A　会　場

1A1　　放射線誘発同位体交換反応（1）Tl(I)－Tl(III)硫酸溶液系

（静大理）○長谷川圀彦・河村公隆

1　Tl(I)-Tl(III)の硫酸水溶液系に放射線を照射すると，交換反応速度が極めて大きくなることがChallengerらによってX線を用いタリウム硫酸水溶液で行なった報告がある。

本研究では，放射線源として^{60}Co線源を用い，0.8N硫酸溶液系における放射線の効果を，放射線誘発同位体交換反応速度とTl^{+}，Tl^{3+}の担体濃度および吸収線量について検討した。

2　エチルエーテル抽出法により$^{204}Tl^{+}$を分離精製し，0.8N硫酸溶液に溶解したものを交換反応のトレサーとして用いた。Tl^{+}の担体は市販品をそのまま用いた。Tl^{3+}の担体には，Tl^{+}の硫酸溶液にオゾンガスを通気して完全にTl^{3+}に酸化したものを使用した。また，Tl^{+}の担体濃度は，$1.98\times10^{-3}\sim7.92\times10^{-3}$ mol を，Tl^{3+}のそれは，$0.99\times10^{-3}\sim3.96\times10^{-3}$ mol の範囲内の濃度について行なった。放射線照射には，^{60}Co γ線線源を用い吸収線量 $6.65\times10^{18}\sim77.1\times10^{18}$ eV/l·min の範囲内で種々変化して行なった。$^{*}Tl(I)$と$^{*}Tl(III)$の分離はクロム酸タリウム沈殿法を用い，$^{*}Tl(I)$を分離しG-Mカウンターにより計数した。またTl^{3+}担体が放射線によりTl^{+}に還元生成されることにより，Tl^{+}，Tl^{3+}の担体濃度が反応中変化し，交換平衡に影響をおよぼすことがわかったので，Tl^{3+}の還元速度定数を測定した。

熱的交換反応については，つぎのようなMckayの式を用いて半交換時間および反応速度定数を算出した。

$$Rt = -\frac{ab}{a+b}\ln(1-F)$$

ここでaおよびbは反応開始時のTl^{+}，Tl^{3+}のそれぞれの担体濃度，Fは交換分率である。

また，放射線誘発同位体交換反応についてはMckayの式を変形した，Challengerらのつぎの式を用いて交換反応速度を算出した。

$$\ln(1-F_{Tl^{+}}) = -kt(a+b) + \left(\frac{Rxg}{r}+1\right)\ln\frac{a(b-rt)}{b(a+rt)}$$

ここで，kは放射線を照射しない場合の同位体交換反応速度定数である。rは放射線によるタリウムの還元反応の速度定数であり，Rxgは放射線誘発同位体交換反応速度である。

3　11.5および25°Cによる同位体交換反応から速度定数kおよび活性化エネルギーを求めた。熱的同位体交換反応は温度および担体濃度に大

はせがわくにひこ・かわむらきみたか

きく影響されることがわかった。

種々の担体濃度を変化した試料溶液にγ線を照射したのち沈殿法により分離した $^{204}Tl(I)$ の放射能と照射時間との関係を調べた。その結果，沈殿の放射能は約2時間で最小となる。ことことから，照射時間2時間以内において，γ線により誘発された交換反応が起こると考えられる。またγ線によりTl(III)からTl(I)に還元生成されることについては，γ線の吸収線量と Tl^+ の生成量との関係から，$G(Tl^+)=1.2$（照射時間2時間以内）であり，照射時間2時間以上の場合 $G(Tl^+)=0.48$ を得た。

表　放射線誘発同位体交換速度 (μmol/min)

carrier concn.(X 10^{-3}M)		dose rate(X 10^{18}eV/l·min)		
$[Tl^+]$	$[Tl^{+++}]$	77.1	24.5	6.65
3.96	3.96	56.2	38.2	23.1
3.96	1.98	30.3	23.1	11.3
3.96	0.99	18.8	9.4	3.7
7.92	3.96	53.0	44.3	38.3
1.98	3.96	81.7	34.9	16.3

γ線の照射時間と種々の担体濃度に変化した試料の（1－F）との関係から，放射線誘発同位体交換反応速度（R_{xg}）を求めると表に示すようになる。得られた結果から R_{xg} は Tl^+，Tl^{3+} の担体濃度および放射線線量率に依存することがわかる。これらの三つの独立変数のうち二つを一定として両対数グラフにプロットするとそれぞれ図に示すような直線性が得られた。図から放射線線量率（6.65×10^{18}，24.5×10^{18}，77.1×10^{18} eV/l·min）が一定の場合，直線は一点で交わることがわかった。それぞれの直線の傾きから Tl^+，Tl^{3+} の担体濃度，放射線線量率（I）と交換速度（R_{xg}）との間につぎのような関係式を導いた。

$$R_{xg} = 10^{59}\times[Tl^+]^{16.7}[Tl^{3+}]^{10.2}\,I^{-(0.86\log[Tl^+]+0.47\log[Tl^{3+}]+2.83}$$

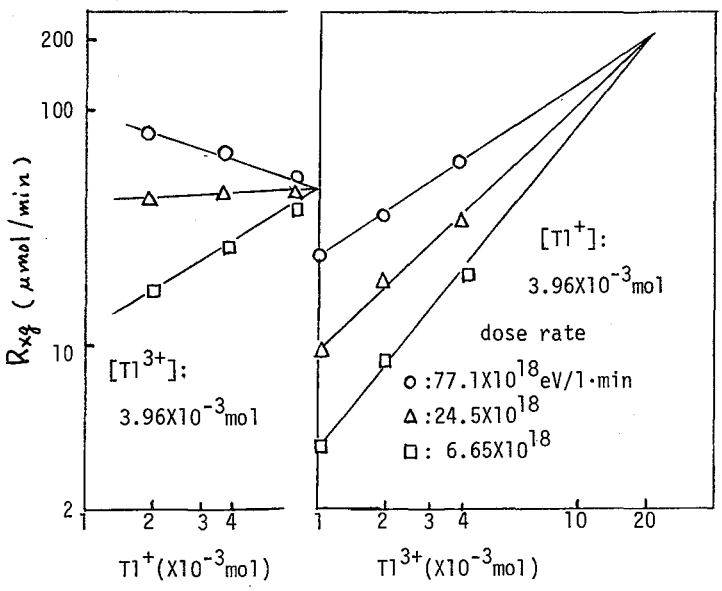


図　タリウム濃度と R_{xg} のプロット

Tl(I)－Tl(III) 硫酸溶液系における放射線誘発同位体交換反応の機構についても検討した。

放射線により生じた Tl^{2+} の中間体がこの反応に関与していることが推定される。

1A2

放射性アンチモンの溶存状態とその反応（その4）

低塩酸濃度における挙動とその放射能濃度の影響

（静大理）神原富尚・長谷川圀彦・吉岡潤江○田部井健

〔I〕結言：塩酸溶液中での放射性3価アンチモン（$^{*}Sb(III)$-^{124}Sb, ^{125}Sb）の自己の放射線と光による酸化および放射性5価アンチモン（$^{*}Sb(V)$）のCl^{-}_{aq}による還元の問題について（1MHCl以上の塩酸濃度）すでに一部報告された[1]。しかしながら、1MHCl以下の低塩酸濃度の$^{125}Sb(III)$溶液（無担体）の安定性の問題は放射滴定などに用いるときのように化学的トレーサーの利用の点から重要であるので、1MHCl以下の低塩酸溶液中の$^{125}Sb(III)$の安定性について調べた。すなわち、次の点で検討した。 (i) 塩酸濃度（0.2～1.5MHCl）の影響の検討 (ii) 貯蔵法（無着色びん，褐色びん）の影響の検討 (iii) 化学的トレーサーに用いられる^{125}Sbの放射能量を用いて、その放射能濃度の影響の検討

その結果、低塩酸溶液中の無担体$^{125}Sb(III)$の安定性について若干の知見を得たのでここに報告する。

〔II〕実験：用いた^{125}Sbは processed unit のもので化学形は塩化物のHCl溶液のものである。その放射能濃度の決定は、Ge(Li)検出器（4000チャンネルPHAに連結）を用いて日本アイソトープ協会から求めた^{125}Sb標準試料との比較定量法により求めた。$^{125}Sb(III)$は濃塩酸中で還流煮沸して調製した。また、$^{125}Sb(III)$と$^{125}Sb(V)$とを定量的に分離するために抽出分離剤として BPHA(in $CHCl_3$ soln.)を用いる方法[1]で行なった。計数は井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターによった。

〔III〕結果：3.1塩酸濃度の影響

$^{125}Sb(III)$試料溶液の塩酸濃度をそれぞれ0.2M, 0.5M, 1.0M, 1.5Mとしたものをそれぞれ無着色の試薬びん中に室温で保存し、その放置時間の経過とともに生成してくる$^{125}Sb(V)$の生成量を測定し、残存$^{125}Sb(III)$百分率の対数と放置時間との関係を求めた。その結果は、すべて直線関係を示した（一次反応）。Fig.1はその反応速度と塩酸濃度との関係を示している。いずれの放射能濃度においても0.5MHCl付近の塩酸溶液中で貯えた場合、$^{125}Sb(V)$の生成速度が極大であることを示している。このことは、既報[1]にもとづいて塩酸濃度を低くするに従い（特に1MHCl以下の塩酸濃度）、$^{125}Sb(III)$の安定性についてCl^{-}_{aq}濃度の影響が小となり、0.5MHCl付近のHCl溶液中で$^{125}Sb(V)$の生成速度が極大を示すものと考えた。他方、0.5MHCl以下の塩酸溶液中では、溶存状態の変

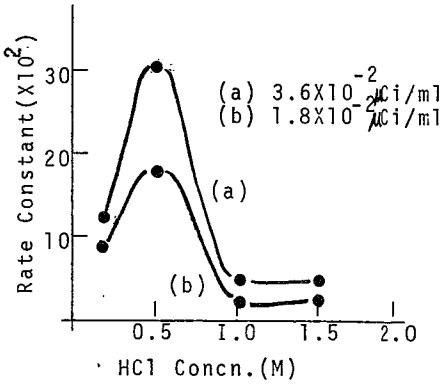


Fig.1 Effects of HCl Concn.

かんばらとみひさ・はせがわくにひこ・よしおかひろえ・たべいけん

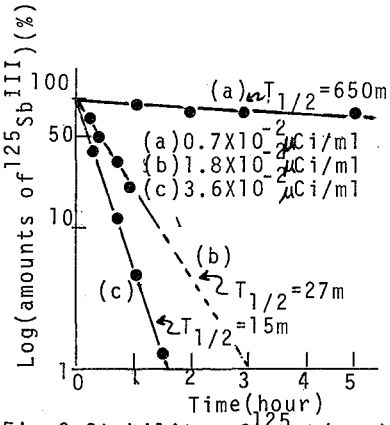


Fig.2 Stability of ^{125}Sb(III) in 1.0MHClsoln.(in Non-Colored Bottle(20-25°C))

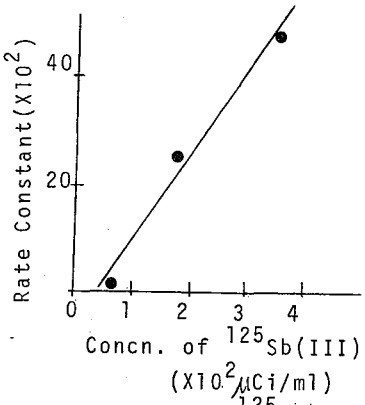


Fig.3 Effects of ^{125}Sb(III) Concn. in 1.0MHClsoln.

化による影響を受けるものと思われた。

3.2 放射能濃度の影響

種々異なった放射能濃度の^{125}Sb(III)試料溶液を1.0MHCl溶液にし、室温で無着色びん中に貯え、放置時間とともに生成してくる^{125}Sb(V)を測定し、残存^{125}Sb(III)百分率の対数と放置時間との関係を調べ、その結果をFig.2に示した。また、その放射能濃度と反応速度との関係をFig.3に示した。これらの図は反応速度が放射能濃度に比例して速くなることを示しており、自己放射線酸化の影響にもとづくと考えた。なお、0.5MHCl溶液中においても同様の結果が得られた。

3.3 光をしゃ断した時の塩酸濃度の影響

^{125}Sb(III)試料溶液を0.2～1.5MHClの各塩酸溶液にし、室温で褐色びん中に貯え暗室で放置した。時間の経過とともに生成してくる^{125}Sb(V)を測定し、その結果をFig.4に示した。いずれの塩酸濃度においても、残存^{125}Sb(III)百分率の対数が放置時間に比例し、また、塩酸濃度が低くなるに従い、^{125}Sb(V)の生成速度が速くなっていることを示している。

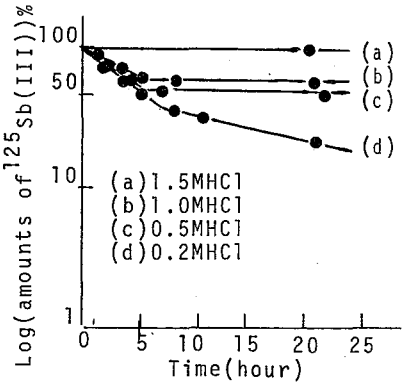


Fig.4 Effects ofHClConcn. on the Stability of ^{125}Sb (III) in Brown Bottle (Temp.26±2°C)

3.4 光をしゃ断した時の放射能濃度の影響

^{125}Sb(III)の安定性に対する放射能濃度（1.8,5.6 ×10^{-3}μCi/ml）の影響についても現在検討中である。

IV 結語：塩酸溶液中の無担体^{125}Sb(III)は、1MHCl以下の塩酸濃度で（特に0.5MHCl）自己放射線および光の影響を著しく受けて迅速に酸化されることがわかった。これらの事実は、酸化還元放射滴定などの際、^{125}Sb(III)を化学的トレーサーに用いることに対して重要な示唆をあたえている。

（文献）1）第19回放射化学討論会講演予稿集 P.58（1975）

1A3　逆抽出法によるポロニウムの溶存状態に関する研究

(静岡大理) ○波多江 一八郎・坂田 昌弘・永目 諭一郎・菅沼 英夫

〔緒　言〕　これまでにジチゾン四塩化炭素溶液を用いた溶媒抽出法により，主として硝酸酸性溶液中のポロニウムの溶存状態について研究してきた。　その結果，酸性の強い領域ではPoO^{2+}とジチゾン残基の結合比1:2の錯体の生成が認められ，pHの増加と共に実験結果の再現性が著しく悪くなることもわかった。　これらの実験における最大の難点はその再現性の悪さにあり，それはトレーサー量のポロニウムの器壁への吸着やラジオコロイドの生成等とともに加水分解の進行に伴う溶存状態の複雑な変化によるものと考えられた。　そのため吸着および溶液中微粒子へのとり込みなどについても研究した。　今回はそれらの難点を解決するために，あらかじめポロニウムのジチゾン錯体の四塩化炭素溶液を調製し，それを出発物質として種々の溶液との分配平衡から逆抽出法により溶存状態を調べたところ，これまでにない再現性のある明らかな知見が得られたので報告する。

〔実　験〕　一定量の$^{210}Po(3N\ HNO_3)$を一定濃度のジチゾン四塩化炭素溶液(H_2Dz-CCl_4)で抽出し，ポロニウムの有機標準溶液を調製する。　この1ml.と種々のpH値をもつ10ml.の硝酸系または過塩素酸系水溶液とふり混ぜる。　最初および分配平衡成立後の有機相の放射能を測定し，その比から分配比(D)を求める。　水相のイオン強度は常に一定となるようにした。　実験に用いた水，試薬，器具等はすべて極力不純物を含まないよう細心の注意を払って準備した。

〔結果と考察〕　ポロニウムの加水分解平衡　$Po^{n+} + mH_2O \rightleftharpoons Po(OH)_m^{n-m} + mH^+$
および錯形成反応　$Po(OH)_m^{n-m} + nR^- \rightleftharpoons PoR_n + mOH^-$　(R^-はジチゾン残基)　から抽出分配平衡系の分配比(D)は

$$D = K_{ex}\frac{[HR]_{org}^n}{[H^+]^{n-m}} \quad \left(ここで\ K_{ex} = \frac{[PoR_n]_{org}[H^+]^{n-m}}{[Po(OH)_m^{n-m}]_{aq}[HR]_{org}^n}\right)$$

となり，両辺の対数をとり　$\log D = \log K_{ex} + n\log[HR]_{org} + (n-m)pH$　となる。
ここでpHを一定に保ち試薬の濃度$[HR]_{org}$を変化させれば，$\log[HR]_{org}$に対する$\log D$のプロットからnが求められ抽出化学種PoR_nの組成がわかる。　また$[HR]_{org}$を一定に保ち水相のpHを変化させれば，同様にpHと$\log D$との関係から$(n-m)$が求められ溶存化学種$Po(OH)_m^{n-m}$がわかる。　得られた主な結果は以下のとおりである。

1. 過塩素酸系　平衡完成に要する振とう時間は15分であった。　ジチゾン濃度の分配比に対する影響をFig.1に示した。　図からわかるように，水相の酸性が強い場合も弱い場合も何れも直線の傾きは1であるから，ポロニウムとジチゾン残基との結合比が1:1であることがわかる。　またFig.2に示すように，pHと$\log D - \log[H_2Dz]_{org}$の関係からpH<1においては直線の傾きが1，pH=3~6では0であることから，ポロニウムは強酸性で1価のカチオンとして，また弱酸性から中性までの水溶液中では中性の化学種が主に存在していることがわかる。　また過塩素酸イオン

はたえ いつはちろう・さかた まさひろ・ながめ ゆいちろう・すがぬま ひでお

濃度の分配比に及ぼす影響を調べたところ，その影響はかなり大きいことがわかった。　本実験ではイオン強度を一定にしておこなっているのでこの影響は無視できるものと思われる。

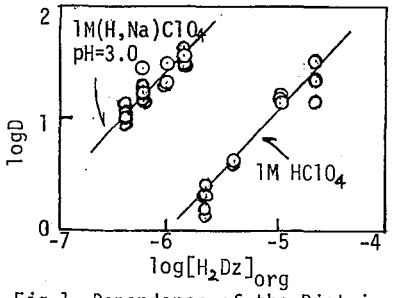


Fig.1 Dependence of the Distribution Ratio on the Concn. of Dithizone

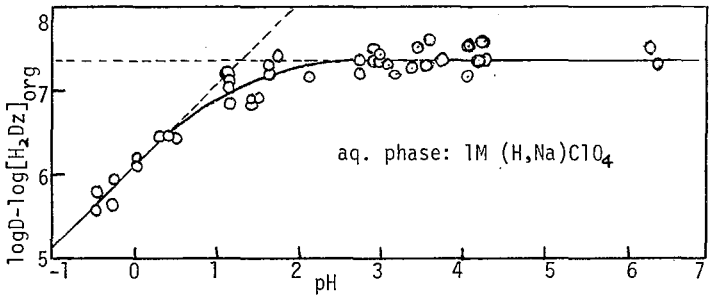


Fig.2 Dependence of the Distribution Ratio on the Hydrogen Ion Concentration

2. 硝酸系　振とう時間はすべて7分とした。　振とう時間がながくなると分配比が漸減する傾向が見られるが，これは硝酸によるジチゾンの分解によるものと考えられる。　Fig.3 に示すようにジチゾン濃度と分配比との関係から，強酸性・弱酸性何れの場合にも直線の傾きが2であることから抽出錯体のポロニウムとジチゾン残基の結合比が1:2であることがわかる。　水相が弱酸性の場合には過塩素酸系の場合と同様に測定値のバラツキが大きくなる。　またpHとlogDとの関係(Fig.4)を見るとpH<0.3では直線の傾きが2，pH=0.5～2で1，またpH=3～5で0となる。　即ちポロニウムは強酸性溶液中で2価のカチオン，弱酸性において1価のカチオン，また中性附近では中性の化学種が主に溶存していることがわかる。　また硝酸イオン濃度の分配比に及ぼす影響はあまり大きいものではなかった。

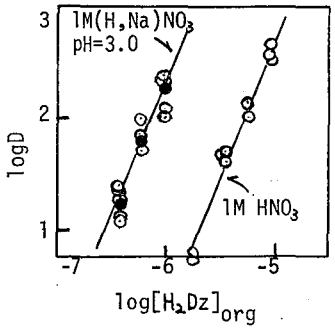


Fig.3 Dependence of the Distribution Ratio on the Concn. of Dithizone

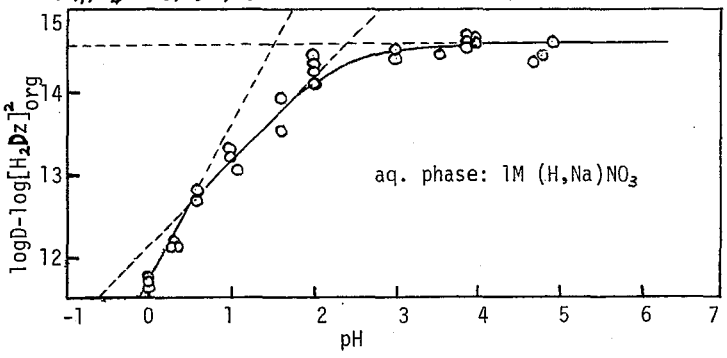


Fig.4 Dependence of the Distribution Ratio on the Hydrogen Ion Concentration

以上の結果から1M(H,Na)ClO_4溶液中では，酸性が強い場合には1価のカチオン，たとえば$PoO(OH)^+$として，弱酸性から中性溶液では$PoO(OH)_2$として溶存しているものと考えられる。　また1M(H,Na)NO_3溶液中では，強酸性の場合にはPoO^{2+}として，また弱酸性では$PoO(OH)^+$として溶存し抽出されたジチゾン錯体はそれぞれこれまでに報告されている$PoO(HDz)_2$であることがわかった。　さらに中性に至るまでの弱酸性領域では過塩素酸系の場合と同じように中性の化学種$PoO(OH)_2$として存在しているものと考えられる。

1 A 4　　クロマトグラフィーによる溶存ポロニウムのイオン種の分離に関する基礎的検討（II）

（静大.理）○菅沼英夫，伊藤一明，波多江一八郎

（1.緒言）前回の討論会においてP_o原溶液（2.5N HNO_3）をpH領域まで希釈したものを口紙，展開剤を種々変えペーパークロマトグラフ法によるポロニウムのイオン種分離の基礎実験を報告した。その結果，口紙としてToyo No50，展開剤に1N HNO_3飽和したn-BuOHが適当と考えられた。そこで本実験では口紙，展開剤に前記のものを使用しpH 1，4.7でイオン強度0.2のP_o溶液をpH調整直後から時間を追ってそのイオン種変化を調べた。その際P_o溶液をそのまま展開する場合と，P_o溶液を一度メンブランフィルターで口過した場合との比較を行なった。さらにpH3.7のP_o溶液を適当な濃度のジチゾン－CCl_4溶液を用いて抽出時間を調整し種々の溶液中のP_o残存量を変化させ，その中のP_oイオン種分布を調べた。クロマトグラフィーは同じ試料について5回以上行ない再現性についても検討した。

（2.実験）P_o溶液はHNO_3，NaOH，$NaNO_3$，蒸留水でpH，イオン強度を調整した。メンブランフィルターはToyo TM2（0.2μ）を使用した。支持体はToyo No50，展開剤は1N HNO_3飽和したn-BuOHを用いた。展開中の温度は8～13°Cまたは20～24°Cで展開時間は4～5時間であった。展開後口紙を乾かしFuji X-ray Film（400）でオートラジオグラムをとりP_oの展開位置を調べたのち，1cm間かくに切断しZnS（Tl）シンチレーションカウンターで測定した。またミクロオートラジオグラフィーも行ないP_oのコロイドについて検討中である。

（3.結果と考察）3-1　2ヶ月間放置した各pHのP_o溶液についてのペーパークロマトグラムを図1に示す。これは展開時の温度が20～24°Cのものである。試料をスポットして乾かさずただちに4時間（約15cm）展開した。P_oはトレーサー量で，口紙は負電荷をもつこと，さらにI. E. Starick等による pH領域（塩酸溶液）のイオン種分布とを考え合わせると，Rf 0.8近くのピークは$P_oO(OH)_2$のような荷電をもたないものと推定される。Rf 0.4附近は$P_oO(OH)^+$，さらにRf 0.15以下はP_oO^{2+}の口紙に吸着したものとP_oを含む粒子のようなものが混在していると推定される。

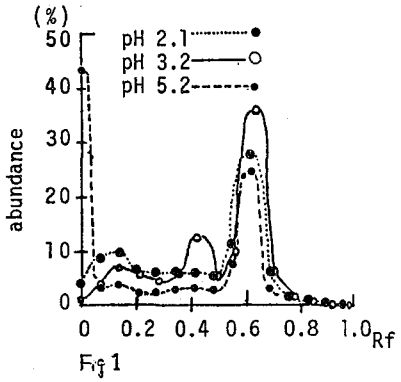


Fig 1

展開時の温度を下げるとピークのRf値は低い方向に移動する。

3-2　pH調整したP_o溶液を時間を追ってそのままおよび同時にメンブランフィルターで口過した溶液のP_o放射能量の変化を調べた。pH 4.7の結果を図2に示す。口過しない場合については保存容器にP_oが吸着して減少する傾向がある。しかも7日，31日後にはバラツキが大きくなる。これは液中でP_oが加水分解してコロイドのような集団を形成したためと考えられる。口過したものはバラツキが少なくなり，しかも放射能量が少なくなる。トレーサー量のP_oが口過の際かなり口紙に吸着，口過され

すがぬまひでお　いとうかずあき　はたえいつはちろう

バラツキがなくなると考えられる。メンブランフィルターの孔径は0.2μであり，そのような大きいコロイドは考えにくいので溶液中の微量不純物へPaが吸着してバラツキが生じるのではないかと推定している。pH1のものについて同様な実験を行なうとバラツキが少ない。1ヶ月間放置したpH4.7のPa溶液を10^{-6}Mジチゾン－CCl_4で10秒間抽出すると有機相および水相とも放射能のバラツキはない。それゆえ前記微粒子のPaはジチゾンによって抽出されることがわかる。

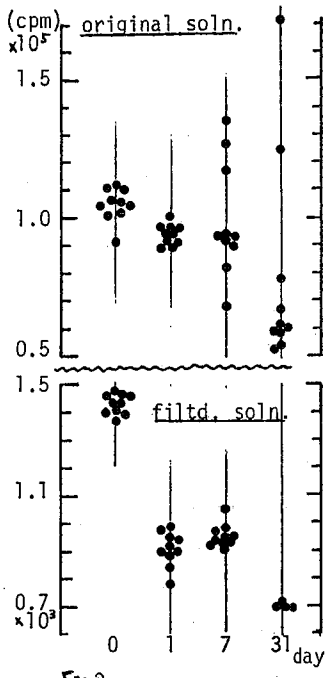


Fig 2

3-3　pH4.7，1.0に調整したPa溶液について，口過しない場合としたものについて時間を追ってペーパークロマトグラフィーを行なった（展開時の温度8～13℃）。pH4.7の口過しない場合については7日，31日後と時間の経過に従ってRf 0.1以下に存在するPaの割合が増加し，またピークの高さにバラツキを生じる。このようなpHでは3-2で述べた結果と一致し，微粒子のPaは展開中に溶解せずそのまま原点に存在する。口過した場合はしない場合に較べRf 0～0.15の不溶性のPaとPaO^{2+}との存在割合が減る。Rf 0.2～0.3（2+より低い荷電のPa）とRf 0.6（PaO(OH)）の存在割合が増える。また時間経過とともにこの傾向は顕著となる。pH1.0のPa溶液ではpH4.7の溶液に比べて常にRf 0.6の割合が多かった。これは加水分解の差によるものと思われる。原点附近にあるPaの存在状態を詳しく知るためミクロオートラジオグラフィーで検討中である。

3-4　pH2.1，3.3のPa溶液を暗所でn-BuOH＋ジチゾンを0.7N HNO_3で飽和した展開剤で展開するとRf 0.8に大きなピークと，Rf 0.6にわさなピークを生じる（Rf 0.5以下ほとんどない）。Rf 0.8はPa：ジチゾン＝1：2の結合を示すものと考えられる。

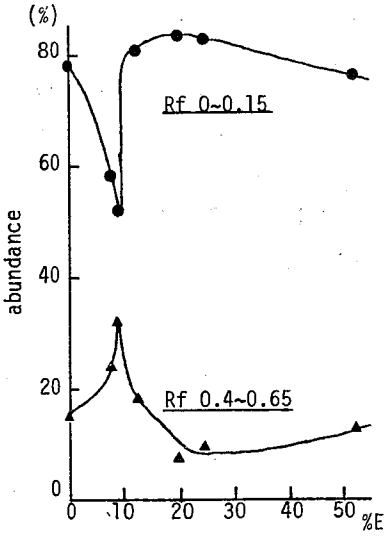


Fig 3

3-5　溶液調製後12日間放置したpH3.1のPa溶液を約10×10^{-7}Mジチゾン－CCl_4で5～40秒間抽出し，溶液中の残存量を変化させ，水相についてただちにペーパークロマトグラフィーを行なった。Rf 0～0.15の部分とRf 0.4～0.65の部分とを存在比と抽出率との関係について図3に示す。これから抽出率10％くらいまではPaO^{2+}が抽出され易く，その後は加水分解生成物がOHをはずし，微粒子のPaもジチゾン－CCl_4によりこわされ抽出されるのではないかと思われる。

1 A 5　　放射性鉱物から溶出するU，Th，Ra同位体とその放射非平衡

（東大・理）○小橋浅哉・佐藤 純・斎藤信房

〈序〉　U，Th，Ra等の放射性壊変によって生ずる同位体に関しては，天然試料あるいは，鉱物の人工溶出実験における同位体分析の結果，同位体間に挙動の差違があることが知られている。この差違は，放射性壊変に起因し，その原因として下記のものがあげられている；(1)放射性壊変によって生ずる同位体が親核種である同位体に比べ，不安定なサイトにあり，動きやすい；(2)問題の元素が複数の原子価をとりうる場合（U等の場合），放射性壊変により生ずる同位体と親核種である同位体とで原子価状態に差違がある；(3)α反跳により，固体表面から液相へ反跳原子が放出される。溶出における同位体の挙動の相違についての研究例としては，Uに関するものが多いが，Th，Ra等についてはいまだ研究例が少なく，またいずれの場合も明確な説明が与えられているとはいえない。本研究では，放射性鉱物ユークセン石について溶出実験を行ない，溶出されたU，Th，Ra同位体を定量し，鉱物中のU，Th同位体の分析値と比較し，溶出の場合の同位体の挙動の差違を考察した。

〈実験〉　<u>溶出実験</u>　溶出条件は，次のようである。溶出実験I：ユークセン石粉末試料10.0 g を 110 mlの 0.1 M HCl を用い，約50 ℃で 100時間処理して溶出を行なった。溶出実験II；粉末試料5.0 g に20 mlの 0.1 M HCl を用い約10分間溶出を行なった。鉱物粉末を沪別して除き，沪液に含まれるU，Th，Ra同位体の定量を行なった。U，Th，Raの同位体比は，U，Th，Raを化学分離後，薄い線源とし，α線スペクトロメトリーにより測定された。Uの定量は，Raより定量的に分離したのち，^{235}Uの 185 keV γ線の強度の，U標準線源との相対測定により行なわれた。溶出実験IIでは，Uの定量は，α線スペクトロメトリーによった。^{232}Thおよび^{226}Raは，α線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法により定量した。α線を放出しない^{228}Raについては，試料液を一定の容器につめ，^{228}Raと平衡にある^{228}Acの放出するγ線の強度を^{228}Ra標準線源のそれと比較することにより定量した。

<u>ユークセン石の分析</u>　ユークセン石について，U(IV)，U(VI)，Thの定量と同位体比の測定とを行なった。U(IV)とU(VI)との分離法としては，鉱物をHFで分解し，U(IV)をThなどとともにフッ化物として沈殿させ，U(VI)を液相に残す方法を用いた。同位体の定量は，溶出実験の場合と同様にして行なった。またユークセン石についてγ線スペクトルの測定も行なった。

〈結果および考察〉　結果をTable 1，2，3に示す。ユークセン石については，^{228}Th/^{232}Th比が誤差の範囲で1とみなせることと，γ線スペクトルの測定結果から，Th系列は，放射平衡にあると推定される。U系列についても，最も長い半減期をもつ^{238}U，^{234}U，^{230}Thの放射能が等しいとみなせることから，放射平衡にあると推定される。溶出実験I・IIでは，溶出量および溶出条件から，定量した核種に関して，α反跳による

こばしあさや・さとうじゅん・さいとうのぶふさ

固相表面からの放出に基く溶出量は，全体の溶出量に比べ無視しうると考えられる。

Th同位体比　Th系列に属する2つの同位体間の比$^{228}Th/^{232}Th$比は，溶出実験I，IIでともに1以上となっている。その原因は，放射性壊変によって生ずる^{228}Th原子に付随する反跳効果による損傷により，^{228}Thは，^{232}Thより溶出しやすくなっていることにあると考えられる。溶出実験IIでの$^{228}Th/^{232}Th$比が溶出実験Iでのそれに比べ大きいのは，溶出実験IIの方が溶出実験Iより溶出温度が低く，溶出時間が短いため，^{228}Thが選択的に溶出したものと想像される。$^{230}Th/^{232}Th$比は，溶出実験と鉱物の分析値とで大きく異なる。これは，UとThとで（その結果^{230}Thと^{232}Thとで）試料鉱物中での分布が異なることを示すと思われる。

Table 1. Amounts of dissolved nuclides in Leaching Experiment I

Elements	Activity ratio		Amounts of dissolved nuclides (dpm)
U	U-234/U-238	0.87±0.02	U-238 (2.53±0.05) x 10^4 U-234 (2.20±0.07) x 10^4
Th	Th-230/Th-232 Th-228/Th-232	5.55±0.12 1.15±0.06	Th-232 (2.46±0.13) x 10^3 Th-230 (1.37±0.07) x 10^4 Th-228 (2.84±0.22) x 10^3
Ra	Ra-226/Ra-228 Ra-224/Ra-228 Ra-224/Ra-226 Ra-223/Ra-226	——— ——— 0.29±0.02 0.053±0.005	Ra-228 ——— Ra-226 (2.60±0.12) x 10^4 Ra-224 (7.7 ±0.6) x 10^3 Ra-223 (1.38±0.15) x 10^3

Table 2. Amounts of dissolved nuclides in Leaching Experiment II

Elements	Activity ratio		Amounts of dissolved nuclides (dpm)
U	U-234/U-238	0.95±0.02	U-238 (1.28±0.10) x 10^3 U-234 (1.22±0.10) x 10^3
Th	Th-230/Th-232 Th-228/Th-232	4.66±0.16 1.48±0.07	Th-232 (1.00±0.12) x 10^2 Th-230 (4.66±0.58) x 10^2 Th-228 (1.48±0.19) x 10^2
Ra	Ra-226/Ra-228 Ra-224/Ra-228 Ra-224/Ra-226 Ra-223/Ra-226	3.26±0.16 1.24±0.11 0.38±0.03 0.064±0.007	Ra-228 (7.21±0.24) x 10^2 Ra-226 (2.35±0.08) x 10^3 Ra-224 (8.9 ±0.7) x 10^2 Ra-223 (1.50±0.17) x 10^2

Table 3. Analysis of euxenite

Elements		Activity ratio		Content (dpm/g)
U	U(IV)	U-234/U-238	1.24±0.01	U-238 (1.42±0.02) x 10^4 U-234 (1.76±0.03) x 10^4
	U(VI)	U-234/U-238	0.95±0.01	U-238 (6.30±0.09) x 10^4 U-234 (5.96±0.10) x 10^4
	U total	U-234/U-238	1.00±0.02	U-238 (7.72±0.09) x 10^4 U-234 (7.72±0.11) x 10^4
Th		Th-230/Th-232 Th-228/Th-232	9.61±0.13 0.98±0.02	Th-232 (8.12±0.18) x 10^3 Th-230 (7.81±0.21) x 10^4 Th-228 (7.96±0.23) x 10^3

Ra同位体比　溶出実験IIの結果によれば，Th系列に属する2つのRa同位体間の比$^{226}Ra/^{228}Ra$比は1より大きい。^{232}Thから^{228}Ra，^{224}Raが生成する時，^{228}Raは1回，^{224}Raは2回のα反跳を受けている。そのため，^{224}Ra原子の方に^{228}Ra原子に比べ大きな損傷が伴い，^{224}Raが^{228}Raより溶出しやすくなっていると考えられる。溶出実験での$^{226}Ra/^{228}Ra$比は，ユークセン石試料の$^{238}U/^{232}Th$放射能比と大きく異なっている。これは，$^{230}Th/^{232}Th$比の場合と同様，UとThの分布が試料鉱物中で異なるためと考えられる。

