A　会　場

1A01　電着Uからのα反跳原子 ^{234}Th, ^{231}Thの捕集とUのAl板上への自発析出

（新潟大・理）　橋本哲夫，○木戸一男，杉山広和，外林　武

1．天然の流動系で放射性壊変系列における非平衡状態が広く存在していることは良く知られており，その主原因として直接的なα反跳原子の作用が注目されている。ウラン系列での ^{234}U/^{238}U 放射能比の平衡からのずれは多数報告されており，近年では ^{238}U $\xrightarrow{\alpha}$ ^{234}Th 壊変過程でのα反跳原子 ^{234}Th の反跳エネルギーにもとづく直接的な作用が，従来より考えられていた化学的リーチング差異の効果よりも，平衡を乱すためにより有効であることが木越教授により報告され Osmond らにより支持されている。[1,2] 演者らは従来より反跳汚染や反跳トラック形成などの面からα反跳原子の直接作用の放射化学的研究を重ねてきており，^{228}Th $\xrightarrow{\alpha}$ ^{224}Ra 過程でのα反跳原子の薄膜からの放出現象について報告してきた。[3] ここでは天然現象としても興味のある上述の ^{238}U $\xrightarrow{\alpha}$ ^{234}Th（及び ^{235}U $\xrightarrow{\alpha}$ ^{231}Th）過程に注目し，各種厚さ及び ^{235}U 濃縮度を有するU電着線源を用い，真空中において線源表面より放出され捕集板に集まったα反跳原子 ^{234}Th, ^{231}Th の検出定量を行い，各線源についての捕集（又は放出）効率を求め，相互比較を行うことを目的とした。また簡単な均一U線源作製のためAl板上へのUの自発析出挙動も調べたのであわせて報告する。

2．U線源作製のため既知量のUを含むギ酸アンモニウム溶液から，ステンレス陽極板上へUを電解析出させた。電着後赤外ランプ下で乾燥後以下の捕集実験に使用したが，EU-3試料については電着板の灼熱を約2時間行い U_3O_8 とした。U試料としては劣化，天然，濃縮U（原研販売のもの）を使用し，電着U量は Si-Au 半導体検出器により既知ジオメトリーのもとで，αスペクトロメトリーして求めた。α反跳原子捕集のために，各種線源（有効電着面の径 2 cm）上に，穴（径 2.4 cm）を有するポリエチレン製スペーサー（厚さ 1 mm）と置き，更にその上へ高純度Al捕集板を重ね，接着テープで固定して，線源と捕集板との直接的な接触をさけた。線源ー捕集板スタック毎に，相互間の汚染を防ぐため，ポリスチレン製容器に入れ，これらを真空容器中（$\approx 10^{-2}$ Torr.）に納めた状態で，106日間α反跳原子の捕集を行なった。捕集終了後，線源の放射能強度からも予想されたように捕集板上の放射能強度は微弱であったため，Al捕集板の放射能測定は，低バックグラウンドβ線検出器（Aloka製，LBC-22B，バックグラウンドの平均値はほぼ1 cpmであった。）により行ない，得られた壊変曲線の解析により，捕集終了時における捕集板上の ^{234}Th, ^{231}Th の同定及び放射能強度を求めた。またAl板上へのU析出実験では，Al板をエメリー（#3000）で研磨し，ただちに析出槽へ組み込んだ後，U溶液（$\approx$ 15 g U/l 濃度のもの，析出面積 cm² 当り 0.7 ml 量）を入れ，72°Cと75°Cで自発析出させた。

3．捕集板のβ放射能測定から得られた壊変曲線の例を図1a, bに示す。前者では長寿命の ^{234}Th（24.1 d）以外に短寿命 ^{212}Pb（10.64 h）による壊変が強く，目的とした ^{231}Th（25.52 h）成分を正確に求めるのは不可能であった。後者のE.U.からも ^{212}Pb の妨

文献　1) Kigoshi, Science, 173, 47 ('71)　2) Osmond, Cowart, At. Energy. Rev., 14 621 ('76)
3) Hashimoto, Kido, Hisamatsu, Sotobayashi, Nucl. Instr. Method., 投稿中

害が無視出来ない。^{212}Pbは電着試料作製中に混入した微量の^{228}Thによるものと考えられる。捕集板上へのU自身の捕集がないことは，Fission Track法で確めた。β線の自己吸収を無視し，^{234}Th成分には^{234}Pa成分も含まれていることを考慮した上で，各種線源から得られた捕集板上の^{234}Thの$dpm[(^{234}Th)_c]$と線源上の親核種^{238}Uの$dpm[(^{238}U)_s]$との関係から捕集（又は放出）効率（F）を，$F=[(^{234}Th)_c/(^{238}U)_s]\cdot[1-\exp(-\lambda t)]^{-1}$式に代入して求めたものを，線源膜厚などとともに表1に示す。この結果から捕集効率は線源膜厚の減少とともに増加しており最高で15～16％の値を与えている。この値は^{234}Paの極薄線源からの捕集率30％よりも低いが，析出Uの膜厚の差が幾分^{234}Th捕集の減少をもたらしたと解釈できる。LSS理論式を用いたUO_2中のU反跳原子^{234}Thの飛程値≈42μg/cm²をもとにしても，捕集効率の膜厚増加による減少は妥当な値であろう。^{231}Thに関しては，前述のごとく^{212}Pbの妨害がありE.U.のみの結果でも高い捕集効率の値を示しており再検討が必要であることがわかった。灼熱線源EU-3とEU-2の間に捕集効率の差異がほとんどみられないことは，^{234}Thの反跳エネルギー71.7keVが化学結合エネルギーと比較して桁違いに大きいことから当然の結果とも云える。

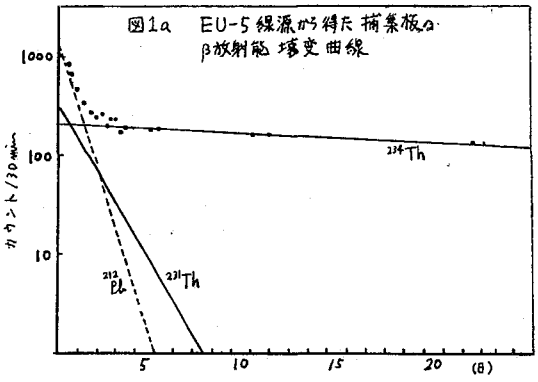


図1a EU-5線源から得た捕集板のβ放射能壊変曲線

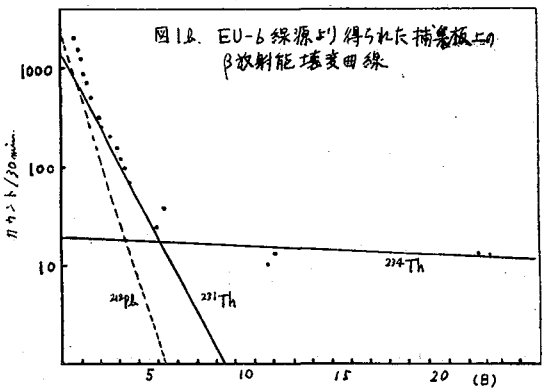


図1b. EU-6線源より得られた捕集板上のβ放射能壊変曲線

次にAl板上へのUの自発析出結果としては，75℃において析出時間と析出U量に直線的な関係が得られ，100μg/cm²厚さのものを得るには，ほぼ10分間の析出時間で良いことがわかった。また析出Uの X線回析パターンからUO_2のみが見出され，U_3O_8として析出していないことがわかった。

表1

Sample	Weight % of U-235	Thickness of U-deposit (μg/cm²)	Source U-238 (dpm)	Source U-235 (dpm)	Collector Th-234 (dpm)	Collector Th-231 (dpm)	F-value Collection efficiency
EU-5	19.79	11.8	21.96	34.41	3.54	-	1.69×10^{-1}
EU-6	89.98	16.1	4.32	213.3	0.67	68.7	1.54×10^{-1} 3.22×10^{-1}*
NU-D	0.711	15.3	35.02	1.59	4.1	-	1.23×10^{-1}
EU-2	1.48	51.6	118.0	11.25	6.6	-	5.88×10^{-2}
** EU-3	2.97	56.0	126.1	24.49	7.1	-	5.88×10^{-2}
EU-4	9.76	90.0	188.3	129.5	6.3	-	3.53×10^{-2}
NU-C	0.711	162.4	374.2	17.0	6.4	-	1.79×10^{-2}
NU-B	0.711	247.9	571.1	25.97	5.3	-	9.75×10^{-3}

* for Th-231　　** 灼熱線源（U_3O_8）

1A02

気相における核異性体転移で生成する ^{80}Br, ^{82}Br の熱イオン反応

東北大核理研　○近藤健次郎，八木益男

1．緒言：　演者らはこれまで気相 $CH_4-H^{80m}Br$ (or $H^{82m}Br$) 系において核異性体転移で生成する ^{80}Br, ^{82}Br の再結合機構について種々の観点から検討を加えてきた。添加物の生成物分布に及ぼす効果から，有機生成物を与える生成機構は thermal $^{80}Br^+$ or $^{82}Br^+$ ion と CH_4 の反応で生成する complex ion ($CH_4{}^*Br^+$) が preeursor となり，この complex ion の関与するイオン－分子反応で説明された。

本研究では上記系で得られた知見をもとに，さらに系として CH_3X ($X=F, Cl, Br$) を選び，$H^{80m}Br$, $H^{82m}Br$ を source molecule とし，各系において得られる生成物の種類，収率の大小関係から，気相における $^{80}Br^+$, $^{82}Br^+$ ion の再結合機構についてより統一的見解を得ることを目的とした。　また既に報告したように ^{80m}Br, ^{82m}Br 両者の核異性体転移の崩壊型式の相違に起因する同位体効果は ^{80m}Br の2段階内部転換過程がその原因であり，7.4 ns の半減期を持つ中間レベルでは complex ion は一旦数個の分子を含む ion-cluster を形成しこのような雰囲気のもとで2段目内部転換が進行するものと考えられた。　従ってその化学的効果は液・固相のそれと類似していることが予想され，本研究では $CH_4-H^{80m}Br$, $CH_4-H^{80m}Br-HCl$, $CH_3Cl-H^{80m}Br$ および $CH_3F-H^{80m}Br$ について固相実験を行い，^{80m}Br, ^{82m}Br の気相系の実験結果と比較検討した。

2．実験および結果：　$H^{80m}Br$ および $H^{82m}Br$ は常法に従って調製した。　他の各種ガス類は高千穂化学 K.K. より購入した高純度のものを用いた。　常法に従ってサンプル調製ののち一定時間放置後抽出により有機・無機分に分離し，さらに有機分の一部をラジオガスクロマトグラフに導入し生成物の同定を行った。　各生成物の放射能強度は放射能検出器の出力を 4K-PHA に入れマルチチャンネル法で求めた。　分離条件は 60～80 メッシュ Celite 545 に Silicon DC-550 (20%) を coating したものを充填剤としたカラム (75 cm × 7) を用い行った。　図に $CH_3X-H^{80m}Br$ ($X=H$, F, Cl, Br, $HBr/CH_3X = 0.1 \pm 0.01$, 圧力：660 ± 30 mmHg) 系のラジオガスクロマトグラムを示した。　各系で特徴的なことは CH_3F 系では F-置換生成物は全く認められず，CH_4 系同様 2H-置換生成物収率が H-置換生成物収率より大きい。　また CH_3Cl, CH_3Br 系ではハロゲン置換生成物が認められた。　なお H-置換生成物は全系で検出された。　有機収率は CH_3F の 10.4 % がとびぬけて高く，他は CH_4 4.25 %，CH_3Cl 4.6 %，CH_3Br 4.0 % であった。　表に $CH_4-H^{80m}Br$, $CH_4-H^{80m}Br-HCl$ 系の固相における結果を示した。　実験は HBr (65 cm Hg), CH_4 (130 cm Hg) および HCl (130 cm Hg) を反応容器の底に導き，数回融解－固化を行い出来るだけ良く混合するようにして行った。　CH_3Br/CH_2Br_2 の値が 0.59 である気相の場合と異なり固相系ではその値がそれぞれの系で 1.2, 1.6 と，固相系では CH_3Br が CH_2Br_2 より生成しやすいことを示した。

3．考察：　既に報告したように系に対する inert gas 添加実験から HBr を

source molecule とした場合得られる有機生成物は $^{*}Br^{+}$ の関与する熱イオン反応によってもたらされる。また最終的に各生成物を与える reaction path の中で $CH_2{}^{*}Br$, $CH^{*}Br$ のような radical の関与する反応はないことを明らかにした。各系における生成物の生成機構については CH_4 系で既に示したようにまず thermal $^{*}Br^{+}$ は CH_3X と反応し complex ion $CH_3X{}^{*}Br^{+}$ を形成するものと考えられる。熱力学的考察から H-置換生成物は H^{+} transfer reaction (1) によって，また 2H-置換生成物については主として HBr と complex ion との間のイオン-分子反応 (3) によるものと考えられる。

$$CH_3X{}^{*}Br^{+} + HBr\,(\text{or } CH_3X) \longrightarrow CH_2X{}^{*}Br + H_2{}^{*}Br^{+}\,(\text{or } CH_4X^{+}) \quad (1)$$

$$CH_3X{}^{*}Br^{+} + HBr\,(\text{or } CH_3X) \longrightarrow CH^{*}Br_nBr^{+}\,(\text{or } CHX_2{}^{*}Br) + H_2\,(\text{or } CH_5^{+}) + HX \quad (2)$$

なお CH_3Cl, CH_3Br 系において ハロゲン置換生成物が検出されたことは CH_4, CH_3F 系とは異なり，次のような反応(3)が発熱反応であることに起因するものと考えられる。

$$CH_3X + {}^{*}Br^{+} \longrightarrow CH_3{}^{*}Br^{+} + X \quad (X = Cl, Br) \quad (3)$$

また先に CH_4-$H^{80m}Br$ で得られる収率を ^{80m}Br の崩壊様式にもとづいて process (A)…内部転換＋内部転換，process (B)…内部転換＋37 KeV γ線放出 に分類し，CH_4-$H^{82m}Br$ の結果との比較から両者の同位体効果は process (A) によることを示した。process (A) において ^{80m}Br の中間レベルで一旦 $CH_3X{}^{*}Br^{+}$, $HBr{}^{*}Br^{+}$ を核とする ion-cluster が形成され第2段目内部転換はこのような雰囲気で進行するものと考えられる。CH_4 系において process (A) の CH_3Br/CH_2Br_2 の値は ハロと今回固相で得た ハロ および HCl 添加系で得た 1.6 と近く，このことは本実験のような高圧下では生成 $^{*}Br^{+}$ は効率よく ion-cluster を形成していることを示している。

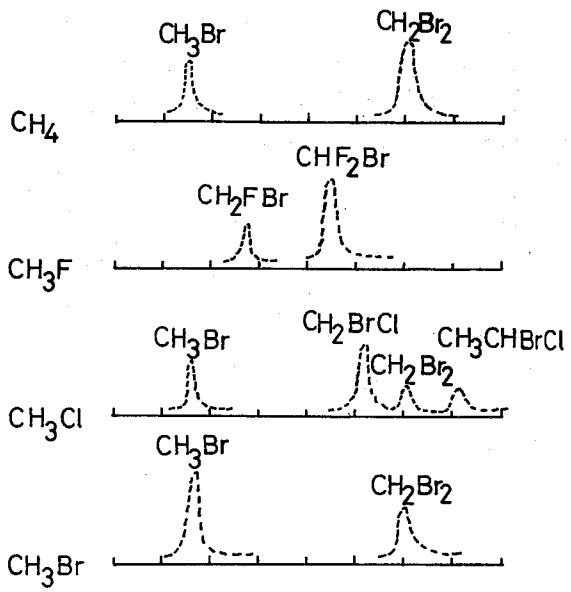


図 CH_3X-$H^{80m}Br$ ($HBr/CH_3X = 0.1 \pm 0.01$) のラジオガスクロマトグラム

表，固相 CH_4-$H^{80m}Br$, および CH_4-$H^{80m}Br$-HCl 系における生成物収率比（$CH_2Br_2 = 1$ として）

System	CH_3Br	CH_2BrCl	CH_2Br_2	$CH_3CHBrCl$	CH_3CHBr_2	CH_2BrCH_2Br	$CHBr_3$
$H^{80m}Br$-CH_4	1.2	—	1	—	0.90	0.18	0.34
$H^{80m}Br$-CH_4-HCl	1.6	0.96	1	0.51	0.79	—	< 0.1

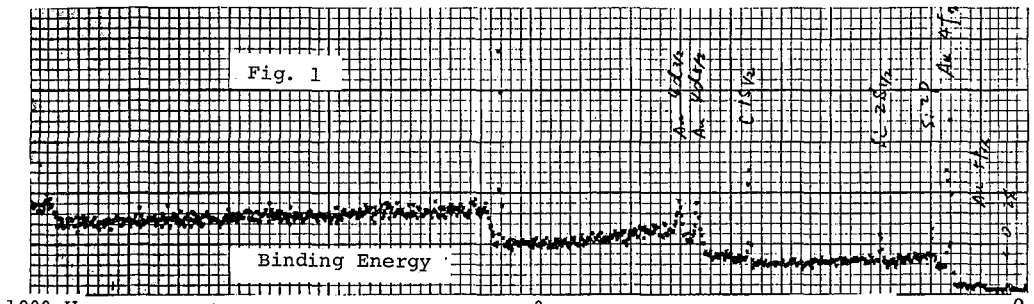
1A03　〈^{198}Au の β^- 壊変で生じる $^{198}Hg^{n+}$ のチャージスペクトル〉

理化学研究所　○伊東芳子　荒谷美智　野崎正

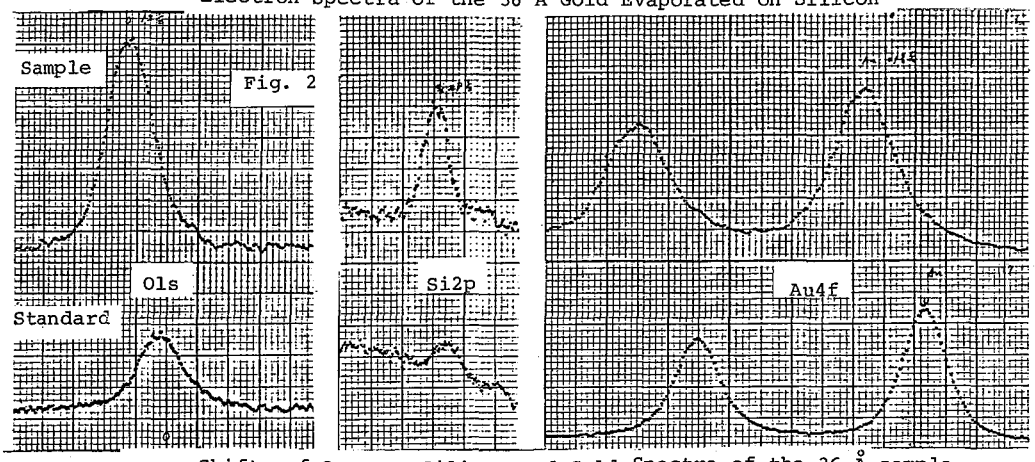
1 緒言　固体表面層の研究には、XMA，ESCA，AUGER等が使用されているが、放射性壊変で生じるイオンのチャージスペクトルは極く薄い固体表面層の状態に鋭敏に影響されるので、表面研究の有力な手段となりうる筈である。すでに、中性子捕獲やEC壊変による反跳原子については研究されているが、β^- 壊変で生じるチャージスペクトルについては、まだ研究されていない。ケイ素上に薄く蒸着した金の $^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au$ 反応による $^{198}Au \xrightarrow{\beta^-} Hg^{n+}$ のチャージスペクトルを測定して、そのイオンの量と価数をしらべた。同時にESCAで試料表面のスペクトルを観測した。^{198}Au は半減期2.7日，^{198}Hg の反跳エネルギーは最高 5.5 eV で、そのγ線の内部転換係数は 0.04 である。

2 実験　試料は厚さ 350 nm，大きさ 13 mm × 9 mm の鏡面研磨した半導体ケイ素板（<100>面）をHFで酸化膜を除去した後、金を厚さ 360 nm と 120 nm に蒸着したものを用いた。膜厚はULVACのDTM-200型モニターで制御し、放射化で確認した。360 nm の試料は中性子束 1.5×10^{12} n cm^{-2} sec^{-1} で12時間照射し、測定時の放射能は約10 μCi であった。120 nm の試料では中性子束，5.1×10^{13} n·cm^{-2} sec^{-1} で11.5時間照射し、測定時の放射能は83 μCi であった。チャージスペクトロメーターは日立RMU型，磁場半径200 mmのセクター型で、イオン源と検出器の部分を放射性物質の測定に適したように改造したものを用いた。スリット巾は360 nm の試料では 8 mm × 12 mm，120 nm の試料では 8 mm × 5.26 mm にし、加速電圧は 5 KV とした。検出器には2次電子増倍管を使用し、パルス計数方式を用いた。

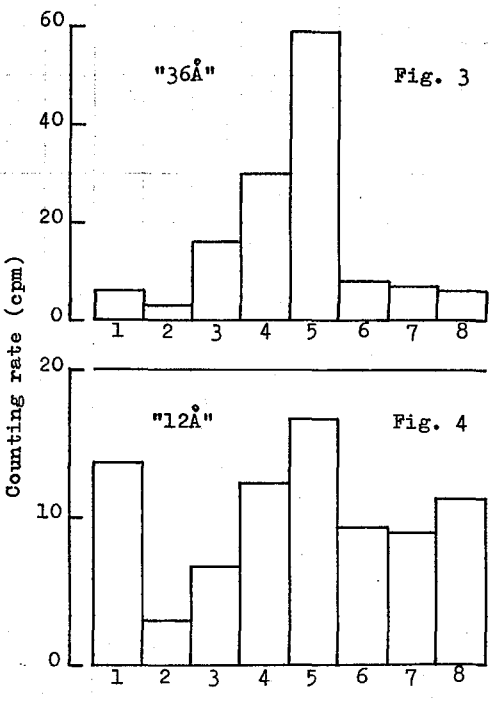
3 結果　図1は測定に用いた 360 nm の試料のESCAスペクトルである。図2は上段のスペクトルが、図1のO1S，Si2P，Au4f の部分を拡大したもので、下段の同一条件で金を厚く蒸着した試料のスペクトルとを比較したものである。試料のスペクトルがシフトしていることから測定に用いた360 nm の試料は金とケイ素が、かなり入り混った状態であると考えられる。図3，図4は各々の試料のチャージスペクトルで、どちらも5価が最大である。360 nm の試料で、5価が多いのは分解能が悪いため、SiO^+ が Hg^{5+} に含まれている可能性がある。図5は120 nm の試料を空気中にさらした後、分解能をあげて、SiO^+ と Hg^{5+} の変化を測定したものである。SiO^+ の顕著な増加がみられ、これからも、ごく薄い固体表面層の動的な研究にはチャージスペクトルが応用できることが予想される。



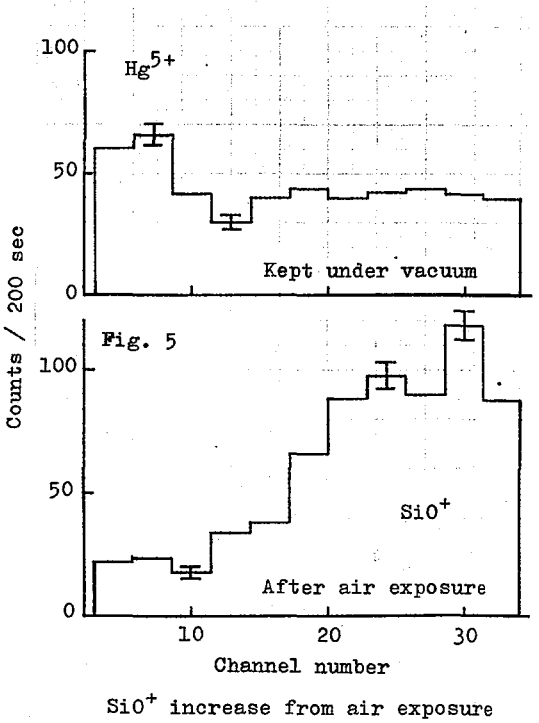
Electron Spectra of the 36 Å Gold Evaporated on Silicon



Shifts of Oxygen, Silicon and Gold Spectra of the 36 Å sample



Charge spectra of the samples



SiO^+ increase from air exposure

1A04　Ab initio法によるβ壊変の理論的研究（オ4報）　^{3}H-5-シトシン，^{3}H-6-シトシンのβ壊変とDNAにおける生物化学的効果

（都立大理・理研）○生田　茂，今村　昌．

1．シトシン（図1）は、グアニン、チミン、アデニンと共に、DNAを構成する塩基である。これらの塩基は、グアニン－シトシン，アデニン－チミン水素結合系を作り、デオキシリボースとリン酸が重合してできた二本の一次元の高分子化合物を結びつけている。DNAはいうまでもなく、遺伝情報をつかさどるものであり、分子生物学的にみてきわめて重要である。

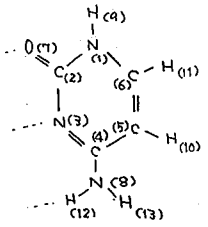
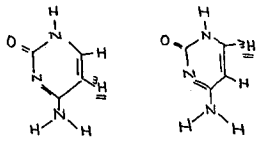


図1．シトシン

今回は、5-^{3}H-シトシン（図2-a），6-^{3}H-シトシン（図2-b）のβ壊変の基礎的検討を行ない、これらがDNA塩基として取りこまれた際の生物化学的影響について議論する。

2．^{3}Hでラベルした分子のβ壊変による最終生成物とそのエネルギー状態は，非経験的分子軌道法を用いる理論計算によって求めることができる（オ20回放射化学討論会，S. Ikuta et al，J. Chem. Phys., 66, 4671 (1977)）。今回も同様な取り扱いを行ない、STO-3G法を基底関数とするAb initio LCAO-SCF-MO法により計算した。計算はすべて理研版Gaussian 70プログラムを用い、FACOM 230/75によって行なった。



(a)　(b)

図2　5-^{3}H-シトシン(a) 6-^{3}H-シトシン(b)

3．Personグループは、5-^{3}H-シトシン、6-^{3}H-シトシンとDNAにとりこませた場合のβ壊変によるDNA鎖切断効率や突然変異誘起効果について詳細な実験を行なっている。彼らの実験結果をまとめて表1に示す。この結果は、DNA鎖の切断効率や突然変異誘発の頻度が5-^{3}H-シトシと6-^{3}H-シトシンとで著しく異なることを示しており、単に、$^3H \rightarrow {}^3He^+$ β壊変の際のβ線による効果だけではなく，壊変に基づく〝local effect〟が重要な役割をしていることを示している。

表1．^{3}H-シトシンのDNAにおける生物的効果

	DNA鎖の切断	突然変異誘発 (大腸菌)	突然変異誘発 (CS13ファージ)
5-^{3}H-シトシン	1	6	500
6-^{3}H-シトシン	4	1	1

これ迄、^{3}Hのβ壊変に関する理論計算は少なく、特に，生体系に関連する系についての報告は見当らない。演者らは、^{3}HHOのβ壊変において、励起状態のイオン$OH^+(^1\Delta)$が生成し、この失活過程で3~4 eVのエネルギーが放出されることを指摘した。また．このエネルギーは、生体系においては周りの水素結合系を乱し，生物学的効果を及ぼす重要な要因になりうることを示唆した。

突然変異と関連して、これまで．Reinらによって、グアニン－シトシン水素結合系（図3）の理論計算が行われ、Löwdinの重要な仮説が提案されている。Löwdinは．グアニン－シトシンの三つの水素結合のうち、中央のN-H…N水素結合のprotonについてはdouble well potentialが存在し、この二つのwell間のproton移動によって突然変異が起ると考えた。

今回は、5-^{3}H- シトシン, 6-^{3}H- シトシンのβ壊変によって生成する最終イオンを求め、DNAに取りこまれた^{3}H- シトシンのβ壊変の生物化学的効果と、Löwdin の仮説の可能性等を検討する。

図4に、5-^{3}H- シトシン, 6-^{3}H- シトシンのβ壊変によって生成する基底状態の娘イオンのポテンシャル曲線とその最終イオンを示す。ポテンシャル曲線は、いずれも反発型となりそれぞれ He 原子のとれたイオンAとBになる。これらのイオン（A, B）とシトシン自身との Gross atomic population を比較したのが表2である。グアニンとの水素結合site であるN(3) 原子とO(7) 原子の変化がとくに著しく、0.1～0.16（電子）にも達する。また、イオンA, Bにおいて、N(3) 原子とO(7) 原子の変化の大きさが逆転することが注目される。

以上の結果から、Guanine - ^{3}H-Cytosine 水素結合系はβ壊変によって、Guanine-Ion A, または、Guanine - Ion B 水素結合系へと変化し、水素結合 site の Gross charge に大きな変化の起ることがわかる。したがって、この変化が水素結合エネルギーや水素結合している proton の位置等へ、どのような影響を与えるかを明らかにすることが、生物学的効果を明らかにする上で特に重要である。（He が離脱して正荷電になった site への電子供与基の付加等による電子の流れ込みの効果等も大切と思われる。）これらの問題についてはすでに報で論ずる。

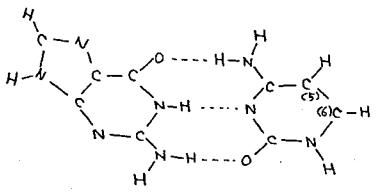


図3. グアニン- シトシン水素結合系

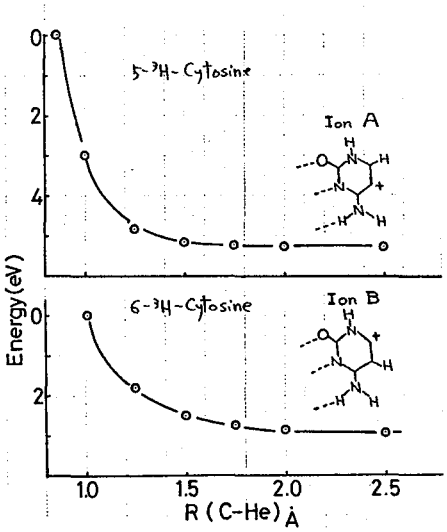


図4. 娘の基底状態のポテンシャル曲線

Table Ⅱ. Gross atomic populations.

