ポスター発表

10月 4 日(火)

10月 4 日(火)

P-01～P-12

P-01　　７７Ｋ氷に対する高エネルギー粒子衝撃効果

（原研東海，茨大理化*）○古川勝敏，大野新一
小林正明*，平山昌甫*

[序論]

固体中を走る高エネルギー粒子の飛跡周辺では，（ａ）電子励起，（ｂ）衝突による原子はじき出し，（ｃ）静電ポテンシャルによる原子変位，（ｄ）サーマルスパイクの形成などが起こり，つづいてこれらが誘引となって種々の照射効果（化学反応，照射損傷，スパッタリングなど）を生む。（ａ），（ｂ），（ｃ），（ｄ）の相対的な重要度は，（１）観測する照射効果，（２）入射粒子，（３）固体によって変化することは言うまでもないが，従来，あまり注目されることのなかったことに，入射粒子の通過後（ａ）（ｂ）（ｃ）（ｄ）の現象の現れる時間が相互にずれていることがある。

本研究では，１００ｋｅＶイオンの衝撃をうけた７７Ｋ氷の表面からのスパッター生成物、すなわちH_2，O_2，H^+，O^+，OH^+，$H(H_2O)_n^+$（ｎ＝１，２，…１６のクラスターイオン）の生成機構を考察する。そして時間的なずれはあるが，（ａ）を除く上記（ｂ）（ｃ）（ｄ）のそれぞれが固有のスパッター生成物を与えるという定性的な解釈を報告する。

[実験方法]

①イオン照射装置：ＲＦイオン源で生成されるO_2^+ないしH_2^+イオンを１００ｋｅＶに加速する。電磁石により希望するイオン種のみを選別して試料面に垂直に照射する。

②照射試料導入部：微調節可能なバルブを経て水蒸気飽和のＨｅガスをノズルから液体窒素温度に冷却されているＰｔプレートに噴射する。この方法は，望むときに新しい試料表面を形成することができる。とくに低エネルギーイオン照射の実験では，ビーム飛程が短く（～１００ｎｍ），反応が表面層に限られることを防ぐ点で有効である。

③過酸化水素の定量：衝撃イオンビーム径を１０ｍｍ，ビーム電流５μＡで数１０分間照射する。照射終了後，Ｐｔプレートとともに真空チェンバーからはずして氷層を水に溶かし，ＫＩ法によりH_2O_2を定量した（ε＝２４７００　ａｔ３５３ｎｍ）。

④照射下質量分析：２ｍｍ径に絞った１～１０μＡのイオンビームが照射されている試料表面から４５°方向に真空中に放出される生成物のＱマスによる質量分析を行う。ビーム照射中の質量スペクトルからビームのないときのスペクトルを差し引くことにより，照射による放出成分の分析が可能となる。

⑤二次イオン分析：試料表面から放出されるイオン種の質量スペクトルは，イオン種のみを分析計内に導入することにより容易に行われる。試料表面には，

ふるかわかつとし，おおのしんいち，こばやしまさあき，ひらやままさのり

衝撃イオンビームのほか　１．５ｋｅＶ電子線の同時照射も行った。とくにクラスターイオンの生成は電子線同時照射の際にみられる。

［実験結果］

１．照射後の氷に含まれているH_2O_2は，G≒０．０１，生成個数にすればH_2^+またはO_2^+入射イオンあたり，１０である。

２．イオン衝撃中の氷は，チャージアップを生じる。チャージアップ（＋，－）試料からは，クラスターイオン$H(H_2O)_n^+$の生成はみられないが，電子線で中和するとクラスターイオンが観測される（図－１）。H^+，O^+，OH^+，O^{2+}，O_2^+，H^-，O^-，OH^-などの二次イオンはチャージアップの影響を受けない。

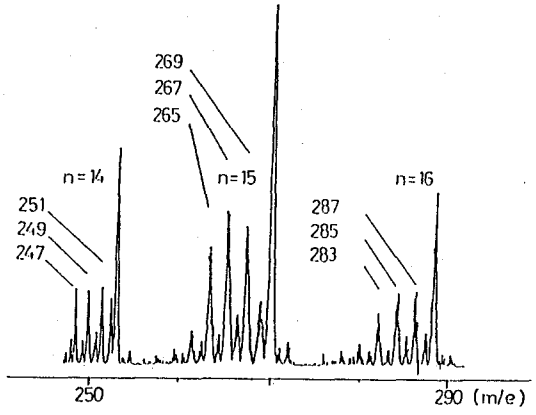
３．衝撃イオンのビーム強度に対してクラスターイオンの収量をプロットすると直線関係が得られた（図－２）。よってクラスターイオンは，１個の入射イオンによって生成されることがわかる

［討論内容］

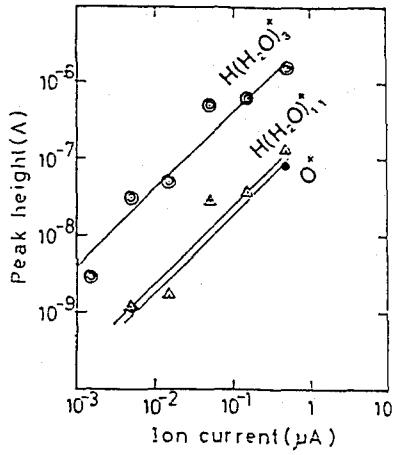
１．H^+，O^+，OH^+などは，Collision Cascade により真空中に放出された励起分子の解離であろう。

２．クラスターイオン$H(H_2O)_n^+$の生成は，静電ポテンシャルによる原子集団の変位であろう。

３．H_2，O_2は，サーマルスパイク内の化学反応によるものであろう。



図－１．クラスターイオン$H(H_2O)_n^+$のスペクトル微細構造（ｎ＝１４，１５，１６）



図－２．クラスターイオン生成のAr^+ビーム強度の効果

ENERGETIC PARTICLE BOMBARDMENT OF ICE AT 77K

Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
Katsutoshi FURUKAWA, Shinichi OHNO, Faculty of Science, Ibaraki University,
Masaaki KOBAYASHI, Masanori HIRAYAMA

P-02　ガラス状鉄（III)錯体におけるスピン状態転移挙動

（九大理）　○前田米蔵、　高島良正

【目的】　固体状態の錯体におけるスピンクロスオーバー挙動は分子のパッキング状態によって大きな影響を受けることが知られている。そこで今回は結晶ではなく無定形の固体であるガラス状態の固体をつくり無定形状態におけるスピンクロスオーバーの性質を調べた。無定形錯体として高分子錯体を選んだ。

【ポリ４－ビニールピリジンの合成方法】　4-vinylpyridine 10.1g($1x10^{-1}$M)を20mlのエタノールに溶かし、2,2'-azobis(isobutyronitorile) 0.045gを加えたあと真空中70-80℃に４日間放置した。これを水で洗浄したあと、エタノールを加え加熱して溶かし、エーテルを加え溶媒抽出して乳白色のゴム状固体を得た。こうして合成したものは分子量２－３万である。

【錯体の合成方法】

アセチルアセトンとエチレンジアミン(acenとする)、あるいはサリチルアルデヒドとジプロピレントリアミン(saltenとする)とのシッフ塩基を配位子とした。４－ビニールピリジンを軸配位子として用いた場合にはFe(III)錯体を固体として取り出すことはできないが、軸配位子をポリ４－ビニールピリジンに変えるとFe(III)錯体を固体として取り出すことが出来る。合成された錯体の化学組成および磁気モーメントは加えるポリ４－ビニールピリジンの量によって異なることが分かった。ポリ４－ビニールピリジンを鉄の濃度にたいしてそれぞれ６倍量（モノマー換算）、３倍量加えると$[Fe(acen)(vp)_{n=6}]BPh_4$, $[Fe(salten)(vp)_{n=3}]BPh_4$に近い化学組成の固体が得られた。(nはモノマーに換算したときのモノマーの数でありポリ４－ビニールピリジンの縮合度ではない)

【結果と考察】　いずれの錯体もふわふわしておりメスバウアースペクトルを測定しても２９８Ｋでは吸収が弱くデバイ温度が低いことを伺わせる。そのためメスバウアースペクトルやｅｓｒ、粉末Ｘ線回折の測定などはサンプル調製後、数日経てから測定した。

二つのサンプルの粉末Ｘ線回折強度の測定を行った。面間隔ｄ＝4.4Åを中心としたハローが観測された。このことは固体がガラス質であることを示唆する。しかし、ｄ＝2.8, 2.0, 1.6Åに鋭いピークも観測された。これらの検出が何を意味するか定かでないが一部結晶していることが考えられる。

合成した二つの錯体の磁気モーメントの温度変化を図１に示す。$[Fe(acen)(vp)_{n=6}]BPh_4$の磁気モーメントは$\mu_{298}=3.4$BM、$\mu_{78}=2.5$BMで、$[Fe(salten)(vp)_{n=3}]BPh_4$のそれは$\mu_{298}=3.8$BM、$\mu_{78}=3.0$BMであり磁気モーメントは温度の下降につれてゆっくりと減少している。このことや錯体の色が温度変化（ブラウンからグリーンへ）すること及びメスバウアースペクトルの温度変化からこれらの錯体

まえだよねぞう、　たかしまよしまさ

はスピンクロスオーバーを示すと結論した。

図2に [Fe(salten)(vp)$_{n=3}$]BPh$_4$のメスバウアースペクトルを掲げる。スペクトルはブロードであるが７８Ｋのスペクトルには２種の化学種が観測される。スペクトルの四極分裂値から高スピンと低スピン種のピークであると考えられる。７８Ｋでもかなりの高スピン種が残っており、これは磁気モーメントの結果と一致する。２９６Ｋではスペクトルの吸収強度がかなり弱くなっている。図3に示す[Fe(acen)(vp)$_{n=6}$]BPh$_4$のスペクトルでも同様である。

