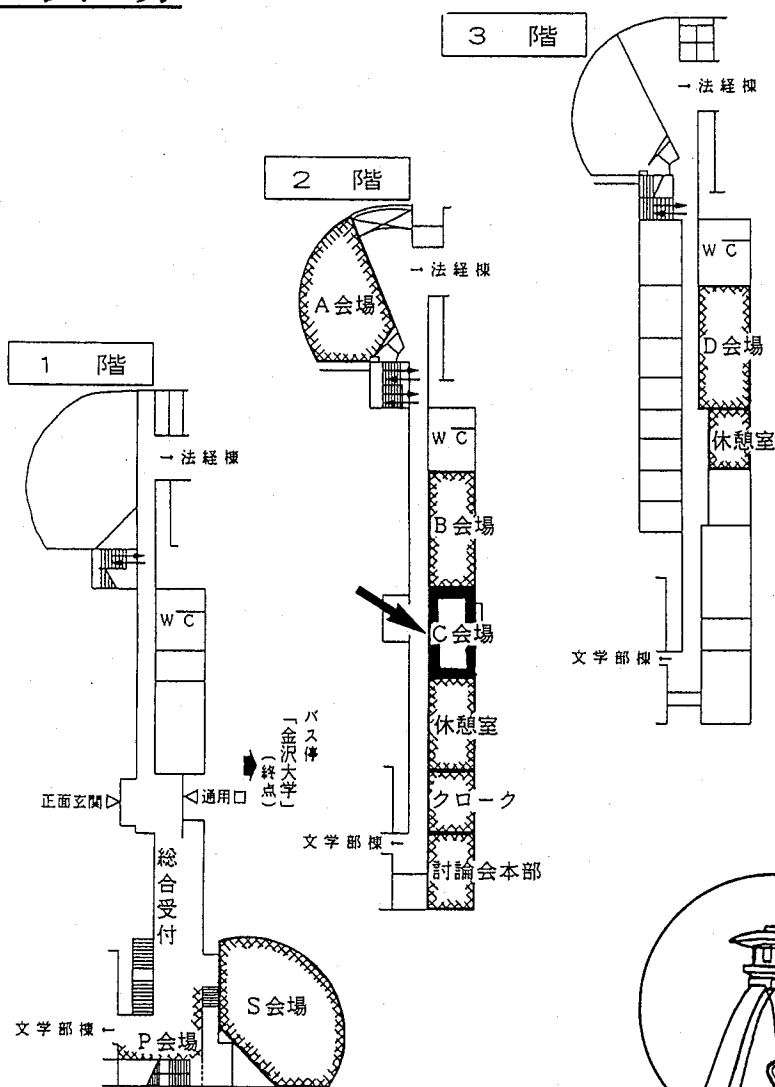


講演発表

C会場



C 会 場

第1日 10月6日(水)

放射化分析 1C01~1C12

第2日 10月7日(木)

放射化分析 2C01~2C04

マルチトレーサ 2C05~2C11

ホットアトム化学 2C12~2C15

第3日 10月8日(金)

ポジトロニウム化学・角相関 3C01~3C03

R I 標識 3C04~3C06

照射効果・防御 3C07~3C09

(熊本大工、原研¹、秋田大教²)

岸川俊明、上村実也、○野口 悟、

米沢伸四郎¹、中村 彰²

1. はじめに

Ge 半導体検出器を用いる γ 線スペクトロメトリにおいて、従来、 γ 線エネルギーは、光電ピークのピーク位置 x_p で代表されると考えられていた。ところが、本研究室で開発した光電ピーク波形関数によると、 x_p はエネルギーを代表しない事が既に明らかになっている。 γ 線エネルギーは、開発中であるエネルギー較正法によって精密に決定される。そのためには、光電ピーク形状に含まれる光電ピーク波形から目的 γ 線エネルギーを正確に取り出すことが必要である。本報は、中性子捕獲即発 γ 線のピーク形状(シングル(S)・ダブルエスケープ(D)ピークと全エネルギー(F)ピーク、およびそれらのピーク波形に共存するベースライン波形)を形成する成分の正確な把握を目的とする。

2. 実験

中性子照射施設は、原研研究炉 JRR-3M 冷中性子ガイドビームを使用した。検出装置は、Ge-BGO コンプトンサブレーションスペクトロメータを使用した。試料は、Fe、及び塩化ビニリデンを使用した。測定モードは、PHA-1(0-4MeV, 反同時計数)、PHA-2(3-11MeV, 反同時計数)、PHA-3(3-11MeV, 同時計数)、及びPHA-4(0-11MeV, 単計数)の4モードである。システム較正は、パルスジェネレーターを用いて行った。

3. 結果及び考察

(1)ピーク形状 ピーク形状は、ピーク波形とベースライン波形から成る。エネルギーの精密決定には、ベースライン波形を形成する信号成分を把握する必要がある。図1は、Fe の即発 γ 線スペクトルの一部である。D、S、および F のベースライン波形は、それぞれ右上がりの階段関数、一様分布、及び左上がりの階段関数であった。ベースライン波形の違いは、信号成分が異なるためと考えられる。

一方、エスケープ事象には、2光子消滅および3光子消滅がある。これらは、全 γ 線エネルギーの検出器内で起こす電子対生成の陽電子に由来する。2光子消滅のコンプトン散乱、および3光子消滅の光電吸収が、信号の出現事象である事が分かった。

2光子消滅のもたらす単一コンプトン散乱は、次の三つに分類される。①双消滅光子の一方がエスケープし、他方がコンプトン散乱；②双消滅光子の一方が光電吸収し、他方がコンプトン散乱；③双消滅光子が同時にコンプトン散乱。

3光子消滅の光電吸収は、次の二つに分類される：①1光子が、光電吸収する；②2光子が同時に光電吸収

以上よりベースライン波形は、多くの事象によって形成される事が判明した。

(2)常用エネルギー較正の問題点 ピーク位置 x_p とエネルギー E との関係調べるために、次のピーク指標 $\delta_{\text{PEAK}}(E)$ を導入した：

$$\delta_{\text{PEAK}}(E) = \frac{X_P}{E} C_W - 1$$

ここで C_W はチャンネル幅 [keV/channel] である。図2は、3種類の測定モード (PHA-1, 2, 4) で得られた即発 γ 線ピークのエネルギー (Fe) に対する δ_{PEAK} 曲線の一例を示す。 $\delta_{\text{PEAK}}(E)$ の大きさは、それぞれエネルギーに依存して変化した。このことは、ピーク位置がエネルギーを代表しない事を意味する。

4. 結論

ピーク形状に含まれる D、S、及び F のベースライン波形は、2光子消滅のコンプトン散乱、および3光子消滅の光電吸収によって形成される事が分かった。

ピーク指標は、エネルギーに依存して変化した。このことは、ピーク位置がエネルギーを代表しない事を意味する。

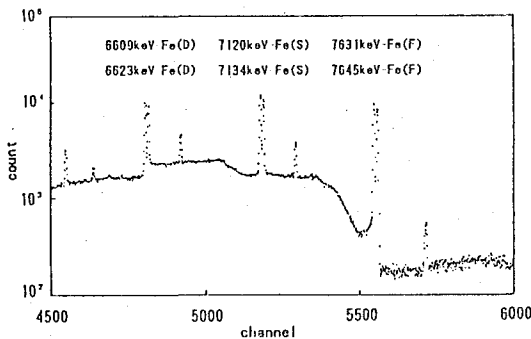


Fig. 1. Partial spectrum of Fe-prompt gamma-ray

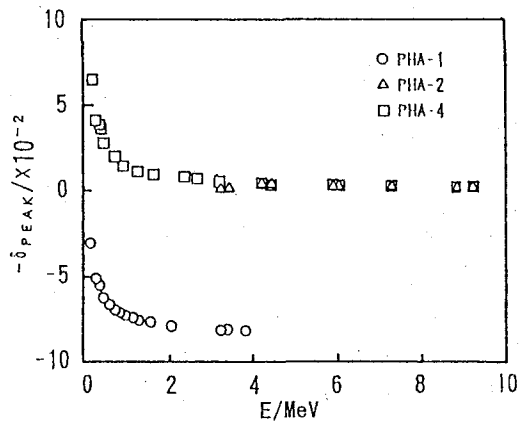


Fig. 2. The peak indexes of Fe-prompt gamma-ray

THE PHOTOPEAK PROFILES IN NEUTRON-INDUCED PROMPT GAMMA-RAY SPECTROMETRY

Toshiaki KISHIKAWA, Jitsuya UEMURA, Satoru NOGUCHI, Faculty of Engineering, Kumamoto University; Chushiro YONEZAWA, Japan Atomic Energy Research Institute; Akira NAKAMURA, Faculty of Education, Akita University

Photon signals which form photopeak profiles (i.e. photopeak and base-component shapes) were studied to determine precisely γ -ray energy in neutron-induced prompt γ -ray spectrometry. The photopeak profiles were obtained analytically from the spectrum. Base-component shapes were composed of Compton scattering of 2γ annihilation and photoelectric absorption of 3γ annihilation. The position of peak maximum (the peak position) does not correspond to the relevant γ -ray energy.

1C02 中性子誘起即発 γ 線データライブラリの作成

(原研) ○間柄正明・米沢仲四郎・星 三千男

1. はじめに

中性子誘起即発ガンマ線分析法は、機器中性子放射化分析法では分析の困難な H, B, N, Si, P, S, Cd 等が分析可能である。しかし、大部分の元素の即発ガンマ線スペクトルは、非常に多くのピークからなり、複雑である。さらに、機器中性子放射化分析法に比べて実試料に応用した歴史が浅いため、即発ガンマ線に関する既存のデータ集は、不十分である。元素ごとの中性子誘起即発ガンマ線データライブラリーの整備は、即発ガンマ線分析を行う上で不可欠である。

そこで、希ガスと一部の元素をのぞく 73 元素の中性子誘起即発ガンマ線のエネルギー・相対強度及び強度の強いガンマ線の感度のライブラリーを作成し、このライブラリーを利用し、JRR-3M の中性子ビームガイドに設置した即発ガンマ線分析装置を用い多元素同時定量法の検討をした。

さらに、今回検討した元素のうち B は、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の断面積が大きく、反応で放出される α 線の反跳のため、その即発ガンマ線は幅の広い特徴的なピークとなる。しかし、その幅の広さのため B のピークは Na, Co, Ni のピークと重なり、これらの元素と共存するとき問題になる。そこで、B のピーク形状としてガウス分布にドブラー広がりを重ねあわせた関数を仮定して、B, Na, Co, Ni のピークをそれぞれ分離できないか検討した。

2. データライブラリーの作成

試料梱包材として使っている FEP フィルムのスペクトルをバックグラウンドスペクトルとし、73 元素について測定した即発ガンマ線スペクトルからバックグラウンドピークを差し引き、各元素の放出する即発ガンマ線とした。このとき、ピーク面積が統計誤差の 3 倍以内にはいるような小さなピークは、除外した。さらに、ガンマ線を M. A. Lone の表¹⁾及び各元素が中性子と反応して生成する核種のレベルスキームと比較することにより、より完全なものになるようにした。

次に、各ガンマ線の相対強度を求めるために、検出器の検出効率の測定をした。測定には、60keV~3MeV の低エネルギー領域用には ^{56}Co , ^{57}Co , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{241}Am の 5 放射性核種を、3MeV 以上の高エネルギー領域用には N および Cl の即発ガンマ線を利用した。2 種類の即発ガンマ線および ^{56}Co の放射能強度は、残りの 4 核種で検定したものをを用いた。

さらに、定量分析をおこなうために、各元素について強度の強いガンマ線を数本選び、その感度 (1mg あたりのカウント数) を求めた。感度の測定は、JRR-3M に設置した即発ガンマ線分析装置を用い、ヘリウム雰囲気中でおこなった。特に、感度のよい元素は、試料による中性子の自己吸収のため、試料量を増やすと測定値とのあいだに直線性がなくなることがある。そこで、感度のよい元素は試料量を変えて測定し、直線領域での値を用いた。また、感度を測定したときと、実試料の測定時での中性子束の変動を補正し規格化する必要がある。そこで、試料と同一条件で一定厚さのチタン板の即発ガンマ線を一日 2 回測定し記録することにより、中性子束の補正をした。

このライブラリーを用い実試料（標準物質）の即発ガンマ線スペクトルの解析し、有用性を検討する予定である。

3. ホウ素のピークとNa,Co,Niのピークの分離

ホウ素のピークは $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の α 線の反跳のため幅広いものとなり、図1に示すようにNa,Co,Niのピークと重なる。今回は、ここのピークを分離するため、Bのピーク形状を反跳核がその寿命内に物質中で初速度のまま減速しないとして式(1)のように仮定し、Na,Co,Niのピーク形状は正規分布、バックグラウンドとしてアークタンジェントと定数項の和を仮定して、スペクトルのフィッティングを試みた。

$$F(E) = A \int_0^\pi \sin\theta \cdot \exp\left\{-\frac{(E - E_0 + k \cdot \cos\theta)^2}{2\sigma^2}\right\} d\theta \quad (1)$$

ここで、 E はガンマ線のエネルギー、 A は定数、 θ は反跳方向と検出器方向のなす角、 E_0 はドップラーシフトを受ける前のエネルギー（478keV）、 σ は幅をあらわすパラメーターそして k はドップラーシフトの最大値である。

ホウ素とNaの混合物の即発ガンマ線スペクトルを上記の方法で解析したところ、良好な結果を得た。さらに、物質中での反跳核の減速を考えに入れなかったことの影響、Co,Ni共存下でのスペクトル解析法を検討する予定である。

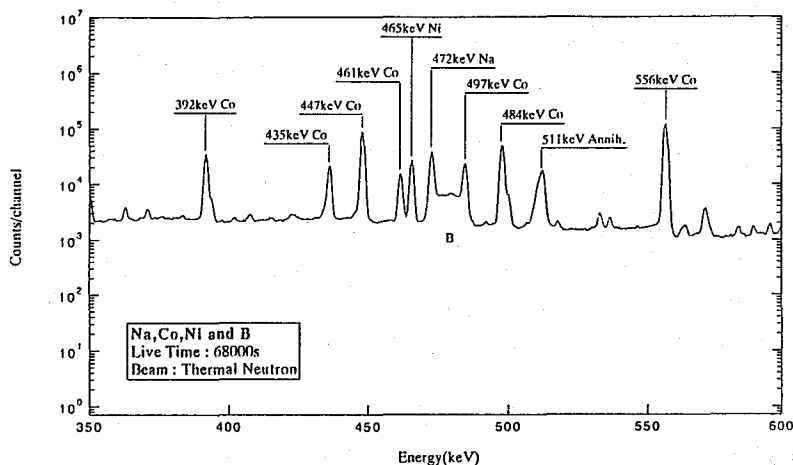


Fig. 1 : Prompt γ -ray spectrum of B,Na,Co and Ni mixture

Reference

- 1) M.A. Lone, R.A. Leavitt and D.A. Harrison, At. Data Nucl. Data Tables 26 (1981) 511.

PREPARATION OF DATA LIBRARY FOR NEUTRON-INDUCED PROMPT γ -RAY ANALYSIS

Masaaki MAGARA, Chushiro YONEZAWA, Michio HOSHI, Japan Atomic Energy Research Institute.

The data library for neutron-induced prompt γ -ray analyzing system was prepared. The data library includes the γ -ray energies and relative intensities of 73 elements. The method of the multi-elemental and nondestructive analysis was studied.

The width of the prompt γ -ray of B is wide and overlaps with the peaks of Na, Co and Ni. The decomposition of the overlapped B peak was tried assuming the Doppler effect.

(都立大理、原研*、東大原総セ**)

○小林香奈子 末木啓介 中原弘道

米沢伸四郎* 間柄正明* 澤幡浩之**

【はじめに】

即発 γ 線分析の特色は、通常の放射化分析では検出困難な元素、H, B, N, Si, Cd, Gdなどの分析が可能で、更に非破壊多元素同時分析法である。近年はBの定量などに用いられている。また、原子炉内ではなく中性子ガイドビームによって照射を行うため試料の形状に自由度がある。このようなことから、文化財や考古学的、科学的に貴重な試料の非破壊分析への応用が可能である。しかし試料に厚みのある場合には中性子及び放出された γ 線の吸収、散乱などが予想され、従来試料はビームの直径より小さく厚みの無視できるものが用いられてきた。本研究においては大型試料の非破壊での元素定量を目標として標準岩石試料などの分析を行いその補正方法を検討した。

【実験】

試料は大型試料の模擬としてNaCl水溶液及び複雑なマトリックスとして標準岩石試料を用いた。NaCl水溶液は濃度 $2.24 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \sim 1.71 \text{ mol/l}$ のものを調整し20mlテフロン容器に封入した。また岩石試料はJG-1, JA-1, JF-1, JR-2, JB-1, JB-2及びベントナイトそれぞれ約100mgを約 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の大きさにFEPフィルムに封入した。

照射は日本原子力研究所東海研究所JRR-3Mの即発 γ 線分析装置にて熱中性子及び冷中性子ガイドビームを用い、水溶液試料は600秒～2500秒、岩石試料は7200秒～10000秒行い、シングル、コンプトンサプレッション及びペアーモードの γ 線スペクトルを得た。

【結果及び考察】

水溶液試料の γ 線測定よりNa, Cl濃度上昇による γ 線強度の直線性からのずれがみられたが(Fig. 1)、それは入射中性子の吸収の影響でありその補正に内部標準を使用した。内部標準元素として水溶液試料においてはマトリックスでもある感度の良い

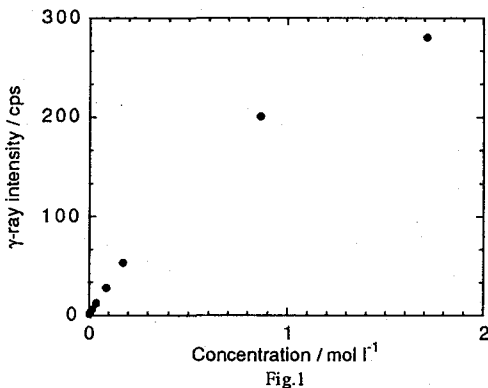


Fig. 1

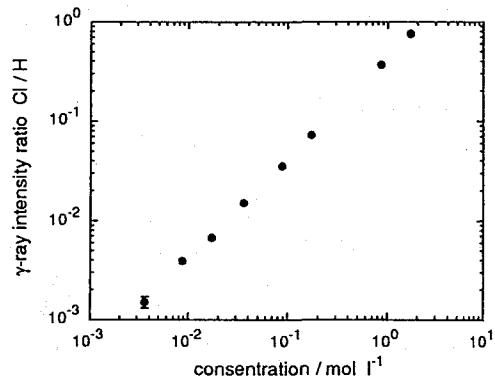


Fig. 2

Hを用いると濃度との間に直線性が得られる (Fig. 2)。従って内部標準法を適用することにより元素定量が可能である。その場合定量しようとする元素を x、内部標準元素を y とすれば次のような式が考えられる。

$$\frac{A^x}{A^y} = \frac{n^x \cdot \sigma^x(\epsilon_n) \cdot \int \phi(\epsilon_n, \Omega) d\epsilon_n \cdot b^x(E_\gamma^x) \cdot \eta^x(E^x, \Omega')}{n^y \cdot \sigma^y(\epsilon_n) \cdot \int \phi(\epsilon_n, \Omega) d\epsilon_n \cdot b^y(E_\gamma^y) \cdot \eta^y(E^y, \Omega')}$$

- A: γ 線強度 n: 原子の数 σ : 反応断面積 ϕ : 中性子束密度
 b: γ 線放出確率 η : γ 線検出効率 ϵ_n : 中性子のエネルギー
 E_γ : γ 線エネルギー
 Ω : 試料の入射中性子に対する立体角
 Ω' : 放出 γ 線の検出器に対する立体角

実際の試料の測定において中性子束は分母、分子で等しく、また γ 線強度及び γ 線検出効率は測定により得られる。よって n^x/n^y を求めるにあたっては $\sigma^x(\epsilon_n) \cdot b^x/\sigma^y(\epsilon_n) \cdot b^y$ の値が求められなければならないが、現在用いられている中性子に対する反応断面積などは必ずしも信頼性の高いものではないと考えられる。そこで標準岩石試料6種類の測定においては主成分元素及び Cl, Gd, Smなどが検出されたが、Siを内部標準元素としてこの値を求めた (Table 1)。またこの値を用いて主成分元素についてベントナイトの定量を行った。

Table 1. Values of $\sigma^x(\epsilon_n) \cdot b^x/\sigma^y(\epsilon_n) \cdot b^y$ (y:Si)

x	observed	calculated*
Mn	52.6 ± 2.5	33.2 ± 9.8
K	32.4 ± 0.6	39.9 ± 11.7
Na	5.10 ± 0.13	0.81 ± 0.29
Ti	240.2 ± 4.9	210.5 ± 59.3
Fe	5.92 ± 0.19	5.75 ± 1.69
Al	6.40 ± 0.11	6.31 ± 1.86
Ca	9.26 ± 0.24	8.13 ± 2.39

* σ : Table of isotope seventh edition
 b: Lone et al (1981)

EXAMINATION OF PROMPT GAMMA-RAY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF LARGE SAMPLES

Kanako KOBAYASHI, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA,
 Chushiro YONEZAWA*, Masaaki MAGARA*, Hiroyuki SAWAHATA**
 Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
 Japan Atomic Energy Research Institute*
 Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo**

Prompt gamma-ray neutron activation analysis is characterized by non-destructive multi-element analysis and will be applied to cultural assets and archeological samples etc. But in the analysis of large samples, the deviation from linearity may occur depending on absorption and scattering of incident neutron and emitted gamma-ray. We measured sodium chloride solutions and GSJ rock reference samples and applied the mono-standard method to determination of major elements.

1C04 中性子誘起即発 γ 線分析法及び機器中性子放射化分析法による環境試料分析

(原研東海) ○米沢 伸四郎, 間柄 正明, 星 三千男

1 はじめに

機器中性子放射化分析法(INAA)は高感度多元素同時分析法という特長をもち、これまで各種環境試料中の微量元素分析法として多く用いられてきた。一方、中性子誘起即発 γ 線分析法(PGA)は、1) INAAでは分析が困難なH, B, N, Si, S等の軽元素を含む多元素を非破壊分析ができる、2) 有害元素のCd, Hgを高感度で分析ができる、3) 試料の誘導放射能が無視できるほど低く、PGAで分析後、試料を他の分析法でも分析ができる、等の特長をもつ。従って、INAAとPGAにより環境試料の分析を行なうことによりH, B, N, Si, S等の軽元素とCd等を含む非常に多くの元素の分析が可能になる。さらに、PGAで分析後、同一試料をINAAで分析をすることもでき、少量の試料量で非常に多くの元素の分析が可能となる。このようなことから、PGAとINAAにより各種環境標準物質の分析を行ない、両法の正確さ等の検討を行なった。

2 分析方法

中性子誘起即発 γ 線分析法：試料(0.1~0.2 g)をペレット状(直径13 mm)に成型後、FEPフィルムに熔封し、JRR-3M冷中性子及び熱中性子ビームガイドに設置した即発 γ 線分析装置^{1,2)}で即発 γ 線スペクトルを測定した。即発 γ 線測定は、He中で500~50000 s行ない、試料の各元素の γ 線計数値と各元素の比較標準試料の γ 線計数値と比較し、試料中の元素含量を求めた。

機器中性子放射化分析法：試料(約0.1 g)と各元素の標準溶液をポリエチレン袋に熔封し、JRR-4で中性子照射を行なった後、Ge検出器で γ 線スペクトル測定を行ない、比較法により各元素の定量を行なった。中性子照射は、短寿命核種測定の場合は、気送管($\phi = 4.0 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で10 s行ない、中及び長寿命核種の場合は、T-パイプ($\phi = 6.0 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で10 min行なった。

3 結果及び考察

PGA及びINAAによる環境試料分析の適用性を探るため、以下のような各種環境標準物質等の分析を行なった。試料は、国立環境研究所製(リョウブ、池底質、クロレラ、ムラサキイガイ、自動車排出粒子、玄米粉末、ホンダワラ、魚肉、海底質、頭髮)、NIST製(Orchard Leaves, Citrus Leaves, Bovine Liver, Coal, Coal Fly Ash, River Sediment)、地質調査所製岩石試料(JB-1, JG-1)、及びペルシャ湾岸地域で採取した海洋堆積物、二枚貝、原油等である。PGA及びINAAによる国立環境研究所製海底質(NIES No.12)の定性分析結果をTable 1に示す。PGAにより15元素、INAAにより28元素が検出され、PGAとINAAにより合計34元素が検出された。PGAによるH, B, Si, Cdの定量結果の一例をTable 2に示す。PGAによる定量結果と保証値及び他の方法による定量値と比較した結果、良い一致が得られた。さらに、PGA及びINAAによる定量結果を保証値等と比較し、正確さの吟味を行なうと共に、各種環境試料中の両方法による元素の検出限界及び定量精度の評価も行なった。

Table 1 Qualitative analysis of marine sediment (NIES No.12) by the PGA and INAA

Method	Detected Elements	Number of Elements
PGA	H, B, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cd, Sm, Gd	15
INAA	Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Hf, Ta, Th	28

Table 2 Analytical results of several environmental samples by PGA (n = 1 ~ 12)

Sample	H (%)	B (ppm)	Si (%)	Cd (ppm)
Rock (GSJ JB-1)	0.16 ± 0.03	12 ± 1	26 ± 0.9	<0.7
Orchard Leaves (NIST 1571)	7.3 ± 0.3	32 ± 2		<1
Pepperbush (NIES No.1)	6.6 ± 0.8	56 ± 6		<1
R. Fl. Unp. (NIES No.10-c)	8.1	1.1		2.1
Bovine Liver (NIST 1577a)	8.8	1.3		<0.2
Coal Fly Ash (NIST1633a)	0.031, 0.042	39 ± 0.4	23, 23	<2
Pond Sed. (NIES No.2)	1.8, 1.8	29, 29	22, 23	0.93, 0.91
Marine Sed. (NIES No.12)	1.2, 1.2	90, 91	25, 24	2.7, 2.9
Mussel (NIES No.6)	8.1 ± 0.2	14 ± 0.8		<0.4
Sargasso (NIES No.9)	5.0, 5.1	142, 140		<1
V. Exh. Partic. (NIES No.8)	3.1, 3.1	13, 13	1.7, 1.6	1.3, 0.93

References: 1) C. Yonezawa et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **A329**, 207 (1993).

2) C. Yonezawa, *Anal. Sci.*, **9**, 185 (1993).

ELEMENTAL ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL SAMPLES BY NEUTRON-INDUCED PROMPT GAMMA-RAY AND INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSES

Chushiro YONEZAWA, Masaaki MAGARA, Michio HOSHI, Department of Chemistry and Fuel Research, Tokai Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

Elemental analysis of environmental samples by neutron-induced prompt γ -ray analysis (PGA) and instrumental neutron activation analysis (INAA) have been performed. Fifteen elements including H, B, Si, S, Cd were detected by the PGA, and 28 elements including Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc were detected by the INAA in marine sediment (NIES No.12). Accuracy of the PGA and INAA was confirmed by analysis of several certified reference materials. Detection limits of elements by the PGA and INAA in several samples were also evaluated.