U同位体比　ユークセン石の分析値は，あきらかに$(^{234}U/^{238}U)_{IV} > (^{234}U/^{238}U)_{VI}$なることを示す。これは，「$^{234}U$はVI価の部分に集まりやすい」という従来の仮説が，必ずしも成立しないことを示す。溶出したUについて，$^{234}U/^{238}U$比が1より小さいのは，主としてVI価のUが溶出したためと考えられる。

1 A 6

（中　　止）

1 A 7　　短寿命核分裂生成物の化学種に関する研究 IV
β⁻壊変との比較

(広大・工)　○竹味弘勝，木曽義之
(京大原子炉)　松下録治，高田実弥，玉井忠治

[目的]

U-235の中性子核分裂により生じた核分裂生成物中の種々の原子価をもつ元素に着目すると，その元素中の核種は直接核分裂によって生じた核種および親核種からβ⁻壊変により生じたものがある。それらは必ずしも同一の化学形ではない。核分裂生成物中のそれらの元素はいずれも極低濃度であり，それらの化学形を調べる方法として，迅速沪紙電気泳動法とγ線スペクトロメトリーとを併用し，短寿命核種の化学種を調べることを目的とした。前報でブロム，ヨウ素の化学形について調べた。ヨウ素のI^-とIO_3^-の生成比がブロムのBr^-とBrO_3^-の生成比に比べて高酸化状態のものが多く存在し，また，核種間でそれらに差がある結果を得た。そこで，ヨウ素についてβ⁻壊変の寄与を調べるため，$^{131}Te \xrightarrow{\beta^-} {}^{131}I$ を用い，U(n,f)が生じたヨウ素を分離するために採用した支持電解質($HClO_4$)のpH依存性，照射試料(テルル)の化学形，照射条件等について検討した。

[実験方法]

10^{-3} M/l のK_2TeO_4，K_2TeO_3の水溶液5μlをポリエチレン容器に入れ，京大炉の圧気輸送管で15～60分間照射した。支持電解溶液としては1×10^{-2} M $HClO_4$と$NaOH$溶液で調整したpH=2，6，12を用いた。加電圧4,000 V/10 cmで30秒間泳動した。あらかじめX線フィルムによるオートラジオグラフィーで決定したI^-，IO_3^-イオンの泳動位置に相当する沪紙部を切断し，切断した沪紙片をポリエチレン袋に入れてウェル型NaI(Tl)検出器で測定した。^{131}Iは364 keVのγ線エネルギーで同定した。

[実験結果]

短寿命核分裂生成物ヨウ素を他の核分裂生成物から迅速に分離するためには，支持電解溶液のpHが低いことが望ましい。しかし，低pH領域ではヨウ素の化学形が変化するので通常アルカリ性で分離されている。そこで，電気泳動時に照射した試料に存在するヨウ素イオンのpH依存性について調べた。その結果，銅板型泳動装置で泳動時間30秒ではpH=2，6，12で変化がみられなかった。しかし，通常使用されているCCl_4型の装置で10分以上の泳動時間では，泳動中にpH依存性がみられた。このため，照射後分離するまでの冷却時間で化学形がみだれる恐れがある。^{131}Iの予備実験では冷却時間と共にI^-イオンの増加がみられたので現在詳細に検討している。しかし，核分裂生成物ヨウ素を分離する際，冷却時間が1分以下であるのでこの点は問題ない。

U(n,f)反応によるヨウ素の親核種テルルの化学形は大部分Te(IV)であるという報告がある。そこで，照射テルルの化学形としてK_2TeO_3，K_2TeO_4を選び，それを水に溶解したものをドライアイス温度と常温で15分照射し，I^-とIO_3^-の生成比を求め

たけみひろかつ・きそよしゆき・まつしたろくじ・たかだじつや・たまいただはる

た。結果をTable 1 に示す。Te(IV) 試料から生じる ^{131}I はドライアイス温度の方が3倍強 I^- イオンの生成率が大きく，温度依存性がみられた。しかし，Te(VI) では顕著な差がみられなかった。この温度依存性は Te(IV) から生じた I^- イオンが水の放射線分解から生じた $H\cdot$ H_2O_2 などで酸化され IO_3^- に変化したためと考えられる。
Table 2 に酢酸ウラニル溶液を1分間照射し，U(n,f) 反応で生じたヨウ素を pH=3.3 の支持電解溶液で分離した I^- と IO_3^- の生成比を示す。I-134m ～ 137 の中で β^- 壊変の寄与が大きい核種は I-134 である。I-134 の I^- イオンの生成割合は上記のドライアイス温度照射した Te(IV) の β^- 壊変より生成する I^- イオンのそれとほぼ同じ値になった。しかし，照射条件が異なること，I-134 には I-134m からの I.T の寄与が少しあるので，ウラン水溶液系での β^- 壊変で生成する I^- イオンの生成割合は 40% 以下と思われる。

。竹味他；日本原子力学会 昭和50年年会 G.27 (1975)
。同上；第19回放射化学討論会 2M02 (1975)
。西他；　同　上　2M03 (1975)

Table 1 Chemical forms of ^{131}I from Te(IV) and Te(VI) under Dryice and Room Temperature

Irradiation Temperature	Te(IV)		Te(VI)	
	IO_3^-(%)	I^-(%)	IO_3^-(%)	I^-(%)
Room	88±5	12±5	77±4	23±4
Dryice	59±3	41±3	85±3	15±3

Table 2 Chemical Forms of Iodine Produced by U(n,f) Reaction

Nuclide	Half-life	IO_3^- (%)	I^- (%)
I-134m	3.5 min	41.0±1.0	59.0±1.0
I-134	52.0 min	55.8±2.5	44.2±2.5
I-135	6.59 hr	37.9±2.0	62.1±2.0
I-136m	46 sec	47.6±1.5	52.4±1.5
I-136	83 sec	55.2±2.0	44.8±2.0
I-137	24 sec	36.8±3.5	63.2±3.5

1 A 8　　^{227}Ac及びその娘核種のHDEHP溶媒抽出法を用いた単離精製法

（東北大金研）　鈴木　進・三頭聰明・○山名　元

1）　緒言

アクチニウム系列の^{223}Ra，^{227}Thおよび^{223}Frはそれぞれトレーサとして有用な核種であり、これらの効果的な単離法を確立する事は有意義である。また、これらの娘核種よりの^{227}Acの単離も、その検出法の確立とともに重要な課題である。^{227}Acと、その娘核種である^{223}Raおよび^{227}Thの分離は、陽イオン交換法、溶媒抽出法等によって行われているが、これらの方法は、^{227}Acの収率、分離の効果、あるいは方法の迅速さ等の点で不十分である。特に、収率およびRaとの分離の点でTTA抽出法が良いとされているが[1]、この場合は高pH領域において抽出を行う必要がある。しかしながら、高pH領域においては、Acの加水分解、抽出剤の分解等の影響が避けられないために、比較的低いpH領域においてAcを定量的に抽出しうる方法の確立が望まれる。以上の見地から本研究では、抽出剤としてHDEHPに着目し、これを用いてAc，ThおよびRaの相互分離について検討し、これらの元素の単離法を確立した。また、この分離法を利用して、^{223}Frの単離を行い、そのγ線放射についても検討した。

2）　実験

HDEHPはCu塩法で精製し、ベンゼンで希釈して用いた。^{227}Acおよびその娘核種は^{231}Paの崩壊によって生成したものを用いた。Thは比較的強い酸性溶液（0.1N～0.5N）からでさえ、1MHDEHP・ベンゼン溶液によって定量的に抽出されるので、ThとAcおよびRaとの分離は容易に行いうる。このため、主にAcとRaの分離条件を詳細に検討した。^{227}Acは比放射能が弱く定量的な測定が困難なため、Acのトレーサとして、γ線による測定が容易な^{228}Ac（$t_{1/2}$= 6.13 hr）を用いた。^{228}Acは^{232}Thより単離した^{228}Raより、陽イオン交換法を用いて分離したものを用い、実験毎にその崩壊を確認して純粋であることを確認した。ラジウムおよびトリウムのトレーサとしては、それぞれ^{223}Ra，^{227}Thを用い、この定量は試料をGe(Li)検出器によってγ線スペクトロメトリを行った後、主なγ線ピークのピーク面積を比較するという方法によって行った。水相のpHは、HCl－KClおよびHCl－フタル酸水素カリウム系の緩衝溶液を用いて調整した。

3）　実験結果

pHが2.0～2.4の範囲では、RaおよびAcの1MHDEHP・ベンゼンに対する分配比はそれぞれ、約0.01および約100であり、pH≒2.2の溶液よりAcを抽出すれば、Raとの分離係数として約10000という値が得られる。^{227}Ac，^{223}Raおよび^{227}Thの実際の分離においては、三者の放射平衡溶液のpHを約3程度に調整して、1MHDEHP・ベンゼンによって^{227}Acおよび^{227}Thを抽出し、水相を1MHDEHP・ベンゼンで2回

すずきすすむ　・　みつがしらとしあき　・　やまなはじむ

以上、有機相をpH≒2.2の溶液で2回以上洗うことによって純粋な^{223}Ra水溶液と、^{227}Ac－^{227}Th混合のHDEHP・ベンゼン溶液が得られる。さらに、有機相を0.2N HClで逆抽出すれば^{227}Acだけが逆抽出され、^{227}Thは有機相に残る。この分離法の操作図をFig.1に示す。また、この分離法はトリウム系列における^{228}Ra→^{228}Ac→→^{228}Th→^{224}Raの系にも利用でき、この場合は純粋な^{228}Acを^{228}Raよりミルキングすることが可能である。^{228}Th以下の放射能の成長が遅いため、^{228}Raの単離後しばらくは、実用上、放射化学的に純粋な^{228}Acを得ることができる。また、FrはpH≒2.2程度の水相からは、1MHDEHP・ベンゼンに抽出されないことを考慮し、以下の方法によって^{223}Frを単離し、そのγ放射能について検討した。Fig.1の方法で^{227}Acを単離した後、これをpH≒3程度の水溶液として1MHDEHP・ベンゼンで抽出する。得られた^{227}Acの1MHDEHP・ベンゼン溶液を約3～4時間放置し、^{223}Frを成長させる。この有機相をpH≒2.2の水溶液で逆抽出することによって、^{227}Acとほぼ放射平衡の状態にまで成長した^{223}Frだけが逆抽出される。得られた^{223}Frのγ線スペクトルの時間変化を追跡し、各γ線ピークの減衰の様子を検討したところ、50keV, 80keV, 135keV, 205keV, および235keVのピークが半減期約21分（^{223}Frの$t_{1/2}$≒21m）[2]で減衰し、完全に崩壊することが確認された。また、これらの強度比は50keVのピークを1.0とすると、以後順に、0.22, 0.016, 0.024, および0.079である。すなわち、これらのγ線はすべて^{223}Frの崩壊に伴うものであることが確認された。したがって、^{227}Acの定量法として、^{227}Acと放射平衡にある^{223}Frのγ線を測定するという方法を用いることが可能である。

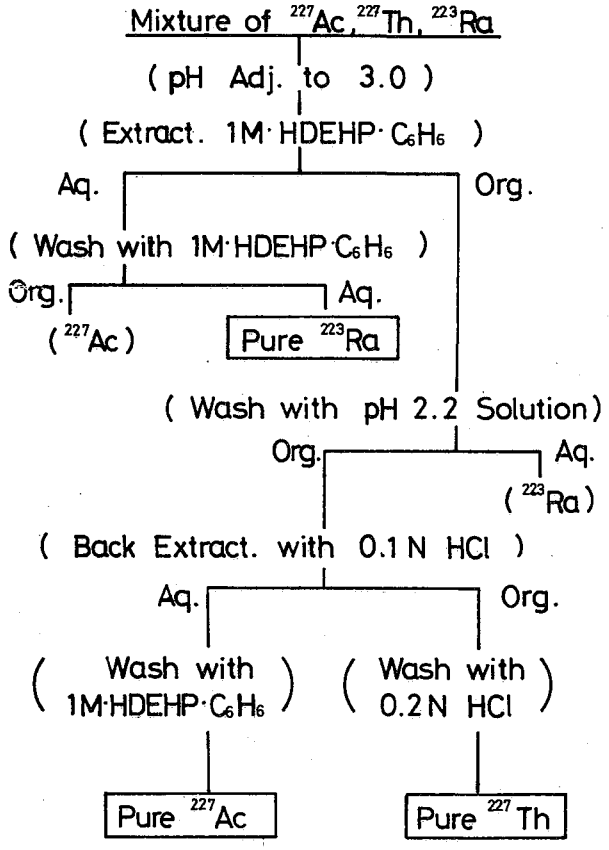


Fig. 1 Separation Method For ^{227}Ac, ^{223}Ra & ^{227}Th — System

1.) T. SEKINE, Y. KOIKE, M. SAKAIRI ; J. Nucl. Sci. Tech. 4, 308 (1967)
2.) LEDERER, C.M., HOLLANDER, J.M., PERLMAN, I. ; "Table of Isotopes"

1A9　アメリシウムの化学（7）　酸性溶液におけるAm(V)およびAm(VI)の安定性

（東北大金研）　○原　光雄・鈴木　進

マクロ量の^{241}Amを含む溶液中でAm(V)およびAm(VI)はそれ自身が放出するα放射能の作用によって還元されることが知られており，この自働還元の速度はAmの濃度に依存しないことからAmの希薄溶液（$10^{-7}-10^{-6}$M）においても同じ速度で進行するものと推定されている。[1] 一方Am(V)では不均一化反応も起るが，この反応の速度は酸濃度およびAm(V)の濃度に依存することからAmの希薄溶液ではこの反応の寄与は極めて小さいと考えられている。このようにマクロ量のAmを用い吸光光度法によって酸化状態の変化を追跡して得られた知見を参考にしてAmの希薄溶液における化学的性質が推定されているが，このような溶液における数少ない従来の研究では低温に保つ，保持酸化剤を加える，あるいは短時間に実験するなどの方法で酸化状態の変化を最小限にすることに重点が置かれており，各酸化状態のAmの安定性などに関する知見は極めて乏しい。我々はAmの希薄溶液の取扱いについて種々検討してきたが以上の観点から本研究では主としてリン酸ビスマスを用いる共沈法によってAm(V)およびAm(VI)の希薄溶液における安定性について検討した。

実　験

（1）Amの溶液：^{241}Am(III)の硝酸溶液を調製し，これを希釈して約10^{-6} MのAm(III)溶液を得た。この溶液にビスマス酸ナトリウム粉末を加えて撹拌したのち未反応の酸化剤を除去してAm(VI)溶液を得た。一方，HDEHPを吸着させたCelite 545を含むカラムにAm(VI)溶液を着点し，希硝酸溶液で溶離してAm(V)溶液を得た。Am(V)およびAm(VI)溶液の酸性度を0.1－1 Mに調整して0－40°Cに保っておき，適当な時間経過後にその一部を分取して共沈テストを施した。

（2）共沈テスト：Am，ビスマスおよびリン酸二水素ナトリウム溶液を混合した溶液の容量5 ml，Bi^{3+} 10 mg，混合モル比PO_4^{3-}/Bi^{3+} 2:1，および温度0°Cという条件でリン酸ビスマスを沈殿させ7分後ロ過した。沈殿分離前後の溶液中のAm濃度の比：$Y = [Am]_{filtrate} / [Am]_{soln}$をγ放射能強度測定によって求めた。

結果および考察

一定温度に保ったAm(V)およびAm(VI)溶液に対して共沈テストを施して得られた結果の例を図1に示す。測定値Yは放置時間の経過に伴って変化し，その変化の速さは溶液の酸性度および温度に依存した。従ってAm(V)およびAm(VI)溶液中でAmの酸化状態が漸次変化していることは明らかである。そこで以下のような取扱いによって酸化状態の変化を解析することを試みた。Am(V)の不均一化反応は無視しうると考え，Am(VI)溶液中では$Am(VI) \xrightarrow{k_1} Am(V) \xrightarrow{k_2} Am(III)$の反応が起り，Am(V)溶液中では$Am(V) \xrightarrow{k_2} Am(III)$の反応が起る，すなわちマクロ量のAm溶液の場合と同様に自働還元反応が起ると仮定した。ここでk_1およびk_2は速度定数である。速度式を解けば各酸化状態のAmの濃度は初期濃度（$[Am(VI)]_0$または$[Am(V)]_0$），k_1およびk_2を用いて

はらみつお・すずきすすむ

容易に表現できる：

Am(VI)溶液中：$[Am(VI)] = [Am(VI)]_0 e^{-k_1 t}$, $[Am(V)] = [Am(VI)]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$,

$[Am(III)] = [Am(VI)]_0 - [Am(VI)] - [Am(V)]$

Am(V)溶液中：$[Am(V)] = [Am(V)]_0 e^{-k_2 t}$, $[Am(III)] = [Am(V)]_0 - [Am(V)]$

一方各酸化状態のAmは各々独立な共沈挙動をとるとすると測定値YはAm(VI)溶液に対しては $Y = a + \alpha e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$，Am(V)溶液に対しては $Y = a + \gamma e^{-k_2 t}$ となる。ここでα，βおよびγは定数a，b，c，k_1およびk_2で表現されるものであり，a，bおよびcはそれぞれ純粋なAm(III)，Am(V)およびAm(VI)溶液に対して共沈テストで得られるYの値である。

測定データYに対してこれらの式によるfittingを試みたところ，Yにおける変化が著しい系においてk_1およびk_2が算出できた。その結果の一部を表1に示すが，同一条件に保ったAm(VI)およびAm(V)溶液において得られた2つのk_2の値がほぼ一致することから両溶液中での反応は主として自動還元反応であるとする仮定は第一次近似として妥当であると思われる。k_1およびk_2と温度あるいは酸性度などとの関係を検討してマクロ量で得られている知見と対比させながらAmの希薄溶液におけるAm(V)およびAm(VI)の安定性などについて考察する。

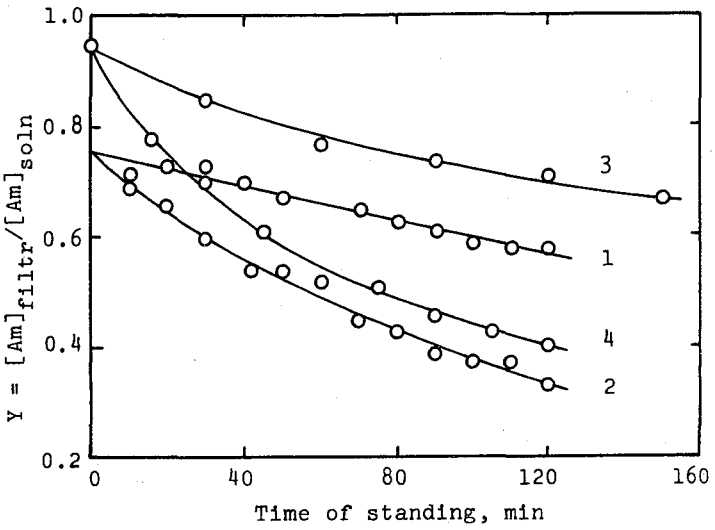


Fig. 1. The result of the coprecipitation test for the 0.5 M HNO_3 solutions of Am(V) and Am(VI)
Am(V) soln. at 30°C(1) and 40°C(2)
Am(VI) soln. at 30°C(3) and 40°C(4)

Table 1. Apparent rate constant of auto-reduction

Acidity (M)	Temp. (°C)	In Am(VI) soln. k_1 (h^{-1})	In Am(VI) soln. k_2 (h^{-1})	In Am(V) soln. k_2 (h^{-1})
0.125	30	1.03 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.063 ± 0.003
0.25	30	0.9 ± 0.1	0.06 ± 0.01	0.050 ± 0.002
0.5	30	0.3 ± 0.1	0.04 ± 0.01	0.056 ± 0.003
0.5	20	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	-
0.5	30	0.3 ± 0.1	0.04 ± 0.01	0.056 ± 0.003
0.5	40	0.87 ± 0.15	0.13 ± 0.02	0.173 ± 0.004

文　献

1) S. E. Stepanou, L. B. Asprey, and R. A. Penneman, AECU-925 (1950).

1 A 10　炭酸カルシウム　および　水酸化ランタンによる
アメリシウムの共沈挙動

（東北大金研）　鈴木　進・原　光雄・○菊地秀夫

マクロ量のAm(V)およびAm(VI)の溶液を調製する方法の一つに炭酸塩溶液中で、Am(III)をオゾンなどで酸化する方法が知られており、このとき低温での酸化では可溶性のAm(VI)が生成されるが、高温での酸化あるいはAm(VI)溶液の加熱によってAm(V)と炭酸塩との難溶性複塩が沈殿する[1]。一方、Np(VII)およびPu(VII)がアルカリ性溶液中で比較的容易に調製することができ、Am(VII)も生成するという報告[2]もある。このようにアルカリ溶液においては酸化電位が低下するとともに高酸化状態のAmの安定性が高まることが示唆されるが、これらの性質はマクロ量での高酸化状態のAmを調製する際に利用されているにすぎない。その理由は酸化状態を確認する方法が溶液の吸収スペクトル測定または沈殿反応に依存している感を出ないからであり、アルカリ性溶液におけるAmの化学的性質については不明な点が多い。よってアルカリ性溶液における適当な酸化状態確認のための実験手段を確立することは重要である。本研究では希薄濃度（～10^{-6} M）のAm(III)およびAm(VI)の溶液を用い、それらを取扱う上で問題となる点を検討するとともに、無機塩を用いた共沈法でAmの共沈挙動を解析することによって共沈法がAmの酸化状態の確認法として有用であるかどうか基礎的検討を行った。

実験

（1）Amの溶液；^{241}Am(III)の硝酸溶液を水酸化ナトリウム溶液に混合して約10^{-6} M濃度のAm(III)溶液とした。この溶液を0°Cに保ちオゾンで酸化してAm(VI)を得た。

（2）実験器具への吸着；ガラス繊維ロ紙（ワットマンGF/A）、ポリエチレンおよびガラス容器へのAmの吸着性を検討した。吸着性はロ過後の溶液、および容器内の溶液のAm濃度測定によって評価した。

（3）遠心分離による効果；ポリエチレン製試験管にAm(III)およびAm(VI)の溶液を取り遠心分離したのち上澄み液中のAmの濃度を測定して分離前の濃度と比較した。

（4）共沈系の選定；水酸化ナトリウム溶液中で水酸化物として沈殿する系、および加えた金属イオンは水酸化物として沈殿しないが、適当な沈殿剤を加えると直ちに沈殿する系を数種選び、その沈殿へのAm(III)およびAm(VI)の共沈挙動を検討した。沈殿分離は遠心分離法を採用し、上澄み液中のAm濃度を測定して通常の方法で共沈率を計算した。検討した沈殿系の中でAm(III)およびAm(VI)の共沈挙動に顕著な差異が認められる様な沈殿系を探索した。その結果、検討した沈殿系のうちで水酸化ランタンおよび炭酸カルシウムの系においてAm(III)およびAm(VI)の共沈挙動に差異が認められたのでこれら沈殿系については水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウム（沈殿剤）および金属イオンの濃度を変えて詳細に共沈挙動を検討した。

以上の実験ではAm以外の溶液には予めオゾンを通すとともに遠心分離までの操作はすべて0°Cで行った。また溶液中のAmの濃度の評価はγ放射能強度を測定して行った。

すずきすすむ　はらみつお　きくちひでお

結果および考察

Am(III) および Am(VI) の 1M. NaOH 溶液をガラス繊維ロ紙でロ過すると Am(III) の約 100 % および Am(VI) の約 60 % がロ紙に吸着した。またガラス容器の器壁への吸着も顕著であった。それに対してポリエチレン製容器にはほとんど吸着しなかった。一方、1M NaOH および 1M NaOH − 0.5M Na_2CO_3 溶液を一定回転数で遠心分離すると溶液調製直後では Am(III) と Am(VI) はともにほとんど沈積しないが、調製後の時間が経過するに従って沈積する割合は徐々に増加した。また沈積の割合は回転数(重力)に強く依存した。従って Am(III) および Am(VI) はアルカリ性溶液中で加水分解重合反応を起していると考えられる。共沈法において沈殿分離は遠心分離法によったが、その際、沈殿を沈積させるのに必要な最少限の回転数を選んだ。その回転数でも Am はある程度の量が沈積された。

1M NaOH 溶液で検討を試みた沈殿系における Am(III) および Am(VI) の共沈率を Table 1 に示す。金属イオンの添加量は沈殿の生成が認められる程度の量とし、U と Th では約 0.5 mg/ml、その他の金属イオンでは約 0.1 mg/ml とした。沈殿剤を加える場合には添加後の濃度を約 0.01 M とした。2価の金属イオンおよびウラニルイオンの水酸化物に対する Am(III) および Am(VI) の共沈率はほとんど等しく、水酸化トリウムおよび硫酸バリウムでも同様であった。これに対して3価の金属イオンの水酸化物および炭酸カルシウムには Am(III) よりもむしろ Am(VI) がよく共沈する傾向がみられた。

以上の結果から水酸化ランタンおよび炭酸カルシウムの系についてさらに検討を試み、その結果の一例を Fig. 1 に示した。共沈挙動についての結果をもとに Am(III) と Am(VI) の分離のための実験条件の設定についても考察する。

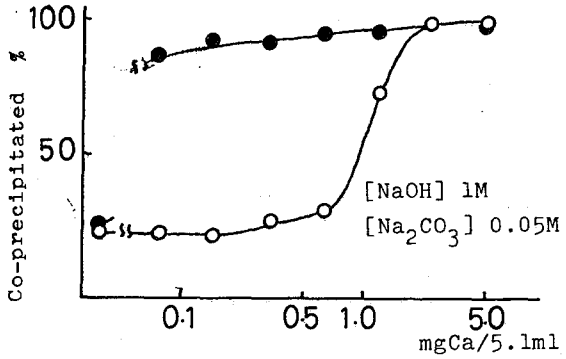


Fig 1. Co-precipitation of Am by $CaCO_3$

Table 1. Co-precipitation of Am(III) and Am(VI)

Ppt.	Co-precipitated %			
	Am(III)		Am(VI)	
$Mg(OH)_2$	62.7	8.7	58.7	2.1
$Cu(OH)_2$	22.9	6.8	10.4	1.8
$Bi(OH)_3$	28.3	1.7	83.1	0.8
$La(OH)_3$	61.9	6.0	91.4	0.7
$Gd(OH)_3$	35.6	3.7	90.9	1.2
$Nd(OH)_3$	41.2	1.9	89.8	1.3
$UO_2(OH)_2$	61.4	11.7	63.1	4.4
$Th(OH)_4$	93.1	1.1.	98.3	0.4
$CuAsO_4$	25.2	3.5	7.4	0.9
$BaSO_4$	15.0	5.1	21.9	4.0
$CaCO_3$	60.9	5.7	91.3	1.3

文献

(1) L.B. Werner and I. Perlman, J. Am. Chem. Soc., 73, 495 (1951)
(2) N.N. Krot, V.P. Shilov, V.B. Nikolaevskii, A.K. Pikaev, A.D. Gel'man, and V.I. Spitsyn, DAN SSSR, 217(3), 589 (1974)

1 A 11　　照射^{241}Am からの Cm の分離

（東北大・金研）　鈴木　進・川筋伊佐務・○深沢哲生

1.　^{241}Am および ^{243}Am を J.M.T.R. で長期間熱中性子照射して、Cm，Bk および Cf を生成させ、これらの単離精製と、それに伴うこれらの元素の化学的性質を研究するための予備実験として、少量の照射^{241}Am から、生成した超ウラン元素を単離精製することを試みた。

2. 実　験

分離のフローシートを図1に示す。化学分離は超ウラン元素からまず主なF.P. を除去し、次に超ウラン元素間の相互分離を行うという手順を踏んだ。F.P. の除去は本所材料試験炉利用施設ホットラボラトリ内の化学用セル中で行った。そのため遠隔操作の比較的容易なイオン交換法を採用し、溶離液として 9.9 M LiCl − 0.1 M HCl 溶液と 6 M HCl 溶液を用いた陰イオン交換法で大部分の F.P. を除去した。超ウラン元素の相互分離には2つの方法を試みた。第1の方法は溶離液として α − ヒドロキシイソ酪酸（α − HIB）を用いた陽イオン交換法、　第2の方法は溶離液として HNO_3 − メタノール溶液を用いた陰イオン交換法である。

上記のイオン交換法において、溶出液を一定量ずつポリエチレン試験管に取り、各々について NaI 検出器による γ 線計数測定を行い、必要に応じて Ge（Li）検出器による γ 線スペクトル測定を行った。また、Si 半導体検出器による α 線スペクトル測定で超ウラン元素の分離がうまくいっていることを確認した。

3. 結　果

十分に冷却された照射^{241}Am を放射線測定したところ、試料中に含まれている主な核種は、^{239}Np、^{238}Pu、$^{241\sim243}$Am、$^{242\sim244}$Cm、の他に ^{144}Ce、^{153,154}Eu、^{134,137}Cs、^{60}Co、^{125}Sb、^{110m}Ag、^{106}Ru であった。

化学用セル内での分離操作を確認する意味で、研究室に持ち帰った試料について同様の実験を行ったところ、超ウラン元素と大部分の F.P. は LiCl と HCl を錯化剤とした陰イオン交換法で良好に分離できた。すなわち樹脂上の Cs、Ce，Eu および大部分の Ag を 9.9 M LiCl − 0.1 M HCl 溶液で溶離した後、超ウラン元素を 6 M HCl で溶離した。Co，Sb、および大部分の Ru は樹脂に吸着されたままであった。さらに上記の方法で超ウラン元素から完全には除くことのできなかった Ag と Ru についても、HCl を錯化剤として用いた陽イオン交換法および陰イオン交換法で除去できた。

α − HIB を錯化剤とする陽イオン交換法で超ウラン元素を相互分離する場合、超ウラン元素の分配比は α − HIB の pH に大きく依存する。pH を変化させて超ウラン元素の相互分離を行った結果、α − HIB の pH は4ぐらいが最適であることが分った。この条件下で行った実験の結果を図2に示す。図は溶出した各核種の全放射能を1とした各フラクションの放射能の相対値を縦軸に、フラクションの体

すずきすすむ・かわすじいさむ・ふかさわてつお

積を横軸にとったものである。超ウラン元素の溶離順序から考えて、Npは5価、Puは4価、AmとCmは3価状態で水溶液中に存在していることが推測できる。

HNO_3－メタノール溶液による超ウラン元素の陰イオン交換分離は、α－HIBを用いた方法に比べて分離操作や後処理が簡単であるという利点がある。しかし、一方、分離時間が長くかかるという欠点も有している。そのため半減期が2.35日と短い^{239}Npの挙動を追跡できなかった。この方法による超ウラン元素の溶離順序はCm、Am、Pu(IV)の順であった。

分離したCmおよびAmの同位体比についても測定し、上述した分離結果とあわせて照射条件の検討を行った。

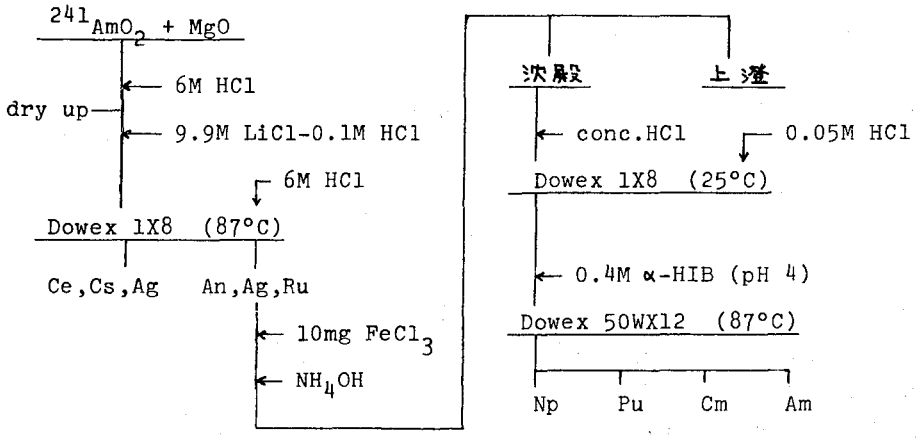


FIG.1 Flowsheet for chemical separation

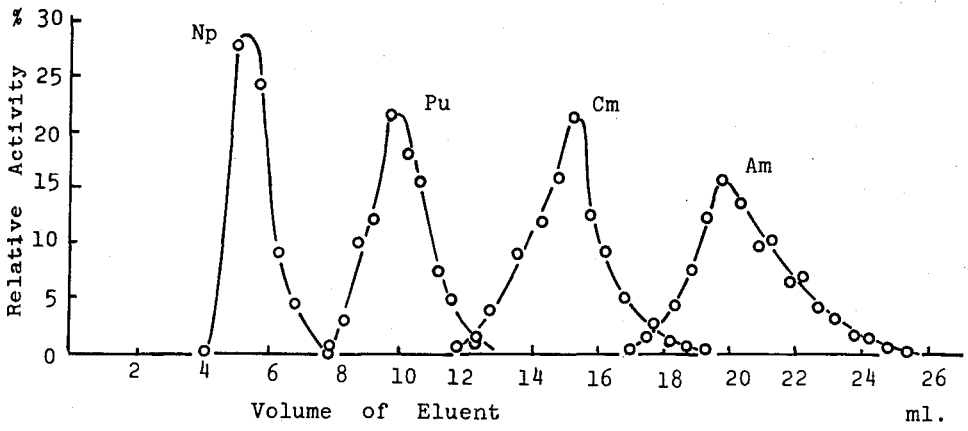


FIG.2 Separation of Np, Pu, Am and Cm

1) E.K. Hulet et al, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 350 (1961)
2) K.Ueno, K.Watanabe, C.Sagawa, T.Ishimori, J. Nucl. Sci. Technol., 11, 8 (1974)
3) K.Ueno, K. Watanabe, C. Sagawa, T. Ishimori, ibid., 12, 356 (1975)
4) L.I.Guseva, I.A.Lebedev, B.F.Myasoedov, G.S.Tikhomirova, Sov. Radiochem., 17, 324 ('75)

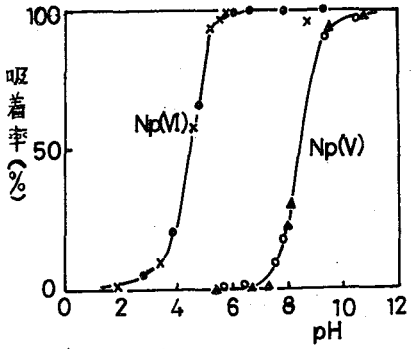
1 A 12　　シリカゲルおよび硫酸バリウムをもちいるトレーサー量のネプツニウムの原子価状態の検定

（東北大工）　井上　泰・○杤山　修

（緒言）　ネプツニウムに関する研究は通常，α崩壊する Np-237（半減期 2.14×10^6 年）またはβ崩壊する Np-239（半減期 2.35 日）のいずれかをもちいて行われる。マクロ量の Np-237 をもちいて研究する場合には，溶液の吸収スペクトルを解析することによって，その原子価状態の分布を知ることができるが，Np-239 を利用する研究においては，二相分配法のようにトレーサー技術を適用し得る方法を通じてしか，原子価状態の分布を知ることはできない。これまでにも，溶媒抽出法や共同沈殿法によるネプツニウムの原子価状態の分布の決定法がいくつか報告されているが，種々の溶液条件のもとでトレーサー量のネプツニウムの原子価状態の分布を決定するには不十分で，更に信頼しうる検定法を開発することが必要である。演者らは，既に報告されている方法も含めいくつかの方法を検討したが，ここではそのうち最も有望と考えられるシリカゲルおよび硫酸バリウムによる吸着法について述べる。これらの方法は簡易に操作が行える上，吸着剤が酸化還元反応に関与しないという利点をもっている。

（実験）　Np^{239} トレーサーは C.W.Sill の方法[1]に従って Am^{243} より，長鎖アミンをもちいる抽出により分離して得，このトレーサーのγ放射能を追跡することにより実験を行った。吸着実験においては，酸化還元剤を加えて調製した各原子価状態の Np^{239} トレーサー溶液にシリカゲル約 100 mg または 0.1 M 硝酸バリウムおよび 0.2 M 硫酸ナトリウム各 1 ml を加え，pH を整えるために酸または酢酸アンモニウム緩衝液を加えて，全体で 5 ml とした。放置，しんとうの後遠心分離して上澄みより計測試料を得て，吸着率を算出した。（吸着時の酢酸濃度は 0.2 M で，これに種々量のアンモニアが加えられている。）

（結果）(1)シリカゲルへの吸着：中性領域における Np(V) と Np(VI) のシリカゲルに対する吸着挙動は第1図の如くである。過マンガン酸カリウムまたはペルオキソ2硫酸アンモニウム＋硝酸銀で調製した Np(VI) の挙動はよく一致しており，これらの酸化剤によってネプツニウムが＋6価に保持されていることを示している。図に示すように Np(VI) は pH 5.5 以上でシリカゲルに定量的に吸着するが，Np(V) は pH 7 あたりまでシリカゲルには全く吸着しないので，この領域において Np(VI) と Np(V) を分別することが可能である。これらの吸着率に対する溶液のしんとう時間，放置時間の影響に関しては，1分から30分のしんとう時間について，30分から約1日の放置時間について調べたところ，実験誤差の範囲内で変化



