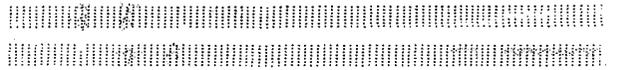


# B 会 場







テルル鉱物中の $^{129}\text{I}$ 都立大理<sup>\*</sup>, 東大核研<sup>\*\*</sup> 高木 仁三郎<sup>\*</sup>, 田中重男<sup>\*\*</sup>

テルル鉱物を含む岩石中のキセノンの同位体比の異常については、既に多くの実験データが報告され、 $^{130}\text{Te}$ の二重 $\beta$ 崩壊による $^{130}\text{Xe}$ の過剰は別に於て、 $^{129}\text{Xe}$ と $^{131}\text{Xe}$ に大気中の同位体存在比を上まわゆる異常存在が確認されている。この原因について多くの説が出されているが、主として、1) ウラン-トリウムからの $\alpha$ 粒子が周囲の岩石と $(\alpha, n)$ 反応を起して生じた中性子が $^{128}\text{Te}$ ,  $^{130}\text{Te}$ に捕獲されて、 $^{129}$ ,  $^{131}\text{Xe}$ が生じた。2) ミュー中間子とテルルの相互作用によるとする説。このミュー中間子の源としては、過去における我々の銀河系中心の爆発によって高エネルギー中性微子が発生し、これが地下の物質中の電子と相互作用を起して高いミュー中間子束が発生したとする。3) テルル鉱物が固化する前の熱水溶液中にウラン等からの影響で $^{129}\text{I}$ ,  $^{130}\text{Xe}$ の各同位体等が多量に存在し、これが結晶化のときによりこまれたとするもの、の3つの仮説が存在し、それぞれ一長一短である。

我々以上2)の仮説をたゞで、<sup>D)</sup>その実験的検証として、Te鉱物中の $^{129}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 1.7 \times 10^7 \text{y}$ )を検出・定量することを試みている。テルル鉱物中には見い出される $^{129}\text{Xe}$ が、如何なるプロセスにしろ、テルルの核反応に由来するものとするれば、当然 $^{129}\text{I}$ を経由するはずである。(例えは $^{128}\text{Te}(n, \gamma)^{129}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{129}\text{I} \xrightarrow{\beta^-} ^{129}\text{Xe}$ ,  $^{130}\text{Te}(\mu^-, n)^{129}\text{Sb} \xrightarrow{\beta^-} ^{129}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{129}\text{I} \xrightarrow{\alpha} ^{129}\text{Xe}$  etc.), したがって、テルル鉱物を含む岩石中に $^{129}\text{I}$ を検出・定量することはできれば $^{129}\text{Xe}$ の生成過程を知る有り字がかりとなる。このような目的で現在までに若干のTe鉱物から、 $^{129}\text{I}$ を分離・抽出すべく実験を行ってきた。これまでに予備的な結果を得たのでここに報告する。

[試料] 宮城県大谷産の $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  (Tetradymite)を含む岩石約200gr(テルル12grを含む), および北海道平取産の自然テルルを含む岩石約300gr(テルル60grを含む)の2試料を入手し、硝酸トリウムによって適当に重液分離し、濃縮後以下の操作を行った。

[Iの分離]  $\text{I}^-$ および $\text{IO}_4^-$ 担体の存在下で、蒸留フラスコ中で永冷しながら濃硝酸によりテルル鉱物を溶解し、後 $\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{IO}_4^-$ の酸化還元を繰返しながら $\text{I}_2$ を蒸留分離し、 $\text{CCl}_4$ による溶媒抽出を繰返して精製したのち、 $\text{PdI}_2$ とした。

[ $^{129}\text{I}$ の定量] 極微量の $^{129}\text{I}$ の定量手段として、放射化学分析法によった。すな

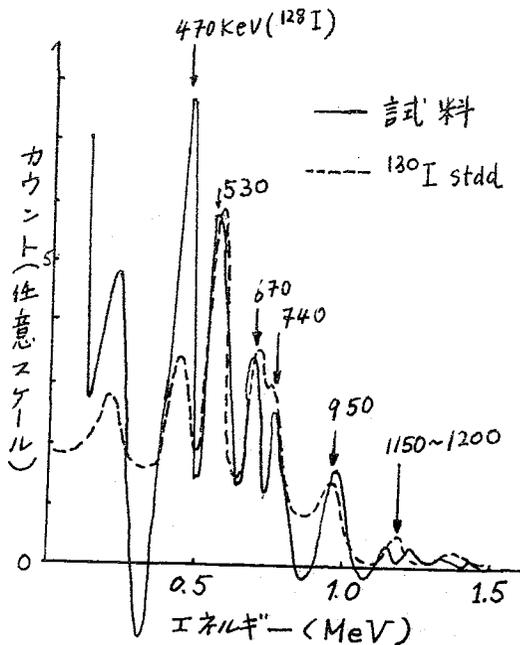
から、 $PdI_2$  試料を、原研 JRR-2 気送管で熱中性子束  $8 \times 10^{13} / \text{cm}^2 \text{sec}$  で 20 分間照射し、 $^{129}I(n, \gamma)^{130}I$  により生成する  $^{130}I$  ( $T_{1/2} = 12.6 \text{hr}$ ) の  $\gamma$  線放射能を追跡した。

【測定試料の作製】 照射した  $PdI_2$  試料から測定試料を作るにあたっては、色々な化学処理法を検討したが、最終的には次のような方法で良い結果を得た。

照射  $PdI_2$   $\longrightarrow$   $I_2$  昇華装置中で加熱分解  
 $\longrightarrow$   $I_2$  の捕捉、溶媒抽出法による精製  
 $\longrightarrow$   $PdI_2$  として測定

【 $^{130}I$  の測定】  $^{130}I$  の生成放射能はきわめて弱いと予想され、また担体の  $^{129}I$  の存在のため  $^{129}I(n, \gamma)^{128}I$  ( $T_{1/2} = 25 \text{min}$ ) および  $^{129}I(n, 2n)^{126}I$  ( $T_{1/2} = 13 \text{d}$ ) の妨害があって測定が難しい。 $^{130}I$  の測定は銻山微弱放射能測定器内の低レベル  $\gamma$  線スペクトロメータを用いて行った。 $\gamma$  線スペクトルおよび  $\gamma$ - $\gamma$  同時計数スペクトル測定を時間を追って行った。

【結果】 初期に実験を行った大谷鉱石については、不純物の混入があったらしく、確かな実験結果が得られなかった。手箱鉱石については、現在まで実験が進行中であるが、これまでの予備的結果によれば、 $^{129}I$  の存在に由来すると考えられる  $^{130}I$  の  $\gamma$  線スペクトルが認められる。この結果を図に示してある。同時に示した  $^{130}I$  の標準は、 $^{129}I$  (購入品) 試料に上と全く同様な化学操作を行って照射測定したものである。これは  $^{130}I$  の影響を差し引いた後のスペクトルであり、530, 670-740, 950, 1150-1200 の各エネルギーに  $^{130}I$  のものと認められるピークがみられる。計数率が小さく確定的ではない。530 keV と 670-740 keV のピークについては、その崩壊を追跡し、 $^{130}I$  の半減期 (12.4hr) で崩壊するこゝが確認された。現在はこれら試料につき  $\gamma$ - $\gamma$  同時計数法により  $^{130}I$  の確認をすべく努力している。 $^{129}I$  の存在の意味する所について考議する。



1) J. Takagi et al. J. Geophys. Res. 72, 2267 (1967)

深海底泥中の  $Al^{26}$  と  $Be^{10}$ 

田中重男<sup>\*</sup>, 坂本浩<sup>\*</sup>, 井上照夫<sup>\*</sup>, 高木仁三郎<sup>\*\*</sup>, 植本道子<sup>\*\*\*</sup>  
 (\*東大校研, \*\*都立大, \*\*\*農工大)

表1に示した深海底泥試料より  $Al$  および  $Be$  を抽出し, その中の  $Al^{26}$  ( $T_{1/2}=7.4 \times 10^5$  年;  $\beta^+$ ,  $\gamma$ ) および  $Be^{10}$  ( $T_{1/2}=2.5 \times 10^6$  年;  $\beta^+$ ,  $\alpha$ ) の比放射能を測定し, 表2, 表3に示す結果を得た。これらの結果をまとめて表4のよりに整理してみると表1と表2のコアサンプル全体の平均として  $0.03 \pm 0.03$  という  $Al^{26}/Be^{10}$  比が得られる。

(表3のコアサンプルは  $Al^{26}$ ,  $Be^{10}$  とともに検出限界以下であるので正確な値しか得られなかった。) この比は文献(1)に連報し文献(2)で Yokoyama が引用した値と本質的には同じ値である。この比より  $Al^{26}$  および  $Be^{10}$  の生因を分析した宇宙塵の地球への降下に関する議論をするのであるが, 現在それに必要な核反応の実験を進めているのでその結果を待って確定的な議論をしたい。

文献(1) Tanaka et al., Science 160 1348 (1968)

(2) Yokoyama, Nature 220 1016 (1968)

表1 処理試料の記述

航海名	採泥地点	コア	試料番号	海底よりの深さ (cm)	乾燥重量 (g)
JEDS-3'	23°07' N 135°45' E 5439m deep	7.8cmφ 95% 1/2	1A	0-23	136
			1B	23-47	151
			2A	47-73	143
			2B	73-100	178
			3A	100-121	144
			3B	121-143	132
			4A	143-168	182
			4B	168-193	156
KH-67-2 St. 1	39°47' N 145°44' E 5205m deep	7.8cmφ 95% 3/4	A	0-23	228
			B	23-46	239
			C	46-89	601
KH-67-5 St. 57II	15°48' N 168°12' W 5200m deep	12cmφ 95% 3/5	D	0-20	633
			Q	20-40	714

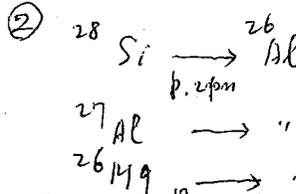
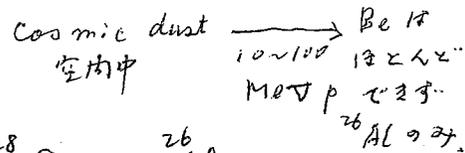
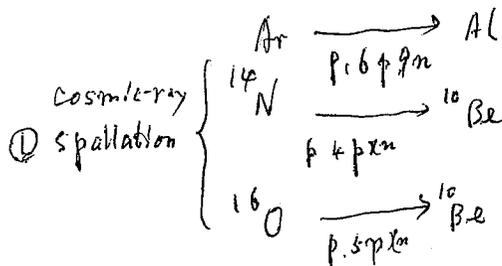


表2 Al<sup>26</sup>の測定結果

Sample NO	Al <sup>26</sup> [dpm/kg (dry wt)]
(1A+1B)	0.14 ± 0.27
(2A+2B)	-0.08 ± 0.32
(A+B)	0.22 ± 0.19
C	0.09 ± 0.13
P	0.06 ± 0.09
Q	-0.04 ± 0.11
A	0.43 ± 0.35
B	-0.08 ± 0.34
C	0.16 ± 0.14

表3 Be<sup>10</sup>の測定結果

Sample NO	Be <sup>10</sup> [dpm/kg (dry wt)]	
1A	7.76 ± 2.09	Counted on Oct. 4 ~ Oct. 12 1968
1B	6.86 ± 2.82	
2A	4.78 ± 3.16	
2B	7.62 ± 3.41	
3A	0.63 ± 2.31	
3B	-0.16 ± 7.6	
1A	7.80 ± 2.31	Counted on Feb. 23 ~ Mar. 14 1969
4A	4.25 ± 2.42	
4B	1.01 ± 3.51	
A	2.85 ± 0.64	
B	0.50 ± 1.35	
P	0.87 ± 1.28	
Q	0.24 ± 0.43	Counted on May. 29 ~ June 25 1969
A	2.73 ± 0.39	
B	2.37 ± 0.92	
C	4.5 ± 0.5	

表4 結果まとめ

Sample	Specific Activity [dpm/kg (dry wt)]		Al <sup>26</sup> / <sub>Be<sup>10</sup></sub>
	Al <sup>26</sup>	Be <sup>10</sup>	
<sup>*</sup> 1A, 1B, 2A, 2B	0.05 ± 0.21	7.2 ± 1.2	0.01 ± 0.03
A, B	0.20 ± 0.15	2.7 ± 0.3	0.07 ± 0.05
P, Q	0.02 ± 0.06	0.3 ± 0.4	0.07 ± 0.23

\* 各試料間の差を無視して全測定結果の総平均をとる。

$^{241}\text{Am}$  中性子核分裂の質量収率について

京大工研 西 朋太 藤原一郎 石橋道弘  
 ○中原弘道 今西信嗣 岡本弘信

著者等は  $^{241}\text{Am}$  中性子核分裂についての一連の研究の一端として質量収率を求めた。今までに熱中性子で照射した文献がないので、まず、収率曲線の谷の部分の深さを知ることとを第一目的とし、次に非破壊法により高収率部分の形を決めることとを第二目的とした。又、カドミウムを使用することによって  $0.3\text{eV}$  と  $0.5\text{eV}$  にある共鳴核分裂の peak-to-rough 比に対する影響を求めることとを第三目的とした。

(1)  $^{241}\text{Am}$  塩化物を陰イオン交換樹脂で精製し、混入していた  $^{239}\text{Pu}$  ( $\sim 1/400$ ) を除いた。精製した Am を約  $900\mu\text{g}$  取り、アルミ箔上で乾燥させ、アルミ箔でよく包んで KUR の黒鉛中性子柱で  $10\sim 30$  時間照射した。照射後、Ba, Ag, Cd と Los Alamos 法で分離精製し、 $20\text{cc Ge(Li)}$  検本器を使って  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{1139}\text{Ag}$ ,  $^{117m,9}\text{Cd}$  の収量を求めた。ターゲット量は  $60\text{ g/eV}$  の線から定め、中性子束は Au 箔を同時照射して求めた。(照射位置での Au に対するカドミウム比は約  $5000$  であった。) 報告されている  $^{117}\text{Cd}$  の decay schemes は皆、くい違っており使用できず、 $^{116}\text{Cd}$  ( $n, \gamma$ ) 反応で  $^{117}\text{Cd}$  を生成し、milking 法で  $^{117\text{m}}$  の  $\gamma$  線から、並成された  $^{117g}$ ,  $^{117m}\text{Cd}$  の量を定め、 $\gamma$  branching ratio を求めた。この実験結果を第一表に示し、使用した nuclear data をも含めて示した。

(2) 精製した Am 約  $900\mu\text{g}$  をアルミ箔上で乾燥させ (ターゲットの厚さは  $\sim 100\mu\text{g/cm}^2$ )  $0.2\text{mm}$  厚のプラスチック枠をその上にのせ、 $5.4\text{ ngAl/cm}^2$  のアルミ箔をのせてサンドイッチにしてターゲットとした。照射は KUR の Pn-3 の位置 (Au に対するカドミウム比は約  $6$  である) で  $40\text{分}\sim 60\text{分}$  間行った。この方法で  $14$  種類の相対収率を求められた。相対収率は (1) で求めた  $^{139}\text{Ba}$  の収率で絶対化した。第一表に示すように、高収率部分は中性子スペクトルの影響をあまり受けないので、この絶対化の方法は承認される。又、ターゲットの厚さは飛程の相違を無視できる程度薄くから  $1\sim 2\%$  程度の誤差範囲内では、ターゲットの厚さに対する補正は必要でない。この実験の結果を第二表に示した。同表には (1) で求めた質量収率と、Cu ningham<sup>(a)</sup> による高収率部分の値をも示した。(彼は Reactor neutron を使用した。)

(3) (1) の方法で作成した  $^{241}\text{Am}$  ターゲットを KUR の Pn-3 の位置で  $20\text{分}\sim 60\text{分}$  間照射した。この時、 $1\text{mm Cd}$  をターゲットに巻いた場合、 $2\text{mm Cd}$  を巻いた場合、及び何も巻かない場合の 3 種類にわけた。  $1\text{mm Cd}$  と巻くと、マックスウェル分布の部分と  $0.3\text{eV}$  の共鳴ピーク部分の中性子にかたつけられるし、 $2\text{mm Cd}$  では、 $0.5\text{eV}$  の共鳴ピーク部分の中性子も大部分かたつけられる。(1) と同様の化学操作と  $\gamma$  線測定から、 $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{1139}\text{Ag}$ ,  $^{117m,9}\text{Cd}$  の相対収率を求めた。漸定的な結果を第二表に示す。

Table I. Absolute Mass Yield

	$E_{\gamma}$ (keV)	$T_{1/2}$	$\gamma$ -branch (%)	Mass Yield (%)
$^{139}\text{Ba}$	166	83.0 <sup>m</sup>	22.4	$8.70 \pm 0.31$
$^{140}\text{Ba}$	537	12.8 <sup>d</sup>	23.6	$5.60 \pm 0.14$
$^{113g'}\text{Ag}'$	298	5.3 <sup>h</sup>	7.22	$0.40 \pm 0.02$
$^{117m}\text{Cd}$	1998	3.4 <sup>h</sup>	21.9	$(2.58 \pm 0.57) \times 10^{-2}$
$^{117g}\text{Cd}$	1577	2.4 <sup>h</sup>	16.3	

(考察する結果)

同一で軽い質量ピークの  
平均質量は  $(100.6 \pm 0.5)$ ,  
重い方は  $(137.4 \pm 0.5)$  であ  
る。重い方のピークにはかなり  
の fine structure があり、  
 $A=133, 135$  は一般にみられ  
ているように shell の影響を  
かなり受けているようである。  
 $A=137 \sim 139$  の収率は  
意外に高い。国中で 1  
% 以上の収率を記録に達  
させたとき、軽い方のピーク  
は  $(95.8 \pm 3.5)\%$ , 重い  
方のピークは  $(100.4 \pm 4.5)\%$   
程度になる。→

Table II. Yield Ratios

	$^{140}\text{Ba} / ^{139}\text{Ba}$	$^{113g'}\text{Ag}' / ^{139}\text{Ba}$	$^{117m,g}\text{Cd} / ^{139}\text{Ba}$
PN* without Cd	$0.672 \pm 0.007$	$(6.47 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	$(3.05 \pm 0.32) \times 10^{-3}$
PN with 1mm Cd	$0.684 \pm 0.065$	$(1.00 \pm 0.04) \times 10^{-1}$	$(1.04 \pm 0.14) \times 10^{-2}$
PN with 2mm Cd	$0.693 \pm 0.034$	$(5.21 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	$(4.90 \pm 0.57) \times 10^{-2}$
TC**	$0.666 \pm 0.025$	$(6.94 \pm 0.31) \times 10^{-2}$	$(2.96 \pm 0.65) \times 10^{-3}$

\* Irradiation by the pneumatic tube at the position where the Cd ratio with Au is about 6.2.

\*\* Irradiation at the thermal column.

→ 質量分割の非対  
称性を表わす

$$[(M_2 - M_1)/A]^2$$

$(0.023 \pm 0.002)$  で

Swiatecki<sup>(6)</sup> の systematics

によく合う。つまり、

非対称性の fissionability

parameter  $Z^2/A$  の関

数として説明され

得る。

平均中性子数

は約 4.0 である。

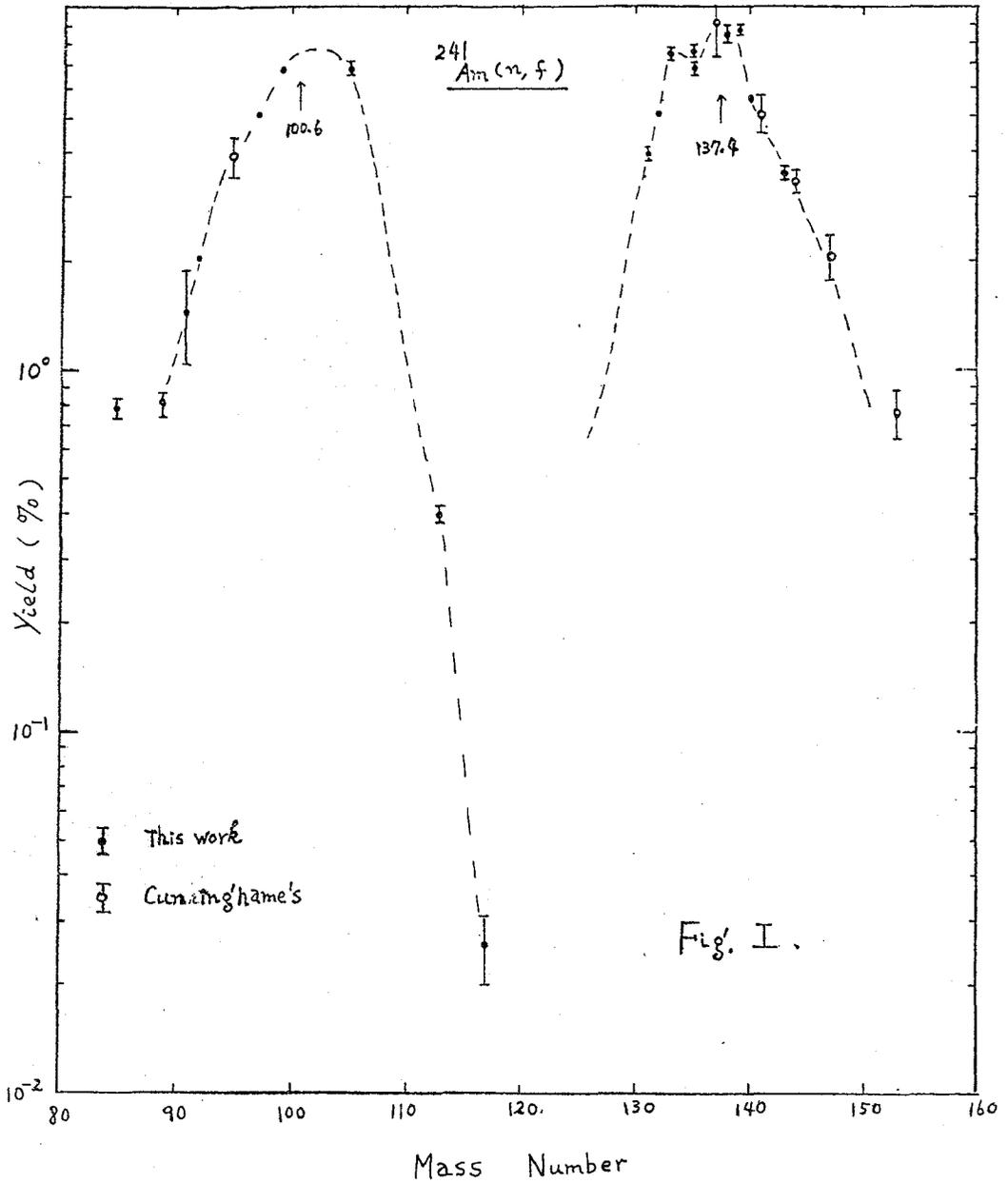
同一でピーク区

の中心 (FWTM) を

ソフト 1% の幅か

らわかるように低

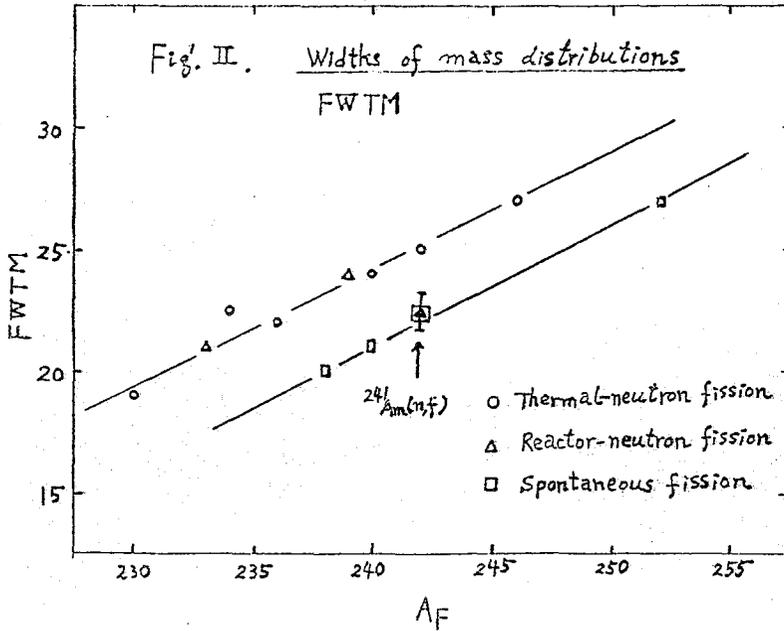
エネルギー (eV ~ keV)



$^{241}\text{Am}$  中 核子核分裂は自然核分裂と同様 'barrier penetration' により、主に起  
 っていると考えられる。

peak-to-trough 比の結果は現在解析中である。又、質量収率から saddle の  
 標相と推定することは非常に困難ではあるが、Second minimum の仮説や、

two kinds of fission path の考え方: どの程度言及できるか、検討中である。



### References

- (a) J. G. Cuninghame, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 1 (1957)  
 (b) W. J. Swiatecki, Phys. Rev. 100, 936 (1955)

## 核分裂片の Most Probable Charge の計算

京大工研 西 朋太 中原弘道 ○岡本私信

ある mass chain  $A$  に対する charge distribution 及びその分布内の most probable charge  $Z_p$  は scission の状態を知る手懸りの一つである。理論的方法の一つに、均一に荷電している液滴模型によって scission 時の変形エネルギー  $D_1, D_2$  を求め potential energy  $P = D_1 + D_2 + E_{Mc}$  ( $E_{Mc}$ : 相互核分裂片 Coulomb エネルギー) を最小にする時の値を  $Z_p$  として得る。ところが核分裂片の shell 効果はこれまで十分に考慮されていない。

他方 Wing & Fong は実験的に得られた核分裂片の運動エネルギー・即ち中性子分布に基き、運動エネルギーの項と変形エネルギーの項を  $A$  の関数とおいて  $Z_p$  を得た (1)。彼らの場合 shell 効果を考慮しているが実験的すぎる嫌いがある。

幸いにも最近 Myers & Swiatecki が shell 効果及び原子核の変形を一貫して考慮した質量公式を提唱した (2)。彼らの質量公式を使って  $^{235}\text{U} + n_{th}$  核分裂片の  $Z_p$  を ECD (equal charge displacement) と MEE (maximum excitation energy) の考え方に基き求めた。

ECD は二つの相補核分裂片の  $Z_{p1}, Z_{p2}$  が  $\beta$  壊変安定線  $Z_{A,1}, Z_{A,2}$  から等しく離れているという仮定に基き、 $Z_{A,1}, Z_{A,2}$  が与えられれば  $Z_{p1} = \frac{1}{2}(Z_p + Z_{A,1} - Z_{A,2})$  より  $Z_{p1}$  が得られる ( $Z_p$ : 核分裂をする核の電荷)。 $Z_A$  は  $(\partial M / \partial Z)_{A, \text{const}} = 0$  の解で与えられる ( $M$ : 質量  $A$ : 質量数)。

ECD に基き shell 効果の項が  $S e^{-\beta^2}$  あるいは  $S(1 - 2\beta^2) e^{-\beta^2}$  で与えられた Myers & Swiatecki の質量公式を用いて得た結果をそれを第 1 図に実線と破線で記す。相方ともに良く shell 効果をあらわしている。更に  $Q_p$  の実験値に基き Dewdney (3) が得た  $Z_A$  の値から計算した結果を実線で記す。

primary mass  $A^*$  がほぼ 90 ~ 150 では質量公式による結果と良く一致している。全体の傾向も合っている。丸印で記した Wahl et al., Strom et al. (4) が放射化学的に求めた値と、ECD による結果とは良く一致している。

MEE は scission 時の核分裂片の変形  $\beta_1, \beta_2$  と変数に含む内部励起エネルギー  $E_x$  を最大にする点を  $Z_p$  とする。変形エネルギー  $D$  を scission 時の質量から基底状態の質量を引いた値とし、相互 Coulomb energy  $E_{Mc}$  を 2 次の Legendre 関数まで逆算した値として  $E_x = Q - D - E_{Mc}$  ( $Q$ : 核分裂の  $Q$  値) が最大となる点を、Newton-Raphson 法に基き KDC-II を使って数値解析的に求めた。得た結果を第 2 図に実線と破線で記した。やはり shell 効果の特徴を良くあらわして

いる。増減の振中はECDの場合に比べて小さいが傾向は似ている。

Armbruster et al (5) が  $\beta$  粒子の測定・KX LX 線の測定から直接的に求めた結果を実線で記す。放射化学的に得られた実験値とはあまり一致せず。しかもECDの場合の傾向とは逆の向き ( $dZ_p/dA'$ ) を示している。

更に詳しく ECD と MEE とを比較してみると、特に  $Z=50$  と  $N=82$  との magic number に囲まれる領域の dip の中に大きな違いがみられた。ECD の場合  $\beta$  壊変安定線上の電荷  $Z_A$  をまず求めるが、 $Z=50$  と  $N=82$  で囲まれる領域は  $A \sim 119$  から  $\sim 141$  までである。第3図の (I) の部分に対応する。この値に基づいて計算した  $Z_p$  は  $Z_A$  の  $A' \sim 119$  から  $\sim 141$  までの傾向をそのまゝ表わす。ところが一方 MEE の場合  $E_x$  を最大にする  $Z_p$  としているため、 $A'$  が 132 前後の第3図の (II) の部分での取扱いであって、第3図の (I) の部分には直接関係しない。(II) の部分では Myers & Swiatecki の質量公式による変形エネルギーに特異性がみられ、 $Z_p$  の dip の中が狭くなっている。実験値がむしろ前者の取扱いによく合うということは、変形を十分考慮した質量公式とはまだ言い辛い状態であるか、あるいは MEE の取扱いが幾分不十分であるからであろう。

以上変形を考慮した質量公式を用いて  $Z_p$  の計算を行ない scission 時の状態を捉えようと試みながら、scission 時の運動エネルギー分布・scission 後のエネルギーの分配・質量収率等の検討も興味ある問題である。

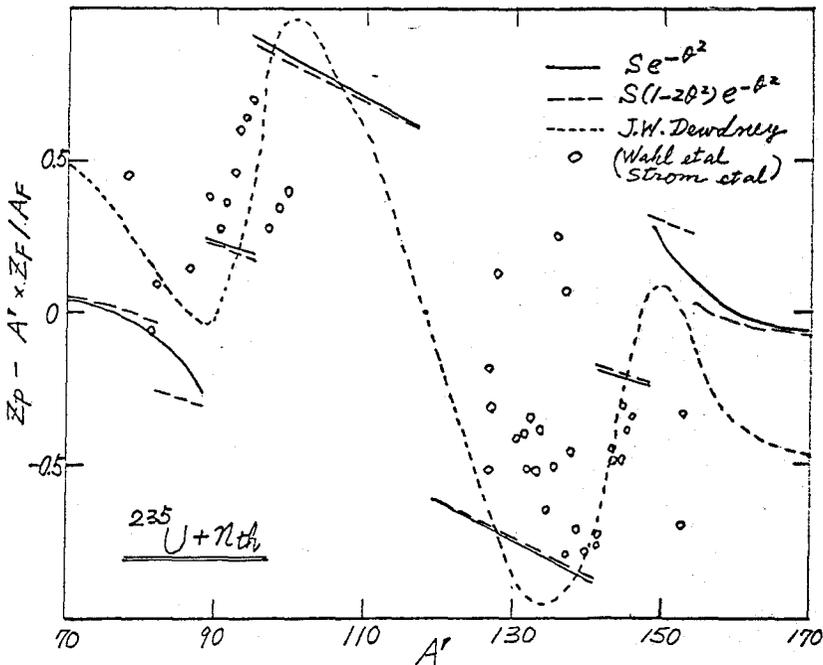


Fig. 1 Most Probable Charge based on ECD

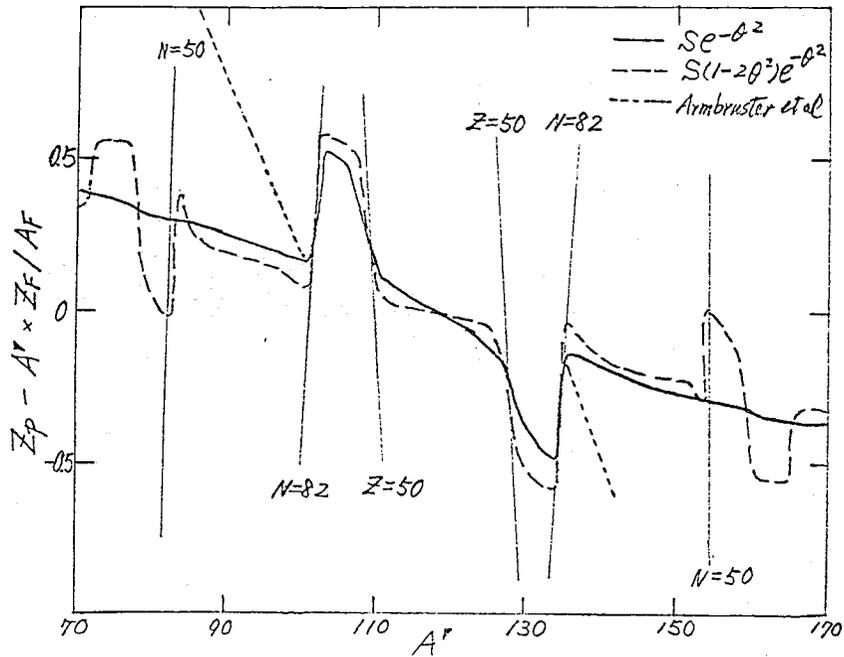


Fig. 2 Most Probable Charge based on MEE

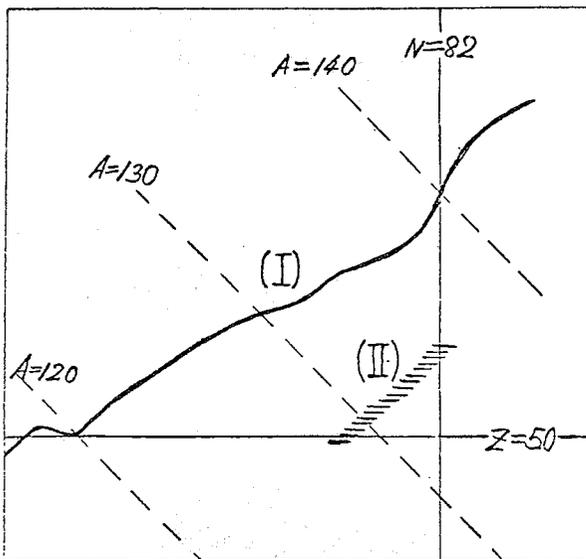


Fig. 3 Relationship between ZA & Zp

#### Reference

- (1) J. Wing & P. Fong ; *Phys. Rev.* 157 1038 (1967)
- (2) W.D. Myers & W.J. Swiatecki ; *Nucl. Phys.* 81 1 (1966) , *Arkiv för Fysik* 36 343 (1966)
- (3) J.W. Dewdney ; *Nucl. Phys.* 43 303 (1963)
- (4) A.C. Wahl et al ; *Phys. Rev.* 126 1112 (1962) P.O. Strom et al ; *Can. J. Chem.* 43 2493 (1965) , *Phys. Rev.* 144 984 (1966)
- (5) P. Armbruster et al ; *Nucl. Phys.* 54 586 (1964)



