

講演発表

第2日 10月4日(木)

A会場：核化学

2A01～2A20

B会場：放射化分析・環境放射能

2B01～2B20

C会場：メスバウア効果・ホットアトム化学

2C01～2C21

(東北大理) °山田 裕子・大森 隼・吉原賢二

〔 緒言 〕 テクネチウムは ^{99m}Tc を中心として核医学の分野で広く用いられ、その化学的性質から錯塩化学の分野でも近年興味もたれてきている。しかし現在、テクネチウムの研究においては錯体の合成が主であり、それら錯体の反応性についてはほとんど研究されていない。そこで本研究では、マクロ量の ^{99}Tc を用い、テクネチウムの4価の錯体であり異なる2種の配位子をもつジクロロビス(アセチルアセトナト)テクネチウム($^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$)を合成し、その錯体の化学的性質を溶媒抽出法により速度論的に研究した。また、さらに、塩基性溶液中における錯体の分解機構について分光光度法により検討した。

〔 実験 〕

① $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ の合成… $^{99}\text{TcO}_4^-$ にKCl, 濃塩酸を加え還流法によりまず $\text{K}_2^{99}\text{TcCl}_6$ を合成し、単離して $\text{K}_2^{99}\text{TcCl}_6$ にアセチルアセトンを加え、窒素ガス中での還流により $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ を合成した。¹⁾

② $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ の化学的性質(1) 溶媒抽出法… 所定濃度の $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ を溶かしたクロロホルム溶液に所定濃度の塩酸・過塩素酸または水酸化ナトリウム水溶液を加え、25°Cにおいてマグネティックスターラーでかくはんした。それを一定時間毎に両相より一定量をとり放射能測定を行ってテクネチウム濃度の時間変化を求めた。

③ $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ の化学的性質(2) 分光光度法… $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ をアセトニトリルに溶かした後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて540, 350, 292nmの吸光度の時間変化をおこなった。

④ テクネチウムの放射能測定… 液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

〔 結果 及 考察 〕

① $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ のクロロホルム溶液に酸性水溶液を加え25°Cで抽出を行った時にはいずれの溶液においても抽出を40時間という長時間行ったにもかかわらずテクネチウムは水相には抽出されなかった。従って $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ は酸に対しては非常に安定だと

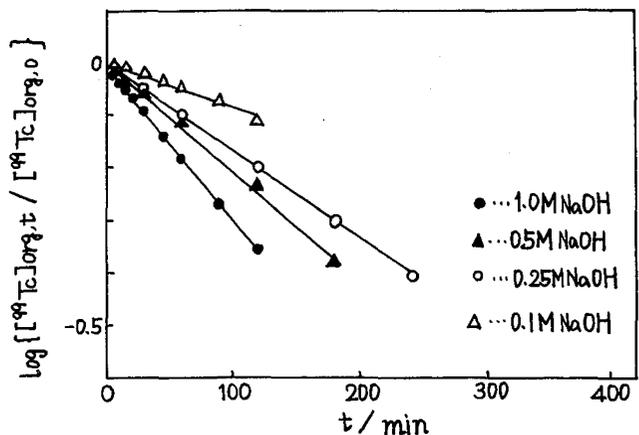


図1 テクネチウムの有機相濃度の時間変化 (25°C, I = 1.0)

結論される。

② $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ のクロロホルム溶液に塩基性水溶液を加えて 25°C で抽出を行った時には、テクネチウムは水相に徐々に抽出された。この時の抽出時間と（時刻 t における有機相中のテクネチウムの濃度 / テクネチウムの初濃度）の対数との関係を示したのが図 1 である。抽出の速度は水酸化物イオンの濃度に依存していることがわかる。そこで次に抽出の機構を考察するため、まず配位子置換生成物が有機相に存在している可能性について検討した。これは一定時間毎に有機相に残っている化学種を単離し、そのクロロホルム溶液の吸収スペクトルを測定して行ったが、

$^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ 以外の吸収スペクトルは認められなかった。従って有機相から水相への抽出過程は陰イオン性配位子の脱離であると考えられる。そこでさらに、配位子交換、分解機構を詳細に検討するために、アセトニトリルを溶媒に選べば相系でテクネチウム錯体の吸収スペクトルの変化を調べた。茶色の $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ のアセトニトリル溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると溶液は瞬時に桃色に変化し、これが時間とともに脱色する。これら吸収スペクトルの変化を図 2・3 に示す。桃色の錯体は塩化物イオンの定量により $^{99}\text{Tc}(\text{acac})_2(\text{X})_2$ (X: 溶媒) であることが認められ、またスペクトルのデータから 540、350nm に吸収をもつことも認められた。さらに 292nm の吸収の原因となっている物質を A とすると、水相におけるテクネチウムの最終生成物は吸収スペクトルにより $^{99}\text{TcO}_4^-$ であることがわかったので、 $^{99}\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ が塩基性溶液で分解して $^{99}\text{TcO}_4^-$ に至る過程は以下のように考えられる。

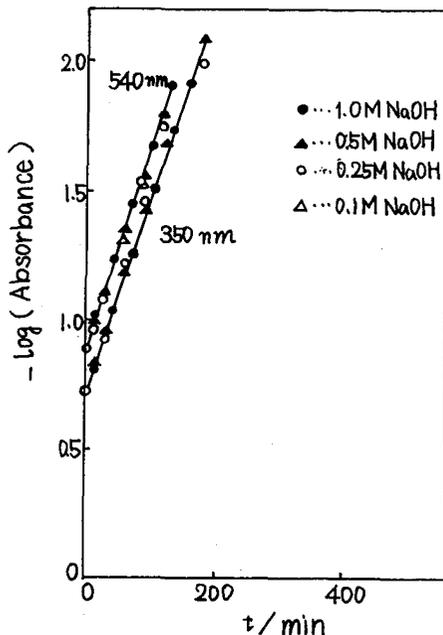
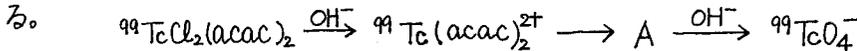


図 2 540、350nm の吸光度の変化

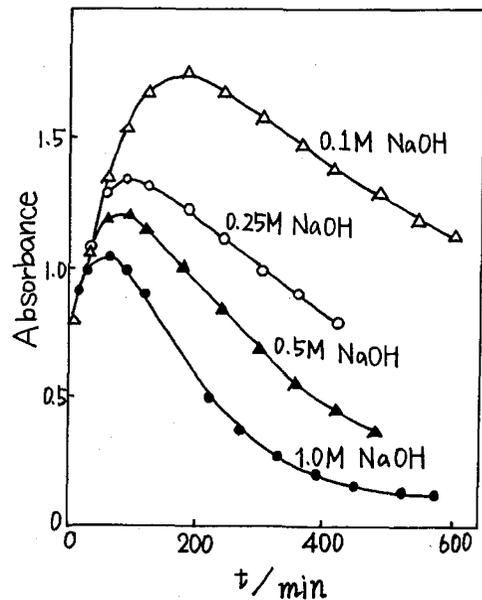


図 3 292nm の吸光度の変化

1) U. Mazzi. et.al, Transition Met. Chem., 4, 151-155 (1979)

トリス(β-ジケトン)テクネチウム(Ⅲ) [^{99}Tc] 錯体の
合成およびそのシリカゲル吸着挙動
(東北大理) ○橋本和幸・大森 巍・関根 勉・吉原賢二

〔緒言〕 シリカゲルを用いるトリス(β-ジケトン)クロム(Ⅲ)の溶離・分配挙動は、キレートと吸着表面の相互作用の全エネルギーを評価することにより理解できる。¹⁾ すなわち全エネルギーは、

$$S^{\circ} = a G_i + b G_f + c$$

と表わされ、 G_i , G_f はβ-ジケトン分子($R_1\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COR}_2$)の置換基(R)を含む官能基の相互作用エネルギーのパラメータである。従って相対的な G_i , G_f を求めることにより、幾何異性体を含むキレートの分離を予測することが可能となった。そこで今回は、錯塩化学および核医学の分野で興味もたれているテクネチウムを中心金属に選び、表1に示したトリス(β-ジケトン)テクネチウム(Ⅲ)を合成し、そのシリカゲル吸着挙動を調べた。また、コバルト(Ⅲ)錯体についても同様の実験を行った。

〔実験〕 トリス(β-ジケトン)テクネチウム(Ⅲ)の合成²⁾: アルカリ性エタノール水溶液に、β-ジケトンおよび $^{99}\text{TcO}_4^-$ 溶液を加えて、よく混合し、そこへ還元剤として亜ジチオン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)のアルカリ性水溶液を滴下し、還流法によって錯体を合成した。 $\text{Tc}(\text{acac})_3$ は、再結晶法によって精製した。今回初めて合成された $\text{Tc}(\text{bzac})_3$, $\text{Tc}(\text{tta})_3$ は、アルミナおよびシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、試料とした。

fac-, mer-異性体分離: 分離は25°Cにおいてシリカゲルカラム(11mmφ × 150mm)により行った。溶出液をフラクションコレクターにより一定量分取し、液体シンチレーションカウンターで、 ^{99}Tc の放射能を測定して溶離曲線を求めた。

バッチ法: 吸着係数 K_f (=吸着相中の溶質濃度/非吸着相中の溶質濃度)を求めるために、錯体を適当な溶媒に溶解後、一定量のシリカゲルと振とうし、溶液中の放射能を測定し、添加放射能量との比較によって吸着相および非吸着相中の溶質濃度を求めた。

〔結果および考察〕 $\text{Tc}(\text{acac})_3$ については、UV-可視スペクトルの文献値^{2),3)}との良い一致から、確認された。さらに、 $\text{Tc}(\text{bzac})_3$, $\text{Tc}(\text{tta})_3$ については、異性体分離のための最適条件を検討した。 $\text{Tc}(\text{bzac})_3$ については、1%ジエチルエーテル-99%ベンゼン溶離液できわめて高い分離効率を得られた。しかし、 $\text{Tc}(\text{tta})_3$ については、本実験条件下では、異性体を完全に分離することは困難であった。

表1 実験に使用したβ-ジケトン $R_1\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COR}_2$

名 称		R_1	R_2
アセチルアセトン	Hacac	CH_3	CH_3
ベンゾイルアセトン	Hbzac	CH_3	
2-テノイルトリフルオロアセトン	Htta	CF_3	

合成した錯体について、(1)式で示される Snyder の式⁴⁾において、中心金属イオンの影響がどのように表わされるか検討するために、各種溶媒で吸着係数 K_g を求めた。

$$\log K_g = \log R^0 = \log V_a + \nu (S^0 - A_s \cdot \varepsilon^0) \text{----- (1)}$$

ただし、ここで $R^0 = V_s / w_a$, V_s : 真の保持容量 (ml), w_a : 吸着剤の重量 (g), V_a : 吸着剤 g 当りに吸着された溶媒単分子膜の容量 (ml/g), ν : 吸着剤の活性度パラメータ, S^0 : 溶質の吸着エネルギー, A_s : 溶質分子が吸着されるのに必要な占有面積, ε^0 : 溶媒強度パラメータ である。

$\log K_g$ と ε^0 の関係を示したのが図1である。各錯体について、クロム(III)錯体¹⁾と同様に、ほぼ直線関係が得られ、Snyderの式が成立している。また、傾き ($-\nu A_s$) もほぼ等しいことが認められた。この傾向は、コバルト(III)錯体についても同様観察された。

次に中心金属イオンの違い ($M = \text{Co(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Tc(III)}$) による吸着係数 K_g の変化について図2に $M(\text{acac})_3$ の例を示した。 $\log K_g$ vs. ε^0 のプロットにおいて、傾き ($-\nu A_s$) は、中心金属イオンの違いによらず、ほぼ一定であること、また、吸着係数 K_g は、各錯体について $\text{Co(III)} > \text{Cr(III)} > \text{Tc(III)}$ の順で減少していることがわかった。他の β -ジケトン錯体の場合にも、全く同様な傾向が見られた。

そこで前回の討論会の時に提出した吸着モデルが、今回の $\text{Tc}(\beta\text{-dik})_3$ および $\text{Co}(\beta\text{-dik})_3$ についても適用できるかどうか検討を加えた。

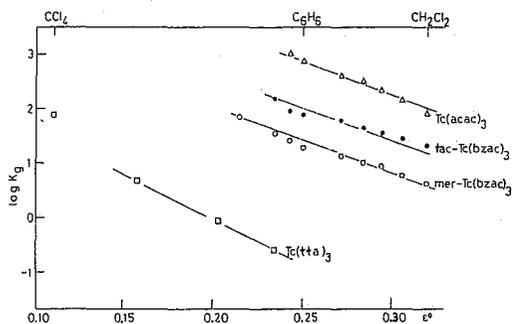


図1. $\text{Tc}(\beta\text{-dik})_3$ における $\log K_g$ と ε^0 の関係

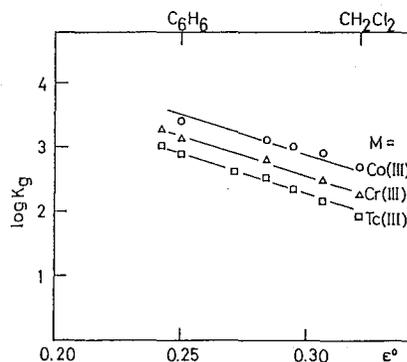


図2. $M(\text{acac})_3$ における $\log K_g$ と ε^0 の関係

- 1) T.Omori, et. al., J.Chromatogr., 299, 201 (1984).
- 2) M.J.Abrams, et. al., Inorg.Chim.Acta, 77, L235 (1983).
- 3) U.Mazzi, et. al., Transition Met.Chem., 4, 151 (1979).
- 4) L.R.Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", Merce! Dekker, INC., New York (1968).

(金沢大理, 都立大理, 理研)
 ○ 浜島靖典, 末木啓介^A, 間柄正明^A, 中原弘道^A, 河野 功^B

[緒言]

低エネルギー領域での核分裂は、中性子放出と競争し、分裂する核は変形に多くのエネルギーを費やすので、熱力学的には「冷たい」と言われている。分裂に際し、2つの分裂片は遷移状態(サドルポイント)の原子核(親核)の対称軸方向に分かれて飛び、 K 量子数がサドルポイントから分裂に至る変形の間も保持されているとすると、核分裂片の角度分布 $W(\theta)$ は、サドルポイントの親核の状態量で決まり、

$$W(\theta) \propto \sum_{J=0}^{\infty} \frac{(2J+1)^2 T_J \exp[-(J+\frac{1}{2})^2 \sin^2 \theta / 4K_0^2] J_0 [i(J+\frac{1}{2})^2 \sin^2 \theta / 4K_0^2]}{\exp[(J+\frac{1}{2}) / (2K_0^2)k]}$$

$$K_0^2 = c \cdot I_{\text{eff}} / \sigma^2$$

と表わされる¹⁾。 K_0 は、励起状態の原子核でガウス分布している K の平均値 (c : 核温度, I_{eff} : 有効慣性能率), T_J は部分波 J の透過係数, J_0 は 0 次 Bessel 関数, i は誤差関数である。分裂片の角度分布については多くの実験が行われ、前記の仮定は確かめられている²⁾。

本研究では、この領域でよく知られている対称分割、非対称分割に着目し、分裂片の角度分布(角度異方性: $W(0^\circ)/W(90^\circ)$)を分裂片質量の関数として求め、また、入射粒子エネルギー、ターゲットを変えることにより、その関係がどのように変化するかを調べ、変形に伴う2つのサドルポイントの存在と、質量分割がそれに関係しているかどうか検討した。

[実験] ターゲットは、炭素ボツキンケ ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) にトリウム及びウランの化合物を約 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 蒸着して用い、理化学研究所サイクロトロンで、トリウムは、13.5, 15 MeV, ウランは 14.5, 16 MeV 陽子 ($\sim 150 \text{ nA}$) で照射した。ビームに対し θ 方向に大小2つの金表面障壁型 S.S.D. ($60 \mu\text{m}$; 0.56 msr 及び 21.8 msr) をターゲットをはさんで対置し、核分裂片を同時計数した。 θ は 20° 30° 40° 50° 70° 90° を選んだ。得られたパルス高を、Schmitt のエネルギー較正法²⁾³⁾ と、運動量、エネルギー保存則に基づき、1事象ごとに分裂片の運動エネルギー及び質量に変換した。偶然の同時計数を調べるため、常に両検出器間で、時間分析を行なったが、そのような事象は無かった。

[結果と考察] 質量収率曲線の例 (a) 15 MeV $p + {}^{232}\text{Th}$, 20° , 約 30 万事象, b) 16 MeV $p + {}^{238}\text{U}$, 20° , 約 10 万事象) を図1に示す。Peak/Valley 比に関しては、トリウムの結果は、放射化学的手法で求めた工藤らの結果⁴⁾ とほぼ一致しているが、谷がやや狭い。ウランの収率曲線の形は、馬場らの 18.2 MeV の結果⁵⁾ とよく似ている。平均の全運動エネルギーは、トリウム、ウラン共、Viola のシステムティックス⁶⁾ に一致している。

各測定角度に対し、 M_H/M_L に応じて収率を $a+b\cos^2\theta$ で近似し、角度異方性 $W(0^\circ)/W(90^\circ)$ を求めた。トリウムに、15 MeV (●), 13.5 MeV (▲) 陽子を入射した結果を、放射化学的手法で求めた工藤らの結果 (○)⁷⁾ と共に図2に示す。15 MeVの結果は、工藤らの結果とはほぼ一致し、角度異方性の大きさは、対称に分割した分裂片と非対称に分割した分裂片とは異なっている。一方13.5 MeVの結果では差はあまり認められない。ところで図3のa)に統計論に基づく非対称・対称分割の寄与の計算結果⁴⁾を示したか、対称分割は、両エネルギー共(p,f)が主であるのに対し、非対称分割では、13.5 MeVでは(p,f)が、15 MeVでは(p,2n)が主であることがわかる。従って角度異方性のエネルギー依存性は、サドルポイントにある親核の励起エネルギー(核温度 T , すなわち kT^2)が異なることによる。これらの結果は、対称分割、非対称分割は異なる2つのサドルポイントの存在によって説明できることを示している。ウランについても上記結果を支持するようであるが、まだ統計が不十分であり実験を重ねる予定である。

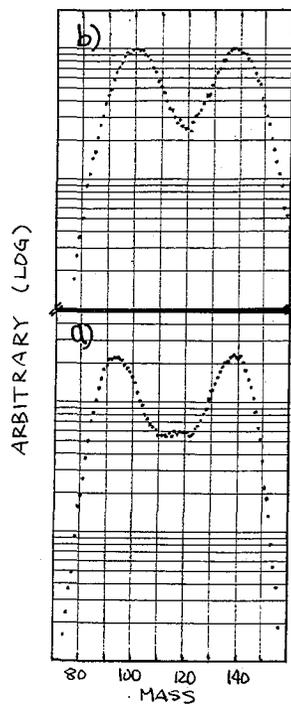


図1. 質量収率曲線
 a) 15 MeV $P+^{232}\text{Th}$, 20°
 b) 16 MeV $P+^{238}\text{U}$, 20°

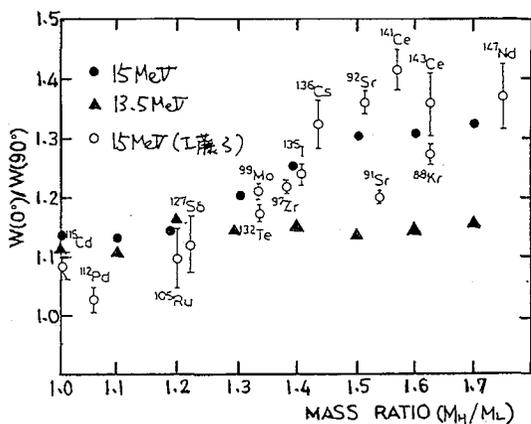


図2. $^{232}\text{Th}(p, xn)$ の角度異方性

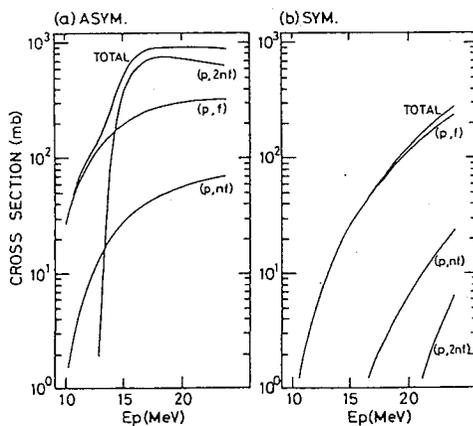


図3. a) 非対称・b) 対称分割に対する (p, xn) の寄与

文献

- 1) R. Vandenbosh and J. R. Huizenga, *Nuclear Fission*, Academic Press, New York (1973)
- 2) H. W. Schmitt, W. K. Kiker and C. W. Williams, *Phys. Rev.*, **137**, B837 (1965)
- 3) H. W. Schmitt, J. H. Neiler and F. J. Walter, *ibid.*, **141**, 1147 (1966)
- 4) H. Kudo, H. Muramatsu, H. Nakahara, K. Miyano and I. Kohno, *Phys. Rev. C*, **25**, 3011 (1982)
- 5) S. Baba, H. Umezawa and H. Baba, *Nucl. Phys.*, **A175**, 177 (1971)
- 6) V. E. Viola, Jr, *Nucl. Data Sheet*, **A1**, 391 (1966)
- 7) H. Kudo, Y. Nagame, H. Nakahara, K. Miyano and I. Kohno, *Phys. Rev. C*, **35**, 909 (1982)

(阪大理)○庄司正秀, 横山明彦, 斎藤直, 篠原厚, 馬場宏

1. 序論

$^{197}\text{Au} + ^3\text{He}$ 反応において生成するAu同位体の生成反応機構を解明するため, それら同位体の反応断面積, 平均反跳飛程を測定した。実験を行なったエネルギー範囲は実験室系において, 17.7-25.5 MeVである。これは, この反応系においてはクーロンバリアー近傍の低いエネルギー範囲に対応する。低エネルギーの($^3\text{He}, xn$)反応は完全融合による複合核形成過程を経る反応機構によつて説明されるのに対し, ($^3\text{He}, p xn$)および($^3\text{He}, \alpha xn$)反応に相当する核を生成する反応については, 実験データも乏しく, かつその反応機構も, 直接過程の寄与が大きいことが予想されながら一部の反応を除いて必ずしも明らかになつていない部分がある。我々はこれらの反応機構を明らかにするため, 一連の重イオン反応において実験技術が確立された, ^{197}Au をターゲットとして実験を行なった。

2. 実験

実験はスタックホイル法によつた。約2 mg/cm²のAuホイルと約3 mg/cm²のAlキッパホイルをスタックとして, 大阪大学理学部附属サイクロトロンを使用して数回にわたり実験を行なった。一定時間照射後, 一部ホイルは化学分離を行ない, 他は非破壊のまま, どちらもGe半導体検出器を使いα線を測定, 核種の同定, 定量を行なった。化学分離は主にAuを他から分離する目的で行ない, 化学収率は分離前後の ^{196}Au の放射能の比によつて決定した。同定されたAu同位体は ^{198}Au , ^{196}Au , ^{195}Au , ^{194}Au である。decay解析後, 各核種に対しての断面積および平均反跳飛程を決定した。また, 同時に得られた ^{197}Tl , ^{197m}Hg , ^{197g}Hg のデータに対しても同様の解析を行なった。結果の一部を図1-5に示す。なお, ^{194}Au , ^{195}Au の値の一部は予備実験の値を含む。 ^{198}Au , ^{196}Au に関しては中性子による反応も考えられるため, その寄与を推定する実験を行なった。その結果, 断面積における中性子反応の寄与は ^{198}Au で 10^{-2} , ^{196}Au で 10^{-4} mbのオーダーであると結論された。

3. 結果

^{197}Tl の断面積の値は, 実験全体の正確さの確認に使つた。図1にはJ. D. Stickler¹⁾, F. Hermes³⁾の実験値も同時に示したが, 我々の実験値はそれらとよく一致している。図2, 3, 4に示したAu同位体の励起関数のうち ^{198}Au , ^{196}Au , ^{195}Au のものは, よく似た形をしていすが, 図6に示したように互いの断面積の比をとると, $\sigma(^{198}\text{Au})/\sigma(^{196}\text{Au})$ はエネルギーの増加と共に増加するのに対して, $\sigma(^{195}\text{Au})/\sigma(^{196}\text{Au})$ についてはエネルギーに対する依存性があまり顕著でないことが結論される。一方図5の反跳飛程の結果について考察すると ^{196}Au については準弾性散乱に特異的な様相を示すが, ^{198}Au の飛程はエネルギーに対してほとんど変化しない。したがつて, このように ^{198}Au と ^{196}Au の反応機構は異なることが予想される。 ^{195}Au に関しては, 一部データが解析中であり, これらの結果によつて詳しい情報を得る予定である。また ^{197m}Hg , ^{197g}Hg

の断面積と反跳飛程の結果も合わせて発表する予定である。

1) J.D. Stickler et al., Phys. Rev. C, 9, 1064 (1974)

2) F. Hermes et al., Nucl. Phys. A228, 175 (1974)

図. 1

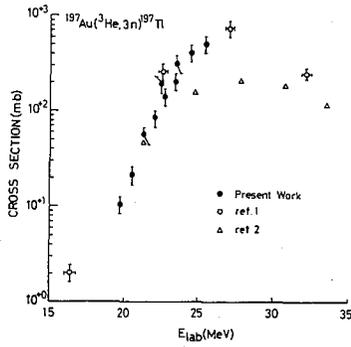


図. 2

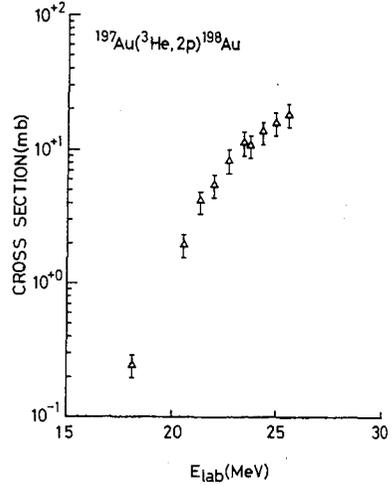


図. 4

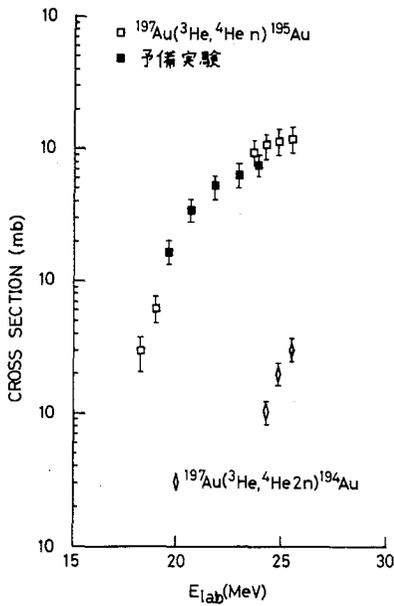


図. 3

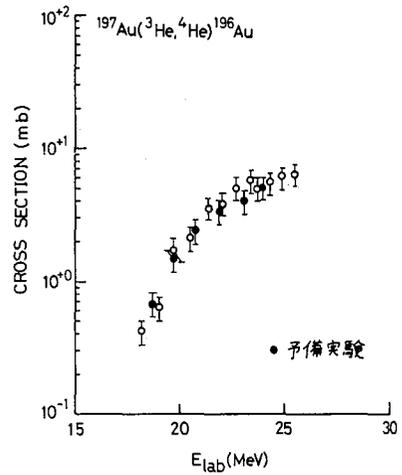


図. 5

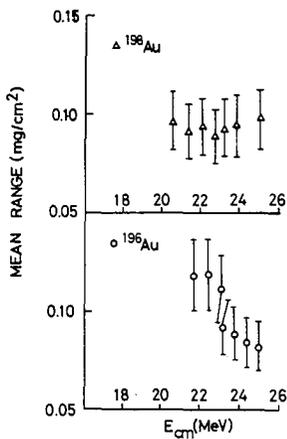
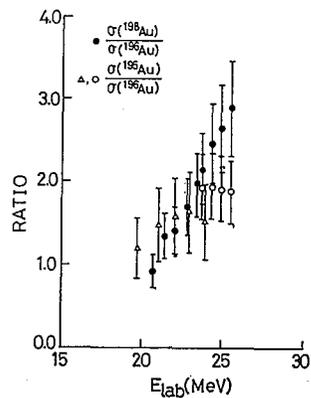


図. 6



(阪大理^A・原研^B・京大原研^C) ○横山明彦^A・馬場 宏^A・斎藤 直
 篠原 厚^A・庄司正秀^A・馬場澄子^B・畑健太郎^B・関根俊明^B・市川進一^B
 永目諭一郎^B・藤原一郎^C・今西信嗣^F

〔序〕

従来、重イオンによる核子移行反応の研究は、主にインビームカウンター法によって行われてきた。深い非弾性核子移行反応においては、入射粒子類似生成核の反応断面積の同位体分布が、反応の Q_{gg} 値に依存することが実験的に示され、また、拡散模型も分布を説明するのに有効であることがわかっている。1) 生成断面積の Q_{gg} 値依存性とは、反応が統計的性質に関連しており、局所的な熱平衡が達成されているということを示唆するものである。このような統計的平衡状態は、かなり短い相互作用時間($\sim 10^{-22}\text{s}$)においても達成されると考えられる。しかし、一方では移行核子数が少ない移行反応については、準弾性的な反応も起っていることが報告されている。準弾性反応の場合は、更に相互作用時間が短いことが予想されるがこの反応をも含めて Q_{gg} 値依存性のような統計的な性質を保持するかどうか興味深い。このような核子移行の現象の知見を得ることを目的として、 ^{197}Au をターゲットとした重イオン核反応について、入射粒子類似核反応生成物をインビームカウンター法によって、また、標的核類似生成物を放射化学的方法によって生成核種の同定および定量を行い、二種類の実験結果を組み合わせて検討議論する試みを行った。

〔実験と考察〕

インビーム実験は、原研タンデム加速器R2コースの散乱槽内に $\Delta E-E$ カウンターテレスコープを設置し、112 MeV ^{16}O ビームを利用し、入射粒子類似生成核の角度分布および運動エネルギー分布を観測した。放射化学的実験は、金箔とアルミニウム箔の対を何組か重ね合せたスタックを用意し、上記のコースにて ^{16}O 、 ^{12}C のビームを照射し、また阪大核物理センターAVFサイクロトロンにおいて ^{14}N ビームを照射して実施した。これらの実験の詳細は前回の討論会で述べた。^{2,3)}但し、実験を行ったエネルギー範囲は、 ^{16}O (70-130 MeV)、 ^{14}N (89, 101 MeV)、 ^{12}C (60-114 MeV)である。図1にこれらの反応による金の同位体の生成断面積を示した。この図によれば、いずれの入射粒子に対しても類似の分布

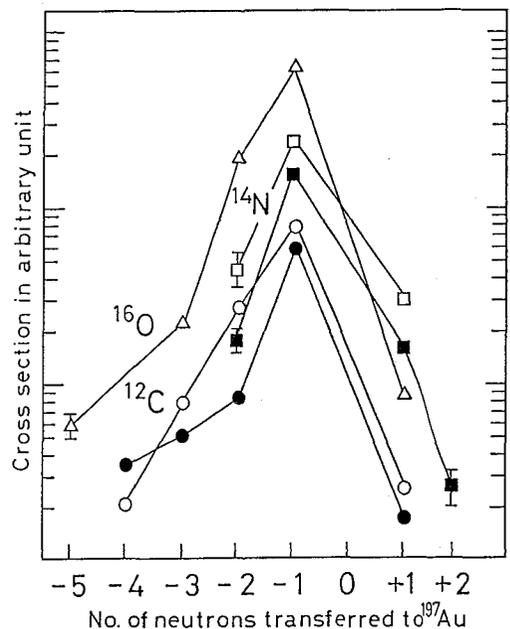


図1. 金同位体生成断面積の分布

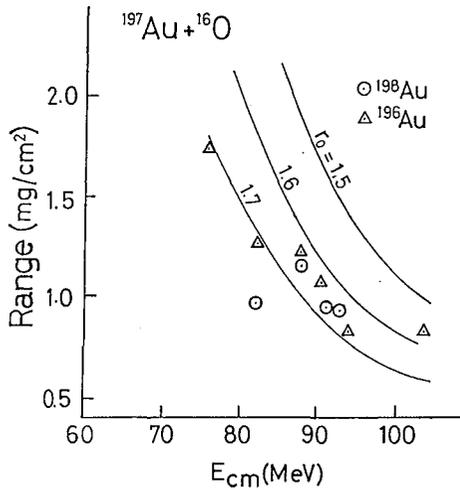


図2-1. 一核子移行反応の平均飛程。
(¹⁶Oの場合) 実線は、それぞれ核半径パラメータ r_0 に対する弾性散乱の計算値。

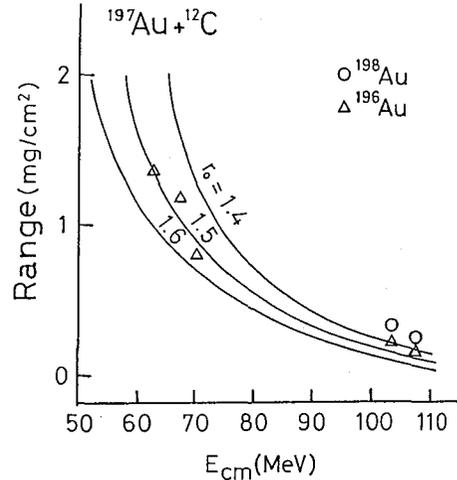


図2-2. 一核子移行反応の平均飛程。
(¹²Cの場合) 実線は左に同じ。

傾向を示している。これは、上記の反応が拡散模型に基づけば、近い値の拡散係数を持っていることを示している。図2-1, 2-2は、金ターゲットとアルミニウムキャッチャーホイルの放射能比から求めた平均反応飛程である。飛程のエネルギー依存性は、図に示した一核子移行反応の場合弾性散乱に近い様相を示している。インビーム実験において、この準弾性散乱による¹⁷Oと思われるピークがかすり角付近に見えている。一方図3は、図1と同じ金の同位体の生成断面積を Q_{gg} 値に対してプロットしたものである。反応断面積は、インビーム実験の微分断面積でしばしば報告されるように直線にのらない。これは断面積が全方向の角度について積算されたものに対応していることと、更に重要なのは、準弾性散乱が図2で指摘したように、一核子移行反応の場合には大きく寄与しているため、また、多核子移行反応については核子移行に続く粒子の蒸発の寄与が含まれるためと思われる。

【参考文献】

- 1) V. V. Volkov, Phys. Rep. 44, 93 (1978)
- 2) 畑ら, 第27回放射化学討論会講演予稿集: 1A09 (1983)
- 3) 馬場ら, 第27回放射化学討論会講演予稿集: 1A07 (1983)

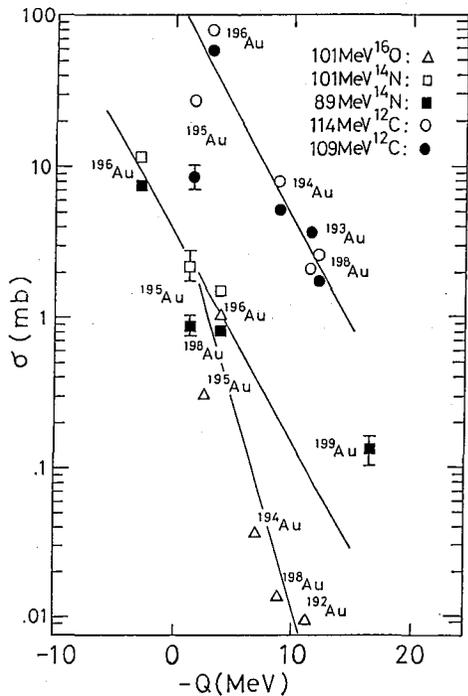


図3. Q_{gg} 値依存性。(直線は目安)

重イオン照射による超ウラン元素の研究 (2)

$^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$ 反応により生成する α 放射性核種

(原研・* 広島大理・** 東大核研・*** 京大原研)

○ 篠原伸夫・市川進一・鈴木敏夫・臼田重和・岡下宏・関根俊明
畑健太郎・* 堀口隆良・* 吉沢康和・** 柴田誠一・*** 藤原一郎

緒言

重イオン核反応による超ウラン元素合成を主たる目的として、 $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$ 反応系の実験を進めている。入射粒子エネルギー 80~110 MeV の範囲において、 ^{250}Fm , ^{246}Cf , ^{242}Cm , $^{238,239}\text{Np}$, $^{237,239}\text{U}$ の生成を確認し、その励起関数を得た。さらに入射エネルギー 110 MeV 以上では、 $^{225,226,227,228}\text{Th}$, $^{224,225}\text{Ac}$, $^{223,224}\text{Ra}$ の生成することを見出した。

また、迅速 α 放射性核種測定装置を開発し、短寿命核種の検出を試みた。

実験

^{238}U ターゲットは、厚さ 7 μm のアルミニウム箔上に電着して作成した (0.3~6 mg/cm²)。これに原研タンデム加速器で得られる 100~130 MeV の ^{16}O イオン・ビーム (60~150 pA) を 0.5~3 時間照射した。照射後、Al キャッチャー箔の α 放射能測定並びにイオン交換法による迅速化学分離を行った。分離法の詳細は、本討論会の 2A13 で報告する。

迅速 α 放射性核種測定装置 (Fig. 1) は、ターゲットとその保持台、入射ビームエネルギー減衰用並びに反跳核捕獲用の Al 箔をとりつけた 2 枚の回転円板、及び Si 表面障壁型検出器から構成されている。照射後直ちに円板が回転して Al キャッチャー箔を検出器の位置に移動、 α 放射能測定の開始、データの収集が行われる。これらはすべて、マイクロコンピュータで制御されている。照射終了から測定開始までの時間は、約 2 秒である。

結果及び考察

化学挙動、 α 線あるいは γ 線エネルギー並びに半減期追跡により、照射試料中の ^{250}Fm , ^{246}Cf , ^{242}Cm , ^{238}Np , ^{239}Np , ^{237}U および ^{239}U を定量し、これらの生成断面積を求めた。これを Fig. 2 に示す。

$^{238}\text{U} (^{16}\text{O}, \alpha n) ^{250}\text{Fm}$ 反応の励起関数については、Flerov ら¹⁾ の報告があり、 $^{238}\text{U} (^{16}\text{O}, \alpha n) ^{254-x}\text{Fm}$, $^{238}\text{U} (^{16}\text{O}, \alpha n) ^{246}\text{Cf}$ 及び $^{238}\text{U} (^{16}\text{O}, 2\alpha 4n) ^{242}\text{Cm}$ 反応の励起関数は、ALICE コード²⁾ によって計算可能である。本実験で確認した ^{250}Fm および ^{246}Cf は、その励起関数の形などから、複合核の核子蒸発により生成したものと考えられる。

一方、 ^{242}Cm は、その断面積が ^{250}Fm や ^{246}Cf の値より約 100 倍大きく、ま

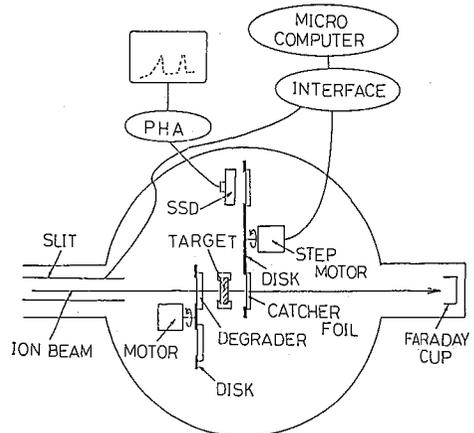


Fig. 1 Rapid α -emitter detection system

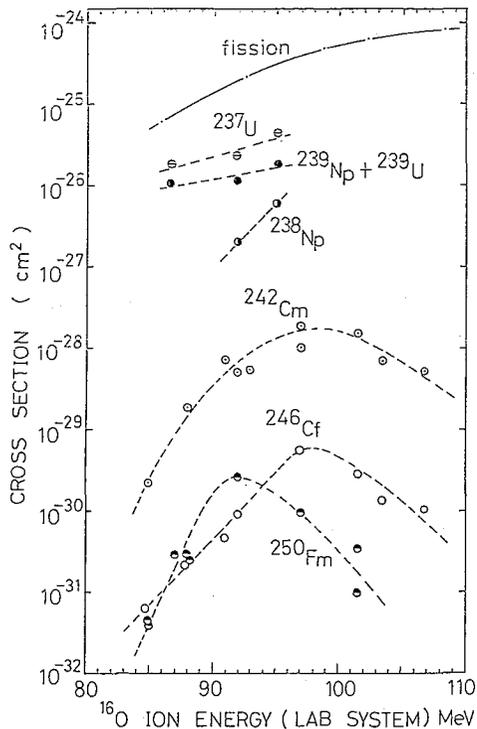


Fig. 2 Excitation functions of actinoids synthesized from $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$ reaction. The fission data are quoted from Ref. 3.

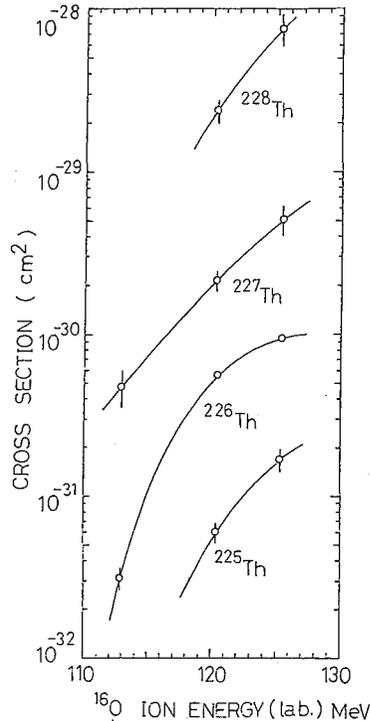


Fig. 3 Excitation functions of thorium nuclides synthesized from $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$ reaction.

た、複合核の核子蒸発モデルによる計算結果とは明らかに違っている。このことから、この核種の生成は、複合核形成反応とは異なる別の反応によるものと考えられる。また、 $^{238}, ^{239}\text{Np}$, $^{237}, ^{239}\text{U}$ は、中性子や陽子の核子移行反応によって生成したものである。

入射粒子エネルギー $> 110\text{ MeV}$ 以上では、新たに $^{225}, ^{226}, ^{227}, ^{228}\text{Th}$, $^{224}, ^{225}\text{Ac}$, $^{223}, ^{224}\text{Ra}$ の生成が確認された。このうちトリウム核種の生成断面積を Fig. 3 に示す。これらの核種は、 ^{238}U から 2 個の陽子と 8~11 個の中性子が剥取られたいわゆる *multinucleon transfer reaction* によって生成したものと考えられる。剥取られる中性子数が多くなるにつれてその生成断面積は小さくなる。また、アクチニウム、ラジウム核種の生成も同様の反応によるものである。

$^{238}\text{U}(^{16}\text{O}, \alpha n)^{254-x}\text{Fm}$ ($x=5, 6, 7$) 反応で生成すると予想される $^{249}, ^{248}, ^{247}\text{Fm}$ 核種を検出する目的で、迅速 α 放射能測定を試みた。上記核種の生成は確認できなかったが、生成断面積の上限値として、入射エネルギー $> 100\text{ MeV (lab.)}$ で約 $7 \times 10^{-32}\text{ cm}^2$ の値を得た。

文献

- 1) V.P.Perelygin et al.: Sov. Phys. JETP, 37(1960)1106.
- 2) M.Blann: Report COO-3494-29 (1976).
- 3) V.E.Viola, Jr. et al.: Phys. Rev., 128(1962)767.

(理研)野村 亨・河本 進・森田 浩介(新潟大理) 工藤久昭
(都立大理)末木 啓介・間柄 正明(東工大理) 足立 実

1. 緒言 重イオン核融合反応において低臨界角運動量の存在が、TDHF (Time-dependent Hartree-Hock) の理論¹⁾により、また Wong の Fermi-gas model²⁾ の計算によつて予言されている。Fermi-gas model によると低臨界角運動量が現われるエネルギー E_c は衝突核と標的核が同じ大きさほど、また複合核が小さいほど低いと予言した。 $^{16}\text{O}+^{16}\text{O}$ 反応の融合断面積が TDHF の計算によつて求めた $\sigma_{\text{fus}}(E) = \pi \chi^2 \frac{d}{2a} (2l+1)$ の値とよく一致していることが示されている。

また、低臨界角運動量の確認のための実験がいくつかなされてきた。一つは $^{16}\text{O}+^{16}\text{O}$ 反応の蒸発残留生成物の質量分布を測定して統計模型の値との比較をした³⁾。他に、低臨界角運動量以下で深部非弾性過程が生じ、その生成物の運動エネルギーは $l > l_c$ で起る深部非弾性過程の生成物の運動エネルギーより小さく区別して観測できると考えて行なわれた⁴⁾。どちらの実験でも model parameter に依存したり実験精度が不足したりして確認するに至らなかった。

今回の実験は、低臨界角運動量を感度よく検出することを考えた。生成断面積と角運動量の関係には低スピン側では陽子・中性子をより多く放出するものが生成されることが知られている。このことから蒸発残留生成物の断面積、それも $3 \sim 4N$ 粒子放出の生成物について複合核を同じとするいくつかの反応系を選んで比較することを試みた。 $3 \sim 4N$ の粒子放出生成物は断面積が小さいことから感度があがると考えられる。選んだ反応系は (i) $^{15}\text{N}+^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}+^{19}\text{F}$, $\alpha+^{27}\text{Al}$ と (ii) $^{16}\text{O}+^{16}\text{O}$, $\alpha+^{28}\text{Si}$ の 2 組について調べた。

2. 実験 照射は、重イオン粒子と α 粒子の 50 MeV 以下については理研 160 cm サイクロトロンにて、 α 粒子の 46 MeV 以上については核研 SF サイクロトロンにて行なつた。エネルギー範囲は励起エネルギーで 40 ~ 65 MeV である。ターゲットは ^{16}O (WO_3)、 ^{19}F (LiF)、 ^{28}Si (SiO_2) についてはビームが完全に止るような thick target を用いた。 Al については thin target (厚さ 19 mg/cm^2 , purity 99.9%) を用いた。測定は in-beam γ ray 測定で生成物の prompt γ -ray 及び short-life activity (ms ~ min) の delayed γ -ray を 90° と 55° に置いた Ge(Li) 検出器で測定した。delayed γ -ray はパルスビームを用いてビームのこない時を選んで測定した。測定した主な核種は ^{29}Al , ^{30}Al , ^{27}Mg , $^{26}\text{Al}^*$, $^{25}\text{Mg}^*$, $^{24}\text{Mg}^*$, $^{23}\text{Na}^*$ をして $^{22}\text{Na}^*$ で、*印は prompt γ -ray を測定したものである。解析には、thick target を用いた時は最初に入射エネルギー以下の全生成量を求め、それから入射エネルギー各の間の断面積を求めた。そのため誤差が 10 ~ 30% になった。

3. 結果及び考察 得られた結果は横軸に励起エネルギーとした励起関数を図 1 に $^{31}\text{P}^*$ と図 2 に $^{32}\text{S}^*$ の場合をしめす。それぞれの断面積については、 $^{31}\text{P}^*$ の時 ^{15}N に、 $^{32}\text{S}^*$ の時 ^{16}O の値に χ の factor をかけて規格化してある。これらの結果を比較すると、 ^{31}P , ^{32}S どちらでも放出粒子によつて同様な傾向を持っている。(i) α pn 放出過程ではよ

く一致している。(ii) $2\alpha \times n$, $2\alpha \times p$ 反応では α -induced 反応が全体に小さい断面積を持っている。(iii) $xpyn$ 反応ではあるエネルギーまで一致しているがそれ以上のエネルギーでは $^{15}\text{N}+^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}+^{16}\text{O}$ の断面積がしだいに小さくなる傾向がある。

$2\alpha \times n$, $2\alpha \times p$ 反応で α -induced 反応が全体に小さな断面積を示す理由は、 $\ell >$ の値が重イオン反応でより大きな値を持っていること、そして $2\alpha \times N$ 反応がより大きな角運動量の所で生成され易い事によって説明できる。それに対して $xpyn$ 反応では、角運動量の小さな所で主に生成されることが予想されるがないと考えるならばその生成断面積は大きく変化しないはずである。ただし、他の反応機構が主になるような時は除外しなければならない。例えば、 $^{31}\text{P} \rightarrow ^{28}\text{Al} + 2pn$ では α -induced 反応では $(\alpha, ^3\text{He})$ の直接過程がかなりの割合を占めて全体に大きく現われている。これは、 $^{32}\text{S} \rightarrow ^{28}\text{Al} + 3p$ 反応の時にも $(\alpha, ^3\text{He}p)$ の影響している可能性が大きい。従って $^{31}\text{P} \rightarrow ^{27}\text{Mg} + 3pn$, $^{31}\text{P} \rightarrow ^{28}\text{Al} + 2pn$ (^{15}N , ^{12}C , induced) $^{32}\text{S} \rightarrow ^{29}\text{Al} + 3p$ 反応を中心にして考える。 ℓ_c が存在していると仮定して対称的な反応系ではある励起エネルギー E_{CN} から ℓ_c が現われていると考えて、GROGIZの計算コードを用いて実験値と比較したのが図3である。図3では ^{31}P について $^{12}\text{C}+^{19}\text{F}$ と $^{15}\text{N}+^{16}\text{O}$ を比較して、 $^{31}\text{P} \rightarrow ^{28}\text{Al} + \alpha pn$, $^{31}\text{P} \rightarrow ^{27}\text{Mg} + 3pn$ (or $^3\text{He}p$)を考えた。 $^{15}\text{N}+^{16}\text{O}$ において $E_{CN} \approx 50 \text{ MeV}$ となり $\ell_c = \left[\frac{2\mu R^2}{\hbar^2} [E_{CN} - E_{CN}^0] \right]^{1/2}$ の式で求めた結果とその断面積の半分しか ℓ_c に寄与していないと考えた時の結果をそれぞれ破線と一点破線で示した。実験値は ℓ_c の半分断面積が寄与している時によく一致している。同様な結果が $^{32}\text{S} \rightarrow ^{29}\text{Al} + 3p$ についても得られた。しかし、TDHFの予想値より E_{CN} が大きいエネルギーで現われる結果であった。

注 ℓ_c : 低臨界角運動量, ℓ_c : 高臨界角運動量

References

- 1) Bonche et al, Phys. Rev. C **17** 1700 (1978)
- 2) Wong, Oak Ridge National Laboratory Preprint (1979)
- 3) Kox et al, Phys. Rev. Lett. **44** 204 (1980)
- 4) Lezzarini et al, Phys. Rev. C **28** 1161 (1983)

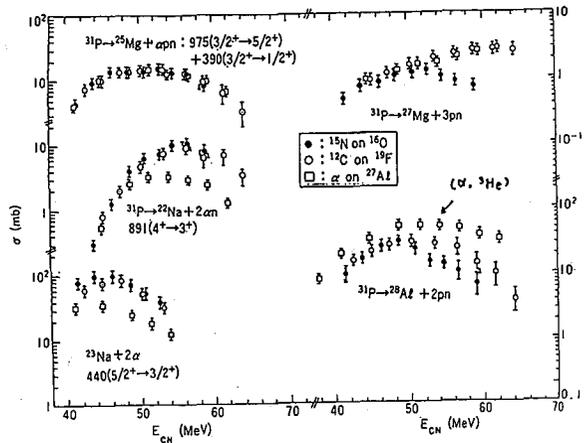


Fig. 1

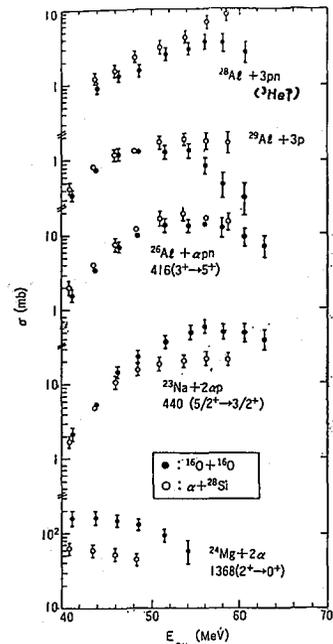


Fig. 2

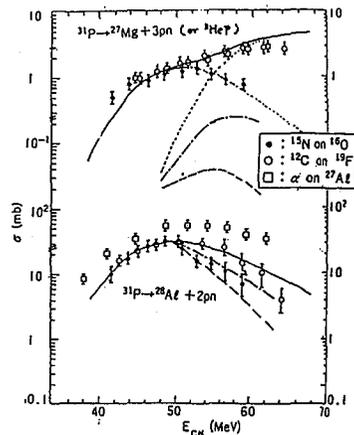


Fig. 3

$Au(^{16}O, xn)^{213-x}Fr$ の励起関数

(原研・*阪大理) 馬場澄子・○畑健太郎・南根俊明・市川進一・
篠原伸夫・鈴木敏夫・*馬場宏・*庄尚正秀・*高橋成人

はじめに

$^{197}Au + ^{16}O$ 反応で生成する複合核からの中性子放出により Fr 同位体が生成するが、これらの生成断面積の絶対値はいまだに出されていない。Fr 同位体は短寿命の α -放射体であるため通常の放射化学的手段で定量することは困難である。また ^{206}Fr と ^{207}Fr および ^{208}Fr と ^{209}Fr はそれぞれ α 線エネルギーと半減期が酷似しているため (Table 1 参照) それらを α 線スペクトルや崩壊曲線の解析によって識別することはほとんど不可能である。Talli ら¹⁾ は He ジェット法を使って反跳生成物を捕集して α 線スペクトルを測定することにより $^{197}Au + ^{16}O$ および $^{205}Tl + ^{12}C$ 反応により生成した Fr 同位体の α 線エネルギーと半減期を決定した。また γ -ロンバリーヤ-附近から ^{16}O の場合 166 MeV, ^{12}C の場合 126 MeV までの励起関数が求められたが断面積については相対値にとどまった。また ^{208}Fr と ^{209}Fr についてはこれらの和の形で出されている。

我々はタンデム加速器のビームラインに設置された迅速 α -放射核種測定装置とオンライン質量分析装置 (ISOL) を使って質量数 207~210 の Fr 同位体を分離定量し、 ^{16}O エネルギーにして 77~110 MeV の範囲の励起関数および生成断面積の絶対値を求めた。

実験

実験は日本原子力研究所のタンデム加速器により加速された 90~120 MeV の ^{16}O ビームを使って行われた。

迅速 α -放射核種測定装置: 1 μ 厚の金箔をターゲットとしてその後 7 μ 厚の Al キャッチャーをおき、核反応で放出された反跳粒子を捕集する。一定時間照射したのちただちにキャッチャーを β 固体検出器の前に移動し、 α 線スペクトルの経時変化を測定する。この方法により照射終了後 30 秒から 30 分までの崩壊曲線を得ることができた。

ISOL: ハーバーフォイルを通して ^{16}O ビームで 3 μ 厚の金箔を照射し、放出された反跳粒子を質量分析器のイオン源に入れる。イオン源にはアルカリ金属が効率的に出る表面電離型イオン源を用いた。質量分離された反跳粒子をテープコレクター上に捕集し一定時間後テープ上の捕集位置を固体検出器の前に移動してただちに α 線スペクトルの経時変化を測定した。この方法により ^{208}Fr と ^{209}Fr の生成量の相対比を求めることができた。

一方 ^{16}O ビームを Au ターゲットに照射し、その γ 線スペクトルを測定していくつかの α -放射核種の生成量を求め、これを標準にして Fr 同位体の生成断面積を求めた。

結果と考察

反応生成物の γ 線測定により γ 線と α 線を放出して崩壊する核種 ($^{205}At, ^{206}At,$

^{210}Fr , ^{209}Fr など) の生成断面積はすでに測定されている²⁾。一方迅速 α -放射能核種測定装置においては、少なくとも複合核 ^{213}Fr からの核子蒸発過程で生成する核種についてはターゲットからの反跳率 R と α -検出器の検出効率 ϵ は等しいと仮定できる。従って上記の核種の α -計数値より迅速 α -放射能核種測定装置の R と ϵ を定めることができる。ただし、この装置では約50秒の半減期を有する成分として ^{208}Fr と ^{209}Fr の α 線の和が計数される。Fig. 1にISOLで得られた照射エネルギー102 MeVでのFr同位体の α 線強度で表わした質量分布を示す。ISOLの分解能は約400であった。ISOLの結果から得られた ^{208}Fr と ^{209}Fr の α 線強度比を用いて迅速 α -放射能核種測定装置で得られた $^{208}+^{209}\text{Fr}$ の α -計数値をそれぞれ4の計数値に分割し、さらに上記の R と ϵ を用いてこれらの生成断面積を求めた。 ^{206}Fr と ^{207}Fr についても同様の手続で断面積を求める予定である。得られたFr同位体の生成の励起関数を統計モデルによる理論計算と比較検討する。

Table 1. Alpha energies and half-lives of Fr isotopes used in data analysis.