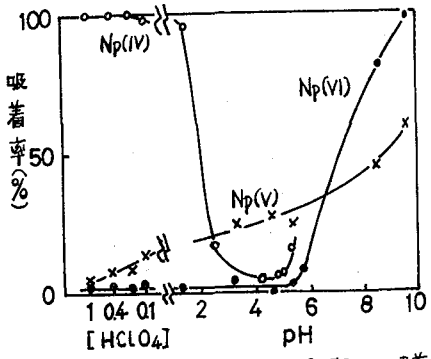
第1図　Np(V), Np(VI) のシリカゲルへの吸着

● $KMnO_4$ (4×10^{-3} M)
× $(NH_4)_2S_2O_8$ (2×10^{-3} M) + $AgNO_3$ (4×10^{-3} M)
▲ なし
○ $N_2H_6Cl_2$ (4×10^{-3} M)

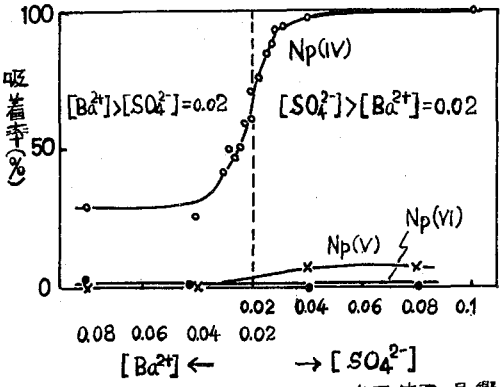
しないことを確めた。更に$Np(VI)$の吸着はpH6～7で，20mg以上のシリカゲルがあれば定量的であることも確認した。共存イオンとしていくつかの例について検討したところ，SO_4^{2-}(0.2M)，Cl^-(0.4M)，NO_3^-(0.4M)，La^{3+}(0.02M)，Ca^{2+}(0.02M)，UO_2^{2+}(0.01M)はネプツニウムの吸着を妨げないが，PO_4^{3-}(0.4M)，Al^{3+}(0.02M)は$Np(VI)$の吸着に影響を与えるという結果を得た。

(2)硫酸バリウムへの吸着：$Np(IV)$, $Np(V)$, $Np(VI)$の硫酸バリウムに対する吸着挙動を第2図に示す。$Np(IV)$が酸性領域で選択的に硫酸バリウムにとりこまれることが図より明らかである。この$Np(IV)$の吸着は第3図に示すように，硫酸バリウム沈殿の表面荷電に著しく依存しており，硫酸イオンに対してバリウムイオンが過剰になると吸着率は低下している。また$Np(IV)$は，生成後約30分間溶液中で放置した硫酸バリウム沈殿には操作に要する時間(約15分)内に定量的に吸着する。しかし沈殿形成後2日間熟成した沈殿に対する吸着速度は遅く，1日放置後も定量的な吸着率に至らなかった。共存イオンとして，シリカゲルの場合と同じイオンについて影響を検討した。PO_4^{3-}(0.2M)，La^{3+}(2×10^{-3}M)，Al^{3+}(2×10^{-3}M)，Ca^{2+}(2×10^{-3}M)，UO_2^{2+}(0.01M)はいずれも$Np(IV)$の吸着を妨げる。またNO_3^-(0.2M)は操作中にいくらか$Np(IV)$を酸化する。

(3)まとめ：上記の吸着法とTBP抽出法[2]（6NHCl対40vol%TBP-ベンゼンによる分配）をくみあわせると，酸性から中性にわたる溶液中で$Np(IV)$, $Np(V)$, $Np(VI)$の分別定量が可能となる。各々の方法に対するネプツニウムの挙動を第1表に示す。



第2図 $Np(IV)$, $Np(V)$, $Np(VI)$の$BaSO_4$への吸着
○ $FeSO_4$ (2×10^{-2}M)
× $N_2H_6Cl_2$ (4×10^{-3}M)
● $KMnO_4$ (4×10^{-3}M)



第3図 $BaSO_4$への吸着に対する表面荷電の影響
(酸化還元剤は第2図に同じ)

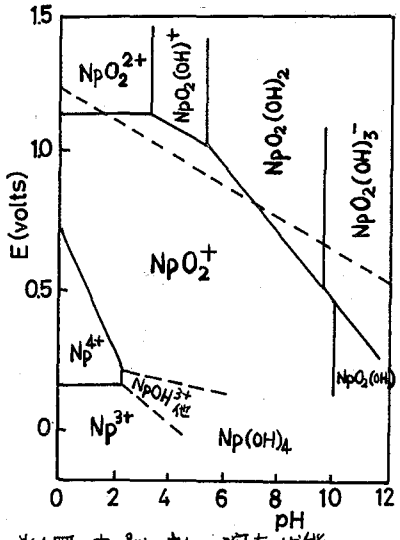
第1表 分別定量法のまとめ

	シリカゲル法 (pH6-7)	$BaSO_4$法 (0.2N$HClO_4$)	抽出法 (6NHCl)
Np(IV)	——	吸着する	抽出される (80.5%)
Np(V)	吸着しない	吸着しない	抽出されない
Np(VI)	吸着する	吸着しない	抽出される

(文献)
(1) C.W.Sill, Anal.Chem., 38(6), 802 (1966)
(2) E.Akatsu, JAERI-1099 (1965)

1 A 13　　酸性および中性水溶液中のトレーサー量のネプツニウムの原子価状態

（東北大工）○井上　泰・栃山　修



第1図　ネプツニウムの溶存状態

（緒言）　前報に示したように，pH6～7におけるシリカゲル吸着法（S法），酸性度0.1 N以上での硫酸バリウム吸着法（B法），6N塩酸酸性でのTBP抽出法（E法）をもちいることにより酸性から中性にわたる水溶液中でのトレーサー量のネプツニウムの原子価状態の分布を知ることができる。本法ではトレーサー濃度のネプツニウムの種々酸化還元剤に対する挙動を明らかにするとともに，これらの検定法の実際への適用性も明らかにする目的で実験を行った。

（実験）　種々酸化還元剤の存在下で，酸性度および放置時間を変化させてネプツニウムの試料溶液を調製し，これを上記検定法で調べた。検定時の諸条件は前報と同様である。

（結果）(1)酸化還元剤のない時：既報のデータ[1,2]をもちいると，トレーサー濃度のネプツニウムの溶存状態は，溶液の電位，pHに対して第1図のようになると予想される。図中の破線は酸素の電位を示している。酸化還元剤がない場合には，ネプツニウムの原子価状態は酸素の電位によって定められていると思われる。ネプツニウムを含む溶液を過塩素酸と硝酸を加えて蒸発乾固し，水に溶かした時にはネプツニウムは完全にNp(V)となっていることがE法で確められた。もしもこれを乾固せずに過塩素酸が残っている状態でうちきり，1N過塩素酸にとかした時には，E法による抽出率は約90％となり，1時間後には約70％となった。即ち蒸発濃縮中にはNp(VI)ができており，酸性中で徐々にNp(V)に変化していくと考えられる。

(2) Np(VI)の生成：第1表にNp(VI)の生成と保持についてのデータを示す。表よりわかるように，$KBrO_3$による酸化速度が遅いことを除いては，いずれの試薬をもちいても弱酸性でNp(VI)を容易に得ることができる。所がこうして調製したNp(VI)溶液をpH6～7にすると，$KMnO_4$，$NaClO_2$を除いてNp(VI)は還元されてしまい，Np(VI)の状態に保持できないことが表の右半分に示されている。また，Np(V)を最初からpH6～7でNp(VI)に酸化する場合には，$NaClO_2$も不適当で，結局$KMnO_4$または$(NH_4)_2S_2O_8 + AgNO_3$のみが有効である。

(3) Np(IV)の生成：第2表には6N塩酸または0.1 N過塩素酸中での各還元剤の能力が示してある。6N塩酸中ではH_2O_2，KI，$FeSO_4$は速やかにNp(IV)をつくり，$N_2H_6Cl_2$も還元速度は遅いが，最終的にはNp(IV)を形成することがわかる。H_2O_2については50°Cで150分置いた試料について吸着率が低くなっている。同様の

第1表　酸性溶液中での Np(VI) の生成と中性溶液中での Np(VI) の保持*

酸化剤		E法による抽出率(%) 0.1NHClO4中の静置時間			S法による吸着率(%) pH 6~7中の静置時間	
		5-10分	30分	80分	10-30分	60~90分
$KMnO_4$	2×10^{-2}M	100	100	—	99	—
$(NH_4)_2S_2O_8$	2×10^{-3}M + $AgNO_3$ 4×10^{-4}M	(Np(V)より出発)→			78	100
$K_2Cr_2O_7$	2×10^{-2}M	94	99	99	8	6
$NaClO_2$	2×10^{-2}M	100	—	100	99	99
		(同じ条件で Np(V) から出発した場合)→			29	31
NaClO	0.1 M	99	100	—	17	14
$KBrO_3$	2×10^{-2}M	66	89	99	14	12

第2表　酸性溶液中での Np(IV) の生成*

還元剤		B法による吸着率(%) 6NHCl中の静置時間			0.1NHClO4中の静置時間		
		30分	150分	50℃150分	30分	150分	50℃150分
なし		6	6	13	8	11	7
$N_2H_6Cl_2$	4×10^{-2} M	35	86	93	3	4	1
H_2O_2	0.6 %	91	91	19	10	11	8
KI	4×10^{-2} M	99	99	99	—	—	—
	0.1 M	—	—	—	11	13	13
$FeSO_4$	2×10^{-2} M	98	98	97	85	87	73
	0.2 M	—	—	—	98	99	97

* B法, S法の吸着操作時には酸化還元剤濃度は 1/5 に稀釈されている。

試料にE法を適用したところ97%の抽出率が得られた。この値は Np(IV) についての値(80.5%)に比べて異常に高いものである。この条件で Np(VI) が生成することはありえないので，これらの異常な結果はおそらく過酸化物の形成によるものであろう。一方，0.1 N過塩素酸中では，これらの能力は6N塩酸中での能力と著しい違いを示しており，0.1 N過塩素酸中でネプツニウムを還元しうるのは $FeSO_4$ のみで，その他の還元剤はいずれも還元力が不足している。

(4)結論：トレーサー量のネプツニウムの原子価状態は，第1図に予測された分布状態とよく一致している。但し，酸化還元剤のうち，ハロゲンを含むものについては，その擬平衡電位を溶液の電位と考えると若干のくいちがいが生じる。また H_2O_2 については過酸化物の形成のためと考えられるデータの異常がみられた。

(文献)

(1) S. Ahrland, J. O. Liljenzin, J. Rydberg, "Comprehensive Inorganic Chemistry," vol. 5, p515-541, Pergamon Press Ltd. (1973)

(2) A. I. Moskvin, Sov. Radiochem., 13(5), 700 (1971)

1 A 14　　Perturbed Angular Correlation による化学状態の研究（11）溶液中における ^{152}Eu, ^{154}Eu と添加化学種との関連

（東北大 理）○葉 有財・鍛冶東海・塩川孝信

〔緒言〕 第19回放射化学討論会において，溶液中における ^{152}Eu の EC, β^+ decay による ^{152}Sm と ^{154}Eu の β^- decay による ^{154}Gd の両元素の錯形成効果を Perturbed Angular Correlation の測定によって比較検討した。また測定時間を大いに短縮できる簡便な測定解析法を提起した。今回はその解析法を用いて "hydrate melts" 状態の $CaCl_2 \cdot 6H_2O$，やグリセリン中における Eu^{3+} の $\gamma-\gamma$ 角相関の測定を行ない，少量の水を添加していった場合の効果を粘性の変化と合わせて報告する。

〔実験方法〕

装置： 3″×3″ NaI(Tl) 検出器を線源距離 10 cm のところに固定し，122～123 keV のゲートシグナルをとらえ，180° 方向に固定した 44 cm^3, Ge(Li) 検出器で得られたシグナルとコインシデンスを取り，4K チャネルの波高分析器にコインシデンススペクトルをためて分析した。線源から Ge(Li) 検出器の距離は 6 cm で両検出器の頭には鉛遮蔽でもって相手側からの γ 線散乱を防いだ。同時計数回路はファストスローコインシデンスの複合回路で，分解時間は 40 ns であった。

線源試料： $^{152,154}Eu$ の線源はアイソトープ協会から購入した $^{152,154}Eu$ を用いた。比放射能は 0.154 mCi/mg Eu でそのうち ^{154}Eu は約30%の割合を占めている。$^{152,154}Eu$ の線源試料は一定量の担体を含む溶液を内径 2.5 mm のガラス管に取り蒸発乾固した後，所定濃度の溶液（グリセリン水溶液，$CaCl_2$ 水溶液）を加えて溶かした。液の高さは 5 mm 以内にし線源強度はほゞ 20 μCi にそろえた。

測定とデータ解析： 測定は室温 21°C と 31°C で 180° 再度方向で 2 日間測定を行なった。

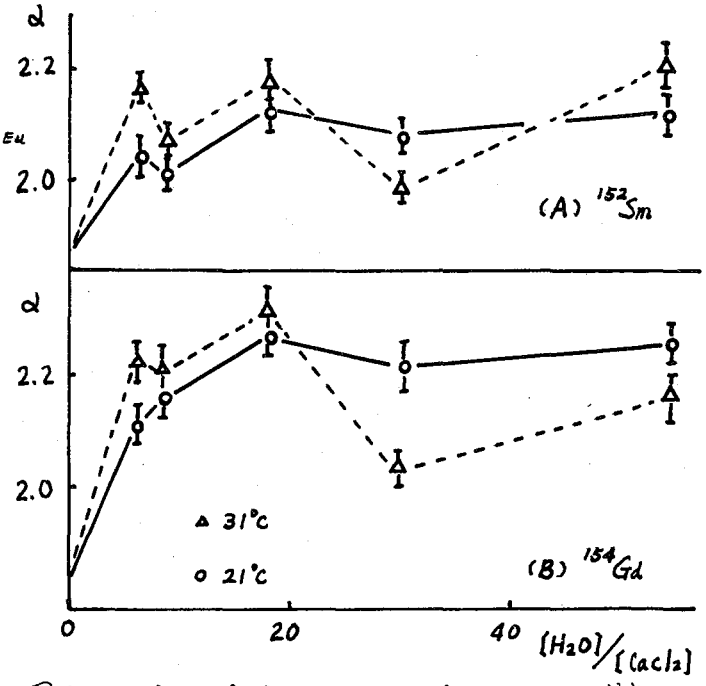


図1. $CaCl_2$ 水溶液中の水対 $CaCl_2$ モル比と減衰パラメータ（α）の関係；（○）21°C（△）31°C

ようゆうざい・かじはるみ・しおかわたかのぶ

122～123 keV をゲートにして得られた ^{152}Sm の 965 keV, 1113 keV, 1408 keV ピークと ^{154}Gd の 1008 keV, 1278 keV ピークの面積から ^{152}Sm の 1087 keV ピークを使用して各々の偶然同時計数を差し引き下式にもとづいて ^{152}Sm, と ^{154}Gd の

$$\alpha_{Gd} = \frac{N(1278)_{180^\circ}}{N(1008)_{180^\circ}} \quad \text{----} \quad (1) \qquad \alpha_{Sm} = \frac{N(1408)_{180^\circ}}{N(1113)_{180^\circ}} \quad \text{----} \quad (2)$$

角相関減衰パラメータ（α）を求めた．なお標準として単一スペクトルのピーク比をもって補正した。

〔結果と考察〕　PAC の理論は(3) 式で表わされる。

$$W(\theta) = 1 + G_2Q_2A_2P_2(\cos\theta) + G_4Q_4A_4P_4(\cos\theta) \quad \text{----} \quad (3)$$

従って α の値は（4）式の様になる。

$$\alpha = C \cdot \frac{1 + G_2Q_2A_2 + G_4Q_4A_4}{1 - G_2Q_2A_2' + G_4Q_4A_4'} \quad \text{----} \quad (4)$$

こゝにおいて，$A_4 \ll A_2$, $A_4' \ll A_2'$, また Q_2, A_2, A_2', C は系によって常数である故，α の値は減衰係数 G_2 に対応して増減する。Abragam & Pound の理論によると，液体における減衰係数 G_k は(5), (6) 式で表わされる。

$$G_k = (1 + \lambda_k \tau_N)^{-1} \quad \cdots\cdots \quad (5)$$

$$\lambda_k = \frac{3k(k+1)[4I(I+1) - k(k+1) - 1]}{80\, I^2 (2I-1)^2} \cdot \omega_a^2 \cdot \tau_c \quad \text{----} \quad (6)$$

τ_c は相互作用時間に相当するもので，熱運動により撹乱されるものと考えた場合，粘性（η）に比例する。図1は $CaCl_2$ 水溶液中の水を hydrate melts の $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ から徐々に水を加えていった場合の結果である。一般に水で稀釈した場合，或は温度の上昇と共に溶液の粘性が低くなる，それに伴い相互作用時間が短かくなり α 値が大きくなるはずである。しかし図からわかる様に α 値が誤差以上に起伏変動している。更にグリセリン水溶液系にも同様な変動がみられた。図2は溶液の組成や温度に関係なく，粘性に対して ^{154}Gd についてプロットした一例である。(A)はグリセリン水溶液の組成を変えて31℃と21℃で測定した結果である。特に興味深い事は，(A)(B)両者とも粘性が約1.5 cp 附近でミニマムが現われ単純な Abragam & Pound の理論では説明できない。或は放射性核種をとりまく周囲の水やイオンの配位が一般の水溶液に比して水の少ないところで競合しその対称性によって電場勾配の差異をもたらし，結果的に相互作用に変動が起る事も考えられる。

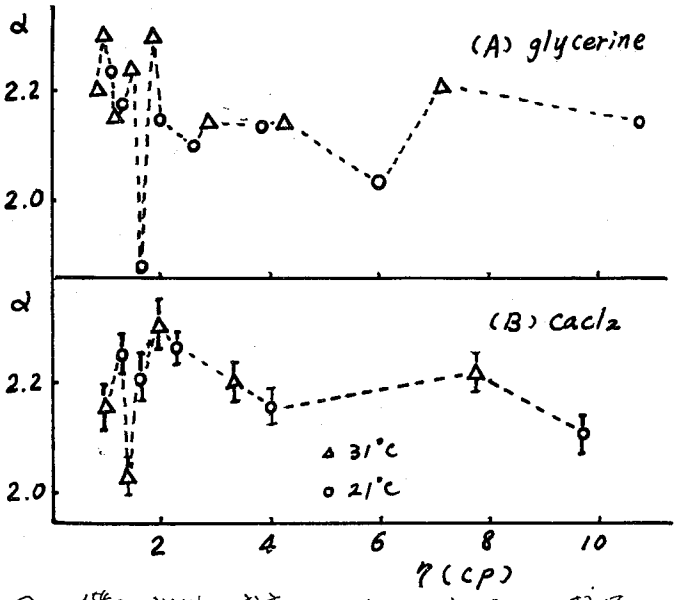


図2. ^{154}Gd 試料の減衰パラメータ(α)と粘性(η)の関係

1 A 15　　中性子照射した酸化リチウム中に生成したトリチウムの化学的挙動

（原 研）工藤 博司、○田中 吉左右、天野 恕

1．制御核融合炉を対象とするトリチウム増殖ブランケットの研究において、酸化リチウムを候補物質とする設計研究[1]がある。ブランケット候補物質中に生成するトリチウム挙動の解明が、今後の核融合炉開発研究の基礎として重要な課題であるとの関点に立って、酸化リチウムと2，3の関連物質の熱中性子照射を行ない、そのトリチウム挙動を、減圧加熱処理とラジオガスクロマトグラフ法により追跡しえられた結果を第19回放射化学討論会において報告[2]した。今回は、酸化リチウム水酸化リチウム、炭酸リチウムの三種の化合物につき、この研究をさらに進めるとともに、新たに質量分析計による測定を行ない、化学種の同定とその遊離機構につき新しい知見を加えることができた。

2．実験に使用したターゲット物質、照射法，照射後の加熱処理法，ラジオガスクロマトグラフによるトリチウム測定法などの詳細は、いずれも前報と同様である。すなわちターゲット物質として、セラック社、メルク社製品、三菱原子力工業K.K.社（MAPI）の試供品を用い、それぞれ減圧下で石英アンプルに封入して，JRR－4，Tパイプ照射孔で照射した。照射後アンプル中に存在する気体成分、照射済ターゲット物質を減圧下で加熱したときに発生する気体成分を、ヘリウムガスを通じてラジオガスクロマトグラフ装置に送り、トリチウムを含む化学種の分離定量を行った。一方ターゲット物質と照射済ターゲット物質の一部について、質量分析法による測定を行った。日立製作所製質量分析計RMU－6MGとその直接試料導入装置を利用して、固体試料を測定した。直接導入法による固体試料の質量分析法は、別報[3]に記されている。この装置に専用の石英容器中に少量（1 mg 以下）の試料を採取して測定した。H_2O量は$CuSO_4H_2O$を基準物質として測定し、1 mg 以下の固体試料を用いたとき、定量的な測定結果がえられることを確認し、この方法を利用してターゲット物質中の水素含有量を求めた。

3．質量分析法によってえられた結果を前報で報告した放射化法によってえられた炭素含量と合せて表に示した。水酸化リチウムおよび照射済酸化リチウムにつき、直接試料導入法によってえられた水分子イオンの測定結果を図1に示した。この図から明らかなように、水酸化リチウムからは、加熱温度にしたがい2段階に水が失われる。

CARBON AND HYDROGEN IMPURITIES CONTAINED IN THE TARGET MATERIALS

Target		Content, %(w/w)			
		carbon	(as Li_2CO_3)	hydrogen	(as LiOH)
Li_2O	(A)*	4.0	(24.7)	2.2	(52.8)
	(A')	4.7	(28.8)	0.3	(6.3)
	(B)	0.5	(3.0)	1.6	(38.3)
	(C)	0.3	(2.2)	0.2	(6.3)
LiOH		0.7	(4.4)	---	----
Li_2CO_3		---	-----	0.2	(6.3)

*(A) メルク社，(A') メルク社製品を600 °C，90分加熱 (B) セラック社 (C) MAPI

くどうひろし・たなかきちぞう・あまのひろし

最初の水は曲線（a）と（c）の比較から、結晶水によるもので、後の脱水は水酸化リチウムの解離にもとずくことが確認された。水酸化リチウムの解離は

$$2LiOH \rightleftharpoons Li_2O + H_2O \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

反応に対応する。中性子照射した酸化リチウムからも、加熱によって水分子イオンの放出が観測される（b）。この過程は360℃にピークを示し、水酸化リチウムの解離に対応する。一方前回までの報告[3)、4)]で明らかなように、ラジオガスクロマトグラフ法による測定結果から、中性子照射した酸化リチウムから気相へのトリチウム分離は、360℃付近にピークを有し、大部分がコールドトラップに捕集される。すなわち酸化リチウム中に中性子照射で生成したトリチウムがLiOTとなり、加熱時には（1）と同様の反応で気相に分離されたと考えて矛盾しない。前報で報告したコールドトラップに捕集される成分（図2参照）はトリチウム水（ここではおそらくHTO）と同定してよいと考えられる。

以上の結果から、中性子照射によって酸化リチウム中に生成したトリチウムの挙動は模式的に次式で示される。

$$T^* + Li_2O[LiOH, Li_2CO_3] \xrightarrow{\text{大部分}} LiOT$$
$$\xrightarrow{\text{少部分}} HT, CH_3T, HTO\cdots$$

$$LiOT \cdot LiOH(c) \xrightarrow{250\sim400℃} Li_2O(c) + HTO(g)$$

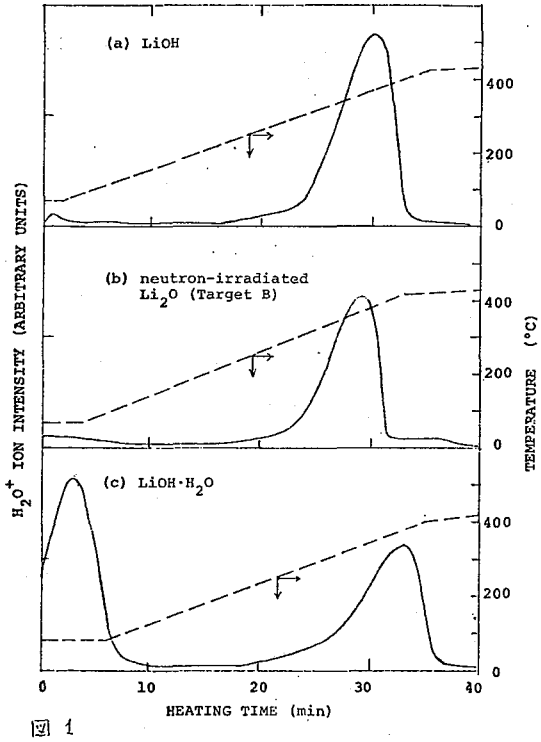


図 1

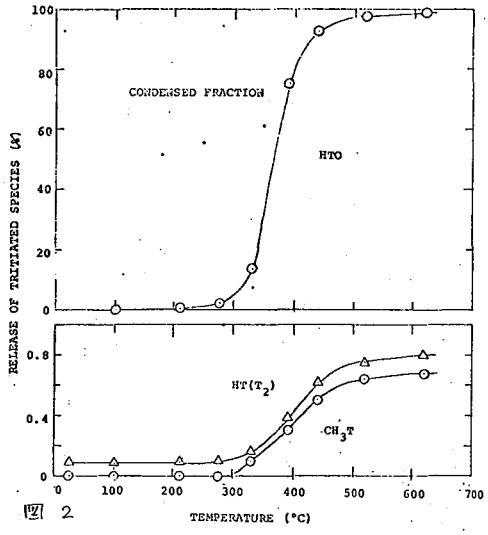


図 2

1) 迫ら；JAERI-M5502(1973)
2) 工藤ら；第20回放射化学討論会(1976)
3) 工藤，田中，天野：第19回放射化学討論会 1M17(1975)
4) H. Kudo and K. Tanaka ; Radiochem. Radioanal. Letters 23 (2) 57 (1975)

1 A 16　　中性子照射した酸化リチウムからのHTOの遊離に関する動力学

（原　研*，東北大**）　工藤博司*，小林　進**，○田中吉左右*
伊沢郁蔵**，天野　恕*　塩川孝信**

1．別報[1]（中性子照射した酸化リチウム中に生成したトリチウムの化学挙動）において、酸化リチウム（Li_2O）中に生成したトリチウムの分離機構にたいし、水酸化リチウム（LiOH）の熱解離反応と同様に、トリチウム化したLiOHが熱解離することによって、HTO（T_2O）が遊離されると考えてよいことを指摘した。しかしより直接的で明解な結果がえられると期待されるLiOTの熱解離反応の研究例はない。このためには可成りの量のトリチウムを取扱う必要があるので詳細な実験結果をうるにはなお時日を要する。またLi_2O中には可成りの水素が含まれており、その挙動がトリチウム挙動に影響を及ぼすことも十分予想される。そこで、LiOH，LiODの熱解離反応を詳細に測定し、さらに中性子照射したLi_2Oの加熱時に、固体試料から遊離されるトリチウムの挙動を解析し、この反応機構を明らかにしようと試みた。三種の塩につき、質量分析装置による測定を実施し、中性子照射したLi_2Oに関しては、さらに減圧加熱処理法による実験を行った。動力学的研究により、Li_2O中に$^6Li(n,\alpha)$もしくは$^7Li(n,n'\alpha)$反応で生成するトリチウムの化学挙動解明の一助としたい。

2．実験に用いた試薬は、メルク社製LiOH，この実験のために調製したLiOD、三菱原子力工業K.K社の試供品Li_2Oの三種である。LiODはメルク社のLiD（純度98％）とM.S.D.社のD_2O（濃縮度99.5％）から、減圧下で$LiD + D_2O \longrightarrow LiOD + D_2$の反応により調製した。えられた粉末を真空中で加熱乾燥して実験に使用した。質量分析の結果、H/D比はおよそ0.05を示した。Li_2Oは入手可能な試薬中もっとも高純度のもので、その炭素含量は0.3％，水素含量は0.2％であった。まずそれぞれの試料について、質量分析法による一連の実験を試みた。質量分析装置は、日立RMU-6MGで、電子衝撃法により、20eVのイオン衝撃でえられるH_2O^+（$m/e=18$），D_2O^+（$m/e=20$）の出力をそれぞれ測定した。実験のさいは固体試料粉末を直接試料導入装置の石英製容器に採取し、この導入装置の加熱機構を利用して、減圧下（5×10^{-6}トール）で250～400°C内の一定温度に加熱し、そのさい観測されるH_2O^+，D_2O^+の出力をそれぞれ記録して、その経時変化を求めた。H_2O量は、$CuSO_4H_2O(c) \xrightarrow{230°C} CuSO_4(c) + H_2O(g)$の反応を基準にとり、この反応で遊離する$H_2O$を質量分析法で測定した。このさい試料量1mg以下でH_2O^+の全出力が、$CuSO_4H_2O$の重量と比例関係にあることを確認した。

一方減圧加熱処理法は、別報および昨年の報告[2]中でも一部記述された方法であ

くどうひろし・こばやしすすむ・たなかきちぞう・いざわぐんぞう・あまのひろし
しおかわたかのぶ

る。すなわち、石英アンプルに封入したLi_2O粉末を、JRR－4もしくはJRR－2を利用して照射し、照射後減圧下（5×10^{-4}トール）で300～400℃内の一定温度に試料を加熱したとき遊離するトリチウム水を、コールドトラップで捕集する方法である。コールドトラップに捕集されたフラクションをそれぞれ液体シンチレーション計数法で測定し、トリチウムを定量した。

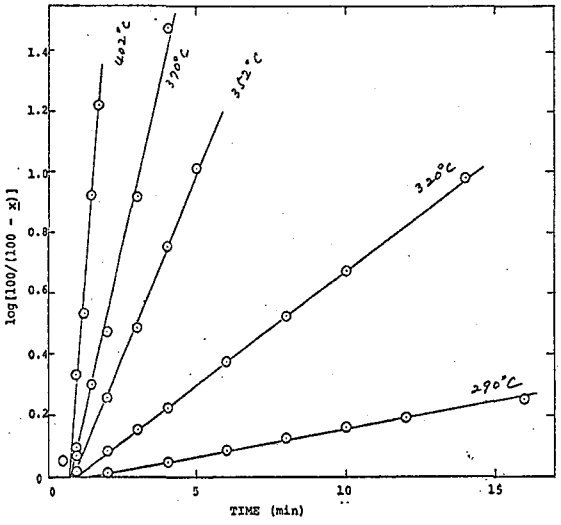
3. 水酸化リチウムの減圧等温加熱によって、$2LiOH(c) \longrightarrow Li_2O(c) + H_2O(g)$ 式により、気相中に遊離されるH_2Oの経時変化から、反応速度を次式によって求めた。すなわち

$$k_{H_2O} = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{100 - x}$$

ただし、ここでtは加熱時間、xは遊離した水の百分率とする。横軸に加熱時間をとり、縦軸に実験値から求めた$\log(100/100-x)$の値をとり、図に示した。図の結果は良い直線性を示し、この反応は一次反応速度式で説明される。この結果のArrhenius plotから、反応速度定数と活性化エネルギーが求められる。全く同様にして、LiODから遊離するD_2Oにつきえられた結果を解析し、これがLiOHのばあいと同様に一次反応速度式にしたがうことを確認した。それぞれの実験からえられた反応速度定数を表に示した。

一方中性子照射したLi_2Oの減圧等温加熱に伴って、気相に遊離され、コールドトラップに捕集されるトリチウム水の量の測定結果から、この反応が一次反応速度式にしたがい、その反応速度定数として、表に示したような値をえた。

三種の塩につきえられた結果は、必らずしも同位体効果のような系統的な考え方で説明するのに十分でないが、測定精度の向上を目指し、さらに検討中である。



FIRST ORDER RATE CONSTANTS OF THE RELEASE OF WATER FROM LITHIUM HYDROXIDE AND LITHIUM OXIDE

Reactions		Rate Constant, s^{-1}
LiOH	H_2O	$8.6 \times 10^7 \exp(-28.5 \times 10^3/RT)$
LiOD	D_2O	$3.7 \times 10^7 \exp(-27.1 \times 10^3/RT)$
Li_2O	HTO	$1.9 \times 10^3 \exp(-18.8 \times 10^3/RT)$

1) 工藤，田中，天野；第20回放射化学討論会（1976）
2) 工藤，田中，天野；第19回放射化学討論会，1M17（1975）

1 A 17　　UO_2 マトリックスからのトリチウムの放出とその化学形

（原研）　荒殿保幸、　○立川圓造

1　これまで核燃料体からの揮発性FPsの放出は，原子炉および環境安全の立場から種々研究が行なわれている。^{235}U の三重核分裂によるトリチウム（T）の生成率は~$1/10^4$ fission と非常に小さいが，今後燃焼率の増加の傾向，更には核融合炉の燃料としての関連性等から，Tの放出挙動の研究は重要である。しかしながら実際には高放射線場での実験が要求されるため，これまで詳細な研究結果は報告されていない。本実験では，この問題をさけるため，0.1 w/o の LiF を含む UO_2 ペレット（UO_2(Li)）を調製し，$^6Li(n,\alpha)T$ 反応により生じたTの UO_2 マトリックスからの放出を調べた。又 UO_2 を原子炉で長期照射し，三重核分裂により生じたTのそれらを調べた。

2　700 mg の粉末 UO_2 と 0.1 w/o の LiF と混合したのち，5.2 ton/cm^2 で成形し H_2 気流中，700°C で焼結した。ペレットは直径 7 mm，高さ 2.6 mm で理論密度の約 64 % であった。　ペレットは石英アンプルに封入したのち，JRR-4 で 10 分間照射した。　又 UO_2（粉末，および低密度，高密度ペレット）を JRR-2 で 288 時間，全線量 1.8×10^{17} nvt，照射した。

照射後アンプルを真空ライン中で開封し，放出ガスをラジオガスクロマトグラフで分析した。次に試料を図1に示す反応管に挿入し，5°C/min で昇温加熱した。加熱に伴い放出されるトリチウム成分はキャリアーガスにより運ばれ，分析系に導かれる。成分のうち水溶性成分（Liq-T）は水トラップにより捕集され，ガス成分（gas-T）はプロポーショナルカウンターに導かれる。Liq-T成分の放射能は，随時水溶液の一部をとり出し，液体シンチレーションカウンターで測定した。反応管はあらかじめ減圧下，10-50 °C で数時間前処理を行った。　加熱実験終了後，試料を 7M 硝酸溶液に溶解し，蒸溜による精製後，その一部をとり，液体シンチレーションカウンターにより残留Tの量を求めた。

3　トリチウムの放出.

種々温度での等温放出曲線に，Booth の式

$$f = (6/a)\cdot(Dt/\pi)^{1/2} - 3Dt/a^2$$

を適用すると放出の活性化エネルギーは 32 kcal/mol となる。　この値は他の FP ガス，He, Kr, Xe 等，について報告されている値（40~70 kcal/mol）よりも小さく，Tは比較的簡単な化学種として固体中を拡散するものと予想される。　試料を室温から 1050°C まで種々雰囲気で加熱した場合に得られる放出曲線を図2に示す。放出曲線はキャリアーガスの種類（He, Ar）および，その流速（0.5~1.8 ml/cm）に伴う効果を示さず，Gas-T, Liq-T ともに ~750°C にピークを示す。減圧下の場合，放出ピークが高温側に広がりを示しているが，これは放出挙動の差によるものではなく，放出後のT-成分の移動過程の差によるものと解される。

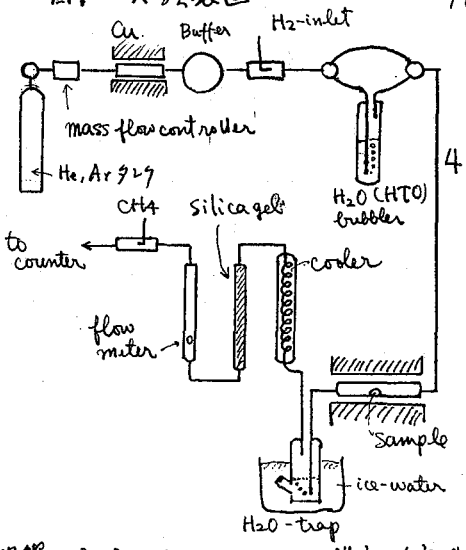
あらとのやすゆき・たちかわえんぞう.

