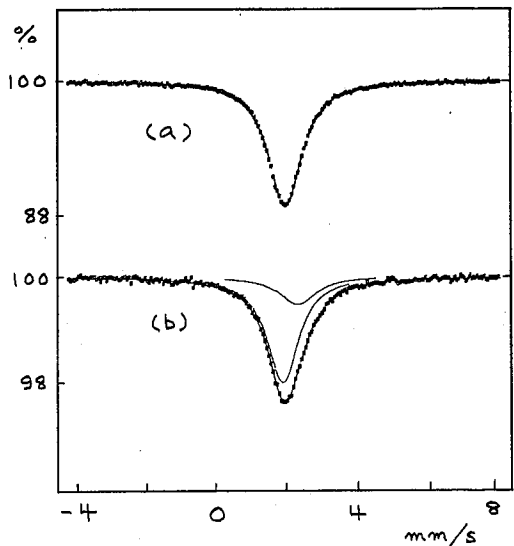


図1. ¹¹⁹Smメスバウアー-発光スペクトルの例。(a) In¹¹⁹Sb, (b) InSb(¹¹⁹Te)

表1. えられた発光スペクトルの解析結果

	異性体シフト* (mm/s)	四重分裂 (mm/s)	面積比 (%)
In ¹¹⁹ Sb	1.94	—	100
In Sb (^{119m} Te)	1.88	—	77
	2.31	—	23
In ₂ ^{119m} Te ₃	1.64	1.54	22
	3.21	—	78
Cd ¹¹⁹ Sb	1.89	—	50
	2.66	—	50
Cd ^{119m} Te	1.95	—	53
	2.76	—	47

* BaSnO₃ 標準.

に分解される。後者は異性体シフトから明らかにTeに配位したInサイトの¹¹⁹Smであり、前者は異性体シフトが小さいことおよび大きい四重分裂をもつことからTeサイトの¹¹⁹Smに帰属される。
CdSbは斜方晶系に属する。Cd¹¹⁹Sbはシグレットを基中の右いスペクトルを基とし、二本のシグレットを仮定すると表1に示すように異性体シフトが1.89および

2.66 mm/sの発光線に分けられる。異性体シフトから前者はSbサイトの¹¹⁹Sm、後者はCdサイトの¹¹⁹Smによるものと考えられる。

CdTeは常圧ではInSbと同様にせん屈鉛型に構造をとる。Cd¹¹⁹TeはCd¹¹⁹Sbと同じように非対称の広いシグレットを基とし、Teサイトに帰属される異性体シフト1.95 mm/sのシグレットとCdサイトの¹¹⁹Smに帰属される異性体シフト2.76 mm/sのシグレットに分解される。

Sm, Sb, Teの金属ホムニ成分化合物において、¹¹⁹Smの異性体シフトが第一配位原子(最近接原子)の電気陰性度と共に増大することすでに報告した。さらに本報の結果とSnI₂のデータを加えると図2がえられる。最近接原子がIn-Iの間で二のトスチマチックスチン成立していることわかる。Cdでは最近接原子の電気陰性度の低下による異性体シフトの減少が飽和している様子がよくわかる。二の異なるAg化合物についての実験が興味深く現在準備中である。

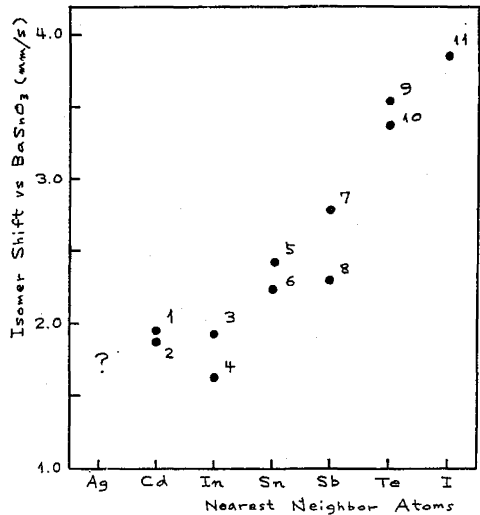


図2. ¹¹⁹Smの異性体シフトと最近接原子

1. Cd ^{119m}Te, 2. Cd ¹¹⁹Sb, 3. In ¹¹⁹Sb,
4. In ^{119m}Te₃, 5. Sn ¹¹⁹Sb, 6. Sn ^{119m}Te,
7. Sn Sb, 8. Sb ^{119m}Te₃, 9. Sn Te,
10. ¹¹⁹Sb₂Te, 11. Sn I.