Isotope	Alpha energy (MeV)	Half-life (sec)
^{206}Fr	6.785	16.0
^{207}Fr	6.761	14.8
^{208}Fr	6.636	58.0
^{209}Fr	6.646	50.0
^{210}Fr	6.572	3.18 (min)

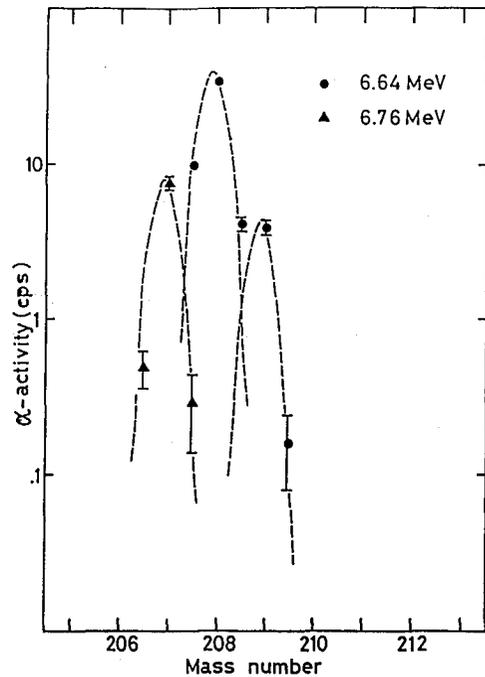


Fig. 1 Mass spectrum obtained for Fr isotopes by means of ISOL. Bombarding energy is 102 MeV.

文献

- 1) K. Valli et al, *J. inorg. nucl. Chem.*, **29**, (1967) 2503
- 2) 馬場 3, 第27回放射化学討論会予稿集 (1983) 1A07

1. 緒言

原子が十分高速であれば、1個1個の原子の質量(M)、原子番号(Z)を識別して計数することができる。これは核反応における生成核や宇宙線の粒子識別に広く用いられている方法であるが、これを質量分析に応用したものが加速器マスペクトロメトリー(AMS)である。すなわち試料をイオン化して加速器に打ち込み高速に加速してイオン計数を行う。AMS法を用いれば放射性核種と放射能 $A = \lambda N$ でなく、検出数 $n_d = \epsilon \cdot N$ (ϵ は検出効率; 多くの場合 $10^{-2} \sim 10^{-5}$) で測定するので特に半減期の長い核種では従来の放射能測定と比べると数桁に及び検出感度の増大をもたらすことが出来る。これは後に述べるように特に宇宙や地球などのような長い時間スケールで起る現象を長半減期放射性核種を用いて解明しようとする場合の重要な手段となる。

さてAMSの最初の適用はAlvarezらによる ^3He の発見(1938)に遡るのであるがその方法はその後暫く人口の記憶を難ねた。1977年になってこれが ^3H や ^{14}C などによるdatingの手段として俄に注目されるようになり急激な発展を始めたのである。

2. 加速器マスペクトロメトリーの原理と方法

通常の低エネルギー質量分析では放射性核種のような他の安定核に対してその存在比が 10^{-5} 以下のものを測定するのは容易でない。その理由は主として①分子イオンと②同重体の存在である。分子イオンはしばしば測定目的の質量付近のものを含み、分析管における準安定分子イオンの解離は質量スペクトルにcontinuumを生じBGとなる。また同重体についてはその質量の差は非常に小さく分離は困難であり、高分解能を達成しようとするれば検出効率の著しい低下を生む。

AMSは①加速器に於る通常の質量分析能(加速条件、電磁石やデフレクターによる分析)を利用し②多価イオン($Z \geq 3$)を加速するかまたはビームを炭素やガスの薄膜を通すなどして分子イオンを分解除去し③物質透過に於るエネルギー・ロスの違いを利用してZを識別することが基本となっている。同重体の分離にはこの他(タンデム加速器での ^{14}C 測定のように)負イオンが生成しないことを利用したり(Nは負イオンを生成しない)、イオンを完全に裸にし($Z \rightarrow Z'$)電磁石で軌道を分離する方法もとられる。表1にこれらの要点を示した。

どのような加速器を使うかは本質的にはさほど問題でない。強いて云えばタンデム加速器はいくつかの利点をもつ。負イオン加速 $\rightarrow e^-$ stripping \rightarrow 正イオン加速という加速方式を採るので、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{129}I の測定のように、 ^{14}N 、 ^{26}Mg 、 ^{129}Xe など、負イオンを生成しない同重体を分離するのは極めて容易であることである。その代わり負イオンをつくらない ^{39}Ar などを加速することは出来ない。タンデムはイオン源に対するアクセスが良く、AMSに適したイオン源が精力的に開発されてい

ておそらくそのことが多くの施設でタンデムが用いられる理由になっている。Zの大きな核種のAMSは一般に高いエネルギーに加速する必要からタンデム+ライナック etc のような複合系で加速する。

AMSは試料の調製、イオン源、微小ビームの調整と安定化、検出器といった技術的な要素が核種毎に異って来る場合が多いので研究開発にかなりの時間を要する。

1984年4月の段階では日本の2施設を含む24施設がAMSに関するデータを報告しているが、この中で7施設は加速器の60-70%以上をAMSに充てている。

3. AMSの現状

AMSの技術的方向として3つの方向が見られる。1つはより重い核種へ方向である。天然レベルでの ^{41}Ca の測定に向けて開発が熱心に進められている他、 ^{98}Tc や ^{205}Pb など太陽ニュートリノ検出のための野心的なテストも進められている。オ2には精度と測定効率の向上である。チューリヒ工科大では ^{14}C の測定を精度0.2~0.3%で測定でき週200試料を取扱うことが可能であるという。他の核種では3~5%の精度である。オ3には装置の小型化への努力である。どこまで加速電圧を下げるかは測定のコストと関連する問題であり、LBLのMullerらは21cmのミニサイクロトロンを製作中である。

4. 将来への展望

さて長半減期放射性核種のAMSによる検出は放射能測定に比べ①はるかに微量の核種②はるかに少量の試料③より高精度④より早い測定時間での測定を可能にする。このことは年代測定が重要な手段となっている考古学や人類学はもちろん、宇宙線生成核種など天然に生起する放射性核種を用いて長い時間スケールでの現象を追求する宇宙地球科学にも重要な役割を演ずることは疑いない。極氷に沈積している ^{10}Be の測定から過去の太陽活動に関する興味ある知見が得られているし、AMSが太陽ニュートリノの~~観測~~測定に貢献する可能性は大であろう。一方地球大気で生成した ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl などが様々に分布・移動・堆積する過程を追って大気・海洋・地殻や我々をとり巻く環境の動態を解析するなど、かつてRIが物理・化学・生物等の分野に与えたような寄与を期待したいものである。

表1.

(A) <u>加速条件とエネルギー及び質量の選別</u>	
a. <u>加速条件</u>	
Cyclotron	$E/M/q^2 = K$ (K:定数)
Tandem	$E = V_t(1+q)$ (V_t :増設)
Linac	$E/M = \lambda$ (λ :定数)
b. <u>エネルギー及び質量選別</u>	
Magnetic Deflection	$(B\rho)^2 \propto ME/q^2$
Electrostatic	$\ddot{E} \rho \propto E/q$
Velocity Filter	$v^2 \propto E/M$
(B) <u>分子イオンの分解</u>	
Ionic Charge	$q \geq 3$
Foil Stripping	
(C) <u>同重体の分離 (分離係数)</u>	
Chemistry	Surface Ionization (10^6 - 10^5)
Negative Ions	Stable-Unstable Pairs ($>10^5$)
Range in Matter	Low Z only ($>10^6$)
Energy Loss	for $\Delta Z=1$ $Z < 20$
Complete e^- Stripping	$Z_{rare} > Z_{abundant} (>10)$

(都立大理) ○末木 啓介・間柄 正明・吉川 英樹・初川 雄一
 中原 弘道 (金沢大理) 浜島 靖典 (理研) 河野 功

1. 緒言 比較的軽い重イオン核反応系 (複合核の質量数 $A \leq 100$, 入射エネルギー $E \sim$ 数 MeV/核子) における深部非弾性散乱は、重い系に比べて次のような特徴をもっている。オ¹に2つの原子核間に働くクーロン斥力に対して、核力の作用が大きく融合反応が大部分を占めている。ゆえに主として高い角運動量が寄与する領域において深部非弾性過程の現象が現われ、反応断面積の占める割合は重い系と比較して非常に小さい。また古典的クーロン軌道概念が重い重イオン反応ほど明確には規定できず反応時間の見積りが困難である。しかも、高い角運動量状態での反応のために比較的短い反応時間しか示さないことが予想される。従って、実験的困難と共に、反応機構の検討もいまだ不十分である。深部非弾性過程に伴って核融合・分裂過程の存在が考えられる。rotating liquid drop model (RLDM)¹⁾によると角運動量が大きくなるにつれて核分裂障壁 (B_f) がしだいに低くなることが予想されている。ある大きさの角運動量からは中性子結合エネルギー (B_n) より低くなり核分裂現象が現われる可能性が示唆されている。

これら2つの過程 (深部非弾性過程と核分裂過程) について $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}, ^{54}\text{Cr}$ と $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}, ^{54}\text{Cr}$ 反応でターゲット同位体依存性を中心に検討してきた。この結果、対称分裂生成物においては生成量で軽い同位体が2~3倍多いことが見出された。この結果について考察すると、(1)電荷分布は輸送理論によ、てかなり説明できるが生成量の差については説明できない。(2)生成量の差は核分裂と粒子放出の競走を考えた統計模型のALICEコードによ、て説明できる。などの結論が得られた。

しかし、対称分裂生成物のターゲット同位体依存性のみから核分裂現象が存在すると言いきれない。なぜなら、ターゲット同位体依存性によ、て導びかれる量の違いは Z^2/A に起因していると考えられるが深部非弾性過程が Z^2/A に全く関係していないとは考えられないからである。従って新しい方向からのアプローチが必要である。

今回は衝突核と標的核の組み合わせを変えて複合核と励起エネルギーを同じにするようなGhoshal型の実験からアプローチした。この方法では、深部非弾性過程からの生成物は衝突核の電荷の違いから電荷分布の違いが生じてくることが予想される。その結果として対称分裂生成物の生成量が何に起因しているかを判断できると考えた。反応系として前回までに実験してきた $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ と $^{16}\text{O} + ^{56}\text{Fe}$ について励起エネルギー E_{ex}^* が80, 100 MeV となるような入射エネルギーを選んだ。

2. 実験 照射は理研160cmサイクロトロンにて $^{20}\text{Ne}^{6+}$, $^{16}\text{O}^{5+}$ ビームで入射エネルギーとビーム電流は表1に示すような条件で行なった。ターゲットには濃縮 ^{50}Cr , ^{56}Fe セルフサポートフィルム ($\sim 450 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $\sim 600 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) を用いた。測定はガスカウンター

(PRガス, 20 torr) とシリコン表面障壁型検出器(300 μ m) からなる ΔE - E カウンターテレスコープを2台用いて行なった。測定角は実験室系で15°から45°までである。各データ normalization には固定したモニター検出器を用い、反応断面積は弾性散乱をラザフォード散乱を仮定してラザフォード断面積より求めた。蒸発残留核の測定にはサイクロトロンRFをstop信号として35cmの飛行距離のTOFを使用して弾性散乱と蒸発残留核を分離する方法から求めた。角度は実験室系で5°から20°まで測定した。

Table 1

	E_{lab} (MeV)	E_{cm} (MeV)	E_{CN}^* (MeV)	Q_{cr} (\hbar)	Q_{gr} (\hbar)	Beam Intensity
$^{16}O+^{54}Fe$	103.5	79.8	80.4	43 ^{A)}	53 \pm 2	30-100nA
	128.0	98.7	99.3	48 ^{A)}	63 \pm 2	
$^{20}Ne+^{50}Cr$	106.5	76.1	80.4	43 ^{A)}		5-20 nA
	140.0	100.0	104.3	48 \pm 1	62 \pm 2	ref.3

A) R. Bass, Nucl. Phys. A231, 45 (1974)

3. 結果及び考察 ΔE - E 測定法により103.5, 128 MeV $^{16}O+^{54}Fe$ 反応と106.5 MeV $^{20}Ne+^{50}Cr$ 反応について原子番号ごとに識別された各反応生成物のエネルギー・スペクトル及び角度分布が得られた。128 MeV $^{16}O+^{54}Fe$ 反応においては、 $Z \geq 12$ では単一の鉤鐘型のエネルギー・スペクトルを示し、平均運動エネルギーもほぼクーロン斥力に近

く、典型的な strongly damped 衝突の現象を呈している。7 $\leq Z \leq 10$ については準弾性散乱ピークがみられた。得られた10 $\leq Z \leq 20$ についての電荷分布を図1aに示す。図1bに140 MeV $^{20}Ne+^{50}Cr$ 反応における $\theta_{cm} = 40^\circ$ での電荷分布を比較のために並べた。この時、実線は $\tau_{1/2} = 10^{-21}$ とした拡散模型による電荷分布である。2つの反応系を比較した時15 $\leq Z \leq 20$ ではその生成量がかなり似ている。それに対して $^{20}Ne+^{50}Cr$ では $Z \leq 14$ で衝突核からの質量・電荷移行生成物の影響が強く現われているが $^{16}O+^{54}Fe$ では $Z \leq 12$ となっている。従って両者の比較によって深部非弾性過程について拡散模型からの解析が可能になると考えられる。更に103.5 MeV $^{16}O+^{54}Fe$, 106.5 MeV $^{20}Ne+^{50}Cr$ の比較について、蒸発残留生成断面積について報告する予定である。

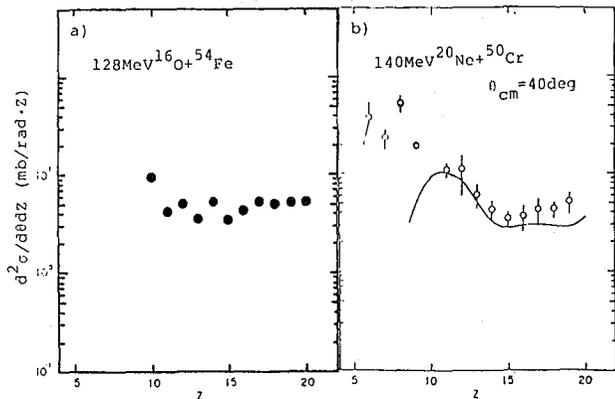


Fig. 1

References

- 1) S. Cohen et al., Ann. Phys. 82, 557 (1974)
- 2) M. Yanokura et al., J. Phys. Soc. Japan 50, 369 (1981)
- 3) Y. Nagame et al., Z. Phys A 317, 31 (1984)

(都立大理) 岡本正明・末木哲介・中原弘道 (理研) 河野力
 (新潟大理) 工藤久昭 (金沢大理) 浜島靖典

(はじめに)

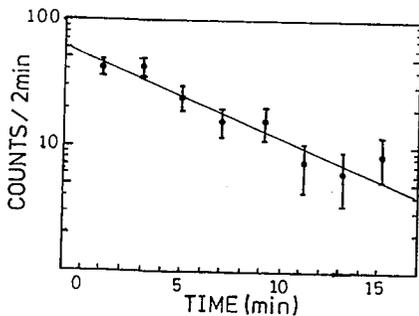
複合核の質量が、250 を越える重イオン核反応では、主に、核分裂と深部非弾性散乱が起こるため、複合核からの蒸発残留核の生成断面積は、非常に小さい。そのため、この質量領域では、残留核の励起関数に関するデータはもとより、核データさえもは、きり知られていない核種が多い。

本研究では、 $^{14}\text{N} + ^{238}\text{U}$ 重イオン核反応で生成する、 ^{245}Es 、 ^{246}Es 、 ^{247}Es の励起関数を実験的に求め、蒸発過程理論で説明できるかどうかを調べる事を目的とし、今回、励起関数を求めるために必要な核データの一つである半減期を調べてみた。

実験には、エアロゾルを含むヘリウムを用いたガスジェット、テープトランスポートシステム¹⁾を用い、 α 線を測定する事により半減期を求めた。又同時に励起関数も求めた。同様な実験が、1967年に報告²⁾されてはいるが、その結果と比較し報告する。

(実験)

照射は、理化学研究所 160 cm サイクロトロンを用い、 $^{14}\text{N}^{5+}$ 入射エネルギー、81.5 ~ 93.1 MeV で、それぞれ 8 分照射をくり返す事により行った。ターゲット面でのエネルギー算出には、サイクロトロンの共振周波数から求められる入射エネルギーと Northcliffe and Schilling の略程とエネルギーの関係³⁾を用いた。ターゲットは、入射エネルギー 81.5、84.5 MeV の実験では、鉛・ビスマスを取りのぞく目的で、TBP による溶媒抽出とイオン交換法による精製を行い、他のエネルギーについて行った実験では、市販硝酸ウラニルをそのまま使って、エタノール溶液から、タンタル(2 μm) 上に電着したものをを使った。厚さは、500 $\mu\text{g U/cm}^2$ であった。生成物は、ガスジェットで別室に運びテープ上に付着させ、それをパルスモーターとサーボモーターで SSD の前まで運び、 α 線を測定した。今回用いたシステムでは、照射と測定は平行して行うので、SSD を 1 つしか使用しない場合には、照射時間と測定時間は等しくなるが、本実験では、SSD を 2 つ使用し、照射時間の 2 倍測定した。(16 分間) 又、数分以上、サンプルを、テープ上に収集してい



反 応	α 線 エネルギー (MeV)	半 減 期 (min)	
		文献値	実験値
$^{238}\text{U}(^{14}\text{N}, 5n)^{247}\text{Es}$	7.31	5.0 \pm 0.3	—
$^{238}\text{U}(^{14}\text{N}, 6n)^{246}\text{Es}$	7.36	7.7 \pm 0.5	4.20 $^{+0.28}_{-0.24}$
$^{238}\text{U}(^{14}\text{N}, 7n)^{245}\text{Es}$	7.73	1.33 \pm 0.15	1.45 $^{+0.07}_{-0.06}$

図 1 入射エネルギー 90.3 MeV の時の ^{246}Es + ^{247}Es の崩壊曲線 表 1

ると、キャリアーがある油がたまってくる。そこで本実験では、その油、テープを195°Cに加熱してα線スペクトルの分解能が低下するのを防止している。

このようにして測定したα線スペクトルは、クロックパルスと共に、逐次磁気テープに記録し、実験終了後、任意の時間に分割し解析した。

<結果と考察>

今回測定された核種は ^{245}Es , ^{246}Es , ^{247}Es で、表1にそれぞれのα線エネルギー及び半減期の文献値と実験値を示す。 ^{246}Es と ^{247}Es は、α線のエネルギーの差が50 keVしかなく、半減期も似ているため、2つを完全に分離する事は困難である。そのため今回は、入射エネルギーを変えて、見かけの半減期がどうなるか、調べた。ここで、精製したターゲットを使った場合と未精製のターゲットを使った場合を比較した時、Fr・Raに由来する6.52, 6.62, 6.73 MeVのピークはなくなったにもかかわらず、目的とする7.36 MeV付近のスペクトルに変化が見られない事から、鉛ビスマスからの寄与は無い事がわかる。表2には、入射エネルギーを変化させた時の $^{246}\text{Es} + ^{247}\text{Es}$ (7.36 MeV) と ^{245}Es (7.73 MeV) のα線ピークの半減期を、図1には、入射エネルギー90.3 MeVの時の $^{246}\text{Es} + ^{247}\text{Es}$ の崩壊曲線を示す。図2は、相対反応断面積を用いた所起関数で、黒丸が ^{246}Es + ^{247}Es 白丸が ^{245}Es を示す。実線・破線は実験点をなめらかに結んだものである。これらの図表から、7.36 MeVのαピークの半減期は ^{14}N 粒子の入射エネルギーが高くなるほど、短くなる事がわかる。この事より ^{238}U (^{14}N , 6m) 反応でできる ^{246}Es が、 ^{238}U (^{14}N , 5m) でできる ^{247}Es よりも、半減期が長いとは考えにくく、半減期が ^{246}Es と ^{247}Es で逆転している事が予想される。又、入射エネルギー 93.1 MeVでは、 ^{238}U (^{14}N , 7m) 反応が起っており、このエネルギー範囲では、7.36 MeVのα線ピークには、ほとんど ^{247}Es を含まないと考えられるので、このデータより ^{246}Es の半減期を算出してみた (4.20 \pm 0.28)。それに対し ^{245}Es の半減期は、文献値とよく一致している。

又、所起関数を蒸発過程理論で説明できるかどうかを検討し報告する。

^{14}N 入射 エネルギー (MeV)	半減期 (min)	
	$^{246}\text{Es} + ^{247}\text{Es}$	^{245}Es
81.5	5.40 +0.82 -0.63	—
84.6	5.82 +0.13 -0.12	—
87.6	5.24 +0.44 -0.38	1.65 +0.13 -0.11
90.3	4.95 +0.27 -0.24	1.45 +0.07 -0.06
93.1	4.20 +0.28 -0.24	1.22 +0.05 -0.04

表2 測定された半減期

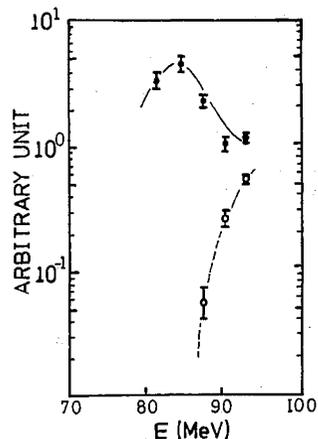


図2

Reference

- 1) 工藤文昭, 野村章, 末木哲介, 関根正明; 第27回放射化学討論会 2A03 (1983)
- 2) V.L. Mikheev, V.I. Ilyushchenko, and M.B. Miller; Sov. J. Nucl. Phys. 5 35 (1967)
- 3) L.C. Northcliffe, and R.F. Schilling; Nucl. Data Tables, A7 233 (1970)

^{105}Ag 複合核の生成と崩壊 (2)
 $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応

(原 研) ○ 関根俊明・馬場澄子・畑健太郎
 市川進一・篠原伸夫

はじめに ^{105}Ag 複合核を生成する反応の1つとして、 $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応について昨年の本討論会で報告した¹⁾。今回は、同じく ^{105}Ag 複合核を生成する $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応についての実験結果を報告する。

本研究は、 ^{105}Ag 複合核の崩壊によって生じる ^{99}Rh アイソマー対の収率を2つの反応系で比較することにより、複合核の形成過程における low-l cutoff²⁾ の可能性を調べることを主たる目的としている。この場合、もし low-l cutoff が存在するとすれば $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応の方に現れることを仮定する。

実験 原研タンデム加速器で得られる ^{37}Cl イオン・ビームで実験を行なった。ターゲットに入射するビーム・エネルギーはエネルギー減衰用の Al 箔を置くことにより 2.7~4.1 MeV/u に調節した。ビーム・カレントは Faraday cup でモニターし、9~18 pA であった。

ターゲットは 98.5% 濃縮 ^{68}Zn の金属を金箔上に蒸着するか、あるいは酸化物を塩酸に溶かし Al 箔 (厚さ 0.5 mg/cm² または 6 mg/cm²) 上に 2-プロパノール溶媒系の電着によって作製した。なお、亜鉛の電着収率は同じ方法で作製したターゲットを化学分析して決定した。 ^{68}Zn ターゲットの厚さは蒸着ターゲットで ~0.5 mg/cm²、電着ターゲットで ~0.4 mg/cm² であった。なお、反跳飛程を求めるために、厚さ 0.5 mg/cm² の Al バックイング・ターゲットと数枚の 0.2 または 0.5 mg/cm² の厚さの Al キャッチャー箔とを重ねて照射した。

照射は 15分または 1.5 時間行ない、照射後直ちに γ 線スペクトル測定を開始した。また、 ^{99}Rh アイソマー比の測定感度を上げるため、Rh を化学分離した試料の測定も行なった。

結果と考察 Fig. 1 にビーム・エネルギー 131 MeV での ^{99m}Rh のキャッチャー箔中の放射能分布を示す。この放射能分布がガウス分布であることと、平均的反跳飛程 R_{exp} が完全融合を仮定した理論値 R_{CF} とほぼ一致することから、 ^{99m}Rh は完全融合を経て生成されたと考えられる。

Fig. 2 には ^{99m}Rh (47h, 9/2+) と ^{99g}Rh (16.1d, 1/2-) の励起関数を励起エネルギー E^* に対してプロットした。比較のために $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応の結果も示したが、これは不完全融合の寄与を引き去った完全融合による励起関数である¹⁾。反応の Q 値から $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応での低エネルギー側のピークは (HI, $\alpha 2n$) 反応によって起される領域にあり、高エネルギー側のピークは (HI, $2p4n$)

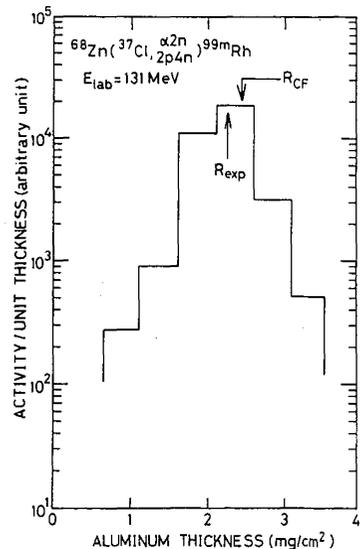


Fig. 1 An activity distribution in catcher foils.

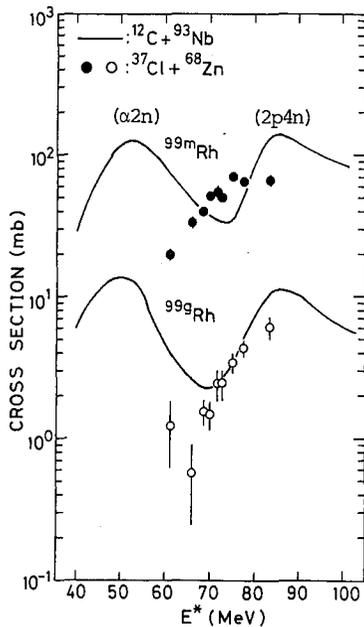


Fig. 2 Excitation functions of ^{99}Rh isomers.

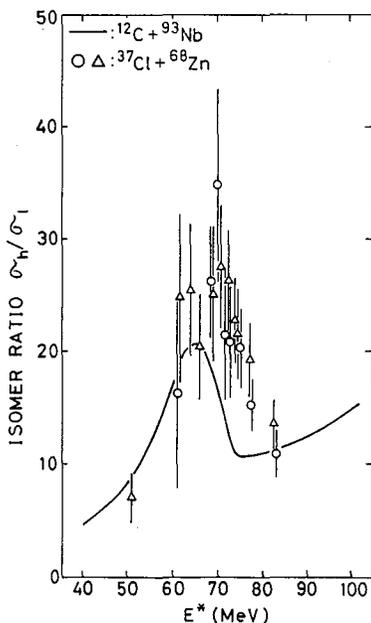


Fig. 3 Isomer ratios of ^{99}Rh . Triangles are data obtained from the chemically separated Rh samples.

反応によると考えられる。一方、 $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応では、今のところ明らかなピークは認められない。又、 $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応では、 $(\text{HI}, 2p4n)$ 反応は ^{99g}Rh の生成には $E^* \sim 70 \text{ MeV}$ から、 ^{99m}Rh の生成には $E^* \sim 75 \text{ MeV}$ から寄与が明らかになっている。

Fig. 2 から、 $E^* = 70 \text{ MeV}$ 付近では $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応において $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応の場合より ^{99}Rh の生成断面積が大きいことが分る。これは $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応での完全融合の臨界角運動量 l_{cr} が $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応のそれより大きいことと、 $(\text{HI}, \alpha 2n)$ 反応が l_{cr} 付近の大きい l の部分波で起きるといふ統計モデルで良く知られた事実に対応している。

Fig. 3 にはアイソマー比 σ_m/σ_l (σ_m と σ_l はそれぞれ high spin アイソマーと low spin アイソマーの生成断面積) を E^* に対して示す。 $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応でのアイソマー比の変化を見ると、 $(\text{HI}, \alpha 2n)$ 反応が大きい l の複合核から起きるのに対し、 $(\text{HI}, 2p4n)$ 反応が小さい l の複合核から起きるといふ統計モデルからの予測で良く説明できることが分る。即ち、 $(\text{HI}, \alpha 2n)$ 反応の圧倒的なエネルギー領域ではアイソマー比は l_{cr} の増加と共に大きくなり、 $(\text{HI}, 2p4n)$ 反応の寄与が明らかになる $E^* \sim 70 \text{ MeV}$ では low spin アイソマーの生成断面積の増加のために、アイソマー比は急激に減少する。

$(\text{HI}, 2p4n)$ 反応が小さい l の複合核から生起するという特徴は low- l cutoff の存在を検証するために使うことができる。 $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応において、もし low- l cutoff が存在するとすればアイソマー比は $^{12}\text{C} + ^{93}\text{Nb}$ 反応の如くには減少しないと考えられる。しかし、本実験では $E^* \sim 70 \text{ MeV}$ から $(\text{HI}, 2p4n)$ 反応の寄与を示すアイソマー比の低下が見られ、本研究の範囲では low- l cutoff の可能性は小さいと言えよう。

- 1) 関根ら, 第27回放射化学討論会, 1A11 (1983).
- 2) H. Garbin et al., *Phys. Rev. C* **10**, 722 (1974).

(原研) ○白田重和, 篠原伸夫, 岡下 宏

〔 緒言 〕

重イオン核反応によって合成される超 Pu 元素は、生成断面積が小さく (^{250}Fm : $\sigma = 1 \mu\text{b}^1$)、 α 崩壊を伴う短寿命核種が多いため、これらの核化学的研究では、定量的な迅速化学分離の後、直ちに α 放射能を測定することが必要となる。

低粘度で沸点の低い有機溶媒を溶離液とするイオン交換法は、分離・濃縮にすぐれ、しかも溶離速度・蒸発速度が大きいため、短半減期核種の迅速分離及び α ソース調整に適している。

一般に、水溶性の有機溶媒を酸に添加すると、金属イオンのイオン交換樹脂への吸着性が増加する。硝酸-アルコール混合溶液における $\text{REs}^{2,3,4)}$ 、超 Pu 元素^{5,6)} の陰イオン交換樹脂への吸着性は、これらの元素の相互分離が可能のため、詳細に研究されてきた。しかし、この系を室温中自然落下によるイオン交換法に適用した場合、テイリングが大きく、気泡がカラム内に発生するなど、定量的分離を行うには問題が多い。我々は、高温 ($\approx 90^\circ\text{C}$)・加圧下で操作することによってこれらの問題を解決し、分離の観点から超 Pu 元素の陰イオン交換挙動を調べた。

〔 実験方法 〕

陰イオン交換樹脂は、分析用 MCI GEL CA08Y (架橋度: 8%, 粒径: $23.5 \pm 4 \mu$) を使用した。これを容積約 0.25 ml のテフロン (又はダイフロン) チューブ (内径: 1.5 mm ϕ 又は 2 mm ϕ) に充填し、両端を石英ガラスウールで固定してカラムとした。

溶離液は、硝酸又は塩酸とメタノールの混合溶液を用いた。酸濃度は水溶液とアルコール全体での濃度とし、メタノールは容量パーセントで示すように、各溶離液を調製した。

トレーサーとして、 ^{252}Cf 、 ^{244}Cm 及び ^{241}Am を使用した。実際の $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$ 反応で使用する程度の量の Al (キャッチャー, 数 mg) 及び U (ターゲット, 数 mg) を王水で溶解し、ほぼ蒸発乾固した後、酸-アルコール混合溶液に再溶解し、試料溶液とした。

高圧用二連四オバルブを用い、テフロン (又はダイフロン) チューブ (内径: 2 mm ϕ) で 2 系統のループをつくり、ここに交互に流出すべき液を吸入した。窒素ガス圧を利用して、数 $\text{Kg} \sim$ 数十 Kg/cm^2 に加圧し、約 90°C 以上の温浴槽内のテフロン製カラムに順次流す。溶出液は、各フラクション毎に、直接加熱したタンタル円板 (25 mm ϕ) 上に蒸発乾固しつつ滴下した。タンタル円板は、溶離終了後直ちにバーナーで灼熱して α ソースとし、 α 放射能を測定した。

[硝酸-メタノール混合溶液における超Pu元素の陰イオン交換挙動]

図1に、数mgのAl, Ptから, REs及び超Pu元素を相互分離した場合の溶離曲線の一例を示す。Alはまったく吸着せず、REs, 超Pu元素の相互分離にはほとんど影響しなかった。ターゲットのPtは1MHNO₃-90%CH₃OH溶液を6ml流せば溶出する。REs及び超Pu元素は、原子番号の低い元素程吸着しやすく、又これらの元素の吸着性は、酸の濃度が高い程、アルコールの割合が大きい程大きくなる^{2,6)}。¹⁶O+²³⁹U反応で生成した²⁵⁰Fmのピークは、Cfのピークの前にあらわれた。ちなみに、試料をカラムに吸着した後、²⁵⁰Fmを溶出するまで分離に要する時間は数分以内でも可能である。

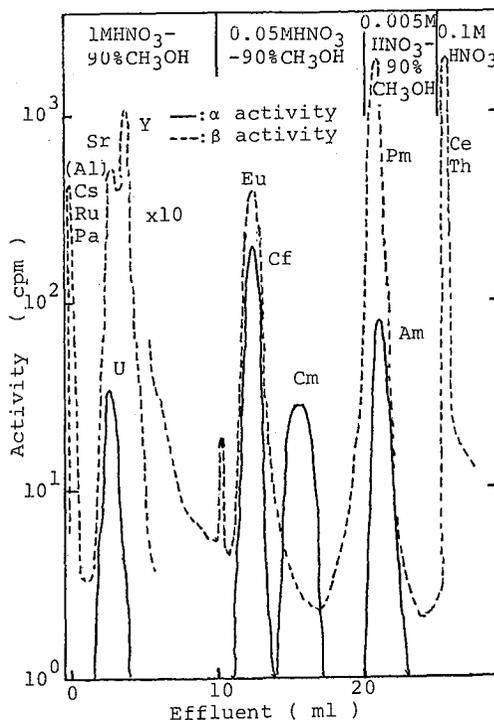


図1. 数mgのAl, Ptから, 超Pu元素を相互分離した場合の溶離曲線

[塩酸-メタノール混合溶液における超Pu元素の陰イオン交換挙動]

この系では、Al, REsは吸着しない²⁾が、超Pu元素は、メタノールの割合が約85%を超えると、急激に吸着性を増すことがわかった。図2に、0.5MHCl-90%CH₃OH溶液におけるREs及び超Pu元素の溶離曲線を示す。Cm, Amはほぼ同位置で、Cfはその後溶離されている。¹⁶Oによるウラン照射試料ではFmはCfとほぼ同位置で溶離された。ターゲットのPtは、超Pu元素よりはるかに吸着性が高く、Ptのバンドをほとんど拡大しないまま強固にカラムに吸着していた。

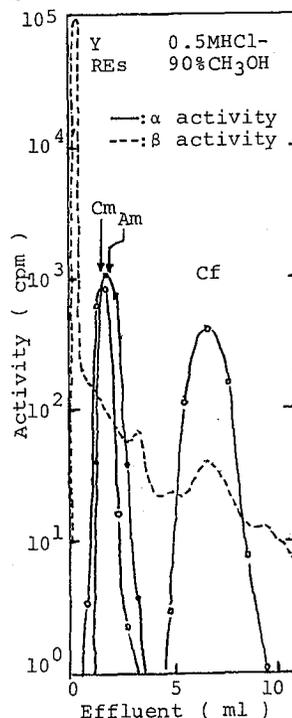


図2. 塩酸-メタノール混合溶液における超Pu元素のクロマトグラフ

[文献]

- 1) 篠原他, オ28回放射化討論会講演要旨集: 2A06 (1984)
- 2) J.P. Fiaris et al., Anal. Chem. 34, 1077 (1962)
- 3) J. Korkisch et al., Talanta 10, 865 (1963)
- 4) J. Korkisch et al., Mikrochim. Acta [Wien], 1971, 81.
- 5) J. Hines et al., TID-7655 (1962)
- 6) L.I. Guseva et al., Radiokhimiya 15, 397 (1973)
- 7) J. Korkisch et al., Talanta 11, 1157 (1964)

ISOLによる短寿命Cs, Frの分離と測定

(原研, 阪大理) ○市川進一, 関根俊明, 畑 健太郎
*高橋 成人

はじめに

β -安定線より離れた不安定領域核の核構造や生成機構の研究は、原子核を支配する物理の理解に寄与すると期待される。しかしながら、それらの原子核は、短寿命であると共に生成断面積が小さく、その研究には多くの困難が伴う。この種の研究を進めるにはビーム照射しつつ生成核を連続的かつ短時間に分離できるオンライン質量分離装置 (ISOL) が一つの有効な手段である。

演者らは、昨年の本討論会で報告したように原研タンDEM加速器のビームラインのひとつに、ISOLを設置すると共に、オンライン用イオン源の開発を行った。現在、これを用いてCs, Ba, La等質量数120近辺の崩壊構造およびFrの生成断面積の測定を進めている。

本報告では、 $^{16}\text{O} + ^{197}\text{Au}$, $^{32}\text{S} + ^{93}\text{Nb}$ 反応により生成するFrおよびCs同位体の分離と測定ならびに、 $^{37}\text{Cl} + ^{93}\text{Nb}$ 反応により生成するBa同位体のイオン化と分離について報告する。

実験及び結果

実験はすべてオンラインにて行った。すなわち表面電離型イオン源内にターゲットを装着し、荷電粒子にて照射しつつ目的核種を分離した。分離時におけるISOLの諸条件の設定は、Cs及びBaの安定同位体をイオン源内にマウントし、目的核種と共にイオン化分離することにより行った。分離された核種はAluminum-Coated Mylar Tapeにインプラントし、適時検出器前まで転送した。放射能の測定には、 α 放射体であるFrには表面障壁型検出器を、Cs及びBaの同位体にはGe(Li)検出器を用いた。イオン収集→テープ転送→測定→データ収集の全過程はコンピュータにより自動的に行った。

1. Frの分離と測定

$^{16}\text{O} + ^{197}\text{Au}$ 反応系において入射エネルギー92 MeV ~ 110 MeV の範囲におけるFr同位体の相対収率を測定した。すなわち、同一入射エネルギーにおいて磁場を変化させ、各質量における生成核種の放射能を測定した。同様な実験を、異なるビーム・エネルギーで行い ^{210}Fr ($T_{1/2} = 3.18 \text{ min}$) ~ ^{207}Fr ($T_{1/2} = 14.8 \text{ sec}$) の励起関数を得た。なお、本実験における質量分解能は約400と算出された。このように低い分解能であった原因は、ISOLの諸条件の設定が目的核種から遠く離れた所で行なわれたためであると考えられる。

2. ^{139}Cs の分離と測定

$^{32}\text{S} + ^{93}\text{Nb}$ 反応系において ^{139}Cs の生成には、ALICE コードの計算結果に基づき入射エネルギー165 MeV ないし180 MeV で行った。イオン源はCs以外の元素がイオン

化しないよう約1400°Cで行った。図-1に質量119におけるγ線スペクトルを示した。

V. Barciらにより、インビームγ線スペクトル実験から ^{119}Cs の娘核 ^{119}Xe のlevel schemeが報告されている²⁾。これを基に今回得られた質量119でのγ線スペクトルを解析した。その結果176.1 KeV ($\frac{7}{2}^- \rightarrow \frac{5}{2}^+$), 70.3 KeV ($\frac{9}{2}^- \rightarrow \frac{5}{2}^+$), 225 KeV ($\frac{7}{2}^+ \rightarrow \frac{5}{2}^+$), 169.3 KeV ($\frac{1}{2}^+ \rightarrow \frac{5}{2}^+$), 257.9 KeV ($\frac{9}{2}^+ \rightarrow \frac{5}{2}^+$) など、 ^{119}Xe のlevelに基づく特徴的なγ線が同定され、 ^{119}Cs の生成が確認された。なお、分離時における他 Cs 同位体(^{121}Cs , ^{120}Cs)の汚染は少なく、 ^{119}Cs のγ線観測に支障を与えるものではなかった。

一方短時間照射-崩壊観測を256回くりかえし行い、 ^{119}Cs の崩壊に伴う各γ線の半減期を測定した。その結果、平均半減期 $43.2 \pm 2.1 \text{ sec}$ を有するグループ(176, 197, 225.1, 459.5, 及び667 KeV)と $31.1 \pm 2.5 \text{ sec}$ を有するグループ(245.5, 257.9 及び315.2 KeV)が見出された。半減期 43.2 sec を有するγ線は ^{119}Cs ($\frac{9}{2}^+$)に帰属し、 31.1 sec のγ線は $^{119\text{m}}\text{Cs}$ ($\frac{3}{2}^+$)に帰属するものと考えられる。

3. Baのイオン化と分離

Baのイオン化ポテンシアルは5.2 eVとCs, Frに比べて約1.2 eV高い。このことは、Baをイオン化するにはより高いイオン源温度が要求されると同時に、反跳核を受け止め蒸発させる最適なキマツキマーを見出す必要がある。Ba同位体の種々のキマツキマーからの蒸発イオン化は、キマツキマーとしてRe-foil, carbon-foil 及び Ta-foilを使い $^{37}\text{Cl} + ^{93}\text{Nb}$ 反応系により生成する ^{124}Ba ($T_{1/2} = 11.9 \text{ min}$)を用い、イオン源温度を変える事により行った。その結果、Re 及び Carbon-foil からの蒸発イオン化はほとんど観測されなかった。一方 Ta-foil からの蒸発イオン化は良好な結果を与えた。

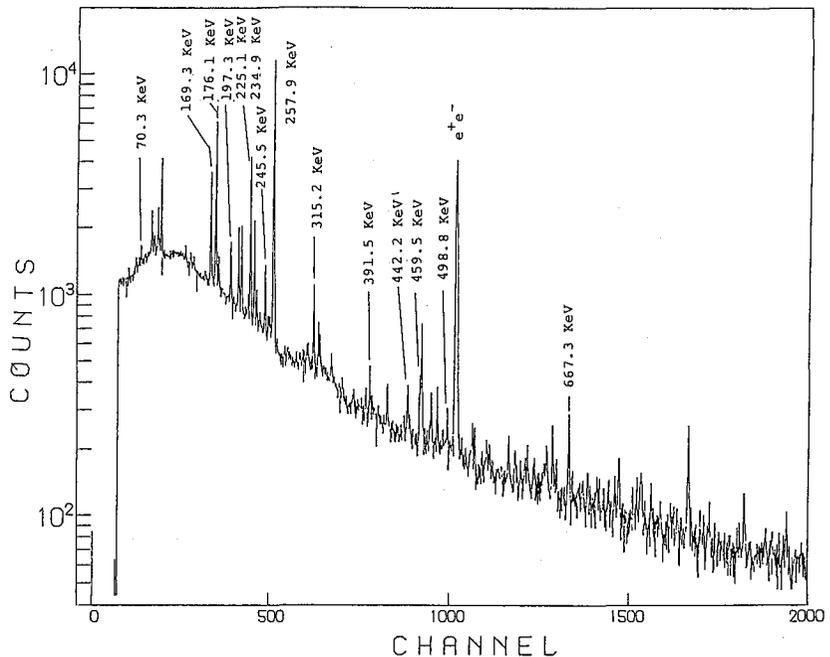


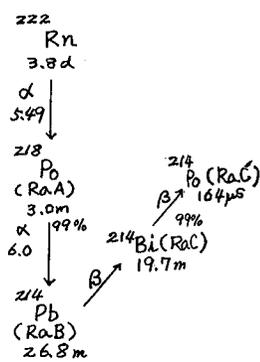
Fig.1 The gamma-ray spectrum measured for isotopes with $A=119$ in the bombardment of ^{93}Nb with 165 MeV ^{32}S ions.

