A　会　場

一般講演

1A07　北海道における環境試料中の^{90}Srと^{137}Cs含量

（北海道衛研）○福田一義　安藤芳明

1. はじめに　土壌・水・食品等の環境試料について種々の放射性核種濃度が測定されており、核実験によってもたらされたフォールアウト量は近年かなり減少して横ばい状態を続けているといわれる。我々は食物連鎖を考慮しながら北海道における放射能汚染の状況を把握するために環境試料中の^{90}Srと^{137}Csを測定している。今回は、牛乳と乳製品および産地を同じくする牧草について得られた結果を報告する。

2. 分析法　試料は、1975～1977年に採取した牛乳と乳製品（れん乳・チーズ・各種粉乳）および牧草であり、いずれも450 °Cで灰化試料としておき、塩酸で溶解後に科学技術庁が制定した方法に準拠して^{90}Srと^{137}Csの核種分析を行なった。1977年度に採取した試料については、AMPカラム（カラムにリンモリブデン酸アンモニウム 3グラムとグラスファイバー 0.8グラムの混合物を充填したもの）に試料の塩酸溶液を通過させてカラムに残留する^{137}Csを共存している^{40}Kや^{87}Rbの除去後に塩化白金酸セシウムの形で測定する方法[1]と、カラムを通過した溶液にジ（2-エチルヘキシル）リン酸とトルエンを容量比2対1に混合した有機溶媒を加えて^{90}Srと放射平衡にある^{90}Yを抽出分離してシュウ酸イットリウムの形で測定する方法[2]を取り入れて分析を行なった。

1)　野中信博 他 : Radioisotopes, 25, 599 (1976)
2)　三橋俊彦 他 : Radioisotopes, 26, 673 (1977)

3. 結果と考察　牛乳と乳製品および牧草中の^{90}Srと^{137}Cs含量の測定結果を表1に示す。牛乳および乳製品中の^{90}Srまたは^{137}Cs含量は共に製品ごとに異なる値をとっている。これらをストロンチウム単位またはセシウム単位で表わすと、^{90}Srでは製品ごとの差がほ

表1　牛乳，乳製品および牧草中の^{90}Srと^{137}Cs含量

	試料数	Sr-90 pCi/kg	Sr-90 pCi/g-Ca	Cs-137 pCi/kg	Cs-137 pCi/g-K
牛　乳	13	2.6- 3.7(3.1)	1.8-2.7(2.2)	5.7-12.3(7.9)	3.8- 7.8(5.0)
れん乳	3	4.6-12.0(8.9)	1.8-4.0(3.1)	10.0-34.4(21.5)	2.9- 8.7(5.7)
原料チーズ	4	37.6-79.1(58.9)	4.5-9.3(6.7)	0.6-21.9(7.2)	0.6-11.7(3.9)
製品チーズ	3	42.9-49.0(45.9)	5.1-5.7(5.4)	5.0- 6.2(5.6)	5.5- 7.8(6.8)
育　粉 *	9	17.6-23.6(20.4)	3.3-6.4(5.2)	34.2-127 (79.1)	8.8-21.7(14.7)
全　粉 *	2	57.3-58.8(58.1)	5.9-6.7(6.3)	224 -247 (236)	18.2-19.4(18.8)
脱　粉 *	9	33.0-104 (76.4)	2.4-6.9(5.5)	81.5-587 (294)	4.8-34.4(17.4)
牧　草	15	32.1-607 (280)	14.3-361(89.3)	16.6-916 (191)	2.5-39.3(12.6)

* 育粉：育児用調製粉乳，　全粉：全脂粉乳，　脱粉：脱脂粉乳，　( ) 内は平均値

とんどみられないのに対して、^{137}Csではその傾向がやや異なる。また、牛乳および乳製品中の^{90}Sr含量とCa含量との間には図1に示した関係が得られ、相関係数と回帰直線の方程式は、夫々、 $r = 0.916$, $Y = 5.9X - 3.3$ であった。

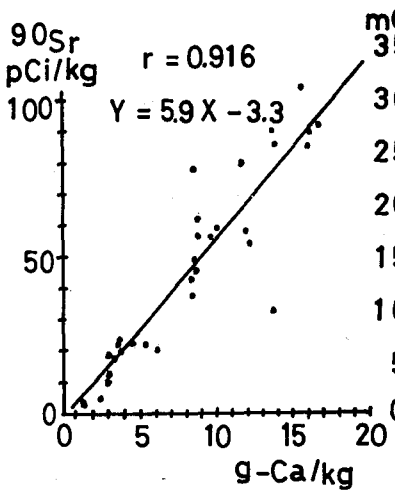


図1　牛乳および乳製品中の^{90}SrとCa 含量の関係

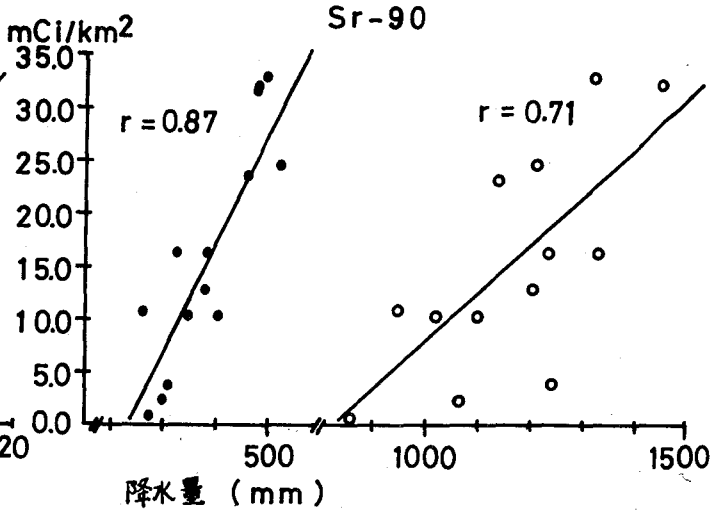


図2　土壌中の^{90}Sr 蓄積量と降水量との関係
(● 降雪期, ○ 年間)

牧草中の^{90}Srまたは^{137}Cs含量は共に地域差が著しく、日本海沿岸地域と根釧台地地域でその値が特に高い傾向にある。また、^{90}Srでは牛乳や乳製品にその影響がほとんどもたらされていないのに対して、^{137}Csではその傾向が全く一致している。1974年に行なった土壌中の^{90}Sr蓄積量の測定によれば、図2に示したように土壌中の^{90}Sr蓄積量と年間降水量との間には正の相関関係が認められる。降雨期の降水量との関連は薄いのに対して、降雪期の降水量に限定するなら相関度はさらに大きい。したがって、雨水等による降下量の違いが牧草の地域差の一因としてあげられるが、根釧台地地域についてはむしろ局地的な汚染と考えられる。

札幌と帯広の2カ所の牧場から得た土壌・牧草・牛乳の^{90}Sr含量と、北海道産の人骨あるいは牛骨中の^{90}Sr含量より、表2に食物連鎖における^{90}Srの移行の度合を示す。これは移行の前後のストロンチウム単位の比として表わされ、これらの値を用いて観察比(OR)を求めると、OR = 0.029が得られ、文献値 0.032 とほぼ一致していた。

表2　食物連鎖における^{90}Srの移行

	試料数	^{90}Sr pCi/g-Ca
土　壌	2	20 - 33 (27)
牧　草	3	27 - 39 (32)
牛　乳	13	1.8-2.7 (2.2)
人　骨3)	131	0.5-2.2 (0.9)
牛　骨3)	73	2.3-35.2 (13)

土壌 $\xrightarrow{1.0}$ 牧草 $\xrightarrow{0.07}$ 牛乳 $\xrightarrow{0.41}$ 人骨
牧草 $\xrightarrow{0.41}$ 牛骨

( ) 内は平均値

3) 科学技術庁編：放射能調査研究成果発表会抄録集(1973～1977)

1A08　クラウンエーテルによる Sr の吸着

（放医研）　○河村正一，柴田貞夫，黒滝克己，竹下　洋

水溶液中に存在する放射性核種を捕集するため，有機試薬などを加える方法が行われているが，これらと同じようにクラウン化合物を加えて放射性核種が捕集できるかどうか調べた。　このため，一連の市販クラウン化合物を付加した合成吸着剤XADを調製し，種々の放射性核種に対する吸着性を検討した。　その結果，^{85}Sr を選択的に吸着する特性がみられ，Dicyclohexyl-18-crown-6 を付加したXAD-2が特にすぐれていた。　今回は，放射性核種として ^{85}Sr を用い，Dicyclohexyl-18-crown-6 を付加したXAD-2を中心として種々の捕集条件を検討した。

実　　験

Dicyclohexyl-18-crown-6 付加XAD-2の調製　　Dicyclohexyl-18-crown-6（日曹化成製，以下クラウンエーテルと略称）をジオキサンに溶解した。　精製したXAD-2を一夜乾燥し，ジオキサン溶液とともにロータリエバポレーターに入れ，室温で約1時間減圧にして回転させた。　40°C に加温しジオキサンを減圧除去し，再びジオキサンを加えて同様に加温減圧除去した。　XAD-1，-4，-7，-8への付加も前記と同様に行った。

分布係数，Kd の測定法　　通常，0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に，^{85}Sr でラベルした Sr^{2+} およびピクリン酸ナトリウムを加えた。　この溶液20 ml をクラウンエーテル付加XAD-2　0.2 g に加えた。　一定時間振り混ぜ，沪過したのち沪液10 ml の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し，通常の方法でKd を得た。

結　　果

前記の方法によると，均一な吸着特性を持つクラウンエーテル付加XADを調製することが重要な因子となってくる。　このため，種々の方法を試みたが，実験の項に記した方法となった。　この方法では，XADが約3g までは均一なものが調製できるが，これを越えるときには，後で加えるジオキサンの添加回数を増さなければならない。

1．分布係数と振り混ぜ時間の関係　　バッチ法で調べたところ，振り混ぜ時間を増すと分布係数が次第に大きくなり，1時間をすぎるとほぼ一定となり，24 時間まで一定であった。　したがって，これ以後の実験での振り混ぜ時間は2時間とした。

2．分布係数と溶液 pH との関係　　0.1 M 酢酸，0.1 M 酢酸ナトリウムを使い，pH およそ 2.5 から 5.7 の Kd 値を調べた。　その結果，pH が変わっても Kd 値はほとんど変わらなかった。　したがって，これ以後の実験では主として pH 4.7 の 0.1 M酢酸-酢酸ナトリウムを用いた。

3．分布係数とピクリン酸濃度の関係　　本実験では，^{85}Sr を含む 0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム溶液に，カウンターイオンとしてピクリン酸を加えて pH 4.7 に調節し，クラウンエーテル付加XADを加えて，2時間振り混ぜて分布係数を調べることが多い。　この実験でカウンターイオンとして用いるピクリン酸の濃度を変えて分布係数の変化を調べた。

かわむらしょういち，しばたさだお，くろたきかつみ，たけしたひろし

その結果，表1に示すようにピクリン酸の濃度が低いところでは，Sr の分布係数は低かった。 ピクリン酸の濃度を増すと次第に分布係数が高くなり，ピクリン酸濃度にして 3×10^{-2} M を越えると分布係数は一定であった。 しかしながら，さらにピクリン酸濃度を増すと分布係数は逆に減少した。 表1の分布係数値は，今回試みたロータリエバポレーターを用いて調製したクラウンエーテル付加XADを用いたときの実験値であるが，風乾しただけで調製したクラウンエーテル付加XADでは，低い分布係数が得られた。

表1 ピクリン酸濃度と Sr の分布係数の関係

ピクリン酸濃度 M (10^{-2})	1	3	5	7	10	30
分布係数 Kd(10^{4})	1.0	1.5	1.5	1.4	1.4	0.23

表2 クラウンエーテルを種々の合成吸着剤に付加して得られた分布係数

付加した合成吸着剤	XAD-1	XAD-2	XAD-4	XAD-7	XAD-8
分布係数 Kd (10^{4})	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

4. 分布係数と合成吸着剤の種類の関係　　合成吸着剤XADは，-1，-2，-4，-7，-8などいくつかの種類があり，吸着特性も異なるとされている。 現在我が国で入手できるXADを使って，前記のXAD-2と全く同じ方法でクラウンエーテルを付加し，これを用いて分布係数を測定した。 その結果，表2に示すように合成吸着剤の種類が変わっても，分布係数は全く変わらなかった。 XAD-2，-4は非極性，XAD-7，-8は中間的極性とされているが，極性の有無で分布係数に違いが認められなかったということは，合成吸着剤の種類が変わっても，吸着剤に含まれるクラウンエーテル量は変わらず，また，合成吸着剤は Sr の吸着そのものに重要な役割を果しておらず，吸着の主役はクラウンエーテルであると考えられる。

5. クラウンエーテル付加活性炭による吸着　　前記は，合成吸着剤XADに付加させて実験した結果について記した。 そして，XADの種類を変えても分布係数は変わらないという結果が得られた。 この結果から，クラウンエーテルを吸着保持できる吸着剤であれば，Sr の吸着に有効であると予想できる。 吸着剤としてよく使用されている活性炭にクラウンエーテルを付加させて，Sr に対する吸着特性を調べた。 その結果，XADに付加したときと同じ程度の分布係数が得られた。 XADの粒子は，かなり大きく，これに反して活性炭の粒子は非常に細いものが得られる。 クラウンエーテル付加活性炭をカラムにつめて，前記のバッチ法で使用した溶液と同じ組成の溶液を通した。 その結果，流速をきわめて遅くコントロールしなければならなかったが，^{85}Sr が定量的に吸着できた。