1C05 本邦出土の中世銅銭の放射化分析ならびに即発ガンマ線分析

(慶大文^{*1}, 東大理^{*2}, 原研東海^{*3}, 東大原総セ^{*4})

○ 富沢 威^{*1}, 横山哲也^{*2}, 米沢仲四朗^{*3}, 澤幡浩之^{*4},
間柄正明^{*3}, 葉袋佳孝^{*2}, 富永 健^{*2}

1. はじめに

貨幣の化学組成からは、鑄造技術の評価、原材料の由来、流通や貿易の状況、貨幣の真贋の識別などについて、考古化学的に重要な情報が得られる。考古学試料の分析では、分析試料の量や形態の変更には制限がある場合が多く、非破壊的な微量分析法の適用が望ましい。高感度で非破壊分析できる中性子放射化分析や即発ガンマ線分析は、貨幣の考古化学的研究にとって有力な手法と言えるだろう。

大阪府堺環濠都市遺跡、青森県根城跡岡前館、青森県浪岡城跡、沖縄県今帰仁城跡出土の中世の中国及び本邦原産の銅銭（主に、7～19世紀）について中性子放射化分析ならびに即発ガンマ線分析を行った。

2. 実験の方法

2.1 放射化分析

銅、スズ、亜鉛については、既知重量の高純度の金属箔を分析標準に用いた。他の元素については、一定濃度の溶液を適量濾紙に滴下して分析標準とした。フラックスモニターには銅箔または鉄線を用いた。RSR孔で、1分間照射し、1時間冷却後、300秒測定してインジウムを定量した。この測定後、再度RSR孔で48時間照射し、2～3日冷却後、1000秒測定で銅、スズ、ヒ素、アンチモン、金、ニッケルを定量した。さらに約60日冷却後、10000秒測定し、銀、アンチモン、コバルト、亜鉛、セレン、鉄、スズを定量した。

2.2 即発ガンマ線分析

中性子ビームを試料に照射し、発生する即発ガンマ線を分析した。試料はFEPフィルム（25μm厚）に封入し、テフロン製の紐でテフロン製の試料箱に保持した。空気からの即発ガンマ線を抑えるために、試料箱をHeガスで充填しながら中性子を照射した。中性子の照射は、日本原子力研究所東海研究所のJRR-3Mの冷中性子ガイドビーム（冷中性子束： $1.1 \times 10^{10} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）と熱中性子ガイドビーム（熱中性子束： $1.4 \times 10^7 \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）を用いた。即発ガンマ線スペクトルの測定は、高エネルギー γ 線に対して検出効率が高いGe-BGO（ $\text{Bi}_4\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ）検出器を用いた同時及び反同時モードと、Ge検出器を用いたシングルモードで同時計測した。 γ 線スペクトルの測定は、500秒間行った。

3. 結果と考察

蛍光X線分析法で非破壊的に定性分析し、そのうち破壊の許された破片について、中性子放射化分析で定量した。こうした試料について、さらに即発ガンマ線分析を行った。

銅銭はその主成分から、青銅貨（銅、鉛、スズ系）ならびに真鍮貨（銅、亜鉛系）

に分類される。一般に、中国貨幣は15～16世紀に青銅貨から真鍮貨へ移行し、日本の貨幣は18世紀頃に青銅貨から真鍮貨へ変化したとされている。分析の結果、古銭はAグループ(Cu系、銅銭)、Bグループ(Cu-Pb系、Cu:Pb=9:1、銅銭の1種類と推定される)、Cグループ(Cu-Sn-Pb系、Cu:Sn:Pb=7.5:2:0.5、青銅銭)、Dグループ(Cu-Zn系、真鍮銭、中国銭)の4種類に分類された。銭種や発掘地点が異なると、その化学組成に違いがみられた。

グループA, Bでは、スズの含有率はppmレベル以下であり、鑄造の際にスズは添加されていない。グループA, Bは全て無紋銭であり、スズを加えないのはできるだけ安価に製造したためと推定される。これに対して、グループCはスズを含有している。青銅はスズの含有量に依存して、硬度や展延性、抗張力、伸長率が変化するが、グループCのスズの含有率は2～9%であり、貨幣としての最適な青銅の化学組成を経験的に発見していたものとみられる。

鉄の含有量は1～2%に及び不純物とは考えにくい。鉄はグループCに多量に含まれる傾向が認められるが、銅銭の改質を目的として意図的に添加された可能性がある。グループCには、さらにヒ素が比較的多量(約1～4%)に含まれる傾向がみられる。

一般に不純物が多いとされてきた無紋銭の中に純銅に近い組成のものがあることが、本研究により明らかとなった。これは、鑄造過程の簡略化によるものと解釈され、無紋銭が比較的価値の低い、補助的な貨幣として流通していたことを示唆する。

一部の試料については、鑄と金属部分から試料を採取して分析結果を比較した。即発γ線分析や蛍光x線分析の結果を含めて検討すると、鑄には塩素や水素が相当量含まれることが示された。また、真鍮銭の即発γ線スペクトルには、強い銅と亜鉛のピークと共に、特異的にカドミウムのピークが認められた。

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS AND REACTOR NEUTRON-INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS OF ANCIENT COINS

Takeshi TOMIZAWA, Faculty of Literature, Keio University, Mita, Tokyo, Japan

Tetsuya YOKOYAMA, Yoshitaka MINAI, Takeshi TOMINAGA, School of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

Chusiro YONEZAWA, Masaaki MAGARA, Japan Atomic Energy Research Institute

Hiroyuki SAWAHATA, Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo, Yayoi, Tokyo, Japan

Instrumental neutron activation analysis and reactor neutron-induced prompt gamma-ray analysis can be successfully applied to ancient coins because of their ability of rapid non-destructive simultaneous multielement analyses. The analysis of samples provides a clue to estimate provenance, raw materials, and manufacturing procedures. Based on the contents of Cu, Pb and Sn, ancient Japanese coins could be characterized. The results show that the main components were Cu, Pb and Sn in older ages but became Cu and Zn in later period.

(¹都立大理・²原研・³東大原総セ)○海老原充¹・小林香奈子¹・尾寄大真¹・日高洋¹・末木啓介¹
中原弘道¹・米沢仲四郎²・間柄正明²・澤幡浩³

[はじめに]

即発 γ 線分析の隕石試料への適用は従来主にホウ素の分析を目的として行われ⁽¹⁾、多元素分析法としてはほとんど利用されなかった。これは INAA などと比較して、同法を多元素分析法として用いる利点が充分認められなかったためである。しかし、最近生体物質試料などではホウ素をはじめとするいくつかの軽元素に対して非破壊のまま高い感度で分析がなされており、多元素同時分析法としての利用も試みられてきた⁽²⁾。本研究では隕石試料を分析対象とし、ホウ素に代表されるような通常の分析法では非破壊定量分析が不可能かあるいは困難な元素に焦点をあて、それ以外の元素も含めて多元素同時分析法としての即発 γ 線分析法の有効性について考察した。

[実験]

即発 γ 線分析は日本原子力研究所3号炉(JRR-3M)に設置された分析装置を用いて行った。実験ではまずホウ素の正確な定量値を求めるための基礎検討を行った。特にホウ素のピークに重なる妨害ピークの補正について考察した。次いで照射中における中性子の変動とその補正について検討を加えた。さらに、このような検討結果を踏まえて、いくつかの隕石試料を実際に分析し、得られた値を文献値と比較して多元素分析の可能性を探った。

[結果・考察]

即発 γ 線分析法はホウ素に対して感度の高い分析法として知られているが、その光電ピークは $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ の反跳によるドップラー効果のため幅が広がる(Fig.1(a))。これまでにこのピーク領域においてナトリウムのピークの重なりが報告されており、定量時におけるその補正法についても議論された⁽³⁾。隕石試料の例として Allende 隕石のホウ素のピークを Fig.1(b) に示す。ホウ素のピークの低エネルギー側に重なるピークがナトリウムのピークであるが、高エネルギー側にもコバルトのピークの重なりが認められる。コバルトはコンドライト隕石中には地球上の岩石に比べ2桁以上も高い濃度で存在するため、ホウ素の定量においてその妨害は無視できない。これらの妨害の補正法を検討した結果、参照ピーク法が最も最適であると結論した。

即発 γ 線分析法においては INAA などのように複数の試料を同時には照射できないため、試料の照射間における中性子束の変動を考慮しなければならない。従来、この変動を見積るためにガスカウンターを用いた直接測定法や試料の照射の間に Ti などのモニターを照射して比較する内挿法などが用いられてきた。本研究では試料中の特定元素の存在度を別の方法(例えば INAA)で正確に求めてこの値で規格化する一種の内標準法による方法や、試料と一緒に Sn 箔を照射することによって中性子束の変動をモニターする方法を今後検討していく予定である。

本研究で得られた Allende 隕石の分析結果の一部を文献値とともに Table 1 に示す。この表から明らかなように、分析結果はホウ素以外は文献値と良く一致しており、充分実際の分析に適用で

きるものと考えられる。ホウ素の分析値は必ずしも文献値と一致しないが、今回の分析の結果、2桁を越える大きな差異が同じ分類に属する隕石で認められた。このことから、今回得られたホウ素の定量値は隕石本来の値というよりもむしろ外部汚染による見かけ上の値である可能性が充分考えられる。隕石中のホウ素の汚染の問題はこれまでも議論されたが、まだ不明の点も少なくない。ホウ素の宇宙化学的挙動の解明も含めて、今後詳しく検討する必要がある。

Table 1. Analytical results for the Allende meteorite.

element	this work	literature
B	1.93 ppm	0.33 ppm
Si	15.6 %	16.0 %
Mn	0.149 %	0.147 %
Fe	23.1 %	23.57 %

References

- (1) D. B. Curtis and E. S. Gradney (1985) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 75, 311-320.
- (2) R. Zeisler et al. (1988) *Anal. Chem.*, 60, 2760-2765.
- (3) D. L. Anderson et al. (1990) *Fresenius J. Anal. Chem.*, 338, 554-558.

PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS FOR METEORITIC SAMPLES

Mitsuru EBIHARA¹, Kanako KOBAYASHI¹, Hiromasa OZAKI¹, Hiroshi HIDAKA¹, Keisuke SUEKI¹, Hiromichi NAKAHARA¹, Chushiro YONAZAWA², Masaaki MAGARA² and Hiroyuki SAWAHATA³

¹Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, ²Japan Atomic Energy Research Institute

³Center of Research for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo

Prompt gamma-ray analysis was applied for meteoritic samples as a non-destructive and multi-element analysis method. Analytical results were in good agreement with literature values except for boron, for which anomalously high abundances, probably due to contamination, were obtained. Contamination as well as cosmochemical characterization of boron in meteorites must be subjects of importance and will be examined in detail.

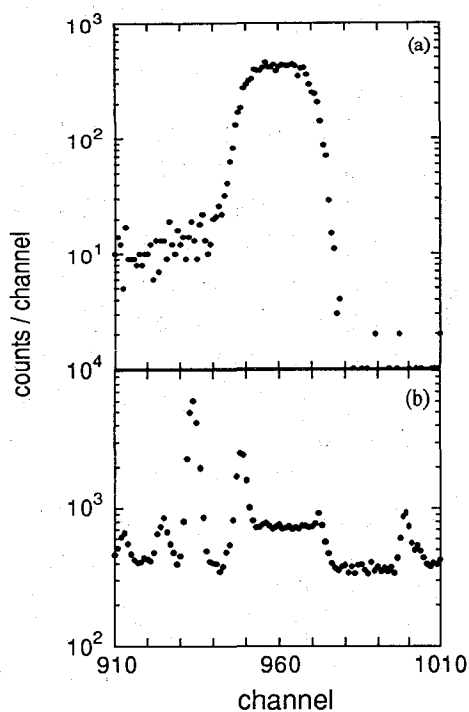


Fig.1. Prompt gamma-ray spectra for boron standard(a) and the Allende meteorite(b) showing the 477-keV Doppler-shifted boron peak region.

1. はじめに

内部転換電子測定法を放射化分析に利用した研究はほとんどない。ある種の放射性核種はガンマ線をほとんど放出せず、内部転換電子を放出する。従って、内部転換電子を簡単に計測できれば放射化分析の利用範囲は拡大される。

ここでは、予備的研究として比較的エネルギーの高い内部転換電子を室温で、余り性能の良くないシリコン検出器を使い計測し、放射化分析に応用した結果について報告する。

2. 内部転換電子放出核種の製造

カドミウムを中性子照射すると、存在比 28.6% の ^{114}Cd の中性子捕獲反応で、半減期 53.4 時間の ^{115}Cd が生成する。これがベータ崩壊すると、半減期 4.3 時間の $^{115\text{m}}\text{In}$ が生成し、核異性転移により 336.2 keV の γ 線と、(336.2-23) keV の内部転換電子を放出する。それぞれの放出率は 46.7 と 50.4% である。従って、 $^{115\text{m}}\text{In}$ から放出される γ 線と内部転換電子をそれぞれ Ge または Si 半導体検出器で測定することにより、カドミウムが放射化分析できる。

錫を中性子照射すると、存在比 0.95% の ^{112}Sn の (n, γ) 反応により、半減期 115.1 日の ^{113}Sn が生成し、さらに電子捕獲で 1.66 時間の $^{113\text{m}}\text{In}$ が生成する。この核種もまた、391.7 keV の γ 線と、(391.7-23) keV の内部転換電子を放出する。それぞれの放出率は 64.9 と 35.1% である。

3. 放射化学分離法

中性子照射した Cd を HBr で溶解し、20 ml の 4.5 M HBr に調製する。娘核種の $^{115\text{m}}\text{In}$ をディエチルエーテル 40 ml に 2 回抽出し、10 ml の 4.5 M HBr で洗った後、エーテルをほとんど蒸発させる。少量の水を加え、加熱し HBr を追い出した後、少量の水に溶かし、ステンレス測定皿に移し、蒸発乾固する。

照射した Sn は HCl に溶解後、 HNO_3 により、Sn を加水分解分離した後、上澄液より $^{113\text{m}}\text{In}$ を 4.5 M HBr-ディエチルエーテル抽出した。ステンレス測定皿に移す前に Sn が加水分解した場合は、不溶物を遠心分離する。

4. 内部転換電子の測定

Si 検出器と調製された線源を接近させ、測定装置内に収め、真空ポンプで軽く脱気する。200 V の電圧をかけ、MCA に接続し計測を行った。

^{241}Am α 線源とパルサーを用い、エネルギー校正を行った。中性子照射した Cd と Sn より調製された $^{115\text{m}}\text{In}$ と $^{113\text{m}}\text{In}$ の内部転換電子スペクトルを Fig. 1 に記す。

エネルギー校正により得られたエネルギー値及びピークの減衰曲線の解析により得られた半減期の値は $^{115\text{m}}\text{In}$ と $^{113\text{m}}\text{In}$ の文献値とほぼ一致した。

エネルギースペクトルの分解能は本測定系ではあまり良好とは言えないが、簡便に内部転換電子を測定する方法として放射化学的放射化分析等に有効であると思われる。

5. 放射化分析による Zn 中の Cd の定量

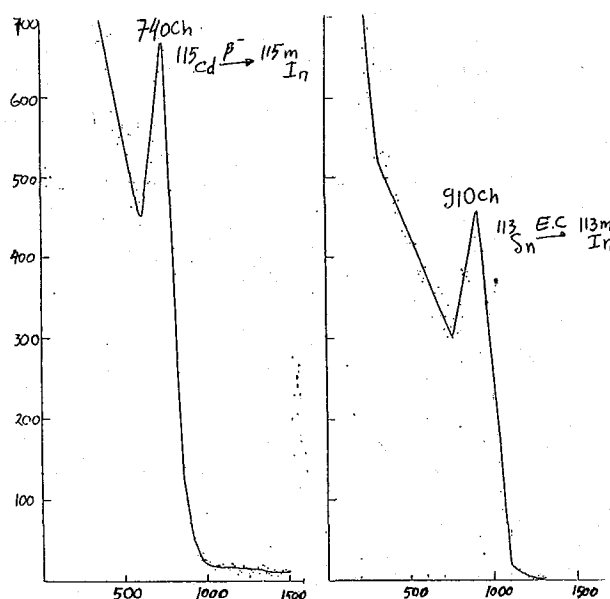
市販の 1 級及び特級金属亜鉛粉末試料を原子吸光分析 Cd 標準溶液と共に中性子照射し

て、2～3日後にIn担体を加え、4.5 M HBr-ディエチルエーテル抽出により、 ^{115m}In を放射化学分離した。 γ 線と内部転換電子をGeまたはSi半導体検出器で測定することにより、中性子放射化分析によりCdを定量した。放射化学収率は ^{115m}In をGe検出器で計数する非破壊中性子放射化分析により決定した。Table 1にこれらの結果を記した。

Table 1. Results for the Determination of Cadmium in Metallic Zinc Powder by Neutron Activation Analysis using γ Rays or Internal Conversion Electron Measurements

SAMPLES	CONCENTRATION (PPM Cd)	
	γ -RAYS	Intrnal Conversion Electrons
Chemical Reagent Zn	179	658
Guaranteed Reagent Zn	347	586
Guaranteed Reagent Zn + Cd (1.69%Cd)	17700	17140

Fig. 1. Internal Conversion Electron Spectra of ^{115m}In and ^{113m}In Separated from Cd and Sn



A SIMPLE MEASUREMENT OF INTERNAL CONVERSION ELECTRONS FOR ACTIVATION ANALYSIS
 Kenji TOMURA, SURYADI, Fumio SHIRAISHI, Institute for Atomic Energy, Rikkyo Univ.
 Some nuclides induced by neutron irradiation emit internal conversion electrons.
 A simple measurement of conversion electrons extends the boundaries of neutron
 activation analysis. We research a simple measurement of conversion electrons
 and application to activation analysis as example of ^{115m}In & ^{113m}In from Cd and Sn.

【はじめに】

セレンは生物学的に重要な元素として着目されているが、大気、水、土壌、食物などを
含むサイクルで生体中に取り込まれてくる。本研究では、サイクルのうちの基本点のひと
つである天然水中に存在する微量セレンの定量を熱中性子放射化分析により試みた。天然
水中のセレンの含有量は低いので、定量分析が難しく、簡便で正確な分析法の確立が望ま
れている。ここでは、次の2つの実験方法を導入し、その有用性を検討した。[1]. 熱中性
子照射前のSe(IV)とSe(VI)の化学的分離・濃縮を行った。[2]. 短半減期核種 ^{77m}Se
($T_{1/2} = 17.5$ 秒)の162.0 keVを分析 γ 線とした。天然水試料としては、主として名古屋市近
辺の河川水、海水、地下水等を採取した。また、化学濃縮の操作の確認、短半減期核種
 ^{77m}Se を利用することの妥当性の確認のために、実際の天然水試料と共に、セレン標準液に
より調製したモデル試料水についても放射化分析を行った。

【実験】

2-1. 化学的前濃縮 前濃縮は奥谷ら⁽¹⁾により報告されている方法にしたがった。これは3
-phenyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thionカリウム塩(ビスムチオールII、
BisII)とSe(IV)の錯形成反応を利用する。Se(IV)はBisIIと錯体Se(IV)BisIIを生成し、錯
体は活性炭に吸着する。一方、Se(VI)はBisIIとは錯体をつくらない。したがって、試料水
中のSe(IV)を選択的に活性炭に濃縮できる。また、予め試料水中のSe(VI)をSe(IV)に還元
しておけば、Se(IV)とSe(VI)の合算した量が活性炭に濃縮できる。

操作I (Se(IV)の濃縮) 試料水250-2000mlに1.5M塩酸溶液となるように濃塩酸(有害
金属測定用)を加えた後、0.1% BisII水溶液を5ml加え約5分かき混ぜSe(IV)BisII錯体を
生成させた。その後、約50mgの活性炭を加え15分かき混ぜ、錯体を活性炭に吸着させた。
活性炭を口取した後、口紙ごと照射試料とした。

操作II (Se(IV)+Se(VI)の濃縮) 試料水400-1000mlに4M塩酸溶液となるように濃塩酸
を加えた後、20%塩化ヒドロキシルアンモニウム($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)水溶液を7.5g/lの濃度となる
ように加え、リービッヒ冷却器をつけ水浴(99℃)で約30分間加熱しSe(VI)をSe(IV)に還元
した。この還元操作はOyamadaとIshizaki⁽²⁾により報告された方法を参考にした。得られ
た溶液に対し、操作Iを行い照射試料を調製した。

2-2. 熱中性子照射と放射能測定 熱中性子照射は立教大学原子力研究所の原子炉・気送
管(1.0×10^{12} n/s \cdot cm 2)を用いて20秒間行った。照射終了時から測定開始時までの時間は40-
60秒であった。測定時間は20秒とした。 ^{77m}Se の162.0 keVの γ 線ピークの計数値を照射終
了時の値として求めた。

【結果と考察】

3-1. モデル試料 蒸留水またはセレンの全く検出されなかった海水(桑川海岸)に既知量
のSe(IV)、Se(VI)、またはSe(IV)とSe(VI)の両者を添加した種々のモデル試料水を調製した。
Se(IV)、Se(VI)はそれぞれ亜セレン酸イオン(SeO_3^{2-})、セレン酸イオン(SeO_4^{2-})の化学形で
添加した。これらのモデル試料水を操作IまたはIIで前濃縮後、放射化分析した結果を

Fig.1に示す。添加したセレンの重量と162.0 keV- γ 線ピークの計数値の関係が示されている。白丸(○)で示したものは操作I、黒丸(●)は操作IIにより前濃縮した試料のデータである。○と●は両者ともほぼ同一の直線上にあることが認められる。このことは、得られた直線を検量線として用い、未知試料水中のSe(IV)、Se(VI)が定量的に測定できることを意味し、操作IおよびIIの手法としての妥当性を示している。

3-2. 天然水試料 天然水試料について得られた結果をTable 1にまとめた。河川水、海水、湧水(地下水)にセレンの存在が、低濃度であるが認められた。Nakayamaら⁽³⁾は伊勢湾(名古屋港)から1983年8月採取した海水中のSe(IV)を原子吸光法で測定し、0.06 $\mu\text{g/l}$ と報告している。本実験で得られた伊勢湾(若松海岸)の海水の値0.06または0.04 $\mu\text{g/l}$ はこの報告値と良く一致している。

【参考文献】

- (1) 奥谷ら, 日本化学会誌, 1991, 375, (2) N.Oyamada and M.Ishizaki, Anal. Sci., 2, 365 (1986), (3) M.Nakayama et al., Talanta, 31, 269 (1984)

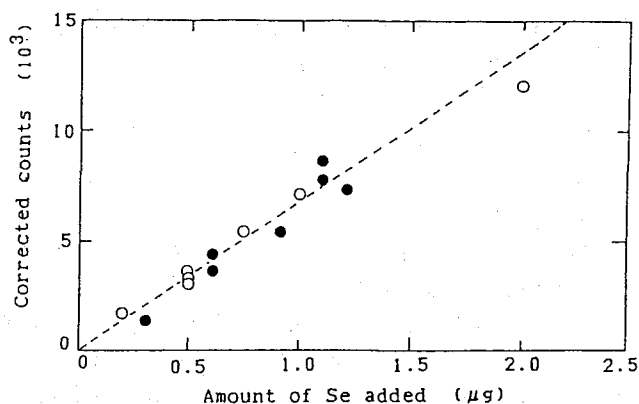


Fig.1, Calibration curve for Se in model samples. (○, Procedure I, ●, Procedure II)

Table 1, Analytical result ($\mu\text{g/l}$) of Se in natural waters.

天然水	採取地	採取日	Se(IV) [$\mu\text{g/l}$]	Se(IV)+Se(VI) [$\mu\text{g/l}$]
河川水	天白川 名古屋市南区	1992.7.14	0.15 \pm 0.03	0.31 \pm 0.06
		1993.2.25	0.19 \pm 0.03	0.51 \pm 0.11
海水	若松海岸 知多郡南奥田	1992.7.9	0.06 \pm 0.03	0.15 \pm 0.06
		1993.3.7	0.04 \pm 0.02	0.13 \pm 0.05
海水	桑川海岸 新潟県山北郡	1992.8.4	N.D.	N.D.
湧水	大高緑地公園 名古屋市緑区	1992.7.14	N.D.	0.25 \pm 0.05
湧水	有松天満社 名古屋市緑区	1992.7.5	N.D.	N.D.
雨水	大同工大屋上 名古屋市南区	1992.7.11 -7.13	N.D.	-----
水道水	大同工大 名古屋市南区	1993.3.9	N.D.	N.D.

DETERMINATION OF SELENIUM(IV) AND SELENIUM(VI) IN WATER SAMPLES BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS AFTER PRE-COLLECTION ON ACTIVATED CARBON

Yoichi SAKAI, Kenji TOMURA, Daido Institute of Technology, Institute of Atomic Energy, Rikkyo University

Neutron activation analysis using short-lived $^{77\text{m}}\text{Se}$ and chemical pre-collection of Se on activated carbon (AC) were applied to the determination of Se(IV) and Se(VI) in natural waters. Two chemical procedures were adopted; (1) adsorption of Se(IV)/Bismuthiol II on AC and (2) adsorption of Se(IV)/Bis II on AC after reduction of Se(VI) to Se(IV). It was shown that Se(IV) and Se(VI) can be analyzed in a $\mu\text{g/l}$ (ppb) level in natural waters such as sea waters.

(立教大原研・(株)ミクニ) 戸村健児、○戸室裕行

1. はじめに

中性子放射化分析によるけい素の定量には、速中性子による $^{28,29}\text{Si}(n,p)^{28,29}\text{Al}$ 反応が利用される。特に $^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al}$ 反応は他の妨害核反応の影響が全く無い。筆者らは既に、Cd筒で包んだ試料を原子炉速中性子で放射化し、半減期6.63mの ^{29}Al から放射される1273.3keVの γ 線をGe検出器で計数する事で非破壊的に日本鉄鋼協会(JSS)の鉄鋼標準試料の一部やけい酸塩岩石中のけい素が定量できる事を報告した。

今回は日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料の中、計数の妨害となるMnが多いとか、Siの含有率が少なく、非破壊的には分析のできない試料について前濃縮放射化分析を適用した結果について報告する。

2. 分析法及び結果

2.1 シリコマンガ(JSS 705-3: 14.60%Si)

(A) 前濃縮操作

試料0.2~0.35gをビーカーに採り、20mlの王水を加え静かに加熱し溶解する。20mlの過塩素酸を加え白煙が生じた後15分間更に加熱する。水を加え濾過棒中の5B濾紙上に無水けい酸沈澱を濾過し、これをヒートランプで乾燥させてポリエチレンの袋に封入する。

(B) 照射・計数

前濃縮した試料を比較標準用の金属けい素(0.015~0.04g)と共に、厚さ1mm、直径2cm、高さ3cmのCd筒に入れ、立教炉のF照射孔(速中性子束: $5\sim 6\times 10^{11}\text{n/cm}^2/\text{sec}$)もしくはRSR照射孔($4.6\times 10^{10}\text{n/cm}^2/\text{sec}$)で5分間照射する。照射終了から10分程度経過後、試料、標準の順に3分づつGe検出器で計数する。 ^{29}Al のピーク1273.3keVの低エネルギー側に ^{29}Al の1778.9keVのシングルエスケープピーク1267.9keVが重なるので、これを避けてバックグラウンド放射能の補正を行ない、正味の計数値を求めた。

試料と標準のそれぞれの計数中央時刻を用い、減衰補正を行ない、比較法でけい素含有量を計算した。

(C) 結果

6回の分析の繰返し精度は4.63%で、日本鉄鋼協会の推奨値14.60%に対し13.4%であり、-8.2%の誤差があった。

Table 1. Results for the determination of silicon in JSS Silico - manganese

Run	1	2	3	4	5	6	Average
Sample Weight (g)	0.2099	0.3280	0.3340	0.3446	0.3023	0.3023	-
Results (%Si)	14.1	13.8	14.0	13.3	12.4	13.4	13.4±0.62

2. 2 合金工具鋼 (JSS 604-8: 1.05%Si) 及び低合金鋼4号 (JSS 153-9: 0.30%Si)

試料を1~3 g採取し30ml王水に溶解、40ml過塩素酸で脱水した後、無水けい酸を分離し照射・計数した。合金工具鋼の分析結果をTable 2に記す。繰返し精度及び推奨値との差はそれぞれ3.0%、-11%であった。

Table 2. Results for the determination of silicon in JSS Tool Steel SKD6

Run	1	2	3	4	5	Average
Sample Weight (g)	3.0017	3.0018	3.0006	1.1090	1.0036	-
Results (%Si)	0.891	0.952	0.925	0.969	0.952	0.938±0.0273

Table 3に低合金4号の分析結果を記す。繰返し精度及び推奨値との差はそれぞれ8.7%、-9.7%であった。

Table 3. Results for the determination of silicon in JSS Low-Alloy Steel No.4

Run	1	2	3	4	5	Average
Sample Weight (g)	2.1194	2.0016	2.0219	2.0047	2.1082	-
Results (%Si)	0.3138	0.2631	0.2671	0.2697	0.2411	0.2710±0.0233

2. 3 その他の試料について

更にけい素含有率の低いけい素定量専用鋼 (JSS 280-1: 0.023%Si)、低合金鋼2号 (JSS 151-11: 0.105%Si) 等について濾紙パルプ-ゼラチンを添加する濃縮法、Nb₂O₅に共沈させる前濃縮法などを検討しているが、現在のところ回収率が低く、推奨値よりかなり低い結果しか得られていない。

DETERMINATION OF SILICON IN STEEL SAMPLES BY PRECONCENTRATION - REACTOR FAST NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Kenji TOMURA, Institute for Atomic Energy Rikkyo University and Hiroyuki TOMURO, Mikuni Corporation

Standard samples of iron and steel were dissolved with aqua regia and silica was dehydrated with perchloric acid. Dehydrated silica was collected on filter paper, and irradiated by reactor fast neutrons.