	Ion A	Ion B	Cytosine
N(1)	7.350(0.052)	7.365(0.037)	7.402
C(2)	5.601(0.022)	5.565(0.058)	5.623
N(3)	*7.214(0.131)*	*7.244(0.101)*	*7.345*
C(4)	5.644(0.056)	5.641(0.059)	5.700
C(5)	5.806(0.390)*	6.150(0.046)	6.196
C(6)	5.853(0.038)	5.558(0.333)*	5.891
O(7)	*8.186(0.120)*	*8.146(0.160)*	*8.306*
N(8)	7.507(0.033)	7.501(0.039)	7.540
H(9)	0.669(0.065)	0.651(0.083)	0.734
H(10)		0.816(0.079)	0.895
H(11)	0.798(0.102)		0.900
H(12)	0.676(0.050)	0.673(0.053)	0.726
H(13)	0.698(0.043)	0.693(0.048)	0.741

（ ）の値は，シトシンとの差
＊は，^{3}Hのついている炭素原子

〈謝辞〉

本講演にあたり、Gaussian 70 プログラムを快く提供下さり、いろいろと議論して下さいました、理化学研究所、若田末廣氏，野村興雄氏に感謝いたします。また、本研究に常に援助と励ましを下さいました、東北大学理学部，塩川孝信教授、吉原賢二助教授、東京都立大学理学部、佐野博敏教授に感謝いたします。

1A05　Ab initio 法による β 壊変の理論的研究（第5報）

$TH_2N\cdots H\text{-}NH_2$, $TH_2CH_2N\cdots H\text{-}NH_2$, 等の $N\cdots H\text{-}N$ 水素結合系における β 壊変

（都立大理、桐朋学園、理研）
○生田　茂、橋本修一、今村　昌

1．第4報で、グアニン-シトシン水素結合系は、β 壊変によって、グアニンイオンA，または、グアニン-イオンBへと変化し、水素結合 site の N(3) 原子、O(7) 等の Gross atomic population の変化がとくに著しくなることを報告した。

本報では、$TH_2N\cdots H\text{-}NH_2$（アンモニア二量体）と $TH_2CH_2N\cdots H\text{-}NH_2$（メチルアミン-アンモニア水素結合系）における $T\rightarrow He^+$ β 壊変の基礎的検討を行ない、N-H-N 水素結合に及ぼす水素結合 site の population の影響等について議論する。

2．計算は前報（第4報）と同様、STO-3G 法を基底関数とする Ab initio LCAO-SCF-MO 法によって行なった。計算の対象にしたアンモニア二量体とメチルアミン-アンモニア水素結合系の空間配置を図1に示す。アンモニアとメチルアミンの geometry は実測値をそのまま用いた。アンモニア二量体の水素結合エネルギーは、$r(N\cdots N)=3.08\,Å$ で 7.68 kcal/mol、メチルアミン-アンモニアでは $r(N\cdots N)=3.08\,Å$ で 8.87 kcal/mol であった。

3．グアニン-シトシン水素結合系は、第4報の図3に示すように、二つの N-H…O と一つの N-H…N 水素結合とからなる。Löwdin の仮説では、これらのうち N-H…N 水素結合が重要な役割を果たし、とくに proton の位置が大切であるとされている。したがって、本報では、β 壊変の N-H…N 水素結合に及ぼす効果について注目することにする。

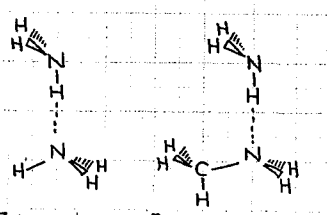


図1．アンモニア二量体，アンモニア-メチルアミン水素結合系の空間配置

図2に、$TH_2N\cdots H\text{-}NH_2$ 水素結合系の $T\rightarrow He^+$ β 壊変における娘の基底状態のポテンシャル曲線を示す。この曲線を求めるにあたって、$r(N\text{-}He)$ 以外の空間配置は変わらないものとした。このポテンシャル曲線の形から、He がはずれ、$H_2\overset{+}{N}\cdots H\text{-}NH_2$（$^1A'$）が生成することが解る。このイオンを N1 状態とする。この N1 状態において、N…H-N 水素結合の proton に関するポテンシャル曲線を求めると、図3のように double well potential が得られる。また、N…N 間距離に関するポテンシャル曲線を求めると、$r(N\cdots N)\fallingdotseq 2.4\,Å$ で約 20 kcal/mol の水素結合エネルギーを示す深い minimum が得られ、この状態での proton に関するポテンシャル曲線は N1 状態とは異なり、single well potential になる。以上をまとめて示すと図4のようになる。$TH_2N\cdots H\text{-}NH_2$ の β 壊変においては、まず、$H_2\overset{+}{N}\cdots H\text{-}NH_2$（$^1A'$）（N1 状態）ができ、N…N

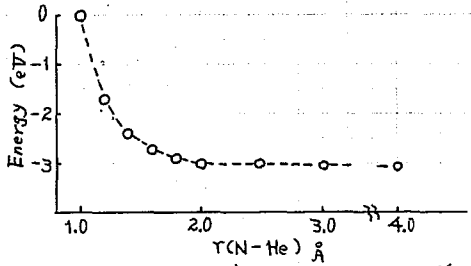


図2．$H_2N\text{-}H\text{--}NH_2He^+$（$^1A'$）のポテンシャル曲線

間距離が縮まって $r(N\cdots N) \approx 2.4$ Å の N2 状態となり，そして，基底状態（$^3A'$）へ失活する。全く対称な基を持つ $(NH_2\cdots H\cdots NH_2)^+$ の水素結合プロトンのポテンシャルは，N…N 間距離の長いところで double well となり，N…N 間距離の短いところで single well となり，main atoms 間の距離が重要なことを示している。$TH_2N\cdots H\text{-}NH_2$ は β^- 壊変によって水素結合系が安定化する特殊なケースである。

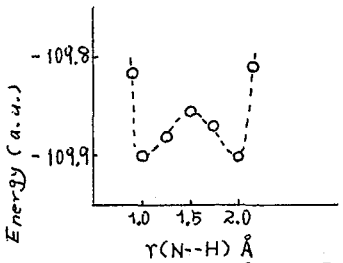


図3. $r(N\cdots N) = 3.08$ Å における水素結合プロトンのポテンシャル曲線 ($\overset{+}{N}H_2\cdots H\text{-}NH_3$ $^1A'$)

8.37 kcal/mol の水素結合エネルギーを示す $TH_2CH_2N\cdots H\text{-}NH_2$ 水素結合系は β^- 壊変によって $H_2\overset{+}{C}H_2N\cdots H\text{-}NH_2$ ($^3A'$) へ変化する。このイオンの N…N 間距離に関するポテンシャル曲線は図5のようになり，水素結合エネルギーは存在せず，$H_2\overset{+}{C}NH_2$ と NH_3 に解離する。

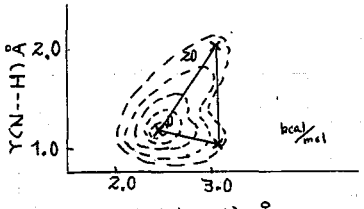


図4. $(H_2N\cdots H\cdots NH_2)^+$ $^1A'$ の $r(N\cdots N)$, $r(N\cdots H)$ に関するポテンシャル図の簡略図

グアニン－シトシン水素結合系における N-H…N 水素結合の population は，β^- 壊変によって表1に示すように変化する。また，メチルアミン－アンモニアにおける N-H…N 水素結合に関する population もほぼ同様な変化をする。いま，N…N 間距離を固定し，水素結合しているプロトンのポテンシャル曲線を求めると single well となり，最小値を示すプロトンの位置は，親のメチルアミン－アンモニア系と変わらない。したがって，グアニン－シトシンにおける二つの N-H…O 水素結合は，両者を固定しているだけでなく，他の重要な役割を果たしているものと考えられる。

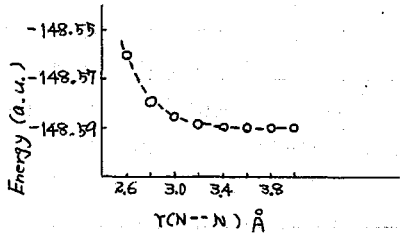


図5. $H_2\overset{+}{C}H_2N\cdots H\text{-}NH_2$ ($^3A'$) の $r(N\cdots N)$ に関するポテンシャル曲線

現在，Ab initio 法を用いて，N-H…N と N-H…O 水素結合両方を含むモデル化合物の計算と，CNDO 法による Guanine-Cytosine 系の β^- 壊変の計算を行なっている。これらの結果は N-H…O 水素結合の役割をより明瞭にさせるものと期待される。

表1. β^--壊変による G.A. population の変化.

		Gross atomic population	
		N — H	----- N
G-C	B	7.447	7.345
	A	7.447	7.214
			7.244
CH_3NH_2-NH_3	B	7.496	7.403
	A	7.464	7.253

※ Before and After the β^--decay

1A06　トリチウム標識プロパンおよびトルエンのβ⁻壊変にともなう断片イオン化の研究

（東北大・理）○関野健二・吉原賢二・塩川孝信

1．はじめに

T→He^+，β壊変にともなって生成するイオンの理論的研究は，比較的簡単な分子（HT，CH_3Tなど）については生田ら[1]によって非経験的分子軌道法を用いて行なわれた。今回は，半経験的分子軌道法（MINDO/2）を用いて，比較的大きな分子であるトリチウム標識プロパンおよびトルエンについてβ壊変によって生成する断片イオンの理論的予測を行ない，その結果，Wexlerら[2]の実験結果を定性的に説明することができたので報告する。

2．考え方

トリチウム標識化合物（RT）のRT$\xrightarrow{\beta^-}$$RHe^+$なる過程を模式的に示すと図1のようになる。すなわち，(I)の場合はαの値が$[R\text{-}He]^+$の解離エネルギーより小さい場合で，$[R\text{-}He]^+$は安定に存在すると予測される。(II)はαが結合解離エネルギーより大きく，又，(III)は反撥型ポテンシャル曲線であるので，両方の場合とも$[R\text{-}He]^+$結合解離するものと予測され，解離によって生成するR^+イオンが十分な内部エネルギーを持っている場合には更に断片化するものと思われる。

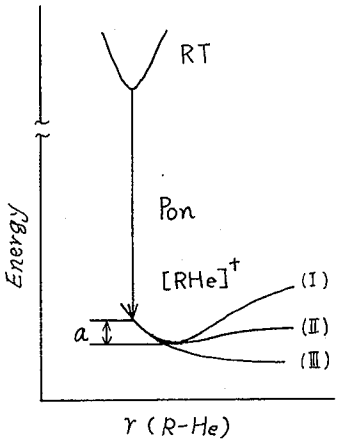


図1. RT$\xrightarrow{\beta^-}$$RHe^+$過程の模式図

以上の考え方から，(1) 娘イオンの各電子状態のポテンシャル曲線 (2) 各電子状態への遷移確率 (3) R^+イオンの断片化の内部エネルギー依存性の以上3点を明らかにすればRTのβ壊変にともなう断片化を予測することができる。

娘イオンの基底状態のポテンシャル曲線はMINDO/2法により計算した。親から娘イオンの基底状態への遷移確率は，"瞬間近似"が成り立つと仮定し，$P_{00}=\langle \Psi_{d0}|\Psi_{p0}\rangle^2$により求めた。ここで$\Psi_{p0}$，$\Psi_{d0}$はそれぞれ親および娘イオンの基底状態の全波動関数を表わしている。R^+の断片化の内部エネルギー依存性は生田ら[3]の方法で求めた。

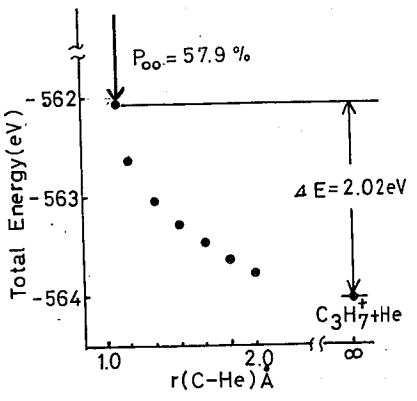


Fig. 2 Potential energy curve of p-$C_3H_7He^+$

3．結果および考察

図2にp-C_3H_7Tの娘イオンp-$C_3H_7He^+$の基底状態のポテンシャル曲線を示す。このポテンシャル曲線は明らかに反撥型で，C-He結合は直ちに解離するものと考えられる（図1の

Ⅲの場合に相当する）。この時，$[C_3H_7]^+$には内部エネルギーとして最大$\Delta E=2.02$ eVが与えられる。図3-aのp-C_3H_7ラジカルの分解曲線から$[C_3H_7]^+$の内部エネルギーが2eV以下の場合，生成するイオンは$C_3H_7^+$と$C_3H_5^+$であることがわかる。また，親から娘イオンp-$C_3H_7He^+$の基底状態への遷移確率P_{00}が57.9％（図2）であるから，p-C_3H_7Tのβ壊変によって生成するイオンの約60％は$C_3H_7^+$と$C_3H_5^+$で占めることが予測される。

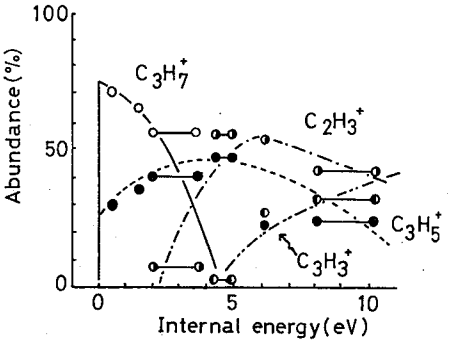


Fig.3-a. Breakdown curve of p-C_3H_7 radical

s-C_3H_7Tもp-C_3H_7Tと同様にポテンシャル曲線は反撥型で，$\Delta E=0.93$ eVであり，遷移確率$P_{00}=56.6$％であった。図3-bのs-C_3H_7ラジカルの分解曲線から，s-C_3H_7Tのβ壊変によって生成するイオンの約60％は$C_3H_7^+$で占めることが予測される。

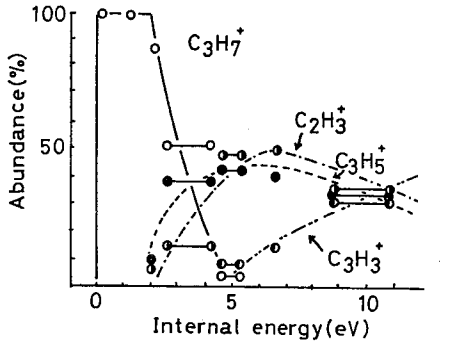


Fig.3-b. Breakdown curve of s-C_3H_7 radical

以上の予測は，Wexlerら[2]の実験結果－p-C_3H_7Tについては$C_3H_7^+$と$C_3H_5^+$で全体の70％，s-C_3H_7Tについては$C_3H_7^+$が56％占める。－とよく－致するものである。

o-$CH_3C_6H_4T$，m-$CH_3C_6H_4T$，p-$CH_3C_6H_4T$および$CH_2TC_6H_5$などのトリチウム標識トルエンについても同様な考察を行った。

o-$CH_3C_6H_4T$の場合，娘イオンo-$CH_3C_6H_4He^+$の基底状態のポテンシャル曲線は反撥型で$\Delta E=2.30$ eVが得られ，遷移確率P_{00}は54.3％という計算結果が得られた。図4に示したo-$CH_3C_6H_4$ラジカルの分解曲線から，o-$CH_3C_6H_4T$のβ壊変によって生成する断片イオンの約55％を$C_7H_7^+$イオンが占めることが予測される。他のトリチウム標識トルエンについても，$C_7H_7^+$イオンが主生成イオンであると予測され，Wexlerら[3]の実験結果をほぼ説明することができた。

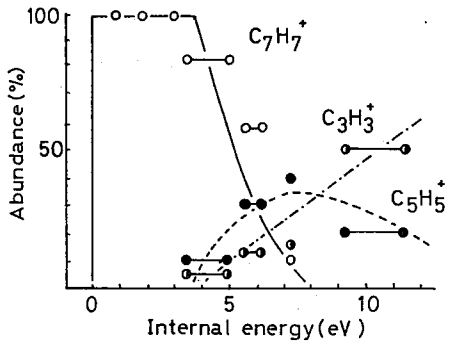


Fig. 4 Breakdown curve of o-$CH_3C_6H_4$ radical

Ref.)

1) 生田ら，第20回放射化学討論会（静岡）講演予稿集 P58 (1976)

2) S. Wexler et. al., J. Chem. Phys., 32, 417 (1960)

3) S. Ikuta et. al., Chemistry Letters, 1975, 289

1A07　原子炉照射により炭化水素中に生成する ^{13}N の化学状態 ── 主として放射線分解反応との関連 ──

（立教大一般教育* 原研）　泉水義大*○戸村健児　松浦辰男

1　ベンゼンおよびシクロヘキサンの原子炉内照射で反跳陽子により，主に $^{13}C(p,n)^{13}N$ 反応で ^{13}N が生成する。この際，生成する種々の ^{13}N 化合物の放射化学的収率は，照射中のターゲット物質の種類ならびに温度（または固／液の状態）に大きく依存する。^{13}N の反跳エネルギー（2～5 keV）から判断して，^{13}N が核変換前の ^{13}C の位置にとどまる確率は小さい。反跳 ^{13}N が周囲の物質と化学反応を起し最終的に観測される ^{13}N 化合物を生成するものと思われる。ターゲット分子の炉内放射線分解による生成物も，この ^{13}N との化学反応に寄与するものと考え，われわれの実験条件における放射線分解生成物を調べ，上記の ^{13}N 化合物生成反応との関連を検討する。

2　試料および照射条件：試料には ^{13}N 用ターゲットと同様にMerck社製スペクトル用試薬を窒素ガス雰囲気中で脱水蒸留したものを用いた。試料を所定温度附近に保ちながら立教大学原子炉F照射孔で10～60分間照射した。このときの有効吸収エネルギーは $(1.1 \sim 2.0) \times 10^{21}$ eV/g になる。

分離と測定：ベンゼンターゲットにおいては高沸点の ^{13}N 化合物の収率が特に大きいので，放射線分解生成物についても先ず高沸点物質を調べた。照射した試料10 mlを予め秤量した小ビーカーに採取し，沸点以下の温度でベンゼンを揮散させ，2～3 mlまで濃縮した後，真空デシケータ内でアスピレータを用いて残りのベンゼンを除去する。次に，真空ポンプを用いて恒量値に達するまで（約10時間）室温で真空脱気する。残渣の重量をもって高沸点物質の量とした。残渣をエチルアルコールまたはシクロヘキサンに溶解し，不溶物を分別した後日立200-10型分光光電光度計で可視および紫外吸収スペクトルを測定する。

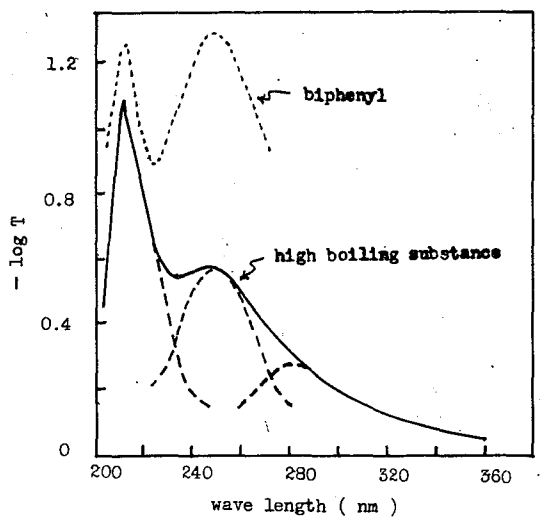


図1　ベンゼンの炉内照射により生成した高沸点物質の紫外吸収スペクトル（実線）．12.8°C，30分間照射．スリット巾0.2 mm．

3　ベンゼンターゲットについて得られた高沸点化合物は黄もしくは黄褐色の固体で，ベンゼンに可溶，シクロヘキサン，アルコールには一部溶ける。エチルアルコール溶解物を更にエチルアルコールで60倍に稀釈したものの紫外吸収スペクトルを図1に示す。ビフェニールに相当する212および250 nm附近に吸収の極大を認めるが，長波長側への

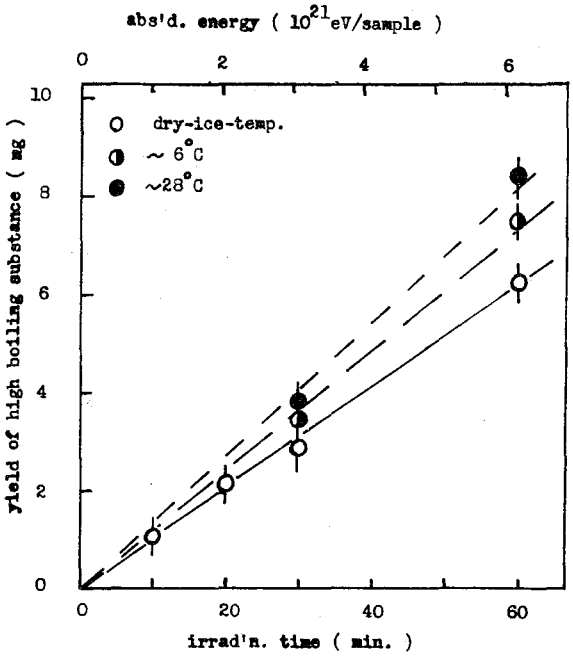


図2　炉内照射時間と高沸点物質生成量の関係
照射温度　○ dry-ice（約－55 °C），
◑ ～6 °C および ● ～28 °C．（ベンゼン）

テーリングも可成り大きく，高沸点多環芳香族化合物を含む数種の混合物であると考える。

異なる照射温度下における高沸点物質の生成量と照射時間との関係を図2に示す。ドライアイス冷却温度（約－55 °C），6 °C および28 °Cのいずれの温度においても生成量と時間の間には直線関係がある。また照射温度が高い程，高沸点物質の生成量が大きくなる傾向が見られ，現系における放射線分解反応にも温度依存性があることがうかがえる。尚，中性子線による G（$-C_6H_6$）値として，28.3 °Cで 1.27 を得た。

1A08　Sb核分裂生成物の化学的挙動

（京大原研）　西　明太・藤原一郎・今西信嗣・○森山裕丈

Teの核分裂生成物の化学的挙動については既に報告したように[1]、親核Snのβ崩壊を経由して生成するTe同位体のとる化学形には、親核Snの化学形が影響する。今回は硫酸ウラニール希薄水溶液を原子炉照射して生成するSb同位体の化学的挙動について報告する。

Teの場合と同じく、Sbについても炉内放射線（γ線、β線および反跳陽子等）と核分裂片による放射線誘起反応が予想されるので、ラジカルスカベンジャーとしてのSb(III)、Sb(V)の担体を試料に加えた。各々を標識しておくことにより、放射線誘起反応に関する知見も得られる。

（実験）

^{124}Sbで標識したSb^{*}(III)と^{125}Sbで標識したSb^{*}(V)を調製し、次の3種の試料を用意した。

i) 脱気鉄線量計 0.5ml　あるいは、熱ルミネッセンス線量計

ii) Sb^{*}(III) 0.01 mg、Sb^{*}(V) 0.01mg を含む 0.8N 硫酸K溶液 0.2ml

iii) Sb^{*}(III) 0.01 mg、Sb^{*}(V) 0.01mg、$^{235}UO_2^{2+}$ または $^{233}UO_2^{2+}$ 0.1 mgを含む 0.8N 硫酸K溶液 0.2ml

これらの試料水溶液に気体窒素を通じ、石英管に減圧熔封して、KURの圧気輸送管で2～5秒間同時照射した。照射後、陰イオン交換法により、Sb(III)とSb(V)を迅速に分離し、核分裂生成物のγ線およびトレーサーのγ線をGe(Li)検出器で測定した。

（結果）

①放射線誘起反応について

ii)およびiii)の試料において、Sb^{*}(III)の酸化およびSb^{*}(V)の還元がみられた。図1に3種の放射線（^{60}Coのγ線、炉内放射線、核分裂片）によるSb(III)の酸化のG値、図2にSb(V)の還元のG値を示す。酸化のG値はいずれもSb(III)の濃度に比例した。

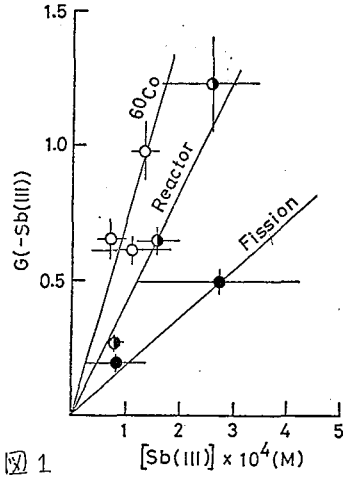


図1

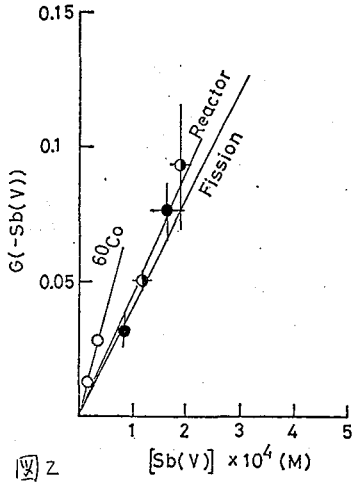


図2

コバルト60、炉内放射線および核分裂片の場合における差は、線質の相違によるものと考えられる。これに反して還元のG値はいずれもSb(V)の濃度に比例するが非常に小さく、線質の相違は明確ではない。

②核分裂で直接生成するSb同位体について

^{235}Uの場合には^{133}Sb、そして^{233}Uの場合には^{133}Sb、^{132}Sb、^{130g}Sbおよび^{128g}Sbが核分裂で直接生成する割合の大きい同位体である。これらは大きな反跳エネルギーと荷電を持って生成するが一旦安定な化学形をとった後、Sbの担体と共に放射線誘起反応を受けるものと仮定する。後段の放射線誘起反応ではSb(III)の酸化はSb(III)の担体濃度に比例し、Sb(V)の還元はSb(V)の担体濃度に比例することを考慮に入れて、放射線誘起反応を受ける以前の化学形を求めると表1となる。核分裂で直接生成する場合は、同位体による差はほとんどないことが予想され、実際、表1のSb同位体はいずれもSb(III)としての収率が非常に大きい。Teの場合と同じく、直接生成する同位体はほとんどすべて還元種となる。

Table 1. Oxidation states of Sb fission products in 0.8N H_2SO_4.

Fissioning nuclei	Sb Fission products	Half life	Measured γ-ray (KeV) (γ-Abundance)	Cumulative fission yield(%)	Percent formed by β-decay(%)	Percent as Sb(III) (%)
^{235}U	^{133}Sb	2.6 m	913 (0.88)	2.29	9	99 ± 7
^{233}U	^{133}Sb	2.6 m	913 (0.88)	0.86	2	99 ± 6
	^{132}Sb	2.93 m	974 (1.0)	1.25	9	86 ± 5
	^{130g}Sb	40. m	840 (1.0)	0.065	14	81 ± 7
	^{128g}Sb	9.0 h	743 (1.0)	0.50	5	95 ± 6

③β崩壊を経由して生成するSb同位体について

^{235}Uの場合、^{132}Sb、^{131}Sb、^{130m}Sb、^{130g}Sbおよび^{129}Sbは親核Snからのβ崩壊による流れ込みがかなりある。この流れ込みは親核Snを分離するまで継続する。②でみたように、核分裂で直接生成する部分はすべてSb(III)であるとして、β崩壊で生成するSb同位体の化学形を求めた(表2)。

Table 2. Oxidation states of Sb isotopes formed by β-decay in 0.8N H_2SO_4.

Sb Isotopes	Half life	Measured γ-ray (KeV) (γ-Abundance)	Cumulative fission yield(%)	Percent formed by β-decay(%)	Percent as Sb(V) (%) (by β-decay)
^{132}Sb	2.93 m	974 (1.0)	2.55	22	82 ± 12
^{131}Sb	23. m	944 (0.464)	2.34	34	65 ± 9
^{130m}Sb	6.3 m	840 (1.0)	~0.7	~70	55 ± 5
^{130g}Sb	40. m	840 (1.0)	0.38	29	63 ± 13
^{129}Sb	4.35 h	813 (0.426)	~0.5	~75	51 ± 6
^{128m}Sb	10.4 m	743 (0.96)		100	59 ± 4

ここで、β崩壊の寄与は親核Snとの化学分離時刻までのものである。なお、^{128g}Sbの値は^{128}Sn(IV)を適当な時間平衡させて得たものである。表2の同位体はいずれもSb(V)としての収率がかなり大きい。Teの場合と同じく、β崩壊で生成する同位体は、核分裂で直接生成する同位体とは明らかに異なる挙動を示す。これは、生成過程の差によるものと思われる。

参考文献 1) 西ら, 第20回放化討論会予稿集, 78 (1976)

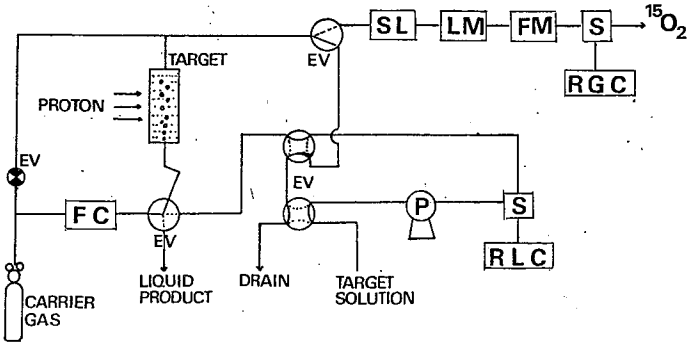
1A09　水系における $^{16}O(P,Pn)^{15}O$ 反応による $^{15}O_2$ の生成

（放医研）　○岩田　錬　鈴木和年　井戸達雄

1．目的　我々はサイクロトロンからのプロトン粒子を用いて，（P,α）や（P,Pn）反応等によって生成する ^{11}C，^{13}N，^{15}O の挙動の系統的な研究を開始した．これら反跳原子（ホットアトム）は（n,γ）反応に比較してその付随する放射線効果（LET）が大きく，反応の機構を解明することは一層困難である場合が多い．従来これらの研究のためにはターゲットとなる物質の放射線分解をできるだけおさえて（即ち荷電粒子線の flux を小さくして）実験が行われていたが，これは flux を大きくした場合生成した反跳原子はそのエネルギーを失っていく過程において，あるいは最終安定生成物となってからも，ターゲット物質の放射線分解反応に取込まれていき，その反応過程が区別できないためである．

放射線分解の機構がよく研究されている系をターゲットに選び，放射線分解生成物と系内で生成した反跳原子の最終化学形を比べることにより，その反応過程を理解できることが期待される．そこで放射線分解機構がよく知られている水を溶媒とする系をターゲットとして用いるのが適していると考えられた．本報告では最も単純な系として，純水中で $^{16}O(P,Pn)^{15}O$ 反応で生成する ^{15}O が $^{15}O_2$ となる割合を調べて ^{15}O の水系における挙動を考察した．

2．実験方法　図－1 に使用した照射システムの概容を示す．プロトン粒子は，入射エネルギー 40 MeV，flux 1～10 μA を用い，照射下においてはターゲット液中にキャリアーとして He，Ar，O_2 ガスを一定流速（50～300 ml/min）で通じ生成した $^{15}O_2$ を取出し放射能量を求めた．系内では ^{15}O の他 ^{13}N と ^{11}C が生成するが特に ^{11}C は $^{11}CO_2$ としてキャリアーガス中に取出されるため，ソーダライム中を通すことによりこれを吸収除去した．$^{15}O_2$ の確認と純度検定は，半減期の測定及びラジオガスクロマトグラフィ（Molecular Sieve 5A 及び Porapak Q カラムを使用）によって行った．ターゲットとしては，蒸留水のほかに，1M エタノール水溶液とアルカリ性水溶液（NaOH で調製）を用いた．使用したターゲット容器はケタン製（直径：4.0 cm，



FC : Thermal flow controller
SL : Soda lime
LM : Activity line monitor
FM : Thermal flow metre
S : Sampler
P : Pump
EV : Electric valve
RGC: Radio-gas chromatograph
RLC: High pressure radio-liquid chromatograph

Fig.1　Schematic diagram of system for the experiment

厚さ：1.0 cm）で、ターゲット液の体積は約13 mlであった。40 MeVのプロトン粒子が1.0 cmの水を通過する際失われるエネルギーは18 MeVである。