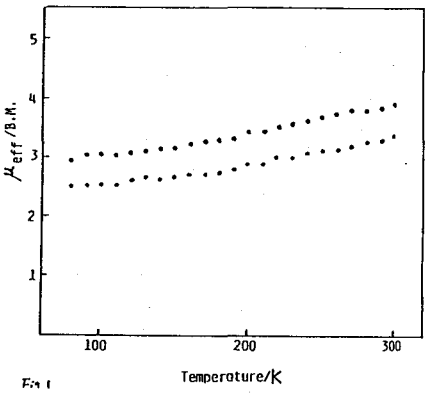


Fig. 1. Temperature dependences of μ_{eff} for (a) [Fe(salten)(vp)$_{n=6}$]BPh$_4$ (b) [Fe(salten)(vp)$_{n=3}$]BPh$_4$

[Fe(acen)(vp)$_{n=6}$] BPh$_4$の１０Ｋのｅｓｒスペクトルにはg=1.906, g=1.935, g=2.377の低スピン種特有のスペクトルが見られ、またg=4.25には高スピン種によると推定されるピークが見られる。[Fe(acen)(vp)$_{n=6}$]BPh$_4$ではg=2付近のピークは複雑であった。g=4.2の吸収は見られた。室温ではどちらのサンプルもg=4.25にブロードな吸収のみが観測された。 以上の結果はポリマー化することによってN原子の電子ドナーの増大により錯体の安定度定数が大きくなったこと、またスピン平衡が広い温度範囲で起こるのはこれらの固体がガラス状態に近いため一個一個のFe原子の立体化学的環境がそれぞれ異なるためであると考えられる。

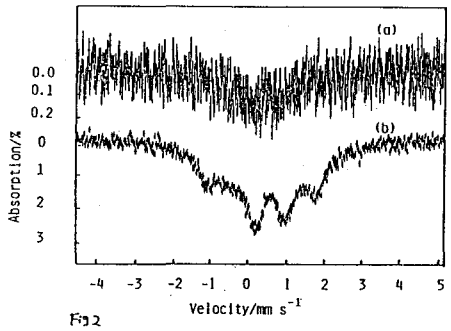


Fig. 2. Mössbauer spectra of [Fe(salten)(vp)$_{n=3}$]BPh$_4$ (a) 296K, (b) 78K.

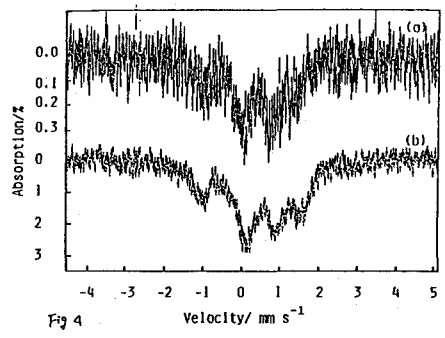


Fig. 3. Mössbauer spectra of [Fe(acen)(vp)$_{n=6}$]BPh$_4$ (a) 296K, (b) 78K.

SPIN CROSSOVER BEHAVIOR OF GLASS COMPLEXES

Yonezo MAEDA and Yoshimasa TAKASHIMA, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki Higashiku, Fukuoka 812

P-03 プルシアンブルー類似化合物Fe[M(CN)$_6$]における二次ドプラーシフトと無反跳分率の相関

（慶大理工）○中沢 哲也　井上 秀成　白井 恒雄

はじめに　メスバウアー分光法は、格子力学的研究に有用な研究手段である。格子力学的因子であるデバイ温度は、高温近似式を用いて二次ドップラーシフトや無反跳分率の温度依存性から計算される。また、二次ドップラーシフトと無反跳分率は単純な比例式で関係づけることができ、その関係からデバイ温度は一義的に決めることができる。 プルシアンブルー類似化合物【 Fe[M(CN)$_6$] ,M=Co,Rh,Ir 】では、鉄(Ⅲ)イオンは正八面体対称の環境に位置し、鉄の電子状態は高スピン状態である。これらの化合物は、配位子と結合している金属の質量が異なるため、その違いとFe-Nの結合の強さの違いを比較するのに都合がよい。

本研究では、Fe[M(CN)$_6$]のメスバウアースペクトルを液体ヘリウム温度から室温の範囲で測定し、^{57}Feメスバウアーパラメータの温度依存性を高温近似式及び比例式を用いてデバイ温度を求めた。そして、それぞれの方法で求められたデバイ温度の値を比較検討し、それらの値からFe-Nの結合の強さの違いも比較検討した。

実験　Fe[M(CN)$_6$](M=Co,Rh,Ir)はK_3[M(CN)$_6$]と$FeCl_3$の水溶液の反応により合成した。この際、Fe^{3+}イオンが水酸化物を形成するのを避けるために溶液を弱酸性に調整した。^{57}Feメスバウアースペクトルは、^{57}Co/Pdを線源としてWissel社製スペクトロメータを使用して測定した。ドプラー速度は、鉄箔(室温)を用いて検量し、センターシフトは鉄基準とした。

結果及び考察　固体中の原子が調和振動し、原子の振動数分布はデバイのモデルに従うものとすると、無反跳分率fと二次ドップラーシフトδSODは(1)、(2)式のように表される。

$$f = exp\left[\frac{-6E_R}{k_B \theta_D} \left\{ 1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (1)$$

$$\delta_{SOD} = \frac{-9 k_B \theta_D}{2mC^2} \left\{ 1 + 8\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right\} \quad (2)$$

この二式は、(3)式のように単純な比例式で関係づけることができる。

$$ln\ f = \frac{4E_\gamma^2}{3 k_B^2 \theta_D^2} \delta_{SOD} \quad (3)$$

試料の厚さが薄い場合、無反跳分率はメスバウアースペクトルの面積強度に比例する。グラフには、今回測定したFe[Rh(CN)$_6$]のスペクトル強度と二次ドップラーシフトの関係を示した。縦軸に4.2Kにおけるスペクトル強度で規格化された面積比の自然対数をとり、横軸には二次ドップラーシフトの値をとった。グラフ内の直線は最小二乗法によって求めたものである。(3)式を用い、この直線の傾きからデバイ温度は166Kと求まなかざわてつや、いのうえひでなり、しらいつねお

った。Fe[Co(CN)$_6$],Fe[Rh(CN)$_6$]の実験結果も同様にして整理したところ、それぞれのデバイ温度は127K,213Kと求まった。また無反跳分率fとセンターシフトδCS(アイソマーシフトδISと二次ドップラーシフトδSODの和)は高温近似式として(4)、(5)式で表される。

$$\ln f = \frac{-3}{m k_B \theta_D^2}\left(\frac{E\gamma}{C}\right)^2 T \qquad (4)$$

$$\delta_{CS} = \delta_{IS} - \frac{3k_B}{2mC^2} T\left\{1 + \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2\right\} \qquad (5)$$

アイソマーシフトの温度依存性は非常に弱いため、δISは一定とみなすことができる。(4)式を用い、スペクトル強度と測定温度の関係から得られた直線の傾きから力の定数因子$m\theta_D^2$の値を求めた。次に、(5)式を使い力の定数因子$m\theta_D^2$の値を満足するようにセンターシフトの実験結果に最も合う理論曲線を引いた。そして、無反跳分率とセンターシフトに共通なデバイ温度を各化合物に対して求めた。これらの値と前述の方法で求めた値をTableにまとめた。(4)、(5)式を使って計算されたデバイ温度のほうが、(3)式から計算された値より高く求まった。デバイ温度はCo,Rh,Irを含む錯体の順に大きくなり、今回用いた解析方法による違いは見られず、求められたデバイ温度は同じ傾向を示した。これらの結果からFe-N結合はCo,Rh,Irを含む錯体の順に強くなっていることがわかり、Irを含む錯体の鉄が周囲の窒素原子と最も強く結合していることがわかった。

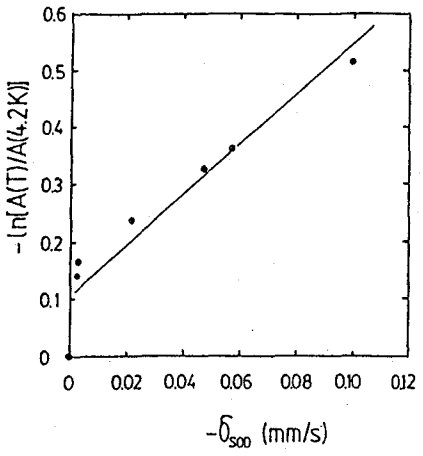


Fig. - ln[A(T)/A(4.2K)] vs. -δ_{SOD} for Fe[Rh(CN)$_6$]

Table θ_D estimated from temperature dependence of Mössbauer parameters

	Debye temperatures(K)	
	A	B
Fe[Co(CN)$_6$]	150	127
Fe[Rh(CN)$_6$]	238	166
Fe[Ir(CN)$_6$]	294	213

A) θ_D estimated by Eq.(4) and (5)
B) θ_D estimated by Eq.(3)

CORRELATION BETWEEN SECOND-ORDER DOPPLER SHIFT AND RECOILLESS FRACTION IN PRUSSIAN BLUE ANALOGUES OF THE TYPE Fe[M(CN)$_6$]

Department of Applied Chemistry, Keio University,
Tetsuya NAKAZAWA, Hidenari INOUE, Tsuneo SHIRAI

P-04　中間子原子の化学への応用 I
―基礎・技術面の検討―

（名大理、阪大理[A]、京大工[B]）○篠原　厚、笠井重一、古川路明、
斎藤　直[A]、今西信嗣[B]