希ガスにあらかじめH_2ガスを添加した場合，又H_2O蒸気を飽和させた場合には表1に示す結果となる。後者の場合，反応後，試料表面は茶褐色又は黒色となり，$UO_2(Li)$表面で酸化反応が起っていることが明らかである。一方長期照射したUO_2試料についての結果をも表1に示す。表にみられるように，粉末，又は低密度UO_2ペレットからの放出結果は$UO_2(Li)$ペレットのそれと定性的に一致をしている。しかし高密度UO_2ペレットについては，放出は高温側に移行し，1050℃までの全放出量は10%前後である。この結果はLiFの存在に伴う効果は一応無視出来るが，放出量はペレットの密度と深い相関関係をもつことを示している。

表1　Tの生成物分布(%)

試料	雰囲気	HT.	CH_3T.	HTO	放出率
$UO_2(Li)$	He	10±3	<0.01	90±3	>99
	Ar	12±3	<0.01	88±2	>99
	Ar+H_2O	91±3	<0.01	9±3	>99
	Ar+H_2	<0.01	<0.01	100	>99
UO_2(粉末)	Ar	0.6±0.1	<0.01	86±1	>99
(低密度)	〃	0.7	<0.01	93	>99
(高密度)	〃	0.3±0.2	<0.01	8±3	≈10

図1　実験装置



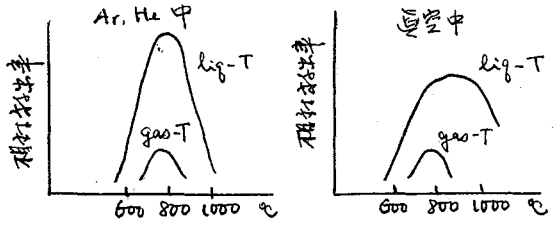
4 放出トリチウムの化学形

UO_2の水蒸気による酸化は

$$UO_2 + xH_2O(HTO) = UO_{2+x} + xH_2(H_2) \quad \cdots (1)$$

の反応に従い進行する。xの値は熱力学的に水蒸気の分解の平衡定数とUO_{2+x}と平衡にある酸素分圧とで求められるが，反応速度に関する知見は得られない。図1に示す実験装置に未照射UO_2ペレットを挿入しHTOを飽和した希ガスを通ずると図2に示す様なHTの生成曲線が得られる。この曲線と全Tの放出曲線から求められるHTの相対的放出曲線は実験結果とよい一致を示す。以上の結果から次の様に結論される。UO_2中のTは拡散により試料の表面又は表面近くに達し，HTOまたはそれと同一化学的挙動を示す"HTO"として存在化される。したがって大部分のTはHTOとして放出されるが，一部はUO_2による還元反応のためHTとして放出される。等温加熱の場合は加熱温度と共にHT収率は増加し800℃では32%にも達する。

図2　Tの放出曲線



1 A 18　　芳香族カルボン酸リチウムの中性子照射
－水，重水の影響について－

（東大RIセンター）○大橋國雄・森川尚威

1　$^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$ 反応で生成する反跳水素原子による芳香族化合物のトリチウム化の研究の一環として、トリチウム原子のエネルギーの状態と芳香族化合物の側鎖あるいは核内のトリチウム分布との関係について知見を得ることを試みた。

7種類の濃度の安息香酸リチウム重水溶液，フェニルプロピオン酸リチウム及び2種類の濃度のフェニルプロピオン酸リチウム水溶液に原子炉中で中性子を照射して、安息香酸リチウム及びフェニルプロピオン酸リチウムをトリチウム化し、安息香酸リチウムの芳香核内のトリチウム分布、フェニルプロピオン酸リチウムの側鎖及び芳香核内のトリチウム分布に対する水または重水の影響を検討した。

2　安息香酸リチウム約10g，7.5g，5g，2.5g，1.25g，0.625g，0.313gを25mlの重水に溶かした溶液とフェニルプロピオン酸リチウム3.10g及び0.661gを25mlの水に溶かした溶液を調製し、それぞれの8mlを石英アンプルに入れ、10^{-4} mmHg の減圧下で2回脱気したのち、同減圧下でアンプルを熔封し、またフェニルプロピオン酸リチウムの場合にはその粉末2.77gを石英アンプルに入れ、10^{-4} mmHg の減圧下でアンプルを熔封して照射試料とした。

これらの試料は、立教大学原子力研究所の原子炉TRIGA Mark II（5×10^{11} n/cm²sec，6時間。）あるいは、日本原子力研究所の原子炉JRR－4（3×10^{13} n/cm²sec，10分間．試料#3のみ。）で中性子照射を行なった。照射後，水溶液の試料は水を加えて一定量とし、硫酸酸性にしたのち安息香酸あるいはフェニルプロピオン酸をエーテルで抽出して水層と分離した。固体のフェニルプロピオン酸リチウムの場合にも水溶液としたのち硫酸酸性にし、遊離したフェニルプロピオン酸をエーテルで抽出して単離した。抽出した安息香酸あるいはフェニルプロピオン酸はシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー、活性炭処理、昇華法、再結晶法等により精製した。一方水層は閉鎖真空系内で蒸留し完全に移し換えることにより同位体効果なく純粋な三重水とした。

次にフェニルプロピオン酸は過マンガン酸カリウムで酸化して安息香酸にし、これらの比放射能の差から側鎖のトリチウム濃度を決定した。フェニルプロピオン酸から合成した安息香酸及び安息香酸リチウム重水溶液から単離した安息香酸はそれぞれp-ブロモアセトアニリド、2,4,6-トリブロモアニリン及び3,5-ジニトロ安息香酸などの核置換誘導体に転化し、それらの比放射能の値から芳香核内のトリチウム分布を決定した。精製した標識化合物の比放射能はすべて液体シンチレーション計数装置で測定した。

3　安息香酸の比放射能：　安息香酸の比放射能（dpm/mole）は〝重水のモル数／安息香酸リチウムのモル数〟が～70位までは、急激に減少するがそれ以上では減少率は次第に小さくなり、一定の値に近づく傾向を有する（図1）。また〝水の全

おおはしくにを・もりかわなおたけ

放射能／安息香酸の全放射能”は〝重水のモル数／安息香酸リチウムのモル数”が大きくなるにつれて、一定の値に近づく傾向を有する（図２）。図１及び図２の結果は、試料が希薄溶液となり、安息香酸リチウムの周囲の重水分子の数がある程度以上になると、核反応によって生成した反跳トリチウム原子が、重水分子との衝突によって減速された結果熱化することにより、[^{3}H]安息香酸を生成することを示していると考えられる。

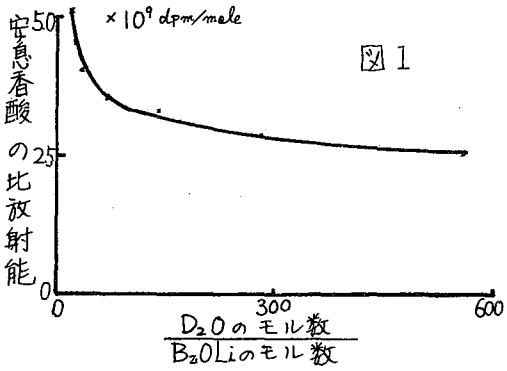


図１

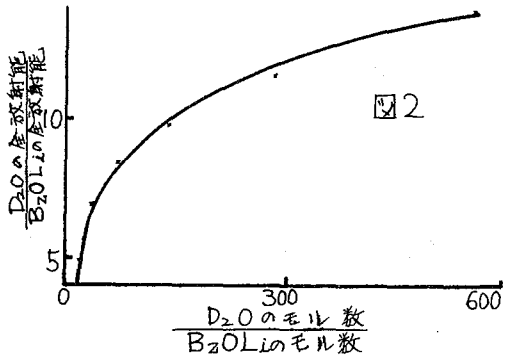


図２

トリチウム分布：

表１．安息香酸のトリチウム分布（％）

試料番号	重水のモル比	o	m	p
#1	17.7	40	40	21
#2	23.7	39	39	22
#3	35.3	41	37	22
#4	70.7	43	34	23

表１から安息香酸リチウムの分子数に対する重水の分子数の割合が増加するにつれて、トリチウム化のオルト、パラ配向性は次第に強くなることがわかる。また安息香酸リチウムの中性子照射によって得られた安息香酸の芳香核内のトリチウム分布はオルト，メタ，パラの各位置に対して均等であることが既に報告されている[1]。

表２．フェニルプロピオン酸のトリチウム分布(%)

試料番号	水のモル比	側鎖*	o	m	p
#519	——	30	42	36	23
#3	69.8	19	47	33	20
#5	328	13	50	32	18

＊芳香核内分布を100とした場合

フェニルプロピオン酸の場合には、側鎖へのトリチウム分布は、水が存在しないときに最も高く、フェニルプロピオン酸リチウムの分子数に対する水の分子数の割合が増加すると減少する傾向がみられる。また芳香核内のトリチウム分布についても安息香酸の場合と同様水分子の存在による顕著な影響が現われた。

1) N. Morikawa, K. Ohashi, T. Saito, and O. Shimamura, *Chem. Comm. (London)*, 899 (1966).

1 A 19　　核酸構成成分の反跳トリチウム化の研究

（静岡大　理）　○草間慶一・藤沢弘介・市原慶和

1. 有機化合物の反跳トリチウム化（$^{6}Li + {}^{1}n \rightarrow {}^{3}H + {}^{4}\alpha$）を3方法で行った。

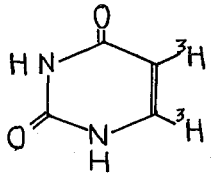
(i)　気圧輸送管　照射（Pn）ドライアイス冷却，$0.5 \sim 2 \times 10^{13}$ flux/cm²·sec

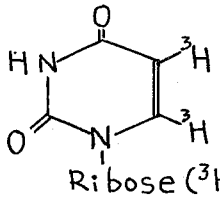
(ii)　傾斜孔　照射（Sℓと略す）　水温　$< 4 \times 10^{12}$ flux/cm²·sec

(iii)　低温照射装置　照射（LTL）低温ヘリウム冷却，$0.7 \sim 4 \times 10^{11}$ f/cm²·sec

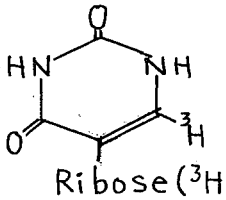
2. 有機化合物の種類と構造

(i)ウラシル（Uと略），(ii)ウリジン（UR），(iii)プソイドウリジン（ψ）。





Ribose（^{3}H）



Ribose（^{3}H）

3. 照射試料の精製法

(i)　石英管中に減圧封入した粉末の開管，一定量の水に溶解

(ii)　不安定^{3}Hの除去，ロータリー・エバポレーターで乾固，水に再溶解，3回

(iii)　重合体や分解物の除去，Dowex 50（H型），Dowex 1（ギ酸型）。

(iv)　分子ふるいカロムクロマトグラフ，Sephadex G-10（長さ120cm）

(v)　イオン交換クロマトグラフ，Dowex 1（ホウ酸型）　糖異性体の分離

(vi)　沪紙クロマトグラフ，イソ酪酸・アンモニア水，水飽和ブタノール　他

(vii)　比放射能強度の測定，光学密度 - 260 nm，^{3}H・液シン

4. ウラシルの反跳トリチウム化

照射装置	照射条件	照射時間	試料の混合比 モル比 ^{6}LiF/有機物	重量% ^{6}LiF	中性子束 flux/cm²·sec ×10¹¹	全中性子束 nvt ×10¹⁶	回収率 [A]	比放射能 μCi/mmole [B]	メリット [A]×[B]
Pn	1MW（Pn-3）	20分	1.83	29	47	0.56	0.77	17.4	13
	5MW（Pn-3）	3分	0.64	12.5	234	0.42	0.92	12	11
LTL	低温 He, 59cm	68 時間	2.00	31	0.7	1.6	0.80	60	48
	〃 49cm	60.5時間	1.83	29	1.2	2.6	0.70	66	46
	炉温 49cm	47.5時間	1.83	29	1.2	2.1	0.65	54	35

5. ウリジンの反跳トリチウム化

Pn	1MW（Pn-3）	20分	0.64	6.2	47	0.56	0.73	7.8	5.7
	5MW（Pn-3）	5分×4	2.0	17	234	2.8	0	—	—
Sℓ	6×10^{-5} mmHg	30分	4.0	29	39	0.70	0.14	30	4.2
LTL	低温 He, 59cm	54 時間	4.0	29	0.7	1.3	0.44	75	33
	〃 49cm	60.5時間	4.0	29	1.2	2.6	0.20	124	25

6. プソイドウリジンの反跳トリチウム化　（　）内の値は余り正確ではない。

照射装置	照射條件	照射時間	試料の混合比 モル比 ^6LiF/有機物	重量% ^6LiF	中性子束 flux/cm²·sec ×10¹¹	全中性子束 nvt ×10¹⁶	回収率 [A]	比放射能 μCi/m mole [B]	メリット [A]×[B]
Pn	5MW (Pn-3)	5 分	4.0	29	234	0.70	0.40	21	8.4
	5MW (Pn-3)	10 分	〃	〃	〃	1.4	0.25	28	7.0
Sℓ	Pb 700g	30 分	4.0	29	39	0.70	0.17	34	5.8
	Pb 700g	60 分	〃	〃	〃	1.4	0.05_2	(74)	(3.8)
	Pb 350g	30 分	〃	〃	〃	0.70	0.02_0	(53)	(1.1)
LTL	炉温 49cm	47.5時間	4.0	29	1.2	2.1	0.03	(65)	(2.0)
	低温 He 54cm	76 時間	2.0	17	0.9	2.5	0.57	50	29
	〃 〃	〃	4.0	29	〃	〃	0.40	75	30
	〃 〃	〃	8.0	45	〃	〃	0.25	110	28
	〃 54cm	75 時間	4.0	29	0.9	2.4	0.40	83	33
	〃 (+U) 〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.45	57	26
	〃 49cm	〃	〃	〃	1.2	3.2	0.25	115	29
	〃 (+U) 〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.28	93	26
	〃 5mg 49cm	76.5時間	4.0	29	1.2	3.3	0.28	103	29
	〃 20mg 〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.24	117	28
	〃 80mg 〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.23	86	20

7. 試料封入時における減圧度の影響　（Sℓ照射, Pb 350g, ウリジン）

Sℓ	6×10^{-5} mmHg	0.5時間	4.0	29	39	0.70	0.14	30	4.2
	1×10^{-3} 〃	0.5 〃	〃	〃	〃	0.70	0.06_1	28	1.7
	6×10^{-5} 〃	1.0 〃	〃	〃	〃	1.4	0.03_2	(80)	(2.6)
	1×10^{-3} 〃	1.0 〃	〃	〃	〃	1.4	0.01_2	(75)	(0.9)
	6×10^{-5} 〃	2.0 〃	〃	〃	〃	2.1	0	—	—
	1×10^{-3} 〃	2.0 〃	〃	〃	〃	2.1	0	—	—

8. 反跳法におけるメリット（回収率×比放射能強度 μCi/m mole）と温度の影響

試料 ＼ 照射装置 / 照射温度 / 分解温度	LTL 炉温 (約350°K)	Sℓ 水温 (約330°K)	Pn ドライアイス (約200°K)	LTL 低温 He (10～25°K)
U 608°K	35 (0.65×54)	36 (0.72×50)	13* (0.77×17)	48 (0.80×60)
UR 435°K		4.2 (0.14×30)	5.7 (0.73×18)	33 (0.44×75)
Ψ 435°K	2.0 (0.03×6)	5.8 (0.17×34)	9.0 (0.53×17)	33 (0.40×83)

この表は一番メリット値が高い実験値のみを示してあるが、照射時の温度が低い程、メリット値が大きくなる。

* ウラシルのPn照射は、これが最適條件でなく、より高い値が得られる筈。

2A1　　AB-INITIO法によるβ^--壊変の理論的研究
（オ一報）　HT，CH_3T，C_2H_5T

（＊理研，＊＊東北大理）○生田　茂＊・今村　昌＊
吉原賢二＊＊・塩川孝信＊＊

1．$T \rightarrow He^+ \beta^-$-decayに伴って、HTからは$HHe^+$イオン、アルカン－Tからはアルキルイオンが圧倒的に生成する[1]が、この相異についての理論的解釈はほとんどされていない。演者らは、非経験的分子軌道法を用いて、これらの娘イオンの基底状態のポテンシャル曲線を求めることによって、この違いを説明することができた。また、娘イオン(CH_3He^+)の励起状態の計算から，C-He結合電子の励起した娘の状態へ遷移しやすいことがわかった。

2．娘イオンHHe^+, CH_3He^+, $C_2H_5He^+$の基底状態のポテンシャル曲線は、基底関数としてGauss型関数（Whitten-basis[2], Huzinaga-5G DZ[3], STO-3G basis[4]等）を用いたLCAO-SCF-MO法によって非経験的に求めた。これらのポテンシャル曲線は、閉殻，閉殻系（R^+と He）への解離であるため、LCAO-SCF-MO法によってうまく計算することができる。

CH_3He^+イオンの励起状態は、Dunning contracted gaussian basis[5]にdiffuseな関数を加えた基底を用い、岩田らのElectron Hole Potential法[6]によって計算した。　親から娘の種々の状態への遷移は、sudden approximationが成り立つとし、確率はoverlap matrixの2乗　$P_{pd} = \langle \Phi_p | \Phi_d \rangle^2$によって求めた。ここで、$\Phi_p$, Φ_dは親の全波動関数，娘の全波動関数である。

これらの計算は、HHe^+イオンを除き，岩田氏のGaussian 70のRIKEN EDITIONによった。

3．一般に、RT分子の$T \rightarrow He^+ \beta^-$-decayによって生成するイオンの分布を解釈するためには、decayによって生成する娘イオンRHe^+の種々の状態のポテンシャル曲線を求めることが必要である。親から娘の基底状態へ遷移した場合には、娘のポテンシャル曲線として次の三つのケースが考えられる。その一は、図1のaの値が娘自身の結合解離エネルギーより小さい場合であり，その二は、aの値が結合解離エネルギーより大きい場合，そしてその三は、全く反撥型の場合である。実験結果から、HHe^+イオンはその一に，他のアルカン－Tの娘イオンはその二かその三のケースに相当するものと予想される。

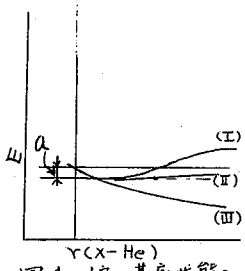


図1．娘の基底状態のポテンシャル曲線．

図2は、Huzinaga-5Gをbasisとして用いた時のHHe^+イオンの基底状態のポテンシャル曲線、図3は、STO-3G法によって求めたCH_3He^+イオンのポテンシャル曲線である。He原子が離れていくにつれてC-H結合が伸びながら，CH_3^+イオンの傘が開き、最終的にはCH_3^+イオンは平面型になる。これらの図から，予想通り，HHe^+イオンはその一のケース、CH_3He^+イオンはその三のケースに相当することがわかる。$C_2H_5He^+$イオンもその三のケースに相当するものと考えられる。このようにして生ずるCH_3^+イオンは、STO-3G法によれば最大2.34 eV（Dunning basis set

1.31 eV)の内部エネルギーをもつことになるが、大部分が運動エネルギーとなると考えられるため、ずっと小さくなるものと予想される。内部エネルギー4eV以下ではCH_3^+イオンはひき続く分解は起こさない[7]。

表1に、CH_3He^+イオンの種々の励起状態とその励起エネルギー、親からの遷移確率を示す。娘の基底状態へは約61%、そして、C-He結合電子の励起によって生成する娘状態へ遷移しやすいことが解る。これらの励起状態のポテンシャル曲線の詳細を求めることはできないが、ある部分はCH_3^+イオンと与えるものと考えられる。

表2に、HT, CH_3T, C_2H_5Tから娘の基底状態への遷移確率を示す。親分子の違いによって余り変化せず、ほゞ一定であることがわかる。

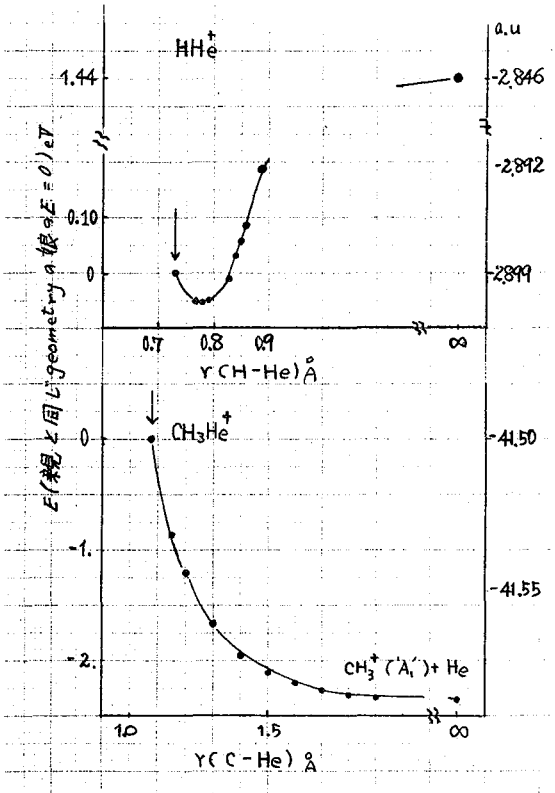


図2, 図3. HHe^+, CH_3He^+の基底状態のポテンシャル曲線

表1. 親から種々の状態の娘への遷移

Final state[a]	ΔE_m[b]	P_{pd}
ground state	0	0.6103
$1e \rightarrow 2e$	17.81	0.0076
$1e \rightarrow 4e$	18.20	0.0084
$3a_1 \rightarrow 4a_1$	21.27	0.0443
$3a_1 \rightarrow 7a_1$	23.13	0.0258
$2a_1 \rightarrow 4a_1^*$	34.18	0.0367
$2a_1 \rightarrow 7a_1^*$	35.26	0.1257

a) CH_3T : $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$
CH_3He^+ : $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1e)^4$

b) 励起エネルギー (eV)
* $\Delta E_m > IP_1(CH_3He^+)$

表2. 親から娘の基底状態への遷移確率

parent	P_{pd}
T	0.695[a]
HT	0.5708[b] 0.6280[c]
CH_3T	0.6103[a] 0.5987[c]
C_2H_5T	0.5706[c]

a): Dunning basis b) Dunning + Huzinaga 5G
c): Dunning + Huzinaga-5G DZ

Ref.
1) Chemical Effects of Nuclear Transformation. vol. I.
2) J.L. Whitten, J. Chem. Phy., 39, 349 ('63)
3) S. Huzinaga, ibid., 42, 1293 ('65)
4) W.J. Hehre et al., ibid., 51, 2657 ('69)
5) T.H. Dunning, ibid., 53, 2823 ('70)
6) K. Morokuma, and S. Iwata, Chem. Phy. Lett., 16, 192 (72)
7) S. Ikuta, et al., Chemistry Letters 1975, 289.

本講演にあたり、理研の岩田末廣氏名大教授、山寺氏に感謝いたします。

2A2　　AB-INITIO法によるβ^--壊変の理論的研究
（オニ報）　NH_2T，OHT

（理研）○生田　茂・岩田末廣・今村　昌

1．$T \rightarrow He^+$ β^--decayによって生成するNH_2He^+，$OHHe^+$イオンの基底状態のポテンシャル曲線を求めた結果、これらはいずれもきわめて大きい核間距離で小さな極小を示すが、解離してNH_2^+（^1A），OH^+（$^1\Delta$）イオンを与えるという結果を得た。また、これらの娘の励起をEHP法によって計算し、それぞれの状態への遷移確率を求め、N-He，O-He結合性電子（とHe(1S)）の励起によって生成する状態へと遷移しやすいことを明らかにした。

前報（オ一報）の結果とあわせて、出発分子系に関係なく$T \rightarrow He^+$ β^--decayによって、基底状態の娘が約60％生成すること、また、C-He，N-He，O-He結合性電子（とHe(1S)）の励起によって生じた娘の励起状態へと遷移しやすいことがわかった。

2．計算の方法はいずれも前報と同じである。これらの計算はすべてGaussian 70のRIKEN EDITIONを用いておこなった。

3．図1にNH_2Tのβ^--decayによって生成するNH_2He^+イオンの基底状態のポテンシャル曲線を示す。また、図2はOHTのβ^--decayによって生成する$OHHe^+$イオンの基底状態のポテンシャル曲線を示す。これらの図には、$(H_2N-He)^+$，$(HO-He)^+$結合の伸びに対するNH_2^+，OH^+イオンのgeometryの変化とも併せて示した。Heが離れるにつれて大きい核間距離で小さいminimumを持つ（これらはいずれも前報の図1のオニのケースに相当する）が、decay直後のエネルギーとの関連から、これらは解離してNH_2^+（^1A），OH^+（$^1\Delta$）を与えることがわかる。

表1，2には、NH_2He^+，$OHHe^+$イオンの種々の励

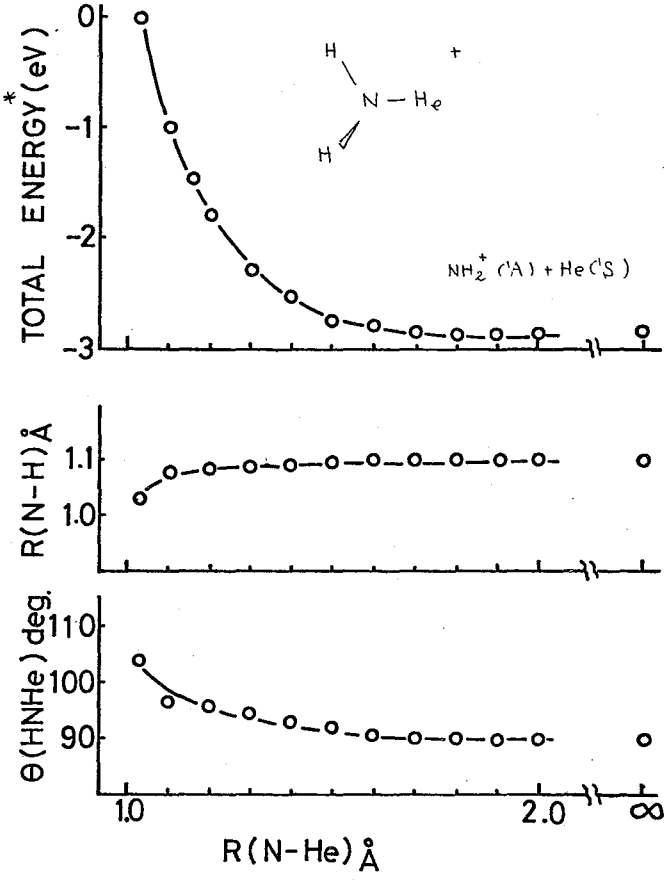


図1．NH_2He^+の基底状態のpotential curve

起状態とその励起エネルギー，親からの遷移確率等を示す。親から娘の基底状態へはいずれも全体の遷移の約60％，また、N-He，O-He結合電子（とHe(1S)）の励起によって生成する娘の励起状態へ遷移しやすいことがわかる。

前報のアルカン－Tとの結果から，$T \to He^+$ β^--decayにおいては，出発分子系によらず親から娘の基底状態へ全体の遷移確率の約60％，またC-He，N-He，O-He結合電子（とHe(1S)）の励起によって生ずる娘の励起状態へ10％以上遷移することがわかる。

これらの結果から，$T \to He^+$ β^--decay effectは、きわめて限られた領域，すなわち、トリチウムの結合に関与するところでのみ影響を与えるものと結論することができる。

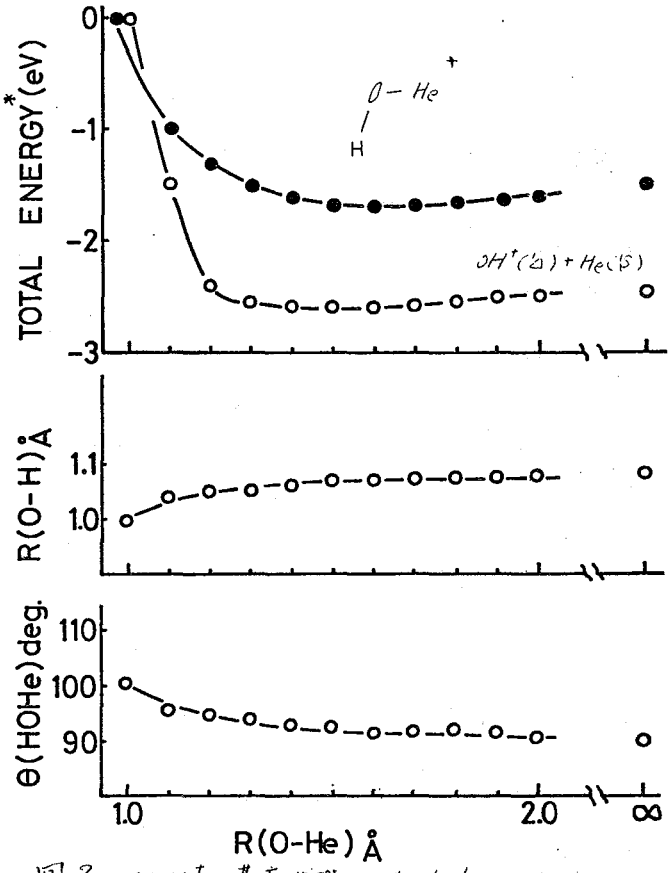


図2．$OHHe^+$の基底状態のpotential curve

表1．親から種々の状態の娘への遷移（$NH_2T \to NH_2He^+$）

Final state a)	ΔE_m b)	P_{pd}
ground state	0.0	0.6120
4a′→9a′	7.91	0.0122
4a′→5a′	12.38	0.0044
4a′→7a′	16.37	0.0097
4a′→8a′	19.57	0.0073
1a″→2a″	20.75	0.0076
3a′→5a′	22.92	0.0658
3a′→9a′ c)	26.71	0.0352
2a′→5a′ c)	36.76	0.0625
2a′→9a′ c)	39.11	0.0408

a) NH_2He^+ : $(1a')^2(2a')^2(3a')^2(1a'')^2(4a')^2$

b) excitation energy (eV)　c) $\Delta E_m > IP(NH_2He^+)$

表2．親から種々の状態の娘への遷移（$OHT \to OHHe^+$）

Final state a)	ΔE_m b)	P_{pd}
ground state	0.0	0.6235
4a′→5a′	10.93	0.0221
4a′→6a′	18.07	0.0069
1a″→2a″	20.37	0.0079
4a′→8a′	22.29	0.0052
3a′→5a′	24.04	0.0954
3a′→6a′ c)	29.04	0.0236
3a′→7a′ c)	31.18	0.0327
3a′→5a′ c)	39.95	0.0520

a) $OHHe^+$ $(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(1a'')^2$

b) excitation energy (eV)　c) $\Delta E_m > IP(OHHe^+)$

＊ 親と同じgeometryの時の娘のTotal energyを0とした。

本講演にあたり，東北大・理学部教授・塩川孝信氏に感謝いたします。

2 A 3　　四重極 mass filter による charge spectrometry の試み

(東北大理)○奥野健二・吉原賢二・塩川孝信
(理研)　生田茂・今村昌

1.緒言

1950年代の後半から，Snell，Wexler らは種々の壊変系（単原子および標識化合物など）についてその壊変に伴って生成する電荷および断片イオンの分布を charge spectrometer を用いて研究した。彼らの用いた charge spectrometer は大きな円錐型の source volume を持っており，これに標識化合物を導入し，生成した断片イオンは source volume 内にあるリング状電極によって集められ磁場によって分析されるようになっている。しかし，これらの装置では，大容量の source volume を持つために，一度に多量の標識化合物を必要とする欠点があった。これを克服するために，我々はできるだけ少量の標識化合物で長時間測定する方式を検討したが，イオンを磁場で分析しているために残留磁場の影響を受け，長時間にわたる繰返し測定は実際上不可能であることがわかった。そこで，我々は，近年発達しつつある高感度の四重極 mass filter を用い，これを charge spectrometer に組み込む方式を考えた。この四重極 mass filter は，従来の磁場掃引型質量分析計と比較して，非常に感度が高く，しかもイオンを電場で分析するため長時間の繰返し測定を安定に行うことも可能である。従って少量の標識化合物でも測定可能になると考えられる。

以下装置の概要，電子衝撃による基礎実験および CH_3CHTOH の結果を報告する。

2.装置

四重極 mass filter 型 charge spectrometer は図1に示すようにイオンを収集するイオン・コレクター，四重極 mass filter，検出部の3つの部分に分けられる。イオン・コレクターは円筒形電極と3枚の平行電極よりなっており，その容積は約500 mlである。円筒形電極には装置調整のために電子衝撃用フィラメントが取付けられている。図2には，円筒形電極に30V，3枚の平行電極にそれぞれ，24.4V，19.2V，0V を印加した時の電界分布を銀ペーストで模型的に求めたものを示す。これによると，円筒形電極内で生成したイオンは中心軸に集められ，3枚の平行電極によってさらに収束され，mass filter に導入されるもの

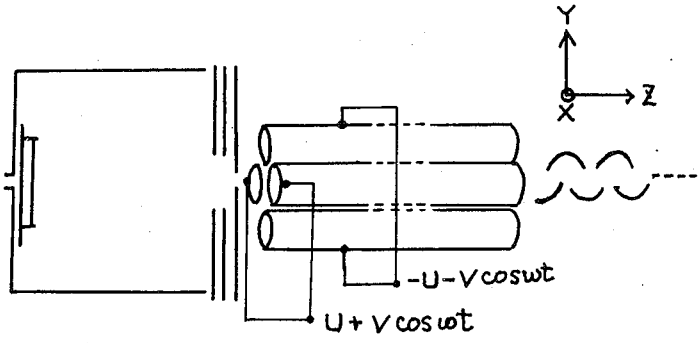
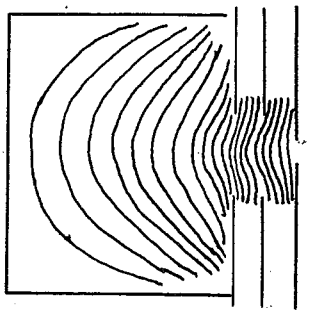


図1. 四重極 mass filter 型 charge spectrometer の概略

図2.