3．結果と考察　　図－2にflux一定のもとで3種のキャリアーガスの流速変化と単位時間当りに取出される$^{15}O_2$の量との関係を、図－3に流速一定のもとでfluxの変化と$^{15}O_2$の生成量との関係を示した。これらの図から明らかのように、キャリアーガスがHeとArの場合$^{15}O_2$の生成量はほぼ同じであったが、O_2の場合その値は20倍以上になった。fluxを変化させた場合、Heでは直線的な増加が認められたが、O_2では3 μA近辺で極大を示し、それ以上のfluxでは$^{15}O_2$の生成量は減少した。

$^{15}O_2$の生成機構として第一に考えられるO_2と$H_2{}^{15}O$, $H_2{}^{15}O_2$との同位体交換反応はプロトン粒子の照射終了と同時に$^{15}O_2$の生成が止むことより否定される。1Mエタノール水溶液系では$^{15}O_2$の生成はほとんど認められず、そのホットな反応過程による生成機構は考えられず、むしろラジカル反応による生成機構が暗示された。すなわち、系内で生成した^{15}Oはエネルギーを失っていく過程で^{15}OHラジカルとなり、この化学形で水の放射線分解反応に取込まれていくと考えられる。従って^{15}Oは

(1) $^{15}O \longrightarrow {}^{\cdot}{}^{15}OH$　　(2) ${}^{\cdot}{}^{15}OH + {}^{\cdot}H \longrightarrow H_2{}^{15}O$

(3) ${}^{\cdot}{}^{15}OH + {}^{\cdot}OH \longrightarrow H_2{}^{15}O_2$　　(4) ${}^{\cdot}{}^{15}OH + {}^{\cdot}HO_2 \longrightarrow {}^{15}O_2 + H_2O$

の反応により、$H_2{}^{15}O$, $H_2{}^{15}O_2$, $^{15}O_2$となる。キャリアーガスの流速が小さい場合、生成した$^{15}O_2$は$^{15}O_2 + {}^{\cdot}H \longrightarrow {}^{\cdot}H{}^{15}O_2$となり再び反応系に取込まれていく。このため、流速を増すと$^{15}O_2$の生成量が増加すると考えられる。キャリアーガスがHeの場合、${}^{\cdot}{}^{15}OH$は(2)及び(3)の反応に従って$H_2{}^{15}O$, $H_2{}^{15}O_2$となり、$^{15}O_2$の生成する割合は小さい。しかしこれらの反応はfluxを増してもその割合は変化しないためfluxに比例して$^{15}O_2$の生成量は増加する。O_2の場合、${}^{\cdot}H + O_2 \longrightarrow {}^{\cdot}HO_2$反応によりHラジカルが失われるため(2)の反応がおさえられ、逆に(4)の反応が促進されることにより$^{15}O_2$の生成量はHeの場合に比べはるかに増す。しかしfluxを増すとOHラジカル濃度が比例して増すため(3)の反応の割合が大きくなり$^{15}O_2$の生成量は減少すると考えられる。系内にラジカルスカベンジャーであるエタノールが存在する場合、OHラジカルはスカベンジされ、$^{15}O_2$の生成には至らない。またpH 12の領域でも$^{15}O_2$の生成が認められなかったが、これは$^{15}OH + e^-_{aq} \longrightarrow {}^{15}OH^-$反応が主としておこるためと考えられ、$^{15}O$が$^{15}OH$ラジカルとして系の反応に取込まれていくことを示唆していると思われる。

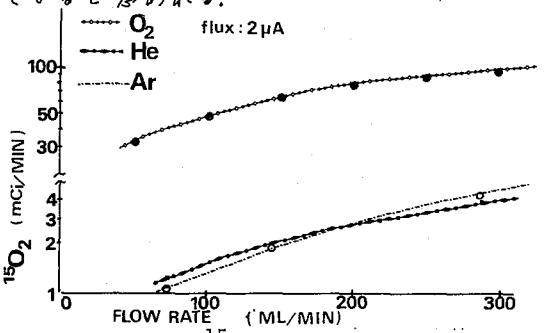


Fig.2 Flow rate - $^{15}O_2$ Yield correlation

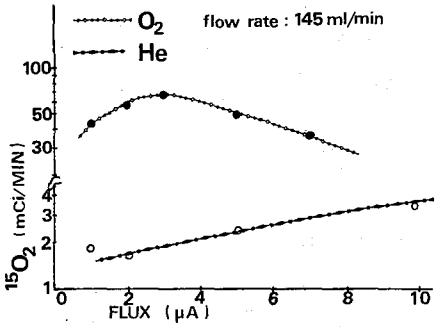


Fig.3 Flux - $^{15}O_2$ Yield correlation

1A10　NH_3-H_2O系での$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$反応による^{13}Nの挙動

放医研　○鈴木和年，岩田錬，井戸達雄

〔目的〕 ^{13}NはH_2OをProton照射すると$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$反応により生成する。この時生成する^{13}Nの化学形は照射条件により大きく異なる。特に水と他の化合物との混合系は種々の^{13}N-標識化合物を与える。又これらの系の生成物を検討することにより^{13}Nの挙動の解明を試みた。この過程で$^{13}N_2$を効率よく，純粋に取出すことのできる系を発見したが，$^{13}N_2$は核医学上，肺機能検査に重要な化合物である。

〔実験〕 ここで使用した試料は全て市販の試薬特級をそれ以上精製せずに用いた。水は脱イオンした水をガラス製の蒸留装置を用いて1回蒸留したものを用いた。調整された試料はHeガスをバブリングすることにより脱酸素，脱窒素される。この試料は液体照射装置（前演者発表と同一装置）を用いて干タン製ターゲット内へ充填される。この場合最低3回以上同一の試料で洗浄した後，再びHeガスをターゲットボックス内に導入し，再びHe置換を行う。照射は放医研サイクロトロンを使用して15MeVまで加速されたプロトン粒子を用いた。この時$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$反応が起る。ターゲット内で生成したガス成分は照射中Heガスをキャリアとして連続的に取出すことができるが，照射終了後液成分と共にバッチ的に取出すことも可能である。照射液は照射終了後加圧Heガスを用いて系外に取出された。このようにして系外に取出されたガス成分，液成分はそれぞれラジオガスクロマトグラム装置，高速ラジオ液体クロマトグラフ装置を用いて分析を行った。液成分のうちNH_3，NH_2OH，N_2H_4など条件によって陽イオンになり得る成分は次の条件で分析を行った。カラム：2mmϕ×500mm，充填剤CV-02，溶離液：PH=8.0，0.005M-リン酸バッファ，流速：0.75ml/min，検出器：NaI(Tl)を用いた放射能検出器，電量測定型検出器。NO_2^-，NO_3^-など陰イオンの分析は次の条件で分析を行った。カラム：2mmϕ×500mm，充填剤：AG 1×4，溶離液 0.3M-NaBr，流速1ml/min，検出器：放射能検出器，UV

実験はH_2O系，H_2O-NH_3系について行った。

〔結果〕 1) H_2O系：図1にH_2Oをターゲットと15MeVプロトンを電流値0.1μAで照射した時の照射クーロン数と^{13}N-標識生成物の割合の関係を示した。この結果，照射クーロン数の少い領域では$^{13}NH_3$が主成分であるが，NH_2OH，N_2H_4でもない中性成分もかなりの割合で存在する。しかし照射量の増大と共に$^{13}NO_2^-$，$^{13}NO_3^-$は増加するが$^{13}NH_3$，^{13}N-標識中性成分は急速に減少する。さらに照射量を多くすると$^{13}NO_2^-$は減少して$^{13}NO_3^-$が増大する。これは反応系内に放射線化学的に生成したH_2O_2の蓄積が少い状態では^{13}Nは$^{13}NH_3$になるがH_2O_2の濃度増大と共に$^{13}NH_3$になる前段階で^{13}N-標識酸化物に変化してゆくものと推定される。この系においては$^{13}NH_2OH$は検出されなかった。

2) H_2O-NH_3系：④ pH依存性：図2に0.1N-NH_4Cl溶液にNaOHをかえPH調整した溶液をターゲットとし，1μAで300μCの照射を行った場合のpHと生成物の関係

を示した。この結果 $9 \leq pH \leq 12$ の範囲では $^{13}N_2$ が約60%と非常に高収率，高純度に生成することが分った。これは NH_2 ラジカルの量的関係を考えると都合よく説明できる。即ち $^{13}N_2$ が生成するためには NH_2 ラジカルが必要であると考えられるが，その NH_2 ラジカル生成に寄与するのは NH_3 分子であり NH_4^+ イオンではないことが知られている。一方 NH_3 と NH_4^+ の平衡関係から $pH<9$ では NH_3 の割合が減少する。従って NH_2 ラジカル量が減少し，$^{13}N_2$ も減少するものと考えられる。$pH>13$ で $^{13}N_2$ の割合が減少しているのも同様の観点から説明できる。即ち $pH>13$ では次のようなことが知られている。$OH + OH^- \rightarrow H_2O + O^-$，$O^- + H \rightarrow OH^-$ これらの反応により H, OH ラジカルが減少し，従って $NH_3 + H \rightarrow NH_2 + H_2$，$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$ などの反応により生成する NH_2 ラジカル量も減少する結果となり $^{13}N_2$ も減少する。

⑥濃度依存性：図3に種々の濃度の NH_4Cl 溶液を NaOH で pH=11 に調整した溶液をターゲットとして用い 1μA, 300μQ の照射を行った場合の NH_3 濃度と $^{13}N_2$, $^{13}NH_3$ の生成割合を示した。これから分るように濃度にはほとんど関係なく $^{13}N_2$, $^{13}NH_3$ の生成割合はほとんど一定であった。しかしこの系に EtOH を加え 1% 溶液とすると $^{13}N_2$ は32%，$^{13}NH_3$ は45% となり非常に大きな変化があった。この結果は上に述べた仮定と矛盾しない。即ち，この濃度範囲，照射電流値では NH_3 濃度に関係なく NH_2 ラジカルは一定量存在するものと考えられる。従って ^{13}N- 反応中間体と NH_2 ラジカルの反応の結果生ずると考えられる $^{13}N_2$ の割合は一定となる。ところがこの系にラジカルスキャベンジャである EtOH を加えると NH_2 ラジカルが極端に減少するため，上記のような結果になったと考えられる。又このことから ^{13}N- 反応中間体は NH_3 分子自身と反応して直接 $^{13}N_2$ を生成するのではない。最初，我々は $^{13}N_2$ の生成機構として ^{13}N が $^{13}NH_2OH$, $^{13}N_2H_4$ となり，それが放射線化学的に反応して $^{13}N_2$ になるものと考えていたが，全ての系で $^{13}NH_2OH$, $^{13}N_2H_4$ を検出できなかった。従って ^{13}N が $^{13}NH_2OH$, $^{13}N_2H_4$ を経由して $^{13}N_2$ に変化するパスは否定されたものと考えられる。

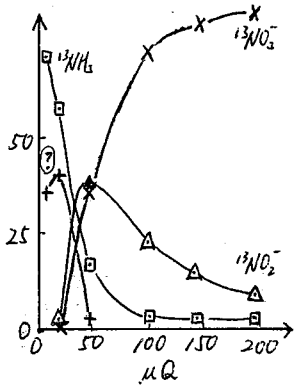


図 1.

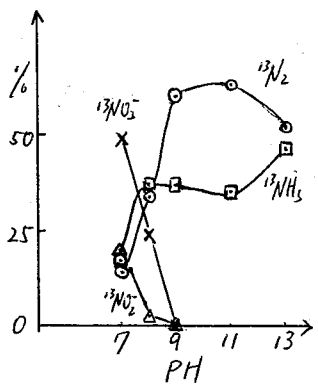


図 2.

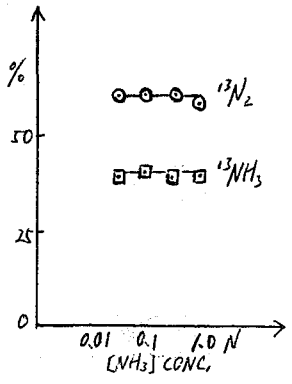


図 3.

1A11　有機固相(アミノ酸)での $^{12}C(p,pn)^{11}C$ 反応による ^{11}C の化学形分布

(放医研) ○井戸達雄，鈴木知年，岩田　鏞
(B.N.L.)　A.P. Wolf

有機化合物に比較的高いエネルギのプロトンを照射したとき，$^{12}C(p,pn)^{11}C$ 反応で生成した反跳 ^{11}C が最終的にどのような化学形分布を示すかは，ホットアトム化学においてはもちろん，加速荷電粒子による放射線化学の分野でも興味がもたれる。

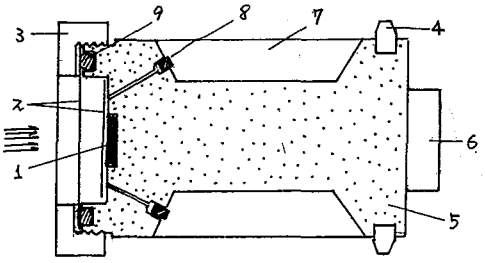
特に生体関連化合物(アミノ酸，核酸塩基，糖，脂肪酸等々)をターゲットとした場合は，^{11}C 標識化合物製造への応用や，悪性腫瘍のプロトン治療にも関連した有用な情報を得ることができる。

$^{12}C(p,pn)^{11}C$ 反応は33MeVで最大の反応断面積(92.5mb)を示し，39MeVではその値は90mbである。一方このような高いエネルギではプロトンが有機分子1個に与えるエネルギは $1\sim2\times10^{-2}$ eV/pA (100mg/cm² のターゲット)である。これは $^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ 反応に適したプロトン(6~7MeV)に比べてはるかに低い値であり，$^{16}O(n,2n)^{15}O$ 反応や $^{16}O(\gamma,n)^{15}O$ 反応の場合と同様に有機分子の放射線分解は少ないと考えられる。

そこでアミノ酸(グリシン，L-アラニン，L-フェニルアラニン，L-メチオニン)を固体のまま(溶媒の影響をうけず，直接効果が期待できる)放医研サイクロトロンおよびB.N.L. 60インチサイクロトロンで加速したプロトン(39MeV，32MeV)で照射し，特にアミノ酸に取り込まれる ^{11}C に注目し，その化学形分布を調らべた。

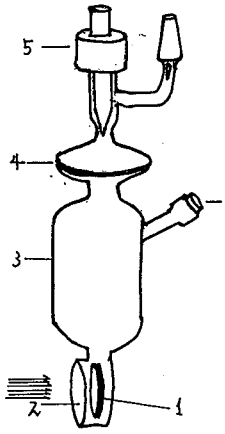
方法　市販特級品のアミノ酸を，赤外吸収スペクトル測定の際に使用する打錠器で直径20mmφ，厚さ100mg/cm² のペレット状ターゲットに調整し，下図に示すアルミ製の気送子にセットし，気送子内の気体をHeで置換してから，気送管照射装置で照射した。L-メチオニンの場合は全石英製の照射容器(下図参照)を使用した。照射条件は，0.5~1.0pAで5分~60分間続け，その間空気冷却を行なった。照射後容器のセプタムから気体生成物を採集し，ポラパックQおよびモレキュラーシーブ5Aのカラムによるラジオガスクロマトで分析し，固体中に生成している ^{11}C 一有機化合物についてはイオン交換クロマト，DMF-アセタールへ導びいてからのガスクロマトおよび有機系統分析の手法で調らべた。

照射用　気送子



1. ターゲット
2. Alフォイル(100μm)
3. キャップ(TFE)
4. 絶縁リング(TFE)
5. 本体(Al)
6. 集電リング(Brass)
7. 冷却用フィン
8. セプタム
9. O-リング

照射容器



1. ターゲット
2. 石英フォイル(61mg/cm²)
3. 本体(石英)
4. Oリングカプラー
5. 真空コック(TFE)
6. セプタム

結果および考察　照射時の気送子の温度はサーモラベルによる測定では50℃以上にはならなかった。ターゲット自体は，グリシンの場合が最も安定で1μA－30分の照射ではビームスポットが淡黄色に変化したのみであったが，L-アラニンでは，0.5μA－60分で褐変し，部分的に融けたのを認めた。L-フェニルアラニンの場合も0.5μA－60分で褐変し一部湿潤した。L-メチオニンでは，1μA－5分で完全に分解し多量の気体を発生したが，0.1μA－5分の照射では安定であった。これは石英製照射容器の冷却効果が悪いためと考えられる。またアルミによる影響は認められなかったが，空気は大いに影響した。照射後の固体サンプルの赤外吸収スペクトルは，いずれの場合も照射前とほとんど変化なく，3400cm⁻¹の吸収が増大することが共通の変化であった。

生成した核種はGe(Li)-γ線スペクトロメトリと半減期測定により^{11}C(20分)，^{13}N(10分)，^{15}O(2分)のみが認められた。

気体生成物と固体生成物の放射能収率の比を表1に示した。気体生成率はグリシンが最も少なく，L-フェニルアラニン，L-アラニンの順であった。L-メチオニンについては照射条件が同一ではないので直接には比較できないが最も気体生成率が高いと思われる。

ラジオガスクロマトグラフから求めた気体生成物の^{11}C化学形分布を表2に示す。この表の値の他，グリシンではメチルアミンの生成を，メチオニンではメチルメルカプタンの生成を認めている。

表3に固体生成物中の^{11}C化学形を有機系統分離で分画した結果を示した。両性物質は水溶性で酸・アルカリに溶ける分画で，アミノ酸・低級アルコール類が該当する。酸性物質はカルボン酸・フェノール類でグリシンの場合には検出されなかった。塩基性物質はアミン類(環状アミンを含む)，中性物質はアルデヒド・高級アルコール・炭化水素が該当する。フェニルアラニンの場合この分画で桂アルデヒドが検出された。有機溶媒・酸・アルカリいずれにも不溶のものをポリマーとして分画した。また両性物質のうちの親アミノ酸の値はイオン交換クロマトによって求められた。今後他の分画の化学形の同定とともに，溶液系での照射，および$^{12}C(n,2n)^{11}C$，$^{12}C(\gamma,n)^{11}C$反応での結果との比較検討を進めていく。

表1. ^{11}C-気体生成物と^{11}C-固体生成物との比

アミノ酸	電流	照射時間	気体／固体
グリシン	0.5μA	30分	0.02
グリシン	1 μA	30分	0.05
グリシン+空気	0.5μA	30分	0.40
L-アラニン	0.5μA	60分	0.45
L-フェニルアラニン	0.5μA	30分	0.08
L-フェニルアラニン	0.5μA	60分	0.11

表2. 気体生成物中の^{11}C化学形分布

^{11}C-化学形	グリシン	アラニン	フェニルアラニン
$^{11}CO_2$	28.0%	6.1%	7.6%
^{11}CO	69.1	66.6	87.9
$^{11}C_2H_2$	≦1	16.3	≧1
$^{11}C_2H_4$	0	1.5	0
$^{11}CH_4$	3.0	9.4	4.5

表3. 固体生成物中の^{11}C化学形分布

分画	グリシン	アラニン	フェニルアラニン
両性(水溶性)	50 %	65.0%	46.6%
酸性物質	0	6.5	26.5
塩基性物質	33	24.5	0.8
中性物質	17	4.0	23.6
ポリマー(不溶性)	0	0	2.5
両性のうち親アミノ酸	90～92%	22%	～10%

1A12　トルエンと反跳トリチウム原子の反応における重水素同位体効果
——ヘキサフルオロベンゼンの影響について——

（東大RI総セ）　○大橋 國雄　森川 尚威
（相模中央化研）　斎藤 智雄　渡部 和郎

1. さきに我々は $^6Li(n,\alpha)^3H$ 反応を利用して、原子炉中でトルエンあるいはトルエン-d_8 をベンゾニトリルと競争的にトリチウム化し、ベンゾニトリルを媒体としてトルエンと反跳トリチウム原子の反応における重水素同位体効果を求めた。その結果は芳香核では1.25，メチル基では1.24であった*。今回はヘキサフルオロベンゼンの存在下に上記の競争的トリチウム化反応を行い、反跳トリチウム原子に対するヘキサフルオロベンゼンの減速効果を確かめるとともに、その存在下における重水素同位体効果について検討した。

2. トルエンあるいはトルエン-d_8，ベンゾニトリル，ヘキサフルオロベンゼンおよび炭酸リチウム（モル比　1：1：400：50）を含む混合物を3回脱気したのち、10^{-4} mmHg の減圧下で石英アンプルに封入して照射試料とし、立教大学原子力研究所の TRIGA Mark II 原子炉で 10^{11} n・cm^{-2}・sec^{-1} の中性子束の下に6時間照射を行った。トルエンとベンゾニトリルの放射能は分離カラムにDEGS，20%，3mを用い、50～150°Cの昇温法によりラジオガスクロマトグラフ法で決定した。トルエンとベンゾニトリルの分子内トリチウム分布を求めるためには、まずアンプル開封後、非放射性のトルエンとベンゾニトリルの等モル混合物のエーテル溶液に、アンプルごと照射した試料を入れ、よく混合して希釈した。つぎにこのエーテル溶液を、炭酸リチウムを沪別したのち水洗し乾燥した。トルエンとベンゾニトリルは蒸留により分離し、トルエンは過マンガン酸カリウム水溶液で酸化し、ベンゾニトリルは水酸化カリウム水溶液で加水分解することにより、それぞれを安息香酸に転化した。さらにこれらの安息香酸を3,5-ジニトロ安息香酸，2,4,6-トリブロモアニリン，p-ブロモアセトアニリドに誘導し、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。またトルエン-d_8とベンゾニトリルの混合物の場合についても同様に処理した。精製したこれらの標識化合物の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。

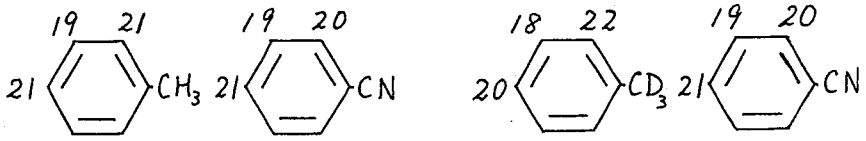
3. ヘキサフルオロベンゼンの存在下でトルエンあるいはトルエン-d_8とベンゾニトリルの競争的トリチウム化によって得られた親化合物の芳香核の分子内トリチウム分布を表1に示す。また比較のために、ヘキサフルオロベンゼンを含まない系で

表　1

反応系	$PhCH_3 + PhCN + C_6F_6$		$PhCH_3\text{-}d_8 + PhCN + C_6F_6$	
	8　25 / 34 CH_3	17　21 / 24 CN	10　25 / 30 CD_3	17　21 / 24 CN

表 2

反応系　　$PhCH_3 + PhCN$　　$PhCH_3\text{-}d_8 + PhCN$



得られた結果を表2に示す。

ヘキサフルオロベンゼンを含まない系においてトルエンとトルエン-d_8およびそれぞれの反応系のベンゾニトリルの芳香核の分子内トリチウム分布は、いずれもオルト位およびパラ位と比べてメタ位にわずかに少ない傾向が見られるが、ほぼ均等である。このことは、これまでに我々が種々の芳香核モノ置換体で得た結果と一致している。一方、ヘキサフルオロベンゼンを含む系の場合には、それぞれの反応系において、ベンゾニトリルのメタ位に分布するトリチウムは、ヘキサフルオロベンゼンを含まない場合に比べてわずかながら減少し、オルト位およびパラ位に分布するトリチウムには増加が見られた。さらにトルエンおよびトルエン-d_8では、そのトリチウム分布に顕著な変化が見られ、強いオルト、パラ配向性を示す。このことは、水または重水中における安息香酸リチウムのトリチウム化および水中におけるフェニルプロピオン酸リチウムのトリチウム化の場合に得られた親化合物の芳香核の分子内トリチウム分布（表3）と類似の傾向を示す。以上の結果から、ヘキサフルオロベンゼンは、トルエンあるいはトルエン-d_8とベンゾニトリルの競争的トリチウム化反応において、反跳トリチウム原子に対し減速効果をもつものと考えられる。

ヘキサフルオロベンゼンを含まない系において、トルエンとトルエン-d_8の芳香核の分子内トリチウム分布は、ほぼ等しく、分子内トリチウム分布に対する同位体効果は認められなかった。このことから$PhCH_3 + PhCN$と$PhCH_3\text{-}d_8 + PhCN$の反応系において、反跳トリチウム原子がトルエンあるいはトルエン-d_8と反応するエネルギー領域はほぼ等しいと考えられる。これはヘキサフルオロベンゼンを含む系においても同様である。

表3　安息香酸，フェニルプロピオン酸の芳香核内トリチウム分布（%）

照射試料	水または重水のモル数 / リチウム塩のモル数	o	m	p
安息香酸リチウム水溶液	17	38	36	26
	34	40	32	27
	677	46	30	25
安息香酸リチウム重水溶液	18	40	40	21
	24	39	39	22
	35	41	37	22
	71	43	34	23
フェニルプロピオン酸リチウム水溶液	—	42	36	23
	70	47	30	20
	328	50	32	18

＊　大橋國雄，森川尚威　　日本化学会第35回春季年会（1977）

1A13 ^{35}S反跳原子とエタンとの反応

（北里大 衛生） ○新澤和裕 斉藤元平 龍 幸

$^{35}Cl(n,p)$$^{35}S$過程で生成する反跳硫黄原子の液相でのC-Hおよび C-C結合への挿入について ベンゾチアゾール（ ）および 2-メチルベンゾチアゾール（）を用いた場合，C-H結合への挿入にはホット反応および熱的反応の双方が関与しており，尚かつ熱的な反応が優勢であった。一方 C-C結合への挿入はホット反応による挿入のみであるとした。以上のことから液相での挿入の比（$\frac{C-H}{C-C}$）をとると 1.0～1.5 となり C-H結合への挿入が高い値を示した。これは液相での解離等が関係しているものと結論した。[1] 前回の報告では CCl_4 を塩素源としてエタンの気相系で種々の生成物の関連から C-Hおよび C-C結合について検討した。今回は塩素源を CF_2Cl_2 として同様にエタンの気相系でスカベンジャー効果および圧力効果を試み種々の生成物の生成機構並びに C-Hおよび C-C結合への挿入の比について多少の知見が得られたのでここに報告する。

[実験] 塩素源に trap to trap distillation により精製した CF_2Cl_2（加藤 K.K. 99.9%）を用い，エタンと CF_2Cl_2 の比を一定としてスカベンジャーおよび圧力効果を調べた。熱中性子照射は立教大学原子力研究所 Triga Mark II 型原子炉により行い，分析は前回の報告の通り行った。[2]

[結果および考察] Fig 1 および 2 は全圧を一定としたとき（700 torr），H_2S, C_2H_5SH, $CH_3S.C_6H_5$ および $(C_6H_5)_2S$ はスカベンジャーの影響を著しく受けた。これら 4 何れも低濃度のスカベンジャーのところで著しく増加している。更に高濃度のスカベンジャーでは何れも収量が減少し H_2S（1%），C_2H_5SH（0.4%），$CH_3S.C_6H_5$（0.3%）および $(C_6H_5)_2S$（1%）と一定の値を示した。一方，スカベンジャーの影響を受けなかった生成物は $(CH_3)_2S$（0.3%），および CS_2（0.3%）であり，CH_3SH については その効果はわずかであった。次に C_6H_6/CF_2Cl_2 を一定として 400～1100 torr の範囲で行ったところ，Fig 3 および 4 のように H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ および CS_2 は一定であったが，C_2H_5SH, $(C_2H_5)_2S$ は 700 torr 付近から 天々 2%，4% と一定の値を示した。更に $CH_3S.C_2H_5$ については圧力の増加に従い減少した。以上の事実から生成物の生成機構を生成物の分布から考察する。ホット反応による生成は反跳硫黄原子の反跳エネルギーが減速して後，安定化あるいは分解して以下のような機構で生成物を与えるものと思われる。

Hot Reaction

$C_2H_6 + {}^{35}S$ → complex[I]
- → C_2H_5SH (1)
- → $[C_2H_5\text{-}S\text{-}H]^*$ → $[SH]^*$ —RH→ H_2S (2)
- → H_2S (3)

→ complex[II]
- → $[H_3C\text{-}S\text{-}CH_3]^*$ → $[CH_3S]^*$ —RH→ CH_3SH (4)
- → $H_3C\text{-}S\text{-}CH_3$ (5)

Thermal Reaction

$C_2H_6 + {}^{35}S \longrightarrow C_2H_5SH$ (6)

$SH + H \longrightarrow H_2S$ (7)

(2)が安定化したSHである。

C_2H_5SH + fragments (8) 消失

H_2S + fragments (9)

H_2S の生成はホット反応では complex [I]（以下[I]と略）から(2)および(3)の過程でまた thermal 反応では(7)の過程で生成し(7)の寄与はホット反応よりも大きい。次に CH_3SH および $CH_3S.C_6H_5$ は[II]よりホット反応で生成するのみでスカベンジャーや圧力効果の結果から熱的反応の寄与はない。C_2H_5SH は[I]の安定化および(6)の過程で生成する。またスカベンジャーの存在では(8)および(9)式に示したように fragments の影響をうけている。これは低濃度のスカベンジャーの添加で著しく増加していることからも支持されるように思われる。[3] 次に C-Hおよび C-C結合への挿入の比をとると C-H

結合の場合に比べC-C結合に比べ挿入の機会が6倍高いので得られた収量に統計的処理を施すとその値は $\frac{C-S-H}{C-S-C} \simeq 0.023$ となり，C-S-Cの生成が多いことを示している。この結果はエタンのC-CおよびC-H結合への炭素原子の入り易さ，即ち結合エネルギーの差（$\Delta D = 13$ kcal/mol）および[I]と[II]の安定性に帰因しているものと思われる。即ち，[I]に由来するH_2Sや$(C_2H_5)_2S$がホット反応では親分子のC_2H_5SHよりも高い値を示しているのに対し，[II]に由来しているものと思われる生成物の収量は[I]の分解生成物に比し，低い値を示している。これはcomplex[II]が[I]よりも安定であり，したがって挿入のCCがホエくなったためではないかと思われる。今後更に$(C_2H_5)_2S$，$CH_3{\cdot}S{\cdot}C_2H_5$の生成機構並びに他々の生成物の熱的な生成機構の検討を詳細に行い，併せて報告する。

References. 1). K. Niisawa and K. Taki. Bull. Chem. Soc. Jpn. 50 58 '77
2) 新澤和裕 瀧宏 第20回放射化学討論会 (1976). 3) R. T. K. Baker and R. L. Wolfgang Trans. Faraday Soc. 65 1842 (1969)

NO添加効果(1)

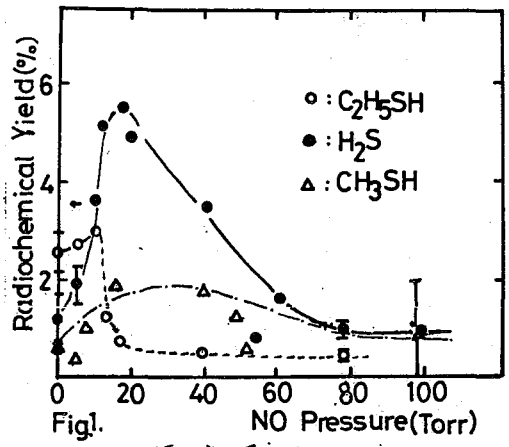


Fig.1.