文献

- 1) 市川ら, 第27回放射化学討論会 要旨集 1A14 (1983)
- 2) V. Barci et al., Nucl. Phys. A383 (1982) 309-332

(高工研) ○ 近藤健次郎, 村松久和, 高原伸一

§ 緒言 : 大気中においてαあるいはβ崩壊によって生成するラドン娘核種は当初反跳による運動エネルギーおよび高電荷を持ち, いわゆるホットアトムとして周囲の空気分子と相互作用を行なうが, 最終的にはその一部は周囲のエアロゾルに付着し放射性エアロゾルとして存在する。 気中のラドン娘核種がどのような物理化学的状态で存在するかはホットアトム化学の観点から興味のある問題であるばかりでなく, 呼吸によるこれら娘核種による肺の被曝線量を評価する上でも非常に重要である。 ラドン娘核種による内部被曝線量は ^{222}Rn の娘核種である $^{218}\text{Po}(\text{RaA})$ の free 成分 (エアロゾル状態でない成分) の割合 (f-値) に大きく依存し, またこの f-値が周囲のエアロゾル数等の環境条件によって大きく変化することが報告されている。¹⁾ 今回は KEK-12 GeV 陽子シンクロトロン加速器トンネル内の比較的ラドン濃度が高く,かつ残留放射能による空間線量率の高い環境におけるラドン娘核種 (^{218}Po , ^{214}Bi , ^{214}Pb についで, 右図参照) の free 成分の割合を中心に測定した。 娘核種の粒径分布, 帯電状態についても同時に測定を行ない, これらの測定結果について報告する。



§ 実験 : a) サンプリングおよび娘核種の放射能濃度測定 : 12 GeV PS-EP2 (ターゲット室) の K3 ターゲット (表面で $\sim 7 \text{ R/hr}$) のエオ約 1.5 m の採取口 (ポリエチレン管, 50 mm ϕ) から $1.6 \text{ m}^3/\text{s}$ の流速でビームライン室外へ導びいた空気の一部を各種測定に供した。 また合わせて比較のため加速器建屋に隣接する機械室内および外気についても同様にサンプリングを行った。 放射能濃度測定にあたっては該料空気を 40~60 l/min. で約 30 分間, フィルター (クンブランフィルター, 47 mm ϕ)

ホアサイズ $0.6 \mu\text{m}$) を通して採取した後, Si-surface barrier 型検出器 (active area, $\sim 450 \text{ mm}^2$) でフィルターの α -放射能計測を行った。 測定

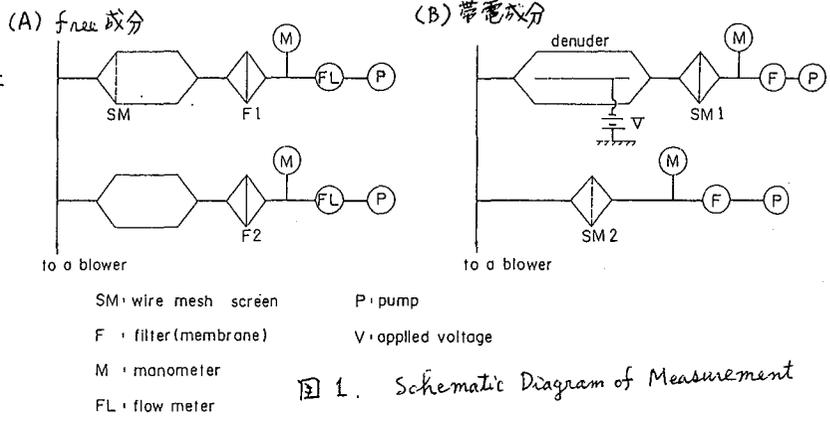


図 1. Schematic Diagram of Measurement

はサンプリング2分後に才1回目の測定を行い、才2回目には ^{218}Po が十分減衰した \sim 30分後に行った。測定時間は10分で、得られた計数値の解析から気中の ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi の濃度を算出した。

b) free 成分の測定: 拡散定数の大きい free 成分が mesh screen type 拡散箱によって効率よく除去されることを利用し、図1(A)に示すようにフィルターF2では全娘核種を捕集し、一方F1では free 成分が除去された残りの部分が捕集される。F1, F2に捕集されたそれぞれの放射能(A1, A2)は上記と同様の方法で測定し、free 成分の割合は $(A2-A1)/A2$ として算出した。また娘核種の free 成分のうち帯電成分の割合は図1(B)に示すように denuder を用いて測定した。SM1には denuderによって帯電成分が取除かれた free 成分が、またSM2には全 free 成分が拡散付着によって捕集される。SM1, SM2に付着した娘核種の放射能測定(α -counting)から同様に帯電割合を算出した。

c) 粒径分布: mesh screen type 拡散箱を用いて粒径分布の測定を行った。実験的に求まる拡散箱入口、出口のエアロゾル数の比(N/N_0)および放射能濃度(A/A_0)と mesh screen filter の数(N_s) (流量は一定として)の関係をもとに、Fuchs法によって得られた曲線に最も fit する r_g (geometric mean radius) および σ_g (geometric standard deviation) を求めた。

§ 結果: トンネル内の free 成分の割合はトンネル内のエアロゾル数に大きく依存しており、エアロゾル数が少ない程 free 成分が多い。その値は ^{218}Po について約25~70%, ^{214}Pb および ^{214}Bi では約10~20%で、半減期の短い ^{218}Po 値が最も高い。またこれら free 成分のうち帯電成分の割合は全娘核種について10~25%であった。これらの実験結果は先に下ら¹⁾による種々の環境下における f -値等の測定結果と定性的であるが良く一致している。娘核種(^{218}Po)の粒径分布測定から $r_g = 0.032 \mu\text{m}$, $\log \sigma_g = 0.35$ の log-normal なガウス分布をしていることが明らかになった。 r_g は大気中における測定結果より若干小さいが、これはトンネル内の非放射性エアロゾルの分布が $r_g = 0.01 \mu\text{m}$, $\log \sigma_g = 0.25$ と非常に小さいためと考えられる。

1) M. Shimo, Y. Ikebe,
Rad. Protection Dosimetry,
8, 209 (1984)

表1 free 成分の割合

	^{218}Po (RaA)	^{214}Pb (RaB)	^{214}Bi (RaC)	エアロゾル数/cm ³
R-1	{ 51 % 59	{ 15 % 11	{ 16 % 17	{ 3500 ~4000
R-2	{ 23 33	{ 12 7	{ — 10	{ ~6000
R-3	{ 63 71	{ 21 18	{ 14 18	{ ~2500

(高工研) 〇神田征夫 近藤健次郎 村松久知

〔緒言〕 加速器周辺空気中に存在する放射性エアロゾルの諸特性のうち、特に粒径分布に関する知見は、放射線作業従事者の内部被曝を評価する上できわめて重要である。これまで高エネルギー物理学研究所(KEK) 12 GeV陽子シンクロトロン(PS)周辺空気中の放射性エアロゾルについて検討し、一次あるいは二次粒子による核反応によって生成した放射性核種のうち ${}^7\text{Be}$ 、 ${}^{24}\text{Na}$ はそれぞれ $0.027\mu\text{m}$ 、 $0.028\mu\text{m}$ の幾何平均半径をもつエアロゾルとして存在していることを明らかにした。これらの放射性エアロゾルの生成機構については興味ある課題であり、その解明には放射性エアロゾルと共に存在する非放射性エアロゾルの諸特性を明らかにする必要がある。

今回、加速器周辺空気中のエアロゾルの濃度、粒径分布、硫酸イオン濃度の測定およびエアロゾルを取除いた清浄空気を用いたチェンバー実験を行い、放射線によって硫酸エアロゾルが生成することを明らかにした。またサブミクロンのエアロゾルについて硫酸イオンの粒径分布を測定した。

〔実験〕 サンプリング KEK 12 GeV PSの陽子ビーム取出し施設のうち、遅いビーム取出し施設内のEP-2と呼ばれるビームラインの中心から上方45cmの位置に空気採取口を設け、50mmφのポリエチレン管によりEP-2内空気を測定ステーションに導き試料空気とした。

チェンバー実験 アルミニウム製(300mmφ×1500mm)のチェンバーをビームライン上に設置し、チェンバー内に清浄空気導入装置によりエアロゾルを含まない清浄空気を導入した。

濃度、粒径分布の測定 凝縮核測定器

(CNC, ダン産業 PK-601 ADP)及び静電式粒径分布測定器(EAA, 日本科学工業 3030)を用いた。

硫酸イオンの分析 フロロポアフィルター(住友電工、55mmφ ポアサイズ $0.8\mu\text{m}$)上に捕集したエアロゾルを2.4mM Na_2CO_3 /3mM NaHCO_3 溶液5.0mlに抽出(超音波洗浄器で10分間)し、抽出液をイオンクロマトグラフ(ダイオネックス M10)により分析した。

硫酸エアロゾルの粒径分布の測定

スクリーン型拡散バッテリーを用い、

Fig.1に示すように配置して測定した。

試料空気がバッテリーを通過する時

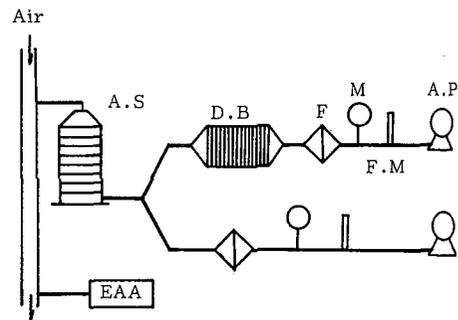


Fig.1 Experimental setup for size distribution measurement

A.S: Andersen sampler D.B: diffusion battery
F: filter M: manometer
F.M: flow meter A.P: air pump
EAA: electrical aerosol analyzer

KEK12GeV PSビームライン周辺空气中の放射性
エアロゾル(3)

(高工研) ○村松久和, 近藤健次郎, 神田征夫, 高栗伸一

[緒言] 讀者らはこれまで高エネルギー加速器周辺空气中に生成する放射性エアロゾルの動態について調べてきた。その中で次の諸点が明らかになった。^{1), 2)}

①ビームライン周辺空气中に存在する放射性核種は空気が一次あるいは二次高エネルギー粒子によって放射化されることによって生成している。②生成している放射性核種は、 ^3H , ^7Be , ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F , ^{22}Na , ^{24}Na , ^{28}Mg , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{39}Cl , ^{43}K , ^{46}Sc , ^{48}V , ^{52}Mn , ^{54}Mn 等であり核破砕生成物(sp)が主であると考えられる。③生成した放射性核種は、一部を除いてはそのほとんどがエアロゾル化し、空气中に浮遊している。④放射性エアロゾル濃度はビーム強度、室内温度、湿度等に依存しているようである。⑤ ^7Be , ^{32}S , ^{24}Na の放射性エアロゾルの粒径分布測定から、平均粒径は $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$ で幾何学的標準偏差($\log \sigma$)はおよそ 0.3 である。⑥非放射性エアロゾルは平均粒径が $\sim 0.01 \mu\text{m}$ にピークをもつ分布をしており、また個数はbeam on時には急激に増大しbeam off時より2桁程度多く、 $10^5 \sim 10^7$ 個/ cm^3 である。

概略以上のような知見に基づいて、空气中に存在する非放射性エアロゾルと核反応で生成した放射性核種の付着を主要な側面とした相互作用を通して、放射性エアロゾルが生長してゆく過程について検討した。本実験の行われたEP-2トンネルは様々な要因が入り混じり、複雑な系であり、得られた測定結果が付着理論で説明できるかどうかを重点を置いた。

[実験] 放射性エアロゾルの粒径分布の測定は、平行平板型拡散箱(diffusion battery, DB)を用いた通気拡散法によった。放射性エアロゾルとして存在する核種をメンブランフィルター上に捕集し、PGe検出器でγ線を測定した。詳しい手順は前報で述べたとおりである。ただし今回得られた透過曲線は最小自乗法を用いたフィッティング操作(SALSコード)により求めた。

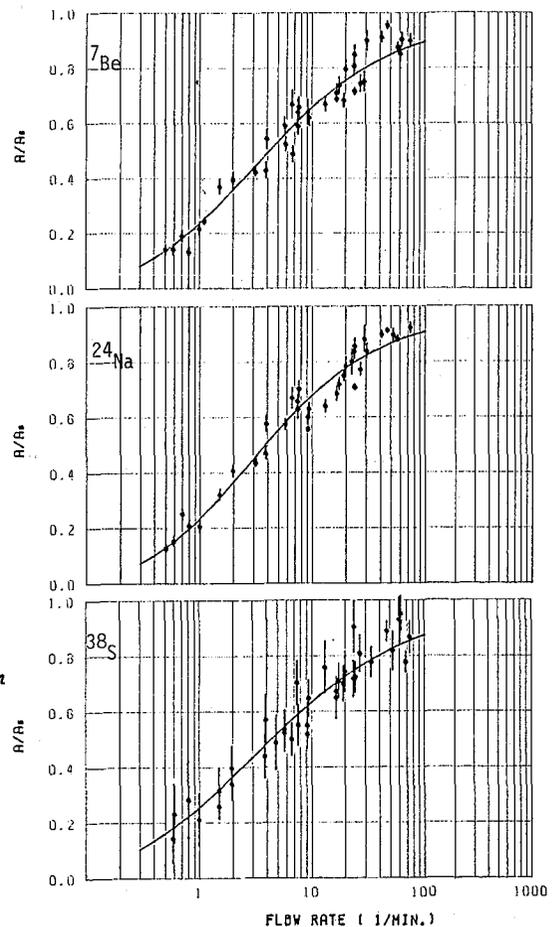


Fig.1 Penetration curves of ^7Be -, ^{24}Na - and ^{38}S -aerosols.

一方、非放射性エアロゾルの粒径分布は、Condensation Nuclei Counter (CNC) を用いて測定した。

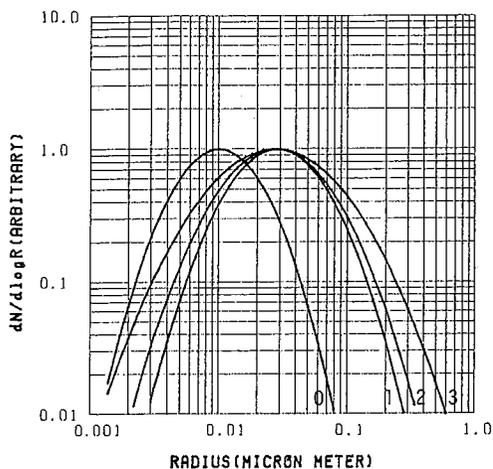


Fig. 2 Size distributions of radioactive aerosols. 0---non-radioactive aerosol, 1--- ^{24}Na , 2--- ^7Be , 3--- ^{38}S

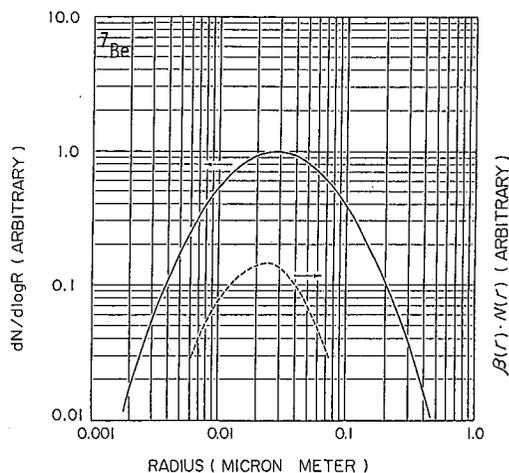


Fig. 3 The log-normal distribution of ^7Be aerosol. — exp. --- calc.

[結果および考察]

粒径分布の測定結果を ^7Be , ^{24}Na , ^{38}S について、透過曲線を Fig. 1 に、その分布関数を Fig. 2 に示した。また、CNC を用いて測定した非放射性エアロゾルの分布関数を Fig. 2 にあわせて示した。Fig. 2 に示されるように放射性エアロゾルの粒径は非放射性的のそれよりも大きい方に分布していることがわかる。この事実を、 ^7Be , ^{24}Na , ^{38}S の核種が非放射性エアロゾルに付着することによると考え、付着理論における付着係数を使って非放射性エアロゾル分布から放射性エアロゾル分布を求めることを試みた。放射性エアロゾルの粒径分布関数を $A(r)$ 、非放射性エアロゾルのそれを $N(r)$ とすると、これら二つの分布関数は付着係数 $\beta(r)$ を介して $A(r) \propto \beta(r) \cdot N(r)$ なる関係にある。ここで用いる $\beta(r)$ は、Natanson³⁾ および Lassen and Rau⁴⁾ らによって導かれた式より計算した。予想される放射性エアロゾルの粒径分布(破線)を実測から得られたもの(実線)と共に ^7Be について示した。(Fig. 3) 両者は粒径、分散ともほぼ一致していることがわかる。このことから、核反応で生成した放射性核種が、途中の複雑な過程は不明なところが多いながら、最終的に $0.028 \mu\text{m}$ の平均粒径をもつエアロゾルに生長してゆくのは、非放射性エアロゾルへの付着によると推測された。

[文献]

- 1) 近藤, 穂積, 才26回放射化学討論会要旨集(1982), 2R, 07
- 2) 近藤, 村松, 神田, 才27回放射化学討論会要旨集(1983), 2A19
- 3) G. L. Natanson, J. Tech. Phys. 30, 573 (1978)
- 4) L. Lassen and G. L. Rau, Z. Phys. 160, 504 (1960)

^{15}N イオンを用いた核反応による重水素の高感度定量

(理研, 小松電子) ○ 林 茂樹, 永井尚生, 荒谷美智
野崎 正, 矢野倉実, 河野 功, 久保井収*, 八劍吉文*

〔序〕

昨年の討論会⁽¹⁾では, 主として ^{15}N イオンを用いた共鳴核反応 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ($E_{\text{res.}} = 6.3$ および 7.12 MeV) を利用した固体中の水素の深度分布について, その実験方法と結果について, いくつかの例を挙げて報告した. その際にも少し触れたが, ^{15}N イオンによる照射が軽水素のみならず重水素の測定にも適用できることを見出した. 用いる核反応は, $^2\text{H}(^{15}\text{N}, p\gamma)^{16}\text{N}$ ($T_{1/2} = 7.13$ sec) と $^2\text{H}(^{15}\text{N}, n\gamma)^{16}\text{O}$ であり, $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ による軽水素の定量のときのように深さ分布の測定はできないが, 重水素をかなり高感度に定量できることが分かった.

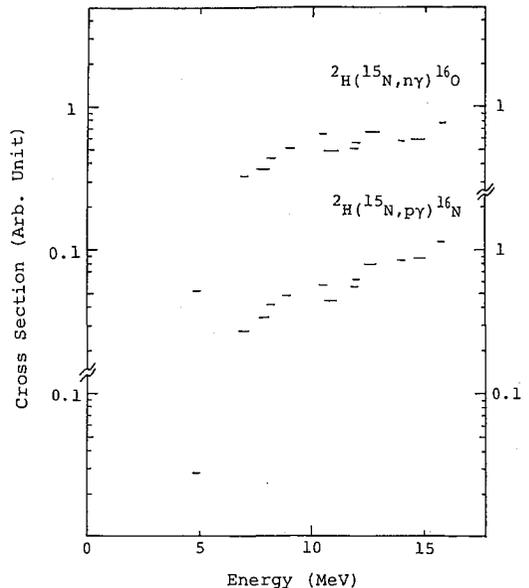
〔実験〕

実験は, 理研重イオンリニアックで行い, その概要は昨年の討論会の予編集⁽¹⁾に書いてあるのとほぼ同じである. γ 線の検出には B&O シンチレーターを使ったが, ^{15}N イオンのエネルギーを高くすると, (重水素定量の感度を上げる為; 後述) 約 13 MeV 付近で中性子が発生して γ 線測定の効果となるので, パルス波形状弁別により, $n-\gamma$ の分離を行った.

〔結果〕

(i) 励起関数

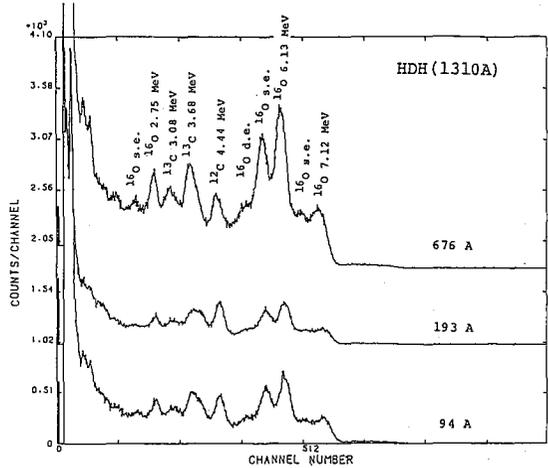
実際に重水素を定量する場合には, $^2\text{H}(^{15}\text{N}, p\gamma)^{16}\text{N}$ と $^2\text{H}(^{15}\text{N}, n\gamma)^{16}\text{O}$ の反応断面積の励起関数が必要となる.^(2,3) ^{15}N イオンのエネルギーが 14.5 MeV 以上になると, $^2\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha n\gamma)^{12}\text{C}$ のチャンネルも開き, 軽水素起源と同じ 4.44 MeV の γ 線が出るので, 実用上は, その位のエネルギー迄が良い. 放出される γ 線のうち, 6.13, 7.12 MeV の photo-peak は, その escape-peak を含めて, 断面積の測定には好都合である. ビーグ・オフ中での ^{16}N の decay 解析により, ^{16}N と ^{16}O の生成断面積を計算した. 得られた相対断面積の励起関数を右図に示す.



Excitation functions for $^2\text{H}(^{15}\text{N}, p\gamma)^{16}\text{N}$ and $^2\text{H}(^{15}\text{N}, n\gamma)^{16}\text{O}$

(ii) 重水素の高感度定量

右図には、軽水素と重水素を大量に含んだ物質 (a-Si:H(D)) の ^{15}N イオン照射による代表的な γ 線スペクトルを示してある。図が分かるように、6.13 と 7.12 MeV ピークが強く、他の妨害もないことか、これの γ 線強度が重水素を定量する。下表に、その結果の例を示す。大量に重水素を含む a-Si:H(D) では、ラザフォード前方反跳法による結果と、 ^{15}N イオンによる核反応法との一致は良い。しかしながら、ラザフォード法では



Typical gamma-ray spectra induced by ^{15}N ions in the a-Si:H(D)

検出が容易でない 10^{18} cm^{-3} 程度の重水素が定量できている。これの重水素量は、およそ数 ppm であり、非常に高感度であることが分かる。ビーム強度や測定手段の改良により 100 ppb オーダーの重水素の定量が可能になると思われる。

軽水素の代りに重水素を定量するというのは、いくつかの面でメリットがある。軽水素を定量するときは常に、大量に吸着している表面水素による妨害が存在するが、重水素にはそういった心配が無く、より精度の高い定量が可能となる。又、この定量法を用いれば、重水素をアクティブなレーザーとして用いる種々の研究 (軽水素・重水素の同位体交換反応等も含む) が可能となる。特に、重水素を高感度に定量する手法が、これまであまり存在しない以上、これからは重要性を増していくものと思われる。

Deuterium Contents Measured by ^{15}N -NRA and Rutherford Recoil Methods

Sample	^{15}N -NRA	Rutherford
a-Si:H(DHD) (730A)	$(2.23 \pm 0.13) \times 10^{21}$	2.16×10^{21}
a-Si:H(HDH) (1310A)	$(1.35 \pm 0.07) \times 10^{21}$	1.35×10^{21}
SiN_x (in D_2O , 127°C)	$(2.17 \pm 0.04) \times 10^{19}$	—
c-Si (in D_2 , 1250°C)	$(7.8 \pm 0.2) \times 10^{18}$	—

(cm^{-3} unit)

- (1) 林 久：第27回放射化学討論会 (2A09) 1983.10. (名古屋)
- (2) N.A.Bostron, E.L.Hudspeth, and I.L.Morgan : Phys. Rev. 105 (1957) 1545.
- (3) J.L.Weil and K.W.Jones : Phys. rev. 112 (1958) 1975.

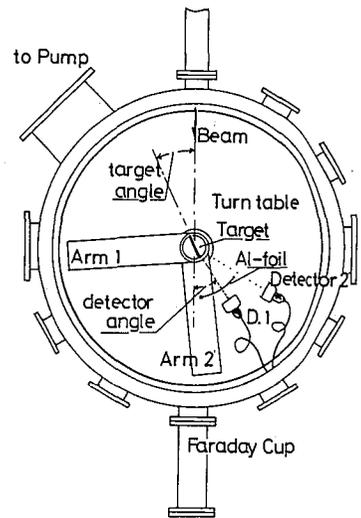
(理研・日大文理*・小松電子**) 永井尚生*、荒谷美智、林 茂樹、野崎 正、矢野倉 実、河野 功、久保井 収**、八剣吉文**

〔序〕

重イオンを用いたラザフォード散乱による固体表面薄層中の水素分析については、すでに報告した¹⁾²⁾。今回は、この方法による水素の分析値と、古典的方法による分析値の比較、及び高純度石英ガラス中の微量水素の定量について検討した。

〔実験〕

重イオンの照射には、理研リニアックを使用した。用いた粒子は、 ^{40}Ar ($\sim 50\text{ MeV}$) であり、通常、強度 $30\sim 50\text{ nA}$ で、 $10\sim 20$ 分程度の測定を行った。図1に測定装置を示す。試料は 1 m 散乱槽の中心に、入射ビームに対して 30° の角度に置き、反跳水素は 3° の位置の検出器 (D1) を用い、C、O、Si等の重イオンを除去するための Al 吸収板 ($13\sim 20\text{ }\mu\text{m}$) を挿入して測定した。同時に、 4° の位置の検出器 (D2) を用いた反跳 Si 粒子の測定により、ビーム量のモニターを行なった。



〔他の水素分析法との比較〕

非破壊法であるラザフォード前方散乱法 (RFR) により水素量を測定した試料について、古典的な破壊法の真空抽出法 (VF: Vacuum Fusion) 及び熱伝導度測定法 (HC: Heat Conductivity) によ

表1、RFR* (ラザフォード前方散乱) 及び HC** (熱伝導度測定法) によるアモルファスシリコン中の水素量

Sample No.	Thickness (A)	RFR* (atoms/cm ²)	HC** (atoms/cm ²)	Ratio
59-1-18-2	10650	7.48×10^{17}	7.38×10^{17}	0.987
59-1-18-1	8300	5.59×10^{17}	5.90×10^{17}	1.06
59-1-19-2	6720	4.24×10^{17}	5.11×10^{17}	1.21
59-1-19-1	6500	3.75×10^{17}	4.40×10^{17}	1.17
59-1-19-3	3100	2.37×10^{17}	2.67×10^{17}	1.13
59-1-19-4	2700	1.82×10^{17}	1.89×10^{17}	1.04

り、水素量を測定した結果を表1, 2に示す。HC及びVFの大部分の値は、10~15%以内で、RFRの値と一致するが、一部は20%程度値が異なるものもある。これらの方法各々について、精度及び再現性について検討を行なうことにより、RFRによる水素量の絶対値測定法を確立することができると思われる。

表2. RFR* (ラザフォード前方散乱) 及びVF** (真空抽出法) によるアモルファスシリコン中の水素量 (真空抽出法は東京理科大学小慶原氏による値)

Sample No.	Thickness (A)	RFR* (at.%)	VF** (at.%)	Ratio
59-1-18-2	10650	14.7	13.0	0.887
58-9-19-2	8950	16.9	16.2	0.959
59-1-18-1	8300	14.1	13.7	0.969
59-1-19-2	6720	13.4	14.4	1.08
59-1-19-1	6500	12.4	14.0	1.13
58-9-19-1	5260	15.7	17.4	1.11
58-9-09-1	5100	14.4	11.7	0.813
59-1-19-3	3100	15.8	16.7	1.06
59-1-19-4	2700	14.1	15.9	1.13

〔高純度石英ガラス中の水素の分析〕

石英ガラスは、光学的特性が優れているので、様々な目的のため、天然あるいは種々の人工的に合成されたものが用いられるが、良好な光学的特性を得る為には、不純物が少ないことが必要であるとされている。そうした不純物の中でも、水素の分析は比較的困難であった。今回測定した試料は、表3に示した天然及び人工の石英ガラス試料で、文献値のある3試料(ES, IR, OX)のうち、IR以外は非常に良い一致を示した。IRとその他の2試料(Art., Nat.)の水素量は、いずれも3~4 wt. ppmである。この値が、現在までRFR法により検出された最小の水素量であるが、計数値のみから考えれば、この $1/\sqrt{10}$ 即ち0.1 wt. ppm (2 at. ppm) 程度以下の水素量の検出が可能であると考えられる。これを確かめるためには、表面水素 ($3\sim 5 \times 10^{15}$ atoms/cm²) からの多重散乱等によるバックグラウンドを見積る必要がある。高純度ケイ素等水素量の少ないと思われる物質を用いた測定を検討している。

表3. 高純度石英ガラス中の水素量 (試料は日本石英硝子株式会社による) (*水素量は、1.67 μ mの厚みの平均値)

Sample	Hydrogen Content*		Surface Hydrogen	ref.
	(at. ppm)	(wt. ppm)	($\times 10^{15}$ atoms/cm ²)	(wt. ppm)
ES	1870 \pm 70	94 \pm 3	-	90 - 130
IR	79 \pm 5	4.0 \pm 0.2	3.2 \pm 0.2	0.2 - 0.6
OX	330 \pm 20	16 \pm 1	5.0 \pm 0.3	10 - 30
Art.	75 \pm 13	3.7 \pm 0.7	4.6 \pm 0.5	-
Nat.	70 \pm 21	3.5 \pm 1.0	3.1 \pm 0.7	-

1) 永井他. 第26回放射化学討論会 (1982) 2) 永井他. 第27回放射化学討論会 (1983)

重イオンラザフォード後方散乱の
シリコンオーミック系分析への応用

池田和子*, 伊藤信之*, 相見俊彦*, 林茂樹, 矢野倉実, 河野功
永井尚生**, 荒谷美智, 野崎正 (理研, 日本電気, 日大文理**)

はじめに。シリコンデバイスの電極形成方法としては、砥粒吹付け等で粗された面へ、金属を蒸着し、熱処理することで形成される場合が多く、できたシリコン-金属薄膜系の物質分布状態を知るのが困難であった。シリコンデバイスの製造に於いて、低不純物濃度のシリコン基板にオーム接触をとる方法として、少量のSbを含むAuをシリコン上に付着させ、熱処理を行えばよい事が経験的に知られている。これは熱処理を行うことにより、Sbがシリコン中に不純物としてドーパされ、不純物濃度が上るため、オーム接触の形成が可能になると推測されている。

我々は、重イオンラザフォード後方散乱法が、砥粒吹付け面でも、上述の系の解析に有効と考え実験を行った。その結果、シリコン上に蒸着したAu(Sb)薄膜の熱処理前後のスペクトルを観察することにより、鏡面の場合と同様にシリコン中でのAu, Sbの分布状態に対する情報を得られることが判ったので報告する。又定量化は中性子放射化分析のデーターを用いる事により行った。

実験

第1表は、本分析に用いたサンプルの一覧、及び放射化分析によるAu, Sbの分析値を示す。本実験ではデバイスへの応用を考慮し、Si上にTi薄膜を電子ビーム加熱蒸着したものに、Sbを少量含有したAuペレットを用い抵抗加熱にて連続蒸着し、Au(Sb)薄膜を形成した。熱処理は N_2 ガスを流した環状炉を使用した。後方散乱スペクトルは約50MeVの $^{40}\text{Ar}^{4+}$ を入射粒子として用い、図1のような実験装置を用い測定した。(ビームカレント数nA、ビームスポット1.5mm ϕ 、測定時間10分~1時間)

結果及び考察

1、図2は、サンプルNo. 3, 4, 5の後方散乱スペクトルである。スペクトルより求めたAu(Sb)薄膜の厚さは73nmで放射化分析より求めた値72nmとよい一致を示す。No.4にてバルクをシリコンと仮定すると熱処理によりAuが約750nm拡散していることになる。又ホークのAuの濃度としては 1.2×10^{22} atoms/cm 3 である。

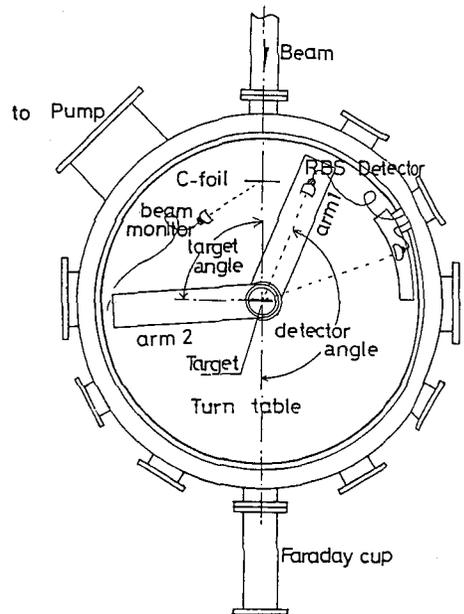


図1

Auの含有量の高い表面層を弗酸処理及び王水処理によって除去するとNo.5に示すようにAuとSbのスペクトルが分離して観察された。

2. 図3にNo.5のスペクトルより計算によって求めたシリコン中のAu, Sbの深さ方向の濃度分布を示す。深さ方向に約600nm広がっており、Auの濃度はピーク値で 1.1×10^{20} atoms/cm³、Sbは 2.3×10^{19} atoms/cm³である。Sbについてはオーミック接触を得るのに必要な 5×10^{18} atoms/cm³以上の濃度領域として430 nmあることが判った。ただし、置換位置に入り不純物として有効な量については更に検討が必要である。

以上の様に従来、現象としてとらえられていたオーミック接触が形成される様子が重イオンを用いるラザフォード後方散乱法により、濃度分布のデータとして解析可能となった。又、砥粒吹付けのような物理的に粗された面であっても、特に異常な挙動を示すことなく反応が進んでいることがわかった。

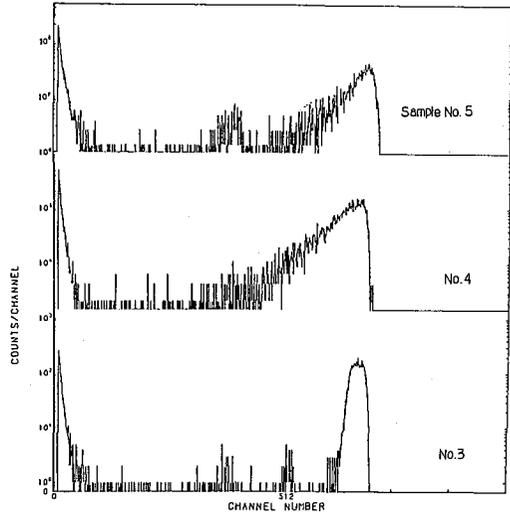


図 2

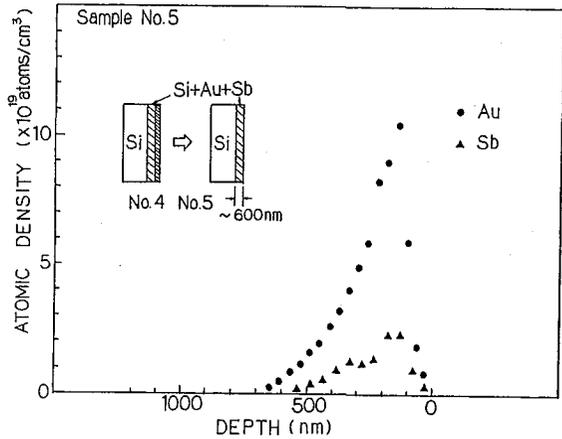


図 3

表 1

サンプルNo.	蒸着系	Si 面	熱処理	RBS 観察面	放射化分析値
No.1	Ti-Au(Sb) Si 基板 ~ 10^{15} atoms/cm ³	鏡面	なし	メタル付	Au 2500 ± 100 μ g/g Sb 23 ± 1 μ g/g ($0.9 \text{ cm}^2 \times 2 \text{ cm} \times 240 \mu\text{t}$) Si
No.2		"	あり	"	
No.3		砥粒吹付け	なし	"	
No.4		"	あり	"	
No.5		"	あり	王水処理(Si面)	

貯水池の溶存成分の放射化分析

(甲南大理, 阪府放中研, 武蔵工大原研)・○日下 謙,
辻 治雄, 玉利祐三, 西村公男, 満畑 朗, 平井昭司

1. はじめに

諸種の陸水試料について、放射化分析法と常法の化学分析法に加えて、合計約35種類の溶存成分を同一試料について同時分析し、それぞれの分析値にもとづいて、試料の化学的水質および溶存成分の起源などを解明する研究を行ってきた。

本報は、神戸市最大の水道用貯水池である千川貯水池の最深部を観測地点として、表層より底層にいたる種々の深度で採取した深度別試水についてこのような総合的分析法を適用し、その結果にもとづいて、この貯水池の水質を明らかにし、溶存成分の起源、そして底層部への溶存成分の濃縮機構などについて考察した結果を報告する。

本貯水池およびその流入河川の集水域の環境地質は、すべて中生代白亜紀の中期ないし後期の噴出岩である流紋岩よりなる有馬層群のみより成り立っている。したがって、一般に貯水池の水質と環境地質の関係を明らかにするには好適な研究対象である。また、この池は温帯湖としての典型的な一般性をもっており、湖沼学的観測点からみても興味ある対象である。

2. 方法

昭和57年および58年の5月より12月にわたって5回の観測を行った。定点において、表層、深度1.5m、そして深度3mより27mまでは3m間隔で、そして29m、30m、最深部31mについて、合計14試水を採水した。

採水直後に、水温、pH、濁度、導電率などを測定し、各深度ごとに各8Lの試水を研究室に持ち帰った。研究室では、直ちに HCO_3^- およびCODの測定を行ない、試水はすべて孔径8~0.45 μm のメンブロンフィルターを適宜使用し、最終的には孔径0.45 μm のフィルターで濾過し、分析試料とした。

放射化分析には、濾過試料の200または300mlを内容500mlのポリエチレン瓶に入れ、凍結乾燥し、得られた蒸発残物を精秤し、そしてその数ないし数10mgを秤取してポリエチレン袋中に封入して照射用試料とした。分析元素は、短時間法 (1 min irr.-3 min cool.- 3×10^2 sec meas.) で Na, Mg, Al, Cl, Ca, V, Mn, Br, I, S, 中時間法 (5 hr irr.-1 w cool.- 5×10^3 sec meas.) で Na, As, Br, La, そして長時間法 (5 hr irr.-3 w cool.- 4×10^4 sec meas.) で Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Sb, Cs, Ba,

合計21種であった。一方、化学分析法では23種の溶存成分を分析したが、これらの諸法に重なって分析されるものもあり、これらを総合して合計33種の成分が同一試料について分析された。

3. 結果

観測期間中において、この池は温度的に安定な成層をなしていた。すなわち、水温は表層より底層に向って低下しており、最深部の底層水は約7°Cであった。約20m深度付近に変温層(水温の躍層)が認められた。5~17m深度で行なわれ

取水による攪拌効果を除けば、水温にもとづく対流はほとんど起っていない。変温層を境にして、それ以下を浅層とし、それ以上を深層とすれば、浅層水と深層水とは化学的水質の差異は大きい。浅層水では、攪拌がよく行なわれて、各溶存成分の濃度は均一に保たれている。深層水では、一般に溶存成分は底層に向かって濃度増加する底成層を形成している。

表1に浅層水の主溶存成分濃度を示している。この表には、同じ地質にある浅層地下水の値も記入している。この表に明らかになるように、浅層水の水質は、この観測期間中には季節的変動はほとんど認められず、そして浅層地下水の水質とよく類似していた。

表2に浅層水の微量溶存成分濃度を示している。微量成分については、その水質的特色を未だ確定にすることはできないが、その季節的濃度変動は比較的大きい。

Table 1. 浅層水の主成分 (mg/l)

Species	Sengari Res.	Groundwaters
E.R.	79.0 ± 13.4	83
Ca	7.0 ± 1.2	5.9
Mg	1.1 ± 0.2	0.8
Na	5.2 ± 0.9	7.6
K	1.1 ± 0.3	1.2
HCO ₃	22.5 ± 5.9	23
SiO ₂	12.4 ± 3.0	20
Cl	5.3 ± 1.9	5.4
SO ₄	5.5 ± 2.0	5.9
COD	1.7 ± 1.4	1.1
NO ₃ -N	1.8 ± 1.7	

Table 2. 浅層水の微量成分 (μg/l)

Species			
NH ₄ -N	292 ± 228	Ba	15
NO ₂ -N	8 ± 6	Rb	2.0
I ² -N	4.5 ± 1.8	As	0.7
Sr	55 ± 12	La	0.4
Fe	49 ± 26	V	0.3
Mn	26 ± 24	Cr	0.3
Cu	6.5 ± 2.5	Co	0.2
Zn	13 ± 5	Cs	0.01
Al	90	Sc	0.01
Br	22	Sb	0.06

深層水では溶存酸素量は減少しており、底層ではほとんど無酸素状態にあると考えられる。各成分について、浅層水に対する底層水の濃度比を、全観測値の平均値を用いて算出したものを、表3に示している。比較的高い濃度相関性が認められるものは、浅層および深層にわたる全層におけるCa、Mg、K、Sr群、Na、Cl、そして深層におけるHCO₃、COD、NH₄-N、I、Br、Ba、Rb、Cs群である。

Table 3. 濃度比 (底層水/浅層水)

Species		Species	
Fe	1.8 × 10 ³	E.R.	2.9
Mn	1.5 × 10 ³	La	3
NH ₄ -N	1.3 × 10 ²	Ca	2.9
As ⁴	3.6 × 10 ²	Mg	2.5
I	32	K	2.4
Co	30	SiO ₂	2.0
COD	19	Zn ²	1.6
HCO ₃	14	Cl	1.4
Br	8	Na	1.3
Cs	8	Cu	1.4
Sc	8	Sb	1
Rb	6	Al	0.8
Ba	6	SO ₄	0
Sr	3.1	V ⁴	0

来するもの：Ca、Mg、K、SrそしてNaの分量。(ii)降水などのフオールアウトに由来するもの：Naの分量、Cl。(iii)植物の死滅分解に由来するもの：NH₄-N、HCO₃、Br、I、Fe、Mn、Co、Rb、Cs。(iv)底層における還元反応による溶解、そして浅層における酸化反応による沈殿をくりかえして、深層水中に濃縮されているもの：Fe、As、Co。

一般的にみて、温帯湖の溶存成分の起源には、河川および浅層地下水の場合と異なっており、上記の(iii)および(iv)のような溶解機構が加わる点に特色があるといえる。

(近畿大・理工)の合田四郎, 山崎秀夫, 森重清利, 西川泰治
(近畿大・教養) 重松恒信

I. 沿岸堆積物中の多種の微量成分元素の鉛直分布から, 沿岸域における水質変化の時間的変化を把握するため, 高感度で多成分の同時定量が可能な方法の一つとして放射化分析の適用を試みた。

近年, 高分解能の半導体検出器とコンピュータによるデータ解析法を併用する機器的放射化分析法により, 種々の試料中の微量成分元素の非破壊分析法が活用され, 多くの成分については高感度定量が可能になってきた。しかし, マトリックスの複雑な試料について, 全てにこの方法を適用することはできない。

演者らは放射化断面積が大きく, しかも多くのガンマ線を放出する希土類元素およびスカンジウムと他元素から化学的に分離することにより, γ線スペクトルの解析と容易にし, 分析精度と向上させることを検討した。分析精度についてはJG-1の分析値の比較, 堆積物中の数種元素についての他分析法との比較を試みた。

さらに, 大阪湾で採取した柱状堆積物中の多元素の鉛直分布と化学的分別溶解法を用いる堆積物構成成分への微量元素の分配と放射化分析法と原子吸光法, けい光X線分析法などを併用しながら分析し, ^{210}Pb 法で測定した堆積年代から多元素の蓄積の時間的変化と挙動と推定した。

II, III. (i) スカンジウムおよび希土類元素と他元素から選択的に分離するためにフッ化物沈殿法を検討した。その操作法の概略はつぎのようであった。すなわち, ^{46}Sc を含む溶液に担体として La^{3+} 10 mg を加え, 塩酸と水を加えて酸濃度を調節して全容を 20 ml とする。この溶液を煮沸し, かき混ぜながら 2% Na_2SiF_6 溶液を滴々と加える。冷却後, 沈殿を遠心分離する。この上澄液については上記沈殿操作を繰返す。それぞれの沈殿は飽和ホウ酸溶液 1 ml を加えて加温, さらに濃硝酸 1 ml を加えて加熱溶解する。沈殿および上澄液のそれぞれの放射能強度比から共沈率を求めた。この場合, 溶液の酸濃度が 0.5 ~ 1.0 N の範囲では第 1 段階の沈殿操作でスカンジウムの 98% が共沈し, 第 2 段階の沈殿操作で定量的に分離捕集できる。しかし酸濃度が高くなるに従って共沈率が低下した。また定量的な共沈率を得るために加えるケイフッ化ナトリウム量は 2% Na_2SiF_6 溶液 2 ml で十分であった。 ^{152}Eu についてもこの最適条件下で定量的な共沈率が得られた。

本法を沿岸堆積物, あるいは他の環境標準試料に適用する場合には, 多量のナトリウムイオンが共存するためか, スカンジウム, 希土類元素の定量的回収には数多く沈殿操作を繰返す必要がある。このような場合には, 予め Fe^{3+} または La^{3+} を担体として水酸化物沈殿として分離し, その水酸化物沈殿を 1 N の塩酸に溶解した後, 本法を適用すれば, 2 回の沈殿操作で定量的に共沈, 回収できる。

(ii) 本沈殿法を併用する放射化分析法で JG-1 中の 13 元素と分析した結果を表 1 に示した。クロム, セリウム, ユーロピウム, テルビウム, イッテルビウム, ルテチウムについては報告者によりかなり分析値に差が見られるが, 本法はスペクトル

解析も容易であり、実用分析に有効に利用できる。

さらに沿岸堆積物中のアルミニウム、マンガ、鉄、クロム、ルビジウム含量を放射化分析法、原子吸光法、けい光X線分析法で測定し、それぞれの方法で求めた分析値比をそれぞれの元素について求めた結果を表2に示した。

分析法、元素によって分析値に差はあるが本放射化分析法は迅速簡便な定量法として十分実用分析に適用できると考えられる。

(iii) ^{210}Pb 法で堆積年代を測定された大阪湾柱状堆積物試料に化学的分別溶解法を適用

した場合の一例としてスカンジウム、希土類元素の鉛直分布を図1に示した。

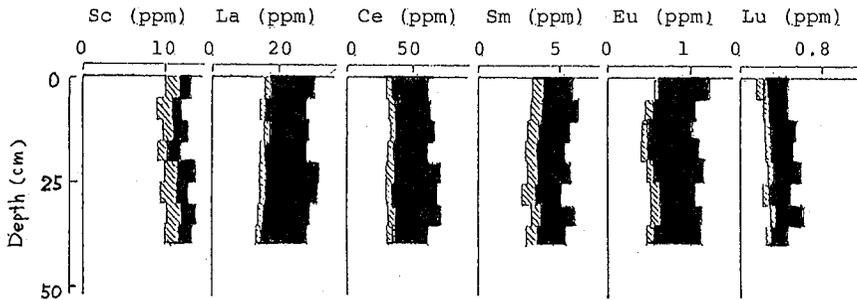


Fig. 1 Vertical profiles of rare earth elements

□ Silicate fraction, ▨ $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ fraction, ■ $\text{HAcO} \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ fraction

これらスカンジウム、希土類元素は他の亜鉛やクロムなどと異なり、深さによる濃度変化は見られない。堆積物中では炭酸塩や鉄、マンガンの含水酸化物に分配される部分が顕著であった。他成分の鉛直分布の結果とも併せて報告する。

表1 Accuracy and reproducibility of 13 elements determined in JG-1.

Element	Concentration (ppm)				
	This work	S. V.	H	K-1	K-2
Fe	1.53 ± 0.05(%)	1.52	1.47	1.59 ± 0.05	1.5 ± 0.1
Cr	41.2 ± 5.4	53	56	69.7 ± 20	—
Co	4.11 ± 0.02	6.4	3.9	3.05 ± 0.3	3.8 ± 0.1
Rb	183 ± 16	181	—	192 ± 15	180 ± 10
Cs	10.7 ± 0.5	10	6.3	10.3 ± 0.5	9.0 ± 0.8
Sc	6.45 ± 0.21	6.5	6.4	6.54 ± 0.80	5.9 ± 0.4
La	22.4 ± 1.3	22	21.5	22.1 ± 0.7	24 ± 1
Ce	53.0 ± 2.4	43	40	55 ± 6	56 ± 2
Sm	4.55 ± 0.05	4.6	5.4	5.6 ± 0.4	4.2 ± 0.3
Eu	0.81 ± 0.09	0.69	0.9	0.46 ± 0.03	0.72 ± 0.05
Tb	2.5 ± 0.18	0.63	—	—	0.68 ± 0.10
Yb	1.88 ± 0.08	1.5	2.0	3.08 ± 0.4	2.1 ± 0.2
Lu	0.45 ± 0.03	0.23	0.44	0.64 ± 0.08	0.44 ± 0.06

S. V. : Standard value (geological survey of Japan, 1983)

表2

Element	N.A./A.A	N.A./F.X.
Al (%) (n=10)	1.06	
Mn (%) (n=8)	0.92	1.08
Fe (%) (n=8)	1.02	1.03
Cr (ppm) (n=8)	0.95	
Rb (ppm) (n=8)		0.97

Osaka Bay sediment

限外濾過による天然水中の微量元素の溶存状態の調査法 (都立アイトーア研) 。谷崎良元, 山崎正夫, 永塚登久

〔はじめに〕. 天然水中に含まれる各種の微量元素の物理, 化学的溶存形態を明らかにすることは, これらの元素の水生生物に対する毒性, あるいは水圏における挙動を考察する上で重要である。しかしながら, PPb あるいは 10μ 以下のV/Vで存在するこれらの微量元素の化学形態, 多元素に亘って直接分析することはきわめて困難である。我々は, 限外濾過による粒径分画法に放射能分析法を併用して, 河川水中に含まれる微量元素(32元素)の溶存状態を調べる方法を試みた。

〔粒径分画法〕. 天然水中の微量元素の存在形態はこの粒径による表1のように分類することができる。

粒径 (nm) ←———— 1 ————— 10 ————— 100 ————— 1000 —————				
分画分子量 ←———— 500 ————— 10^4 ————— 10^5 —————				
分類 例	溶 存 物 質			けん濁物質
	溶 解 物 質		コロイド物質	
無機形	金属イオン イオンペア 無機錯体	ポリヒドロキシ 錯体 ポリシケイト	各種無機コロイド (粘土, Fe_2O_3 , MnO_2 その他)	鉱物類, 土壌 粘土, 炭屑, 各種沈殿物
有機形	低分子化合物	フルボ酸 脂肪酸	アミノ酸 タンパク質 など.	各種生体物質 (酵母など)

表1. 河川水中に含まれる各種物質の粒径分布

一般に, 天然水中に含まれる物質は, 450mm のフィルターを通過する成分を“溶存物質”とし, フィルターに保持される成分“けん濁物質”と区別している。溶存物質はさらに“溶解物質”と“コロイド物質”に分類され, 両者の粒径上の境界は明確ではないが, 大略 10nm 程度とされている。限外濾過法を利用すれば 1nm 程度までの情報が得られるので, 溶存物質の分画にはきわめて有効である。

〔実験〕

- (1). 装置 ;
- 限外濾過用セル (東洋濾紙KK. UHP-150) 容量2l
 - ウльтраフィルター (直径150mm).
 - UH-05 (分画分子量 MW 500), UH-1 (MW 10^3),

- UK-10 (MW 10^4), UK-50 (MW 5×10^4), UK-200 (MW 2×10^5).
- (2). 河川水試料 ; 多良川下流域の砒石, 田園調布で採取。8 μm の孔径のミリポアフィルターで多層濾過を行った後, 限外濾過実験に使用した。
- (3). 限外濾過 ; 上記の5種類のウルトラフィルターを使用し, 河川水試料各4 l を攪拌しながら, 2~4.5気圧 N_2 ガス下で限外濾過を行い, それぞれのフィルターの場合につき, 濾液3 l, セル残液1 l を得た。
- (4). 放射化分析 ; 各濾液およびセル残液について放射化分析を行い, 32元素を定量した。

〔結果〕 各分画液(濾液)中の微量元素の分布状態の一例を, 田園調布で採取した試料水の場合について表2に示した。

Filter Element	Filter					
	0.45 μm	MW 2×10^5	MW 5×10^4	MW 10^4	MW 10^3	MW 500
TOC	3690	2440	2510	2490	840	520
Mn	71.9	68.9	64.0	65.7	58.0	49.7
Fe	55.0	11.7	11.7	9.3	6.5	3.4
Co	0.411	0.372	0.371	0.371	0.200	0.130
Zn	8.66	6.67	6.62	6.48	4.65	4.04
As	0.550	0.550	0.478	0.447	0.353	0.191
Se	0.108	0.099	0.095	0.089	0.043	0.028
U	0.0220	0.0185	0.0184	0.0174	0.0142	0.0035

表2. 各濾液中の元素濃度 Unit : $\mu\text{g/l}$

上記分析結果から, 各元素をその存在粒径別にいくつかのフракションに分類した。その一例を表3に示した。表3においいて, F(0.45 μm - MW 10^4) はコロイド状態で, F(MW 10^4 - 500) および F(< MW 500) は溶解物質(真正溶液)でそれぞれ複雑な錯体化合物(大きな分子)および単純な化合物(小さな分子, イオン)として存在する成分である。

Fraction Element	Fraction			Total
	F(0.45 μm - MW 10^4)	F(MW 10^4 - 500)	F(< MW 500)	
TOC	1200 (32.5)	1970 (53.4)	520 (14.1)	3690
Mn	6.2 (8.6)	16.0 (22.3)	49.7 (69.1)	71.9
Fe	45.7 (83.1)	5.9 (10.7)	3.4 (6.2)	55.0
Co	0.040 (9.7)	0.241 (58.6)	0.130 (31.6)	0.411
Zn	2.18 (25.2)	2.44 (28.2)	4.04 (46.6)	8.66
As	0.103 (18.7)	0.256 (46.6)	0.191 (34.7)	0.550
Se	0.019 (17.6)	0.061 (56.5)	0.028 (25.9)	0.108
U	0.0046 (20.9)	0.0139 (63.2)	0.0035 (15.9)	0.0220

表3. 微量元素の粒径別分画例 Unit : $\mu\text{g/l}$
() : percentage

弾丸鉛の中性子放射化分析

(科警研) ○岸 徹, 大木博, 及川智正, 坂田八昭,
福田和夫

1. はじめに

法科学の分野では、犯罪現場で採取された証拠資料と被疑者が所持していたり、別の犯罪現場で発見された資料との比較を行うことは、科学捜査の面から重要な課題である。これらの資料の比較を異同識別と称してその主成分、微量に含有される成分を分析してそのものの特徴点をつかみ、相互に比較・対照する方法がとられている。

放射化分析法は、多元素同時分析の特徴を有し、微量の試料からその主成分や微量成分に関する情報を得ることができ、異同識別に有用な手法であり、自動車塗膜や朱肉などの識別に應用している。

今回、弾丸鉛の異同識別の際の基礎データを取得する目的で、拳銃用弾丸鉛中の微量成分を放射化分析法により分析して比較・検討を行った。

2. 実験

(1) 試料

拳銃用実包は4社の製品/4種類を試料として用い、各実包の弾丸部を葉きょう部から取りはずし、鉛弾については、その表面から、被甲弾については、弾丸の底部から鉛部分を採取して表面をナイフで削り金属光沢面を出し、分析試料とした。各分析試料は、気送管照射用として10~30mgを、炉心照射用として1~3mgととり、それぞれポリエチレン袋に封入した。また、標準試料としては、Sb, Ag, Cu, Asの既知量を濾紙に吸収させたものを同様にポリエチレン袋に封入して用いた。

(2) 放射化分析

試料の中性子照射は、武蔵工業大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉を用いて次の2種類の条件で行った。

①気送管で60秒間照射したのを、70秒間冷却後40秒間Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を用いてγ線スペクトルを測定。

②炉心あるいはFリングで5時間照射後1日冷却してGe(Li)半導体検出器と8192チャンネル波高分析器を用いて300~1000秒間測定。

①の条件では ^{110}Ag の658 keVの光電ピークを用いてAgの、②の条件では、 ^{122}Sb の564 keV、 ^{64}Cu の511 keV、 ^{76}As の559 keVの光電ピークを用いてそれぞれ、Sb, Cu, Asの定量を行った。

3. 結果及び考察

弾丸鉛は、Pbを主成分としてSbを数%加えて硬度を高めてあり、これらの金属の地金中には、As, Cu, Ag等が不純物として混入しているため、これらの成分に由来する核種が検出された。

(1) 同一試料、ロット内でのバラツキ

弾丸1個について、異った部位から採取したものについて、弾丸内での元素

含有量のバラツキを調べたところ、Sbは $2.1 \pm 0.06\%$ 、Ag $19.1 \pm 1.3 \text{ ppm}$ 、Cu $94 \pm 24 \text{ ppm}$ であり、同一弾丸中の採取部位による成分的なバラツキはあまりなかった。

さらに、1箱中での試料間のバラツキをみるため、同じ箱から3個の弾丸をとり分析したところ、Sb $2.2 \pm 0.1\%$ 、Ag $19.7 \pm 2.9 \text{ ppm}$ 、Cu $198 \pm 94 \text{ ppm}$ であり、Cuの変動はやや多いが、Sb、Agのバラツキは小さかった。

(2) 各種弾丸鉛の比較

今回分析した4種の弾丸鉛中のSb、Ag、Cu、Asの含有量は表1に示してありであり、Sbは13試料から検出され、0.2~2.3%、Agは14試料すべてから検出され1~30 ppm、Cuは13試料から検出され22~1900 ppm、Asは7試料から検出され10~320 ppmであった。

表1. 弾丸鉛中の元素含有量

Sample	Sb	Ag	Cu	As
REM 32A	0.86%	30ppm	1500ppm	320ppm
REM 22S	0.68	22	600	100
REM 38SPL	0.65	26	1900	140
W-W 22LR	1.2	15	66	-
W-W A25	0.79	16	68	-
W-W A32	0.16	12	55	10
W-W 32S&W	2.1	14	94	-
W-W A38	0.29	20	100	-
W-W 38SPL	2.3	20	22	-
W-W 45ACP	0.21	17	70	240
W SUPER-X 38SPL	-	14	-	-
KYNOCH A25	2.3	20	540	45
ASAHI 8mm	1.2	1	130	-
ASAHI 38SPL	1.0	2	34	44