γ-rays of 1273.3keV from ²⁹Al produced by (n,p) reaction for ²⁹Si were measured with Ge detector and silicon was determined. Silicon in silico - manganese, low alloy steel No.4 and tool steel SKD6 were successfully determined by the present method.

(大阪府立大学附属研) ○朝野武美、 福田久衛

1. はじめに ジルコニウム中の不純物の放射化分析において、母材元素 Zr の中性子放射化断面積は、75 mb (Zr-95), 53 mb (Zr-97) で比較的小さいが、放射化された Zr の放射能のコンプトン丘による妨害がある。その為、非破壊法のみでは、分析が難しい。そこで、前回¹⁾と同様に、放射化の後、TBP 溶媒抽出法を用い、Zr を除去してから、不純物の分析を行った。分析結果における非破壊法と化学処理法及び中性子放射化法と光量子放射化法¹⁾の違いを明かにしたので報告する。

2. 実験 純度 3-Nine のジルコニウム (Zr) 金属板 (分析試料、1~10 mg) 及び標準試料 (1~5 mg、アルミ粉末 20 mg 当り各種金属酸化物 1 mg ずつ混合して、ディスク成型した物) を、京都大学原子炉 P n 3 で、10 分間照射した。照射の後、分析試料と標準試料の混合試料及び分析試料について、それぞれ溶媒抽出を行った。それらの試料を、過塩素酸、フッ化水素酸及び硝酸を用いて溶解した。溶解試料を 14N 硝酸 / TBPA ベンゼン溶液系で 8 回溶媒抽出を繰り返した。Zr の抽出除去率は 99.9 % であった。溶媒抽出前後の各試料の放射能及び γ 線スペクトルの測定には、Ge 検出器 - MCA を用いた。

3. 結果と考察 標準試料の放射能測定から、各種元素の放射化率及びそれらの元素の水相残留比 (表 1) を求めた。Ni-57 の値は壊変後の Co-57 の測定から求めた。

Table 1. Ratio of remaining radionuclides in aqueous phase of standard sample after solvent extraction with HNO₃-TBP/Benzene system.

Nuclide	Cr-51	Mn-56	Co-60	Ni-57*	Mo-99	Sn-117m	Hf-181	Ta-182	W-187
Ratio	0.55	0.54	0.65	0.11	0.15	0.43	0.011	0.27	0.62

* : the ratio of Ni-57 (36h) was determined by the measurement of radioactivity of Co-57 (270 d).

Ni, Mo, Hf, Ta の水相残留比は比較的に小さい。分配係数が大きいことを示す。

Zr が放射化されると、Zr-97, Zr-95 が生成するが、その娘核種 Nb-97 (1.2h), Nb-95 (35d) が成長してくる。従って、Zr を除去しても、母材元素の放射化に由来する Nb の放射能が残る。その点、光量子放射化分析法の場合と大きく異なる。化学処理を行わない Zr では、 γ 線スペクトル上に、照射直後、Mn のみが検出され、その他の不純物は Zr-97 に隠れている。Zr-97 が消滅する 10 日後、Cr, Co, Hf, Ta 見える。その間、Mo, W は検出されずに消滅する。Ni に由来する Co-57 は 50 日後に検出される。Sn は Zr-95 に隠れて 50 日後にも見えない。一方、Zr 除去試料では、照射直後、Mn, Cr, Co, W が検出され、10 日後、Hf, Ta が検出される。Sn は残存する Zr-95 に隠れて見えないが、Zr を 99.99 % 除去すれば、10 日後に検出される。Co-57 は未処理の場合

と同様に、50日後に検出される。不純物元素の存在量及びそれらの検出下限を表2に示す。検出下限の大きさは放射化率と水相残留比に依存し、Ni、Mo、Sn、Hfの検出下限が大きいのはそれらの理由による。中性子放射化分析法は Nb-97 が生成する為、困難な側面もあるが、多量の放射能が得られるため、光量子放射化法に比べて、検出下限は低い。

Table 2. Content and lower limit of detection of trace elements in zirconium.

Element	Nuclide	Half l.	E γ (keV)	content			l. l. d.		Zr* (mg)
				A/ \sqrt{N}	(ng)	(ppm)	(ng)	(ppm)	
Cr	Cr-51	27.7 d	320	108	880	116	30.	3.9	7.6
Mn	Mn-56	2.58h	847	417	620	82	3.0	0.39	7.6
Co	Co-60	5.26y	1173	9.6	15	1.9	3.1	0.40	7.6
Ni	(Co-57)	272 d	122	38	2280	300	2400.	316.	7.6
Mo	Mo-99	66.7 h	740	--	--	--	165.	28.	5.8
Sn	Sn-117m	13.6 d	159	3.1	454	78	292.	50.	5.8
Hf	Hf-181	42.4 d	346	10	2280	300	456.	60.	7.6
Ta	Ta-182	115 d	1221	15	20.	2.7	2.7	0.35	7.6
W	W-187	23.9 h	686	25	8.4	1.1	0.69	0.09	7.6

A is peak height of γ ray spectrum; N is height of compton hill where the peak of γ -ray joins; A/ \sqrt{N} is signal vs. noise ratio.

l. l. d. (lower limit of detection): [content] X $2\sqrt{N/A}$.

*: weight of zirconium metal used for analysis

【文献】 (1) 朝野武美他 第35回放射化学討論会講演予稿集、p 156

DETERMINATION OF TRACE HEAVY ELEMENTS IN HIGH-PURITY ZIRCONIUM BY THE TECHNIQUES OF NEUTRON ACTIVATION AND SOLVENT EXTRACTION.

Takeyoshi ASANO, Kyue FUKUDA, Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture.

After neutron activation of standard and analytical samples, solvent extraction was carried out in a HNO₃-TBP/Benzene system. Zirconium was extracted and impurity elements were left in aqueous phase. Neutron activation efficiency of elements and ratio of remaining radionuclides in aqueous phase were determined from the analysis of the standard sample. Trace elements of Sn, Ni and W were determined from the γ ray spectrum of the aqueous residue. Cr, Mn, Co, Ta and Hf could be determined from both non-dissolved zirconium metal and aqueous residue. With the exception of Ni, Hf and Ta, the lower limit of detection of trace elements could be lowered by the use of solvent extraction method.

1. はじめに

低損失のフッ化物光ファイバを実現するにはフッ化物原料の高純度化とともにフッ化物ガラス製造工程における汚染を最小にする必要がある。中性子放射化分析(NAA)は微量不純物の定量, 汚染経路の解明, 深度分布の測定に対して優れた方法である。本報では、フッ化物原料製造工程における白金汚染およびフッ化物ガラス製造工程における銅汚染についてNAAで検討したので報告する。

2. 実験

フッ化物原料: ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , YF_3 , AlF_3 は昇華精製品あるいは抽出精製品, LiF は市販高純度品を使用した。フッ化物ガラスの製造: $(48)ZrF_4-(24)BaF_2-(3)LaF_3-(2)YF_3-(3)AlF_3-(20)LiF$ (モル%)の組成でフッ化物を秤量, $NH_4F \cdot HF$ を加え, Ar/HF 雰囲気中で $400^\circ C$ に加熱後, $850^\circ C$ で熔融し, 鋳型に鋳込み, フッ化物ガラスを製造した。鋳型は, 銀, アルミニウム, 金メッキした真ちゅう製を使用した。中性子照射: フッ化物原料, フッ化物ガラス(外径6.6mm, 長さ8.0mm)を比較標準の白金, 銅とともに原子炉JRR-4(熱中性子束密度: $6 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot s$)で5~30分間, 照射した。白金の分析: 照射後の試料に金担体0.5mgを加え, $1M-HCl$, 王水, $0.4M-HCl$ のオキシ塩化ジルコニウム溶液で溶解する。試料溶解後, $0.1M-HCl$ 酸性とし, 過剰量のジチゾンと四塩化炭素で金を抽出する。抽出相は, 洗浄後, 蒸発乾固し, $1M-HCl$ 酸性溶液で金に対して不足当量のローダミンBを添加後, クロロホルムで金を抽出する¹⁾。銅の分析: 照射後の試料に銅担体0.2mgを添加し, 試料溶解後, pHを1~2とし, ジチゾン-四塩化炭素による過剰試薬抽出後, $0.1M-H_2SO_4$ 酸性とし, 銅に対して不足当量のジチゾンを含む四塩化炭素で銅を不足当量抽出する。フッ化物ガラスはオキシ塩化ジルコニウムの $1M-HCl$ 溶液で表面をエッチングし²⁾, エッチング溶液の ^{64}Cu の放射能測定により, 銅分布を求めた。比較標準の白金, 銅についても試料と同一の不足当量抽出を行い, 比較法で定量する。放射能測定: 白金の定量核種の ^{199}Au ($E=158.4keV$)はGe(Li)検出器-4096チャンネル波高分析器で γ 線を, ^{64}Cu は低バックグラウンドガスフローカウンターで β 線を測定した。

3. 結果および考察

白金汚染: 表1は, 昇華法および抽出法で作製した ZrF_4 , Zr系フッ化物ガラス中の白金濃度とフッ化物光ファイバの損失値である。 ZrF_4 中の白金濃度は昇華品が抽出品よりも高いことがわかる。これは, 昇華の際, ZrF_4 を白金製回収板上に堆積させることから, 白金板の白金が ZrF_4 に汚染したものと考える。白金板に付着した ZrF_4 中の白金濃度は, 未付着の ZrF_4 に比べ3桁高いことがわかった。また, 白金濃度が14ppb, 6.1ppbのフッ化物ガラスを線引いた時の損失値は, 各々, 4.2dB/km(ファイバ長さ137m), 1.2dB/km(ファイバ長さ160m)であり, 微量の白金がファイバの損失に影響していることを明らかとした。銅汚染: 表2はガラス融液を3種類の鋳型に鋳込み作製したフッ化物ガラス中の銅濃度である。銀とア

ルミニウム製の鋳型を使用した時のガラス中の銅濃度は10ppb, 11ppbであるが、金メッキした真ちゅう製の鋳型で製造したフッ化物ガラス中の銅濃度は150ppb, 190ppbである。すなわち、鋳型表面に金がメッキされているにもかかわらず、真ちゅう製の鋳型の銅がフッ化物ガラスに汚染していることが明らかになった。また、金メッキした真ちゅう製の鋳型を使用した時のフッ化物ガラス中への銅汚染は表面より深さ300 μ mの範囲に分布していることがわかった。

Table 1. Analytical results for platinum and transmission loss for the fluoride glass fiber

Sample	Pt (ppb)	Transmission loss (dB/km)
ZrF ₄ (Sample prepared by sublimation)	69	—
ZrF ₄ (Sample prepared by solvent extraction)	2.3	—
ZrF ₄ (Sample contacted to the platinum plate)	5360	—
ZrF ₄ (Sample uncontacted to the platinum plate)	1.6	—
Zirconium fluoride glass No. 1	14	4.2
Zirconium fluoride glass No. 2	6.1	1.2

Table 2. Copper contamination in the preparation of zirconium fluoride glass

Sample	Mould	Cu (ppb)
Zirconium fluoride glass A	Silver	10
Zirconium fluoride glass B	Aluminium	11
Zirconium fluoride glass C-1	Brass (Gold coating)	150
Zirconium fluoride glass C-2	Brass (Gold coating)	190

文献

- 1) K. Kudo, N. Hishinuma, J. Radioanal. Chem., 5 (1970) 331.
- 2) H. W. Schneider, A. Schoberth, A. Staudt, C. Gevndt, Electron. Lett., 22 (1986) 949.

CONTAMINATION OF PLATINUM AND COPPER IN THE FLUORIDE GLASS PREPARATION PROCESS Kenji. KOBAYASHI, NTT Opto-electronics Laboratories

The contents of platinum and copper in the fabrication process of fluoride glass were determined by neutron activation analysis. Platinum contaminant was remained in the sublimated zirconium fluoride. Copper in the fluoride glass was contaminated from brass mould during the preparation of the fluoride glass.

機器中性子放射化分析による 頭髪標準試料中の微量元素の定量

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟・岡田往子・平井昭司

1. はじめに

環境標準試料の分析は環境試料の正確な分析を行う上で大変重要である。国立環境研究所(NIES)では約15年前より各種の環境標準試料の調製を行い、保証値を定めている。昨年、13番目の環境標準試料として有機水銀をはじめ他の元素の全量に関する保証値を定めるべく「頭髪」試料が作製された。NIESでは、1984年にNo. 5として頭髪標準試料を作製・配布したが、現在は在庫がなくなっている。今回のNo. 13頭髪はNo. 5頭髪作製時に関東地方で収集した男性の毛髪を原料としている。No. 5頭髪は作製時に粉末化のために用いたメノウボールミルからの汚染が問題となったが、今回は粉碎にセラミック製ディスクミルを用いた。本研究ではこの頭髪標準試料を機器中性子放射化分析法(INAA)により、57元素を精度よく定量する方法を検討したので報告する。

2. 実験

NIESより配布された頭髪標準試料の約80~1000mg(6種類)を秤量後、洗浄したポリエチレン袋に二重封入した。照射は、生成核種の半減期により短時間および長時間の2種類の条件で立教大学原子炉で行った。短時間照射は、気送管(熱中性子束密度 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で30秒間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、1~4分間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなる γ 線スペクトロメトリを用いて半減期が数分から数時間の核種に注目して4~30分間 γ 線測定を行った。長時間照射は、中央実験管(熱中性子束密度 $3.7 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で6時間行った。照射後、外側のポリエチレン袋を交換し、4~10日間冷却後、半減期が数10時間から数日の核種に注目して8~40時間測定した。さらに同一試料を11~60日間冷却後、再び半減期が数10日以上核種に注目して18~250時間測定した。一部の試料は同軸型Ge検出器と井戸型NaI(Tl)検出器による反同時測定 γ 線スペクトロメトリによっても γ 線測定を行った。また、日本原研のJMTRでも5時間照射を行い、分析した。

得られた γ 線スペクトルの解析は γ 線スペクトル解析プログラム(GAMA98)を用いてパソコンで行った。求められた分析値は、Mg定量に対するAlの高速中性子による妨害核反応について補正を行う必要があった。また、 γ 線スペクトロメトリによる γ 線測定時の高計数率による γ 線ピーク面積の減少についても補正を行った。

3. 結果

Table 1に57元素の分析結果を示す。このうち40元素を定量することができた。表中の誤差は試料重量を変えて分析した際の繰返し誤差である。 ^{82}Br 、 ^{65}Zn などによるコンプトンバックグラウンドが反同時測定では通常の γ 線スペクトロメトリに比べて約1/7に減少するため、25元素については反同時測定の方が定量下限値が下がった。

NIES No. 5 頭髪標準試料¹⁾に比べて、全体的にHgを除く重金属元素が低濃度になり、逆に、Na, K, ハロゲン元素が高濃度になった。

Table 1 Concentration of elements in reference material,
NIES No.13 Human Hair ($\mu\text{g/g-dry weight}$)

Element	Concentration	Element	Concentration
Hg	5.9 \pm 0.3	In	<0.0012
Na	65 \pm 4	Sn	0.59 \pm 0.09
Mg	164 \pm 9	Sb	0.045 \pm 0.02
Al	130 \pm 5	Te	<0.032
Si	<1600	I	0.93 \pm 0.13
S	53000 \pm 5000	Cs	0.0089 \pm 0.0005
Cl	580 \pm 20	Ba	2.0 \pm 0.1
K	70 \pm 8	La	0.128 \pm 0.030
Ca	810 \pm 40	Ce	0.184 \pm 0.032
Sc	0.029 \pm 0.002	Pr	<0.12
Ti	10.8 \pm 1.5	Nd	<0.064
V	0.27 \pm 0.04	Sm	0.0070 \pm 0.0011
Cr	0.67 \pm 0.10	Eu	0.0020 \pm 0.0002
Mn	4.0 \pm 0.4	Gd	<0.11
Fe	144 \pm 5	Tb	0.00132 \pm 0.00026
Co	0.072 \pm 0.002	Dy	<0.0069
Ni	1.95 \pm 0.13	Ho	<0.094
Cu	14.5 \pm 1.3	Tm	<0.0040
Zn	179 \pm 5	Yb	<0.0029
Ga	<1.2	Lu	<0.00082
As	0.101 \pm 0.002	Hf	0.0080 \pm 0.0025
Se	1.86 \pm 0.04	Ta	0.0040 \pm 0.0003
Br	143 \pm 7	W	<0.034
Rb	0.181 \pm 0.007	Ir	<0.000022
Sr	8.7 \pm 0.8	Pt	<0.24
Zr	0.69 \pm 0.08	Au	0.0140 \pm 0.0012
Mo	<0.035	Th	0.0104 \pm 0.0028
Ag	0.098 \pm 0.003	U	<0.0041
Cd	0.20 \pm 0.02		

文献 1) 鈴木章悟, 平井昭司 : 分析化学, 37, T83 (1988).

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN HUMAN HAIR REFERENCE MATERIAL
BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

Trace elements in human hair reference material (NIES No.13) prepared by the National Institute for Environmental Studies were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). The human hair samples (ca. 80-1000 mg) were irradiated for 30 sec and 6 h. The irradiated samples were measured by a conventional γ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector and an anti-coincidence γ -ray spectrometry using a Ge detector and a well-type NaI(Tl) detector. Concentration of 40 elements were determined by these methods.

○高田實彌（京大・原子炉），片山幸士（京大・農）
西村和雄（京大・農），岡田直紀（森林総研）

[はじめに]

植物は必須な元素のほとんどを土壌から吸収している。したがって植物に含まれる元素の含量は土壌が供給できる元素の量，いかえれば土壌のもつ元素の供給能力に依存している。これを土壌がもつ元素の可給度とすれば，それは植物に含まれる元素の量に反映すると考えられる。一方，植物に見いだされる元素の種類は，単に必須元素にとどまらず，非必須元素も含まれており，植物によっては，必須，非必須元素を問わず，これを多量に集積する能力をもつことが知られている。これらの植物を集積植物と定義しているが，このような集積能力が，植物の生理的な要求なのか，あるいは吸収に際する偶然性なのか，もしくは土壌環境に対する適応性か，全くの受動的吸収・集積性の帰結なのか，その生理的意義が明かでない場合が多い。演者らはこれまで日本各地のみならず国外にまで，数千点，種数にして数百におよぶ植物試料を収集し，その元素含量を明らかにしてきた。また同時に当該植物が成育している土壌やその母材である岩石も試料として採集し，土壌・岩石の元素組成と植物のそれらとの関係についても評価しようと考えた。

[実験]

本報告では，岡山県の異なる土壌・母材環境で採取した植物試料について，元素組成を検討した。元素分析を行なった植物の部位は葉とし，これを蒸留水で洗浄・乾燥後，ポリエチレンフィルムに封入し，京都大学研究用原子炉で熱中性子放射化分析を行ない，元素含量を求めた。

[結果と考察]

同一種で異なった土壌に生息する植物の元素含量には，元素によっては違いが認められ（図1），また同一土壌でも植物種によって同様の違いが認められた（図2）。同一種で，土壌によって元素含量が異なる場合は，必須元素よりも非必須元素でその傾向が大きかった。また同一土壌で，植物種による元素含量の違いが，特定の元素でより明瞭に認められた場合があった。しかし，母材を同一にする土壌で同種の植物葉を採集した例でも元素含量に違いが認められる場合があった。これが土壌の元素の可給度の違いを反映しているとすれば，同一母材から採取した土壌でも風化の程度や水分状態によって可給度が異なってくる可能性も十分に考えられる。この点では植物葉の元素含量は，種によって固有であると同時に土壌の可給度の違いを正確に反映しているともいえる。

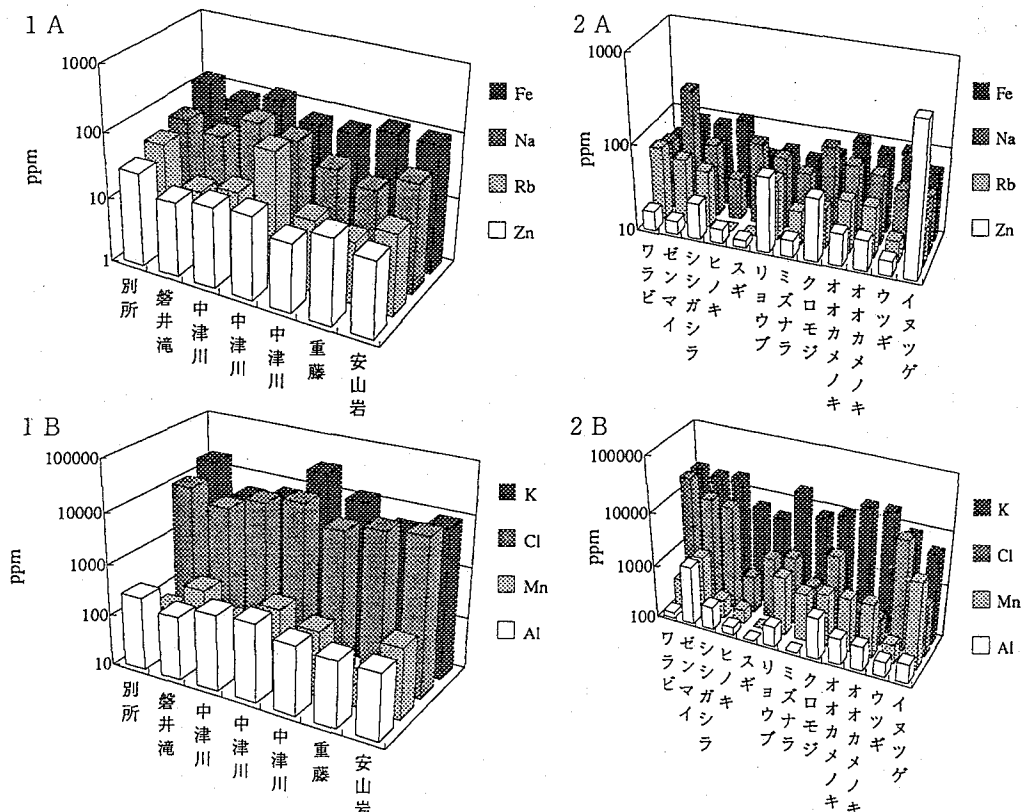


図1 異なった土壌におけるウツギの葉の元素含量
 A: Fe, Na, Rb, Zn
 B: K, Cl, Mn, Al

図2 同一土壌 (安山岩母材) における植物葉の元素含量
 A: Fe, Na, Rb, Zn
 B: K, Cl, Mn, Al

Utility of Plant Leaves as a Biomonitor of Growth Environment.

Jitsuya TAKADA^{*1}, Yukio KATAYAMA^{*2}, Kazuo NISHIMURA^{*2}, Naoki OKADA^{*3}

*1: Research Reactor Institute, Kyoto University *2: Faculty of Agriculture, Kyoto University

*3: Forestry and Forest Products Institute

Generally, element composition in plant leaves are affected by soil availability and also depends on its inherent characters of absorptivity of elements. Some element contents in different species of leaves showed clear difference. In this regard, same plant leaves collected from different site in Okayama prefecture showed characteristic content with each other. These phenomenon suggests that the element content in plant leaves is determined from the inherent absorptivity as well as soil these of soil availability.

(京大R I セ^{*1}、奈良教大^{*2}、広大原医研^{*3}、京大農^{*4}、森林総研^{*5})
 ○青木 達^{*1}、長友恒人^{*2}、澤田昭三^{*3}、星 正治^{*3}、片山幸士^{*4}、
 西村和雄^{*4}、岡田直紀^{*5}

【はじめに】

演者らは、樹木年輪中の放射能濃度の変動を調べ、その値から過去の環境放射能濃度レベルを推定する試みを行ってきた。樹木年輪中の元素量と生育環境中の元素量を関連付けるためには、樹幹内での元素の挙動や、蓄積のされ方などを知る必要がある。今回スギ樹幹中に含まれるいくつかの元素量を中性子放射化分析法を用いて測定したので報告する。

【実験】

長崎市西山地区で1990年に採取したスギ(樹齢85年、辺心材境界1970-1971年)の樹幹を2年輪ごとに細片化したものを、ポリエチレン製のフィルムで密封し照射試料とした。照射は京大原子炉の圧気輸送管を用い、熱中性子束密度 $1.93 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で1時間行った後、半導体検出器を用いてγ線測定を行った。標準試料として地質調査所のJG1、JB1、NBSのOrchard leavesおよび演者らが放射化分析用に調製した種々の金属酸化物を用いた。

【結果と考察】

γ線スペクトルからNa, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Cl, Br, Mn, Fe, Co, Zn, Alの14元素を定量した。元素濃度と年輪形成年次の関係をみるとそのパターンは4つに大別できることが分かった。1つはアルカリ金属(Na, K, Rb, Cs)にみられるパターンで元素濃度は辺材部分で一定の低い値を保ち辺心材境界付近で増加を始め、心材部で中心に向かって徐々に増加または一定の値となる。Fig.1にアルカリ金属を代表してCsの例を示す。遷移元素(Mn, Fe, Co)、Znでは濃度が辺材部で高く心材部で低いという逆の分布を示した(Fig.2)。Al濃度は辺材および心材で変動しなかった(Fig.3)。Caおよびハロゲン(Cl, Br)は辺心材境界で濃度が低く辺材部、心材部で何れも増加した(Fig.4)。Mg, Baはアルカリ金属に近い分布を示した。このように生活機能を有している辺材部と機能を失った心材部で元素によりその濃度が逆転するなど異なる分布となったが、その理由については検討中である。またアルカリ金属は相互に良く似た挙動を示したが、アルカリ土類金属ではCaとMg, Baで異なる分布を示した。Srについては原子吸光光度法でCaと同じ挙動を示すことを確認しているが、アルカリ土類金属間の分布の相違についても検討中である。

演者の一人である片山らが報告した¹⁾屋久島産スギ(年輪数1369)樹幹中の元素濃度と年輪形成年次の関係と今回の測定結果で異なる元素も有り、今後、放射化分析法の精度を上げると共に樹齢、産地の異なるスギ、種類の異なる樹木についても分析し、年輪形成年次と種々元素濃度の関係について解明していくつもりである。

なお、試料を提供していただいた広島市役所と長崎市役所の関係者に感謝いたします。

1) Y. Katayama et al., RADIOISOTOPES, 35.577(1986)

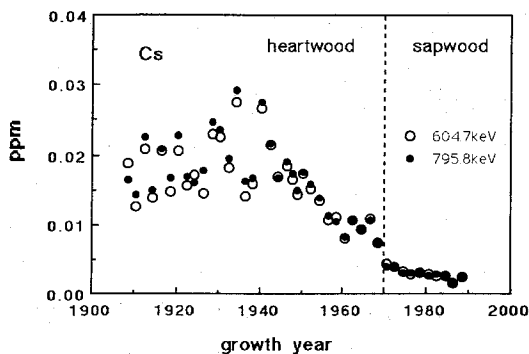


Fig. 1. Radial distribution of Cs in xylem.

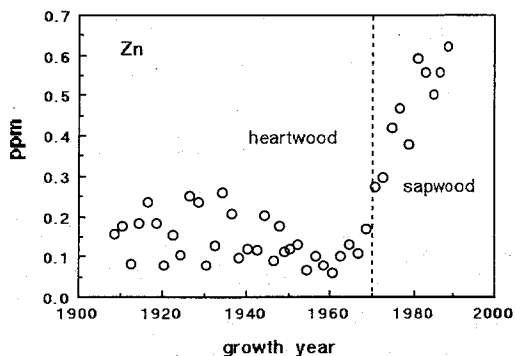


Fig. 2. Radial distribution of Zn in xylem.