1A09

巨大網状構造樹脂の放射化学的利用（第12報）
2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等の存在下におけるルテニウムの挙動

（放医研）渡利一夫　○今井靖子　伊沢正実
（立大原研）石森達二郎

緒言　近年、巨大網状構造（MRと略す）を有するいろいろな種類の粒状固体の合成樹脂が開発されている。基体はポリスチレン－ジビニルベンゼン共重合体であるが、従来のゲル型樹脂にくらべて物理的安定性が大きく耐久性も強いので利用価値が高い。これらはイオン交換能のあるものとイオン交換能のないものとに大別できる。前者はいわゆるMR型イオン交換樹脂で大きな分子量のイオンを交換吸着するのに適しており Amberlite IRA-904、Dowex MSC-1 などが市販されている。後者は一般に合成吸着樹脂とよばれているもので水溶液中の有機物の吸着剤として効果があり Amberlite XAD-2 や Bio Beads SM-1 などが合成されている。

演者らはこれらMR型樹脂を放射化学分析の分野で利用するための基礎的実験として、種々な核種の吸着挙動について一連の実験を重ねてきた。前者[1]についてはフェロシアン化ニッケル等、放射性核種の吸着能力のある金属塩を生成せしめることにより、また後者[2]については、8-ヒドロキシキノリン（以下オキシンとする。）のような分析試薬を共存させることにより、迅速、簡便な放射性核種の捕集が可能であることを報告してきた。

本実験では前報[3]に引き続き放射性ルテニウムをとりあげ、主としてXAD-2への吸着挙動について検討を加えた。有機試薬としては、2-メチル-オキシンを主として用い、オキシン、オキシン-5-スルホン酸を用いた時の結果と比較するとともにこれら有機試薬とルテニウムとの反応についてもしらべた。

実験　吸着実験は、前報と同様、樹脂 0.2g と ^{106}Ru を含む試料溶液 50ml のバッチ法で行なった。

合成吸着樹脂として Amberlite XAD-2、XAD-7 を用い、陰イオン交換樹脂としては Amberlite IRA-904、陽イオン交換樹脂としては Amberlite 200C を用いた。

なお、保持体として活性炭を用いた同様の実験例[4]もあるが、一方、あらかじめオキシンを添着させた活性炭を用いた場合も、放射性核種の捕集に効果があることが報告されている。[5] 本実験でも、2-メチル-オキシン、又はオキシンを添着したXAD-2を用いて吸着効果をしらべた。

2-メチル-オキシンなどとルテニウムとの反応については 100μg のルテニウムを用いて常法により吸収スペクトルを測定した。

結果および考察　(I) ^{106}Ru-クロロ化合物の XAD-2 への吸着について、得られた結果の一部（pH 4.5 における吸着）を、図にしめす。

陰イオン交換樹脂 IRA-904 に対しては、2-メチル-オキシン、オキシンとも吸着効果が認められないが、オキシン-5-スルホン酸の添加により吸着率は増大する。陽イオン

わたりかずお　いまいきよこ　いざわまさみ　いしもりたつじろう

交換樹脂200Cに対しては、2-メチル-オキシン、オキシンによる効果は小さいが、オキシン-5-スルホン酸の添加により全く吸着しなくなる。

^{106}Ru-700のXAD-2への吸着（pH4.5）

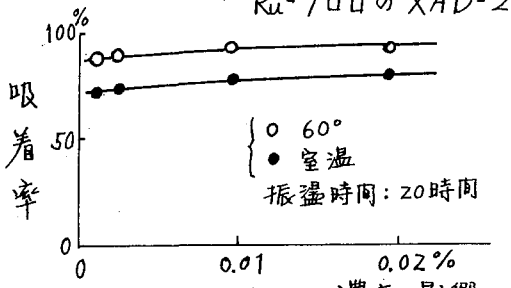


図-1. メチルオキシン濃度の影響

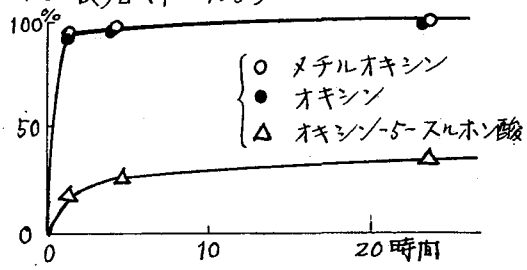


図-3. 試薬の影響

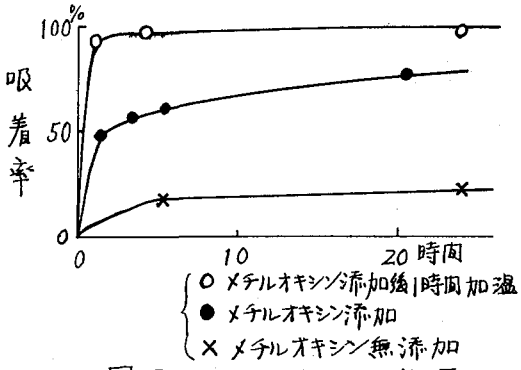


図-2. メチルオキシンの効果

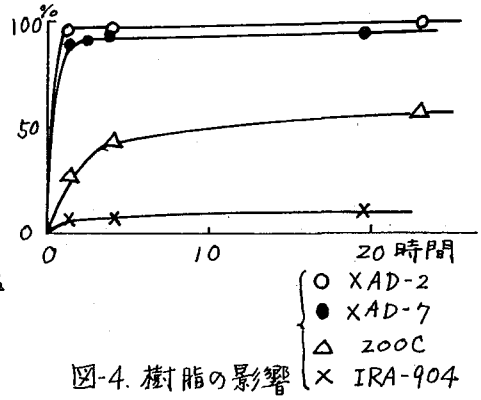


図-4. 樹脂の影響

以上の結果から2-メチル-オキシン、オキシンはルテニウムと非イオン性の化合物を生成するため、XAD-2、XAD-7によく吸着し、オキシン-5-スルホン酸はルテニウムと陰イオン性の化学種を生成するためIRA-904に吸着すると考えられる。

なお、あらかじめオキシンを添着させたXAD-2も同様の吸着効果が認められた。

（II）2-メチル-オキシン、オキシン、オキシン-5-スルホン酸とルテニウム塩化物との錯体の吸収スペクトルは、それぞれ418nm、427nm、412nm付近に吸収極大が認められた。

同様の実験をニトロシル化合物について行ない、吸着挙動および吸収スペクトルが塩化物のそれと大きな違いのあることがしめされた。

これらの結果はルテニウムの分析化学的な面での基礎データとして利用できるものと思われる。

文献 1) 渡利：日本原子力学会誌 12, 718 (1970).
2) K. Imai, K. Watari, M. Izawa : J. Radioanal. Chem. 36 125 (1977).
3) 今井、渡利、伊沢、石森 ：第21回放射化学討論会（1977）.
4) B. M. Vanderborght, R. E. Van Grieken : Anal. Chem. 49, 311 (1977).
5) 本島、立川、神山 ：第15回理工学における同位元素研究発表会.（1978）.

IA10　海産生物中放射性コバルトおよび安定コバルトの定量

(財) 日本分析センター　○佐藤兼章　蛇川成司　樋口英雄
坂東昭次　浜口　博

1. はじめに

海産生物は種々の元素をその生息する環境より濃縮する性質があるが，放射性コバルトがある種の海産生物に検出されているという報告もあり，そのとり込み起因について関心がもたれている。これに関連して放射性コバルトと安定コバルトとの関係，いわゆる比放射能を求めることは重要な課題の一つである。従来，微量放射性コバルトの分析には一般に担体コバルトを添加したのち，イオン交換分離－電着－LBC計測による方法が用いられ，安定コバルトは別試料から放射化分析等によって定量する方法が行われている。そこでわれわれは同一分析供試料から抽出分離法を用いて放射性コバルトと安定コバルトを迅速に定量する方法を検討した。安定コバルトの定量には比色分析法を用い，放射性コバルトは液体シンチレーションカウンタ（LSC）により測定[1)2)]した。

2. 分析検討試料の調製

分析検討試料としては海産生物のうち，アサリを用いた。アサリは貝がらを除いたものを磁製ざらにとり，105℃で乾燥したのち電気炉に入れ，500℃，48時間の灰化処理を行った。この灰化試料はGe(Li)検出器によって測定し，^{60}Coが含まれていないことを確認し，分析法の検討はこの試料に一定量の^{60}Coを添加して行った。

3. 分析方法

3.1 安定コバルトの定量

灰化試料約10gを塩酸，発煙硝酸で溶解し，蒸発乾固したのち塩酸に溶解し沪過して約250 mlとした。溶液にクエン酸，1・ニトロソ・2－ナフトール溶液を加え，pHを3～4に調整し，10分間放置したのち分液漏斗に移し，塩酸，ベンゼン（50 ml）を加え，はげしくふりまぜてコバルトを抽出した。有機層は塩酸，水酸化ナトリウム，塩酸ヒドロキシルアミン溶液で順次洗浄したのち，少量の無水硫酸ナトリウムの入った三角フラスコに入れた。この内の一部をとり410 nmで吸光度を測定し，安定コバルトを定量した。測定溶液と測定用セルの洗浄液はすべてもとにもどした。

3.2 放射性コバルトの定量

3.2.1 Ge(Li)検出器による測定

抽出液はテフロン製測定容器に入れ，蒸発乾固したのちGe(Li)検出器で測定した。

3.2.2 LSCによる測定

抽出液は蒸発乾固したのち，少量の硫酸，硝酸を加え加熱し有機物を分解した。8N塩酸10 mlを加え溶解し，分液漏斗に移したのち，5%T10A（トリイソオクチルアミン）－トルエン溶液 5 mlで3回コバルトを抽出した。有機層は合わせ，ビーカに移し約10分間砂皿上で加熱した。冷却したのち，これをLSC測定用20 mlガラスバイアルに移し，さらにトルエンでビーカを洗浄し合わせて15 mlとした。トルエン・シンチ

さとうかねあき　あぶかわじょうじ　ひぐちひでお　ばんどうしょうじ　はまぐちひろし

レータ（PPO，DMPOPOP）溶液を加えLSCで測定した。

4．分析法の検討

4．1　コバルトの回収率

^{60}Coトレーサを用いて本分析法における回収率を検討した。結果はニトロソナフトール抽出およびT10A抽出ともにほぼ100％であり，全操作を通じての収率も満足のできるものであった。

4．2　他核種の影響

海産生物中に存在が予想されるフォールアウト核種（^{106}Ru，^{137}Cs，^{144}Ce）についてニトロソナフトール抽出における除染係数を求めた。その結果はいずれも～10^4以上で満足できるものであった。

4．3　LSC測定におけるクエンチング

ニトロソナフトールで抽出したCo-錯体は410 nmに最大吸収波長があり，PPO発光スペクトルと一部重ってコバルトが20 μg以上になるとクエンチングが大きくなる。このためニトロソナフトール塩を分解し，T10Aによる抽出を行った。コバルト量は1 mgまでクエンチングの影響なく測定ができた。計数効率は83％であった。

5．分析法の検討結果

灰化したアサリ試料（灰分：2．42％）に一定量の^{60}Coを添加し分析法の検討を行った。結果を表に示す。なお，安定コバルトについては別に灰化試料を立教原子炉で照射し非破壊放射化分析によって定量し，両者の値を比較した。

表　添加実験における分析結果

試料重量 (g)	^{60}Co 添加量 (pCi)	^{60}Co 測定値 (pCi)		安定コバルト (μg/g生)	
		Ge(Li)による測定	LSCによる測定	吸光度測定	放射化分析
10.0	31±1	27±0.7	29±0.5	0.22	0.21
10.0	31±1	――	31±0.3	0.22	
8.1	――	――	0.1±0.2	0.22	

以上の検討結果から放射性コバルトと安定コバルトとを同一分析供試料から迅速に分析することができた。分析所要時間は試料分解後測定まで約4時間であった。本法による^{60}Coの検出限界はGe検出器による場合は測定時間8×10^4秒で計数誤差の3倍をとった場合　1 pCiであり，LSCによる場合は測定時間100分で同じく計数誤差の3倍をとった場合　0．7 pCiであった。

さらに実試料について分析を行い，結果をまとめ報告する予定である。

1) N. IKEDA, S. ABE, R. SEKI : Radioisotopes, 24 857 (1975)

2) 野口　晄，田中高彬，本島健次：第14回理工学における同位元素研究発表会要旨集　p59（1977）.