非対称核分裂におけるZp値の系統性 (II)

1 B 5

原研 ○馬場彦, 梅沢弘一, 馬場澄子, 夏目晴夫, 天野好

1. 荷電粒子によって誘起される重い核の非対称核分裂の研究において核電荷分布は重要な問題であるが、熱中性子誘起または自発核分裂のばあいのように充分な系統性を見出すに到っていない。我々は近末とみに中程度の励起状態で起る核分裂のZp値のデータが質量数ともに充実したことにかんがみて、核電荷分布を系統的に解析することとを試みた。その結果、系統性の鍵を握る要因は核分裂の前後に放出される中性子の数、 $V_{pre}$  および  $V_{post}$  の二つであることを見出した。

2. すでに化学会22年会で報告したように、核分裂前に放出される中性子の数が、 $V_{pre} = E_x / 7.5 + 1.5$  ( $E_x$ は励起エネルギー) で与えられ、一方核分裂後に放出される(速発)中性子の数  $V_{post}$  が低エネルギー核分裂のZpの Terrill の系統性で与えられるとした時に、重い核分裂片のZp値は最も系統的に表わされることを見出された。しかし軽い方の核分裂片のZp値に着目する時、明瞭な矛盾が存在していた。

3. 我々が次に使う方法は、中性子放出について  $V_{pre}$  と  $V_{post}$  の振り分けを試行錯誤的に行うことをやめて、Zp値の全体的な傾向から出来る限り帰納することであった。まずZp値を観測した核種(二次生成核種)の質量数に対してプロットした時、低エネルギー核分裂のばあいと、中程度の励起状態での核分裂のばあいとで著しい違いが認められることに着目した。この違いから我々は、後者では前者に見られる Terrill の系統性が存在せず、 $V_{post}$  は核分裂片の質量数に比例するかまたは一定でなければならぬと結論した。次に放出中性子数の励起エネルギー依存性を求めるために、Zp値の励起エネルギー  $E_x$  についての微分を行った。問題としているエネルギー範囲では荷電粒子の放出は無視出来ると考えられるので、Zpは核分裂核の質量数  $M_c$ 、核分裂生成核の質量数  $M_f$ 、および励起エネルギー  $E_x$  の関数とみよせる。したがって、Zpの微係数は

$$\frac{dZ_p}{dE_x} = \left( \frac{\partial Z_p}{\partial M_c} \right)_{M_f, E_x} \cdot \frac{dM_c}{dE_x} + \left( \frac{\partial Z_p}{\partial M_f} \right)_{M_c, E_x} \cdot \frac{dM_f}{dE_x} + \left( \frac{\partial Z_p}{\partial E_x} \right)_{M_c, M_f} \quad (1)$$

となる。ここで  $M_c$  の変化は核分裂前に起る中性子放出によるものであり、 $M_f$  の変化は速発中性子の数  $V_{post}$  が変化するのに起るのであるから、結局

$$\frac{dZ_p}{dE_x} = - \left( \frac{\partial Z_p}{\partial M_c} \right)_{M_f, E_x} \cdot \frac{dV_{pre}}{dE_x} - \left( \frac{\partial Z_p}{\partial M_f} \right)_{M_c, E_x} \cdot \frac{dV_{post}}{dE_x} \quad (2)$$

となる。ただし、与えられた核分裂核から生ずる予えられた一次生成核に対する

$Z_p$  はエネルギーに無関係に一定であるとしている。左辺の量  $dZ_p/dE_x$  は観測された  $Z_p$  の値を  $E_x$  の関数としてプロットした時の勾配から求められる。右辺第一項の  $(dZ_p/dMc)$  は、同じ励起エネルギーを与えた時に観測された  $^{233}\text{U} + \alpha$ ,  $^{235}\text{U} + \alpha$ , および  $^{238}\text{U} + \alpha$  の核分裂で  $Z_p$  をターゲット核の質量数に対してプロットした時に得られる勾配に等しいと近似してよいであろう。最後に  $(dZ_p/dM_F)$  は、与えられた励起エネルギーでの与えられた核分裂系で観測された  $Z_p$  値を測定核(二次生成核)の質量数に対してプロットした時の勾配から求められる。詳しく云えば、 $V_{\text{prot}}$  が質量数による可一定ならばそのまゝの値が、また  $V_{\text{prot}}$  が質量数の一次関数で与えられるならば、その比例係数  $C$  を使って  $(1+C)^{-1}$  倍した値がこれに相当する。かくして求めた(2)式と

$$\frac{dV_{\text{pre}}}{dE_x} + \frac{dV_{\text{prot}}}{dE_x} = \frac{1}{\alpha} \quad (3)$$

なる関係式 ( $\alpha \cong 8 \text{ MeV}$ ) を用いて  $dV_{\text{pre}}/dE_x$  と  $dV_{\text{prot}}/dE_x$  とを求めたところ、後者は誤差の範囲内で 0 であるという結果を得た。すなわち励起エネルギーの増加に伴い、その殆どすべてが核分裂を起す以前に中性子放出の形で失われるということになる。これだけの知見を得て最もよい系統性を与えるたのの中性子放出に対する条件を求めた結果、

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{pre}} &= \frac{E_x}{7.5 \pm 0.5} + \frac{Z_c^2}{2A_c} - (19.0 \pm 0.05) \\ V_{\text{prot}} &= \begin{cases} 1.0 & \text{for } A_F \geq 88 \\ 1.0 + 0.1(A_F - 88) & \text{for } A_F < 88 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

なる系統性を得た。こゝに  $Z_c, A_c$  は複合核の荷電数と質量数、 $A_F$  は二次生成核種の質量数である。かくして得られた核電荷分布の系統性は充分妥当なものと考えられるが、なおいくつかの問題点を含んでいる。以下簡単に列挙する。

4. こゝに求めた  $Z_p$  の系統性は、低エネルギー核分裂のそれからの推移が必ずしも明らかでない。この系統性が要求する中性子放出の系統性は、放出中性子の実測データおよび計算値と比較して問題がある。 $V_{\text{pre}}$  または  $V_{\text{prot}}$  のエネルギー依存性は、すべての生成核で一様でなく、 $A_F = 86$  以下の軽い核ではよりゆるやかであるように見える。対稱核分裂の領域近くでやゝ理解に苦しむ現象が起きている。低エネルギー型の電荷分布から中エネルギー型の電荷分布への移行がターゲット核によってまちまちであって、判断しづらい、等々の問題がある。

核分裂生成核種の絶対測定 - II

日本原子力研究所

○梅沢弘一, 馬場 宏, 馬場澄子, 天野 悠, 夏目晴夫

**I. 序論** 核分裂生成核種は、事実上すべてβ崩壊核種であり、またその多くがβ崩壊に続くα転位において多量の内部転換電子を放出する。したがって、核分裂生成核種の絶対測定における最大の困難は、多量の内部転換電子放出を伴うβ崩壊核種の測定に帰着する。我々は、第12回放射化学討論会において、この種の核種の4πβ計数法および4πβ-γ同時計数法による測定値のとりあつかいについて、二つの極端な場合を仮定しておこなう方法を報告した。すなわち、4πβ計数において得られる三つの測定値  $N_T, N_F, N_B$  を用いて崩壊率  $N$  を求めるに際し、β線および内部転換電子の反対側のケエンバーからの反射率を  $s$ 、β線の試料支持膜透過率を  $d$ 、内部転換電子のそれを  $de$  とし、これを (I)  $de = d$ 、(II)  $de = 0$  なる二つの場合にわけ、更に一崩壊当り放出される内部転換電子の数を表す因子  $\chi$  を導入して、 $N$  を計算する補正式を導いた。この方法で得た崩壊率の値は、他の測定法および計算法による結果とくらべて、未だ、多いものは数パーセントの系統的偏差があり、これは明らかに上述した二つの場合が、いづれも最良の近似ではなためであると考えられる。本報においては、この点を改善すべく、モデルとして (I) と (II) の中間を設定してとりあつかうことを試みた。

**II. 方法** 内部転換電子の試料支持膜透過率  $de$  を、 $0 \leq de \leq d$  であるとして、

$$de = p \cdot d \quad (1)$$

とおく。この場合、未知数は崩壊率  $N$  のほかに  $p$  となるので、 $p$  の最適値を見出すには、4πβ計数のみでは不十分で、常に4πβ-γ同時計数を併用することが必要である。すなわち、同時に測定した4πβ計数と4πβ-γ同時計数の測定値から、 $p$  を0~1の種々な値に定めてそれぞれ崩壊率を計算し、ふたつの崩壊率の値  $N(4\pi\beta)$  と  $N(4\pi\beta-\gamma)$  の比の  $p$  依存性をしらべた。

4πβ計数については、崩壊率  $N$  は(2)式により計算される。

$$N = \frac{N_T / \theta}{1 - \frac{\chi}{2} (G + H\chi + K\chi^2)} \quad (2)$$

$\theta$  は全崩壊に対するβ崩壊の割合であり、 $\chi$  は支持膜による電子のアテニュエーションの度を表す量で(3)式で与えられる。G, H, K はいづれも  $\chi$  および  $p$  の関数である。また(3)式の  $\theta, p, \chi$  はいづれも  $N_T, N_F, N_B$  の一次関数で表わされる。

$$\chi = \frac{g \pm \sqrt{g^2 - 4pr}}{2p} \quad (3)$$

4πβ-γ同時計数については、Nは(4)式で計算される。

$$N = \frac{N_e N_\beta}{N_c} \left(1 + \frac{\Delta X_r}{X_r}\right) \left(1 - \frac{X}{2}\right) / \left(1 - \frac{X}{2} + X_e\right) \quad (4)$$

$X_r$ は全体としてのγ線計数効率である。

$$X_r = \langle \varepsilon_r \rangle \cdot X_r' \quad (5)$$

$$\langle \varepsilon_r \rangle = \frac{N_r}{N_\beta} \frac{1 - \frac{X}{2} + X_e}{X_r'} \quad (6)$$

$$X_r' = \sum_i f_i \sum_j \frac{g_j}{1 - \alpha_j} \quad (7)$$

$$X_e = \frac{X}{2} (G + HX + KX^2) \quad (8)$$

(7)式の $f_i$ はβ成分のi番目のもの割合、 $g_j$ はi番目のβ崩壊に続くγ線のうちj番目のもの相対比、 $\alpha_j$ はその内部転位係数である。(6)式で求められる $\langle \varepsilon_r \rangle$ は平均γ線計数効率である。地方、β計数率 $N_\beta$ と同時計数率 $N_c$ の組合せから平均γ線計数効率 $\langle \varepsilon_r' \rangle$ が計算される。

$$\langle \varepsilon_r' \rangle = \frac{N_c}{N_\beta} \frac{1 - \frac{X}{2} + X_e}{\left(1 - \frac{X}{2}\right) (X_r' + \Delta X_r')} \quad (9)$$

$$\therefore \Delta X_r' = \frac{\Delta X_r}{\langle \varepsilon_r' \rangle} + X_r' \left( \frac{\langle \varepsilon_r \rangle}{\langle \varepsilon_r' \rangle} - 1 \right) \quad (10)$$

$\langle \varepsilon_r \rangle$ と $\langle \varepsilon_r' \rangle$ は、(I)あるいは(II)の仮定に基づいて計算されるときは幾分異なった値になるのであるが、モデルの設定が正当であれば、同一の値になることが期待される。また、試料の自己吸収は(11)式で計算される平均β線計数効率によることがわかる。

$$\langle \varepsilon_\beta \rangle = \frac{N_c}{N_r} \frac{1}{\left(1 - \frac{X}{2}\right) \left(1 + \frac{\Delta X_r}{X_r}\right) \theta} \quad (11)$$

$\Delta X_r$ は、β線、γ線、および内部転位電子の多重同時計数に対する補正項である。

$$\Delta X_r = \frac{2}{1+d} \left[ (\text{転位電子と}\gamma\text{線の同時計数}) - \sum_{n \geq 3} (-1)^{n-1} (n\text{次の多重同時計数}) \right] \quad (12)$$

**III. 結果** この方法を、 $^{161}\text{Tb}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$ 試料による検討した結果、4πβ計数および4πβ-γ同時計数の測定値から、(2)式および(4)式によるそれぞれ計算された崩壊率の二つの値の比は、それぞれあるμとνのρ値において1になる。同時に、(6)式および(9)式で計算される二種の平均γ線計数効率の比、また(11)式で求められる平均β線計数効率の値も、そのρ値において共に1になることが確認された。これらのことから、本方式によって、この対象とした種類の核種の絶対測定は1%以内の精度で成り得ると結論される。

## 名 工 試 甲 田 善 生

(目的) 核分裂生成物から担体を加えずに化学的方法で分離された放射性同位元素は無担体 (Carrier free) と書かれることが多いが、一般には複雑な核分裂とその後の壊変で安定同位体もかなり生じるので無担体ではなく、比放射能は分離を行なう時刻によって大巾に変化する。化学的分離を瞬間的に行つたと假定し、分離時の比放射能が核分裂後の時間によってどの様に変化するかを計算によって求めることを目的とした。なお、比放射能はトレーサ実験や化学的分離や処理の際に参考となりうるし、自然界での核分裂生成物の行動の推定にも利用できると思われる。

(方法) オ 10 回放射化学討論会で発表した方法と基本的には同じであるが、この発表の際に出された意見も取入れ、(1) 熱中性子の線束密度を  $1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  として ( $\pi, \gamma$ ) 反応による生成核種の影響を計算に入れた。(2) 電子計算機 (TOSBAC-3400) を利用して大部分の計算を行ない計算精度を高めた。(3) 半減期の値がより精度の高レものが出たものはその値を入れて計算し直した。(4) 時間の範囲はこれまで  $1 \sim 1,000,000$  時間 (114年) だったのを  $10,000,000$  時間 (1,140年) までに延長し、この間で 22 時長をとつて計算した、ことなどが変わった点である。

元素については前回発表の Ru, Zr, Cs, Pm, Sr を計算し直すとともに新たに Tc, Ba, La, Nb, Ce, Kr, Y などを加えた。核分裂の時間については前回と同じく短時間分裂と1年間にわたる分裂 (長時間分裂) の2つの場合に分けて計算した。

(イ) 短時間分裂の場合。  $^{235}\text{U}$  1グラム原子 (235g) が熱中性子によって短時間に分裂したとし、目的とする元素を含むすべての壊変系列を取出し、各系列の最初のメンバーの生成質量を核分裂収率から計算し、分裂後の時間の変化に応じて最初のメンバーから目的とする元素の核種がどれだけ生成するかを Bateman の式によって算出する。各時間毎に全系列の生成質量を合計する。この中から放射性の同位体のみを取出し、各時間毎の放射能値を算出し合計する。この合計値を前記質量の合計値で割つて比放射能値を算出する。なお、核分裂によって壊変系列の途中の核種が直接生成するものがあるが、すべて系列の 0.5% 以下の僅少な量なので無視した。

(ロ) 長時間 (1年) 分裂の場合。Bateman の式から誘導して次式を得た。

$$N_{00j} = \frac{N_{01}}{\lambda_j \cdot T} \left[ 1 - \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \cdots \lambda_j}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1) \cdots (\lambda_j - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 T} - \frac{\lambda_1 \lambda_3 \lambda_4 \cdots \lambda_j}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \cdots (\lambda_j - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 T} \right. \\ \left. - \cdots - \frac{\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{j-1}}{(\lambda_1 - \lambda_j)(\lambda_2 - \lambda_j) \cdots (\lambda_{j-1} - \lambda_j)} e^{-\lambda_{j-1} T} \right]$$

$T = 8765.76$  とし、 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_j$  に各系列内の核種の壊変定数を入れ、 $N_{01}$  に  $\lambda$  の系列の牧量を入れて計算すると系列の  $j$  番目の核種が丁度1年間の核分裂を終わった瞬間に生成している質量が出る。目的とする元素に至るまでの系列の全核種についてこの計算を行ない、続いて時間の変化とともにこれらの各核種から目的とする元素の核種がどれだけ生成するかを Bateman の式によつて計算し、これらすべて集計する。以後は短時間分裂のときと同じ方法で比放射能を算出する。

(結果) 前回発表した5核種の比放射能は今回、電子計算機を用い、半減期や一部算式も変えたに拘わらず  $Cs$  以外は実際上前回と全く変わらない結果が得られた。

中性子吸収による  $Cs$  の比放射能の変化はかなり大きく、最大10%程度の増大がある。このため長時間分裂の生成物の方が短時間分裂のものより1,000時間後には高い比放射能を示す。3,000,000時間後では再び短時間分裂のものの方が高い値を与える。全体的には  $^{137}Cs$  の占める役割が最も大きく、30 Ci/g 前後の比放射能の期間がきわめて長い。

今回新たに計算した元素の中には  $(n, \gamma)$  反応によつて比放射能が問題になる程変化するのは無かった。前回と同じく結果は両対数グラフ上に図示した。

$Tc$  については分裂後1,000時間までは  $^{99m}Tc$  が大部分であり、短時間分裂の場合は  $Mci \sim Kci/g$ 、長時間分裂の場合は  $Kci/g$  前後の大きい値を示すが、1,000時間以後では両者とも  $^{99}Tc$  が主となり、長い期間  $7mCi/g$  の値をとる。

$Ce$  は短時間  $Mci$  から、長時間  $Kci/g$  からなだやかな起伏の階段状に減少してゆき、7万時間(約8年)後に  $Ci/g$  を割り、約20万時間で  $\mu Ci/g$  を割って低下してしまう。

$Kr$  は主として  $^{85}Kr$  による約  $100 Ci/g$  の期間が  $100 \sim 100,000$  時間と長時間続く。  $Y$  は短時間分裂では  $10 Mci$  の桁から、長時間は  $10 Kci/g$  の桁から3つの大きい階段状を示して減少してゆく。  $Nb$  は2つの大きい階段状をなして減少し、10万時間以前にほとんど減衰してしまう。

$La$  も2つの階段状に減衰してゆくが、他と異なるのは短時間分裂の場合、 $^{140}Ba \rightarrow ^{140}La$  の生成の影響で40~300時間の間では時間の経過によつてかえつて比放射能が増大していることである。即ち、比放射能が極大を示す。長短2つの分裂のものも1万時間までにはほとんど減衰してしまう。

$Ba$  は3つの大きい階段状を示して減衰するが、最後の階段は  $^{137}Cs \xrightarrow{30y} ^{137m}Ba \xrightarrow{2.5m} ^{137}Ba$  によるもので、 $^{137m}Ba$  の半減期が短いので実用的な意義は小さいと考えられる。

低濃度ウラン-アルミニウム合金中の  
 $^{235}\text{U}$  ( $n_{\text{eff}}$ ,  $f$ ) 核分裂片の飛程

(原研) ○佐伯正克・石森富太郎

核分裂片 (F.F.) の金属  $\text{U}$  中の飛程は Niday らにより, また金属  $\text{Al}$  中の飛程は, Panontin 他により, 詳しく調べられた。しかし,  $\text{U}-\text{Al}$  合金中の飛程についてはほとんど研究されていない。本報では,  $\text{U}-\text{Al}$  合金中の飛程と  $\text{U}$  濃度の関係に実験式として提出する。

**[実験]** 厚いターゲットと厚いキャッチャーの方法を採用: ターゲット (T) は合金箔を  $1 \times 2 \text{ cm}$  に切りとり使用; キャッチャー (C) およびブランク箔 (B) は  $5.65 \pm 0.01 \text{ mg Al/cm}^2$  の市販  $\text{Al}$  箔を  $2.6 \times 2.6 \text{ cm}$  に切りとり使用した。箔厚は重量～面積法ならびにマイクロメータ-法で測定した。表に T の  $\text{U}$  濃度と箔厚を示す。T, C および B をターゲット集合体にくみあげ, JRR-2 または -3 で照射した。照射後の試料を 1 日以上冷却したのち,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{132}\text{Te}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  および  $^{141}\text{Ce}$  の 6 核種を放射化学分析により定量した:

ターゲット集合体を解体し, T, C および B の 3 つに分け, それぞれを上記 6 元素の担体各数十  $\text{mg}$  を含む  $\text{HCl}-\text{HNO}_3$  混酸に溶解する。  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加えて得られる  $\text{BaSO}_4$  は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  飽和溶液で煮沸し炭酸塩にかえたのち常法で精製し測定した。  $\text{BaSO}_4$  のろ液を乾涸法で  $\text{HCl}$  溶液に変え,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  と塩酸ヒドラジンを用い  $\text{Te}$  を金属に還元して分離, 精製し測定した。  $\text{Te}$  のろ液から  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$  および  $\text{Zr}$  を水酸化物として回収し,  $\text{TBP}-\text{HNO}_3$  系および  $-\text{HCl}$  系溶媒抽出を利用して相互分離, 精製を行い, それぞれ測定した。  $\text{Mo}$  は水酸化物の上澄液から硫化物として分離, 精製後測定した。

$\beta$  線測定はシンチレーションカウンター, 256 チャンネル波高分析器で,  $^{91}\text{Y}$  の  $\beta$  線測定はガスフローカウンターで行った。

表1 ターゲット箔の  $\text{U}$  濃度と厚さ

U 濃度		厚さ	
w % U	wt % U	mg/cm <sup>2</sup>	$\mu$
$0.098 \pm 0.003$	$0.041 \pm 0.0003$	$\sim 33.6$	$128 \pm 3$
$4.66 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.002$	$28.82 \pm 0.39$	$106.5 \pm 2.3$
$16.20 \pm 0.14$	$2.14 \pm 0.02$	$23.12 \pm 0.62$	$83.0 \pm 2.3$
$20.15 \pm 0.14$	$2.78 \pm 0.02$	$29.32 \pm 0.88$	$102 \pm 1.1$
		$53.4 \pm 2.0$	$175.0 \pm 3.6$
		$54.9 \pm 2.0$	$180 \pm 5$

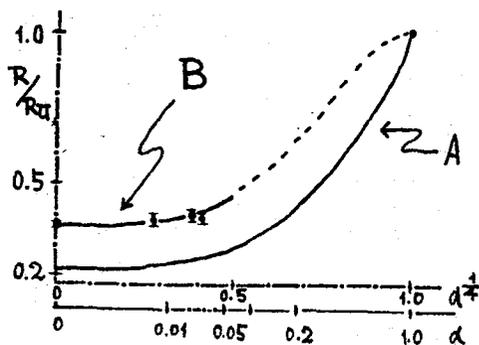


図1  $\text{U}-\text{Al}$  合金中の F.F. の飛程

表2 U-AL合金中のFFの飛程 (mg/cm<sup>2</sup>)

モル%U	質量数	91	95	99	132	140	141	比の平均 <sup>3)</sup>
0	1)	4.05±0.02	3.97±0.02	3.86±0.01	3.31±0.02	2.99±0.01	2.93±0.01	0.362±0.006
0.55±0.002		4.10±0.18	3.73±0.63	4.10±0.13	3.65±0.09	3.43±0.03	3.39±0.10	0.386±0.022
2.14±0.02		4.65±0.03	4.44±0.07	3.99±0.06	3.79±0.41	3.24±0.06	3.19±0.11	0.398±0.017
2.78±0.02		4.73±0.17	4.26±0.41	3.90±0.14	3.66±0.03	3.17±0.15	2.98±0.25	0.387±0.023
100	2)	10.97±0.04	10.81±0.03	10.63±0.02	9.28±0.02	8.44±0.03	8.27±0.01	1.000

1) J. Inorg. Nucl. Chem. 25 1324 (63) 2) Phys. Rev. 121 1471 (61) 3) 金属U中の値との比

[結果と考察] 化学収率, edge effect および必要によりブランクを補正したのち, 飛程式  $R = 2wA_c \cdot (A_c + A_T)^{-1}$  を用い飛程(R)を算出した。こゝに, Wはターゲット厚;  $A_c, A_T$  はそれぞれCおよびTの放射能強度である。得られた結果を表2に示す。0.011 mol%Uの合金ではブランク補正が大きすぎRを求められなかった。このような場合には高濃縮ウランを使用する必要がある。

2種金属XとY中の飛程の比は, Bohrの式に基づくNidayの省略式で与えられる:

$$R_x \cdot R_y^{-1} = (A_x \cdot A_y^{-1}) \cdot (Z_y \cdot Z_x^{-1})^{1/2} \quad (1)$$

こゝに, AとZは両金属の原子量, すなわち加重平均質量数, および原子番号。

さて, U-AL合金について, 加重平均質量数, 加重平均原子番号を(1)式に入れてよいと仮定する。α mol%U合金において, 前者は(1-α)A<sub>Al</sub>+αA<sub>U</sub>, 後者は(1-α)Z<sub>Al</sub>+αZ<sub>U</sub>となるので, 上記合金中ならびに金属U中の飛程, RとR<sub>U</sub>, の比は(2)となる。

$$R \cdot R_U^{-1} = \{A_{Al} \cdot A_U^{-1} + \alpha(1-A_{Al} \cdot A_U^{-1})\} \cdot \{Z_{Al} \cdot Z_U^{-1} + \alpha(1-Z_{Al} \cdot Z_U^{-1})\}^{-1/2} \quad (2)$$

一方, 2種金属中のFFの飛程はFFの質量数にほとんど依存しない(Panontinら)ので, 金属U中の飛程R<sub>U</sub>(Nidayの値)を1.000として得た6核種に対するR/R<sub>U</sub>値を, 各種合金ごと平均した。表2参照。R<sub>Al</sub>値はPanontinから引用した。

図1Aに示すように, (2)式の計算値と実験値は一致しないが, 両者は同じタイプの変化をしていこうに見える。そこで, 補正項fを次式のように挿入した。

$$R \cdot R_U^{-1} = f \cdot \{A_{Al} \cdot A_U^{-1} + \alpha(1-A_{Al} \cdot A_U^{-1})\} \cdot \{Z_{Al} \cdot Z_U^{-1} + \alpha(1-Z_{Al} \cdot Z_U^{-1})\}^{-1/2} \quad (3)$$

(2)式の計算値と実験値との比からfをαの函数として求めると:

$$f = 1.66 - 0.66\alpha \quad (4)$$

(3)式に(4)式を入れて計算した結果を図1Bに示す。図から明らかのように, 曲線Bと実験値は, まずまずの一致を示すので, 0~20%UのU-AL合金中のFFの飛程は(3),(4)式で算出し得るものと考える。

(京大原子炉) ° 橋本哲夫, 岩田志郎  
(三井石油化学K.K.) 林 正春

## 目的:

天然ウランの定量は、核外電子配列の差異を印するものと、核そのものの性質を用いるものとに大別である。前者として重量法、比色法、蛍光法が良く研究され、後者としてウラン自身やその娘核種の放射能を利用するものや、中性子照射による放射に分析法があげられる。いずれにおいても正確なデータを得るためには妨害元素の除去を行わねばならず、少くも分離操作が必要である。ここに述べる Fission Track 法は純粹にウラン核の性質のみに基づく方法であり、従って化学分離を必要とせず、放射能分析のようは時間的制約も受けず、合理的には、これまでの定量法のうち最も微量のウランを検出できる方法である。本報告は試料の平均的なウラン含量を求めることとを目的とするため、岩石粉末試料および溶液試料を用い、検量線作製の困難、試料粒度、溶液組成と Track の様子および妨害元素とみられるトリウムの影響を調べ、これらの結果をもとに、いくつかの標準試料についてこの方法を試み、他の方法で得られた文献値と比較した。

## 方法:

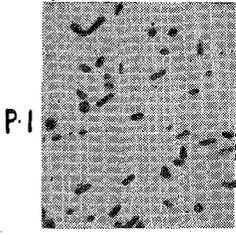
厚さ 1 mm 以下、ポリカーボネート板に直径 5 mm の穴を明け、これを、ビニール用接着剤で、飛跡保存材の白雲母 (インド・ビハール産) をくっつけて穴に約 10 mg の粉末試料を入れ、打磨されたポリカーボネートでふたをし、全体をセロファンテープで密封し、粉末の一定量を赤外用プレスを用いて  $10 \text{ ton}/0.2 \text{ cm}^2$  の加圧のもとでペレット状にしたものを照射試料とした。検量線用試料としては、岩石に似た組成をもつものとして、市販のシリカゲルをメノウ乳鉢で 250 mesh 以下に細かくし、これを、既知濃度の硝酸ウラン溶液をしみ込ませ、乾燥後再び乳鉢でまぜ合せ、ウランを均一に分布させたものを用いた。

溶液の場合には、既知濃度の硝酸ウラン溶液 (7:93 硝酸溶) を用い、その約 0.1 ml を内径 5 mm、長さ 12 mm のポリエチレン管にとり、その容器へ雲母の薄片 (約  $4 \times 7 \text{ mm}$ ) を沈め、ポリエチレン管を加熱し、液がもれぬように封じ、これを照射試料とした。

中性子照射は KUR 気送管で行った。照射後約 2 日放置し、短寿命核種を減衰させたあと、白雲母の表面に酸処理を、46% フッ化水素酸で室温にて 1 時間の条件で行った。T-E = 水や流水で酸を除去し、乾燥後顕微鏡写真から Track 濃度を求め、これとウラン含量の関係を求めた。

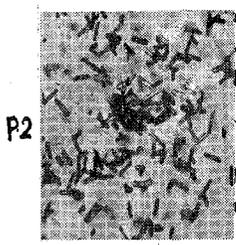
結果: Track 密度 ( $\rho$ ) とウラン濃度 ( $C$ ) は次式によりあらわされる。

$$\rho = C \cdot \frac{N_0}{M_v} \cdot I^{135} \cdot d \cdot \frac{R}{2} \cdot \epsilon \cdot \int_{E_0}^{E_2} n(E) \sigma(E) dE = B \cdot C \cdot d \cdot \epsilon \cdot t$$



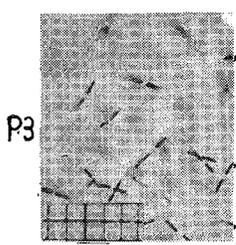
P1

ニニ  $N_0$ : アボガド数,  $M_v$ : ウランのモル重量,  $I^{135}$ :  $^{235}\text{U}$  の存在比,  $d$ : 物質の密度,  $R$ : track 生成の効率,  $\epsilon$ : 表面処理係数,  $n(E)$ : 積算中性子束,  $\sigma(E)$ : 微分核分裂断面積,  $B$ : 定数,  $\epsilon_t$ : 熱中性子束,  $t$ : 照射時間である。ニれからもわかるように  $\rho$  は  $C$  に比例してゐるから 飛跡保存材に核分裂性核種を含まねばならずは無限に微量のウランの定量が可能となる。