NO添加効果(2)

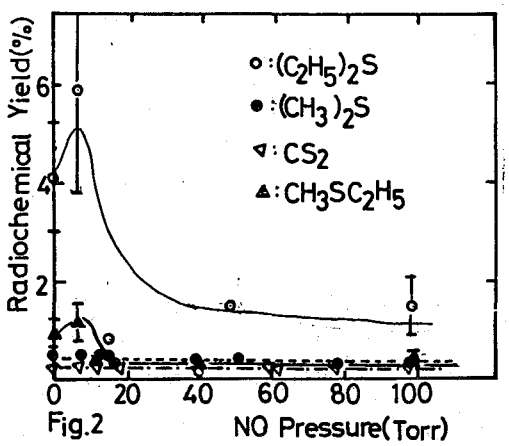


Fig.2

圧力効果(1)

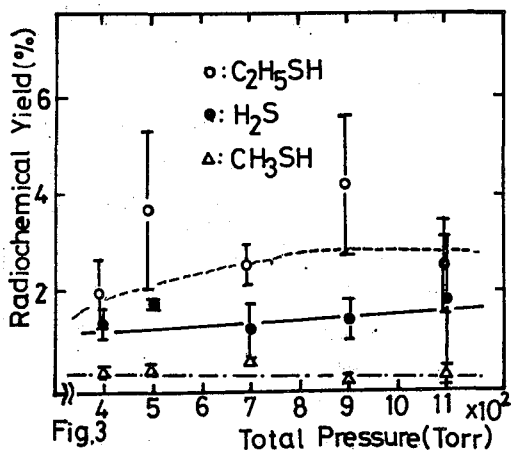


Fig.3

圧力効果(2)

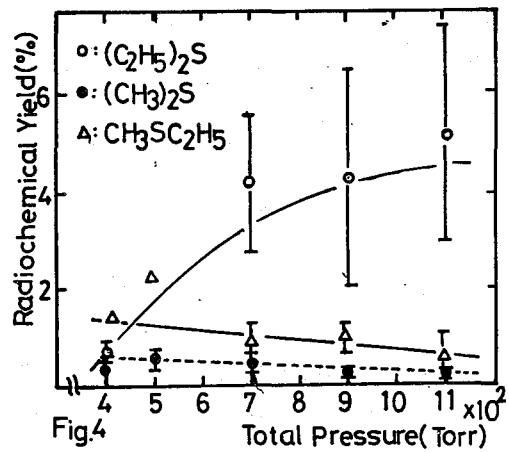


Fig.4

誤差は4～10回の実験誤差である。

1A14　核反応で生成するセレンの化学形

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

演者らは，$U(n,f)$ 反応によって生成する短寿命核分裂生成物の化学種の挙動を沪紙電気泳動法とγ線スペクトロメトリーとを併用して調べている。$U(n,f)$ 反応によって生成する短寿命のセレン核種（Se-83m，83g，84，85，86）の化学形は，核種間に有意の差がなく，$Se(IV)$ が約85%，$Se(VI)$ が約15%であった。[1] (n,γ) 反応で生成するセレンに関しては，アルカリセレン酸を中心に研究されているが，放射化学分析としての対象核種は ^{75}Se（120日）のみである。[2] 一方，I.T で生成する ^{81g}Se は，親核種の化学形より還元形になりやすいことが知られ，この方法で，^{81g}Se を単離し，^{81g}Se の核データが調べられた。[3] しかし，親核種の溶存状態に関する詳細な検討がみられない。本研究は，K_2SeO_4 を照射試料として，(n,γ) 反応で生成する ^{75}Se 以外の ^{79m}Se（3.9分），^{81m}Se（57.3分），^{81g}Se（18分），^{83g}Se（22.4分）および I.T で生成する ^{81g}Se の化学形を，種々の溶存状態（固体，液体，温度，pH）で調べることを目的とした。

［実験方法］

試料をポリエチレン容器に入れ，京大炉の圧気輸送管で15分間照射した。照射試料としては，K_2SeO_4 の固体とその水溶液（$10^{-1}M$）で，照射温度としては，炉温度（~40°C）とドライアイス温度（-73°C）である。セレンの化学分離は，CCl_4 冷却の沪紙電気泳動装置で行った。支持電解溶液としては，$1\times10^{-2}M$ $HClO_4$（pH 2.0）を用い，加電圧 4,000V/20cm で1分間泳動した。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 $Se(IV)$ および $Se(VI)$ の泳動位置に相当する沪紙部を切断し，切断した沪紙片をアクリル板にはさみ，58cc Ge(Li) 半導体検出器でγ線を測定した。得られたγ線スペクトルの記録は磁気テープを用い，γ線エネルギー，光電ピーク面積は OKITAC-5090H で行った。

［実験結果］

(n,γ) 反応で生成するセレンの化学形は6価と4価であった。種々の照射条件下でのセレン核種のリテンションを Table に示す。^{75}Se，^{81m}Se，^{83g}Se のリテンションは，核種間に有意の差がみられず，固体試料のドライアイス温度では約60%，原子炉温度では90%であった。一方，水溶液のそれは，照射温度に関係なくほぼ30%であった。^{79m}Se のリテンションは上記の核種のそれよりも約10%小さい値となった。また，放置時間を変えても各リテンションは変わらなかった。$Se(n,\gamma)$ 反応の中性子捕獲γ線は ^{75}Se，^{81m}Se，^{81g}Se，^{79m}Se の核種について報告されている。しかし，捕獲γ線の既知の割合は核種間で異なるが，これらのデータに基づいて反跳エネルギーを計算した。その結果，^{79m}Se の反跳エネルギーは他の核種のそれと比較して著しく大きい。そのため，^{79m}Se のリテンションが他の核種よりも小さい値になったものと考えられる。

^{81g}Se については，$^{80}Se(n,\gamma)^{81g}Se$ と $^{81m}Se \xrightarrow{I.T} {}^{81g}Se$ とが共存したものとして分離，測定される。そこで分離後測定するまでの時間 t の補正を次のようにして行った。測定時の ^{81g}Se の放射能 A_2 は次式になる。

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2-\lambda_1} A_{01}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right) + A_{02} e^{-\lambda_2 t}$$

ここで，λ_1，λ_2 は ^{81m}Se，^{81g}Se の壊変定数，A_{01}，A_{02} は分離終了時の ^{81m}Se，^{81g}Se の放射能である。右一項は，分離時に ^{81m}Se が存在するため，t 時間で I.T で生成した放射能である。A_{02} は (n,γ) より直接生成したものと照射終了後分離するまでの時間に I.T で生成したもの（I.T の割合）の和である。

(n,γ) 反応で生じる ^{81g}Se のリテンションは，照射終了後すぐに分離するのが望ましい。しかし，15分の照射終了時でも照射中に I.T で生成するのが1%程度含まれる。そこで，(n,γ) 反応で生成する ^{81g}Se のリテンションは ^{81m}Se のそれと同じであるとみなした。I.T の割合は，分離するまでの放置時間の関数である。^{81g}Se のリテンション（A_{02} について）は放置時間と共に減少するのがみられた。しかし，各照射条件下での ^{81m}Se のリテンション（Table 参照）が異なる。そこで，各放置時間の ^{81g}Se と ^{81m}Se のリテンションの差を ^{81m}Se のリテンションで除した値（^{81g}Se の6価から4価への転換率）について I.T の割合との関係で調べた。その結果，照射試料（固体，液体）を水溶液にした条件（常温，ドライアイス温度，液体窒素温度，pH=2～10）に関係なく，その間に I.T で生成するセレンはほぼ100%4価に転換した。一方，固体試料で放置したときは，その割合は溶液の1/3程度であった。

1) 竹味他：日本原子力学会 昭和50年年会 G.28 (1975)

2) G. Duplatre: J. inorg. nucl. Chem., 39, 1 (1977)

3) M. Fernandez, et al.: Radiochem. Radioanal. Lett., 21, 79 (1975)

Retention values of Se nuclides produced by (n,γ) reaction of K_2SeO_4 under several conditions

irradiation condition		^{75}Se 120 d 265 keV	^{79m}Se 3.9 m 95.9 keV	^{81m}Se 57.3 m 103 keV	^{83g}Se 22.4 m 357 keV
liquid	reactor temp.	30.9 ± 1.0%	20.6 ± 0.5%	29.5 ± 1.5%	28.7 ± 1.0%
	dry ice temp.	30.1 ± 1.0	16.6 ± 0.5	26.6 ± 1.5	26.3 ± 2.5
solid	reactor temp	93.7 ± 1.0	86.8 ± 1.0	91.8 ± 0.7	92.1 ± 2.0
	dry ice temp.	63.5 ± 2.0	53.7 ± 0.5	58.9 ± 2.8	60.0 ± 3.0

1A15

中　止

1A16　ビス（ジエチレントリアミン）コバルト(III)錯体のホットアトム化学

（名大理）　○佐々木研一，飯吉伸久，山寺秀雄

金属錯体の異性体のホットアトム効果に関する研究は数多く行なわれてきたが，ほとんどの場合，核変換で生じた核種によってラベルされる異性体は出発異性体の立体配置をよく保存することが知られている。しかし，その保存の機構に対して，i)反跳した原子がはじめの位置にとどまるか戻る過程と，ii)反跳した原子がマトリクス錯体（又はそのフラグメント）と反応する過程とが，それぞれどの程度寄与しているか，固相系においては実験的に明らかにされていない。そこで，我々は異性体分離した錯体を有機物ポリマー（ポリビニルアルコール，PVA）の固体中に分散して原子炉照射を行ない，ii)の過程を抑制した場合にどのような影響が現れるかを検討した。用いた錯体は，ホットアトム効果についてはまだ研究されていない図のような三つの幾何異性体をもつ$[Co(dien)_2]Cl_3$（dien：ジエチレントリアミン）である。この錯体は，カラムクロマトグラフィーによって容易に異性体分離することができる。

（⌒：$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$, dien）

実験：$[Co(dien)_2]^{3+}$は$[Co(Cl)(NH_3)_5]^{2+}$とジエチレントリアミンの水溶液を活性炭存在下で一昼夜かきまぜて合成した。異性体分離は，0.5M酒石酸ナトリウム溶液を溶離剤としてSPセファデクスカラムで行なった。最終的には塩化物として結晶化し，シリカゲル上に保存した。錯体1モル当りの結晶水はs-fac及びu-facについては1モル，merについては2.5モルであった。PVAのフィルムに錯体を分散させた試料は，錯体をPVAの水溶液に溶解し（錯体とPVAの重量比 1:40），この溶液をサランラップでおおった平板上に流して広げ，60°Cで乾燥して作成した。フィルムはシリカゲル上に保存した。これらのフィルムには，400倍顕微鏡下では，微結晶の析出はみとめられなかった。

各試料はポリエチレン袋に封入し，それらを立教大学原子力研究所TRIGA-II型炉回転試料棚（$\phi_{th}: 5\times10^{11}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）にて炉温又はドライアイス共存下で照射した。

照射ずみ試料は，必要により加熱した後，0.01M塩酸に溶解し，SPセファデクスカラム（ϕ17mm×300mm又はϕ30mm×300mm）に吸着させ，0.5M酒石酸ナトリウム溶液を溶離剤として，Co(II)化学種，$[Co(dien)_2]^{3+}$の三異性体を分離した。流出液は2-10cm^3の分画に分け，ウェル型NaI(Tl)シンチレータとシングルチャネルPHAの組合せにより^{60}Coのγ線を計数し，それより得られたヒストグラムにもとづいて各化学種の放射化学的収率を求めた。

結果：いくつかの異なった溶離条件で照射ずみ試料を分離したが，[図]に示した最も短時間の溶離条件（ϕ17mm×300mmカラム，0.5M酒石酸ナトリウム溶液）でも各化学種は良好に分離された。得られた結果をまとめて[表]に示した。結晶の場合，ドライアイス照射ではほとんどの^{60}CoはCo(II)化学種として見い出されたが，照射後に加熱した場合や，炉温照射の場合，出発異性体と同じ立体配置のCo(III)錯体の放射

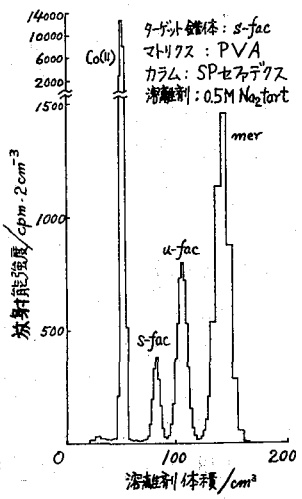
[表] ^{60}Co 放射化学的収率 (%)

ターゲット錯体		s-fac				u-fac				mer			
試料	照射等の条件 \ 生成種	Co^{2+}	s	u	m	Co^{2+}	s	u	m	Co^{2+}	s	u	m
結晶	dry ice 20分間照射	85	2.7	0.4	0.1	98	<0.5	1.7	0.3	102	~0	~0	0.2
	同上後, 110°C 1hr加熱	29	48	2.5	1.7	42	6.7 (3.2)	30 (94)	17 (2.5)	99	~0	~0	0.6
	炉温40分間照射	73	21	1.2	0.2	45	0.5	53	0.4	97	0.4	0.2	0.3
	炉温6時間照射	67	20	1.4	0.2	48	1.9	38	2.3	43	~0	1.4	57
PVA フィルム	dry ice 20分間照射	96	<0.2	<0.1	0.6	97	<0.07	<0.2	0.7	100	~0	~0	<0.06
	同上後 1時間加熱*	57	3.9 (92)	11 (2.5)	27 (56)	75	10 (6.3)	30 (69)	51 (42)	47 (4)	14 (12)	37 (33)	44 (52)

* s-fac : 50°C , u-fac : 70°C , mer : 110°C

( ) 内は, マトリクス錯体が異性化する場合, その吸光度測定から求めた収率値

化学的収率が選択的に高値をとった。これは, 三つの異性体の存在する系でも $^{60}Co(II)$ 化学種から $^{60}Co(III)$ 錯体を形成する際に立体配置の保存が可能であることを示し, 従来 cis-trans 異性体や光学異性体のような二つの異性体の系について報告された結果の傾向と一致した。一方, 錯体をPVAフィルム中に分散させて照射すると, ドライアイス温度では, 結晶に比べて Co(III) 錯体の放射化学的収率は低値をとった。これは固相における希釈の影響とみられる。これらの Co(III) 錯体の収率は, 多分 i) の過程の起きた確率であろう。しかし, その確率は1%足らずであった。ところが, これらの試料を加熱すると, 希釈した系であるにもかかわらず収率は著しく増加した。さらに, 加熱のみの試験では異性化しなかったマトリクス錯体が異性化した。Co(III)錯体の放射化学的収率は90%にも達することから, その収率をすべて i) の過程に結びつけることは難しい。そこで, ^{60}Co でラベルした Co(II) 化学種と非放射性の mer-$[Co(dien)_2]Cl_3$ を含むPVAフィルムを作り, これに ^{60}Co のγ線を照射し加熱を行なったところ, γ線のみおよび加熱のみでは起きない Co(II) 化学種と Co(III) 錯体の交換反応を, Co(III) 錯体の異性化が顕著に認められた。この結果は, PVAを希釈剤とした場合, ii) の過程の貢献度がかなり高いことを意味する。i) の過程の存否は異性化のため明らかにならなかった。そこで, 別の希釈剤として, SPセファデクスに錯体を吸着させ乾燥して原子炉照射を行なってみた。この実験はまだ予備的であるが, PVA系と異なり, 照射後の加熱による収率増加はきわめて小さく, マトリクス錯体の異性化も観測されなかった。しかし, 加熱の際の各異性体の収率増加は, 出発異性体に対する立体選択性を示さず, やはり i) の過程を反映したものとはいえない。結局, これらの無定形の有機物ポリマー中では異性化が容易となるらしく, 現在のところ所期の目的を達していない。しかし, PVA系で顕著であった交換と異性化の反応は, γ線照射とそれにつづく加熱の組合せではじめて開始することがわかり, ホットアトム効果におけるアニーリング効果と共通点があるとすれば興味深い現象である。



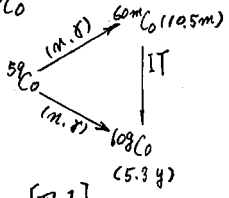
[図] 溶離ヒストグラム

1A17

固相コバルトテトラフェニルポルフィン錯体の(n,γ)反応に伴うリテンション値の解析について

(筑波大・化，*都立大・理)
池田長生，○酒井陽一*，荘司準

目的，演者らはこれまで固相におけるコバルト(II)テトラフェニルポルフィン錯体(CoTPP)のいくつかの核過程に伴うリテンション値について研究してきた[1]。本講演では $^{59}Co(n,\gamma)^{60m}Co$，$^{60m}Co \xrightarrow{IT} {}^{60g}Co$ および $^{59}Co(n,\gamma)^{60g}Co$ の各プロセスについてそれぞれのリテンション値を求め，総合的考察を試みる。これまでコバルト化合物の熱中性子捕獲反応に伴う反跳効果の研究は数多くの例があるが，そのほとんどは図1に示す3過程のすべてを含んだ"オーバーオール"の結果を見たものである。Lazzarini ら[2]はこの3過程の問題に着目し，いくつかのCo(III)錯体について研究している。演者らはCoTPPにおいて $^{60m}Co \xrightarrow{IT} {}^{60g}Co$ 過程のリテンション値をすでに報告した[1]。今回は $^{59}Co(n,\gamma)^{60m}Co$，$^{59}Co(n,\gamma)^{60g}Co$ の両(n,γ)反応のリテンション値(R_m，R_g)の差について実験的結果を得，さらにすべてのプロセスを含むオーバーオールのリテンション値(R_o)も求め，それらを併せ検討する。

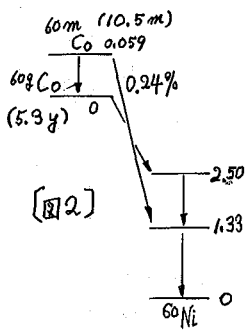


[図1]

方法と結果

① $^{59}Co(n,\gamma)^{60m}Co$ と $^{59}Co(n,\gamma)^{60g}Co$ 過程の比較

図2に示すように ^{60m}Co はほとんど ^{60g}Co にフィードされるが，0.24%がβ壊変で直接 ^{60}Ni の1.33 MeVの励起レベルにフィードされる。そこでコバルトの照射後，^{60m}Co の半減期10.5 mに比較してあまり時間の経っていないところでは1.33 MeVの光電ピークの放射能は ^{60m}Co の壊変定数で減衰し，^{60m}Co が ^{60g}Co に壊変したのちは1.33MeVの放射能は ^{60g}Co の壊変定数で減衰する。したがって照射終了後，直ちに化学分離を行い，分離時を $t=0$ とし，横軸に経過時間，縦軸に1.33MeVの放射能をとると図3の様になる。今，図3において $t=0$ での放射能を a，充分時間が経過して一定になった時の放射能を b とする。そして $t=0$ において存在した ^{60m}Co，^{60g}Co の原子数をそれぞれ N_{mo}，N_{go} とする。また両者の壊変定数を λ_m，λ_g とし，測定器の1.33MeVでの計数効率を k とすれば，a，b はそれぞれ次の式で表わされる。



[図2]

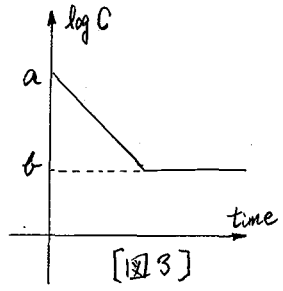
$$a = k(0.0024\,\lambda_m N_{mo} + \lambda_g N_{go}) \quad \cdots(1)$$

$$b = k\lambda_g (N_{mo} + N_{go}) \quad \cdots(2)$$

(1)/(2) をとり $\frac{N_{go}}{N_{mo}}$ について解くと次の様になる。

$$\frac{N_{go}}{N_{mo}} = \frac{b\lambda_m \times 0.0024 - a\lambda_g}{\lambda_g (a-b)} \quad \cdots(3)$$

式3の右辺に，a，b の値を代入すれば $t=0$ での ^{60m}Co と ^{60g}Co の原子比が求められる。



[図3]

CoTPPを立教原研のRSR孔でドライアイス温度で5分間照射し，直ちに既報[1]の化学分離法によりCoTPP錯体部分（リテンション）を分取した。化学分離を行わない試料（トータル）とリテンション部分について，1.33 MeVの光電ピークの放射能の経時変化を追った。ここでトータル，リテンション部分の両者に対し，図3でいうa，b値が求められ，式3から $\frac{N_{go}}{N_{mo}}$ 値が求められる。$\left(\frac{N_{go}}{N_{mo}}\right)_{Total}$，$\left(\frac{N_{go}}{N_{mo}}\right)_{Retention}$ として，その比をとる。

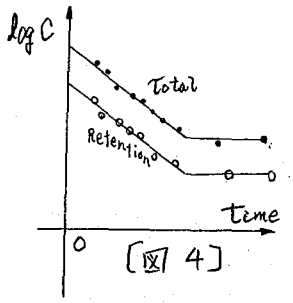
$$\left(\frac{N_{go}}{N_{mo}}\right)_R \Big/ \left(\frac{N_{go}}{N_{mo}}\right)_T = \frac{(N_{go})_R}{(N_{go})_T} \Big/ \frac{(N_{mo})_R}{(N_{mo})_T} = \frac{R_g}{R_m} \quad \cdots (4)$$

$$\left(\because \frac{(N_{go})_R}{(N_{go})_T} = R_g \quad , \frac{(N_{mo})_R}{(N_{mo})_T} = R_m \right)$$

図4に本実験により得られた，トータル，リテンション部分の1.33 MeVの放射能の経時変化を示す。このグラフのデータより，それぞれa，b値を求め，$\left(\frac{N_{go}}{N_{mo}}\right)_R$，$\left(\frac{N_{go}}{N_{mo}}\right)_T$ を求めて，式4の左辺に代入すると $\frac{R_g}{R_m} = 1.004$ となり，$R_g \doteqdot R_m$ といえる。

② オーバーオールプロセスとITプロセス

CoTPPをドライアイス温度下で2時間熱中性子照射し，直ちに化学分離を行い，^{60m}Co の59 keVの光電ピークの放射能測定により $R_m = 9.3 \pm 0.3\%$ が求められ，照射試料をドライアイス中に放置し，^{60m}Co の壊変後に化学分離したもの（オーバーオール）のリテンション値 $R_o = 10.0 \pm 0.6\%$ を得た。また先に報告りした様に $^{60m}Co\,TPP \xrightarrow{IT} {}^{60g}Co\,TPP$ 過程のリテンション値は約87%である。Lazzariniらは $f = \frac{R_m}{R_o}$ をいろいろなCo(III)錯体について求めた。ほとんどのCo錯体において $f > 1$ となり，彼らは $R_m = R_g$ と仮定して，$^{60m}Co \xrightarrow{IT} {}^{60g}Co$ プロセスによる結合解裂が起っていると推察している。しかし $Co(acac)_3$ 錯体において $f < 1$ となり，これでは説明できない。演者らのCoTPPの場合も彼らの $Co(acac)_3$ の場合と同様 $f < 1$ である。CoTPPに関して得られた実験結果を次に記す。



〔図 4〕

1) $R_m = R_g$ である。
2) $R_m < R_o$ すなわち $f = \frac{R_m}{R_o} < 1$ である。
3) $^{60m}Co \xrightarrow{IT} {}^{60g}Co$ プロセスによる結合解裂は約10%ある。

以上3点およびLazzariniらの実験結果を説明するために次のように推察した。すなわち，インタースティシャルの（i.e 結合を切った）^{60m}Co のIT壊変による再結合過程と，分子内にある ^{60m}Co の結合解裂過程があり，この2過程の競争の結果が，fの値に影響するものと考えられる。

1) 池田，荘司，酒井，中島　核理研研究報告（東北大学）9，253，(1976)
　池田，酒井，荘司　第36回春季年会（1977-4，東大阪）で講演
2) E. Lazzarini ら　J. inorg. nucl. Chem. 29, 7, (1967), 29, 875 (1167)

1A18　トリスアセチルアセトナトクロム(III)における(γ,n)反応に伴う化学的効果

(東北大 理) ○菊地毅光　大森巌　堀川孝信

1．固体トリスアセチルアセトナトクロム(III) $Cr(acac)_3$ を熱中性子照射した時に生成する ^{51}Cr 標識化学種の固相熱アニーリング挙動の研究は、特に親化合物以外の化学種について、その分離のために、新しいカラムクロマトグラフィーが開発され[1]、興味ある知見が得られる様になった。今回は、$Cr(acac)_3$ 結晶を、γ線照射し、$^{52}Cr(\gamma,n)^{51}Cr$ 反応によって生成する ^{51}Cr 標識化学種の、固相熱アニーリング反応を調べた。

2．実験

$Cr(acac)_3$ を東北大学核理研のLINACにおいて、60MeV 制動放射線を用いて、ドライアイス温度で照射した。照射試料は分離時までドライアイス中に、貯蔵した。

照射試料は、ベンゼンと担体を含む過塩素酸溶液を用いた溶媒抽出法にて、有機相と無機相に分離した。担体は $cis\text{-}Cr(acac)_2(H_2O)_2^+$, $Cr(acac)(H_2O)_4^{2+}$, $Cr(H_2O)_6^{3+}$ である。さらに有機相はアルミナカラムを用いて、ベンゼンで $Cr(acac)_3$ のフラクションを溶離し、リテンション値を用めた。また水相は、Sp Sephadex C-25 (K形)カラムを用いて、$Cr(acac)_2(H_2O)_2^+$, $Cr(acac)(H_2O)_4^{2+}$ $Cr(H_2O)_6^{3+}$ に分離した。溶離液はそれぞれ、0.05M $KClO_4$ 溶液 (pH3)、0.2M $NaCl-10^{-2}$M $HClO_4$ 溶液、1M $NaCl-10^{-2}$M $HClO_4$ 溶液である。

照射試料の熱アニーリングは、温度調節されたオイルバスを用いて、空気中にて行った。

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

3．結果

有機相、水相に抽された ^{51}Cr 標識化学種の分布は、熱中性子照射結晶の場合とほぼ同様な結果を示した。有機相中への ^{51}Cr は、親化合物 $Cr(acac)_3$ の収率が低く、アルミナカラムに残存する化学種の割合が大きい。全有機収率は、図1の等時アニーリング曲線に示される様に、熱アニーリングによって増加する。温度の上昇によって、急激に熱アニーリング反応速度が、増加し、高温ではほとんど定量的に、^{51}Cr 標識化学種は配位子と再結合すると考えられる。

図2は、80°C にニーリング反応における、親化合物と全有機収率の変化である。80°C においては、親化合物よりも、むしろアルミナカラム吸着化学種への熱アニーリング反応が、ゆるやかに進行していることがわかった。リテンション値は、2時間以内にプラトー値に達するのに対して、全有機収率は、10日間加熱しても、プラトー値は得られなかった。

一方水相に抽出された ^{51}Cr 標識配位子不足化学種の分布は、複雑であること

がわかっているが、初期収率では主に、cis-$Cr(acac)_2aq^+$, $Cr(acac)aq^{2+}$、$Cr(H_2O)_6^{3+}$のフラクションに、大部分の ^{51}Cr が分布している点、中性子照射結晶の場合と同様である。

図3に、80°C 等温熱アニーリングにおける、0.05M-$KClO_4$、0.2M-NaCl 1M-NaCl 溶液で、それぞれ溶離されるフラクションの収率の変化を示した。$Craq^{3+}$ および $Cr(acac)aq^{2+}$ の収率が著しく減少する。一方、$Cr(acac)_2aq^+$ を含む、0.05M-$KClO_4$ 溶液溶離フラクションは、速やかにプラトー値に達している。このことより、Cr^{3+} を生成化学種とした、^{51}Cr 標識配位子不足化学種の熱アニーリング反応は、Cr(acac), $Cr(acac)_2$ を経由した stepwise な配位子再結合反応であると考えられる。

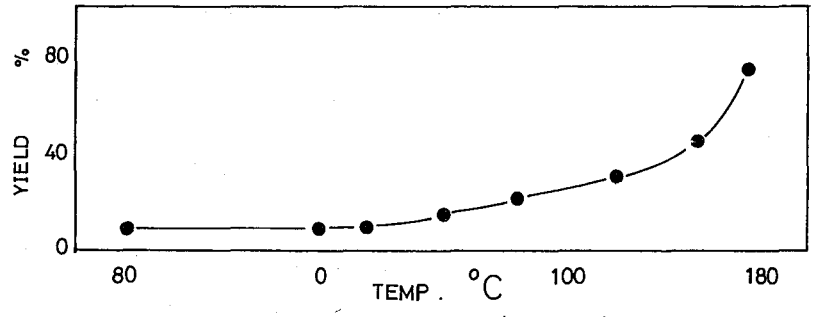


図1. $Cr(acac)_3$ 等時アニーリング (10 hr.) ● 全有機収率

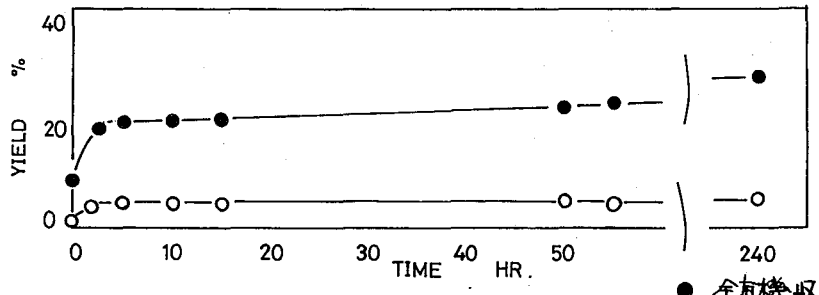


図2. $Cr(acac)_3$ 等温アニーリング (80°C)

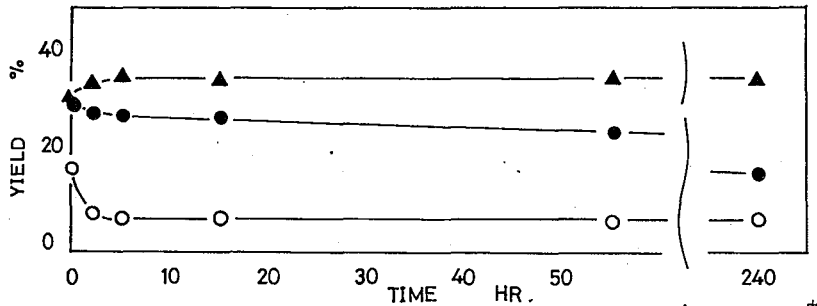


図3. $Cr(acac)_3$ 等温アニーリング (80°C)

1) T. Omori, T. Shiokawa, Radiochem. Radioanal. Lett. 17(3), 167 (1974).