これら試料の特徴を見出すため、各試料についてSb~Ag、Sb~Cuのプロットをした結果を図1に示した。Sb~Agについては、REM社のものが比較的Ag量が多く、続いてW-W社のもの、国産のAS社のものについて、Ag含有量が他のものよりはるかに少なく、このプロットから識別が可能であった。

また、Sb~Cuのプロットにおいては、REM社のものはCu量が多く、KYNOCH社のものも比較的多く、W-W社、AS社のものはCu量が少なく、REM、KYNOCH、W-Wの相互の識別が可能であった。この結果Sb~Ag、Sb~Cuをプロットすることにより、各社で特徴的な濃度範囲があり、放射化分析による弾丸鉛相互の識別が可能であった。

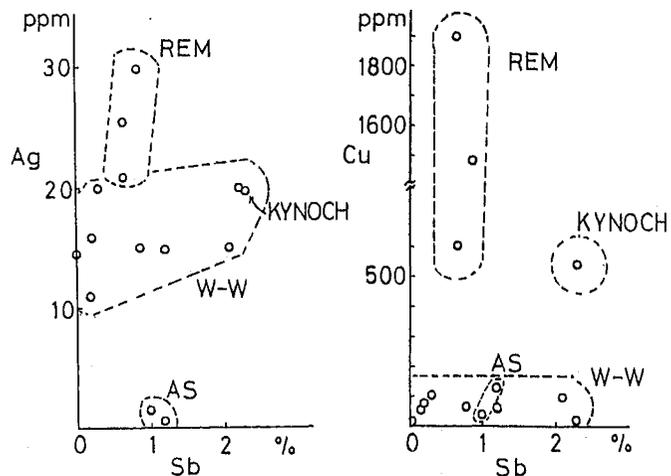


図1. 弾丸鉛中のSb~Ag、Sb~Cuの分布

PIXE分析法による
 人体臓器中微量元素の分布について
 (放医研) ○湯川雅枝、喜多尾憲助

緒言

人体組織中の微量元素の分布状態を組織の構造と関連づけて把握するために、陽子マイクロビームによるPIXE (Particle Induced X-ray Emission) 分析の応用を試みた。今回は大脳を対象として、多元素同時分析を行ない、元素の分布状態の組織内における変化や、元素間の相関について検討を行った。又、陽子線照射による試料の損傷や分析精度の検討も行った。

方法

1. 試料

大脳の組織にはFig. 1に示すように、大脳皮質と呼ばれる灰白質と髄質である白質がある。この両方の組織を含むように、右前頭葉から切り取られたサンプルを凍結乾燥し、約15mm x 15mm x 1mmの大きさの切片としてマクロフィルム上に写真用セロファンで固定して照射試料とした。この組織切片において皮質と髄質は色の濃淡として明瞭に識別でき、その境界ははっきりしていた。



2. 陽子線照射

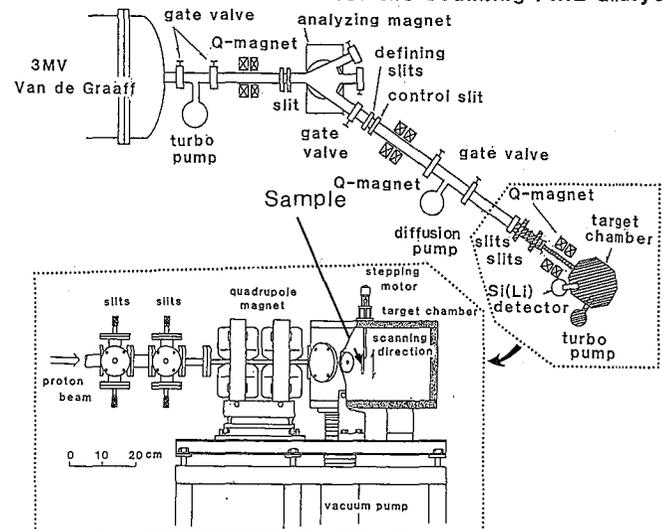
照射装置の概略をFig. 2に示す。

照射に用いられた陽子線は3MVのバンデグラーフ加速器によって得られ、四極マグネット、スリットを通して試料照射用ターゲットチャンバーに導かれる。

加速された陽子ビームのエネルギーは2.3MeV、試料上でのビームの形状は2mm x 0.2mmの長方形及び長軸3mm短軸2mmの楕円であった。ターゲットチャンバー内の真空度は約 10^{-5} torrであった。

照射試料はアルミニウムの枠にはりつけてターゲットチャンバー内のスキヤニングホルダーに取り付けられた。陽子ビ

Fig. 2. Schematic layout of the proton microprobe system for the scanning PIXE analysis



ムによるスキヤニングはチェンバー上蓋に取り付けられたステップモーターにより上下方向に試料を移動することにより行うことができる。今回の実験では試料を1mm間隔で動かしてスキヤニングラインにぞった観察を行った。ビーム電流は測定系のパイルアップをさけるために1~6nAとし、各照射位置での照射時間は試料の損傷と測定値の統計精度を考慮して5分から20分間とした。

3. X線計測

陽子線照射によって励起されたX線は試料に対して45度の角度で距離3cmにセットされたSi(Li)検出器(分解能; 5.9KeVでFWHM/65eV)及び1024チャンネルPHA(パイルアップリジエクト付き)により計測された。

結果と考察

陽子線励起により放出されたX線のスペクトルから、K, Ca, Fe, Zn, Br等のピークがみ出された。これらの元素についてピーク面積を求め、スキヤニングラインに沿ってプロットすることにより、大脳組織内での元素濃度分布の変化を観察した。結果の一部をFig.3に示す。元素によっては、大脳組織中で必ずしも濃度は一定でなく、かなりの変動がある。

ZnやCuは大脳皮質と髄質の境界附近で濃度変化を生じていることがわかった。

今回の実験条件においてはプロトンビームの当たった部分にははっきりとしたこげ跡が残り、照射中のテレビモニターによる観察と併せて照射部位の確認に役立ったが、試料切片に大きな損傷はなかった。

結語

人体組織中での微量元素の分布を観察する時に、視覚的に判別できる程度の組織学的な差違と元素分布の関連を目的とするならば、数100μm程度のビームサイズのプロトンプローブによるスキヤニングPIXE分析は非常に有用である。なお本実験に用いた装置は、プロトンマイクロプローブによるPIXE分析を行うために、ビームサイズ10μm×10μmを目標として設計されているので、微量元素の分布に関してもっと微細な構造を観察することが可能であり、微量元素の生理的役割に関する情報源としても期待できる。

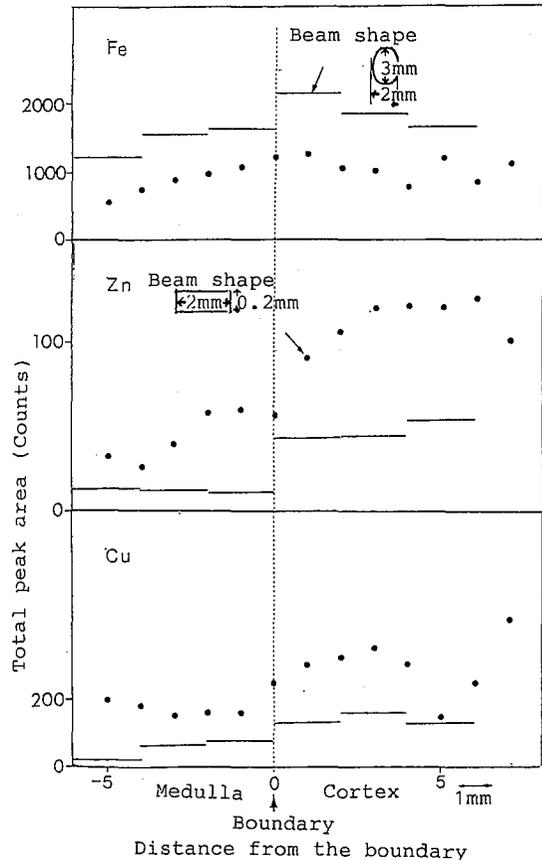


Fig.3. Concentration profiles of elements in the cerebrum across the cortex and the medulla

2B06 内標準法によるアルミニウム合金の荷電粒子放射化分析

(東北大・核理研) ○榎本和義・八木益男

1. はじめに

荷電粒子放射化分析法を簡便かつ正確な分析法として活用するためには、照射粒子の飛程をそれぞれの試料で求め補正したり、照射された電流値を測定したりといった煩わしさを解決する必要があるといえよう。まず、試料内に照射された線量を正確にモニターするには試料に均一に含まれている元素を利用するのが望ましい。また、比較試料が試料と類似の組成となるように調製するよりも、試料そのものを比較試料として利用する方が理想的である。既に演者等によって提案された新しい内標準法はこれらの点を同時に解決することができるものである。¹⁾ 本法では、 x gの定量目的元素を含む試料に定量目的元素 y gを均一に添加したものを比較試料とし、試料とともに放射化する。その際、通常の放射化分析同様に試料、比較試料ともに照射粒子の飛程よりも十分な厚みがあること、照射エネルギーおよび照射時間が等しいことが必要である。試料中に共存する別の元素を内部標準元素とし、それから生成する核種と定量目的元素から生成する核種から放射される γ 線のピーク面積比を試料および比較試料それぞれについて求め、 R および R^* とすると、未知量 x gは $x = y / [(R^* / R) - 1]$ で求められる。すなわち、式から明らかのように未知量 x gは γ 線のピーク面積比を測定するだけで定量でき定量計算がいたって簡易であるとともに、照射電流値や照射粒子の飛程の補正といった定量誤差の要因が減ることにもなる。このように、内標準法は比較試料に試料を利用するためいわゆるマトリックス効果を相殺することができ、荷電粒子放射化分析には非常に適した方法といえよう。

そこで、本研究では内標準法を各種のアルミニウム合金の陽子放射化分析に適用し、その有効性について検討することにした。

3. 実験

試料には低誘導放射能のための加速器材料として関心が寄せられている各種の市販アルミニウム合金であるAA1050, AA2219, AA5052, AA6063, AA7079の5種を選んだ。試料切削片(約200mg)は脱脂洗浄後、標準添加を均一に行うため一旦酸に溶解したうえでシリカゲルとして固化することにした。定量目的元素はTi, Cr, Fe, Cu, GaおよびZrの6元素で、それらの標準溶液を一定量試料に加えた。また試料中には内部標準元素として適当な元素がないため、核反応や生成核種の核的性質の適したものとしてYを選び、試料と比較試料にそれぞれ200 μ g加えた。これらの試料および比較試料は6M塩酸に溶解し、蒸発乾固し、最終的に2M硝酸酸性溶液2mlとしたうえで、テトラエチルシリケート2mlを加えシリカゲルとした。電子レンジおよび電気炉で乾燥後、約200mgずつ分取し直径10mmのペレットに加圧成型した。これらの試料および比較試料は13MeV陽子(平均電流4 μ A)で1時間照射した。その際、回転照射装置により同時に12個の試料を照射した。照射後、試料はアルミニウム箔に再包装し測定を行った。測定は照射後1日から約10日までの間に数回を行い、各 γ 線ピークが最良のSN比となる時点で測定した。

4. 結果と考察

定量にはYから ^{88}Y (p, n) ^{88}Zr 反応により生成する ^{88}Zr (半減期 78.4 h) からの 909 keV γ 線を内部標準に利用した。 ^{88}Zr の 909keV γ 線は照射後10日までどの測定ラウンドにおいてもSN比良く測定することができ、また定量に利用する γ 線との重なり等定量の妨害にもならなかった。Yは通常アルミニウム合金には含まれておらず、内部標準として試料に添加するうえで最適の元素といえよう。

各定量目的元素から (p, n) 反応で生成する以下に示すような核種からの γ 線、すなわち Tiは ^{48}V (半減期 15.976 d) からの 983keV γ 線、Crは ^{52}Mn (半減期 5.59 d) からの 744keV γ 線、Feは ^{56}Co (半減期 78.8 d) からの 846keV γ 線、Cuは ^{65}Zn (半減期 244.1 d) からの1116keV γ 線、Gaは ^{68}Ge (半減期 39.0 h) からの 574keV γ 線およびGaは ^{90}Nb (半減期 14.6h) からの 141keV γ 線を定量に利用した。これらの γ 線と内部標準である ^{88}Zr の 909keV γ 線とのピーク面積比を前述の定量式に代入することにより各元素の含有量を求めた。定量結果の例として、AA5052およびAA7079についてそれぞれTable 1およびTable 2に示した。分析したアルミニウム合金材は市販のパイプや板状のものであり、分析値は与えられていないので、比較のため発光分析法と光量子放射化分析法によって分析した結果も表の下欄に示した。陽子放射化分析では定量値は数パーセント以内で一致しており、精度良く分析できることが確かめられた。発光分析法はアルミニウム材料の分析に良く利用されているが、0.1%を越える含有量の元素やFe、Cu等以外は感度や正確さの点で劣っている。光量子放射化ではFe、Cuの定量感度が悪く、GaはZnによる妨害補正が大きいためこれらの元素の分析には適さないことが多い。このように、アルミニウムの合金元素として興味深い上記6元素の同時定量を、陽子放射化分析に内標準法を適用することにより精度良くかつ簡便に定量できることが示された。

Table 1. Concentrations of minor elements in aluminium alloy-AA5052 (mass%).

	Ti	Cr	Fe	Cu	Ga	Zr
No. 1	0.0100	0.173	0.224	0.037	0.0132	0.0019
No. 2	0.0103	0.176	0.214	0.031	0.0122	0.0017
No. 3	0.0104	0.176	0.224	0.032	0.0132	0.0017
Average	0.0102 ± 0.0002	0.175 ± 0.002	0.221 ± 0.006	0.033 ± 0.003	0.0129 ± 0.0006	0.0018 ± 0.0001
Other method	0.02 * 1 0.009 * 2	0.18 * 1 0.165 * 2	0.19 * 1 0.25 * 2	0.03 * 1 0.06 * 2	0.02 * 1 0.0124 * 2	ND * 1 0.0016 * 2

Table 2. Concentrations of minor elements in aluminium alloy-AA7079 (mass%).

	Ti	Cr	Fe	Cu	Ga	Zr
No. 1	0.0364	0.005	0.345	0.713	0.0100	0.0492
No. 2	0.0369	0.004	0.337	0.708	0.0113	0.0499
No. 3	0.0366	0.003	0.331	0.669	0.0090	0.0495
Average	0.0366 ± 0.0003	0.004 ± 0.001	0.338 ± 0.007	0.697 ± 0.024	0.0101 ± 0.0012	0.0495 ± 0.0004
Other method	0.04 * 1 0.0359 * 2	ND * 1 0.004 * 2	0.36 * 1 —	0.65 * 1 0.68 * 2	0.03 * 1 0.0142 * 2	ND * 1 0.0485 * 2

* 1: Emission spectrography. * 2: Photon activation analysis.

ND: Not detected.

1) M. Yagi, K. Masumoto : J. Radioanal Nucl. Chem. (A), 83(1984) 319-331.

内標準法による環境試料の光量子放射化分析

(東北大・核理研) ○榎本和義・八木益男

1. はじめに

放射化分析法は多元素同時定量の手段として活用されてきたが、他の分析法のようにいつでも、どこでも、誰でもできるものではないためにルーチン分析には適さない面がある。しかし、標準試料の公定値を得る作業においては重要な分析法のひとつとしてその役割を果たしてきた。放射化分析が今後ともこのような役割を担っていくためには各種の誤差要因を極力減らした定量法がさらに開発されることが必要といえよう。その有力な方法のひとつとして演者等は新しい内標準法を提案し、すでに光量子放射化分析への適用例として国立公害研究所(NIES)配布のPepperbushの分析を報告したが¹⁾、今回は環境標準試料として各種沈積物試料中の微量元素の光量子放射化分析に同法を適用した。

2. 実験

分析試料はNIES配布のPond Sediment、NBS配布のEstuarine SedimentおよびIAEA配布のLake Sedimentを選んだ。定量目的元素はAs、Ce、Co、Cr、Cs、Nb、Ni、Pb、Rb、Sr、Y、ZnおよびZrの13元素であり、各元素の標準溶液は高純度の金属または塩を溶解して調製した。試料約1gをテフロンビーカーに秤りとり、あらかじめ適当な濃度となるように定量目的元素の標準溶液を混合した4M硝酸酸性溶液2mlとテトラエチルシリケート2mlを加えて攪はんしゲル化した。生成したゲルは電子レンジ中で水分とエチルアルコールを蒸発させ粉末状にし、さらに400℃の電気炉中で2時間加熱乾燥した。このように調製した比較試料は約300mgずつ分取し直径10mmのペレット状成型し高純度アルミニウム箔で包んだ。未処理の試料は同様ペレットとし、比較試料とともに石英管に封入後、30MeV制動輻射で3時間照射した。照射後、各試料はアルミニウム箔で再包装しγ線測定を行なった。

3. 結果および考察

試料内に照射された線量を精度良く正確にモニターするために内部標準には試料中に均一に含まれ、γ線測定に適した核種を生成するものを選んだ。そのさい、単一のγ線だけを利用する場合、精度は高いが選択を誤ると系統誤差を含んでしまうおそれがある。そこで、本実験では高分解能γ線スペクトロメトリーの特徴を生かし環境試料中の主要成分であるNa、Mg、Ca、Ti、MnおよびFeの6元素を内部標準に選び、それぞれの元素から生成する核種のうち定量目的元素から生成する核種と同時に測定できるもので、γ線ピークの計数誤差が小さいものを利用することにした。定量に利用する核種からのγ線を測定するのに適した時期を選んで数回の測定を実施したが、それぞれの測定ラウンドで少ないときで3核種3本のγ線、多いときで7核種12本のγ線をモニターに利用した。一例としてNIES Pond Sediment中のNiの定量例をTable 1に示す。Niは⁶⁰Ni(γ,n)⁶⁷Ni反応を利用して定量された。⁶⁷Niの半減期は36.0hrで、照射後4～7日が測定に適しており、内部標準には同時に測定できる核種としてNaからの²²Na、Mgからの²⁴Na、Caからの⁴³Kと⁴⁷Ca、Tiから

の⁴⁶Scと⁴⁸Sc、Mnからの⁵⁴Mnを利用した。γ線ピークのエネルギーは表の第一欄に示した。4個の照射試料それぞれでの定量値の標準偏差はいずれも3~4%でモニターの違いによる有意差は認められなかった。そこで、各試料の定量値はそれらの値の単純平均を取ることにした。この測定ラウンドではNi以外にZn、Zr、Nb、CsおよびPbを定量した結果はNiと同様であった。以上のように、内部標準の条件と

しては元素の種類、生成核種の半減期やγ線エネルギー等よりもむしろ測定のSN比の良いことを第一条件にすべきであり、また、数多くのγ線を利用すると定量精度は若干損なわれるが、照射や測定およびピーク面積の計算等に伴う系統誤差を避けることができる事が判った。

ここでは、NIES CRM No. 2 Pond Sediment 中の13元素の定量結果を公定値等とともにTable 2に示した。参考のため右欄に各種の分析法で得られた定量結果を範囲で示した。また、括弧内の数は分析を行った研究機関の数である。公定値および参考値の示された元素について本実験の結果と比較すると、いずれの元素も良い一致を示している。公定値の示されていない元素についても定量値の再現性は良く、他の研究機関の分析値の範囲内にあることから信頼度は高いといえよう。

環境試料といった複雑な組成中の微量成分の分析等の場合、試料に類似の組成の比較試料を調製しさらに個々の照射線量を外部からモニターする必要のある比較法に比べ、試料に定量目的元素を添加するだけでよく、個々の照射試料の重量を秤ったり照射線量モニターを準備する必要のない内標準法はより簡便でかつ正確な定量法として活用できることが示された。

Table 1. Photon activation analysis of Ni in Pond Sediment by internal standard method.

Internal Standard	This work ($\mu\text{g/g}$)			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
²² Na (1275 keV)	40.2	41.5	41.4	43.7
²⁴ Na (1369 keV)	37.0	37.8	40.8	39.8
⁴³ K (373 keV)	39.5	41.2	40.6	41.4
⁴³ K (618 keV)	39.7	42.4	42.8	42.3
⁴⁷ Ca (1297 keV)	39.6	42.9	39.6	41.0
⁴⁶ Sc (889 keV)	39.2	40.1	40.3	38.9
⁴⁶ Sc (1121 keV)	37.1	40.3	39.2	38.3
⁴⁸ Sc (175 keV)	36.8	41.8	37.7	38.9
⁴⁸ Sc (984 keV)	37.1	39.7	39.5	40.1
⁴⁸ Sc (1037 keV)	38.4	39.5	39.1	40.7
⁴⁸ Sc (1312 keV)	37.2	40.7	39.4	41.0
⁵⁴ Mn (835 keV)	36.3	38.6	39.6	39.5
Average	38.2±1.4	40.5±1.5	40.0±1.3	40.4±1.5

Table 2. Concentrations of trace elements in Pond Sediment ($\mu\text{g/g}$).

Element	This work					Average	Certified	
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Value		Range (N)	
As	10.2	11.3	10.2	10.0	10.4±0.6	12±2	10.3-13.5 (12)	
Ce	35.3	35.5	35.7	36.9	35.8±0.7	105±6	37.1-47.8 (6)	
Co	26.9	28.3	27.5	27.6	27.6±0.6	27±3	23.1-29.4 (21)	
Cr	75.7	76.4	75.1	79.7	76.7±2.1	75±5	44-87 (19)	
Cs	3.69	3.61	3.68	3.65	3.66±0.03		2.64-4.7 (9)	
Nb	5.80	6.14	5.98	6.07	6.00±0.14			
Ni	38.2	40.5	40.0	40.4	39.8±1.1	40±3	30.1-41.8 (10)	
Pb	103	104	100	102	102±2	105±6	82-119 (13)	
Rb	40.2	39.6	40.3	44.4	41.2±2.2	(42)	37-50 (12)	
Sr	109	108	113	117	112±4	(110)	76-130 (8)	
Y	24.6	24.6	24.4	25.5	24.8±0.3		20-26.7 (3)	
Zn	334	349	329	335	337±9	343±17	290-382 (20)	
Zr	102	107	109	106	106±3		102-132 (4)	

(東北大・核理研) ○八木益男・榎本和義

1. 以前提案した標準法としての安定同位体希釈放射化分析法¹⁾、定量目的元素のある濃縮同位体の一定量をあらかじめ試料に加え、その元素の同位体存在比を変化させたいので放射化し、定量目的元素の二つの同位体から生成した放射性同位体の生成比が濃縮同位体を加えない場合に較べてどの程度変化するかを測定し目的元素を定量する方法である。この方法における比較標準は試料自身に濃縮同位体がスパイクされて調製されるから、目的元素の一つが内部標準として利用されることになり、結果として、試料および比較標準間の照射線量、自己遮蔽効果あるいはマトリックス効果等の補正は不必要となる。したがって、この方法は原子炉中性子、荷電粒子放射化ばかりでなく光量子放射化等広い範囲の放射化分析に適用できるという特色を持つ。

しかしながら、光量子放射化による場合は上記自己遮蔽効果あるいはマトリックス効果は本来無視できると考えられるから、このような場合には全く別の観点に立った新たな式の導入ができるものと期待される。そこで本研究においては、自己遮蔽効果あるいはマトリックス効果等が全く無視できる系における安定同位体希釈放射化分析法を基礎的に研究するとともに、それを Coal Fly Ash および Lake Sediment 試料の光量子放射化分析に適用し、その有用性を実証することを試みることにした。

2. 定量目的元素は原子量 M で核反応を通して容易に放射性同位体に変換する少なくとも二つの同位体 M_1 および M_2 で構成されていると仮定する。この元素 x g を含む試料に原子量が M^* で M_1 同位体構成比 θ_1^* および M_2 同位体構成比 θ_2^* の M_2 濃縮同位体の少量、 y g をスパイクし放射化すると、上記同位体から生成する放射性同位体の放射能比、 $R^* = a_1^* / a_2^*$ は次式で与えられる。

$$R^* = \frac{a_1^*}{a_2^*} = \frac{[(x\theta_1 A/M) + (y\theta_1^* A/M^*)] F^* \sigma_1 [1 - \exp(-\lambda_1 t)]}{[(x\theta_2 A/M) + (y\theta_2^* A/M^*)] F^* \sigma_2 [1 - \exp(-\lambda_2 t)]} \quad (1)$$

ここに A はアボガドロ数、 F^* は照射粒子線束で $\int_{E_0}^{\infty} \phi(E) dE$ で与えられ $\phi(E)$ は E 、 dE 間の粒子数、 σ_1 および σ_2 は核反応断面積で $\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE / F$ で与えられ $\sigma(E)$ は粒子エネルギーの関数、 λ_1 および λ_2 は壊変定数、 t は照射時間である。一方、定量目的元素を含む試薬の任意量がとられ、それには同元素の z g が含まれており、上と同じエネルギースペクトルを持った粒子線束 F で照射された場合は、生成する二つの放射性同位体の放射能比、 $R = a_1 / a_2$ は上と同様次のように示される。

$$R = \frac{a_1}{a_2} = \frac{(z\theta_1 A/M) F \sigma_1 [1 - \exp(-\lambda_1 t)]}{(z\theta_2 A/M) F \sigma_2 [1 - \exp(-\lambda_2 t)]} \quad (2)$$

ここで、(1)式を(2)式で除すと放射化に重要な項はすべて消去されてより簡易な次式を得ることができる。

$$\frac{R^*}{R} = \left(\frac{\theta_2}{\theta_1} \right) \frac{(x\theta_1/M) + (y\theta_1^*/M^*)}{(x\theta_2/M) + (y\theta_2^*/M^*)} \quad (3)$$

(3)式を書きかえると最終的にはxに関する次式をうる。

$$x = y (M/M^*) (\theta_2^*/\theta_2) [(R^*/R) - (\theta_1^*/\theta_1) (\theta_2/\theta_2^*)] / [1 - (R^*/R)] \quad (4)$$

(4)式は少し変形して示してあるが、実は以前提案した標準法における式と同じである。それゆえ、自己遮蔽効果あるいはマトリックス効果を考慮した系および無視した系では全く同じ式が適用できることになる。この式ではR*/R比が測定によって求められるならば他は既知数故xは簡易に求められることを示す。(4)式のように一般式で示すと極めて複雑な式に見えるが、既知数を代入するとずっと簡単な式となる。いうまでもなく、この方法は原理的に同一試料中の多元素同時定量にも利用できる。

3. ⁴⁸Ca (78.4%), ⁸⁷Rb (98.00%), ⁸⁶Sr (96.89%) および ¹⁴²Ce (83.10%) の濃縮同位体をスパイクとして用いることにより NBS製 SRM-1633a Coal Fly Ash および IAEA製 SL-1 Lake Sediment 試料中のCa, Rb, SrおよびCeの光量子放射化による同時定量を試みた。各試料はそれぞれの濃縮同位体の適量をスパイクした後、テトラエチルシリケートによりゲル化し乾燥し粉末化した。一方、比較標準は各定量目的元素を含む試薬の任意量をそれぞれとり混合し試料同様に処理し乾燥粉末にした。得られたそれぞれのシリカゲル粉末は直径10mmのペレットに加圧成型し、高純度アルミニウム箔に包み、30MeV制動輻射によりそれぞれ3時間づつ白金コンバータの後10cmの位置で照射した。RおよびR*はCaの場合、373 または 617 keV (⁴³K)/1297 keV (⁴⁷Ca)、Rbの場合、881 keV (⁸⁴Rb)/1076 keV (⁸⁶Rb)、Srの場合、388 keV (^{87m}Sr)/232 keV (^{86m}Sr)、またCeの場合、166 keV (¹³⁹Ce)/145 keV (¹⁴¹Ce) 光電ピーク面積比として求めた。本法による両試料における各元素濃度の定量結果は Table 1に示した。

Table 1. Determination of Ca, Rb, Sr and Ce in coal fly ash and lake sediment.

Sample	Concentration of element (ppm)			
	Ca	Rb	Sr	Ce
NBS SRM 1633a Coal Fly Ash	11340	132.3	819.8	172.2
	11270	130.8	803.3	172.8
	11470	138.4	790.2	170.0
(Average)	11360 ± 100	133.8 ± 4.0	804.4 ± 14.8	171.7 ± 1.5
(C. V.)	11100 ± 100	131 ± 2	830 ± 30	(I. V. : 180)
IAEA SL-1 Lake Sediment	3281	100.6	80.27	113.1
	3295	101.6	83.76	110.7
	3341	101.5	84.65	109.5
(Average)	3306 ± 31	101.2 ± 0.6	82.89 ± 2.32	111.1 ± 1.8
(C. V.)	(I. V. : 2500)	113 ± 11	(I. V. : 80)	117 ± 17

1) K. Masumoto, M. Yagi : J. Radioanal. Chem., 79 (1983) 57-68.

(阪府放中研) 穂 和子, 岡 喬

I. はじめに 泉州沖5kmの地域に関西国際空港の建設が計画され、運輸省が三港湾局がボーリングを掘削し、これら試料について阪大中在古教授を中心として微化石、ナンノ化石総合調査、火山灰調査、古地磁気調査などが実施された。次々には中在古教授の希好意により海底から100m深さまでの試料を入手し、これら試料についてウラン系列核種(^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb)、トリウム系列核種(^{232}Th , ^{228}Ra)、 ^{40}K の放射能濃度分布、含有鉱物組成、灼熱減量を測定し、中在古らの地層、ナンノ化石、年代等の調査結果と比較検討することから、堆積物における天然放射核種濃度の分布の相関を基にして、古環境の類推、年代測定ができることが判明してきたので報告する。

II. 方法 岸和田沖約75km、海底面196mの地質で採取された柱状試料の底面から99.8mの深さまでの49個の堆積物試料について、前回同様ウラン系列、トリウム系列核種、 ^{40}K の放射能濃度を平板型および同軸型半導体検出器を用いてα線スペクトロメトリーにより、鉱物組成を幹式X線分析法により、有機物含有量を灼熱減量により調べた。

III. 結果および考察 第1回に ^{238}U , ^{226}Ra , ^{40}K の放射能濃度、 ^{238}U に対する ^{210}Pb の放射能比、灼熱減量の深度変化を、更に中在古らによって調べられた地層を併記した。 ^{40}K の濃度は前回も報告したとおり(第2回参照)灼熱減量と負の相関を示し、 ^{40}K の濃度が高い場合は長石の含有量も高く、炭酸カルシウムの含有量は低く、冷涼な気候と一致している。冷涼な気候では岩石の風化は速まず、海面は低く炭酸カルシウムの成長度も低いためと考えられる。

^{238}U の濃度は炭酸カルシウムあるいは雲母類の含有量が高い場合に高い傾向を示し、炭酸カルシウムの含有量が高く ^{40}K の濃度が低い場合は温暖な気候に対応している。一方、雲母類の含有量、 ^{40}K の濃度が高い場合は炭酸カルシウムはほとんど認められず陸の堆積物の特徴を示し冷涼な時期に対応している。温暖な気候では岩石の風化が早く、海底面も高いため粒径の細かい堆積物が多く、 ^{40}K の濃度は低く、生物活動が盛んで炭酸カルシウムの沈澱は多く ^{238}U も沈澱すると考えられる。 ^{226}Ra は第3回に示すとおり特定の深度を除外すると ^{40}K と高い相関を示し、 ^{210}Pb は陸の土壤に由来すると考えられる。

第1回に示されている ^{210}Pb と ^{238}U の放射能濃度比は深度に従って次第に増加し1に近付き、その後1に近い位の傾向を示している。この傾向は ^{238}U が堆積物に到達する場合には ^{234}U , ^{230}Th まで放射平衡の状態にあり、 ^{226}Ra - ^{210}Pb が成ると仮定した場合に一致する。

各核種に因る上記の事項は23m付近の深度において見いだされた亜炭層には適合しない。

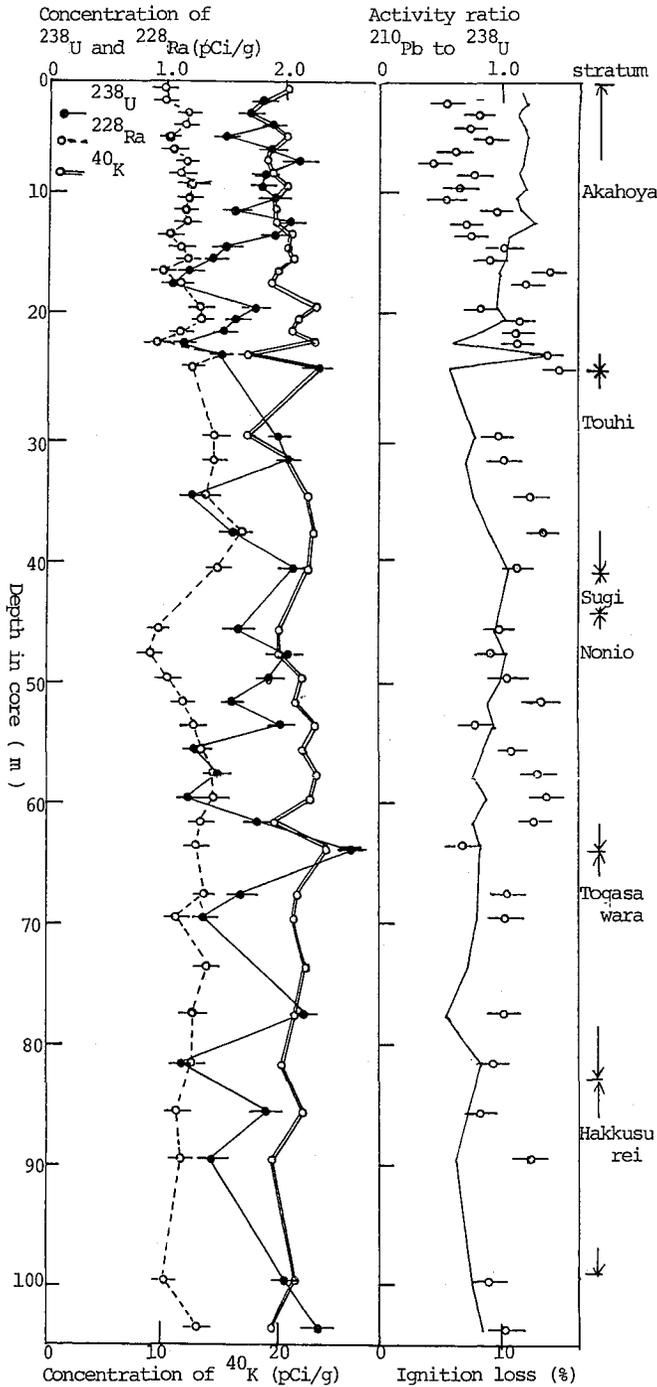


Fig. 1

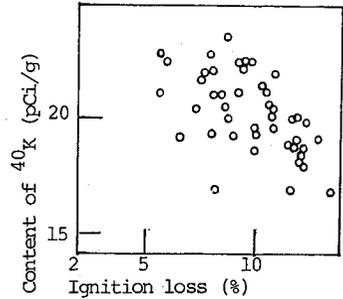


Fig. 2

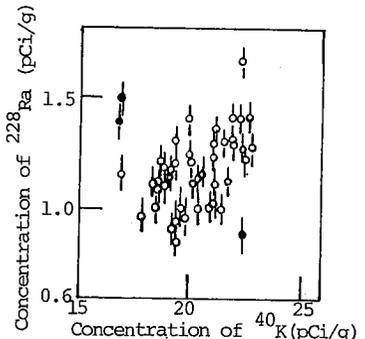


Fig. 3

IV. 結語 以上のとおり ^{238}U - ^{210}Pb の放射能濃度比、 ^{40}K の深度変化、 ^{40}K と ^{228}Ra の放射能濃度の関係等に基づいて、地層の変化が判明し、おおよその年代、古気候が類推できることかわかった。

貴重な試料を提供下さり、総合調査報告書を敬示下さりまして中在吉先生に感謝の意を表します。

放射研 ○平野茂樹、松葉清江、小柳 卓

緒言、海水中に放出された ^{60}Co の物理化学的挙動を解明することを目的として研究の一環として今回は2価の陽イオンの状態で海水中に導入された後の ^{60}Co の酸化状態について検討を加えた。原子力施設に起因する放射性コバルトは放出口の近くの底質に吸着して存在し、 ^{137}Cs と比較すると放出口から離れるにつれ急激に減少する事がフィールドサーベイにより知られている。この事実は恐らく放出された ^{60}Co が無機イオンのまま吸着したものと考えられるが、後に述べるように $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ の変化が生じている可能性もある。

海水中の天然のコバルトの物理化学的挙動については多くの報告があり、放射性コバルトの物理化学的状态を推定するのに非常に役立つ。近年、マンガン団塊に濃縮されている安定コバルトが Co(III) の状態である事が報告されており、これはマンガン団塊にコバルトが吸着された後に $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ の変化が起ると説明されている。周期律表で位置が隣りあっている鉄とニッケルと比較した場合、海水中で鉄は大部分が3価であるのに対し、ニッケルは2価である。コバルトも海水中では2価であると言われているが、海水中の濃度はニッケルより1桁低いのはコバルトが3価の状態を取り得るからではないかと考えられる。マンガン団塊に含まれるコバルトは団塊の表面に吸着されてからMnの触媒作用により $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ の変化が起るとされている。しかしながら、海水の酸化電位、PH等からコバルトの酸化状態について簡単な計算を行うと2価のコバルトの存在が予想される。もちろん Co^{2+} イオンとして存在する可能性はほとんど無いが海水のPHにおいて Co(OH)_2 等の形で比較的安定に存在する可能性がある。天然の安定コバルトの大部分(27%)が有機態で海水中に存在すると言われているが、無機イオンとして海水に放出される放射性コバルトは天然の安定コバルトの無機イオンのフラクションと挙動を共にすると考えて良いだろう。

実験方法、実験は0.22μgミリポアフィルターで予め懸濁物を除去した海水に2価の ^{60}Co をスパイクして行った。また担体の影響を見るために必要に応じて CoCl_2 の水溶液を実験海水に添加した。また0.67Mの NaClO_4 水溶液についても同様に ^{60}Co をスパイクしてコバルトの酸化状態の変化を検討した。

陽イオン交換バッチ法とオキシニードロホルム溶液を用いた溶媒抽出法により海水あるいは NaClO_4 水溶液に添加された ^{60}Co の酸化状態の変化を観察したが、まずバッチテストについて述べる。先に述べた実験海水25mlと樹脂1.00g (Biorad, AG50W-X8, Na型, 50~100メッシュ, 75°Cで乾燥したもの)を100mlの共栓三角フラスコに取り20±0.1°Cの恒温槽で2時間振とうした後、上澄液1mlの放射能計数率から常法により分配係数を求めた。

溶媒抽出法、コバルトは中性の水溶液から2価でも3価でもオキニードロホルム溶液に良く抽出される。ドロホルム相に抽出されたコバルトをPH4に調整

した 0.001 M の EDTA 水溶液で逆抽出するとその状態のものは有機相に留まる。この関係を利用して海水中の ^{60}Co の酸化状態の変化を観察した。オキシニークドロホルム溶液は 0.2 M の濃度で用い、抽出時間は 3 分で十分であった。逆抽出のために 0.001 M の EDTA 水溶液を調整し、稀硫酸で pH 4 に調整した。逆抽出の振とう時間は 1 分とした。また、 NaClO_4 水溶液の pH を調整するために少量のホウ酸-ホウ酸ソーダ緩衝液を用いた。

実験結果および考察。Fig. 1 に 0.67 M の NaClO_4 水溶液中の ^{60}Co について陽イオン交換バッチテストを行った結果を示す。溶液の pH を上げていくと 7.5 付近から分配係数の値が急激に上昇するのが見られる。通常、水溶液の pH を上げるとある値から陽イオンの加水分解が始まりその結果分配係数の値が下がるが、Fig. 1 に示される分配係数の上昇は $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ の変化を示すと考えられる。しかしながら、一般に遷移金属元素は加水分解すると吸着し易い性質があるので高い pH における分配係数の上昇が必ずしもコバルトの酸化状態の変化を示すものではないかもしれない。そこで、溶媒抽出法を用いてコバルトの酸化状態の変化を観察した。Fig. 2 に海水に添加した $^{60}\text{Co}^{2+}$ イオン（担体 Co^{2+} イオンを含む）について、抽出-逆抽出の結果を示す。縦軸には逆抽出の結果有機相に残ったコバルト、すなわちその割合のコバルトの割合を取り、横軸には最初に海水に添加した安定 Co^{2+} イオン濃度を取っている。担体コバルトの濃度が減少するとその割合のコバルトの割合が増加する傾向があるが、 Co(II) はキレート抽出の際に Co(III) に酸化される傾向があり、従ってこの場合も逆抽出で有機相に残ったコバルトが元の水溶液中の Co(III) の量に直ちに比例するものではないが、aging すると Co(III) の割合の増加する傾向が観察された。

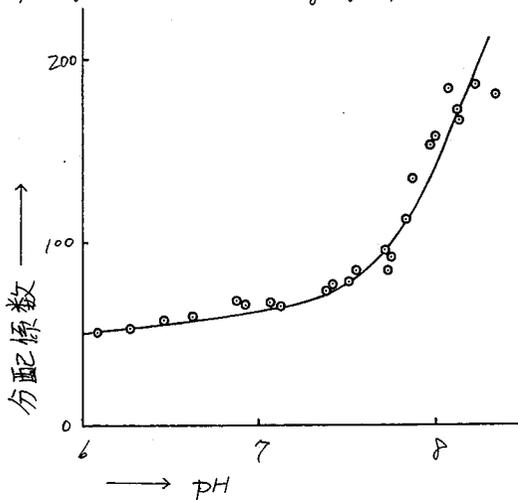


図 1. NaClO_4 水溶液の pH 変化におけるコバルトの陽イオン交換樹脂に対する分配係数の変化。

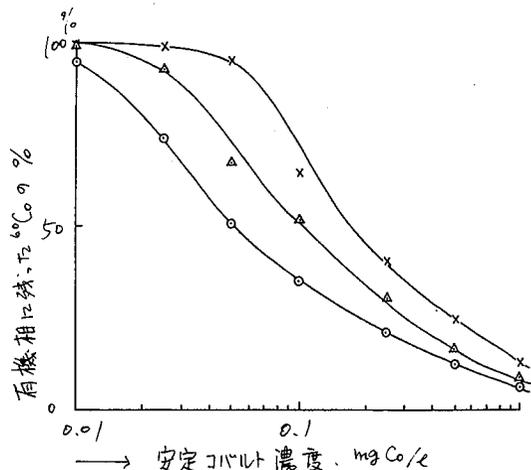


図 2. オキシニークドロホルム抽出に続く EDTA 逆抽出により有機相に残存したコバルトの割合。

Aging Time
 ○ 5 days
 △ 10 days
 × 15 days

〈序論〉

環境中にある ^{90}Sr の分析が要求されているが、 ^{90}Sr 及びその娘核種の ^{90}Y はともに純ベータ放射体であり、また環境中にはベータ線計測の際に妨害となる Ra が存在する。その上、試料の種類によっては Ca が多量に含まれる場合もあり、こうした理由から現行の ^{90}Sr 分析法では煩雑な沈殿分離操作を必要とし、しかも ^{90}Sr - ^{90}Y 放射平衡の成立を待たねば分析結果を得るまでにかかりの日数を要する。本研究は分析業務の省カ化及び分析時間の短縮化をはかるため、迅速自動分析に適すると考えられる分析法を開発することを目的とし、ジベンゾ-18-クラウン-6架橋樹脂を用いる液体クロマトグラフ法による ^{90}Sr 分析法について研究した。

〈実験〉

ジベンゾ-18-クラウン-6架橋樹脂はギ酸中で硫酸を触媒としてジベンゾ-18-クラウン-6をホルムアルデヒドと付加縮合させて合成した。樹脂を粉碎した後メタノールに沈降させ、パイレックスガラス製カラムに充填した。各種の硝酸塩の水溶液を試料とし、カラムに着点後含水メタノールで溶離を行なった。検出器としては示差屈折計及びプラスチック・シンチレータ・フローセルを使用した。試料溶液中の ^{90}Sr を定量する場合には Sr フラクションを分取して蒸発乾固し、低バックグラウンド・ベータ線スペクトロメータによる計測を行なった。

〈結果及び考察〉

アルカリ土類金属元素の Ca 、 Sr 、 Ba はメタノール系で常に Ca 、 Sr 、 Ba の順に溶離された。100%メタノールでは Sr と Ba の溶離ピークはかなり幅広く、溶離に長時間を要したが、含水メタノールでの溶離では各溶離ピークは鋭くなり、溶離時間も短縮された。この効果は含水率が高いほど、またカラム温度が高いほど顕著であった。但し、含水率が高すぎると樹脂粒が収縮するため通常は含水率を5%とし、40°Cで溶離を行なった。溶離曲線の一例を図1に示すが、 Ca と Sr の溶離ピークはほとんど重ならない。 Sr と Ba の溶離ピークのすそは多少重なるが、環境試料中の Ba の存在量は小さいのでこれは問題にならないだろう。 Ra とその壊変生成物の Pb にはベータ線と放出する核種があるが、 Pb は Ba より遅れて溶離され、 Sr の溶離ピークには全く重ならなかった。 Ra はイオン半径から予想すると Pb より遅れて溶離されるものと思われる。アルカリ金属の Na と K は Pb よりむしろ先に遅れて溶離されたが、 La と Y は樹脂にほとんど吸着せず速かに溶離された。一方、 Sr 担体を含む ^{90}Sr - ^{90}Y 試料溶液では ^{90}Sr のみが溶離され、長時間溶離を続けても ^{90}Y はカラムから溶出しなかった。それは硝酸を添加した含水メタノールでは溶離された。

以上のことから分析試料溶液をカラムに着点し、含水メタノールを流して Sr フラクションを分取し、ベータ線スペクトルを測定して ^{90}Sr からの ^{90}Y の生成を追跡することにより ^{90}Sr の定量が可能である。なお、 Sr フラクション分取後、硝酸添加の

含水メタノールで90%その他を溶出させ、カラムを再生すれば分析を繰返すことができる。また、試料溶液中のCaとSrの濃度と溶離ピーク面積との間には1~10 mg/mlの濃度範囲でともに直線関係が得られることから本法によるCaとSrの同時定量も可能である。以上はすべて硝酸塩を用いた場合の結果であるが、塩化物の場合にはCaとSrの溶離ピークのテーリングが著しいことから詳細には検討しなかった。

数種の灰化試料と風乾細土から塩酸、硝酸又は水酸化ナトリウムを用いて抽出したアルカリ土類金属元素をシュウ酸塩として回収し、炭酸塩を経て硝酸塩とした。その水溶液について得られた溶離曲線の一例を図2に示すが、分析試料の種類によってはSr担体はかなり含まれており、ベータ線計測の際に担体による吸収を考慮することが必要である。

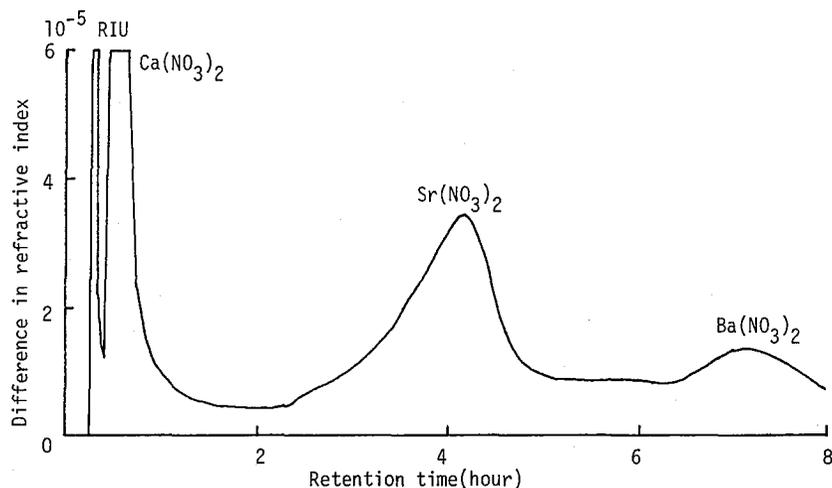


Fig. 1. Elution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ with 95% methanol

Sample: (10 mg Ca^{2+} + 10 mg Sr^{2+} + 10 mg Ba^{2+}) / ml of H_2O , 0.05 ml
 Column: 3 mmφ x 500 mm Pressure: 33 kg/cm²
 Flow rate: 0.18 ml/min Temperature: 40°C

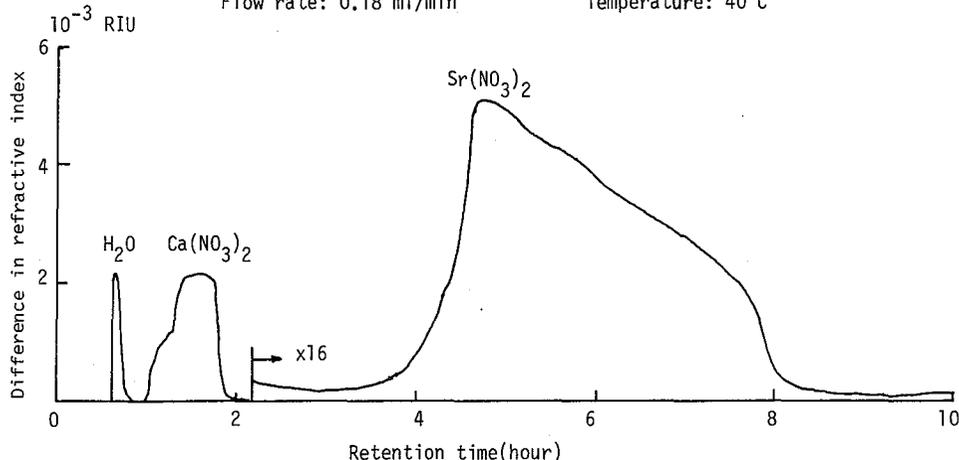


Fig. 2. Elution of sample solution obtained from ashed "Hondawara" with 95% methanol

Sample: 1.35 ml Column: 3 mmφ x 500 mm Pressure: 50 kg/cm²
 Flow rate: 0.16 ml/min Temperature: 40°C

南極いん石中の A1-26 の測定と落下年代の推定

(金沢大理 LLRL) ○小村 和久・陳 国龍・阪上 正信

南極の昭和基地に近いやまと山脈および Victoria Land の Allan Hills 周辺地域を中心に、これ迄 約6000個に及ぶいん石が採取されている。これらいん石中の宇宙線生成核種の測定は、宇宙線による照射を受け始めてからの年代や地表(氷上)へ落下してからの経過年代、いん石の落下頻度やシャワーの広がり、氷床の移動や消耗の速度等の研究に有用である。

宇宙線生成核種のうち非破壊 γ 線測定が可能な A1-26 と、中性子放射化法により感度よく測定出来る Mn-53 は比較的多くの測定がなされているが、それでも採取されたいん石のほんの一部にすぎない。演者らは、国立極地研究所所有の重量 60g 以上の比較的大きい南極いん石 27試料について A1-26 (及びK-40, Cs-137)を測定し、これらの結果とすでに測定されている Mn-53等のデータをもとに南極いん石の宇宙線照射年代および落下年代等について検討したので報告する。

【測定法】

A1-26 は通常2個の大型の NaI(Tl)検出器を対置し1808keV γ 線(99.7%)と 511keV γ 線(164%)のCoincidence (或いは sum-coincidence)測定で定量されている。同時計数による計数効率の低下を避けるとともに K-40, Cs-137 も同時に測定するため本研究では Ge(Li) 検出器 (相対効率16%、後に19%) による singles 測定によりこれらの核種の定量を行った。

大きさも形状も不規則ないん石の非破壊 γ 線測定のさいに最も重要なことは、それぞれのいん石について γ 線の検出効率を出来るだけ精度良く求めることである。いくつかの試行錯誤のすえ U, Th, K をかなり多量に含んでいる工作用の粘土を標準線源に用い、これと金属 Ni 粉末を混合していん石との比重の違いを調整して作成した模擬線源を用いて検出効率を求める方法を考案した。

いん石試料は約10,000分(1週間)、模擬線源は 2,000-4,000分の γ 線測定を行うことにより統計誤差 5-10% で A1-26 を定量した。

【測定結果】

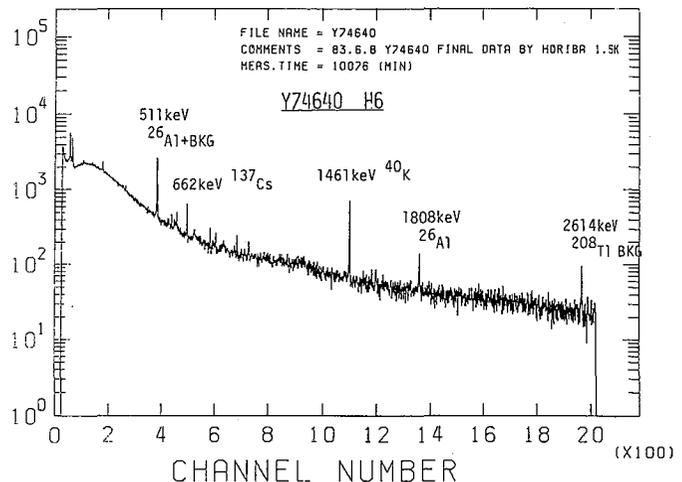
図1に γ 線スペクトルの例を示す。A1-26 の 1808 keV と 511 keV γ 線、K-40 の 1461 keV γ 線その他、フォールアウトの Cs-137 からの 662 keV γ 線が検出されている。Cs-137 による汚染はどの南極いん石にも例外なく見られるので、Cs-137 の値は種々の地球物質による表面汚染の程度を知る指標となる。

表1に A1-26(dpm/kg), K(%), Cs-137(cpm) の測定結果を示す。

図1.