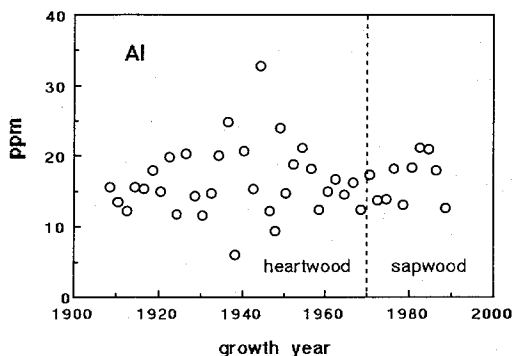


Fig. 3. Radial distribution of Al in xylem.

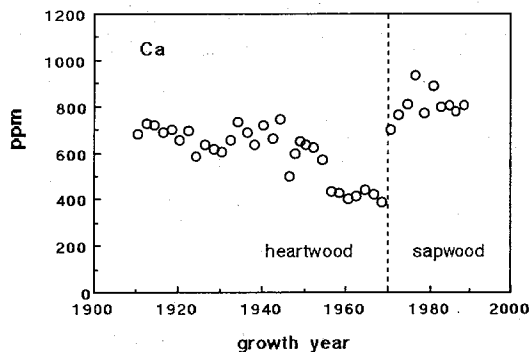


Fig. 4. Radial distribution of Ca in xylem.

DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN THE ANNUAL TREE RINGS OF A JAPANESE CEDAR (*Cryptomeria japonica* D. Don) FROM NAGASAKI BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Tōru AOKI¹, Tsuneto NAGATOMO², Shozo SAWADA³, Masaharu HOSHI³, Yukio KATAYAMA⁴, Kazuo NISHIMURA⁴ and Naoki OKADA⁵

¹Radioisotope Research Center, Kyoto University, ²Department of Physics, Nara University of Education, ³Research Institute for Nuclear Medicine and Biology, Hiroshima University, ⁴Faculty of Agriculture, Kyoto University, ⁵Forestry and Forest Products Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry & Fisheries

The amount of various trace elements in the annual tree rings of a Japanese cedar from Nagasaki were measured by neutron activation analysis. The distribution profiles of these elements along a radial direction seemed to belong to four different types; 1. Na, K, Rb, Cs, Mg, Ba - high concentration in heartwood becoming lower in sapwood, 2. Mn, Fe, Co, Zn - high concentration in sapwood becoming lower in heartwood, 3. Al - same concentration in heartwood and sapwood, 4. Ca, Cl, Br - high concentration in heartwood and sapwood with low trough between.

(第3報)

(昭和薬大・薬、慈恵医大・化¹⁾、明治大・農²⁾)○遠藤和豊、宮崎史子、吉村 徹、本田智香子、串田一樹、
矢永誠人¹⁾、戸沢満智子¹⁾、塚田正道²⁾

【はじめに】 中国医学は小児の虚弱性、老人の老化現象がもたらす全身的な症状などの現代医学での病名では全体像を把握しがたい状態に対して、体質、体力、病状を基礎にして処方を通正に使い分けるとき、驚くべき効果が期待でき、しかも副作用がないといわれている。中国医学の薬物療法の特徴は植物生薬、動物生薬、鉱物生薬の多種類の生薬を配合する伝統的な処方であり、これを煎剤や丸剤、散剤等にしてもちいられる。処方中の鉱物生薬は動、植物生薬に比べて少なくそのために関心が低い。また、生薬製剤の研究対象はおもに有機成分で鉱物生薬に対する報告はほとんどない。

本研究では中性子放射化分析法により中国製生薬製剤中の微量元素の定量をおこなった。春の日化年会および薬学会で発表した10種類に加えてあらたに10種類の中国製生薬製剤中の微量元素を機器中性子放射化分析法により定量した。なお、分析に用いた中国製生薬製剤はいずれも北京(中国)で入手したもので日本国内では用いられているものではない。

【実験】 各々の中国製生薬製剤より約50mgを精秤してポリエチレン袋にいれ溶封し照射試料とした。同一製剤につき、二つの照射試料を作成し、標準試料とともに中性子照射した。中性子照射は立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉で短時間1分、中時間1時間、長時間18時間(または、24時間)おこなった。短時間照射の試料は照射直後、中時間照射の試料については照射後1日してから、また長時間照射の試料については照射後1週間から3ヶ月間にわたり、 γ 線測定をおこない核種の定量をおこなった。

【結果】 分析した試料のうち、牛黄清心丸(丸衣金粉有)、牛黄千金散、牛黄解毒片、安宮牛黄丸、六神丸、牛黄清心丸(丸衣金粉無)について定量できた元素含有量を表に示した。水銀の定量については ^{203}Hg ($T=46.8\text{d}$)の光電ピーク279KeVは ^{75}Se ($T=118.5\text{d}$)の265KeVに近いので、 $^{196}\text{Hg}(n,\gamma)^{197\text{m}}\text{Hg}$ の反応で生成する $^{197\text{b}}\text{Hg}$ ($T=64.1\text{h}$)の77keVの γ 線を用い、核異性体生成比と測定時間を補正して定量した。また、比較のため ^{205}Hg ($T=5.2\text{min}$)の γ 線203.7keVも用いた。表の括弧内の値は共同研究者の串田らが酸分解により溶解した溶液をICP-MSで分析したデータを示した。

分析した試料の中で高濃度で含まれている元素として水銀は10万ppm(六神丸)、ひ素29000ppm(安宮牛黄丸(丸衣金粉有))、カリウム9500ppm(牛黄千金散)、ナトリウム10300ppm(牛黄千金散)、カルシウム5000ppm(六神丸)などがあつた。表に示した製剤はかならずしも微量元素としてではないが、今回分析した他の試料ではナトリウム、カリウムが放射能としては主要であるものも含まれている。

	牛黄清心丸 (丸衣金粉有)		牛黄千金散		牛黄解毒片	
Ba	142±36	(77)	530±107	(200)	—	(38)
Hg	7157±555	(4200)	89833±2092	(16000)	52096±1345	(7800)
I	6.15±2.21	—	—	(0.06)	—	(0.03)
As	5627±250	(1500)	—	(2.1)	8675±358	(2500)
Sb	76.7±9.0	(15)	9.5±1.9	(3.1)	47.6±6.3	(16)
Br	—	(0.43)	—	—	—	—
Mg	—	(680)	715±218	(1300)	1065±236	(1300)
Fe	—	(98)	—	(350)	—	(390)
Co	—	(0.04)	—	(0.85)	—	(0.28)
Na	347±46	(200)	10356±728	(4000)	1239±130	(1100)
V	—	(0.14)	—	(0.49)	—	(0.20)
K	5369±963	—	9504±1476	—	9867±1594	—
Al	686±118	(84)	156±5	(440)	579±10	(110)
Ca	198±15	—	418±41	—	1182±64	—

	安宮牛黄丸 (丸衣金粉有)		六神丸		牛黄清心丸 (丸衣金粉無)	
Ba	—	(49)	446±93	(89)	—	(26)
Hg	44322±1122	(6900)	101146±2058	(10000)	16627±536	(3600)
I	—	(0.05)	—	(0.07)	—	—
As	29014±922	(9600)	34.5±4.8	(6.7)	5031±215	(1600)
Sb	213±18	(100)	11.1±2.0	(0.94)	21.8±3.4	(8.2)
Br	—	—	98.4±21.7	—	—	—
Mg	588±175	(690)	1464±320	(750)	456±116	(690)
Fe	—	(160)	2089±579	(660)	—	(130)
Co	—	(0.06)	0.91±0.40	(0.19)	—	(0.05)
Na	638±81	(590)	1989±167	(550)	412±50	(260)
V	—	(0.10)	3.18±0.70	(0.90)	—	(0.15)
K	—	—	6013±917	—	5301±901	—
Al	491±18	(67)	3158±237	(470)	852±46	(87)
Ca	1052±50	—	5063±150	—	217±20	—

備考 (1)定量値はppm

(2)括弧内の値はICP-MSによる半定量値

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN SOME CHINESE CRUDE DRUG BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Showa College of Pharmaceutical Sciences, Kazutoyo ENDO, Fumiko MIYAZAKI; Tohru YOSHIMURA, Chikako HONDA, Kazuki KUSHIDA; Department of Chemistry, The Jikei University School of Medicine, Makoto YANAGA, Machiko Tozawa; Department of Agriculture, Meiji University, Masamichi TSUKADA;

Trace elements in 20 samples of Chinese crude drug were determined by instrumental neutron activation analysis. Among the determined elements, Hg(100,000ppm), As(29,000ppm), K(9500ppm), Na(10300ppm), Ca(5000) were the elements of high contents. Se, Ba, I, Sb, Mg, Fe, Co, and V were also determined in some samples.

2C04

古代土器の日韓交流に関する基礎研究

(奈良教育大、京大原子炉、天理市教委)

○三辻利一・松井敏也・武内孝行・中野幸廣
泉 武

1) はじめに

ロクロを回して成形し、窖窯で1000℃を越える高温で焼成する須恵器製作技法は5C頃、韓半島から伝えられたといわれる。この時期には、日本では倭の五王と称される支配者が日本の支配という方向に動いていたといわれ、また、韓半島では高句麗、新羅、百済の三国時代で、百済と新羅に挟まれた加耶諸国は不安定な状況下にあったと推定されている。この時期における硬質土器(韓半島で製作されたものを陶質土器といい、日本国内で作られたものを須恵器という)の伝播の様相を明らかにすることができれば、史書がないだけに興味深いものである。

すでに、K、Ca、Rb、Srの蛍光X線因子によって陶邑産の須恵器と韓半島産の陶質土器の相互識別が可能であることが示されている。また、中性子放射化分析でも、Laなどの希土類元素が陶質土器に多いという報告もある。本報告では新たに、Scが九州北部地域の初期須恵器と陶質土器の相互識別に有効であることがわかったので報告する。

2) 実験法

陶器片は表面を研磨してのち、100メッシュ以下に粉碎される。粉末試料の一部はプレスして錠剤試料とし、理学電機製の波長分散型のスペクトロメーター、3270型機でNa、K、Ca、Fe、Rb、Sr、を分析し

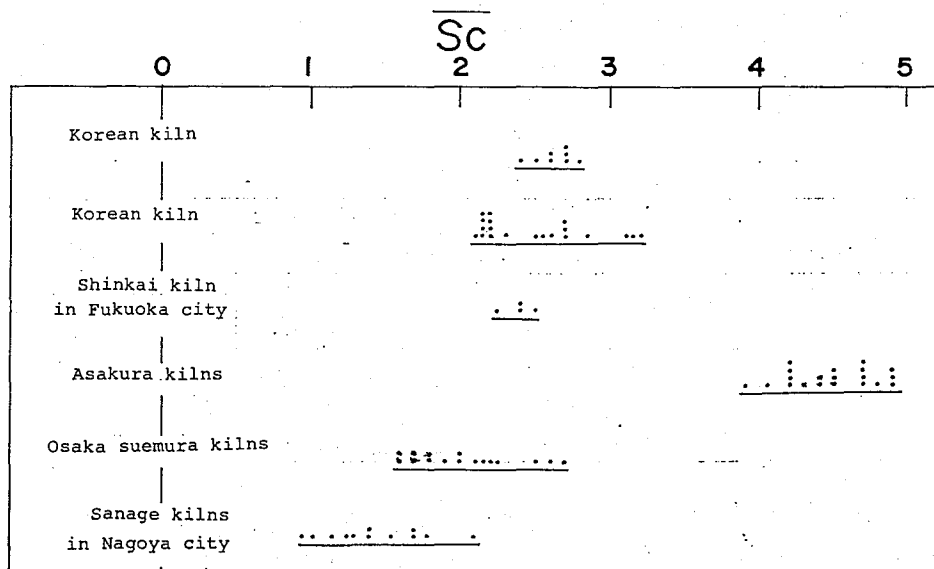
た。また、粉末試料の一部は京大原子炉、Pn-2で1時間照射し、1週間後にGe-Li検出器でLa、Scなどを分析した。

3) 分析結果

Sc因子の分析結果は図1に比較されている。九州北部の朝倉窯群の須恵器には明らかにSc量が多く、Sc因子のみで陶質土器および陶邑産の須恵器から完全に識別される。

さらに、これまで蛍光X線分析法で朝倉群産と推定されている古墳出土須恵器も、改めて、Sc因子で朝倉群産であることが確認された。

Comparison of Sc content among some kilns of earliest sueki



Studies on Transmission of Ancient Ceramics Between Japan and Korea by X-ray Fluorescence and Neutron Activation Analysis
 Toshikazu MITSUJI, Toshiya MATSUI, Takauki TAKEUCHI,
 Yukihiro NAKANO and Takeshi IZUMI
 Nara Univ. of Education, KUR and Education Board of TENRI city

(理研) ○岩本正子、安部静子、大久保嘉高、小林義男、
矢野倉 実、安部文敏

【はじめに】 理研リングサイクロトロンで加速した高エネルギーの重イオンビームで金属ターゲットを照射して生成するマルチトレーサーについては、1990年の本討論会以来、照射、化学分離、各分野への応用等の成果発表により、その有用性が示されてきた。これまで入射粒子は、おもにC、N、O、Arといった比較的軽い元素であったが、今回 ^{84}Kr で各種金属を照射し、標的金属箔中に生成した放射性核種とキャッチャーとして前方に重ねたAl箔に反跳した放射性核種とを比較し、マルチトレーサーとしての利用の可能性を検討した。

【実験】 照射は理研リングサイクロトロンのE3-bコースの落送管式RI製造用照射装置を使用した¹⁾。厚さ10~20 μm の標的金属箔(6種類)とキャッチャーとして25 μm のAl箔を重ねて照射用の落送球に取り付け、10.5 MeV/nucleon の ^{84}Kr ビームで約1時間づつ照射した。表1に標的金属と照射条件を示す。ビーム電流は約10~30nA であった。

ターゲット	厚さ (μm)	照射時間 (hours)	総カレント (nC)
Ti	20	1.04	55,207
Cu	20	1.01	72,571
Nb	12.7	1.01	37,585
Ag	10	1.01	96,143
Ta	10	1.03	80,379
Au	25	0.98	26,410

Table 1. Irradiation conditions for targets
(Beam: ^{84}Kr 10.5 MeV/nucleon)

照射後数時間から約1ヵ月にわたり非破壊でGe検出器により γ 線測定を行い、得られたスペクトルを、コンピュータFACOM M1800により解析し、核種を同定した。

【結果と考察】 得られた代表的スペクトルを図1に示す。TiとAlについて、標的金属中に生成した放射性核種とキャッチャーフォイル(Al)に反跳した放射性核種を表2に示す。

その他の金属については現在解析中であり、詳しい結果は講演当日報告する予定であるが、溶解の容易なAl中に核反応生成物を反跳させて化学分離する方法の有効性が示されたものと結論される。

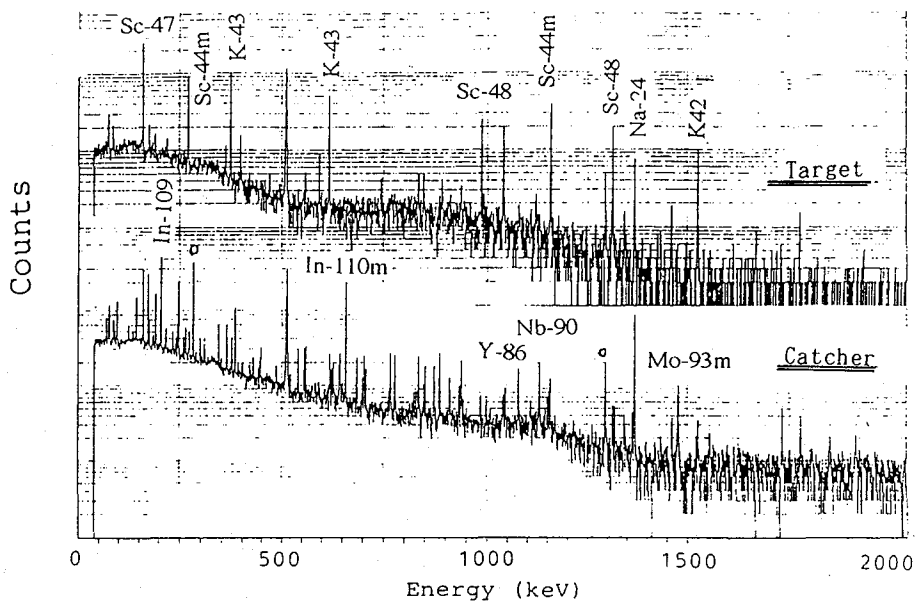


Fig.1 γ -ray spectra of Ti target and Al catcher irradiated with 10.5 MeV/nucleon Kr. Measurement was performed 10 hours after irradiation.

Ti	Target	Na	Mg	K	Sc	V	Cu	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Nb					
	Catcher	Na	Mg	K	Sc	V				As	Se		Kr	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Tc	In
Ag	Target	Na	Mg	K	As	Se	Br	Y	Nb	Zr	Mo	Tc	In	Xe	Hf	Os	Ir			
	Catcher	Na	Mg	As	Se	Br	Kr	Y	Nb	Zr	Mo	Tc	In	Te	I	xe	Cs	Hf	Os	Ir

Table 2. Nuclides in target metal and catcher foil.

1) 第34回放射化学討論会 2A14(1990)

PRODUCTION OF MULTITRACER NUCLIDES BY IRRADIATION WITH ^{84}Kr BEAM.

Masako IWAMOTO, Sizuko AMBE, Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Minoru YANOKURA, Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN)

We have been producing multitracers using C, N, O, and Ar accelerated by RIKEN Ring Cyclotron. In this work, possibility of production of multitracer by heavier ions was examined. Ti, Cu, Nb, Ag, Ta, and Ag foil targets with Al foil as catchers were irradiated by $^{84}\text{Kr}^{13+}$ (10.5 MeV/nucleon) ions. Radioactive nuclides produced in the targets and catchers were identified by γ -ray spectroscopy.

(東大理・理研*) 大塚博史・○薬袋佳孝・安部静子*・高橋憲夫・石橋美絵・小林義男*・大久保嘉高*・岩本正子*・矢野倉実*・前田はるか*・安部文敏*・富永 健

【はじめに】

重イオン核反応で生成した多数の放射性核種をトレーサーとして同時に用いるマルチトレーサー法は同一条件下で多数の元素の挙動を追跡できるなどの特徴があり、トレーサー実験の新技术として注目されている。しかし、極めて多数の核種がトレーサー中に存在するために、核種の同定やγ線強度の正確な測定が困難となる場合もある。この点について改善を図るためには、目的とする核種を元のマルチトレーサーから選択的に分離して新たに担体無添加のトレーサーとして系に適用するなどの方法を講じることも必要となる。

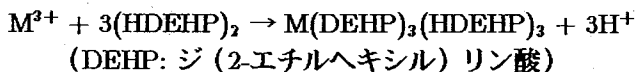
我々はランタノイドなどの多価金属イオンとフミン酸との錯生成能の評価にマルチトレーサー法を適用し興味ある成果を得てきた。しかし、目的とするトレーサー以外の核種が測定試料中に多量に含まれる場合などには実験データの詳細な解析が困難となることもあり、元のマルチトレーサーからランタノイド等を分離した上で系に適用することも検討していくこととした。本講演では担体無添加の希土類元素トレーサーの調製のための放射化学分離について報告する。

【実験】

金ターゲットを¹⁴N照射した後、放射化学分離によりマルチトレーサー溶液(3N塩酸)を調製した。ジ(2-エチルヘキシル)リン酸、8-オキシキノリン等を抽出試薬とした溶媒抽出によるマルチトレーサー溶液からの希土類元素の分離について検討した。ジ(2-エチルヘキシル)リン酸による抽出では水相のpHなどの条件に対する抽出率の変化から分離条件の設定を試みた。水相と同量のジ(2-エチルヘキシル)リン酸トルエン溶液により25°Cで2時間抽出した後、有機相のγ線スペクトル、水相のpHを測定した。8-オキシキノリンによる抽出では、2N塩酸酸性としたマルチトレーサー溶液のジエチルジチオカルバミン酸クロロホルム溶液による抽出、さらに水相をpH2.7としての抽出の後、8-オキシキノリンクロロホルム溶液でpH8.2-8.9とした水相からランタノイドを溶媒抽出した。各分離過程でγ線スペクトルを測定して分離の状態を調べた。

【結果と考察】

ジ(2-エチルヘキシル)リン酸は液状イオン交換体であり、水相中の希土類元素の抽出は一般に次式で表される。



pHを変えて有機相への抽出率の変化について検討したところ、上式からも予想されるようにランタノイドおよびSc, YはpHが大きくなるにつれてより多く有機相に抽出された。これに対して、Mn, Co, Rb, Srなどはほとんど抽出されなかった。希土類元素の無担体トレーサー水溶液は有機相からの逆抽出によって得ることが出来る。しかし、希土類元素間で抽出率には違いがみられ、群別分離の最適な条件を得るためにはさらに検討が必要なことも示さ

れた。これは前述の抽出の反応式の平衡定数（抽出定数）がイオン半径などの関数となっているためである。そこで、各元素の抽出率から抽出定数を算出し、イオン半径との関係について検討を加えた。本実験の照射条件では Eu より軽いランタノイドは生成していないため、Eu, Gd, Yb, Ln, Sc, Y の抽出定数のイオン半径に対する依存性から軽ランタノイド等の抽出定数を推定した。他の多価金属イオンを除去して軽ランタノイドを含めた希土類元素を選択的に群別分離するためには、マルチトレーサー溶液を希塩酸酸性として抽出した後、pH2.5 で希土類元素を分離抽出することなどが考えられる。

8-オキシキノリン抽出の前段のジエチルジチオカルバミン酸による抽出では希土類元素以外の種々の遷移金属元素が抽出されることが知られている。マルチトレーサー溶液に適用した場合では現在のところ Co の抽出による除去が確認された。また、Rb, Sr はジエチルジチオカルバミン酸、8-オキシキノリンのいずれにも抽出されなかった。希土類元素については約 50% の収率で 8-オキシキノリンにより抽出された。塩化アンモニウム系を pH 緩衝剤に用いた場合、分配比は希土類相互間でほぼ同一となり群別分離として良好な結果を得た。緩衝剤としてリン酸二水素ナトリウム系も考えられるが、分配比の値自体も小さく、希土類相互間の分配比に相違がみられるなど、塩化アンモニウムを緩衝剤とした場合に比べて劣る結果となった。これは希土類トレーサーと緩衝剤の錯生成などによるものとみられる。抽出されたトレーサーは逆抽出により水溶液として利用することができ、この方法もマルチトレーサー溶液からの無担体の希土類トレーサーの分離法として有効と考えられる。

分離されたトレーサーの放射化学的純度や収率の改善について更に検討を加えている。

GROUP SEPARATION OF LANTHANIDES FROM MULTITRACER SOLUTION

Hiroshi OHTSUKA, Yoshitaka MINAI, Shizuko AMBE,* Yoshio TAKAHASHI, Mie ISHIBASHI, Yoshio KOBAYASHI,* Yoshitaka OHKUBO,* Masako IWAMOTO,* Minoru YANOKURA,* Haruka MAEDA,* Fumitoshi AMBE,* and Takeshi TOMINAGA

Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo

The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)*

Solvent extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid or 8-hydroxyquinoline was employed to separate lanthanides, Sc, and Y from multitracer solution containing various nuclides produced by heavy ion-induced nuclear reaction. Separation conditions were carefully examined to optimize yield and radiochemical purity of the non-carrier-added tracer separated. Extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid can efficiently separate lanthanides, Sc, and Y in a single-step although extraction depends on ionic radii of the trivalent ions. Successive extraction at pH=2.5 after extraction from multitracer in dilute HCl solution may be satisfactory to separate the rare earths including lighter lanthanides. Extraction with 8-hydroxyquinoline at pH=8 to 9 after extraction with dithiocarbamate can be an alternative method to separate the rare earths if pH buffer is carefully chosen. The separated tracers containing various radionuclides of lanthanides, Sc, and Y can be applied to tracer studies on chemical behaviors of the rare earths, avoiding ambiguity in identification and deconvolution of complex gamma-ray spectra accompanied with application of non-separated multitracer.

(理研) ○小林義男、安部静子、竹下和孝、大久保嘉高、
前田はるか、岩本正子、矢野倉実、安部文敏

【序】

理研リングサイクロトロンの高エネルギー重イオン (C, N, O, Ar) ビームを金属箔 (Cu, Ag, Au) に照射して得られるマルチトレーサーは、数多く (約50元素以上) の放射性同位体からなり、さらに無担体の溶液系として製造するので利便性に優れ、化学や生物学等の幅広い分野で応用されている。¹⁾ 現在、Auターゲットからマルチトレーサーを製造する際、マクロ量のAuの分離除去に溶媒抽出法を用いているが、Auを分離した時に同時にそれ以外の一部の核種もある程度抽出される。

本研究では、マルチトレーサーを製造する過程でAu以外に抽出される核種とその分配比 ($=C_{\text{ORG}}/C_{\text{AQU}}$) を調べ、また、精製されたマルチトレーサーを用いても溶媒抽出の実験を行なったのでそれらの結果を報告する。

【実験】

金箔を、135 MeV/nucleon の ^{12}C で照射した後王水に溶解し、アスピレーターで減圧しながら蒸発乾固させ、これを3M-HClで溶解した。同容量の抽出剤を加え10分間×3回振とう後、水相と有機相のそれぞれをGe半導体検出器で γ 線測定を行なった。抽出剤には、酢酸エチルとジエチルエーテルを使用した。

次に、酢酸エチルでAuを分離したマルチトレーサー (1M, 2M, 3M-HCl) を用いて、同様に抽出剤に酢酸エチルとジエチルエーテルを使い、抽出実験および γ 線測定を行なった。

【実験結果】

3M-HCl+酢酸エチル系における、抽出実験後の有機相と水相それぞれの γ 線スペクトルをFig. 1に示す。マトリックスのAu金属と生成したAuの同位体は、酢酸エチルに100%抽出されている。Au*以外に有機相に抽出された主な元素は、Na, Fe, As, Rb, Pd, Te, Hgであることが解かった。なかでも、Hgは4.3、Rbは1.2と比較的高い分配比を示し、Na, Fe, As, Pd, Teも分配比0.25~0.45で一部が酢酸エチルに抽出された。マルチトレーサー (3M-HCl)+酢酸エチル系では、前述と同じようにTeの分配比が高く2.37で、その他にAg (以下カッコ内に分配比を示す。0.7)、As (0.06)、Pt (0.03)、Nb (0.03)、Yb (0.001) などの核種も一部が有機相に移行していることが明かとなった。

ジエチルエーテル系については現在測定を継続して行っており、講演ではその解析結果を酢酸エチル系の結果と比較、議論する予定である。

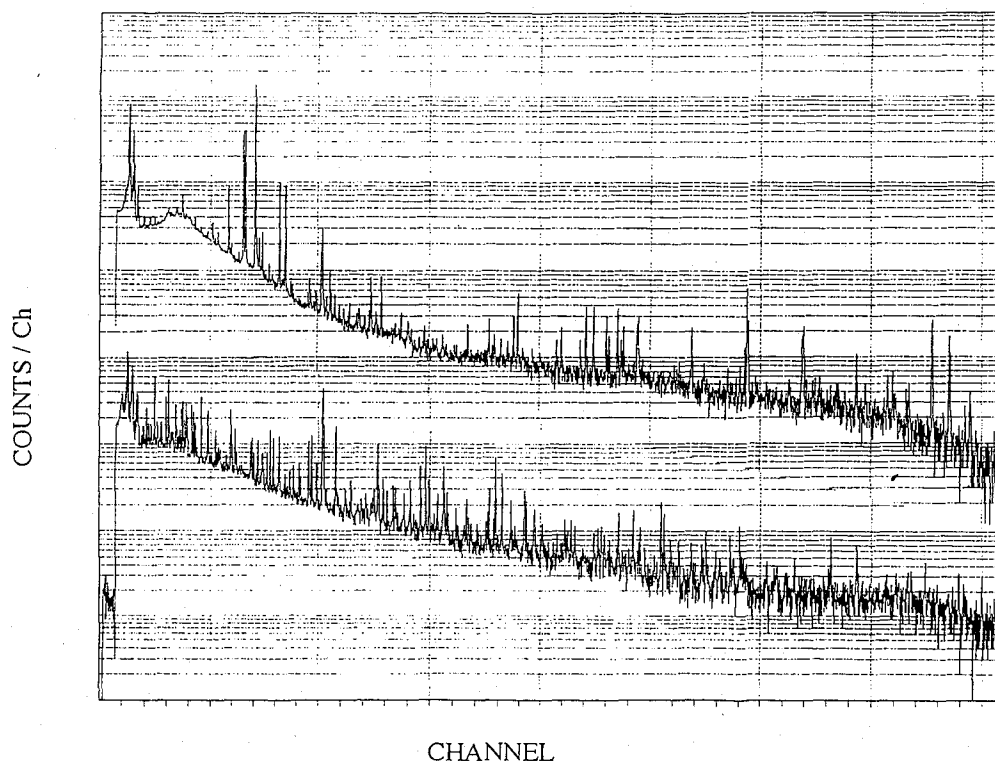


Fig. 1. γ -Ray spectra of organic (above) and aqueous (below) phases after extraction with ethyl acetate and 3M-HCl containing Au isotopes.