と考えられる。

mass filter 部分は相対して平行に配置された四本の円柱ロッド(長さ20cm)から構成されており，その対向するロッドを結線し，その各々に $U+V\cos\omega t$, $-U-V\cos\omega t$ を印加する。これによって2 filter 内に四重極電界が形成される。この四重極電界によって，イオンコレクターで集められたイオンが mass filter の Z方向に入射すると，X方向および Y方向の力を受ける。電圧，ロッド間隔，周波数のある条件のもとでは，ある特定の m/e を有するイオンのみが X，Y方向とも限定された振幅をもった軌道をたどり，mass filter を通過できる。その他のイオンは X あるいは Y方向の振幅が増大してロッドあるいは管壁に捕えられる。mass filter を通過したイオンは14段二次電子増倍管で検出される。

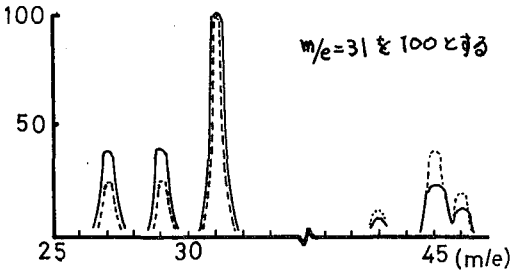


図3. C_2H_5OH のマス・スペクトル

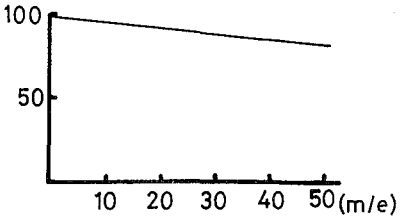


図4 感度補正曲線

3. 実験および結果

《分解能と感度の検討》 図1に示した装置を用いて，電子衝撃によって得られた C_2H_5OH のマス・スペクトルを図3に示す(実線)。この図からわかるように1マスを十分に分けられる分解能が得られた。

感度については四重極 mass filter は装置の特性上，高質量になるにつれて感度が落ちる特徴があるので，真のマス・スペクトルを得るためには感度補正を加えなければならない。我々の装置で得られたスペクトルと標準のマス・スペクトルとの比較を数種の有機化合物について行った結果得られた感度補正曲線を図4に示す。この曲線を用いて補正した C_2H_5OH のスペクトル(図3破線)は標準のマス・スペクトルと一致した。

《CH_3CHTOH の β^- 壊変後のマス・スペクトル》 C_2H_5OH の電子衝撃を行った時と同じ装置条件のもとで 100mCi/mmol の比放射能をもつ CH_3CHTOH を約250μCi イオンコレクターに導入した時得られたスペクトルを図5に示す。これによると m/e=43 と45にピークが認められたが，全体的にカウント数が少ないため定量的にイオンの分布を求めることは困難であった。そこで，現在イオン・コレクターのイオン収集効率を上げるように改良中である。

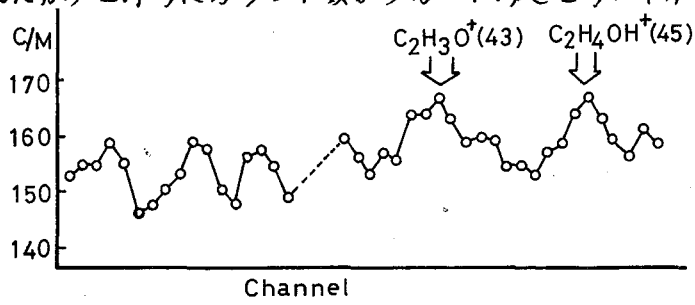


図5. CH_3CHTOH の β^- 壊変後のマス・スペクトル

2 A 4

（中　　止）

2A5　照射八酸化三ウランからの放出ヨウ素の反応性
——プロパンとの反応

（原研・東海）　立川圓造・○中島幹雄

目的　原子炉運転時、核分裂により生成する放射性ヨウ素は、原子炉の安全性に関し種々問題を提起している。これまでこの問題の解決に資する事を目的とし、燃料から放出される放射性ヨウ素の化学形および挙動に関する研究を行って来た。照射UO_2をO_2中で室温から1100℃まで昇温加熱すると、400℃、550℃および800℃付近で三段階に放射性ヨウ素が放出される。UO_2は、400℃付近でU_3O_8に酸化され、その後の放出はU_3O_8からの放出となる。本実験では照射U_3O_8を用いて、放出ヨウ素の化学形およびプロパンとの反応性を調べた。

実験　約30mgの天然組成のU_3O_8を石英アンプルに封入し、原子炉で30分間熱中性子照射する（ϕ：$\sim 3\times10^{13}$ n/cm²sec）。7～10日間冷却後、試料として用いる。実験装置を図に示す。試料は電気炉(a)に入れ加熱する。電気炉(b)と筒型ヒーター(c)は、500℃から室温までの温度勾配をつくっている。石英カラムには石英ビーズ(e)、フェロシアン化カリウム(f)、活性炭(g)を充填する。キャリアガスはHeあるいはO_2であり、その流量は40 ml/min.である。反応終了後、石英カラムを加熱装置からはずし、吸着したヨウ素の分布を測定する。測定はNa(I)シンチレーションカウンターを用い、カラムを走査する事により行なう。ガスクロマトグラフは、DOPの2mカラムを用い、20～130℃（5℃/min）の昇温分析を行なう。キャリアガスはHeで、流量は26.0sec/20mlである。

結果と考察

放射性ヨウ素の放出 —— HeおよびO_2中で照射U_3O_8を室温から1100℃まで昇温加熱（5℃/min）すると、いずれの場合も550℃付近からヨウ素の放出が始まり、800℃付近でさらに急激な放出が起る。放出されたヨウ素は各々の雰囲気で、図に示すように吸着位置が異なる。活性炭に吸着したヨウ素は、ラジオガスクロで測定した結果、>99%のヨウ化メチルを含む有機ヨウ素である。無担体^{131}Iを用いた実験では、I_2は図中(b)に吸着され、HIはフェロシアン化カリウムに吸着される。また、O_2中でヨウ素をプロパンと反応させると有機ヨウ素（CH_3I, C_2H_5I, C_3H_7I）が生成するが、I_2の系［$O_2(I_2)C_3H_8$］と、U_3O_8からの放出ヨウ素の系［$O_2(U_3O_8)C_3H_8$］とを比較すると、表に示すように各温度での有機ヨウ素の生成率はよく一致している。さらに、その生成物の分布もよく一致している。このように、O_2中でU_3O_8から放出されるヨウ素は、熱クロマトカラムの吸着位置、プロパンとの反応性ともに、無担体$^{131}I_2$の場合のそれとよく一致しており、このヨウ素の化学形はI_2と考えられる。

次に不活性ガス中でU_3O_8から放出されるヨウ素についてみると、熱クロマトの吸着位置は200～300℃の位置であり、かなり高沸点の無機化合物であると考えられる。このヨウ素の化学形としては3つの可能性が考えられる。① Castleman[1]らは

たちかわえんぞう・なかしまみきお

金属ウランとUCを用いた実験で、希ガス中で燃料から放出されるヨウ素の化学形はUI_xであると推測している。②柴[2]らはUO_2を用いて、希ガス中で放出されるヨウ素は原子状ヨウ素であるとしている。③そのほかに、他のF.P.との化合物が考えられる。このうち③については、ヨウ素の吸着位置のγ線スペクトルによれば、他のF.P.の存在は認められない事から除外できる。②については、Burns[3]らの与えたIの再結合の速度式から計算すると、この条件下ではヨウ素は、初めIとして放出されたとしても、I_2としてカラムに吸着するはずであり、この点で原子状ヨウ素とは考えにくい。従ってもっとも可能性のあるのは、マトリックスであるウランとの化合物として"UI_x"のような化合物と考えられる。

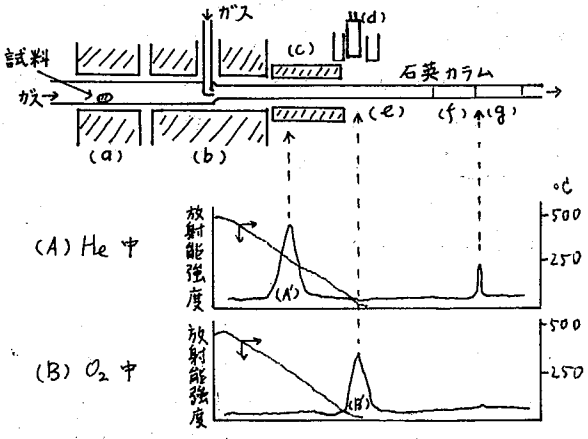
"UI_x"の反応性 —— "UI_x"はO_2と非常に鋭敏に反応してI_2になり、この反応のみかけの活性化エネルギーは6.0±0.5 Kcal/molである。この結果から、燃料体からの放出ヨウ素は空気中ではI_2として反応すると考えてよい。He中およびO_2中での放出ヨウ素の反応性を、プロパンとの反応を例にとって〔$He(U_3O_8)C_3H_8$, $O_2(U_3O_8)C_3H_8$の系〕比較してみると、表に示すように$He(U_3O_8)C_3H_8$系に於ける有機ヨウ素の生成率は$O_2(U_3O_8)C_3H_8$系に比べて全般的に高く、特に低い温度では圧倒的な反応性の大きさを示している。また、その生成物の分布にも違いが見られ、$He(U_3O_8)C_3H_8$系での主生成物は全温度領域にわたりCH_3Iである。しかし$O_2(U_3O_8)C_3H_8$系では反応温度により異なり、低い温度系ではC_3H_7Iが、温度が高くなるとCH_3Iが主生成物となる。

次にHe中に於ける"UI_x"とI_2の反応性を比較してみる〔$He(U_3O_8)C_3H_8$, $He(I_2)C_3H_8$〕。<300℃では$He(I_2)C_3H_8$系での有機ヨウ素の収率は、$He(U_3O_8)C_3H_8$系に比較して非常に低く、その比は約1/10程度である。>300℃では、$He(I_2)C_3H_8$系での収率は急激に増加するが、$He(U_3O_8)C_3H_8$系の方が依然として収率が高く、"UI_x"の反応性の大きさを示している。

有機ヨウ素の収率(%)

	反応温度(℃)				
	285	336	374	431	483
$He(U_3O_8)C_3H_8$	75	82	85	89	92
$O_2(U_3O_8)C_3H_8$	6	16	29	54	78
$O_2(I_2)C_3H_8$	4	12	23	49	75
$He(I_2)C_3H_8$	7	49	76	83	88

全流量: 40 ml/min. He またはO_2:C_3H_8=1:1



実験装置とヨウ素の吸着挙動

文献

1). TID-7641 (1963)

2). JAERI-M-5846 (1974)

3). J. Chem. Phys. 56, 3155 (1972), 51, 3414 (1969)

2 A 6　　気相 $H^{80m}Br$ − CH_4 系における核異性体転移にともなう化学的効果 ------- $CH_2=CH_2$ 添加効果

（東北大核理研）　八木益男　○近藤健次郎

§1. 緒言；　$H^{80m}Br$ を source molecule とする ^{80m}Br の核異性体転移では既報のように Kr 添加効果から娘核 ^{80}Br の有機生成物を与える再結合反応は thermal ionic process によるものであり，kinetic process の寄与は認められない。　$H^{80m}Br-CH_4$ という比較的単純な系であり，かつ有機生成物が $CH_3{}^{80}Br$, $CH_2{}^{80}BrBr$ のみであるにもかかわらず，これら生成物を与える娘核 ^{80}Br の再結合機構について充分な説明がなされていない。　これまで $CH_2{}^{80}BrBr$ の生成については HCl, HBr, H_2S などの添加効果実験から，それぞれの添加系で生成する $CH_2{}^{80}BrCl$, $CH_2{}^{80}BrBr$, $CH_2{}^{80}BrSH$ は ^{80}Br を含む precursor（前駆体）と添加物の直接的な反応によることが示された。precursor としては $^{80}Br^+$ イオンと系に多量に存在する CH_4 との反応で生成する CH_4Br^+ (collision complex ion) かあるいは ^{80}Br を含むイオン種の中和などで生成するラジカルが考えられるが，これまでの添加効果実験から $CH_2{}^{80}Br$ のようなラジカルでは $CH_2{}^{80}BrBr$ の生成が説明できない。

一方 complex ion あるいは ^{80}Br を含むイオン種の中和過程で生成が期待される $CH^{80}Br$（ブロモカルベン）を考えた場合上記 $CH_2{}^{80}BrCl$, $CH_2{}^{80}BrBr$, $CH_2{}^{80}BrSH$ の生成は添加物との直接的な反応を考えれば良く説明できる。　そこで今回はそのような $CH^{80}Br$ が系に存在するかどうかを確認するため $CH_2=CH_2$ 添加実験を試みた。　$H^{80m}Br-CH_4$ ($HBr/CH_4=0.1$) 系で $CH_2=CH_2$ 添加による各生成物の収率分布の変化から個々の生成物の生成機構について考察した。

§2. 実験；　$H^{80m}Br$ の調製は従来と同様の方法で行った。　実験に使用した試料ガスは高千穂化学 K.K. より購入した純度 99.9 % 以上のものをそのまま用いた。生成物の同定は新本 5DH ラジオガスクロマトグラフを用いて行った。試料導入の際はあらかじめフェロシアン化カリ法および抽出法によって無機生成物を除去してから行った。各生成物の相対収率はガスクロマトグラフに取り付けられている2個の GM 検出器の出力を 4K PHA に入れ MCS モードで個々の生成物の放射能を測定し，decay 補正を行い求めた。なお一部試料については従来どうりガスクロ出口で各生成物に相当する部分を捕集し，その放射能を井戸型 NaI 検出器で測定し，相対収率を求めた。

§3. 結果および考察，　^{80m}Br の核異性体転移で生成する thermal $^{80}Br^+$ はこれまでも述べて来たようにまず CH_4 と反応し collision complex ($CH_4{}^{80}Br^+$) を形成するものと考えられる。(反応 1).

$$^{80}Br^+ + CH_4 \longrightarrow CH_4{}^{80}Br^+ \quad \text{------- (1)}$$

ここで $CH_4{}^{80}Br^+$ および他の ^{80}Br を含むイオン種の中和にともなう高励起状態からの分解反応で $CH^{80}Br$ 生成の可能性も十分考えられる。　このような $CH^{80}Br$ の存在を考慮すればこれまで得られた HCl, HBr, H_2S 添加実験で生成する $CH_2{}^{80}BrCl$, $CH_2{}^{80}BrBr$ $CH_2{}^{80}BrSH$ も反応 (2) (3) (4) を考えれば良く説明される。

$$CH^{80}Br + HCl \rightarrow CH_2{}^{80}BrCl \quad \text{-------- (2)}$$

$$CH^{80}Br + HBr \rightarrow CH_2{}^{80}BrBr \quad \text{------- (3)}$$

$$CH^{80}Br + H_2S \longrightarrow CH_2{}^{80}BrSH \quad \cdots\cdots (4)$$

precursorとして$CH^{80}Br$が系に存在するかどうかを確認するため，系に$CH_2=CH_2$を添加し，$CH^{80}Br$との反応(5)で生成するc-PrBr，およびその分解生成物であるアリルブロマイド（$CH_2=CH-CH_2{}^{80}Br$, or $CH_3-CH=CH^{80}Br$）の検出をラジオガスクロマトグラフを用いて試みた。

$$CH^{80}Br + CH_2=CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH^{80}Br \end{matrix} \quad \cdots\cdots (5)$$

しかしそのラジオガスクロマトグラムからはc-PrBrおよびアリルブロマイドに相当するretention timeには全く放射能が検知されずprecursorとして$CH^{80}Br$は妥当でないものと考えられる。　図1にその実験結果を示した。　ここで$CH_2=CH_2$添加による$CH_3CH_2{}^{80}Br$の急激な収率の増加は主にthermal ^{80}Brラジカルと$CH_2=CH_2$との反応(6)によって説明されるものと考えられる。

$$^{80}Br + CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_2CH_2{}^{80}Br \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2{}^{80}Br \quad \cdots\cdots (6)$$

しかし$CH_3CH_2{}^{80}Br$の収率増加分が全てこのような^{80}Brを経由するものでなく，$CH_2=CH_2$添加による$CH_3CH_2{}^{80}Br$の収率増加がまた$CH_2{}^{80}BrBr$の収率減少と対応していることから$CH_2{}^{80}BrBr$を与えるprecursorと$CH_2=CH_2$の反応の寄与もあるものと考えられる。

今precursorとして$CH_4{}^{80}Br^+$を考えた場合，添加物との反応で直接最終生成物を与える反応はいずれも大きな発熱反応であり妥当でない。　一方$CH_4{}^{80}Br^+$とHBrおよび$CH_2=CH_2$の反応で一旦$CH^{80}Br_2{}^+$，$CH_2{}^{80}BrCH_2{}^+$，$CH_3{}^{80}Br^+$を生成する反応は大きな発熱反応であることから，まず反応(1)で生成する$CH_4{}^{80}Br^+$は添加物との反応でまず^{80}Brを含む上記イオン種を形成し，これらイオン種は中和あるいはそれに引き続いて起るH引き抜反応でそれぞれ最終生成物を与えるものと考えられる。　なお$CH_3{}^{80}Br$の生成は大部分が$CH_4{}^{80}Br^+$からCH_4へのH^+の移動反応によるものと考えられる。

図1における各生成物分布に対する$CH_2=CH_2$添加効果は以上のように$CH_4{}^{80}Br^+$と添加物HBr，$CH_2=CH_2$との競争反応によって説明できる。　また上記イオン種の中和によって生成物に蓄えられる過剰エネルギーの解消はion-clusterの形成を考慮すれば説明できる。

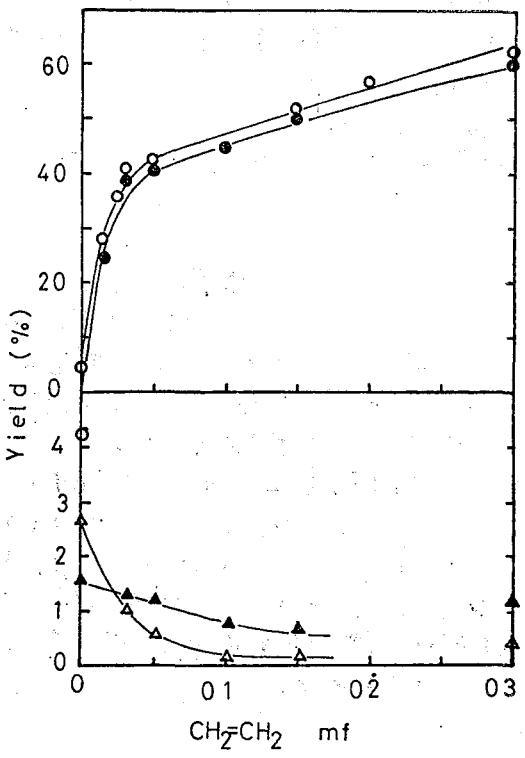
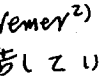
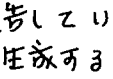


図1　エチレン添加効果（$H^{80m}Br/CH_4=0.1$）
—○—：org. yield，—△—：$CH_2{}^{80}BrBr$
—●—：$CH_3CH_2{}^{80}Br$，—▲—：$CH_3{}^{80}Br$

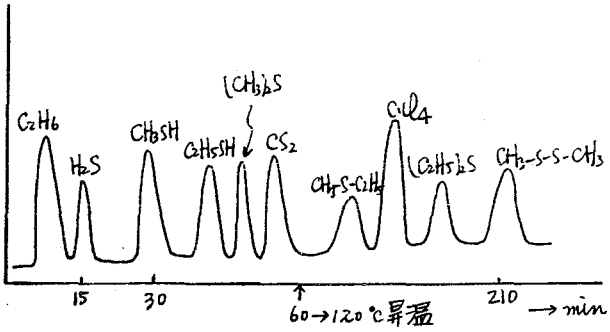
2A7　　反跳イオウ原子とエタンとの反応(2)

(北里大学)　○新澤和裕・龍幸

イオウ原子の生成法としては一般に硫化カルボニルの光分解，あるいは核反応，$^{34}S(n,\gamma)^{35}S$ および $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ が知られている。光分解によって生成するイオウ原子の反応性については既に多くの報告があるが，核反応によるイオウ原子の報告はイオウ原子の多価性および生成物の同定の困難さから極めて少い。しかしながら近年 Church[1] あるいは Kremer[2] 等が核反応で生成するイオウ原子の反応性について光化学との対比から報告している。

憲看等は $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ 過程で生成する ^{35}S 原子の液相での C-H 結合および C-C 結合への挿入反応について夫々ベンゾチアゾール（  ）および 2-メチルベンゾチアゾール（  ）を用いたときの結果について報告してきた。
これらから C-H 結合への ^{35}S 原子の挿入には高エネルギー反応および熱的な反応の双方が関与しており，その割合は熱的な反応が高い値を示し，更にこの場合には濃度による影響を大きくうけた。C-C 結合については高エネルギー反応になってのみ挿入が可能であり，その挿入の機構は直接挿入だけであると結論した。
この事実はカルベンが C-C 結合に直接挿入しないとされている事実と矛盾しない。
以上から液相での高エネルギー反応によると思われる C-H および C-C 結合への挿入の比（C-S-H/C-S-C）は 1.0～1.5 となり C-H 結合への挿入がわずかに高い値を示した。更に C-H および C-C 結合への挿入反応について気相で検討を試みたところ[3] 塩素源により各生成物の収率が異なることを見い出し，副反応を押えるためには四塩化炭素が適当であるとした。（[3]．第32春季年会 1975）
今回は C-H および C-C 結合への挿入反応をエタンを用いて気相で行い，種々の生成物との関係から検討を試みる。

〔実験〕 試薬：エタン（高千穂化学 E.K. 99.8%）2回蒸留精製したもの。
塩素源として四塩化炭素（ドータイト スペクトルゾル 99%）同様に2回蒸留したもの。
ラジカルスカベンジャーとして一酸化窒素（高千穂化学 E.K. 98%）は未精製のまま用いた。以上を石英製アンプル（4.5～5.0 ml）に脱気封入後，立教大学原子力研究所 Triga Mark II 型原子炉，F21 又は F-24 孔で1時間照射を行った。
熱中性子照射後，ドライアイス温度に保存し，分析時に室温（20～27°C）に戻した。担体として硫化水素，メチルメルカプタン，エチルメルカプタン，ジメチルスルフィド，二硫化炭素，メチルエチルスルフィド，ジエチルスルフィド および ジメチルジスルフィド（2.0～20.0 $\times 10^{-6}$ mol）を添加後，ガスクロマトグラフにより分離精製後（図-1）これを直ちに硫化水素としてその比放射能を求め，放射化学的収率は同時に熱中性子照射した塩化アンモニウムの比放射能とのてこから求めた。



G.C. 条件.
carrier H_2 10ml/min
column 3mmφ stainless
PPE-TCP-squalane 10%
(4m) (17m) (4m)
on celite 545
detector TCD

図I 種々のイオウ化合物のGC分離

表I. 種々のイオウ化合物の放射化学的収率

[結果]

	分圧 (Torr)			生成物 (%)						
全圧	C_2H_6	CCl_4	NO	H_2S	CH_3SH	C_2H_5SH	$(CH_3)_2S$	CS_2	CH_3-S-C_2H_5	$(C_2H_5)_2S$
500	410	90	—	2.2±1.3	0.6±0.2	2.7±0.3	0.3±0.2	0.2±0.1	n.d	1.2±0.1
473	370	80	23	2.0±0.3	n.d.	0.5±0.0	0.2±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0	0.2±0.0
465	340	75	50	0.1±0.0	n.d.	0.7±0.1	—	0.0±0.0	0.0±0.0	0.3±0.0
600	490	110	—	2.1±0.6	0.7±0.1	2.4±0.8	0.1±0.1	n.d.	n.d.	1.0±0.1

* n.d. 検出できなかった結果 —：実験しなかったもの

表Iから明らかなようにエチルメルカプタンはスカベンジャーの存在に影響をうけているが、C-C結合への挿入ではスカベンジャーの存在により大きな差違は認められなかった。このことは先のベンゾチアゾールおよびメチルベンゾチアゾールへの挿入反応と同様にC-H結合への挿入には熱的な反応が大きく寄与しているように思われる。更にC-C結合への挿入はCH_3SHやCH_3S-C_2H_5の収率が低く更にCH_3SHがスカベンジャーの存在により押えられることから下記の挿入反応が考えられる。

$$C_2H_6 + {}^{35}S \longrightarrow CH_3\cdot S + C_2H_5$$
$$C_2H_6 \xrightarrow{\gamma} CH_3\cdot + CH_3\cdot$$
$$CH_3S\cdot + \cdot H_3C \longrightarrow CH_3S\cdot CH_3$$

ラジカルによる機構は考え難い。

$$H_3C-CH_3 + {}^{35}S \longrightarrow H_3C-S-CH_3$$

直接挿入による生成である。

今後更に各生成物の生成機構について詳細に検討し特にC_2H_5SHと$(C_2H_5)_2S$について圧力依存による生成の変化がどの様になるか興味あるところである。
尚C-HおよびC-C結合への挿入の比は統計的処理をC-H結合に施した場合次の様になった。

observed: $C_2H_5SH/(CH_3)_2S = 1.5$　　ホット過程によるもの $C_2H_5SH/(CH_3)_2S = 0.5$

1) L.B. Chuch and F.S. Rowland, Radio chim Acta. 16 55 (1971)
2) L.N. Kremer and L. D. Spicer J. Amer. Chem Soc. 97 (1975)

2 A 8　　^{144}CeDTPA化合物のβ壊変にともなう化学的効果

（阪府放中研）　○朝野武美・谷口節男

1　これ迄、液相系や氷結系での放射性金属イオンを含むキレート化合物におけるβ壊変にともなう金属－配位子間の結合解裂機構をしらべてきた。その結果，結合解裂によって生じた解裂片（金属イオンと配位子）が互いのイオンの静電場から脱出する過程，双生イオン対再結合反応，配位子片の添加された金属イオンによるスキャベンヂ反応や金属イオン片と錯体間のホットな同位体交換反応等が起きていることが推論された。ここでは，^{144}CeDTPA 錯体を用いて，結合切断率に対する粘度依存性，Ce(III)イオン添加効果及びCeDTPA 錯体濃度依存性をしらべ，解裂片の化学的挙動をさらに検討した。反応図式はおよそ次のようになる。

$$^{144}\mathrm{CeDTPA}^{2-} \xrightarrow[t_{1/2}=284\mathrm{d}]{\beta\text{-decay}} {}^{144}\mathrm{Pr}^{3+} \left(\xrightarrow[t_{1/2}=17.3\mathrm{m}]{\beta\text{-decay}} {}^{144}\mathrm{Nd}^{3+}\right) + \mathrm{DTPA}^{5-}$$

2　^{144}CeDTPA 水溶液を pH 6.5，0℃，15℃又は25℃下で，結合解裂によって得られる^{144}Prイオン量が放射平衡のため一定になる130分間放置した。その後，直ちに溶液をカチオン交換樹脂柱に通し，錯体部分と金属イオン部分を分離した。結合切断率は，使用した錯体溶液中の放射平衡における^{144}Prの放射能に対する，樹脂中に含まれていた^{144}Prの放射能の百分率として求めた。測定機はNaI シンチレーションカウンターを用いた。樹脂中に含まれていた^{144}Ceの寄与は decay analysis により除くことができた。実験を行った反応系は上記のものを含めて表1に示す9種類であった。それらは水溶液、グリセリン溶液やアルコール溶液であり、さらにそれぞれ

表 1.　反応系の種類

		^{144}CeDTPA 反応液中の添加物組成（gly：グリセリン，alc：アルコール）				
		Aq. Soln	40 wt % gly. Soln	29 wt % gly Soln	19 wt % gly. Soln	35 wt % alc. Soln
Ce^{3+} 濃度 (M)	1.0×10^{-5}	1－a	1－b	1－b′	1－b″	1－C
	0 *)	2－a	(2－b)	(2－b′)	(2－b″)	2－C
	0	3－a	(3－b)	(3－b′)	(3－b″)	3－C

＊：反応液をカチオン交換樹脂柱に通す直前にCe(III)イオンを加え 1.0×10^{-5} M とした。　（　）：未実験

にCe(III)イオンを加えたもの、反応液の分離操作の直前で加えたもの又は加えなかったものである。溶液組成と温度との組合せにより溶液粘度は 0.9 centipoise から 8 centipoise 迄変わる。溶液の pH は混合前で 6.5±0.1 であった。

3　粘度依存性の結果を図1に示す。1－系では，切断率が粘度に対して減少しているが，2－，3－系では増加している。粘度の高い所で、1－，2－両系の値が近づく。本実験系で生じる解裂片濃度は極少であるため解裂片間の体積再結合反応（反応物質の半減期：300 hr）は無視できる。従って，1. で述べた諸反応が考えられる。一方，溶質間距離は，溶質のモル数を体積で除算すると，10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} M でそれぞれ 120, 250, 550 Å となる。双生イオン対（Pr^{3+} と $DTPA^{5-}$ と仮定）の O－length（Onsager length）は室温，水中で 105 Å と算出される。Onsager理論式

あさのたけよし・たにぐちせつお

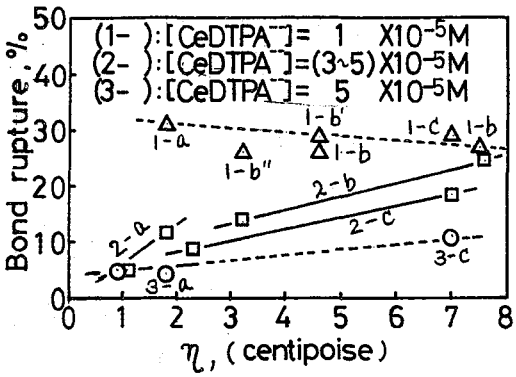


図1. 粘度依存性

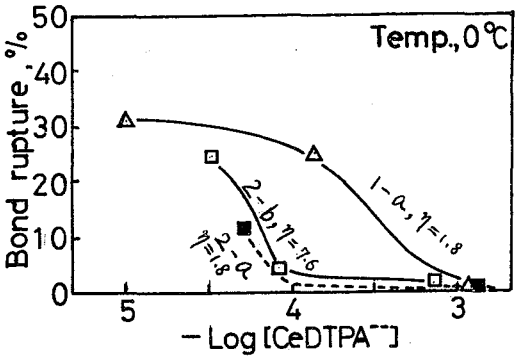


図2. 錯体濃度依存性

によると，0−length の 1/2 で9割のイオンが引きもどされ，10倍で逆に9割が解裂してしまう。2−や3−系の切断率が低いことから，解裂片間距離が0−length 附近であることが推察される。さらに，1−系の Ce(III)イオン濃度は 10^{-5}M であるが，その切断率は2−,3−系よりも高いということは，^{144}Prイオン片−配位子片間距離が0−length 附近とすればスキャベンジャー効果によると考えるのは妥当である。2−系で粘度依存性がみられるのは，解裂片の拡散速度が粘度に逆比例するため再結合反応速度が遅くなることによるものと考える。1−系の切断率から2−系の切断率をそれぞれの粘度に対して差引いたものは，次第に小さくなっている。これは Ce(III)イオンによる配位子片のスキャベンジ反応の粘度効果による減少と考えられる。2系と3系の結果の相違は、キャリヤーフリーの^{144}Prイオンの分離が定量的でなかったことが考えられる。

錯体濃度依存性の結果を図2に示す。錯体濃度が高くなると切断率が低下する結果は、水結系の実験で得られており、ホットな交換反応によるものであると考えたが、同様な結果が液系においても得られた。スキャベンジャー反応と交換反応は，それぞれの相手の解裂片は配位子片であり^{144}Prイオン片である。両反応は，従って，お互いに影響を及ぼさないであろう。しかるに，1−系の方が2−系に比べて，切断率の低下が現われる錯体濃度が高い。Ce(III) イオンがホットな交換反応を妨害していることが考えられる。ホットな交換反応機構とは別な考え方として，CeDTPA 錯体（−Log K = 20.5）の解離−錯化反応が錯体濃度の増加とともに増加するが，そのことが遊離の^{144}Prイオンの減少に関係していることもある。

2A9　光照射したアセチルアセトナト錯体の有機溶媒中における反応（第2報）トリスアセチルアセトナトコバルト(III)のベンゼン中における光化学反応および反跳化学反応との比較

（東大・理）　○西　保夫・富永　健

演者らは、さきに光照射したトリスアセチルアセトナトコバルト(III)のベンゼン溶液中における$Co(acac)_3$再生成反応に対する種々の金属アセチルアセトナト錯体の添加物効果を分光光度定量により定性的に研究し、中性子照射したトリスアセチルアセトナトコバルト(III)のベンゼン溶液中における添加物効果と同様の傾向を示すことを明らかにし、これらの溶液中における反応機構の推定を行った[1]。本報では、前報よりも希薄な溶液中の$Co(acac)_3$再生成反応についてさらに定量的な検討を行うために^{60}Coで標識したトリスアセチルアセトナトコバルト(III)を合成し、そのベンゼン中の光化学反応に対する添加物効果、照射時間・雰囲気の効果などを研究し、中性子照射した錯体溶液中における反応との比較において反応機構の推定および速度論的解析を行った結果を報告する。

<u>実験方法</u>　塩基性炭酸コバルトを中性子照射し、これから出発して^{60}Coで標識したトリスアセチルアセトナトコバルト(III)を合成した[2]。

2×10^{-3} M $Co(acac)_3$ベンゼン溶液約30 mlを石英容器（照射面30×42 mm，厚さ23 mm）中で超高圧水銀灯（280～600 mμ）を用いて20分光照射したのちベンゼンで約2倍にうすめ、その溶液より分取したaliquotに金属アセチルアセトナト錯体を溶解したエタノールを体積で約10％添加したもの（一部はAr置換）を一定温度（30℃, 40℃, 50℃, 60℃）で種々の時間放置し、0.8％硫石酸ナトリウムカリウム－3％EDTA水溶液を用いて溶媒抽出を行い、井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターで水相およびベンゼン相の放射能を測定した。また、照射面10×50 mm，厚さ10 mmの石英容器を用いて、2×10^{-3} M $Co(acac)_3$ベンゼン溶液約4 mlを種々の時間光照射し、分解率を求めた。

<u>結果および考察</u>　光照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液に種々の金属アセチルアセトナト錯体を添加し、一定温度に保ったのち再生成した$Co(acac)_3$の収率（はじめに光分解した量を100とする）を放射能測定により求めると、放置時間とともに再生成率は増加することがわかり、初期の段階では急激に増加し、放置時間の増大ともに

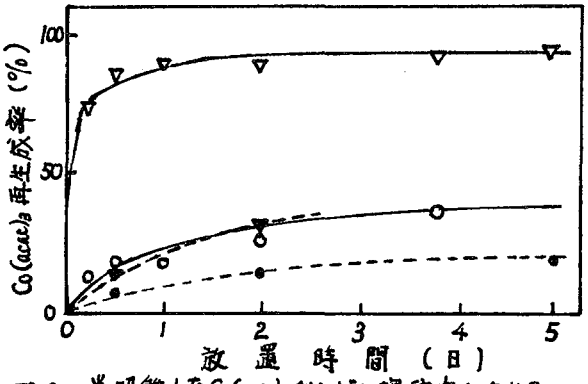


図1. 光照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液中における$Co(acac)_3$生成反応に対する雰囲気の効果（50℃）

[-○- 無添加, 空気中　-▽- $+Mg(acac)_2$, 空気中
-●- 無添加, Ar中　-▼- $+Mg(acac)_2$, Ar中]

にしやすお・とみながたけし

に徐々にプラトーに近づく曲線が得られた。（図1に無添加と$Mg(acac)_2$添加の例のみ示す。）このような$Co(acac)_3$再生成に対する金属錯体の添加物効果は、Al, Ni, Zn, Mgのアセチルアセトナト錯体の順に大きくなり不安定な金属錯体ほどこの反応に寄与することを示している。また温度が30℃ ⟶ 60℃と高くなるに伴い、$Co(acac)_3$再生成反応はすみやかになる傾向にある。図2に$Co(acac)_3$の再生成率のプラトー値と温度との関係を無添加および種々の金属アセチルアセトナト錯体添加の場合について示す。どの金属アセチルアセトナト錯体を添加した場合にも温度上昇に伴い、プラトー値が高くなることがわかる。これらの結果は中性子照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液中における添加物効果の結果と同様の傾向である。$Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$ 添加の場合は他の添加物とやや異なった傾向を示す。これは、光分解した化学種の反応に、同濃度程度存在する添加物$Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$から$Co(acac)_3$が生成する反応が加わり、添加物が単に配位子移動の反応のみに寄与するのではないためと思われる。つぎに反応容器中をAr置換し反応に対する雰囲気の効果を検討した（50℃）。図1に示すようにAr雰囲気での$Co(acac)_3$再生成率（上限）は空気中での約半分となり、酸素の効果が認められ、再生成反応に酸化反応が寄与していると推定される。光照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液中には$Co(acac)_2$のほか$Co(III)$の光分解生成物が存在すると思われる。この結果は中性子照射の場合[3]と同様の傾向である。各温度における無添加の場合の結果を用いて速度論的な解析を行い活性化エネルギーを求めると、約8～11 kcal/mol·deg となり、これは中性子照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液における$^{60}Co(acac)_3$再生成反応の値16～18 kcal/mol·deg. に比べて小さい。これらの結果から、光照射・中性子照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液中では、すでに報告したように[1,3]、$[Co^{II,III}(acac)_2]$を経由する同様な再結合反応がおこっていると思われるが、光分解と反跳反応では最初に生成する化学種が必ずしも同じでないため、反応のすすみ方に差異が生ずるものと思われる。

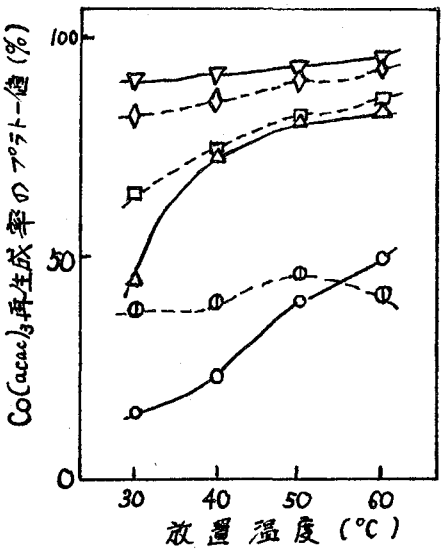


図2. 光照射した$Co(acac)_3$ベンゼン溶液における添加物効果の大きさと温度の関係

○	無添加	△	$Al(acac)_3$
□	$Ni(acac)_2 \cdot 2H_2O$	◐	$Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$
◇	$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$	▽	$Mg(acac)_2$

1) Y. Nishi, T. Tominaga : Radiochem. Radioanal. Letters, 24, 249 (1976)
2) Inorg. Synthesis 5 188
3) T. Tominaga, Y. Nishi, E. Motohashi : Radiochem. Radioanal. Letters, 18, 15 (1974)

2 A 10　　Hofmann 型包接化合物系における反跳 ^{82}Br 原子の化学的挙動
——希釈系

（熊大工）○岸川俊明・遠山晋一・小川頼之・占部則明
（九州東海大）四宮知郎

1　包接化合物は，原子又は分子が結合してできた3次元構造（host 格子構造）の内部に適当な大きさの空孔があり，その中に他の原子又は分子（guest 分子）が一定の組成で入り込んで特定の結晶構造をつくっている物質である。

演者らは先に[1]ブロモベンゼン類を包接する包接体をつくり，$(n,\gamma+I.T.)$ 反応により生成した ^{82}Br 原子の化学的挙動をブロモベンゼン類固体の場合と比較した。今回は，guest 分子にブロモベンゼン又は p-ジブロモベンゼンを含む希釈系をとりあげ，希釈系における $^{81}Br(n,\gamma+I.T.)^{82}Br$ 過程により生成した反跳 ^{82}Br 原子の化学的挙動に及ぼす guest 分子の組成の影響を検討した。