【はじめに】　負中間子（μ^-、π^-、・・・）は物質中で静止すると、原子（もしくは分子）に捕獲され、中間子原子を形成する。さらにこの捕獲過程に、物質の電子（特に結合エネルギーが低い原子価電子）の状態が関与することが分かっている。我々はこれまでに、簡単な化合物について、化学状態による電子分布の変化とπ^-の構成原子への捕獲比との関係を調べ、捕獲過程のメカニズムの解明を試みてきた[1)]。このメカニズムが解明出来れば、中間子原子は、化学結合や構造を研究するための新しいプローブにもなると期待される。そこで、この種の研究の次のステップとして、より複雑な系に対する測定・解析法の開発、及び広く捕獲率の説明に成功している巨大中間子分子モデル（LMMモデル）の拡張を考える必要がある。本研究ではこの観点に立って、πX線収率の基礎データと、簡単な錯体のπ^-捕獲比を測定した。今回はこの結果を報告し、主に測定・解析上の問題点を検討する。

【実験】　実験は高エネルギー物理学研究所の陽子シンクロトロンにある$\pi\mu$チャネルで行なった。測定システムや方法[1,2)]はこれまでと同様で、次ぎの２種類の測定を行なった。

１）単体のπX線収率：Z＝１－83（約20種類）、0.5－2.0g/cm^{2}厚

２）簡単な錯体におけるπ^-捕獲比

・アセチルアセトナト錯体：$M(acac)_x$ [M=V,Mn,Co,Ni,Cu,Zn]、0.3－0.4g/cm^{2}厚、
配位原子Oに注目、中心金属・配位構造依存性を調べる。

・チオシアン酸化合物：$K_3[Cr(NCS)_6]$、$K_4[Mn(SCN)_6]$、KSCN、0.2－0.4g/cm^{2}厚、
S、C、Nの３原子に注目する。

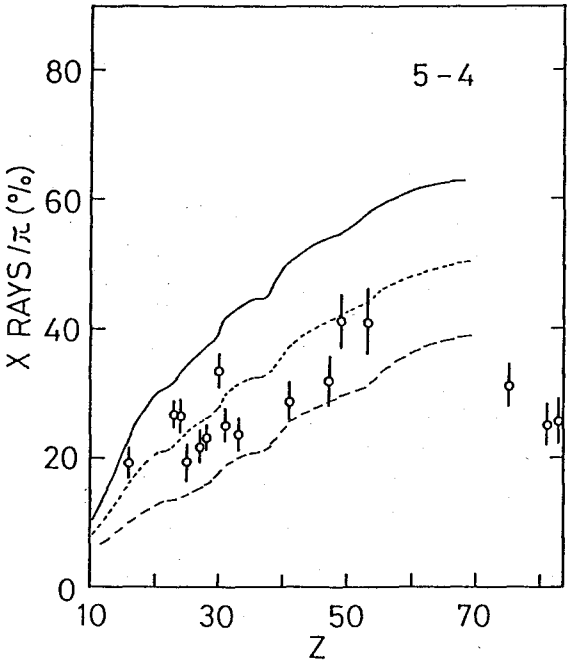
【結果及び考察】　１）の測定から、各原子による捕獲率を求めるための基礎データを得た。結果の一例を図１に示す。図中の曲線はカスケード計算[3)]の結果で、高いZでの原子核との強い相互作用の効果を省けば（計算に考慮されていない）、だいたいの傾向は説明出来る。しかし、Zに対する依存性は微視的には必ずしも滑らかではなく、さらに絶対値に関してはより信頼あるデータを得る必要がある。

２）の実験に関しては、一例としてアセチルアセトナト錯体についての予備的な結果を表１に示す。ここでは特に、金属に配位しているOに注目し、捕獲比R（O／C）の中心原子及び配位数に対する変化を調べた。アセチルアセトン内のCは配位によりあまり影響を受けないと考えられるので、この捕獲比に配位子場や立体構造の捕獲過程への影響が現われる。MnとCoのx=2とx=3で明らかな差異が見られるが、本実験の段階では誤差が大きく、分子構造と捕獲メカニズムに関する定量的議論は困難であろう。

一般に、Zの低い原子の方が全体の電子に対する原子価電子の割合が大きいため、大きな化学効果が期待出来る。しかしその場合、πX線のエネルギーが低くなり、試料中の自己吸

しのはらあつし、かさいしげかず、ふるかわみちあき、さいとうただし、いまにしのぶつぐ

収による誤差が大きくなる。そのため、薄い試料でS／Nの良い測定が可能なように、よりいっそうの低バックグラウンド化と同時に、π^-ビーム自身の改良(ΔP/P→小)が必要となる。



また、多種の原子を含む分子では、スペクトルが複雑になる上、X線ピークが重なる可能性が多くなり、解析にも新たな工夫・改良が必要となる。

発表では、主にこのような実験上の問題点を整理し、より多様な化合物に対処出来るよう、測定や解析法の改良を検討する。また、本データの誤差を考慮した上で、カスケード計算やLMMモデルによる解析も試みる。

図1．πX線収率(5−4)のZ依存性。曲線はカスケード計算の結果で、初期状態（n=18からスタート）の角運動量分布を$(2\ell+1)\exp(a\ell)$とし、a=0(実線)、a=-0.1(点線)、及びa=-0.2（破線）について計算した。

表1．アセチルアセトナト錯体 [M(acac)$_x$] におけるπ$^-$捕獲比R(O／C)*

x ＼ M	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
2	−	1.39±0.11	1.34±0.13	1.25±0.08	1.13±0.06	1.07±0.10
3	1.07±0.08	1.18±0.10	1.05±0.09	−	−	−

＊ πX線（3−2）強度の比で示した。［アセチルアセトン：R(O/C)=1.06±0.07］

【参考文献】

1) N. Imanishi, et al., Phys. Rev. A, 35, 2044 (1987); 37, 43 (1988).
2) N. Imanishi, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A261, 465 (1987).
3) V. R. Akylas and P. Vogel, Comp. Phys. Commun., 15, 291 (1978).

CHEMISTRY OF MESONIC ATOMS I - ON FUNDAMENTALS AND TECHNIQUE -

Faculty of Science, Nagoya University, Atsushi SHINOHARA, Shigekazu KASAI, Michiaki FURUKAWA
Faculty of Science, Osaka University, Tadashi SAITO
Faculty of Engineering, Kyoto University, Nobutsugu IMANISHI

P-05 窒化ホウ素、窒化ケイ素などのセラミックス中の微量不純物の光量子放射化分析

（岩手大・人社、東北大・教養*）○北爪英一、佐藤允美、*加藤豊明

１．緒言

窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素等のセラミックスは耐熱性、耐衝撃性、化学的安定性などの優れた性質を有していることから、近年いわゆるニューセラミックスとして各方面で盛んに用いられている。最近半導体製造行程の治具等にも用いられ始めているが、そのような場合は特に高純度な材質が要求されるので微量不純物の正確な定量分析を行う必要がある。しかし、化学分析を行う際にはこれらのセラミックスはその化学的安定性のために試料溶液調整が極めて困難であり、また固く、摩耗しにくいのでサンプリングや粉砕の際に汚染する可能性が高い。セラミックスを非破壊で定量する方法として、放射化分析法は最も優れた方法の一つと考えられるが、中性子放射化分析法ではホウ素を含むセラミックスの場合、ホウ素（^{10}B）の熱中性子の吸収断面積が３８３７バーン（３．８３７ｘ　$10^{-25}m^2$）と大きく、自己遮蔽効果が著しいので適用は困難である。一方、光量子放射化分析法の場合にはこのような難点はなく、実際、Berthelot ら[1]は炭化ホウ素中の数種の希土類について定量分析を試みている。またホウ素中の微量成分の非破壊分析にも適用されている。[2]そこで本研究では光量子放射化分析法の応用として窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素などを試料として選び、不純成分として含まれる微量重金属を対象とした多元素同時定量を試みた。

２．実験

試料は粉末または粒状のα-Si_3N_4、Si_3N_4、BN、B_4Cを用い、それぞれ約２００ｍｇをアルミニウム箔に包装して９ｍｍφに成型した。　標準試料はＪＢ－１と合成試料とを併用したが、ＪＢ－１は高純度シリカで５倍に希釈して試料と同様に成型して用い、また、合成試料はテトラエチルシリケートの加水分解を利用してシリカ中に微量の元素が均一に含まれるように自作して用いた。セラミックス試料の両側に２種の標準試料を交互に並べて同時に放射化した。照射は東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックにより、３０ＭｅＶ電子ビームを厚さ２ｍｍの白金板で制動輻射γ線に換え、それぞれ２時間行った。線量率は６ｘ１０^{6}Ｒ／ｍｉｎである。照射後、新しいアルミニウム箔で成型しなおし、非破壊でγ線スペクトルの測定を行った。また、より簡便な方法として、ホウ酸で試料及び標準試料を希釈し、赤外分光用の錠剤成型器で１０ｍｍφに成型した試料についても照射実験を行った。測定には、Ｇｅ（Ｌｉ）検出器と4096チャンネル波高分析装置を用い、各ピークの面積を求め、試料の両側に配置した標準試料からの平均比放射能を用いて各元素の含有率を算出した。

３．結果及び考察

種々のセラミックス中に不純物として検出された諸元素の定量結果を表１に示す。他にＣｄ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ｉ，Ｎａ，Ｒｂ，Ｓｒ，Ｔｅ，Ｔｌ，Ｚｎ等に着目したが、何れも検出限界以下であった。ＪＢ－１にほとんど含まれていないＡｓ，Ｉｎ，Ｐｂ，Ｓｂ，Ｓｎについてはテトラエチルシリケートより自作した標準試料を用いた。本実験では２種の標準試料を試料の両側に並べて同時に放射化し、標準試料の定量目的元素からの平均比放射能を用いて結果を算出したが、このような配置で得られる結果は各々の標準試料を個別に用い、試料を挟む方法で得られる値と一致することを確かめた。したがって、多数個の試料を同時照射に供し得る。また、試料の取扱を簡単にするために、ホウ酸を混合して成型した試料についての定量結果についても述べる。