IA11

海底土中の ^{144}Ce の分析法の検討

（青山学院大・理工）
○木村 幹，平尾 良光，寺沢 政江

環境試料中の放射能の調査研究は、天然放射性核種および核実験による放射性降下物を対象とする分析・測定に、原子力発電所，核燃料再処理工場など原子力平和利用施設より排出される放射性核種に関するものを加えて、核種の点からも、また試料の点からも広範囲となり、また方法の面でもいろいろな工夫，進歩がみられる。

本報告では、放射性降下物の一核種であり、また原子力施設から排出される割合の大きいと考えられる放射性セリウムを対象とし、試料としては海洋への流・放出を考えて海底土，海底堆積物を選び、分析法の検討を行った。また実際の試料について分析を行った。この場合、放射性セリウムのうち半減期284日，核分裂収率5.8%の ^{144}Ce が対象となる。

放射性セリウム分析法としては，海水，海産生物（灰），および海底堆積物を対象に科学技術庁でまとめられた方法がある[1]。この海底堆積物分析法では、溶媒抽出法と陽イオン交換樹脂法とが並記されているが，いずれも最初の段階で硝酸浸出を行っている。したがって、硝酸浸出法で ^{144}Ce が定量的に浸出されるかどうかを本報告の検討の第一点とした。硝酸で浸出された ^{144}Ce は上記マニュアル中の溶媒抽出法（Fig.1）により分離精製後測定した。浸出されなかった残渣中の ^{144}Ce はFig.2の方法で分解して溶液としたのちFig.1に従って測定した。検討の第二点は、常法で添加するセリウムの担体量が10mgで適当であるかどうかという点である。海底堆積物中の安定同位体セリウム含量についてはほとんど知見が得られておらず、もし海底堆積物中のセリウム含量が高く，添加した担体量に近くなれば、収率を決定するさいに誤差が導入される結果となる。この問題に対しては、硝酸浸出法（Fig.1）およびその残渣の融解－溶解法（Fig.2）による試料について、Fig.1のⒶ－Ⓑの方法でセリウムを分離してのち、立教大学原子力研究所トリガII型炉（中性子束密度 5×10^{11} n/cm²·s）で中性子放射化分析を行った。(n,γ)反応で生成する ^{143}Ce の293 keVのγ線をGe(Li)検出器－多重波高分析器を用いて測定した。また既知量の ^{144}Ce を添加したのち分離を行って、分離前後のその放射能から分離時の化学収率を求めた（Fig.3）。

結果は表1の通りである。

表1	試料	HNO_3浸出法	Residue融解法	全量	
^{144}Ce	I	320±20	23±13	340±24	pCi/kg
	II	270±40	13±20	280±45	
	III	60±30	n.d.	(60±30)	
Stable Ce	I	15.0±0.3	14.1±0.4	29.1±0.5	ppm(110°乾燥)
	II	16.0±0.3	11.3±0.3	27.3±0.4	
	III	71.1±0.6	20.4±0.2	91.5±0.6	

きむら かん，ひらお よしみつ，てらさわ まさえ

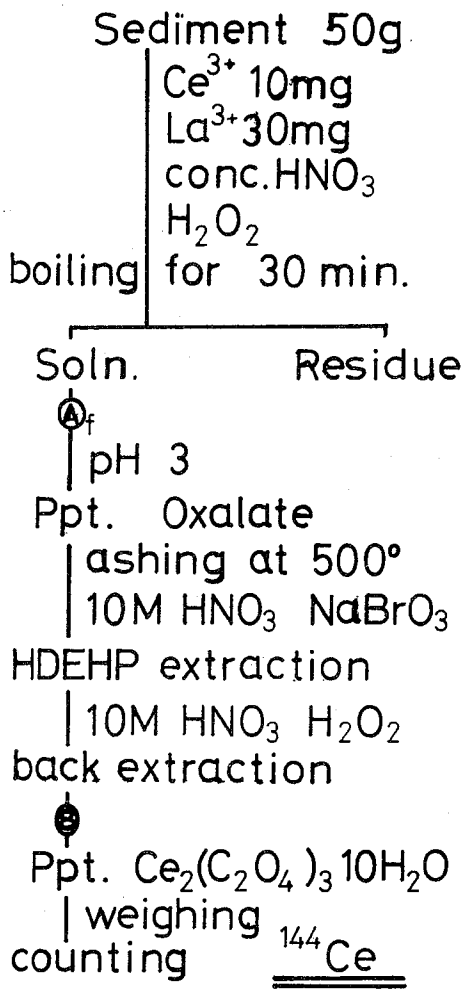


Fig. 1 Ordinary procedure[1)]

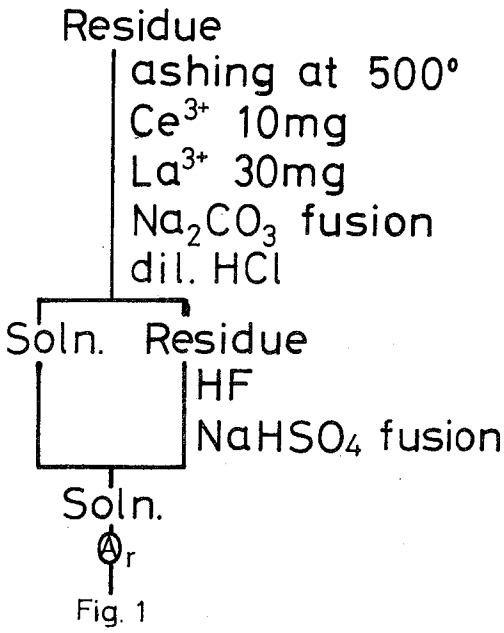


Fig. 2 Procedure for Residue

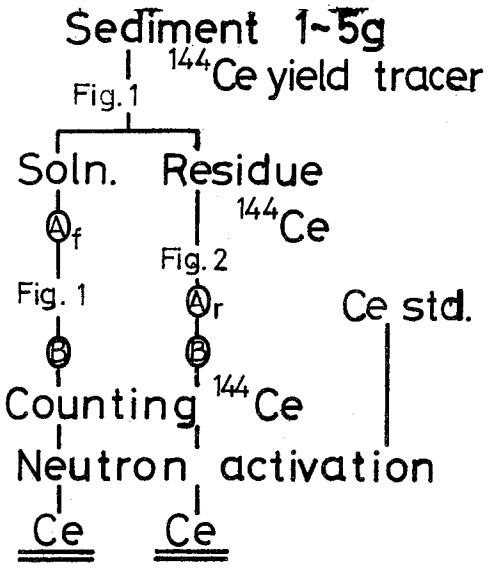


Fig. 3 Procedure for stable cerium[*)]

表1の試料はいずれも内湾の底土である。この結果から、Fig.1の分析法で90%以上の^{144}Ceが浸出されており、硝酸浸出法が有効であることが確認された。一方、硝酸で浸出されてくる試料中のセリウム量は、試料Ⅲでは3.8mgに達することがわかり、添加する担体量(10mg)に対して無視できない。しかし試料Ⅰ, Ⅱでは担体量の8%程度にとどまった。

1) 科学技術庁, 放射性セリウム分析法 1977.

* 中性子放射化分析は1977, 1978年度立教大学原子炉共同利用によった。

1A12　雨水中の放射性核種の簡易迅速収集方法

○木村敏正*・岡野真治**・浜田達二**
（*日本分析セ・**理研）

1．序論　　雨水に含まれる放射能の測定は、核爆発実験及び原子力施設のモニタリングのために広く行なわれている。放射能の測定法は、全ベーター測定、核種分析等いろいろな方法があるが、後者の目的のために行なわれている一般的な方法は、Ge(Li)半導体検出器によるγ線スペクトロメトリー法である。この方法では、核爆発実験直後の放射能濃度が特に高い時以外は、現在の放射能濃度から考えると、試料中の放射性核種を濃縮し、試料中の核種濃度を高くする前処理を行う必要がある。前処理方法としては、蒸発濃縮法が一般的ではあるが、その処理に長時間を要する欠点がある。イオン交換樹脂等への濃縮法も試みられているが、放射性核種の化学的物理的性質が複雑であり、一度の操作で樹脂へ濃縮する事は困難であった。演者らは、3ℓ程度の比較的少容量の試料の前処理法に、沪過とイオン交換の2つの機能を持つ粉状イオン交換樹脂を適用した[1]。さらに試料容量の大きな場合と、同一試料からの^{89}Sr と^{90}Sr の分析について検討した結果を報告する。

2．実験と結果　　雨水試料は、防腐剤としてホルマリンを加え採取した後、担体として20mgのSr を加えた。粉状イオン交換樹脂は、米国エコダイン社のパウデックス®を用いた。直径4cm のカラムにPCH（陽イオン交換樹脂，H型）とPAO（陰イオン交換樹脂，OH型）5gずつを用いて樹脂床を形成した。この樹脂床の交換容量は、仕様書から計算すると陽イオン8meq.、陰イオン7meq. である。

この樹脂カラムに試料水を流速300～500mℓ·min.$^{-1}$で流した時、7～9ℓの時点で樹脂床の一部が破壊された。この点を改良するために樹脂床の表面をエコダイン社のエコ・コートで処理し同様な実験を行った結果、16ℓを処理できた。図1に、2つの方法で行った時のカラムからの流出液の比抵抗を測定した結果を示す。曲線Ⓐの急激な比抵抗の低下は、樹脂床の破壊によるものであり、曲線Ⓑの低下はイオン交換樹脂の交換容量に起因するものと思わ

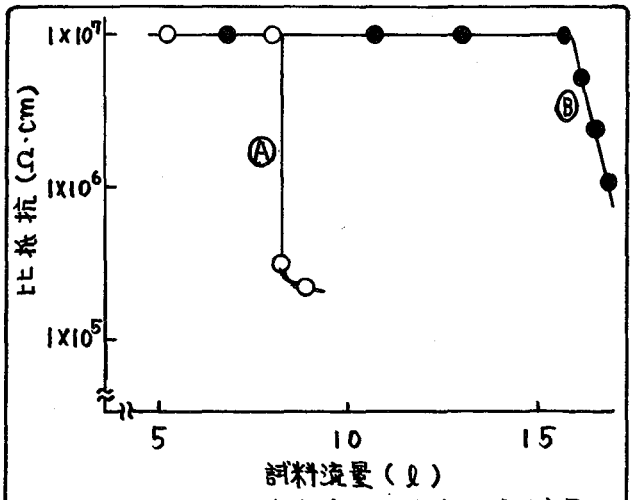


図1．カラムからの流出液の比抵抗と試料流量

表1、樹脂と流出液中の放射能

	試料1		試料2		試料3		試料4	
	樹脂	流出液	樹脂	流出液	樹脂	流出液	樹脂	流出液
^{144}Ce (pCi)	31.4±1.1	0.08±0.10	29.4±0.9	0 ±0.13	23.2±0.9	-0.04±0.11	51.4±1.1	-0.01±0.09
^{7}Be (pCi)	218 ±5	0.10±0.19	139 ±4	0.44±0.27	142 ±3	0.10±0.21	256 ±5	0.15±0.18
^{125}Sb (pCi)	2.8±0.7	-0.19±0.24	2.9±0.7	0.09±0.26	4.8±0.7	-0.09±0.24	5.8±0.8	-0.09±0.23
^{106}Ru (pCi)	4.3±1.2	0 ±0.18	3.8±1.0	-0.10±0.23	4.5±1.0	-0.29±0.21	8.4±1.3	0.10±0.17
^{137}Cs (pCi)	5.6±0.4	0.03±0.05	6.4±0.3	-0.05±0.06	6.6±0.3	-0.04±0.05	12.4±0.4	-0.02±0.05
^{95}Zr (pCi)	1.1±0.3	-0.02±0.05	1.2±0.2	0.04±0.06	1.4±0.2	0.06±0.05	2.2±0.3	0.01±0.04
^{95}Nb (pCi)	2.4±0.3	-0.01±0.05	2.4±0.2	-0.02±0.06	2.0±0.2	0.02±0.06	4.4±0.3	0 ±0.05
Sr 回収率	0.90		0.78		0.75		0.84	

樹脂のγ線スペクトロメトリーは、カラムから樹脂床を取り出しプラスチック製計測容器に移した後、十分攪拌し均一な試料とした後行った。流出液のγ線スペクトロメトリーは、蒸発濃縮により試料を10mℓ程度まで濃縮し測定した。

れる。

表1に、雨水10ℓを改良した方法で処理し、得られた樹脂と、カラムからの流出液をγ線スペクトロメトリー法により測定した結果を示す。流出液中にはどの放射性核種も検出されず、樹脂中の放射能と比較し、満足できる結果である。核爆発実験直後の雨水では、表1に示した核種以外に^{131}I, ^{103}Ru, ^{141}Ce, ^{140}Ba, ^{140}La等が含まれているが、これら核種については、3ℓの試料容量ではあるが満足な結果がすでに得られている[1]。この前処理に要する時間は約1時間であり、得られた計測試料としての樹脂等の容積は15ccであった。ストロンチウムについては、γ線スペクトルの測定を終った樹脂を3M硝酸溶液中で加熱しストロンチウムを溶離後、従来行なわれている発煙硝酸法により精製し[2]、回収率を測定した。

雨水中の放射性核種のγ線スペクトロメトリーにおける前処理をルーチンワークで行う時に必要な条件は、"短時間にできる"，"操作が簡単である"，"回収率が100%近い"，"計測試料が均一で小容量である"等である。これらの条件を考えた時、この前処理法は有効な方法であろう。

樹脂の使用法等に助言を下ったオルガノ株式会社柿沼欽治氏に、謝意を記す。

文献

1). T. Kimura and T. Hamada, Radioisotopes, 27, 349 (1978).
2). "放射性ストロンチウム分析法"，(昭和49年改訂) 科学技術庁.