南極いん石の γ 線スペクトルの例

試料 : Yamato-74640 (H6)
 重量 : 125.9 g
 測定時間 : 10,076 min.
 A1-26 : 43 ± 4 dpm/kg
 K : $0.064 \pm .004$ %
 Cs-137 : $0.076 \pm .006$ cpm



A1-26の飽和放射能はいん石の種類(L, H)、宇宙線照射を受けたときの母体の大きさや母体中の深さ等によって異なるが、chondriteの平均は60 dpm/kg前後である。今回測定した南極いん石中のA1-26含有量は29-75dpm/kgの広い範囲に及んでいる。南極いん石でA1-26が著しく低いものが見出されたが、落下時にA1-26が飽和に達していたとすれば、A1-26の値が低いのを落下してからの年代が大きいことに帰することが出来る。しかし宇宙線照射の期間が短かく飽和に達していない場合には宇宙線照射年代についての情報なしには落下年代を求めることは困難である。これは通常宇宙線照射により生成する希ガスの同位体Ne-21やHe-3、K-40などの測定で求められているが、この外にA1-26と他の宇宙線生成核種、例えばMn-53、Cl-36、Be-10等とのpairから照射年代と落下年代を求めることが出来る。

図2にA1-26の値と公表されているMn-53の値から図上で簡単な方法でそれぞれの年代を求める方法を示す。ここでは、いん石の型によるA1-26 Mn-53の飽和値の違いを無視してA1-26は60dpm/kg、Mn-53は430 dpm/kg-Fe+Ni/3とした。

宇宙線照射によりA1-26とMn-53の放射能は図中の最も下に位置する成長曲線に沿って時間とともに増加するが、地表への落下によってその成長は止り、以後はそれぞれの照射年代によって決まる値を出発点として左下方向に引いた曲線を辿って減衰する。両対数グラフを用いればこの減衰曲線は直線となる。

飽和放射能に対して測定値をプロットすれば、図から照射年代と落下年代を容易に求めることが出来る。いくつかのいん石はここで仮定した飽和値を超えているが、これはおそらく用いた飽和値が不適当なためであろう。

A1-26とMn-53はいずれも低エネルギーの核反応で生成し、いん石中での深度分布も互いに類似していると考えられるので、飽和値が不適当なときには両対数グラフ上にプロットした点を通る傾き45°の直線に沿って移動させることで補正を行うのが有効な方法であろう。このようにして求められた宇宙線照射年代、落下年代は他の方法による値と矛盾しなかった。既に宇宙線照射年代が得られている場合にはその値を照射年代としてプロットすれば、より確かな落下年代を得ることが出来る。

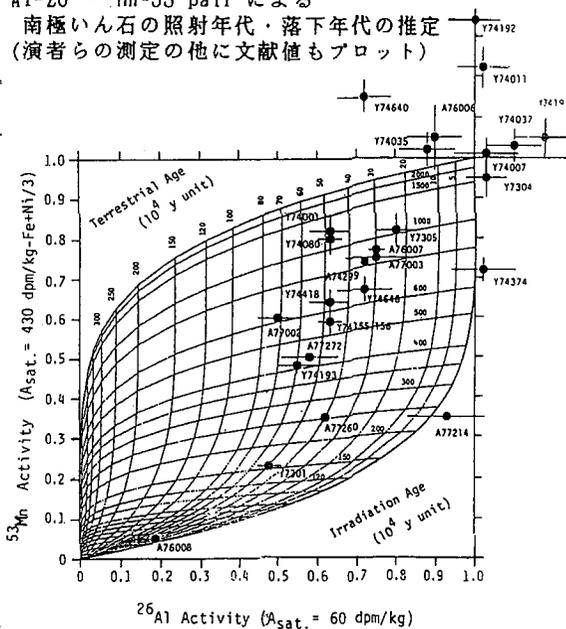
A1-26とCl-36、Mn-53とCl-36のpairについても同様の試みを行った。

図 2.

表 1. 南極いん石中の A1-26, K およびポールアウト Cs-137

南極いん石	種類	重量 (g)	A1-26 (dpm/kg)	K (%)	Cs-137 (cpm)
Allan Hills -766	H6	562.8	54 ± 4	.086 ± .005	.469 ± .008
Yamato-7305	L6	733.8	44 ± 4	.088 ± .005	.415 ± .012
-74001	H5	244.8	38 ± 3	.067 ± .004	.440 ± .007
-74007	L6	147.3	62 ± 5	.080 ± .005	.267 ± .007
-74010	Diogenite	275.9	72 ± 5	.001 ± .002	.116 ± .005
-74011	Diogenite	197.7	61 ± 4	.001 ± .002	.117 ± .004
-74035	L6	101.0	53 ± 4	.069 ± .005	.263 ± .006
-74036	L6	195.0	29 ± 3	.085 ± .004	.598 ± .009
-74037	Diogenite	544.6	66 ± 4	<.002	.140 ± .005
-74038	H5-6	198.4	35 ± 3	.046 ± .005	.354 ± .006
-74088	L6	236.0	41 ± 3	.081 ± .003	.122 ± .007
		249.6	38 ± 2	.069 ± .003	.103 ± .006
-74156	H4	707.7	35 ± 3	.065 ± .004	.551 ± .010
		463.5	40 ± 4	.077 ± .007	.234 ± .007
-74191	L3	862.2	71 ± 5	.104 ± .006	1.774 ± .030
-74192	H5	347.3	60 ± 4	.059 ± .007	.216 ± .010
-74193	H5	128.2	33 ± 3	.065 ± .008	.294 ± .010
74374	H6	113.3	61 ± 5	.074 ± .008	.137 ± .005
-74640	H6	125.9	43 ± 4	.064 ± .004	.076 ± .006
-74646	LL6	183.3	43 ± 4	.074 ± .004	.427 ± .011
-74647	H5	100.8	52 ± 4	.071 ± .011	.252 ± .007
-74650	L6	160.5	51 ± 4	.074 ± .009	1.131 ± .022
-74663	L6	99.9	40 ± 4	.077 ± .013	.147 ± .007
-75011	Eucrite	62.9	72 ± 6	.043 ± .002	.583 ± .014
-75015	Eucrite	77.2	75 ± 6	.041 ± .002	.578 ± .011
-75028	H3	112.7	50 ± 4	.076 ± .008	.266 ± .006
-75032	Diogenite	104.9	73 ± 4	.012 ± .002	.977 ± .019

A1-26 - Mn-53 pair による南極いん石の照射年代・落下年代の推定 (演者らの測定の他に文献値もプロット)



環境中に存在する放射性核種の定量(8) 浮遊粉塵と降下物の比較

(名大理・名大アイントープセンター) 〇古川路明・小島貞男

1. 環境中に存在する放射能に関連する調査研究は広くおこなわれているが、なおはっきりしていないことは多い。我々は1974年以来多くの環境試料中の放射性核種の定量を続けてきているが、今回は浮遊粉塵試料と降下物試料の比較について報告する。従来この二つの試料からは同じような知見が得られると考えられてきているが、1984年春に採取された降下物試料からは予想よりも高い濃度の ^{137}Cs が検出される一方で、浮遊粉塵の試料にはそのような異常性が認められないことが明らかとなってきた。ここでは ^7Be と ^{137}Cs の二つの核種に注目して、大気圏からこれらの核種が地上に降下する機構についても考察する。

2. 試料の採取は名古屋大学理学部A館屋上においておこなわれた。浮遊粉塵の採取はStaplex社製のハイ・ボリューム・サンプラーを用いておこなわれ、1974年以來続けられている。フィルターはグラス・ファイバー濾紙を用い、1~3日間にわたって1500~4000 m^3 の空気を通した。降下物試料の採取は1981年4月に開始され、0.56 m^2 の面積をまつホーロー・バットを利用しておこなわれている。試料は15~25日毎に集められ、定性濾紙で濾過して得た「残さ」の試料と3液を蒸発して得た「3液」試料とに分けて測定に供した。3線スペクトルの測定は堀場製作所製の $\text{Ge}(\text{Li})$ 半導体検出器(50 cm^2)と日立製作所製の2048チャンネル波高分析器を用いておこなった。計数効率の決定には ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{57}Co 、 ^{65}Zn などの標準溶液と KCl などを使用した。

3. 得られた測定結果は壊変率(Bq)に換算し、浮遊粉塵中の濃度は dpm/m^3 、降下物中の放射能は $\text{Bq m}^{-2} \text{d}^{-1}$ の形で表わした。前者については昨年の討論会において報告した通り、 ^{137}Cs 濃度は成層圏における平均滞留時間1年で減少しているように見え、特にいぢじると異常はみられていない。 ^7Be 濃度についても、降水量の大きい時期に減少することと春期にやゝ増加することを考えれば、特に変わった傾向はでない。

一方で降下物の測定からは興味ある結果が得られている。表1に代表的な試料について「3液」と「残さ」の各試料の中のいくつかの核種の定量値を示した。 ^7Be は主として「3液」の中に集り、 ^{95}Zr 、 ^{144}Ce は「残さ」の中に残っているのに対し、 ^{54}Mn 、 ^{137}Cs は双方に分布していることがわかる。このように各々の元素が分布する理由は主としてその化学的性質に由来するものと考えているが、 ^7Be については必ずしもそれだけでは説明しにくい。 ^7Be とその他の核種が付着している粒子が異なっている可能性は十分あり、そのために ^7Be が降水中に溶けやすいものとも考えられている。1981年以後の ^7Be と ^{137}Cs の降下量の時間変化は図1に示した。 ^7Be の降下についてはかなり複雑な変化のパターンを示しているが、降水量の大きな時には降下量が大きいことははっきりと認められている。またその時期は浮遊粉塵中の ^7Be の濃度が低い時に対応している。 ^{137}Cs 降下量については春期に降下量の

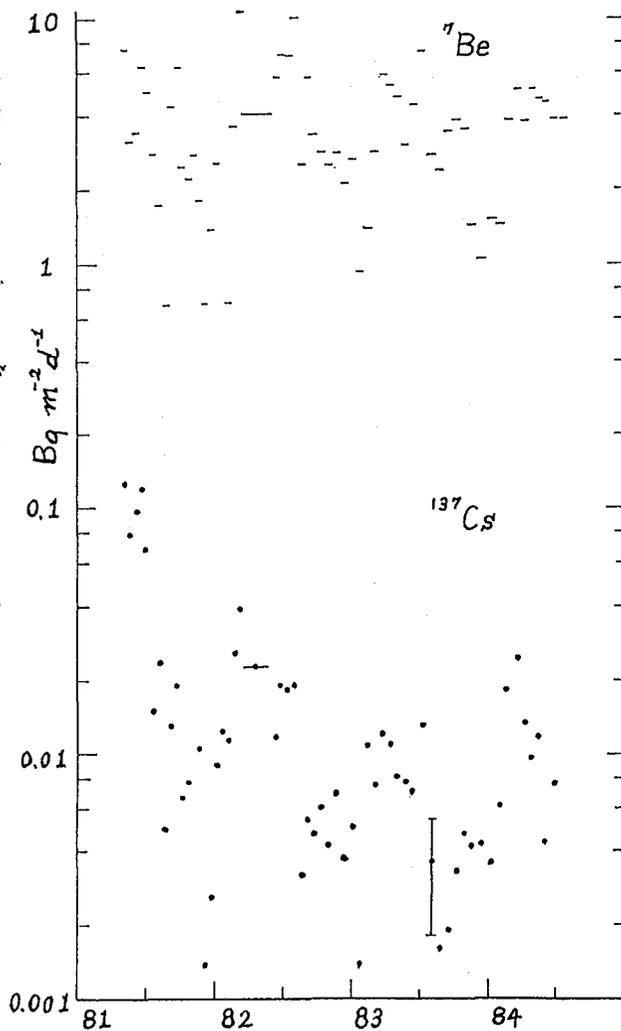
表 1. 降下物試料中のいくつかの核種の定量値 (Bq)

(カッコの中は計数誤差 (±1σ))

	^7Be	^{137}Cs	^{144}Ce	^{95}Zr	^{54}Mn
(81/4/26 ~ 5/11)					
Residue	17.3(5.8)	0.416(0.026)	15.3(0.2)	176(5)	0.222(0.033)
Filtrate	46.0(2.8)	0.643(0.026)	0 (0.6)	1 (1)	0.190(0.027)
(82/2/27 ~ 3/15)					
Residue	5.5(0.7)	0.125(0.023)	0.39(0.03)	-	-
Filtrate	89.9(1.6)	0.216(0.027)	0.07(0.03)	-	-

図 1. ^7Be と ^{137}Cs の降下量の時間変化

きくなるといわゆる "Spring peak" の存在は明らかである。1981年から1983年にかけての降下量の減少は成層圏における平均滞留時間が1年であるとしてほぼ説明できる。しかし1984年2月から4月にかけて ^{137}Cs の降下量が増加することは説明しにくい。現在成層圏に存在する ^{137}Cs などの長寿命核種は1980年10月におこなわれた第26回中国核兵器実験に由来することはほぼ確かなので、この異常の原因は大気圏内における ^{137}Cs などの移動の過程に求めなければならぬが、現在のところその詳細はわかっていない。



(金沢大理) 古林賢次・○山本卓男・中西 孝・坂本 浩

原爆に被曝して31年後の広島原爆ドーム内の可搬型Ge(Li)検出器による線スペクトロメトリーで、原爆中性子によって誘導された ^{152}Eu が検出されてから(1976年, 小村・阪上)、原爆中性子誘導放射性核種が再び注目され(以前に ^{32}P , ^{60}Co が測定されている)、阪上らにより長崎, 広島における原爆中性子誘導放射性核種(^{152}Eu , ^{60}Co)の残留放射能の現地測定, 爆心からの距離既知の被曝試料中に残留する ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{60}Co の比放射能測定とみかけの熱中性子フルエンス評価の試み(Nakanishi et al., Nature, 302 132 (1983)), 原子炉でのシミュレーション実験, 被曝物質の柱状試料中の ^{152}Eu の深度分布の測定などが行われてきた。一方, 1980年に、広島・長崎の被曝者の被曝中性子線量は従来の暫定線量よりも低かったのではないかということが指摘されてから、原爆放射線量とくに中性子線量の再評価が行われるようになった。ところで、現在でも検出しうることが確認された原爆中性子誘導放射性核種は ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{60}Co であるが、非常に微弱なこれらの放射能の中でも最も測定しやすいのは ^{152}Eu である。 ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{60}Co を生成する(n, γ)反応は熱中性子, 共鳴領域の中性子に対して感度を有するが、しかし中性子線量の主体を占めるのは高速中性子である。そこで、本研究では、被曝試料の柱状試料を入手し、その中における $^{152}\text{Eu}/\text{Eu}$ の深度分布(すなわち、みかけの熱中性子フルエンスの深度分布)をできるだけくわしくしらべることにより、柱状試料の被曝表面における高速中性子束の情報が得られないかを検討した。

【実験】本研究で用いた柱状試料は、広島の旧畜舎生命ビルの爆心側外壁面の地上約5mの箇所で1982年の改築のさいに広島大原医研により壁面に垂直にボーリングされたものである。試料採取箇所～爆心(地上)～爆裂点(空中)の位置関係を図1に示す。この柱状試料(10cm ϕ)の被曝表面から深さ10cmまで(花崗岩+一部コンクリート)を深さ約5mm毎に、深さ10cmから15cmまで(一部花崗岩+コンクリート)を深さ10mm毎に切断し、各切片を120メッシュ以下にした。各粉末試料の30~60gを内径54mmのプラスチック容器にプレスして詰め、外側から鉛(5cm), 鉄(5cm), 無酸素銅(5mm), アクリル板(5mm)で遮蔽したpure Ge-LEPSにより、原爆中性子による ^{152}Eu の残留放射能測定を行った。計数効率を、別の花崗岩粉末(120メッシュ)の既知量に ^{152}Eu 標準溶液の既知量を加えて乾燥混合したものを上記と同様にプラスチック容器に詰めて測定して求めた。 ^{152}Eu 残留放射能の計数率に計数効率、減衰の補正をして被曝直後における ^{152}Eu 放射能濃度(10~35 Bq

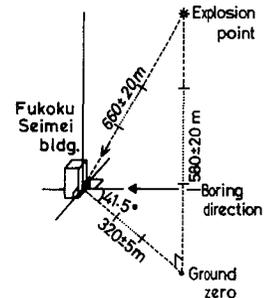


図1. 柱状試料(H/F/5-1)ボーリング箇所～爆心～爆裂点の位置関係。

kg⁻¹)を求めた。一方、各粉末試料の約300 mgをポリエチレン管に秤取し、武蔵工大・原研のトリガII型原子炉の気送管($\phi_{th} \approx 1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で5分間または30秒間(短寿命核種用)、照射溝($\phi_{th} \approx 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で5時間(長寿命核種用)の照射を行い、適当な冷却の後Ge(Li)-PHAでγ線スペクトロメトリーを行いEuなどの放射化分析を行った。比較標準には日本地調のJB-1, JG-1を用い、JA-1等6種の比較標準岩石で放射化分析の信頼性をチェックした。また、各粉末試料2gをペレットにし、日本地調の6種の比較標準岩石を比較標準として蛍光X線分析(EDAX 902D-771型)によりSi, K, Ca, Ti, Feを定量した。

【結果と考察】 今回直接定量した15元素とこれらの酸化物形を仮定して間接的に求めた酸素の平均濃度、各元素濃度の深度分布の変動係数(C.V.)を表1に示す。またEu濃度、¹⁵²Eu/Euの深度分布を図2に示す。¹⁵²Eu/Euは概ね深度とともに減少する傾向を示している。一方、表1に示した各元素の平均濃度と熱中性子吸収断面積(σ)、柱状試料の密度、各元素の原子量、アボガドロ定数から試料中の各元素毎に熱中性子線吸収係数(μ)を求めて積算し(表1)、さらに、今回定量できなかったが熱中性子の吸収に寄与するH, Li, Bなどの濃度を花崗岩やコンクリートの元素分析報告値を参考にして仮定して、柱状試料における熱中性子線吸収係数を見積ったところ、花崗岩部で約 $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (熱中性子束半減の厚み約50cm)、コンクリート部で約 $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (同約46cm)となった(散乱断面積は考慮していない)。この半減の厚みを爆裂点方向からの斜めの壁中深度について図示すると¹⁵²Eu/Euの減少傾向とほぼ一致する(図2)。このことから富国生命ビル外壁表面における原爆中性子は大部分熱中性子で、中性子線量に寄与する高速中性子フルエンスは熱中性子フルエンス(表面で $(4.8 \pm 0.5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)よりも少ないことが推定される。

表1. 柱状試料(H/F/5-1)の花崗岩部とコンクリート部における元素濃度の平均値、深度分布の変動係数(C.V.)および μ の値。

Element	σ	in granite part		in concrete part	
		Mean Concentration (C.V.,%)	μ	Mean Concentration (C.V.,%)	μ
K	2100	4.01 % (9.2)	3.243	1.91 % (27)	1.544
Si	160	33.9 % (3.0)	2.908	20.2 % (2.9)	1.732
Na	530	2.53 % (6.7)	0.878	0.874 % (6.5)	0.303
Al	232	6.56 % (9.1)	0.849	3.52 % (10)	0.456
Fe	2550	0.879 % (13)	0.604	1.31 % (4.7)	0.901
Ti	6100	586 ppm(15)	0.112	718 ppm(55)	0.138
Ca	430	0.692 % (10)	0.112	25.6 % (11)	4.135
Mn	13300	267 ppm(15)	0.097	443 ppm(4.8)	0.161
Eu	4600000	0.376 ppm(8.7)		0.329 ppm(2.9)	
O	0.270	46.7 % (4.1)		37.5 % (6.1)	
Sc	26500	3.09 ppm(13)		3.25 ppm(6.0)	
La	9200	17.2 ppm(25)	0.036	15.5 ppm(46)	0.037
Cs	29000	4.97 ppm(12)		2.11 ppm(12)	
Co	37200	0.565 ppm(14)		5.69 ppm(12)	
Tb	25500	1.82 ppm(15)		0.415 ppm(17)	
Ce	630	39.3 ppm(16)		19.4 ppm(4.4)	
Sum		95.4 ± 4.3 %	8.839	91.0 ± 6.7 %	9.408

σ : elemental absorption cross section for thermal neutrons (10^{-27} cm^2)
 μ : absorption coefficient for thermal neutrons (10^{-3} cm^{-1})

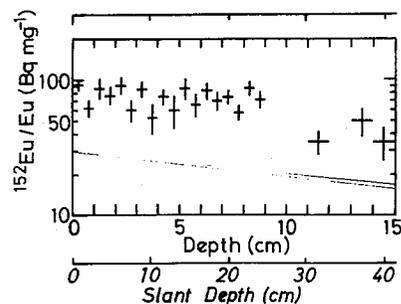
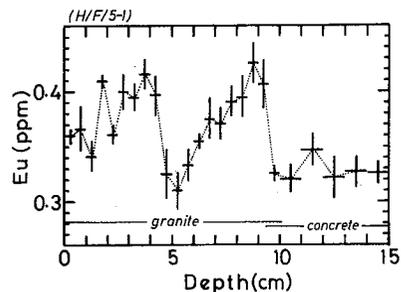


図2. 柱状試料(H/F/5-1)中のEu濃度、¹⁵²Eu/Eu(被爆直後に補正済み)の深度分布(深度0=被曝表面)。

(九大理・鹿児島県環境センター*) ○百島則幸, 志岐敦,

高島良正, 槇孝雄*, 郡山宗晏*, 下菌清香*, 今村博香*, 中俣宏二郎*

本研究では, 原子力発電所周辺の環境モニタリングにおいて, 特に重要な放射性核種である ^{60}Co のバックグラウンドレベル評価を目的とした。

〔実験〕

試料は九州一円でよく見られる二枚貝ムラサキイコガイを選んだ。採取地点を表1に示す。ただし, No.5はムラサキイコガイである。試料は採取地点ごとに相対的大きさに従って分類後, 軟体部を取り出し, 乾燥, 灰化を行った。

安定コバルトは, 灰よりコバルトを抽出し1-ニトロロズナフトールを用いた吸光度法で定量した。放射性コバルトは, 灰にキャリアを添加後, 1-ニトロロズナフトールによる分離及び陰イオン交換による精製を行った後, 銅板上へ電着した。試料はスエガスフロー型低バックグラウンドGMカウンター (BG: 0.93 ± 0.048 cpm) で測定した。

〔結果と考察〕

平均殻長, 安定コバルト濃度及び放射性コバルト濃度を表1に示す。ムラサキイコガイの安定コバルトは $150 \sim 350 \mu\text{g}/\text{kg}$ 生の範囲にあり, ムラサキイコガイは一桁低い値を示した。貝類に含まれる金属量は, 様々な因子によって変化することが知られているが, そのうち一番大きな因子は海水中の金属濃度である。海水中のコバルト濃度については大きな変動が報告されているが, その変動は塩分や深度に無関係である。種子島のムラサキイコガイが, 他地点のムラサキイコガイに比べて2倍近い濃度を示しているのは, 種子島の採取地点の海水中のコバルト濃度が高いためと推定される。

Boydén¹⁾は, 貝類に含まれる金属量を $Y = a \cdot X^b$ で表わした。ここでYは個体当りの金属含有量, Xは個体重量, aとbは定数である。さらに個体重量で両辺を割ると, $Y^* = a \cdot X^{(b-1)}$ となる。Y*は単位重量当りの金属含有量である。(b-1) > 0の場合, 個体重量の増加につれて単位重量当りの金属含有量が増すことになる。(b-1) < 0の場合は逆であり, (b-1) = 0の場合, 個体重量に無関係なく単位重量当りの含有量は一定となる。表2に(b-1)の値を示す。ムラサキイコガイについては(b-1) < 0であり, より小さな個体にコバルトが濃縮されていることになる。一方, ムラサキイコガイについては(b-1) ≥ 0 であり, より大きな個体にコバルトが濃縮されていることになる。

ムラサキイコガイ中の ^{60}Co は, $0.013 \sim 0.050 \text{ Bq}/\text{kg}$ 生であり, ムラサキイコガイより一桁高い値である。灰を直接Ge(Li)半導体検出器で測定を行ったが, ^{60}Co は検出限界以下であった。海水に導入された放射性コバルトが海水中の安定コバルトと化学的, 物理的に平衡状態に達していれば, 海産物による取り込みの際には分別は起らず, 比放射能は一定になると予想される。表1に示す比放射能の値

は、ムラサキインコガイ及びムラサキガイとも狭い範囲に分布している。このことより、海中中の放射性コバルトは安定コバルトと平衡状態に達していると結論される。比放射能の平均値は $1.3 \times 10^{-4} \text{ Bq}/\mu\text{g Co}$ である。この値を 1978 ~ 1980 年産の貝類についての報告²⁾と比較すると、ほぼ ^{60}Co の半減期に従って減少している。このことより、この向、新たな ^{60}Co の海水中への導入はほとんど起っていないと推定される。

[参考文献]

- 1) C. R. Boyden :
J. Mar. Biol. Ass.
U. K., 57, 675
(1977)
- 2) 樋口英雄, 他 :
第25回放射化学討論会
要旨集, P202 (1981)

Table 2. Stable cobalt content and body size

Location*	Shell size (cm)	Stable cobalt ($\mu\text{g}/\text{g}$ dry wt)	Tissue size (g dry wt)	(b-1)
1	3.2	1.48	0.28	+0.09
	2.7	1.39	0.14	
2	4.0	1.67	0.36	+0.08
	2.6	1.51	0.10	
3	3.7	1.50	0.34	+0.16
	3.2	1.43	0.25	
4	3.5	2.68	0.30	0.0
	2.2	2.70	0.05	
5	6.5	0.41	1.22	-0.03
	3.6	0.43	0.26	

* The figures coincide with those in Table 1.

Table 1. Concentration of ^{60}Co and stable cobalt

Location	Shell size (cm)	$^{60}\text{Co}^*$ (Bq/kg wet wt)	Stable cobalt ($\mu\text{g}/\text{kg}$ wet wt)	Specific activity (Bq/ μg Co)
1. Shibushi-cho Kagoshima	3.2	0.015 ± 0.011	208 ± 6	7.2×10^{-5}
	2.7	0.027 ± 0.015	228 ± 7	1.2×10^{-4}
2. Nezime-cho Kagoshima	4.0	0.013 ± 0.007	209 ± 6	6.2×10^{-5}
	2.6	0.017 ± 0.009	159 ± 7	1.1×10^{-4}
3. Ei-cho Kagoshima	3.7	0.022 ± 0.008	181 ± 5	1.2×10^{-4}
	3.2	0.021 ± 0.010	174 ± 6	1.2×10^{-4}
4. Tanegashima Kagoshima	3.5	0.050 ± 0.017	348 ± 16	1.4×10^{-4}
	2.2	0.020 ± 0.024	311 ± 29	6.4×10^{-5}
5. Azuma-cho Kagoshima	6.5	0.0070 ± 0.0048	51 ± 2	1.4×10^{-4}
	3.6	0.0041 ± 0.0048	40 ± 3	1.0×10^{-4}
	2.5	0.0052 ± 0.0063	39 ± 1	1.3×10^{-4}
6. Koshikijima Kagoshima	4.2	0.022 ± 0.014	159 ± 5	1.4×10^{-4}
	3.5	0.030 ± 0.019	158 ± 5	1.9×10^{-4}
7. Tsuyazaki-cho Fukuoka	3.5	$0.0025 \pm 0.0003^{**}$	$8.8 \pm 0.3^{***}$	2.8×10^{-4}

* Activity normalized to the collection date

** Bq/g ash wt

*** $\mu\text{g}/\text{g}$ ash wt

(九大理・九大工¹⁾ 九環協²⁾ 放医研³⁾) ○百島則幸, 加治俊夫,
高島良正, 岡井富雄¹⁾, 松岡信明²⁾, 岡村正紀²⁾, 白石直典²⁾, 中島敏行³⁾

米国スリーマイル島の原発事故に見られるように, 緊急時には放射性希ガスによる被ばくが大きな問題となる。そのため, 放射性希ガスを正しく評価することが肝要である。 ^{133}Xe がこれらの希ガスの大部分を占めるため, ^{133}Xe の寄与の評価が最も重要となる。しかし, ^{133}Xe の測定法の難かしこ相まって, 広範囲な地域をモニタリングすることは極めて困難である。そこで我々は, 非常に小型で簡便なTLDを用いる ^{133}Xe 評価法を研究し, その方法を確立したので報告する。

^{133}Xe の評価を行う際, まず, ^{133}Xe の寄与(^{133}Xe の存在)の有無の判断が必要である。それには二つの方法が考えられる。

(1) 異なる発光体向の線量読み値(以下レスポンス)の比を用いる方法

図1に示すように, 各発光体は低エネルギーの γ 線に対して, オーバーレスポンスを示し, その程度は発光体の種類によって異なる。そこで, 前もって照射エネルギーに対する異種発光体向のレスポンス比の関係を求めておけば, ^{133}Xe (平均エネルギー54 keV)の $\gamma(X)$ 線に照射された異なる発光体向のレスポンス比より寄与の有無の判断が可能となる。

(2) 異なるフィルターをかぶせた同種の発光体向のレスポンス比を用いる方法

発光体にフィルターをかぶせた場合, シェヘいの程度はフィルターの材質, 形状及び γ 線のエネルギーに依存する。そこで, (1)と同様に照射エネルギーに対する異なるフィルターをかぶせた同種の発光体向のレスポンス比の関係を求めておけば, ^{133}Xe に照射されたフィルターをかぶせた発光体向のレスポンス比より寄与の有無の判断が可能である。

^{133}Xe の寄与が認められた場合, 発光体の ^{133}Xe に対するオーバーレスポンスを補正することで正しい照射線量を知ることができる。

〔実験〕

使用した素子はUD-110S($\text{CaSO}_4(\text{Tm})$:松下電器産業), MSO-S($\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Tb})$:化成オプトニックス)及びNTL-500G(LiF :根本特殊化学)である。これらの素子は洗浄後, アルミ箔に包みアニーリングを行った。照射は ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{131}I 及び実効エネルギー101, 84, 64, 54, 41 keVのX線で行った。異なる発光体向のレスポンス比は, 図2に示す構造の亚克力円筒に入れ照射した素子より求めた。また, 異なるフィルターをかぶせた同種の発光体向のレスポンス比は, 図2に示すフィルターを用いた。

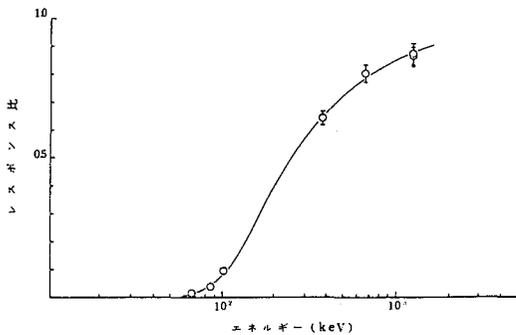
^{133}Xe ガスによるTLD素子の照射実験を行うため気球照射装置を製作した。 ^{133}Xe ガスを封入した気球部分の中心及び表面にTLD素子を設置し, ^{133}Xe の実効エネルギーの推定を行った。中心及び表面における照射線量は, ^{133}Xe 濃度から計算により求めた。これらの値とレスポンスを比較することで正しい照射線量

に変換するための補正係数を求めた。

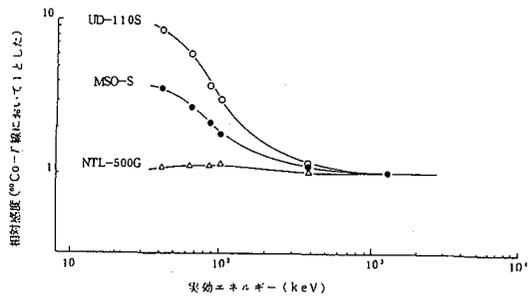
〔結果と考察〕

異なる発光体向のレスポンス比を UD-110S / NTL-500G について図3に示す。比は 200 keV 以下で明りょうに変化している。フィルター向のレスポンス比を UD-110S (銅/アクリル) について図4に示す。低エネルギーになるにつれ、比は減少し約 70 keV 付近よりほとんど 0 となっている。

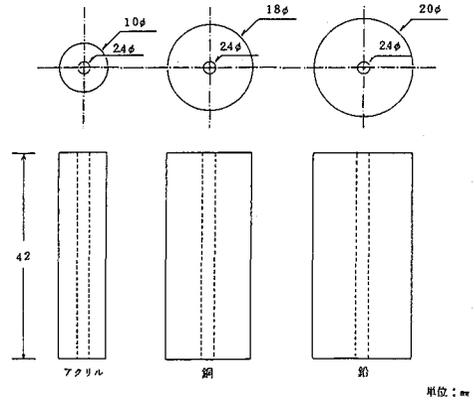
気球照射実験の結果、異なる発光体向のレスポンス比より推定された実効エネルギーは ^{133}Xe の 54 keV に極めて近い値であり、本法の有効性を示した。また、フィルター向のレスポンス比は非常に小さな値となり、照射されたエネルギーが 70 keV 以下であることを示した。 ^{133}Xe に対して、UD-110S は約 8.9 倍、MSO-S は約 3.6 倍及び NTL-500G は 1.0 倍のオーバーレスポンスを示すことが明らかになった。これよりレスポンスを補正することで正しい照射線量の評価が行える。また、気球照射実験時の ^{133}Xe 濃度とレスポンスとの関係より、無限半球の ^{133}Xe に TLD がさらされた場合、大気中の ^{133}Xe 濃度を推定する方法についても検討した。



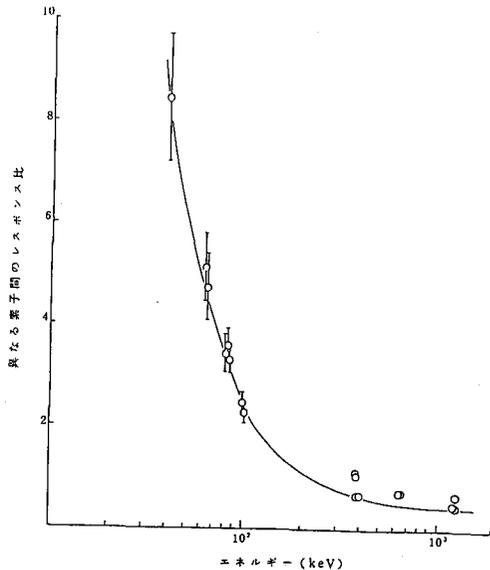
第4図 フィルター間(銅/アクリル)のレスポンス比
TLD素子: UD-110S



第1図 TLD素子のレスポンスのエネルギー依存性



第2図 フィルターの形状



第3図 異なるTLD素子間のレスポンス比(UD-110S/NTL-500G)

(九大工・九大理)○岡井富雄, 高島良正

〔序論〕

クリプトン-85は、不活性なガスであるため海洋、土壤、植物への吸収や吸着が小さく、また物理的半減期は10.73年と比較的長いので、大気中に放出されたクリプトン-85のほとんどすべてが、長期間大気中に存在し、地球規模で拡散分布して、局地的汚染だけでなく、世界的規模の汚染をもたらすといわれている。従って、我々はクリプトン-85による線量寄与を調べる目的で、昭和56年から九州大学構内で大気中のクリプトン-85濃度測定を行なっている。

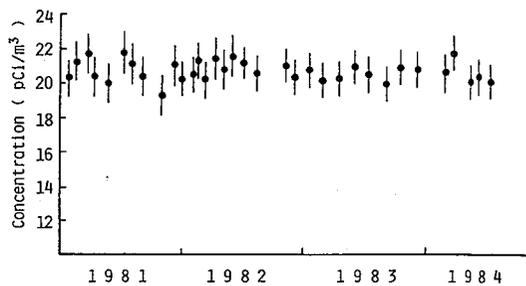
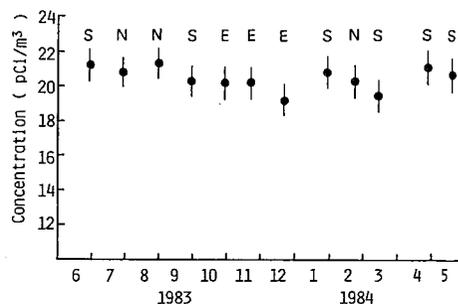
本討論会では、昭和56年から昭和59年までのクリプトン-85濃度変化、及びこの濃度変化から推定した核燃料再処理によって1年間に大気中に放出されたクリプトン-85量並びに全大気中のクリプトン-85総量について報告する。またクリプトン-85が放出される可能性のある場所として、九州電力(株)玄海原子力発電所周辺で昭和58年6月から1年間月1回クリプトン-85濃度測定を行なったので、この結果についても報告する。

〔測定〕

測定方法は既に報告したとおりである^{1,2)}。玄海発電所でのサンプリングは、発電所から1Km以内の風下の場所で行ない、ヘリウム用バルーンに空気550ℓを採集して九大に持ち帰り、クリプトン-85の測定を行なった。

〔結果及び考察〕

九州大学構内と玄海発電所で測定した結果をFig. 1, 2に示す。Fig. 2におけるN, S, Eの記号はサンプリング地点を表わしている。Fig. 1から、大気中の年平均クリプトン-85濃度を計算すると、1981年は20.7 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$, 1982年は20.8 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$, 1983年は20.5 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$, 1984年は20.5 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$ となり、コン2, 3年の濃度は、ほとんど変動していないことがわかった。玄海発電所周辺での測定値は、19.1~21.4 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$ (平均濃度は20.5 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$)であり、九大構内と同じであった。次に、核燃料再処理による年間クリプトン-85放出量及び全大気中のクリプトン-85総量を計算した。これを計算するため、北半球と

Fig.1 ^{85}K Concentration in the Atmosphere in FukuokaFig.2 ^{85}K Concentration in the Atmosphere in Genkai, Saga Prefecture

南半球をパイプでつないだ2個のボックスとみなし、それぞれのボックス内でのクリプトン-85濃度は一様であり、両ボックス間に濃度差があればそれに比例してクリプトン-85は移動し、濃度が一様化するというボックスモデルを考えた。北半球で放出されるクリプトン-85の年間放出量を R 、南北各半球に存在するクリプトン-85量を M_S, M_N 、南北大気の交換係数(半球上の大気全量を単位にとる)を K 、クリプトン-85が減衰や大気中からの除去によって減少する割合を λ とすると、次の式が成り立つ。

$$\frac{dM_N}{dt} = Q - K(M_N - M_S) - \lambda M_N \quad (1)$$

$$\frac{dM_S}{dt} = K(M_N - M_S) - \lambda M_S \quad (2)$$

Gudkov, 1972 (Rózański, 1979)³⁾が測定したクリプトン-85の緯度分布によれば、北半球での平均濃度は北緯33.4°(福岡)の濃度の96.5%であった。この値を用いると、1981年の北半球での平均クリプトン-85濃度は20.0 pCi/m³であり、 M_N は39.6 MCi(半球上の大気総量は 1.98×10^{18} m³)となる。南半球での平均濃度は、Weiss (1983)⁴⁾のデータを用いると16.33 pCi/m³であり、 M_S は32.3 MCiとなる。 K は南北両半球の大気交換時間 τ の逆数であり、 τ は2年(Panmetier, 1970)⁵⁾を用いた。従って、 K は0.5である。序論で述べたように、放出されたクリプトン-85のほとんどすべてが大気中に存在するので、減衰率 λ はクリプトン-85の物理的減衰のみを考慮すればよいことになる。一年当りの減衰率 λ は0.0625である。

以上の値を(1)、(2)に代入して1981年→1982年、1982年→1983年、1983年→1984年と順次計算して求めた Q, M_N, M_S を表1に示す。表1から、1年間に放出されるクリプトン-85量はおよそ5 MCiであり、全大気中のクリプトン-85総量は約74 MCiと思われる。また、NCRPレポート(N0.44)⁶⁾によれば、燃料の再処理によって、燃料1トン当り約5000 Ciのクリプトン-85が放出されると報告されており、この値を用いると、年間約1000トンの燃料が再処理されていることになる。

Table 1 Annual ⁸⁵Kr Discharge from the Reprocessing Plants and Accumulated ⁸⁵Kr Content in the Atmosphere

YEAR	Q(MCi)	M _N (MCi)	M _S (MCi)	M _N +M _S (MCi)
1981	6.31	39.6	32.3	71.9
1982	4.88	39.8	33.9	73.7
1983	4.70	39.2	34.7	73.9
1984	—	39.2	34.8	74.0

参考文献

- 1) 岡井他, 第24回放射化学討論会要旨集 3A12 (1980)
- 2) T. Okai et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 81(1), 161 (1984)
- 3) K. Rózański, Environ. Inter., 2, 139 (1979)
- 4) W. Weiss et al., J. Geophys. Res., 88, 8574 (1983)
- 5) R. Panmetier, J. Geophys. Res., 75, 2985 (1970)
- 6) National Council on Radiation Protection and Measurements. NCRP Rep. No. 44. Washington, (1975)

（静大・理） 波多江一八郎・○村田泉美・菅沼英夫

1. 緒言

地震発生の前後において、地下水中のラドン含有量に、変動が観られることが、報告されている。本研究施設では、I M 泉効計によるバッチ法での地下水中のラドン含有量を、県下各地で測定している一方、フロー法を用いた測定方法も検討している。前回は、このフロー法によって、短い時間間隔の任意の時刻に、測定可能な方法を確立し、発表した。今回は、その方法での、装置や測定条件について検討を加えた。また、このフロー法による連続測定を、本研究施設の水道水について試みているので、それについても中間報告を行う。

2. 実験と結果

【装置（前回の要旨集参照）の検討】

(1) バブリングの気泡サイズ

同じ通気速度において、バブリング穴の大きさを変えて、気泡サイズの大小による、ラドンの駆出率を検討した。

バブリング穴 A: 直径 6 mm のもの 1 個

B: 〃 3 mm のもの 2 個

C: バブリング球（気泡サイズ推定～1 mm φ）

気泡は小さく、多数にした方が駆出率は大きくなった。

(2) 注水口

注水口を、水面の上位に付けるか、水面近くに付けるかによっての駆出率を検討した。その結果、注水口は、水面の上位に付ける方が、駆出率が大となることがわかった。

(3) I M 泉効計の検電器部分を、フロー中常時装置に装着して置くことにより、電極に錆が生じる。このため検電器定数の値が低下する。これを避けるため、測定の直前に電離槽検電器をとりつけることを試みた。つけた直後からチャージし、針の動きを読むと、検電器をつけた直後では、測定地が大きくなり、約 2 時間後に定常値にもどることがわかった。これは一定に保たれていた圧平衡が乱れ、一時的に通気量が上昇することや、検電器にとっての湿度が急変することなどのためと考えられる。

【測定条件についての検討】

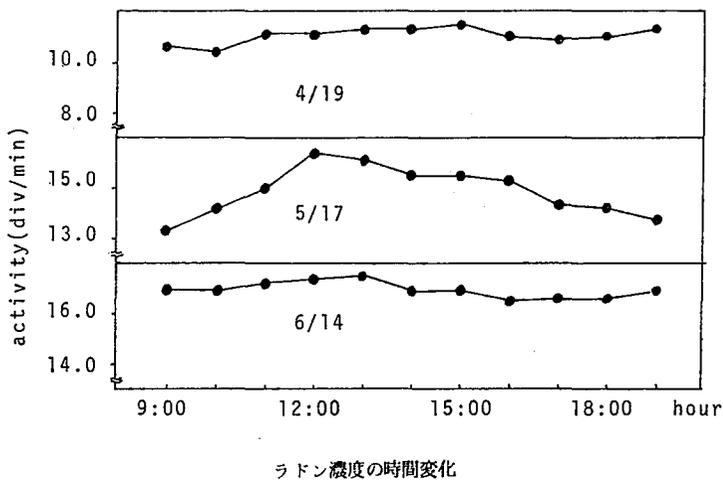
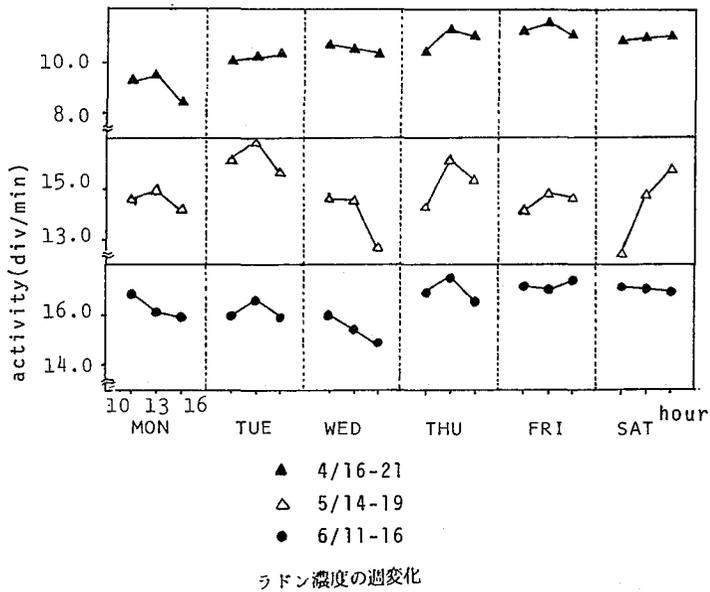
(1) 気温の変化によって、測定値がどう変化するかは、連続測定にとって重要なことである。そこで、電離槽を恒温槽につけて 20℃～45℃に暖めたところ、測定値は温度の上昇にともない大きくなり、値のばらつきも大きくなった。I M 泉効計についての基礎研究で、温度変化においては、その温度が一定に保たれるなら、温度の高低で測定値に差はないことがわかっている（未発表）。この実験では、温度差に伴う湿度の差が、大きく影響しているとも考えられる。

【測定値の検討】

この方法で測定する放射能が、ほとんど ^{222}Rn と ^{218}Po のものであることは、前回報告した。これを再検討するため、電離槽とバブリング槽との間にタンクを挿入し、この容積を1560 mL～5560 mLの間で変化させた。タンクをつけない時の測定値は、5560 mLのタンクをつけた時の値の1.5倍となった。これは、タンクをつけることによって ^{222}Rn と ^{218}Po とが放射平衡に近づくので、測定値は大きくなるという予想に反していた。これはタンク中に、崩壊した ^{218}Po が付着したためとも考えられる。

【連続測定】

本研究室内の水道水は、静大構内の深井戸より供給されている。この試料水について、考案したフロー法による連続測定装置で、今年の1月から1週間分ずつ、1日3回の割合で測定を行っている。また、そのうちの1日については、日中1時間毎の測定も行っている。結果の考察は年間データで行うが、その測定データの一部を下に示す。



1. 目的

地下水中のラドン濃度が地震と相関関係のあることがよく知られている。ラドンが特定の有機溶媒に非常によく溶解する性質を利用して、水中のラドンをトルエンで抽出し、分離後蛍光剤を加えたものを、液体シンチレーションカウンター(LSC)により積分計数法で測定する定量法が報告されている¹⁾。本研究では、次の事柄について検討を行った。①分離に要する時間の計数率への影響(ラドンの散逸)、②第2溶質POPOP濃度の計数率への影響、③第1溶質POPOP濃度の計数率への影響、④IM泉効計の測定値との比較

2. 実験

1ℓ容ポリ瓶に試料水を約1ℓ採り直ちにトルエンを加え密栓し、3分間激しく振とうした。約10分間静置後、分離用キャップ(洗瓶のキャップを改造したものを)を用いて上層のトルエンを、蛍光剤の入っている測定用バイアル(20ml)に集めた(図1)。密栓後蛍光剤を溶解した。ラドンとその他の壊変生成物による放射能は3時間10分でピークに達するので、採水後200分経ってからLSCにより計数し、積分計数法を用いて試料水1ℓ中のラドンの絶対崩壊率 N_0 (dpm)を求めた。なお、試料水は、①・②・③では水道水を用い、④では静大構内の井戸水(深度約200m)を用いた。

3. 結果

①分離に要する時間の計数率への影響では、抽出に用いたトルエンは150mlで、バイアル7本に20mlずつ分離し、分離の間隔を30秒・60秒・90秒としてみた。計数率を基準化し、1本目を1とするとそれぞれ顕著な減少が見られた(図2)。

②では第1溶質POPOP濃度を4g/lとし、第2溶質POPOP濃度を0g/l～0.4g/lまで変化させてみた(図3)。図から、計数率はPOPOP濃度に依存しない。一方、③では第2溶質を無添加とし、第1溶質濃度を0.5g/l～6g/lまで変化させた(図4)。

④では、試料水をメスシリンダーにオーバーフローさせてからポリ瓶に移す際、



図 1

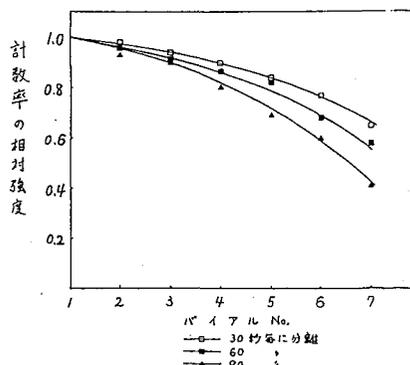


図 2

故意に泡立てる・そのまま静かに採す・ロートを用いて泡を全く立てない、の3通りで比較してみた(表1)。採水時におけるラドンの散逸は、採水状況によつて大きく影響を受けた。

4. 考察

トルエン分離時の、計数率 N_0 の相対強度は、30秒毎に分離していった場合でも7本目には0.65まで低下した。本実験では、ポリ瓶の腹を押して上層のトルエンをバイアルに移す方法を用いたので、20ml採るのに平均15秒要した。この間にもラドンの散逸が考えられる。

計数率のPOPOP濃度依存性は無いが、これは用いた試料水(水道水)中に、POPの発光スペクトル($\lambda = 363\text{nm}$)と重なるような吸収スペクトルを持つ物質が存在していないことを示す。また、バイアルカリ光電子増倍管を用いているので、POPOPを添加しなくとも計測できる。

POP濃度が0.5g/l未満においては積分計数法を用いることができないため、安定した計数率を得るにはPOPを1.0g/l以上加えれば十分であった。

IM泉効計とLSCによる測定値の比較については、LSCによる場合の方がIM泉効計によるよりいづれも多少小さい値が得られた。このことについてはさらに詳細な検討が必要であると考える。

5. 参考文献

1). 堀内公子: 温泉工学会誌 13, No. 2, 17 (1978).