1A19　ウラニルジピバロイルメタン錯体の昇華性について

（金沢大　理）　○下沢秀夫・関根勉・中村富郎・阪上正信

先に本年度日化春季年会ではウラニルジピバロイルメタン[$UO_2(dpm)_2$]，トリウムジピバロイルメタン[$Th(dpm)_4$]錯体等の光核反応のさいに生成する核種の昇華挙動について報告*した。それによると(γ,n)反応で生じる^{237}Uと^{231}Thとの比較をすると、$^{237}UO_2(dpm)_2$の昇華収率が$^{231}Th(dpm)_4$のそれをうわまわった。なお^{238}Uor^{232}Th(γ,fiss.)で生成する核種についての検討では、$UO_2(dpm)_2$中で生じる^{97}Zrの昇華収率が特異的に大きいことなどを見出した。今回は上記研究の基礎的条件をさらに検討発展させるためまず東北大LINACによる照射(最大60MeV，Sweep magnetで電子除去，試料はドライアイス冷却)実験をおこなうさい，照射γ線量が変化すると化学的効果が変化するかどうかを検討した。とくに$UO_2(dpm)_2$は希土類DPM錯体等の6配位錯体，ジルコニウム，トリウム，セリウム(IV)等の8配位錯体等にくらべ構造上不安定な形のためか熱分解しやすく，溶媒中でも分解しやすいので放射線分解，放射線アニーリング等の影響についての知見も興味がある。図1はγ線量の変化にともなう，$UO_2(dpm)_2$，$Th(dpm)_4$錯体の^{237}U，^{231}Thの昇華収率(ホットアトム化学的にはリテンションに相当)の変化および残渣中に残る^{238}Uの残留度(熱中性子放射化分析によりもとめた。)を示している。まず$UO_2(dpm)_2$の分解とγ線量との間には直線性がみられる一方$UO_2(dpm)_2$の昇華収率は照射条件[(i)○□●　は一度10数間γ線照射後一昼夜ドライアイス中に保存，翌日さらに時間を変えてγ線を照射，(ii)◎▣⊙　は種々の時間前者に比し高γ線照射量率で照射]に影響されやすく，全γ線量のみならず線量率などにも依存することに注目しなければならない。ただし同様なことを同時に$^{231}Th(dpm)_4$についても試みたところ，つねに^{237}Uに比し^{231}Thの昇華収率値は低くその値にあまり変化はなかった。

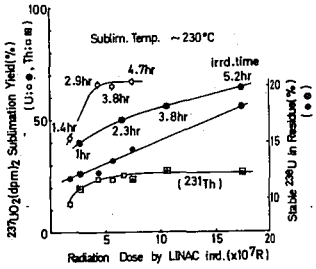


図　1　照射γ線量等の影響

上の実験では昇華をおこなう昇華管内の最終温度(電気炉を一定温度に加熱後昇華管を挿入すると，昇華管内の温度は時間とともに上昇し最終的にこの温度に達する。)を230°Cと定めておこなったが，この温度の昇華分離に対する妥当性をたしかめるため昇華管到達温度をかえた昇華分離をおこない$^{237}UO_2(dpm)_2$の昇華収率や^{238}Uの残渣への残留度等を検討した。その結果を図2に示すが，昇華収率と残留度より求められる残渣中への^{237}Uのみかけの濃縮度(Enrichment factor)は昇華温度が増加するとともに徐々に減少する。これは昇華温度の上昇にともない充分な昇華がおこなわれるとともに，熱アニーリングによる昇華収率の増加もあ

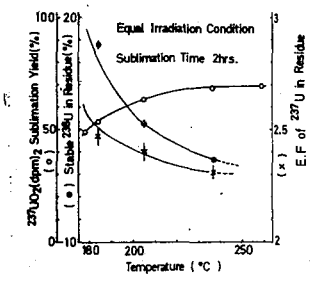


図　2　昇華管最終到達温度の影響

ると考えられる。なおこの実験結果の傾向よりみて$UO_2(dpm)_2$については昇華管到達温度230℃として昇華をおこなうことが，充分な昇華をおこない実験の再現性をなるべく確保するには，適当と思われる。

さらにLINAC照射$UO_2(dpm)_2$に昇華分離法をおこなうさいの錯体昇華の動的特性の検討を試みた。それには^{237}Uでラベルされた$UO_2(dpm)_2$を合成し、その昇華実験のさい昇華部分の放射能を時間連続的に測定するようにした。まずU_3O_8粉末(石英管封入)のLINAC照射(γ,n)反応により^{237}U($T_{1/2}$=6.75d, δ_E=20MeV)をつくる。ターゲットを硝酸に溶解後蒸発乾固を数回反復したのち適当量の硝酸ウラニルを添加した水溶液に，H·DPMアルコール溶液とアンモニアをつぎつぎに加えて$UO_2(dpm)_2$を合成した。このようにして得た粗結晶は2回の昇華により精製した。この精製試料放射能には，γスペクトルにより^{237}Uのほかに^{95}Zrをごくわづか認めたが，他の(γ,fiss.)反応生成物の混在はとくに認めなかった。昇華測定装置は図3に示すが電気炉は炉内では温度勾配のないようにし，γ放射能をNaI(Tl)で検出し昇華沈着に伴うその増加を200ch PHAをMCSモード(20秒間隔)で使用して約1時間追跡測定した。昇華管内の真空度を3×10^{-2}torr程度とし，一定量の試料を用い昇華管の到達温度を種々にかえた。昇華実験の検出放射能の時間的変化の3例を図4上半部に示す。なおBKG部分をさしひいて片対数プロットすると昇華の立上り部分に関し図4下半部にもわたって示すように，直線性 $\log A = a\cdot t + b$ (A; counts/sec., t; time (sec.))が，昇華管到達温度約190℃～約260℃の実験では得られた。(昇華管到達温度170℃以下の場合には$A=a't+b'$の関係となる。)さらに傾きaと昇華管最終到達温度との関係を検討したところ図5に示すように直線が得られる。同図には^{88}Yラベルの$Y(dpm)_3$錯体での同様の実験結果も示すが，$UO_2(dpm)_2$にくらべ$Y(dpm)_3$の方があきらかに昇華しやすいことを示している。この事実は，両錯体の昇華沈着位置関係とも矛盾せず，両錯体の同一温度での蒸気圧とも関連すると考えられる。また同図に示した点線はLINAC照射試料(2×10^8R)についての実験解析結果である。

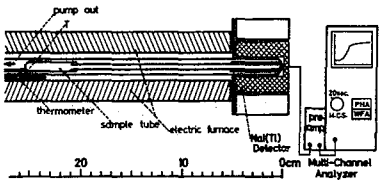


図3 昇華連続放射能測定装置

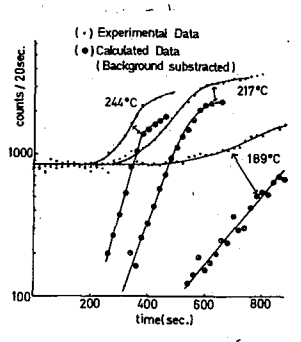


図4 連続測定された放射能の実験値とBack Ground除法計算値の時間的変化

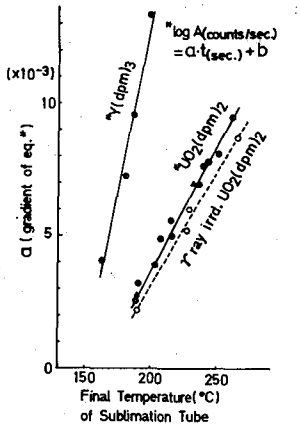


図5 昇華管最終到達温度と放射能増加立上り直線の勾配との関係

＊ 日本化学会第36春季年会 (1977) 4J05

1A20　希土類およびアクチノイドβ-ジケトン錯体の蒸気圧測定（1）
^{152}Euラベル $Eu(dpm)_3$，$^{243}Am(dpm)_3$ の蒸気圧

（金沢大医技短*・東北大金研）　○天野良平*・鈴木　進

〈緒言〉

希土類およびアクチノイド-ジピバロイルメタン（dpm）錯体の昇華性について、演者の一人は、その昇華沈着温度を測定し、分離の可能性についてすでに報告した。今回よりこれら化合物のより基礎的知見を得るため、蒸気圧測定を系統的に行うことにした。

測定方法としては、高比放射能化合物を対象とすることもあるため、動的Knudsen流出法を応用した。Knudsen流出法は高温での金属の蒸気圧測定法として一般的であるが、本研究のような有機キレート化合物で、かつ低温での測定例はないため、静止法ですでに蒸気圧の求められている$Eu(dpm)_3$について、Knudsen法を適用した。さらにKnudsen法の特長を生かし$^{243}Am(dpm)_3$の蒸気圧を求めた。

〈装置と方法〉

1、測定装置は、簡単な単一分子蒸留器（Fig. 1）と18-8ステンレス製セル（Fig. 2）より組み立られている。これらは真空系に連結され短時間に10^{-4}～10^{-6}torr.に到達できる。Fig. 2のKnudsenセルは、Fig. 1のB部へセットされる。A部はガス捕集部で水冷されている。ここで流出してきた蒸気はすぐ捕集される。Fig. 2のKnudsenセルのオリフィスの面積は0.0021 cm^2，高さ0.032 cmである。

2、測定方法：一定温度での蒸気圧を求めるのに、最低2時間は必要である。その手順を述べると次のようになる。

（イ）、一定温度にした油浴に、Knudsenセルをセットした分子蒸留器を下から3cmほどのところまで油浴に浸す。この際分子蒸留器中は、アルゴンガスで置換されている。（ロ）、Knudsenセルの温度が一定になるまで約1時間待つ。（ハ）、脱気すると同時に時間を計測する。真空計によると30秒以内に10^{-4}torr.台に入る。（ニ）、一定時間、Knudsenセル中の試料を蒸発（昇華）させる。（ホ）、一定時間経過後、真空を破る。このとき、アルゴンガスボンベ-風船-リークコックをつなぎ、真空を破ったとき、アルゴンガスが系に入るようにする。（ヘ）、その後油浴より分子蒸留器を出し、セルの温度が室温程度になるまで待つ。（ト）、分子蒸留器Aの上の、試料の沈着したアルミ箔を取り出し、放射能を測定することにより、蒸発量を求め、蒸発速度m'を計出する。（チ）、よく洗浄した蒸留器A上に新しいアルミ箔を真空グリースで固定する。（リ）、系全体をアルゴンガス置換する。

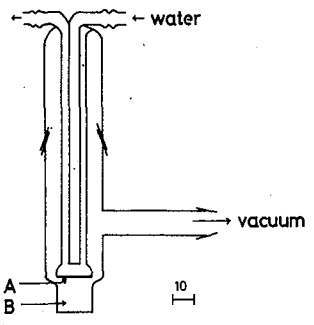


Fig. 1. Molecular still

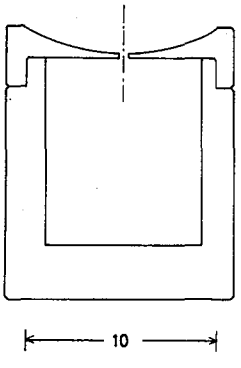


Fig. 2. Knudsen cell

次の温度の油浴で、(イ)～(リ)までくり返す。

3、蒸気圧の計算：以上のような動的方法で求められた蒸発速度(昇華速度) m' ($g/cm^2 \cdot sec$) を Knudsen セル因子・clausing 因子で補正し、真の蒸発速度 m ($g/cm^2 \cdot sec$) を求める。この m が求まると蒸気圧 P は求められる。すなわち、気体の分子運動論より導かれる Knudsen の式により、蒸気圧 P を求めた。

$$P = m\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad \cdots\cdots \text{Knudsen の式}$$

M：平均分子量，T：絶対温度。

〈結果〉

蒸気圧測定結果を Fig. 3 に示した。

$^{152,154}Eu$ ラベル $Eu(dpm)_3$ ：再現性チェックのため、Knudsen セルに4回試料を入れ換え実験した。(●，■，◆，▲の順に行った。)その結果 95°C～160°C の範囲で、$Eu(dpm)_3$ の蒸気圧-温度曲線 (Fig. 3, a) がはじめて得られた。この結果は、Sievers らの 170°C～210°C の静止法の曲線 (Fig. 3, c) と外挿するとほぼ一致した。

$^{243}Am(dpm)_3$ ：4mg ^{243}Am を使用し、$^{243}Am(dpm)_3$ を合成した。合成した $^{243}Am(dpm)_3$ は微量であるため、ベンゼン溶解後溶液として Knudsen セルに分取し、乾燥後、蒸気圧測定試料とした。(なお、$^{243}Am(dpm)_3$ は赤色を呈し、508 nm に吸収を持っていた。)

蒸気圧測定結果は、Fig. 3, b に示した。$Am(dpm)_3$ の蒸気圧は、$Eu(dpm)_3$ のそれよりもわずかに低く、130°C 付近で、約半分であった。

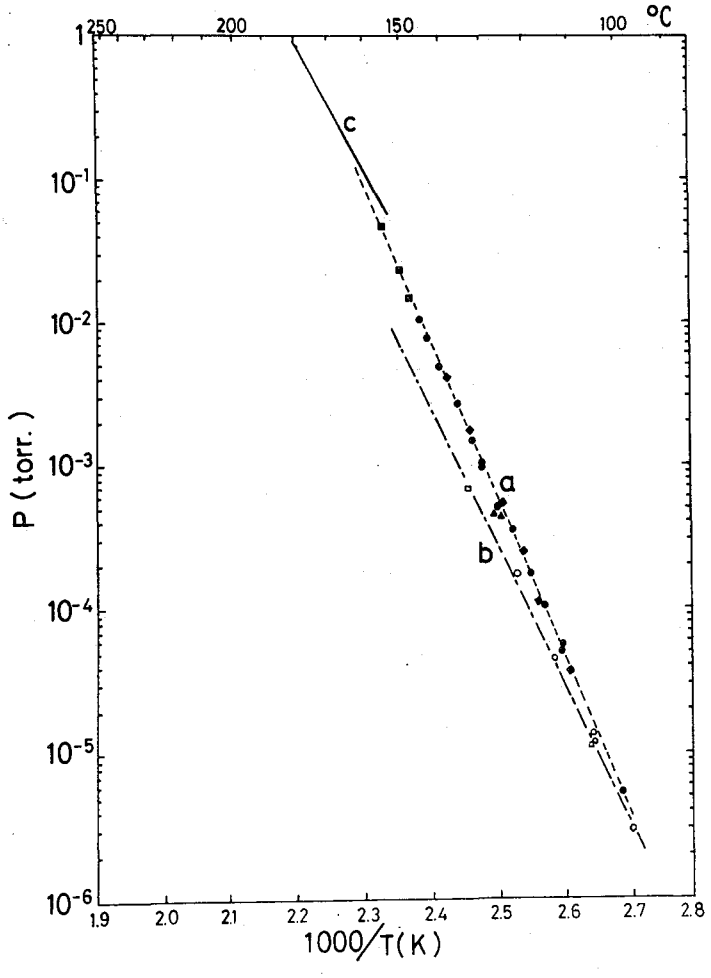


Fig. 3. Vapour pressure of Eu and Am dipivaloylmethanate
a. $Eu(dpm)_3$ this work.
b. $Am(dpm)_3$ this work.
c. $Eu(dpm)_3$ literature.

2A01　アルカリ塩化物結晶の欠陥構造とメスバウアースペクトル

（九大理）高島良正・○甲斐徳久・西田哲明

塩化ナトリウムに数%の塩化第一鉄を混合し、溶融した生成物のメスバウアースペクトルを測定し、その系内の鉄イオンの挙動を主として結晶の欠陥構造と関連づけて考察する研究をすでに報告した。(1)

今回はそれをさらに発展させ、他の一連のアルカリ塩化物（LiCl, KCl, RbCl, CsCl）に前回と同様の方法で数%の塩化第一鉄をドープした系（急冷）について、メスバウアースペクトルとX線回折（粉末法）の測定を行い、興味ある結果が得られたので前回の結果と対比して報告する。

LiCl-$FeCl_2$系

2.0 at%の鉄を含む塩化リチウムのメスバウアースペクトルでは、高スピンFe^{2+}によるものと思われるシングルピーク（$\delta \approx 1.10$ mm/s）のみが得られ、鉄の濃度を3.1 at%に増加させると、このピークの吸収がさらに増加し、3.9 at%の鉄の濃度でこのピークの吸収がやや減少し、さらにFe^{3+}の弱い吸収（α-Fe_2O_3の内側2本の吸収と思われる）（$\delta \approx 0.48$ mm/s）が観察された。

KCl-$FeCl_2$系

1.8 at%の鉄を含む塩化カリウムのメスバウアースペクトルでは、高スピンFe^{2+}のダブレット（$\delta \approx 1.12$ mm/s, $\Delta E \approx 1.57$ mm/s）とFe^{3+}の弱い吸収（$\delta \approx 0.50$ mm/s）が得られ、鉄の濃度を2.5 at%に増加させると、さらに四極子分裂の大きなFe^{2+}のダブレット（$\delta \approx 1.23$ mm/s, $\Delta E \approx 2.92$ mm/s）があらわれる一方、Fe^{3+}の吸収が強くなっているのが観察された。

RbCl-$FeCl_2$系

2.3 at%の鉄を含む塩化ルビジウムのメスバウアースペクトルでは、高スピンFe^{2+}のダブレット（$\delta \approx 1.16$ mm/s, $\Delta E \approx 1.67$ mm/s）とFe^{3+}の弱い吸収（$\delta \approx 0.61$ mm/s）が得られた。（メスバウアーパラメーター（アイソマーシフト，四極子分裂）はやや異なるが、スペクトルの形状はKCl-$FeCl_2$系にみられたものとよく似ていることがわかった。）さらに鉄の濃度を3.2 at%，3.6 at%としだいに増加させると、これらの吸収が強くなっていくのが観察された。

以上示した三つの系については、それぞれの鉄の濃度に対してX線回折（粉末法）を行ったが、回折パターンには、ほとんど変化がみられなかった。

CsCl-$FeCl_2$系

この系についてのメスバウアースペクトルの測定は、室温では吸収が得られなかったため、すべて液体窒素温度で行った。

3.7 at%の鉄を含む塩化セシウムのメスバウアースペクトルでは、高スピンFe^{2+}のダブレット（$\delta \approx 1.05$ mm/s, $\Delta E \approx 0.95$ mm/s）とFe^{3+}の弱い吸収（$\delta \approx 0.34$ mm/s）が得られ、

たがしまよしまさ・かいのりひさ・にしだてつあき

鉄の濃度を7.1at%に増加させると、さらに四極子分裂の大きな Fe^{2+} のダブレット（$\delta \approx 0.97$ mm/s, $\Delta E \approx 2.84$ mm/s）が観察された。又、X線回折（粉末法）からは、鉄の濃度の増加とともに塩化セシウムの回折パターンは減少し、あらたに複雑な回折パターンがあらわ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。

LiCl-$FeCl_2$系：メスバウアースペクトルから得られたピークは、NaCl-$FeCl_2$系で観察された中央のシングルピーク（$\delta \approx 1.09$ mm/s）とほぼ同じ位置にあり、高スピン Fe^{2+} で四極子分裂をもたないピークであることと、Li^+ と Fe^{2+} とのイオン半径から考えて、大部分の Fe^{2+} が Li^+ と置換し、対称性の良い位置にあると考えられる。（すなわち、この Fe^{2+} のすぐ近く（nearest neighbor）には空格子点（vacancy）V が存在していないことを示している。）

KCl, RbCl-$FeCl_2$系：この二つの系については、メスバウアースペクトルの形状がよく類似（パラメーターはやや異なる）していることと、とくにRbCl-$FeCl_2$系では、鉄の濃度変化に対してスペクトルの形状にほとんど変化がみられないこと、及びX線回折（粉末法）の結果とを考えあわせて、塩化カリウム及び塩化ルビジウム結晶内では、塩化第一鉄は集合体（aggregate）として存在していると考えられる。尚、これらの系については、アニーリング実験を行った後のメスバウアースペクトルの変化から再検討する。

CsCl-$FeCl_2$系：CsCl-$FeCl_2$系の相図(2)から考えて、この系について行った鉄の濃度範囲では、新しくあらわれた回折パターンの位置から、Cs_3FeCl_5 及び Cs_2FeCl_4 が生成されていると考えられる。

又、片回折った実験でNaCl-$FeCl_2$系と同様な結果が得られたLiCl-$FeCl_2$系について、共に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) 高島・甲斐・西田・村上，第20回放射化学討論会（静岡）講演予稿集 3A9 (1976)

(2) Z. anorg. allg. Chemie, 342, 1 (1966)

2A02　鉄(Ⅲ)－リン酸塩ガラスおよび鉄(Ⅲ)－ホウ酸塩ガラスのγ線照射効果

(九大理・愛媛大工*)　高島良正・○西田哲明・中山祐輔*

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り生じる核分裂片とガラス内の各原子との相互作用についてはすでに報告(1,2)している。またメタホウ酸カリウム－酸化第二鉄(B/Fe=5)ガラスの熱中性子照射で生じるα線や^{7}Li($^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$)とガラス内の各原子との相互作用についてもメスバウアースペクトルを中心としてすでに報告(2)している。いずれの場合にもメスバウアースペクトルで観測されるFe^{3+}の吸収についてはアイソマーシフトの増加，四極子分裂の減少という結果が得られた。

その後ウラン10000ppmを含むメタホウ酸カリウム－酸化第二鉄(B/Fe=5)ガラスの熱中性子照射実験を行ない，メスバウアースペクトルを測定した結果上述のウランを含まないメタホウ酸塩ガラスの場合とほとんど同一の結果が得られた。これは$^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$反応と$^{235}U(n,f)$反応において核反応に関与する原子数，核反応断面積共に前者の方が大きいことから納得される。またこれらの試料のESR(図1a)の測定では3300G付近に幅広い1本の吸収(微分形)が観測され，熱中性子(原子炉)照射や^{60}Co－γ線照射による吸収の変化は観測されなかった。そこで鉄の濃度を低くし，^{60}Co－γ線の照射を行なったところ超微細構造(hfs)が観測されたので報告する。

$^{57}Fe_2O_3$－KPO_3ガラス

文献(1,2)の場合と同様の^{57}Fe濃度を保持し，鉄の全濃度を低くするため^{57}Feの濃縮度92.36%の酸化第二鉄を使用した。ガラスの調製は上述の文献(1,2)と同様で，その結果白っぽい半透明なガラス(P/Fe=210；鉄の濃度2290ppm)が得られた。このガラスのメスバウアースペクトルを測定した結果分裂した幅広い吸収が得られアイソマーシフト，四極子分裂，半値幅はそれぞれ0.48mm/s，0.45mm/s，0.55mm/sであった。ESRスペクトルについては^{60}Co－γ線照射前後の結果が図1aと図1cにホしてある。^{60}Co－γ線の照射は日本原子力研究所(東海)の^{60}Co－γ線照射施設($1.2\times10^{6}R/h$)で24時間および120時間の常温照射を行ない，照射後直ちに常温および－160℃付近で測定を行なった。ガラスはγ線照射により赤紫色に着色し，この着色中心は常温で少なくとも数週間は安定である。図1bは比較的幅広い1本の吸収を示し，3200G付近に弱い吸収も観測される。この弱い吸収はγ線照射後もほぼ同じ位置に非対称な吸収を示し，3300G付近の超微細構造(2本)はその強度が著しく異なっている。

γ線照射前のガラスをメタリン酸カリウムでさらに100倍に希釈して調製したガラス(P/Fe=21000；鉄の濃度22.90ppm)のγ線照射を行なった結果やはり超微細構造が観測された。図2aにγ線照射前のESRスペクトルを示しており，3200G付近

たかしまよしまさ・にしだてつあき・なかやまゆうすけ

に図1bや図1cに見られる吸収と類似の吸収が観測されFe^{3+}の幅広い吸収はすでに消えている。このガラスのγ線照射の結果は図2bに示されているが3300G付近の2本の超微細構造と3200G付近の非対称な吸収，さらにその外側に結合定数680G程度の弱い吸収が観測された。中央の2本の吸収はg値が2.014，結合定数約40Gで文献(3,4)に報告されている値（g=2.015，41G）とよく一致しており，酸素原子上に捕捉された正孔と^{31}P原子（$I=\frac{1}{2}$）との超微細相互作用と考えられる。また3200G付近の非対称な吸収についてはg値が自由電子のそれより大きく（g=2.074），照射と無関係に観測されることから陰イオン空孔内に捕捉された電子による共鳴吸収が考えられる。外側の吸収（g=2.031，680G）は強度が弱いために帰属が困難であるが分裂した1本の吸収とするならば鉄（$^{57}Fe^{3+}$）に，また2本の吸収ならば文献(4)のポリリン酸ナトリウムの場合に観測されているリン原子上の正孔と^{31}P原子との超微細相互作用と考えられる。

$^{57}Fe_2O_3-KBO_2$ ガラス

リン酸塩ガラスの場合と同様に鉄の濃縮同位体を使いガラス（B/Fe=33760；鉄の濃度20.57ppm）を調製した。ESRの測定の結果吸収はほとんど観測されていないがγ線照射により非対称な1本の吸収（g=2.0051）が観測されている。g値が自由電子のそれよりも少し大きいことからガラス内の正孔による吸収が考えられる。

以上の結果γ線照射時間や測定温度の違いによるESRスペクトルの差異はほとんど観察されず僅かながら強度変化がみられる程度であった。本研究ではメスバウアースペクトルの測定の都合から^{57}Feを使用したが通常の（市販の）酸化第二鉄を用いた場合にも同様の結果が期待される。

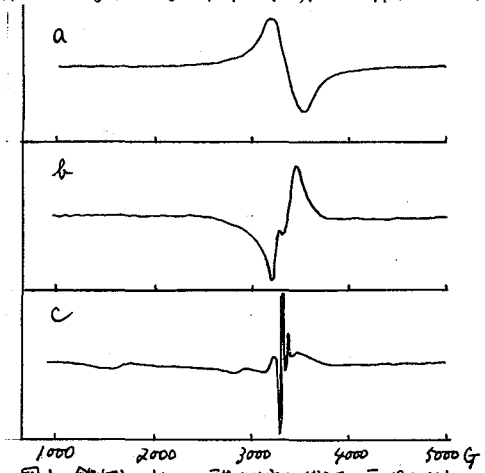


図1. 鉄(III)-メタリン酸カリウムガラスのESRスペクトル。aはP/Fe=5；b，cはP/Fe=210。cはγ線照射後。

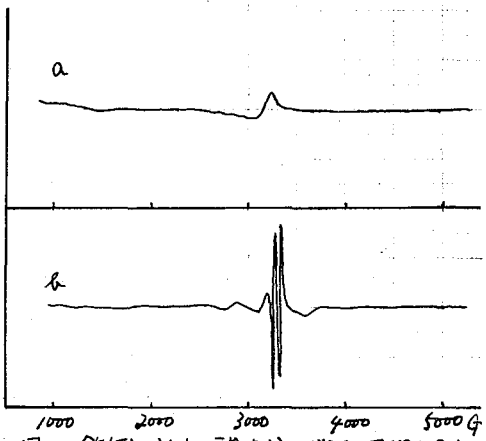


図2. 鉄(III)-メタリン酸カリウムガラスのESRスペクトル。a，bともにP/Fe=21000。bはγ線(1.4×10^8R)照射。

参考文献

(1) 高島良正・西田哲明，第19回放射化学討論会講演予稿集2M01（1975）

(2) 高島良正・西田哲明，第20回放射化学討論会講演予稿集3A 8（1976）
Y. Takashima and T. Nishida, J. Physique Colloq., 37, C6-919 (1976)

(3) A. Hasegawa and M. Miura, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2553 (1967)

(4) Y. Kobayashi and N. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1346 (1973)

2A03　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（第二報）鉄キレート錯体の分散状態および光化学反応

（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。前報[1]において我々はトリスオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの固相，液相，凍結溶液における光化学反応の研究を報告した。本報ではメスバウアー効果における緩和現象に着目し，トリスオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの凍結溶液中の分散状態についての研究を行った。また凍結乾燥法により得た溶液中での光分解生成物の結晶のIRなどを測定し，その構造を検討した。さらにジオキサラトジアコ鉄(Ⅲ)酸カリウムおよびクエン酸鉄(Ⅲ)の光化学反応についての結果もあわせて報告する。

［実験］　1) 試料　$K_3[(^{57}Fe,Co)(ox)_3]\cdot 3H_2O$ は $K_3[^{57}Fe(ox)_3]\cdot 3H_2O$ と $K_3[Co(ox)_3]\cdot 3H_2O$ を1：33の割合で水に溶解し液体窒素で急冷し凍結後－21°Cに保ちながら凍結乾燥して得た。$K[^{57}Fe(ox)_2(H_2O)_2]$ は新たに調製した過剰の $^{57}Fe_2O_3\cdot xH_2O$ にシュウ酸およびシュウ酸カリウムをそれぞれ0.03M，0.01M含む溶液を加え加熱後ロ過し，減圧により乾燥した。$^{57}FeC_6H_5O_7$ は計算量の $^{57}Fe_2O_3\cdot xH_2O$ と $C_6H_8O_7$ を混合し合成した。

2) 光照射および測定　光照射には超高圧水銀灯（300～600nm）を使用した。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。

3) 凍結方法　測定試料を入れた容器を液体窒素に浸す方法（A）および試料を液体窒素に直接滴下する方法（B）で行った。

［結果と考察］　1) トリスオキサラト鉄(Ⅲ)酸カリウムの分散状態　$K_3[Fe(ox)_3]\cdot 3H_2O$ の固体におけるメスバウアースペクトルは緩和現象による線幅の広い単一ピークを示すが $K_3[Co(ox)_3]\cdot 3H_2O$ 中に $K_3[^{57}Fe(ox)_3]\cdot 3H_2O$ を3%程度含む混晶をつくると，図1・aのようなスペクトルが得られる。これは $Fe(acac)_3$ の場合[2]と同様スピン－スピン相互作用が弱まり緩和時間が長くなったためと考えられ，$K_3[^{57}Fe(ox)_3]\cdot 3H_2O$ が分散していることを示している。図1・b，図1・cは共に $K_3[^{57}Fe(ox)_3]$ の0.005M水溶液であるがbは方法（A）で凍結しcは方法（B）で凍結したものである。凍結速度の遅いbは固体のスペクトルに類似し，凝集が起っているものと考えられる。図1・dは過剰の KHC_2O_4 を含む $K_3[^{57}Fe(ox)_3]$

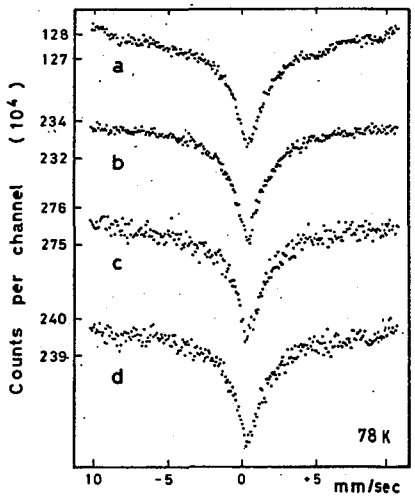


図1
a) $K_3[(^{57}Fe,Co)(ox)_3]\cdot 3H_2O$（固体），
b～d) 0.005M $K_3[^{57}Fe(ox)_3]$ 溶液（凍結）のメスバウアースペクトル

0.005M 水溶液を急冷したもので，aに似たスペクトルをあたえることから凝集していないと思われる。またcはbよりもaのスペクトルに類似している。凝集または分散した状態にある凍結溶液を77Kで光照射した生成物は，いずれも溶液照射における生成物と同じメスバウアーパラメーターを示す。$K_3[^{57}Fe(ox)_3]$ 0.02M溶液を120秒照射したのち室温で脱水してゆくと光分解生成物は $FeC_2O_4\cdot 2H_2O$ に変化してしまうが，凍結乾燥法により脱水すると凍結溶液中と同じパラメーターを示す生成物が得られる。この生成物は $K_3[Fe(ox)_3]\cdot 3H_2O$ のγ線分解生成物のいずれとも異なるので，メスバウアーパラメーターおよびIRからその化学形について推定を試みた。

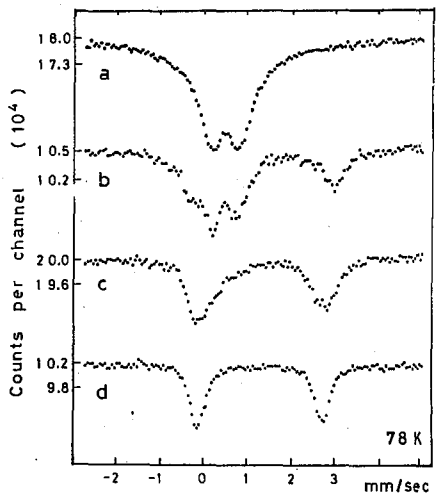


図2 光照射した $K[^{57}Fe(ox)_2(H_2O)_2]$ 溶液
a)照射前，b)3秒照射，c)10秒照射
d)60秒照射のメスバウアースペクトル

2) ジオキサラトジアコ鉄(Ⅲ)酸カリウムの光化学反応 ジオキサラト錯体の溶液を光照射すると図2のスペクトルを示す化合物が得られる。Fe^{2+} の生成物は3秒から60秒へと時間の経過につれ異性体シフトおよび四極子分裂の値が小さくなる。$K_3[^{57}Fe(ox)_3]$ 水溶液中の光照射生成物よりも不安定であるため凍結乾燥すると，凍結溶液中とほぼ同じパラメーターを示す化合物だけでなく，$FeC_2O_4\cdot 2H_2O$ などが混在し，単離はできなかった。