2　実験　2.1. 試料. (1) host 錯体. ジチオシアナトテトラキス4-メチルピリジンニッケル(II) $[Ni(4\text{-}Mepy)_4(SCN)_2]$ は $NiCl_2$ および KSCN の水溶液に $4\text{-}CH_3C_5H_5N$ を添加することにより生成した淡青色沈殿を風乾することにより得られた。(2) guest 分子が包接された錯体. guest 分子－希釈剤（メタノール，ノルマルヘプタン，メチルセロソルブ）の熱溶液に (1) のメチルセロソルブ熱溶液を加え，冷却し沈殿を析出させるか，又は guest 分子－希釈剤の溶液に (1) の host 錯体を懸濁させたのち溶媒を沪別することにより，guest 分子と host 錯体との組成比が異なる試料が得られた。その組成は X 線回折法，蛍光 X 線分析法，放射化分析法等によりしらべた。

2.2. 中性子照射. 照射は KUR 気送管（$\Phi_{th}=2.34\times10^{12}\ n\cdot cm^{-2}sec^{-1}$）によりドライアイス温度で2分間照射し，同温度で1～1.2時間放置し，生成した ^{82m}Br を壊変させた。

2.3. 化学処理及び放射能測定. 試料は4-メチルピリジンに溶解したのち，ベンゼン－Na_2SO_3 水溶液で溶媒抽出した。水層の臭化物イオンは $AgNO_3$ により沈殿させた。有機層は HCl(1:1) で更に水溶性成分を溶媒抽出した。得られた3層の放射能を測定したのち，有機層の一部についてキャリヤーを加えたのち分取がスクロマトグラフ法により各成分に分離した。^{82}Br 放射能は Ge(Li) 検出器つき波高分析器により測定した。

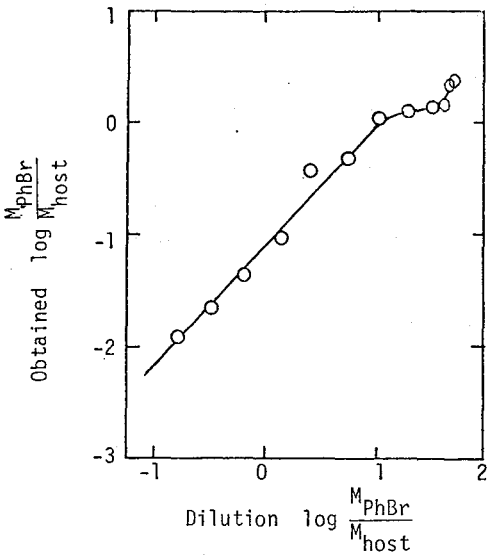


図1　希釈系における配合比と生成組成

3　結果および考察　各希釈系の粉末 X 線回折図における回折線は，guest 分子の包接により低回折角度側に移動した。

きしかわとしあき・とおやましんいち・おがわより゛ゆき・うらべのりあけ・しのみやちろう

ノルマルヘプタンを希釈剤として調製したブロモベンゼン－host 錯体配合比と組成比との関係を図1に示す。メチルセロソルブを希釈剤とした場合には，生成組成比に若干の違いがみとめられた。

PhBr－host 錯体系――ノルマルヘプタンを希釈剤として調製された包接系における生成物分布を図2に示す。Na_2SO_3により抽出される成分（$^*Br^0$, $^*Br^-$）は PhBr 組成比に関係なく 85～90％であった。HCl により水層に抽出される成分（4-Mepy$^*Br_n$）も組成と関係なく 8～10％の収率を与えた。Br 置換収率および水素置換収率は PhBr/host錯体比が小さくなると急激に減少したのちほぼ一定の収率を示した。収率をブロモベンゼン固体における場合と比較すると，いずれも固体の場合の 1/7～1/20 および 2/11～1/17 と非常に低い値であった。

PhBr－PhH－host 錯体系――$^*Br^-$＋$^*Br^0$収率は PhBr 組成に関係なく～85％であり PhBr－host 錯体の場合とほぼ同程度の収率を示した。Mepy$^*Br_n$成分は希釈度が大きい場合には若干増加する傾向を示した。Σ organic 収率は PhBr－host 錯体系とやや異り，希釈度が大きくなるにつれてゆるやかに減少した。これに対応して Br 置換収率，H 置換収率もゆるやかな減少の傾向を示し，PhBr 濃度 0 への外挿値はいずれも 0％であった。

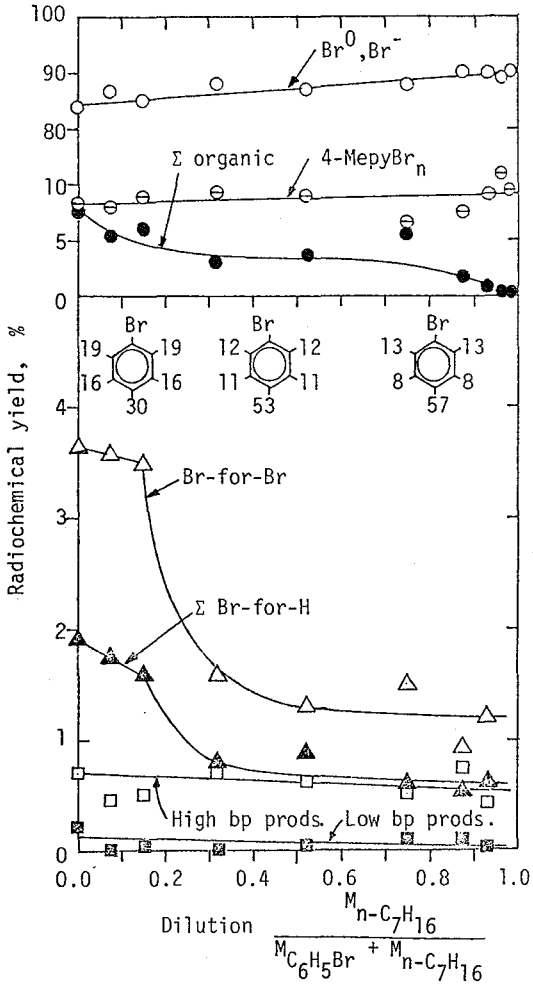


図2. ノルマルヘプタンを希釈剤として調製した PhBr－host錯体系における生成物分布

PhBr－PhH 溶液系――包接系と比較のため，$^{82m}Br(IT)^{82}Br$過程による生成物分布を標記の系について得た。ただし，反跳源は $SbBr_3[(n,r)^{82m}Br]$ である。PhBr 収率は PhH モル分率 0.9 までは 22.5％からゆるやかに減少し（～19％），0.9 以上で急激な減少がみられる。モル分率 1.0 すなわちベンゼン中において～10％の収率を与えた。

これらの結果を比較すると，反跳原子の残エネルギー，再結合反応過程が guest 分子の比較的近傍においておきていることが示唆される。

1) 第19回放射化学討論会，福岡（1975）

2 A 11　　Te 核分裂生成物の化学形態

（京大原研）　西　明太・藤原一郎・今西信嗣・○森山裕丈

序）硝酸ウラニール希薄水溶液を原子炉照射した場合に核分裂で直接生成する部分の多いTe同位体（^{134}Te, ^{133m}Te, ^{131m}Te）の化学形態については既に報告した[1]。引き続き、硫酸酸性の場合について調査したので報告する。

なお、親核Sbからの流山込みの大きい（40～60%）Te同位体（^{131g}Te, ^{132}Te, ^{131g}Te）の化学形態についても興味ある結果を得たので比較検討する。

実験）実験条件は、硝酸を硫酸に変えたのみで他は今までと同様である。今回も二次的な放射線誘起反応をみつもるためにTe(IV)の担体を試料に加えた。

結果と検討）

① 放射線酸化について

炉内放射線および核分裂片によるTe(IV)の放射線酸化について得られた結果を図1,2に示す。図1の吸収線量は同時照射した脱気鉄線量計によるものであり、^{60}Co等価とした。また、図2のG値は核分裂片の平均運動エネルギーを168.3 MeVとして求めたものである。反応機構はM. Haissinsky等[2]によって提唱されている。

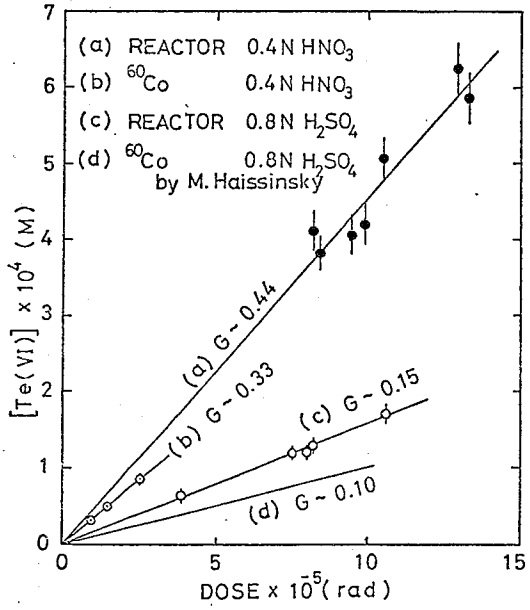


図1. 炉内放射線によるTe(IV)の酸化

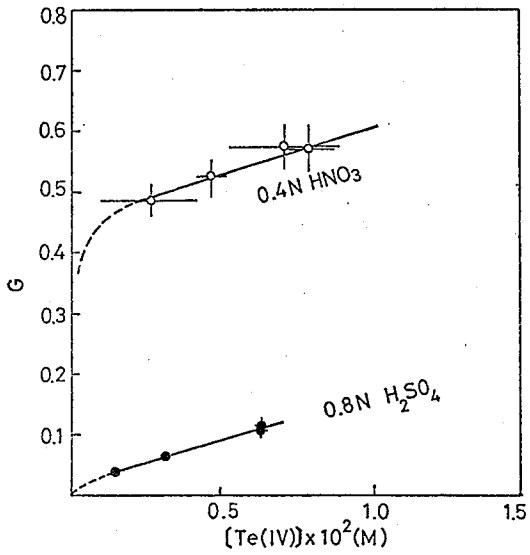


図2. 核分裂片によるTe(IV)の酸化

② ^{134}Te, ^{133m}Te, ^{131m}Teについて

核分裂で直接生成する部分の多いこれらのTe同位体の化学形態についての結果を

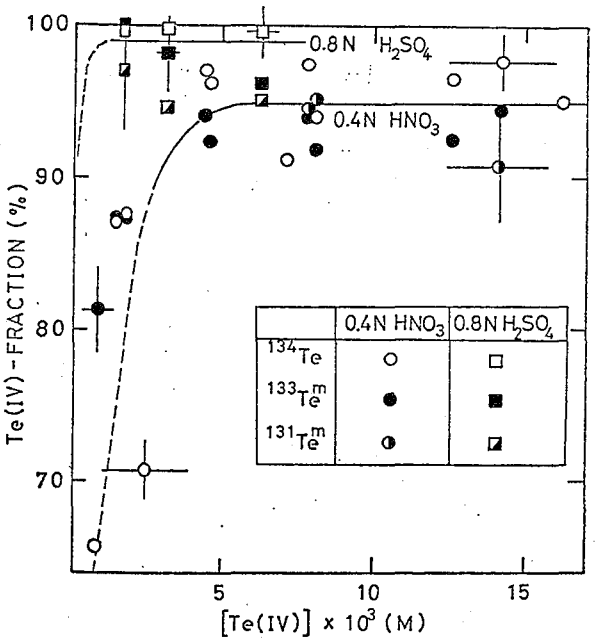


図3. 核分裂で直接生成するTeの化学形態

図3に示す。横軸は[Te(IV)]であり、縦軸はTe(IV)としてのfractionであるが、SO_4^{2-}系ではNO_3^-系で認められるような濃度効果は現られず、ほとんど全てがTe(IV)として生成するという結果となった。こゝで濃度効果が認められないのは核分裂片飛跡に沿ったradical sheath中でOH, H両radicalがほとんど再結合し、一旦Te(IV)となった核分裂片を酸化することがないからである。それに反して、NO_3^-系では、

$$H + NO_3^- \longrightarrow NO_2 + OH^-$$

の反応のためHが消費され、再結合できないOHがsheathから拡散し、radical scavengerとしてのTe(IV)担体の濃度が小さいと拡散距離が大きく、核分裂片が酸化されることになると考えられる。以上のように、核分裂片の化学形態は核分裂片自らが形成したradicalによっても影響され得ることが明きらかとなった。よってこの種の研究には放射線化学の知識が不可欠であることがわかる。

③ ^{133g}Te, ^{132}Te, ^{131g}Te について

これらの同位体は親核Sbのβ崩壊による流れ込みが大きく、化学形態はβ崩壊の際の化学効果を大きく反映していると考えられる。これらは②の場合と違ってかなりの部分がTe(VI)として生成した。こゝで核分裂で直接生成する部分収率はTe(IV)であるとして、親核Sbのβ崩壊で生成するTeのTe(IV)としての収率を求めた結果、表1となった。表から、Te(IV)としての収率が同位体によって相違することは明きらかである。問題となるのは親核Sbの化学形態であるが、^{131}Sbについて調査した結果、無担体の場合照射中は放射線酸化のためほとんど全てSb(V)となっているようであり、他の同位体も恐らく同様であろう。参考のため、β崩壊の最大反跳エネルギーを示すが、あるいはこれに依存しているのかもしれない。

Table. 1. Fraction of Te nuclides formed by β-decay as Te(IV).

Nuclide	^{131g}Te	^{133g}Te	^{132}Te
0.4N HNO_3	0.30 ± 0.10	0.35	0.60
0.8N H_2SO_4	0.35	0.60	0.75
Maximun recoil energy (eV)	19.6	unknown	54.2

1) 西ら, 第19回放化討論会予稿集, 52 (1975)
2) M. Haissinsky et al., J. Chim. Phys., 63, 1093 (1966)

2 A 12　　エネルギー 1～1.5 MeV のα線小線源の試作

（原研）　○加藤岑生・工藤博司・田中吉左右・天野　恕

1、目的

α線は、その強い電離能を利用して、静電気除去，厚さ計，励起X線分析のように各方面に広く使用され，強度は10^{-2}～10^{2}mCi のものが市販されている。これらのα線源のエネルギーは 4~6MeV で，エネルギー幅もまちまちである。さらに核種によっては，γ線を放出し、使用時にしゃへいを必要とする。

最近，井上ら[1]は，α粒子入射によるトカマク型装置のプラズマ電流密度分布測定法を考案した。これには、α線の平均ビームエネルギーが1.5MeV，エネルギー幅が数%で，γ線を放出しないものが必要である。

われわれは、α線源用核種として、^{210}Poを選び，市販の^{210}Pb－^{210}Bi－^{210}Poの3規定硝酸溶液を入手し、銀板上に^{210}Poを自発析出させ，銅膜で密封するとともに，α線エネルギーの減速を試みた。

2、実験

The Radiochemical Centre（英）のLEAD-210の3規定硝酸溶液 1mCi を購入し、使用した。銀板は、石福金属社製銀板（直径6mm，厚さ0.1mm）を使用した。

まず、^{210}Poの銀板上への自発析出条件を検討した。放射平衡にある^{210}Pb硝酸溶液50μlずつを5~10mlの硝酸溶液に分取し、希釈ののち，自発析出に使用した。銀板は，あらかじめ水，アセトンで超音波洗浄し、蒸留水中に保存した。使用直前に取り出し，裏面にパラフィンを塗布し、10ml容量のバイヤル瓶の底におき，試料溶液1mlを注入し、密栓をして放置した。一定時間経過したのち銀板を取り出し、水洗ののち、ステンレス皿にのせ、風乾し、測定試料とした。一方、溶液の1部(50μl)をステンレス皿に採取し、デシケーターで乾燥し、測定試料とした。放射能測定には，P.Rガスを用いたα線およびβ線計数効率既知の2π比例計数器を使用した。

つぎに、自発析出した^{210}Po上への銅電鍍を試みた。銅電鍍の前処理として、裏面に塗布したパラフィンと付着している^{210}Poを除去するために、^{210}Poを自発析出させた銀板をアセトンで超音波洗浄した。使用したアセトンは、ステンレス皿に採取し、風乾ののち測定し、洗液中に^{210}Poが認められなくなったことを確認して、銅電鍍を行った。銅電鍍中に自発析出した^{210}Poの電解溶液中への溶出の有無を、硫酸銅浴，シアン化銅浴およびホウフッ化銅浴について、それぞれ検討した。溶出した^{210}Poの量は液体シンチレーション計数法で求めた。液体シンチレーターとして、ジフェニルオキザゾール（PPO）を含むトルエン－エタノール混合溶媒(10:2)を使用した。

銅電鍍した銀板は、スミヤーテストで表面汚染のないことを確認したのち、カネビニール膜でおおい、α線スペクトロメーターで測定した。α線スペクトロメーターは、表面障壁型シリコン検出器（金蒸着，20cm²）を使用した。

かとうみねお・くどうひろし・たなかきちぞう・あまのひろし

20 → 7.2

3、結果および考察

試料溶液（^{210}Pb）が1規定硝酸溶液のさいの^{210}Poの銀板上への析出の時間的変化を図1に示す。亀本らの結果[2]と比較すると析出速度が非常に遅い。これは、撹拌していないためと思われる。硝酸濃度の異なる試料溶液についても検討したが、1規定硝酸溶液の結果と比べてさらに良い結果は得られなかった。とくに，3規定以上の硝酸濃度では銀板が溶解し、析出率の測定が不可能であった。また、銀板上には^{210}Pbおよび^{210}Bi（いずれもβ線を放出）の析出を考えなくてはならない。比例計数器でβ線の測定によりこれを検討したが、硝酸濃度が低いと^{210}Pbあるいは^{210}Biの析出を伴った（たとえば0.1規定でβ線計数値の1.5%が銀板上に認められた）．そこで試料溶液の硝酸濃度を1規定に定めた．

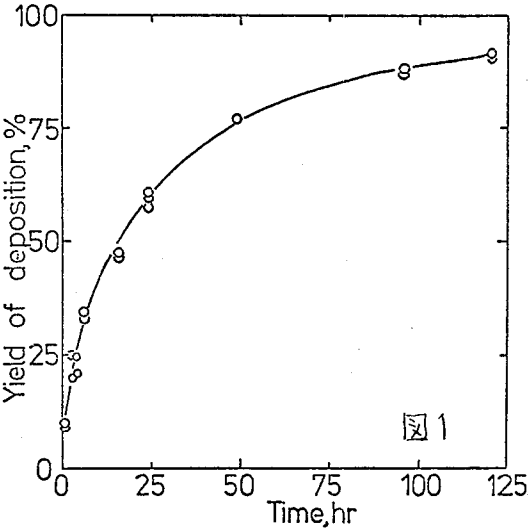


図1

銅電鍍に関する予備実験によれば，硫酸銅浴およびシアン化銅浴を使用したばあい、いずれも　電解浴中に^{210}Poが溶出し、エネルギーを減速したα線源の調製は不可能であることがわかった。これにたいし、ホウフッ化銅浴を使用したばあい^{210}Poの溶出が認められず，良好な結果が得られたので銅電鍍浴として、ホウフッ化銅浴を採用した．

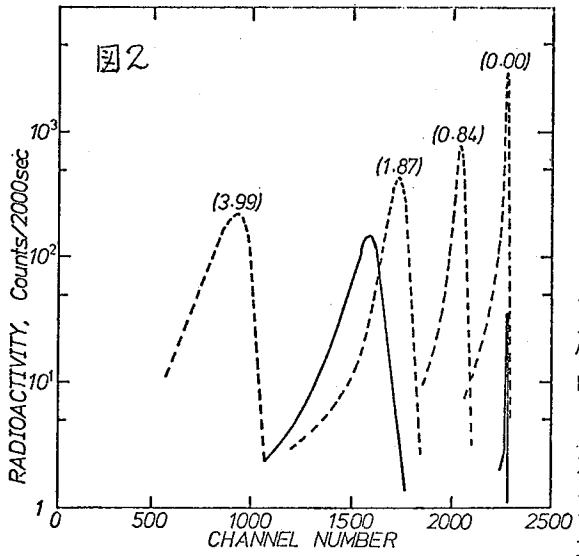


図2

銅電鍍後の^{210}Po小線源のα線スペクトル分布を図2中の実線で示す。また、アルミニウム吸収法により、純粋な^{210}Poを用いて得られたα線スペクトル分布を図2中の破線で示す。図2中の破線のピーク上の数値はアルミニウム吸収板の厚さ（mg/cm²）を示す。

この両者の比較から，二つの問題点が認められる。すなわち，1つは、α線エネルギー分布の広がり（半値幅の増加）である。もう一方は、おそらくピンホールに起因すると思われる^{210}Poのα線5.3MeVの随伴である。これに対して、銅電鍍における電流密度，電解浴組成，温度などの多くの因子が寄与するものと考えられる。これらの検討結果について報告する。

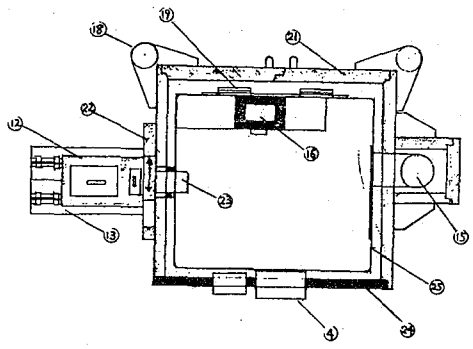
1) S. Kawasaki, K. Inoue, and T. Takeda, JAERI-M 5146 (1973).
2) Y. Kamemoto and T. Tanifuji, Japan Analyst, 15, 62 (1966).

2 A 13　　簡易α・γ鉛セル

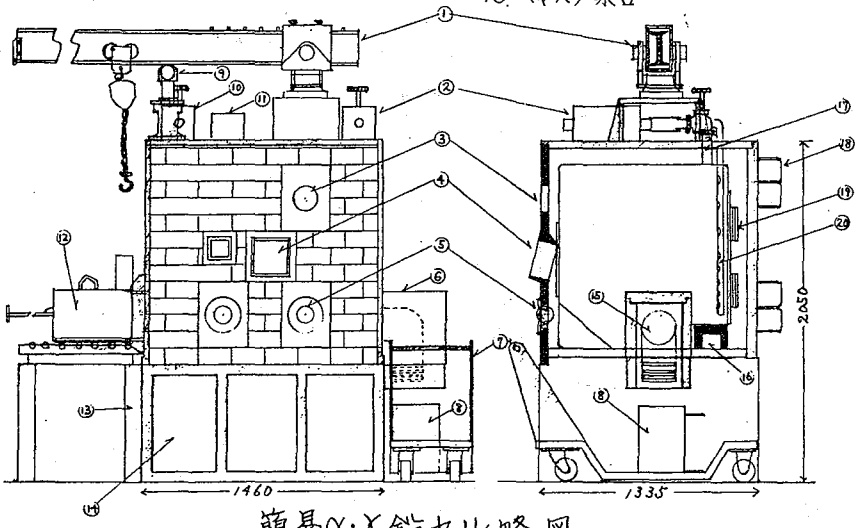
（原研東海）○上野　馨．佐川千明・星　三千男・斉藤　昭
大内金二・　（東京学芸大）渡辺賢寿

1. はじめに　　熱中性子束～3×10^{14} $n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$の材料試験炉を用い，$^{241}Am$（10～50mg）を1～2年間照射して$^{249}Bk$，$^{252}Cf$の合成を計画し昭和44年より照射を開始した。逐次中性子捕獲および核壊変による合成の過程で生成する核種の中には核分裂断面積が著しく大きな核種が存在するので，目的核種に到達する前に出発核種の大部分は核分裂生成物（F.P.）に変ることになる。したがって照射ずみアメリシウム試料が強く放射化されたキャプセルなどから分離されたとしても，試料の化学処理には遮蔽体を持ち遠隔操作の可能なセルが必要となる。

本報では，45年に製作に着手した"簡易α・γ鉛セル"の構造，照射試料最大使用量などと，47～50年にわたって照射^{241}Am試料約80mgを化学処理したときの使用経験について述べる。なお，同セルはその間順調に作動し，ほぼ計画通り実験を進めることができたが部分的腐食と老朽化のため，50年にインナーボックスを更新した。



1. チェンブロック用旋回ビーム
2. 排気フィルター
3. MA-11マニプレーター設置口
4. 遮蔽窓
5. トング用ボールソケット
6. 廃棄物出口遮蔽体
7. 運搬車
8. 廃棄物用キャスク
9. ビーム支持台
10. 給気フィルター
11. マノメーター
12. ローディング用キャスク
13. キャスク架台
14. コンクリートベンチ
15. ディスポーザルリング
16. 鉛コンテナー
17. 排気口
18. ヒンジ
19. グローブポート
20. 給気管
21. 背面扉
22. ローディング口遮蔽扉
23. スフィンクタバルブ・キャン
24. 鉛遮蔽体・鉄遮蔽体
25. インナーボックス



簡易α・γ鉛セル略図

2. 構造　簡易α・γ鉛セルの略図を示す。実験室の床2.5 m平方をコンクリート厚30 cmに改修し，7mmt×90×90 mmのL型鋼を骨材としたコンクリートベンチを作り，その上に全重量約8トンのセルを設置した。インナーボックスは厚さ3 mmのSS41製，幅1.2 m，奥行1 m，高さ1.1 m，窓は10 mm厚メタクリル板である。遮蔽体は，前面：50 mmt×200×100 mm クサビ型鉛ブロック，側面：75mmt SS41，背面：75mmt SS41製ヒンジ式扉，天井：50 mmt SS41である。窓は100 mmt 遮蔽窓2ケである。照射試料などは左側面のスフィンクタバルブを通し，厚さ2 mm，外径114 mm，長さ200 mmのアルミニウム製缶を用いてパスインする。パスアウトは右側面の下方に曲った直径200 mmの管を通し，厚さ0.3 mmのPVC製バッグ中に缶を投下する。管は75 mmt SS41板で囲まれ，バッグは廃棄物用キャスクに収めて遮蔽される。ボックス内の放射性物質の取扱いはMA-11型マニプレーターとボールソケット型トングを用い前面で操作して行なう。内装機器の保守は，背面の扉を開きグローブを用いて行う。給排気系配管，同フィルター，負圧警報器，回転ビーム付チェンブロック（1トン用）は天井に設置している。ビームは90°回転しローディング用キャスクとマニプレーターの移動およびキャスクシャッターの開閉に共用できる。ボックスの奥に内容積200×100×100 mmの鉛製引出を置き，強いγ線放射体をこれに貯蔵する。

3. 最大使用量　照射^{241}Amからの放射線は，アクチノイド同位体からのα線，主にF.P.s.からのβおよびγ線，自発核分裂および(α,n)反応による中性子などである。ボックスはαタイトであるから遮蔽設計ではγ線と中性子が問題となる。

^{241}Am 1 gを中性子束$3\times10^{14}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$で0.5年照射し，90日間冷却し厚さ5 cmの鉛遮蔽体を隔て60 cmの距離で扱うものとすれば，γ線では：$D_\gamma = 2.3\times10^{2}\ m\,rem\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$，中性子では：$D_n = 3.5\times10\ m\,rem\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$となる。したがってγ線および中性子による被曝線量率は：$2.7\times10^{2}\ m\,rem\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$となる。したがって週48時間作業とすれば最大使用量は7.4 mgであるが，週平均10時間作業では37 mgまで使用可能である。なお貯蔵用引出を使用すれば，取扱いできる量はさらに大きくなる。

4. 換気系と排気中の放射性物質濃度

給排気系にはAECフィルター各2個を置き，いずれも手動バルブで開閉および風量を調節する。通常の換気量は約30 $m^3\cdot h^{-1}$で，換気回数は約20回・h^{-1}である。

^{241}Am 50 mgを中性子束$3\times10^{14}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$で0.5年照射し90日冷却したのち20 mgを使用し，30 mgを貯蔵容器中に置くものとすれば，α放射体およびF.P.s.いずれも排気口濃度は，空気中許容濃度に対して十分小さい。

さらに上記機能を持つセルの，^{60}Coを用いた放射線漏洩試験，インナーボックス気密試験などの性能試験および，照射試料の化学処理にともなう，γ線の漏洩，ボックス内腐食などの使用経験についても示す。

うえのかおる・さがわちあき・ほしみちお・さいとうあきら・おおうちきんじ・わたなべけんじゅ

3 A 1　　α壊変の際の反跳原子の挙動 ― 捕集板などからのα放射体の溶出について

（新潟大 理）　○橋本哲夫，水戸一男，外林 武

1．α壊変の際の娘核種は100～200 keVのエネルギーを有する重い荷電粒子であるため，娘核種が更に放射能を有しているような天然の壊変系列では，放射壊変の部分的な非平衡状態をもたらすことが広く知られている。流動する天然系では平衡状態がむしろまれであり，これら非平衡状態をうまく利用した地質学的研究も多くなって来ている。しかしながら現象論的取扱いが多く，α反跳原子の挙動に関する基礎的な研究の発展が望まれている状況である。先の19回放射化学討論会において，^{232}U電着板を線源として用い，娘核種の^{228}Th $\xrightarrow{\alpha}$ ^{224}Ra壊変の際のα反跳原子^{224}Raの電着板からの放出率の変化並びに炭素膜中に於ける^{224}Raの飛程について報告した。その結果，壊変の反跳エネルギーにもとづきα反跳原子が電着表面より飛び出し捕集板またはバッキング材へもぐり込むことが予想された。今回はこの点に注目し，α反跳原子を集めた捕集板（ステンレス，銅，白雲母板など）およびステンレスバッキング材を各種酸でエッチング処理し，α放射性核種の溶出挙動を調べた。白雲母については熱処理に伴なう溶出挙動の変化も調べ，白雲母上へのフィッショントラック生成機構への核分裂生成物の溶出実験との比較を行なった。

2．^{232}U（$T_{1/2}$：74Y）をステンレス板上へ電着したものをほぼ3年間放置した線源のαスペクトルから^{228}Th（$T_{1/2}$：1.9Y）および娘諸核種のαピークを認めることが出来これを以下の実験のα線源として常に使用した。線源での^{232}Uの電着量はほぼ1×10^{-3} μg/cm^{2}であった。線源表面から放出されるα反跳原子を捕集するため，線源板と捕集板がじかに触れないように0.25 mm厚さの白雲母をスペーサーとして介した状態で真空中（≃1×10^{-2} torr）におき 4～5日間捕集後捕集板上のα放射体の溶出実験を行なった。予備実験より1M Na_2CO_3による電着板の処理を約30分間行なったがこれによるα放射体の溶離は無視出来るほどであったため，主として酸による処理を行なった。すなわち10 mlの各種酸溶液中に捕集板や電着板を沈め，超音波攪拌のもとで5～10分間エッチング処理したあと，捕集板を水洗し温風下で乾燥後一定位置におきシリコン半導体検出器で（有効面積150 mm^2）αスペクトルの測定を行ない，目的核種の溶出挙動をαピークの面積変化から調べた。

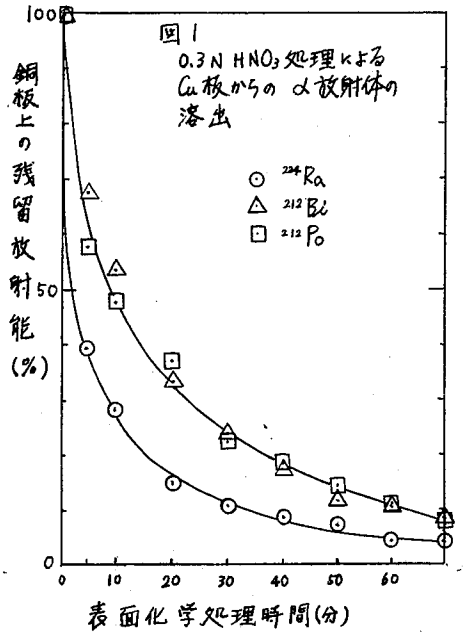
白雲母捕集板の熱処理には電気炉を用い，一定温度のもとで1時間の熱処理を行なった。また銅板の場合エッチング処理により溶出した銅の量を求めるため原子吸光分析法を用いた。

3．αスペクトルの観察から前回同様捕集板上には親核種^{232}Uのαピークは認められず^{224}Ra，^{212}Bi，^{220}Rn，^{216}Po，^{212}Po（エネルギー順）など，短寿命核種が検出出来た。このことは線源板と捕集板のじかの接触がなかったことを証明するものであり，捕集板上のα放射体はα反跳エネルギーによって移行したといってよい。

(a)ステンレスと銅捕集板：ステンレス捕集板を0.2，0.25，0.3，0.5 N HClで表面化学処理をし，^{224}Raと^{212}Biのαピークの変化を調べたところ0.2 Nでも溶出が生じてお

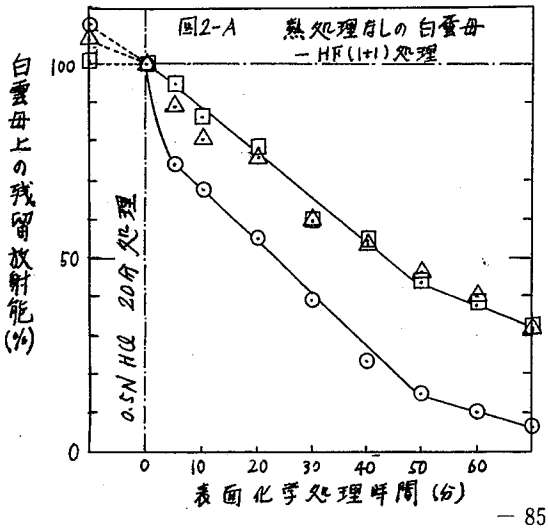
(1) Hashimoto: Nucl. Instr. Meth., 128, 141 (1975).