きむらとしまさ・おかのまさはる・はまだたつじ

IA13 松葉中への諸元素の濃縮について

（名古屋大学理学部）○古川路明・山名典子

1. 生体中の微量元素に関連した諸問題は広い分野の研究者の関心を集め，非常に多くの研究結果が集積されつつあるが，なお不明確な点が少なくないように思われる。特に環境中における微量元素の移動については，興味深い問題であるにもかかわらず，何らかの点で不十分な知見しか得られていない場合が多い。当研究室では1975年以来松葉の中の人工放射性核種の測定を続けているが，その結果を解析し，考察するためには土壌から松葉にいたる微量元素の移動の際の濃縮機構に関する知識が必要である。本研究では同一地域から採取した土壌，枝および松葉の各試料について非破壊中性子放射化分析を試み，Na, K, Rb, Cs, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Cl, Br, Se などの諸元素を検出定量した。その結果，松葉の中にMn, Co, Znなどの重金属がいちじるしく濃縮されていることが明らかになった。

2. 分析試料は名古屋大学構内の3地点から1977年8月から12月にかけて3回採取した。松葉および枝は採取後なるべく早くメタノールで洗浄し，風乾後，約1gをポリエチレン袋につめて分析試料とした。土壌はその中に含まれている枯葉などを除いてから，約0.1gを封入した。標準試料は標準溶液を3紙上に乾固したものをポリエチレン袋に封入して，分析試料と同時に照射した。

中性子照射は立教大学原子力研究所のTRIGA IIの回転試料棚を利用しておこない，照射時間は5分および18時間（6時間，3回）の2つを選んだ。前者からCl, Mn, Na, Kなどを定量し，後者から^{60}Co, ^{65}Zn, ^{75}Seなどを検出測定した。

放射能測定は立教大学原子力研究所に設置されている Canberra社製のGe(Li)半導体検出器と波高分析器を用いておこなったが，長寿命核種については名古屋大学理学部のγ線スペクトロメーターも利用した。

3. 現在までに得られた結果の一部を第1表に示す。また便利のために第2表に主要な元素相互の比を示し，各元素の間の変動を見やすいようにした。

これらの結果から明らかなように，Mn, Co, Zn の各元素が土壌と比較して松葉の中に濃縮されていて，特にMnについてその傾向がいちじるしい。アルカリ金属については，KがNaのみならずRb, Csに対しても濃縮されていることが認められる。アルカリ土類金属についても同様な比較をおこなうことは有意義であろう。

第1表　名古屋大学構内で採取した各種試料の分析値　(ppm)

	A 地点								B 地点			
試料	1Y*	1O*	2Y*	2O*	3Y*	3O*	枝	土	1'Y*	1'O*	3'Y*	3'O*
採取月日	'77	8/2	'77	10/18	'77	12/13	'77	12月	'77	8/1	'77	12/13
Na	—	15.3	10.5	28.5	72.7	12.2	118	400	4.1	12.7	13.9	75.2
K	5000	3500	3000	2750	3000	4450	1360	4500	3700	3950	4100	1800
Rb	11.9	1.8	4.7	1.0	6.6	3.8	0.17	35.0	8.9	2.2	6.8	4.2
Cs	0.06	0.04	0.05	0.03	0.07	0.05	0.004	2.9	0.01	0.01	0.02	0.02
Ca	500	1500	750	1750	880	2180	1220	5600	—	810	460	1360
Cr	0.17	0.56	0.31	0.47	0.51	0.72	2.4	19.1	0.29	0.36	0.35	.0.50
Mn	160	760	370	835	425	195	170	110	67	96	83	686
Fe	117	81	35	240	58	86	1610	17200	118	70	41	61
Co	0.19	0.41	0.22	0.43	0.31	0.57	0.28	2.51	0.13	0.16	0.10	0.18
Zn	15.0	46.3	17.7	44.4	21.4	43.0	41.2	—	23.4	35.4	16.8	33.3
Cl	154	157	165	132	313	615	182	—	206	215	377	299
Br	0.76	0.63	2.42	3.29	2.73	4.31	1.83	—	0.40	1.25	0.68	2.12
Se	0.44	0.59	0.41	0.53	0.32	0.32	0.74	—	1.47	0.52	0.35	0.45

* Yは1977年に入ってから生長した若い松葉を示し，Oはそれ以前に成長した古い葉を示す。

第2表　アルカリ金属および重金属の含有量の比（重量比）

試料*	Cr/Fe ($\times 10^{-3}$)	Mn/Fe	Co/Fe ($\times 10^{-3}$)	Zn/Fe ($\times 10^{-1}$)	Na/K	Rb/K ($\times 10^{-3}$)	Cs/K ($\times 10^{-5}$)
1Y	1.5±0.3	1.4±0.1	1.6±0.1	1.3±0.1	—	2.4±0.3	1.3±0.2
1O	6.9±0.8	9.4±0.4	5.0±0.2	5.7±0.3	3.5±1.0	0.5±0.1	1.1±0.2
2Y	8.8±1.0	10.5±0.5	6.3±0.4	5.0±0.3	5.3±1.4	1.6±0.2	1.6±0.2
2O	2.0±0.4	3.5±0.3	1.8±0.1	1.9±0.1	24±2	0.4±0.2	1.1±0.3
3Y	8.8±0.7	7.4±0.3	5.3±0.2	3.7±0.2	2.7±0.4	2.2±0.2	2.3±0.2
3O	8.4±0.6	2.3±0.1	6.6±0.3	5.0±0.2	8	0.9±0.1	1.0±0.1
枝	1.5±0.1	$0.10_6 \pm 0.00_3$	0.17±0.01	0.26±0.01	87±9	0.13±0.02	$0.3_1 \pm 0.0_4$
土	1.1±0.1	$0.006_4 \pm 0.000_2$	0.15±0.01	—	89±12	7.7±2.3	63±8
1'Y	2.5±0.5	0.57±0.05	1.1±0.1	2.0±0.2	0.7±0.2	1.6±0.1	$0.1_9 \pm 0.0_6$
1'O	5.2±0.9	1.4±0.1	2.2±0.2	5.0±0.3	3.2±0.4	0.5±0.1	$0.2_2 \pm 0.1_3$
3'Y	8.4±0.9	2.0±0.1	2.4±0.2	4.1±0.2	3.4±0.4	1.7±0.1	$0.4_6 \pm 0.0_7$
3'O	8.3±0.6	11.3±0.4	2.9±0.1	5.5±0.2	41±4	2.3±0.2	1.0±0.2

* 試料に対する記号はそれぞれ第1表に示したものに対応する。

** 誤差は主として計測の際の統計誤差に由来し，標準偏差として表わしてある。

IA14

環境放射能指標植物としての松葉の有効性の検討

（九大理）高島良正　○百島則幸　M.R. Hamidian

目的：　核爆発実験に起因する放射性降下物の測定や、原子力施設周辺の環境放射能測定試料として松葉はしばしば用いられている。それは松が日本のどこででもみられる代表的常緑樹で、試料採取が容易であること及び松葉が他の植物と比較したとき放射性物質を濃縮していることによるものと考えられる。演者らもここ数年いろいろな環境試料の放射能レベルの測定を行い、松葉は他の試料に比べて放射能レベルが高く測定容易であるが、一方測定値が試料毎にかなり大きくバラついていることを観測し、松葉が環境放射能指標植物として適当な試料であるかどうかについて疑問をもつに至った。本研究ではそのような観点から松葉の放射性核種の分析を行い、それを基に指標植物としての有効性に関する検討を行った。

方法：　松葉試料は500gを採取し、常法により先ず120℃で1夜乾燥し、次に48時間かけて最終温度450℃で灰化した。灰化試料はプレス機にかけ厚さ3mm，直径44mmの円板状として放射能測定した。

一方、生の松葉を洗浄することによって放射性物質がどの程度失われるかをみるため、洗浄液や洗浄法を変化させ洗った後乾燥灰化した試料についても同様にして測定した。

放射能測定はGe(Li)半導体検出器（ORTEC，model 8001-1521W，90cc）と1024チャンネルパルス波高分析器（Nuclear Data、ND 2400）を用いて行った。スペクトルの解析は原研の馬場らのプログラムに従い九大大型計算機を用いて行った。

結果と考察：　環境放射能指標植物としての有効性をみるために次の三つの項目について実験を行なった。

(1) 異なる場所で生育した松葉試料を同じ時期に採取し、測定し、地域差の有無をみる。
(2) 一定場所から採取した松葉試料に種々の洗浄法を施し、洗浄による放射性核種の損失度合をみる。（これは天然による雨水の洗浄効果，試料の前処理による測定値の変化を知る手掛りになる。）
(3) 一定場所で生育した松葉試料を異なる時期に採取し、放射性核種濃度の季節変動をみる。

先ず(1)の地域差に関しては1975年5月、福岡および佐賀県で採取した松葉の全ベータ放射能を測定し、測定値にfactor 3程度の変動がみられたので、今回の核種分析でもかなりの変動が期待された。今回の試料は1977年12月半ばに九大構内と九大から約20Km離れた曲淵地区から採取した松葉試料を全く同一条件で測定した。結果は表1に示すようにかなりの違いがあり、九大構内の試料は検出された核種の種類や量が曲淵地区のものより少なくなっている。

たかしまよしまさ　ももしまのりゆき　M.R. ハミディアン

表1. 2種の松葉試料の放射性核種含有量（単位 pCi/kg生）

場所＼核種	^{144}Ce	^{141}Ce	^{137}Cs	^{95}Zr	^{95}Nb	^{103}Ru	^{106}Rh	^{54}Mn	^{140}Ba	^{140}La	^{125}Sb	^{58}Co
九大構内	595	114	33	414	560	33	125	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
曲淵	1350	229	51	317	446	59	159	6.7	18.2	13.6	30	108

次に松葉の洗浄効果に関しては表2に示すように洗浄により放射性物質は高い割合で除去され、その割合は洗浄法にかなり依存することがわかった。

表2. 松葉試料の洗浄効果（核種含有量の単位は pCi/kg生）

核種＼試料		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
^{144}Ce	含有量	1067(66)	663(22)	469(23)	662(30)	659(22)	149(19)	127(17)
	除去率(%)		37.9	56.0	38.0	38.2	86.0	88.1
^{141}Ce	含有量	64(18)	35(4.9)	8.5(4.9)	37(9.5)	30(5.4)	15(5.4)	20(5.7)
	除去率		45.3	86.7	42.2	53.1	76.6	68.8
^{137}Cs	含有量	52(4)	33(2.7)	23(3.3)	35(3.2)	34(2.7)	22(2.6)	17(2.3)
	除去率		36.5	55.8	32.7	34.6	57.7	67.3
^{95}Zr	含有量	191(10)	118(8.0)	67(7.8)	116(6.8)	90(7.2)	84(7.2)	90(7.4)
	除去率		38.2	64.9	39.3	52.9	56.0	52.9
^{103}Ru	含有量	17(3.7)	15(3.2)	10(2.9)	14(3.7)	12(2.9)	11(2.3)	13(3.4)
	除去率		11.8	41.2	17.6	29.4	38.3	23.5
^{106}Rh	含有量	136(25)	108(35)	63(20)	75(18)	84(19)	55(18)	29(10)
	除去率		20.6	53.7	44.9	38.2	59.6	78.7
^{54}Mn	含有量	8.7(2.4)	3.5(1.7)	5.3(2.2)	3.1(1.5)	5.2(1.9)	2.6(1.1)	4.8(2.0)
	除去率		59.8	39.1	64.4	40.2	70.1	44.8
^{125}Sb	含有量	30(8.2)	31(15.2)	20(5.8)	27(7.8)	27(5.8)	22(5.5)	19(6.1)
	除去率		-3.3	33.3	10.0	10.0	26.7	36.7
^{7}Be	含有量	1063(44)	930(37)	680(36)	822(35)	882(37)	135(30)	84(24)
	除去率		12.5	36.0	22.7	17.0	87.3	92.1
^{40}K	含有量	2045(77)	2017(77)	2001(79)	2045(78)	1974(76)	1965(75)	2063(80)
	除去率		1.4	2.2	0.0	3.5	3.9	-0.9

No.1 ---- 未洗浄のもの， No.2 ---- 流水で洗浄したもの， No.3 ---- 試料をしばしばかき混ぜながら流水で洗浄したもの， No.4 ---- 25% V/V メタノールで1時間洗浄したもの， No.5 ---- 25% V/V メタノールで2時間洗浄したもの， No.6 ---- メタノールで1時間洗浄後，1N塩酸で1時間洗浄したもの， No.7 ---- 25% V/V メタノールと1N塩酸の混合溶液で3時間洗浄したもの