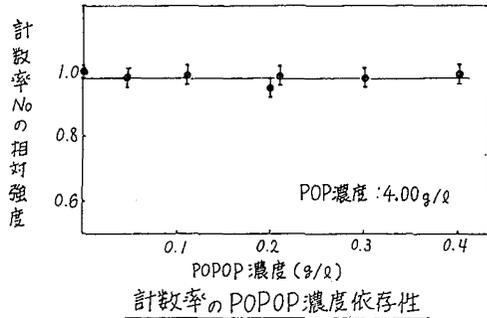


図 3

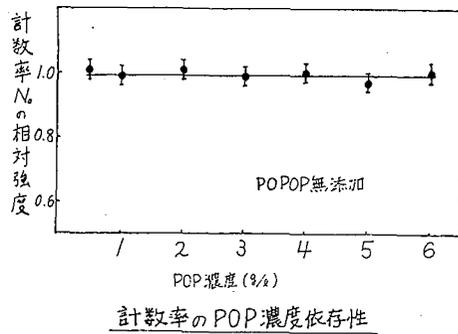


図 4

表 1

IM泉効計の測定値との比較

ラドン濃度 ($\times 10^{-10}$ Ci/l)			採水状況
IM (A)	L.S.C (B)	(B)/(A)	
9.3	7.6	0.82	泡立てる
7.4	7.0	0.95	静かに
7.8	6.7	0.86	;
8.2	7.1	0.87	;
8.2	7.9	0.97	ロート使用

環境におけるラドンおよび長寿命娘核種の測定

(金沢大・理・LLRL) ○ 岩田 悦夫, 田方 秀次

梶田 武史, 小村 和久, 阪上 正信

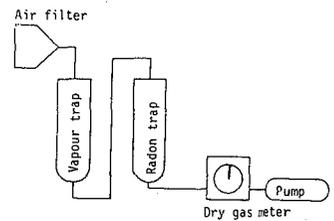
近年, 環境中の放射性ガスラドンとその娘核種および長寿命のPb-210, Po-210 などその系列核種が, UNSCEAR 報告における実効線量当量としての被曝線量評価における重要性, 地震予知等の地球化学的課題, さらにタバコ喫煙とがん発生の問題などと関連して深く関心をもたれている。これら諸核種の測定は, 環境放射能研究の歴史のなかで, その当初から取扱われた古くからの課題であるが, 簡便正確な方法はまだ確立されていない状況にあり, 種々の測定機器等の進歩とあいまって, 各種の方法の相互比較, 問題点の検討, 研究目的や条件に応じたそれぞれの方法の適切な選択が要望される。

本研究においては, ラドン自身の測定法として,

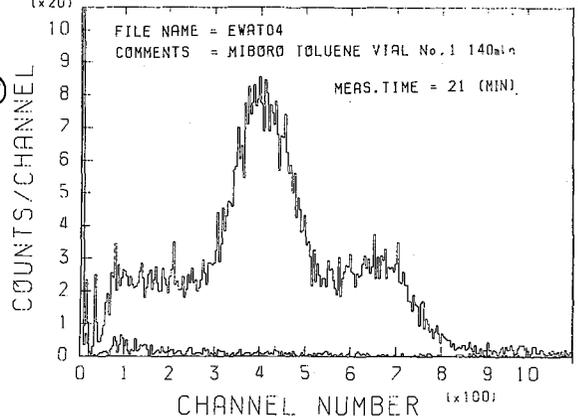
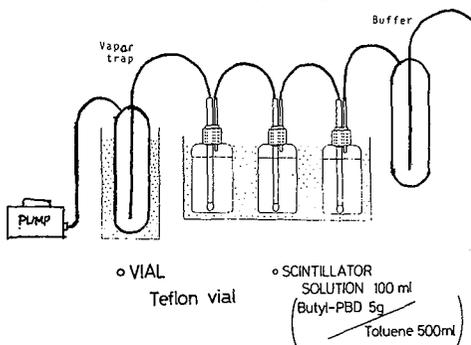
- 1) 活性炭にラドンを吸着させ, その短寿命娘核種成長後, それら (^{214}Pb , ^{214}Bi) の放出する γ 線を, 仮BGとした NaI(仮)または Ge(Li)検出器による γ 線測定装置によって測定する方法を検討した。ラドン捕集は右図に示すごとくエアロゾル除去フィルター, 水分除去トラップを通過したラドンをドライアイス・アルコール冷却の活性炭により捕集した。

使用する活性炭の種類, 冷却温度の効果等を検討した。なお常温において十分な捕集することを確認したので, 活性炭を紙上に拵げたり, 紙袋(通気性)に入れ, 1ヶ月余各所に放置し, 簡便にそれらの相対的ラドン濃度の大小を比較する(Passive Integrated Method)も, CR-39- α トラップ法とも併用して実験した。

- 2) 仮BG液体シンチレーション測定装置がかなり普及し, それによる水中ラドン測定法が普及しているが, 大気中ラドン測定にも液シン法がどの程度の濃度まで適用できるか, その測定条件等を検討するため, 下図左のようなシステムでラドンの液シン溶液への吸収を, 通気速度, 冷却温度, 通気時間等をかえて実験し, 通常温度でのキシレン溶媒の使用と比較した。下図右はラドンを吸

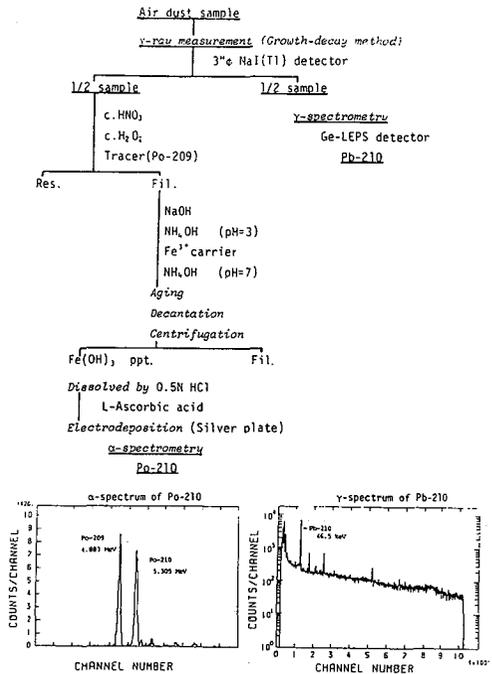


- Air filter : Millipore filter HA (0.45 μm)
- Pump : Yamato PS-20, Shibata IP20L
- Dry gas meter : Shinagawa NDK-2CF-T
- Vapour trap : CaCl₂, Wako 031-02135
- Radon trap : Activated charcoal



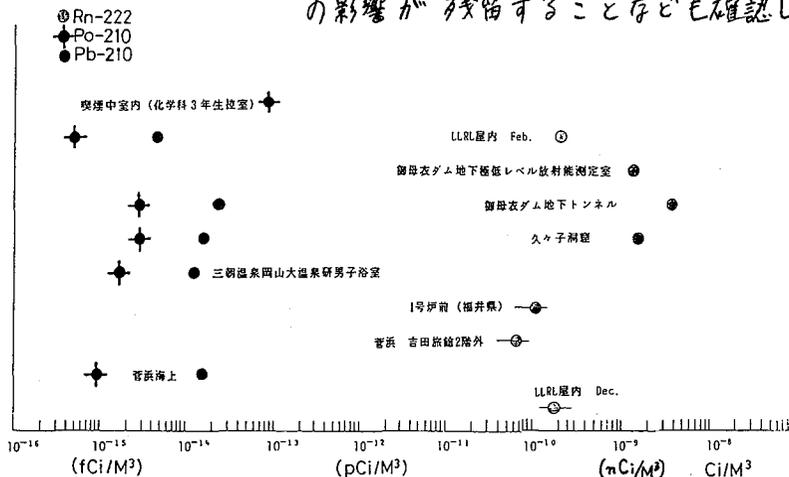
収した液シン溶液のシンテレージオン・スバクトルで、半減期の測定でもラドンの捕集を確認した。測定は短寿命核種の生長した時より数日にわたり数回行えばよく、液シン装置のある場合は簡便有効な方法である。

ラドンの長寿命娘核種である ^{210}Pb (半減期22年) とその娘(^{210}Po) の測定については、前者は46.5KeVの α 線をLEPSで測定、後者は ^{209}Po をトレーサーとして添加後、放射化学分離、銀板への電気化学的置換による電着線源のみスバクトロメトリーで定量する右図に示す方法を確立し、これをエアサンプラーでフィルター上に捕集した大気浮遊塵試料、さらにタバコについては生葉、市販各種銘柄タバコや喫煙後の灰などの諸試料について適用した。



ラドン測定は当実験施設のほか、極値Bq地下測定室を設置した御母衣ダム地下トンネル内や、美濃町の海岸その他で行ったが、下図にその結果を示すように場所により数十倍の差異がある。

一方、長寿命 ^{210}Pb については ^{7}Be とともに施設屋上でアンダーセン・エアサンプラーで粒度別に、月毎に採取した試料についての測定を行い、平均粒径、月変動の有無を検討した。なお $^{210}\text{Pb}/^{222}\text{Rn}$ 比は放射平衡の 10^{-4} 以下で、 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 比は0.1~0.05で海上では低い傾向を認めた。なお30分間13名の学生が51本のマイルドセインを喫煙した室内空気中の ^{210}Po 含有量が著しく高く、喫煙終了後もその影響が残留することなども確認した。



(都立大・理) O 渡 辺 裕 夫 佐 野 博 敏

近年急速な進歩を遂げている無電解メッキ法は、金属イオンと還元剤を含む溶液に基板を浸しておくと、その表面に金属膜が析出することを利用したもので、簡便でありしかも電気を使わないため、プラスチックなどの絶縁材料にもメッキができるなどの特徴をもつ。しかしながらメッキ開始のためには基板表面を活性化させる必要がある。これには2液法とC.R. Shipleyにより開発された1液法とがあるが、いずれもスズおよびパラジウムを利用したものであり、それらスズ、パラジウムのメッキに対する触媒としての挙動や化学状態はいまだ不明な点が多い。今回CEMSによりスズの化学状態の非破壊分析を試みた。

〔実験〕

基板としてはアルミナセラミックスを主として用い、比較のため酸化第2クロムを約900℃で焼結させたものも用いた。

2液法は基板を塩化スズ1.0 g/lの水溶液に数分間浸し、さらに塩化パラジウム0.1 g/l水溶液に浸した。1液法は基板を塩酸で表面処理した後、スズパラジウムの混合溶液(市販の日立化成HS-10/Bの塩酸溶液を用いた。)に浸し、促進剤(市販の日立化成ADP-10/1)に浸した。いずれもこの後よく水洗し、メッキ浴に入れた。メッキ浴としては、次亜リン酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、クエン酸ナトリウムの混合溶液に硫酸ニッケルを加え、90℃、pH6に保ちながら数分から数十分の間メッキを行った。

それぞれの工程の終了した時点で基板を水洗し、風乾の後CEMSの測定を行った。測定にはガスフロー型カウンターを用い、すべて室温で行った。

〔結果〕

Fig. 1. に2液法によるアルミナセラミックス基板および酸化第2クロム焼結体のCEMSスペクトルを示す。上から順に、 SnCl_2 溶液で処理

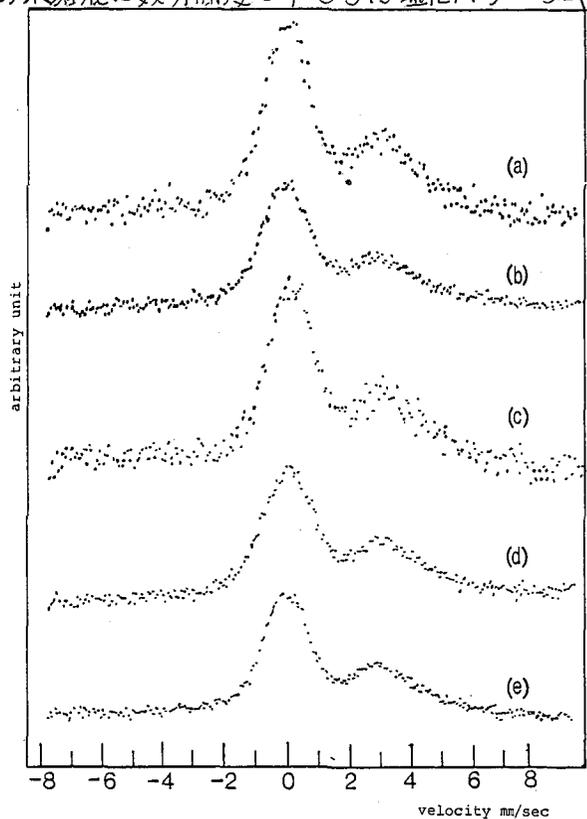
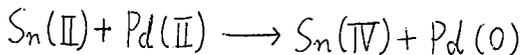


Fig. 1. CEMS spectra at R.T. of
 (a) after sensitization (Al_2O_3 ceramic plate)
 (b) after activation (Al_2O_3 ceramic plate)
 (c) after plating (Al_2O_3 ceramic plate)
 (d) after sensitization (Cr_2O_3 sintered plate)
 (e) after plating (Cr_2O_3 sintered plate)

したものの、続いてPdCl₂溶液で処理したものの、ニッケルメッキをほどこしたものの(いずれも基板はアルミナセラミックス)である。いずれもI.S.=0 mm/sec付近およびI.S.=2.7 mm/sec付近にピークを示し、それぞれSn(IV)およびSn(II)と归属され、したがって処理段階における変化は認められなかった。また酸化第2クロムについてのスペクトルも示したが同様であった。

Fig.2. に混合触媒(1液法)によるアルミナセラミックスのメッキ前後のスペクトルを示す。同様にSn(IV)とSn(II)と归属されるピークを与えるが、メッキ前後でのスペクトルの変化は認められなかった。

スズ、パラジウム触媒の機構としては次のように説明される。まず基板表面にSn(II)イオンが結合し、つぎにPd(II)イオンが、吸着したSn(II)イオンによりPd(0)に還元され同時に吸着して触媒核となる。



したがってパラジウム溶液に浸した段階でSn(IV)の割合が増加し、Sn(II)の割合が減少すると考えられる。Cohenらはフレーク状のグラファイトを基板とし、1液法により処理し、無電解メッキを行い、スズの化学状態を透過型メスバウアー分光法により分析しているが、それによると混合触媒溶液中ではSn, Pdはコロイド状をしており、スズはSn(II)とPd-Sn合金相として観測されるが、グラファイトに吸着後はSn(II)の減少が認められたとしている²⁾、また逢坂らによれば、触媒活性核はアモルファスのPd-Sn合金相を核とし、そのまわりを結晶性のSn-richなPd-Sn合金相、さらにそのまわりをSn(II)イオンやSn(IV)イオンがおおったコロイド粒子であるとしている³⁾。

CEMSで観測される表面相では処理段階によりSn(II)とSn(IV)の割合が変化することとはなく、I.S.=2 mm/sec付近のPd-Sn合金相は常に認められなかった。ということは1液法、2液法とも触媒活性核はSn-Pd合金相を中心核とし、そのまわりをかなりの厚さのスズ(II, IV)化学種におおわれたコロイド状であると考えられる。

文 献

- 1) C.R.Shipley Jr., U.S. Patent 3,011,920 (1961).
- 2) R.L.Cohen, R.L.Meek and K.W.West, *Plating*, **63**, 5, 52 (1976).
R.L.Cohen, R.L.Meek, and K.W.West, *Plating*, **63**, 47 (1976). など
- 3) T.Osaka, H.Nagasaka and F.Goto, *J. Electro Chem.*, **128**, 1686 (1981).

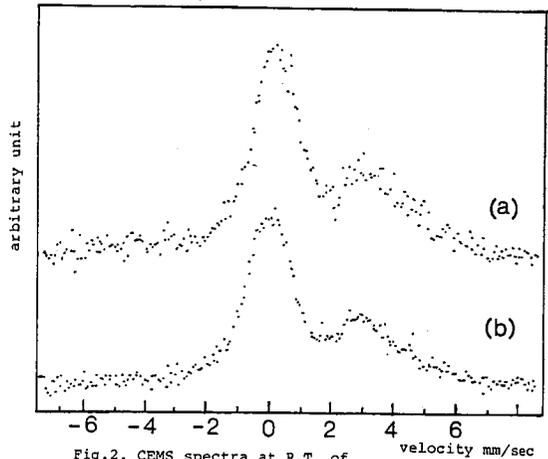


Fig.2. CEMS spectra at R.T. of
(a) after activation by Hitachi HS-101B activator (Al₂O₃ ceramic plate)
(b) after plating (Al₂O₃ ceramic plate)

α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃の表面に吸着した¹¹⁹Sbのin situ 発光メスバウアースペクトル
(理 研) 〇安部文敏・安部静子・岡田卓也・関沢 尚

われわれは固体表面に吸着した無担体の⁵⁷Co, ¹¹⁹Sb から生成する⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sm の発光メスバウアースペクトルを測定することにより表面における磁気的相互作用から吸着種・基質表面の化学状態を明らかにする研究を行っているが,^{1,2)} 今回は α -Fe₂O₃ および γ -Fe₂O₃ に吸着した¹¹⁹Sb⁵⁺ について水溶液共存下におけるin situ 測定の結果を報告する。

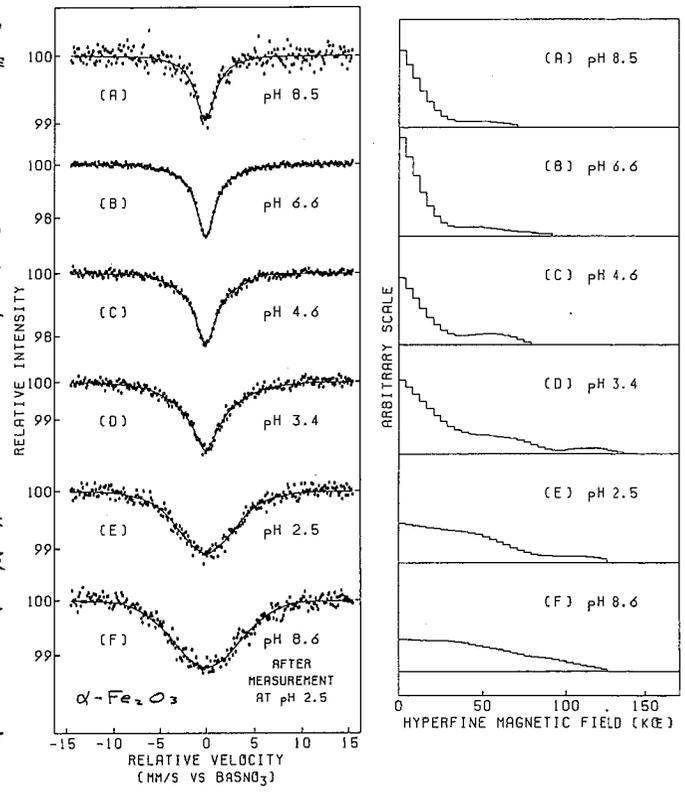
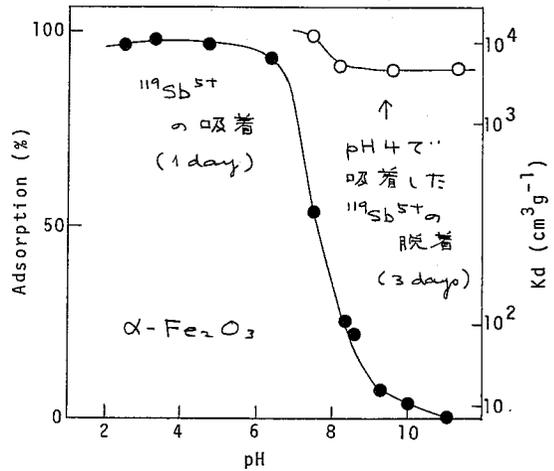
無担体¹¹⁹Sb⁵⁺ は α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ に対して、弱酸性側でよく吸着し、中性以上で吸着率は急激に減少する。

右上の図に α -Fe₂O₃ の場合の吸着率のpH依存性を示す。図に見られるように酸性側で吸着した¹¹⁹Sb⁵⁺ はアルカリ性側でも脱着は極めておそい。

発光メスバウアースペクトルの測定は前討論会でも報告した度1.0.5mm厚のテフ

ロン窓をもつ全テフロン製の容器を用いて行った。この容器中に無担体¹¹⁹Sb⁵⁺ の0.25 mol dm⁻³ LiCl溶液をとりpHを調整したのち α -Fe₂O₃ または γ -Fe₂O₃ の粉末を少なくとも30分間振とうして吸着させた。pHを測定のための粉末を十分沈降させ、BaSnO₃ を吸収体として¹¹⁹Sm のメスバウアースペクトルを測定した。

α -Fe₂O₃ についての結果を右図に示す。一部すでに報告したように,³⁾ 線巾はけんちきなpH依存性を示し、pHが低下すると共に大きくなる。これは¹¹⁹Sb⁵⁺ から生成する¹¹⁹Sm⁴⁺ と基質のFe³⁺ と



の間の O^{2-} を介した結合の数が増加していくことに対応する。図の (E), (F) からわかるように低い pH で線中の広がった試料は溶液の pH を上げても線中は狭くはならず。この結果は先に示した吸着率のデータと合わせて、 $^{119}Sb^{5+}$ の吸着がイオン交換的と云うよりむしろ共有結合的であることを示していると考えられる。

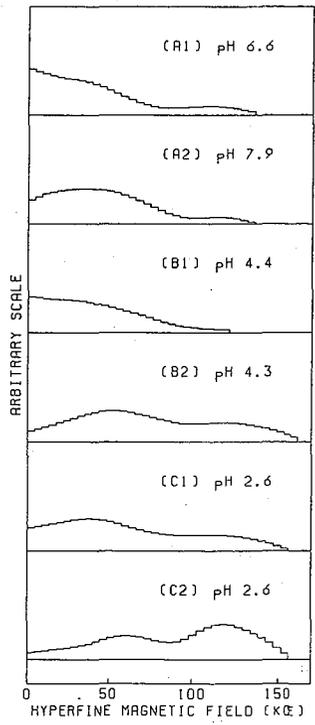
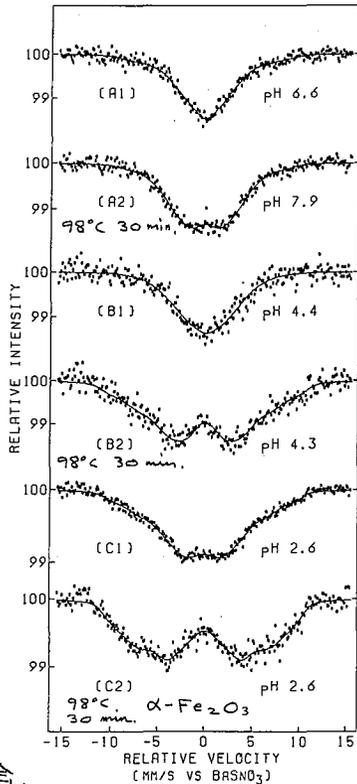
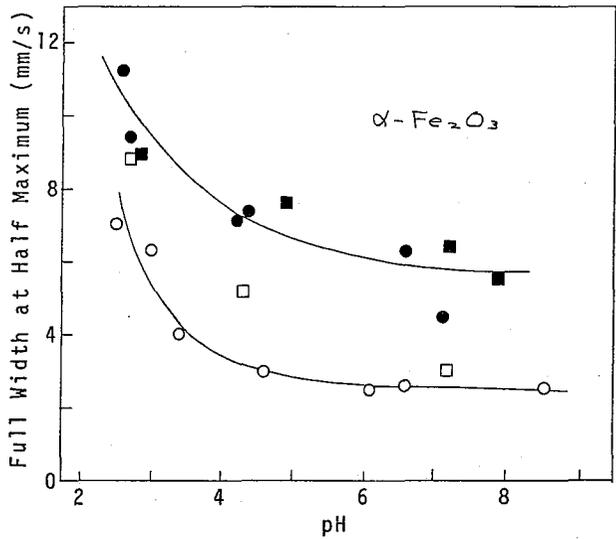
試料の前処理の効果は右の図に示す。○は上に述べた処理なしの試料についての結果であり、□は表面層を dil. HCl で溶解し、新しい表面を出した試料、⊗、⊙は空気中でそれぞれ $800^{\circ}C$, $500^{\circ}C$ に加熱した試料のデータである。加熱した試料では全領域で未処理試料の場合より線中が狭まり、dil. HCl 処理試料は両者の中間にあたる。この結果は表面構造に欠陥の少ない試料ほど $^{119}Sb^{5+}$ と substrate との間の結合が強固なことを示し、表面の不完全部分も溶解し再吸着して $^{119}Sb^{5+}$ が表面層にとりこまれるモデルからの予想とは逆になる。

つぎに、 $\alpha-Fe_2O_3$ に $^{119}Sb^{5+}$ を吸着させた試料を溶液共存のまま $98^{\circ}C$ 30 min. に加熱した場合のスペクトルの変化を右図に示す。いずれの pH の場合もけん着した線中の広がりが見られ、加熱により $^{119}Sb^{5+}$ の結合状態が変化していることがわかる。

以上は $\alpha-Fe_2O_3$ の結果であるが、 $\gamma-Fe_2O_3$ では pH 依存性がほとんど見られず、 $\alpha-Fe_2O_3$ と $\gamma-Fe_2O_3$ では $^{119}Sb^{5+}$ の吸着機構に大きな差があることがわかった。

これらの結果を表面の結晶構造・分子場近似による表面における磁気的相互作用にもとづき考察する。

1) J. Phys. Chem., 1983, 86, 4726. 2) 同, 1984, 88, 3015. 3) '84 春日化学会。



^{121}Sb メスバウアースペクトルの測定とアンチモン(Ⅲ)化合物の
構造化学へのその応用

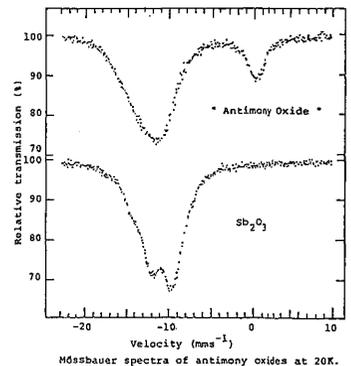
(東邦大理) 竹田 蒞洲雄・高橋 正

1. 緒言 ^{121}Sb のメスバウアー効果は37.14 keV ($I_e = \frac{7}{2} + \rightarrow I_g = \frac{5}{2} +$) の γ 線について観測されるが、そのメスバウアースペクトルの特徴は、(1) $\Delta R/R$ が -9.5×10^{-4} で、その絶対値はメスバウアー核のうちで最大であり、従ってその異性体シフト(δ)は原子核位置のs電子密度の変化に極めて鋭敏である。(2) 8本の吸収線(η が0のときは12本)は自然線巾(2.1 mm s⁻¹)が大きいこと等のため、電場勾配が存在しても完全には分解しないスペクトルとして観測されるので、四極子相互作用の測定感度は落ちる。(3) しかし、スペクトルの形から容易に $e^2q_zQ_q$ (以下 e^2qQ と書く)の符号や ($Q_e, Q_g < 0$)、場合によっては η の値を定められることなどである。

^{121}Sb のメスバウアー効果の測定は必ずしも多くないが、構造と結合の研究に有効であることが示されている。¹⁾ 我々は最近Sb(Ⅲ)の配位数や配位形式がメスバウアースペクトルに敏感に反映されることを示した。²⁾ 今回はこれに続きこれまでに得た結果から、この手法の構造化学への応用の可能性を検討した。

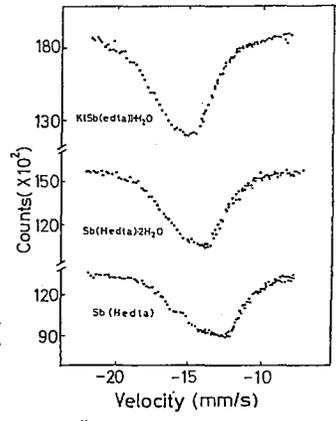
2. ^{121}Sb のメスバウアースペクトルの測定 オースチンサイアンス社のS600メスバウアースペクトロメーターを用い、線源の駆動速度(約±25 mm s⁻¹まで)の較正はレーザー干渉計で行った。線源にはNEN社製の $\text{Ca}^{121}\text{mSnO}_3$, 0.44 mCiを用い、その37.14 keVの γ 線の測定にはロイターストックス社製のXe- CO_2 比例計数管を用いてエスケープピークを計数した。吸収体厚みが天然組成のアンチモンとして15 mg Sb/cm²になるように試料ホルダー(面積2 cm²)につめるので、Sbの含有量に応じて50~150 mgのアンチモン化合物試料を用いた。線源と吸収体は ^{197}Au のメスバウアー効果の測定のために開発した³⁾、大阪酸素工業社製のクライオニ冷凍機を組み入れたクライオスタットを用いて20 Kに冷却した。クライオスタットの試料室下部に液体空気がたまってくるため、2~3週間の連続冷却運転中にメスバウアー測定が計数率は1時間あたり600カウント/4チャンネルから200カウント/4チャンネルまで次第に減少した(5/2チャンネルを使用)。一つのスペクトルを得るのに2~5日間測定し、10,000~50,000カウント/チャンネルまで積算した。

3. ^{121}Sb のメスバウアースペクトル (1) 酸化物について Sb_2O_3 (斜方晶系)のメスバウアースペクトル(右図)では、+の速度側がすみやかに吸収が起り、-の速度の大きい側で吸収の肩をみせつつゆるやかに吸収が減少している。このような吸収形は e^2qQ が正(従って $e^2q_z < 0$)であるときに期待されるものである。12本のロレンツ関数を用いてフィットした結果、 $\delta = -11.0 \text{ mm s}^{-1}$ ($\text{Ca}^{121}\text{mSnO}_3$ 線源基準)、 $e^2qQ = 16.6 \text{ mm s}^{-1}$ 、 $\eta = 0.43$ であり、文献値⁴⁾とよく合っている。“アンチモン酸化物”(市販品)のスペクトルには Sb^{3+} のピーク(サイトが1種と仮定して η



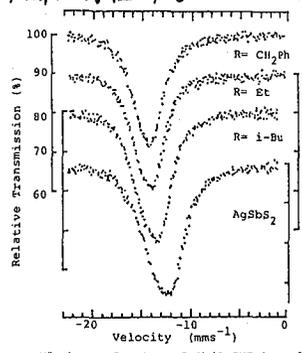
ラメーターを求めると $\delta = -12.4 \text{ mms}^{-1}$, $e^2qQ = 15.4 \text{ mms}^{-1}$, $\eta = 0.44$ の他に, 速度 0 mms^{-1} の近傍に吸収ピーク ($\delta = 0.2 \text{ mms}^{-1}$) がみられる。これは δ の値から, Sb^{5+} によるものであり, 従って Sb^{5+} の混在が明らかである。このように Sb の原子価の区別に有効であるので, この手法はアンチモンの酸化還元を伴う触媒物質等の研究に応用できると思われる。一方, 主成分の Sb^{3+} について δ のメスバウアーパラメーターは, Sb_2O_3 の斜方晶系, 立方晶系のいずれのものとも異なり, 従ってこれらの Sb_2O_3 中の Sb^{3+} とは異なる化学的環境にあることが推測される。

(2) EDTA 錯体について エチレンジアミン四酢酸 (H_4edta) を配位子とする $[\text{Sb}(\text{Hedta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は Sb^{3+} の $5s^2$ 孤立電子対が立体化学的に活性で, この孤立電子対を含めて五角両錐型の構造であることが知られている。メスバウアースペクトルは, この事実と一致して, 右図に示すように非対称 ($\delta = -14.71 \text{ mms}^{-1}$, $e^2qQ = 11.7 \text{ mms}^{-1}$, $\eta = 0.28$) であり, 孤立電子対が p 軌道性をもっていることを示している。 Sb に配位していない2分子の結晶水がとれた $[\text{Sb}(\text{Hedta})]$ では δ が著しく増大し, $\delta = -13.71 \text{ mms}^{-1}$, $e^2qQ = 13.3 \text{ mms}^{-1}$, $\eta = 0.31$ である。これは結晶水の脱離によって引き起こされた構造変化で Sb の孤立電子対の p 性が増大し, 立体化学的により活性になったことを示している。 Sb の EDTA 錯体の種々のアルカリ金属塩のメスバウアースペクトルについても興味ある結果を得ている。



MÖSSBAUER SPECTRA OF Sb(III)-EDTA COMPLEXES AT 20K.

(3) ジンチオカルバマイト錯体について $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) は Sb^{3+} が6つの硫黄原子に八面体的に囲まれ, 三つの短い $\text{Sb}-\text{S}$ 結合と三つの長い $\text{Sb}-\text{S}$ 結合を持ち立体化学的に活性な孤立電子対が三つの長い $\text{Sb}-\text{S}$ 結合の間に存在することがX線解析より推定されている。右図の非対称なスペクトルはこの推定が正しいことを証明する。transmission integral 計算により求められたメスバウアーパラメーターは, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$: $\delta = -14.34$, $e^2qQ = 6.4$; $\text{R} = \text{Et}$: $\delta = -14.26$, $e^2qQ = 6.9$; $\text{R} = i\text{-Bu}$: $\delta = -13.71$, $e^2qQ = 7.3 \text{ mms}^{-1}$ である。 δ は後者になるほど増加しているが, δ の増大は s 電子密度の減少, 従って p 性の増大を示唆し, これから予想されるように後者になるほど e^2qQ もわずかながら増大している。同様の八面体ひずみを持ち, δ のひずみ方がより大きい AgSbS_2 のスペクトルは更に $+$ の速度側にシフトし, $\delta (-12.6 \text{ mms}^{-1})$, $e^2qQ (8. \text{ mms}^{-1})$ とともに, 更に増大している。上の(2)の結果と合わせ, これは ^{121}Sb のメスバウアースペクトルが Sb のまわりのわずかな構造変化に鋭敏なことを示し, この手法が吸着状態等の微視的な研究にも有用であると期待される。



Mössbauer Spectra of $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ and AgSbS_2 at 20K.

文献 (1) N.N. Greenwood and T.C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy," Chapman and Hall, London, (1971), p 441. (2) 竹田・堀川・保屋野, 第20回理工学における同位元素研究発表会(1984). (3) 高野・伊藤・竹田, Radiisotopes, 22, 29 (1980). (4) J.G. Stevens and L.H. Bowen, "Mössbauer Effect Methodology," vol. 5 (1970, Ed. by I.J. Gruverman), p 27. (5) 竹田, 第24回錯塩化学討論会(長岡)1984年

(都立大 理) 矢永誠人・三浦太一・遠藤和豊・中原弘道
(東邦大 理) 竹田満洲雄

<序> 半減期55年の ^{123}mSn は、 β 崩壊により ^{123}Sb の $7/2^+$ の第一励起状態を経て、37.1keVの γ 線を放出し、 $5/2^+$ の基底状態になる。その ^{123}Sb の、核の励起に伴う有効半径の増加の割合 $\Delta R/R$ は、 -9.5×10^{-4} とその絶対値は大きく、メスバウアースペクトルを観測し、異性体シフトよりその化学状態に対する知見を得るには有利である。本研究では、 $R_3\text{SbX}_2$ 型の一連のアンチモン(Ⅴ)化合物について、メスバウアースペクトルを観測し、アンチモン核位置での電子状態について検討した。同時に、配位子の $^1\text{H-NMR}$ を測定し、化合物についてより多くの知見を得ようとした。

<実験> 本研究で用いたアンチモン(Ⅴ)化合物、 $R_3\text{SbX}_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$)は、文献^{(1)~(3)}と同様に、また類似した方法で合成した。例えば、 $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ については、乾燥エーテル中でヨウ化メチルに当量のマグネシウムを作用させた後、 -10°C に保ちながら3分の1当量の三塩化アンチモンを加えて $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ とし、これをエーテルとともに蒸留し臭素エーテル溶液を加えて $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ の白色沈殿を得た。塩化物、ヨウ化物も同様の方法で得た。フッ化物は、 $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ 水溶液にフッ化銀を加え、臭化銀をろ別した後、蒸発範囲して得た。

メスバウアースペクトルの測定には、線源として $\text{Ca}^{123}\text{SnO}_3$ を用い、吸収体とともに20Kに冷却し、Xe- CO_2 比例計数管を用いて37.1keVの γ 線のエスケープピークを観測した。速度の較正は、レーザー干渉計によった。

$^1\text{H-NMR}$ の測定は、 CDCl_3 を溶媒として用い、TMSを外部標準とした。

<結果と検討> 観測されたメスバウアースペクトルを図1に示した。 ^{123}Sb は $5/2^+$ 及び $7/2^+$ の状態をとるため、核位置に電場勾配があればスペクトルは8本に分裂するが、 $7/2^+$ の第一励起状態が3msecと比較的短いため線幅が広くなり、図の様に8本は完全には分解されない。

スペクトルを解析する際、線源及び吸収体の厚さが十分に薄い場合にはローレンツ関数の和で近似できるが、厚くなるとローレンツ関数での近似は、不正確になってくる。本研究では、

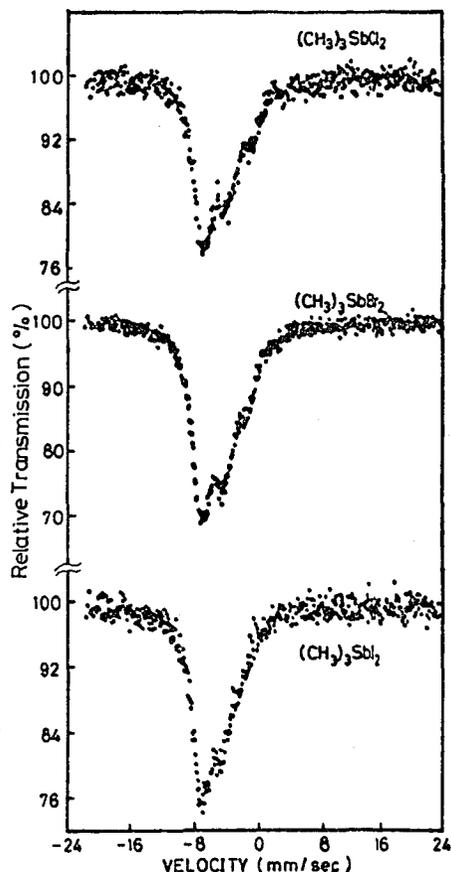


図1. $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$ の ^{123}Sb メスバウアースペクトル

得られたスペクトルを、Clebsch-Gordan 係数より予測される強度比を考慮した 8本のローレンツ関数を用いた解析を試みたが、うまくフィットできなかった。ShenoyとFriedtは、ローレンツ関数の和による近似では、Goldanskii-Karyagin 効果(GKE)を考慮してフィットすることになったが、“transmission integral”による計算の結果、これがGKEではなく吸収体の厚みによる効果であったと報告している⁽⁴⁾。従って、本研究では、観測されたスペクトルを、transmission integral, Gauss-Legendre 求積法⁽⁵⁾により解析した。この解析には、L.H.Bowen (North Carolina State Univ.) 編集の解析プログラムを使用した。得られたメスバウアーパラメータを表1に示した。

表1に見られるように、ハロゲンの電気陰性度が小さくなるに従い、I.S.の値は減少している。 $\Delta R/R$ が負であるので、 ^{121}Sb 核位置での電子密度が増加すれば、I.S.の絶対値は大きくなる。 R_3SbX_2 型の化合物では、アンチモンが dsp^3 混成軌道をとっていると仮定すれば、三方両錐型であり、Z軸方向にハロゲンが結合している。従って、このI.S.の傾向は、 Sb-X 結合にs性があることを示している。

e^2qQ の値を見ると、符号は全て負になっている。 ^{121}Sb の電気的四極子モーメント eQ は負であるので e^2qQ は正となる。 e^2qQ に関しては、第一近似としてs電子が球対称分布をしているものとしてこの寄与を無視し、さらにd電子はp電子よりも外側にあると仮定して、p電子のみの配置について考えることにすると、X, Y方向の電子密度よりもZ軸方向の電子密度の方が小さいことを示している。また、ハロゲンの電気陰性度の増加に伴って e^2qQ が大きくなる傾向は、Z軸方向のp電子の減少を意味している。

次に、メスバウアーのI.S.の値とX,Y平面にある3つのメチル基の $^1\text{H-NMR}$ の化学シフトの値との対応を見ると、図2のような直線的な関係が見られた。これより、ハロゲンの電気陰性度が大きくなると、アンチモン核位置での電子密度は減少するが、メチルプロトンの電子密度は増加するという結果が得られた。

表1. ^{121}Sb のメスバウアーパラメータ

Compound	IS (mm/sec)	e^2qQ (mm/sec)
$(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$	-5.38 ± 0.02	-21.4 ± 0.2
$(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$	-5.62 ± 0.01	-20.0 ± 0.1
$(\text{CH}_3)_3\text{SbI}_2$	-5.77 ± 0.02	-17.4 ± 0.2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$	-5.40 ± 0.01	-19.0 ± 0.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$	-5.54 ± 0.02	-18.0 ± 0.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbI}_2$	-5.77 ± 0.02	-15.7 ± 0.2

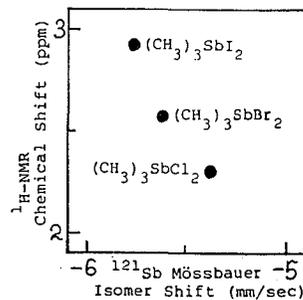


図2. ^{121}Sb メスバウアースペクトルの異性体シフト($\text{Ca}^{121m}\text{SnO}_3$ 線源基準)と $^1\text{H-NMR}$ の化学シフト(TMS基準)との対応

<文献>

- (1). G.T.Morgan and G.R.Davies, Proc.Roy.Soc.(London), A110, 523 (1926).
- (2). G.G.Long, G.O.Doak, and L.D.Freedman, J.Amer.Chem.Soc., 86, 209 (1964).
- (3). G.T.Mogan and F.M.G.Micklethwait, J.Chem.Soc., 99, 2290 (1911).
- (4). G.K.Shenoy and J.M.Friedt, Phys.Rev.Lett., 31, 419 (1973).
- (5). G.K.Shenoy et al., Mössbauer Effect Methodology 9, 277.

(神戸大理) 三浦太一 初川雄一 矢永誠人 遠藤和豊 中原弘道
(東北大理サイクロ) 藤岡 学 (東北大理) 田中英二

〔はじめに〕

メスバウアー分光学における異性体シフトは、メスバウアー原子の化学状態に関する情報を与える非常に重要な量であり、次式で表わされる。

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \cdot \Delta |\psi(0)|^2 \quad (1)$$

つまりは、原子核に関する量すなわち励起状態と基底状態における核電荷半径の相対的な差 $\Delta R/R$ と、電子状態に関する量すなわち化学状態の違いに基く原子核位置における軌道電子密度の発光体と吸収体との差 $\Delta |\psi(0)|^2$ の積で表わされる。従って $\Delta R/R$ を精度良く求めることは、 δ よりそれに対応する化学状態における原子核位置での電子密度を見積る上で非常に重要なこととなる。ところが、原子核位置に存在確率を持つのは主として s 電子であり、また化学状態は主としてその原子の最外殻電子の配置によって特徴づけられるから、最外殻電子の主量子数を n とすると、 $\Delta |\psi(0)|^2 \approx \Delta |\psi_{ns}(0)|^2$ と仮定できる。さらに低エネルギーの $M1$ 遷移においては、 s 電子内部転換が支配的に起こることと、内部転換係数 α が原子核位置における電子密度に比例することを考慮すると、(1)式は、

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \cdot |\psi_{n-0s}(0)|^2 \cdot \Delta (\alpha_{ns} / \alpha_{(n-1)s}) \quad (2)$$

と書き換えることができる。従って同一の試料について異性体シフトと、内殻電子と最外殻電子とにおける内部転換の相対強度比を測定することにより、(2)式より $\Delta R/R$ を決定することができる。

^{125}Te の 35.46 keV $M1$ 遷移における $\Delta R/R$ に関しては、今までにいくつかの報告^(1~3) がなされているが、未だ信頼すべき値は確定していない。本研究では、この遷移における異性体シフトと内部転換電子の相対強度比の測定より、 $\Delta R/R$ を精度良く求めることを試みた。さらに ^{119}Sn と ^{125}Te の金属マトリックス中での電子密度について比較検討した。

〔実験〕

試料は、東北大学サイクロترون・ラジオアイソトープセンターの質量分離装置を用い、表面を研磨材で磨いた各種金属 (Au, Cu, In, Pt, Sn, Te, Zn 等) に ^{125}I ($T_{1/2} \approx 60\text{d}$) を 1 価イオン、加速電圧 20 kV でイオン注入して作製した。 ^{125}I のビーム強度及びビームの形をモニターし、スポットリングの影響を避けた。イオン注入した試料は、96%濃縮の Zn^{125}Te を吸収体とし、

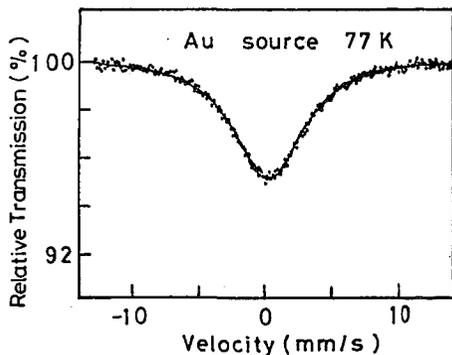


図1 メスバウアースペクトル

線源吸収体とも液体ナフ素温度に冷却し発光メスバウアー
 スペクトルを測定した。さらに同一の試料を用い、東大核
 研の空芯型β線スペクトロメーター(ρ=75cm)で、3546keV
 M1遷移におけるL、M、N及びO殻内部転換電子スペクトル
 を測定した。検出器は小型のガスフロー比例計数管(CH₄
 ~100 Torr)を用い single step で測定した。線源検出器とも1.5
 mm巾のスリット(運動量分解能0.05%相当)を取り付け、
 また空芯の運動量分解能設定も0.05%とした。

〔結果及び考察〕

図1に金にイオン注入した試料のメスバウアースペクトル
 を示す。図1より、ピークが左右対称であり、1本のロ
 ーレンツ形吸収ピークで解析できることより、テルルが置
 換したサイトは1つであると考えた。テルルを除く他の試
 料のスペクトルも半値幅及び吸収強度等に少しの違いはあ
 るが、金と同様の理由によりすべて1本線として解析した。
 テルルにイオン注入した試料に関しては、四極子分裂によ
 り2本のピークが得られたが、この場合も置換したサイト
 は単一であると考えた。

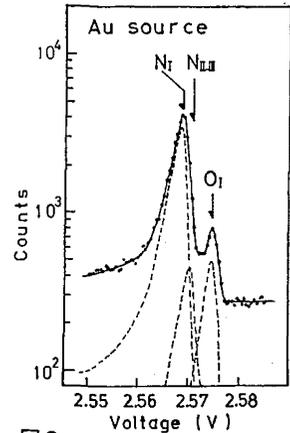


図2 N.O conversion lines

図2に金にイオン注入した試料のN及びO殻内部転換電
 子スペクトルを示す。半値幅はO殻0.116%、Ni殻0.127%であ
 りO殻とNi殻は分離しているが各々の副殻は分離できな
 かった。解析する際は、Ni、NiII、O殻の3本のピークを考
 えて解析した。O_{II}殻に関しては無視できるものとし、
 $\alpha_{55}/\alpha_{45} \approx \alpha_{55}/\alpha_{45}$ と近似した。他の試料のスペクトルも区
 の違いによる後方散乱の影響等に違いは見られるが概ね同
 じであった。

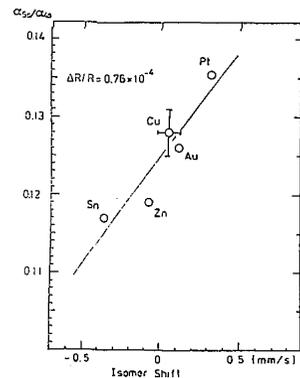


図3

観測された異性体シフトと α_{55}/α_{45} の関係は、図3のようにな
 った。解析はまだ
 すべて終了していないが、(2)式によって最小自乗フィッ
 ットすることにより、 $\Delta R/R = 0.76 \times 10^{-4}$ を得た。この値は同一
 の方法で $\Delta R/R$ を求めた B. Martin ら²⁾ の値 $\Delta R/R = (0.63 \pm 0.08) \times 10^{-4}$
 に比べ約20%大きな値となっている。

また¹¹⁹Snとの比較においては、金属マトリックス中における異性体シフトが、
 スズとテルルで負の相関を示すという興味ある結果が得られた。しかし比較した金
 属マトリックスが少ないため、現在テルル合金を含めメスバウアースペクトルを測
 定中であり討論会において報告する予定である。

References

- 1) S.L.Ruby and G.K.Shenoy, Phys. Rev. 186, 326 (1969).
- 2) B.Martin and R.Schulé, Phys. Lett. 46B, 367 (1973).
- 3) E.Hartmann and M.Rysavý, Hyp. Int. 13, 257 (1983).

^{151}Eu メスバウアー分光法によるユーロピウム化合物の電子状態に関する研究(第2報)Eu(II)凍結溶液系における光化学反応
(東大理) 〇山内 繁 藥袋佳孝 富永 健

〈序〉近年、希土類化合物は物性、反応性などの面から注目され、さまざまな分野で広く研究が進められている。希土類元素は、一般に3価の電子状態でのみ安定に存在するが、Sm, Eu, Ybなどの元素は、例外的に2価の酸化状態もとることができる。中でもEu(II)は特に安定で、水溶液中においても存在し得る。一方、 ^{151}Eu メスバウアー分光法では、Eu(II)とEu(III)の異性体シフトが大きく異なるため、2つの酸化状態を明確に区別できる。また、電子配置の基底状態が $8S_{7/2}$ であるEu(II)については、メスバウアースペクトルに磁気緩和現象が現われるため、固相中での分散状態に関する情報も得られる。このような特徴を利用して、われわれはさきに凍結水溶液系でのEu(II)の光酸化反応を追跡し、Eu(II)の320nmの吸収が光酸化反応に関与することを報告した^{1,2)}。

その後、メスバウアー分光法による凍結溶液中のEu(II)、およびEu(III)の定量的可能性について検討を加えてきたが、本報ではそれにもとづき、水素イオン濃度の異なる凍結水溶液中でのEu(II)の光酸化速度を比較し、Eu(II) $\xrightarrow{h\nu}$ Eu(III)の反応機構について考察した。

〈実験〉Eu(II)凍結溶液は市販のEu₂O₃(99.9%)を酸に溶解し、アルゴンで脱気した後、亜鉛アマルガムで還元し直ちに凍結して調製した。超高压水銀灯を光源に用い、照射波長は色ガラスフィルターにより選択した。試料を液体窒素に浸した状態で照射を行なった。メスバウアースペクトルは液体窒素温度で測定した。線源には200mCiの $^{151}\text{SmF}_3$ を用い、EuF₃を異性体シフトの基準とした。スペクトルは各成分の吸収を1本のローレンツ曲線と仮定して解析し、メスバウアーパラメータを算出した。

〈結果と考察〉線源に用いた ^{151}Sm の壊変図式(図1)は、非常に単純であり、非メスバウアー線のスペクトルへの影響は少ないと考えられる。図2に、凍結水溶液中のEu(III)の試料厚みに対するベースラインで規格化したピークの面積強度の変化を示す。試料厚み20mg/cm²以上では面積強度の飽和が顕著になったが、図に示した範囲では、両者の間にかなりよい比例性がみられる。また、同一試料についての測定値は解析の誤差範囲で一定であり、再現性は良好であった。現在、LiClなど添加物の影響を検討中であるが、試料厚みが約10mg/cm²以下の場合にはメスバウアースペクトルの面積強度を用いて、凍結溶液中のEu(III)の量を比較することが可能と考えられる。

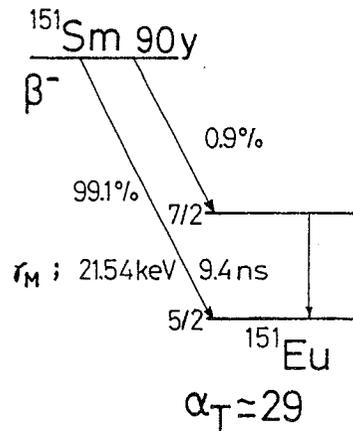
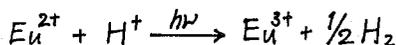


図1 ^{151}Sm の壊変図式

図3に、Eu(II)-Eu(III)-HCl-LiCl凍結溶液のメスバウアースペクトルを示す。LiClの添加によりガラス状態になっているため、溶質が分散して磁気緩和現象が起こり、Eu(III)成分の線幅が大きく広がっている。このため面積強度の誤差が大きくなるが、線幅の広がりのないEu(II)成分については良い解析値が得られる。

なお、Eu(III)-HCl、およびEu(III)-HClO₄凍結溶液系におけるEu(III)の異性体シフトの値は、いずれも0.3±0.1 mm/s (78K)の範囲にあり、水素イオン濃度やLiClの添加量による系統的な変化はみとめられなかった。

図4に、水素イオン濃度の異なるEu(II)-HCl-LiCl凍結溶液系での、光照射にEu(III)生成量の経時変化を示す。縦軸はEu(III)成分の規格化された面積強度である。HCl濃度が10⁻¹~6Mの範囲では酸化速度の差は顕著ではないが、~10⁻²Mの場合は明らかに異なっており、水素イオン濃度が高いほど酸化され易いことを示している。従って、水素イオンが関与する酸化機構が存在し、主反応は、



で表わされると考えられる。また、酸化生成したEu(III)成分の異性体シフトは、いずれも図2, 3で示した凍結溶液中のEu(III)の値とほぼ一致しており、各々のEu³⁺イオンは互いに類似した化学的環境にあると推定される。

その他、照射試料中に含まれている高濃度のCl⁻が光酸化反応に及ぼす影響を考慮するためEu(II)-HClO₄-NaClO₄凍結溶液系についても実験を進めている。また、光照射により凍結溶液中に生成すると考えられるCl₂などのラジカル種を同定するため、ESR法による光酸化反応の追跡の準備を進めている。

1) 山内、樂袋、富永、第49回日本化学会春季年会、東京、(1984. 4)。

2) S. Yamauchi, Y. Mimai and T. Tomimaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., in press.