P2

実験により得られた Fission Track の顕微鏡写真の一例を左に示す。P1 はシリカゲル粉末 (= a 粉末に 0.2 ppm ウランが含まれてゐた) にウランを 4.4 ppm 含ませた試料から得られたもので同一の Track の分布を示してゐる ( $2.5 \times 10^5$  コ/cm<sup>2</sup>, press したものが  $2.8 \times 10^5$  コ/cm<sup>2</sup>)。粉末をそのまま用いる方法と press して用いる方法との大きな差がほかのニニ。実際の試料は粉末をそのまま用いる方法と比べて。ニの場合粉末の粒度は  $\times 10$  (平均直径) 10  $\mu\text{g}$  の試料を 30 分程度と細かくして。標準試料についでニ方法を応用し得られた結果をニれを知られてゐるデータと比較して Table にあげてある。ニれから明らかになるように文献値と Fission Track 法の値が一致する。



P3

溶液照射の場合、予期されるように Track の分布は均一であり粉末の場合のようには star 状のものも見られはゐるから、固体試料の場合も一度溶解してその溶液の一部を用いた粉末法の方がより容易にウランの定量が可能である。溶液の pH の影響は pH 2 以上ではウランはコロイドに傾向を示し、酸性溶液と比較して、均一性が悪くなる。P2 が pH 9.0 における溶液内照射の白雲母であるが明らかに白雲母に付着したコロイド状のウランの分布がみられる。トリウムの影響は P-3 の場合ウランの 25 倍量混入してゐても Track 数に 10% 程度効いてくるにすぎない。P-3 は溶液照射においてみられた Fission Fragment の対照例。説明をかい。

溶液照射の場合、予期されるように Track の分布は均一であり粉末の場合のようには star 状のものも見られはゐるから、固体試料の場合も一度溶解してその溶液の一部を用いた粉末法の方がより容易にウランの定量が可能である。溶液の pH の影響は pH 2 以上ではウランはコロイドに傾向を示し、酸性溶液と比較して、均一性が悪くなる。P2 が pH 9.0 における溶液内照射の白雲母であるが明らかに白雲母に付着したコロイド状のウランの分布がみられる。トリウムの影響は P-3 の場合ウランの 25 倍量混入してゐても Track 数に 10% 程度効いてくるにすぎない。P-3 は溶液照射においてみられた Fission Fragment の対照例。説明をかい。

Sample	This works (ppm)	Other works (ppm)
AGV-1	2.3, 2.25	1.9, 2.16*, 1.5**, 2.0**, 2.1***
J B-1	1.8	1.8***
BCR-1	1.7	1.6, 1.81*, 1.42, 1.7***
GSP-1	1.9	1.7*, 1.80**, 1.8***
G-2	2.2	2.1*, 2.16*, 1.64**, 2.1***
J G-1	1.1, 3.2 (star)	3.3***

\* Morgan and Heier ('66)  
 \*\* Hamilton ('66)  
 \*\*\* Nishimura ('69)

## プラスチック飛跡検出器の特性とその応用

(金沢大理) ○杉浦秀昭 中西孝 阪上正信

固体飛跡検出器として従来雲母やかラスなどが用いられ、核分裂片の検出に使われていた。最近では種々の絶縁性物質であるプラスチック（ニトロセルロース、アセテートセルロース、ポリカーボネート）も用いられるようになり、核分裂片だけでなくα粒子のような軽粒子までも検出されるようになった。その際α粒子などに対するプラスチックの検出感度はプラスチックの種類により異なり、また同じ種類のプラスチックでも材質によって異なる。さらにそれはエッチング試薬によっても大きく左右される。そこで種々のセルロイドフィルム（ニトロセルロース+ツヨウノウ）を主とし、α粒子のエネルギー、エッチング時間、エッチングの温度などの変化に伴うそれらの検出器の特性を調べるとともに、その応用として(η, α)反応、核分裂に伴うα粒子の検出や溶液中α放射体の検出定量などを行なった。

### 特性（材質，Etching条件）の検討

α粒子照射のセルロイドフィルムは6N NaOHでエッチする。その観察は表面にセロテープをはるか表面を水でぬらすかし、通常の顕微鏡で行ない、α粒子について次の諸点を検討した。

- ①.  $^{237}\text{Np}$ 線源とマイラーを図1のようにし、セルロイドに種々のエネルギーのα粒子をあて、入射エネルギーの相違によるエッチング時間の変化に伴う飛跡の増長を調べる。
- ②. 空気圧の連続変化(0~64 cm Hg/24hr)とセルロイドフィルムの定速度移動(約1.5 cm/24hr)により、連続的エネルギーのα粒子( $^{241}\text{Am}$ 線源)とスリット(0.3 mm)を通し、各種のセルロイド(無、橙、赤、青など)や他のプラスチック(ポリカーボネート、アセテートセルロース)にあて、飛跡形成の様子(図2)とそれらの感度を調べる。
- ③. 上の②と同じ装置を使い、α粒子のエネルギーを適当に減速しセルロイドにあて、各種の入射エネルギーに対するエッチング時間の変化に伴う飛跡の直径や数の変化との関係性を調べる。結果は図3に示す。またセルロイド(無色透明)自身のエッチング速度はその重量減より50°Cで0.12 μ/minであった。
- ④. 水による減速を利用した連続エネルギーのα粒子( $^{241}\text{Am}$ 水溶液)を用いて、セ

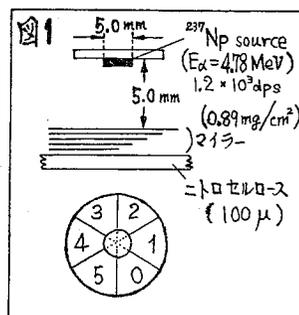
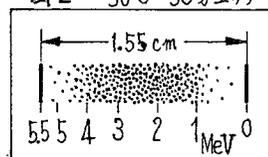
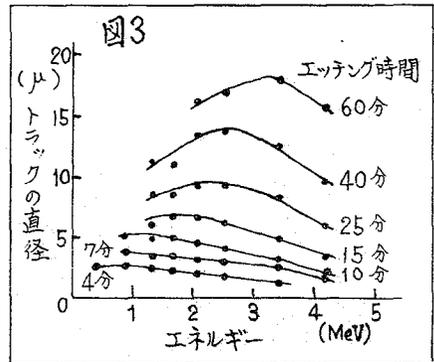


図2 50°C 30分エッチ



セルロイドに対するエッチング時間やエッチングの温度と飛跡の直径との関係と調べる。

- ⑤. 各種プラスチックの14 MeV中性子照射による $^{238}\text{Th}$  foilの核分裂に対する飛跡形成と調べた。この際セルロイドフィルムは核分裂片飛跡だけでなく $\alpha$ 粒子に似た飛跡をも形成する。これはCのrecoilまたは $^{12}\text{C}(n, n')$ の $\alpha$ 反応によるものと考えられるので、graphiteを用いこれとセルロイドとの間に種々の枚数のマイラー吸収体をほさんで14 MeV中性子照射を行なった。なおこの飛跡は原子炉熱中性子ではほとんど見られなかった。



応用: Fission Track に対する応用は省略

- ①. 14 MeV中性子発生装置の回りの速中性子束の分布測定

特性⑤のようにセルロイド自身直接速中性子に感じるのので、これを利用する。その結果の一部を雲母によるFission Track法の結果と比較して図4に示す。

- ②. 天然の $\alpha$ 放射体の分布測定

セルロイドをウラニナイトの薄片に密着し、ウランの分布を観察する。

- ③. 溶液中の $\alpha$ 放射体の検出定量

各種濃度の $^{241}\text{Am}$ の0.5Mツェウ酸溶液を用い、浸液時間を適当に変え、セルロイドの溶液中での $\alpha$ 粒子に対する感度を測定する。

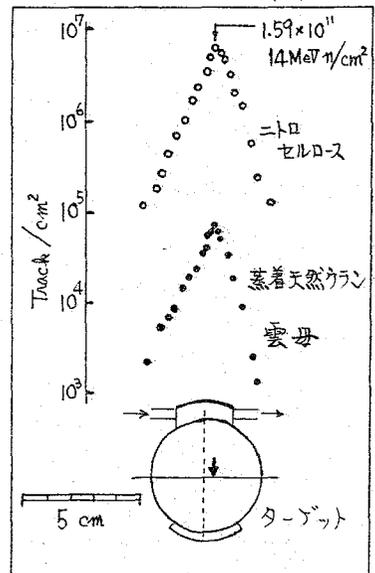
- ④.  $^{10}\text{B}(n, \alpha)$  反応によるホウ素量の評価

2種の濃度のホウ素入りステンレス鋼(東芝製)にそれぞれ0~2枚のマイラーをほさんでセルロイドを密着させ、立大原子炉で種々の時間の中性子照射を行ないそのホウ素量を検討した。他にホウ酸やリチア雲母を用いて原子炉中中性子照射とした結果多数の $\alpha$ 粒子飛跡を観察した。一応14 MeV中性子の場合、セルロイド自身のBlankが多すぎるので、5cmのパラフィン置き14 MeV中性子を減速した結果、ホウ酸についてBlankの1.3倍、リチア雲母について1.2倍という飛跡を観察した。

- ⑤. Fission long range  $\alpha$  粒子の検出

各種プラスチックを用い、蒸着ウランとの間にマイラー吸収体をほさみ原子炉で中性子照射し、核分裂片をマイラーでカットしウランの核分裂の際に生じる $\alpha$ 粒子の検出を試みた。

図4



# $^{77m}\text{Ge}$ の壊変と $^{77}\text{As}$ の準位スペクトル

1 B 1 2

京大工研 西朋太・藤原一郎・中原弘道・今西信嗣・岡本昌信

$^{77m}\text{Ge}$  158.3 keV 準安定状態壊変 (半減期 0.925 分) の研究を行ない、 $^{77}\text{As}$  準位スペクトルの改良を行った。得られた  $^{77}\text{As}$  準位スペクトルを理論的に検討し、結果、 $^{77}\text{As}$  が歪んだ核であることが予想された。

## 1) $\gamma$ 線, $\beta$ 線, 転換電子の分岐比の決定

濃縮度 93.55% の  $^{76}\text{Ge}$  金属粉末 10 mg を KUR・Pn-3 で 1 分または 2 分照射した後、ZCC-Ge(Li) 固体検出器 - 400 ch PHA で  $\gamma$  線を測定し、 $^{77m}\text{Ge}$  から  $\gamma$  線としてさきに報告した<sup>(1,2)</sup> 158.3, 215.6 keV  $\gamma$  線のほか、215.6 keV  $\gamma$  線に対し 1.87% の強度をもつ 194.5 keV  $\gamma$  線を検出した。 $^{77m}\text{Ge}$  の壊変 (11.3 時間) から予想される他の  $\gamma$  線には 0.925 分の成分は検出されず、これらの  $\gamma$  線強度の成長測定からいずれの上記の種類以外の  $\gamma$  線の分岐比も  $10^{-4}$  よりははるかに小さいことが判明した。

$^{77m}\text{Ge}$  から  $^{77}\text{As}$  への全  $\beta$  壊変量に対する 215.6 keV  $\gamma$  線の収量比を  $^{77}\text{As}$  の 238 keV  $\gamma$  線強度の成長測定から求め、0.265 と同じ値を得た。この値は前回化学分離法で得た 0.27  $\pm$  0.03 と非常によく一致している。

以上の測定から  $^{77m}\text{Ge}$  壊変に基づく各遷移の分岐比として、

$\Sigma_{\beta} = 0.81$ ,  $\Sigma_{IT} = 0.19$ ,  $\Sigma_{158.3\gamma} = 0.10$ ,  $\Sigma_{158.3ce} = 0.09$ ,  $\Sigma_{215.6\gamma} = 0.22$ ,  $\Sigma_{194.5\gamma} = 0.002$  を得た。

## 2) 194.5 keV $\gamma$ 線の出所

$^{77m}\text{Ge}$  壊変の測定からは、194.5 keV  $\gamma$  線は  $^{77}\text{As}$  の基底状態に落ちるかまたは 215.6 keV 準位に落ちるか、のいずれかであることが予想される。このことを明らかにするため上記の  $^{76}\text{Ge}$  粉末 1 mg を KUR・Pn-3 で 20 分照射し、ZCC Ge(Li) -  $4 \times 5$  NaI(Tl) 同時測定を行った。194.5 keV  $\gamma$  線は 400-440 keV エネルギー範囲の  $\gamma$  線で同時計数をとったとき顕著に観測され、190-230 keV エネルギー範囲および他のエネルギー範囲では観測されなかった。同時計数率について定量的な考慮を行ない、194.5 keV  $\gamma$  線は基底状態に落ち、また 419.7 keV  $\gamma$  線が 194.5 keV 準位に落ちていくことが判った。

## 3) 194.5 keV 準位のスピン

194.5 keV 単位への  $^{77m}\text{Ge}$  からの  $\beta$  増変の  $\log ft$  値は  $\sim 7$  である。この値を  $^{75}\text{Ge}(\beta)^{75}\text{As}(1st \frac{1}{2}^-)$ ,  $^{79}\text{Kr}(\beta^+)^{79}\text{Br}(1st \frac{1}{2}^-)$  増変のそれや他の  $\log ft$  値, 6.9 および 7.2 と比較すると, またこれらの核種の低準位スペクトルの類似性から  $^{77}\text{As}$  の 194.5 keV 単位のスピン・パリティは  $\frac{1}{2}^-$  であると考えられる。Ng 氏<sup>3)</sup> の得た  $^{77}\text{Ge}$  の増変図に以上の結果を組み入れると  $^{77m}\text{Ge}$  の増変図と  $^{77}\text{As}$  の準位スペクトルに關して 1 圖のような結果を得る。

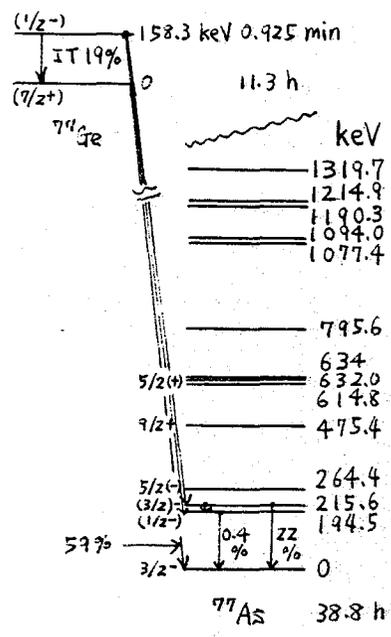


Fig. 1

4) 理論スペクトルとの比較

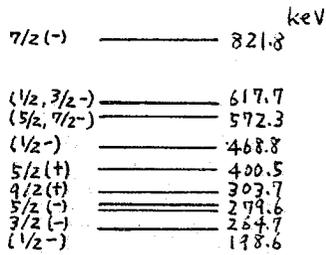
$A = 24$  附近,  $A = 150 \sim 190$ ,  $A > 220$  領域の核は  $\gamma$  グローブ-ボール状に強く変形していることが知られている。  $32 \leq Z \leq 34$  の核も最近の実験結果—電気四重極モーメントと核半径—からかなり変形していることが推察される。そこでこれらの核が軸対称および反転対称形をしていると仮定し, pairing 残留相互作用の影響を受けた quasi-particle が Nilsson の至軌道運動による内部状態と核全体の回転による回転状態と系の中の次ハミルトニアン

$$H_0 = \frac{\hbar^2}{2J} I^2 + \sum E_D (\alpha_D^\dagger \alpha_D + \beta_D^\dagger \beta_D)$$

を求め、振動項として回転運動と quasi-particle 間に加え Coriolis 力を考慮し、奇核、奇パリティ状態についての理論スペクトルを求めた<sup>4)</sup>

中之圖は  $^{77}\text{As}$  の他に  $^{75}\text{As}$ ,  $^{79}\text{Br}$  の例も示してある。実験と理論との間に良い一致がみられ、これらの核はかなり強く ( $^{75}, ^{77}\text{As}$  に関しては  $\beta = 0.2$ ,  $^{79}\text{Br}$  に関しては  $\beta = 0.29$ ) 歪んでいることが予想される。

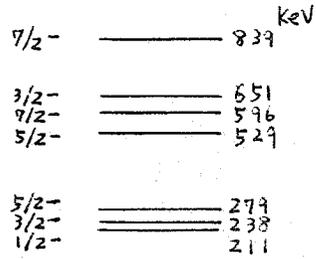
文献 1) 西三; 第12回 放射化学討論会, 1968年  
 2) N. Imanishi et al; J. Inorg. Nucl. Chem. (to be published)  
 3) Ng. et al; Phys. Rev. 176 1329 (1968)  
 4) N. Imanishi et al; Nucl. Phys. A125 626 (1969)



3/2(-) ————— 0

実験

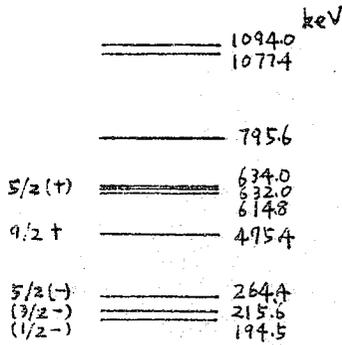
75As



3/2- ————— 0

理論

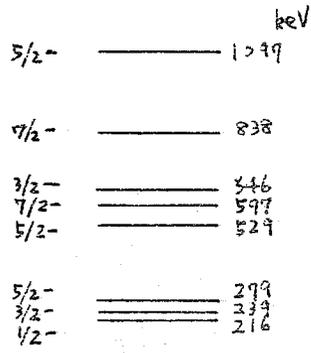
奇パリティ・スペクトル



3/2- ————— 0

実験

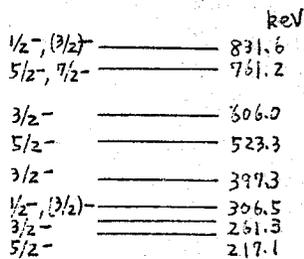
77As



3/2- ————— 0

理論

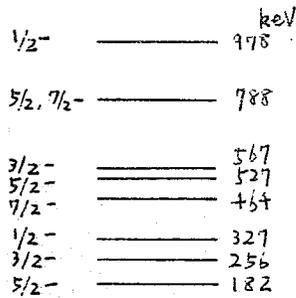
奇パリティ・スペクトル



3/2- ————— 0

実験

79Br



3/2- ————— 0

理論

奇パリティ・スペクトル

中2回



$^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応のアイソマー比

1B13

京大工研 西 朋太, 藤原一郎, 中原弘道, 今西信嗣, 岡本弘信

1)  $(d, p)$  反応で生成するアイソマーの断面積とアイソマー比については R・L・Wolke 等や岡村の実験があるが、アイソマーの方が高いスピンドグラウンドの方が低いスピンの場合がほとんどでその逆の場合の実験は非常に稀である。普通核反応によるアイソマーとグラウンドとの割りふりはスピンによって定まり、アイソマーとグラウンドの間にあるぐらいのわずかのエネルギー差に左右されないと考えられている。 $^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応で生じる  $^{77m}\text{Ge}$ ,  $^{77g}\text{Ge}$  はそれぞれスピンの  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{7}{2}$  であってアイソマーの方が低いスピンになっているので、アイソマー及びグラウンドの断面積の励起関数をもとめ現在までに得られている実験値及び理論計算と比較してみることにした。

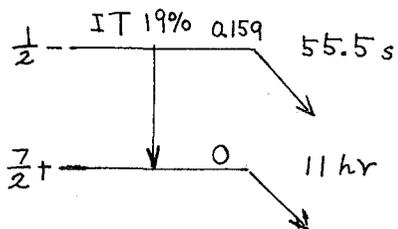
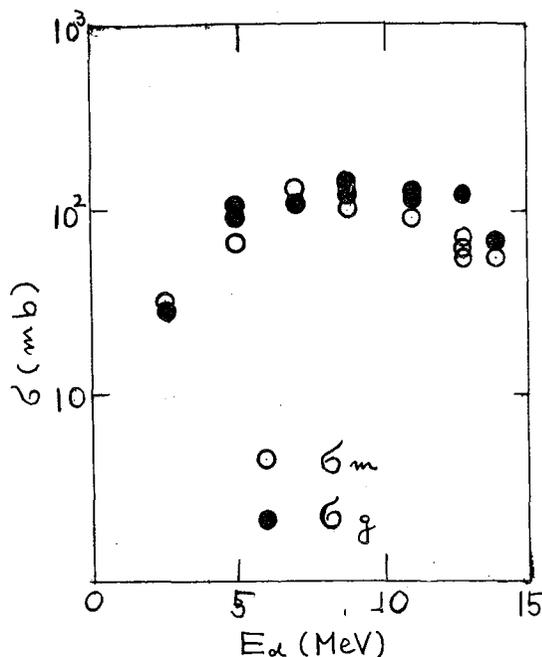


図 1

2)  $^{76}\text{Ge}$  濃縮同位元素 (93.55%) の酸化物を水素気流中で  $770^\circ\text{C}$  で還元し金属粉末として、アセトン懸濁液からタンタル箔上に沈降させターゲットとした。照射は京都大学化学研究所原子核研究施設のサイクロトロンで重陽子ビームでスタック法を用いて行った。入射重陽子エネルギーは  $14.6 \pm 0.1 \text{ MeV}$  であった。1分間の照射後 6 cc Ge(Li) 半導体検出器と 400 チヤネル PHA を用いて  $^{77m}\text{Ge}$  の 158.3 KeV, 214.3 KeV,  $^{77g}\text{Ge}$  の 210. KeV, 214.3 KeV の  $\gamma$  線を照射直後から数日にわたって追跡し, Decay を

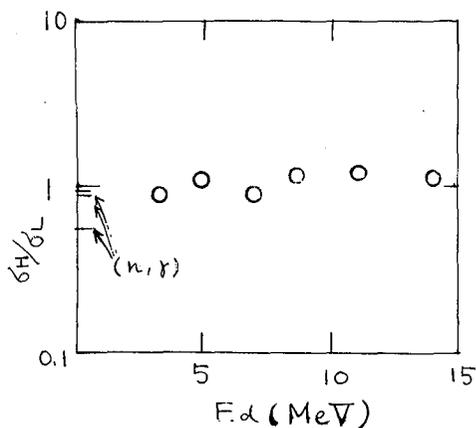


プログラムCLSQと計算機KDC-2で解析して $^{77m}\text{Ge}$ 及び $^{77g}\text{Ge}$ の生成量をもとめた。この様にしてもとめた励起関数をオ1図に示す。

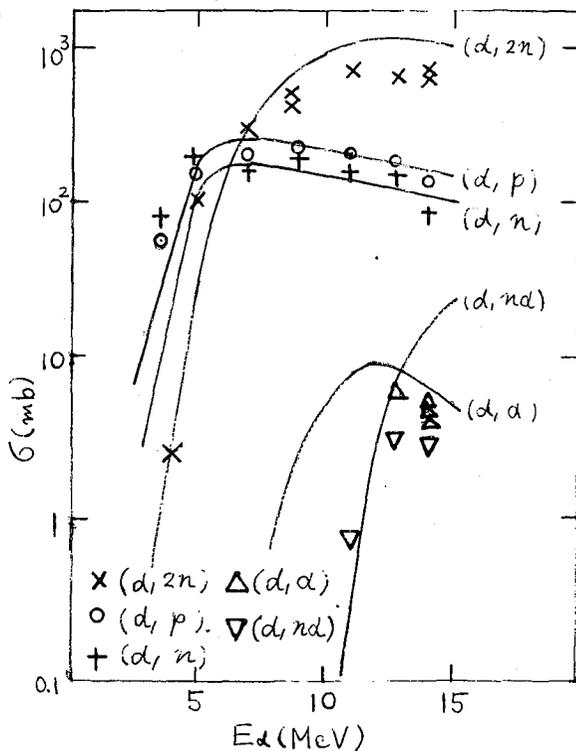
3)  $\sigma_H/\sigma_L$  のエネルギーによる変化をオ2図に示す。一般にグラウンドの断面積の方がアイソマーより高いのが普通であるがこの場合は両者にほとんど差が無い。Wolke等によれば $\sigma_H/\sigma_L$ はエネルギーの増加とともに増加し、エネルギー零へ外挿すると $(n, \gamma)$ 反応の $\sigma_H/\sigma_L$ の値に一致すると云っているが $^{76}\text{Ge}(d, p)$ 反応の場合はエネルギーによる $\sigma_H/\sigma_L$ の増加はほとんどみとめられず実験のエネルギー範囲ではほぼ一定値1であつて、 $(n, \gamma)$ 反応の $\sigma_H/\sigma_L$ の実験値もほぼこれに近い。また現在岡村のプログラムによつてstrippingの機構によるアイソマーの断面積の絶対値とアイソマー比の再現の計算を行っているのでその結果との比較も行ないたい。

猫前回の放射化学討論会で $^{76}\text{Ge}$ の重陽子反応の励起関数について発表しそのさい $(d, n)$ 反応の励起関数の挙動が異常であるが、それは $^{77}\text{As}$ の $\gamma$ 線の分岐比が小さくNaI(TL)の測定では $^{76}\text{As}$ からの妨害を受けやすいため誤差であろうと推論したが、今回Ge(Li)検出器で $^{76}\text{Ge}$ 重陽子反応の励起関数を測定し直したのでその結果をオ3図に示す。 $(d, n)$ 反応は現在までの多くの実験と比べて正常に変化を示している。その他の反応は化学分離してNaIで測定したものとほとんど完全に一致した。従つてパラメターの組も前報通り $\xi_n = \xi_p = 1.0$ 、 $S = 1.6 \text{ fm}$ が良いものと考えられる。

オ2図



オ3図





励起エネルギー  $E^* = E_m - E_n - E_{m'}$  を用いた式  $E_m: E_1$  吸収の最大値、  
 は、従来の一般式を用いた式  $E_m: E_1$  の  $E_m$  の代わりに  $E^*$  があり、Shifted Fermi gas model,  
 Independent pairing model, Superconducting model 等 pairing 効果も考慮した  
 方法について検討中である。又  $^{55}\text{Mn}(\gamma, n)^{54}\text{Mn}$  の反応の  $E_1$  吸収の励起エネルギー考  
 えられたいため、他の吸収の励起エネルギーも、興味あるものである。

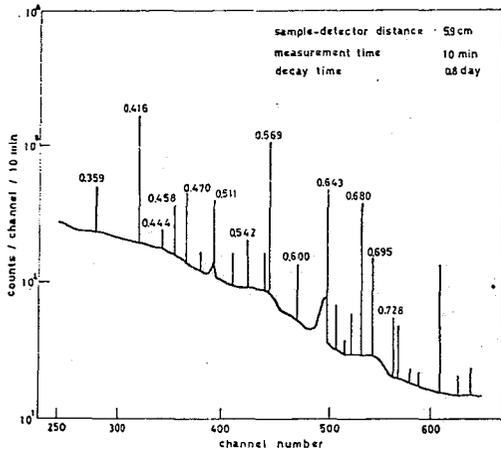


Fig.1 Spectrum of Te in 45MeV photonuclear reaction

Table 1 Isomeric yield ratios

residual nucleus	$E_{Tmax}$ (MeV)	yield ratio	$\sigma_{exp}$
$^{44}\text{Sc}$	30	0.15	2.5
$^{52}\text{Mn}$	45	0.44	
$^{80}\text{Br}$	40	0.32	>5
$^{112}\text{In}$	30	0.72	3.2
$^{121}\text{Te}$	20	0.36	3.8
$^{127}\text{Te}$	30	0.13	
$^{129}\text{Te}$	20	0.27	3.4
$^{106}\text{Ag}$	30	0.05	

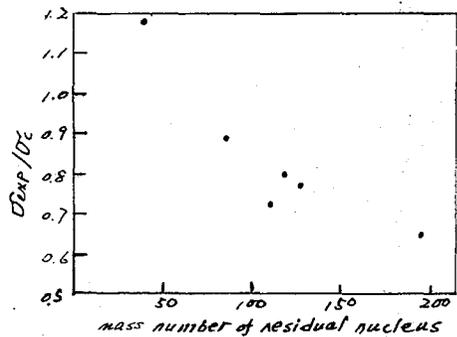


Fig.2. Relation of  $\sigma_{exp}/\sigma_{th}$  with mass number of residual nucleus

メタン中における $^{130m}\text{I}$ (9.2分)IT壊変の化学的効果東北大学核理研<sup>\*</sup>, Wisconsin大<sup>\*\*</sup> 八木益男<sup>\*</sup> J.E. Willard<sup>\*\*</sup>

メタンおよび $^{130m}\text{I}$ あるいは $\text{H}^{130m}\text{I}$ 系における $^{130m}\text{I}$ のIT壊変の化学的効果を $^{129}\text{I}(\text{n},\gamma)^{129}\text{I}$ および $^{129}\text{I}(\text{n},\gamma)^{130}\text{I}$ 反応による同様系におけるそれらと比較検討することを試み、同時にキセノン、ネオン等による希ガス元素によるモデレーター効果をあわせて検討した。

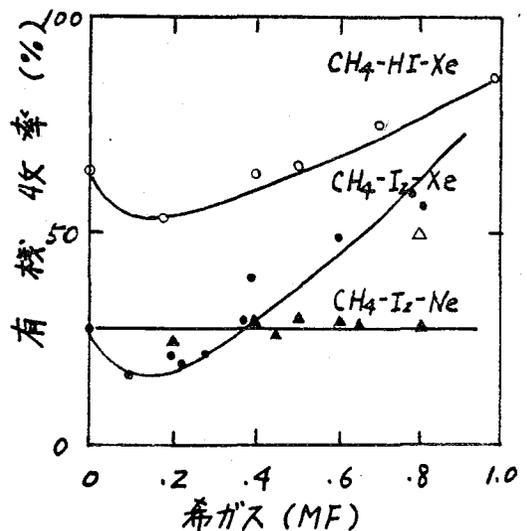
$^{129}\text{I}_2$ は0.1 torr,  $\text{H}^{129}\text{I}$ は約0.5 torrとし希ガス元素添加を念めて全600 torrのメタン試料を約10 mlの石英管に封入し、 $^{130m}\text{I}$ のIT壊変を検討する場合は液体窒素温度で、他は常温扱い、いづれも気送管を使用し、15秒間 $4.3 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ の中性子を照射した。低温照射試料は照射後1分経過したとき、試料管を温湯に浸してガス化し、約1.5時間一定温度に保って暗所でIT壊変をおこなわせた。有機収率は一定量の四塩化炭素および0.5 M 亜硫酸ナトリウム溶液をあらかじめ液体窒素温度に冷却した試料に加え、密閉、融解、振盪し、水層、有機層の放射能を測定することによって求めた。

メタン- $^{130m}\text{I}$ 系における照射後の加温によるガス化は $15^\circ\text{C}$ 以上で完全にその有機収率は一定値を示した。そこで $^{130m}\text{I}$ のIT壊変の化学的効果は、すべて $25^\circ\text{C}$ で壊変させて測定した。また液体窒素温度でIT壊変させた場合、その有機収率は殆んど0%で与えられることが予備的検討で確かめられた。

$^{130m}\text{I}$ のIT壊変および他核反応によって与えられた結果は表に示した。有機収率欄におけるカッコ中の数字は実験回数を示した。

またメタン- $^{130m}\text{I}$ およびメタン- $\text{H}^{130m}\text{I}$ 系におけるキセノン、ネオン等の添加時の有機収率の変化は図に示した。

核反応	有機収率 (%)	
	$\text{I}_2$ 系	$\text{HI}$ 系
$^{129}\text{I}(\text{n},\gamma)^{129}\text{I}$	$52.0 \pm 2.4(3)$	$52.5 \pm 1.7(7)$
$^{129}\text{I}(\text{n},\gamma)^{130m}\text{I}$	$37.4 \pm 2.2(10)$	$53.2 \pm 1.2(11)$
$^{130m}\text{I} \xrightarrow{\text{IT}} ^{130}\text{I}$	$26.2 \pm 3.0(12)$	$62.8 \pm 5(8)$





(原研) 立川円造, 大久保隆, 古川勝敏

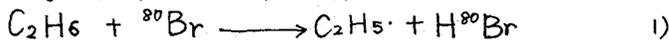
目的: 前回に引き続きI, T. 壊変により生ずる<sup>80</sup>Brの反応を, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を反応物質として, ①一次反応生成物の分解反応, ②モデレーター効果を調べた。特に, 置換反応生成物C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>80</sup>Br\*の一分子分解反応は, それにより生ずるフラグメントと同時に系内に存在する<sup>82</sup>BrBrとの反応を通し研究することを目的とした。