季節変動に関しては1977年3月から現在まで同一場所で繰返し採取した試料の測定を行なっているが、まだ十分考察できるまでには至っていない。

1A15 環境中に存在する放射性核種の定量（6）大氣中に存在する放射性核種の時間変動

（名古屋大学理学部）○古川路明・小島貞男

1. 環境中に存在する放射能に関連した問題の重要性は近年ますます増しているように思われる。我々は1973年以来種々の環境試料の中の放射性核種の定量を続けてきているが，今回は大氣中に浮遊しているγ線放射体の濃度の経時変化について報告する。これらの測定結果から，現在の大氣中に存在する人工放射性核種の大部分は1976年11月17日におこなわれた大氣圏内核実験に由来するものと結論できた。また数回にわたる最近の中国の核実験の性質についても興味ある知見が得られた。

2. 試料の採取は名古屋大学理学部A館屋上においておこなった。採取装置としてはStaplex社製のハイ・ボリューム・サンプラーTF1A型を用い，フィルターはグラス・ファイバー濾紙（TFAGF#810）を使用した。大氣の流量は1.0～1.2 $m^3 \cdot min^{-1}$で，1～2日間にわたって1500～3000 m^3の空氣を通した。γ線スペクトルの測定は堀場製作所製のGe(Li)半導体検出器（50 cm^3）と日立製作所製の2048チャンネル波高分析器を用いておこなった。計数効率の決定にはKCLなど種々の標準線源を利用した。

3. 検出定量できた核種はTable 1に示した通りであり，測定結果は$dpm \cdot m^{-3}$の単位で表わした。^7Beは全ての試料から検出され，^{144}Ce，^{137}Csもほとんど全ての試料から検出されているが，他の核種は半減期が短かいか，濃度が低いために検出できない場合も多かった。特に1975年夏から1976年夏にかけての1年間においては，^{144}Ce，^{137}Cs以外の核種はほとんど検出できなかった。

現在までに整理が終った結果から得られた結論のいくつかを以下に列挙する。

1）Fig. 1に^{137}Cs濃度の経時変化を示したが，1974年年から1976年にかけては，約1年の平均滞留時間で濃度が減少しているようにみえ，いわゆる"Spring leak"の存在も明らかである。しかし1976年夏以后は中国による大氣内核実験に由来する濃度の増加が著しく，現在の濃度はほぼ1974年当時の濃度にほぼ等しい。しかもその増加分の大部分が1976年11月17日（21回）の核実験に由来

Table 1. The measured nuclides.

Nuclide	Half-life
Be-7	53.6 d
Zr-95	64.0 d
Nb-95	35.2 d
Ru-103	39.8 d
Ru-106	368 d
Sb-125	2.71 y
Cs-137	30.0 y
Ce-141	32.5 d
Ce-144	284 d
Co-57	270 d
Co-58	71.3 d
Mn-54	312 d

Table 2. The isotopic ratios of cobalt isotopes.

	Experimental values		Calculated values	
	(Sept. '77)	(Mar. '78)	Fission	T-D
$^{57}Co/^{58}Co$	0.25±0.06	0.58±0.04	1×10^{-3}	1.2
$^{60}Co/^{58}Co$	1.2±0.5	2.3±0.7	～0.1	0.11

していることを考えると，この核実験の規模が大きかったことの表われである。

2) Fig. 2に^{141}Ceと^{144}Ceの放射能の比を示した。この比は放射性降下物の起源を知るのに有用であるが，第21回以外の核実験は比較的規模が小さく，放射性物質はほとんど全てが対流圏内に放出され，速やかに地上に落下することがはっきりと現われている。また現在落下している降下物は第21回核実験に由来することが認められる。

3) 核実験の直後に採取した試料からコバルトを分離し，コバルト同位体の放射能を測定した。その結果をTable 2に示したが，核分裂中性子による核反応だけでは説明できないようにみえる。ここでは原子数の比で結果を示したが，放射能としては^{60}Coの寄与はそれほど著るしくない。

放射性降下物の"平均滞留時間"に関する議論，質量分布曲線との比較などについては現在検討中であり，学会学日報告する予定である。

Fig. 1 The variation of ^{137}Cs concentrations in air.

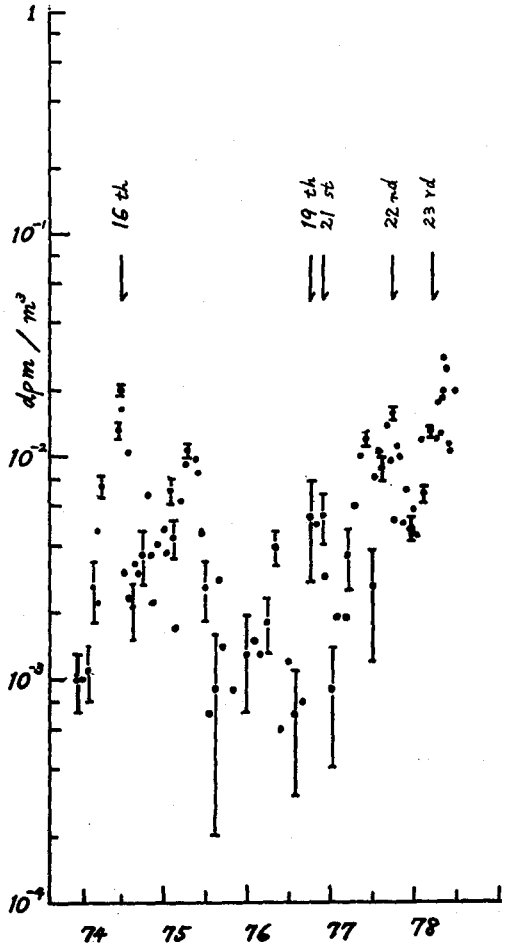
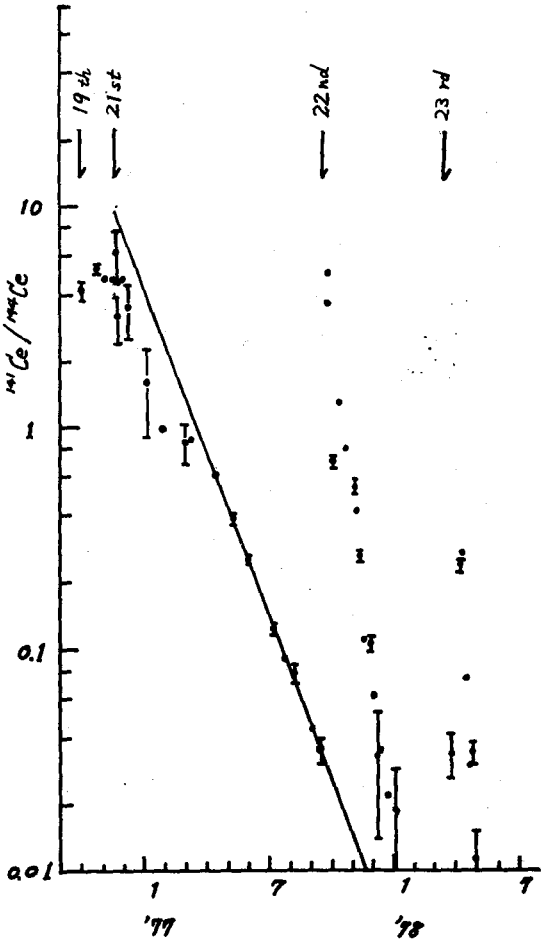


Fig. 2 The variation of $^{141}Ce/^{144}Ce$ activity ratios.



IA16

大気浮遊塵中^{210}Poの発生源に関する一考察

（放医研）○阿部道子・阿部史朗

緒言　昇華法・溶出法などによる大気浮遊塵中^{210}Poの化学的性状に関するいくつかの我我の実験結果から、大気浮遊塵中^{210}Poの化学種は一種類ではなく、二種類存在することが認められた。即ち低温揮発化学種（～200°C）と高温揮発化学種（～900°C）である。後者は空気中の主な化学成分・Poのもっとも安定な酸化状態が4価であること・Poおよびその化合物の化学的性質などを総合的に考え合わせ、PoO_2（自然源）であろうことが推察された。一般に大気中^{210}Poの発生源は、人間の産業活動が皆無の時代においては、太古より存在したであろう自然放射性核種の^{238}Uが壊変して生成された^{222}Rnの自然源のみと考えられている。しかしJaworowski, Marencoら[1,2]は、^{210}Poの直接の親である^{210}Pbおよび^{210}Poの発生源は、自然源に人工源例えば自動車の排出ガス・SNAP衛星・核実験、石炭の燃焼などが付加されていることを最近報告している。低温揮発化学種に注目し、昇華法により、1963年から過去約10年前からの大気浮遊塵試料について、化学的性状の変遷を調べ、同時に大気浮遊塵中^{210}Poの発生源に関し、考察を行った。

実験　ミリポアフィルター上に集められた集塵済試料を分割し、一方は標準処理つまり加熱処理を行わず^{210}Poの分析を行う。他方同一試料の残部について、電気炉を使用し、400°Cにて1時間加熱し、加熱後残存の^{210}Poを塩酸にて溶出し、^{210}Poの分析を行う。両者で求められた^{210}Po量を比較し、大気浮遊塵中^{210}Poの低温加熱温度での残存率（A）を次の式によって算出した。

$$A = \frac{\text{加熱後の残存放射能}}{\text{未加熱における放射能}} \times 100 \quad (\%)$$

従って（100－A）は揮発率に等しい。

大気浮遊塵試料は、本研究所屋上にて、24時間採取したもので、1963年から1976年12月期間中のいくつかを使用した。1969年から1973年12月の試料は、サンプル数が非常に少ないので実験に供さなかった。加熱温度は、すでに報告している大気浮遊塵中^{210}Poの揮発挙動[3]を参考にし、低温での揮発率が一定となる部分（200～800°C）の中間温度を採用した。

結果および考察　1963年から1976年までの約10年間の12月採取の集塵試料における低温揮発率の年次変化を図1に示す。各年における値は約5試料の揮発率の幅を示している。図1から明らかなように、調べた期間での大気浮遊塵中^{210}Poの低温揮発率は、最大が約50%であり、最小は0%である。すでに述べたように、大気浮遊塵中^{210}Poの高温揮発化学種が自然源であり、低温揮発化学種が人工源であると仮定すると、日によっては人工源が50%をも示すことになる。各年における^{210}Poの低温での残存率の日変動を図2に示す。このように同じ年においても、かなり日変動がある。これは気象条件および局地的特性などの

あべ　みちこ　　あべ　しろう

因子によって大きく支配される。図1において、調査期間中の大気浮遊塵中^{210}Poの低温揮発率に、急激な変化は認められないが、1974年から1976年の期間における低温揮発率は、1964年を除けば、1963年から、1967年の期間に比べ、いく分低いように思われる。つまり先に述べた仮定に基づけば、1974年から1976年の期間では人工源が減少していることを意味する。人工源の一つとして自動車の排出ガスを考えると、日本においては自動車の排出ガスの規制が1973年4月より実施されており、上記の傾向はその影響を多分にうけているように思われる。しかしこの関係は、現段階においては、定量的に説明することはできない。そのためには低温揮発化学種が人工源であることを確証することが重要な課題である。一つの試みとして、人工源の影響の少ないと思われる場所をいくつか選定し、浮遊塵中^{210}Poの低温揮発率を調べてみた。その結果についても報告する。

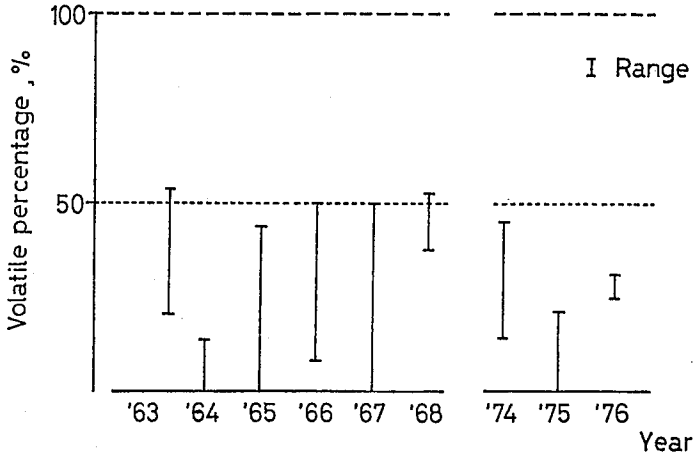


図1 "Yearly variations of volatile fraction of ^{210}Po in airborne dusts at low temperature. Samples were collected at Chiba, Japan."

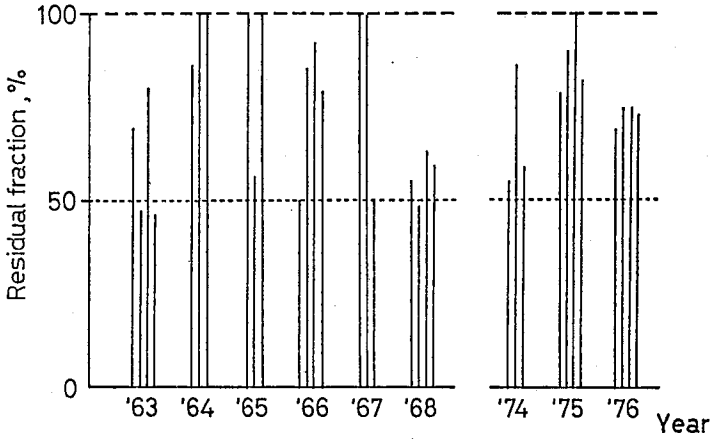


図2 "Example of daily variations of residual fraction of ^{210}Po in airborne dusts at low temperature."