REFERENCES:

/1/ 例えば S.Y. Chen, S. Ambe, Y. Ohkubo, M. Iwamoto, Y. Kobayashi, N. Takematsu, and F. Ambe, *Anal. Sci.*, Suppl. 7, 317 (1991). など.

APPLICATION OF A MULTITRACER TO SOLVENT EXTRACTION:

Yoshio KOBAYASHI, Shizuko AMBE, Kazutaka TAKESHITA, Yoshitaka OHKUBO, Haruka MAEDA, Masako IWAMOTO, Minoru YANOKURA, and Fumitoshi AMBE, *The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)*.

A multitracer solution is produced from gold irradiated by heavy-ion beams by solvent extraction of the target material. The distribution ratios of various nuclides for two kinds of organic solvents, ethyl acetate and diethyl ether, were determined in two cases : (1) the procedure of the above chemical separation in the presence of bulk gold and (2) extraction of the multitracer depleted in gold.

(原研¹、理研²) ○矢板 毅¹、館盛勝一¹、安部静子²、小林義男²
大久保嘉高²、前田はるか²、岩本正子²、矢野倉実²、安部文敏²

はじめに 二座配位有機リン化合物 Diphosphine dioxides (以下DPDOと略す) は、低～高濃度硝酸溶液からの三価ランタノイドおよびアクチノイド元素の抽出分配比が、有機リン化合物の中で最も高い値を示すことで知られており、以下に示した構造を持つ。

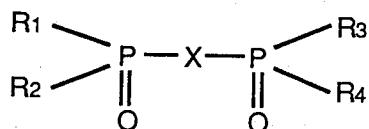


Fig.1 Diphosphine dioxide

これまでの研究では、R1～R4およびX位を変えた化合物についてそれぞれ2、3のランタノイドおよびアクチノイド元素の抽出分配比が求められたのみであった。しかし、DPDO系抽出剤の特性を明らかにするためには、これまでの研究のみでは不十分であり、様々な元素について解明する必要がある。そこで本研究においては、理研リングサイクロトロンによって生成されるマルチトレーサーを用いることにより、同一かつ元素間の相互作用のない条件下で、DPDOによる多元素の抽出特性について検討した。また本研究において用いたDPDOは、R1～R4= p-tol, X=CH₂である、Tetra p-tolylmethylenediphosphine dioxide である。

実験

マルチトレーサー溶液の作成

理研リングサイクロトロンにより加速した¹²Cイオンビーム (135MeV/nucleon) をAuターゲットに数時間照射後、王水に溶解し、エチルエーテルにより金のみを抽出しマルチトレーサー溶液を得た。

溶媒抽出実験

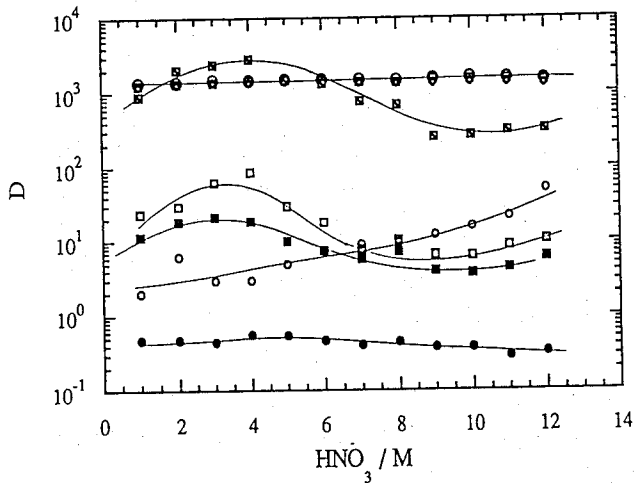
1.酸濃度依存性 1～12M硝酸溶液にマルチトレーサーを添加し1mlとし、これと等量の

やいたつよし、たちもりしょういち、あんべしずこ、こばやしよしお
おおくほよしたか、まえだはるか、いわもとまさこ、やのくらみのる、あんべふみとし

0.02MDPDO-クロロホルムを加え20分間激しく振とう、10分間遠心分離後、両層から一定量分取しwell type Ge検出器により γ 線を測定し、抽出分配比を求めた。水層の平衡後の硝酸濃度は直接、有機層中の硝酸濃度はイオン交換水中に逆抽出後それぞれ中和滴定により求めた。実験温度は、298Kで行った。

2.抽出剤濃度依存性 1.と同様の方法で硝酸濃度1M、0.1~0.01MDPDO-クロロホルム系の抽出分配比の変化を求めた。

結果および考察



得られた結果の一部をFig. 2に示す。これより抽出分配比の硝酸濃度依存性は、大きく分けて3つのパターンに分類される。1. 約4 Mに極大を持つもの (Au, Tm, Y)、2. 酸濃度の変化によらないフラットなパターンを示すもの (Rh, Ru, Ir, Ba)、3. 酸濃度の増加に伴って増加するもの (In)などである。これらの理論的解釈は、現在検討中である。

Fig. 2 The nitric acid dependence for the distribution ratios of various elements with DPDO.

STUDY ON THE SOLVENT EXTRACTION OF VARIOUS ELEMENTS WITH DIPHOSPHINE DIOXIDE (DPDO) FROM NITRIC ACID SOLUTION BY USE OF MULTI TRACER.

Tsuyoshi YAITA¹, Shoichi TACHIMORI¹, Shizuko AMBE², Yoshio KOBAYASHI², Yoshitaka OHKUBO², Haruka MAEDA², Masako IWAMOTO², Minoru YANOKURA² and Fumitoshi AMBE², Japan Atomic Energy Research Institute¹, Institute of Physical and Chemical Research²

In order to clarify the characteristics for the solvent extraction of various elements with diphosphine dioxide (DPDO) from nitric acid solution, the distribution ratios of these elements were determined by use of multi tracer. The tracer solution was prepared from gold foil irradiated with ¹²C beam. The changes in distribution ratios with increasing nitric acid concentration were classified into three patterns.

(理研) 安部静子、○竹下和孝、大久保嘉高、小林義男、前田はるか、
岩本正子、安部文敏

1. 緒言

多種の放射性同位体を含むマルチトレーサーを用いることにより、多くの元素についての知見を同一条件のもとに得ることができ、物理的、化学的挙動の比較が容易である。ここでは銀ターゲットから得られたマルチトレーサーを用いて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着のpH依存性を調べ、相互分離の可能性を検討した。

2. 実験

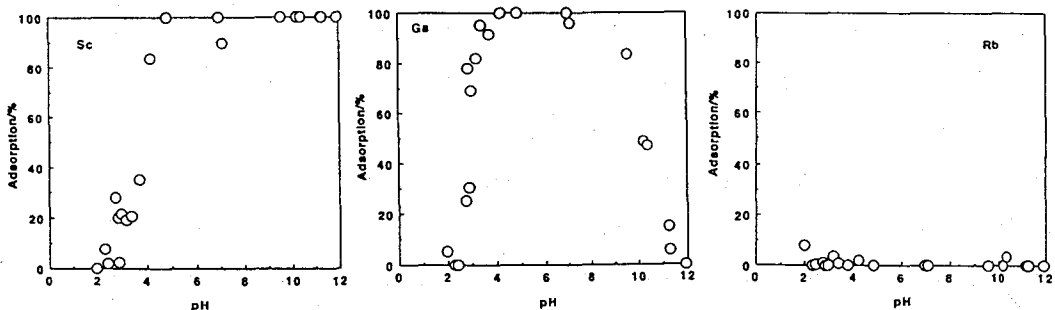
銀箔を理研リングサイクロトロンで加速した135MeV/nucleonの ^{12}C イオンで照射したのち硝酸に溶解し、塩酸を加えAgをAgClとして除去した。さらに硝酸を除くため、溶液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させ、残渣を塩酸に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを調整し、pH 2のマルチトレーサー (0.1mol/dm³ NaCl) 溶液とした。これに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加え、NaOHでpH 2~12に調節し、それぞれ室温で一時間振とうしたのち、遠心分離して上澄み液からの γ 線をGe半導体検出器で測定した。

3. 結果と考察

得られたNa, Sc, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pdの中から、代表的な9元素の吸着曲線を図1に示す。図からpH 2~12におけるこれらの元素の挙動が、次の4つのタイプに分類されることがわかる。

- 吸着率が低い元素 (Na, Rb, Tc)
- 吸着率が50%前後の元素 (Ru, Rh, Pd)
- アルカリ性で吸着されやすい元素 (Zn, Ge, Sr, Y, Zr, Nb)
- アルカリ性では吸着されにくい元素 (As, Se, Mo)

このことから、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を吸着剤として使い、pHを変化させることによって、MoとTcのような周期表で隣接する元素を分離することが可能である。



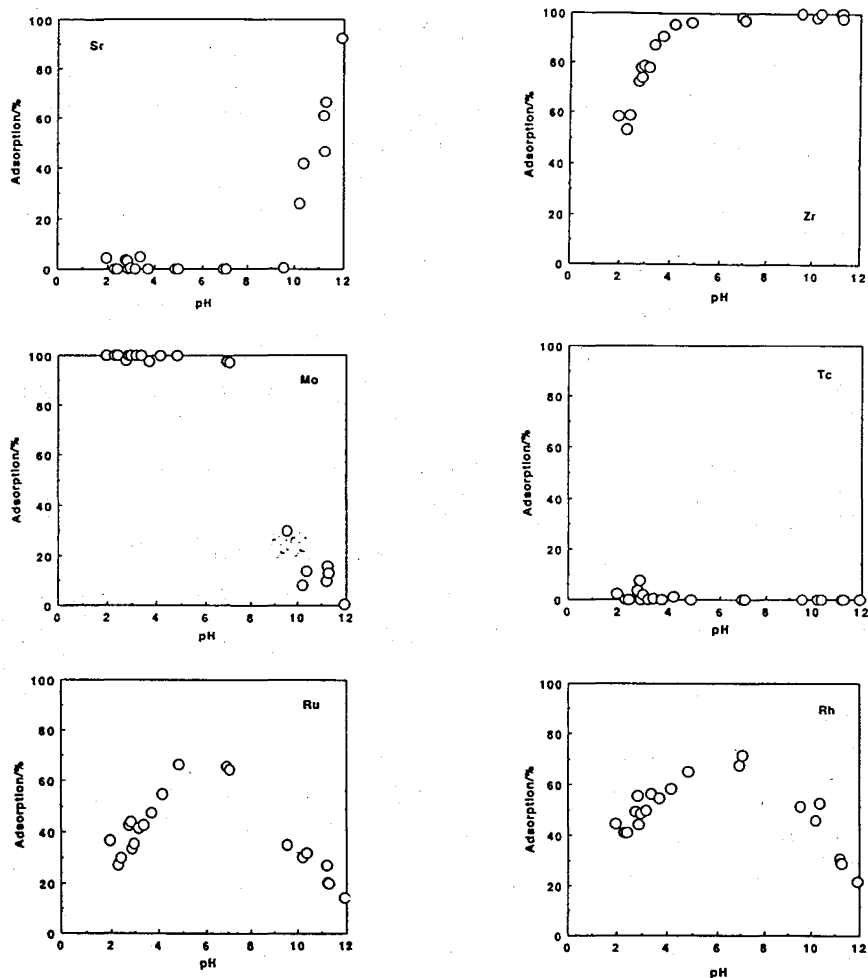


Fig.1. The pH dependence of adsorption of the elements

STUDY OF ADSORPTION OF METAL IONS ON $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ USING A MULTITRACER
 Shizuko AMBE, Kazutaka TAKESHITA, Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Haruka
 MAEDA, Masako IWAMOTO, and Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical
 Research (RIKEN)

We have investigated the selective adsorption of metal elements on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The pH dependence of the adsorption of the elements, Na, Sc, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, and Pd, was simultaneously determined using a multitracer solution (0.1mol/dm^3 NaCl) separated from an Ag target irradiated by a $135\text{MeV/nucleon } ^{12}\text{C}$ beam. Characteristic adsorption behavior of each element was obtained under strictly identical conditions.

(青学大理工^{*1}・理研^{*2}) ○青木尚樹^{*1}、番場文博^{*1}、原川裕章^{*1}、
齋藤裕子^{*1}、木村幹^{*1}、安部静子^{*2}、大久保嘉高^{*2}、小林義男^{*2}、
岩本正子^{*2}、前田はるか^{*2}、矢野倉実^{*2}、安部文敏^{*2}

【はじめに】

ナフィオン樹脂は強酸性の樹脂であり、疎水領域にフッ化炭素の骨格を持ち、親水領域に官能基であるスルホン酸基(0.01~5ミリグラム当量/g)を持つパーフロロイオン交換ポリマーで、主に有機合成における触媒や、分離膜材料として利用されてきている。

このナフィオン樹脂のイオン交換吸着能を理研リングサイクロトロンで製造されたマルチトレーサーを用いて調べた。同一の実験条件下で、異なる様々な元素の挙動を明らかにしていくのに、マルチトレーサーは最適である。現在までに我々のグループではこのマルチトレーサーを利用し、ナフィオンのイオン交換吸着能を塩酸系、過塩素酸系で明らかにしてきた。今年度は更にフッ化水素酸系での検討を行った結果を報告する。

【実験方法】

(1) マルチトレーサーの調製

理研リングサイクロトロンにより加速した¹²Cイオンビーム(135MeV/核子)を金箔及び銀箔に数時間照射した後、化学分離によりマルチトレーサー溶液を得た。

(2) 銀ターゲットマルチトレーサー溶液による実験

ナフィオン樹脂はDuPont社製、NAFION-501(NR-50)を用いた。

あらかじめ予備平衡にさせたナフィオン樹脂(50~120メッシュ)2~3gを50mlポリエチレン製ビンにとり、各酸濃度のフッ化水素酸溶液を9.9ml加えた。これに、マルチトレーサー溶液0.1mlを加え、振とう器を用い、25℃で約16時間振とうした。振とう後、吸引濾過して樹脂と溶液を分離し、それぞれ新しいポリエチレン製ビンに入れ、双方のγ線をGe半導体検出器で測定した。測定後、γ線スペクトルデータを計算機処理により解析し、核種同定後、ピーク面積より分配比を算出した。

(3) 金ターゲットマルチトレーサー溶液による実験

(2)と同様な方法で金ターゲットマルチトレーサー溶液を用いて行った。なお、振とう時間は約75時間とした。

【結果と考察】

銀ターゲットを使用したマルチトレーサー溶液からは17元素を、また、金ターゲットを使用したマルチトレーサーからは24元素を同定でき、それぞれの分配比を得ている。Na, Rb, Luにつき1, 3, 5Mフッ化水素酸系で得られた結果を両対数目盛りで、縦軸に分配比、横軸に酸濃度をプロットしてFig. 1a, bに示す。Na⁺, Rb⁺では約-1、Lu³⁺では約-3の傾きが得られ、これらの元素とNAFION樹脂のスルホン酸基の部分

(放医研) ○柴田貞夫・渡利一夫・野田 豊

(理 研) 安部静子・大久保嘉高・岩本正子・

小林義男・矢野倉 実・前田はるか・安部文敏

1. はじめに

非イオン性高分子吸着体や活性炭はある種の無機錯陰イオンに対して特異な吸着挙動を示すことが知られており、この現象の解明と放射化学分析への応用を目的として研究を行ってきた。一昨年より、理研のリングサイクロトロンで製造されるマルチレーザーを用いた固液吸着挙動に関する研究を開始し、昨年¹²Cで照射したAgターゲットから得られたScからInまでの間の18元素について、非イオン性高分子吸着体および活性炭への吸着の塩化物イオン濃度依存性について報告した。今回は、Auをターゲットとして調製されたマルチレーザー溶液について、非イオン性高分子吸着体への分配係数の塩化物イオン濃度依存性について報告する。

2. 実験方法

理研リングサイクロトロンで加速した135MeV/nの¹²C⁶⁺ビームで照射された金箔ターゲットを王水に溶解し、ロータリーエバポレーターで王水を除き、3 mol·dm⁻³塩酸溶液とし、酢酸エチルを用いて金を抽出除去してマルチレーザー溶液とした。非イオン性高分子吸着体としてはAmberlite XAD-7をメチルアルコール、塩酸、水、水酸化ナトリウム、水の順で洗い使用した。吸着実験はマルチレーザー溶液を加え予め塩化物イオンの濃度を調整した塩酸または塩化リチウム溶液(pH~2)10 cm³を20 cm³広口ポリプロピレン瓶に取り、精秤した吸着体を加えて室温で振り混ぜた。上澄液から5 cm³を20 cm³広口ポリプロピレン瓶に移し両者のγ線スペクトルをGe半導体検出器で測定し、MS-DOSファイルに取り込まれたγ線スペクトルデータをワークステーション上のBOBコードを用いて解析した。γ線のエネルギーと半減期から核種を同定、ピーク面積から分配係数(Kd)を算出した。

3. 結果と考察

金箔から上記の方法によって調製されたマルチレーザー溶液は、ScからPtに至るまでの元素、特に多数の希土類元素を含んでいた。このマルチレーザー溶液を用いることによって、これらの元素の吸着挙動が、全く同一の条件下で同時に得られた。SbおよびLuのXAD-7に対する分配係数の塩酸濃度依存の様相をFig. 1. に示す。Sbは対称性の高い1価のクロロ錯陰イオンを生成することが知られており、Fe(III)、Ga(III)と同様に塩化物イオン濃度の高い溶液中で、XAD-7に対して高い分配係数を示した。一方、Luをはじめとする希土類元素は、実験した塩化物イオン濃度の範囲ではXAD-7にほとんど吸着しないことがわかった。

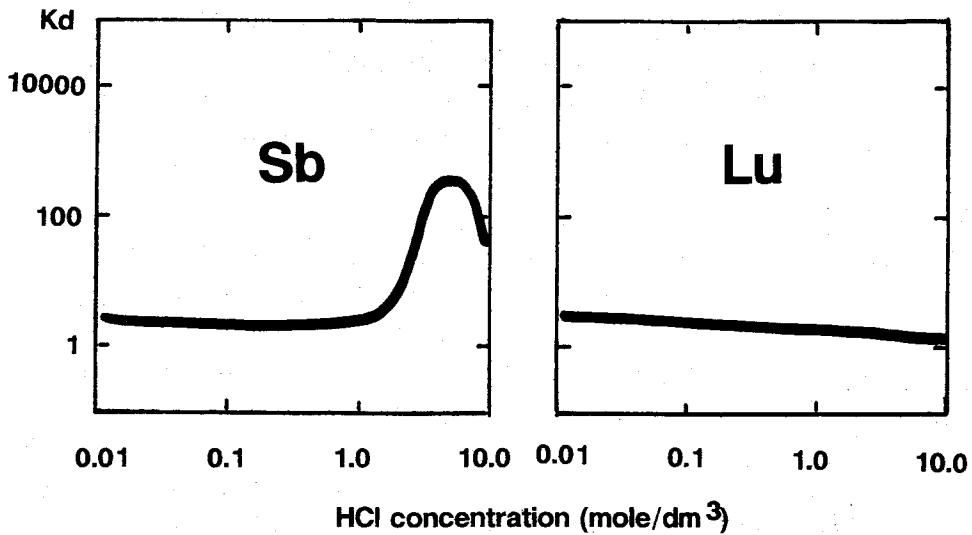


Fig. 1. Effect of HCl concentration on Kd values against XAD-7

なお、銀箔から調製されたマルチトレーサー溶液に含まれる元素と重複しているものについては、先の結果を再現することが出来た。

今後、他のターゲットからのマルチトレーサーについて実験することによって、さらに多くの元素の吸着挙動についての知見が得られると期待できる。

4. 参考文献

- (1) 渡利他：日本原子力学会誌, 1984, 26, 384
- (2) 柴田他：RADIOISOTOPES, 1990, 39, 226、放射線科学, 1990, 33, 276
- (3) 柴田他：第36回放射化学討論会, 1992、第6回日本吸着学会研究発表会, 1992
- (4) 柴田他：第30回理工学における同位元素研究発表会, 1993

ADSORPTION BEHAVIOR OF VARIOUS ELEMENTS ON NON-IONIC MACRO-RETICULAR COPOLYMER IN CHLORIDE SOLUTIONS USING RADIOACTIVE MULTITRACER

Sadao SHIBATA^{*1}, Kazuo WATARI^{*1}, Yutaka NODA^{*1}, Shizuko AMBE^{*2}, Yoshitaka OHKUBO^{*2}, Masako IWAMOTO^{*2}, Yoshio KOBAYASHI^{*2}, Minoru YANOKURA^{*2}, Haruka MAEDA^{*2}, Fumitoshi AMBE^{*2}; ^{*1}National Institute of Radiological Sciences, ^{*2}The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The adsorption behavior of various elements on Amberlite XAD-7, a non-ionic macro-reticular copolymer, are studied simultaneously in chloride solutions using radioactive multitracer prepared by the irradiation of 135 MeV/nucleon ¹²C⁶⁺ onto Au foils. The adsorption profiles of Sb shows high distribution ratio on XAD-7 in high Cl⁻ concentration range, whereas lanthanide elements are not adsorbed in all Cl⁻ concentrations studied.

【はじめに】

日本原子力研究所のJRR-3の改造にともない、中性子即発 γ 線分析装置が設置され放射化分析の新しい応用局面が展開しつつある¹⁾。即発 γ 線による放射化分析には数々の特長があるが、ホウ素の高感度分析はそのひとつである。ホウ素の分析線としては、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応で生成する $^7\text{Li}^*$ (励起状態、寿命 $1.05 \times 10^{-13}\text{s}$) からの478keV-即発 γ 線が利用される。ところが、この478keV- γ 線は、他の中性子捕獲即発 γ 線とは著しく異なった線形、広がった線幅をもって測定される。その原因は、(n, α)反跳により $^7\text{Li}^*$ が運動しながら478keV- γ 線を放出することによるドップラー効果であることは既に指摘されている。その線形・線幅は物質中での反跳 $^7\text{Li}^*$ の初期的な運動、減速過程の情報を反映する可能性がある。しかし、これまで、この見地からの詳細な、また定量的な検討は全く行われていない。本研究では、種々のホウ素化合物について478keV-即発 γ 線を測定し、線形・線幅とホウ素化合物の物理的・化学的状態の関係を調べた。

【実験】

原研JRR-3Mガイドビームの熱中性子を利用した。即発 γ 線の測定は既報の方法、分析装置により行った¹⁾。測定は通常室温で行ったが、一部の試料については液体窒素で冷却しながら行った。測定したホウ素試料は、 BF_3 (900Torr)気体、B (単体)、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4BF_4 、 B_4C 、BN、 TiB_2 など固体、 H_3BO_3 などの水溶液である。

【結果】

測定された典型的な478keV-即発 γ 線のスペクトルをFig.1, a-(1), -(2), -(3)に示した。それぞれ、室温で BF_3 気体、B (単体)、 H_3BO_3 に対して測定されたものである。ホウ素試料の種類・状態によって線形が大きく異なることがわかる。また、ここで使用した測定器における478keVでの、通常の γ 線スペクトル (ガウス型関数) の半値幅FWHM (Γ) は2.6keVであり、線幅がいずれの場合も異常に広がっていることが認められる。測定温度はスペクトル形にほとんど影響を与えなかった。

【考察】

ここでは、スペクトルの線形について考察し、実測との比較を行う。まず、物質中で、 $^7\text{Li}^*$ が、(n, α)反跳により得た初速度 $v_i (=4.8 \times 10^8 \text{cm/s})$ のまま全く減速しないと仮定したときに得られる線形 $f(E)$ について考えよう。(n, α)反応および即発 γ 線の放出は等方的であるとドップラー効果を考慮すると、 $f(E)$ は次の式で表される。

$$f(E) = A \int_0^\pi \sin \theta \cdot \exp\left\{-\frac{4\mu_0^2}{\Gamma^2} \left(E + \frac{E_0 v_i}{c} \cos \theta\right)^2\right\} d\theta \quad (1)$$

ここで、Aは適当な定数、 θ は $^7\text{Li}^*$ の反跳方向と、試料と測定器を結ぶ軸のなす角度、 E_0 は即発 γ 線のエネルギー(=478keV)、 c は光速度である。また、 $E = E_\gamma - E_0$ である。式(1)により計算した結果を図のb-(1)に示す。これは、 BF_3 に対して測定されたスペクトルに、線形、線幅ともによく一致している。これより、 BF_3 気体中では寿命の間の $^7\text{Li}^*$ の減速は無視で

きることが結論できる。

次に、 ${}^7\text{Li}^*$ が物質中で減速する場合を考えよう。 v_i は定数ではなく、時間 t の関数 $v(t)$ となり、 $f(E)$ は $f(E, v(t))$ と置き換えられる。また、 ${}^7\text{Li}^*$ の時間 t での数を $N(t)$ とする。

$$N(t) = N_0 \exp(-9.50 \times 10^{12} t) \quad (2)$$

物質中での減速を考慮した線形を表す式 $F(E)$ は次の式となる。

$$F(E) = A \int_0^{\infty} N(t) \cdot f(E, v(t)) dt \quad (3)$$

本研究での ${}^7\text{Li}^*$ の $v(t)$ については、低エネルギーの荷電粒子の物質中での飛程に関するLSS理論²⁾にしたがい考察した結果、次の式を得た。

$$v(t) = v_i \exp(-Dt) \quad (4)$$

ここで、 D は物質による定数(減速定数)であり、 ${}^7\text{Li}$ がB中を運動する場合は $D = 2.53 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ と計算

された。以上の式と値を用いてBにおける即発 γ 線スペクトル線形を計算した結果を図のb-(2)に示す。また、 H_3BO_3 についての同様の計算結果も図に示される。いずれの場合も、実測と計算の結果は良く一致している。他のホウ素化合物についても、検討を行った。

【参考文献】

- 1) C. Yonezawa et al. Nucl. Instrum. Methods, **A329**, 207 (1993)
- 2) J. Lindhard et al., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33(14)**, 1 (1963)

PHYSICAL AND CHEMICAL STATES AND LINE SHAPE OF PROMPT γ -RAY FROM RECOIL ${}^7\text{Li}$ PRODUCED IN ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ REACTION IN BORON COMPOUNDS

Yoichi SAKAI, Chushiro YONEZAWA*, Masaaki MAGARA*, Hiroyuki SAWAHATA**, Yasuo ITO**, Daido Institute of Technology, *Japan Atomic Energy Research Institute, **Research Center of Nuclear Science and Technology, University of Tokyo.

The prompt γ -ray spectra from recoiling ${}^7\text{Li}^*$ produced in the ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ reaction were measured in various boron compounds, showing broadened line-shape. The line shapes were successfully reproduced in our theoretical calculation, in which we assumed the Doppler effect in the γ -rays from moving ${}^7\text{Li}^*$ and applied the LSS theory to the velocity degradation of ${}^7\text{Li}^*$ in materials in the short lifetime.