きたづめえいいち、さとうのぶよし、かとうとよあき

表1　種々のセラミックスの定量結果（μg／g）

	α-Si_3N_4 (99.99%)	Si_3N_4 (98%)	BN (99.5%)	B_4C (99%)
As	ND	0.9	ND	ND
	ND	0.8	ND	ND
Ca	ND	53	29	809
	ND	40	26	809
Ce	ND	0.7	ND	0.6
	ND	0.4	ND	0.8
Co	ND	ND	ND	3.1
	ND	ND	ND	2.8
Cr	8.8	ND	ND	103
	7.8	ND	ND	106
Fe	ND	ND	ND	9810
	ND	ND	ND	9190
In	ND	ND	0.6	ND
	ND	ND	0.5	ND
Mg	11	63	9	60
	10	59	7	69
Mn	ND	7	ND	289
	ND	5	ND	333
Mo	0.5	0.4	ND	3.9
	0.4	0.6	ND	2.3
Nb	ND	0.2	ND	1.1
	ND	0.1	ND	1.1
Ni	ND	1.6	ND	112
	ND	1.7	ND	133
Pb	ND	ND	ND	7.5
	ND	ND	ND	7.3
Sb	ND	ND	ND	0.5
	ND	ND	ND	0.4
Sr	ND	ND	ND	5.2
	ND	ND	ND	5.8
Ti	ND	23	ND	84
	ND	20	ND	91
Y	ND	ND	ND	0.7
	ND	ND	ND	0.6
Zr	1.4	2.2	ND	6.7
	1.3	2.2	ND	6.9

（）内は公称純度、試料は粉末。

1）Ch. Berthelot, G. Carraro, V. Verdingh, J. Radioanal. Chem., **50**, 185 (1979)
2）T. Kato, K. Nagase, H. Yokobayashi, Analytical Science, **1**, 307(1985)

Determination of Trace Elements in Ceramic Materials such as B_4C, Si_3N_4 and BN by Instrumental Photon Activation Analysis

College of Humanities and Social Sciences,Iwate University, Eiichi KITAZUME, Nobuyoshi SATO, College of General Education, Tohoku University, Toyoaki KATO

P-06 ^{99}Tcの制動放射線照射による^{99m}Tcの生成

（東北大・理、*ハンガリー同位体研） ○関根　勉、吉原賢二、
Zs.Németh*、L.Lakosi*、Á.Veres*

【はじめに】　テクネチウムはその同位体^{99m}Tcが核医学の診断などに大量に使用されているが、その娘核種^{99}Tcは核燃料処理や環境放出の問題で重要な位置を占める核種となりつつある。^{99}Tcは21万年という長い半減期をもつほぼ純粋なβ^-エミッターであるために、環境中に放出された^{99}Tcを感度よく選択的に検出しようとする場合にはかなりやっかいな操作が必要となる。昨年の放射線影響学会において、われわれは新しい検出法として、^{99}Tcに制動放射線照射を行い、核励起によって生成する^{99m}Tcの測定がきわめて有効な検出法となりうることを報告した(1)。しかしながら、この核励起の基礎的特性に関してはまだ報告もなく、基礎データを与える意味で大変重要である。そこで今回は、純粋なテクネチウム化合物の既知量をターゲットとして選び、電子ライナックで得られる高エネルギー制動放射線照射の際の生成特性について調べたのでここに報告する。

【実験】　^{99}Tc化合物としては、テトラブチルアンモニウムテトラクロロオキソテクネテート（$(Bu_4N)TcOCl_4$）および過テクネチウム酸アンモニウム（溶液）を選び、化合物はそのまま、また溶液はテトラエチルシリケートから合成したシリカ粉末(2)に吸着させたものをターゲットとした。照射は、東北大学原子核理学研究施設の 300 MeV ELINAC により得られる制動放射線を最大エネルギーを変えて（15、20、30、50 MeV）行った。コンバーターには 1 ないし 2 mm厚の白金を用いた。Fig.1 には、一例としてターゲット回りの配置を模式的に示した。制動放射線のフラックスを評価するモニターとしては、銅、金、インジウムを選んだ。照射後サンプルは必要に応じて包替えを行い 純 Ge 半導体検出器-4kPHAで 繰り返し測定を行った。

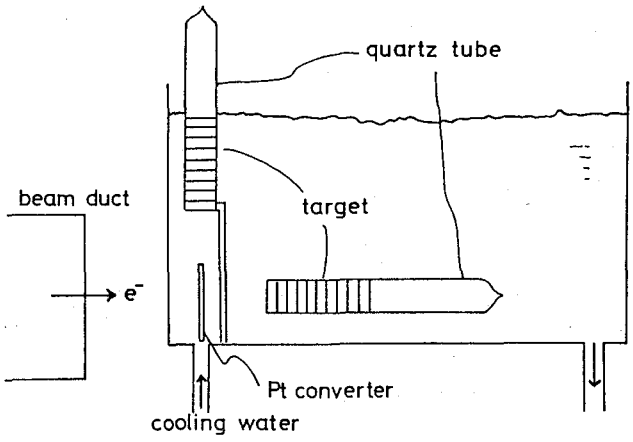


Fig.1. Schematic figure of target assemblies.

【結果と考察】　Fig.1 に示すようなターゲット配置の場合に得られた生成放射能をターゲット先端からの距離に対してプロットすると Figs.2(a)、(b) のようになる。Fig.2(a) はビーム軸方向に並べられたサンプル（インビームサンプル）、Fig.2(b) は白金コンバーターの真上に並べられたサンプル（アウトビームサンプル）である。また、図中の生成放射能は、ターゲット核種モル当りの飽和時における生成量とした。この時の制動放射線の最大エネルギーは 20 MeV である。モニター内で最も顕著に見られる生成核種は、制動放射線誘発核反応（(γ,n)反応）生成核種（^{196}Au、^{64}Cu、^{114m}In）と 中性子捕獲反応

せきねつとむ、よしはらけんじ、ｼﾞｮﾙﾄﾈｰﾒｯﾄ、ﾗｽﾛｰﾗｺｼ、ｱﾙﾊﾟｰﾄﾞﾍﾞｰﾚｯｼｭ

((n,γ)反応) 生成核種 (^{198}Au、^{116m}In、 (^{64}Cu、^{114m}In)) に大別される。インビーム、およびアウトビームにおける結果を(γ,n)反応生成核種についてその生成量を比較するといずれの核種においても約 2 オーダーの違いが見られる。これは制動放射線の強度がビーム軸方向に対して強い偏りをもっていることから容易に理解される。ところが、(n,γ)反応生成核種についてはその生成量の違いはインビーム、アウトビームでほとんど見られず、おもな中性子源である白金コンバーターからほぼ等方的に中性子が放出されていることを示している。^{99m}Tcと^{115m}In は、(γ,γ')反応または(n,n')反応によって生成する可能性があるが、両反応の生成核種が同じであるためにその反応を定量的に区別することは容易ではない。しかしながら、この時の^{99m}Tc、^{115m}In の生成量の様子は(γ,n)反応生成核種の生成パターンときわめてよく似た傾向を示しており、このことは(n,n')反応の寄与が本実験条件下においてはかなり少ないことをうかがわせる。

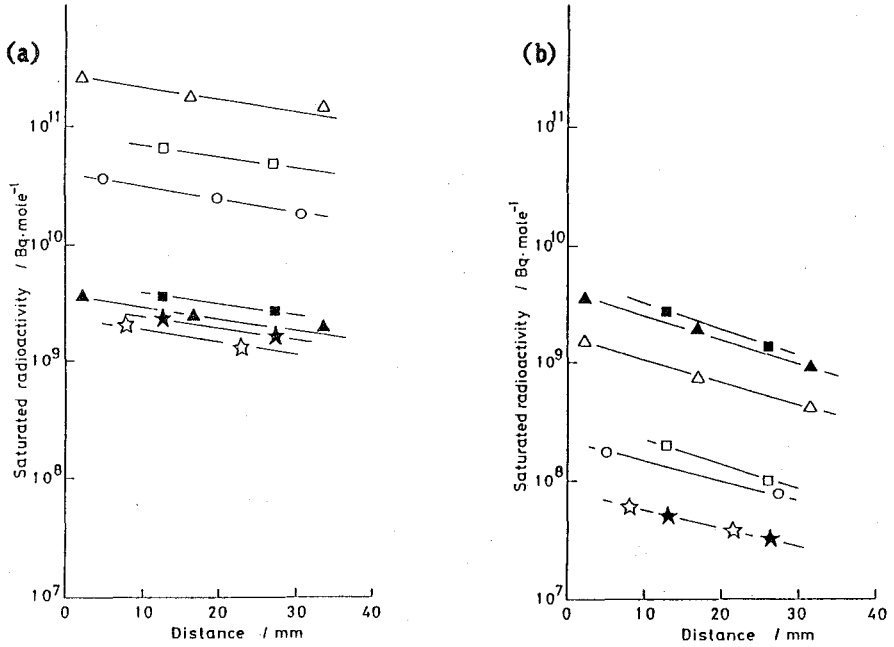


Fig.2. Production yields for some radionuclides (a) in the beam course (b) out of the beam course (☆:^{99m}Tc,★:^{115m}In,△:^{196}Au,,□:^{114m}In,○:^{64}Cu ▲:^{198}Au,■:^{116m}In).

Ref.

(1) 関根　勉、吉原賢二、第30会日本放射線影響学会要旨集、p.79 (1987).

(2) 八木益男、桝本和義、核理研研究報告、18 (1985) 108.