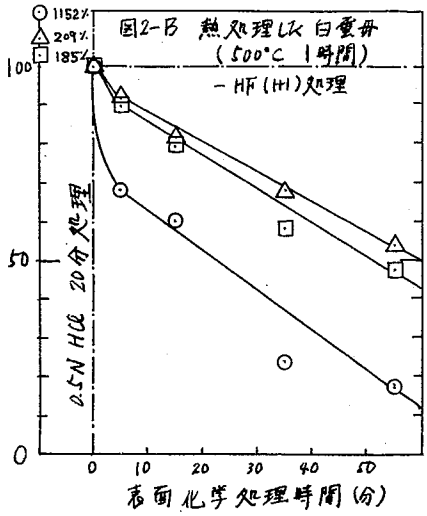
り，濃度増加にともなう溶出の増加がみられた。いずれの濃度でも^{224}Raは最初10分間の処理で50％以上の溶出が生じており処理時間増加とともに溶出の減少がみられる。^{212}Biの場合には^{224}Raに比較して溶出はゆっくりしており処理時間増加による変化も少ない。これらのことから^{224}Ra，^{212}Biともに捕集板中にもぐり込んでいることが示唆され，^{224}Raの方が^{212}Biよりも短い飛程を有していることがわかる。銅の捕集板の場合0.1と0.3N塩酸及び0.3N硝酸で表面処理したがその1例を図1に示す。銅板でも^{224}Ra，^{212}Biはステンレス捕集板と同様な溶出挙動を示している。表面処理時間増加に伴ない残留放射能が一定値に近づくことから銅板の不動態化が考えられたので原子吸光分析により溶出した銅の量を求めたところほぼ一定量の銅の溶出が続いており，このことはこれらα放射体がストラッグリングや拡散により一定の飛程以上に深く銅板（ステンレス板も同様）中に入っているためと考えられた。熱処理による拡散実験を試みたがステンレス，銅板とも酸化膜の生成などによる表面状態の変化が生じ満足いく結果は得られなかった。



(b)ステンレスバッキング材：ステンレス板上に電着した^{232}Uから4π方向にα反跳原子が放出されることから約半数はバッキング材として用いたステンレス板中にもぐり込んでいるはずである。事実電着板を0.5N塩酸や3N塩酸で表面化学処理すると，最初に電着^{232}Uが，次いで^{228}Th，^{224}Raの順に残留放射能は減少し最後に^{212}Pbに由来する^{212}Biが残った。この結果は飛程(α壊変数)に対応している。

(c)白雲母捕集板：表面附着のα放射体を除去するため最初0.5N塩酸で20分間洗浄し2+3，1+1，47％HFで表面化学処理した。酸濃度増加による溶出の増加は(a)と同様であった。また熱処理の結果，塩酸処理段階での著しい溶出が観察された。





3 A 2　　α線照射と水熱反応を受けた雲母のIMAスペクトル

（理研）　○荒谷美智・斉藤信房

これまで数回にわたって固体のα線照射で生成する初期のイオンについて，荷電スペクトロメーターを用いて観測した結果を報告してきた。また，別に，その後遺効果，蓄積効果もふくめて，自然状態で天然のα放射体と共存するケイ酸塩の反応に関与するイオンについてイオンマイクロアナライザー（IMA）による観測もおこなった。ここでは，両者の橋わたしとなりうるひとつのモデルとして，α線照射後，水熱反応をおこなった雲母について測定したIMAスペクトルを中心に報告をおこなう。

α線照射では，初期イオンの観測の際に用いた^{241}Amのα線源（500μCi）と同じものを用いた。雲母もまた初期イオン観測の際と同じ種類のものを用いたが，厚さは，実験の性質上とくに条件はなく，取扱い上の便利のため0.5mmのものを用いた。この雲母をα線源上に重ねて，デシケーター中シリカゲル上に34日間放置することにより照射をおこなった。以後，α線源と接し照射を受けた方の面と，厚さのため照射を受けなかった方の面を区別するため，それぞれ，雲母1，雲母2という。照射終了後，水熱反応をおこなった。

水熱反応は，可視式水熱反応装置*によりおこなった。上記の照射試料を外径12mm，肉厚1mmのパイレックスガラス管に蒸留水と共に入れて封じ切り，でき上り全長15cm程度である。蒸留水の量は管の1/3程度で，試料は充分水面下にある。加熱開始後約10分で沸とう状態となったが，突沸は全体を通して一度も見られなかった。その後約30分後に190°Cに達し，約2時間200°C前後で加熱をつづけたが，2回ほど一部にへき開の進行が見られたほかは，外見上の変化はなかった。放置後，開封し，ろ紙で水分を除去し，シリカゲルで1日乾燥後，IMAスペクトルを測定した。

IMAでは，α線のかわりに希ガスイオンが用いられるが，通常はAr^+イオンが用いられる。ここでは，α線照射との関係上，He^+イオンが最ものぞましいと考えられ，二三の基本的測定ではHe^+イオンを用いた。しかし，スペクトルの安定性，イオン化効率等，スペクトル測定上はAr^+イオンのほうが全体として能率がよく，上記試料ではAr^+イオンを用いた**。Ar^+イオンのエネルギーは2KeV，イオン電流1.5×10^{-7}A，ビームの直径500μmで，雲母1および雲母2を照射し，放出されるイオンの量とその時間変化をしらべた。上記条件では1秒間の照射が，表面の深さ方向1Å程度に相当しており，スペクトルの時間変化を追跡することにより，表面の深さ方向の組成に関する知見をうることができる。雲母1および雲母2いずれも約30分間照射および測定をおこなった。これは約2000Åの深さに対応しており，雲母中のα線飛程の約1/10に相当している。

*桂井富之助博士の好意による

あらたにみち・さいとうのぶふさ

結果を表1に示した。左側の番号はスペクトルのくり返し回数を示し，13回目終了時までに雲母1では1923秒，雲母2では1917秒である。各列の数値はそれぞれ$^{27}Al^{+}$，$^{28}Si^{+}$，$^{39}K^{+}$イオンの相対値を示し，基準は簡単のため，および$^{39}K^{+}$でほぼ一定値に達しているため，雲母2の最終回の値を1.0000とした。本実験の有効数字は3桁であるが，表には4桁までの計算値を示した。[ ]はピークの高さ（イオン量）である。雲母2のイオン量については顕著な変化は見られない。すなわち，表面から2000Åの内部までほぼ一様な状態にあると見られる。一方，雲母1ではアルミニウム，ケイ素，カリウムのすべてについて，表面から内部に行くにつれて増加の傾向が顕著に見られる。表面と内部で最も差のあるのがアルミニウム，次がケイ素，最も差の小さいのがカリウムである。雲母1と雲母2は，別の切片ではなく，ひとつの切片の表裏であり，水熱反応の受け方はまったく同じと考えられる。両者のり歴のちがいはα線照射の有無のみであり，上記の，表面から内部へのイオン量増加傾向は，α線照射にその原因があると考えられる。

表 1
[放出イオン量]の時間変化
[雲母1]/[雲母2]

	$^{27}Al^{+}$	$^{28}Si^{+}$	$^{39}K^{+}$
1	0.5653	0.5978	0.6444
2	0.6501	0.6624	0.6831
3	0.7083	0.7194	0.7348
4	0.7296	0.7518	0.7619
5	0.7746	0.7823	0.8108
6	0.8024	0.8047	0.8501
7	0.8364	0.8377	0.8704
8	0.8390	0.8607	0.8972
9	0.8729	0.8726	0.9308
10	0.8972	0.9492	0.9400
11	0.9246	0.9232	0.9507
12	0.9728	0.9381	0.9999
13	1.0000	1.0000	1.0000

別の実験で，α線照射も水熱反応も受けていない雲母について測定した結果では衝撃イオンの種類，エネルギーにかかわりなく，表面から内部に行くにつれてイオン量の減少が観測されている。さらに，何らかの粒子照射を受けても水熱反応は受けていない場合にも，衝撃イオンの種類，エネルギーにかかわりなく，表面から内部に行くにつれてイオン量の減少が，同様に観測される。以上のことは，水熱反応は，表面でのイオン量増加の原因となる部分を除去する役割をしているといえる。この部分は溶解および熱に対して弱い部分であり，粒子照射を受けていない場合は表面固有の格子の乱れ，粒子照射を受けている場合は，さらにその上に損傷が加わっているものと考えられる。これらの部分が，水熱反応によって除去されれば，残りの部分は"一様"となる。水熱反応後の衝撃で放出されるイオンは，この一様部分からすべて来るものであり，表面に近いほど，それがすくなっていると考えれば表1の結果は説明される。

残りの"一様"部分が，一般に粒子の飛程外に相当することは充分考えられるが，二次電子の影響をうける境界部分の範囲をきめることは，これまでの方法では種々の困難があった。水熱反応は，その温度のみを条件として，比較的たやすく上記境界部分の解析を可能にする方法であると考えられ，照射と照射との間にこの操作をおこない，表1の曲線からその部分の性質について知見をうることができる。

** 日立製作所那珂工場電子装置部の好意による

3 A 3　　クロム酸カリウムにおける（γ，n）反応に伴う化学的効果

（東北大理）　○菊地毅光・大森　巍・塩川孝信

緒言

クロム酸カリウムを用いてのホットアトム化学反応の研究は、数多くなされているが、（γ，n）反応に伴う化学的効果についての研究は、ほとんどない。我々は1969年、（γ，n）反応で生成した^{51}Crの化学的挙動を、クロム酸カリウムについて研究[1]したが、γ線アニーリングの寄与が大きく、他の核反応と直接比較することは困難であった。本研究では、ドライアイス温度で照射することが可能となったので、（γ，n）反応に伴う化学的効果について、クロム酸カリウムを用いて再検討した。

実験

クロム酸カリウム粉末を、東北大学300MeV－LINACにおいて、60MeV制動放射線で照射し、^{52}Cr（γ，n）^{51}Cr反応により反跳^{51}Crを生成した。未転換の電子線は，sweep magnet により除いて、ドライアイス温度で照射し、また、試料は分析時までドライアイス中に保存した。

^{51}Cr標識化学種は，陽イオン交換樹脂法により、$^{51}CrO_4^{2-}$、$^{51}Cr^{III}$モノマー（M）、$^{51}Cr^{III}$ダイマー（D）、および、$^{51}Cr^{III}$ポリマー（P）にそれぞれ分離した。分離した各フラクションの放射能は、24 cc Ge(Li)検出器および4K PHAによって測定した。

熱アニーリングは、大気中で、オイルバスの中で行った。

結果

（γ，n）反応によって得られた初期収率を、比較のため（n，γ）反応、（n，2n）反応によって得られた結果とともに、表1に示した。

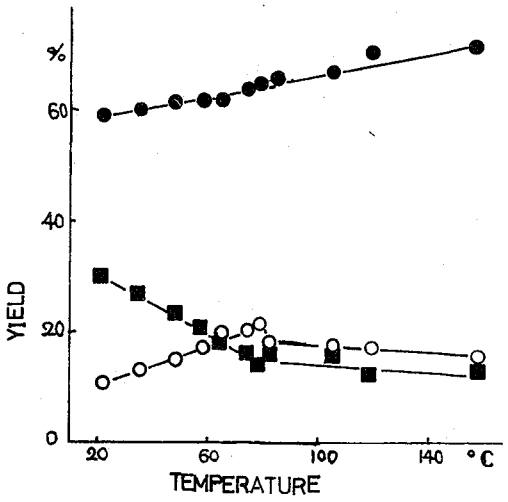


図1　等時熱アニーリング曲線（100分）
●：R　○：M　■：D＋P

表1　初期収率（%）

	$^{52}Cr(\gamma,n)^{51}Cr$	$^{52}Cr(n,2n)^{51}Cr$ [2]	$^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$ [2]
Cr(VI) (R)	55.7±0.9	53.2±0.9	47.5±0.4
Monomer(M)	9.5±0.2	19.2±1.0	20.8±1.3
Dimer (D)	16.7±0.9	27.6±1.1	31.7±0.9
Polymer(P)	18.1±1.7		

照射試料を一定温度で100分、熱アニーリングした結果は、図1に示されている。リテンションR（Cr^{VI} 収率）は、20°～160°Cにわたって、ほぼ直線的に、増加しているが、MとD+Pの変化は著しい。D+Pは急激に減少した後、80°C付近から徐々に減少しているのに対して、Mは80°C付近に極大のある曲線が得られた。D+PとMの曲線は、70°Cで cross-over している。DとPは、ほぼ同じ挙動を示した。

さらにこれらの変化を詳しくしく調べるために、64°Cと145°Cにおいて、等温アニーリング曲線を求めた。図2および図3に示されているように、等温アニーリング曲線は、10分以内にプラトー値に達してしまっており、145°Cにおいても，7時間加熱しても、各フラクションのプラトー値に、変化は認められなかった。これらの結果を基にして，（γ，n）反応によって生成した反跳^{51}Crの化学的挙動について、(n,2n)反応および(n,γ)反応によって生成した^{51}Crのそれと比較検討する。

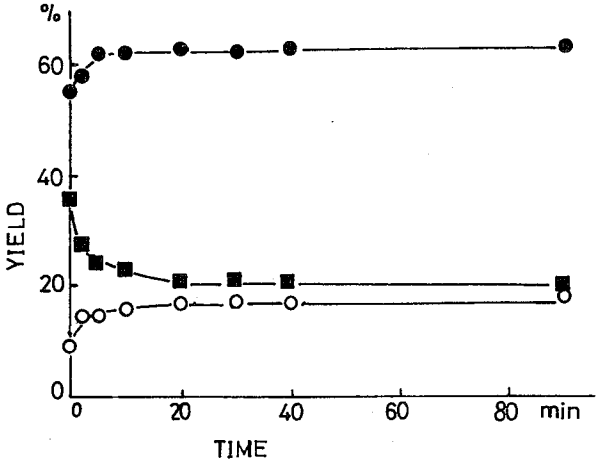


図2　等温熱アニーリング曲線　（64°C）
●：R　○：M　■：D+P

文献

1. 大森，葉，堀川，核理研研究報告，2，139(1962).

2. R.Ackerhalt and G.Harbottle, Radiochim.Acta, 17, 126(1972).

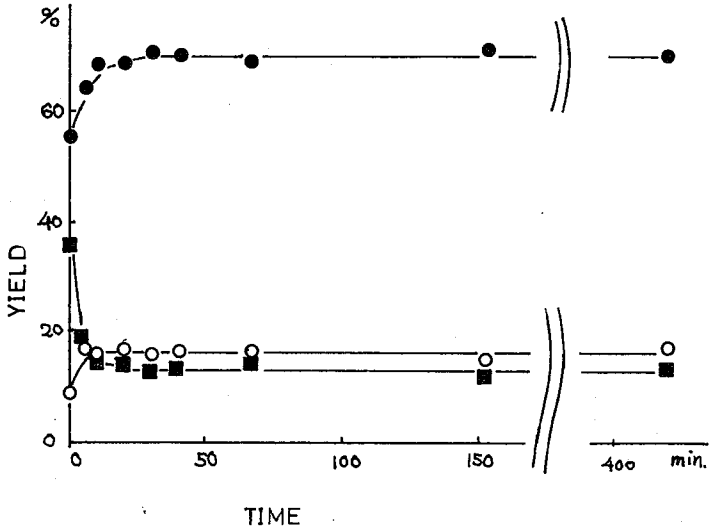


図3　等温熱アニーリング曲線　（145°C）
●：R　○：M　■：D+P

3 A 4　　アルカリリン酸塩ガラスの^{32}Pホットアトム化学

（九大理，東大教養）
○石崎恵治，中村照正，大橋茂，松浦二郎

［緒　言］

原子炉で熱中性子照射した無機リン酸塩中には$^{31}P(n,\gamma)^{32}P$反応により酸化数及び重合度の異なる各種の反跳^{32}Pオキソ酸が生成する。我々はこれまでオルトリン酸の各種アルカリ塩について重合体の形成に注目して反応領域の大きさの問題に関する研究を行ってきた。今回は^{32}P反跳原子とマトリックス中に存在する酸素原子，アルカリ金属との相互作用を調べるためにP-OH，H_2Oを含まない$M_2O-P_2O_5$の系（M/P≃1.0～1.8）について検討をした。M/P比を変えた時の^{32}P反跳原子の平均酸化数から固体内における^{32}P反跳原子と周囲の原子との相互作用について得られた知見を報告する。

［実　験］

アルカリリン酸塩ガラス｛$Li_2O-P_2O_5$，$Na_2O-P_2O_5$，$K_2O-P_2O_5$｝
↓ 熱中性子照射，KUR，Pn-3，6 min，Dry ice temp.
溶　解｛0.2 M LiCl，キャリヤー溶液｝
↓ 加水分解（4 M HCl，40℃）
↓ 中　和（8 M NaOH）
脱　塩（Sephadex G-10，φ3.0×90 cm）
↓ 濃　縮
陰イオン交換クロマトグラフィー（Bio Rad AG1-X8，100～200 mesh，Cl^--form，φ1.5×70 cm，gradient elution method）
↓
放射能測定・比色分析（Aloka-LBC-22B，Mo(V)-Mo(VI) reagent）

［結　果・考　察］

中性子照射したアルカリリン酸塩ガラスにおける^{32}P反跳原子の平均酸化数及び$\overset{1}{P}$，$\overset{3}{P}$，$\overset{5}{P}$の分布のM/P比への依存性から次のことがわかった。

［1］アルカリ金属含量の相違

$Na_2O-P_2O_5$，$K_2O-P_2O_5$の系についてはM/P比が増大するに従って$\overset{1}{P}$の生成率は変化が少ないが，$\overset{3}{P}$の生成率は増加し，$\overset{5}{P}$の生成率は減少している。その結果平均酸化数は減少している。これは結晶中にアルカリ金属の含量が増すと反跳原子の周囲に存在する酸素原子はアルカリ金属と大きな相互作用をし^{32}P反跳原子との再結合の可能性は少なくなり，よって^{32}P原子の平均酸化数は低くなると考えられる。

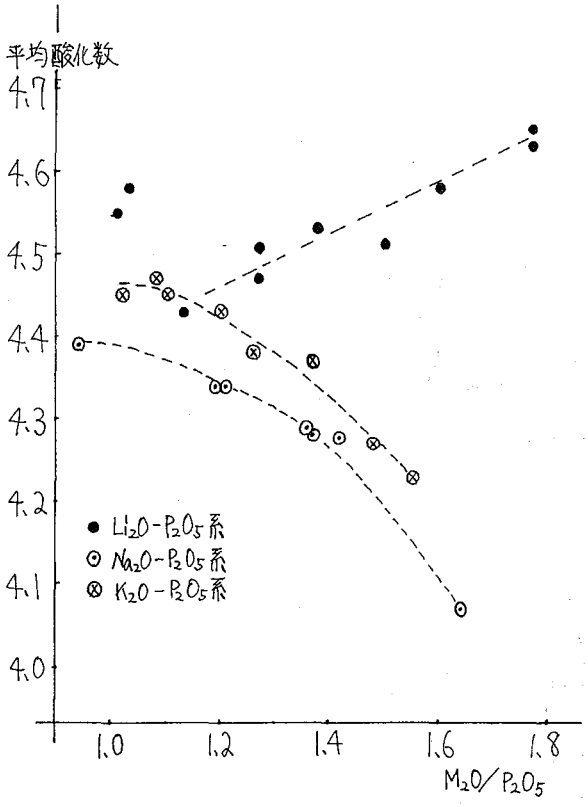
いしざきけいじ，なかむらてるまさ，おおはししげる，まつうらにろう

ところが$Li_2O-P_2O_5$の系についてはM/P比（Li/P≃1.0を除いて）が増大するに従って，P^1の生成率は変化が少ないが，P^3の生成率は減少し，P^5の生成率は増加し，その結果^{32}P反跳原子の平均酸化数は高くなっていく傾向がみられた。これはLiについて$^6Li(n,\alpha)^3H$反応が考えられこの寄与のためであろうと思われるが、今後この点は検討していくつもりである。

Li/P比が1.0付近では平均酸化数が高くなっているがこれは他の比のリチウムリン酸塩ガラスと異って特に難溶性であり、その結果溶解する際に時間がかかるためアニーリング，溶媒との相互作用などが大きく効いているため他の比のものとそのまま比較することは難しいと思われる。

[2] アルカリ金属の種類の相違

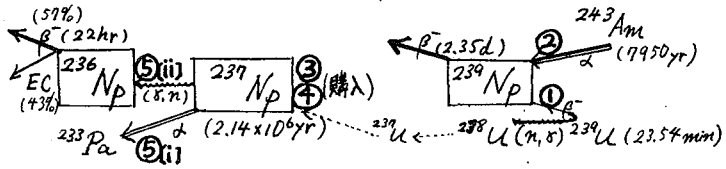
$Na_2O-P_2O_5$の系と$K_2O-P_2O_5$の系を比べると^{32}P反跳原子の平均酸化数は$K_2O-P_2O_5$の系の方が高くなっており，これはアルカリ金属について考えると分極能は$Na^+>K^+$でありこのためNa^+の方が結晶中に存在する酸素原子と相互作用する効果がK^+より大きくその結果^{32}P反跳原子と酸素原子との相互作用が小さくなり酸化数が減少していくと考えられる。$Li_2O-P_2O_5$の系の場合は上の2つの系と異って平均酸化数が高い。これは以前のdataよりLiH_2PO_4 NaH_2PO_4，KH_2PO_4をターゲットとした場合の結果と同じ傾向で，Li塩の場合がやはり高くなっている。これはNa，Kと異ってLiは$^6Li(n,\alpha)^3H$反応をおこし，そのためこの反応の寄与が分極能の寄与よりも大きいために平均酸化数が高くなっていると考えられる。



3A5　　ネプツニウムのジピバロイルメタン錯体の昇華性について

（金沢大・理）　德江基行・中村富郎・○阪上正信

当研究室では数年にわたり，昇華性有機金属錯体の真空昇華法による放射化学的研究を行なってきた。とくにβジケトン系錯体としては，アセチルアセトン〔acac〕（pentane-2,4-dione）およびジピバロイルメタン〔dpm〕（2,2,6,6-tetramethyl heptane-3,5-dione）を配位子とするランタノイド諸元素さらにアクチノイド諸元素のうち Th, Pa, U, Am, Cf および Ac の錯体の生成とその昇華性の有無についての知見を得てきた。今回はネプツニウム〔Np〕のβジケトン錯体の昇華性について，右に示すNpの諸同位体につき，以下にのべるようにして検討を行い，それを化学分離にも適用して，核反応によって生ずるNpのホットアトム化学的挙動も研究した。



① いずれも昇華性のあることを確めたウラニルアセチルアセトン錯体およびウラニルジピバロイルメタン錯体の原子炉照射によって生成する^{239}Npの真空昇華のさいの挙動をまず検討した。照射後30時間冷却（$^{239}U \rightarrow {}^{239}Np$）してから昇華しても，acac錯体では昇華物に$^{239}Np$のγ線スペクトルピークを認めなかったのに[1]，dpm錯体では図1に示すごとく，Npの昇華性錯体がほとんど無担体で昇華分離していることを認めた。

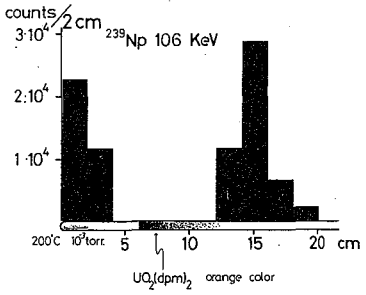


図1．照射$UO_2(dpm)_2$の真空昇華．

② ^{243}Am中に放射平衡をなして含まれているその娘核種^{239}Npについても研究した。すなわちLaを担体としてLa(dpm)₃の合成とともにAmおよびNpのdpm錯体の合成を試み，生成沈殿物を真空昇華した。その結果図2に示すごとく，Npのdpm錯体がLa(dpm)₃，Am(dpm)₃より，より昇華性のあることを確認した。（電気炉の温度分布は①の実験のものとは異なる）

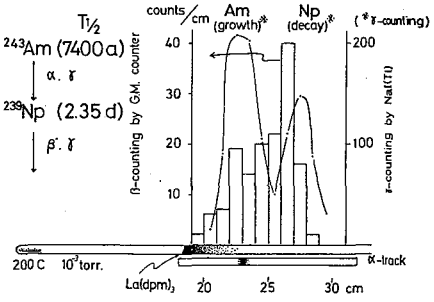


図2．La(dpm)₃とともに合成した^{243}Am（^{239}Np含有）錯体の真空昇華．

③ Np同位体のうち半減期の最も長い^{237}Npを用い，化学的にもdpm錯体の合成をLaを担体として試み，その昇華挙動をαトラック

法も用い検討した。すなわち，購入した^{237}Npの塩化物溶液を蒸発乾燥したものに，50%エタノール4mlを加え，さらに1.5N-NH_4OH，50%エタノール，3mMのジピバロイルメタンの混合溶液4mlを加えてpH 7～8に調節，2時間撹拌してのち減圧蒸留でエタノールをのぞき，蒸留水で洗浄，沪過，乾燥後，真空昇華し図3に示す結果を得た。これにより本法で合成された^{237}Npのdpm錯体は$La(dpm)_3$よりも昇華しやすいこと，^{233}Paは残渣に残ることをγスペクトロメトリーにより確認した。

④ ^{237}Npの酸化還元状態をⅥ価またはⅣ価にそろえてのち錯体を合成し，その昇華性を検討した。(i) Np塩化物を蒸発乾燥後，蒸留水1ml さらにCe(Ⅳ)硝酸溶液1mlを加え，20分後エタノール3mlと蒸留水を加え，③と同様にLaを担体としてdpm錯体の合成を試み真空昇華を行った。その結果αトラック法によりわずかながら昇華錯体のあることを認めた。

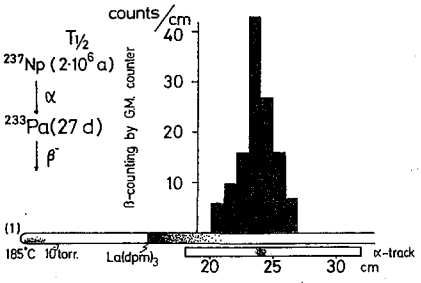


図3 $La(dpm)_3$とともに合成した^{237}Np錯体の真空昇華のさいの挙動.

(ii) 一方，塩酸溶液において$Fe(SO_3NH_2)_2$または$NH_2OH \cdot HCl$を用いて還元後，同様にして錯体の合成を試みたが，合成液が2相に分離し，赤褐色油状物質が生ずるなど試薬の分解を認め不成功であった。そこで還元剤としてNH_4Iを用いてⅣ価Np錯体の合成をLa担体により試み，生成dpm錯体の昇華性は昇華温度180℃までとして検討した。^{237}Npの検出にはセルローズナイトレートを用いるαトラック法やLEPSによる低エネルギーγ線測定を用いたが，Np(Ⅳ) dpm錯体がかなり合成昇華してきていることを確認した。

⑤ 上記のNp錯体の昇華性を応用してつぎの実験的研究を行なった。

(i) ③により合成昇華精製したNp錯体を41日間そのまま放置し，図4左側に示すような2重昇華管で再昇華し，その間に生長した^{233}Paの挙動を検討したが，図4右側に示すごとく，それらは親核種からミルキングされ，昇華残渣に残ることを認めた。

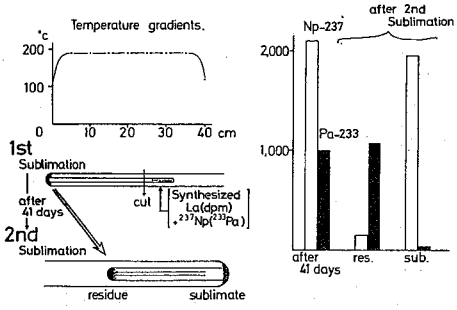


図4 放置精製昇華物の再昇華実験.
(生長^{233}Paの挙動)

(ii) 昇華精製した^{237}NpとLaの混合dpm錯体を東北大LINACで電子sweep, 60 MeV最大値の制動放射線で6時間ドライアイス冷却で照射してのち，ターゲット化合物を再昇華して生成^{236}Npの挙動を検討した。^{236}Np測定にはLEPSを用いUKα_1，UKα_2等のX線によったが，これに寄与する^{237}Npの娘核種^{233}Paは8N-HCl-DIBK抽出で除去してのち測定した。^{237}Npは8449keV γ線で測定し，残渣と昇華物の$^{236}Np/^{237}Np$比を比較し，濃縮係数44±7と推算される^{236}Npの残渣への濃縮を確認した。

〔文献〕 1) R. Amano, M. Sakanoue, J. Radiochem. Radioanaly. Lett. 16, 381 (1974).

3 A 6　　銅，コバルトのテトラフェニルポルフィン錯体における熱アニーリング挙動

(東教大 理) 池田長生・○中島 茂・酒井陽一・荘司 準

目的

我々は今までに銅，コバルト，ニッケル及び亜鉛を中心金属に持つテトラフェニルポルフィン錯体（TPP）のホットアトム化学を研究して来た。その結果，同一金属のTPP錯体のリテンションは試料の精製法によりかなり変化することがわかった。さらにCuTPP及びCoTPPに関しては，それぞれ精製法により二種の結晶形（CuTPPにはα形とβ形，CoTPPにはα形とγ形）が存在することがわかった。そこで我々はそれらの熱安定性を調べるために，示差熱分析及び重量熱分析を行った。その結果，結晶形によらず，CuTPPは約380°C，CoTPPは約350°Cで熱分解し，それまでは熱及び質量の変化はないことがわかった。次に加熱による結晶形の転移を調べるために，それぞれの試料を1時間ずつ一定温度で加熱後常温で粉末X線回折スペクトルを調べた。その結果CuTPP，CoTPPともにα形は熱に安定であり，そのスペクトルは分解温度まで不変であることがわかった。しかしCoTPPのγ形は300°Cまでの加熱により完全にα形に転移することがわかった。さらにCuTPPのβ形の場合も同様に転移を起こすことがわかったが，転移は分解温度までの加熱では完全には完了せず，α形，β形の混合形のスペクトルを示した。以上の結果をもとに，CuTPP及びCoTPPにおいて結晶形の転移を含む熱アニーリングを熱中性子照射前後に行い，各々の（n，γ）反跳によるホットアトムのリテンションを調べ検討した。

方法

(1)試料　α-CuTPP，β-CuTPP，α-CoTPP，γ-CoTPPの合成は，それぞれ前報[1]の結果に基づき，α-CoTPPに関してのみ昇華精製により合成し，その他はそれぞれクロロホルム溶液から適当な条件下で再結晶精製することにより合成した。

(2)熱中性子照射　立教大学TRIGA-II型原子炉で炉温及びドライアイス温度で2時間照射した。（熱中性子束：5×10^{11} n/cm²·sec，γ線量率：1.4×10^{6} R/hr）

(3)熱アニーリング　50°C～300°Cの温度範囲で熱アニーリング実験した。（温度誤差：±5°C以内）

(4)分析法及び測定法

中性子照射した試料は照射後ただちにドライアイス中に冷却保存した。種々の条件で熱アニーリング処理をし，アルミナカラムクロマトグラフィーにより有機収率（リテンション）と無機収率とを分離測定した。放射能の測定はNaIシンチレーションカウンターによった。

結果

図1，図2にそれぞれCuTPP，CoTPPの中性子照射前の等時アニーリングの結果を示した。両者ともに，α形は熱アニーリングによるそのリテンションの変化はない。それに対し，β-CuTPP及びγ-CoTPPは温度上昇とともにリテンションは減少していることがわかる。しかもγ-CoTPPは約250°Cでほぼα型のリテンションと一致し，そ

いけだながお，なかじましげる，さかいよういち，しょうじひとし

の後の加熱では不変である。以上のことから中性子照射前の熱アニーリングでは結晶形の転移によってのみリテンションは変化し，その他の因子（たとえば格子欠陥の減少等）には影響されないものと思われる。図3はα,β-CuTPPの中性子照射後の等温アニーリングを示しているが，ドライアイス照射と炉温照射とでは初期リテンションは異なっているが，アニーリングにより一致してくる。又α形とβ形では，アニーリング曲線の形はよく似ているが，プラトー値は一致していない。ここではβ形からα形への結晶形の転移の効果は現れていないようである。図4は，α,γ-CoTPPの中性子照射後の等温アニーリングを示しているが，α,β形ともに熱アニーリングによりリテンションはほとんど変化していない。γ形の300°Cのアニーリングにおいて，リテンションは一度増加し，次に減少しているが，これはいわゆる熱アニーリングにおけるリテンション増加反応と結晶形の転移によるリテンション減少反応の競争反応が起っているためと思われる。図5,図6には，中性子照射後の等時アニーリングの結果を示したが，CuTPP, CoTPPともに二つの結晶形によるアニーリング曲線は平行である。すなわちアニーリング反応の活性化エネルギーは一致し，その機構も似たものであると考えられる。

図1. CuTPP 照射前アニーリング

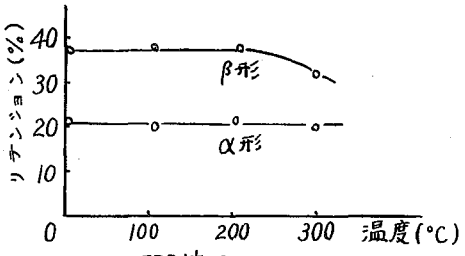


図2. CoTPP照射前アニーリング

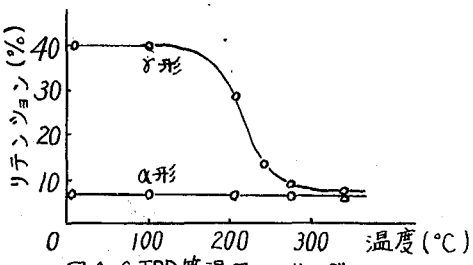


図3. CuTPP 等温アニーリング

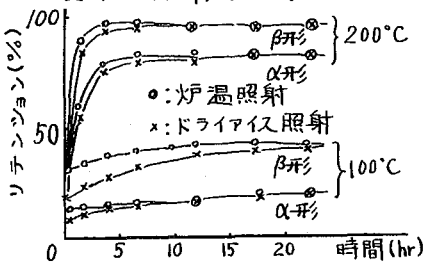


図4. CoTPP 等温アニーリング

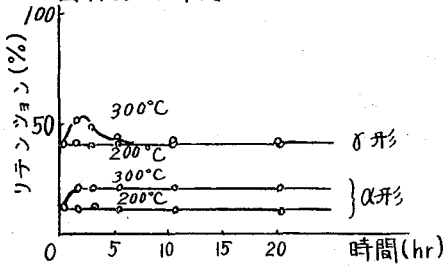


図5. CuTPP 等時アニーリング

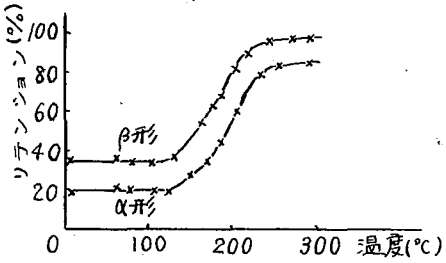
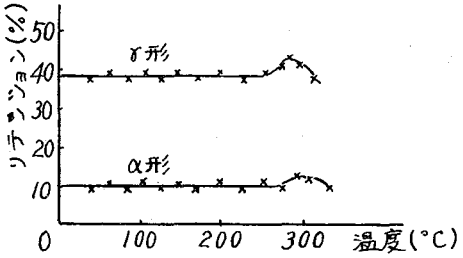


図6. CoTPP 等時アニーリング



1) 池田，中島，酒井　日本化学会　第34春季年会（1976年4月）で講演

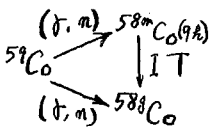
3 A 7　　コバルトテトラフェニルポルフィン錯体の反跳化学

（東京教育大 理）池田長生・○酒井陽一・荘司準・中島茂

目的　演者らはこれまでに固相における，銅テトラフェニルポルフィン錯体（CuTPP），コバルトテトラフェニルポルフィン錯体（CoTPP）の中心金属の（n,γ）反応，（γ,n）反応の際の反跳効果について報告してきた。[1),2)] 本報告では，CoTPPにおける $^{58m}Co \xrightarrow{IT} {}^{58g}Co$ プロセスの際の反跳効果について述べる。また，NiTPPにおいて $^{57}Ni \xrightarrow{E.C.\ \beta^+} {}^{57}Co$ プロセスの化学的効果について検討し，先に報告した核反応のリテンション値と，今回の自発壊変によるリテンション値を比較する。

方法　(1) ^{58m}CoTPPの合成，化学分離，放射能測定．

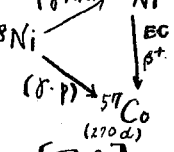
純度99.9%の金属コバルトを，東北大学・核理研のライナックにより，制動γ線照射した。図1はコバルトの光核反応，およびそれにともなう核異性体転移の概略である。6 hr.または8 hr.照射したCoを氷酢酸に溶かしたのちは前報[1)]と同じく，H_2TPPのクロロホルム溶液と反応させて*CoTPPを合成し，真空昇華クロマトグラフィにより精製した。合成した標識CoTPPをドライアイス中に保存し ^{58m}Co（半減期9hr）の壊変を待った。化学分離は，クロロホルム＋メタノール溶液でのアルミナカラムクロマトグラフィで行った。Ge(Li)半導体検出器＋1024 ch.PHAで，^{58g}Coの810 keVの光電ピークを測定し，化学形の分布を求め，それを ^{58g}Coの生成曲線を用いて解析した。



〔図1〕

(2) ^{57}NiTPPの合成，化学分離，放射能測定．

粉末ニッケル（純度99.99%）を，8 hr.もしくは24 hr.同様に制動γ線照射した。$^{57}Ni \xrightarrow{E.C.,\ \beta^+} {}^{57}Co$ プロセスだけの効果を見るためには，図2からもわかるように，直接，(γ,p)反応によって生成した^{57}Coを分離しなければならない。演者らは，その分離法として，そのあとに続くNiTPP合成を迅速に行うために，酢酸系の陰イオン交換分離を選んだ。すなわち，照射ニッケル粉末を氷酢酸に溶かしたのち，陰イオン交換樹脂（Dowex 1X8，100~200 mesh，酢酸形）につけ，16N酢酸でニッケルを，14.5N以下の酢酸でコバルトを溶離した。分取したニッケルフラクション（酢酸溶液）は，H_2TPPのクロロホルム溶液と混合，反応させ，昇華精製して，標識NiTPPを得た。ドライアイス中で^{57}Ni（半減期36 hr.）の壊変を待ち，化学分離をアルミナカラム法で行い，^{57}Coの122 keVの光電ピークを，Ge(Li)半導体検出器＋4096 ch.PHAで測定し，^{57}Coの化学的分布を求めた。



〔図2〕

結果　図3はCoを制動γ線照射して生成した^{58g}Coの810 keVの光電ピークの放射能の経時変化である。照射終了時を t＝0 としている。$^{58m}Co \xrightarrow{I.T} {}^{58g}Co$ に

いけだながお・さかいよういち・しょうじひとし・ながじましげる

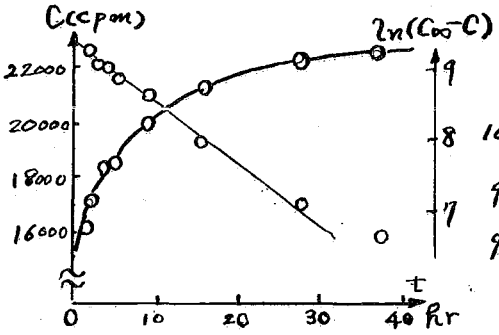
よる顕著な増加がみられる。直線は，縦軸を $\ln(C_\infty - C)$ としたものであり，^{58m}Co の 9hr の半減期とよく一致している。図4は，標識CoTPPをドライアイス中に放置後，化学分離，放射能測定した結果である。これは未解析の生のデータであり仮に，縦軸を"見かけのリテンション値，R_a"と呼ぶ。というのは，標識されたCoTPPは，^{58m}Co のみでなく ^{58g}Co を必ず含んでいる。したがって，R_a のうちで，核異性体の寄与によるものを解析しなければならない。その解析の原理を示すのが図5である。すなわち，図3の ^{58g}Co のある時点 t_0 において，標識CoTPPの合成が完了したとし，その時の ^{58g}Co の810keVの放射能を a とする。そして壊変を完了させ，化学分離を行った時点 t_1 の ^{58g}Co の放射能を b とする。この時，図5に示す x の部分がTPP錯体フラクションであったとすれば，見かけのリテンション値 R_a は①式で与えられ，真のリテンション値 R_t は，②式で与えられる。①，②式より，x を消去すれば③式が得られ，右辺はすべて測定値となり，R_t が求められる。

$$R_a = \frac{x}{a+b} \cdots\cdots ① \qquad R_t = \frac{x-a}{b} \cdots\cdots ② \qquad \therefore R_t = \frac{R_a(a+b)-a}{b} \cdots ③$$