3) クエン酸鉄(Ⅲ)の光化学反応

クエン酸鉄(Ⅲ)は酸性塩，塩基性塩などがあって $FeC_6H_5O_7$ を一定の組成で得ることは難しいがここで合成した化合物は元素分析の結果鉄とクエン酸の割合がほぼ1:1に近いものである。このクエン酸鉄(Ⅲ)水溶液を光照射するとシュウ酸錯体と同様に鉄が還元される。コンピューター解析によりあらかじめ作製した各濃度におけるピーク面積の検量線と光分解生成物のスペクトルの比較からクエン酸鉄(Ⅲ)の光による還元反応の速度が求められる。(図3)

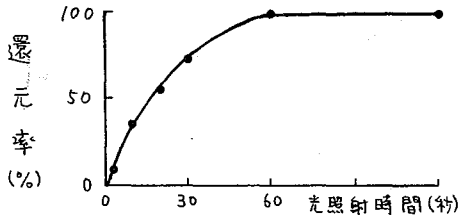


図3 0.02Mクエン酸鉄(Ⅲ)水溶液の光照射による還元

以上のように凍結溶液に，メスバウアー分光法を応用すると，分散状態の研究や光反応の定量的な研究が可能であり，また生成物の溶液中での存在状態に関する情報も得られる。

[文献]

1) 佐藤，富永，　第20回放射化学討論会講演　(1976年 10月 静岡)
2) H. Sano, J. Radioanal. Chem., 36, 105 (1977)

2A04　トリス(オキシナト)コバルト(III)錯体の発光メスバウアースペクトル

(都立大理) ○原田雅幸、田中秀男、遠藤和豊、佐野博敏

1. 固相において壊変原子およびその周囲に生成する化学種は、生成量が微量でかつ寿命が短かいため、通常の物理化学的方法では検出しにくい。発光メスバウアー分光法は、壊変原子の比較的初期過程の化学状態を分析できる特長をもっている。我々は以前に $^{57}Co(acac)_3$ のEC壊変により生じる ^{57}Fe の近傍には常磁性化学種(ラジカル)があることを報告した*。そこで今回、トリス(オキシナト)コバルト(III)錯体について検討したので報告する。また磁気的緩和現象を発光メスバウアー分光法で測定するために広い速度領域を観測できるメスバウアー分光器が必要となったため、駆動装置の一部を改良し製作したので併せて報告する。

2. $Fe^{III}(ox)_3$ (ox: オキシニン)、$Al^{III}(ox)_3$ 錯体の合成は、常法に従った。また $Co^{III}(ox)_3$ 錯体は、A. Allen の合成法によった**。これら錯体は元素分析、IRスペクトルなどにより確認した。Al(III), Fe(III) 錯体の混晶は沈殿法によった。メスバウアースペクトルの測定は、吸収法では駆動部分を島津MG-1A、マルチチャンネルアナライザーを東芝RV-911、発光法では駆動部分はナック電子M-015、および試作の制御装置、マルチチャンネルアナライザーはNAIGのモジュールの組み合せによる。

3. 試作した駆動装置は長時間の測定に対して安定な波形を加振器に送る必要があるために、ICおよび周辺部品を必要最小限にとどめた。このため発振器は三角波方形波、正弦波を同時に発生するインターシル8038ccを使用し、この三角波をもちいて加振器M-015を駆動した。また同時に発生する方形波を波形整形してマルチチャンネルアナライザーのスタートトリガーとした。こうして比較的遅い周波数(約40 Hz)での駆動による測定でも安定したメスバウアースペクトルを得ることができた。この駆動装置の概略図を Fig. 1 に示す。

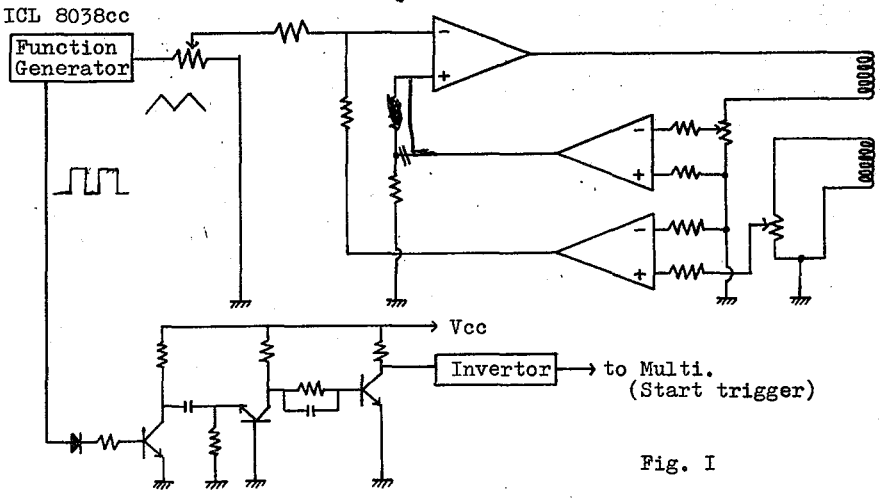


Fig. I

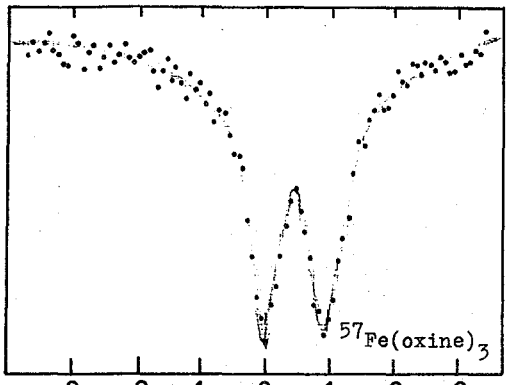


Fig. 2

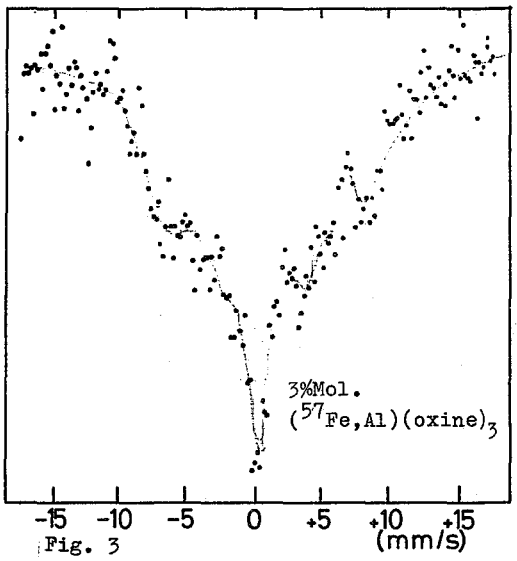


Fig. 3

Fig. 2～Fig. 4に それぞれメスバウアースペクトルを示した。高スピン型錯体であるトリスオキシナト鉄(III) ($S=\frac{5}{2}$) は常磁性錯体であり，このような常磁性物質では通常Fig. 2のように磁気的緩和スペクトルは観測されない。^{57}Feの電子スピンが近傍の原子の電子スピンと相互作用し緩和時間が短かくなって^{57}Fe核位置での磁場は平均化されて観測されるためである。一方鉄(III)およびアルミニウム(III)錯体の混晶は広い濃度範囲にわたって緩和スペクトルがみられる(Fig. 3)。すなわち $Al^{III}(ox)_3$ ($S=0$)のような反磁性物質で常磁性物質($^{57}Fe(ox)_3$)を希釈すると，隣接する常磁性化学種間の距離が遠くなるために，スピン－スピン相互作用が低下して緩和時間が長くなる。この結果メスバウアー核^{57}Feは，自己の電子スピンに基ずく磁場によって縮退がとけ磁気緩和スペクトルが観測される。また $Co^{III}(ox)_3$ は $S=0$で反磁性の錯体である。この標式化合物で$^{57}Co \xrightarrow{EC} {}^{57}Fe$にともなう発光メスバウアースペクトルをFig. 4に示す。Fig. 3と比較すると鉄(III)およびアルミニウム(III)錯体の混晶の場合と同様，反磁性物質で常磁性物質が希釈された型である。生成する^{57}Fe錯体は，コバルト(III)錯体で無限に希釈されているにもかかわらず緩和スペクトルは観測されない。これは以前に報告したアセチルアセトナト錯体の場合と同様，オキシナト錯体の場合もEC壊変の際に，^{57}Feのまわりに常磁性化学種(ラジカル)が生成するためと結論される。

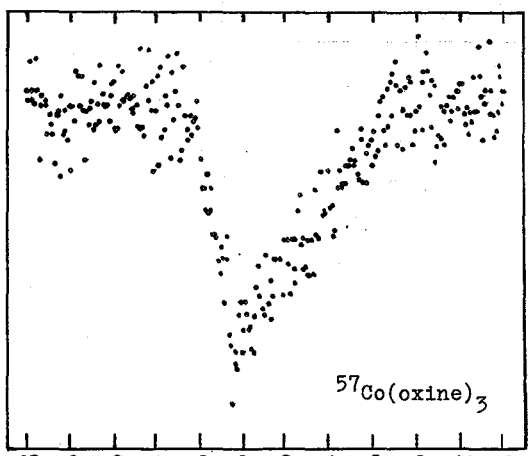


Fig. 4

---

* H. Sano, J. Radioanal. Chem., 36, 105 (1977). ** A. Ablov, Memories Presentes Soc. Chim., T53, 234 (1933).

2A05　メスバウアー分光法の考古化学への応用（第4報）

古銭中のスズのメスバウアースペクトル

（東大理）○富永　健・竹田満洲雄・岸本和枝
（国立文化財研）馬渕久夫

メスバウアー分光法は，鉄やスズなどのメスバウアー元素の存在状態ならびに存在量に関する情報をあたえるので，これら元素を含む考古遺物の状態分析の手段として最近注目を集めている。[1] 土器陶器などの遺物中に含まれる鉄の化学状態については世界的にかなりの研究が行われており，われわれもすでに，わが国の土器[2]や古代瓦[2,3]などの鉄の状態分析によってこれら遺物の産地や製造条件を推定できる可能性があることを報告している。しかしながら，スズに関しては，青銅器という考古学上重要な遺物があるにもかかわらずこれまで海外でも本格的な研究はまったく行われていなかった。われわれはさきに中国古銭（青銅質）中のスズの存在状態をメスバウアー法によってはじめて明らかにしたが，[4] 本報ではさらに多数の中国・朝鮮および日本の古銭について ^{119}Sn のメスバウアースペクトルの測定を行った結果について報告する。

試料および測定方法　測定した試料は，開元通宝，咸平元宝，皇宋通宝，元豊通宝，元祐通宝，洪武通宝，永楽通宝，朝鮮通宝，道光通宝などの中国および朝鮮の古銭と，洪武通宝，寛永通宝などの日本鋳造銭である。いずれも銅を主成分とし，スズのほか鉛や亜鉛を含む合金である。表にこれら古銭試料の年代および放射化分析[5]などにより得られた組成を示す。

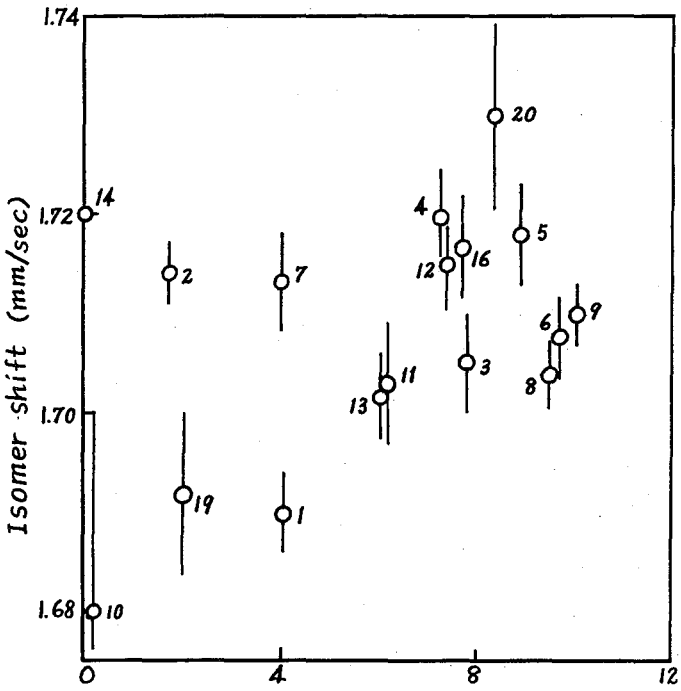
メスバウアースペクトルは約150~250 mgの試料微粉末を吸収体（0.5~0.9 mg $^{119}Sn/cm^2$）とし，$Ba^{119m}SnO_3$ 線源に対して室温で透過法によって測定した。スペクトルの解析は，個々の吸収ピークの形をローレンツ型とし，それらの線型結合により吸収線のcurve fittingを行った。

試料	年代	組成 (at.%) Cu	Pb	Zn	Sn
1 開元通宝 A	AD 621 (唐)	90.3	4.1	0.2	5.4
2 〃 B	〃	86.8	1.8	0.1	11.3
3 〃 C	〃	80.5	7.8	0.2	11.6
4 咸平元宝	998~1003 (北宋)	81.7	7.3	1.3	9.7
5 皇宋通宝	1039 (北宋)	88.8	9.0	0.2	2.0
6 元豊通宝 A	1078 (北宋)	85.3	9.7	0.2	4.9
7 〃 B	〃	82.8	4.0	0.1	13.2
8 〃 C	〃	81.6	9.5	0.2	8.7
9 元祐通宝	1093 (北宋)	87.4	9.9	0.2	2.5
10 洪武通宝	1368 (明)	96.7	0.2	0.3	2.8
11 永楽通宝 A	1411 (明)	89.2	6.2	0.1	4.6
12 〃 B	〃	83.3	7.4	0.4	8.9
13 〃 C	〃	84.7	6.1	0.2	9.0
14 朝鮮通宝	1423~4	95.5	0	0.1	4.5
15 道光通宝	1821 (清)	55.3	2.3	43.4	1.2
16 洪武通宝(浙)	室町中葉~1637	86.1	7.7	0.2	6.0
17 〃 (仿)A	〃	87.9	1.1	0.2	10.9
18 〃 (仿)B	〃	92.9	0.4	3.1	6.4
19 寛永通宝 (1637)	1637 (寛永)	96.1	2.0	0.1	1.8
20 〃 (1668)	1668	84.6	8.4	0.1	6.9
21 〃 (1768)	1768	76.5	0.3	19.3	3.9

結果および考察　古銭試料のメスバウアースペクトルは，合金相の Sn(0) による吸収ピーク（異

性体シフト ~1.7mm/sec 付近）のほかに，主として表面さび中の酸化物に由来すると思われる Sn(IV) の吸収（吸収面積はスペ全体の約 20% 以下）を示している。

合金相の Sn(0) ピークの異性体シフトは，古銭の組成によって 1.68～1.73mm/sec の範囲で変動することがみとめられた。Cu-Sn 二成分合金系については，Sn が 10 at.% 以下（α相）では異性体シフトはほぼ一定と云われているので，[6] 古銭の Sn(0) の異性体シフトを Pb 含有率に対してプロットしてみたのが右図である。図の結果から，異性体シフトの変動は，古銭中の一つの成分の含有率に伴って単純に変化するものではなく，Cu, Pb, Zn, Sn など主な成分の組成による合金の性質の変化を総合的に考慮する必要があると思われる。



古銭試料の Sn(0) の異性体シフト
（図中の番号は表参照）

また，Pb を含む古銭試料では，Pb 含有率が 0.2～1 at.% 付近の領域で，室温における Sn(0) の吸収が著しく弱まり，ほとんど観測されなくなる現象がみとめられた。

文　献

1) 富永　健，化学の領域，31 (No.9) 印刷中 (1977).
2) T. Tominaga, M. Takeda, H. Mabuchi, Y. Emoto, Radiochem. Radioanal. Lett., 28, 221 (1977).
3) 竹田満洲雄，馬渕久夫，江本義理，富永　健，分析化学，26, 525 (1977).
4) M. Takeda, H. Mabuchi, T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., 29, 191 (1977).
5) 馬渕久夫，西松重義，野津憲治，木破敬一郎，第38回分析化学討論会講演（1977年6月，奈良）
6) V. V. Chekin, V. G. Naumov, Zhur. eksp. teor. Fiz., 50, 534 (1966), (Soviet Physics-JETP, 23, 355).

2A06　$SnCl_2$ 付加化合物における ^{119}Sn のメスバウアー発光スペクトル

（広島大　理）　市坡純雄　○山田雅明　・祢宜田久男

1. 線源核種で標識した試料のメスバウアー発光スペクトルを測定することにより、核変換の後遺効果の観測が期待される。^{119}Sn メスバウアー分光学では ^{119m}Sn がメスバウアー準位への核異性体転移の際に内部転換電子を放出しオージェ効果を起こし、その後遺効果が若干の化合物で観測されている。[1,2] 本研究では、^{119m}Sn で標識した $SnCl_2$ に種々の配位子を付加して付加化合物を調製し、その発光スペクトルを測定してオージェ過程の影響を検討した。

2. 標識化合物の調製は次の様に行なった。まず ^{119m}Sn 金属（NEN社から購入したもの）に担体として Sn 金属を加え塩酸で処理して ^{119m}Sn で標識した $SnCl_2\cdot 2H_2O$ を得た。さらにこれを窒素気流中で脱水して $SnCl_2$ とし、アルコール溶媒中で種々の配位子と反応させ目的の ^{119m}Sn で標識した $SnCl_2$ 付加化合物を得た。測定は試料をガスフロー型のクライオスタットを用いて液体ヘリウムで20Kに冷却し、Elscint 社製のスペクトロメーターを使用して行なった。発光スペクトルの測定に先立ち吸収スペクトルを測定して化合物の同定を行なった。吸収スペクトルの線源は $Ca^{119m}SnO_3$ を、発光スペクトルの吸収体は $Ca^{119}SnO_3$（$2mg\,^{119}Sn/cm^2$）を用い速度の検定は β-スズ箔および $CaSnO_3$ を使用した。

3. 得られたスペクトルから最小二乗法でベストフィットの曲線を求め、メスバウアーパラメーターである異性体シフト（δ）、四極分裂（Δ）、半値巾（Γ_{exp}）および吸収強度の値を得た。発光スペクトルの解析では Sn^{2+} の異性体シフトと線巾の値を constraine して行なった。これらの結果を表1に示す。四極分裂と線巾の値はいずれも発光スペクトルのほうが大きな値をもち、発光スペクトルの強度は著しく低下する。これは発光スペクトルでは共通に見られ、核変換による核の化学的環境の乱

表 1.　メスバウアーパラメーター

Compound	Absorption			Emission					
				Sn^{2+}			Sn^{4+}		$\frac{A(Sn^{4+})}{A(Total)}$
	δ	Δ	Γ_{exp}	δ	Δ	Γ_{exp}	δ	Δ	
	(mms^{-1})	(mms^{-1})	(mms^{-1})	(mms^{-1})	(mms^{-1})	(mms^{-1})	(mms^{-1})	(mms^{-1})	
$SnCl_2\cdot 2H_2O$	3.68(3.61)	1.25(1.21)	1.44	3.68	1.79	2.52	0.31	0.63	0.13
$SnCl_2\cdot C_4H_8S_2$	3.54(3.52)	1.35(1.28)	1.16	3.54	1.72	2.60	0.58		0.11
$SnCl_2\cdot 2(Ph)_3PO$	3.41(3.27)	1.61(1.58)	1.04	3.41	1.81	2.32	0.31		0.08
$SnCl_2\cdot (NH_2)CO$	3.63(3.63)	1.28(1.09)	1.28	3.62	1.71	2.61	0.39	0.83	0.10
$SnCl_2\cdot 2(CH_3)_2SO$	3.48(3.38)	1.50(1.39)	1.05	3.47	1.76	2.53	0.84	1.46	0.48
$SnCl_2\cdot 2(Ph)_2SO$	3.38	1.68	1.42	3.37	1.83	2.54	0.69	1.28	0.68
$SnCl_2\cdot C_5H_5NO$	3.42(3.43)	1.39(1.33)	0.91	3.40	1.62	2.24	0.79	1.37	0.52
$SnCl_2\cdot \alpha\text{-}CH_3C_5H_4NO$	3.40	1.40	0.96	3.41	1.59	2.57	0.94	1.01	0.39
$SnCl_2\cdot C_{12}H_{12}N_2$	3.47	1.33	1.22	3.44	1.70	3.27			

（　）は文献値[4]

れから生じたものであろう。発光スペクトルでは $SnCl_2 \cdot C_{12}H_{12}N_2$ 以外はいずれも線源マトリックスの酸化状態と異なった状態 Sn^{4+} (aliovalent) が観測された。配位子が H_2O, $(NH_2)_2CO$, $C_4H_8S_2$ などの場合は aliovalent の Sn^{4+} の強度は小さいのにくらべ $(CH_3)_2SO$, $(Ph)_2SO$ および C_5H_5NO においては aliovalent のピーク強度は非常に大である。例として $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ と $SnCl_2 \cdot 2(Ph)_2SO$ のスペクトルを図1に示す。これまでに Friedt ら[2,3] は $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $SnCl_2 \cdot bipy$ の発光スペクトルを報告しており、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ の結果は本研究と一致している。Friedt らは $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ の発光スペクトルで観測される aliovalent の安定化はオージェ過程で生じた電子やX線による autoradiolysis の結果であるとしている。したがって $(NH_2)_2CO$, $C_4H_8S_2$ などの場合も同様に autoradiolysis によるものと思われる。しかしながら $(CH_3)_2SO$, $(Ph)_2SO$, C_5H_5NO の付加化合物においては aliovalent の状態のものが多量に存在するが、これらが他に比して特に autoradiolysis を受け易いとは考えられない。Donaldson ら[4] は配位子とスズ原子との結合強度は付加化合物と受容分子の異性体シフトとの値の偏りによって計ることができると論じている。このことからするとむしろ N→O および S=O を含む配位子はより強く Sn 原子に結合し autoradiolysis を受け難いことになる。これらの配位子は $R_nX^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ であらわされるように酸素原子の電子が過剰となっており酸素原子が Sn 原子と配位している。そして、Sn 原子がオージェ効果により高い正の荷電状態になり、引続いて起る荷電緩和の過程において電子不足の状態にある X 原子の影響を受け荷電緩和は遅延し、Sn^{4+} の状態がメスバウアーγ線の放射時においても保持されていると考えられる。さらに aliovalent の量が $(Ph)_2SO > (CH_3)_2SO$ であることは CH_3 基の I- 効果により $(CH_3)_2SO$ の S 原子の δ^+ 性が $(Ph)_2SO$ のそれよりも弱く Sn^{4+} から Sn^{2+} への荷電緩和において $X^{\delta+}$ 原子の影響が少なくなることから説明できる。また C_5H_5NO と α-$CH_3C_5H_4NO$ の場合も同様に説明できる。

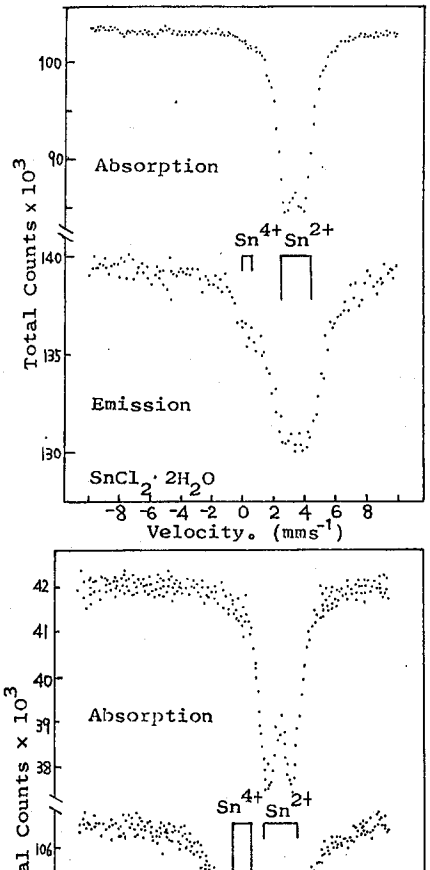


図1. メスバウアースペクトル

文献

1) H.Sano and M.Kanno, Chem. Commun, 1969, 601.
2) J.M.Friedt and Y.Llabador, Radiochem. Radioanal. Letters, 9, 237 (1972).
3) J.P. Sanchez, Y.Llabador and J.M.Friedt, J.Inorg. Nucl. Chem., 35, 3575 (1973).
4) J.D.Donaldson and D.G.Nicholson, J.Chem. Soc, (A) 1969, 145.

2A07 ^{57}Fe内部転換電子散乱メスバウアースペクトルにおける散乱電子のエネルギーおよび入射γ線の角度依存性

（都立大理） ○渋谷 守・遠藤和豊・佐野博敏

1. 演者らは新しいメスバウアー分光法開発とその応用の一環として、^{119}Sn内部転換電子散乱法を用いて、腐食スズ板の状態分析[1]および、数種のスズ化合物中の^{119}Sn散乱電子の飛程[2]を報告してきた。今回、表面層の影響がメスバウアースペクトルにどのように反映されるかをみるために、^{57}Fe濃縮鉄箔を用いて、散乱電子のエネルギー別に、また、入射γ線と試料のなす角をかえてスペクトルを測定した結果を報告する。^{57}Fe鉄箔を用いたのは、散乱電子のエネルギーが^{119}Snに比して小さいく^{119}Snの場合、内部転換電子のエネルギーは20 KeV, ^{57}Feでは7 KeV）ため、S試料よりも浅い層がスペクトルに反映され、表面効果を観測するのに好都合なこと、鉄は四極子分裂、磁気分裂を有するためスペクトル情報が多いことによる。

2. 散乱電子の検出には、自作のガスフロー型比例計数器（15×10×3.6 cm^3）を用いた。作動時には、バイアス電圧、～1250Vをかけ、Qガスを～10 cc/minで流した。線源は5mCi ^{57}Coを用いた。線源と比例計数器間の距離は20.0 cmで、比例計数器の直前にコリメータをおいた。

3. a)散乱電子波高スペクトルのエネルギー別メスバウアースペクトル　図1に^{57}Fe同位体濃縮箔の散乱電子波高スペクトルを示す。これをI～Vの領域に分割し、メスバウアースペクトルを測定した。それを図2に示す。ピークの半値幅、および強度比の、電子スペクトル選別領域依存性を図3に示す。図3から、どの遷移のピークも、半値幅が直線的に増加しているのがわかる。強度比においては、$\frac{1}{2}\to\frac{1}{2}$遷移と$\frac{3}{2}\to\frac{1}{2}$遷移との比が3：1にならず、低エネルギーおよび高エネルギー側で減少している。通常は試料の深層から出てくる電子ほど、エネルギーは減衰する。したがって、低エネルギー電子による散乱メスバウアースペクトルは、試料深部の状態をあらわしていると考えてよい。半値幅の図3の傾向は、したがって、深層ほど有効厚みが減少していることを示している。また各々のピーク強度は全体的にみるとI, II, …Vの順序で低下している。このことから、I, IIの領域では内部転換電子が多く分布し、IVの領域ではノイズ電子が多いのがわかる。$\frac{1}{2}\to\frac{1}{2}$遷移と$\frac{3}{2}\to\frac{1}{2}$遷移の強度比が、理想値よりも減少しているのは、^{57}Fe同位体の分布のむらによる局所的な磁場に帰因するものと思われる。本実験において特に興味深いのは散乱電子の高エネルギー側を選別してメスバウアースペクトルを測

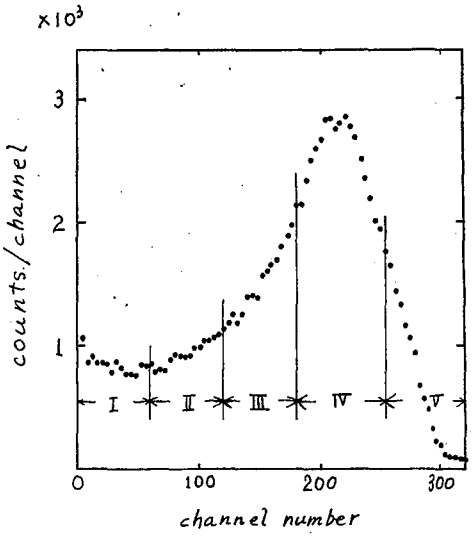
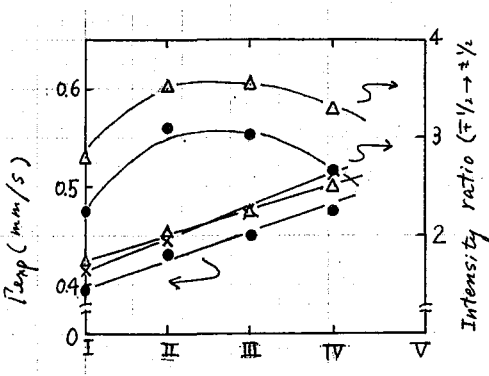


図1. ^{57}Fe散乱電子の波高スペクトル

定した場合（図1のVの領域）、散乱スペクトルと、通常の透過スペクトルとを重ね合わせにようなスペクトルが得られたことである（図2. V）。これは転換電子Auger電子放出による^{57}Fe原子の空軌道に、メスバウアースペクトルのバックグラウンドに入るべき電子がおぎなわれるためではないかと思われる。

b) 入射γ線と試料とのなす角の変化が散乱メスバウアースペクトルに与える影響　本実験においても、ピーク幅は角度が減少するにつれて増加の傾向を示した。これはa)の場合と同様に有効厚みの増加で説明される。ピーク強度は$\pm\frac{1}{2}\rightarrow\pm\frac{1}{2}$遷移のピークの減少が著しい。これは^{57}Feメスバウアーγ線が、磁気的双極子放射吸収をするため、$\Delta m=0$の遷移では強度が、入射γ線と内部磁場の主軸とのなす角をθとした場合、$\sin^2\theta$に比例するためであると考えられる。



●:±3/2→±½ 遷移，△:±½→±½遷移
×:∓½→±½ 遷移
図3. ピーク幅，ピーク強度の変化

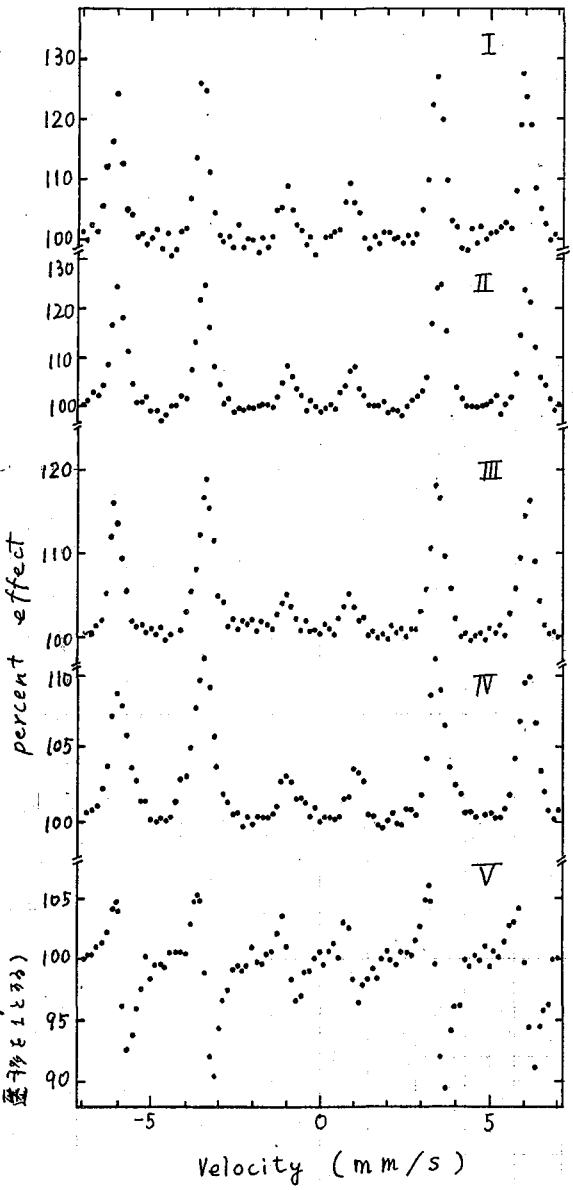


図2. ^{57}Fe箔の散乱メスバウアースペクトル

文献

1) 渋谷，遠藤，佐野．日本分析化学会第25回年会講演要旨集 p518 (1976)；渋谷，遠藤，佐野，第14回理工学における同位元素研究発表会要旨集 p12 (1977).