CHARACTERISTIC FEATURES FOR PRODUCTION OF ^{99m}Tc BY IRRADIATION OF ^{99}Tc WITH BREMSSTRAHLUNG

Faculty of Science, Tohoku University, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA,
Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences, Zs.NÉMETH, L.LAKOSI, Á.VERES

P-07　光量子放射化によるＧＳＪ標準岩石試料の非破壊多元素分析

（東北大・核理研、金研*）　○ 桝本和義・八木益男*

１．はじめに

最近、当施設では光量子放射化分析による各種試料の分析が増加していることから、ルーチン分析のための自動定量プログラムを開発し、実際に環境試料中のウラン、タリウムの分析に適用し好結果が得られたことは第31回討論会で報告した。今回は地質調査所配布の岩石標準試料”火成岩シリーズ”14種、”堆積岩シリーズ”３種について約20元素の同時定量を行ったので報告する。定量した元素には中性子放射化で定量例のないNb、Y、PbおよびTlなどを含んでいる。

２．実験

試料は、ＧＳＪ岩石標準試料　JG-1a、JG-2、JG-3、JR-1、JR-2、JA-2、JA-3、JB-1a、JB-2、JB-3、JGb-1、JP-1、JF-1、JF-2、JLk-1、JLs-1およびJDo-1の17種である。比較試料にはＮＢＳ SRM-1633a coal fly ash を利用することにした。比較試料中の微量元素全てについて保証値が示されているわけではなく、本実験ではまず標準添加内標準法により比較試料の濃度決定を行った。定量した微量元素はAs、Ba、Ce、Co、Cr、Cs、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Sc、Sr、Tl、U、Y、ZnおよびZrである。その他、Ca、TiおよびFeなどの比較的濃度の高い元素もあわせて定量した。

これらの試料はあらかじめ乾燥させたうえで、約300mg をとって高純度アルミニウム箔に包み10mmφペレット状に成型した。試料３個毎に比較試料を１個並べ、石英管に封入した。照射は東北大学電子ライナックにおいて、加速エネルギー30MeVおよび20MeV、平均電流約150μAの電子線を厚さ2mm の白金板で制動輻射に転換して行なった。試料は白金板後方10～15cmの位置で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、マイクロ・ロボットを利用した自動測定装置を用いてγ線測定を行なった。

３．結果と考察

a)　比較試料の標準添加内標準法による分析

表１にＮＢＳ SRM-1633a の30および20MeV照射での標準添加内標準法による定量結果をＮＢＳの保証値と新しい集積データ(1987)、Korotev による結果とともに示した。本試料は微量元素が比較的高い濃度で含まれており、また分析例も増加してきたことから、地球化学あるいは環境試料分析のための信頼できる比較試料となりつつある。定量例の少ないZr、Nb、YおよびTlについては光量子放射化により精度よく定量できることがわかる。20MeV では感度の低化に伴って、30MeV に比べて標準偏差が大きくなった。しかし、マトリックス放射能も低いことから短期間に長寿命核種まで測定でき、Cr、Mn、NbおよびScは妨害反応の補正をせずに定量できるなどの利点もあった。BaとCeではＮＢＳの参考値は文献値や本実験結果に比べてやや高い値を示している。Zrは文献値（中性子放射化分析）と実験値に不一致がみられた。今回は、保証値のない元素は本実験の30MeV の定量値を使うことにした。

ますもと かずよし、　やぎ ますお

b) 岩石標準試料の比較法による分析

つぎに、以上のようにして濃度決定した比較試料をもとにＧＳＪ岩石標準試料を分析した。結果の一部を表２に示した。As、Cs、Rb、SrおよびＵではどの試料も GSJ値と良くあっており、Nb、Ｙではやや低め、Baではやや高めの傾向がみられた。全試料については討論会において報告する。

表1. Analytical results of NBS SRM-1633a coal fly ash and copmarison to the NBS certified value and literature values (unit = μg/g).

Element	30 MeV	20 MeV	Certified	Consensus+	(n)	Korotev#
As	140±7	142±6	145±15	146±4	(26)	145±3
Ba	1440±70	1303±48	(1500)*	1420±100	(23)	1320±40
Ce	170±5	174±9	(180)*	175±7	(13)	168.3±1.6
Co	44.6±0.9	45.2±1.5	(46)*	43±3	(21)	44.1±1.0
Cr	197±9	181±6	196±6	194±7	(21)	193±5
Cs	11.2±0.2	10.3±0.5	(11)*	10.5±0.7	(16)	10.4±0.2
Mn		182±1	179±8	188±15	(21)	
Mo	30.1±1.4	29.0±3.3	(29)*	30±3	(8)	
Nb	30.4±0.4	28.8±1.1		28	(2)	
Ni	128±2	125±3	127±4	124±13	(16)	130±27
Pb	64.6±3.5	73.1±4.2	72.4±0.4	72±4	(13)	
Rb	130±2	129±2	131±2	138±11	(13)	134±3
Sb	6.1±0.2	6.7±0.6	6.8±0.4	6.9±0.5	(14)	6.15±0.15
Sc		41.5±1.7	(40)*	39±3	(14)	38.6±1.1
Sr	817±17	825±32	830±30	810±40	(20)	835±40
Tl	5.9±0.5	5.7±0.5	5.7±0.2	5.3±0.8	(3)	
U	9.3±0.5	10.0±1.3	10.2±0.1	10.3±0.1	(21)	10.3±0.3
Y	81.4±1.7	81.5±2.3		82±6	(4)	
Zn	244±10	224±15	220±10	226±22	(22)	240±30
Zr	229±1	222±3		330±80	(6)	

* : Information value, + : Compiled data (Gladney et al.,1987),
# : R.L.Korotev. J. Radioanal. Nucl. Chem. 110(1987)179.

表2. Analytical results of GSJ rock refernce samples (JG-1a,JB-1a and JR-1) and their 1986-GSJ values (unit = μg/g).

Element	ＪＧ－１ａ This work	GSJ*	ＪＢ－１ａ This work	GSJ*	ＪＲ－１ This work	GSJ*
As	0.37	0.39	2.6	2.34	15.4	15.9
Ba	543	458	558	497	67	40
Ce	51.3	67	68.0	67	50.0	49
Co	5.3	5.7	38.3	39.5	0.52	0.65
Cr	15.8	18.6	374	415	3.0	2.3
Cs	12.0	11.4	1.2	1.2	21.0	20.2
Mo	2.1	—	1.4	—	7.0	3.3
Nb	10.3	12	22.5	27	12.2	15.5
Ni	6.0	6.4	133	140	—	0.66
Pb	26.8	27.0	8.2	7.2	25.2	19.1
Rb	178	180	36.2	41	253	257
Sb	ND	0.06	0.3	0.28	1.43	1.47
Sr	196	185	432	443	30.3	30
Tl	1.4	—	0.3	—	1.6	0.73
U	4.8	4.7	1.5	1.6	9.0	9
Y	26.6	32	19.4	25	36.8	46
Zn	35	38.8	81	82	22.4	30
Zr	113	115	112	144	87	102

* : A. Ando et al., Geostandards Newsletter 11(1987)159.

NONDESTRUCTIVE MULTIELEMENT DETERMINATIONS OF GSJ ROCK REFERENCE SAMPLES BY PHOTON ACTIVATION.

Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University,
Kazuyoshi MASUMOTO, Institute for Material Research, Tohoku University,
Masuo YAGI

P-08　γ線スペクトロメーター用シールドと自動サンプルチェンジャーの新設計

（阪大理）福島昭三、三藤安佐枝

設計条件：測定予定の試料は、RI使用施設の汚染検査、一般環境並びに食品汚染検査、核反応機構の研究に関わる生成物などであって、試料の形状では無担体点状線源から最高1㎏程度の粉末や液体。線源強度もμCiオーダーのものから可能な限り微少なものまで。測定位置も検出器に密着に近いものから20cm程度離した位置まで。要するにBgd.を低くするため有効最大限の遮蔽を施し、試料の大きさと形、測定位置、測定条件等は大幅な変化に対応できること、しかも各試料毎に別々に指定できることが必要である。

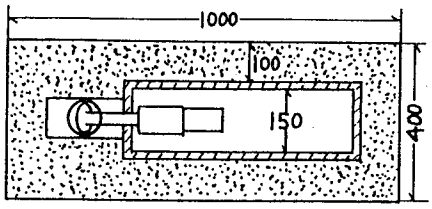
遮蔽の鉛厚は10cm以上としても、鉛の必要量の増大に見合う程Bgd.を減少させる効果の薄いことが知られているので、鉛厚は10cm。これに純銅20mm、アクリル 5mmの内張りをし、かつ検出器は全方向をできる限りすき間なく上記の遮蔽で覆われるようにする。

基本方式：上記遮蔽条件に最適のGe検出器クライオスタットの型は、オフセット水平細首型と判断してその首長を遮蔽に合わせ指定した。試料サイズは最大縦横高さ各10cmとし、検出器前面より試料前縁までの距離を0～15cmの範囲として、遮蔽体の構造を第1図a),b)に示すものとした。ここで鉛の総重量約1460kg、銅内張のそれは約90kgである。