実験: 炉内照射したBr<sub>2</sub>\*と反応物質C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 添加物を真空ラインによりガラスアンフルに入れ, 暗所に放置後, ラジオガスクロマトグラフィーにより分析した。放射能測定は, ④金蒸着8μマイラー膜, ⑤厚さ~1.1mmのガラス板を通し, それをGMカウンターにより行った。

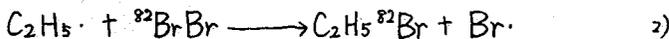
結果と考察: 図I, IIに検出器④, ⑤を用いた場合のラジオガスクロマトグラムを示す。④を用いた場合, 種々生成物が観察されるが, ⑤を用いた場合, CH<sub>3</sub>Br, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>のみである。次に一定量の照射Br<sub>2</sub>\*に未照射Br<sub>2</sub>を加え, スカベンジヤ-の効果調べた。④を用いた場合, CH<sub>3</sub>Brは, Br<sub>2</sub> 2mm~10cmHgの範囲でほぼ一定であり, 各生成物をCH<sub>3</sub>Brに対する比として求めてみると, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>はほぼ一定, 他の生成物はBr<sub>2</sub>とともに急激に減少する。(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br/CH<sub>3</sub>Brは, 1.5から0.8に減少) ⑤を用いた場合, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br/CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>Brともにほぼ一定となる。

<sup>80</sup>BrのE<sub>max</sub>は, 2.0 MeV, <sup>82</sup>BrのE<sub>max</sub>は, 0.44 MeVであり, ガラス中の行程はそれぞれ4.1~3.2mm, 0.64~0.5mmである。従って, 検出器④で測定され⑤で測定されない生成物は, 主として<sup>82</sup>Brにより標識されたものと考えられる。この<sup>82</sup>Br標識化合物のうち, 主成分であるC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>82</sup>Br, (CH<sub>2</sub><sup>82</sup>Br)<sub>2</sub>の生成機構として次のように考えられる。

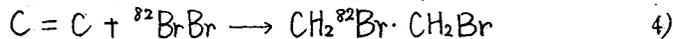
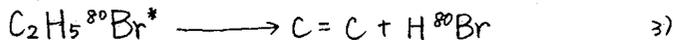
1). C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>82</sup>Brの生成, 一般に光化学励起によるハロゲン原子は, 炭化水素よりH原子を引き抜くことはよく知られており, 同様に



生じたC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・ラジカルは

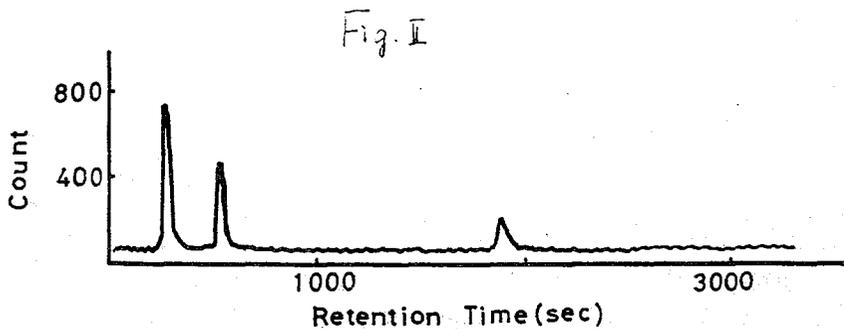
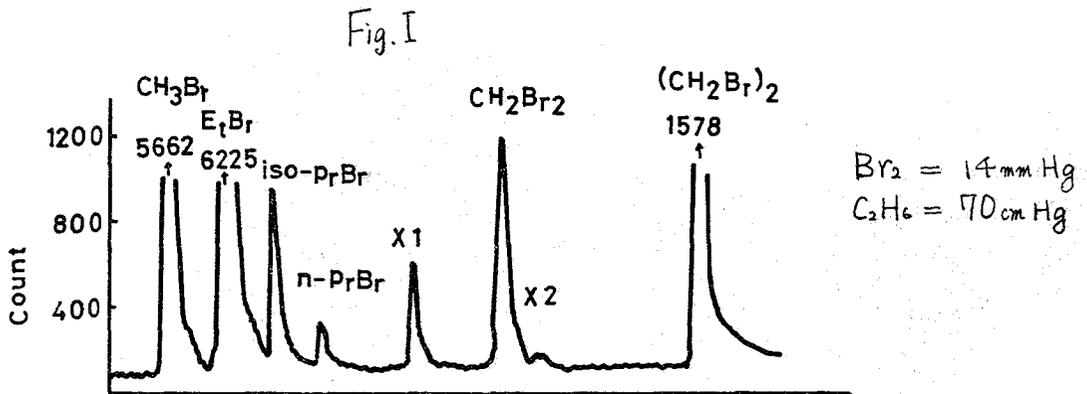


2). (CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>の生成は, ホット反応により生じたC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br\*が一部単分子的に分解してC=Cを生ずる。



( $^{80}\text{mBrBr}$ ,  $^{80}\text{BrBr}$  と  $\text{C}=\text{C}$  の反応は、次の案により考慮しなくてもよい。①、 $\text{C}_2\text{H}_5^{80}\text{mBr}$  はつづいて起る I, T, 反応によりこめれてしまう。②、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + ^{80}\text{BrBr}$  の反応は、 $^{80}\text{Br}$  の濃度、半減期の観測より無視できる。)

今、 $\text{CH}_2^{82}\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  の生成機構を式③、④のみと仮定すると、 $^{80}\text{Br}$ 、 $^{82}\text{Br}$  の計数効率を考慮して、 $\text{C}_2\text{H}_6 + ^{80}\text{Br}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^{80}\text{Br}^* + \text{H}$  の反応は、かなりの収率(数%)で起り、その大部分は  $10^{-11}\text{sec}$  以内にほとんど分解していることになる。又、同様に①の反応もかなりの収率で起っていることになる。結論として、反応 T と  $\text{C}_2\text{H}_6$  の反応の場合と同様に、 $^{80}\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_6$  における主成分は、 $^{80}\text{Br}$  の水素引き抜き反応と水素置換反応であろうと思われる。



モデレーター効果:  $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ 、 $\text{C}_2\text{H}^{80}\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$  とともに Xe 添加により減少する。しかし、1.0 mf で零に外挿される。一部 イオン分子反応による生成を示している。

J. G. Coakley "Photochemistry"

低級不飽和アルコールに対する反跳トリチウムの反応

2B17

阪府放中研

浜田昌之, 柴田せつ子

〔目的〕

有機化合物を<sup>6</sup>Liと共に中性子照射すると、<sup>6</sup>Li(n,α)T反応で生じる反跳トリチウムと反応して種々のT標識化合物を与える。演者等は不飽和結合との反応に注目して本研究を進めて来た。今回は低級不飽和アルコール、主として2-ブチン-1-オール、及びトランス-2-ブテン-1-オールに関する結果を報告する。

〔実験〕

純粋な試料を炭酸リチウムと共に石英アンプルに減圧封入して東大原子炉気送管No.3で各20分照射した。照射試料は炭酸リチウム分離後、適当な担体物質を添加して、主としてガスクロマトグラフ分取および誘導体の再結晶により放射化学的に純粋に精製した。さらにT標識親化合物について、過マンガン酸酸化及びオゾン酸化等により逐次分解して分子内T分布を求めた。

〔結果と考察〕

2-ブチン-1-オール, 3-ブチン-1-オール, トランス-2-ブテン-1-オール, 3-ブテン-1-オールの結果をまとめて

表

Irr. sample	2-Butyn-1-ol	3-Butyn-1-ol	trans-2-Buten-1-ol	3-Buten-1-ol
Total org. in liq.	504	580	413	477
{ Labile T	167	---	73	77
{ Non-labile T	337	256	325	380
{ Residue	79	---	63	46
{ Dist.	256	188	206	195
2-Butyn-1-ol	100	---	---	---
3-Butyn-1-ol	2	100	---	---
t-2-Buten-1-ol	89 }*	---	100	8.7
c-2-Buten-1-ol	48 }	---	4.3	3.3
3-Buten-1-ol	---	94*	15	100
n-Butanol	---	---	55*	34*
Allyl alc.	---	---	6.3	---
Propargyl alc.	ca.10	---	---	---

\*印は 不飽和結合へのT付加生成物。

表に示す。(何れも  $dpm/mmol$  の値を親化合物を100として換算した値である。) 主生成物は何れの場合もT標識親化合物で、不飽和結合へのトリチウム付加生成物が次に多く生成しているが、その割合は不飽和結合の位置及び性質により異なる。即ち、末端に不飽和結合のある場合の方が、又二重結合の方がT付加生成物の収量は低い。トランス-2-ブテン-1-オール及び3-ブテン-1-オール照射では付加生成物の他に異性体及び分解生成物のアリルアルコールなどがかなりの量生成しているが、これらは二重結合へのT付加で生じるアルキルラジカルの分解、又は水素放出によって生成すると考えられる。一方2-ブテン-1-オールでは異性体3-ブテン-1-オールの量は極く少量であった。

つぎに2-ブテン-1-オールの反応から、3-ブテン-1-オールの反応からシス及びトランス-2-ブテン-1-オールが生成するに前者の方が幾分シス体の割合が多い。3-ブテン-1-オールの反応ではシス及びトランス-2-ブテン-1-オールはアルキルラジカルからの水素放出で生成すると考えられ、その割合は生成物の立体的安定性により決定される。

一方2-ブテン-1-オールでは中間に生じるビニルラジカルの立体的性質に関係しているためと思われる。

ついで2-ブテン-1-オール、トランス-2-ブテン-1-オール及び参考としてクロトニ酸の反応に関して親化合物の分子内T分布を求めた。(下図、数字は水素1ヶ当りの%) その結果、メチル基とメチレン基では、2-ブテン-1-オール、トランス-2-ブテン-1-オール何れの場合もメチル基の方にT置換は多く、その割合は0.7と両者よく一致する。又これはRowland等のEtOHの値とも一致する。次に不飽和及び飽和炭素につく水素を比較すると、トランス-2-ブテン-1-オール及びクロトニ酸共に不飽和炭素の水素により多くT置換は起きている。一般に芳香族水素は脂肪族水素に比較してより多くT置換することが知られているが、脂肪族不飽和炭素につく水素も飽和炭素につく場合に比べればかなり多くT置換が起ると言える。これは不飽和炭素上の水素では単なるT-H置換反応の他に二重結合へのT付加反応が密着しているためと考えられる。

このことから不飽和炭素に水素を付した2-ブテン-1-オールの反応に比較してトランス-2-ブテン-1-オールでは親化合物の収量が高く下ることの当然予想される。

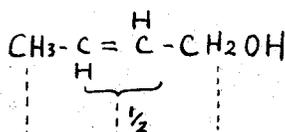
2-Butyn-1-ol



23%

16%

trans-2-Buten-1-ol

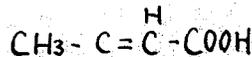


14%

18.5%

10%

Crotonic acid



16.5%

25%

26%

有機分子化合物における臭素のホットアトム化学(VI)  
有機-無機二成分混晶系

2B18

熊大工 ○荒殿保幸 岸川俊明 大吉昭  
四宮知郎

目的

熱中性子捕獲、および核異性体転移後の $^{82}\text{Br}$  および $^{122}\text{Sb}$  反跳原子の挙動は、その周囲の化学的性質に依存する。p-ジハロゲン化ベンゼン-3ハロゲン化アニオン系は共晶系をもつ混晶系である。このような二成分系混晶では、混晶の組成、均質度、大きさなどによっても大きく影響されるものと考えられる。本実験では、これらの因子が反跳原子の挙動におよぼす影響を相同との関係において、検討した。

実験

(1) 混晶調製

試薬は全て常法により充分精製した。これらの精製試薬を用い、モル分率の異なる混晶は、それぞれのモル分率 $\alpha$ 成分分子を熔融液を出し然冷却法、ドライアイス-エタノール中での急冷法により調製した。

(2) 熱中性子照射

混晶約20~30mgをポリエチレン容器に封入し、KURの気送管(熱中性子束 $4.7 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/sec)で3分間、ドライアイス温度または気送管温度で照射した。

(3) 分離操作、放射能測定

照射後、 $^{82m}\text{Br}$  核異性体反転( $T_{1/2}=6$ 分)を充分行わせるため、試料は、ドライアイス中、および室温で3時間以上放置した。開封後、亜硫酸メチル水溶液-ベンゼン抽出系に添加、振とうした。さらに6規定塩酸を加えて振とう、遠心分離し、有機相、無機相に分離した。有機相については、反跳生成物をパーパーフロマトグラフィーにより分離した。(β:BaOH:H<sub>2</sub>O=3:42:7, V/V) 展開液の濃度は、オートラジオグラフによりR<sub>T</sub>を求め、黒化位置に対応する濃度部分を切り取り、放射能を測定した。放射能測定には、NaI(Tl)検出器またはGe(Li)検出器と液体シンチレーションカウンタを使用した。 $^{82}\text{Br}$ ( $T_{1/2}=36$ 時間,  $E_{\beta}=0.55 \sim 1.9$  MeV)の放射能強度は、 $^{122}\text{Sb}$ ( $T_{1/2}=2.75$ 日,  $E_{\beta}=0.56$  MeV)の影響のない0.78~1.7 MeVより求め、 $^{122}\text{Sb}$ は $^{82}\text{Br}$  3.55 MeVと重なるので、別に照射した臭素の標準試料で差し引いて求めた。

結果および考察

(1) パラジブロムベンゼン-3臭化アニオン系

この系は臭化アニオンのモル分率0.52で共晶をつくる。ドライアイス温度照射後ドライアイス温度保存の場合の収率~モル分率の関係を図1に示す。

臭素については、モル分率0.5付近に1つの極曲点をもっている。この極曲点は相図における共晶点に対応している。アンチモンの収率～モル分率線図は、モル分率0.5付近で急減する傾向がある。また臭化アンチモンのモル分率が小さくなるほど、有機アンチモンが増加するのには、ベンゼン環に対するアンチモンの比が増加するためと考えられる。しかしながら、臭素、アンチモンいずれの場合でも収率とモル分率の間には、一定の規則性は見出されなかった。パーパークロマトグラフでは、 $R_f=0.15$ 、 $R_f=0.5-0.6$ に放取能帯が見られ、口紙上の全放取能に対する割合は50%台と30%台でモル分率への依存性は見られなかった。スポットの部分のマスファクトルは臭素のみの存在を示しており、有機アンチモンは、その放取能が弱く、スポットとして表われないか、たと思われる。

(2)パラジフロムアンチモン-臭化アンチモン系

この系は臭化アンチモンのモル分率0.649で共晶をつくる。<sup>2)</sup>ドライアイス温度で凍結後、ドライアイス温度保存の場合の収率～モル分率の関係を図2に示す。臭素およびアンチモンのそれぞれについて、パラジフロムアンチモン-臭化アンチモン系で見られる極曲点は見出されなかった。パーパークロマトグラフでは $R_f=0.15$ 、 $R_f=0.5-0.6$ にスポットが見られ、口紙上の全放取能に対する割合は50%台と30%台でモル分率に一定の関係は一定であった。この系ではアンチモンの有機収率においてドライアイス温度保存より、室温保存の場合にはかなり低くなり、室温でアエーリングが起ることを示している。

(3)パラジフロムアンチモン-臭化アンチモン系

この系は臭化アンチモンのモル分率0.128に共晶点をもつ。臭素、アンチモンの有機収率は5%以下でモル分率への依存性は、きりきりであった。

以上の結果より、熱中性子捕獲、核変性体転移反応の反跳効果か、パラジフロムアンチモン-臭化アンチモン系では共晶点付近に1つの変移点をもつのか考えられているが他の二系では、きりきりとは認められなかった。本実験による組成混晶系では、反跳原子の挙動に最も影響を与える因子が、かなり多く更に詳細な検討が心要である。

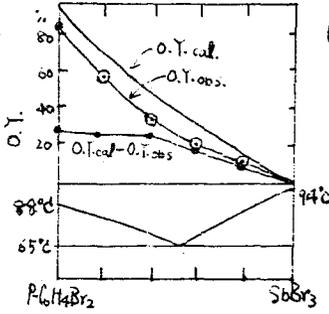


図1 相図及収率線図

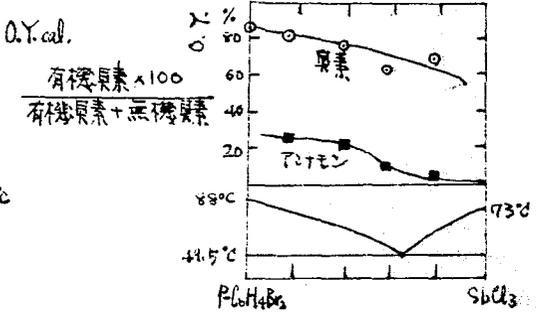


図2 相図及収率線図

1) International Critical Table, IV, 144.

有機分子化合物における臭素のホットアトム化学 (VII)  
有機-無機2成分系における (n, γ), (I.T.) 反応の化学的  
効果

(熊大工) ○岸川俊明・大吉 昭・四宮知郎

昨年の日化21年会において<sup>1)</sup> 溶融分解法によつて  $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  分子化合物の  $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{82g}\text{Br}$ ,  $^{82m}\text{Br}(I.T.)$   $^{82}\text{Br}$  の過程による化学効果を区別し, これをベンゼン-分子化合物混晶系に適用し, 照射した臭化アンチモンを  $^{82m}\text{Br}$  線源として利用できることを見出した。今回は臭化アンチモン-ベンゼン誘導体および臭化アンチモン-ベンゼン誘導体-モデルターの各液相系中での  $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{82m}\text{Br}(I.T.)$   $^{82}\text{Br}$  また  $^{82m}\text{Br}(I.T.)$   $^{82}\text{Br}$  の核過程に伴う化学的効果をベンゼン誘導体およびモデルターのイオン化ポテンシャルとの関係において検討した。

[ 実 験 ]

試 料 臭化アンチモン, ベンゼンおよびその誘導体, メタノールは常法により精製した。

中性子照射 臭化アンチモンまたは試料溶液をポリエチレンアンブレに封入し, 京大原子炉の気送管No.3またはNo.2で1分または3分間照射した。臭化アンチモンはすばやく用意しておいた単成分または2成分系に添加した。至時変化を追跡する系ではその溶液の一部を至時採取し分離に供した。他の系では(I.T.) 反応が完了するまで放置した。

分 離 抽出<sup>1)</sup> により有機層と無機層に分離した。有機化学種は蒸留法・パーパークロマトグラフ法により分離した。モノブロム誘導体は蒸留法により有機溶媒の誘導体であることを確かめたのち, その相対収率を濾紙上人放射能と別に採取した溶液の放射能の差から求めた。濾紙上の放射能帯に残存するはγ線スペクトロメトリーにより $^{82}\text{Br}$ 放射能の部位を確かめたのち, ウェルシンチレーション計数器で測定した。

[ 結 果 と 考 察 ]

1. 臭化アンチモン-ベンゼン系で臭化アンチモンのモル分率が減少するほど全有機収率は高くなる傾向を示した。凍結系では収率の増加はみられなかった。また凍結溶解による結果全有機収率を与える主核過程は(I.T.) 過程であつた。

2. 上記の系および臭化アンチモン-トルエン, 臭化アンチモン-キシレンの各系についても臭化アンチモンのモル分率が減少するほど全有機収率, ブロムおよびジブロム誘導体収率のいずれもやや増加する傾向を示した。しかしながら, ブロム誘導体と全有機収率の比( $R_{Br}/T$ ) は実験したモル分率の範囲内で一定の

1) 日化21年会予集, II-719 (1968) 田田。

値を示した。このことはブロム誘導体の生成には濃度依存性がないことを示すものである。ジブロム誘導体収率と全有機収率との比( $R_{Br_2}/T$ )はいずれも濃度に依存している。これらはC-Br結合がそれぞれ一段階および多段階機構によるものとして説明できる。

3. (A)臭化アンチモン-ベンゼン-メタノール, (B)臭化アンチモン-ブロムベンゼン-メタノールおよび(C)臭化アンチモン-ベンゼン-ブロムベンゼンの各系では(I.T.)反応の結果オI図の様な組成-収率曲線が得られた。 $R_{Br_2}/T$ 値はAでは一定でなく, Bではメタノールの低濃度領域では一定値をとる傾向を示し, Cでは一定であった。 $R_{Br_2}/T$ 値はA, Bいずれも一定でなく, Cでは一定であった。このことからメタノールはモデレーターとして作用し少量の添加で収率を著しく低下させるが, ブロムベンゼンはモデレーターとして作用せず被反応物質であることが判った。Cでの $R_{Br_2}/T$ 値が一定であることはジブロムベンゼンの生成がホット臭素とブロムベンゼンとの一段階機構によるものであることを示している。

4. (n.r)-(I.T.) および (I.T.)反応による全有機収率またはブロム誘導体収率とアルキルベンゼンのイオン化ポテンシヤルとの間に一定の関係が見出された。しかしブロム- およびニトロベンゼンではアルキルベンゼンでの直線からのずれが大きかった。溶媒のイオン化ポテンシヤルと化学反応時のホットアトムの荷電状態とは十分相関があると考えられるが, 有機収率を与える因子としての分子の質量または原子団の質量等の寄与も無視できない。

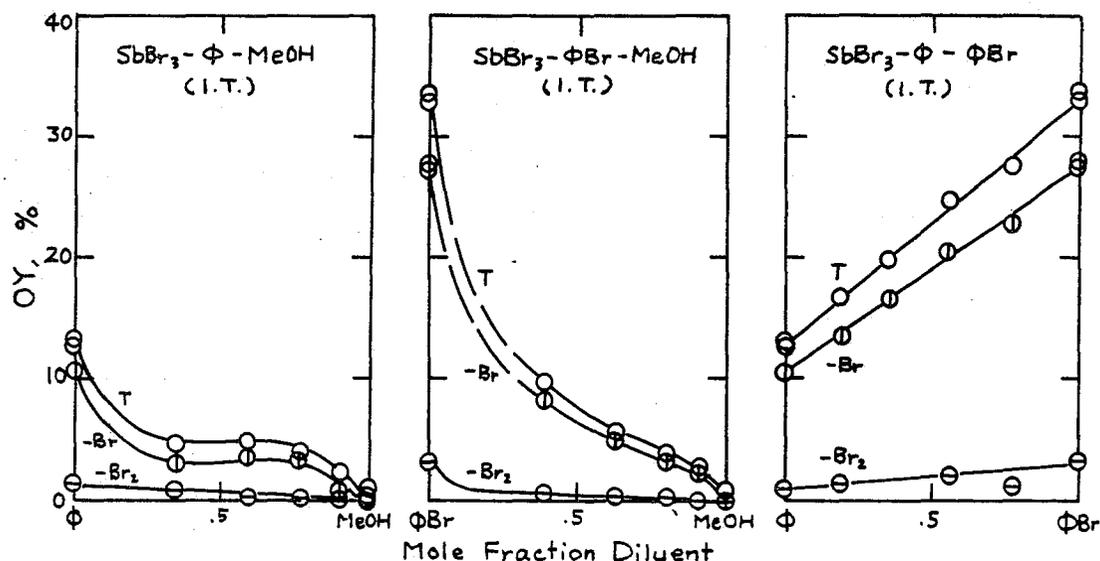


図 1. 照射  $SbBr_3$  の 3 成分系中における  $^{82m}Br$  (I.T.)  $^{82}Br$  による有機収率

液相における反跳臭素原子と臭化ベンゼン  
との反応

東北大 理 塩川孝信, ○小林孝彰

目的：反跳臭素原子と芳香族化合物との反応については、主として全有機収率について検討されてきたが、再現性がよくない、post-irradiation reactionにより生成物の分布が変化するなどの問題点がある。そこで、試料の精製、分析条件などに注意し、液相ブロモベンゼンに中性子照射して  $^{81}\text{Br}(n, \gamma)^{82m}\text{Br} \xrightarrow{\text{I.T.}} ^{82}\text{Br}$  の過程により生じる反跳生成物、とくに *o*-, *m*-, *p*-ジブロモベンゼンの配向性を、 $\text{Br}_2$  および  $\text{NET}_3$  を添加するスカベンジャー法により検討した。この種の研究は、最近  $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$  反応につき Stöcklinらにより報告されているが、反跳臭素については十分には検討されていない。

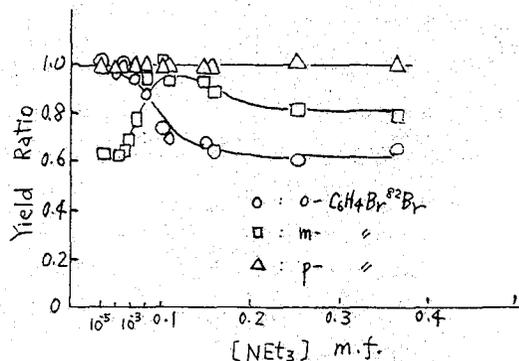
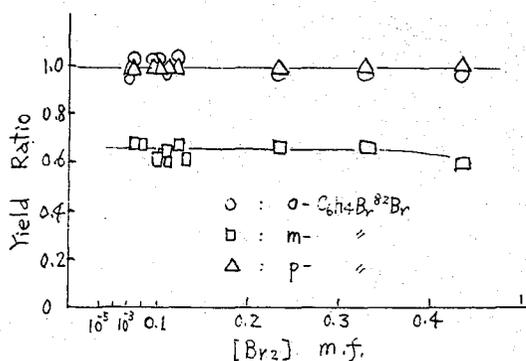
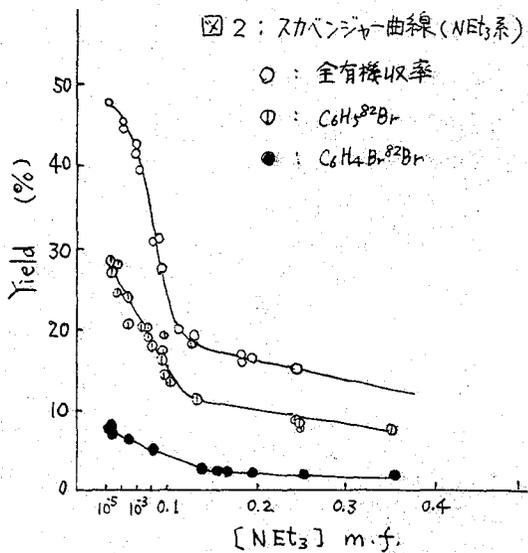
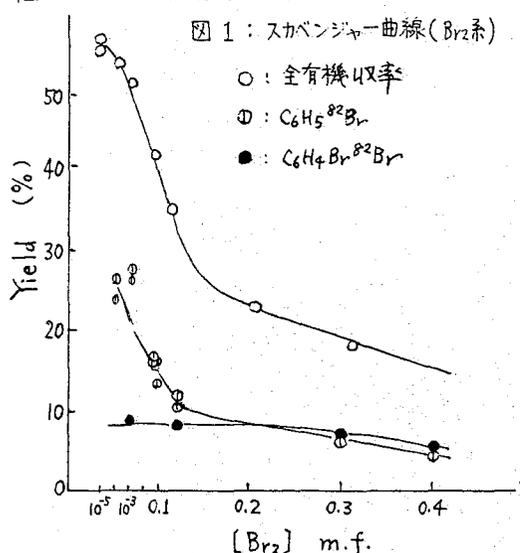
実験： $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}-\text{Br}_2$  および  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}-\text{NET}_3$  約 0.3 g を石英管に封入し、KUR, JRR-2, および JRR-3 の気送管で 30 秒~2 分間照射した。室温下で 80 分間放置後開管し、亜硫酸ナトリウム水溶液で無機生成物を抽出した。各種キャリアーを加えた有機相をガスクロマトグラフィーにより分離 (BENTONE 34, 25%, CELITE 545 80~100 mesh, 5 mmφ×75 cm) ドライアイス-エタノール温度でトラップして NaI(Tl) 検出器に接続した  $\gamma$  線スペクトロメーターにより測定した。全有機収率はこれとは別に、東北大理学部中性子発生装置より得られる速中性子を減速して、褐色アンプルに封入した約 4 g の試料に照射 (室温, 2 時間) して求めた。

結果と考察：(i) 生成物：カラム温度 90~150 °C の昇温ガスクロマトグラフィーによる分析では、 $\text{C}_6\text{H}_5^{82}\text{Br}$ , *o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^{82}\text{Br}$  が主生成物で、 $\text{NET}_3$  添加系では他に微量の  $\text{C}_2\text{H}_5^{82}\text{Br}$  が検出された。

(ii) スカベンジャー曲線：全有機収率、 $\text{C}_6\text{H}_5^{82}\text{Br}$ , および  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^{82}\text{Br}$  の収率と添加物との関係を、 $\text{Br}_2$  の場合図 1 に、 $\text{NET}_3$  の場合図 2 にそれぞれ示した。全有機収率は  $\text{Br}_2$  系の方が全般に高く、 $\text{Br}_2$  *o* m. f. に外挿して得られる "hot" 収率で約 7% の差がある。個々の生成物についてみると、 $\text{C}_6\text{H}_5^{82}\text{Br}$  では両系にともに "thermal" と "hot" の部分がみられ、かつ "hot" 収率はほぼ等しい。一方  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^{82}\text{Br}$  収率は  $\text{Br}_2$  系の方が高く、全濃度範囲にわたって直線的な減少を示す。これに対して  $\text{NET}_3$  系では "thermal" 収率がみられ、"hot" 収率は約 2.5% 低い。これらは  $\text{Br}$  置換と H 置換との反応機構の違いを示すものと考えられる。高沸点化合物は臭素系が約 5% 高い。

(iii) ジブロモベンゼンの配向性：3 種の異性体の収率を *p*-体に対する相対値とし

て図3, 図4に示した。o-体, m-体については1水素置換あたりには換算してある。  
 $C_6H_5Br$  約100%の場合, 衝突確率からのずれがあり,  $o/m/p = 3/2/3$  となる。  
 この傾向は  $Br_2$  系 ( $0 \sim 0.3$  m.f.) でも変化しないから, “thermal” のラジカル再結合過程の寄与はない。一方  $NEt_3$  系では  $10^{-4} \sim 0.1$  m.f. の範囲で, 濃度に依存して配向性が変化し,  $0.2$  m.f. では  $o/m/p = 3/4/5$  となる。以上の結果は “hot” 反応も芳香族化合物の置換基の影響を受けるだけでなく, 場合によっては添加物も重要な役割を果たしていることを示している。一般に液相系においては収率が高いこととも考え合わせると, “hot” 置換反応を “non radical one step process” だけで説明することは困難で, 液相における反跳反応の複雑性を示している。



1) G. Stöcklin and W. Tornau, *Radiochim. Acta*, **9**(2/3), 95 (1968).

チャージスペクトロメーターの製作とその性能  
について

2B22

東北大理 塩川孝信 吉原賢二 八木益男 大森毅 鍛冶東海  
平賀正之 長谷敏夫 滝田祐二

ホットアトム反応の素反応の解明に資することを目的とし、特殊なチャージスペクトロメーターを製作した。装置の概要と性能試験の結果について報告する。装置の構成はFig. 1に示す通りで、二重質量分析計を基本としX線発生装置およびソース、ポリウムを組合せたものである。

入線管としてAFX-60を用い、X線照射によってイオンを作るほか電子衝撃によって作れるようイオン源をソース・ポリウムに内蔵してある。そこから気体を導入してイオン源部において生じた正電荷イオンは正に帯電した5のガイドリング群によってしぼられて一つの流れとなり、6の電極系を通過する。この電極系にはGriese レンズおよび4重極レンズを用いており、イオンの収集効率はいずれのものより格段に向上している。イオンは第1分析管で7の電磁石によって分離され、8の反応室に到達し、ここで11から導入された中性気体と衝突してイオン分子反応を起す。その反応生成物は9のリプレーによって1次イオンと垂直方向の第2分析系にみちびく。このさい1次イオン流は11の電子増倍管(通常はFaradayカップとして使用)によってモニターする。反応室からの生成物イオンは12の電極系を通過するが、このさいにもGriese レンズの使用により効率を上げてある。13の第2分析系により分離されたイオンは最終的に14の電子増倍管によって検出される。15は1次イオンの記録計、16は2次イオンのカウンターである。

電子衝撃によるアルゴンイオン化の検討においてソース・ポリウム電圧を変えたときのイオン量の変化はFig. 2(a)に示す通りである。このさいイオン加速は4kVであり、反応室は接地してある。図に見るように1500~2000V近辺で極大を生じる。また反応室をソース・ポリウムと同電位の3.6kVにした場合はFig. 2(b)のように、1500V近辺で極大を生じ、3000V近辺で電流はほとんど消失する。

同一条件で生成した $Ar^+$ イオンによる



の電荷交換反応を第2段分析管で使用し検討した。結果を第1表に示す。

又、反応室にRボタンを導入し $Ar^+$ で衝撃したときの質量スペクトルなどについて検討した。

1) C.F. Griese, Rev. Sci. Inst., 30, 260(1959).