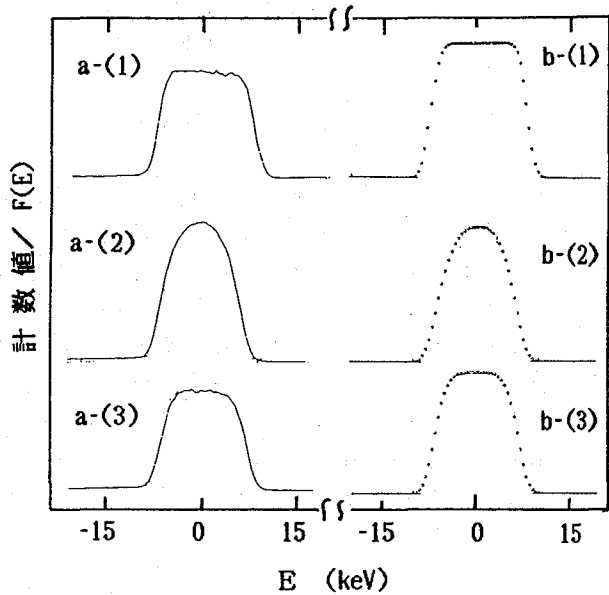


Fig.1 478keV Prompt γ -ray spectra of ${}^7\text{Li}^*$ observed (a) and calculated (b) for BF_3 (1), B (2), and H_3BO_3 (3). $E = E_\gamma - 478$.

(筑波大化) 荘司 準

序：水溶性ポルフィリンは、高感度の重金属用比色定量用試薬として、主にわが国で開発されたものである。その金属錯体イオンは置換基によりとり得る電荷はさまざまである。演者等は、+4価となるものと-4価となるもの水溶液を混合したところ、1:1組成の会合体の沈澱を得て、これを微視的均一性の高い二成分系固体試料とみて、一般に調製の困難な混晶に代わるものとして、単成分系では得られない情報を求めて、反跳化学上の実験試料としてきた。今回は、前に予備的報告を行ってはいるが、引き続き $[M(TMPyP)] [M'(TPPS)]$ (TMPyP = $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphine, TPPS = tetra(p-sulfophenyl)porphine; $M, M' = Zn^{2+}, Cd^{2+}$)系に着目し、熱中性子照射の際の中心金属の反跳挙動につき報告する。用いた会合体の成分錯体イオンの化学構造をFig. 1に示す。

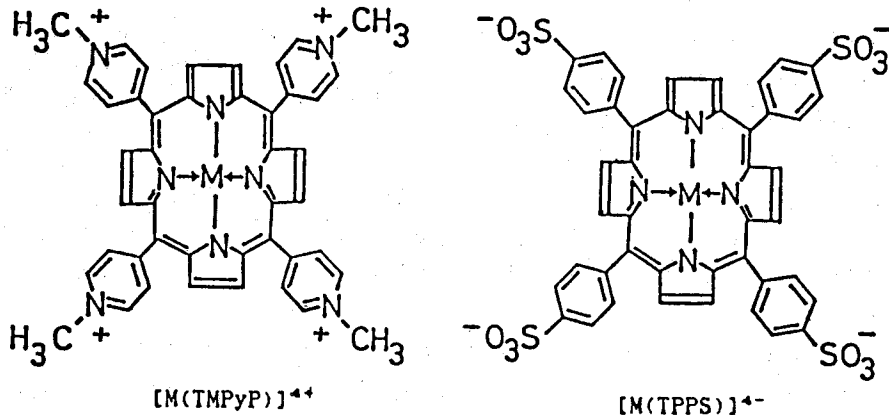


Fig. 1. Chemical Structures of Components of Complex Ion Associates Used in the Present Investigation.

実験 1) 試料の調製 無金属配位子を購入し、過剰の高純度金属塩との還流により中心金属を導入した。イオン会合体は陰陽両成分イオンの水溶液を合し、半日以上放置して、生成する会合体の沈澱を濾取し、洗浄・乾燥した。元素分析および得られた会合体試料の再溶解溶液の可視部の吸収スペクトルから、試料の純度を判断し、照射に供した。

2) 照射 立教原研 TRIGA MARK II 炉 F-21孔にて、ドライアイス温度下で、約2時間照射した。

3) 化学分離 照射した試料は各中心金属に対応する金属イオン担体を含む氷冷した混合溶媒(3M NH_4Cl - 1M アモニア水 - エタノール : 3:1:2)に溶かし、イオン交換法とジエチルジチオカルバミン酸塩による沈澱法を併用して、各錯体成分を分離した。

4) 放射能測定 $Ge(Li)$ 半導体検出器とPHAにより γ 線スペクトルから、各フラクション中の目的核種を定量した。

結果と考察 得られた錯体イオンの放射化学的収率は、まだ試行回数が少なく、再現性の確認のため、さらに繰り返し実験が必要であるが、現在までに得られている結果をTable 1 に示す。まだ錯体収率の絶対的な値を論ずるような段階ではないが、この系における

Table 1. Complex Yields (%)

Sample	[Zn (TMPyP)]	[Cd (TPPS)]	[Cd (TMPyP)]	[Zn (TPPS)]
Fraction	M (TMPyP)	M (TPPS)	M (TMPyP)	M (TPPS)
^{69m}Zn	9.3 ± 0.2	52.3 ± 0.6	39.1 ± 0.6	19.1 ± 0.4
^{65}Zn	3.2 ± 0.7	50 ± 3	37 ± 2	9 ± 1
^{115}Cd	0.023 ± 0.007	11.08 ± 0.05	6.4 ± 0.1	0.31 ± 0.02

Sample	[Zn (TMPyP)]	[Zn (TPPS)]	[Cd (TMPyP)]	[Cd (TPPS)]
Fraction	M (TMPyP)	M (TPPS)	M (TMPyP)	M (TPPS)
^{69m}Zn	8.7 ± 0.1	19.2 ± 0.2	—	—
^{65}Zn	4.0 ± 0.5	12 ± 1	—	—
^{115}Cd	—	—	13.80 ± 0.07	9.08 ± 0.05

一般的傾向のいくつかは、よみとることができる。すなわち、Zn の二つの同位体間ではリテンションに当たる錯体収率において平均反跳エネルギー

(^{69m}Zn :166 eV, ^{65}Zn :446 eV) の差に由来する違いがみられる。異なる中心金属をもつ会合体では *Zn が対になっている Cd-錯

体の中心金属を容易に置換するが、一方その逆は全く成り立たない。これは Zn-Cd の質量差からきているのではなく、配位子との化学的親和性の差に由来すると判断し得る。同じような現象は、[M (TMPyP)] [M' (TCPP)] (TCPP = tetra(p-carboxyphenyl)porphine; M, M' = Cu²⁺, Zn²⁺) の系で *Cu について見出されている。

RECOIL PHENOMENA IN WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN ION ASSOCIATES

[M (TMPyP)] [M' (TPPS)] (M, M' = Zn²⁺, Cd²⁺)

Hitoshi SHOJI, Department of Chemistry, University of Tsukuba

Recoil behaviours of central metal atoms were investigated in thermal-neutron irradiated water-soluble metalloporphyrin ion associates [M (TMPyP)] [M' (TPPS)] (M, M' = Zn²⁺, Cd²⁺). ^{69m}Zn and ^{65}Zn showed remarkable difference in the retention value due to that in average recoil energy. In the associates of different metal central atoms, *Zn substituted Cd-central atoms very much, while *Cd did very little inversely.

(東北大・理) ○山口 巖、松江秀明、関根 勉、吉原賢二

[はじめに] 我々の研究室においては、反跳インプラネーション誘発反応を理解するために、主に β -ジケトン錯体について系統的に検討を行ってきた。さらに一般的な理解へと進める目的で、有機金属化合物として代表的なメタロセン及びその β -シクロデキストリン包接体を用い、中心金属のホットアトム反応、及び外部から反跳原子が侵入する反跳インプラネーション反応の比較について検討している。今回は、メタロセンの誘導体(MCpCp')及びその β -シクロデキストリン(β -CD)包接化合物を対象として実験を行った結果について報告する。

[実験] 用いたメタロセン誘導体は、Fe、Ruを中心金属とするアセチルメタロセン及びベンゾイルメタロセン及びそれらの β -シクロデキストリン包接化合物で、これらは常法にしたがって合成・精製した。化合物の同定は赤外吸収、 ^1H NMR、元素分析、放射化学分析により行った。

制動放射線照射は、東北大学理学部原子核理学研究施設のLINACを用い($E_{\text{max}} = 50\text{MeV}$ 、current $100\ \mu\text{A}$)、スweepマグネットによる未転換電子除去下、約7時間冷却照射を行った。また、中性子照射は日本原子力研究所JRR-2、-3炉の気送管で1分間、ドライアイス冷却照射した。ホットアトム反応を調べるためにはサンプルはそのまま、また反跳インプラネーション反応のためにはフェロセン誘導体またはその包接化合物にルテニウム金属粉末を反跳源として混入させターゲットとした。照射後の試料は、メタロセン誘導体の場合は、ベンゼンに溶解後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより成分分離した。包接化合物の場合は少量のDMFに溶解後、多量のベンゼンを加えてシクロデキストリンを沈殿として除去、有機相は同様にカラムにより成分分離を行った。ルテニウム金属が含まれる場合は溶解時に遠心分離によって金属粉末を除いた。放射能測定はGeまたはGe(Li)半導体検出器-4k PHAにより行った。

[結果・考察] Fig.1には中性子照射したアセチルルテノセンのシリカゲルカラムクロマトグラムを一例として示す。キャリアとして添加したルテノセン、ジアセチルルテノセン及びターゲットのアセチルルテノセン(図中それぞれ RuCp_2 、 RuCp'_2 、 RuCpCp' と表記)の溶解挙動は330 nmの吸収で確認した。図中、 ^{97}Ru のクロマトグラムは、ルテノセン及びアセチルルテノセンではマクロ量の挙動と一致が見られたが、ジアセチルルテノセン溶出部分には何らかの他の成分の混入がやや見られた。Table 1、2には、それぞれホットアトム反応及び反跳インプラネーションによって得られた

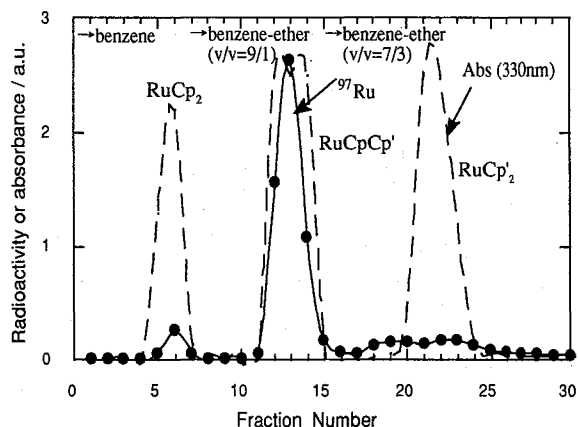


Fig.1. Elution curve for neutron irradiated acetyl-ruthenocene. (Silica gel column ; $18\phi \times 100\text{mm}$, fraction volume ; 4 ml)

標識収率 (ルテノセン(RuCp₂)及び一置換体(RuCpCp'))の一部を示す。それぞれのデータは3回以上の実験の平均値である。いずれの場合においても共通することは、ターゲットの化学形と同じ化学形で標識されたものの収率が他の収率を上回ることであり、この傾向は反跳エネルギーの小さな方向になるほど著しい。また置換基の嵩だかい方がその収率が低くなるほか、シクロデキストリンで包接するといずれもその収率が減少する。これらのことは反応が数分子を含む領域で起こっていることを物語っており、置換基による立体的な効果やβ-シクロデキストリンによる分子の孤立化が収率の減少を引き起こすことが考えられる。また反跳インプラントーション反応の場合には、収率の増大傾向がいずれのターゲット系においても見られ、通常のホットアトム反応とはその様相の異なることが示唆される。

Table 1. The results for hot atom reactions.

Target (RuCpCp')	Nucl. reaction	Yield / %	
		RuCp ₂	RuCpCp'
Acetyl	(n,γ) ⁹⁷ Ru	0.47±0.03	6.13±0.10
	(n,γ) ¹⁰³ Ru	0.59±0.03	7.91±0.08
	(γ,n) ⁹⁷ Ru	0.59±0.01	3.30±0.05
(in β-CD)	(n,γ) ⁹⁷ Ru	0.13±0.01	2.11±0.06
	(n,γ) ¹⁰³ Ru	0.17±0.03	3.43±0.05
	(γ,n) ⁹⁷ Ru	0.12±0.01	0.59±0.02
Benzoyl	(n,γ) ⁹⁷ Ru	0.28±0.03	3.61±0.07
	(n,γ) ¹⁰³ Ru	0.29±0.02	4.89±0.06
	(γ,n) ⁹⁷ Ru	0.18±0.01	1.63±0.02
(in β-CD)	(n,γ) ⁹⁷ Ru	0.07±0.02	1.71±0.10
	(n,γ) ¹⁰³ Ru	0.09±0.01	2.63±0.09
	(γ,n) ⁹⁷ Ru	0.11±0.01	0.56±0.03

Table 2. The results for Implantation reactions.

Target (FeCpCp')	Nucl. reaction	Yield / %	
		RuCp ₂	RuCpCp'
Acetyl	(γ,n) ⁹⁷ Ru	8.58±0.29	46.2±0.80
	(in β-CD)		
Benzoyl	(γ,n) ⁹⁷ Ru	0.83±0.07	4.63±0.14
	(in β-CD)		
(in β-CD)	(γ,n) ⁹⁷ Ru	3.27±0.16	23.4±0.30
	(γ,n) ⁹⁷ Ru	0.40±0.05	2.48±0.12

* Ru was introduced into FeCpCp' from Ru metal powder by (γ,n) reaction.

HOT ATOM REACTION AND RECOIL IMPLANTATION REACTION IN METALLOCENE, METALLOCENE DERIVATIVES, AND THEIR β-CYCLODEXTRIN INCLUSION COMPOUNDS

Iwao YAMAGUCHI, Hideaki MATSUE, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA

Faculty of Science, Tohoku University

Hot atom reaction and recoil implantation reaction, induced by thermal neutron or high energy bremsstrahlung irradiation, were studied in metallocene derivatives (MCpCp', M=Fe, Ru, Cp' = acetyl-Cp, benzoyl-Cp) and their β-cyclodextrin (β-CD) inclusion compounds. The labelling yields as a parent molecule type, MCpCp', were larger compared with those of MCp₂ and MCp'₂. The parent yields drastically decreased in β-CD compounds. It was observed that the yields by recoil implantation were much larger than those by hot atom reaction.

【緒言】

発表者は固体中の高エネルギー反跳体(原子、分子、分子イオンなど)の特性を理解するため、メタロセン、さらにそのシクロデキストリン包接体について検討を行ってきた。今回はその反跳体の実態を探るべく、新たにメタロセン修飾シクロデキストリン(6-O-Metallocecarbonyl- β -cyclodextrin(CD), 図1に示す)をターゲットとして加えた。この分子はメタロセン残基を分子内包接していることが知られている¹⁾。分子ロケット過程²⁾(反跳する実体が分子である過程、この場合CD内孔よりメタロセン残基が反跳体として飛び出す過程)が存在すれば標識メタロセン残基が分離検出されるはずである。

さらに明らかに反跳原子が関与すると考えられる反跳

インプラネーション反応についても検討を行った。ルテニウム金属粉末からの $\text{Ru}(n,\gamma)^*\text{Ru}$ 反応により生成するインプラント原子を FeCp_2 、 FeCp_2 - β -CD に打ち込んだ系で実験を行った。この実験系で得られる比較的低エネルギーのインプラント原子(100~200 eV程度)の化学的挙動について新しい展開が見られたので紹介する。

【実験】

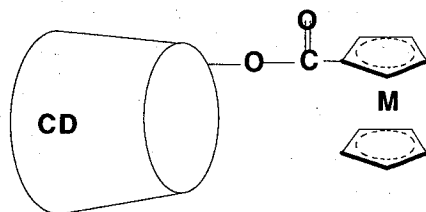
照射ターゲットである 6-O-ferrocenecarbonyl- β -CD (1) は東北大学薬学部の長教授の好意により提供していただいた。6-O-ruthenocarbonyl- β -CD(2) は sodium ruthenocarbonylate と 6-O-tosyl- β -CD とを 80 °C、DMO 中で反応させ合成した。化合物の同定は赤外吸収、元素分析、マス・スペクトルで行った。化合物(2)は我々が初めて合成したものである。その他今回の報告で使用しているメタロセン、あるいはそのシクロデキストリン包接体の調製法は昨年までの本討論会ですでに報告している。

制動放射線照射は本予稿集前講演の山口らの条件と同一である。中性子照射は立教大学原子力研究所の TRIGA MARKII の F 孔で2時間から5時間の照射をドライアイス中で行った。ホットアトム反応を調べるためにはサンプルはそのまま、また反跳インプラネーション反応のためにはメタロセンまたはその包接化合物にルテニウム金属粉末を反跳源として混入させターゲットとした。メタロセンとその包接体についての照射試料の処理法は前講演の山口らのものと同じである。メタロセン修飾シクロデキストリン照射試料の処理法は次の通りである。キャリアーとしてそれぞれ対応するメタロセン、メタロセンカルボン酸を溶解した少量の DMF で照射試料を溶解し、その後大量のベンゼンを加えて修飾シクロデキストリンを沈殿として除去、ベンゼンに有機成分を抽出し、さらに有機相はシリカゲルカラムによりメタロセン成分を分離した。放射能測定は Ge または Ge(Li) 半導体検出器 4k PHA により行った。

【結果・考察】

化合物(1)をターゲットとし、 $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$ 反応に着目し分子ロケット成分を調べた結果、 $0.12 \pm 0.06\%$ の収率が得られた。同様に FeCp_2 - β -CD をターゲットし、昇華法により収率を調べた結果は $0.4 \pm 0.1\%$ ²⁾ であり、300 eV 程度の平均反跳エネルギーでは 0.1% オーダーの分子ロケット過程の軟着陸成分があることが明らかとなった。分子ロケット過程により生成した反跳分子が結晶中を運動する場合かなりの部分が分解すると考えられるから、得られた収率よりかなり大きい割合の分子ロケット過程が存在していることが予想される。さらに低反跳エネルギーの $\text{Ru}(n,\gamma)^*\text{Ru}$ 反応(100~200 eV程度)での過程が観測できる化合物(2)については現在実験中であり、さらに多くの軟着陸成分が得られることが期待される。

Fig.2 (a),(b) にそれぞれ FeCp_2 、 FeCp_2 - β -CD に $\text{Ru}(n,\gamma)^*\text{Ru}$ 反応にインプラント原子を打ち込んだ際の RuCp_2 収率と対応するホットアトム反応の収率を平均反跳エネルギーに対して示す。 $\text{Ru}(n,\gamma)^*\text{Ru}$ 反応によるルテニウム金属粉末では理論的に金属粉末の第一層からの打ち込みがほとんどであるからインプラント原子の入射エネルギーの分布は反跳エネルギー分布にほぼ等しいと考えられ、エネルギー的にホットアトム反応と比較できると考えた。反跳インプラネーション反応における収率は両方の系で従来のホット



1: M = Fe, CD = β -CD

2: M = Ru, CD = β -CD

Fig.1 Metalocene-appended cyclodextrin(CD)s.

アトム反応とは逆に反跳エネルギーの増加とともに増加する傾向を示している。またホットアトム反応に対するインプラネーション反応の収率の増加傾向はメタロセン結晶に打ち込んだ系が包接体の系より大きくなっており、この傾向は両系とも高エネルギー側で顕著である。ホットアトム反応の場合このエネルギーレベルでの収率変化は反跳体が錯体内あるいはその周辺の領域から飛び出す割合の変化であると理解されている。インプラネーション反応では原理的に居残り収率の成分はなく、すべての収率は置換反応によるものである。この実験において我々は反跳インプラネーション反応においてもこのエネルギー領域において収率変化が存在していることを示した。またメタロセン結晶中の錯体分子の二次元的な反応領域の広がり方がシクロデキストリン包接により一次的に限定されたために包接系での収率の増加が限定されたものになったと考えられる。

こころよく試料の提供と相談に乗っていただいた東北大学薬学部の長哲郎教授と鈴木巖助手に御礼申し上げます。

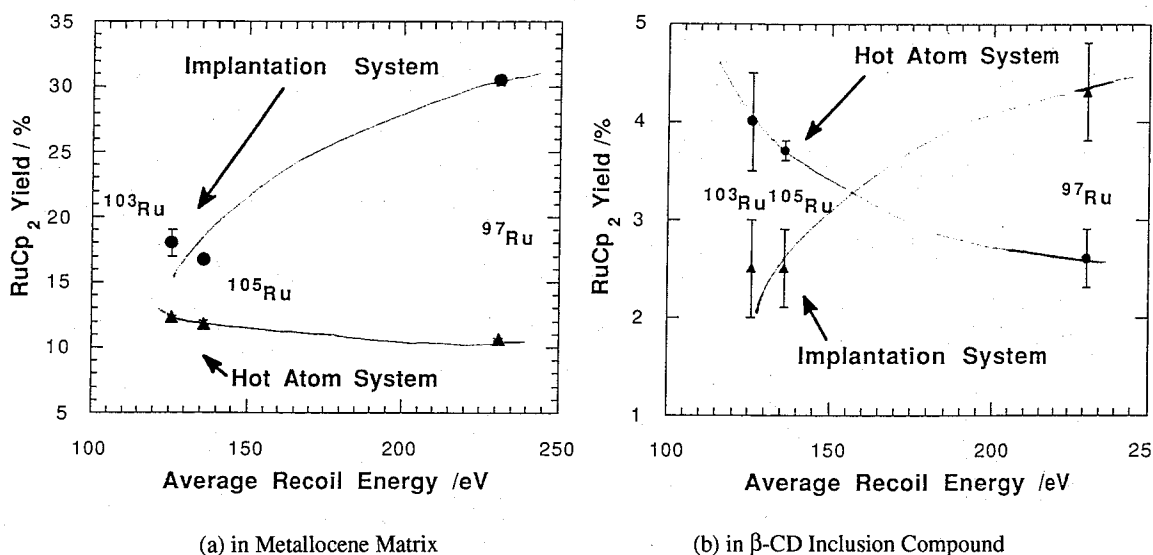


Fig.2 Energy Dependence of Ruthenocene Yield for Hot Atom Reaction System ((a) RuCp_2 , (b) $\text{RuCp}_2\text{-}\beta\text{-CD}$) and Implantation Reaction System ((a) $\text{Ru}(n,\gamma)^*\text{Ru} \rightarrow \text{FeCp}_2$, (b) $\text{Ru}(n,\gamma)^*\text{Ru} \rightarrow \text{FeCp}_2\text{-}\beta\text{-CD}$).

- 1) A. Ueno, I. Suzuki, T. Osa, Makromol. Chem. Rapid Commun., **8** (1978) 131; Chem. Pharm. Bull., **35** (1987) 2151
- 2) H. Matsue, T. Sekine, and K. Yoshihara, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., **116**(2) (1992) 123

CHEMISTRY OF RECOIL ENTITIES IN METALLOCENES, THEIR β -CYCLODEXTRIN INCLUSION COMPOUNDS AND METALLOCENE APPENDED CYCLODEXTRINS.

Hideaki MATSUE, Iwao YAMAGUTI, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA
Faculty of Science, Tohoku University

Hot atom reaction and implantation reaction, induced by thermal neutron, were studied in metallocenes, their β -cyclodextrins and metallocene-appended cyclodextrins. We could see in the experiment using metallocene-appended cyclodextrin that a soft landing fraction of a 'molecular rocket' was at least of 0.1 % in the order. Fig.2 shows an energy dependence curve of the RuCp_2 yield in metallocene matrix and metallocene- β -CD inclusion compound by hot atom reaction and recoil implantation reaction.

(東大先端研・*現在 筑波大物質工)○綿打敏司・上殿明良*・氏平祐輔

【はじめに】

半導体デバイスの高集積化に伴って、MOS(Metal-Oxide-Silicon)デバイスの信頼性が大きな問題となってきている。特に、 SiO_2 膜の膜質がMOSデバイスの信頼性に大きく影響すると言われている。石英ガラス中の欠陥の研究は、 SiO_2 膜中の欠陥についての基礎的理解を与える。陽電子消滅は、空孔を敏感に検出するというユニークな特長を持った測定法として確立されている。そこで、本実験では、陽電子消滅を石英ガラスに応用した。

【実験】

OH基濃度が1ppmと300ppmの2種類の高純度合成石英ガラスに、50℃程度の試料温度で、3MeVのエネルギーの電子線を $1 \times 10^{18} \text{e}^-/\text{cm}^2$ まで照射し、欠陥を導入した。照射後、2週間以上経過した後、陽電子寿命測定と陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定を行なった。その後、OH基濃度が1ppmの試料を窒素雰囲気(ガス流速:500 cm^3/min)で等時焼鈍し、電子線照射により導入された欠陥の回復過程を、陽電子寿命測定により追跡した。陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定に用いた半導体検出器のエネルギー分解能は、1.1keV(半値幅)であり、陽電子寿命測定装置の時間分解能は、210ps(半値幅)であった。陽電子消滅 γ 線ドップラー拡がり測定で得られた結果は、Sパラメーターで評価した。Sパラメーターとは、ドップラー拡がりの中央部分を全体のカウンタで割ったものである。陽電子寿命測定で得られた結果は、非線形最小二乗法を用いて4成分に分離し、評価した。

【結果と考察】

陽電子寿命測定で得られた電子線照射による変化をFig. 1, 2に示した。Fig. 1は、陽電子寿命成分の変化を示し、Fig. 2は、各寿命成分の相対強度の変化を示している。寿命の長さから、 τ_1 は石英中で形成されたパラポジトロニウム(p-Ps)を示し、 τ_2 は単一原子空孔、または複空孔に捕獲された陽電子の寿命を示し、 τ_3 は空孔集合体に捕獲された陽電子、またはオルソポジトロニウム(o-Ps)の寿命を示し、 τ_4 はo-Psのピックオフ消滅を示していると考えられる。寿命成分は、電子線照射により変化しなかった(Fig. 1)。このことは、陽電子が検出している空孔の大きさが電子線照射により、大きく変化しないことを示している。相対強度は、 I_4 が大きく減少し、 I_2 が大きく増大した(Fig. 2)。この結果は、電子線照射によって、Psの形成率が大きく減少したことを示している。電子線照射による変化は、OH基濃度が300ppmの試料では小さかった。この結果は、OH基の存在によって、電子線照射により誘起された欠陥の回復が進行していると考えられる。Fig. 3, 4にOH基が1ppmの試料について等時焼鈍温度の関数として陽電子寿命成分と各成分の相対強度を示した。700℃で完全に回復したことがわかる。 I_2 が、焼鈍温度が高くなるとともに大きく減少し、 τ_2 も若干短くなった。以上の結果は、電子線照射によって空孔型欠陥が誘起され、そのような欠陥に陽電子が捕獲されることに起因していると考えられる。

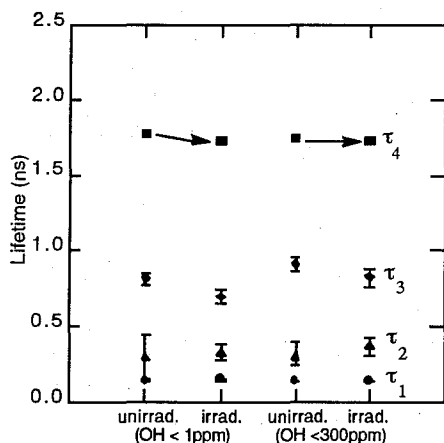


Fig. 1. The lifetimes of positrons for the electron irradiated silica glasses

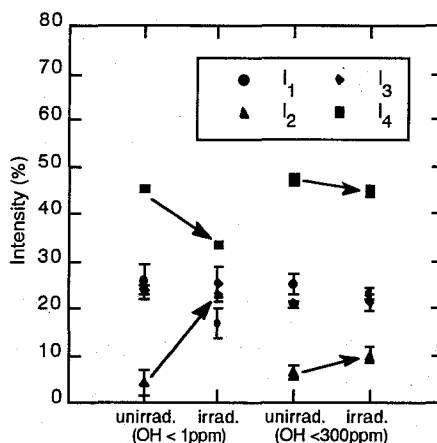


Fig. 2. The relative intensities for the electron irradiated silica glasses

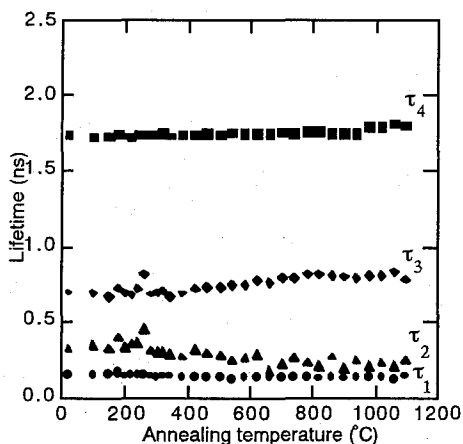


Fig. 3. The lifetimes of positrons as a function of annealing temperature for the electron irradiated silica glasses (OH < 1ppm)

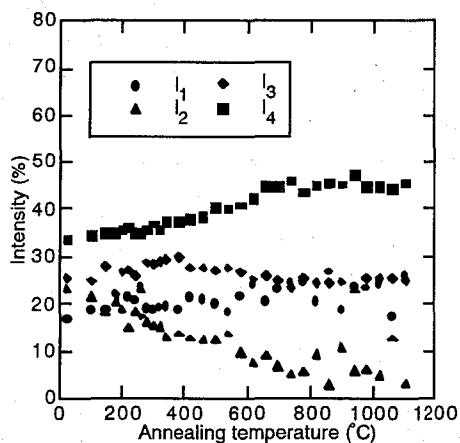


Fig. 4. The relative intensities as a function of annealing temperature for the electron irradiated silica glasses (OH < 1ppm)

DETECTION OF DEFECTS IN ELECTRON IRRADIATED SYNTHETIC SILICA GLASSES PROBED BY POSITRON ANNIHILATION

Satoshi WATAUCHI, Akira UEDONO*, Yusuke UJIHIRA, Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo, *Present address: Institute of Materials Science, University of Tsukuba

Defects in 3-MeV electron irradiated synthetic silica glasses were studied by the positron annihilation technique. A high formation probability of positronium (Ps) was found for unirradiated samples. These Ps atoms were considered to be formed in free-volumes ($\sim 0.08\text{nm}^3$). The formation probability was drastically decreased by the electron irradiation. It was recovered at 700 °C by the isochronal annealing. These experimental results can be attributed to an introduction of vacancy-type defects by the electron irradiation and a resultant trapping of positrons by such defects.