文献

1) J. Jaworowski et al. The Natural Radiation Environment II, Symposium Proceedings, Houston, Texas (Aug, 1972)
2) Y.D. Parfenov. Atom Energy Rev., 12, 75 (1974)
3) M. Abe et al. Radioisotopes 25, 413 (1976)

2A01　オープンバイアル法による土中ラドンの定量法について

（都立大理）○堀内公子、村上悠紀雄

［経過］ラドンがトルエンなど有機溶媒によくとける性質を利用してすでに水中のラドンをトルエン抽出し液体シンチレーションカウンターＬＳＣで積分計数法により測定してきた。昨年の本討論会においてオープンバイアル法を提案しこの応用例についてのべた。本法は下記にしめしたように液体シンチレーターＬＳの一定容を測定バイアルに入れ、キャップをはずして一定時間露出後ＬＳＣにて積分計数法により測定して溶解したラドンを定量する方法である。ウラン鉱床地帯、非鉱床地帯、断層地帯などにおいておこなうとき、測定値の相対的な大小を明確に示し、これらの探査に用いうる可能性を示した。

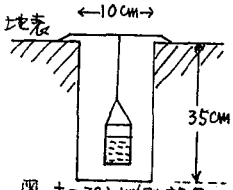


図 オープンバイアル設置

［実験］都立大学校庭など３ヶ所に図の如き穴をほり、土中大気の測定を１年半あまり継続しておこなっている。これを求めることはラドンの環境放射能への寄与を明らかにすることができる。校庭に下表に示した如く矩形の頂点に４つの穴をほり測定した例をまとめた。このように近い距離であっても大きな変動を示している。しかし再現性がないわけでなく、ウラン鉱床地帯で同一の穴では下表の如くよい一致を示している。

表１　校庭の土壌大気中のラドンの変動
穴の位置による差　矩形（70×73cm）の頂点に配置

月日	露出時間	No.1	No.2	No.3	No.4
10/4～20	4.951^d	23.3	9.7	48.9	36.2
10/20～25	4.990	55.8	53.3	77.5	80.4
10/25～30	4.840	70.8	54.2	62.5	65.1
10/30～14	5.274	56.7	34.4	62.4	71.2
11/4～9	4.899	57.8	50.5	28.2	106.8
11/20～25	5.049	72.6	75.7	83.4	84.0

表２　再現性の検討
大洞地区

露出時間	測定値 cpm	$\times 10^{-12}$ Ci
2.639^d	55301.0	4982
	53927.8	4858
	54442.1	4905

細口鉱中の露出　線源 2.076×10^{-8} Ci　容積 3800 cm^3

露出時間	測定値 cpm	$\times 10^{-12}$ Ci
1.847^d	1032.9	93.1
	1048.3	94.4
	1044.3	94.1

表３　オープンバイアル法によるラドンの測定例

露出場所	露出時間	cpm	LS中に溶解したRnの量 Ci
都内B氏の庭	0.375^d	11.3	1.02×10^{-12}
都内A氏の庭	0.354	11.1	1.00
化学実験室流し場	0.638	6.3	0.62
理学部屋上	0.958	5.8	0.57
〃 4階踊場	0.958	4.9	0.41

表４　ウラン鉱床風化土壌より放出するラドン
密閉　2650 cm^3　広口瓶

露出時間	cpm	LS中に溶解したラドン $\times10^{-12}$ Ci	バイアルをあげた温度における分配を用いた空気中ラドン
0.896^d	26.7	2.41	34.4×10^{-12}
0.895	23.3	2.10	30.7
0.897	28.2	2.54	37.3

ほりうちきみこ，むらかみゆきお

別にラジウム標準溶液を測定皿にとり細口瓶中にいれラドンをグロス出しめてオープンバイアル法を試みると大体やはりよい一致を示している。

LSにとけたものはgrowth decay curveを示しまたその崩壊曲線はあきらかに3.825日を示す。 またスペクトルもRaA, RaC′のα線のピークの生長が認められるので^{222}Rnであることは確認されている。

表3に示した如き場所にバイアルをおいて本法を試み、得られた測定値から積分計数法によっているので絶対崩壊率とみることが出来、LS中に溶解したラドンの放射能は表の如くであるがこれより大気中のラドン濃度の表示についてまだ解決されていない。 表4に示したのはウラン鉱床地帯の風化土壌(200g)を密閉容器にいれ、毎露出終了後に中の空気をまったくいれかえて求めたものである。 0.89日の露出でトルエン中に溶解したラドンの量、これと分配平衡にありとして計算した容器中のラドン量を示した。

また別にラジウム標準溶液の一定量を皿にとり(表5, A線源、B線源)容器中に入れ、LS中に溶解したラドンの濃度を求めるとⅢ欄に示した如くである。種々の時刻において取出してみるとラドンのbuild-up curveとはよく一致した増加状況を示している。 この捕促した量と^{226}Ra線源よりbuild-upするラドンの放射能をくらべてみると予想外に低い。ここでラドン放出は2πであるとして求めたものが最後の欄である。60%前後にしかならない。ラドンが容器の内壁にactive depositとしてつくものがあり、大気中の濃度は計算量より相当に下廻っていることを示唆している。

オープンバイアル法にとって表3にあげたような自然環境放射能レベルのものも容易にはかりうるが、問題はこのLS中に捕促されたラドンの濃度の表示についての考え方である。実際といかにあわせるかということで結論をえていない。同時におこなっているCNαトラック法による放射能測定の結果とあわせて報告する。

表5 ラドン生成量と露出時間の差によるLSへの溶解量

A線源(3.109×10^{-9}Ci 容量2050 cm³ 細口瓶)

露出時間	Ⅰ 測定値 cpm	Ⅱ ×10^{-12}Ci	Ⅲ 容器中ラドン ×10^{-12}Ci	Ⅳ 線源よりのビルドアップ放射能 ×10^{-12}Ci	Ⅲ/Ⅳ
0.208 d	31.1	2.8	32.5	57.6	57.5
0.292	43.4	3.9	47.2	80.0	58.9
0.417	63.1	5.7	67.2	113.1	59.5
0.563	71.4	6.4	82.3	150.6	54.6
0.583	77.4	7.0	84.8	155.9	54.4
0.583	76.9	6.9	87.2	155.9	55.9
0.708	99.6	9.0	111.8	187.3	59.7

B線源(2.076×10^{-8}Ci 容器サクションフラスコ 3800 cm³)

露出時間 d	Ⅰ 測定値 cpm	Ⅱ ×10^{-12}Ci	Ⅲ 容器中ラドン ×10^{-12}Ci	Ⅳ* 線源よりのビルドアップ放射能 ×10^{-12}Ci	Ⅲ/Ⅳ
1.2917	841.1	88.7	1449	4332	66.9
2.097	1472.3	133.0	2177	6557	66.4
3.042	2036.0	183.4	2931	8683	67.5

*同時に3本セットし、溶解し除去されたラドンの量は補正してある。

★ラドンのLS抽出, 液体シンチレーションカウンターに関する主な報告を参考にあげた。
1). 野口,村上:第17回日本化学会年会要旨集 2B07 (1964) 2) 野口;Radioisotopes 13 362 (1964)
3) 大橋,野口,村上:原子力誌 11 105 (1965) 4) 村上:衛生化学 20, 186 (1974) 5) 野口:Radioisotopes 24 745 (1975)
6) 城内,村上:温泉科学 27 73 (1976) 7) 本間,村上:Radioanal. Chem., 36 173 (1977) 8) 本間,村上:分析機器 15 227 (1977) 9) 城内,村上:温泉工学会誌 13 No.2 (1978) 印刷中 10) 城内,村上:温泉科学 29 No.2 (1978) 9月末刊

2A02　天然物試料中のU同位体および^{210}Poの定量について

（新潟大理）○檜本哲夫，本間　悟，佐藤浩二、外林　武

1．天然放射壊変系列のうちU系列を利用した地質学的研究が広く行なわれており、またU系列の中では^{238}U，^{222}Rn，^{210}Pb，^{210}Poの検出定量がしばしば行なわれており、近年では個々の定量よりもむしろ　同一試料内における親娘間の放射平衡の問題が注目されて来つつある。流動系においては、放射非平衡関係が成立しているのが常であり、固相においても閉鎖系以外は^{222}Rnの散逸や直接のα反跳現象により、親の^{238}Uと^{210}Pbや^{210}Poとの間には非平衡状態が成立している場合もしばしばみられる．これら長寿命を有する核種のうち^{210}Pbを除いてα放射性核種であり、それらの検出定量には．化学的に出来るだけ純粋にしたあと、薄膜状に析出させて出来るだけ自己吸収の少ない状態でαスペクトロメトリーすることにより行なわれる。しかしながら、分離操作とか測定線源作製時における目的核種の損失はさけられないため、目的核種とαエネルギーの異なるトレーサーの使用が望ましい。ここでは、まずはじめに^{238}U（＋^{234}U）と^{210}Poの間の平衡状態を調べるために、^{232}U（74Y）と^{208}Po（2.2Y）をトレーサーとして使用し、化学分離後電着又は自発析出により．α線測定用線源を作製し、αスペクトロメトリーにより^{238}U，^{234}U，^{210}Po量を、数種の含U鉱物について調べてみたので以下報告する。

2.3　<u>Poの自発析出の時間依存性</u>　Poのα線源作製のために従来より銀板上への自発析出が用いられているが、銀板表面の均一なものは得にくくかつ清浄な表面を得る為の研摩も容易でなく安価に希望のものを得ることは困難である．ここでは比較的容易に均一で新しい表面が得られ易い真空蒸着による銀薄膜を利用することにした、以前の報告[*]により0.1 N HCl溶液からの析出が良好であったので、^{210}Pbと平衡状態にある^{210}Poの0.1 N HCl溶液3 mlを、銀蒸着ステンレス板を組み込んだアクリル製析出槽へ注入し、超音波攪拌のもとでPoを自発析出させた、銀膜上のα放射能強度を析出時間について調べたところ120分以上でほぼ95%以上析出していることがわかったので以下では180分間析出させた。

<u>^{208}Poの作製と自発析出</u>　^{210}Poの定量のための^{208}Poトレーサーとしては、出来るだけ^{210}Poの少ないものが望ましい．このため$^{209}Bi(p,2n)^{208}Po$　反応を利用し（pn）反応を出来るだけ少なくするよう約20MeVの陽子でBiを照射し、更に生成した^{210}Poを減衰させるため約5年間放置後使用した．生成している^{208}Poの精製のために．照射Bi試料を混酸で溶解し、乾固後6N-HCl溶液と1.20%TBP-Dibutyl ettherで抽出したあと、conc.HNO_3で逆抽出し、赤外ランプ下で乾固後0.1N-HCl溶液とした．$^{210}Pb \beta\rightarrow {}^{210}Po$過程で生成したPoと$^{208}Po$が自発析出において同一挙動をとるかどうか確かめるため、ほぼ両方の放射能強度を等しくした溶液4種について銀膜上に自発析出させαスペクトロメトリーにより$^{208}Po/^{210}Po$放射能比を求

はしもとてつを，ほんまさとる，さとうこうじ，そとばやしたけし

めたところ計数誤差の範囲内で一致した結果が得られた。

Uの化学分離　試料をconc.HNO_3で加熱リーチングしたあと乾固し7:93(V/V) HNO_3溶液としたものを分析用試料溶液とした。溶液の一定量を分取し^{232}Uトレーサー溶液の既知量を加えたのち10mlに7:93(V/V) HNO_3で調節し、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$を20g溶解させ、酢酸エチル25mlでUを抽出、0.1N-HCl溶液で逆抽出後乾固し8N-HCl溶液にかえたのち陰イオン交換法でUを精製した。0.1N-HClでUを溶離後乾固し7:93(V/V) HNO_3 0.5mlにとかし、この溶液を0.2Mギ酸アンモニウム電解液に注入し、ステンレス陰極板上へUを電着した。電着板を灼熱後、Si(Au)でαスペクトロメトリーした。得られたスペクトルの一例を図1に示す。最初添加したスパイク^{232}U量とスペクトル上の^{232}U, $^{238,234}U$放射能強度の比較により試料中に含まれる^{238}U量と同時に$^{234}U/^{238}U$比を求めた

^{210}Poの化学分離　はじめにU分析に使用した溶液をそのまま0.1N-HCl溶液に変えて蒸着銀膜上へPoを自発析出させることを試みたが、不純物の析出が同時に起り、得られた線源からのαスペクトルの分離能が悪く^{208}Poと^{210}Poの分離が不可能であった。従ってPoの化学精製を考え、分析用試料溶液に既知量の^{208}Poトレーサー溶液を加えたあと乾固し、6N-HCl溶液から、^{208}Po作製時と同様TBP抽出により精製したあと蒸着銀板上へPoを自発析出させたものを線源として、αスペクトルの測定を行なった。αスペクトルの例を図2に示す。Uと同様に^{208}Po, ^{210}Poのピークから試料中の^{210}Po量を算出した。