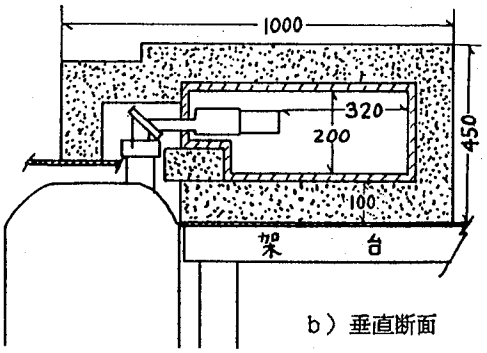
試料交換のため開く遮蔽扉の開閉機構として考えられたのは、第2図ａ～ｄ。他に同ｅの無扉迷路式もあった。その選択に当たっては、1）遮蔽の隙間の少なさ、2）駆動機構の単純さ、3）扉開閉に要するスペースの小ささ、の3点を検討し、ｄの前後スライド式とした。なおこの時扉の保持・スライド機構として第3図のＬＭガイドレールの採用により、遮蔽の内部空間には何も置く必要はない。形大きさの雑多な試料を単純な機構で交換移動し、指定の測定位置に固定する工夫として、12cm角のテフロン製定型パレットの上に個々の試料をセットし、このパレットを移動・固定する。試料の移動は同一平面上を滑らせる動きに限定して、機構の単純化を計った。次に、このパレットに載せた試料を15ヶまで処理できる試料交換方式として、ターンテーブル式、蛇行チェイン式等も検討したが、測定位置可変機構、遮蔽扉開閉機構と組合わすとき、最もコンパクトに配置できる方式と考えたのが第4図に示す2本のミニ・ベルトコンベアと3本のスライドシリンダーを主体とするシステムである。
遮蔽扉を開く時⑤はね橋をはね上げ、④扉を後方(図示の位置)に引く。測定中試料を載せる②デッキ及びその上での試料移動機構⑪～⑮は全部④に固定され一体として前後に動く。⑤を下げると②⑤⑦⑨⑩は同一平面にあり、連続した回廊を形成するから、最大15ヶの試料(パレット)はこの回廊上を時計回りに移動する。その駆動力は床面を形成するベルト⑦⑩及び頭上のシリンダー⑥⑧である。②上に押し出された1ヶは⑬でクランプされた後、⑫のセッティングに従い、予定の測定位置（試料毎に5ヶ所選択可）まで前進し、⑤を上げて通路を開いた後、④など全体が前進、遮蔽扉密閉の位置で、試料は測定器から指定の位置に来る。パレットには4ビットの固有番号が記され、制御系は光学的にこれを読みとり、プログラムに従って測定条件を変化させ得る。扉が閉じると遮蔽体は密閉箱を形成し、クライオスタットから蒸発し続ける純粋窒素を導入すると、内部の空気は⑮の小さな貫通隙間からおいだされ、ラドン娘核種によるBgd.を下げるのに役立つ。
なお、本装置は阪大ラジオアイソトープ総合センターに設置したものである。

ふくしま しょうぞう、みとう あさえ

第１図　オフセット細首水平型Ge検出器と遮蔽体

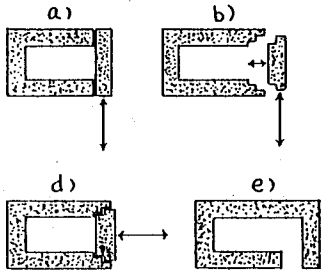


a）水平断面



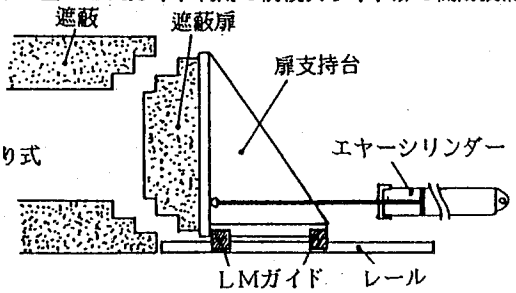
b）垂直断面

第２図　遮蔽扉開閉機構の比較

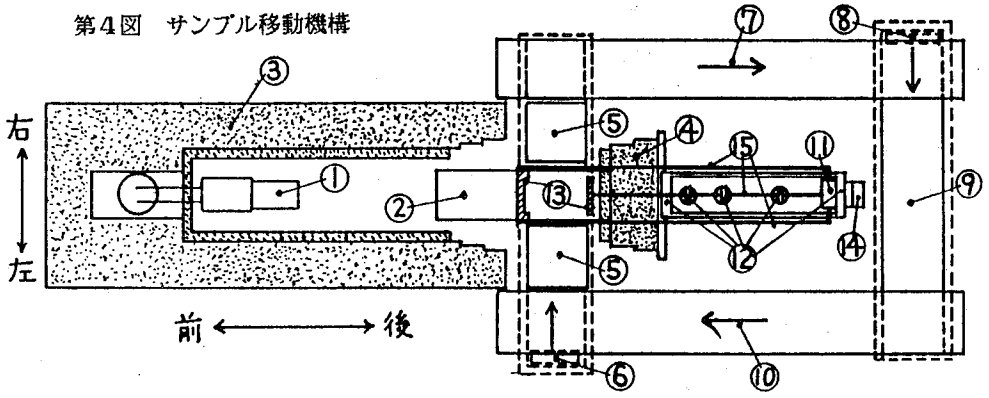


a）横スライド式
b）横スライド詰め寄り式
c）ヒンジ回転式
d）前後スライド式
e）無扉迷路式

第３図　ＬＭガイド利用の前後スライド扉の開閉機構



第４図　サンプル移動機構



①Ge検出器、②サンプル・デッキ、③遮蔽本体、④遮蔽扉(後方一杯に開いたところ)、⑤はね上げ桝、⑥スライド・シリンダー(右方送り、中間停止位置あり)、⑦ベルト・コンベヤー(後方送り)、⑧スライド・シリンダー(左方送り)、⑨固定桝、⑩ベルト・コンベヤー(前方送り)、⑪スライド・シリンダー(サンプル・デッキ上で前後の送り)、⑫前記⑪停止位置決めストッパーピン、⑬サンプル・ホルダー(⑮により⑪,⑭に連結)、⑭サンプル・ホルダー締め付け用シリンダー、⑮貫通駆動ロッド

A NEW DESIGN OF THE SHIELD AND AUTOMATIC SAMPLE CHANGER FOR A GAMMA-RAY SPECTROMETER

Faculty of Science, Osaka University, Shouzow FUKUSHIMA and Asae MITO

P-09　福岡市における雨水中のトリチウム濃度

（九環協，九大・理*）　○平井英治，松岡信明，白石直典，高島良正*

【はじめに】

核実験により環境中へ大量に放出されたトリチウムの雨水中における濃度は、1963年以後減少傾向にあり、現在では核実験以前の濃度に近づきつつある。しかし、今後原子力発電所の増加とこれに伴う核燃料サイクル施設の運転及び核融合エネルギー開発研究の発展に伴って、環境中のトリチウム濃度の増加が予想される。一方、トリチウムは地熱開発等に伴う水文調査のトレーサーとしても広く利用されている。従って、環境中のトリチウム濃度レベルを継続的に把握しておくことは、非常に重要である。本研究では昭和62年4月から各降雨ごとの雨水についてトリチウム濃度の測定を行ってきたが、現在の雨水中のトリチウム濃度は数十pCi／ℓと低濃度であるので、測定に当たっては電解濃縮を併用した低レベル液体シンチレーション測定法を採用した。得られた結果について、特にグローバルな風向及び気団との関連について検討したので報告する。

【方　法】

1.試　　料

雨水試料は、昭和62年4月から昭和63年6月の間、福岡市東区の（財）九州環境管理協会の施設内において2m²のステンレス製大型水盤によって各降雨ごとに採取した。また、2750cm²のガラス製デポジットゲージによって1月ごとの雨水も採取した。

2.測　　定

雨水試料約1ℓを蒸留後、電解濃縮用ガラスセルに600mℓを入れ、過酸化ナトリウムを適量加える。電解セルの概略図を図1に示す。電解セルを2℃に設定した恒温水槽に24本直列に連結し、陽極にNi，陰極にFeを用いて電解電流密度100mA／cm²で約10日間連続電解を行う。24本のうち2本は濃縮率算定用セルとし、バックグラウンド水（九大島原地震火山観測所の深井戸350mの水を蒸留したもの）に既知濃度のトリチウム水を加える。電解終了後、無水塩化鉛を適量加えて中和後再蒸留を行い、100mℓテフロンバイアルに蒸留液40mℓとNEN社製アクアゾールⅡ60mℓを混合して、Aloka製低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（LB-1）で1000分間測定した。

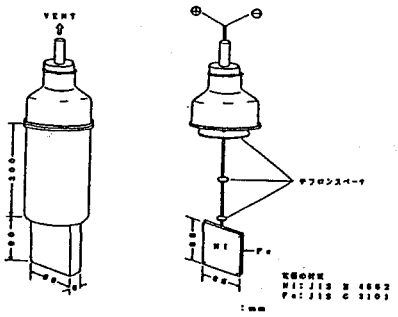


Fig.1　電解セル概略図

ひらい　えいじ　　まつおか　のぶあき　　しらいし　なおすけ　　たかしま　よしまさ

【結果と考察】

昭和62年4月から昭和63年6月までに91試料の雨水を測定した結果、平均値は24.0pCi／ℓ、最大値は91.6pCi／ℓ（昭和63年4月27日），最小値は3.9pCi／ℓ（昭和62年8月22日）であった。各降雨ごとのトリチウム濃度変化を図2に示す。また、月間降雨中のトリチウム濃度変化を図3に示す。図2及び図3から夏に低く冬から春にかけて高い傾向がわかる。

気象要素の検討を行ったところ、高層の風向と雨水中トリチウム濃度の間に相関が認められた。すなわち、九州近辺の高層において北からの大気移動が支配的な状況の場合にトリチウムを高濃度に含む雨水が出現する傾向にある。

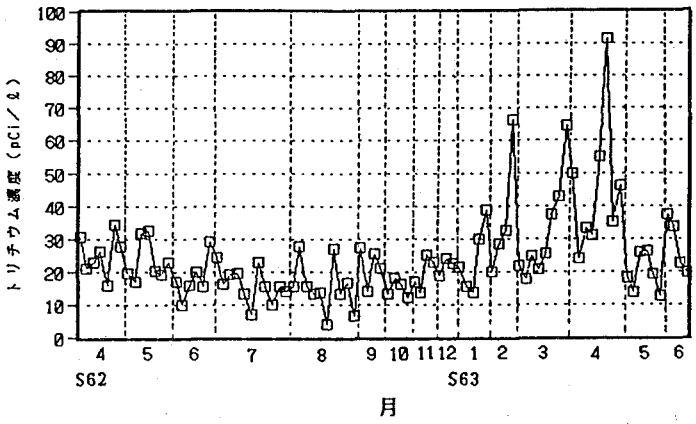
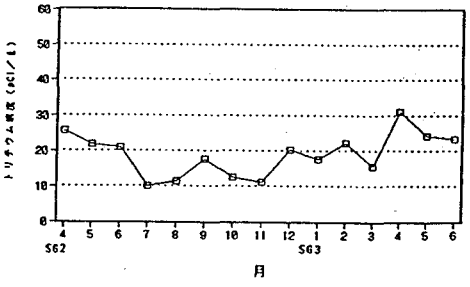