(高エネ研、東大原総センター*、住友化学筑波研**) ○鈴木健訓、
沖雄一、沼尻正晴、三浦太一、近藤健次郎、伊藤泰男*、塩見浩**

【はじめに】

半導体素子や集積回路(IC、LSI、VLSI)の封止材として一般的に使用されているノボラック系のエポキシ樹脂の特性と陽電子消滅(PA)との相関についてこれまで2回にわたり本討論会で報告した。これらの報告では、PAを高分子材料へ応用することによって既存の手法(熱、機械、電気、化学等の特性試験)からは得られない高分子間の空孔の量やナノメーター(nm)の高分子構造に関する情報を得ることができ、新材料の開発に重要な貢献をしていることを示した。前回の報告では特に上記エポキシ樹脂の吸湿性について着目し、陽電子消滅から得られる空孔の大きさと密接な関係があることを示した。本報告では、これらの樹脂の吸湿性と陽電子消滅との相関が空孔の3次元的構造に関係していることを、分子動力学の計算コードを用い単位セルの構造を求めて議論する。

【実験】

本実験では、クレゾールノボラック(CR)、トリスヒドロキシフェニルメタン(THM)、テトラメチルピフェノール(TMB)、ビスフェノールA(BA)をベースとする4種類のエポキシ樹脂を用いており、これらを硬化剤フェノールノボラック、促進剤トリフェニルホスフィンで硬化させた2mm厚さの板状の試料を使用した。陽電子線源は、 $^{22}\text{NaCl}$ ($\sim 30\mu\text{Ci}$)の溶液を7 μm 厚さのカプトンフィルム上に滴下、乾燥した後、さらに同じ大きさのカプトンで覆い、周辺をエポキシで接着し作製した。前回報告した試料の吸湿を促進するため、圧力容器で151°Cに加熱した状態で約4カ月間放置した。一気圧100°Cの沸騰水中では吸水による質量増加は2.5%~3%が限度であったが、圧力容器を用いることによって、4~4.5%に吸水を増やすことができた。また、陽電子消滅の実験では、測定系のシンチレーションカウンターの間に試料を挟むことによって、2つのカウンターの距離を約5mmに近づけることができ、一つの寿命スペクトルに3時間で1800万のデータを集めることができた。

【結果と考察】

陽電子線源から放出された陽電子は高分子中でポジトロニウム(Ps)を形成する。Psは空孔の中に滞在し、長寿命(I_3 、 τ_3)成分として観測される。 τ_3 はTHPMでは約2nsで次の関係式¹⁾からPsが捕捉された空孔は半径0.29nmの大きさであり、また、CR、TMB、BAの場合には τ_3 は約1.75nsで半径0.26nmの空孔であることが分かる。

$$\tau_3 = 0.5 \times [1 + R / (R + DR) + 1 / 2\pi \times \sin \{2\pi R / (R + DR)\}]^{-1} \text{、 } R: \text{hole radius}$$

前回の報告で、CR、TMB、BAの吸湿による質量増加割合はほとんど同様であるが、THPM試料のそれは約2倍早いことを示した。これはTHPMの空孔が他の樹脂の空孔より大きいことに関係していると考えられる。

陽電子消滅の寿命スペクトルを解析するさいPOSITRONFIT計算プログラム²⁾を用いれば、何成分の寿命成分があるか入力する必要がある。しかし、CONTINプログラム³⁾は逆ラプラス変換を用いて、寿命スペクトルにある寿命成分を抽出することができるため、前もって寿命成分数を入力する必要は無い。また、各寿命の分布も求めることができる。この分布

は寿命に相当する高分子間の空孔の体積分布に相当し、例えば、サンプルに圧力をかけると体積の分布の幅が狭くなるなど、有用な情報が得られる。

CONTINをノボラックエポキシ樹脂の吸湿したサンプルに応用し、吸湿前のサンプルと比較した。精度の良い結果を得るためには、3000万以上のデータが必要とされているが、本実験では、約1800万のデータを集めた。THPMの試料では前回報告したように約3%近く吸湿しても I_3 にそれほどの変化はなかった。さらに、圧力容器を用いて吸湿を促進し、約4.5%まで水を吸着させた。同一試料の水の吸着状態(0%、2.9%、4.5%)に応じた τ_3 の分布を図1に示す。0%と2.9%の状態では I_3 はほとんど変化しないが、4.5%になると I_3 は減少する。水の吸着によって中心分布が τ_3 の小さい方に移動しており、これは図2示す横長の空孔の3次元の構造によると考えられる。

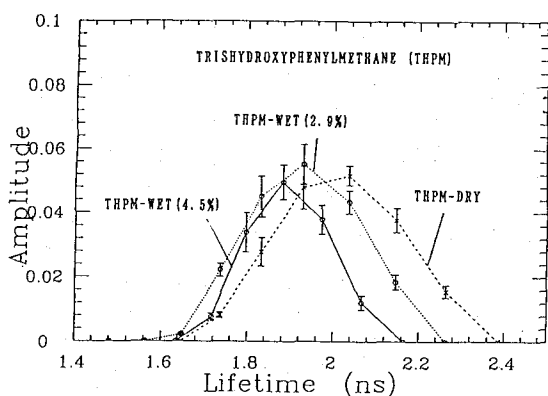


Fig.1 τ_3 distribution obtained by CONTIN for water-absorbed THPM

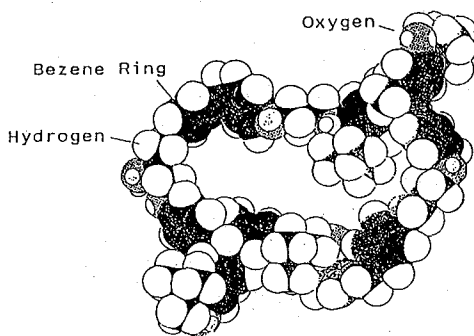


Fig.2 Three-dimensional hole structure calculated CHEM-3D for unit cell

References

- 1) Y. C. Jean, *Microchemical Journal* vol 42, 72 ('90)
- 2) P. Kirkegaard and M. Eldrup, *Comp. Phys. Comm.*, 7, 401 ('74)
- 3) R. B. Gregory, *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, A302, 496 ('91)

POSITRON ANNIHILATION AND INTERMOLECULAR SPACE HOLES OF EPOXY RESINS

Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO,
National Laboratory for High Energy Physics,
Yasuo ITO, RCNST, The Univ. of Tokyo,
Yutaka SHIOMI, Tsukuba Research Lab., Sumitomo Chem. Co. LTD

Positron annihilation was applied to four kinds of novolac epoxy resins; cresol novolac (CR), trishydroxyphenylmethane (THPM), tetramethylbiphenol (TMB), and bisphenol-A (BA), which were cured with phenol novolac. τ_3 distribution was obtained using CONTIN (see Fig.1). The distribution of water-absorbed THPM shifted toward shorter lifetime, whereas the peak of distribution for CR stayed around the similar τ_3 . The three dimensional hole structure was calculated using CHEM-3D. Fig.2 shows that THPM has larger intermolecular space holes with long shape. However calculated structures for CR and TMB have rather round shape holes. Hence the long shape hole structure of THPM is thought to be responsible for the shift of τ_3 distribution.

^{99}Rh を線源核種とする $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中 ^{99}Ru のガンマ線振動角相関
(理研, 電通大^A, 核研^B) ○ 大久保嘉高, 小林義男, 安部静子,
岡田卓也, 原沢薫, 安部文敏, 浅井吉蔵^A, 柴田誠一^B

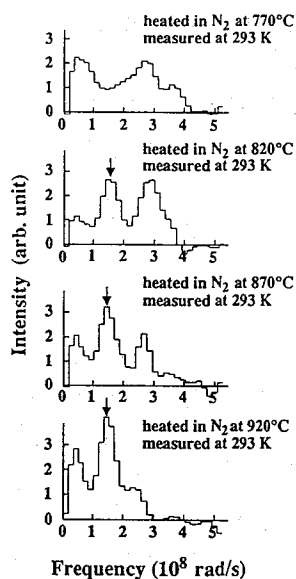
1. はじめに ペロブスカイト型酸化物中の金属イオンは一般にイオン半径の近い他の金属イオンで容易に置換できるという特徴を利用して, Cu^{2+} に近いイオン半径を持つ $^{99}\text{Rh}^{3+}$ (半減期15日) イオンを含んだ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$ と $x \approx 1$) を調製し, 放射性壊変で生成する ^{99}Ru の時間微分型振動角相関 (TDPAC) 及び発光メスバウアー効果の測定を行ってきた¹⁾. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) は $^{99}\text{Rh}^{3+}$ を吸着した CuO を Y_2O_3 , BaCO_3 と混合し, 酸素雰囲気中 950°C で焼成して調製し, その一部を減圧下 760°C で1時間焼成して, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 1$) を得た. 両物質とも銅イオンには2種類の格子位置 Cu-1 と Cu-2 があり, 振動角相関とメスバウアー効果の測定から ^{99}Rh は酸素と1次元鎖を形成する Cu-1 を選択的に占めることがわかった. これは次のように理解される. 酸素の含有量は Cu-1 と鎖を形成する酸素の増減によってのみ変化する. 従って, Cu-2 イオンは, x の値に関係なく, 2価であるが, Cu-1 イオンの酸化数は x の値によって変化する. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) 中の Cu-1 イオンは2価と3価の混合した状態にあり, Rh^{3+} は同じ酸化数の Cu-1 イオンを選択的に置換する. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 1$) 中の Cu-1 イオンは1価と2価の混合した状態で3価の Cu イオンを含まないが, 一旦 Cu-1 イオンを置換した Rh イオンは焼成温度 760°C , 焼成時間1時間では拡散して Cu-2 位置に移動しない. 今回, より高温において Rh イオンが Cu-2 位置に移動するかどうかを知るため, 酸素雰囲気中焼成して得た ^{99}Rh を含む $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) を窒素気流中 $770 \sim 920^\circ\text{C}$ で焼成した試料について ^{99}Ru の TDPAC の測定を行った. 得られた結果を報告する.

2. 実験 核研 SF サイクロトロンで 13MeV 陽子を ^{99}Ru に照射し, ^{99}Rh を製造した. 化学分離して, $^{99}\text{Rh}^{3+}$ の塩酸溶液を得た. $^{99}\text{Rh}^{3+}$ を CuO に吸着させ, Y_2O_3 , BaCO_3 と混合し, 酸素雰囲気中焼成して, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) を調製した. これを窒素気流中 770°C で約48時間焼成した試料中 ^{99}Ru からの $353\text{-}90\text{keV}$ のカスケードγ線を4台の BaF_2 検出器を用いて検出し, TDPAC スペクトルを得た. この試料をさらに窒素気流中 820°C , 870°C , 920°C で焼成し, その都度 TDPAC 測定を行った. また, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) を窒素気流中 820°C で48時間, 870°C で45時間, 減圧下 760°C で1時間焼成して, 緑色の Y_2BaCuO_5 を含む試料を調製し, TDPAC 測定を行った.

3. 結果 図1に, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) を窒素気流中それぞれ 770°C , 820°C , 870°C , 920°C で約48時間焼成した試料を室温で測定した TDPAC スペクトルから得られた振動数スペクトルを示す. 図中矢印で示したピークは, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) を減圧下 760°C で焼成して調製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 1$) に対してははっきり見られなかった振動数成分で

ある。この振動数成分は Cu-1 位置に置換した ^{99}Rh の一部が Cu-2 の位置へ移動したことを示すようにも見えるが、実際はそうでない。 Y_2BaCuO_5 について室温で測定した TDPAC スペクトルから得られた振動数スペクトルに見られるピークと図 1 中矢印で示したピークの位置が一致することなどから、図 1 中矢印で示したピークは Y_2BaCuO_5 中の Cu に置換した ^{99}Ru によるものと考えられる。すなわち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) 中 Cu-1 位置に置換した ^{99}Rh の一部が Cu-2 の位置へ移動するまえに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が分解して Y_2BaCuO_5 に変化してしまうのである。

Fig. 1. Frequency spectra at 293K of ^{99}Ru in the YBaCuO sample prepared by heating $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (^{99}Rh) ($x \approx 0$) at 770, 820, 870, and 920°C in nitrogen.



Reference

1) Y. Ohkubo, Y. Kobayashi, S. Ambe, K. Harasawa, M. Takeda, S. Shibata, K. Asai, T. Okada, and F. Ambe, Chem. Lett., 2069 (1992).

TDPAC STUDIES ON ^{99}Ru ARISING FROM ^{99}Rh IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Shizuko AMBE, Kaoru HARASAWA, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Kichizo ASAI, The University of Electro-Communications

Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo

Hyperfine interactions of ^{99}Ru arising from ^{99}Rh nuclei in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and Y_2BaCuO_5 were studied with TDPAC. A superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) prepared by conventional heat treatments in oxygen were heated in flowing nitrogen at several temperatures. TDPAC measurements show that Rh ions exclusively occupying the Cu-1 site of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0$) could not move to the Cu-2 site.

(北里大学衛生学部) ○武井 誠、野崎 正、小林 貴之

【はじめに】

無担体RIの超微量まで測定可能な特徴を活用して、半導体工業などで用いる超純水中でも生育する微生物による、このRI元素の取り込みキネチクスを種々の条件下で測定し、さらに、得られた標識微生物をトレーサーとして、洗浄過程における汚染に関する研究に用いようと計画した。超純水の指標には電気比抵抗、溶存酸素、全有機炭素、生菌数や微生物総数などがある。このうち生菌数では16MBのLSI製造には100ml中に1個以下という低い値が要求されている。今回は、まず無担体RIの取り込み実験について報告する。

【実験】

野村マイクロサイエンス社製パッケージ型超純水ユニット (TW-300RU) より製造される超純水 (比抵抗16MΩcm) を滅菌した500mlのボトルに取り、無担体の ^{32}P ($\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$) もしくは ^{35}S ($\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$) を約10kBq加え、0℃～50℃のあいだの設定温度にした恒温槽中に置き、定めた経過時間毎に1つずつボトルを取り出して内容液を直径0.2μmのニュークリアポアでろ過した。このろ紙をパックード社製レディフィルタ™ではさみ、蛍光を液体シンチレーションカウンターで測定した。また、本当に超純水中の微生物がRIを取り込んでいるのかを調べるために、煮沸して滅菌した水としていない水を用いてRIの取り込み実験を行った。

【結果と考察】

図は各温度においての超純水中の微生物による ^{32}P と ^{35}S の取り込みの測定結果で、縦軸は超純水中に含まれる放射能のうちフィルターに捕集された割合である。比抵抗16MΩcmの超純水を用いた微生物による取り込み実験のこの図は、微生物の増殖曲線と同じような形をしていて、誘導期を経て72時間前後から対数増殖期になることが分かった。また、図の30℃のときの ^{35}S と ^{32}P の取り込みが他の温度のときよりも高いことから、このときが最適増殖温度と考えられる。そして、 ^{35}S の方が ^{32}P よりも取り込みが多いことが分かった。一方、滅菌した超純水においてのRI取り込み実験では、わずかではあるがRIが捕集されたため、微生物以外の微粒子にもRIは付着していると思われる。

現在、超純水中の微生物の測定には、培養法が通常用いられ、簡便法として直接検鏡法もあるが、今回の実験結果から、このRI取り込み法も同様の知見を得るのに有効で簡便な方法と思われる。今後、これらの諸方法の比較検討や、超純水中における微生物の栄養源の追及なども進めていく予定である。

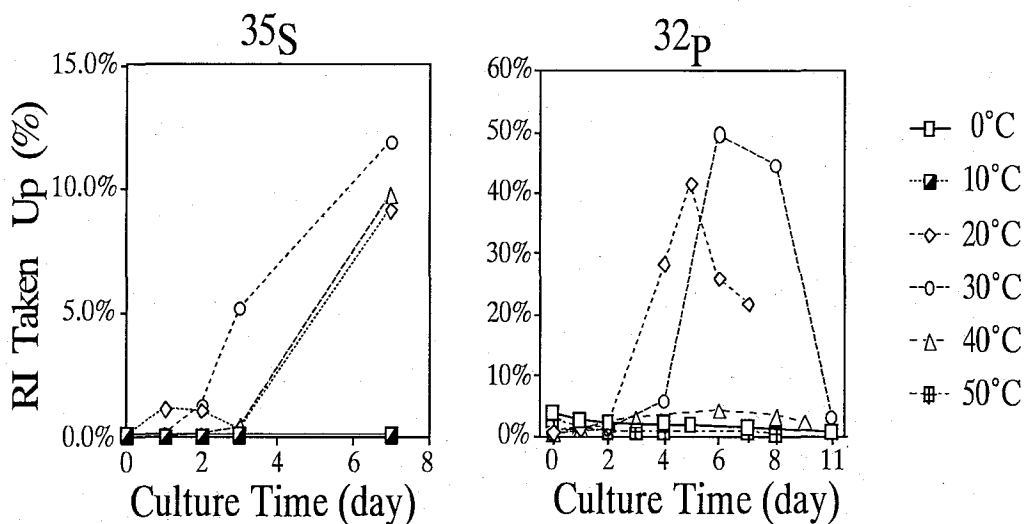


Fig.1 Uptake of Radioactivity

Radio-labeling of Bacteria in Ultrapure Water.

Makoto TAKEI, Tadasu NOZAKI, Takayuki KOBAYASHI, School of Hygienic Sciences, Kitasato Univ.,

Uptake of carrier-free ^{32}P and ^{35}S by bacteria in ultrapure water was studied, in order to make clear the kinetics of growth and to find suitable method of bacteria monitoring for ultrapure water used in semiconductor industries. The radioactivity was added to ultrapure water samples, which was kept at assigned temperatures for various times and then filtered through micro-pore membranes. The activity on the membrane showed time curves similar with the usual growth curves of bacteria.

(千葉大 教養) ○大橋國雄 菅野智徳

1. はじめに RhCl₃ · 3H₂Oの存在下にトリチウム水を用いて種々のアミドをトリチウム化すると、そのH-T交換反応はオルト位で選択的に起こり、また、アシル基のアルキルC-H結合では起こらないこと、さらに、アシル基のアルキル基による立体効果があることなどがすでに見出されている¹⁾。さらにp-ハロゲン置換ベンズアミドを用いて、ハロゲン原子の置換基効果を調べた結果、H-T交換は、その効果がより電子求引的に働くo-位の炭素原子上(ハロゲン原子に対してはm-位)ほど起こり易いことが明らかになっている²⁾。今回は、ベンズアミド、トルアミド、α-フェニルアセトアミド、β-フェニルプロピオンアミドのトリチウム化を行い、反応の位置選択性、ベンゼン環上にあるメチル基の立体効果、活性メチレン基におけるH-T交換などについて知見を得たので報告する。

2. 実験 酸アミド 1.2 mmolとRhCl₃ · 3H₂O 158 mg(0.6 mmol)をDMF 3mlとHTO 0.6mlの混合液に溶かし、11時間加熱した。反応後の酸アミドの分離・精製はすでに報告したと同様に行い^{1, 2)}、放射能の測定は液体シンチレーション計数法により行った。分子内トリチウム分布は、Fig.1に従って誘導体を合成することにより決定した。

3. 結果と考察 Table 1 及び2に親化合物の酸アミドとその誘導体の比放射能を示す。ベンズアミドでは、それと誘導体のp-プロモアセトアミドの比放射能の値が実験誤差の範囲で一致し、2,4,6-トリプロモアニリンの放射能の値がB.G.レベルであることから、H-T交換はオルト位で位置選択的に起こることが示される。同様な考察から、o-及びp-トルア

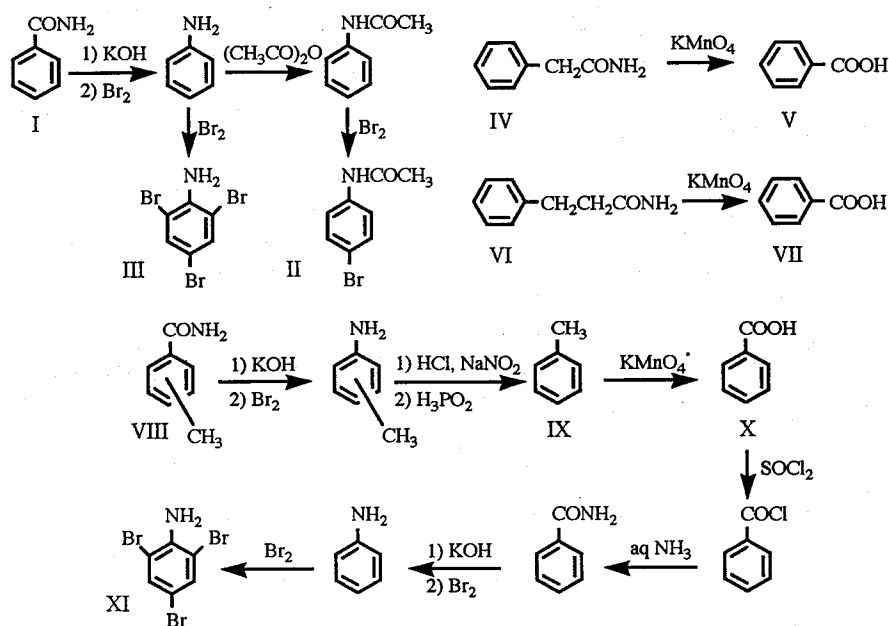


Fig. 1. Synthetic scheme of derivatives

ミドの場合にも交換反応はオルト位で選択的に起こっていることが示される。o-トルアミドの比放射能はベンズアミドの比放射能の1/2と比べてはるかに小さい。これは、o-位にあるメチル基の立体効果によると考えられる。一方p-位のメチル基の置換基効果は顕著には認められなかった。ベンゼン環上のメチル基では H-T 交換は起こらなかった。α-フェニルアセトアミドのメチレン基で起きたトリチウム化は、その水素原子の弱い酸性に由来するものと考えられる。このことは、上述のベンズアニリドの場合の置換基効果とも、またβ-フェニルプロピオンアミドのエチレン基の放射能がきわめて小さいこととも一致する結果である。

Table 1. Specific activities of benzamide, α-phenylacetamide, and β-phenylpropionamide and their derivatives

Compound	Specific activity (Bq mol ⁻¹)	
	run 1	run 2
I	9.43x10 ⁸ *	1.19x10 ⁹ **
II	9.44x10 ⁸	1.19x10 ⁹
III	B.G.level	B.G.level
IV	4.91x10 ⁷ ***	9.28x10 ⁷ **
V	2.8 x10 ⁶	6.0 x10 ⁶
VI	2.9x10 ⁶ **	2.8x10 ⁶ **
VII	1.0x10 ⁵	1.0x10 ⁵

Specific activity of HTO : *173 MBqg⁻¹

209 MBqg⁻¹, *114 MBqg⁻¹

Table 2. Specific activities of o- and p-toluamides and their derivatives

Compound	Specific activity (Bq mol ⁻¹)	
	o-toluamide	p-toluamide
VIII	7.03x10 ⁷	1.28x10 ⁹
IX	7.03x10 ⁷	1.28x10 ⁹
X	7.08x10 ⁷	1.28x10 ⁹
XI	7.10x10 ⁷	1.27x10 ⁹

Specific activity of HTO : 209 MBqg⁻¹

References

- 1) K. OOHASHI et al., *Radioisotopes*, **41**, 357 (1992)
- 2) K. OOHASHI et al., *ibid.*, **41**, 547 (1992)

RhCl₃ · 3H₂O CATALYZED REGIOSELECTIVE TRITIATION OF ACID AMIDES WITH HTO (II)

Kunio OOHASHI and Tomonari SUGANO. College of Arts and Sciences, Chiba University.

Benzamide, toluamides, α-phenylacetamide, and β-phenylpropionamide were tritiated with HTO in the presence of RhCl₃ · 3H₂O in DMF. Regioselectivity of tritiation at the o-position(s) of benzamide and toluamides was established by chemical degradation. The methyl group of o-toluamide highly hindered sterically the tritiation, while in case of p-toluamide pronounced substitution effects by the methyl group were not observed. Tritium incorporation to the methylene group of α-phenylacetamide is explained on the basis of a very slightly acidic property of the hydrogen atoms.