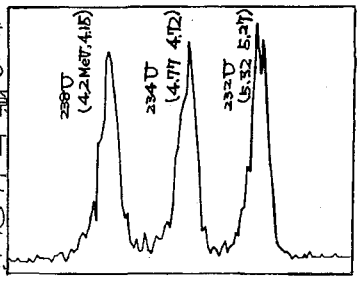


図1　Uのαスペクトル（人形石）

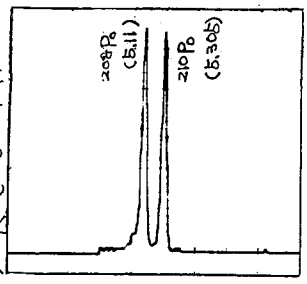


図2　Poのαスペクトル（リン鉱石 モロッコ）

結果について　得られた結果を下にまとめておいた。堆積物としてのリン灰ウランについて、人形石を除いて^{238}Uと^{234}U間にはほぼ放射平衡が成り立っているが、^{238}Uと^{210}Poの平衡はいずれも成立していないのみならず、人形峠鉱床のものを除いていずれも^{210}Po含量が低い値を示すことがわかる。このことは堆積年代が比較的新しいためか又は、鉱床が成立して後も、間隙水などの流入が引き続き起っているために平衡が乱されているためと考えられる。

試料（産地）		$^{234}U/^{238}U$	^{238}U(mg)/g鉱石	^{238}U(dpm)/g	^{210}Po(dpm)/g
リン灰ウラン1	（人形峠鉱床）	1.06±0.02	240±3	$(1.8\pm0.2)\times10^5$	$(1.1\pm0.1)\times10^6$
リン灰ウラン2	（倉吉鉱山）	0.99±0.01	343±5	$(24\pm0.03)\times10^5$	$(2.5\pm0.9)\times10^4$
リン灰ウラン3	（山口県桜井町）	1.19±0.06	20.5±0.7	$(1.54\pm0.05)\times10^4$	$(4.21\pm0.27)\times10^3$
リン灰ウラン4	（岐阜県端浪）	0.99±0.05	9.6±0.6	$(7.2\pm0.4)\times10^3$	$(7.71\pm1.1)\times10^2$
モナズ石	（福島県石川町）	1.06±0.05	12.0±0.4	$(8.97\pm0.03)\times10^3$	$(4.33\pm0.28)\times10^3$
人形石	（人形峠鉱床）	0.85±0.04	29.4±1.3	$(2.21\pm0.10)\times10^4$	$(1.49\pm0.06)\times10^3$
リン鉱石	（モロッコ）	1.01±0.02	14±1.6	$(1.03\pm0.12)\times10^4$	$(4.02\pm0.2)\times10^2$

*T. Hashimoto; Radiochem. Radioanal. Letters, 8, 25 (1971)

2A03　α線スペクトロメトリーによるJG−1中のウラン・トリウム・ラジウム同位体の定量

（東大理）　°小橋浅哉　富永健
（東大地震研）　佐藤和郎
（明大工）　佐藤純

【1】序　JG−1は，日本の地質調査所から出された花こうせん緑岩の地球化学的標準試料である。Ando et al[1,2]によって，その主成分・微量成分の分析データなどがまとめられている。K−Ar年代は，85m.y.と与えられている[1]。トリウムについての分析データは，11.5〜15.6 ppmの間にあり（平均値：13.5 ppm），非破壊γ線スペクトロメトリーによる定量の結果は，他の方法による結果と比較して有意の差は認められない。一方，ウランの分析データは，2〜5.0 ppmと幅があり（平均値：3.4 ppm），γ線スペクトロメトリーによる結果は，他の方法による結果に比べて大きい。岩石中のウランのγ線スペクトロメトリーによる定量は，^{226}Raと放射平衡にある^{214}Biあるいは^{214}Pbから放出されるγ線を測定することによって行なわれており，試料中において^{226}Raが^{238}Uと放射平衡にあるという仮定に基づいている。Sato and Sato[3,4]は，この方法をJB−1およびNBLの標準試料（phosphate）に適用してウランの定量を行なっているが，その分析結果は，他の方法による分析結果とよく一致している。我々は，JG−1が，トリウム系列・ウラン系列について放射平衡にあるかどうか検討する目的で，ウラン同位体（^{238}U・^{234}U），トリウム同位体（^{232}Th・^{230}Th・^{228}Th）・ラジウム同位体（^{226}Ra）の定量を行なった。

【2】実験　ウラン同位体・トリウム同位体・ラジウム同位体は，α線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法により定量した。α線スペクトルの測定には，シリコン半導体検出器を備えたα線スペクトロメーターを用いた。

<u>ウラン同位体・トリウム同位体の分析</u>　同位体希釈法のスパイクとして，$^{232}U-^{228}Th$トレーサーを利用した。トレーサー溶液の濃度は，重量分析により濃度を求めてあるウラン・トリウムの溶液を利用して検定した。

2gの試料を$HF-HNO_3-HClO_4$処理し，乾固後，残渣をピロ硫酸ナトリウム溶融し，分解した。ウランとトリウムを，水酸化物共沈，酢酸エチルによる抽出により，他の大部分の成分から分離し，イオン交換により相互の分離と精製を行なった。トリウムの線源は蒸発法により，ウランの線源は電着法により調製してα線スペクトルの測定を行ない，$^{234}U/^{238}U$・$^{230}Th/^{232}Th$・$^{228}Th/^{232}Th$放射能比を求めた。

次に，試料に$^{232}U-^{228}Th$トレーサーを加え，ウラン・トリウムの分離・精製・線源調製を行ない，α線スペクトルを測定し，^{238}U，^{234}U，^{232}Th，^{230}Th，^{228}Thの含有量を求めた。この測定からも，$^{234}U/^{238}U$・$^{230}Th/^{232}Th$放射能比を求めることができる。

<u>^{226}Raの分析</u>　同位体希釈法のスパイクとして，^{223}Ra（$T_{1/2}$=11.4日）トレーサーを用いた。このトレーサー溶液の濃度は，^{226}Ra標準溶液を用いて検定した。^{226}Ra標準溶液の濃度は，トリウム溶液中の^{224}Raを利用して決定した。^{224}Ra濃度は，トリウム溶液の濃度および

こばしあさや，とみながたけし，さとうかずお，さとうじゅん

$^{228}Th/^{232}Th$放射能比から求められる。

2gの試料に担体の硫酸バリウム（約100mg）を混合し，炭酸ナトリウム溶融した。融成物を水処理し，生じた不溶性の炭酸塩を沪別し，塩酸に溶解した。^{223}Raトレーサーを加えた後，硫酸で硫酸バリウムを沈殿させた。硫酸バリウム沈殿は，沪別し，焼いた後，炭酸ナトリウム溶融により炭酸バリウムとし，塩酸に溶解した。ラジウムとバリウムの分離は，陽イオン交換によった（Dowex 50×8カラムを用い，3M塩酸でバリウムを溶離後，3M硝酸でラジウムを溶離する）。この陽イオン交換を3回行なえば，ラジウムフラクションを蒸発して十分薄い線源を調製することができる。α線スペクトルから，^{226}Raの含有量を求めた。

〔3〕結果と考察　　結果を表に示す。表に示された誤差は，計数の標準偏差である。$^{228}Th/^{232}Th$放射能比が誤差の範囲で1であることと^{232}Thおよび^{228}Thの比放射能が^{228}Raの比放射能[3]に等しいことから，トリウム系列核種は，親核種の^{232}Thと放射平衡にあると考えられる。ウランの濃度（3.8 ppm）は，Ando et al.[1,2]がまとめたデータの平均値（3.4ppm）より約10%大きく，Rowe and Herndon[5]が遅発中性子計測によって得た値（3.6 ppm）に近い。^{238}Uと^{234}Uの比放射能には，差違が認められない。^{226}Raの濃度は，Sato and Sato[3]が非破壊γ線スペクトロメトリーにより得た値に一致している。^{226}Raの比放射能は，^{230}Thのそれに比較して有意の差は認められないが，^{238}Uおよび^{234}Uの比放射能に比べて大きい。^{230}Thの比放射能は，^{234}Uの比放射能の1.16±0.08倍である。本研究で得た，^{226}Raの比放射能が^{238}Uのそれより大きいという結果は，非破壊γ線スペクトロメトリーによるウランのデータが他の方法によるデータより大きくなっていることと合致している。

表　JG-1中のウラン・トリウム・ラジウム同位体の濃度と放射能比

元素	放射能比	濃度（ppm）	
		ウラン系列（eq.U）	トリウム系列（eq.Th）
U	$^{234}U/^{238}U$：1.05±0.03 1.02±0.03 } 1.04±0.02	^{238}U：3.75±0.13 ^{234}U：3.82±0.14	
Th	$^{230}Th/^{232}Th$：0.88±0.03 0.87±0.03 } 0.88±0.02 $^{228}Th/^{232}Th$：0.98±0.03	^{230}Th：4.43±0.25	^{232}Th：15.5±0.9 ^{228}Th：15.3±1.0
Ra		^{226}Ra：4.70±0.23 4.4±0.1*	^{228}Ra：15.3±0.3*

*）非破壊γ線スペクトロメトリーによる結果 3)

1) A. Ando et al., Geochem. J., 5, 151 (1971)　2) A. Ando et al., ibid., 8, 175 (1974)
3) J. Sato and K. Sato, ibid., 11, 261 (1977)　4) K. Sato and J. Sato, to be published
5) M. W. Rowe and J. M Herndon, Geochem. J., 10, 163 (1976)

2A04　^{226}Ra-^{238}U法による化石サンゴの非破壊年代測定

（金沢大・理）　小村和久　○桜井次郎　小西健二　阪上正信

数万年から20万年程度の化石サンゴの年代測定には、サンゴの生長時に取り込まれたウランから時間と共に生長蓄積する^{230}Th（$T_{1/2}=7.52\times10^4$ yr）を定量し、$^{230}Th/^{234}U$比から求める方法が広く行なわれている。これには試料に含まれるU及びTh同位体の定量が必要であり、ほとんどの場合αスペクトルによるこれら同位体の直接測定が行なわれている。この場合、試料から収率良くU、Thを分離し、良好なα線源を作成する必要があり、化学操作、電着、測定を通じての所要時間も長く、ある程度の習熟も必要である。そこで従来α測定により行なわれていた^{230}Th法の迅速化と簡便化をはかることを目的として、低バックグラウンドγ検出器を用いた非破壊年代測定を試みた。この方法は、γ線による^{230}Th、^{234}U、^{238}Uの直接測定は、事実上不可能なため、これらに代わってγ線を放出する^{214}Pb、^{214}Biから^{226}Ra量を、^{234}Thから^{238}U量を間接的に定量することにより、$^{226}Ra/^{238}U$比から年代を算出しようとするものである。

試料　^{226}Ra-^{238}U法による非破壊年代測定用試料として、喜界島及び南大東島で採取した現世サンゴ及び^{14}C法、^{230}Th法ですでに年代測定されている化石サンゴを用いた。これらをまとめてTable.1に示す。砂や泥などの夾雑物やアラレ石（aragonite）から方解石（calcite）への結晶形の変化は、誤まった年代を与える原因となるため、変色や変質を受けていない保存状態の良いアラレ石の部分を注意深く取り出すことが重要である。これをハンマーで砂粒大まで砕き、メノウ製乳鉢で≦100メッシュ程度の粉末にした後、ろかを用いて、50mmφの円盤状に固め、サランラップで包み、さらに薄いポリエチレンの袋に封入して、γ線測定試料（20~60g）とした。測定は、^{226}Ra-^{222}Rn…^{214}Pb-^{214}Biの放射平衡が成立後、開始しなければならないが、経験的には、一週間程度で十分であることがわかった。

Table.1.　現世サンゴ及び化石サンゴとその^{14}C、^{230}Th年代

Sample	Coral species	Suggested age	^{14}C date* (y)	^{230}Th date (y)	Geography	Stratigraphic unit	Reference
CK-M1	Acropola sp.	Present-day (coll. July 30, 1968)	———	———	28°20.3'N: 129°59.7'E Kikai-jima	Fore-reef slope 8m below MSL, off Sakamine	—
N2723	Goniastres sp.	Late Holocene	3950±90	———	28°18.6'N: 129°59.7'E Kikai-jima	Raised Coral Reef	(a)
CK-19	Favia sp.	Latast Pleistocene	———	41000±2000	28°18.6'N: 130°1.4E Kikai-jima	Araki Formation	(b)
GH-3	Hydrophora sp.	Late Pleistocene	27500±2000	———	25°49.5'N: 131°16.0'E Minami-daito-jima	Kaigumbo Formation	(c)
GH-1	Porites sp.	Late Pleistocene	> 37800	———	25°49.5'N: 131°16.0'E Minami-daito-jima	Kaigumbo Formation	(c)

* Half-life value of 5730 y is used.
(a) Y. Ota, H. Machida, N. Hori, K. Konishi and A. Omura, Geographical Rev. of Japan 51 109 (1978).
(b) K. Konishi, A. Omura and O. Nakamichi, Proc. second intern. coral reef symp. 2 109 (1974).
(c) K. Konishi, K. Komura and Y. Motoya, to be submitted to Proc. Japan Acad.