Fig.2　各降雨ごとのトリチウム濃度



採取年月	pCi/l
S62.4	25.4
5	21.6
6	20.8
7	10.0
8	11.3
9	17.5
10	12.3
11	11.1
12	20.1
S63.1	17.5
2	22.2
3	15.4
4	31.1
5	24.1
6	23.3

Fig.3　月間降雨中トリチウム濃度

参考文献

高島良正，環境トリチウムの変動測定とその解析（文部省科研費・トリチウムの環境動態に関する計画研究班）(1988)

TRITIUM CONCENTRATIONS OF RAIN WATER IN FUKUOKA CITY

Kyushu Environmental Evaluation Association, Eiji HIRAI,
Nobuaki MATSUOKA,Naosuke SHIRAISHI,
Faculty of Science,Kyushu University,Yoshimasa TAKASHIMA

P-10　環境放射能の土壌中における分布

（九大ＲＩセ・九大理＊）○杉原眞司、大崎　進 、小川京子＊、
高島良正＊

〔はじめに〕

当研究室では、環境放射能の分布について、河口の堆積物を試料として分析を行ってきたが、今回は、土壌について深度分布を測定した。通常あるいは事故等によって導入された放射性核種の挙動を予測するためのモデルを作成することを目的として、まず人間活動による攪乱等の影響が少なく、均一な土壌の代表として福岡県の平尾台で採取した土壌を使用した。１cm間隔で切断した試料について、^{137}Cs,^{210}Pb 等の核種をγ線スペクトロメトリー、また、安定金属元素を中性子放射化分析により定量した。あわせて、分別溶解法を用いて、Fe,Mn,Co,Zn 等について、存在形態別に分布を調べた。堆積物と異なり、堆積による下方への移動はなく、表面に降下した核種が移動する過程を表す簡単なモデルでその分布の予測を行った。

〔方法〕

土壌試料は、昭和６２年６月に平尾台のカルスト台地において長さ約６０cmにわたり採取した柱状土壌コアを使用した。柱状コアを約１cm間隔で切断し乾燥させ、乳鉢で細かくすりつぶし測定試料とした。上層に存在する大きな植物の根等は取り除いた。有機物含量は、試料の少量を分取し、４００℃の電気炉で加熱し、加熱前後の重量差から求めた。

放射性核種は、pureGe-LEPS,Ge(Li)半導体検出器を用いて測定した。放射化分析は、各試料約１０mgを石英管に封入し日本原子力研究所ＪＲＲ－４（Ｔパイプ）で３０分間照射した（熱中性子束　8×10^{13} $n/cm^2\cdot sec$）。照射試料は冷却した後、γ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。比較標準としては、ＪＢ－１を使用した。

分別溶解法は、A.Tessler らによる方法を使用し、種々の溶液を順次作用させて存在形態別のフラクションに金属元素を溶出させる。それは、Exchangeable, Bound to Carbonate, Bound to Fe-Mn oxide, Bound to Organic matter, Silicate の５つのフラクションである。各溶出液について原子吸光法により、Ca,Mg,Sr,Mn,Co,Zn を定量した。Feは、吸光光度法で定量した。

〔結果と考察〕

図１、２に^{137}Cs,^{210}Pb,^{7}Be の深度分布を示す。前２核種は、深さ約３０cmまで検出される。^{137}Csは、１９６３年にパルス的に降下したと考えると２５年で移動したことになる。^{210}Pb は、定常的に地表に降下すると仮定し、Raからの寄与を差し引いている。土壌表面に降下した核種は、その移動の方法として、土壌の含有水や雨水に溶けた状態での移動や、土

すぎはらしんじ、おおさきすすむ、おがわきょうこ、たかしまよしまさ

壌粒子等に吸着した状態での移動などが考えられるが、ここでは、吸着した状態で移動すると考えて図中に示す簡単な式により移動の予測を試みた。図の実線はこの式から計算した値である。同じ混合係数で実測値とよい一致を示している。

放射化分析によって定量した元素は、Ba,Ce,Co,Cr,Cs,Eu,Fe,Hf,La,Lu,Rb,Sc,Ta,Tb,Th,Ybの各元素である。安定金属元素は、深度に対してほとんど変化を示さず土壌は均一で移動はあまり見られないことがわかる。

分別溶解法による各フラクション中の元素濃度は、上層部約３０cmでいくつかのフラクションで変化があるものの、深部ではほとんど変化がみられなかった。このような未耕作の土壌では、元素の分布は、有機物等でわずかに影響を受けるのみで大きな存在状態の変化は起こっていないようである。

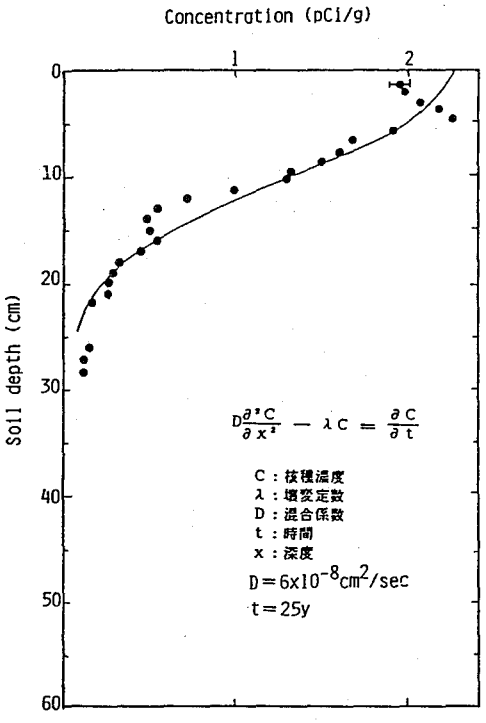


Fig. 1 ^{137}Cs profiles of the soil

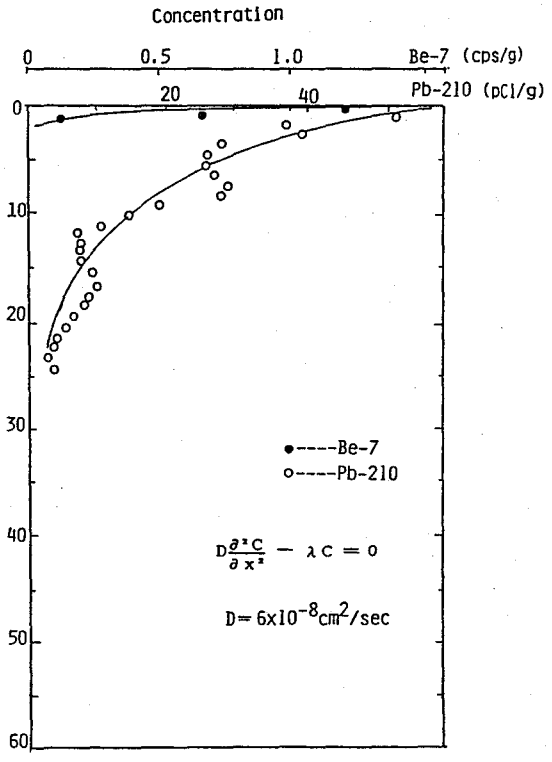


Fig. 2 Excess ^{210}Pb and ^{7}Be profiles of the soil

DISTRIBUTION OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITIES IN SOILS

Radioisotope Center, Kyushu University, Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI
Faculty of Science, Kyushu University, Kyoko OGAWA, Yoshimasa TAKASHIMA

P-11 TMAHによる放射性生体試料のアルカリ分解法

(Moses Lake Indastry USA,*多摩化学工業株式会社)
清水駿平 *吉迫守 赤羽勤子 長連英 村上悠紀雄

生体試料の分解法には乾式法(灰化法)、湿式法が古くからおこなわれてきた。前者には低温灰化法も工夫されてており、後者では硫酸＋硝酸、硫酸＋過塩素酸、硫酸＋硝酸＋過塩素酸、硫酸(又は硝酸)＋過酸化水素などが用いられてきた。
しかし、いずれの場合にも元素の化学性からして回収率の低下は、まぬがれないことは良く経験されてきた。その為フラックスを加えたり、テフロン製ボンベの使用がおこなわれてきている。しかし、放射性試料の場合や放射化学分析の場合などについては、ブランク値の問題や特有の問題を抱えている。

本研究ではテトラメチルアンモニウム ハイドロオキサイド(以下TMAH)のきわめて高純度の製品を当社の特許(USP 4634509)により製造することに成功した。
この純度は 表-1 のごとくであり、苛性ソーダの溶液に匹敵する強アルカリ性を有している。

表-1 TMAHの分析例

濃度 25.1%			
金属不純物 ng/ml			
Na	1.2	Pb	<0.1
K	0.5	Cr	0.18
Mg	0.53	Mn	<0.1
Ca	0.63	Fe	0.25
Al	0.13	Ni	<0.3

この性質に基づき生体試料について種々の試料について分解法をこころみたところ、極めて優れた溶解法であることを認めた。
ラジオアイソトープ(RI)を用いた生体試料、或は放射能汚染した環境試料の分解法として極めて優れていると考えられる。その中で環境試料中のヨウ素は特に関心が高い。通常 γ線スペクトロメトリーにより測定がなされているが、しかし人体中での影響を考える場合には、その比放射能が大切である。全ヨウ素の定量となると生体試料でヨウ素をロスしない分解法は極めてむづかしい。その場合にTMAHによる分解法は極めて容易な事が判った。
現在の当研究所で、これらの放射性試料について広範囲な実験を全て手掛けるわけにはいかず一部のトレーサー実験に着手しているところである。そこで放射性試料を扱う前の準備として各種の標準試料の内、生体試料につき揮散しやすい元素を GF-AAS,ICP-AES により定量を試み 表-2のごときけっかを得た。