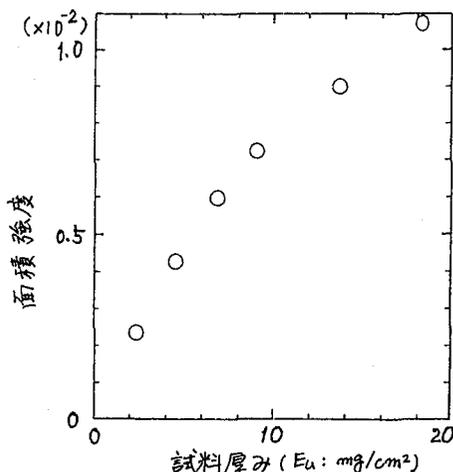


図2 Eu(III)-HClO₄-LiCl(5M)凍結溶液におけるEu(III)の試料厚みと面積強度の関係

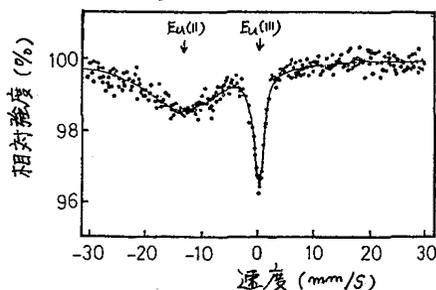


図3 Eu(II)-Eu(III)-HCl-LiCl(5M)凍結溶液のメスバウアースペクトル(78K)

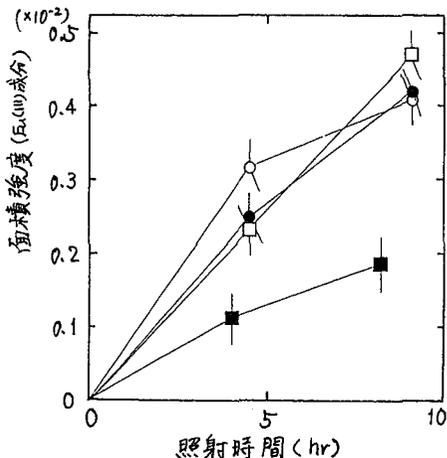


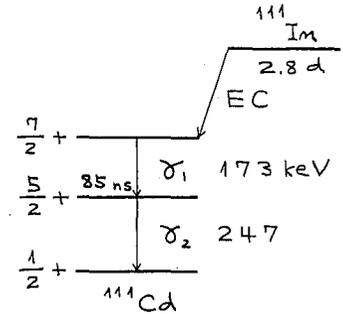
図4 酸化速度に対する水素イオン濃度の影響

○ ; Eu(II)-HCl(6M)-LiCl(1M)
 ● ; Eu(II)-HCl(1M)-LiCl(5M)
 □ ; Eu(II)-HCl(10⁻¹M)-LiCl(5M)
 ■ ; Eu(II)-HCl(10⁻²M)-LiCl(6M)
 Eu(II)の初濃度はいずれも1.4×10⁻¹M

α -Fe₂O₃ 中 ¹¹¹Cd (\leftarrow ¹¹¹In) の γ 線角度相関

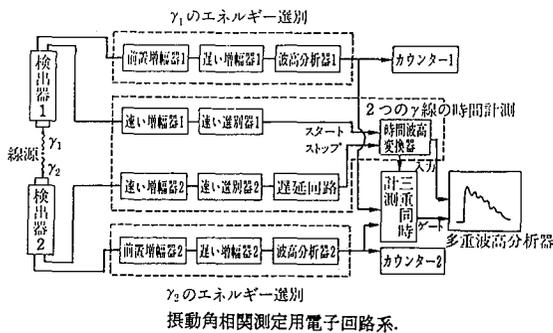
(理 研) 浅井吉蔵・○安部文敏・安部静子・岡田卓也
関沢 尚

γ 線の時間微分振動角度相関法はメスバウアー分光法と並び、有力な核物性的手段であるが、物性・化学への応用例は未だ極めて少ない。特に ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd は親核種の半減期、カスケード γ 線のエネルギーが測定に好適で、メスバウアー分光の ⁵⁷Co \rightarrow ⁵⁷Fe に相当する最もポピュラーな核種であるが、EC 壊変の aftereffects が大きく、絶縁体では有用な情報が全く得られないとされてきた。



われわれは絶縁性の反強磁性体 α -Fe₂O₃ にドーピングした ¹¹¹In について、after-effects によって生成した励起状態が十分速くアニールされる高温において角度相関を測定することにより、¹¹¹Cd (\leftarrow ¹¹¹In) の内部磁場・電場勾配 (それぞれ angular frequency ω_1, ω_2 で示す) を決定することになった。さらにこのデータをもとにして、室温あるいはそれ以下の低温において得られるデータを解析し、after-effects についても興味ある情報を得ることができた。

無担体の ¹¹¹In³⁺ を水溶液から α -Fe₂O₃ 粉末の表面に加水分解的に吸着させ、水洗・乾燥ののち、空気中で 1000°C に 2 時間加熱し、¹¹¹In を α -Fe₂O₃ 粒子中に拡散させた。この一部をとり、下に示す fast-slow 系により、角度相関を測定した。



両検出器間の角度が θ のときの、173 - 247 keV γ 線カスケードの時間スペクトルを $N(\theta, t)$ とすると時間微分角度相関係数は高次の項を無視して

$$A_{22} \cdot G_{22}(t) = \frac{1}{3} \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{[N(180^\circ, t) + N(90^\circ, t)]}$$

と表わされる。Fig. 1 に 420°C および 20°C における測定結果を示す。

Table I. Fitted parameters $\omega_L, \omega_0, C_1, C_2$ and the χ^2 -value obtained by assuming a unique interaction or distributed ones.

Temperature (°C)	$\omega_L \times 10^{-7}$ (rad/s)	$\omega_0 \times 10^{-7}$ (rad/s)	C_1	C_2	χ^2	Assumption
420	8.28	2.52	0.113	0.006	1.30	unique
20	10.8	2.41	0.042	0.025	1.99	unique
20	10.7	2.54	0.134	0.002	1.39	$\Delta\omega_0/\omega_{00}=8\%$
20	10.7	2.54	0.111	0.009	1.32	$\Delta\theta=6^\circ$

α -Fe₂O₃ 中に拡散した ¹¹¹In³⁺ は Fe³⁺ を置換すると考えられるが、これらに生成する ¹¹¹Cd は EC 壊変の aftereffects がなければ同じく Fe³⁺ の格子位置

を点め、5個の O^{2-} によって占められていると考えられる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造・磁気構造から電場勾配は軸対称で、 420°C 、 20°C ではこの軸と内部磁場の方向との間の角は 90° である。さらに内部磁場・電場勾配が単一の値をとるものとして、 $t \leq 50\text{ ns}$ の範囲で実験値を半経験式

$$A_{22} \cdot G_{22}(t)_{\text{obs}} = C_1 \times G_{22}(t)_{\text{unique}} + C_2$$

で"fit"した。ここで C_1 、 C_2 は上の仮定が厳密に成立すれば夫々 A_{22} 、 O となる。Fig. 1の両データについてのfittingの結果を同図および表Iに示す。Fig. 1の曲線および表Iの C_1 、 C_2 、 α^2 の値からわかるように、 420°C のデータは上の仮定にもとづくfittingでよく再現されている。

したがって、ここで得られた ω_L 、 ω_Q は after-

effectによる近接欠陥のない ^{111}Cd についての値と考えられる。一方Fig. 1, 表Iに見るように 20°C におけるデータはfittingが極めて悪く、上の仮定が不十分であることがわかる。そこで、 ω_L 、 ω_Q または θ にガウス型の分布をもち、fittingを行った。 ω_L については分布を仮定しても殆んどfittingに改善は見られないのに反し、Fig. 2および表Iに示すように ω_Q については8%、 θ については 6° の中の分布をもちた場合に満足すべき結果が得られた。いずれの場合も ω_Q の中心値は 420°C のそれに殆んど一致し、 ω_L は内部磁場の温度変化に対応して増大している。したがって、 20°C で ^{111}In より生成する ^{111}Cd はE \times 擾乱の after-effectによる小さい余分の電場勾配を感じており、この原因となっている欠陥は 420°C では測定の間時間スケールよりけるかに短かい時間のうちに消失していることが結論される。

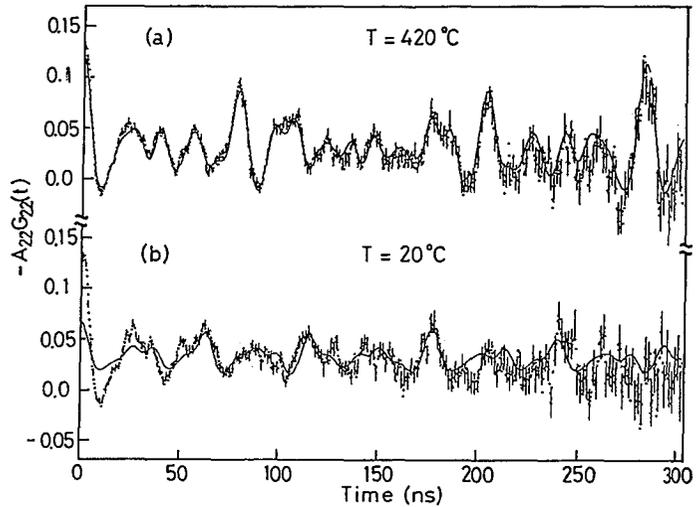


Fig. 1 PAC coefficient $A_{22} \cdot G_{22}(t)$ of the ^{111}Cd γ - γ correlation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a): at 420°C , and (b): at 20°C . The solid curve represents the fitted value of $C_1 \times A_{22}(t)_{\text{uniq.}} + C_2$.

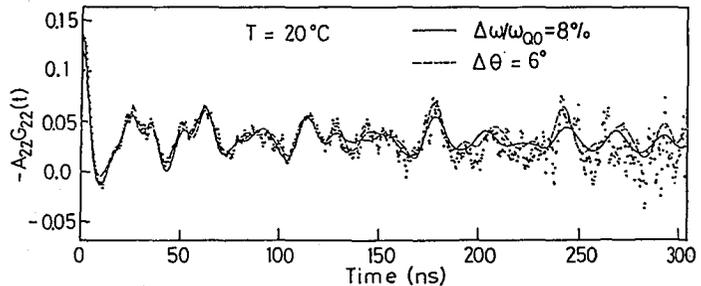


Fig. 2 PAC coefficient $A_{22} \cdot G_{22}(t)$ of the ^{111}Cd γ - γ correlation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 20°C . The solid curve represents the fitted value assuming a distribution of $\Delta\omega/\omega_{Q0} = 8\%$, and the dotted line $\Delta\theta = 6^\circ$.

固体材料中の水素同位体の挙動に及ぼすγ線の効果
 —含有軽水素と熱的又は打込み導入同位体の挙動比較—
 (名大工*・原研) 東 直人*, 荻崎哲郎*, 笛木賢二*
 ○佐伯正克, 荒殿保幸, 立川圓造, 大野新一.

1. はじめに

演者らは先に UO_2 中でのトリチウム(T)の拡散挙動を調べ、核分裂で生じたTと熱的に導入したTの間には大きな差異があることを見いだした。¹⁾その原因として、T自身の作った損傷による捕獲、あるいは材料構成元素との化学結合の形成が予想された。より単純な系である単結晶Siを選び、 ${}^6Li(n, \alpha)T$ 反応で打込んだTと熱的に導入したTの拡散挙動を調べ、原因の究明を試みた。²⁾しかし、Si-T結合切断と損傷の回復温度がほぼ同じであり、いずれが主な原因であるとも結論づけられなかった。今回は、赤外吸収スペクトル(IR)測定により化学結合を調べることが可能な石英ガラス(シリカ)を対象とし、材料中に導入した水素同位体の挙動を別の側面から調べ、シリカ中に存在する軽水素(H)の挙動との比較を試みた。

2. 実験

試料(シリカ)としては主にSpectrosil(厚さ1mm)を用いた。他に厚さ2mmの石英ガラス板も使用した。重水素(D)の導入は、① D_2 又は D_2O (気体)中に試料を置き623~1273Kに加熱、② D_2 を共存させ室温でγ線照射、③80KeV Dイオン(D^+ :47%, D_2^+ :19%, D_3^+ :34%)の照射(3.7×10^{18} D/試料)、の3方法により行なった。一方、Tは 6Li を95%に濃縮したLiClを塗布したポリエチレン板にマイラー膜を介してシリカを密着させ、JRR-4Tパイプで5分間熱中性子照射して導入した。Tの導入量は約0.5 μCi /試料であった。Dの導入量及び含有H量はIR又はFT-IR測定により、低温γ線照射で生ずるH、D原子はESR測定により調べた。Tは等速昇温又は定温加熱法により放出させ、HT成分はガスフローカウンタにより、HTO成分は液体シンチレーションカウンタにより連続測定した。

3. 結果と考察

3.1 含有Hと導入同位体の化学形: シリカ中には一般にOH基が含まれており、そのIR吸収スペクトルは3670 cm^{-1} 付近にあらわれる。Dを導入したシリカのIRスペクトルには2700 cm^{-1} にOD基による吸収が認められた。熱による導入の場合には、Dの大部分がシリカ中に存在するOH基のHとの交換反応により導入されることを実験的に確かめた。交換反応の活性化エネルギーは(29±9)kJ/molであった。80KeV Dイオン照射試料にもFT-IR測定の結果、OD基の生成が確認された。従って、 ${}^6Li(n, \alpha)T$ 反応により打込んだTもシリカ中でOT基を形成していると予想される。しかし、5K/minの等速昇温加熱を行なうとHTが放出され、そのピークは773~923Kの間に認められた。この温度はアモルファスシリコンからの水素放出ピーク温度と対応するものであり、打込んだTの一

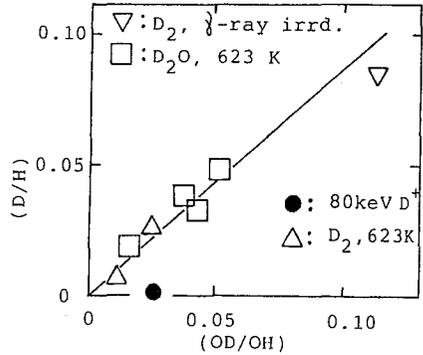
Table 1

Chemical form and its relative amount of T released during isothermal annealing (1000°C, 2h)

Sample	(OH/SiO ₂)×10 ⁶	HT	HTO
Spectrosil	6300	3.5%	61.7%
Fused Silica A	1850	6.9%	19.9%
Fused Silica B	1340	17.8%	18.6%

部はSi-T結合を形成していることを示している。定温加熱により放出されるTの化学形とその比率を表1に示す。表にはシリカ中に含まれるOH基の量も示したが、シリカ中のOH基が少ないほどHTとして放出される比率は多い、すなわちSi-T結合を形成する割合が高いことが分かる。

3.2 γ 線照射により生ずる原子状水素同位体の挙動: Dを導入したシリカを77Kで γ 線照射すると、OD及びOH結合の一部が切断されDとH原子が生成する。この生成量の比(果)をOD及びOH基の存在比(OD/OH)に対してプロットしたのが図1である。熱的あるいは γ 線照射により導入したDは、 D/H 比が OD/OH 比に正比例して増加していることから、Hと同じ挙動をしていることが分かる。しかし、80keV Dイオン照射により生じたOD基は、熱的に生じたOD基に比べて切断し難い。Dイオン照射したシリカのESRスペクトルには、放射線損傷に関連するシグナルが認められる。この損傷は77Kでアニールすることにより消失する。更にアニール後はOD結合の切断率は著しく増大する。結合切断率の相対値を表2にまとめ示す。Dイオン照射したシリカには、生成したOD基の周辺にDイオン自身により生じた損傷があり、 γ 線照射により得たエネルギーの伝播が損傷により損なわれるため、OD結合の切断が保護されるものと思われる。



Ratio(D/H) produced by γ -ray irr. of deuterated SiO_2 against ratio (OD/OH)
Fig. 1

Table 2
Bond cleavage rate by γ -ray irr.

Sample	Cleavage rate
OD bonds in D_2 -doped SiO_2	1.00
OD bonds in D ion implanted SiO_2	
After implantation	0.08±0.02
After annealing (773K, 5h)	0.19±0.03
OH bonds in SiO_2	1.3 ± 0.2

その結果次の諸点が明らかとなった。①透過法で得られている結果と比較すると、拡散係数は非常に小さく、活性化エネルギーは大きい。②反跳Tのシリカ中での拡散係数はシリカ中のOH基濃度が高いほど大きい。③反跳Tを打込んだシリカを77Kで7時間アニール後に拡散係数を求めると、拡散係数は大きくなる傾向を示す。これらの結果は3.2の結論と良く対応しており、T自身の作る損傷がTの拡散を抑制していることを暗示している。

参考文献

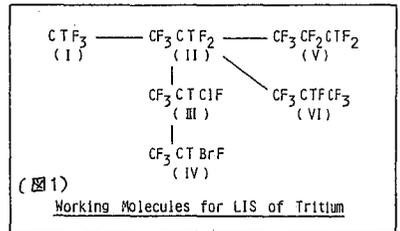
- 1) Y. Aratono, M. Nakashima, M. Saeki and E. Tachikawa, J. Nucl. Mater., **110**, 201 - 207 (1982).
- 2) M. Saeki, A. Yokoyama, Y. Aratono and E. Tachikawa, Radiochim. Acta, **33**, 139 - 143 (1983).

炭酸ガスレーザーおよびアンモニアレーザーによる
トリチウム化合物の同位体選択的分解

—— レーザー法トリチウム同位体分離 ——

(東大理, 理研*) の 巻出義純, 加藤修司, 武村一夫*, 富永 健.

[はじめに] 原子力エネルギーの利用に伴って生成するトリチウムの分離・除去に, あるいは核融合燃料として用いられるトリチウムの製造・精製に, より有効なトリチウム同位体分離技術の開発が望まれている。レーザー法同位体分離は, 分離のためのエネルギーを目的の同位体に集中して与えられることや, 大きな分離係数が得られることから, 放射性同位体の分離に最適と考えられる。ゆえに, このレーザー法をトリチウムの同位体分離に初めて適用し, 図1のようなトリチウム化合物(ハロカーボン類)の炭酸ガスレーザーによる同位体選択的な赤外多光子解離を試みてきた。¹⁾ すでに, 極めて大きな分離係数や高い操作圧を達成しているが, 炭酸ガスレーザーは波長域が9~11 μm に限られているので, 対象とする化合物の範囲を広げるため, より長波長側(低波数側)の11~13 μm が共振できるペンモニアレーザーによる照射も試みた。本報では主に C_3F_7 フルオロプロパン-T (C_3TF_7) についての結果を報告する。



[実験] $n\text{-C}_3\text{HF}_7$ ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$, 沸点 -16°C)は $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COONH}_4$ の熱分解で,

$i\text{-C}_3\text{HF}_7$ ($\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$, 沸点 -19°C)は $\text{CF}_3\text{CFICF}_3/\text{HI}$ 混合物のUV照射でそれぞれ合成し, 分取がスフロマトグラフで精製した。これらはいずれも, NaOH と $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ を加えたトリチウム水と容易に水素同位体交換を起こしてトリチウム化される。得られた $\text{C}_3\text{TF}_7/\text{C}_3\text{HF}_7$ の同位体混合物を赤外用光学窓付きの照射セルに導入し, レーザーからの赤外パルス光をレンズでセル中央部に集光して照射した。図2はTEA CO_2 レーザーによる照射および分析系の概略を示す。 NH_3 レーザーには, 理研で開発された CO_2 レーザー副起の波長選択型 NH_3 レーザー²⁾を改良し, 照射実験用に使い易く効率良く共振するように製作された装置(図3)を使用した。照射生成物はラジオガスクロマトグラフで分析し, 大パルス照射後の反応率 χ から各同位体化合物の分解比速度 $d = -(\chi/t)\ln(1-\chi)$ を求め, これらの比として同位体分離係数 $S_{T/H} = d_T/d_H$ を得た。

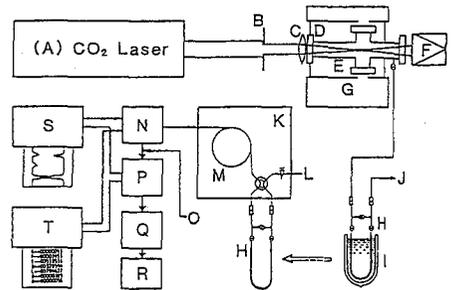


Fig. Schematic diagram of CO_2 laser irradiation setup and analytical system. A—TEA CO_2 laser, B—aperture, C— BaF_2 lens, D—KBr windows, E—Photolysis cell, F—Pyroelectric detector, G—Infrared spectrophotometer, H—Sample loop, I—Liquid nitrogen Dewar, J—To vacuum, K—Gas chromatograph, L—Helium carrier gas, M—Porapak-Q separation column, N—Thermal conductivity detector, O—Propane make-up gas, P—Porapak-Q separation column, Q—Oxidation furnace, R—Trap, S—Two-pen strip chart recorder, T—Digital data processor.

図2. 炭酸ガスレーザー照射および分析系概略図

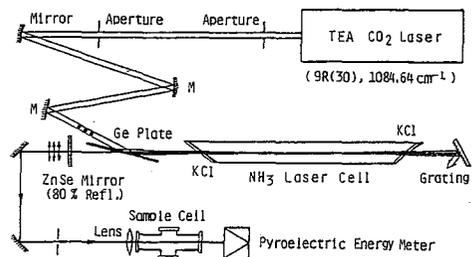


図3. 波長選択型アンモニアレーザーの構成と試料照射

【結果】 $i\text{-C}_3\text{TF}_7/i\text{-C}_3\text{HF}_7$ の CO_2 レーザー照射における各同位体化合物の分解比速度 (d_T および d_H) のレーザー波数依存性を図4に示す。 $i\text{-C}_3\text{TF}_7$ は 1000 cm^{-1} 付近で最大の d_T を示し、 1130 cm^{-1} に赤外吸収ピークのある $i\text{-C}_3\text{HF}_7$ の d_H はこの領域で非常に小さな値となり、大きな同位体分離係数 $S_{T/H} > 14$ が得られた。しかも、これは室温で短焦点レンズ使用による照射結果であり、照射条件を最適化すると、 $10R(30)$, 982 cm^{-1} で $S_{T/H} > 1400$ が得られた。さらには $i\text{-C}_3\text{TF}_7$ は解離に等するしきいフルエンス値が小さく、水との水素同位体交換速度が大きいなど、 CO_2 レーザーによるトリチウム同位体分離のための作業物質として極めて優れた性質を持つことが明らかになった。

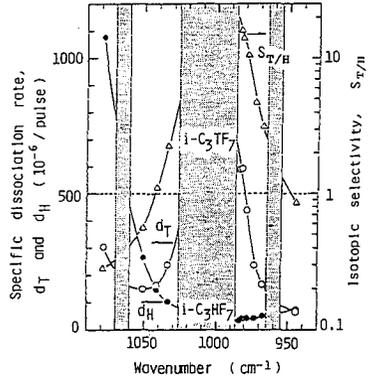


図4. $i\text{-C}_3\text{TF}_7$ と $i\text{-C}_3\text{HF}_7$ の多光子分解比速度 (d_T, d_H) と同位体分離係数 ($S_{T/H}$) の CO_2 レーザー照射波数依存性。

一方、 $n\text{-C}_3\text{TF}_7/n\text{-C}_3\text{HF}_7$ では、 $n\text{-C}_3\text{HF}_7$ の赤外吸収ピークが 1040 cm^{-1} にあるため、 CO_2 レーザー照射 (図5.左) では、 960 cm^{-1} より高波数側で $d_T < d_H$ となり、トリチウム化合物の同位体選択的分解は得られなかった。これより低波数側では、 d_H が急激に減少したため $d_T > d_H$ となり、さらには低波数側で d_T の増加傾向が見られた。 $n\text{-C}_3\text{TF}_7$ のピークは 900 cm^{-1} 付近に予想されたが CO_2 レーザーの共振域外なので、 NH_3 レーザーにより $930\sim 860\text{ cm}^{-1}$ での照射実験を行なった (図5.右)。その結果、 $n\text{-C}_3\text{TF}_7$ は $900\sim 910\text{ cm}^{-1}$ 付近で最大の d_T を示し、かつこの領域における $n\text{-C}_3\text{HF}_7$ の分解比速度 (d_H) は非常に小さく、短焦点レンズを用いた室温での照射条件にもかかわらず $S_{T/H} > 10$ が得られた。この $S_{T/H}$ の値は、照射条件の最適化により著しく向上することが期待される。

このように、 NH_3 レーザーは CO_2 レーザーと相補的に、 CO_2 レーザーの共振域 ($9\sim 11\mu\text{m}$) より長波長側 ($11\sim 13\mu\text{m}$) を連続してカバーすることができ、両者を有効に利用すれば、 $9\sim 13\mu\text{m}$ の広い波長領域にわたる多光子解離反応や同位体分離の実験が可能となり非常に有用である。

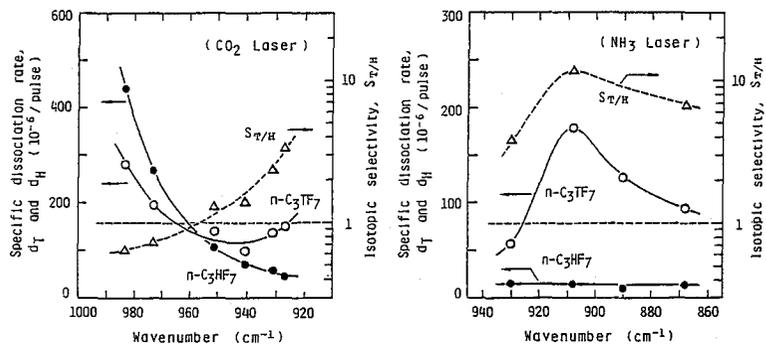


図5 (左) CO_2 レーザー照射、 (右) NH_3 レーザー照射による $n\text{-C}_3\text{TF}_7$ と $n\text{-C}_3\text{HF}_7$ の分解比速度 (d_T, d_H) および同位体分離係数 ($S_{T/H}$) のレーザー波数依存性。

- 1) Y. MAKIDE et al., J. Nucl. Sci. Technol., 19, 645 (1980), Chem. Phys. Lett., 82, 18 (1981), Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 32, 881 (1981), Appl. Phys. B, 28, 341 (1982), ibid. 32, 33 (1983), K. TAKEUCHI et al., J. Nucl. Sci. Technol., 18, 972 (1981), J. Chem. Phys., 26, 398 (1982), Appl. Phys. B, 33, 83 (1984), 他.
- 2) H. TASHIRO et al., Appl. Phys., 21, 237 (1980)

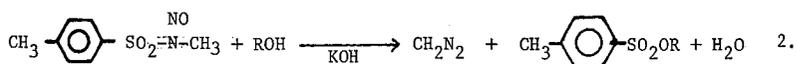
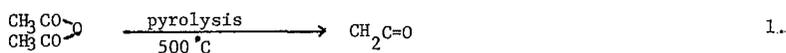
【はじめに】 炭素-11あるいは14の標識化合物を合成するには、通常グリニャー反応が用いられている。このような有機合成法の他に直接に目的の化合物を得ることのできる方法がいくつか知られている。これらの方法には光化学、ホットアトムおよび放電反応等がある。このような直接的方法による標識化反応は比較的簡便且つ短時間に目的の生成物を得ることが可能であるが分離精製に難点がある。既に我々は標識二酸化炭素が H_2/N_2 系あるいは $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ 系中マイクロ波放電により有機合成の際の先駆体として有用なシアン化水素および二硫化炭素を与えることを見出している。¹⁾ また先の討論会²⁾にて報告したように $^{14}\text{C}\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$ 系中のマイクロ波放電により反応性のある主生成物が得られた。しかしながらこの主生成物の化学系は決定するには至らなかった。

今回はこの主生成物について担体を合成しクロマトグラフ的に同定した反応方式 (circulation system および flow system) の相違による生成について検討した。

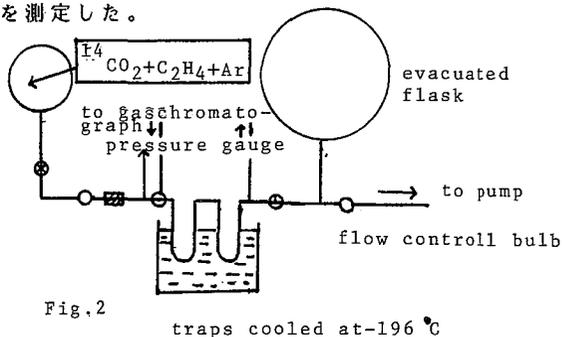
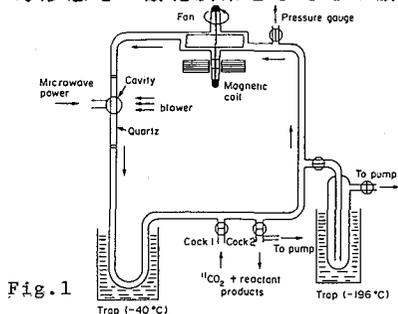
【実験】 1. 反応装置は circulation system としては従来用いてきた図-1に示したものを、また flow system は図-2に示す装置を用いた。flow system では反応中に未反応の $^{14}\text{C}\text{O}_2$ を回収可能なように反応系の最終部に大きな真空にしたフラスコを装着した。

2. 試料およびマイクロ波放電は表-1に従っておこなった。

3. 生成物の分析 前回の報告では主生成物の化学的性質を明らかにしたのみでその化合物を同定するには到らなかった。主生成物と考えられるシクロプロパノンを下式により合成し³⁾、これを担体として用いた。



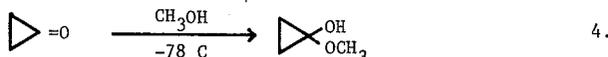
4. 反応終了後、上記担体を添加し図-3に示すラジオガスクロマトグラフィによりその化学的形態を二酸化炭素としてその放射能を測定した。



ガスクロマトグラフィの分析条件は表-2に示した通りである。

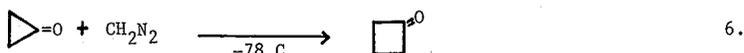
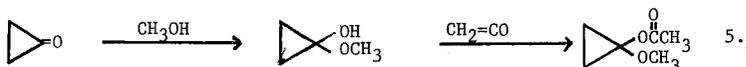
[結果] ラジオガスクロマトグラム上に出現した peak 1はシクロプロパノンと同一の保持時間を有し、更に其の化学的性質は以下に記述した通りであった。

1. 金属ナトリウムにより peak 1は影響を受けなかった。(peak 1を分取後、これに Naを添加しラジオガスクロマトグラフにかけても再びシクロプロパノンと同一の保持時間のところに放射能が見いだされた。)
2. メタノールの添加により peak 1は減少した。これは以下の反応によりシクロプロパノンが変化したためであると考えられた。



本生成物は circulation および flow system いずれにおいても生成したが、circulation system の場合には放電時間の延長によりその収量は減少した。この減少分がどのような化学的形態に変化したかは現在検討中である。

マイクロ波放電により通常の有機化学的合成法によっては生成困難なシクロプロパノンは非常に反応性に富み、以下の標識化合物を容易に生成することが可能である。



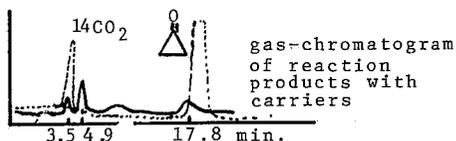
更に、この方法を $^{14}\text{CO}_2$ について検討する予定である。

Table 1. Reagents and reaction condition

	reactant	amount of reactant
reaction system	$^{14}\text{CO}_2$	ca. 1 μCi (5.5×10^{-8} mol)
	C_2H_4	2×10^{-5} mol (purity; 99.99%)
	Ar	$5.2 \times 10^{-4} \sim 5.7 \times 10^{-3}$ mol (as carrier) (purity; 99.999%)
discharge condition	time	0.5~10 min.
	pressure	5~90 torr
	output power	80W

Table 2. Analytical condition

detector	TCD + internal flow counter
carrier gas	helium; 50 ml/min.
column	Porapak-Q (2 m)
temp.	50



- Rf. 1) K.Niisawa, K.Ogawa, J.Saito, K.Taki, T.Karasawa and T.Nozaki, *Int.J.Radiat.Isotopes*, 35,29 (1984).
 2) 新沢 和裕、瀧 幸、野崎 正、第26回放射化学討論会 新潟
 3) N.J.Turro, W.B.Hammond, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88,3672 (1966).

${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応によるトリフェニルメタンのトリチウム化

(東大RIセンター・原研) ○大橋國雄, 大室政英, 丸山裕嗣,
野川憲夫, 松岡弘充, 茂木照十三, 守屋 孝, 森川尚威

1. 演者等は, ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応に対して安息香酸リチウム放射化検出器を適用し, 有機化合物の反跳トリチウム化により生成した標識化合物の特定位置のトリチウムの取り込み率(放射化学的収率)を求めてきた。またトリフェニルメタン(TPM)のトリチウム化においてはTPMと炭酸リチウムの混合比と中性子照射条件を変化させ, 比放射能の高いTPM- ${}^3\text{H}$ を高収率に得るための条件を検討してきた。本研究では ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応を利用してTPMをトリチウム化し, 種々の試料条件の下で比放射能や取り込み率を求め ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応による結果と比較検討した。

2. 0.4gから3.0gのTPM(元素分析値 計算値: C, 93.54; H, 6.53. 実測値: C, 93.40; H, 6.60)を石英アンプル(内径13mm ϕ , 長さ85mm)に入れ, 十分脱気したのち, ヘリウム-3(CEA, 純度99.9%)を20~160 Torr(22.5 $^{\circ}\text{C}$)でそれぞれ充填し, 9種の試料を調製した(表1)。

これらの試料に2本の安息香酸リチウム放射化検出器を装着し, 日本原子力研究所のJRR-4原子炉のT-パイプ($8 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)で10分間中性子照射した。照射すみのTPMは, エーテルに溶かして一定量とし, その一部にTPMのキャリアーを加え, 逆同位体希釈分析により, 照射試料中のTPMの化学的収率を求めた。TPMの精製は, ヘキサンを溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィ(シリカゲル100~200 mesh, 和光純薬, 内径18mm ϕ x 長さ120mm)とエタノールからの再結晶法で行った。放射化検出器の安息香酸リチウムからの安息香酸の精製は, 酸, アルカリ処理, 活性炭処理, 昇華, および水からの再結晶により行った。この精製安息香酸の比放射能から式(1)により nvt を求めた。TPMおよび安息香酸の放射能は, 15mlのキシレン系シンチレーター(PP04g, DMPPOP 0.1gを1lのキシレンに溶解)に, それぞれ1~10mg精秤して加え, 液体シンチレーション計数装置(Packard 3255)で測定した。なおクエンチング効果の補正は同一系比較法を用いて行い, 測定器の計数効率 ϵ は, $n - [1, 2(n-{}^3\text{H}) \text{ Hexadecane (Amersham) を放射能標準体として決定した。}$

$$N = 2.40 \times 10^{12} S^{(1.018 \pm 0.004)} \quad \text{式 (1)}$$

(ここでNは nvt , Sは安息香酸の比放射能(Bq/mg))

3. 表2に各試料における nvt の値, TPM/ ${}^3\text{He}$ のモル比およびTPMの化学的収率, 放射化学的収率, 比放射能を示す。

表1. 照射試料の組成と実験番号

${}^3\text{He}$ (Torr) TPM(g)	20	40	80	160
0.38	①, ②			⑧
0.75	③			
1.5	④	⑥	⑦	⑨
3.0	⑤			

表2. ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応による TPM のトリチウム化

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nvt ($\times 10^{16}$)	1.75	2.92	1.62	2.88	1.63	2.91	1.90	1.55	2.83
モル比 (TPM/ ${}^3\text{He}$)	171	171	336	781	1893	381	177	21.9	96.5
化学的収率 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
放射化学的収率 (%)	29	35	34	41	65	34	42	29	26
比放射能 ($\times 10^8 \text{ Bq/mol}$)	1.72	3.41	0.945	0.870	0.325	1.51	2.61	12.0	4.47

照射後、TPMにはわずかに着色が認められた。しかし、逆同位体希釈分析法で求めた化学的収率は、いずれの試料においても100%であることから照射によるTPMの分解は無視できるものと考えられる。TPMの放射化学的収率は、TPM/ ${}^3\text{He}$ のモル比が20~2000の範囲では、モル比と共に上昇する傾向が認められ、固相-気相の不均一系であるが、その値は20数%から約65%に及んだ。

図1には、各照射条件で得られたTPMの比放射能をTPMの分子数/ ${}^3\text{H}$ の発生数に対して両対数グラフ上でプロットしたものを示す。比放射能はTPMの分子数/ ${}^3\text{H}$ の発生数の比が小さい程大きく、この比が22の場合には1.2 GBq/molであった。これらの比放射能の値は、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応によるTPM-炭酸リチウム混合物のトリチウム化で得られた値より幾分低い。図1には比較のために ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応による安息香酸リチウム及び安息香酸-炭酸リチウム混合物のトリチウム化のデータ、さらに ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応による安息香酸、アセトアニリド、 β -フェネチルアルコールのトリチウム化のデータも示す。図1に示したデータの比較から、トリチウム化の反応率は基質の物理的状態や反応容器の形状などに依存することが認められる。

${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 反応を用いる有機化合物のトリチウム化は、気相-固相の反応であっても照射試料の調製及び照射条件を適当に選べば、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応による場合に匹敵する比放射能のトリチウム標識有機化合物を得ることができ、また照射後の標識化合物の分離も容易であるので、放射線分解が少ない場合には十分実用になる反跳標識法であると考えられる。

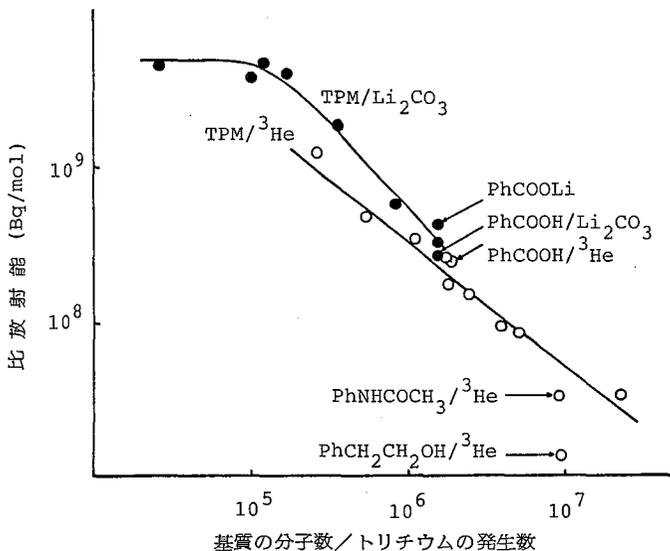


図1. 基質の比放射能と基質の分子数/トリチウムの発生数との関係

メソ-テトラフェニルポルフィリンにおける反跳トリチウムの反応

(東北大理) ○白橋浩一・伊澤郡蔵・吉原賢二

(緒言) メソ-テトラフェニルポルフィリン(5,10,15,20-テトラフェニルポルフィン, 以後TPPと略す)は, Fig.1に示すように, ピロール環とベンゼン環を分子内に持つ化合物であり, NH基, ピロール環のCH基, およびベンゼン環のCH基の3種の異なる窒素水素結合, 炭素水素結合が存在する。これらの水素と反跳トリチウムの置換反応・交換反応の挙動は興味を持たれる。従来TPPの中心金属を対象としたホットアトム化学の研究は行なわれているが, TPPの水素に対する反跳トリチウムの反応を研究した例はない。そこで, 今回は反跳トリチウムとTPPのH-T置換反応のトリチウム分子内分布を求めることを目的とし, その手法としてのTPPの分解反応, およびギ酸溶液における水素同位体交換反応について検討した。

(実験) 熱中性子照射は, 粉末のTPP100mgと ^3He $2.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ を, 内径8mm長さ50mmの石英アンブルに封入し, 日本原子力研究所のJRR-4原子炉のTパイプで3分間行なった。照射後の分析操作は, Fig.2に示すように行なった。試料の一部は, 酢酸亜鉛と共にテトラヒドロフラン溶液中で還流し, $\text{Zn}(\text{TPP})$ を合成しアルミナカラムで精製した。 $\text{Zn}(\text{TPP})$ より, TPPのNH水素を除いたトリチウム収率を求められる。試料の残りは, クロロホルムに溶解した後水で抽出しラビール水素を分離した。この時, NH基の水素も容易に水と交換することは $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて確認しており, ラビール水素にはNH基の水素に分布するトリチウムが含まれる。抽出後, 試料

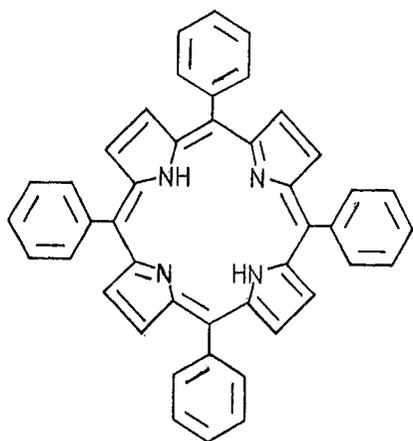


Fig. 1. Structural formula of meso-tetraphenylporphyrin (TPP)

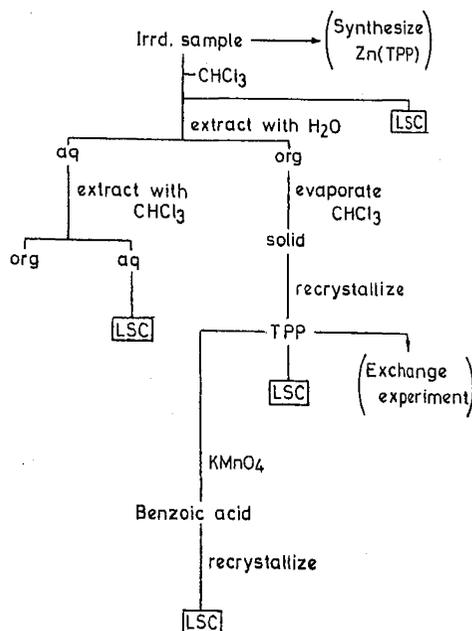


Fig. 2. Experimental procedure (LSC : liquid scintillation counting)

はクロロホルムを除去して再結晶により精製した。精製した試料の一部は、過マンガン酸カリウム、硫酸マンガと共に還流して安息香酸に分解し、再結晶により精製した。安息香酸の比放射能よりTPPのベンゼン環に分布するトリチウム量を、また原料のTPPと安息香酸の比放射能の差よりピロール環に分布するトリチウム量を求められる。各化合物、溶液の放射能は、液体シンチレーションカウンター (Aloka LSC-700) により測定した。このうちTPP、 Σn (TPP)は、20mg程度をテトラヒドロフランで25mlの溶液とし溶液より0.2mlとって液体シンチレーターに溶解させ、暗所に数時間放置して化学発光を抑えた。安息香酸は10mg程度、水は1mlをいずれもシンチレーターにそのまま溶解させた。

同位体交換反応 照射後、精製したトリチウムラベル付TPP100mgをギ酸50mlに溶解させ、1mlずつガラスアンプルに封入、80~145°Cの一定温度で1~50時間放置した。その後クロロホルム5mlと水酸化ナトリウム水溶液10mlの入った抽出管に移し、よく振った後両相を分取した。水相はクロロホルム10mlで3回、クロロホルム相は水10mlで1回逆抽出した後、水相からは1ml、クロロホルム相からは0.2mlとって液体シンチレーションカウンターで放射能を測定した。

(結果) Table 1に、反跳トリチウムとTPPの反応のトリチウム分布を示す。ラベール水素の収率は、試料を水で抽出した時の水相の放射能から求めたもので、これは、照射試料と、 Σn (TPP)の比放射能の差より求めた収率と一致した。そして、この値は水溶性不純物の収率を含んでいる。ピロール環とベンゼン環のCH基の収率は精製した照射TPPと安息香酸の比放射能より求めたものである。Fig. 3は、ギ酸とTPP- τ の水素同位体交換反応速度と温度との関係をArrheniusの式に従いプロットしたものである。これより、この交換反応の活性化エネルギーは、54 kJ \cdot mol $^{-1}$ (13 kcal \cdot mol $^{-1}$) となった。

Table 1. Tritium distribution in TPP

Position No. of H Atoms	Tritium Yield /%			
	Pyrrole Ring		Benzene Ring	
	NH	CH	CH	
1	2	8	20	
Run No.	1	29	21	50
	2	30	34	36
	3	29	31	40
	4	30	31	39

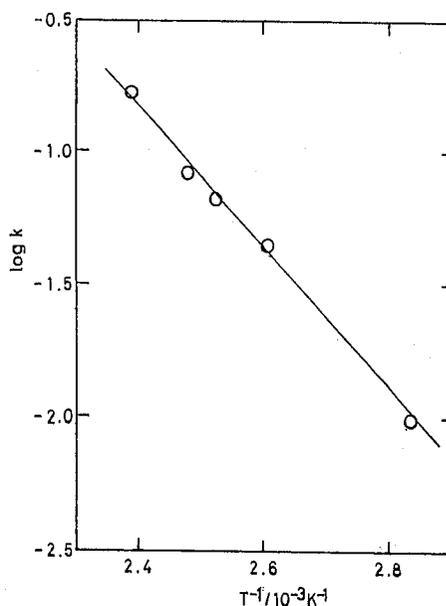


Fig. 3. Arrhenius plot of tritium exchange reaction in the TPP and formic acid system

極低温(20K)固体キセノン-エタン系における反跳T
 原子の反応—トンネル効果による反応に対する質量効果
 (原研*・名大工) 佐伯正克*・立川圓造*・宮崎哲郎・藤谷善照・
 伊藤芳明・笛木賢二

1. 序論

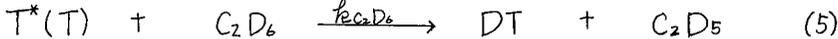
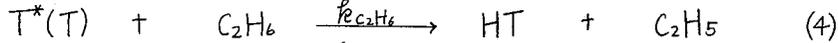
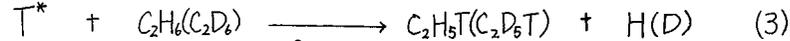
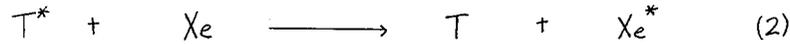
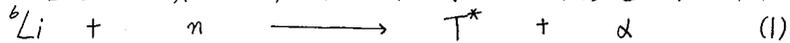
極低温化学反応の特色として量子力学的トンネル効果による反応や通常は気体である物質の固相特異反応等がある。研究手段としては放射線や光照射により反応を誘起させる方法がある。今回は反跳T原子反応を利用して、キセノン固体中での極低温化学反応を研究した。また固体中のT原子の反応は核融合開発における材料中のトリチウムの挙動にも密接に関係している。最近我々は77K固体Xe-C₂H₆-C₂D₆系における反跳T原子反応を研究し、Tのエタンからの水素引き抜き反応を調べた。⁽¹⁾反応の同位体効果($R_{C_2H_6}/R_{C_2D_6}$)はエタン濃度が減少すると共に増加し、最大値として4~5の値が得られた。しかし同じ系におけるH原子の場合は60と報告されている。今回20K反跳T原子反応を研究した結果、この違いについて知見を得ることが出来、また極低温化学反応の特色を示すと思われるデータを得たので報告する。

2. 実験

試料はXe-C₂H₆-C₂D₆にLiFと少量のHeガスを添加し、石英細管に封入した。これを京都大学原子炉実験所のKUR原子炉により照射した。照射中は液体ヘリウムからのガスを循環させ20~24Kに保った。熱中性子の線量率は $8.3 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で線量は $2.3 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ であった。照射後生成物はラジオガスクロマトグラフィーによって分析した。

3. 結果と検討

図1にXe-C₂H₆-C₂D₆系におけるT化生成物の相対収量をエタン濃度に対して表



わしてある。水素とエタンが主生成物であり、その生成機構は反応(1)~(5)で示される。エタン低濃度において水素の収量が多いがC₂D₆だけを添加した時HTはほとんど生成しない事から、石英の壁効果は無視出来る。反跳反応で生じたホットT原子(T*)はXeと衝突してエネルギーを失うか、又はエタンと反応してT化エタンと水素を生成する。一方、エネルギーを失ったサーマルT原子は低温でもトンネル効果によりエタンと反応して水素を生成する。反応(3)は反応(4)、(5)に比べエネルギーを要し、高エネルギーホットT反応である。エタン低濃度でT化エタン量が減少し、代わりにHT(DT)量が増加することは、反応(2)の脱活性反応が起り、反応(3)が押えられ低エネルギー反応の(4)と(5)が増加したものと云える。興味ある事は、20Kの方が77Kよりも、反跳T原子の脱活性反応の効率が良い事である。

図2に水素引き抜き反応における同位体効果を示す。同位体効果の最大値が77Kでは4~5である。これはH原子の場合の値(~60)より著しく小さい。この理由として第一にはT原子が過剰なエネルギーを持った状態で反応するため同位体効果は小さいと考えられる。この場合には系の温度を変化させても影響を受けない。第二の理由としてサーマルT原子が反応しているがHとは質量差があり、同位体効果も異なる。この場合極低温にすると、H原子と同様に反応が拡散律速となり同位体効果がなくなる。図2,表1より20Kでは同位体効果が見られず第二の理由のようにサーマルT原子が反応していることがわかる。低温でサーマルT原子が反応するためには、量子力学的トンネル効果を考える必要がある。この場合速度定数(k)は次式で表わされる。

$$k = \frac{A}{RT} \int_0^{\infty} G(W) \exp(-W/RT) dW \quad (b)$$

ここでG(W)はエネルギーWを持つ粒子が反応のポテンシャル障壁をトンネル効果によって透過する割合である。T+C₂H₆反応の場合を求めてみると、ほぼmsecの短時間で反応が起ることがわかる。

最近トリチウム化デカンの放射線分解で生成するTとD原子の反応における同位体効果を調べた⁽²⁾。この結果と今回の値とを表2にまとめて示す。T原子の場合、H(D)原子に比べて同位体効果は小さく、むしろ反跳T原子反応の値に近い。この違いは、トンネル効果以外に水素原子の拡散・捕捉等の過程において質量効果が影響しているものと思われる。

(1) 荒殿・立川・宮崎・長屋・藤谷・笛木, J. Phys. Chem., 87, 1201 (1983).

Chem., 87, 1201 (1983).

(2) 佐伯・立川・宮崎・藤谷・笛木, J. Phys. Chem., 88, 3108 (1984).

表1. Xe-C₂H₆-C₂D₆系におけるT(H)原子反応の同位体効果の温度依存性

	T		H ^a	
	77K	20K	50K	35K
$k_{C_2H_6}/k_{C_2D_6}$	4~5	1	60	1~2

a. 鳥山等, J. P. C. 84, 2374 (1980).

表2. 77K トンネル効果に伴う水素引き抜き反応におけるTとH(D)原子の質量効果

	T	反跳T	H (50K)
$k_{C_2H_6}/k_{C_2D_6}$	4~5	1.4	60 ^a
	分解T	反跳T	分解D
$k_{C_{10}H_{12}}/k_{C_{10}D_{12}}$	4.5~6.3	2.3 ^b	27~34 ^c

a. 鳥山, 布目, 岩崎, J. P. C. 84, 2374 (1980).

b. 荒殿, 立川, 宮崎, 川合, 笛木, J. P. C. 85, 240 (1982).

c. 宮崎, 春日, 和田, 米川, R. C. S. J. 51, 1676 (1978).