1) J. Chem. Phys., **50**, 3773 (1974),
Chem. Phys. Lett., **39**, 294 (1976),
J. Physique, **37**, C6-923 (1976)
等々.

〔序〕 われわれはいくつかのプロトン化した含窒素有機化合物が水溶液中で P₃ (ポジトロニウム) と化学反応を行なうことを見出し化合物による反応性の違いを研究してきた。^{1,2,3,4} 今回、P₃ とこれらの化学種との反応についてより詳しい情報を得るため、P₃ の反応の溶媒効果と温度効果を陽電子寿命測定により調べ興味ある結果を得たので報告する。

〔実験〕 (溶媒の影響) P₃ とキノリニウムイオン ($[\text{キノリニウム}]^+$), フェナントロリニウムイオン ($[\text{フェナントロリニウム}]^+$), ピリジニウムイオン ($[\text{ピリジニウム}]^+$), との反応について調べた。試料は、キノリン、フェナントロリン、ピリジンを 0.66 M HCl 水溶液に溶かしたものとこれらを 0.66 M HCl メタノール溶液に溶かしたものをを用いた (濃度範囲: 0 ~ 0.105 M)。電氣的に中性な塩基では溶媒を水からメタノールに変えても p_k がほとんど変化しないという一般則と、水およびメタノール中における HCl の p_k の値 (p_k^{*} = -7, p_k^{メタノール} = 1.2) から考えてこれら溶液中ではキノリン、フェナントロリン、ピリジンはすべてプロトン化しているとみなしてよい。

(温度の影響) 試料としては、キノリンを 0.66 M HCl 水溶液に 0.02 M とするよう溶かしたものをを用いた。

陽電子寿命スペクトルは分解能約 500 ps のファスト-スロー同時計数系で測定し 'POSITRON FIT EXTENDED' プログラム⁵ を用いて 2 成分 (p-P₃ の自己消滅と P₃ 中以外で消滅する陽電子による短寿命成分と o-P₃ の消滅による長寿命成分) に分解した。

〔結果と議論〕 図 1 に溶媒を変えたときの o-P₃ 消滅速さ λ₂ (o-P₃ の寿命 τ₂ の逆数) とその強度 I₂ のデータを示した。このデータを

$$\lambda_2 = \lambda_p + k[M]$$

$$I_2 = I_2^0 \left(\frac{1}{1 + \sigma[M]} \right) \left(\frac{2.5 \text{ ns}^{-1} - \lambda_p}{2.5 \text{ ns}^{-1} - \lambda_2} \right)$$

という式で解析して P₃ 反応速度定数 k と P₃ 形成禁止係数 σ を求めると表 1 のようになった。(λ_p: 純溶媒中での o-P₃ の消滅速さ, [M]: 化学種 M の濃度, I₂⁰: 純溶媒中での o-P₃ の強度) 表 1 から 0.66 M HCl 水溶液中では P₃ とよく反応するキノリニウムイオンとフェナントロリニウムイオンは 0.66 M HCl メタノール溶液中ではほとんど反応しなくなるのがわかる。またピリジニウムイオンは 0.66 M HCl の水溶液中でもメタノール溶液中でも P₃ とほとんど反応しないこともわかる。この結果は 2 つの溶媒中での P₃ の拡散の速さの違いでは説明できない。

というのは、水の粘性係数 η がメタノールの η よりも大きいことから 0.66 M HCl メタノール溶液中の方が 0.66 M HCl 水溶液中よりも P₃ の拡散の速さは速いはずだからで

表 1. 溶媒による k と σ の違い

P ₃ フェンター	0.66 M HCl 水溶液中		0.66 M HCl メタノール溶液中	
	k (ns ⁻¹)	σ (M ⁻¹)	k (ns ⁻¹)	σ (M ⁻¹)
キノリニウムイオン	7.2	2.0	0.3	9.5
フェナントロリニウムイオン	6.7	3.4	0.6	15.6
ピリジニウムイオン	≈ 0	4.3	≈ 0	4.3