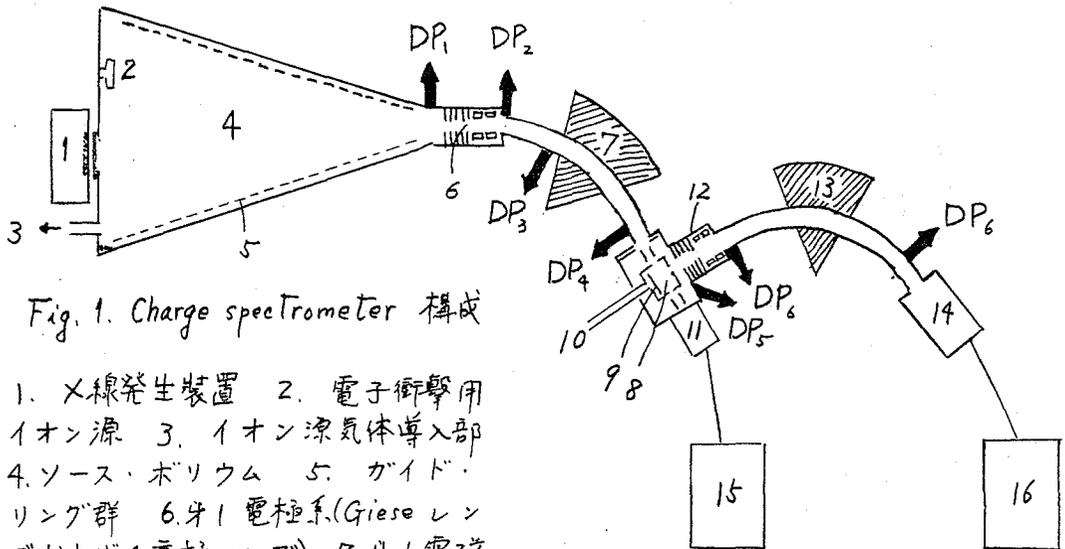


Fig. 1. Charge spectrometer 構成

1. X線発生装置 2. 電子衝撃用イオン源 3. イオン源気体導入部
  4. ソース・ホルム 5. ガイド・リング群 6. 第1電極系 (Giese レンズおよび4重極レンズ)
  7. 第1電磁石 8. 反応室 9. リパー 10. 気体導入部 11. 電子増倍管 12. 第2電極系
  13. 第2電磁石 14. 電子増倍管 15. 記録計 16. カウンターまたは記録計
- DP<sub>n</sub> 拡散ポンプ

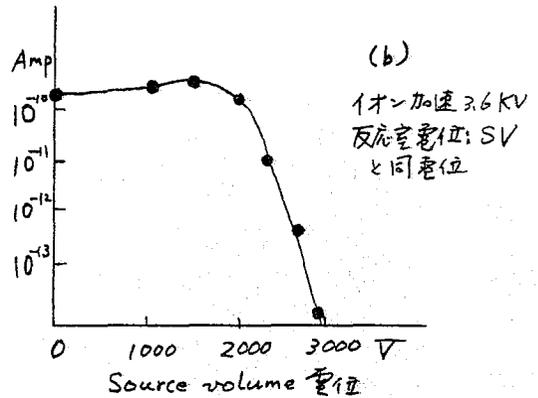
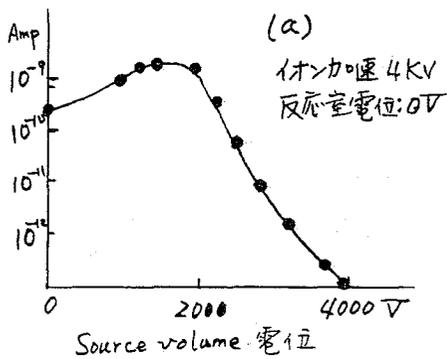


Fig. 2. 反応室に到達する1次イオン量

表1 Ar<sup>+</sup> + Ar → Ar + Ar<sup>+</sup> 反応についての2次イオン量の検討

イオン・エネルギー	1次側電流	2次側電流	断面積相対比
2600 V	$2.1 \times 10^{-10}$ Amp	$2.1 \times 10^{-18}$ Amp	1.0
2200	$4.1 \times 10^{-10}$	$5.7 \times 10^{-18}$	1.4
1800	$2.1 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-18}$	1.2

## 4チャンネル・スペクトロメーターの検出系の検討

2B23

西沢 嘉寿哉, 成定 薫, 品川 睦明  
大阪大学工学部原子力工学教室

緒言 原子核変換の際の放射線の放出に伴う、初期過程での物理的・化学的効果を生じる多価イオンを分析することによって研究するために4チャンネル・スペクトロメーターを試作した<sup>(1)</sup>。4チャンネル・スペクトロメーターの原理は、質量分析計とはほとんど同じであるが、分析対象となるイオン量が非常に少ないため、検出系を  $10^{-17}$  [A] (=100 CPS.) 以下のイオン電流が定量的に検出できるような超高感度にする必要がある。ところが通常用いられているイオン電流測定は、二次電子増倍管を用いても、暗電流等による雑音のため検出下限は、たかだか  $10^{-17}$  [A] 程度である。そこで、この検出下限をさらに拡大するためには、 $S/N$  を能率的に大きくすることができ、また一定時間計数をため込んで測定値の統計的誤差を小さくするという利便を有するパルス計数法を採用しなければならない。さらにパルス計数法によれば、測定値をデジタル量で得ることが出来るので、データ処理が、非常に便利になるという利便もある。しかるに、従来よく用いられている10段の電極を有する二次電子増倍管は、そのままパルス計数法に使用することは、そのゲインが低くなるし、またパルス波高分布も広いとされているので一般的には不可能である。そのため電極段数を増加する等の改良の試みもあるが<sup>(3)</sup>、その結果、増倍管のサイズが大きくなり、端子数も多くなり工作上的困難が避けられない。そこで、我々は最近至に大気圏外のプラスマ測定用に開発された連続ダイノード型二次電子増倍管 (C. C. E. M.) に着目した<sup>(4)</sup>。この C. C. E. M. は次のような特長を有している。(1)軽く、小さく、構造が簡単。(2)消費電力が小さい。(3)固有のノイズが小さい。(4)大気にさらしても利得変動が無視できる。また低エネルギーの電子やプロトンを入射した実験で確認されているが、<sup>(5)</sup>ゲインが大きい。(6)パルス波高分布が狭い。(5)および(6)の特性が、低エネルギーの比較的質量数の大きいイオンについても確認することが出来るならば、4チャンネル・スペクトロメーターの検出系のパルス計数化は、C. C. E. M. の導入によって可能となる。本実験では、Bendix社製 Channeltron (CEM 4028)を用いてその可能性を検討した。

結果および考察 通常、質量分析計用の電子衝撃型イオン源によって  $Hg^+$ 、および  $Hg^{2+}$  を生成し、約 8 keV に加速して Channeltron に入射した。

ゲイン；印加電圧が 2.5 kV、3 kV の時それぞれ  $10^8$ 、 $10^9$  という非常に大きなゲイン

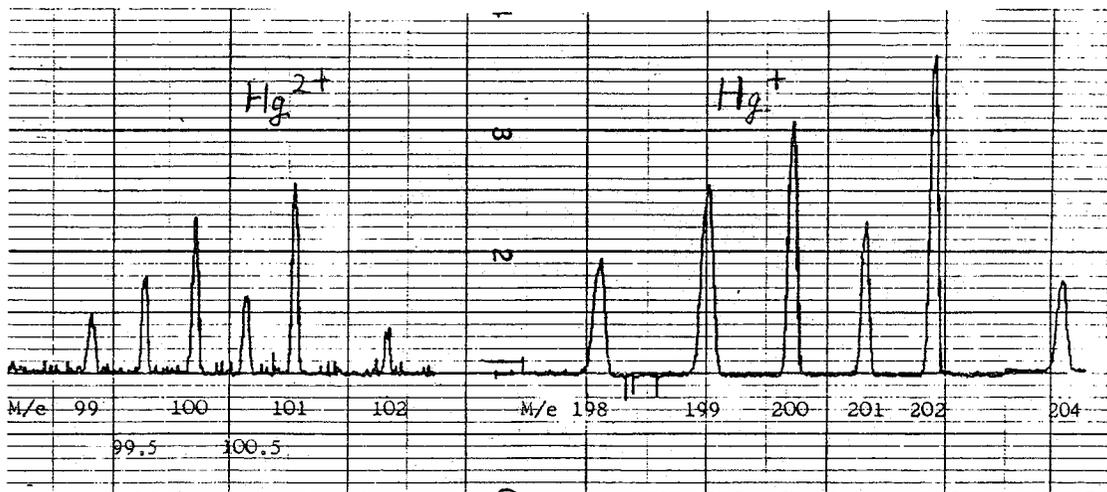
ンを有し, 2.5 kV ~ 3 kV の範囲では, ゲインの電圧依存性が, 比較的弱いことが分かった。ゲインは  $10^9$  ほど飽和した。

パルス波高分布; 印加電圧が 3.1 kV になると, F.W.H.M. が約 50% になり, パルス飽和状態になって, パルス波高分布が, 狭くなった。

固有ノイズ; 外部回路に起因するノイズも若干あり, 印加電圧が 3 kV を越えると, ノイズは 300 c.p.m. に達するが, 容易にゲインフリミッターにより取り除くことが出来た。

計数率; 印加電圧が 2.3 kV 程度から急激に上昇し, 2.5 kV 程度で, ほぼ飽和に達し, 以後ほとんど変化がないので, 2.5 kV 以上で使用すればよいことが分かった。

以上の結果から, Channeltron C. E. M. 4028 の 4<sup>th</sup> - 2<sup>nd</sup> スペクトロメータークパルス計数化に極めて有効であることが確認できたので, Hg の同位体比を測定することによってプロクアンブや 400チャンネル分析計も含めた検出系全体の校正を行ったが, 文献値とよい一致を示した。



水銀の同位体比測定例

digital でもわかっている。

参考文献

- 1) 品川, 西沢, 篠原, 竹味, 成定, 日本化学会才21年会講演予稿集II 723 (1968)
- 2) 遙嶺, 応用物理, 37, 2, (1968)
- 3) L. A. Dietz, Rev. Sci. Instr., 36, 1763 (1965)
- 4) D. S. Evans, ibid. 36, 375 (1965)
- 5) J. M. Bosquet et H. Reme, Nucl. Instr. Meth., 57: 6 (1967)

(理研) ○荒谷美智, 斎藤信房

## 〔目的〕

固相におけるホットアトムの特動についてはまだ不明の点が多い。その解明の一助として、質量分析法を用いて、放射性壊変にともなう、固体表面からの低エネルギーイオンの放出をしらべることを目的とした。

## 〔方法〕

α線スペクトル $\nu$ の單純な $^{210}\text{Po}$ をAg板上に着けたもの(≦10μC)を $10^{-7}\sim 10^{-6}$  Torrの真空中でイオン源として、種々の電圧で質量分析をおこなひ、α崩壊が原因でできると考えられる各種イオンを高感度のパルス計数方式で検出した。イオン源電圧は+5KVと-5KVの間で可変であり、走査は励磁電流表示による磁場走査方式で、最高300mA(7000ガウスに相当)、イオンの偏向半径20cmである。まずイオン源電圧 $V_1$ ボルトで質量スペクトル $\nu$ を測定し、これを $S_1$ とする。つぎにイオン源電圧 $V_2$ ボルトで質量スペクトル $\nu$ をとり、これを $S_2$ とする。 $V_2 - V_1 = \Delta V$ を適当にとると、 $S_1$ と $S_2$ のパターンはほぼ同じで、横軸(励磁電流HmA)がずれたものが得られる。特定のピークに着目して、イオン源電圧 $V_1$ ,  $V_2$ における電流をそれぞれ $H_1$ ,  $H_2$ とすると

$$\frac{M}{ne} = \frac{V_2 - V_1}{k_2 H_2^2 - k_1 H_1^2} \quad (1)$$

である。 $M$ は質量数、 $n$ は荷電数、 $e$ は単位電荷、 $k_1$ ,  $k_2$ は装置に特有で、かつ $H$ がきまればきまる定数である。また荷電数については一般に次のような関係がある。

$$(ne)^2 = \frac{ME}{kH^2} \quad (2)$$

ここに $E$ は、イオンが固体表面をむつてゐる法線方向の直進運動エネルギー(eV)で、イオン源電圧0のスペクトル $S_0$ と、さきのべた $S_1$ または $S_2$ とから知ることが出来る。

一方、質量スペクトル $\nu$ を測定した同一試料につき、α線スペクトル $\nu$ を測定し、 $^{210}\text{Po}$ が最も多く分布している深さを計算した。その結果、その値は $^{206}\text{pb}$ の反跳距離より大きいことが示された。

## 〔結果と考察〕

測定の結果得られた荷電スペクトル $\nu$ の若干例を図1および図2に示した。分解

能は一般に $n$ 価と $(n+1)$ 価が二つのピークとしてわかるのに必要なための低い状態で測定した。

これら一連の実験によりあきらかとなったことは、スペクトルが真空度につよく依存するということである。とくに $Pb^{5+}$  ( $M/e: 41.5$ ) については変動がいちじるしい。その原因としてイオン源部分に残存する $CO_2$ より由来する $CO_2^+$  ( $M/e: 44$ ) のピークが $Pb^{5+}$ のピークに加わるのが考えられる。実際、真空度を充分よくして測定すると、このピークが減少する二つが示された。また分解能をあげた測定でも $M/e: 44$ の大きいピークが観測された。

また図1に示されるように $Pb^{2+}$ のピークが $Pb^+$ のピークよりも高いことがしばしば観測された。この場合も、分解能の低い測定では、他のイオンがかさなって二つが当然予想される。この場合考えられる可能性としてはベース金属からの $Ag^+$  ( $M/e: 107, 109$ ) の寄与である。実際に分解能をあげておこなった測定では、 $M/e: 103$ と $M/e: \sim 108$ の二つのピークに分解された。

以上のように、荷電スペクトルには $Pb$ のイオンのみならず残留ガス、ベース金属からのイオンも加わっていると考えると、 $Pb$ イオンのスペクトルとしては、低荷電側が大きく、高荷電となるにしたがい順次小さくなるような荷電数分布が考えられる。これは真空度が良好な状態では、 $Pb^+$  ( $M/e: 206$ ) より高荷電にいたる種々の荷電イオンが固体からひきだされることを示すものである。

$\alpha$ 崩壊後の生成原子の荷電数分布については、これまでいくつかの報告がなされている。*S. Szucs*らは気相で $^{220}Rn \rightarrow ^{216}Po$ について(1955)、また*K. GUNTER*らは固相で $^{226}Pb \rightarrow ^{222}Ra$ について測定している。実験方法、条件はいずれの場合も本実験の場合と二つなっているが、スペクトルの傾向として、正イオンでは低荷電側が大きく、順次減少しているのは本実験の結果と一致している。おなじれの場合も $Pb^{8+}$  ( $M/e: 25.75$ ) までは共通して見出されている。以上、本実験により低エネルギーの高荷電 $Pb$ イオンが $^{210}Po$ をつけた固体からひき出されることが示された。

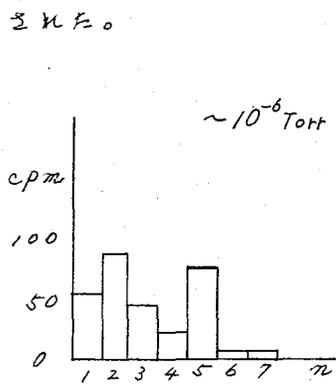


図1

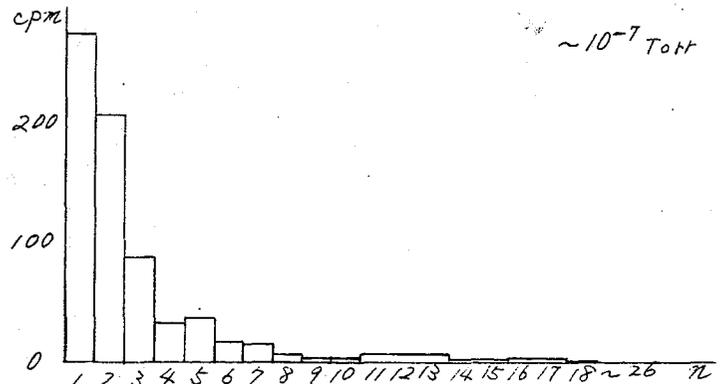


図2

(お茶の水大理) 佐野 博敏, 菅野 光子, 佐藤 恵子

近年ようやく固相内ホットアトム化学の研究におけるメスバウアー分光学の応用の重要性がみとめられてきつつあるが、その結果の解釈はかならずしも十分ではない。第一に、生成した"異常な(anomalous)"酸化状態の化学種が壊変によってのみおこるもの(いわゆるホットアトム効果)かどうか疑問が残されており、第二に、それがホットアトム効果であった場合に、親化学種よりも高い酸化状態のものはオージェ効果によるイオン化としてふつうに説明されるが、低い酸化状態のものについては解釈は不完全である。<sup>2,3)</sup>この後者の説明として、最近 Hazony および Herber により "Internal Pressure Model" が提出された。<sup>3)</sup>これは、<sup>57</sup>Co 化合物が <sup>57</sup>Fe を EC 壊変で生ずると、ふつうは Fe のイオン半径が Co のイオン半径よりも大きいために <sup>57</sup>Fe は周囲のコバルト化合物ホストの格子から "Internal Pressure" をうけ、Fe(III) 化合物がふい外圧下では Fe(II) の生成を示すというメスバウアー分光学的研究<sup>4)</sup>と類似の過程をふむとするものである。その根拠の一つとして、従来いくつかの <sup>119m</sup>Sn 化合物のメスバウアースペクトルはいずれも "異常な" 酸化状態を示さなかつたことがあげられている。

一方、われわれは以前に中心金属-配位子間の電荷移動が、ホットアトム効果<sup>5)</sup>、放射線効果など<sup>6)</sup>で重要な役割を演ずることを報告し、<sup>57</sup>Co の EC 壊変においてもこの効果のあることを示した。<sup>7)</sup>このような考えから、<sup>119m</sup>Sn の場合も適当な配位子を結合させれば、"異常な" 酸化状態がみとめられると予想し、 $K_6Sn_2(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$  を <sup>119m</sup>Sn で標識した線源を BaSnO<sub>3</sub> 吸収体に対して測定したところ、線源のホストのズ<sup>8)</sup>は Sn(IV) であるにもかかわらず予想通り <sup>119</sup>Sn(II) の存在がみとめられた(図 a 参照)。このものが線源合成の際に不純物として混入しているものではないことは、元素分析および吸収体として用いてメスバウアー分光学的分析によりたしかめられた(図 b)。

この結果は、<sup>119m</sup>Sn の IT(IC) 壊変で生ずる <sup>119</sup>Sn は Hazony らの考えるような圧はうけない筈であるから、"Internal Pressure Model" はその根拠の一つを完全に失ったことを示す。<sup>8)</sup>

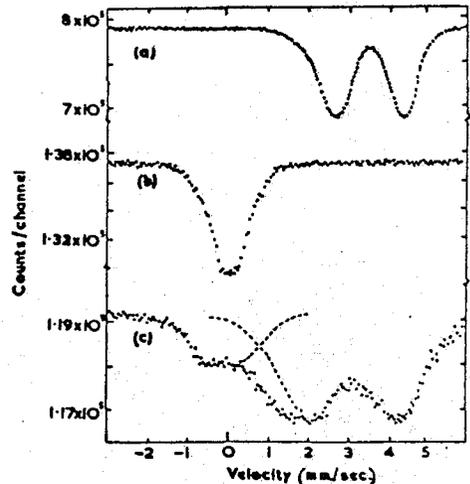
さらにわれわれは、これらの他の実験的根拠であるコバルトのアセチルアセトン錯体 <sup>57</sup>Co(acac)<sub>3</sub> についてしらべた。<sup>57</sup>Co(acac)<sub>3</sub> についてはスペクトルはこれらの得たもの<sup>2)</sup>と同様であった。さらに、コバルトおよび鉄のアセチルアセトン錯体が同一の方法で合成でき、鉄のなかにコバルトが少量ふくまれる場合には混

晶が生成することとをたしかめたのち、無担体 $^{57}\text{Co}$ を鉄に加えてアセチルアセトン錯体を合成した。これを線源としてステンレススチール吸収体に対して得られたスペクトルは、 $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ の場合と同様—もしくはさらにいちじるしく— $\text{Fe(II)}$ の存在を示した。この線源の純度についてもメスバウアー分光学的検討をおこない、すべて鉄は $\text{Fe(III)}$ の酸化状態にあることがたしかめられた。

この結果は、ホストの格子は鉄イオンで構成されていて、そこに存在する $^{57}\text{Co}$ からEC壊変で $^{57}\text{Fe}$ が生ずるのであるから、かれらのいう“Internal Pressure”の影響をうけたとはいえないことを示す。

これらのことから、“異常な”酸化状態を生ずる原因としては“Internal Pressure”ではなく他のものを考えるべきである。われわれは、これについてはECもしくはIT(IC)壊変にもなうオージェ効果が励起状態をつくり、その励起解消の過程として配位子-金属原子間の電荷移動がおこると考え、これら化合物の放射線分解生成物のメスバウアー-スペクトルを観測した。たとえば $\text{K}_6\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ からは $\text{Sn(II)}$ のピークの存在がみとめられ、室温で $\text{Sn(II)}$ は次第に消失して $\text{Sn(IV)}$ のピークがアニールとともに増大した。この際全無反跳分率は時間とともに増し、 $\text{Sn}$ 原子が固定されてゆくことが発見された。このようなことは、固相内ホットアトム効果の初期過程の解釈に重要な示唆を与える。

さらに指摘すべきことは、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のような化合物はスピン-格子または-スピン緩和がなかいが、 $(\text{Fe}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$ のEC壊変で生じた $^{57}\text{Fe}$ ではそうでないことがスペクトル線幅からわかった。これは従来ホットアトム効果に用いられるメスバウアー因子がピーク位置およびまれにはピーク強度に限られていたが、さらに別のあたらしい情報源となるものとして注目されるであろう。



- 1) W. Trifthäuser and F. Craig, Phys. Rev. Letters **16**, 1161 (1966).
- 2) G. K. Wertheim, W. R. Kingston and R. H. Herber, J. Chem. Phys. **37**, 687 (1962).
- 3) Y. Hazony and R. H. Herber, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 321 (1969).
- 4) A. R. Champion, R. W. Vaughan and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **47**, 2583 (1967).
- 5) N. Saito, H. Sano and T. Tominaga, Chem. and Ind. **1964**, 1622.
- 6) H. Sano, N. Matsubara and N. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 333 (1965); N. Saito, H. Sano, T. Tominaga and F. Ambe, *ibid.* 681.
- 7) H. Sano and F. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1565 (1965).
- 8) H. Sano and M. Kanno, Chem. Comm. **4**, 601 (1969).

メスバウアー効果によるアセチルアセトン錯体塩基付加物  
におけるE.C壊変の化学効果

(理研) 安部文敏・○安部輝子・斎藤信房

メスバウアー効果を利用した核壊変の化学効果の研究はすでに多数行われているが、本研究においてはとくに二種類の強さのことなる化学結合を含有と見なすことのできるCo(II)のアセチルアセトン錯体の塩基付加物における<sup>57</sup>CoのE.C壊変の化学効果を調べた。塩基としては種々の2価金属のアセチルアセトン錯体と安定な付加物をつくることの見出された(本年度錯塩化学討論会発表予定)4,4'-ジピリジルを用い、また比較のためピリジンについても実験を行った。(以下4,4'-ジピリジルを4,4'-dip, ピリジンをpyと記す。)またγ線照射を行ったFe(II)化合物についてメスバウアースペクトルの測定を行い、E.C壊変の効果とγ線による放射線分解の比較を試みた。 実験 [標識化合物の調製] 0.1-0.2

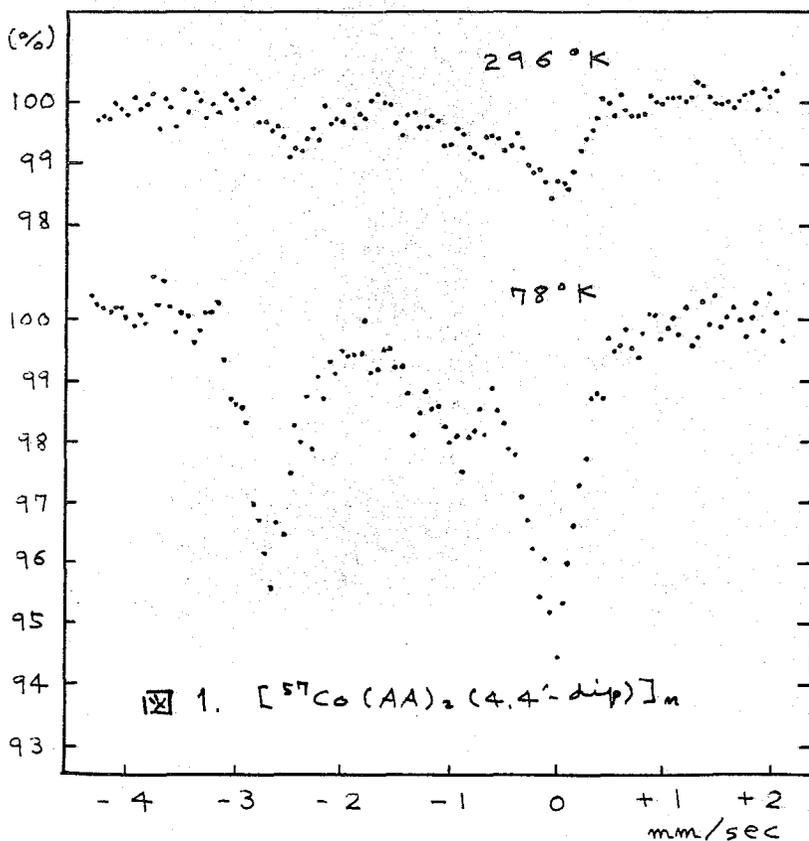


図 1.  $[^{57}\text{Co}(\text{AA})_2(4,4'\text{-dip})]_n$

mmol の硝酸コバルトに1-2mCiの<sup>57</sup>Co, アセチルアセトン, 塩基および中和剤を加えCo(II)アセチルアセトン塩基付加物を調製した。純度は同じ方法で調製された非放射性材料について確認した。Ni錯体に<sup>57</sup>Coをドープしたものとおよび非放射性的のFe(II)錯体も同様に調製した。 [測定] 日本製のエレクトロメカニカルフィードバック式のスペクトロメータを用い線源を室温または液体窒素温度にたもってメスバウアー

- スペクトルを測定した。吸収体としては<sup>57</sup>Fe濃縮の黄血塩を用いた。

結果 測定結果を図1-3に示す。横軸の相対速度はステレレススチールを吸収体とした場合に換算したものである。図1に見られるように、

Co(II)錯体の場合  
 $[\text{Fe(II)(AA)}_2 \cdot (4,4\text{-dip})]_n$ に相当する2個高スピンのダブルットの代わりに、Eκ環変の結果生成したと考えられるピークが観測された。Ni(II)錯体には<sup>57</sup>Coをドーブしたものについて同様の

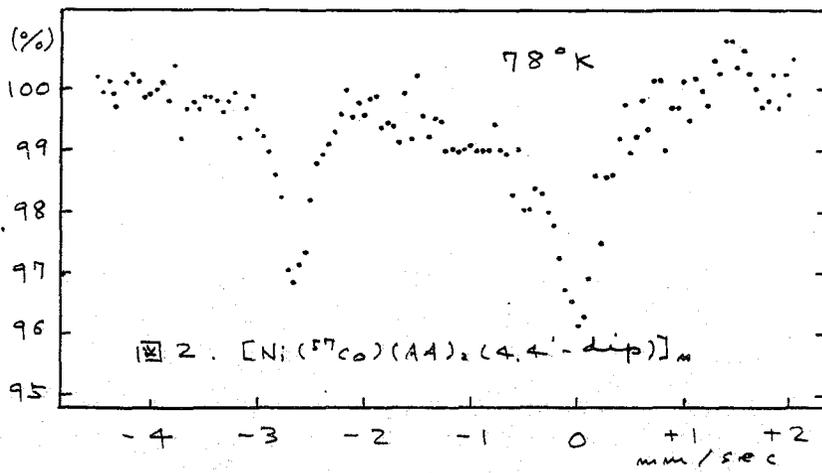


図2.  $[\text{Ni}(\text{}^{57}\text{Co})(\text{AA})_2(4,4\text{-dip})]_n$

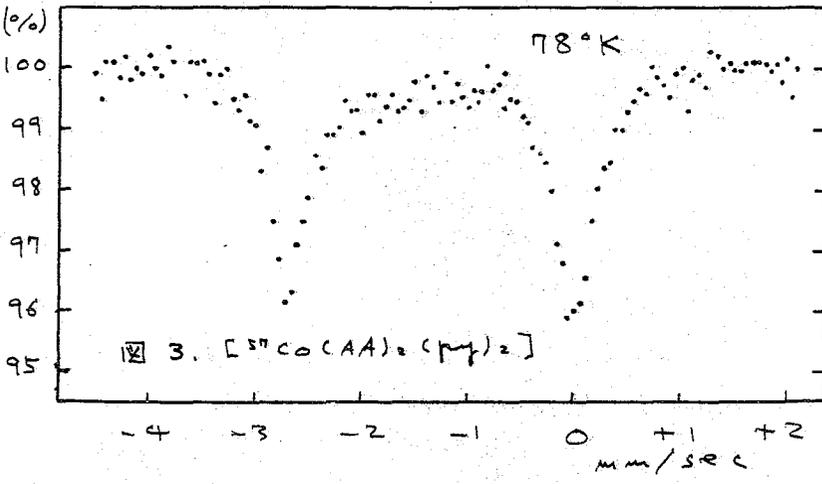


図3.  $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{AA})_2(\text{py})_2]$

スペクトルがえられた(図2)。一方ピリジン付加物においては図3のようにEκ環変の効果を示すけんちなピークは見られなかった。Co-60により $3 \times 10^9 \text{ rad}$ のγ線照射を行なったFe(II)錯体について測定したスペクトルは非照射試料のものとはほとんど差がなく、現在さらに照射を継続中である。

理化学研究所 田中 穰 野崎 正 唐沢 孝

研究の目的 核変換反応に伴う反跳エネルギーを利用して標識化を行なう反跳標識反応は短命の核種を生成する場合には多量の新核種が得られるので有利である。しかし核種が長命の場合には長時間衝撃しなければならない必然性を有している。一方、物質が放射線に照射される場合には、その物質固有のG値にしたがって放射線分解を起すから、照射時間の延長は目的とする化合物の放射線分解の増大と直結するものである。有機物を標識しようとする場合、特に考慮しなければならない点である。以上二つの理由に基づき、有機物の反跳標識反応は、短命な核種を生成する場合には有利な方法であるが、長命のアイソトープを用いて標識しようとする場合には多くの困難が伴うというのが通説であつた。この宿命的な障害を克服して、長命のアイソトープによる直接標識反応を提供するのが本研究の目的である。オーストラリアにおいて、加速粒子としてプロトンを使用した場合を報告したので、今回はアルファ粒子を使用して衝撃した場合について報告する。

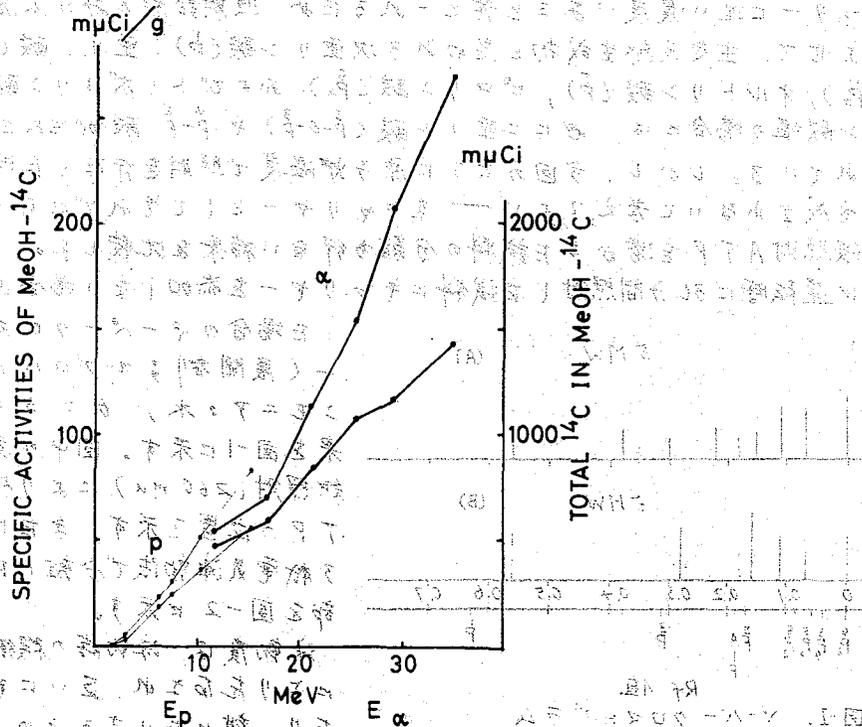
実験の方法 尿素-<sup>14</sup>C 10  $\mu$ Ci/ml メタノール溶液を作り、その1/3 ml を、50  $\mu$ m厚の純アルミ箔窓を有する照射容器に入れ、冷却し、反応液温度を35~42°Cに保持しながら理化学研究所160 cmサイクロトロンを使用し加速アルファ粒子で衝撃する。反応容器、照射装置全体を電氣的に絶縁し、インテグレーターにより総電気量を測定した。これまでの実験から、<sup>14</sup>C標識メタノールの収量はクーロン数に比例することを知つてゐるから、今回の実験は被照射物系に投入される総電気量を24 mCに一定して、加速されるアルファ粒子のエネルギーを変化させて<sup>14</sup>C標識化合物の生成率を測定した。