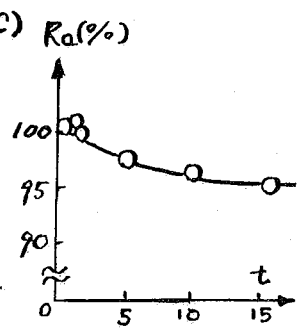
③式により，固相CoTPPにおける $^{58m}Co \xrightarrow{IT} {}^{58g}Co$ プロセスにともなうリテンション値 77%，88%，を得た。

NiTPPにおける $^{57}Ni \xrightarrow{EC,\ \beta^+} {}^{57}Co$ プロセスのリテンション値は，(γ, p) 反応から生成した ^{57}Co を，NiTPP合成の前で除いてあるので，簡単に，着目しているプロセスから生じる ^{57}Co の122keVの放射能を測定する事により求めた。77%，80%，82%のリテンション値を得た。

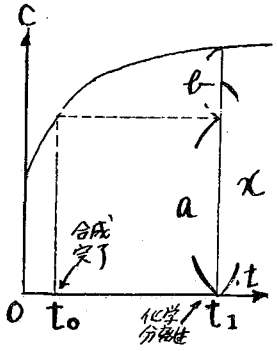
核壊変の反跳化学は，^{80m}Br の核異性体転移につき，気相系での研究例が多いが，その内部転換電子放出によるクーロンエクスプロージョンからの親分子のフラグメンテーションが起こることが知られている。$^{58m}Co \xrightarrow{IT} {}^{58g}Co$ の場合，内部転換率 $\alpha_K \fallingdotseq 2000$ であるが，演者らの得た結果は，固相，CoTPPにおいては，フラグメンテーションは，結果としてそれほど起こらないというものであった。同様，オージェ電子放出をともなうEC壊変の際もNiTPPから生じるCoTPPのリテンション値は，高いことが観測された。



〔図 3〕



〔図 4〕



〔図 5〕

1) 池田，酒井，中島，荘司，日本化学会第34回春季年会('76-4)で講演
2) 池田，酒井，荘司，中島，第13回理工学同位元素研究発表会('76-6)で講演

3 A 8　　鉄(II,III)－リン酸塩ガラスおよび鉄(III)－ホウ酸塩ガラス内の核反応とメスバウアースペクトル

（九大理）高島良正・○西田哲明

ウランを含むメタリン酸カリウム－酸化鉄（ウラン濃度10～10000ppm，P/Fe＝5）ガラスの熱中性子照射によって生じる核分裂片飛跡とメスバウアースペクトルの関係については先に報告（1）したが，その後の研究でさらに興味ある結果が得られたのでここに報告する。またメタホウ酸カリウム（KBO_2）－酸化第二鉄（Fe_2O_3）ガラス（B/Fe＝5）の熱中性子照射で生じるα線により（$^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$）ホウ酸塩ガラス内に生じると思われる欠陥とメスバウアースペクトルとの関係についても報告する。

Fe_2O_3－KPO_3ガラス

ウラン濃度100ppmのFe_2O_3－KPO_3ガラス内の核分裂片飛跡の熱アニーリングについてはすでに報告（2）してあるが，この研究結果に基づいたアニーリング実験後のメスバウアースペクトルの測定を行なった。このリン酸塩ガラスは160℃から230℃で15～160分間加熱すると核分裂片飛跡がアニーリングされ，1次反応で，活性化エネルギーは0.66 eVという値が得られた。そこでArrheniusプロットから核分裂片飛跡が2%，10%，25%，50%，75%，95%，99.9%，99.999%減少（飛跡密度）するために要する温度と時間を求め，その条件下でアニーリングを行なったガラスのメスバウアースペクトルを測定した。

ウラン濃度10000ppmのFe_2O_3－KPO_3ガラスのアニーリング後のメスバウアースペクトルから得られたパラメータ（Fe^{3+}ピークの値）を表に示す。

(mm/sec)

Temp. (°C)	Time (min)	(%)	δ	Δ	Γ
130	93	(2)	0.44	0.45	0.43
160	15	(10)	0.38	0.47	0.51
	36	(25)	0.41	0.49	0.47
	100	(50)	0.45	0.48	0.44
210	46	(75)	0.43	0.49	0.42
	100	(95)	0.45	0.48	0.42
	230	(99.9)	0.45	0.47	0.40
	385	(99.999)	0.44	0.48	0.42

表中でδは金属鉄を規準にしたアイソマーシフトの値，Δは四極子分裂の値，Γは半値幅を表わす。誤差は±0.01 mmsec^{-1}程度である。核分裂片飛跡が10%減少したときアイソマーシフトの値が減少し半値幅が増加している。この傾向は飛跡が25%減少したときにも幾分観察されていることから，この段階においてガラス内である変化が生じているものと思われる。さらに50%減少の段階ではFe^{3+}イオンの吸収が観測されなかったことから10～25%アニーリングの段階で原子の移動が

たかしまよしまさ・にしだてつあき

起こり，このときガラス内に数多く生成（照射により）していると思われる空格子点（vacancy）の移動も同時に起こったと考えられる。この時点でFe^{2+}イオンやFe^{+}イオンの安定化に大きな役割を果たしていると思われる空格子点の移動が起こっていると考えると，50％減少時でのFe^{+}イオンによる吸収の消滅も納得できる。Fe^{2+}イオンの吸収は99.9％減少の段階で照射前とほぼ同じ形となった。熱中性子照射後のFe^{3+}イオンの吸収の四極子分裂の値はウラン濃度が高い場合に特に減少したがこれは核分裂片によりガラス内の一部で結晶化（原子の再配列）が起こっているものと考えられる。この考えはX線回折（粉末法）の結果からもうなずけるものである。また後に述べるホウ酸塩ガラスの場合にもα線によるものと思われる結晶化が観測されている。

以上の結果からウランを含むリン酸塩ガラスの熱中性子照射により観測されたアイソマーシフトや四極子分裂の値の増大または減少は核分裂片によりガラス内にもたらされた大きな欠陥すなわち核分裂片飛跡によるものであると結論される。アイソマーシフトの増大は（すなわちS電子密度の減少は）核分裂片がガラス内を通過する際のイオン化の影響がそのままガラス内に保存されたことによるものと思われる。

Fe_2O_3-KBO_2ガラス

先のリン酸塩ガラスと比べて電気炉内での溶融温度を1000℃とした点を除くと製法は同様である。またこのガラスはかなり吸湿性で水分の吸収によりスペクトルが変化するので注意を要する。メスバウアースペクトルはアイソマーシフトの値が0.22 mm sec^{-1}（金属鉄規準）程度で四極子分裂の値が0.86 mm sec^{-1}程度のダブレットである。熱中性子照射（$\phi = 5.5\times10^{11}$ n/cm^2·sec で3分，30分，6時間，30時間）によりアイソマーシフトの値が増大（0.33 mm sec^{-1}）し，四極子分裂の値は照射時間とともに減少した。また原子炉内γ線と同程度の線量率のγ線（^{60}Co使用で1.3×10^{6}R/h）を30時間および96時間照射したがメスバウアースペクトルにはほとんど変化がなかった。このことからアイソマーシフトや四極子分裂の値が中性子照射により変化したのは$^{10}B(n,\alpha)^7Li$反応によるものであると考えることができる。アイソマーシフトの値は3分照射で0.22→0.33 mm sec^{-1}に変化しており，照射時間を長くしても（最高30時間）0.33 mm sec^{-1}で一定となった。このことからα線によるイオン化の影響がガラス内に残っているものと思われる。また四極子分裂の値は30時間照射後に0.86→0.57 mm sec^{-1}程度に減少しているがこれはガラス内で結晶化が起こっていることを示しているものと思われる。この結晶化の原因として原子炉内の熱が考えられるが，これはガラスの結晶化に要する熱量と比べるとはるかに小さいことからこの効果は否定される。

参考文献

(1) 高島・西田，第19回放射化学討論会(福岡)講演予稿集 2M01(1975)
(2) T. Nishida and Y. Takashima, J. Solid State Chem., 18, (1976)

3 A 9　　塩化ナトリウム結晶の欠陥構造とメスバウアースペクトルの関係

（九大理）高島良正・○甲斐徳久・西田哲明・村上是郎

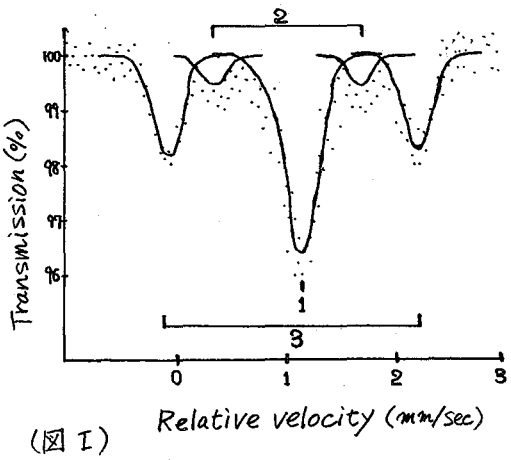
固体内の欠陥構造をさぐる上で、非常に有用な手段であるメスバウアー分光学を利用して、NaCl 結晶内の欠陥構造[1-3]について研究した。

NaCl と $FeCl_2$ の混合物を石英ルツボを用いて、電気炉中で N_2 ガスを通しながら 800°C で2時間溶融させ、約 200°C/hr で徐冷した試料（Na/Fe=10）と銅板の間で急冷した試料（Na/Fe=15）について，X線粉末回折とメスバウアースペクトルの測定を行なった。X線粉末回折の結果，NaCl 回折線の高回折角側に〝ショルダー〟がみられ、線幅がややブロードになっているのが観察された。メスバウアースペクトルでは、中央のシングルピークとほぼ対称的な二組のダブレットの計5本のピークが得られた。（図I）

スペクトルのコンピュータ解析を行なった結果、次のような値を得た。

	ピーク1		ピーク2		ピーク3	
	δ	ΔE	δ	ΔE	δ	ΔE
徐冷試料	1.19	−	1.11	1.18	1.18	2.34
急冷試料	1.12	−	1.09	1.01	1.13	2.33

＊基準は金属鉄（^{57}Fe）を使用　(mm/sec)



（図I）

以上の値から考えて、すべて正八面体型（高スピン）の Fe^{2+} の吸収であることがわかった。次に徐冷及び急冷試料について等温アニーリング実験（200°C-1hr, 2hr, 3hr）を行うことにより、スペクトルの変化を観察した。

○徐冷試料

200°C−1hrのアニーリングでは、スペクトルには、ほとんど変化はみられないが、200°C−2hrのアニーリングで、ピーク1の吸収が減少し、それとともにピーク3よりさらに外側にピーク1′（δ=1.20, ΔE=3.05 mm/sec）があらわれ、200°C−3hrのアニーリングで、ピーク1′の吸収がさらに強くなっているのが観察された。

○急冷試料

200°C−1hrのアニーリングで，ピーク3の吸収が減少し、それとともにピーク3′（δ=0.43, ΔE=2.60 mm/sec）があらわれ、200°C−2hr のアニーリングではさらにピーク1の吸収が減少し、ピーク1′（δ=1.21, ΔE=3.01 mm/sec）があらわれ、200°C−3hrのアニーリングで、ピーク3がすべてピーク3′に変化し、ピーク1′の吸収がさらに強くなっているのが観察された。次にアニーリング実験後の急冷試料についてX線粉末回折を測定した結果、アニーリング時間とともにNaCl の高回折角側にみら

たかしまよしまさ・かいのりひさ・にしだてつあき・むらかみよしお

れた"ショルダー"が消失していくのがみられた。 最後に、試料中の鉄の分析を0.01N EDTA滴定により行なった結果、徐冷試料に対しては約3.3at.%、急冷試料に対しては約2.1at.%の鉄が含まれていることがわかった。

以上得られた結果から次のことが考えられる。

急冷試料のメスバウアースペクトルは徐冷試料にくらべ、アニーリングにより複雑になっていくが、これは急冷試料に対して200℃-1hrのアニーリングで、すでにFe^{3+}の吸収と思われるピーク3'があらわれてきているためであり、残りのピークの変化は、徐冷試料にみられたスペクトル変化と同様である。このことは急冷試料は熱化学的にみて高エネルギー状態にあるため、アニーリングにより鉄不純物を含むNaCl中の格子原子の移動が容易に起こることによるものと思われる。 次に注目すべきことはピーク1で、正八面体型(高スピン)のFe^{2+}のシングルピークは極めてまれな例である。[4) 5)] このピークは、Fe^{2+}の吸収であると考えられる。(シングルピークであることから考えて、このFe^{2+}のすぐ近く(nearest neighbour)には空格子点(vacancy) V^-が存在していないと考えられる。) このことから、等温アニーリング実験によりあらわれてきたピーク1'はアニーリングにより格子原子の移動、言いかえればV^-の移動がおこり、この対称性の良い位置にあるFe^{2+}のすぐ近くにV^-が近づいてきたものと考えられる。

次にピーク3は、試料中の鉄の含量が比較的多いこと、及び酸化されやすいピークであることからNaCl内でNaCl型に近い結晶構造をもつ集合体(aggregate)として存在するFe^{2+}の吸収によるものと思われる。(NaCl回折線にみられた"ショルダー"は、この集合体の存在を示すものと考えられる。) ピーク2は非常に吸収強度が弱いことから、格子間隙に位置するFe^{2+}の吸収によるものと推定される。

また、急冷試料にγ線を照射した場合のメスバウアースペクトルについても報告する。

参考文献

1) J. G. Mullen, Phys. Rev., 131, 1410 (1963)
2) K. Hennig and Kim Yung, phys. stat. sol., 40, 365 (1970)
3) A. G. Maddock et al., phys. stat. sol. (b), 74, 183 (1976)
4) L. Asch, J. P. Adloff, J. M. Friedt and J. Danon, Chem. Phys. Letters, 5, 105 (1970)
5) J. Steger and E. Kostiner, J. Chem. Phys., 58, 3389 (1973)

3 A 10　　内部転換電子の飛程とメスバウアー分光法.

（都立大理）　○遠藤和豊，渋谷守，佐野博敬.

EC崩壊やIT(IC)崩壊に伴って放出されるオージェ電子の飛程については，その電子が低エネルギー（5～20 KeV）のために評価がむずかしい。たとえば，Friedlらは崩壊原子の第1配位圏程度としているが[1]，われわれの研究では第2配位圏以上にも及んでいることを先に報告した[2]。本研究ではこのような低エネルギー電子の有効飛程を実験的にあきらかにするため，新しくメスバウアー共鳴散乱法を応用した。本研究では，ガスフロー型比例計数器を試作し，共鳴吸収を起した励起核から放出される内部転換電子（転換係数 α_T; 5.12）を検出してメスバウアースペクトルを得る方式を選んだ。この比例計数器の特性および，いくつかのスズ化合物について散乱スペクトルの線幅，さらに従来の透過法による共鳴吸収スペクトルの線幅を測定し，これらの比較から固体試料中での低エネルギー内部転換電子の有効飛程について検討した。

実験

ガスフロー型比例計数器は厚さ2mmの真ちゅう板で大きさは150×200×55 mm³の箱型である。アノードは，直径0.025mmのタングステン線を2本互いに7.5cm離して平行に張った。箱の上下のそれぞれ中央に穴をあけ，アルミはく（~27mg/cm²）を取りつけた。背面散乱法では試料をつけたアルミはくの方からγ線を入射させ，前面散乱法では他方の窓からγ線を入射させ得るように設計した。測定は，Qガス（流速約50cc/min）で，印加電圧約1200Vでおこなった。アノードから得られるパルスは，図1に示したような前置増幅器で電圧および電流増幅した。

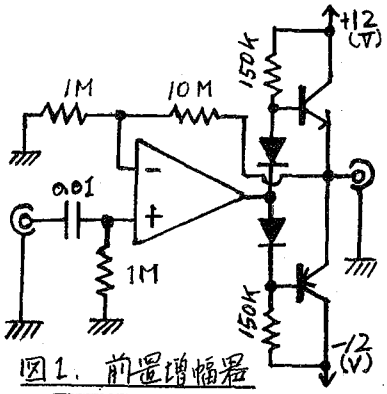


図1. 前置増幅器

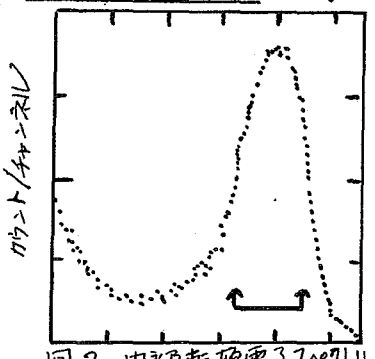


図2. 内部転換電子スペクトル

結果

図2に $BaSnO_3$（^{119}Snとして1.36mg/cm²）を直径2cm²の円状に置いたときの内部転換電子の波高スペクトルを示す。このスペクトルのピークの半値幅に相当する部分に波高分析器の窓を設定して内部転換電子によるメスバウアースペクトルを得た（図3）。また同じ条件で測定した吸収法によるスペクトルも併せて示す。同じ条件で測定した吸収法によるメスバウアースペクトルの線幅は，吸収体の厚さに従って図4のように増加する。この関係は一般に

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_s + \Gamma_a + 0.27\Gamma_n T_A$$

と表わされる。ここで，Γ_{exp}は測定されたスペクトルの半値幅，Γ_s，Γ_a，Γ_nはそれぞれ線源，

えんどうかずとよ・しぶやまもる・さのひろとし

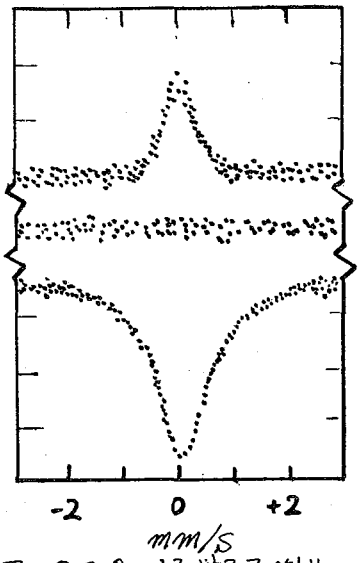


図3. $BaSnO_3$のメスバウアースペクトル

吸収体の線幅および核の励起準位の自然幅，T_Aは吸収体の有効厚みである。また$T_A = n\sigma_0 f_a$と表わされる（n；単位面積あたりの共鳴吸収する原子数，σ_0；共鳴吸収断面積，f_a；無反跳分率）。したがって上式は，

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_s + \Gamma_a + 0.27\Gamma_n n\sigma_0 f_a$$

と表わされるので，観測される線幅は同一試料では共鳴吸収する原子数のみに依存する。この方法によれば吸収体が無限に薄いとき，つまり吸収体がないときのΓ_{exp}の外挿値は$\Gamma_s + \Gamma_a$であり，吸収体が$BaSnO_3$で線源が$CaSnO_3$であるとき0.7mm/s程度になるはずであるが本実験では計数効率をあげるために大きいコリメーターを使用したのでこの値いより大きい。図中で注目すべきことは吸収法で測定した$BaSnO_3$（^{119}Sn 1.36 mg/cm²）のΓ_{exp}は1.44 mm/sであるのに対し内部転換電子では~1.20 mm/s（~0.35 mg/cm²）となる。SnO_2についても同様な測定をおこなうと吸収法では厚さ2.0 mg/cm²の試料ではΓ_{exp}は1.41 mm/sでこれに相当する吸収法の測定からは0.72 mg/cm²の厚さとなる。両者ともγ線による線幅よりも電子によるスペクトルの線幅の方が小さいことは，使用した試料は電子に対してすでに十分な（飽和した）厚さになっているもの，つまり有効飛程を示しているものと考えられる。^{119}Snの第1励起準位（23.8keV）の内部転換電子はL殻からの寄与がもっとも大きく，したがって放出される電子のエネルギーは約20keVとなる。比例計数管の内部の試料固定には，アセトン－セメダイン混合液を滴下している。このための試料の重量変化はほとんどないが，試料中での電子の有効飛程を短かく評価する可能性がある。約20keVの内部転換電子に対し，粉末試料である$BaSnO_3$およびSnO_2中での飛程としてそれぞれ~0.35 mg/cm²，~0.72 mg/cm² ^{119}Snという値いを得た。なお$BaSnO_3$の方が飛程が短かいのはスズ原子と同程度の原子量をもつバリウム原子が1:1で存在しているためと考えられる。以上の結果からただちに電子の有効飛程を見積るには更に検討を要すが，従来の報告にくらべるとかなり大きい飛程を得たと考えてよいことを示唆している。固体表面もしくは表層の化学状態や薄膜の研究に本法が用いられつつあるが[3]，どの程度の表面層を観測しているかも本研究結果から評価し得る。

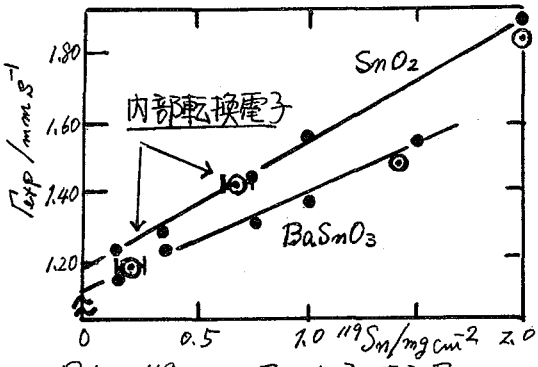


図4. ^{119}Snの厚さに対するΓ_{exp}.

文献：1). Friedt et al, J. Chem. Phys., 56, 1269 (1972). 2). H. Sano and T. Okauma, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 266 (1975). 原田，佐野，第19回放射化学討論会，於：福岡（1975, 10）. 3). 渋谷，遠藤，佐野，第25回分析化学年会，於：新潟（1976, 10）.

3 A 11　　メスバウアー分光法による溶液および凍結溶液中の反応の研究
（第一報）　トリスオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの
固相および溶液での光化学反応

（東大 理）　○佐藤春雄・富永 健

メスバウアー分光法の適用できる対象は主として固体の試料に限られ溶液試料を直接測定することは困難であるが，溶液を凍結すればスペクトルの測定が可能となる。われわれは既に種々の鉄錯体の熱分解・光分解・γ線分解など固相における反応をメスバウアー分光法を用いて追跡しそのしくみを研究してきたが，メスバウアー分光法による溶液中の光化学反応の研究はこれまで知られていない。本報ではトリスオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの溶液における光分解反応を凍結溶液のメスバウアースペクトル測定により研究し，また固相における光分解反応との比較を行った。

〈実験〉　$K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ は，塩化第二鉄とシュウ酸カリウムを1：3のモル比に水溶液中で混合し，加熱し，冷却後生成した沈殿を3回再結晶した。凍結溶液の測定には濃縮 ^{57}Fe から合成したものを使用した。すなわち新たに調製した過剰の $^{57}Fe_2O_3\cdot nH_2O$ にシュウ酸およびシュウ酸カリウム各0.1Mを含む溶液を加え加熱後ロ過し，そのロ液を使用した。比較のため cis，trans－$K_2[Fe^{II}(C_2O_4)_2\cdot(H_2O)_2]$ を Temperley らの方法[1]により合成した。光照射の光源には高圧水銀灯（300～600 nm）および殺菌灯（254 nm）を用いた。溶液の光照射には厚さ5mmの石英セルを用いた。メスバウアースペクトルの測定には日立AA－40型および島津MEG－2型メスバウアースペクトロメーターを使用した。凍結溶液のスペクトル測定には主に径32mmのアクリル製容器を使用し，ドライアイス上または液体窒素に浸して冷却したホルダー上に試料を加えて急速に凍結を行った。また試料をロ紙につけて液体窒素中に入れ凍結する方法も行った。

〈結果と考察〉　<u>Ⅰ）固体における光分解</u>　トリスオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの固体におけるスペクトル（図1a）は緩和現象による線幅の広い単一ピークである。30分毎に撹拌し殺菌灯で300分光照射を行った生成物のメスバウアースペクトル（図1b）はコンピューター解析により三種類の成分の存在が推定される。すなわち出発物質の $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$（A），光分解生成物の trans－$K_2[Fe^{II}(C_2O_4)_2\cdot(H_2O)_2]$（B）およびその酸化物の $K[Fe^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$（C）と考えられる。光照射後長時間空気中に放置してから測定するとBのピークは消滅しA，Cのみになる。よってCのdoubletは光分解の生成物が空気酸化されたものと考えられるが，これは空気中におけるγ線分解[1]と同様の結果である。固体では長時間の光照射中に酸化が進むが，不活性気体中での照射においても定量的な実験は溶液に比して困難である。

<u>Ⅱ）溶液における光分解</u>　$K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ の水溶液を凍結したもののスペクトル（図1c）は，固体のスペクトル（図1a）と比較して線幅も広くローレンツ曲線と異なるピーク形状を示す。これは $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ の凍結溶液中における分散状態が不均一でないことを示している。これを高圧水銀灯で照射したものが図1の

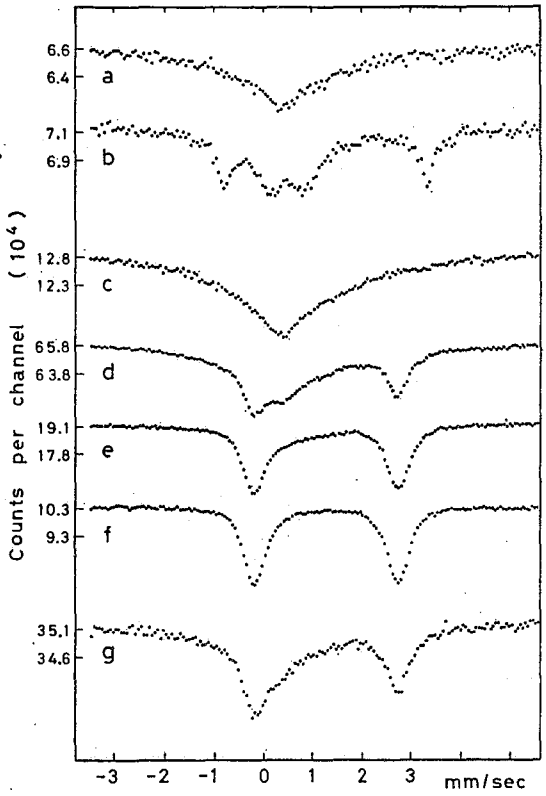
さとうはるお・とみながたけし

d～fである。dは照射時間2.5秒，eは20秒，fは120秒で，ピーク強度より半定量的にはそれぞれ30%，70%，100%分解していると考えられる。照射時間，照射光の強さ，試料溶液の濃度などの精度を高め，出発物質および生成物のピーク強度の複量線を予め求めておけばより定量的な結果が得られる。

溶液における光分解生成物（図1f）は以下の理由から，cis-$[Fe^{II}(C_2O_4)_2\cdot(H_2O)_2]^{2-}$ と推定される。

1) $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$の水溶液を凍結状態で光照射したスペクトル（図1g）は溶液を照射後凍結したもののスペクトルと同様である。これはシュウ酸一分子が解離しかわりに水が配位することで説明できる。

2) 溶液の光照射後（図1f）5分を経て凍結すると，さらにFeC_2O_4の生成がみとめられ，これを2日放置すると空気酸化されて，$K[Fe^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$の溶液を凍結したものと同様のスペクトルを示す。よって酸化前は$[Fe^{II}(C_2O_4)_2\cdot(H_2O)_2]^{2-}$であると考えられる。光分解生成物をcis, trans-$K_2[Fe^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$と比較すると，光分解生成物のメスバウアーパラメーターはcis錯体に近い値を示す。



（図1） $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$および光照射生成物のメスバウアースペクトル

a. 未照射の固体　b. 光照射した固体
c. 未照射の溶液　d. 2.5秒光照射した溶液
e. 20秒光照射した溶液　f. 120秒光照射した溶液
g. 凍結した溶液の光照射　（速度は純鉄基準）

3) 光照射した溶液を－21℃で凍結乾燥すると，cis, trans錯体の混合物のスペクトルが得られる。凍結溶液中においては cis-$[Fe^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$であるが，乾燥中に熱的に安定なtrans錯体へと異性化が進むものと思われる。

4) シュウ酸過剰のFe^{2+}溶液を長時間にわたり真空乾燥するとtrans錯体が得られるが，溶液に同量のエタノールを加え急速に沈殿を生成させるとcis錯体が主に得られる。これより溶液中では cis-$[Fe^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ と考えられる。

以上より $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ の光分解は固体で trans-$K_2[Fe^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$が得られ，溶液中では cis-$[Fe^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ が得られると推定される。凍結溶液の測定により定量的な光反応の研究が可能であり，また生成物の溶液中の存在状態に関する知見も得られることがわかった。

〈文献〉 1) A.A. Temperley and D.W. Pumplin
J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2711 (1969)

3 A 12　　メスバウアー分光法の考古学への応用（第1報）

（東大 理）○富永 健・竹田満洲雄・岸本和枝
（国立文化財研）江本義理・馬渕久夫

メスバウアー効果の観測できる元素では種々な化学状態への分布がメスバウアースペクトルの吸収ピークの位置や面積から推定されるので，固体試料の非破壊的な状態分析の手段として広い応用範囲が期待される。遺跡から出土する考古学的試料は鉄やスズを含むものが多く，メスバウアースペクトルの測定によって状態分析とともに製法や産地などを推定する手がかりが得られる可能性がある。[1] 古代の陶器類についてはすでに海外で研究が行われつつあるが，[2] われわれは，土器のほか従来研究されていない瓦，刀剣などの ^{57}Fe メスバウアースペクトルをはじめて測定し，鉄の存在状態をしらべた。[3] 本報では，その予備的結果を中心にメスバウアー分光法がどのような考古学上の問題の解明に応用できるかを検討した。

<u>実験方法</u>　ここで測定した考古学的試料は次の3種のカテゴリーに分類される。1）土器一群馬県三原田遺跡出土の未焼成および焼成土器試料 3点，2）瓦一宮城県多賀城跡出土の平瓦3点，同県加美郡日の出山の7ケ所の窯跡群から出土の平瓦および丸瓦 20点，ほかに現代瓦（奈良）および原料粘土試料，3）刀剣一栃木県大平町七回り鏡塚より古墳副葬品として出土した刀のサビ。これらのメスバウアースペクトルは，約 2~300mg の試料微粉末を吸収体として室温で透過法による測定を行った。得られたスペクトルの解析はそれぞれのピークの形状をローレンツ形として，その線型結合により吸収体の curve fitting を行った。

<u>結果および考察</u>　メスバウアー分光法の応用によってさまざまな考古学的に重要な情報が得られるものと思われるが，本報では上記の系での実験結果を通じて種々な応用の可能性を示唆し，今後の系統的な研究の方向づけを試みたい。

1）土器のスペクトルと加熱による変化。焼成および未焼成土器のスペクトル（図1a,b）は，常磁性の鉄(II)イオン（Fe^{2+}）と鉄(III)イオン（Fe^{3+}）による3つの doublets と磁気的分裂を示す鉄(III)イオン（$Fe^{3+}(M)$）に分解されるが，全鉄に対する Fe^{2+} の吸収面積比は焼成によって減少しており，酸化的な焼成條件であったことを思わせる。この未焼成土器を空気中電気炉で加熱し，400, 580, 820, 1000°C のスペクトルを測定すると（図1C は 820°C のもの），加熱により Fe^{2+} の吸収面積比は減少する傾向を示し，上の推定を裏付ける。実験的に求められたこのような焼成（加熱）温度と Fe^{2+} 吸収面積比との関係を用いて，未知試料の焼成温度が推定できる可能性があるが，その際には一旦焼成された土器が長年月の風化などで受ける経時変化の影響も考慮する必要があろう。また，$Fe^{3+}(M)$ の吸収面積比は 1000°C 付近に加熱するとやゝ増加するが，これは焼成による粒度増大により superparamagnetism の効果が減少するためと考えられる。

2）瓦のスペクトル。日の出山窯跡の古代瓦は同じ窯の試料でも，その色調が白色→灰黒色の変化にさらに赤色が加わって大きく変動するが，これは主とし

とみながたけし・たけだますお・きしもとかずえ・えもとよしみち・まぶちひさお

て製造條件の差によるものと思われる。メスバウアースペクトルは Fe^{2+}, Fe^{3+} のほか $Fe^{3+}(M)$ を含むものもあるが，これら成分の吸収面積比には色調と関連した変化の傾向がみとめられた。多賀城跡の古代瓦と日の出山窯跡のものでは，色調が似たものはスペクトルも類似性が大きく，メスバウアースペクトルによる生産地同定の可能性を検討する手がかりをあたえた。現代瓦のスペクトルでは，Fe^{2+} の吸収面積比が約70%に達し，原料粘土（Fe^{3+} が90%以上）と比べて還元効果が著しいが，これは現代瓦（クスベカワラ）の製造條件とよく一致している。またこの瓦をルツボ中で短時間加熱しても Fe^{2+} は急激に減少するが，これは試料の熱履歴（たとえば火災）を推定する手がかりをあたえるであろう。

3) 刀のサビ．木棺内の副葬品の刀のサビのスペクトル（図2）は，常磁性の Fe^{3+} と磁気的分裂を示す $Fe^{3+}(M)$（水酸化鉄）に分解される。同じ試料についてX線回折による表面分析では炭酸鉄やリン酸第一鉄の存在がみとめられたが，[4] メスバウアースペクトルでは Fe^{2+} の検出は困難であった。

このようにメスバウアー分光法によって製法・産地・熱履歴など考古学的に重要な情報が得られる可能性があるが，非破壊分析という見地からは透過法とあわせて散乱法などの研究を進めることが望ましい。

文　献

1) 富永，現代化学 No. 46, 32 (1975).

2) D. R. Cousins, K. G. Dharmawardena, Nature 223, 732 (1969) ほか.

3) T. Tominaga, M. Takeda, Y. Emoto, H. Mabuchi, Submitted to Radiochem. Radioanal. Lett.

4) 江本，化学教育 20, 403 (1972).

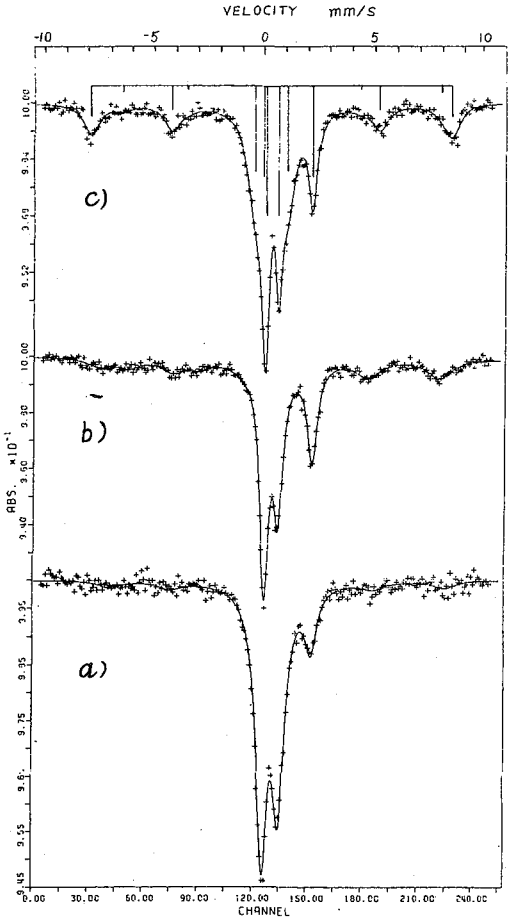


図1. 土器のメスバウアースペクトル
a) 焼成土器　b) 未焼成土器
c) 未焼成土器を820°Cに加熱
（速度は純鉄基準）

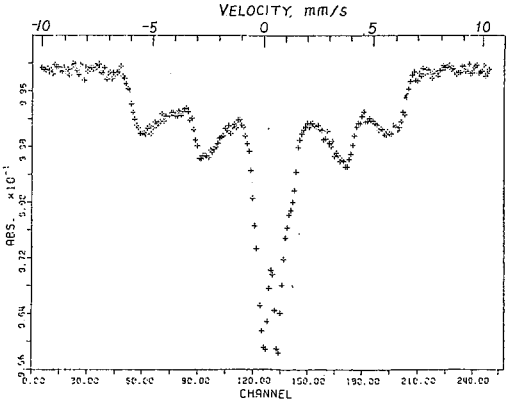


図2. 刀のサビのメスバウアースペクトル