TMAHによる分解法によって分解した生体試料中のトレース量の元素のGF-AAS,ICP-AESよる定量値であるが揮散し易い元素や Certified valueを与えるまでに至らない元素の定量結果でも充分信頼しうる値を与えており、TMAH分解法が、これら揮散し易い元素の定量に優れていることを良く示している。

しみづ、しゅんぺい ,よしざこ まもる ,いそこ あかばね,ちよう つらひで

表-2　TMAH分解法の有効性を示すデータ　μg/g

元素	試料別	Certified Value	TMAH分解法	分析法
Cu	M	4.9 ± 0.3	5.0 ± 0.1	A
	H	16.3 ± 1.2	16 ± 0.36	A
			16.7 ± 0.7	I
	B	158 ± 7	179 ± 5	A
			128 ± 6	I
Sr	H	2.3 ± 0.2	2.1 ± 0.20	A
			2.5 ± 0.27	I
	M	(17)	13 ± 0.81	A
			16.4 ± 1.31	I
	B	0.138 ± 0.003	0.11 ± 0.01	A
			0.15 ± 0.02	I
Cd	M	0.82 ± 0.03	0.87 ± 0.01	A
			0.78 ± 0.03	I
	B	0.44 ± 0.06	0.36 ± 0.02	A
			0.44 ± 0.06	I
	H	0.20 ± 0.03	0.24 ± 0.02	A
Mo	B	3.5 ± 0.5	3.5 ± 0.12	A
	M	not given	0.49 ± 0.04	A
	H	not given	<1	A
V	B	0.099 ± 0.008	0.10 ± 0.01	I
			<1	A
	M	not given	0.59 ± 0.07	I
			<1	A

注　試料別:MはMussel NIES NO6　HはHair NIES No5　BはVobine Liver NBS 1577Bの略。　分析法:AはGF-AAS IはICP-AES

まず本法の有効性を示す物として生体中のハロゲン特にヨウ素 について注目しており本学会に別にTMAH分解法を用いた『生体試料中のヨウ素の放射化分析』と題して都立大中原研究室との共同研究を口頭発表している。これらのデータを中心として発表したい。その研究の一端としてヨウ素、臭素イオンをTMAH 25%及び10%溶液で 65℃ 10時間処理した後、イオンクロトグラフィにより定量した結果、IO_3 ,BrO_3 については、其の化学型による問題点はあるかもしれないが、いずれも殆ど100%に近い回収率を得た。従ってヨウ素、臭素のロスはTMAHの処理に依って無いと見てよい。
これらについては放射性生体試料による実験の結果を口頭発表と共に示す予定である。

STUDY OF ON ALKKALINE SOLUBILIZATION METHOD OF RADIOACTIVE BIOLOGICAL SAMPLES WITH TMAH

Moses Lake Industry Inc,USA,Shupei shimizu,Tama Chemical Company Ltd,tokyo,
Isoko AKabane,Mamru Yoshizako,Thurahide Cho,Yhukio Murakami

P-12　マロン酸合成法による^{11}C，^{14}C二重標識化合物調製とその生化学研究利用

（北里大　衛生）　小川　幸次，　○新沢　和裕，　野崎　正

【目的】（1）$^{11}CH_3I$，$^{14}CH_3I$から出発して，下に示すようなマロン酸合成や類似の反応によるα-(^{11}C,^{14}C-methyl)-carboxylic acids や (β-^{11}C,^{14}C-ethyl)-ketones の合成における適した条件を見いだし，（2）^{11}C，^{14}C 二重標識トレーサー実験を上記化合物群の生体内代謝速度の研究に応用し，（3）上の化合物のうち核医学診断に有効なものを見い出す．

$$R\text{-}CH\text{-}(CO_2Et)_2 \xrightarrow{NaH} R\text{-}C\text{-}Na(CO_2Et)_2 \xrightarrow{*CH_3I} R\text{-}C(*CH_3)(CO_2Et)_2 \xrightarrow{NaOH-H_2O\ \ H^+} \xrightarrow{\Delta} R\text{-}C(*CH_3)(CO_2H)_2 \longrightarrow R\text{-}CH(*CH_3)CO_2H$$

（R = H, alkyl, aryl, CH_3O, NHAcO）

【方法】 $^{14}CH_3I$は購入し，$^{11}CH_3I$は国立中野病院のサイクロトロンにより$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ 反応で製造した ^{11}C を自動合成装置を用いて無担体付加状態に調製した．次ぎの3化合物を選定して，マロン酸合成の各段階（メチル化，加水分解，脱炭酸）における諸条件（溶媒，温度，時間）を検討した：(I) Diethy malonate → $CH_3CH_2CO_2H$ (II) Diethyl isopropylmalonate → $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CO_2H$ (III) Diethyl tetradecylmalonate→ $CH_3(CH_2)_{13}CH(CH_3)CO_2H$.

一般に原料化合物 30～100 μmolを含む 1 ml の溶液と $^{14}CH_3I$ から出発し，耐圧ガラスミニバイアルを反応容器とし，各段階の生成物の確認定量には各種のクロマトグラフィーや液体シンチレーション計数を用いた．　また $CH_3COCH_2COCH_3$ から同様の反応により $^{11}CH_3CH_2COCH_3$ の合成も行った．　得られた標識化合物をマウスに静脈注射し，呼気中の $^{*}CO_2$ を捕集定量し，その排出量の時間変化を求めた．　同時に，投与後　5，15，25，50 分における臓器分布も調べた．　$^{11}CH_3CH_2CO_2H$ と $CH_3CH_2{}^{14}CO_2H$ または $^{14}CH_3CO_2H$ との同時投与による二重標識実験も行った．　また，ウサギに $^{11}CH_3CH_2CO_2H$ を投与して，ガンマカメラにより ^{11}C の体内分布の時間変化を追跡した．

【結果】 Table 1 からわかるようにメチル化溶媒としては THF が適しており，反応は短時間で容易に進行する．加水分解には，バイアルに NaOH 溶液を加え 115 ℃に8分間加熱すれば十分である．脱炭酸には一般に 160～170 ℃に8分間加熱するのが良い．100 mCi の $^{11}CH_3I$ から 10 mCi あまりの $^{11}CH_3CH_2CO_2H$ が静注可能な状態に得られる．上記の合成 II，III も，各々 57%，40% の収率で ^{14}C 標識ができ，100 mCiの $^{11}CH_3I$ から10 mCi の $^{11}CH_3CH_2COCH_3$ が得られた．二重標識実験結果を Fig. 1-A, 1-B に例示する．　化合物 II は極めて速やかに尿として排出され，また 化合物 III のα-メチル炭素は $CH_3CH_2CO_2H$ のメチル炭素より代謝が遅いことが知れた．　心臓診断に有用と思われる α-(^{11}C-methyl)-β-methyl 長鎖脂肪酸の合成を進めている．

おがわ　こうじ，　にいさわ　かずひろ，　のざき　ただし

TABLE 1

Methylation yield for various conditions

Substrate (0.1 mmol)	Product	Solvent (1 ml)	Temp. (°C)	Time (min)	Yield of Product (%)
$CH_2(COOEt)_2$	$^*CH_3$ | $CH(COOEt)_2$	Ethanol	50	10	91
		THF	50	10	100
CH_3 | $CH-CH(COOEt)_2$ | CH_3	$CH_3{}^*CH_3$ | | $CH-C(COEt)_2$ | CH_3	Ethanol	50	10	7
		Ethanol	120	10	33
		THF	50	10	100
$CH_3(CH_2)_{13}-CH(COOEt)_2$	$CH_3(CH_2)_{13}-{}^*C(COOEt)_2$ | CH_3	Ethanol	50	10	27
		THF	50	10	92
$CH_2(COMe)_2$	$^*CH_3$ | $CH(COMe)_2$	THF	60	30	74
		Methyl Carbitol	60	30	68

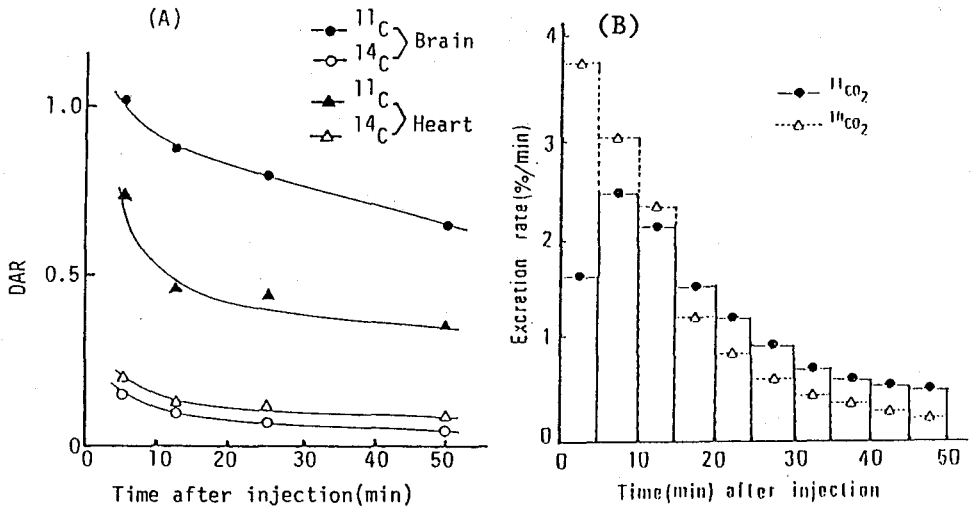


Fig. 1. Time course of ^{11}C and ^{14}C activity (A) in brain and heart, and (B) in expired air.

Animal: mouse. Injection: $^{11}CH_3CH_2CO_2H$ - $CH_3CH_2{}^{14}CO_2H$ mixture.

DOUBLE LABELLING WITH ^{11}C AND ^{14}C BY THE MALONIC ESTER SYNTHESIS AND ITS USE FOR BIOCHEMICAL STUDIES•

Faculty of Industrial Hygienic Sciences, Kitasato University,
K. OGAWA, K. NIISAWA and T. NOZAKI