照射後、短命の放射線核種の冷却を待つて脱気冷凍蒸留により溶存尿素<0.4 mgと気体副成物、水素、一酸化炭素、メタン、窒素などを除去し、次いで副生するフォルムアルデハイドを水素化硼素ナトリウムで、グリコールは精留で、炭酸ガスは酸性アルカリで除去した。精製メタノール-<sup>14</sup>Cは20 Mカルボワックスカラム付ラジオガスクロを用いて一成分系であることを確認した後、液体シンチレーション測定器で、シンチレーターDolite DPO, POPOPトルエンを使用して各10分間測定した。未照射メタノールの自然計数1/9.7 cpm/g。試料の比放射能の測定は精製終了後47日間にわたつて行なわれたが、その間

比放射能の減衰は観測されなかった。

**結果** メタノール- $^{14}\text{C}$ の比放射能および総放射能は図示の如くである。加速プロトンを用いて標識を行った場合と同様に、メタノール- $^{14}\text{C}$ の比放射能および総放射能がアルファ粒子のエネルギーに比例して増大し、その上プロトンを12mCずつ照射した場合の延長線上にあることは興味ある結果である。

No.	$E_{\alpha}$ MeV	総電気量 mC	粗MeOH g	精MeOH g	比放射能 $\mu\text{Ci/g}$	総放射能 $\mu\text{Ci}$
1	11.8	24	10.0	8.7	53.776	467.851
2	16.7	24	9.7	8.5	69.285	588.923
3	21.1	24	9.5	7.4	113.184	837.562
4	24.6	24	9.3	7.0	154.545	1081.815
5	29.0	24	8.7	5.6	207.995	1164.772
6	34.6	24	8.2	5.3	269.131	1426.394



ATPの反跳生成物について

3B29

(京大原子炉) ○北岡祥伯, 高田実弥, 小林慎江,  
川本圭造, 木曾義之

緒言 ATP(アデノシン-5'-トリリン酸)は生体内のエネルギー代謝において重要な役割を果す物質であり, この物質を原子炉内で照射した際, どのような反跳生成物が得られるかは, 生物学的見地から興味ある課題である。我々は先にフェニールリン酸や糖のリン酸エステル, イノシン-5'-リン酸の反跳生成物について報告したが, これらの物質との関連においてATPの反跳生成物を種々の条件下で分離し, 検討を行なったのでその結果について述べる。

実験ならびに結果 ATP( $C_{10}H_{14}N_5O_{13}Na_2 \cdot 3H_2O$ )をポリエチレン管に封入し, KURのPn-3で, 炉出力[1MW,  $5 \times 10^{12} n/cm^2 \cdot sec$ , 5MW,  $2.5 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$ ]で照射した。一週間の冷却後パーパークロマトグラフ(あるいは紙電気泳動法)により分離した。リテンションプロダクト以外の反跳生成物はキャリアフリーに近い濃度があると考えられるため, 照射試料のみの水溶液の分離と並行させて, 主要反跳生成物と思われる次亜リン酸( $\beta$ ), 亜リン酸( $\beta^2$ ), 次リン酸( $\beta_2$ ), オルトリン酸( $\beta^1$ ), ピロリン酸( $\beta_2$ )およびトリポリリン酸( $\beta_3$ )—無機リン酸塩の場合には, 他に二亜リン酸( $\beta^2-\beta$ )や $\beta^1-\beta^2$ 酸が生成されるとも報告されている。しかし, 今回のように原子炉温度で照射を行なった場合にはほとんど生成されないと考えてよい——をキャリアとしてそれぞれ0.04M含む溶液に被照射ATPを溶かした試料の分離も行ない結果を比較した。

5MW運転時に30分間照射した試料にキャリアを添加しないうちおよび添加

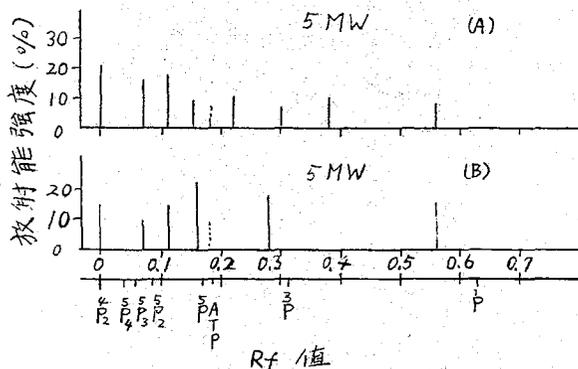


図-1. パーパークロマトグラム  
(B) キャリヤー添加, --- ATP

した場合のパーパークロマトグラフ(展開溶剤; n-プロパノール:アセトニア:水, v = 3:1)の結果を図-1に示す。図中の実線は紫外線照射(260 mμ)により検出したATPの位置を示す。また同じ試料を紙電気泳動法で分離した結果の一部を図-2に示す。

泳動度は, 泳動時の緩衝液のpHにより左右され, 互いに重なりあがり, 離れたりするため, 広いpH範囲に亘って泳動を行なった。

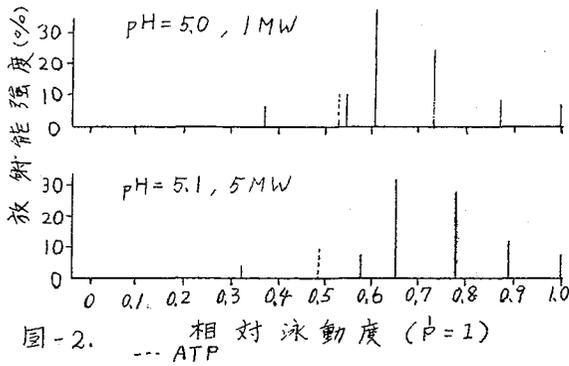


図-2. 相対泳動度 ( $p=1$ )  
--- ATP

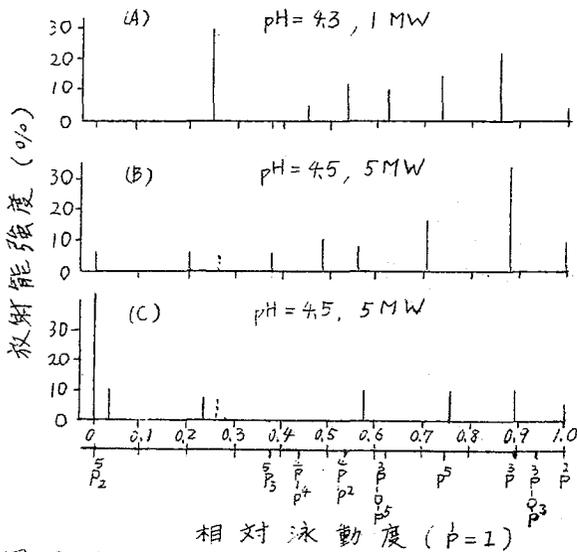


図-3. (C)のみキャリアー添加, ---ATP  
0.05 M 酢酸亜鉛+0.1 M 乳酸

ラムを与えらるゝ考えられるが、(B)と(C)とは同一液種に於いての分離であるため、キャリアーとして加えた無機リン酸類が大主な効果をもたらしたものと考えられる。ATPの場合も他のリン酸エステル類と同じように無機オキニ酸が主なる反応生成物であった。分離法の相違や、分離条件の差によって、反応生成物に因りて特異的な挙動を示すことがあるが、これはまだ完全に熱的平衡に達してない、換言すれば準安定とも云える状態にある反応リン原子に基因するものと考えられる。

エラに、泳動度はイオン強度(ここでは0.1)、温度、電位勾配によっても左右されるため、ここでは便宜的に $p$ の泳動度を1として相対値で示した。pHの変化のみでは分離が困難な場合には、緩衝溶液に錯化剤を入れ、錯形成能の差を利用してよい。Znを緩衝液に含ませて泳動させた結果を図-3に示した。一般にリン酸と相互作用する物質を緩衝溶液に含ませた場合には、泳動度の低下がみられる。この低下の割合は結合様式の相違やリン原子の酸化状態によって異なり、 $p_2, p_3$ は非常に影響を受ける。pHにより影響のされ方が異なるのは勿論であるが、濃度によっても異なった挙動を示す。例えば $p_5$ でも濃度をたかめれば、泳動の原兵にとどまることがある。図-1, 図-2ではキャリアーの添加はそれ程大きな影響を及ぼさなかったが、錯形成反応を利用した図-3の結果の場合には、よく検討して見る必要がある。図-3中の(A)と(B)とは照付条件が異なっているため反応生成物の差があり、異なったエレクトロホレグ

無機リン酸塩のホットアトム化学(オ5報)  
(分離の改良と金属イオン効果)

3B30

九大. 理. 〇富永 衛, 中村 照正, 大橋 茂

固体無機リン酸塩を中性子照射することによって生成する放射性リンのオキソ酸塩のイオン交換法による分離は、従来ゆれゆれの研究室では、酢酸アンモニウムを溶離剤として分離を行ってきた。しかしこの系では分離が十分でないため、今回 Pollard の低級オキソ酸塩に関する報告をもとに分離の改良を試み、全分析が可能な系を考えた。また金属イオンとリン原子の比( $M/P$ )による放射性リンのオキソ酸塩の生成率の変化を検討した。

(実験)

照射実験

照射試料 :  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $K_3PO_4$

照射条件 : KUR (Pn-3)  $\phi = 5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$

ドライアイス温度, 30分間照射 照射後ドライアイス温度で保存

試料溶解

キャリアーとして  $P$ ,  $P-P$ ,  $P-O-P$ ,  $P$  酸のナトリウム塩, ガラス状ポリリン酸ナトリウム ( $n = 4.5$ ) を  $0.1 \sim 0.2 \text{ mg/ml}$  含む水溶液に溶解。 試料濃度  $1 \text{ mg/ml}$

イオン交換分離

樹脂 : Dowex 1x8,  $100 \sim 200 \times \frac{1}{2}$ , Q型, 88.3 ml.

溶離剤 : 塩化ナトリウム, pH 6.8 (acetate buffer)

溶離 : Exponential gradient elution, mixing bottle  $0.07 \text{ M}$ , reservoir  $0.2 \text{ M}$  (1~270 fraction),  $0.38 \text{ M}$  (271~470 fraction),  $2 \text{ M}$  (471~600 fraction),  $5 \text{ ml/fraction}$ .

流速 :  $1 \text{ ml/min}$

放射能測定

各フラクションから定量を試料皿に取り, 乾燥後低バックグラウンド放射能測定装置により放射能を測定。

(結果, 参照)

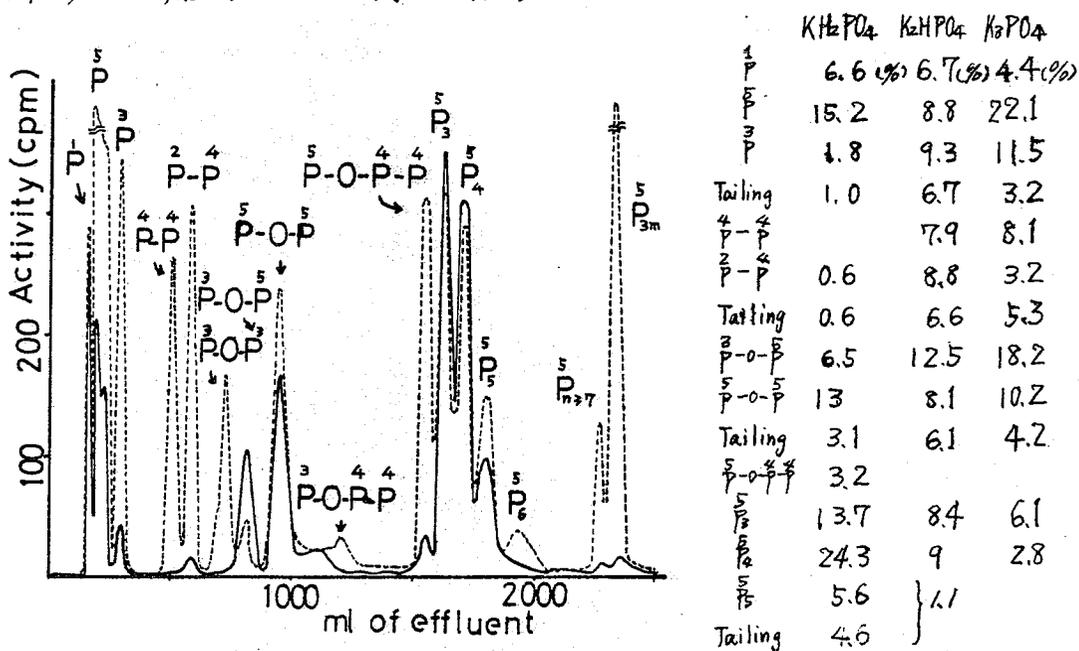
$KH_2PO_4$  を照射したときの, 各種リンのオキソ酸塩の溶離曲線を図に示す。図の実線は, 放射能測定によって求めた放射性リンによるものであり, 点線は, 比色法によって求めたリンによるものである。この溶離曲線の場合, mixing bottle の

NaCl濃度0.075Mで溶離を行なっている。しかし mixing bottleの濃度を0.07Mに  
 変えることにより、とくに $\overset{1}{P}$ ,  $\overset{5}{P}$ ,  $\overset{3}{P}$ の分離性が一段と良くなることわが  
 たので、実際分離に関しては、mixing bottleの濃度0.07Mで溶離を行な  
 った。この溶離曲線から明らかになるように、従来酢酸アンモニウム系では分離できな  
 かった $\overset{3}{P}-\overset{3}{P}$ ,  $\overset{3}{P}-\overset{5}{P}$ ,  $\overset{5}{P}-\overset{5}{P}$ の3種のよく類似したリンのオキソ酸塩、あるいは  
 $\overset{3}{P}-\overset{5}{P}-\overset{5}{P}$ ,  $\overset{5}{P}-\overset{5}{P}-\overset{5}{P}$ ,  $\overset{5}{P}_m$ のオキソ酸塩の分離が可能である。また reservoirの濃度  
 を段階に変えることにより、多数の低級オキソ酸塩、一連のポリリン酸塩、ま  
 たトリメタリン酸塩までの溶離が可能である。

この溶離系によって3種の照射オルトリン酸カリウムを処理した結果、得られた  
 各種放射性リンのオキソ酸塩の生成率を表に示す。

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>については、 $\overset{3}{P}-\overset{3}{P}$ ,  $\overset{5}{P}-\overset{5}{P}$ がかなり生成しているのに対し、 $\overset{3}{P}-\overset{5}{P}$   
 は存在しない。また $\overset{5}{P}-\overset{3}{P}-\overset{5}{P}$ の存在が認められ、トリ、テトラリン酸塩の生成率  
 が非常に高い。

3種のオルトリン酸カリウムの結果を定性的に比較すると、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>では認め  
 られない $\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$ のピークが、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>では存在する。しかし $\overset{5}{P}-\overset{3}{P}-\overset{5}{P}$ は存在  
 しない。また一般的な傾向として、M/P値が増すにつれて、 $\overset{3}{P}$ ,  $\overset{3}{P}-\overset{5}{P}$ ,  $\overset{5}{P}-\overset{5}{P}$ 等の  
 低酸化数のリンのオキソ酸塩が増加する。他方 $\overset{5}{P}$ ,  $\overset{5}{P}_m$ ,  $\overset{5}{P}_n$ 等のポリリン酸塩の生  
 成率が著しく減少することが認められる。



縮合リン酸塩を標的とする  $^{32}P$  の反跳化学種に対する放射線効果

東大 教養 松浦=郎 林清科

私達は、縮合リン酸ナトリウムを標的として熱中性子による反跳生成物の挙動を調べた結果、固体標的では約10%前後の  $^{32}P$  カーリン酸として検出されたが、この中には低酸化数のリン、即ち亜リン酸や次亜リン酸化学種に相当するものも含まれていた。但し縮合リン酸塩の水溶液を京大原子炉で長時間照射した場合、90%以上の  $^{32}P$  カーリン酸として検出されたが、大量な  $\gamma$  線により反跳化学種がほとんど5價のリンとして検出された。依って計算にもとずき、亜リン酸や次亜リン酸が完全にリン酸に酸化されない  $\gamma$  線量の範囲で、約  $10^{-2} M$  のラジカル捕捉剤として、亜リン酸、次亜リン酸又は有機物を標的物質の三リン酸ナトリウムの1 M 水溶液に加え、脱空気系で、京大原子炉の傾斜照射孔で約5分間照射した結果、 $P_1^1$ 、 $P_1^3$  と  $P_1^5$  の反跳化学種も見出された。(空気の溶存状態では、やはり  $P_1^5$  が検出されない。)

但し固体では、 $P^2-P^4$  と  $P^4-P^4$  の次リン酸化学種が検出されていないことから、又、Haissinsky の  $\gamma$  線による水溶液中の次リン酸からリン酸に酸化される過程の OH と H ラジカルの反応機構から考えても、 $P^2-P^4$  と  $P^4-P^4$  を直接反跳により生成する可能性のほか、 $\gamma$  線による酸化過程の中間体である可能性も十分に考えられる。同照射試料を東大物生研の  $^{60}Co$   $\gamma$  線で照射し、各化学種の増減度を調べた結果、次の事実が見いだされた。

- (1)  $\gamma$  線量が增加するにつれ、 $P_1^1$  が減少して最後には消失する。 $P^2-P^4$  も同じであるが、 $P_1^1$  が存在している限り  $P^2-P^4$  は消失しない。
- (2)  $P_1^1$  が減少するのと相反して  $P_1^3$  が増加する。但し、 $P_1^1$  が消失した時より  $P_1^3$  も減少しはじめる。又、 $P_1^3$  の減少率は  $P_1^1$  と比べて小さい。
- (3)  $P^4-P^4$  はあまり変らない。但し、 $P_1^3$  が消失した時には  $P^4-P^4$  も消失するであろう。
- (4)  $P_1^5$  は最初あまり増加しないが、 $P_1^3$  が減少していくと (即ち  $P_1^1$  が消失した後) 急に増加する。

以上の事実から、次の様な反応過程が考えられる。

- (1) 反跳生成物の  $P_1^3$  は、 $\gamma$  線の影響により  $P_1^5$  となる。その反応として、 $P_1^3 \rightarrow P_1^4$ 、 $2P_1^4 \rightarrow P_1^3 + P_1^5$  の経路で中間体ができるのであれば、 $P^4-P^4$  の存在が説明できる。
- (2) 反跳生成物の  $P_1^1$  は  $\gamma$  線の影響で  $P_1^3$  となる。その反応機構は放射線化学的に未研究であるが、 $P_1^1 \rightarrow P_1^2$  となり、そして  $P_1^2 + P_1^4 \rightarrow 2P_1^3$  の反応が考えられ、中間

体として  $P^2-P^4$  の存在が考えられる。

(3) (2) によって生成された  $P_1^3$  は (1) の過程を通して  $P_1^5$  になる。

(4) (1) と (2) の反応機構から  $P_1^3$  の増加が説明される。又、 $P_1^5$  の増加が最初それほど大きくないことが解出来る。

(5)  $P_1^4$  が消失した後、(2) の反応がおこなわないので、 $P_1^3$  は減少し始める。そして反応は (1) だけとなり、 $P_1^5$  が急増する。

以上の結果にもとずき、反跳  $^{32}P$  化学種は  $P_1^1$ ,  $P_1^3$  と  $P_1^5$  であり、 $P^2-P^4$  と  $P^4-P^4$  は反跳生成物でもあるが、むしろ  $\alpha$  線の酸化過程の中間体としての可能性が大きい。

Table I

Distribution of the Oxidation States in Neutron Irradiated Liquid Samples of 1M Triphosphate

Scavenger	Radioactive species					Non-radioactive species					
	$P_1^1\%$	$P_1^3\%$	$P_1^5\%$	$P^2-P^4\%$	$P^4-P^4\%$	$P_1^1\%$	$P_1^3\%$	$P_1^5\%$	$P^2-P^4\%$	$P^4-P^4\%$	$P_3^5$
1, phosphite ( $10^{-4}M$ )	6.6	59.8	11.8	16.6	5.2	<0.02	1.3	0.22	0.59	0.47	Rad. Distance
2, phosphite ( $10^{-4}M$ ) + hypophosphite ( $10^{-4}M$ )	38.9	50.4	5.9	0.8	4.8	1.06	2.74	0.44	0.1	0.02	
3, Formate ( $10^{-4}M$ )	12.3	3.9	16.3	4	27.7	<0.02	0.35	0.05	—	—	
4, phosphite ( $10^{-4}M$ ) + air	0.9	1.3	94.5	3.3	—	<0.02	<0.1	0.32	1.0	—	

Table II

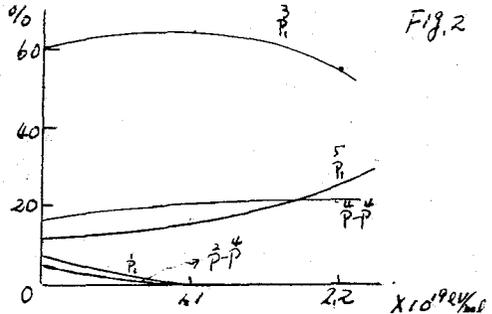
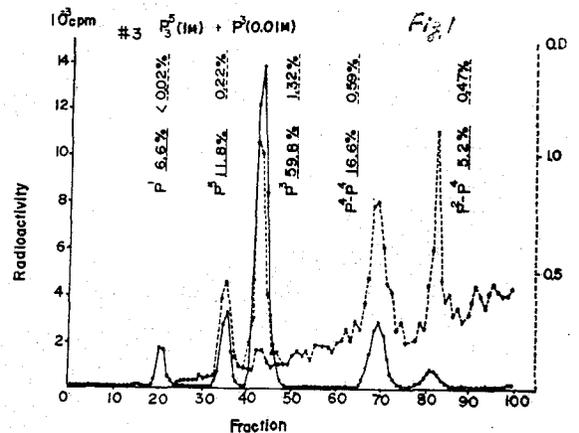
東大物性研究所の  $^{60}Co$   $\gamma$  線照射による  $^{32}P$  酸化状態分布の変化

試料 線量 (20/mk)  $P_1^1\%$   $P_1^3\%$   $P_1^5\%$   $P^2-P^4\%$   $P^4-P^4\%$

1, $P_3^5$ (1M)	0	6.6	59.8	11.8	16.6	5.2
+ $1.1 \times 10^{19}$		0	64.8	15.3	19.5	0
$P_1^3$ ( $10^{-4}M$ )	$2.2 \times 10^{19}$	0	56.3	24.3	19.4	0
2, $P_3^5$ (1M)	0	38.9	50.4	5.9	0.8	4.8
+ $1.1 \times 10^{19}$		30	60	6	1	3
$P_1^1 + P_1^3$ ( $10^{-4}M$ )	$2.2 \times 10^{19}$	15.8	73.9	7.3	1.4	1.6
3, $P_3^5$ (1M)	0	12.3	3.9	16.3	4	27.7
+ $1.1 \times 10^{19}$		3.4	47.1	21	2.5	26.4
Formate ( $10^{-4}M$ )	$2.2 \times 10^{19}$	1.3	31.3	37.4	3.4	26.6

Fig. 1 試料  $P_3^5$  (1M) +  $P_1^3$  ( $10^{-4}M$ ) の ion-exchange chromatogram

Fig. 2 同じ試料の  $^{60}Co$   $\gamma$  線照射による酸化状態分布の変化



# 中性子照射によるヨウ素酸塩および過ヨウ素酸塩の放射線効果

静大放射研 長谷川 岡彦

目的 原子炉中で<sup>6</sup>Li の中性子捕獲にともなう反跳d粒子および反跳<sup>3</sup>H によるヨウ素酸リチウム中のヨウ素酸イオンの分解を調べたいと、これらの反跳粒子によるヨウ素酸の分解の初期収率は、 $G(-IO_3^-) = 2.85$  で<sup>60</sup>Co のγ線を得られる値よりも約3倍程度大であった。また、ヨウ素酸アンモニウムは、原子炉のγ線および高速中性子などの効果により非常に大きい収率をもたらしことわかった。今回はさらにヨウ素酸塩(ヨウ素酸, ヨウ素酸リチウム, ヨウ素酸カリウム, ヨウ素酸アンモニウム)を試料として用い、カドミウム箔で包んで、ドライアイス温度と原子炉温度で照射した場合の放射線分解収率を調べた。また過ヨウ素酸塩(過ヨウ素酸, 過ヨウ素酸リチウム, 過ヨウ素酸アンモニウム)についてヨウ素酸塩の中性子照射による放射線分解機構と比較検討し、各塩の放射線分解収率を調べた。

方法 ヨウ素酸リチウムおよび過ヨウ素酸リチウムは合成したもので、他の塩は市販特級品を用いて行った。中性子照射は、KURの圧気輸送管(原子炉出口、1および2MW)を用いて行った。中性子照射の条件を検討するため、試料をカドミウム箔(4.81g/cm<sup>2</sup>)で包んだとき、ドライアイス温度および原子炉温度で照射を行った。原子炉放射線による分解生成物(I<sub>2</sub>, I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>)の定量は、四塩化炭素を用いる光度定量法と、チオ硫酸ナトリウム溶液による滴定法を併せて行い、その分解量を求めた。

結果 図1は高速中性子の効果を調べるためにヨウ素酸アンモニウムをカドミウム箔で包み、原子炉温度で照射したときの照射時間と分解量との関係を示した。図からカドミウム箔で包んでないときに比較し、約4倍程度放射線分解収率が大なる結果を得た。これは、<sup>113</sup>Cd(n, α)<sup>114</sup>Cd 反応の捕獲γ線と<sup>14</sup>N(n, p)<sup>14</sup>C 反応の

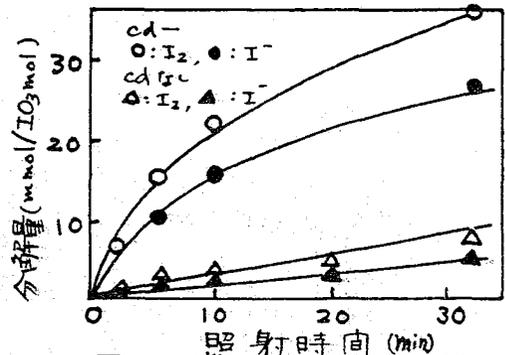


図1. ヨウ素酸アンモニウムの分解

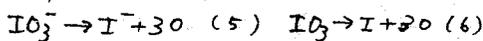
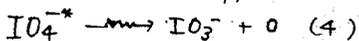
1) 長谷川, 日比, 90(2)135(1969)

反跳プロトンおよび高速中性子の木素および酸素原子の弾性および非弾性衝突によるものと考えられる。核変換にともなうヨウ素酸塩の放射線分解機構は、 $^{60}\text{Co}$ の $\gamma$ 線による分解とつぎのように同様な過程として考えられる。すなわち、ヨウ素酸イオンに吸収されたエネルギーが一次過程において、励起とイオン化作用が起り、(1)式のようになる。
$$\text{IO}_3^- \xrightarrow{\gamma} \text{IO}_3^{*}, \text{IO}_3 + e^- \quad (1)$$
引きつづき、励起分子は亜ヨウ素酸イオンおよび次亜ヨウ素イオンとの反応を経て、(2)式のようにヨウ素イオンを生成する。
$$\text{IO}_3^{*} \rightarrow \text{I}^- + \text{O} + \text{O}_2 \quad (2)$$
また、ヨウ素の生成は、 $\text{IO}_3 + e^-$ 反応の電子は結晶中の格子欠陥において、trapped electronとなり、亜ヨウ素酸イオンおよび次亜ヨウ素イオンを経てヨウ素を生成すると考えられる。

過ヨウ素酸塩(過ヨウ素酸、過ヨウ素酸リチウム、過ヨウ素酸アンモニウム)について、原子炉温度で中性子照射したときの照射時間と分解量との関係を図2、3に示した。図2から照射時間とともに凸な曲線として示される。

また、ヨウ素酸塩と同様に、過ヨウ素酸イオンに結合している陽イオンにより異なる分解量を得た。図3は、過ヨウ素酸イオンからのヨウ素酸イオンの生成収率を求めた結果である。ここで特に注目したのは、過ヨウ素酸リチウムの場合であるが、他の塩に比較的小さい値を得た。

このことは、過ヨウ素酸塩の放射線分解機構をヨウ素酸塩と準じて推察すると、 $\text{IO}_4^- \xrightarrow{\gamma} \text{IO}_4^{*}, \text{IO}_4 + e^- \quad (3)$  ( $e^-$ : trapped electron)



$^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 反応による高エネルギー反跳 $\alpha$ 粒子による励起過程よりむしろイオン化作用が優先的に起るのではないかと思われる。また、種々の塩について、ドヨイパイニ温度で照射した場合、原子炉温度のときと比べ倍づかに小さい値を得た。

“熱的効果”についても検討を加えらる。

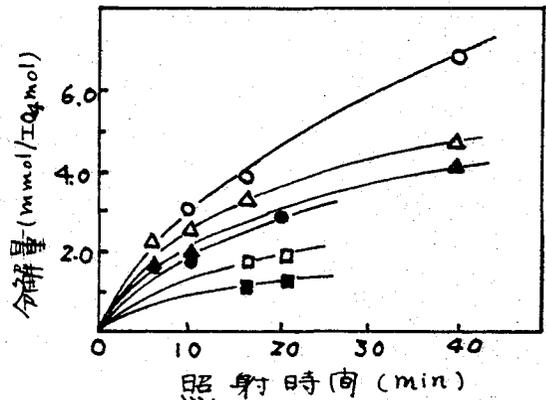


図2 過ヨウ素酸塩の分解  
 $\text{LiIO}_3$  - ●:  $\text{I}_2$ , ○:  $\text{I}^-$   
 $\text{NH}_4\text{IO}_4$  - ▲:  $\text{I}_2$ , △:  $\text{I}^-$   
 $\text{HIO}_4$  - ■:  $\text{I}_2$ , □:  $\text{I}^-$

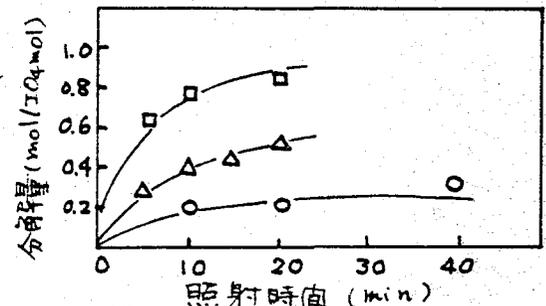


図3 過ヨウ素酸塩の分解  
 $\text{IO}_3^-$  (○:  $\text{LiIO}_4$ , ●:  $\text{NH}_4\text{IO}_4$ , ▲:  $\text{HIO}_4$ )

立教大陣研, 立教大理

○松浦辰男, 松浦昌孝, 板橋慶治, 木村喬, 奥野久輝

固体の  $\text{Cr(VI)}$  化合物を中性子照射すると,  $^{51}\text{Cr}$  でラベルされた  $\text{Cr(III)}$  dimer ができることは実験的に確認されているが, 演者らは  $\text{CrO}_4^{--}$  の  $n, \gamma$  反跳による初期生成物は Fig. 1 のスキームの様に  $\text{O}^-$  がフラグメントとしてとれて  $\text{Cr(II)}$  が主成分としてでき, これが  $\text{Cr(VI)}$  と反応して二次的に  $\text{Cr(III)}$  dimer を与えるのであろうと考えている。したがってもし照射系内に  $\text{Cr(II)}$  と反応しやすい物質たとえば種々のキレート剤が存在すれば, Fig. 2 の様に  $\text{Cr(II)} + \text{Cr(VI)} \rightarrow \text{dimer} \rightarrow \text{水酸化化物}$  を与える前に  $\text{Cr(II)} + \text{L} \rightarrow [\text{Cr(II)} + \text{L}]^{+n}$  をまじ (このものはすぐに酸化されて  $[\text{Cr(III)} - \text{L}]^{+n}$  を与えるであろう) このものは  $\text{CrO}_4^{--}$  と荷電を異にするので, 演者らの常法であるイオン交換樹脂をもちいた流動照射法により反跳生成物の効果的分離が可能であり, このさい溶離液としてキレート剤の種類, 濃度等の条件を種々変えたときの結果と  $\text{Cr(II)}$  とこれらキレート剤との反応性を比較検討することにより,  $\text{Cr(II)}$  の存在を確認できると考えて本研究をすすめている。