2) K. Endo, H. Shibuya, H. Sano. Radiochem. Radioanal. Lett., 28(5-6), 363 (1977)

3A01　$^{40}Ar(\gamma,p)$および$(\gamma,2p)$反応による^{39}Clおよび^{38}Sの調製

（東北大核理研，*東北大理R.I.，**東北大理化）
八木益男，近藤健次郎，*山寺亮，**塩川孝信

1. ^{39}Clは放射性塩素同位体のうちガンマ線放射体として最長の半減期（55.5分）をもっており、これが無担体で多量調製できればその有用性は図り知れないものがある。一方^{38}Sもまたガンマ線放射体として最長の半減期（2.8時）をもつ硫黄同位体で、これ自身^{39}Clと同様極めて有用な放射性同位体であるが、これが多量に調製できるならば、娘核^{39}Cl（57.3分）のジェネレーターとして医用ばかりでなく広範な分野への利用が考えられ、その調製法が最近急に注目されるようになってきた。

^{39}Clについてはすでにガス相有機ホットアトム化学分野で$^{40}Ar(\gamma,p)$反応を利用したニ、三の研究が行われている。しかしその無担体多量調製法はまだ検討されていない。また^{38}Sについては$^{40}Ar(\gamma,2p)$および$^{40}Ar(p,3p)$反応による調製法が僅かに試みられているに過ぎない。Arをターゲットとして制動輻射線を照射すれば第1表のような光核反応が生起し、それぞれの生成物を与えるが（半減期数分位の生成物は省略）、注目される生成物は^{39}Clおよび^{38}Sであることが分かる。そこでArをターゲットとして最大25～65 MeV制動輻射線照射による^{39}Clおよび^{38}Sの生成収率を求め、さらに効率よく無担体で両核種を調製するための照射法あるいは直接標識化等についてニ、三の検討を試みた。

2.1. ^{39}Clおよび^{38}Sの生成収率の測定：Arを直径5cm，長さ10cmの円筒形石英製アンプルに約500 mm Hg封入し，25～65 MeV制動輻射線を1時間照射した。電子リニアックはパルス幅3μ秒，毎秒300回繰返しで運転し、0.53放射長単位の白金コンバーターを用い制動輻射線の放射立体角を小さくし試料に対する照射立体角をよくするようにした。また石英アンプルおよび白金コンバーターは共に強制水冷できるようにした。一方電子電流値はあらかじめ較正してある無効電荷フェライトコ

第1表　Arターゲットにおける光核反応とその生成物

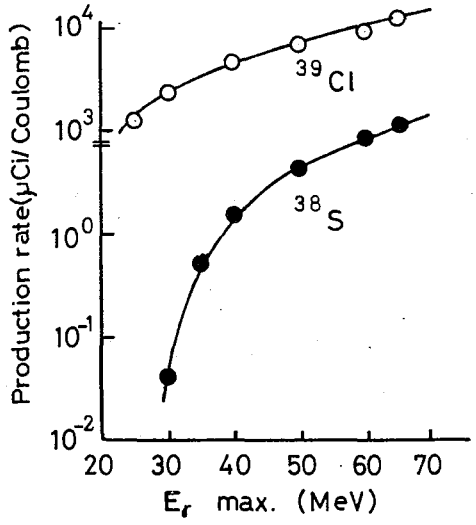
Target nuclide (abundance:%)	Reaction type	Q value (MeV)	Product nuclide	Half-life	Decay mode	Principle γ-Ray (MeV)
^{40}Ar(99.600)	(γ,n)	9.87	^{39}Ar	269 y	β^-	
	(γ,3n)	28.30	^{37}Ar	35.1 d	EC	
	(γ,p)	12.53	^{39}Cl	55.5 m	β^-	1.52,1.27,0.246
	(γ,pn)	20.59	^{38}Cl	37.29m	β^-	1.60,2.170
	(γ,p3n)	37.00	^{36}Cl	3×10^5 y	$\beta^-(\beta^+,EC)$	
	(γ,2p)	22.74	^{38}S	2.87h	β^-	1.88 (^{38}Cl)
	(γ,αn)	16.68	^{35}S	87.9 d	β^-	
^{38}Ar(0.063)	(γ,n)	11.84	^{37}Ar	35.1 d	EC	
	(γ,pn)	20.54	^{36}Cl	3×10^5 y	$\beta^-(\beta^+,EC)$	
	(γ,p3n)	41.76	^{34m}Cl	31.99m	IT,β^+	3.32,2.13,1.17
	(γ,2pn)	27.72	^{35}S	87.9 d	β^-	
^{36}Ar(0.337)	(γ,pn)	21.14	^{34m}Cl	31.99m	IT,β^+	3.32, 2.13,1.17

アモニターによって測定し、照射中の全電流値を積算した。照射後試料は液体窒素中に浸漬して開封し，Cl^-担体を加えて振とうをくりかえしAgCl沈殿を，さらにSO_4^{2-}担体およびH_2O_2を加えて加温振とうをくりかえしBaSO4沈殿をえ、ついでGe(Li)検出器を接続した多重波高分析器により，それぞれ特徴あるガンマ線光電ピークを測定することによって、それぞれの生成収率を求めた。

2.2. 多量の無担体^{39}Clの調製およびその直接標識化の試み：石英製アンプル，試料ガス還流ポンプ，ドライアイスーエタノール トラップ，流量計等からなる閉回路をつくり、照射中試料ガスを還流させることによって無担体^{39}Clおよびその標識化合物を生成捕集することを試みた。試料ガスは約500mmHg回路に入れ，60MeV制動輻射線で2.1と同様に照射した。また一部試料においては生成標識化合物の同定をラジオガスクロマトグラフを用いておこなった。

3.1. 0.53放射長厚位の白金コンバーターで制動輻射線を発生させ，Ar 1気圧試料を1クーロンの電子線積算電流値で照射した場合の照射終了時における^{39}Clおよび^{38}Sの生成収率を図1に示した。$^{40}Ar(\gamma,p\pi)$反応による^{39}Cl(37.7分)の生成は^{38}Clのそれよりかなり低く，同じ二粒子放出反応で生成する^{38}Sのそれに近い値を示した。これから^{39}Clは1気圧Arを照射することによって十分な量を調製できることがわかった。^{38}Sの生成収率は^{39}Clのそれの約0.1%で^{38}Sも効率よく調製するためには多量のArを照射する必要があることがわかった。これは液化Arを液体窒素温度で照射できるようにすれば解決されると考えられる。一方照射アンプルを真空ラインに接続しArを排気後加温し，無担体^{39}Clの液体窒素トラップへの分離捕集を検討した結果，^{39}Clおよび^{38}SはAr排気時に全く失われず，^{39}Clの37%がトラップ中に分離捕集され，^{38}Sはアンプル器壁上に残留することが確められた。

第1図 Arターゲットの光核反応による^{39}Clおよび^{38}Sの生成収率



3.2. 閉回路ガス試料還流方式による照射では、Arのみの場合、定性的であるが無担体^{39}Clは約2mのテフロン輸送管を通してかなり効率よく捕集された。これにより無担体^{39}Clは多量に連続的に調製できることが確められた。Ar:CH_4(1:4)の場合，無担体$H^{39}Cl$の生成収率は低く，無担体$CH_3{}^{39}Cl$が効率よく生成捕集された。この場合$H^{39}Cl$は銀綿トラップを通過させることによって除去された。

上記系に少量のC_2H_4を添加した場合は$H^{39}Cl$，$CH_3{}^{39}Cl$および数種の標識化合物が生成されることが確められた。

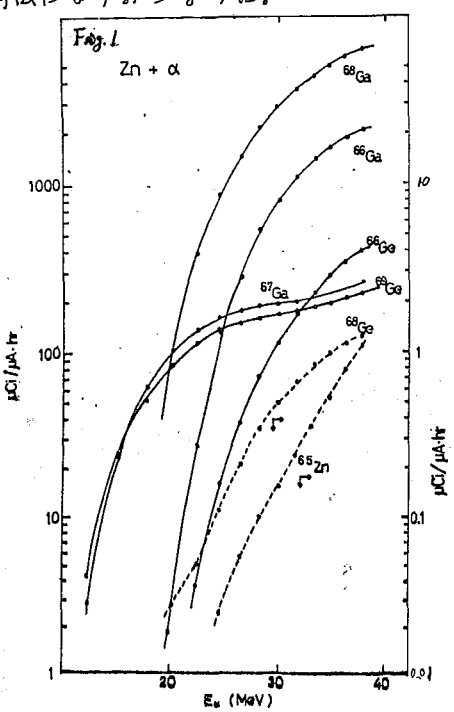
3A02　加速器による無担体RI製造の生成最適条件の検討

（都立大・理）　○永目諭一郎・中原弘道・村上悠紀雄

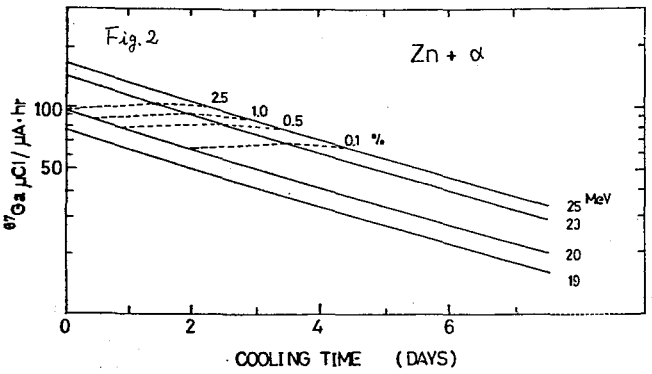
〔緒言〕　現在、核医学に有用な核種が、加速器を利用して数多くつくられているが、その際、目的核種の収率、及び純度が、使用上重要な問題となってくる。したがって、冷却時間の推移と共に、これら純度、収率がどのように変化していくかということを、プロセシングにあたっては、十分に考慮しなければならない。これを適確有効に行なう方法の検討をした。その例として、広く核医学に用いられている^{67}Gaの生成最適条件を、天然亜鉛をターゲットとして、α照射の場合について、本方法で詳細に調べた。更に、他の^{67}Gaの製法－Zn + p[1]、Cu + α[2]、Zn + α[3]－との比較を行なった。^{67}Gaの製法で、特に問題となるのは、副生成核種^{66}Ga（半減期9.5hr）の量で、高い線量を関係者に与えるために、ターゲットから分離を行なう上でも、大きな障害となり、実際にプロセシングするには、4～5日の冷却時間を要する。これらの副生成核種の量、放射化学的純度などの解析を行なうために、種々の照射エネルギーにおける^{67}Gaの、厚いターゲット収率、並びに、不純物^{66}Gaの混入度と冷却時間との関係を、図示することにより、最適照射エネルギー、冷却時間、放射化学的純度などに対する知見が、容易に得られることがわかった。

〔実験〕　亜鉛フォイル（～13 mg/cm²、99.9%）を、スタックとして、α, ^{3}He照射を、理研サイクロトロンで行なった。照射条件は、入射エネルギー40 MeV、ビーム電流0.5μA、照射時間は、数分～30分で行なった。生成核種のγ線の測定は、40cc Ge(Li)検出器、2048ch pHAを用い、定立体角法によりおこなった。

〔結果・考察〕　α照射で検出された全核種についての励起関数を求め、更にそれから厚いターゲットの収率曲線を半減期が1時間以上の核種について求めた。図1に厚いターゲット収率曲線を示す。^{3}He反応では、^{66}Gaの混入量が非常に大きく、^{67}Gaの生成としてα反応の方がすぐれていると思われるので、以下の反応について考察を行なう。図1から明らかなように、^{67}Gaの生成に対して妨害となってくるのは、^{68}Gaと^{66}Gaであるが^{68}Gaは半減期が68.3mと短かくほとんど無視できるため、^{66}Gaだけが問題となってくる。したがって、これらのことを考慮して目的核種^{67}Gaの最適照射エネルギー、厚いターゲット収率、放射化学的純度を求めるために、図2に示すような解析を行なった。これには、まず、表1に、図1から^{66}Ga, ^{67}Gaの生成に対する適



当なエネルギー値を決める。この場合、25 MeVから順に、23，20，19 MeVの値をとり、その時の^{67}Gaの厚いターゲット収率と冷却時間との関係をプロットする。そして、各々のエネルギーにおける^{67}Gaの^{66}Gaに対する放射化学的純度を、同様に時間の関数としてプロットする。この時の純度（^{66}Gaの混入量）は、2.5，1.0，0.5，0.1％で示してある。これをみると、例えば25 MeVでα照射を行なった時、^{66}Gaを1％まで減衰させるのに、約3日を要し、このとき^{67}Gaの収率は、90 μCi/μA·hrになる。図2から明らかなように、^{66}Gaの混入量を1％以下におさえ、かつ、同程度の^{67}Gaの収率を得るには、照射エネルギーを25 MeV以下にする方が、不用の^{66}Gaを沢山製造しないという点及び冷却時間を短かくできるという点などで有利なことがすぐにわかる。また19 MeVのα照射を行なった場合に、照射直後の収率は77 μCi/μA·hrしかなくて25 MeVで照射した時の半分以下であるが、後者では^{66}Gaの混入量を1％まで減衰させなければならないので、実際に利用できる^{67}Gaの収率は、19 MeVの場合とあまり変わらないことが良くわかる。



同様のことを他の^{67}Gaの製法にも適用してみた。厚いターゲット収率曲線は、Zn＋P反応に関しては文献4),5)の励起関数より計算で求め、Cu＋α，Zn＋d反応ではそれぞれ2)，3)の文献によった。Cu＋α反応を例に挙げると、これでは逆に、たとえエネルギーを低くしても、^{67}Gaの純度が良くはならないことがわかる。これは、^{66}Ga，^{67}Gaの生成に対するしきい値から容易に判断できる。このことは、Zn＋P反応でも同様である。Zn＋d反応では、^{66}Gaの方が^{67}Gaの生成反応よりしきい値が高いため、照射エネルギーの低下とともに、高純度の^{67}Gaを得ることができる。これによると、9 MeVの重陽子照射で、100 μCi/μA·hrの^{67}Gaを^{66}Gaなくして生成することができる。

以上の結果より、目的核種の生成最適条件を検討する際に、とりわけ副生成核種に同位体が混入する場合には、この解析法が有用であると思われる。

〈文献〉

1). H.B. Hupf, J.E. Beaver, Int. J. apply. Radiat. Isotopes, 21, 75 (1970)
2). D.J. Silvester, M.L. Thakur, ibid., 21, 630 (1970)
3). J. Steyn, B.R. Meyer, ibid., 24, 369 (1973)
4). M. Hilie, et al., Nucl. Phys., A198, 625 (1972)
5). T. Mcgee, et al., ibid., A150, 11 (1970)

3A03　^{55}Coの製造とその放射化学的研究

（都立大・理）○渡辺道人　中原弘道　村上悠紀雄

〔目的〕

コバルトは、重要な生元素であり、ビタミンB_{12}の中心金属として知られ、その代謝異常に関連した疾患は数多くある。その診断には^{57}Co（270 d, EC 100%）^{58}Co（71.3 d, EC 85%）が、トレーサーとしてよく使われているが、これらの核種では、半減期、線質等の点から、内部被曝に問題がある。そこで、コバルトの放射性同位体について、内部被曝線量をMIRD法で計算した。

Internal radiation dose;
uniform source in liver

	Co^{55}	Co^{56}	Co^{57}	Co^{58}	Co^{60}
half life	18.2h	78.5d	271d	71.3d	5.27y
β^+/EC	426.8	400	0	17.64	β^-
β^-_{max} or β^+_{max}	1.5 (MeV)	1.49	—	0.474	1.48(0.12%) 0.314(99%)
γ (keV) (%)	477.7(16) 511.1(160) 931.1(73) 1408.3(18)	846.8(100) 1037.8(14) 1283.3(67.6) 1771.5(15.7)	122.1(85.2) 136.5(11.1)	810.8(99)	1173.2(99.9) 1332.3(100)
Dose (rad)	0.02	3.79	0.468	0.516	37.12

これからもわかるように^{55}Coは従来の^{58}Co, ^{57}Coにくらべても被曝量が少なく診断用トレーサーとして、非常に有望であることがわかる。

^{55}Coの製造は、^{54}Fe(p,γ)、^{56}Fe(p,2n)で生成したという報告はあるが、収率や副生成核種の点で問題があるので、本研究では(^{55}Mn + ^{3}He)反応の研究をした更に、核反応の研究のための基礎データーを得るために(^{55}Mn + ^{3}He)反応の励起関数も求めたのであわせて報告する。

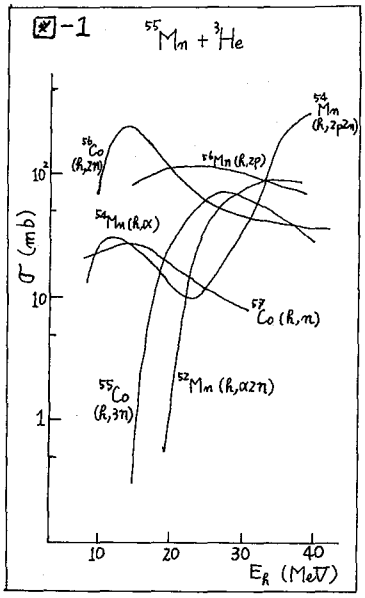
〔実験〕

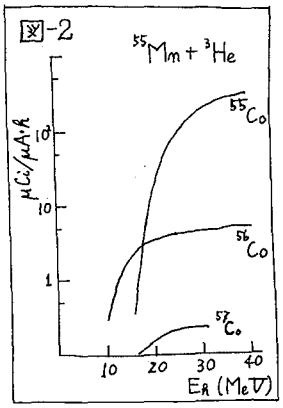
ターゲットとしては、アルミ（99.99% 2.3 mg·cm^{-2}）上に金属マンガン（99.9%）を真空蒸着（2～5 mg·cm^{-2}）したものを10～16枚スタックにして用いた。ターゲットのマンガンは薄いので、アルミのキャッチャーフォイルを付けて生成反跳核種を捕捉した。また必要に応じて入射エネルギーを小さくするためにアルミのデグラデーターも使用した。照射は理研のサイクロトロンで、αおよび^{3}Heを約40MeV、電流1μAで30～60分間行なった。測定には、40ccGe(Li)2048ch PHAを用い、定立体角法で行なった。

〔結果・考察〕

測定した結果から(^{55}Mn + ^{3}He)反応の励起関数（図－1）を求めた。これから目的の^{55}Coを製造する最適照射条件を求めるために、厚いターゲットの収率曲線（図－2）を作った。これによると40～25MeVの間のエネルギー（ターゲット厚114 mg·cm^{-2}）でマンガンに^{3}Heを照射すれば265 μCi/μA·hの^{55}Coの収率が得られるが、励起関数からもわかるように^{57}Co, ^{56}Coの混入は避けら

れない。しかし、その割合は ^{56}Co で 0.82% ^{57}Co では 0.04%に過ぎない。更に、高い収率が必要な場合 40～50 MeV のエネルギー（ターゲット厚 167 mg/cm^2）を使用すれば 320 $\mu Ci/\mu A \cdot h$ が得られるが、このとき最も混入の多い ^{56}Co に関しても、僅か 1.46%におさえられることがわかった。

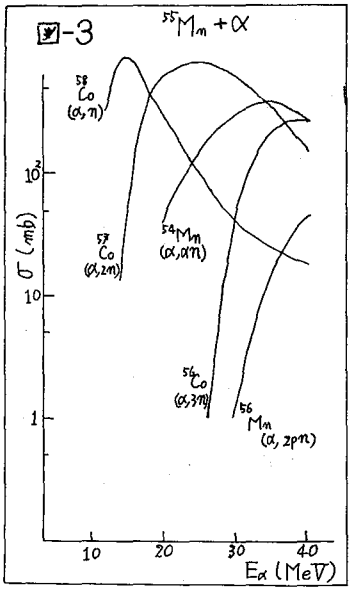




このように ^{55}Co を製造するための核反応として（$^{55}Mn + ^{3}He$）反応が、優れているということが本実験でわかった。

医学用RIとしての立場では、^{57}Co の 122 keV（87%）、136 keV（11%）などは、優れているが、半減期が270日であることから半減期の短い ^{56}Co の需要を求めたが、511 keV（40%）のγ線を持つことで劣る。これに対して ^{58}Co は 182時間で 480 keV（12%）511 keV（160%）で前者よりは優れており、しかも、被曝線量は、表に示したように 1/20 1/180 と低下している点で優れており、^{3}He による ^{55}Mn よりの製法の可能性をあきらかにした意義は大きい。

α反応については、複合核形成をへる過程でみられる、典型的なピークがみられた。また、原子番号がマンガンの近傍にある原子核に予想されるような全反応断面積が求められた。^{3}He については、全般的に（^{3}He,2P）、（^{3}He,n）反応のような、直接過程のものが多いが、これらのことについては、また次回に報告したい。



3A04　^{77}Br にたいする種々の製造法の比較

（理研）○野崎　正・岩本正子・伊東芳子

〔目的〕 ^{77}Br（半減期57h）は臭素の最長寿命RIでトレーサーとして有用であるが、その製造法の研究として、(1) 種々の核反応にたいする生成の励起曲線を^{76}Br（16h）のものとともに測定し、(2)適したターゲット物質を選定し、(3)ターゲットからの無担体、無共存塩状態への分離法を確立する。そして、用いる加速器の性能と^{77}Brの使用目的が与えられれば、最適の製造法を示すことができるようにする。

〔方法〕 (1) $^{75}As(\alpha,2n)^{77}Br$, $Se(p,xn)^{77}Br$, $^{79}Br(p,3n)^{77}Kr \xrightarrow{1.19h} {}^{77}Br$ の3反応および^{76}Brの副生にたいする励起曲線を測定した。α粒子反応のときは、沈降法で作製した $Mg_2As_2O_7$ ターゲットをアルミニウム箔内に封じ、それをスタックとして理研サイクロトロン（可変エネルギー，最高 43 MeV）で照射した。同時に数種エネルギーにたいする Thick Target Yield も測定した。陽子反応では核研のシンクロサイクロトロン（52 MeV 固定エネルギー）により $BaSeO_3$ および NaBr のペレット（0.2～0.3 g/cm²）をアルミニウム箔に封じたものを重ね合せて照射した。モニターとして銅板のスタックも照射して、$^{63}Cu(p,n)^{63}Zn$, $^{65}Cu(p,3n)^{63}Zn$ 反応で生ずる ^{63}Zn を測定した。(2) ヒ素とセレンのターゲットとして、耐熱性、目的元素含量、照射後の化学処理の難易 等を総合的に検討し、いくつかの適当と思われる物質を実際に照射してみた。臭素ターゲットとしては NaBr が最適と判断し、他の物質は検討しなかった。(3) ターゲット物質からの ^{77}Br の蒸留、留出物中の ^{77}Br の溶媒抽出や吸着法等による精製等について実験して、分離のスキームを作製した。そして、中性子放射化分析により、ヒ素ターゲットとしてヒ化アルミニウム（AlAs）を用いたときの、このスキームの各段階におけるヒ素ならびに（非放射性）臭素の混入量を測定した。（NaBr ターゲットからの ^{77}Kr の分離については別に報告する。）

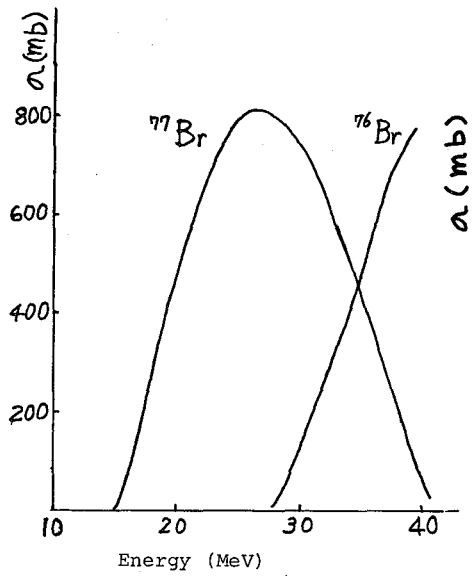
〔結果、考察〕 (1) 励起曲線を図示する。陽子は同じエネルギーのα粒子にたいして 10 倍余りの飛程を有するから、40 MeV 程度の陽子照射が可能ならば、製造目的には $^{79}Br(p,3n)^{77}Kr \rightarrow {}^{77}Br$ 反応が有利である。また、陽子エネルギーが 25～30 MeV 程度の普及型 Compact AVF Cyclotron でも、$^{78}Se(p,2n)^{77}Br$ 反応により、かなりの収率が得られる。この場合は ^{76}Br や ^{82}Br の混入が多いが、これらの寿命や ^{77}Br の種々の使用目的から考えて、混入が許容される場合が多いと思われる。$^{75}As(\alpha,2n)^{77}Br$ 反応はかなり大きな断面積を有し、理研にあるような Ordinary-type Machine を用いる場合に有用である。(2) ヒ素ターゲットとしては AlAs が適したターゲットであることを知った。これは約2000 Kまでは安定で、酸化剤を含む酸に可溶である。ただ、湿気で徐々に分解してヒ素を失うのに注意せねばならぬ。また、亜ヒ酸塩にも適当なものがあると思われる。セレンターゲットとしては、耐熱性化合物 Al_2Se_3 を最近入手したが、湿気にたいしさらに不安定なのが欠点である。現在までは $CaSeO_3$ を使用したが、もっとセレン含

量の大な適切な物質を探求中である。なお ^{77}Br は照射中にターゲットから逃げ去り易く、真空中の高線束照射は不適当である。(3) AlAs ターゲットから ^{77}Br を無担体、無共存塩状態に分離するスキームと、その各段階における ヒ素と臭素の混入量とを表示する。同様の分離法はたいていのヒ素とセレンのターゲットに適用できる。表から知れるように、蒸留を2回繰り返す必要はないが、臭素が雰囲気や試薬から混入し易いことに充分注意せねばならぬ。この分離操作は約2時間を要し、^{77}Br の収率は70～80％であった。なお、無担体 ^{77}Br の溶媒抽出は成功しなかった。現在、製造した ^{77}Br を雨水中の臭素の土壌による吸着と植物による吸収の実験に用いている。この実験には、原子炉製の ^{82}Br は、半減期が短いばかりでなく、比放射能が低くて使用できない。

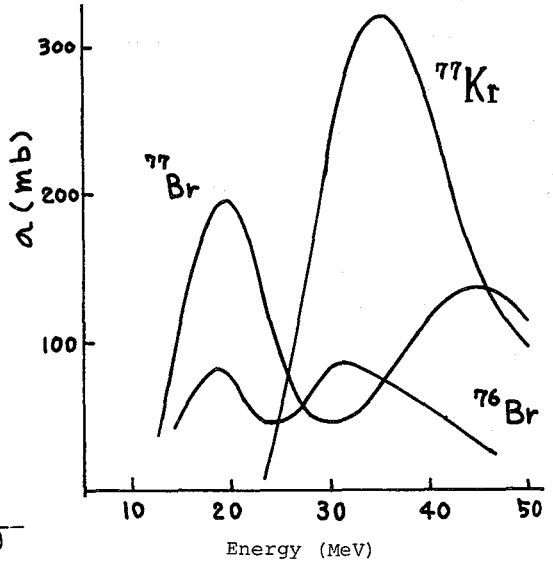
Separation Scheme for ^{77}Br from AlAs Target,
and Contamination Quantity of As and Br after Each Step.

Step	Contamination (μg) As	Br
1. Dissolution of AlAs (1g) in H_2O_2-H_2SO_4.		
2. Distillation of ^{77}Br (50 ml Distillate).	120	< 2
2'. Redistillation (50 ml Redistillate).	4	< 2
3. Shaking of Distillate or Redistillate with Fe Powder and $BaCO_3$, and Filtration.	< 0.6*	13 ± 3*
4. Passing of Filtrate through H-form Cation Exchnge Column.		

* Both for Distillate and Redistillate.



Excitation Curves for $^{75}As + \alpha \rightarrow {}^{77}Br, {}^{76}Br$.



Excitation Curves for Se + p → ^{77}Br, ^{76}Br and Br + p → ^{77}Kr,

3A05　^{73}Seに対する種々の製造法の比較

（理研・北里大衛生）　野崎　正・伊東芳子・○小川幸次

〔目的〕　脾臓のスキャンニングに現在Se-75が^{75}Se-セレノメチオニンとして用いられている。しかしSe-75は半減期が120日と長く患者等への被曝に問題があり、短半減期セレン核種の利用が望まれる。Se-73は半減期7.1時間でβ^+崩壊をする短半減期核種である。このSe-73を製造するために次の研究を行った。(1)種々の核反応の比較検討(2)適当なターゲット物質の選定(3)Se-73のターゲットからの種々の分離法の確立。ターゲット物質としてのゲルマニウムとヒ素の存在比は次のようである。

Stable Isotopes of Germanium and Arsinic

^{70}Ge,21%; ^{72}Ge,27%; ^{73}Ge,8%; ^{74}Ge,37%; ^{76}Ge,8%.
^{75}As,100%.