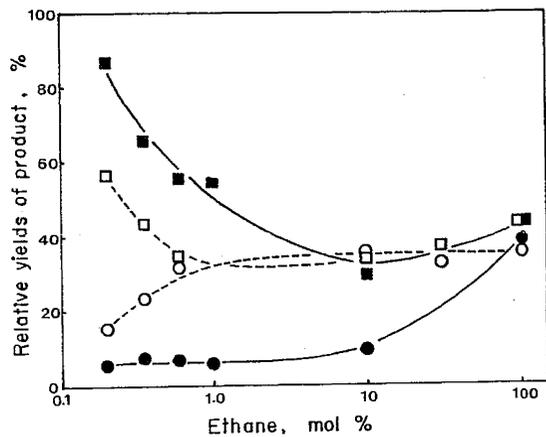


図1. Xe-C₂H₆/C₂D₆系における反跳T原子反応生成物の相対収量。■, 20K HT+DT; ●, 20K T化エタン; □, 77K HT+DT; ○, 77K T化エタン

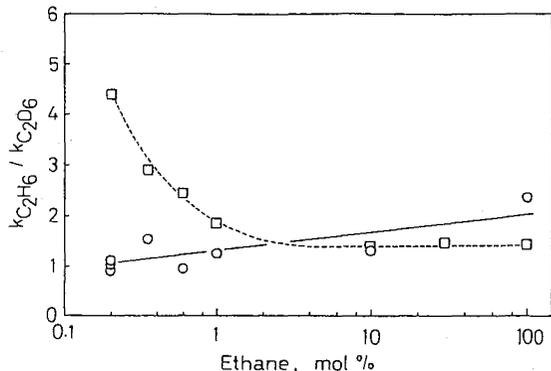


図2. Xe-C₂H₆-C₂D₆系における反跳T原子の水素引き抜き反応に対する同位体効果。○, 20K; □, 77K

酸化リチウム中に生成するトリチウムの存在状態と熱アニリング

(原研) ○奥野健二 永目諭一郎 工藤博司

1. 目的: 澳者らは、核融合炉固体ブランケット材として有望視されている酸化リチウム (Li_2O) を対象に、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応によって生成するトリチウムの化学的挙動についての研究を続けている。これは、核融合炉ブランケットからのトリチウム回収のための基礎データとなるばかりでなく、固相における反跳化学の領域においても興味ある研究課題である。

加熱放出実験の結果¹⁾ から、 Li_2O 中に生成するトリチウムの大部分 (93%以上) は、真空中での加熱によりトリチウム水 (HTO) の化学形で気相に放出され、その放出過程は T^+ イオンの拡散律速反応であることが明らかになっている。しかしながら、加熱する前の Li_2O 固体中でのトリチウムは、 T^+ 状態だけでなく、 T^- 状態で存在する割合も少なくないことが、前回の報告で明らかになった²⁾。これらの実験結果から、 Li_2O 中に生成するトリチウムの T^- 状態は、加熱により T^+ 状態へと変化することが予想される。そこで、今回は、 Li_2O 中に生成するトリチウムの存在状態の熱アニリングによる変化を明らかにし、その変化の機構を照射により生成する結晶欠陥との関連で考察する。

2. 実験: Li_2O 粉末 (平均粒径 $\sim 10\mu\text{m}$) は CERAC/PURE 社より購入し、真空中 ($< 2 \times 10^{-5}$ Torr) で脱ガス (600°C, 5時間) し、照射試料とした。試料は、石英管に減圧封入 ($< 1 \times 10^{-4}$ Torr) し、原研 JRR-4 原子炉 ($\Phi_m = 4.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で1分、10分および5.5時間照射した。照射した試料は、実験に使用するまでドライアイス温度で冷却保存した。

Li_2O 固体中でのトリチウムの存在状態は、試料を密閉系で重水 (MERCK SHARP AND DOHME 社より購入: 同位体純度 99.8%) に溶解し、溶液および発生する水素同位体ガス中のトリチウムを測定することにより決定した。溶液中の放射能は、液体シンチレーションカウンターにより測定した。水素同位体ガスは、塩化マンガン (MnCl_2) でコーティングしたアルミナカラム (-196°C) により同位体分離し、その放射能はガスフロー型比例計数管により測定した。

3. 結果および考察: ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応によって Li_2O 中に生成するトリチウムは、固体中で T^+ (OT^-), T^- (Li-T) および T^0 (HT , T_2) の化学状態で安定化するものと考えられる。

表1に、熱アニリングを加えない試料について、重水溶解法により得

Table 1. Chemical States of Tritium in Neutron-irradiated Li_2O without Thermal Annealing

Neutron fluence cm^{-2}	Abundance (%)			
	T^+	T^-	T^0	Others
2.5×10^{15} (1 min)	80.1	18.7	1.2	0.1
2.5×10^{16} (10 min)	65.2	31.8	2.4	0.7
8.3×10^{17} (5.5 h)	79.7	19.3	0.4	0.7

られたLi₂O固体中のトリチウムの存在状態の分析結果を示す。なお、表中のOthers成分とは炭化水素(CH₃T, C₂H₅T, C₂H₃Tなど)である。表から、Li₂O中のトリチウムの存在状態、特にT⁺およびT⁻状態は中性子フルエンス(nvt)に影響されることがわかる。

図1は、試料を100°Cから300°Cまでの温度範囲で、10分間の等時熱了アニリングした時の、T⁺およびT⁻状態の変化を示す。T⁰およびOthers成分については有意な変化が認められなかった。各中性子フルエンスの試料とも、150°C附近から300°Cの間で、T⁺とT⁻状態は相関関係を持ちながら変化し、最終的にはT⁻状態はT⁺状態へと変化することが明らかとなった。変化のピークは、中性子フルエンスの増加とともに高温側にシフトする傾向がある。また、T⁺およびT⁻状態の熱了アニリングによる最大変化量も、フルエンスの増加につれて大きくなる傾向にある。

図1に示したT⁺およびT⁻状態の熱了アニリングの結果から、表1に示したトリチウムの存在状態の中性子フルエンス依存性は次のように解釈される。すなわち、照射時間の増加に伴って、照射中の試料温度が上昇し、反跳トリチウムは熱了アニリング反応を受け、見かけ上中性子フルエンス依存性を示す。

野田ら³⁾のESRを用いた、Li₂O中の照射による結晶欠陥の熱了アニリング実験の結果により、F⁺中心(O²⁻の空孔に電子1個がトラップされた欠陥)は、約150°Cから減少し始め、360°C付近で完全に消滅することが明らかとなっている。このF⁺中心の修復の温度範囲と、図1に示した熱了アニリングによるトリチウムの存在状態が変化する温度範囲とが一致することから、両者が密接に関連しているものと思われる。

References

- 1) H. Kudo and K. Okuno, J. Nucl. Mater., 101 (1981) 38.
- 2) 工藤博司, 奥野健二, 永目諭一郎, 須貝宏行; 第27回放射化学討論会講演, 1C06 (1983).
- 3) K. Noda, K. Uchida, T. Tanifuji and S. Nasu, Phys. Rev. B 24 (1981) 24.

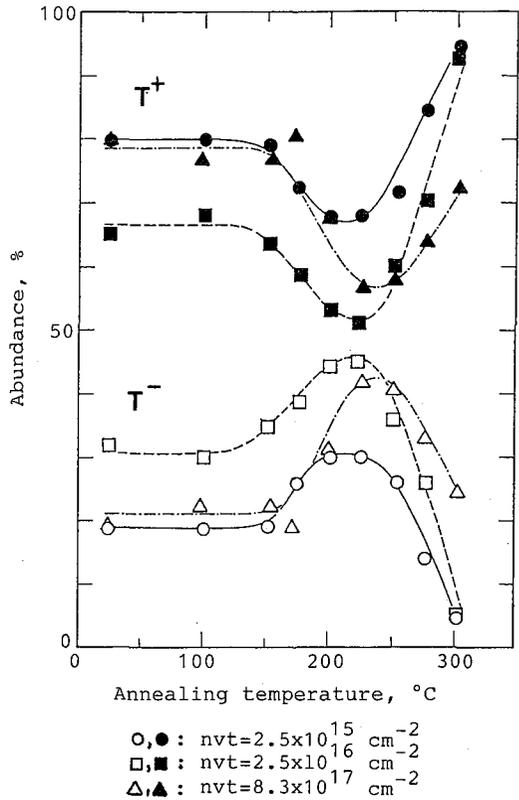
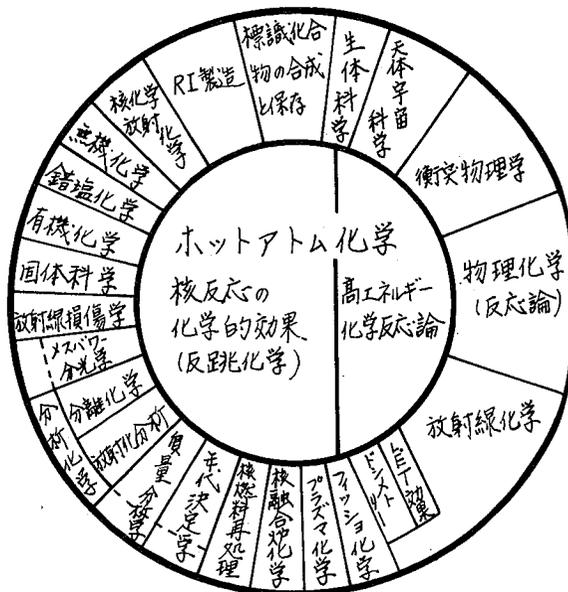


Fig. 1

1. はじめに

ホットアトム化学(以下HACと略称)は、右図に示すように種々の他の学問・技術分野にその度合の差はあるが関連がある。しかし、HACで観察される結果が本質的に複雑な現象の積み重ねであるなどの事実のため、この領域のこれまでの多くの研究データの割には他分野の研究にインパクトを与えるような重要な事実や法則を生まることが困難で、また従来他分野との交流も比較的少なかったため、このまゝではHACの研究が

(ホットアトム化学とその隣接領域)



孤立化して、多くの研究成果も他の領域の研究者に殆ど利用されずに終わってしまう、との危機感が1970年ごろよりHAC研究者内に生じてきた。演者らはこの状態を改善せんとして、約10年前より志を同じくする国内外の研究者と協力して学際的・国際的共同研究組織を作り、これまでのHACのデータを特にその関連領域との関係に重点を置いて整理・要約し、一般の研究にはHACが如何なるものであるかを紹介するとともに、HAC研究には今後如何なる方向への研究が有意義であるかを提示する目的のレビュー成書を多数の研究者の執筆によって作ることを計画を進め、幸い学振や文部省からの助成を得て本年2月に出版することができたことを感謝している。⁽¹⁾ 本講演はこの本に記述されている種々のトピックスのうち、演者が従来から特に関心を持っている「HAC反応の本質」と「HACと放射線化学との関連」を中心に最近のいくつかの話題を紹介する。

2. HAC反応の本質に関する話題

主に無機系ターゲット物質についての凝縮相HACでは、研究者の主な関心は(n, m)反応におけるリテンション(以下R値と略称)に及ぼす諸効果であり、またその最小値(初期R値—これはホットアトムに関する化学結合の切れなかつた割合および切れても直ちにもとのフラグメントと再結合した割合を含む)を得ることである。これに関し、演者ら⁽²⁾はR値の同位体効果の大きいほど初期R値を反映していることを指摘した。この方法で田中⁽³⁾は表面積の大きい特殊のイオン交換樹脂に光学活

性のRu錯体を吸着させたものをターゲットとし、 ^{93}Ru および ^{103}Ru のそれぞれの初期R値として $\sim 0.59\%$ および $\sim 1.25\%$ という値を得た。また佐々木ら⁽⁴⁾は同じ錯体で多種の溶液系の初期R値が溶液の分子量が小さいほど低いというきれいな相関関係を見出し、これは cage を構成している溶媒がホットアトムを含む励起分子と弾性衝突するさい、モデルータとして効率が分子の大きさにより変るとして説明された。このように、初期R値がホットアトムをとりまく環境に系統的に依存することが示されたことは意義がある。なお、初期R値の絶対値と反跳エネルギーの大小が核種により必ずしも相関関係にないことは周知のことであり、⁽²⁾種々の (n, α) 生成核種に関する短寿命励起核等の核データがHAC現象理解のため要請される。

次に、主として有機系HACで常に問題となるのはホット反応とサーマル反応の区別であり、通常スカベンジャー効果、モデルータ効果の利用がその常法であるが、今回は特に照射温度効果(および相効果)の重要性につき述べる。すでに泉氷ら⁽⁵⁾により数度報告されてきたように、ベンゼン、シクロヘキサン、エチルエーテル、アセトン、メタノール等を原子炉で照射するとホットな ^{13}N ができ、これが媒質と反応して種々のニトリル化合物(HCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ など)やアミン化合物(NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ など)を生じるが、このときターゲットの温度を変えて照射すると、特にベンゼンとシクロヘキサンの場合に照射試料が固相か液相かによって生成物の収率に著しい差があらわれる。しかし、全ニトリル、全アミン化合物としての収率には温度依存性はなく、また C_6H_6 よりも C_6H_{12} の方がC:Hの比に応じアミン化合物の収率が大きい。我々はこの事実から、初期ホット反応の機構としてホット ^{13}N が C_6H_6 (または C_6H_{12})と反応してCまたはH原子を引き抜いてCNまたはNHラジカルを生じ、次にこれらのラジカルが媒質中でサーマライズ(たとき放射線分解により、例えばHと C_6H_6 より生じ、これらと ^{13}N を含むラジカルとのcage内の二次的な反応で最終生成物を与えるというモデルを提案した。⁽⁶⁾この考えはHをDで置き換えた場合の収率変化のデータからも支持される。⁽⁴⁾しかし、メタノールについては全く相効果を生ぜず NH_3 , HCONH_2 , HCN および少量の HNO_3 を生成した。⁽⁷⁾この場合は拡散反応が関与せず、メタノール自身バラジカルスカベンジャーとなつてゐるか、またはホット ^{13}N とメタノールの活性錯体がワンステップ反応で熱力学的に安定な最終生成物を与えると考えられる。なお、シクロヘキサン等の炭化水素の原子炉放射線による放射線分解においても相効果が観察されている。⁽⁸⁾

3. HACと放射線化学(RC)との相関に関すること

紙面の都合でこの要旨では割愛し、当日の講演で述べる。(文献1, p.238以下)

1. "Hot Atom Chemistry—Recent Trends and Applications in the Physical and Life Sciences and Technology"; T. Matsuura, ed., Kodansha, 1984. ; 2. 立川園造, 松浦啓男, 化学総説, 23, 129 (1979). ; 3. M. Tanaka, Radiachim. Acta, 34, 109 (1983). ; 4. K. Sasaki, M. Furukawa, H. Yamatera, Radiachim. Acta, 31, 121 (1982). ; 5. Y. Sensui, K. Tomura, M. Shima, T. Matsuura, Radiachim. Acta, 36, 147 (1979). ; 6. Y. Sensui, K. Tomura, T. Matsuura, Radiachim. Acta, in press. ; 7. Y. Sensui, et al, Radioschem. Radianal. Lett., 55, 39 (1982). ; 8. Y. Sensui, K. Nakano, H. Tadano, K. Tsukagoshi, Int. J. A.R.I., 25, 135 (84).

(都立大・理) ○渡辺裕夫 佐野博敏

1. 緒言

^{57}Co のEC壊変により生成する ^{57}Fe の化学状態を支配する要因については、いままでいくつかの過程が提案されている。われわれは、生成する ^{57}Fe の化学状態を蛍光メスバウアースペクトルを観測することにより、EC壊変にひきつづきおこると考えられる過程を研究してきたが、その結果、もっとも支配的な要因はEC壊変によりひきおこされる放射線化学的過程であることを見出している¹⁾。

たとえば、 $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ を $\text{Fe}(\text{acac})_3$ にドーピングした場合と、他の金属(III)トリスアセチルアセトナト錯体にドーピングした場合では、蛍光メスバウアースペクトルの形状が異なり、これはEC壊変の後遺効果がホストの影響をうけることの一つの根拠となり、また、同一のホストに $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ をドーピングしたものを γ 線照射した場合に、蛍光メスバウアースペクトルと類似の吸収スペクトルを与えることが、EC壊変の後遺効果を放射線化学的過程とする根拠にもなった²⁾。

今回の研究では、このような類似性がどこまで認められるかについて検討を行ったので、その成果を報告する。

2. 実験

すでに報告したように、 $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ のホスト錯体へのドーピングは、ベンゼン相に $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ を溶媒抽出し、これにホストのアセチルアセトナト錯体を溶解し、freeze-dry法により混晶とした。 $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ のドーピングもベンゼン中にホスト錯体とともに溶解した後、freeze-dry法により調製した。蛍光メスバウアースペクトルは、 ^{57}Fe -ステンレス鋼を吸収体として測定し、 $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ を含む混晶は適当な γ 線量を照射したのち、通常の透過法によるメスバウアースペクトルを観測した。

3. 結果と考察

以前に報告したように、ホストが鉄(III)、マンガ(III)、コバルト(III)のアセチルアセトナト錯体の場合には、Fig. 1. に示したように、 ^{57}Co のEC壊変で生成する ^{57}Fe の蛍光スペクトルと、 γ 線照射によって生成する ^{57}Fe の吸収スペクトルは類似した形を示す。参考のために、Fig. 1. には $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ をドーピングした $\text{Fe}(\text{acac})_3$ における蛍光スペクトルと、 $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ を含む $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を γ 線照射(3×10^9 rad)した場合の吸収スペクトルを比較した。

Fig. 2. および Fig. 3. には、今回用いたホストの例として、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ および $\text{Cr}(\text{acac})_3$ にドー

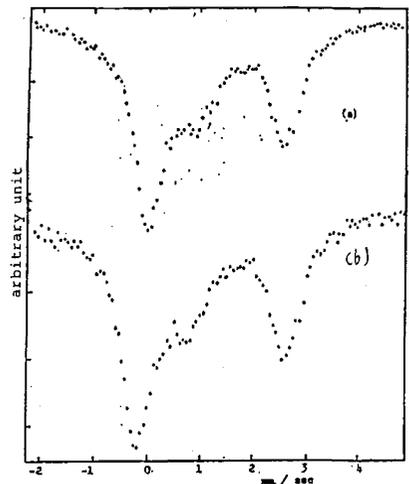


Fig. 1. Mössbauer spectra at 78K of
(a) $^{57}\text{Co}, \text{Fe}(\text{acac})_3$ source
(b) γ -irradiated (3×10^9 rad) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ absorber

プされた $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ および $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ についての同様な比較が示してある。

これらの結果からわかるように、以前のホスト錯体の場合のように、EC壊変と γ 線照射の類似性は著しくは認められない。すなわち、同線量の γ 線照射によって、Fig. 1.の(b)に示したスペクトルと類似の吸収メスバウアースペクトルが認められるが、EC壊変では、Fig. 1.の(a)のような発光スペクトルにはなっていない。

この原因をしるるため、種々のアセチルアセトナト錯体の γ 線照射による生成物の分析をガスクロマトグラフ法を用いて行ったが、Table 1に示すように、生成物の種類との相関関係は見出されなかった。EC壊変に伴う放射線化学的效果は局所的な過程と考えられるのに対し、 γ 線照射による効果は広範囲の変化を平均して観測しているため、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ がとくに特徴的なスペクトルを与えると仮定すれば、 $^{57}\text{Co}(\text{acac})_3$ を $\text{Fe}(\text{acac})_3$ にドープした場合には、第一配位圏の外側に存在する $\text{Fe}(\text{acac})_3$ とのいくらかの相互作用が影響を及ぼしているとして結果が解釈できよう。

Table 1. Gaseous species produced by γ -ray irradiation.

Target	Gaseous species produced
$\text{Co}(\text{acac})_3$	$\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CO}, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	$\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_6, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	$\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_6, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
$\text{Al}(\text{acac})_3$	$\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_6$
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	$\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_6$

文 献

- 1) たとえば H. Sano, F. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 684 (1965).
- 2) H. Sano, H. Iwagami, Chem. Commun., 1971, 1673

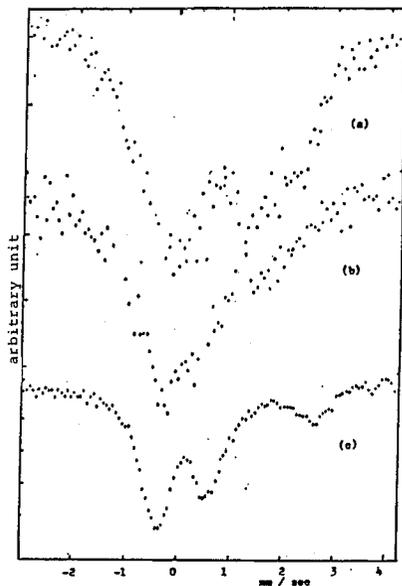


Fig. 2. Mössbauer spectra at 78K of
(a) $^{57}\text{Co,Al}(\text{acac})_3$ source
(b) unirradiated $^{57}\text{Fe,Al}(\text{acac})_3$ absorber
(c) γ -irradiated (3×10^9 rad) $^{57}\text{Fe,Al}(\text{acac})_3$ absorber

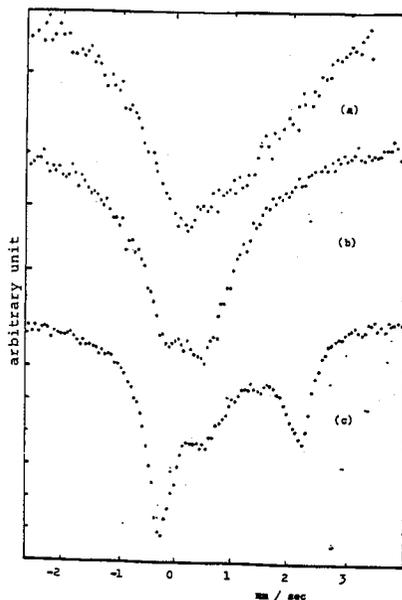


Fig. 3. Mössbauer spectra at 78K of
(a) $^{57}\text{Co,Cr}(\text{acac})_3$ source
(b) unirradiated $^{57}\text{Fe,Cr}(\text{acac})_3$ absorber
(c) γ -irradiated (3×10^9 rad) $^{57}\text{Co,Cr}(\text{acac})_3$ absorber

1. 目的

渡者らは(銅, 亜鉛)フタロシアニン混晶系を対象として中心金属の反跳挙動解明を目指しているが, 外部雰囲気の影響する因子をさぐるために, 常圧下及び, 減圧下での照射実験を行ってきた。今回はあらたに減圧下で熱中性子照射実験を行ったので, この結果を中心に, 光核反応の場合などとの比較を行う。

2. 実験

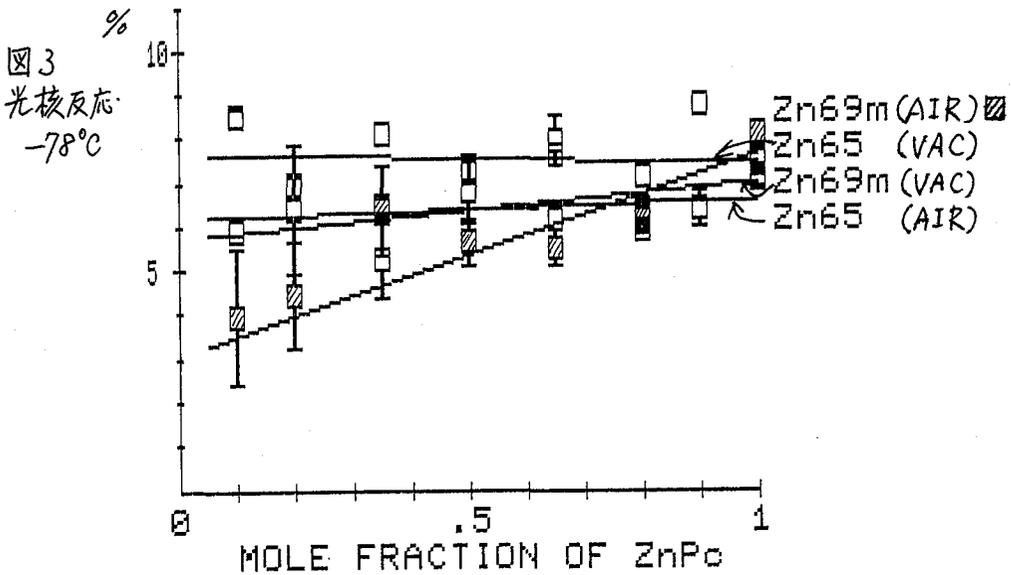
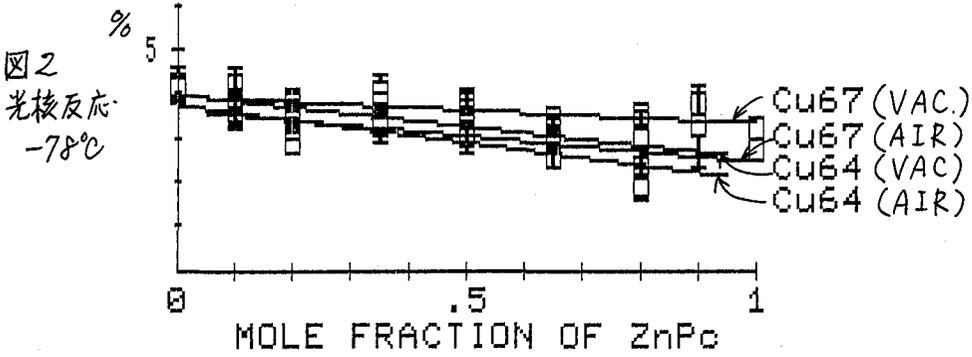
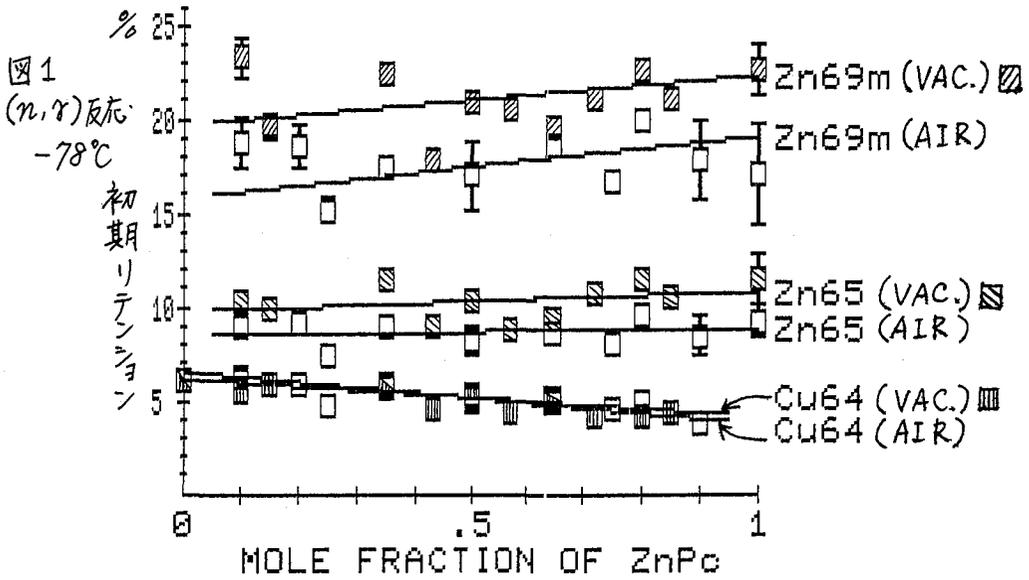
2.1. 試料の調製 銅フタロシアニンは粗銅フタロシアニンを昇華精製 (10^{-2} - 10^{-3} Torr, 500°C)して調製し, 冷濃硫酸に溶解後, 氷水中で結晶化させることにより, 結晶形を α 形とした。亜鉛フタロシアニンは高純度亜鉛粉末(99.999%)と α -フタロニトリルより合成し, 同様の昇華精製及び濃硫酸処理により α 形とした。 α 形の混晶は昇華精製した銅, 亜鉛両フタロシアニンを一定のモル比でよく混合後, 冷濃硫酸に溶解し, 氷水中で結晶化させて調製した。各混晶試料は真空ライン中で, 10^{-5} ~ 10^{-6} Torrまで脱気した後, 酸素の効果を完全に除く意味で, 高純度水素ガスを約0.2気圧となるように導入した。このサイクルを3回以上繰り返し, 最終的には脱気して 10^{-5} ~ 10^{-6} Torrの真空度で石英アンプルに封入したものを照射試料とした。

2.2. 照射 熱中性子照射は日本原子力研究所JRR-2炉気送管において, 3分間, ドライアイス冷却下で行った。

2.3. 化学分離と放射能測定 開封直前までドライアイス温度に保った試料を, Cu^{2+} , Zn^{2+} の担体を含む冷濃硫酸に溶解し, 氷上に注いでフタロシアニン錯体を結晶化させた。これを分別してGe(Li)半導体検出器により, 沈殿, 沈液双方の放射能を測定し, 初期リテンション値を算出した。

3. 結果

着目した核反応は $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$, $^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}(n, \gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$ である。結果の概要を図1に示す。 ^{65}Zn 及び, $^{69\text{m}}\text{Zn}$ は減圧にした方が常圧のものよりもリテンション値が高い傾向がある。従来アニーリング実験において, 酸素は反跳原子の再結合を阻害する働きがあるといわれており, これは減圧にした方がリテンション値が高いという結果と合致する。それに対して ^{64}Cu は図1で見ると, 脱気してもリテンション値の上昇はみられない。又, 光核反応と比較すると, 一般に (n, γ) 反応の方が, リテンション中の再結合の成分が多いと考えられるにもかかわらず, ^{64}Cu については, (n, γ) 反応の場合の方が, (γ, n) 反応の際よりも減圧による変化が大きいとは認められなかった。



アセチルアセトン錯体への ^{51}Cr の反跳インプラネーション反応(東北大理・*東北大金研) ○ 関根 勉, *竹屋 浩幸,
吉原 賢二1. 緒言

従来のホットアトム化学研究においては、核変換に伴う親化合物類似の生成化学種の収率、いわゆるリテンションという概念において数多くの研究がなされてきたが、インプラネーションの場合には化合物の外から原子が侵入し反応を起こすため、初期リテンションの概念がなく、ホットアトム化学研究を見直す意味で重要な知見を与えてきた。演者らは、以前に、異なる配位子をもつ錯体の混合系を取り扱った実験で、見かけ上、中心金属を置換する反応が主に起こり、またその生成収率は捕集錯体の種類により強く影響を受けることを報告した。^{1,2)} そこで今回はそれをさらに詳しく調べるために、数種のアセチルアセトン錯体単一系に ^{51}Cr を反跳インプラネーションした場合に生成するいくつかの化学種について、比較検討を行った。また、サイクロトロンによる重陽子照射の場合には、その照射効果も調べたので、あわせて報告する。

2. 実験

試料としては、Cr, Al, Fe, Co の三価のアセチルアセトン錯体を選び、反跳源となる金属粉末等を混ぜ、ペレットとしたものを用いた。照射は、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの AVF サイクロトロンで、重陽子照射 ($E_d = 24 \text{ MeV}$, $0.5 \mu\text{A} \sim 1 \mu\text{A}$, $10 \sim 40 \text{ min}$) を行った。また、東北大学原子核理学研究施設の電子 LINAC による制動放射線照射 ($E_r = 50 \text{ MeV}$, $\sim 7 \mu\text{r}$) もあわせて行った。いずれの場合も、液体チッ素で冷却したガスをターゲットに吹きつけながら照射を行っている。照射した試料は、ベンゼンに溶解後、反跳源をろ過し、等量の pH3 過塩素酸水溶液と振とう後、遠心分離し、有機相はシリカゲルカラムに、水相は SP セファデックス C-25 陽イオン交換樹脂カラムにチャージする。シリカゲルカラムは、ベンゼン-エチルエーテル混合溶媒、次いでメタノールにより溶離を行い、またセファデックスカラムは、0.05 M KClO_4 水溶液 (pH3)、0.2 M NaCl 水溶液 (pH2)、1.0 M NaCl 水溶液 (pH2) により順次溶離を行った。フラクションコレクターにより分取した測定試料は、Ge(Li)検出器-4kPHA により放射能測定を行った。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ をターゲットにした場合には、その放射線分解生成物も調べるために、あわせて吸光度測定も行った。

3. 結果・考察

バナジン金属粉末と $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の混合物を重陽子照射した場合の水相成分の陽イオン交換クロマトグラムの一例を図1に示す。図中、上は ^{51}Cr 放射能の分布、下は 325 nm における吸光度を測定したものである。下図で、最初に見られる大きなピークは、水溶液中に分配している $\text{Cr}(\text{acac})_3$ であるが、放射線分解によって生じた $\text{cis-Cr}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Cr}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ もマクロ量で見出された。それに比較して ^{51}Cr の放射能分布はより複雑な様相を呈しており、溶出容量 50~100 ml に存

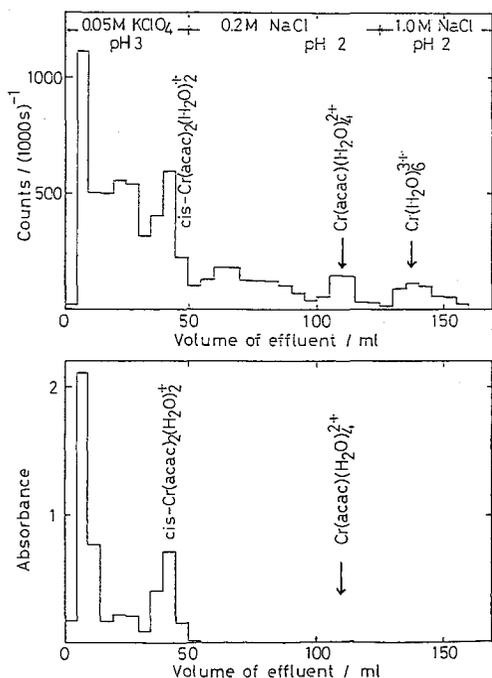


図1. $V+Cr(acac)_3$ 試料の重陽子照射後の水相成分における陽イオン交換クロマトグラム。上図： ^{51}Cr 放射能分布
下図：325 nmにおける吸光度

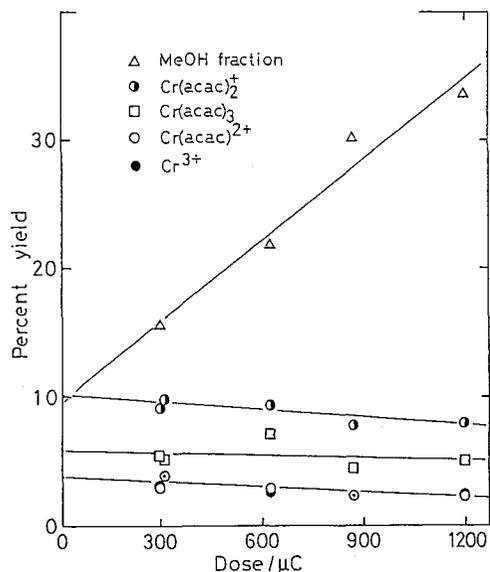


図2. 重陽子照射 $V+Cr(acac)_3$ 試料における ^{51}Cr 標識化学種に対する照射線量の影響

参考文献

- 1) 関根 勉, 吉原 賢二, 第26回放射化学討論会(新潟)予稿集, p.213, 214 (1982)
- 2) T. Sekine, K. Yoshihara, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 52, 311 (1982)

在するピークは同定できなかつたが、最初のピークは CrO_4^{2-} 、2番目のピークは $trans-Cr(acac)_2(H_2O)_2^+$ であると思われる。また、放射線分解で生ずるマクロ量のクロムは水相中だけではなく、有機相中にも見出され、それらはシリカゲルカラムに強く吸着し、メタノールによる溶離で溶出される。この成分はポリマーと考えられるが、以下X成分と呼ぶことにする。これら放射線分解物は照射時間の増加と共に直線的に増加したが、その傾向は、X成分が最も多く、ついで $cis-Cr(acac)_2(H_2O)_2^+$ 、 $Cr(acac)(H_2O)_4^{2+}$ の順であった。それらの生成のG値は、それぞれ 1.4×10^{-2} 、 2.8×10^{-3} 、 7.9×10^{-5} と計算された。一方、核反応で生成した ^{51}Cr 標識化学種については図2に示す様な結果を得た。(このさい、捕集体中に存在する ^{51}Cr を100%としてある。) $Cr(acac)_3$ 、 $cis-Cr(acac)_2(H_2O)_2^+$ 、 $Cr(acac)(H_2O)_4^{2+}$ 、 $Cr(H_2O)_6^{3+}$ の生成量は、照射時間によって大きな影響を受けていないが、X成分は直線的にその割合が増加している。また、それは切片をもつ直線であるがその切片の値(～10%)は、核反応により寄与されるX成分生成の割合を示していると考えられる。

捕集錯体を変えた場合の $^{51}Cr(acac)_3$ 生成量は明らかに異なり、 $Fe(acac)_3$ 、あるいは $Co(acac)_3$ 中ではある程度、高い収率が得られるが、 $Al(acac)_3$ 中では $^{52}Cr(\alpha, n)^{51}Cr$ 反応、 $^{51}V(d, 2n)^{51}Cr$ 反応のいずれの核反応を用いた場合においても、その生成収率は低い値を示した。

アセチルアセトニルおよびジベンゾイルメタン錯体混合系における
反跳インプランターニオン反応
(東北大理)の佐野正明, 関根 勉, 吉原賢二

1. 緒言

反跳インプランターニオンによる化合物合成機構の解明のため、当研究室ではβ-ジケトン錯体における反跳インプランターニオンを行ってきた。先般日本化学会第49春季年会⁽¹⁾において鉄を中心金属としたβ-ジケトン錯体($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{dbm})_3$)の混合系に ^{51}Cr 反跳原子をインプラントした場合および2種の配位子を同時に分子内にもつ混合配位子錯体($\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{dbm})$, $\text{Cr}(\text{acac})(\text{dbm})_2$)についての実験を行った結果、捕集錯体の中心金属を置換した形の錯体生成が主に起こっていることを報告した。今回は核反応を変えた場合、および捕集錯体の中心金属をルテニウムにした場合について比較検討した。

2. 実験

2.1. 試料 試料は鉄およびルテニウムのアセチルアセトニル(acac)錯体, ジベンゾイルメタン(dbm)錯体の混合系と $\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{dbm})$, $\text{Cr}(\text{acac})(\text{dbm})_2$ を用いた。ここで混合系試料に関しては凍結乾燥法により混合し、核反応の違いによりクロムおよびバナジウムの金属粉末を混ぜベレットとした。

2.2. 照射 照射は東北大学300 MeV電子ライナックでの制動放射線照射($E_{\text{rmax}}: 50 \text{ MeV}$), 東北大学AVFサイクロトロンでの重陽子照射(24 MeV)および立教大学原子力研究所原子炉での熱中性子照射($5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)を用いた。液体窒素温度またはドライアイス温度で行った。このさい目的とする主な核反応は制動放射線照射においては $^{52}\text{Cr}(r, n)^{51}\text{Cr}$, 重陽子照射においては $^{51}\text{V}(d, 2n)^{51}\text{Cr}$, 熱中性子照射においては $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ である。

2.3. 化学操作・放射能測定 照射した試料は化学操作を行うまでドライアイス中に保存した後、少量のベンゼンに溶解後、未反応の金属粉末を濾別し、シリカゲルカラム(11 mm ϕ x 150 mm height)によりベンゼン・エチルエーテルの混合溶媒を用いて溶離を行った。このさいフラクションチューブを用いて一定量ずつ分取し、各成分毎に Ge(Li) と線スペクトロメータを用いて放射能測定を行った。

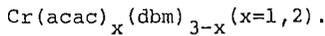
3. 結果・考察

3.1. 混合系試料 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ - $\text{Fe}(\text{dbm})_3$ 混合系において異なる2つの核反応 $^{52}\text{Cr}(r, n)^{51}\text{Cr}$, $^{51}\text{V}(d, 2n)^{51}\text{Cr}$ により ^{51}Cr 反跳原子をインプラントした場合、中心金属置換生成錯体の生成に関しては(r, n)反応よりも(d, 2n)反応を用いた方がより統計的な分布を示すことがわかった。特にこのことは混合配位子錯体の生成に関してより明確であり、この2つの核反応の反跳エネルギーの違いから予想される傾向と一致する。次に(r, n)反応を用いる場合について錯体の中心金属を鉄とルテニウムについて比較してみた場合、混合配位子錯体生成については大差は認められなかったが中心金属置換生成錯体についてはルテニウムを用いた場合と鉄を用いた場合のほぼ半分の収率を示すことがわかった。以前に報告した様に捕集錯体を構成する

配位子による影響のみならず、中心金属の違いによっても錯体生成収率に影響を及ぼしていることを示している。

3.2. 混合配位子錯体系試料. 混合配位子錯体は、異なる2種の配位子を分子内に同時に持つため、2種の配位子が分子レベルで均一に混合した系と考えることができる。 $Cr(acac)_2(dbm)_2$, $Cr(acac)(dbm)_2$ の (n, γ) 反応、および (γ, n) 反応による生成物分布は表1に示すとおりであるが、いずれの場合もシリカゲルに吸着する成分が多いことが目につく。また両反応を比較するヒリウムニョーンがかなり異なっていることが見出されたが、分離した成分中ではいずれも親錯体として標識されたものが最も多く、配位子の異なるものも極端に少ない。これは配位子に結合方向があるため、その反応圏において統計的に分布することができないためと考えられる。

Table 1. Distribution of products for neutron irradiation or γ -irradiation.



target	products	percent yield / %	
		(γ, n)	(n, γ)
$Cr(acac)_2(dbm)$	$^{51}Cr(dbm)_3$	0.05 ± 0.03	0.04 ± 0.04
	$^{51}Cr(acac)(dbm)_2$	0.17 ± 0.11	0.28 ± 0.09
	$^{51}Cr(acac)_2(dbm)$	6.11 ± 0.65	39.59 ± 0.86
	$^{51}Cr(acac)_3$	0.34 ± 0.15	1.30 ± 0.14
	Column	93.34 ± 1.74	58.78 ± 1.12
$Cr(acac)(dbm)_2$	$^{51}Cr(dbm)_3$	0.39 ± 0.17	0.25 ± 0.28
	$^{51}Cr(acac)(dbm)_2$	2.18 ± 0.62	20.16 ± 1.31
	$^{51}Cr(acac)_2(dbm)$	0.79 ± 0.32	3.72 ± 0.63
	$^{51}Cr(acac)_3$	0.63 ± 0.34	1.05 ± 0.48
	Column	96.01 ± 3.10	74.81 ± 3.04

1) 佐野, 関根, 吉原, 日化第49春季年会予稿集, 4 P 13 C (1984); 核理研報告 17 (1984) 139.

(筑波大・化) ○小川公也 荏司 準 池田長生

1. 緒言

固相金属錯体内での反跳挙動の研究において、中心金属の同位体交換反応が起こらず、かつ放射線分解を受けにくいという点から、テトラフェニルポルフィン錯体や、フタロシアニン錯体などの、ポルフィン類縁錯体を対象とした研究が、以前から行われてきた。ところで、これら大環状錯体の配位子に、水溶性を与える置換基を導入することにより、凍結乾燥法による金属塩類との混合物系の実験などの、多様な実験手法を試みる事が可能であるが、そのような置換基の異なるポルフィリン錯体系での反跳挙動の報告例はほとんど見られない。

置換基を変えたポルフィリン錯体の合成研究例は多数あるが、今回はその中でも主に、中心金属に銅を置いた、銅テトラ(p-カルボキシフェニル)ポルフィン(略称 Cu-TCPP)に着目し、単成分系と、塩化銅、塩化亜鉛等との二成分混合系について、制動γ線照射、熱中性子照射を行った結果について報告する。

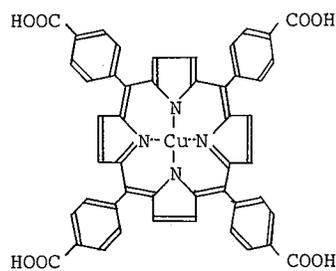


Fig.1 Cu-TCPP

2. 実験

2-1. 試料: 市販のテトラ(p-カルボキシフェニル)ポルフィン(東京化成製)と特級塩化第二銅を、DMF中で約30分間還流して、Cu-TCPPを合成した。この化合物はアルカリ領域で水溶性である。混合系の試料は、Cu-TCPPと、 CuCl_2 、 ZnCl_2 等を、希アンモニア水に溶解した混合水溶液を、液体窒素温度で一滴一滴凍結させ、それを凍結乾燥することにより調製した。また、単成分試料でも、混合系試料と調製条件をそろえるために、同様に凍結乾燥した試料を調製し、実験に供した。

2-2. 照射: 制動γ線照射は、東北大学原子核理学研究施設の電子LINACにより、最大制動γ線エネルギー50MeV、平均電流150 μA の条件下で6~7時間、冷窒素気流冷却下($\sim -130^\circ\text{C}$)で行った。熱中性子照射は、日本原子力研究所JRR-2炉気送管(flux $5.4 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$)で3分間、ドライアイス温度で行った。

2-3. 化学分離と放射能測定: 分離直前までドライアイスで冷却し続けた試料を、1M, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ (1:4)緩衝液に溶解し、 NH_4 形の陽イオン交換樹脂カラムを通すことにより、TCPF錯体部分のみを分取した。Ge(Li)半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーで放射能を測定し、未分離の溶液の放射能と比較することにより、生成核種のリテンション、あるいは錯体収率を求めた。なお、制動γ線照射した CuCl_2 、 ZnCl_2 と、未照射のCu-TCPP錯体を混合して、同様の分離操作を行い、分離法が適切であることを確認するとともに、中心金属の同位体交換反応が起こら

ないことを確認した。

3. 結果及び考察

得られた結果の一部を下表に示す。有機溶媒 (DMF-アセトン) から沈殿させた Cu-TCPP 単成分試料についての ^{64}Cu のリテンションは、制動γ線照射 ((γ, n) 反応) で約13%, 熱中性子照射 ((n, γ) 反応) では約18%の値を示すが、凍結乾燥した単成分試料では、それぞれ約4%, 9.5% と、かなりの減少を示す。粉末X線回折によれば、凍結乾燥を行っていない試料であっても明瞭なピークは得られず、いずれも無定形であるが、分子間距離などの、さらに微視的な状態の差による影響と考えられる。

金属塩混合系試料については、凍結乾燥時の溶液の錯体濃度等の条件を一定にそろえてあるので、得られた錯体収率を相対的に比較することができる。ここにあげた値は、Cu-TCPP 錯体と金属塩との等モル混合物についてのものであるが、

$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$, または、 $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$ により生成する ^{64}Cu に着目してみると (表1), CuCl_2 混合系において、 CuCl_2 からの銅原子の反跳による、*Cu for Cu の寄与が見られる (この系についてのみ、 ^{64}Cu の生成量が、同じモル数の TCPP に対して他の2倍となるため、収率の値を2倍にして比較する必要がある) が、 ZnCl_2 混合系では、単一系に比べそれほど大きな差はみられない。また、 ZnCl_2 混合系では、中心金属でない亜鉛の核種の生成核種による中心金属置換が観察されたが (表2), その収率を ^{64}Cu とあわせて比較すると、光核反応において ^{67}Cu よりも ^{65}Zn , $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の置換収率がやや高い (化学的には Cu-TCPP の方が Zn-TCPP より安定と考えられる) こじや、一般に中心金属のリテンションでは同位体効果を示すことの多い ^{65}Zn と $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の間に、この場合は (γ, n), (n, γ) の両反応とも同位体差がほとんどないことなどが示された。

Table 1. Complex Yields of ^{64}Cu (%)

Sample	Cu-TCPP	Cu-TCPP (Freeze Dried)	Cu-TCPP +CuCl ₂ *	Cu-TCPP +ZnCl ₂ *
Yield (γ, n)	13±2	4±2	4±1	6±2
Yield (n, γ)	17.8±0.6	9.5±0.5	6.7±0.2	10.1±0.3

(* mole ratio 1:1)

Table 2. Complex Yields of Various Nuclides in Cu-TCPP+ZnCl₂ Mixture(1:1) System (%)

Nuclide (Half Life)	^{64}Cu (12.7h)	^{67}Cu (61.9h)	^{65}Zn (244.1d)	$^{69\text{m}}\text{Zn}$ (13.8h)
Nuclear Reaction	$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$	$^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$	$^{66}\text{Zn}(\gamma, n)^{65}\text{Zn}$	$^{70}\text{Zn}(\gamma, n)^{69\text{m}}\text{Zn}$
Yield	6±2	6.6±0.5	8±2	8±1
Nuclear Reaction	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	-	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}(n, \gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$
Yield	10.1±0.3	-	9.6±0.8	9.3±0.3

金属カルボニルのホットアトム 化学反応における溶媒効果

(東ア研, 筑波大・化) ○武藤利雄, 海老原寛

【目的】 金属カルボニルはホットアトム化学の研究対象として古くから取り上げられているが、これらの研究のほとんどは固相についてのものであり、溶液系における研究例は少ない。我々は化学的に互によく似たVIA族のカルボニルである $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ を対象に、*n*-ペンタン溶液における濃度効果、配位子添加効果を通して反跳化学種の挙動を考察した¹⁾。今回の報告では、上記3種の種々の炭化水素溶液について、(n, τ) 反応によって生成する Cr-51, Mo-99, W-187 反跳原子の挙動と溶媒の物理化学的性質および放射線化学的性質との関連を考察したので報告する。

【実験方法】 市販の $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ をシリカゲルクロマトグラフィと再結晶によって精製し、これを種々の炭化水素に溶解し、濃度一定(0.01M)の溶液を調製して試料とした。これらの試料を武蔵工大原研TRIGA-II型原子炉の照射溝で20分間照射した。照射試料をクロロホルムに溶解し、0.1N HClを加え、親分子を抽出分離した。放射能測定はGe半導体検出器を用いた。

【結果と考察】 *n*-パラフィン溶液 : Fig.1 に種々の*n*-パラフィン溶液におけるリテンションを示した。リテンションはいずれのカルボニルについても基本的には炭素数の増加に伴う物理量の変化に伴って段階的に増加する傾向がある。しかしながら、*n*-オクタン溶液付近で低い傾向を示している。これらのリテンションに及ぼす物理的因子として、分子量、比重、粘度、誘電率などが考えられるが、いずれも炭素数の増加に伴って段階的に変化しており、*n*-オクタン付近において特異な値を示す因子は見当たらない。溶液の場合、リテンションに及ぼす要因として溶媒の放射線分解を考慮する必要がある。液体飽和炭化水素の主な放射線分解反応は、C-H結合の切断によってアルキルラジカルが生成する反応とオレフィンが生成する反応およびC-C結合の切断によるラジカルの生成反応がある。

n-パラフィンの放射線分解によってオレフィンの生成するG値は*n*-オクタンで一番高い値を示している²⁾。放射線分解によるオレフィンの生成がリテンションの低下に大きく影響する。つまり、溶媒中に生成したオレフィンが、金属

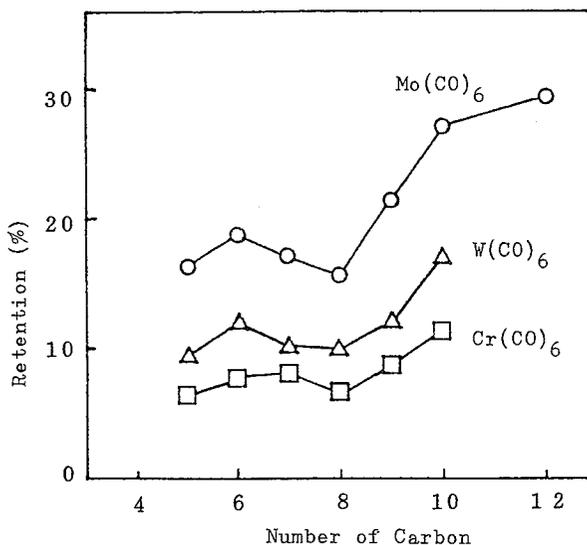


Fig.1 Retention of metal carbonyls in *n*-paraffin solutions.

カルボニルの核反応に伴って生成したCOラジカルを効率的に捕捉し、再結合の確率を低くして、リテンションを低くするものと考えられる。

C6-炭化水素溶液： 表1には炭素数6の種々の炭化水素溶液におけるリテンションを示した。ヘキサンの異性体であるn-ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタンでは、放射線化学的にはC-C結合の切断のG値に大きな差があり(n-ヘキサン<2,3-ジメチルブタン<2,2-ジメチルブタン)³⁾、リテンションはG値の大きさの順に低い値を示している。n-ヘキサンと1-ヘキセンおよびシクロヘキサンとシクロヘキセンの値を相互に比較すると、二重結合が一個存在するオレフィンでは、リテンションが大幅に減少する。これも、オレフィンが核反応に伴って生成したCOラジカルを捕捉してリテンションを低下させていることを示唆している。

ヨウ素の添加効果： Fig.2にn-ペンタン溶液にヨウ素を添加したときのI₂濃度とリテンションの関係を示した。I₂濃度の増加に伴ってリテンションは徐々に増加するが、I₂濃度1~2×10⁻³M以上では急速に減少する。これはn-ペンタンの放射線分解によって生成したラジカルやオレフィンがI₂によって捕捉されるため、核反応で生成したCOラジカルが放射線分解生成物に捕捉される割合が減少し、その結果I₂濃度の増加につれてリテンションは徐々に増加する。I₂濃度が1~2×10⁻³M以上になるとI₂が過剰となり、I₂によってCOラジカルが捕捉され、再結合が阻止されてリテンションが低下するものと考えられる。

Table 1 Retention of metal carbonyls in C6-hydrocarbons.

Solvent	Retention (%)		
	Cr(CO) ₆	Mo(CO) ₆	W(CO) ₆
n-Hexane	7.5	18.8	12.5
2,2-Dimethylbutane	4.4	16.2	7.9
2,3-dimethylbutane	7.4	18.6	11.7
1-Hexene	1.6	2.5	2.7
Cyclohexane	7.2	14.8	12.2
Cyclohexene	3.1	3.1	3.6

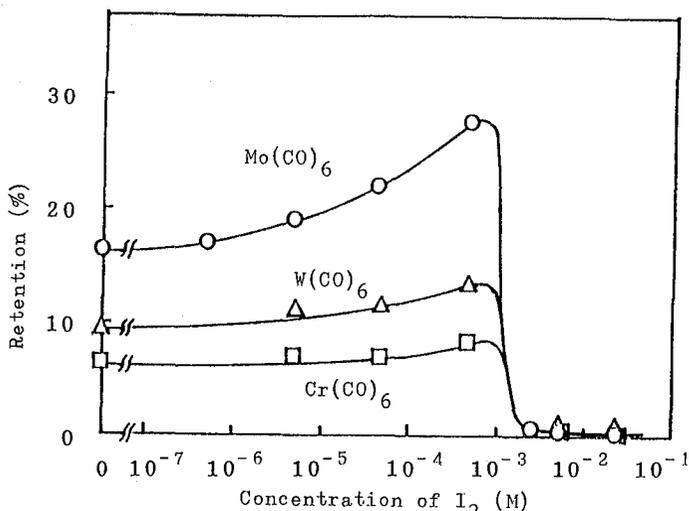


Fig.2 The dependence of retention for n-pentane solutions of metal carbonyls on the concentration of I₂.

【文献】

- (1) T.Muto and H.Ebihara: *Radiochim.Acta* 31 179 (1982)
- (2) T.J.Hardwick: *J.Phys.Chem.* 66 291 (1962)
- (3) R.H.Schuler and R.R.Kuntz: *J.Phys.Chem.* 67 1004 (1963)