流動照射実験は従来と同様, 恒温照射装置をもちいておこなった。溶離液としては酢酸, EDTA, ギ酸, プロピオン酸, 硫酸, シュウ酸等もちい, 照射温度, 濃度, pH, 樹脂のメソシユサイズの効果等をしらべた。その結果,

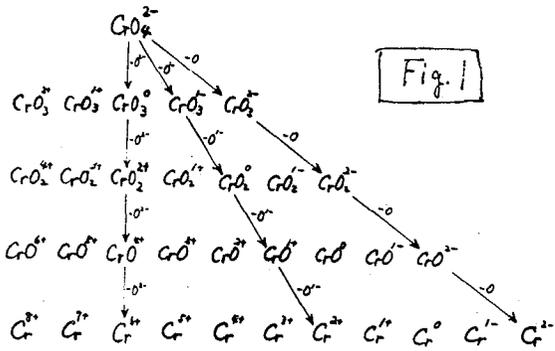
1) 溶離液の種類 については, これまでの結果をまとめると  $^{51}\text{Cr}$  収率は  $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} > \text{acac} > (\text{COOH})_2 > \text{EDTA} > \text{dip} > \text{o-phen} > \text{pyridine} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}$  の順序になった。この相違を生ずる原因としては, i) 反跳生成物 ( $\text{Cr(II)}$ ?) とキレート剤の反応速度, ii) 生成錯体のイオンとしての符号, iii) 樹脂相内に吸着されたキレート剤の濃度の三つの効果が考えられる。

2) 照射温度 酢酸を溶離液とした場合従来と異り温度上昇とともに  $^{51}\text{Cr}$  収率は減少し, 一方全  $\text{Cr}$  収率は温度とともに増加した (Fig. 3)。この原因は目下検討中であるが, i) 酢酸と反跳化学種が錯形成反応速度が負の温度係数を持つが, ii) i-iii) の効果が温度上昇とともに減少するためかのいずれかであろう。更に EDTA の場合も  $^{51}\text{Cr}$  収率は負の温度係数を示し, 特に pH が低いと Fig. 4 に示すように全  $\text{Cr}$  収率も負の傾向を示した。この理由は EDTA の解離が温度, pH の増加とともに進み, i-ii) の理由で生成錯体が陰イオン性になったものと理解している。

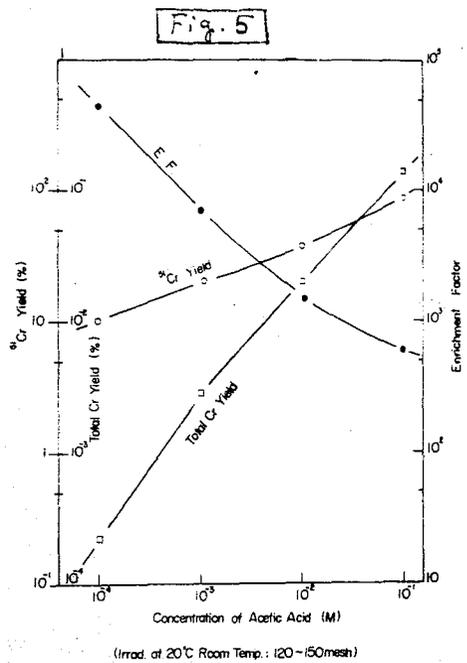
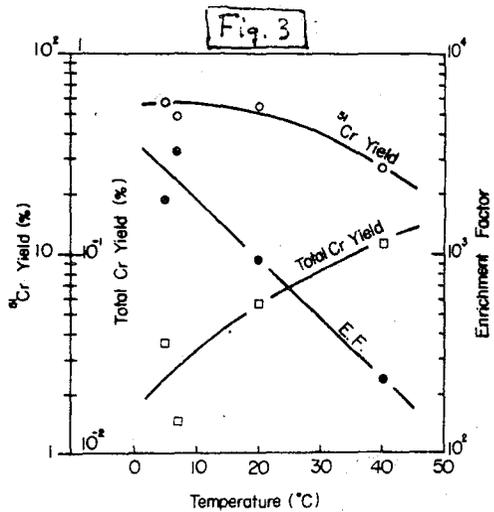
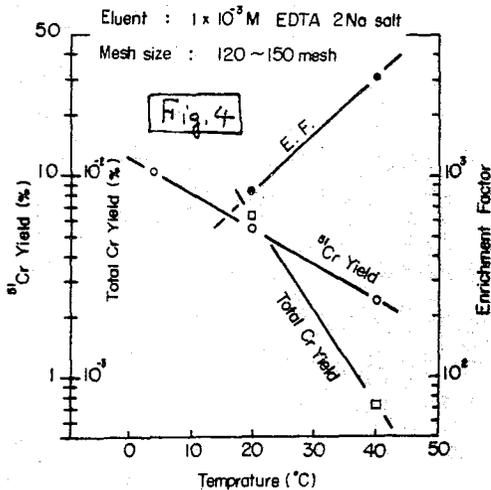
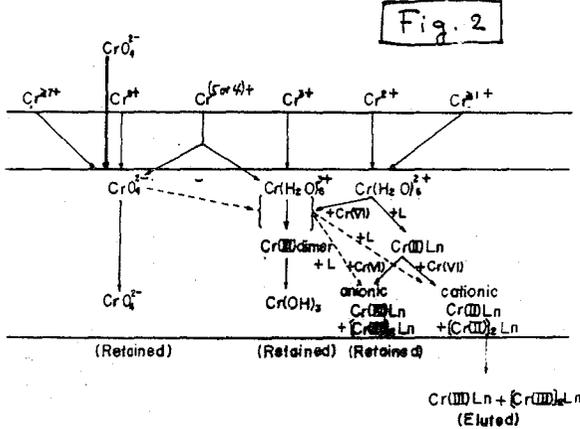
3) その他, 溶離液の濃度の効果は酢酸について Fig. 5 の様な結果を与え, これも  $^{51}\text{Cr}$  と全  $\text{Cr}$  の両成分の化学種が同一でないことを暗示している。

Change of Valency State of Cr by Bond Rupture

8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1 -2



Schematic Diagram of Change of Recoil Species from Chromate Ion in Resin



熊大工 大 吉 昭

ネプツニウムイオンの溶存状態は溶液の調製過程, 溶液の組成, 保存の条件などにより, さらに放射線, 光化的環境による差異が認められる。中性子照射したウラニル溶液から口紙電気泳動法によりネプツニウムを分離するとき, 移動度, 錯形成能などをウラニルイオン, F.P.と比較してネプツニウムの主要部は $NpO_2^+$ として存在すると推定されるが, 口紙をタングステンランプで加熱乾燥したのち溶離したネプツニウムは抽出法, 共沈法などにおける挙動から $Np^{4+}$ であり, 希酸溶液として保存するとき $NpO_2^+$ への変化が認められる。口紙を乾燥することなく溶離した希酸溶液では $NpO_2^+$ , 口紙を過塩素酸で分解して得た溶液中では $NpO_2^{2+}$ としての挙動を示す。本研究は溶液中で有機酸と共存するネプツニウムイオンの酸化状態の変化を光化学的に追跡することを目的として行われた。

実験1 ネプツニウム試料溶液 a)  $UO_2$ をJRR-2で20分照射し, 硝酸溶液としたのち, 塩酸, 塩化ナトリウム—乳酸系による口紙電気泳動により $^{239}Np$ を分離し, 口紙を乾燥することなく, 0.5 M 過塩素酸溶液で溶離し,  $100^\circ C$ で5分間加熱したものを試料とした。b) 市販の硝酸ネプツニウムを過塩素酸により加熱分解したのち, 0.02 M  $Np$ の1 M 過塩素酸溶液を調製した。

2. 装置 光源として500 W タングステン燈および250 W 水銀燈を中心照度,  $4 \times 10^5$  Lux で使用し,  $^{239}Np$ の $\gamma$ 放射能はウエル型,  $2'' \times 2''$  NaI(Tl)-シンチレーション計数装置により, 吸収スペクトルは自記分光光度計により測定した。

3. 方法 恒温にした $^{239}NpO_2^+$ 過塩素酸溶液に暗室中で適当な濃度の有機酸溶液を加え, その一定量を氷冷した $5 \times 10^{-3}$  M 硝酸ランタン溶液中に注ぎ, フッ化アンモニウム溶液の添加で生成したフッ化ランタンを遠心分離後, 上澄液の一定量中の $^{239}Np$ を測定し, 時間ゼロにおける $NpO_2^+$ 量とした。臭燈後適宜採取した試料についても同様な操作を行い,  $NpO_2^+$ の変化量を追跡した。 $^{239}Np$ については反応開始前後における溶液の吸収スペクトルから,  $NpO_2^{2+}$  (557 m $\mu$ ),  $NpO_2^+$  (617 m $\mu$ ),  $Np^{4+}$  (743 m $\mu$ ) の吸収ピークの経時変化を観察した。

結果1 有機酸と共存する $NpO_2^+$ の光化学的還元速度は酸の種類によって異なるが, 濃度と共に増加する (Fig. 1) -OH基又は-NH<sub>2</sub>基を含む有機酸の場合には一般に反応速度が大きいことが判った。(G.A.: グリコール酸, L.A.: 乳酸, C.A.: クエン酸)

2.  $NpO_2^{2+} \rightarrow NpO_2^+$ の反応はクエン酸の添加により暗室中においても進行するが,  $NpO_2^+ \rightarrow Np^{4+}$ の反応はほとんど進行しない。Fig. 2-A は  $^{239}Np$  の過塩素酸溶液の

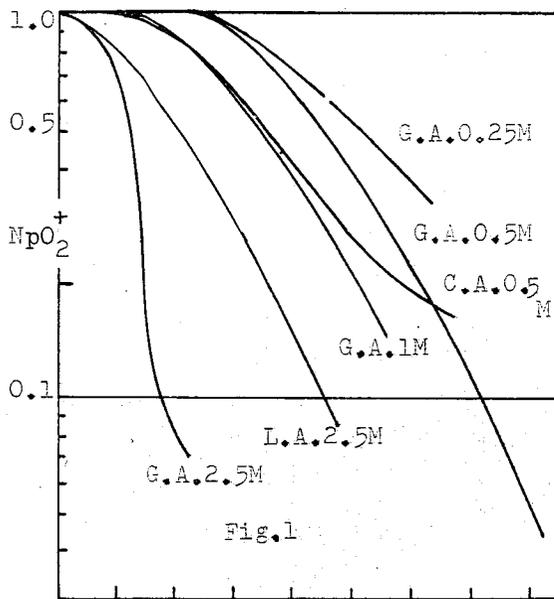


Fig. 1

吸収スペクトルで、 $NpO_2^{2+}$  が主成分である。クエン酸の添加により、中間錯体の生成によるとみられる著明な黄色の発色が観察され (B)。この吸収の減少に伴って  $NpO_2^{2+}$  の生成が認められた。この反応にはとくに光励起を必要とせず、常温、暗室中において進行する (C)。

3.  $NpO_2^{2+} \rightarrow Np^{4+}$  の変化は暗室中ではほとんど進行しない (Fig. 3A)。溶液を約  $100^\circ C$  に加熱した場合にも変化が見られないが (B)、光照射により著るしく進行する (C)。この反応の進行にはタングステン燈による照射の方が効果的であることが判明した。

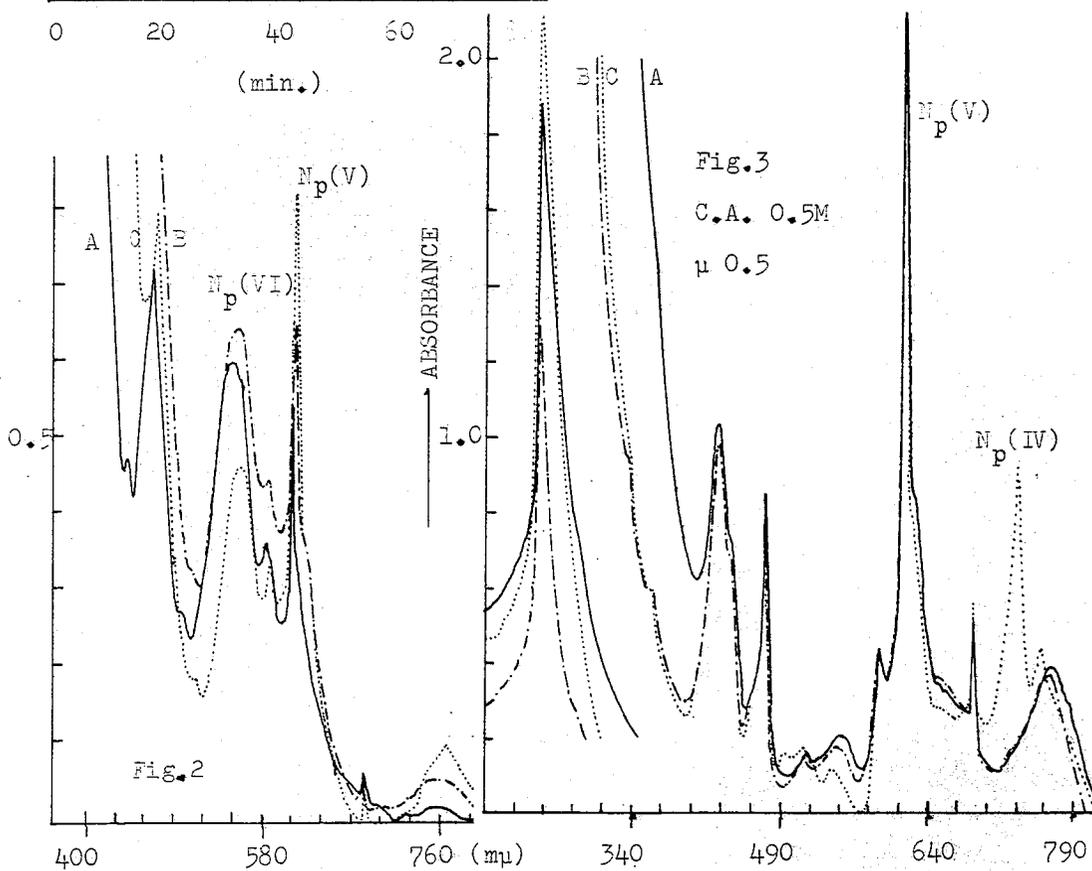


Fig. 2

Fig. 3

C.A. 0.5M

$\mu$  0.5

京大原子炉 ○西川佐太郎 岩田志郎

## 1. 目的

比放射能の高い $^{59}\text{Fe}$ (または $^{55}\text{Fe}$ )を製造する目的で、今までに種々のオー鉄化合物をいろいろの条件のもとで原子炉照射を行なって検討して来たが、その結果、照射時間が長くなると比放射能が低下するという事実がわかった。これには原子炉内で照射する限り、 $\gamma$ 線その他の放射線による試料の分解の影響が大きいことも一応つきとめた。しかし今までは外的条件のみを変化させてその効果を見ていたのであるが、今回はターゲット自身の状態を変えて、すなわち固体状・液体状・および濃度の異なった氷結試料について、その相の影響があるかどうかを実験的に検討することを目的とし、あわせて放射線化学的效果にも検討を加えようとした。

## 2. 実験方法

以上の目的のためターゲットとして $\alpha'$ -dipyridyl 鉄( $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ )につき実験を行なった。このものは安定度が高く、かつ $\text{Fe}^{3+}$ との交換反応も認められず、したがって他のオー鉄化合物の場合のような溶解後の面倒な操作を必要としない利点がある。

i)  $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ の精製  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の一定量を蒸留水で溶解後、当量よりやや過剰の $\alpha'$ -dipyridylを少量のエタノールに溶解したものをこれに加えて、アンモニアで $\text{pH}4\sim5$ に調整して $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ の錯イオンを作り、これに $\text{AlCl}_3$ をスカベンジャーとして加えて $\text{pH}8\sim9$ で $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿に $\text{Fe}^{3+}$ を共沈させて除去後、乾燥して $\text{Fe}(\text{dipy})_3\text{SO}_4$ を調製しこれを一つの照射試料とした。一方この溶液を陰イオン交換樹脂柱(Dowex 1x8 50 mesh)を通して $\text{SO}_4^{2-}$ および $\text{Cl}^-$ を除いた後、乾燥して $\text{Fe}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$ を調製し、これも照射試料の一つとした。次にこれら試料を蒸留水に溶解して種々の濃度の溶液を作り、これを直接の照射試料(液体状)にするるとともに、それら種々の濃度のものをドライアイスで急冷して氷結状の照射試料を作成した。またこれらの氷結試料に電子捕捉剤としての $\text{NO}_3^-$ イオンを含む $\text{NH}_4\text{NO}_3$ や $\text{KNO}_3$ を種々の濃度で添加したのもも照射試料とした。

ii) 照射 照射はKURニューマチックチューブで原子炉出力/MW(熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ )から5MWの間で出力を変化させ、かつ各出力における照射時間を変化させて行なった。固体状試料については原子炉温度およびドライアイス温度で照射を行ない、液体状試料については原子炉温度で照射を行なった。氷結試料はドライアイスで急冷したものをドライアイス温度で照射した。

iii) 化学分離および測定 照射後試料は直ちに $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の分離操作を行なうか、



Fe Lmc

またはドライアイス温度でス〜15時間保存した後分離操作を行なった。すなわち照射試料をあらかじめ少量のα'-dipyridyl塩とAl<sup>+</sup>を容解させてある蒸留水に溶解し、直ちにpHを8〜9に調整してAl(OH)<sub>3</sub>を沈澱させ、これにFe<sup>3+</sup>を共沈させる。この沈澱の洗滌溶解再沈澱を数回くり返し、最後に沈澱をHClに溶解して<sup>59</sup>Fe<sup>3+</sup>の測定試料とした。また上澄液を濃縮して<sup>59</sup>Fe<sup>2+</sup>の測定試料とした。これらの試料について<sup>59</sup>Feの1.098 MeVのPhoto Peakを測定して収率を決定し、またFe<sup>3+</sup>フラクション中の全鉄量を光電比色計で測定することにより<sup>59</sup>Fe<sup>3+</sup>の比放射能を求めた。

3. 結果

固体状試料については原子炉温度照射の場合、<sup>59</sup>Fe<sup>3+</sup>の収率は照射時間の増加とともに減少して来る。ドライアイス温度照射の場合、ある時間までは収率が増加するが、それを過ぎると減少し始める。しかしいずれの場合も試料の分解は少なく、この減少は熱アニーリングか放射線アニーリングによるものと思われる。液体状試料については5MW、5〜15分の照射でも試料の分解が急激に起こって、比放射能は著しく悪くなる。氷結試料については、Fe(dipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の濃度を变化させた場合、濃度が減少するほど<sup>59</sup>Fe<sup>3+</sup>の収率は上昇するが、比放射能は一定値に達する(図1、図2)。この傾向はFe(dipy)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>の場合でもFe(dipy)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>の場合も同様である。

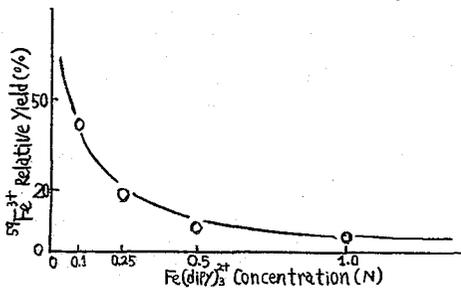


図1. Fe(dipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の濃度と収率の関係

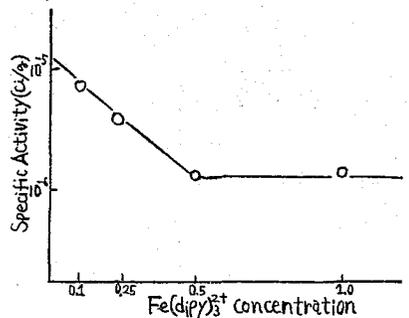


図2. Fe(dipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の濃度と比放射能の関係

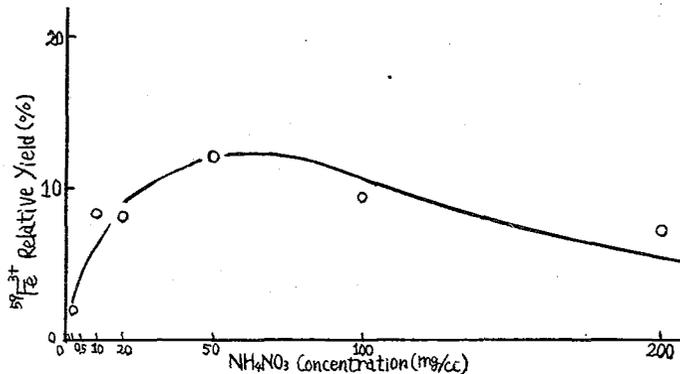


図3. NO<sub>3</sub>イオン濃度と収率の関係

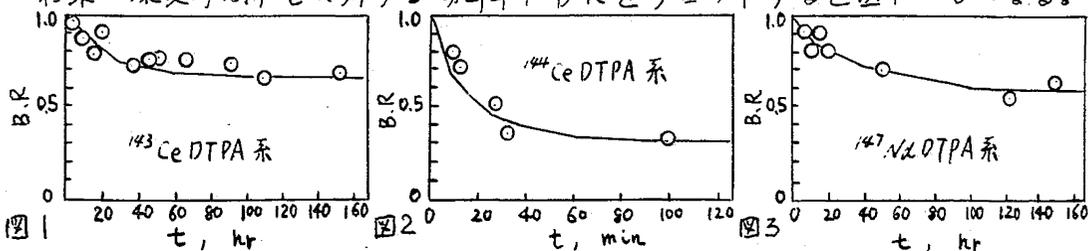
次に種々の濃度のNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>またはKNO<sub>3</sub>を加えて氷結した試料についてElectron Transferの抑制する効果があるかどうかを検討したが、NO<sub>3</sub>イオンのある一定濃度で収率が最大値になる事が見出された(図3)。この時の収率は同じFe濃度のFe(dipy)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>の場合の約10倍程度であった。

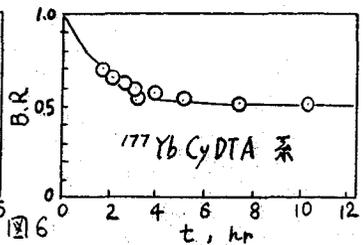
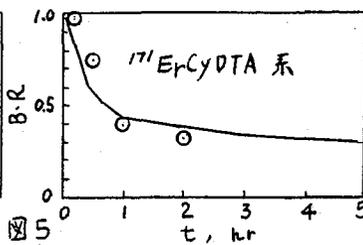
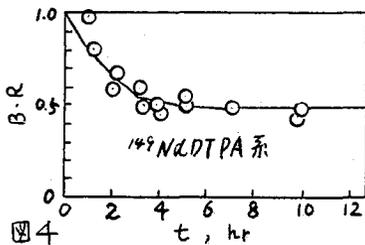
阪府放中研 ○朝野武美 岡田 聰 谷口節男 劔 実夫

核壊変の化学的効果の研究において、一般に壊変にともなう化学変化によって得られる生成物について検討されているが、もし生成物に至る前の励起中間体についての知見が得られれば、核壊変と化学変の関係がさらに具体的なものになるであろう。我々はこれまで水溶液中および氷結状態での $\beta$ 壊変にともなう希土類金属キレート化合物の結合解裂について研究してきた。その結果、金属-配位子間の結合切断率の大きさは液相では壊変時間の長短にかかわらず一定であるが、反応液を氷結状態(-78°C)にすると壊変初期では切断率は液系で得られる値よりも大きくなり、壊変後期では切断率は液系で得られる値よりも小さくなり次第に一定値に近づくことが解った。また壊変時間を零に外挿すると切断率が100%になることが解った。故に $\beta$ 壊変にともない一担すべてが結合解裂を起し、氷結状態では生じた励起金属片の失活速度が遅く、壊変初期では金属片はまだ励起しているため融解し生成物を分離するさいに再結合を起さないが、壊変後期になると金属片が失活するため融解直後にその一部がすみやかに再結合するものと推論した。この推論に基づき今回は6個の核種を例にとり同様にして切断率の経時変化をしらべ、励起金属片の寿命を求めその寿命と切断率の関係を検討した。

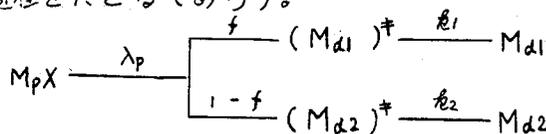
実験 もちいた化合物は $^{143}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{149}\text{Nd}$ のDTPAキレート化合物および $^{171}\text{Er}$ ,  $^{177}\text{Yb}$ のCyDTAキレート化合物である。 $^{144}\text{Ce}$ を除くすべての放射性核種は原子炉KURをもちいて製造した。放射性同位体を含む金属キレート化合物は $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $^{144}\text{Ce}$ 系のみ $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ )、pH 6.5の50%アルコール溶液とし、-78°Cで氷結させた。一定時間後、解裂して生じた配位子片を捕獲するために非放射性的親核種の同位体金属イオンを錯塩のモル数よりやや少めに加え急速に融解し、陽イオン交換法により金属イオンを分離した。金属イオンの放射能の絶対測定をあるかない熱交換反応による放射能を差引き結合切断率を求めた。

結果 壊変時間、 $t$ に対する切断率、B.R.をプロットすると図1-6になる。





考察 β壊変により氷結状態で解裂して生じた娘金属(Md)は、その壊変定数、 $\lambda_d$ が小さく(  $^{144}\text{Ce}$ を除く他の核種のごとく) 反応中の崩壊が無視できるならば、次のような過程をたどるのであろう。



ここで励起金属片の種類を2種類とし $\lambda_1, \lambda_2$ はその失活速度定数、 $f$ は再結合の可能性をもっている部分、 $(1-f)$ は一担切断されたり再び結合しない部分、

$M_p X$ は親のキレート化合物、 $\lambda_p$ はその壊変定数とする。前述の推論のごとく、 $M_{d1}$ のみが融解のさい再結合するから、結合切断率は(1)式で表わされる。 $N_p^0$ は氷結させた時における $M_p X$ の数。 $^{144}\text{Ce}$ 系の場合は $\lambda_p$ が非常に小さく、また反応中に

$\lambda_d$ が無視できないため切断率は(2)式となる。

$$B.R. = \frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_1 - \lambda_p} N_p^0 f (e^{-\lambda_p t} - e^{-\lambda_1 t})}{N_p^0 (1 - e^{-\lambda_p t})} + 1 - f \quad (1)$$

これらの式より各々の系の $\tau_1 (= \ln 2 / \lambda_1)$ 値および $f$ 値を求めると右表のようになる。

$$B.R. = \frac{\frac{\lambda_p}{\lambda_d + \lambda_1} N_p^0 f (1 - e^{-(\lambda_d + \lambda_1)t})}{\frac{\lambda_p}{\lambda_d} N_p^0 (1 - e^{-\lambda_d t})} + 1 - f \quad (2)$$

図1~6の実線はこれらの値を(1)式及び(2)式に代入して得られた切断率の計算値である。右表によると、

system	$^{143}\text{Ce}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{147}\text{Nd}$	$^{149}\text{Nd}$	$^{171}\text{Er}$	$^{177}\text{Yb}$
$\tau_1$	10 hr	7.3 min	10 hr	30 min	10 min	30 min
$f$	0.35	1.0	0.45	0.5	0.7	0.5

$\tau_1$ 値の大きいものほど $f$ 値が小さくなっている。そこで次のような推論ができる。 $f$ 値が小さいこと(逆に $(1-f)$ 値が大きいこと)はその系の解裂エネルギーが大きいことに置きかえられる。例えば液相系での切断率をしらべた結果によると  $^{144}\text{Ce}$ 系は30%、 $^{171}\text{Er}$ 系は50%、 $^{149}\text{Nd}$ 系は70%、 $^{177}\text{Yb}$ 系は70%となっており $(1-f)$ 値の大きさに比例している。しかし液相系の切断率の大きさも励起金属片の失活速度と関係しているだろう。なぜならば、液相系の失活速度が遅ければ再結合反応がまたげられるから。それゆえ、液相系の切断率は $\tau_1$ 値にも比例している。

chx →

# 反跳原子の挙動におよぼすPre-irradiation heatingの効果 —フタロシアニン錯塩について—

原 研      ○工藤博司      天野 旭

1. フタロシアニン化合物についての反跳化学的研究の一環として、試料を中性子照射する前に加熱した場合の効果について検討した。照射前の加熱 (pre-irradiation heating) は、反跳原子の挙動を、結晶中の欠陥と結びつけて解釈する際の一つの手掛となることが期待される。今回の実験では、イオン結合型フタロシアニンであるカドミウム・フタロシアニン、共有結合型フタロシアニンである銅フタロシアニンを対象として、pre-irradiation heatingの効果进行调查、分子性結晶における反跳原子の挙動について検討を加えた。

## 2. 実験

中性子照射; 銅フタロシアニンはJRR-2の気送管 (熱中性子束:  $6 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) を用い10秒間、カドミウム・フタロシアニンはJRR-3の気送管 (熱中性子束:  $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) を用いて2分間、いずれの場合にもドライアイス温度で照射した。

Pre-irradiation heating; 石英毛细管に封入した試料を目的温度で加熱した後、液体窒素で急冷し、ドライアイス温度に保存したものを中性子照射に供した。

化学分離および測定; 銅フタロシアニンについては常法にしたがって、濃硫酸に溶解し、再沈殿させることによって分離した。カドミウム・フタロシアニンについては、daughter-tracing 法\* によって分離した。 $^{64}\text{Cu}$  および  $^{115}\text{Cd}$ - $^{115m}\text{In}$  のγ線測定により反跳原子の挙動を追跡した。

3. カドミウム・フタロシアニンにおける pre-irradiation heating の効果  
カドミウム・フタロシアニン ( $\text{CdPc}$ ) を、中性子照射前に  $190^\circ\text{C}$  で2時間加熱した場合、初期リテンションは  $26.4 \pm 2.0\%$  となり、未処理の試料について得られている値より約8%低くなった。また、この試料について照射後の熱アニーリング過程を追跡したところ、stage I および stage II とも、その stage の終期においてアニーリングは頭打ちとなり、リテンションのプラトー値 ( $R_p$ ) が未処理の試料より低い値となった。しかし、各 stage の出発点となる温度においては、両試料の  $R_p$  の値が一致することが判明した。この結果を Fig. 1 に示す。さらに各 stage の進行を一次反応として解析したところ、アニーリング反応の活性化エネルギーとして、stage I については  $0.26 \pm 0.05 \text{ eV}$ 、stage II については  $0.16 \pm 0.05 \text{ eV}$  という値が得られた。この値は、未処理の試料の各

stageについて得られている  $0.12 \pm 0.05$  eV および  $0.40 \pm 0.05$  eV という値と異なるばかりでなく, stage I と stage II とで活性化エネルギーの大小が逆転している。活性化エネルギーの大きい反応が、小さい反応に先行するという現象が見い出されたことになるが、この場合頻度因子が重大な意味をもってくると考えられる。

#### 4. 銅フタロシアニン (CuPc) における効果および CdPc との比較

$\beta$ -CuPc について pre-irradiation heating を施したところ、初期リテンションの増加が見い出された (Table I 参照)。この結果は CdPc の場合とは全く逆の傾向を示すものである。熱アニーリング過程についても、CdPc と CuPc とでは大きな差異が認められており、こゝでも中心金属の化学結合性の違いが何らかの影響を与えていると考えられる。同様な分子性結晶でありながら、CdPc と CuPc とで反跳原子の挙動がこのように異なってくることは非常に興味深いことである。

固相における反跳原子の挙動を研究する際、結晶中に存在する種々の欠陥 (特に点欠陥) の与える効果が重要な因子となってくる。Pre-irradiation heating は、結晶中に存在する欠陥の濃度を変化させる一つの手段であるが、加熱によって欠陥濃度が増加するのか、あるいは減少するのか一概に云い切ることはできない。CdPc と CuPc とで反跳原子の挙動が異なることから、反跳原子の挙動に影響を与える欠陥の種類が、

Table I

Initial retention of  $\beta$ -CuPc heated for 4 hr before the neutron irradiation

Temperature	Initial retention
Untreated	$13.5 \pm 0.2$ %
195 °C	$13.7 \pm 0.2$
300	$14.6 \pm 0.4$
330	$16.0 \pm 0.3$
350	$17.2 \pm 0.5$