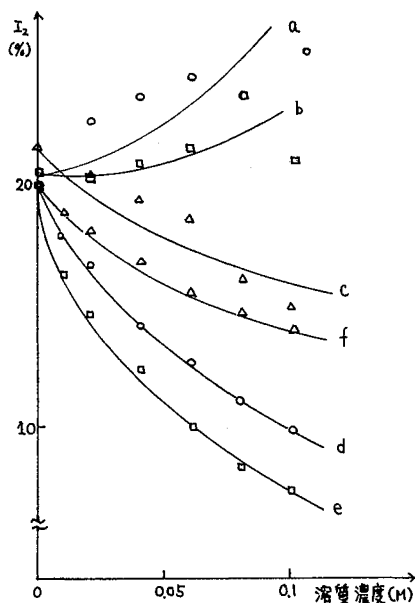
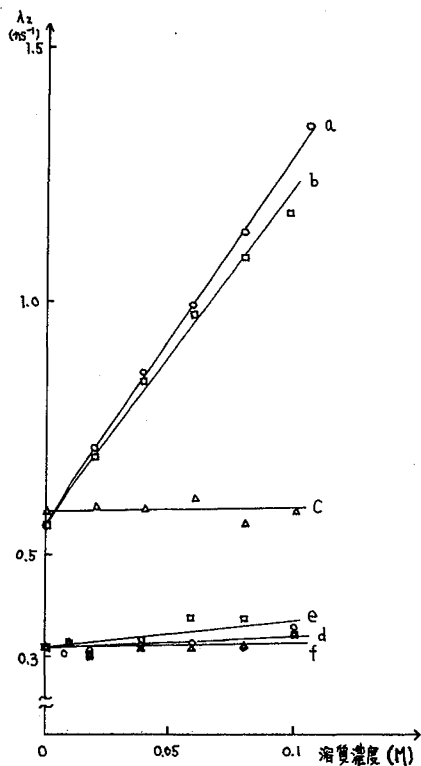
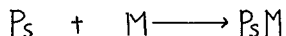


図1. λ_2 と I_2 の濃度依存性

- a: キリリン(0.66M HCl水溶液中)
- b: 左ナトロリン(0.66MHCl水溶液中)
- c: ピリジン(0.66M HCl水溶液中)
- d: キリリン(0.66M HClメタノール溶液中)
- e: 左ナトロリン(0.66MHClメタノール溶液中)
- f: ピリジン(0.66M HClメタノール溶液中)

である。小林ら⁶によれば次のような P_3 錯体形成反応



は、水の中の方がメタノール中よりもより発熱的である。従って反応熱の違いが0.66MHCl水溶液中とメタノール溶液中での差の違いに対して重要な影響を及ぼすと思われる。表1からわかるもう一つ興味深い結果は、溶媒によって σ の値が異なることである。Abbeら⁷によれば NO_3^- イオンの場合、 σ が水中の方がメタノール中よりはるかに大きい。今回研究した化学種では、 $\sigma(0.66MHCl水溶液中) \leq \sigma(0.66MHClメタノール溶液中)$ となっている。このような異なった結果は NO_3^- イオンと表1の化学種との異なった P_3 形成禁止機構(たとえば、ホット P_3 との反応とドライ電子の捕捉)と関係づけられるかもしれないが、今回のデータのみでははっきりした結論は下せない。 P_3 とキノリニウムイオンとの0.66MHCl水溶液中での反応の k は室温から100°Cまでの温度範囲で温度上昇とともに単調に増加した。このことは P_3 とキノリニウムイオンとの錯体が0.66MHCl水溶液中では、かなり安定であることを示している。現在、他の化合物についても同様の測定を行なっている。

- [参考文献] 1). Y. Ujihira et al., Chem. Lett., (1971)1361, 2) Y. Kobayashi et al., J. Am. Chem. Soc., **101**, 537(1979)
 3). T. Nomizu et al., Radiochem. Radioanal. Lett., **39**, 329(1979), 4). 小林ら, 第5回陽電子消滅国際会議 9B III 4
 5). P. Kirkegaard et al., Comput. Phys. Commun., **7**, 401(1974), 6). 小林ら, 本討論会発表 1C08
 7). J. Ch. Abbe et al., Radiochem. Radioanal. Lett., **38**, 303(1979)

第23回放射化学討論会

準備委員会

(委員長) 音 在 清 輝
村 上 悠 紀 雄
日 下 讓
岩 田 志 郎
木 曾 義 之 夫
小 山 睦 夫
藤 原 一 郎

準備事務局

(幹 事) 久 米 三 四 郎
福 島 昭 三
岡 村 日 出 夫
三 藤 安 佐 枝