〔方法〕(1)理研サイクロトロンと東大核研シンクロサイクロトロンを用いつぎの諸反応およびSe-72の副生成反応の励起関数を測定した。$Ge(^3He, xn)^{73}Se$，$Ge(\alpha, xn)^{73}Se$，$^{75}As(p, 3n)^{73}Se$。測定用ターゲットとして、ゲルマニウムはアルミニウム箔に蒸着したものを用い、ヒ素ターゲットはヒ化アルミニウム（$AlAs$）とアルミニウム粉末の混合物（$As/Al=3/1$），三酸化ヒ素（As_2O_3），またはピロヒ酸マグネシウム（$Mg_2As_2O_7$）のペレットを用いた。

(2) Se-73製造用ターゲットは耐熱性及び後の化学分離等を考慮して、金属ゲルマニウム、$AlAs$，またはAs_2O_3を用いた。

(3) Se-73のターゲットからの分離は少量の担体（H_2SeO_3 0.1 mg）を加え単体セレンとして分離した。また現在Se-73の無担体分離を研究中である。

〔結果〕(1)測定した諸反応の励起関数を図-1，図-2と図-3に示す。

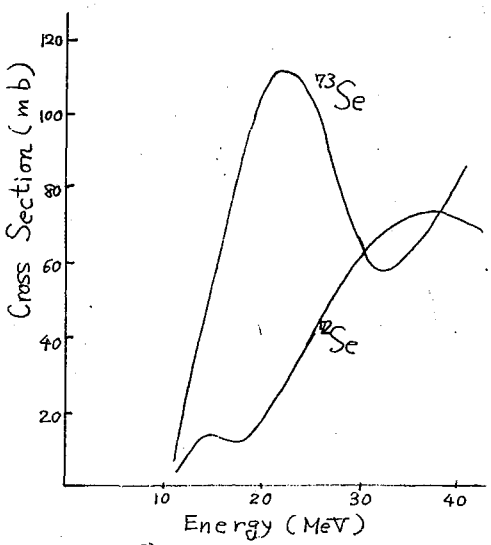


図-1，$Ge(^3He,xn)^{73}Se$および$Ge(^3He,xn)^{72}Se$反応の励起関数

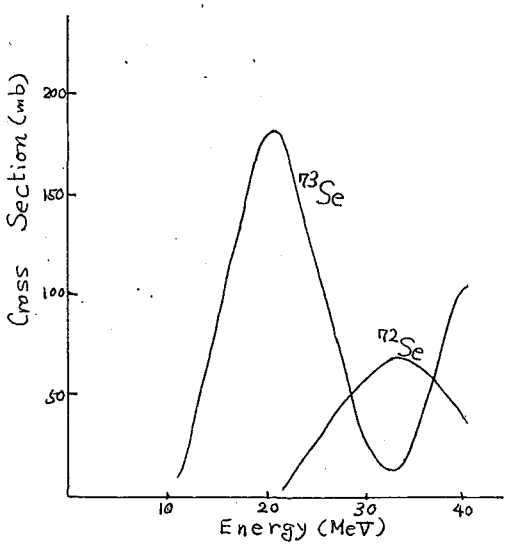


図-2．$Ge(\alpha,xn)^{73}Se$および$Ge(\alpha,xn)^{72}Se$反応の励起関数

これらの測定結果から、高エネルギー（40MeV）の陽子照射が可能なるば、Se-73の全収量，および純度とも $^{75}As(p,3n)^{73}Se$ 反応が優れていることがわかる。

(2) ゲルマニウムターゲットとしては金属ゲルマニウム板がよく、ヒ素ターゲットとしては AlAs が耐熱性等から優れていることがわかった（AlAs; 2,000°K付近まで分解しない）。しかしシンクロサイクロトロンでの照射のときは線束が小さい（1μA以下）ので As_2O_3 でも昇華の心配がなく、後の化学分離からいって都合がよいことがわかった。

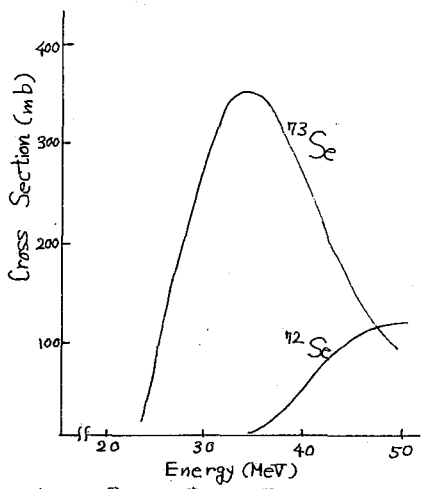


図-3 $^{75}As(p,3n)^{73}Se$ および $^{75}As(p,4n)^{72}Se$ 反応の励起関数

(3) 0.1 mg 程度の亜セレン酸を担体として加えた場合のヒ素ターゲットとして AlAs を用いた時の分離法を示す。

Separation of ^{73}Se from AlAs Target

1. Dissolution in HCl-HNO_3(containg Se Carrier).
2. Removal of Insoluble Residue by Centrifugation and Millipore-filtration.
3. Red Selenium with $H_2NNH_2 \cdot 2HCl$.
4. Extraction of Se into CS_2.
5. Removal of CS_2 by Evaporation.

As_2O_3 をターゲットとした場合は2の操作は不用となる。ゲルマニウムターゲットのときは、HF-HNO_3 で溶解し、直に単体セレンに還元し遠心分離すればよい。所要時間はゲルマニウムターゲットでは3時間，ヒ素ターゲットでは2.5時間で、化学的分離収率は前者では90%，後者では70%である。ゲルマニウムターゲットの場合はヒ素のRIがかなり副生するが、上記の分離法で得た ^{73}Se はこれ等のヒ素を問題とする程は含んでいないことがわかった。

もっとも高収率で高純度の ^{73}Se を製造するには AlAs ターゲットを40MeV程度の陽子の高線束で照射し、上記の分離法を適用すればよい。このような照射が不可能なときは金属ゲルマニウムターゲットを25MeV程度の ^3He 粒子または α 粒子で照射してもよい。^3He 照射と α 照射では ^{73}Se の収率は大差ないが ^{72}Se の混入割合を考えるとα粒子照射の方が有利である。シンクロサイクロトロンの陽子のように線束が小さいならば As_2O_3 をターゲットとした方が化学分離が容易なだけ AlAs を用いるより有利である。

製造した ^{73}Se を生合成に供し、生成物から ^{73}Se-セレノメチオニンを分離した。約2.3mCの ^{73}Se から全所要時間約20時間（^{73}Se の3半減期）後に32.3μCの ^{73}Se-セレノメチオニンを得て、動物実験に用いた。

なお現在、金属テルルと Se-73 との共沈を利用したターゲットからの分離およびテルルと Se-73 とのイオン交換分離とからなる Se-73 の無担体分離を研究中である。

3A06　NSRRによるパルス中性子照射ウラン燃料中に生成した放射性セシウムの測定

原研　○梅沢弘一，鈴木敏夫，市川進一，山下利之

1. はじめに

核分裂生成物の独立収率は，核分裂における核電荷分布にかかわるデータとして重要である。^{235}Uの熱中性子核分裂における^{134}Csの独立収率の測定は，これまでにMcHugh[1]，Anderson ら[2]，ならびにBaerg ら[3]によって報告されている。放射化学的方法を用いたAnderson らおよびBaerg らは，いずれも上限値を報告しているのみであるが，McHughは10^{13} nvの中性子束で1時間照射したウランから分離したセシウムを高感度質量分析計で測定して，表2に示すような結果を報告した。

^{134}Csはβ壊変鎖列にたいして遮蔽された核種であるから，他の質量数134の核分裂生成物の壊変で蓄積することはない。しかし質量数133の核分裂生成物は，すべて^{133}I $\xrightarrow{\beta^-}$ 5.29 d ^{133}Xe $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{133}Csと壊変して蓄積される。さらに^{133}Csの中性子捕獲断面積はかなり大きいので，照射期間が長いとたまった^{133}Csの中性子捕獲で二次的に生成する^{134}Csの量が支配的になる。このため通常の原子炉の使用済燃料では^{134}Cs/^{137}Cs比が燃焼率と良い相関を示し，燃焼率の非破壊測定のために利用される。しかし原研のNSRR（Nuclear Safety Research Reactor）では，パルス出力運転によって，パルス半値巾数ミリ秒の極短時間の照射が行われる。したがって照射中に^{133}Csが親核種の壊変で生成する問題はなくなり，^{134}Csの独立核分裂収率を測定するのに最適な条件が得られる。

演者らは，このNSRRで照射された試験燃料について，全^{137}Cs生成量を測定して発熱量を定めたが，同時に分離したセシウム中の^{134}Cs/^{137}Cs比を測定して^{134}Csの独立収率を求めることを試みたので，その結果を報告する。

2. 実験

試料には，NSRR試験照射燃料No. 111-14を用いた。照射は1976年12月1日11時40分に行われ，計算による推定発熱量は149 cal/g UO_2であった。ウラン濃縮度10%，二酸化ウランペレット94.00 gをジルカロイ被覆管に封入してあったが，照射の熱ショックでペレットは数ミリ角程度に砕けていた。被覆管にはクラックなどは認められず，酸化ウランを取出した後には^{137}Csの残存は無視出来る程度であった。取出した酸化ウランは，セシウム担体100 μgを加え，時々過酸化水素を滴下しつつ，硝酸に溶解した。試料溶液分取モニターとして銅500 mgを加え，良く混合して全容を500 mlに合せた。

実験に用いた試薬は，すべて市販特級試薬，イオン交換樹脂はダイヤイオンSK #1，SA #100，分析用である。γ線スペクトロメトリに使用したGe(Li)検出器は，ORTEC製 相対効率18%のものである。検出器はアクリル5 mm厚，古鉄100 mm厚，鉛50 mm厚の遮蔽体中に設置して測定した。

1) McHugh, J. Inorg. Nucl. CRem., 28(1966)1787 : 2) Anderson et al., Nature, 211(1966) 618

(1) ^{137}Cs 生成量の測定

燃料溶液(500ml)から 4ml づつ 6試料分取し，それぞれについて，イオン交換法[4]によりセシウム，ウランならびに銅を系統的に分離した。ウランは酸化重量法，銅はクーロメトリ，^{137}Cs は γ線スペクトロメトリにより定量した。^{137}Cs の標準には，フランスCEAより入手した較正済溶液からつくった線源を用いた。

表 1

Run	ウラン量 (g)	Fission数 $\times 10^{15}$
1	82,60	2,485
2	82,59	2,510
3	82,43	2,500
4	82,70	2,463
5	82,57	2,518
6	82,52	2,510
mean	82,57	2,498
σ	0.09₀	0,020

(2) $^{134}Cs/^{137}Cs$ 比の測定

上の残りの燃料溶液を蒸発乾固し，残渣を濃塩酸に溶解して，大型陰イオン交換カラムを通し，ウラン，銅その他を除いた。次に小型(5ml)の陰イオン交換カラムと陽イオン交換カラムを用いてセシウムを単離した[4]。僅かに汚染していた ^{95}Zr-^{95}Nb を除くために，さらに鉄担体20mgを加え水酸化鉄スキャベンジを行い，再びイオン交換操作をくりかえして，鉄およびアンモニウムイオンと分離した。

セシウム試料は検出器から3cmおよび26cmの位置において，50－300Ksec計数したが，^{137}Cs と ^{134}Cs 以外の核種の γ線ピークは認められないようになった。分離したセシウムは ^{137}Cs 2.6 μCi であった。

3. 結果

燃料ピン中の全ウラン量と ^{137}Cs 生成量から求めた全核分裂数の結果を表1に示す。これより O/M の値は 2.06±0.02 となる。^{137}Cs 核分裂収率 6.263%，核分裂当りの発熱量 173 MeV の値を用いれば，発熱量は 176 cal/g UO_2 となる。

$^{134}Cs/^{137}Cs$ 比測定結果とそれから求めた部分独立収率を表2に示す。計数の統計がまだ不十分であることを考慮すれば，この放射化学的方法による結果とMcHughのマススペクトロメトリーの結果とは良く合っていると云えよう。本実験の照射は極短時間なので，不純物としての ^{133}Cs が存在しないかぎり ^{134}Cs の2次的生成は考えられない。測定された ^{134}Cs の量に影響する程不純物があるとすると 0.1 ppm 程度以上のセシウム含量に相当する。

ともあれ，このようなパルス中性子照射試料は，遮蔽核種の独立収率を調べる好適な材料である。今後他の核種についても測定を試みたいと考えている。

表 2

	$^{134}Cs/^{137}Cs$ atom ratio	^{134}Cs Fractional Independent Yield
This work	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ at 3cm 50 ks	
	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ at 26cm 310 ks	1.35×10^{-6}*
	mean = 1.65×10^{-6}	
McHugh	$(1.45 \pm 0.10) \times 10^{-6}$	$\begin{cases} 1.18 \times 10^{-6}* \\ 1.11 \times 10^{-6}** \end{cases}$

*) ^{137}Cs c.y. = 6.263%, ^{134}Xe c.y. = 7.68% , **) ^{137}Cs c.y. = 6.17%, ^{134}Xe c.y. = 8.06%

3) Baerg et al., Canad. J. Chem., 38(1960) 2147 ： 4) Natsume et al., J. Nucl. Sci. Technol., 9('72)737.

3A07　^{232}Thのアルファ粒子誘起核分裂における質量収率曲線

（京大原研）　西　朋太・藤原一郎・今西信嗣・森山裕丈
○堀川義彦

^{232}Thのアルファ粒子誘起核分裂による質量収率曲線は、低エネルギー領域（～40 MeV）においては幾つか報告されている[1,2]。そこで、さらに高いエネルギーのアルファ粒子を^{232}Thに照射した場合について報告する。

実験）大阪大学核物理センターのＡＶＦサイクロトロンで加速したアルファ粒子（加速エネルギー；110MeV，ビーム強度；1μA）を用いて行なった。なお、アルファ粒子総数は較正された２次電子放出モニターで測定した。ターゲットとしては精製した$ThF_4 \cdot xH_2O$（厚さ約10 mg/cm²）あるいはThO_2（厚さ約10 mg/cm²）をAl（厚さ20μ）上に沈降させ、これを同様のAl箔でおおい、サンドウィッチ状にした。照射は$ThF_4 \cdot xH_2O$の場合、１分間、ThO_2の場合、10分、30分、60分間行なった。照射後、$ThF_4 \cdot xH_2O$ターゲットからは、As、Se、Sn、Sb、Teを化学分離し、それらの核種からのガンマ線をGe(Li)γ検出器と４ＫＰＨＡを用いて測定した。一方、ThO_2ターゲットは、直接Ge(Li)γ検出器でガンマー線を測定し、種々の核種の累積収率を求めた。

結果及び考察）
質量数131、133、134においては、Sn、Sb、Te、I及びCsの累積収率あるいは独立収率より荷電分散曲線が得られ、荷電分散の巾σは質量数により変わらないとした場合、σ=1.23となる。（図１）

図２には、上記の鎖列についてのZp値に基づき、鎖列収率と見做しうる核種から得られた質量収率曲線を^{232}Th(40MeV-^{4}He，f)[1]のものとともに示す。この質量分布から得られた全核分裂断面積は、Ralarosy ら[3]が

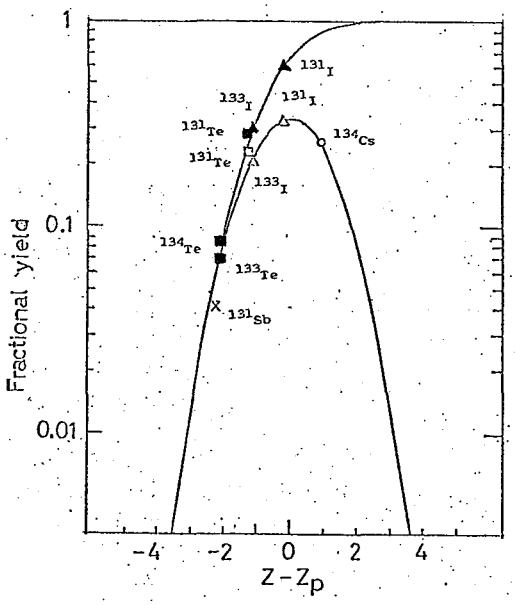


Fig.1. Charge dispersion curve.
X, □, △, ○, independent yield
■, ▲, cumulative yield

にしともた、ふじわらいちろう、いまにしのぶつぐ、もりやまひろのぶ ほりかわよしひこ.

求めた全核分裂断面積 2.25 barn と等しい。

図1から明らかなように、40 MeVアルファ粒子の核分裂の場合、非対称核分裂の方が対称核分裂に優っているが、110 MeVアルファ粒子による場合は、40 MeVの場合と比較し、対称核分裂の収率の増大が著しい。このことは、大きなエネルギーをdepositする割合が増大していることに依ると思われる。実際、図2の質量収率曲線から判るように、110 MeVの場合、対称核分裂の鎖列収率の最も高い質量数は40 MeVの場合にくらべ、約2～3小エくなっていて、depositされるエネルギーがより高いことを示している。また、上記の荷電分散の巾が質量数により変わらないと仮定して質量数122から134までの核種の独立収率あるいは累積収率と質量収率とからZp値を求めると、かなりβ－安定線へ移行しているのがわかる。

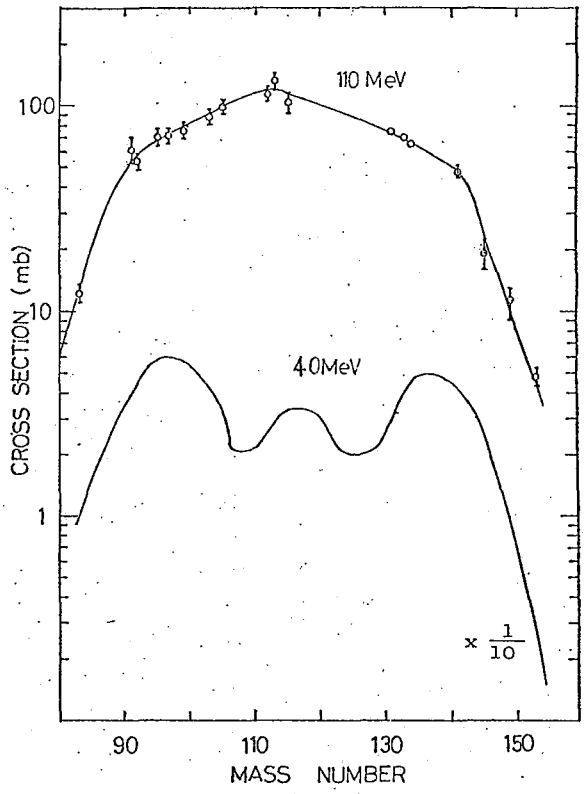


Fig.2. Mass yield curve for fission of ^{232}Th induced by α particles.

1) T.C.Roginski, M.E.Davis, and J.W.Cobble, Phys. Rev. C4, 1361 (1971)
2) J.A.McHugh and M.C. Michel, Phys. Rev. 172, 1160 (1968)
3) J. Ralarosy, M. Debeauvais, G. Ramy, and J. Tripler Phys. Rev. C8, 2372 (1973)

3A08 ^{232}Thのアルファ粒子誘起核分裂におけるSb同位体の核異性体生成断面積

(京大原研) 西 明太、藤原一郎、°今西信嗣
森山裕丈、堀川義彦

核分裂に伴ない生じた核分裂片の初期状態角運動量を求めることは、核分裂メカニズム解明の状態を知る一つの手がかりになると考えられる。すでに^{233}U, ^{235}Uおよび^{239}Puの熱中性子誘起核分裂で生ずる数多くの核種について核異性体独立収率を測定した。この結果をもとに核分裂片初期状態角運動量を導出し、いくつかの興味ある結果を得た。[1] 今回は加速されたアルファ粒子を^{232}Thに照射して、大きな角運動量を持込んだ場合、核分裂片の初期状態角運動量がどのように変わるかを調べるため、まず手初めとして、^{122}Sb ($T_{1/2}$ = 4.2 m, J^{π} = 8; 2.7 d, 2$^-$), ^{126}Sb (12.4 d, 7$^-$ 8$^-$; 19.0 m, 5$^+$), ^{128}Sb (9.1 h, 8$^-$; 10.0 m, 5$^+$)および^{130}Sb (40 m, 8$^-$; 6.3 m, 5$^+$)の核異性体独立生成断面積を測定した。

実験：大阪大学核物理研究センターのAVFサイクロトロンで加速されたアルファ粒子（入射エネルギー：30 MeVおよび110 MeV）を用いて実験を行なった。ターゲットは20 μ厚のアルミニウム箔にThF$_4$を沈降法で約10 mg/cm^{2}のせ、その上を20 μ厚のアルミニウム箔で覆ったものを用いた。照射時間は1分で照射後ただちにアルミニウム箔を含むターゲットを錫およびアンチモン担体とともに溶解し、5～6分で錫あるいはアンチモンを化学分離した。化学分離の試料は、Ge(Li)検出器－4K波高分析器でガンマー線スペクトルを観測し、化学収率、検出効率およびガンマー線分岐比を補正して、所定の核種の崩壊率を定めた。入射アルファ粒子の強度は、較正されたニ次電子放出モニターを用いて測定した。

結果：30 MeVおよび110 MeVアルファ粒子を^{232}Thに照射して得られたアンチモン同位体の核異性体独立生成断面積を第1表に示す。

Table 1. Independent or cumulative formation cross section of some antimony isotopes and their ratios.

	^{122}Sb(8,2$^-$)		^{126}Sb(7$^-$8$^-$,5$^+$)		^{128}Sb(8$^-$,5$^+$)		^{130}Sb(8$^-$,5$^+$)	
	σ_h	σ_l	σ_h	σ_l	σ_h	σ_l	σ_h	σ_l
^{232}Th+30MeVα	——	——	5.10 ±0.85	1.16 ±0.20	4.95 ±0.70	1.60 ±0.27	6.42* ±1.2	4.81* ±1.0
σ_h / σ_l	——		4.4 ± 1.0		3.09 ± 0.68		1.34 ± 0.38	
^{232}Th+110MeVα	9.17 ±1.2	1.42 ±0.20	25.8 ±3.9	4.15 ±0.50	6.66 ±0.57	1.88 ±0.16	2.50* ±0.2	1.63* ±0.42
σ_h / σ_l	6.5 ± 1.1		6.2 ± 1.2		3.54 ± 0.43		1.53 ± 0.41	

* Cumulative formation cross section

^{122}Sbおよび^{126}Sbはシールド核であるが，^{128}Sbおよび^{130}Sbは先行核からの流れこみがある。^{128}Sbについては^{128}Sn (59.3 m) の累積収率をもとに照射中および照射後化学分離までの流れこみを補正した。^{130}Sb (8^-) および^{130}Sb (5^+) は，それぞれ^{130}Sn (1.7m, 7^+) および^{130}Sn (3.7m, 0^+) からの流れこみがあるが，この補正は行なっていない。

考察：第1図には，今回得られた^{122}Sb (8, 2^-)，^{126}Sb (7^-8$^-$, 5^+)，^{128}Sb (8^-, 5^+) および^{130}Sb (8^-, 5^+) 核異性体生成断面積比を中性子の関数としてプロットしてある。同図には以前に得た^{233}U，^{235}Uおよび^{239}Puの熱中性子誘起核分裂の場合についての核異性体生成断面積比の平均値およびDiksicとYaffe[2]による^{238}U (p, f) [E_p=85 MeV] 核分裂で得られた^{130}I (2^+, 5^-)，^{132}I (8^-, 5^+)，および^{134}I (8^-, 5^+) の結果も合せプロットしてある。

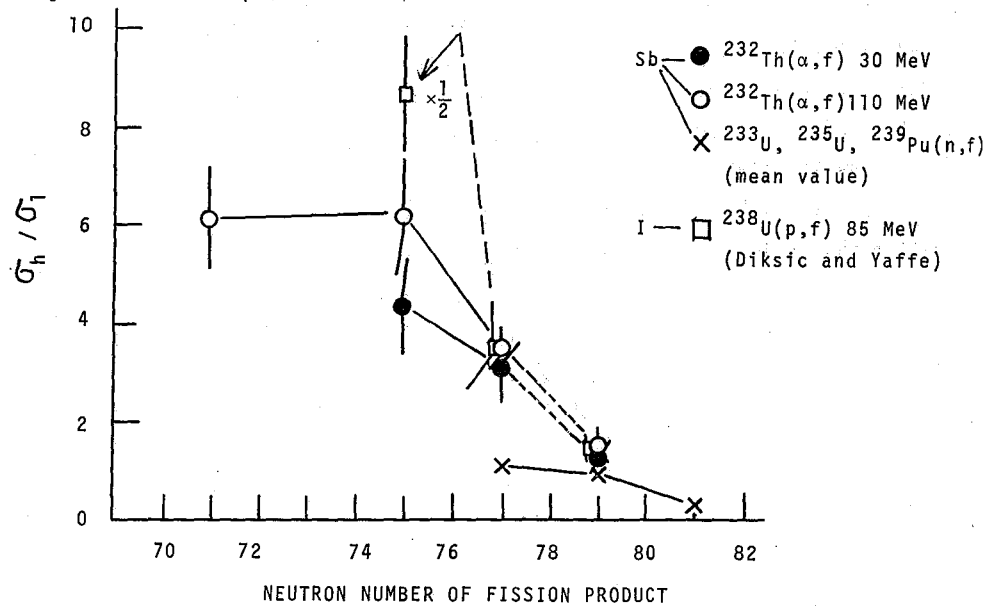


Fig. 1. Ratios of isomeric formation cross section vs. neutron numbers.

この図から判るように，加速粒子誘起核分裂で生ずる核分裂片核異性体は，熱中性子誘起核分裂に較べ，また入射粒子エネルギーが高い程，高スピン状態の方が生成されやすい。更に大きな特徴は，核分裂生成物の中性子数が中性子魔法数から離れる程，あるいは非対称核分裂から対称核分裂に移行するにつれ，σ_H/σ_L は大きくなる。この傾向は沃素の場合にも見られる。今後，核異性体生成断面積比の結果を統計模型計算で処理して，核分裂片初期状態の角運動量を導出した後に詳細な考察を行なう予定である。

1) N.Imanishi, I.Fujiwara and T.Nishi, Nucl. Phys.A263(1976)141
2) M.Diksic and L.Yaffe, Can. J. Chem. 53(1975)3116

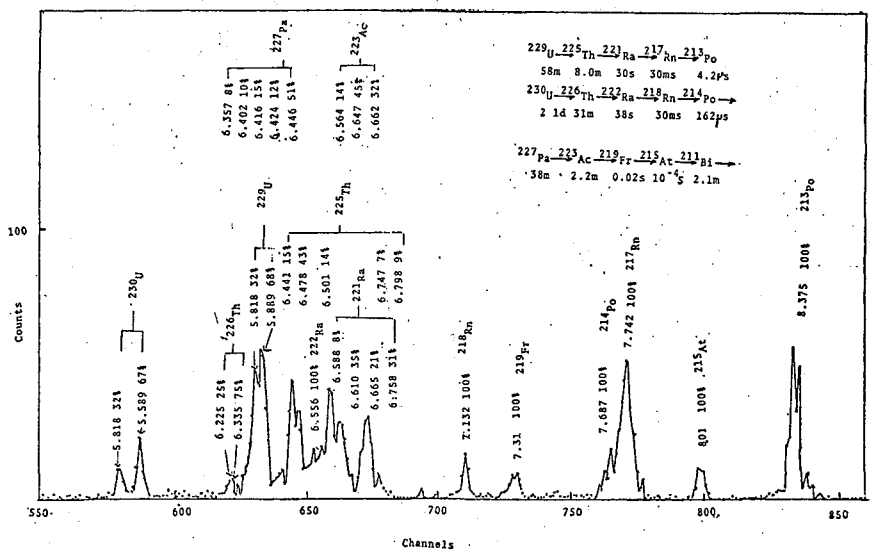
3A09　　110 MeV までの $^{232}Th(\alpha, xn)$ 反応の断面積。

（京大原研）　西　朋太、°藤原一郎、今西信嗣、森山裕丈
堀川義彦

1)緒言　ウラン附近以上の重い原子核の領域で新核種の研究を行う場合、それらの生成断面積は核分裂との競争のためにいちじるしく小さくなる場合が多い。そこで未だ Γ_n/Γ_f がそれほど小さくならない所で核子蒸発と核分裂との競争の様子を詳しく調べて置くことは重要なことである。$^{232}Th+\alpha$ で起ここれる反応はこのような例として適当であると考えられるが、蒸発中性子数が5より大きいエネルギー範囲では現在までにあまり研究は行われていない。そこで複合核形成の代表的な反応である (α, xn) 反応の断面積の測定を試みた。また同時に (α, pxn) 及び $(\alpha, \alpha xn)$ 反応の断面積についても測定したのでその方法と結果について報告する。

2) 実験及び結果　ターゲット物質としては $ThF_4 \cdot xH_2O$（Th含有率66.8%）を沈降法によってAl箔上にマウントしたものを用いた。照射は大阪大学核物理センターのAVFサイクロトロンでα粒子30, 70, 90及び110 MeVの照射を行った。照射後ターゲットは硝酸を含む塩酸に溶解し、担体として天然ウラン100μgを加え、アンモニア水で一旦水酸化物として沈殿する。これを7N硝酸に溶かし、イソプロピルエーテルで抽出した後、水で逆抽出して塩化アンモン水溶液からニッケル箔上に電着した。しかしこの方法では、Thの混入がαスペクトルに見られる場合がしばしばあったので、途中化学分離法の一部を次のように変更した。即ち水酸化学沈殿を濃塩酸に溶解し、アニオン交換樹脂塔を通してUを吸着させ、よく洗って、0.05N塩酸で溶離した。この場合はThは全く混入しないが、Paが Uと挙動を共にした。電着

Fig. 1 α-Spectrum of U-fraction separated from Th-target bombarded by 64 MeV - α-Particles.



した試料は表面障壁型半導体検出器によって α線スペクトルを測定した。測定までに要した時間は約30分であった。α線スペクトルの一例をFig.1に示す。(α、6n)と(α、7n)反応の生成物である ^{230}U, ^{229}U が直に認められ、それらの崩壊系列に属する核種もすべて存在が認められる。(α、p8n)反応の ^{227}Pa については、そのものの α線は妨害によって確認出来ないが、^{219}Fr と ^{215}At の減衰を追跡して確認できた。このように崩壊系列を利用することによってα放射体の測定は確実に、かつ容易に行われるようになる。測定器の計数効率は同じ形状の既知試料によって求め、化学収率はUの場合はKURによる放射化分析によって求めた。Thの場合はThがターゲットであるのでαスペクトル中の ^{232}Th の4.012, 3.953 MeVの測定によってもとめた。Paの場合は仮にUと全く同じとした。得られた(α, xn), (α, pxn), (α, α'xn)反応の断面積をTable 1に示す。

Table 1 Cross-sections of (α,xn), (α,pxn), and (α,α'xn) reactions in ^{232}Th induced by α-particles.

	Cross-section(μb)						
Reaction	(α,6n)	(α,7n)	(α,8n)	(α,p6n)	(α,α'5n)	(α,α'6n)	(α,α'7n)
E_α (MeV)							
30	$t^{15.4\pm0.6}_{35.5\pm2.1}$						
64	5760. ±440.						
66	7480. ±770.	29.5±4.1	207.+69.				
88	9000. ±940.						
110	603.±43.	41.0±10.2		47.5±11.3	53.7±3.7	540.±171.	133.±28.

3)考察　実験したエネルギーの間隔も未だあまりに粗で励起関数としての議論を行う段階ではないが、(α、6n)反応については64と88MeVの間に極大値があって、その値は10mb附近であると考えられる。それに対して(α、7n)反応の断面積は小さすぎる。100MeVで核分裂の断面積は2.25bであるので Γ_n/Γ_f は大体0.67ぐらいと推定される。(α、α'6n)と(α、α'7n)反応の断面積は110MeVではα'の放出の無いものに近いがそれを上回っている。このことは(α、α'6n), (α、α'7n)反応の起源としてはdeep inelastic collisionを通ってくる可能性も考えられて、励起関数を詳しく調べて見る必要がある。α放射体を化学分離してα線の測定によって断面積を決める方法は断面積の小さい場合に特に有効であるが、α線の測定の為に100μg/cm以下の厚さで均一な測定試料を必要とし、本実験では電着を行っているが、電着の時間が10分程度では収率が悪く迅速を必要とする短寿命核種に適しない。何かこれに替る方法を開発する必要があると考えられる。