PET用放射性薬剤の製造

— 合成装置を用いた¹⁸F-FDG, ¹³N-NH₃,
¹¹C-パルミチン酸の合成 —

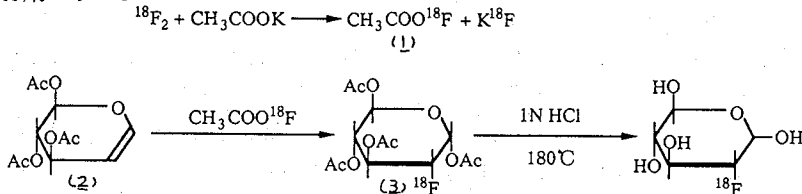
(金沢循環器病院 放射線科¹・日本製鋼所 粒子線部²・金沢大 理学部³)
○山下万寿美¹・関 宏恭¹・湯浅光秋²・菅原 迪²・坂本 浩³

【はじめに】核医学診断におけるPET (positron emission tomograph) 法はポジトロン放出核種を利用した検査法で、なかでも¹¹C、¹³N、¹⁵O、¹⁸Fといった核種はその半減期が非常に短いため病院内に超小型のサイクロトロンを設置し、RIの製造から始め、各標識化合物の合成、注射剤としての品質管理、を行なう必要がある。当院においては上記4核種の製造が可能であり、ルーチン検査では¹⁸F-FDG (2-deoxy-2-[¹⁸F]-fluoro-D-glucose)、¹³N-NH₃、¹¹C-パルミチン酸を、合成装置を用いて合成している。なお当院ではこれらは主として順に、心筋および脳の糖代謝、心筋血流量、心筋の脂肪酸代謝、を評価するために利用している。今回これら3種類の化合物について、当院における合成法とHPLCを用いた分析例を主として紹介する。

【方法】サイクロトロン；(株)日本製鋼所(以下J S W)製BC1710型 加速エネルギー：陽子17MeV、重陽子10MeV 最大ビーム電流値50μA

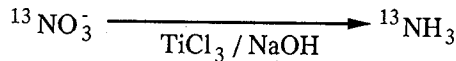
#1 ¹⁸F-FDG；(J S W製ARIS-F-1型)

高純度Neガスに担体として0.5%¹⁹F₂を添加し、²⁰Ne(d, α)¹⁸Fの核反応で¹⁸F-F₂を得る。これを酢酸カリウムのカラムに通じて製したアセチルハイポフルオライト(1)を3,4,6-トリ-O-アセチル-D-グルコアル(〜0.1mmol)(2)のフルオロトリクロロメタン溶液に通じ、生じたフルオロテトラアセチルグルコピラノース(3)を1N-塩酸にて180°Cで加水分解し、活性炭、イオン遅滞樹脂(BIO RAD社製 AG11A8)にて不純物を分離除去した後、0.22μmの滅菌済フィルターを介して注射剤とする。



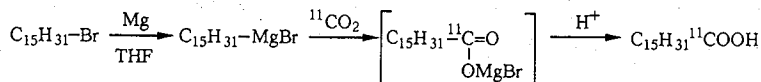
#2 ¹³N-NH₃；(J S W製ARIS-N-1型)

注射用蒸留水をターゲットとして¹⁶O(p, α)¹³Nの核反応により生成した¹³NO₃⁻を水酸化チタンで還元後、得られた¹³NH₃を蒸留し#1と同様にして注射剤とする。



#3 ¹¹C-パルミチン酸；(J S W製ARIS-C-3型)

高純度窒素ガスをターゲットとして¹⁴N(p, α)¹¹Cの核反応により生成した¹¹Cを、約700°Cに加熱した酸化銅(II)により酸化し、製した¹¹CO₂をC₁₅H₃₁MgBr(〜0.6mmol)/THFに通じ、1N-塩酸で加水分解し[1-¹¹C]パルミチン酸を製する。これをn-ヘキサンで抽出し、シリカゲルカラムにより分離・精製後エタノールで溶出した後にエタノールを減圧除去し、添加剤を加えて生理食塩水に溶解させ#1と同様にして注射剤とする。



【分析例と考察】 HPLC ; Waters社製M600型 検出器 ; 示差屈折計 (同社製410型) UV 吸光度計 (同社製486型)

1 (Fig. 1) ルーチン検査として通常30 μ A で60~100分間重陽子照射し、合成時間約50分、収量は1.4~2.8 GBq (EOB)、HPLCによる放射化学的純度は96~98.5%で得られる。

分析条件 ; 分析カラム・Sugar-Pak Ca (7.8x300mm) ; Waters社製 溶離液・H₂O (1.0ml/min)、90°C. ¹⁸F-DGの他に放射性的副産物として¹⁸F-マルトース等があげられる。非放射性的副産物としてはD-グルコースの還元体であるソルビトールが目立つことがある。

2 (Fig. 2) 通常20~25 μ A で10分間照射し、合成時間は約10分、収量は3~4 GBq、HPLCによる放射化学的純度はほぼ100%で得られる。

分析条件 ; 分析カラム・ μ Bondapak C18 (3.9x300mm) ; Waters社製 溶離液・5mM sodium 1-hexanesulfonate/CH₃CN=2/1 (1.0ml/min) pH~7, 室温。

3 (Fig. 3) 通常30 μ A で20分間陽子照射し、合成時間は約38分、収量は1.7~5.6 GBq、HPLCによる放射化学的純度は95~100%で得られる。

分析条件 ; 分析カラム・Inertsil ODS (5x250mm) ; GLサイエンス社製 溶離液・CH₃CN/H₂O=85/15 (2.0 ml/min)、室温。放射性的副産物としては¹¹C-ケトン体等が考えられる。非放射性的副産物ではGrignard試薬の分解で生じるアルデヒド体等があげられる。

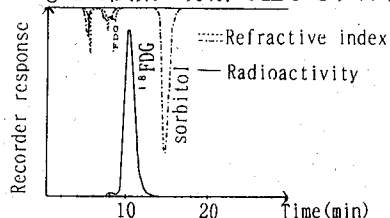


Fig.1 Separation and analysis of 2-[¹⁸F]fluoro-D-glucose.

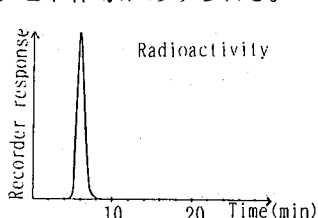


Fig.2 Separation and analysis of ¹³NH₃.

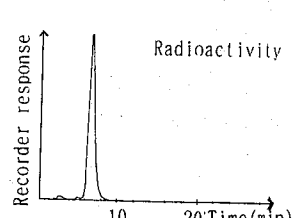


Fig.3 Separation and analysis of [1-¹¹C]palmitic acid.

References

- 1) Stocklin, G. and Pike, V.W. : Radiopharmaceuticals for Positron Emission Tomography Methodological Aspect
- 2) 井戸達雄ら、超短半減期核種の化学、放射線医学大系 第36巻 241, 265, 中山書店(1985)
- 3) 井戸達雄ら、ケミカルブラックボックス、放射線医学大系 特別巻 6 72, 89, 中山書店(1989)

REMOTE SYNTHESIS OF THE RADIOPHARMACEUTICALS FOR POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY

~ ¹⁸F-DG, ¹³NH₃ AND ¹¹C-PALMITIC ACID ~

Masumi YAMASHITA¹, Hiroyasu SEKI¹, Mituaki YUASA², Tadasu SUGAWARA² and Koh SAKAMOTO³
Department of Radiology, Kanazawa Cardiovascular Hospital¹, Ion beam system dept., The Japan Steel Works, Ltd.² and Faculty of Science, Kanazawa University³

Positron emission tomography (PET) is a nuclear medicine imaging modality that consists of the systemic administration to a subject of a radiopharmaceutical labeled with a positron-emitter. Because of its short half-lives of the useful positron emitters (¹¹C, ¹⁵O, ¹³N and ¹⁸F), the chemical separation and subsequent labelling compounds must be done in a hospital. We use the baby cyclotron (BC1710) and automatic synthetic system, and synthesize ¹⁸F-DG, ¹³NH₃ and ¹¹C-labelled palmitic acid as a routine. So we will introduce the methods of syntheses and examples of analytical data about these three radiopharmaceuticals in our hospital.

(都立大理・立教大原研) ○末木啓介・小林香奈子・菊地耕一・
戸村健児・山内康太郎・阿知波洋次・中原弘道

[はじめに]

金属フラーレンを生成する金属は、現在までの研究ではSc,Y,Laおよびいくつかの希土類だけに見いだされている。これらの金属フラーレンについて、その分離精製および各種の分光学的研究がなされ、その性質が明かになろうとしている。今回はその中でもLaを含んでいるフラーレン類について放射線効果の側面から金属のフラーレンへの内包の情報を得ることを目的に研究をはじめた。今回報告する内容は、La/フラーレンをLaの中性子放射化により生成した¹⁴⁰Laに注目して研究を進めた。

[実験]

ランタンの酸化物を炭素棒に混ぜヘリウムガス中でアーク放電により生成したススを、二硫化炭素でソックスレー抽出を行った。この物質は空のフラーレンとランタンフラーレンが混在している状態である。第1の実験としてポリスチレン系のカラムとトルエンを用いたHPLC分離を行いその各フラクションについて立教大学原研で中性子放射化を行った。この試料について¹⁴⁰Laのガンマ線を測定して定量を行った。その試料を再度二硫化炭素で溶解し0.45 μmのフィルターでろ過した。溶解しなかったものについては6M HNO₃溶液で溶解してみた。第2の実験としては抽出物を直接放射化し、これを二硫化炭素で溶解してトルエン溶液に換えて、HPLC分離を行い、オンラインでNaI(Tl)検出器によりガンマ線測定をして溶出曲線を得た。第3の実験としてはHPLC分離により非常に大雑把に分離したフラーレンについて放射化した後、二硫化炭素に溶解したものをトレーサーとして⁶⁰Coのガンマセルにおいて数分から100時間のガンマ線照射を行い、その時の二硫化炭素への溶解の変化を調べた。

[結果及び考察]

放射化分析によるポリスチレン系のカラムとトルエンを用いたHPLC分離におけるランタン元素の溶出曲線が図1aに示した。横軸は40 mm φ x 600 mm x 2の大きさのカラムを使用して15 ml/minの溶出速度におけるリテンション時間である。このカラムにおけるいくつかのLa/フラーレンについては、そのリテンション時間が既知となっていて、その主なものである、LaC₈₂、La₂C₁₀₀とLa₂C₈₀が溶出ピークとなって観測されている。今回の方法で今まではUV検出器の使用による同定だけであったが、直接元素を検出することが可能になった。

図2には抽出物を直接放射化して二硫化炭素に溶解したものをHPLCで分離して、その時にオンラインでの放射能測定により観測された溶出曲線を示す。ここでも、同様にLa/フラーレンを観測することが出来た。放射化による¹⁴⁰Laをトレーサーとして分離方法の研究などに応用できる結果が得られた。

原子炉中の主な放射線効果としては、(n, γ) 反応による即発ガンマ線による中性子捕獲原子核の反跳と、原子炉内でのガンマ線による放射線効果の二種類が考えられる。原子炉内で照射を行った試料を再度二硫化炭素に溶解したときに、どれぐらいの放射能比になるか調べた結果を図1bに示した。この結果、20-30%しか溶解しないことが分かり、更に、再度HPLC分離を

行ったところ1-2%しかその期待される位置に現われなかった。これらは、放射線効果によるためと考えられる。しかし、後者による影響を推定するため、 ^{140}La をトレーサーにしてガンマ線照射によりそのLa/フラーレンの放射線による分解についても調べた。ただし、どのLa/フラーレンでどの程度起こるのかは明確でないが、分離していない物質中ではある程度の分解量が観測された。この現象がフラーレンを構成している炭素の電子との相互作用によってフラーレンが破壊される確率などとの検討はこれから行う予定である。

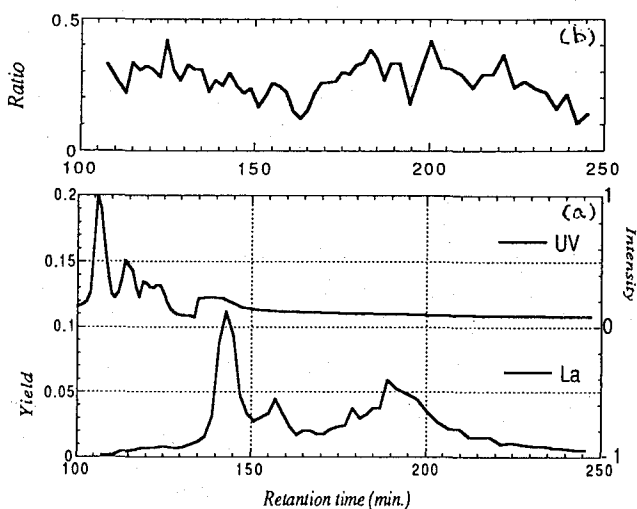


Fig.1 Elution curves obtained by NAA and activity ratio between dissolved CS_2 and overall.

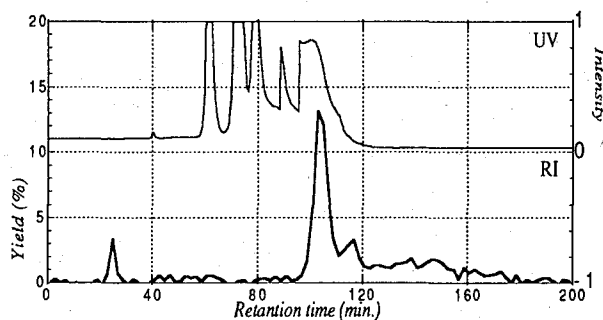


Fig. 2 Elution curves of radioactive La/fullerene separated by HPLC and using by UV and RI detector.

RADIATION EFFECT FOR La/FULLERENE

Keisuke SUEKI, Kanako KOBAYASHI, Kouichi KIKUCHI, Kenji TOMURA*, Kohtarō YAMAUCHI, Youji ACHIBA, and Hiromichi NAKAHARA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

* Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

The crude extracted by CS_2 from the soot was included normal fullerenes and metallofullerenes. In the present work, investigations on the metallofulleren involving La were performed by the neutron activation analysis and by the tracer (^{140}La) experiment. The each fraction which eluate by HPLC with polystyrene column and toluene solvent was performed by the NAA. The elution curve was shown some La/fullerene peaks. The crude which activated by neutron eluate by HPLC and measured γ -ray on-line. The result obtained elution curve which show La/fullerene peaks too. Radiation effect for La/fullerene can be reported degree of atomic recoil by prompt γ -rays and electron scattering by γ -rays irradiation.

(静岡大理、*静岡県立大・院生活健康科学)

○赤井五郎、吉岡潤江、吉岡寿*、長谷川園彦

【**緒言**】 今迄の報告において、我々は DNA鎖の γ 線による切断に対して、緑茶浸出液及びその成分であるL-アスコルビン酸のNa塩 (Na-Asc) 並びにエピガロカテキンガレート (EGCg) が防御効果を示す事を紹介した。^{1) 2)} DNA鎖切断は水の γ 線による分解生成物である水酸ラジカル ($\cdot\text{OH}$) による攻撃の為であり、Na-AscとEGCgの防御効果はそれらが $\cdot\text{OH}$ のスカベンジャーとして働く為であると考えた。この $\cdot\text{OH}$ は非常に反応性に富む化学種であるため、検出は非常に困難である。現在用いられている $\cdot\text{OH}$ 測定法の中で最も信頼度の高い方法は、ESR-スピントラッピング法であると考えられる。しかし、この方法を用いた場合、スカベンジャーとしての $\cdot\text{OH}$ とNa-Asc又はEGCgとの反応に関する具体的なデータはほとんど無い。そこで、ここではトラッピング試薬として5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) を用いて、固相スピントラッピング法により、これらの反応性に関する詳細な検討を行ったので報告する。

【**実験**】 **試料の調製**：DMPO (LABOTEC製) を15 μl 取り、Na-Asc (和光、特級) の水溶液 ($10^{-2}\text{M} \sim 10^{-6}\text{M}$) 185 μl を加え、1~2秒間振とうし均一に混合した。この溶液を内径0.8mmの毛細管 (Drummond社製、75 μl のマイクロピペット) に吸い入れ、両端をガスバーナで封管した。封管後、直ちにドライアイス-メタノール (-70°C) で固化させた。

EGCg (栗田工業製、純度98%以上) の水溶液の場合も同様に調製した。**実験操作**：-70°Cで凍結したサンプルは、 ^{60}Co γ 線源より等距離の位置になるようにデュワーびんの中に並べた。これをターンテーブル上で50時間均一照射した (線量率60Gy/h、全線量3kGy)。照射終了後、サンプル管をドライアイス-メタノール溶液から取り出し、水中に入れて、サンプルを素早く溶解させた後、ESR分光器にセットした。溶解直後の時間を0時間とし、経過時間に対して、スペクトルがどのように変化していくかを調べた。

【**結果と考察**】 **-70°CにおけるDMPO-OH付加体の安定性**：Fig. 1 に-70°Cで照射したNa-Asc又はEGCgを含まない系でのコントロール用試料のスペクトルを示す。スペクトルには、

DMPO-OH付加体に特徴的な4本線 ($a_{\text{N}}=1.5\text{mT}$, $a_{\text{H}}=1.5\text{mT}$) の強い吸収が観測されるが、室温で照射した場合には、このシグナルは観測されない。なぜなら室温でのDMPO-OHの寿命は非常に短いからである。Fig. 1には、DMPO-OH吸収スペクトル以外に見られる弱い吸収スペクトルは水素ラジカルの付加体 (DMPO-H) として帰属される ($a_{\text{N}}=1.6\text{mT}$, 2個の等価なプロトン $a_{\text{H}}=2.2\text{mT}$)。固相中 (-70°C) でのDMPO-OHの安定性を調べる為に、照射終了後の試料を-70°Cで三日間放置した後、室温に戻して測定したが、強度変化は見られなかった。この結果より、-70°CにおけるDMPO-OH、並びにDMPO-Hは室温の場合と異なり、極めて安定である事がわかった。

-60°C~-5°Cの温度領域における固体試料のスペクトルから得られた情報：温度可変装置により-60°Cから-5°Cの間の固体スペクトルを解析した結果、① $\cdot\text{OH}$ および $\cdot\text{H}$ のDMPO付加体は-70°Cでの照射過程で、既に生成していたこと、②DMPOに由来するラジカルや他の活性酸素

のラジカルは生成していないことが分かった。

照射線量と生成するDMPO-OHの量の関係：DMPO-OHの量は -70°C では吸収線量に比例して増加していった。DMPO-OH強度の室温における経時変化：照射後の試料を室温に戻すとDMPO-OH強度はFig. 2, 3に示すように時間の経過と共に減衰していった。これらの曲線の時間0に外挿した値(初期値)は、 -70°C での固体中で生成したDMPO-OHの量に比例する。さらにこの量は固体の中で生成した $\cdot\text{OH}$ の量に比例することになる。[Na-Asc][EGCg]の影響：種々の濃度のNa-Ascを共存させた固体照射試料の場合、 $10^{-6}\sim 10^{-4}\text{M}$ ではコントロール試料と同様にDMPO-OHとDMPO-Hのみのスペクトルが観測されたが、 10^{-3}M 、 10^{-2}M ではこれらのスペクトルは全く見られず、非常に弱いアスコルビン酸ラジカルによるダブルレットのスペクトルが観測された。 $[\text{Na-Asc}] = 10^{-6}$ 、 10^{-4}M では $\cdot\text{OH}$ の量に対しFig. 2のような濃度依存性を示した。一方、EGCgを共存させた固体照射試料では、Fig. 3に示す結果が得られた。EGCgの場合、初期値では $\cdot\text{OH}$ の濃度依存性は見られなかったが、DMPO-OHの消去機能については両者とも濃度依存性を示した。

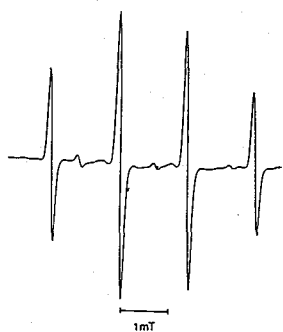


Fig.1 ESR spectrum of γ -irradiated sample

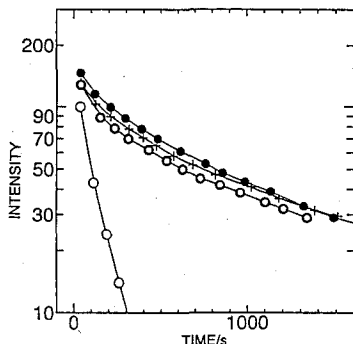


Fig.2 Dependence of ESR intensity of DMPO-OH aduct on [Na-Asc] and the change on standing.

[Na-Asc]:+ 0M, ● 10^{-6}M , ○ 10^{-5}M , ○ 10^{-4}M

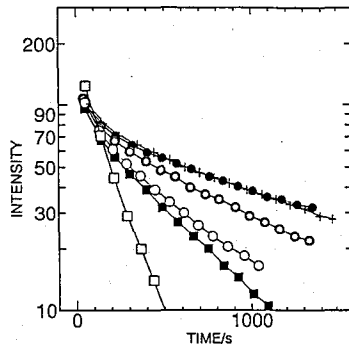


Fig.3 Dependence of ESR intensity of DMPO-OH aduct on [EGCg] and the change on standing.

[EGCg]:+ 0M, ● 10^{-6}M , ○ 10^{-5}M , ○ 10^{-4}M , ■ 10^{-3}M , □ 10^{-2}M

1) 日本化学会第63春季年会講演予稿集 I p530

2) 第36回放射化学討論会講演予稿集 p160

PROTECTION EFFECT OF GREEN TEA EXTRACT ON DNA DAMAGE BY GAMMA-RAY (3)

— REACTIVITY OF HYDROXYL RADICAL AT -70°C —

Goro AKAI, Hiroe YOSHIOKA, Hisashi YOSHIOKA*, Kunihiro HASEGAWA, Faculty of Science, Shizuoka University, *Division of Environmental Health Sciences, University of Shizuoka

Sodium L-ascorbate (Na-Asc) and (-)-epigallocatechin gallate (EGCg), components of green tea extract, showed protection effect on DNA damage by γ -ray. This was considered as the results of the scavenging of the hydroxyl radical formed by γ -ray radiolysis of water. The quantity of the hydroxyl radical and the scavenging effect of Na-Asc and EGCg were examined by solid-state spin trapping using DMPO.

(静岡大理、*静岡県立大・院生活健康科学)

松岡猛、○吉岡潤江、吉岡寿*、長谷川罔彦

[緒言]

緑茶には、様々な薬効があることは昔から知られているが、最近、その渋み成分であるカテキン類の持つ抗酸化作用、抗ガン作用が注目を浴びている。その中でもエピガロカテキンガレート(EGCg)の作用が大きく、突然変異抑制効果¹⁾を示したり、近年では、皮膚、腸、胃、肝臓等の発ガン²⁾を、又ガン細胞の肺への転移³⁾等を抑制する効果がある事が、組織レベル²⁾、細胞レベル³⁾での研究で報告された。これらの突然変異や発ガンという現象には、DNA鎖切断という化学的過程が含まれる。そして、このDNA鎖切断は、放射線によっても誘発されることはよく知られている。我々はこれまでに、このDNA分子に緑茶浸出液やその主成分であるEGCgを共存させる事により、DNA鎖切断が著しく抑制される事を分子レベルの系で報告した。そしてESR-スピントラッピング法により、これらが・OHのスカベンジャーとして働いていることを推定した。

ところで、生体必須元素である鉄は生体内で電子伝達等の重要な役割をはたしている反面、DNA鎖切断とも深い関わり合いを持っている。しかし、その機構については充分な解明はなされていない。そこで今回我々は、① γ 線照射及び未照射の場合について、DNA鎖切断に対する鉄(II)の濃度依存性、並びに②EGCgの抑制効果について調べた。更に③どのような機構で鉄がDNA損傷に関係するのか、またEGCgがどのような機構で抑制するのかについても検討したので報告する。

[実験]

DNA試料：プラスミドpUC18DNA、試薬：EGCg、FeCl₂、SSC buffer (0.15M NaCl+0.015M Na-citrate) エタノール、カタラーゼ、スーパーオキシドディスムターゼ(SOD)。装置及び実験操作については第36回放射化学討論会要旨集p160に記載。

[結果及び考察]

①鉄(II)濃度の影響：DNAのSSC緩衝溶液中に種々の濃度のFeCl₂を添加し、⁶⁰Co γ 線を照射した試料、及び未照射試料について、DNA鎖切断の割合(ここではCCC残存率で表す)に対するFe(II)の濃度の影響を調べた。その結果をFig. 1に示す。吸収線量42Gy(一定)で[Fe(II)]の影響をみると[Fe(II)]=0の時は、DNAの残存率は未照射に対して60%であった。[Fe(II)]=10⁻⁴Mを越えると、残存率は未照射試料、照射試料共に急激に減少していき、OC formの他にL formまで生成した。そして未照射の場合でも、Fe(II)はDNA鎖切断に深い関わり合いを持っている事が図より明らかである。②EGCgの濃度の影響：Fig. 1で示した[Fe(II)]=3x10⁻⁴Mを含むDNA試料に、種々の濃度のEGCgを添加し、上記と同一条件での⁶⁰Co γ 線照射試料及び未照射試料について、DNA鎖切断に対するEGCgの抑制効果について調べた。その結果をFig. 2に示す。図から明らかのように、 γ 線照射の場合においても、未照射の場合においても、EGCgの濃度の増加と共にCCCの残存率は大きくなっていき、EGCgが防御効果を示すことが分かった。③DNA鎖切断のメカニズムの検討：1) γ 線照射を行わなく

でも、Fe(II)の濃度の増加とともに、著しいDNA鎖切断が起こった。この鎖切断の過程において、金属イオンの酸化還元反応が関与しているかどうかを調べる為に、FeCl₂の代わりに価数の変化を起こさないZnCl₂を添加し、未照射の場合のDNA鎖切断の割合を調べた。その結果、[ZnCl₂]=10⁻⁴M迄はDNA鎖切断は起こらなかった。従って、DNA鎖切断の過程には金属イオンの酸化数の変化が関係している可能性があると考えた。2)次に生体内においては、鉄の酸化数の変化は、活性酸素の発生と関係する場合が多い。従ってこの系においても活性酸素が生成し、それがDNA切断を引き起こしている可能性もあると考えた。そこで、活性酸素(·OH, H₂O₂, O₂)に対するスカベンジャー(エタノール、カタラーゼ、SOD)を用いて、DNA切断が抑制されるかどうかについて調べた。Fig.3にエタノールについて得られた結果を示す。またその反応機構について考察したので報告する。

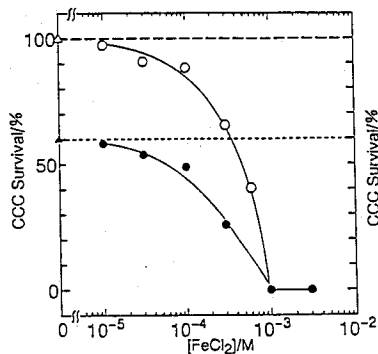


Fig.1 Effect of [FeCl₂] on Survival of CCC form DNA

△---non irradi. DNA ○---non irradi. DNA+FeCl₂
 ▲---irradi. DNA ●---irradi. DNA+FeCl₂
 [DNA]=0.0185 μg/μl total Vol.=10 μl
 Dose rate=20.5Gy/h irradiation time=2h

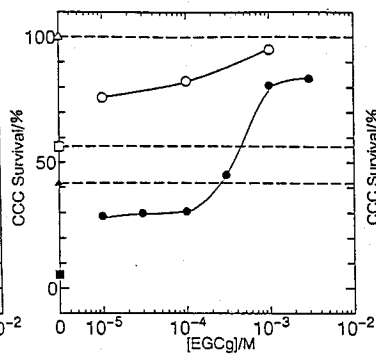


Fig.2 Effect of [EGCg] on Survival of CCC form DNA

△---non irradi. DNA ▲---irradi. DNA
 ●---irradi. DNA+FeCl₂+EGCg
 ■---irradi. DNA+FeCl₂
 □---non irradi. DNA+FeCl₂
 ○---non irradi. DNA+FeCl₂+EGCg
 [DNA]=0.0185 μg/μl total Vol.=10 μl
 Dose rate=20.5Gy/h irradiation time=2h

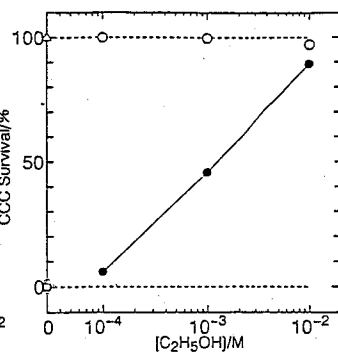


Fig.3 Effect of [C₂H₅OH] on Survival of CCC form DNA

△---DNA ○---DNA+Fe(II)
 ●---DNA+Fe(II)+EtOH
 [DNA]=0.0185 μg/μl [FeCl₂]=10⁻⁴M
 total Vol.=10 μl standing time=2h

1) T. Kada et al Mutation Research 150(1985) 127-132

2) 第50回日本癌学会抄録東京1991年p17

3) S. Taniguchi et al Cancer Letter 65(1992) 51-54

[謝辞] 使用したpUC18DNAを調整していただいた吉永光一先生、貴重なアドバイスをいただいた大森巍先生に深く感謝の意を表します。

PROTECTION EFFECT OF GREEN TEA EXTRACT ON DNA DAMAGE BY GAMMA-RAY (4) EFFECT OF IRON(II)

Takeshi MATSUOKA, Hiroe YOSHIOKA, Hisashi YOSHIOKA, Kunihiro HASEGAWA, Faculty of Science, Shizuoka University, *Division of Environmental Health Sciences, University of Shizuoka.

DNA scission occurred by γ -ray irradiation under the presence of Fe(II). But certain amount of DNA scission was already observed only by the presence of Fe(II) without γ -ray irradiation. (-)-Epigallocatechin gallate, a component of green tea extract showed the protection effects against the DNA scission on by Fe(II) and by γ -ray under the presence of Fe(II). The mechanism was examined from the viewpoint of reactive oxygen species.