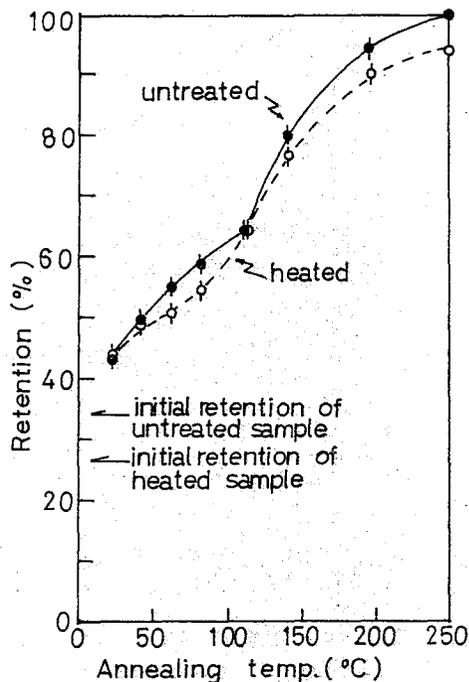


FIG. 1

CdPc と CuPc とにおいて異なっているととも考えられる。Pre-irradiation heating の効果に着目して、フタロシアニン化合物における反跳原子の挙動を考察する。

\* K. Yoshihara and H. Kudo  
Nature, 222, 1060 (1969)

コバルト錯塩のホットアトム化学(オズ3報)  
コバルトアンミン錯塩における $^{82}\text{Br}$ のホットアトム化学

(東大・理) 斎藤 信房・○富永 健・石井 正雄

**目的**——コバルト錯塩で配位圏外の外圏陰イオンにおける核変換から生じたホットアトムが配位子を置換してラベル付錯体(置換型生成物)を生成することは、演者ら(N.S., T.T.)によって1959年に最初に報告された。<sup>1)</sup>その後、このようなホットアトムによる配位子置換反応は、コバルトアンミン錯塩の臭化物および塩化物<sup>2,6)</sup>、コバルト、ロジウム、イリジウムのアンミン錯塩<sup>7,8)</sup>などについて研究されているが、これらの反応を支配する機構については不明の点が多い。

演者らは、種々な配位子(X)を含むコバルトアンミン錯塩臭化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_2$ について、配位子として置換して入る臭素ホットアトムの比率(配位子収率)とこれら錯塩の種々な物理的・化学的性質、たとえば衝突パラメーターや分光化学的安定度<sup>1-3)</sup>、放射線に対する安定度の目安としてのG値<sup>9)</sup>との相関関係を系統的に検討した。核変換の種類についても、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{80m}\text{Br}^1)$   $^{80m}\text{Br}(I.T.)$   $^{80}\text{Br}^2)$   $^{79}\text{Br}(n, 2n)$   $^{78}\text{Br}^3)$  反応の場合とこれまでに報告したので、本報では最後に $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{82m}\text{Br}(I.T.)$   $^{82}\text{Br}$ に伴うホットアトム反応を検討し、従来の結果と併せて固相におけるコバルト錯塩のホットアトム化学の系統的な研究に一段落をつけることを目的とする。

**実験**——表に示す8種のコバルトアンミン錯塩(固体)各約10mg.を立教大学原子力研究所のTRIGA原子炉回転試料棚でドライアイス温度で4分間中性子照射した後、溶解して水溶液とし、陽イオン交換樹脂(Dowex 50W)カラムと陰イオン交換樹脂(Dowex 1)カラムを直列につないで分離を行い、 $^{82}\text{Br}$ の陽、陰イオンフラクションへの分布から $^{82}\text{Br}$ の配位子収率を求めた。

**結果**——得られた $^{82}\text{Br}$ の配位子収率の値を次表に示す。表の中一欄の値は、 $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{82m}\text{Br}(I.T.)$   $^{82}\text{Br}$  および  $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{82}\text{Br}$  の各核変換をあわせたoverallな $^{82}\text{Br}$ の分布(実測そのまゝの値)を示している。実際には、(1) $^{81}\text{Br}$ から $(n, \gamma)$ 反応により生成するものの中90%は $^{82m}\text{Br}$ を経由する；(2)一旦生成した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{82m}\text{Br}]^{2+}$ では、I.T.により $^{82}\text{Br}$ の大部分は配位圏外に出るため、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{82}\text{Br}]^{2+}$ として安定化するものはその中12-14%と推定される<sup>2,10)</sup>；(3)そこで、総局的に $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{82}\text{Br}]^{2+}$ として観測される $^{82}\text{Br}$ ホットアトムの大部分は、まず $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$   $^{82m}\text{Br}$ 反応で配位圏外にとどまる $^{82m}\text{Br}$ (おそらくは $^{82m}\text{Br}^-$ )となり、次に $^{82m}\text{Br}(I.T.)$   $^{82}\text{Br}$ の段階で錯塩の配位子として置換して入るという経路を通ることが推定される。従って、適当な仮定を設ければ、表

の第一欄の値をもとにして、 $^{82m}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$  反応だけによる  $^{82}\text{Br}$  の配位子収率の値を推定することが可能である。第二欄の値は、このようにして得られた  $^{82m}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$  反応による配位子収率を示す。また、比較のために  $^{80m}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$  反応の配位子収率も示してある。

ターゲット錯塩	配位子収率 (%)		
	$^{81}\text{Br}(\text{n.Y.})^{82m}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ および $^{81}\text{Br}(\text{n.Y.})^{82}\text{Br}$	$^{82m}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$	$^{80m}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}^{2)}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	$6.2 \pm 0.2$	$5.4 \pm 0.4$	$7.6 \pm 1.7$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{Br}_2$	$7.0 \pm 0.1$	$6.3 \pm 0.3$	$6.1 \pm 0.9$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$	$7.4 \pm 0.0$	$6.6 \pm 0.3$	$6.1 \pm 1.3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}_2]\text{Br}_2$	$7.6 \pm 0.6$	$6.9 \pm 0.7$	$8.0 \pm 1.2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}_3$	$7.4 \pm 0.2$	$6.6 \pm 0.4$	$10.9 \pm 2.1$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$	$16.1 \pm 0.8$	$15.8 \pm 0.9$	$12.3 \pm 3.0$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	$15.5 \pm 0.1$	$15.1 \pm 0.5$	$11.7 \pm 1.4$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{Br}_2$	$10.1 \pm 0.2$	$9.1 \pm 0.4$	$11.3 \pm 1.4$

この場合には、 $^{82m}\text{Br}$  が先行する (n, γ) 反応のホットアトム効果による乱れの影響がまだ残っている結晶中におかれているから、上記推定した  $^{82m}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$  反応の配位子収率の値と、沈殿法で  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{82m}\text{Br}_{2,3}$  と直接合成して得られるであろう値を比較することは興味ある問題と思われる。

$^{82}\text{Br}$  の配位子収率を、既報の他の核変換の場合とほぼ同様に衝突パラメーター、分光化学的安定度などといずれも相関関係がみとめられ、同相におけるホットアトム反応の機構の複雑性をあらわしている。これらの反応の解明を助けるために錯体の溶媒系 (DMSO, DMF, 有機溶媒系) そのホットアトム反応の研究を計画中である。

- 1) 斎藤・佐野・富永, 日化才12年会講演 (1959年4月); N. Saito, T. Tominaga, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 120 (1960); *ibid.*, **35**, 63 (1962).
- 2) N. Saito, S. Ito, T. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 504 (1965).
- 3) N. Saito, M. Takeda, T. Tominaga, *ibid.*, **40**, 690 (1967).
- 4) K. Yoshihara, G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **1**, 68 (1963).
- 5) N. Ikeda, K. Yoshihara, S. Yamagishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 140 (1961); *Radiochim. Acta*, **3**, 13 (1964).
- 6) 斎藤・富永・吉田, 才10回放射化学討論会講演 (1966年10月).
- 7) G. B. Schmidt, W. Herr, *Z. Naturforsch.*, **18a**, 505 (1963).
- 8) G. B. Schmidt, *Radiochim. Acta*, **5**, 164 (1966).
- 9) N. Saito, T. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 505 (1965).
- 10) A. W. Adamson, J. M. Grunland, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5508 (1951).

$^{57}\text{Ni}$  標識ハキサアンミンニッケル(II) 錯体  
における  $^{57}\text{Co}$  のアニーリング挙動

東北大理 塩川孝信, ○吳 紹起, 大森 巍

$^{57}\text{Ni}$  の EC および  $\beta^+$  壊変に伴う化学的効果に関し、ハキサアンミンニッケル(II) 錯体を用いて検討した結果を、日本化学会オ22年会(1969年, 東京)において報告した。固体無機化合物のホットアトム化学では、親化合物より高い酸化状態にある娘原子の生成は困難であり、また生成しても熱アニーリング反応によってその化学種は消滅し、元の化合物に戻る現象が多くの系において認められている。しかしながら  $^{57}\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} \xrightarrow{\beta^+, \text{EC}} ^{57}\text{Co}$  系では、かよりの  $^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  の生成がみられ、さらに熱アニーリングによってその収率が増加する。この事実は、錯体の化学的安定性が結晶学的安定性に打勝ってアニーリング反応が進行することを示すものであり、その速度論的解析は無機化合物系におけるアニーリング現象を解明する上に極めて有意義であると考えられる。今回は一連の  $^{57}\text{Ni}$  標識ハキサアンミンニッケル(II)ハロゲン化物における娘原子  $^{57}\text{Co}$  の熱アニーリング挙動について詳細に検討した。

実 験

東北大学電子ライナック最大40 MeV  $\delta$ 線により照射した酸化ニッケルを濃塩酸に溶かし、陰イオン交換樹脂法により  $^{57}\text{Co}$  を分離した後、常法により  $^{57}\text{Ni}$  標識ニッケル錯体を合成した。ニッケル錯塩は、ドライアイス温度に20日以上放置して  $^{57}\text{Ni}$  を壊変させた。 $^{57}\text{Co}$  標識化学種は、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$  (X: ハロゲン原子) および  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  について陽イオン交換樹脂法(Dowex 50W-X8, 100~200メッシュ, 8mm $\phi$   $\times$  20mm)により分離し、それらの収率を求めた。

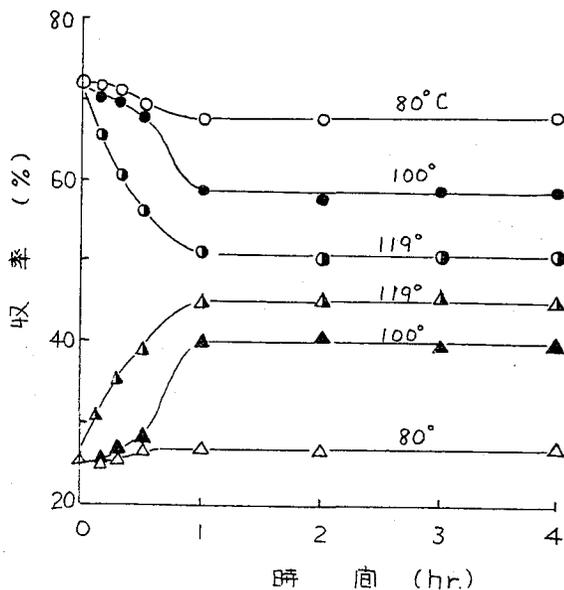
結果および考察

$^{57}\text{Ni}$  標識ハキサアンミンニッケル(II)ハロゲン化物において、ECおよび $\beta^+$ 壊変によって生じた  $^{57}\text{Co}$  化学種の初期収率を表1にまとめて示す。表1図は熱アニーリングの代表例として、臭化物について得られた結果を示している。比較的高温度(2100°C)では、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  の収率は速やかにプラトー値に達する。アニーリング温度が低い( $\leq 80^\circ\text{C}$ )場合、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  の生成反応速度は極めて遅い。これらのアニーリング反応の結果をまとめたのが表2である。

低い温度におけるアニーリング反応による  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  の生成速度は、温度に依存するが、そのプラトー収率は温度に依存しない一定値を示す。一連のハキサアンミンニッケル(II)ハロゲン化物において、一定温度で  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  の収率が

プラトー値に達する速度は, Cl > Br > I の順に遅くなるが, プラトー値と初期収率の差は, I > Br > Cl の順に小さくなっていく。このように  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  の生成反応速度が遅く, またそのプラトー収率がそれほど高くないのは, 通常のアニーリング反応と異なり, 結晶学的にはより不安定な化学種への移行反応に起因するものと考えられる。

比較的高い温度のアニーリング反応では,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  のプラトー収率は温度に依存するようになるが, これはニッケル錯塩の熱分解反応が同時に起るためと思われる。



第1図:  $[\text{}^{57}\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  における  $^{57}\text{Co}$  の熱アニーリング曲線  
 o :  $^{57}\text{Co}^{2+}$  ; Δ :  $^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

表1. 初期収率

化合物	$^{57}\text{Co}$ 標識化学種の収率 (%)		
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	72.6	2.3	24.7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	72.8	1.6	25.7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	70.3	2.7	26.9

表2. 熱アニーリングによる  $^{57}\text{Co}$  標識化学種の収率の変化

化合物	アニーリング温度 (°C)	プラトー値に達するまでの時間 (hr)	収率の変化 (%)	
			$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	40	~ 50	+0.2	+7.2
	60	~ 30	+0.3	+7.6
	100	~ 1	+1.3	+11.8
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	40	~ 90	-0.1	+9.6
	60	~ 48	+0.4	+10.2
	100	~ 1	+1.4	+13.2
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	40	~ 110	-0.2	+10.4
	60	~ 60	+0.3	+11.5

銅オキシネートのホットアトム効果に対する  
結晶形の影響

3B40

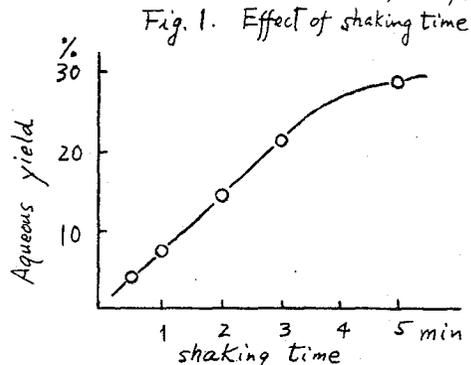
東北大理 楊末雄 吉原賢二

フタロシアニン錯塩のホットアトム効果においては結晶形の影響が非常に著しいことが知られ、演者らも各種金属のフタロシアニン錯塩の $\alpha$ 形、 $\beta$ 形結晶につき初期リテンション、熱アニーリングなど一連の研究をおこなった。フタロシアニン錯塩以外の錯塩においては結晶形の影響はほとんど知られていない。そこでこの報告においては銅オキシネートの準安定( $\alpha$ )形および安定( $\beta$ )形結晶におけるホットアトム効果を検討し、フタロシアニン錯塩で見出されたような結晶形の影響が見出されるかどうかを調べた。

従来各種金属のオキシ錯塩のホットアトム効果については海老原、吉原らの研究がある。しかしこの当時また結晶形の影響についての知見はなく、当時の研究では結晶形の同定から出発してホットアトム効果の研究をおこなっていった。この研究では照射試料の結晶形の同定はもちろむ、照射条件をドライアイス温度に規定し、分離のための交換反応による影響の補正を $^{67}\text{Cu}$ トレーサーを用いておこなうなどの考慮を拂った。

銅オキシネートの $\alpha$ 形、 $\beta$ 形および相当する2水塩の $\alpha$ 形および $\beta$ 形は関戸の方法により調製し、X線回折法によって同定した。中性子照射は日本原子力研究所のJRR-3気送管で1分間、ドライアイス温度( $-68^\circ\text{C}$ )でおこなった。中性子フラックスは $(1\sim 2) \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。照射した試料は冷却したクロホルム( $\sim 0^\circ\text{C}$ )に溶解し、溶液は酢酸ナトリウムの緩衝溶液あるいはアンモニア水とふりませ、銅イオンを水相に抽出した。このさい同位体交換反応による誤差を補正するためあとで述べるような予備検討をおこなった。有機相および水相の放射能はTMC 256チャンネル線スペクトロメーター(クリスタルNaI,  $3''\phi \times 3''$ )によって測定した。

最初に分離条件の検討をおこなった。 $^{64}\text{Cu}$ 標識した銅オキシネートを冷却したクロホルムに溶かし、溶液を $10^{-4} \text{ M}$ の $\text{Cu}^{2+}$ 担体を含むpH 5.5の緩衝溶液でふりませ、銅イオンフラクション(水相)に移行する放射能を調べた。結果をFig. 1に示す。ふりませる時間が30秒でも約5%の交換反応があることがわ



かる。このような抽出時間内の交換反応を補正するため、 $^{64}\text{Cu}$  反跳原子に対して  $^{67}\text{Cu}$  のトレーサーを加え交換反応の indicator とした。

JRR-3 で中性子照射した  $\alpha$  および  $\beta$  形銅オキシネートの無水塩および 2 水塩の  $^{64}\text{Cu}$  の化学形分布を調べた。butanol-7 水系を使用しペーパークロマトグラフィーで調べたところ  $^{64}\text{Cu}^{2+}$  および  $^{64}\text{Cu}(\text{Ox})_2$  以外の化学形のもつはみとめられなかった。

照射した試料を冷却したクロロホルムに溶かし、pH 5.5 の緩衝溶液 ( $10^{-4}\text{M}$  の  $\text{Cu}^{2+}$  担体を含む) で抽出し、リテンションを求めた結果を Table 1 に示す。この

Table 1. Initial retentions of  $^{64}\text{Cu}$  recoil atoms in neutron irradiated  $\alpha$ - and  $\beta$ -copper oximates

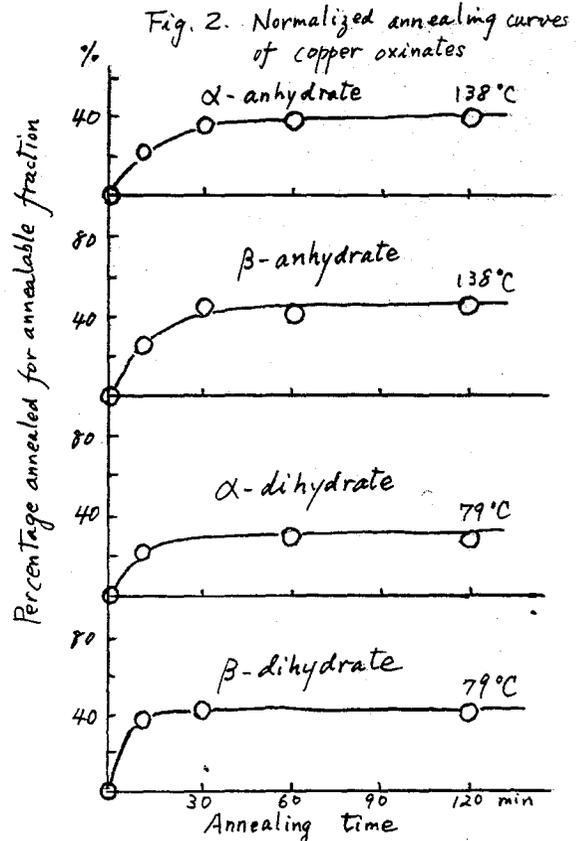
	$\alpha$ -crystal		$\beta$ -crystal	
	anhydrate	dihydrate	anhydrate	dihydrate
Observed value	88.5 $\pm$ 0.4%	88.2 $\pm$ 1.2%	93.3 $\pm$ 0.3%	92.1 $\pm$ 1.0%
Correction (by $^{67}\text{Cu}$ )	2.7	2.7	2.9	2.8
Corrected value	91.2 $\pm$ 0.4	90.9 $\pm$ 1.2	96.2 $\pm$ 0.3	94.9 $\pm$ 1.0

さい  $^{67}\text{Cu}$  のトレーサーによる交換反応による誤差を補正してある。 $\beta$  形は  $\alpha$  形よりもリテンションが大きい。また結晶水の影響は顕著でない。

つぎに熱アニーリングについて検討をおこなった。

縦軸にはアニーリングフラクションに対して既にアニールしたフラクションの百分率を示す。横軸はアニーリング時間である。このような規格化をおこなった理由は銅オキシネートの初期リテンションが高く規格化しにくいデータをプロットしたので  $\alpha$ ,  $\beta$  相互の比較に不便だからである。図に見るとおり無水塩でも含水塩でも、 $\alpha$  形よりも  $\beta$  形のものが若干早いアニーリング反応を示す。これはフタロシアニン銅の場合とも類似した結果であり興味深い。

- 1) 海老原, 吉原, 分析化学 9, 815 (1960)
- 2) E. Sekido, J. Chem. Soc. Japan 78, 1791 (1957)



東北大理 塩川秀信, 大森 魏, 葉 有財

固相におけるホットアトム化学の問題点の一つは、試料の溶解にあると考えられる。すなわち反跳化学種は、試料の溶解により溶液中における安定化学種へと変化するため、固相における真の分布を求めることは困難である。本研究では、固体試料を適当な溶媒に溶かし、反跳化学種が安定な化学種へ変化する様子を速度論的に追求することにより、固相における反跳化学種の分布を求めることの可能性について、トリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ) ( $\text{Cr}(\text{AA})_3$ ) をターゲット、ベンゼンを溶媒に選んで検討した。

#### 実 験

$\text{Cr}(\text{AA})_3$ を、KUR. PN-3にて15分原子炉温度で照射した。照射位置における熱中性子束は、 $4.7 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、ガンマ線量は  $1.5 \times 10^7 \text{ r/hr}$ であった。照射試料は、分離前ドライアイス温度で放置した。

リテンションは、溶媒抽出法により求めた。照射試料を所定温度のベンゼンまたはアセチルアセトン-ベンゼン溶液に溶かし、一定時間毎に取り出し  $10^{-2} \text{ M Cr}^{3+}$  を担体として含む0.3Mシュウ酸溶液と30秒振り混ぜた。水相に抽出された $^{51}\text{Cr}$ についてはさらに陽イオン交換樹脂法(Dowex 50W-X8, 100~200メッシュ, H形, 8mmφ×20mm)により各化学種に分離した。

$^{51}\text{Cr}$ の放射能は、Well-type NaI(Tl)シングルチャンネル線スペクトロメータを用いて測定した。

#### 結果および考察

種々の分離条件における $^{51}\text{Cr}$ 標識化学種の分布を、表1にまとめて示す。照射した試料を有機溶媒に溶解してすぐ抽出した場合には、リテンションは分離条件に無関係に一定である。水相に抽出された化学種のうち、0.1N塩酸で分離されるフラクションは、シュウ酸を含む場合オクザラト錯体と考えられる。この実験条件では、 $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ とシュウ酸イオンとの錯形成反応は起らないから、オクザラト錯体は $\text{Cr}(\text{II})$ イオンが関与しているものと考えられる。4N塩酸で分離されるフラクションは $\text{Cr}^{3+}$ であるが、担体と $^{51}\text{Cr}$ 標識化学種の分離挙動の相違から、必ずしも単純な $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ としては存在していないものと思われる。

リテンションは、結晶を有機溶媒に溶解した後の放置時間と共に増加する。オ1図に示されているように、リテンションは溶液の温度に依存するほか、ベンゼン溶液中のアセチルアセトン濃度にも依存することが認められた。溶液内におけ

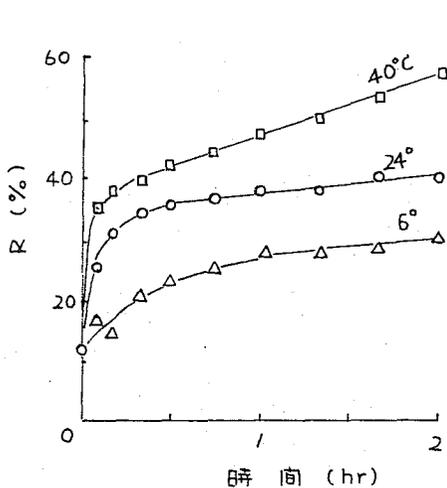
3反跳  $^{51}\text{Cr}$  の再結合反応曲線は、熱アニーリング曲線（オ2図）と極めて類似しており、初期の極めて早い反応とそれに引続いて直線的に増加する反応に分けられる。このことは、表1にみられるようにリテンションの増加は、溶液内反応および熱アニーリング反応いずれの場合でも、主として4N塩酸で溶離されるフラクションの減少に対応していることから興味ある現象である。

表1 中性子照射した  $\text{Cr}(\text{AA})_3$  における  $^{51}\text{Cr}$  標識化学種の分布 (24°C)

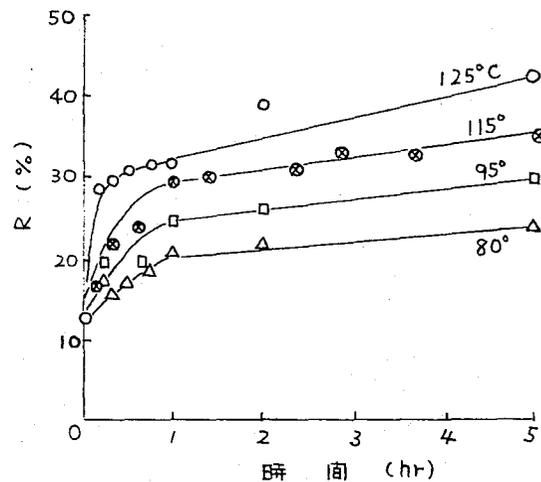
有機溶媒 中の放置 時間 (min)	抽出条件		$^{51}\text{Cr}$ の分布 (%)			
	有機相	水相	リテンション	イオン交換分離		
				0.1N塩酸 フラクション	4N塩酸 フラクション	樹脂層
1	Bz	A	13.7	7.2	67.9	11.2
~0	Bz	B	12.9	29.9	48.8	8.5
~0	0.5M HAA-Bz	B	13.1	31.3	47.6	8.0
60	Bz	B	19.7	29.4	43.7	7.3
60	0.1M HAA-Bz	B	37.6	25.0	32.1	5.4
~0*)	Bz	B	23.5	29.5	37.8	9.1
60*)	0.1M HAA-Bz	B	39.5	27.2	26.6	6.6

抽出条件 A:  $10^{-2}\text{M}$  塩酸 ; B: 0.3 M シュウ酸

\*) 80°C 5 時間熱アニーリングした試料



オ1図 中性子照射した  $\text{Cr}(\text{AA})_3$  の  
溶液内反応  
(0.1M HAA-Bz)



オ2図 熱アニーリング曲線

インジウムEDTA錯体における $(\gamma, \gamma')$ 励起によるホット  
アトム効果——陽イオンの影響およびア—リング

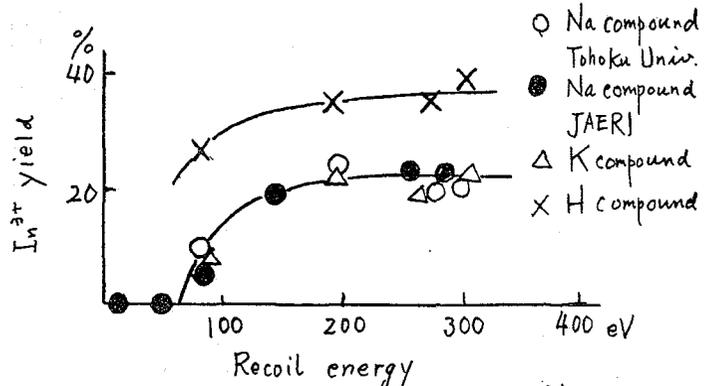
東北大理 吉原賢二 楊 末雄 塩川孝信

昨年の放射化学討論会において $^{115}\text{In}$ の $\gamma$ 線による核異性体励起過程のホットアトム効果を研究し、インジウムEDTA錯体Na塩中に生じた反跳原子の反跳エネルギーと $\text{In}^{3+}$ イオンの収率との関係について検討した。<sup>1)</sup> その結果 $\text{In}^{3+}$ イオン収率は反跳エネルギーのある値以上のところで0より立ち上ることを見出し、これを“appearance energy”と名付けた。本報告ではひきつづきインジウム錯体のNa, K, Hなどの化合物についてホットアトム効果を比較し、 $(\gamma, \gamma')$ 励起以外に同時に起る他の核反応—— $(\gamma, n)$ ,  $(m, \gamma)$ 反応などのホットアトム効果との相互比較を怠らない、ア—リングについて検討した。

斉藤らの方法<sup>2)</sup>により $\text{Na}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})]$ を調製し試料として用いた。照射は東北大学30 MeV小型電子直線加速器により所定のエネルギーの電子線を発生し、これをタンタル板(厚2mm)によって $\gamma$ 線に転換した。照射温度はドライアイス温度( $-68^\circ\text{C}$ )とした。照射した試料は微酸性水溶液( $+2^\circ\text{C}$ )にとかし、陽イオン交換樹脂Dowex 50(100-200メッシュ)のカラム(12mm $\phi$   $\times$  20mm)に通し、錯塩の結合からはずれた $\text{In}^{3+}$ を樹脂上に吸着分離した。樹脂を通過した溶液と樹脂の放射能は日立製400チャンネル $\gamma$ 線スペクトロメーターRAH-403( $\text{NaI}$ クリスタル, 井戸型, 2 $\phi$   $\times$  2”に接続)によって測定した。

はじめに $\text{Na}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})]$ を種々のエネルギーの $\gamma$ 線で照射して $(\gamma, \gamma')$ 励起を起したときの $\text{In}^{3+}$ の収率を検討した。結果をFig. 1に示す。

図に見るようにはNa化合物とK化合物ではほとんど差がみとめられない。白い丸は東北大LINACによる本実験のデータ、黒い丸は原研LINACによる昨年のデータであるがいずれの場合もほぼ一致した傾向を示している。高い反跳エネルギーでは

Fig. 1. Recoil energy dependence of  $\text{In}^{3+}$  yield

曲線は飽和値に達する。一方H化合物ではNaやK化合物と比較してかなり高い収率を示す。75eVより低い反跳エネルギーのところでは放射能が少なくて appearance energy の精確な決定はむづかしかつたが、曲線から推定してK化合物のそれはNa化合物の場合と同様になるものと考えられ(～60eV), それに対してH化合物では若干低目になる可能性がある。

つきにLINACのγ線を照射した場合に(γ, γ')反応以外に $^{115}\text{In}(\gamma, n)^{114\text{m}}\text{In}$ 反応および(γ, n)反応により発生した中性子が thermalize されて $^{115}\text{In}(n, \gamma)^{116\text{m}}\text{In}$ 反応が起るので、これら3者の過程によって生じる $^{115\text{m}}\text{In}$ ,  $^{114\text{m}}\text{In}$ ,  $^{116\text{m}}\text{In}$ 反跳原子のホットアトム効果を比較した。これらはまったく同一試料の中で同一照射条件のもとに生じた反跳原子であるので、3者の化学的行動が同一であるのかを調べることは重要である。Fig. 2にはドライアイス温度で照射した $\text{Na}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の初期リテンションおよび100°Cにおけるア－リングが示されてゐる。図で見る通り $^{115\text{m}}\text{In}$ ,  $^{114\text{m}}\text{In}$ および $^{116\text{m}}\text{In}$ ともほぼ同様の化学的行動を示すことがわかる。 $^{115\text{m}}\text{In}$ および $^{116\text{m}}\text{In}$ の反跳エネルギーは298eVおよび203eVであるのに対して、 $^{114\text{m}}\text{In}$ の反跳エネルギーは約40keVという大きな値であるにもかかわらず、ほぼ同様の化学的行動を示すことは興味ある事実である。

1) 吉原, 工藤, 412同放射化学討論会要旨集 p.210 (1968)

2) K. Saito and H. Terrey, J. Chem. Soc. 1956, 4701

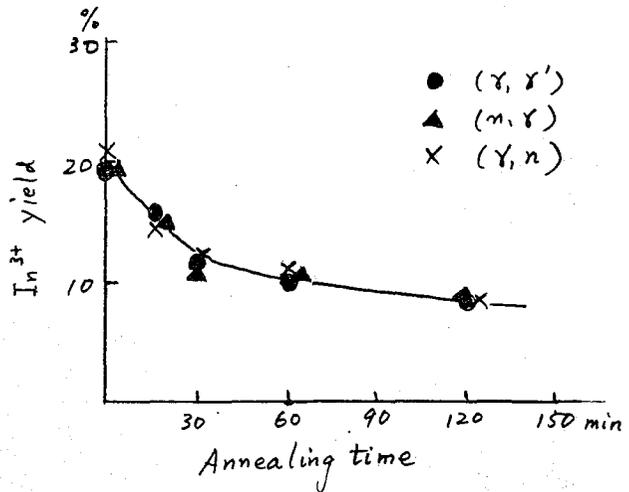


Fig. 2. Annealing curve of  $^{115\text{m}}\text{In}$  recoil atoms in  $\text{Na}[\text{InY}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