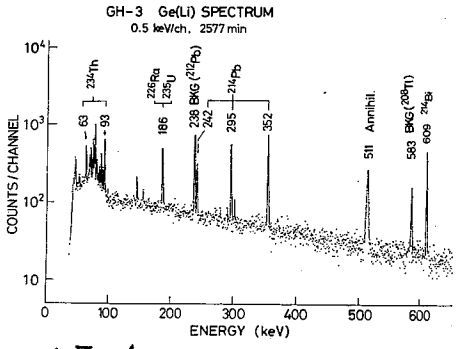
測定　試料中に含まれるウランは約3ppm、^{226}Raは、試料の年代により100g当り数dpm~100dpm程度と予想される。γ線測定には、鉄、鉛、水銀、無酸素銅を用いて十分な遮蔽を施したGe(Li)検出器（82cm³、相対効率16%）及び高純度Ge-LEPS（32mmφ×10mmt）を用いた。^{226}Raは、通常のGe(Li)により、^{214}Pb（295, 352 keV）及び^{214}Bi（609, 1120, 1764 keV）からのγ線を、^{238}Uは、LEPSにより、^{234}Th（63, 93 keV）からのγ線の測定により定量した。これら検出器に対する検出効率は、^{226}Ra用には、KCl及びNaCl粉末に一定量の^{22}Na、^{137}Csあるいは、U濃度既知のウラニナイトを加えて作成

こむらかずひさ・さくらいじろう・こにしけんじ・さかのうえまさのぶ

した線源を、また^{234}Thによる^{234}U定量には、線源内での自己吸収を考慮し、大理石($CaCO_3$)粉末にU_3O_8を加えて、形状、密度、質量吸収係数がサンゴ試料とほぼ同一となる模擬線源(20~60g)を作成して求めた。サンゴ試料のγ線測定は、試料当り、2~7日間かけて行なった。得られたGe(Li), LEPSスペクトルの例をFig.1, 2にそれぞれ示す。スペクトル解析により各ピークの面積を求め、検出効率の補正を行ない、^{226}Raおよび^{238}U量を求め、^{226}Ra/^{238}U比から年代を算出した。

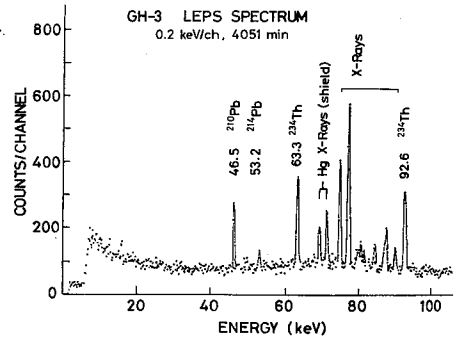
結果　正しい年代を得るには、^{230}Th, ^{226}Raの初期濃度及び^{234}U/^{238}U比の初期値を正しく見積る必要がある。Fig.3に、^{234}U/^{238}U比の初期値を1.15(海水中の^{234}U/^{238}U比)として、^{230}Th/^{238}U, ^{226}Ra/^{238}U比の初期値を変えた場合の^{230}Th, ^{226}Raの生長曲線を示す。これ迄に行なわれた現世サンゴ試料の分析(小村 1967,[1] 大村 1972[2])結果から^{230}Th/^{238}U比の初期値としては、~0.015が、また、^{226}Ra/^{238}U比の初期値も現世試料CK-M1やMooreら[3]の値から、0.015がほぼ妥当と考えられる。これらの初期値を用いて求めた非破壊年代測定の結果をTable.2に示す。この表からわかるように、N2723, CK-19, GH-1は、^{14}C法, ^{230}Th法の値と誤差の範囲で一致しており、GH-3については、^{14}C法よりはるかに古い値となった。地質学的には、GH-1とGH-3は、同一層に属しており、γ測定の値が妥当と思われる。

以上の結果、γ測定による化石サンゴの非破壊年代測定は、十分実用性があると考えられる。試料の前処理は、粉砕と線源の作成だけでよく、十分遮蔽した測定室を用いれば、4~5日で1試料の測定ができるため、所要時間も少なく、再現性も良い。また、化学処理を一切行なっていないため、試料の化学変化もなく、非破壊測定後、他の研究にそのまま使用できるなど、多くの利点がある。



▲Fig.1

▼Fig.2



▼Fig.3

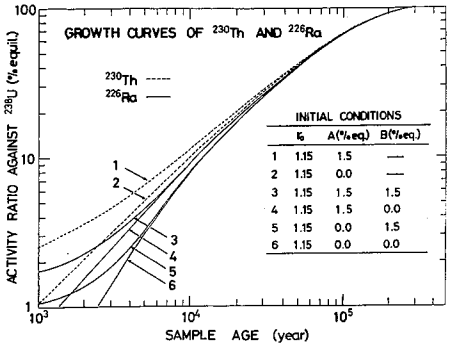


Table.2. ^{226}Ra-^{238}U 年代

Sample	Weight (g)	^{238}U (ppm)	^{238}U (dpm/g)	^{226}Ra (dpm/g)	^{226}Ra/^{238}U Activity ratio (% equil.)	Estimated Age (x 10^3y)
CK-M1	42.8	3.66±0.18	2.69±0.12	0.037±0.014	1.4±0.6	0
N2723	49.2	2.80±0.15	2.06±0.11	0.079±0.012	3.8±0.6	4.2±0.8
CK-19	48.5	2.64±0.13	1.94±0.09	0.777±0.041	40.1±2.8	48 ± 8
GH-3	37.1	2.71±0.22	1.99±0.16	1.42 ±0.02	71.3±5.8	110 ± 14
GH-1	54.0	3.14±0.12	2.31±0.12	1.61 ±0.04	69.7±4.0	105 ± 11

(1). K. Komura and H. Sakanoue, Sci. Rep. Kanazawa Univ. 12 21 (1967)

(2) A. Omura, Trans. Proc. Palaeont. Soc. Japan, N.S 101, 271 (1976)

(3). W.S. Moore and S. Krishnaswami, E.P.S.L. 15. 187 (1972)

2A05　^{210}Pb法による堆積速度決定における問題点

大放研○恵　和子，金沢大理　阪上正信

1．はじめに　昨年本大会において，大阪湾の堆積物については^{210}Pb法により表層部の堆積速度を直接求めることができるが，諏訪湖の堆積物については^{210}Pbの含有量は比表面積の変化にも依存し，^{210}Pb法により堆積速度を直接求めることができないことを報告した。今回は，水島湾および木崎湖の^{210}Pb含有量，比表面積，Mn，Fe，Ca，K，Cu，Crの含有量の深度変化を，また，諏訪湖，水島湾，木崎湖における堆積物の比表面積の変化の原因を調べ，そして^{210}Pb含有量を比表面積により補正したのち堆積速度を求め，結果を得ることができたので報告する。

2．^{210}Pb含有量　乾重量4～40gの堆積物をプラスチック容器に積めGe(Li)検出器(16mmφ×512mm)を用いてγ線スペクトルを測定し46.5keVの光電ピークから^{210}Pb含有量を求めた。水島湾の堆積物における^{210}Pb含有量の深度変化をFig.1の●印で示す。但し^{226}Raの寄与はさし引いている。^{210}Pbの含有量は諏訪湖におけると同様に深度に対して指数函数的な減少を示さず10～20cmの深さで増加している。木崎湖の場合も15～20cmの深さで増加を示した。

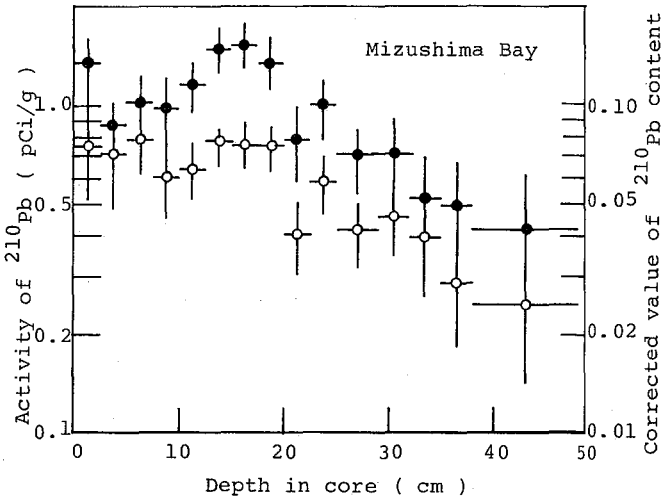


Fig. 1

3．比表面積　乾重量2～6gの試料について低温窒素ガス吸着法により比表面積を測定した。水島湾における比表面積の深度変化をFig.2において●印で示しているが10～25cmの深さで大きい値を示

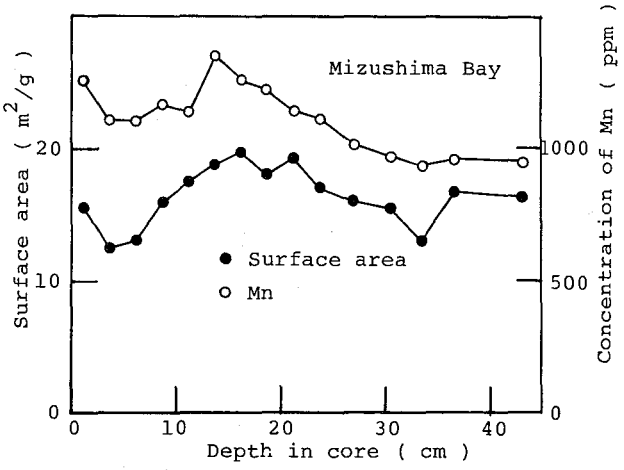


Fig. 2

めぐみ　かずこ，　さかのうえ　まさのぶ

し，また，木崎湖においても15～20cmの深さで大きい値を示した。

4．Mn，Caの含有量　乾重量1gの試料について原子吸光分析によりMn，Caなどの含有量を調べた。水島湾の堆積物におけるMnの含有量の深度変化をFig.2において○印で示す。Mnの含有量は比表面積とよい相関を示し，一方，Caの含有量は比表面積が大きい深さにおいて小さくなる傾向を示した。

5．石英，長石の含有量　堆積物の比表面積の変化の原因を調べるためにX線分析法によって含有鉱物の深度変化を調べた。いずれの試料についても石英長石，ハロイサイトなどのピークがあきらかに認められ，石英，長石の含有量は顕著な変化を示した。諏訪湖堆積物における石英長石の含有量の深度変化をFig.3に例示する。石英の含有量が大きく長石の含有量が小さい深度で比表面積が大きくなっている。長石は石英に比べて風化され易く早く粘土化し風化の進んだ土壌では長石の含有量が小さく石英の含有量が大きくなる。従って，石英の含有量が大きい堆積物は細かい粒径の土壌が多く，比表面積が大きいと考えられる。Caの含有量が大きい深度では長石の含有量が大きく，長石によるCaが多いことがわかる。

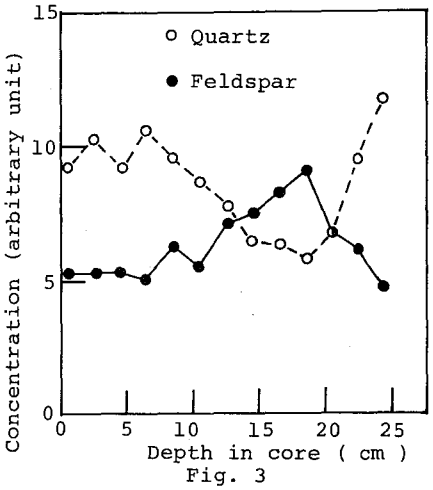


Fig. 3

6．堆積速度　諏訪湖堆積物における^{210}Pbの含有量は20cm以深で急激な増加を示すため20cm以浅についてFig.4に示すように比表面積あたりの^{210}Pbの値を用いて堆積速度0.39 cm/yearを求めた。20cm以深においては比表面積平方あたりの^{210}Pb値がFig.4の●印で示すように0.39 cm/yearの直線とよく一致した。比表面積の平方当りの^{210}Pbの値が比表面積当りの^{210}Pbの値に合致するのは20cm以深において比表面積と同様にMnの含有量も大きくなったためと考えられる。Fig.1の○印で示すように水島湾についても比表面積当りの^{210}Pbの値を用いて堆積速度を求めた。

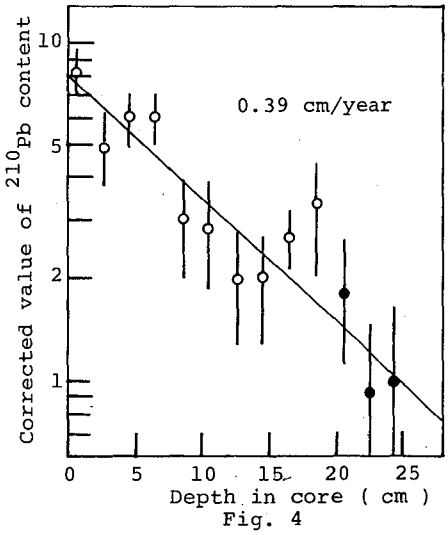


Fig. 4

7．結語　従来，^{210}Pbは水中において直に沈澱し水底に達すると考えられていたが，今回の実験により，^{210}Pbは土壌粒子や水酸化マンガンなどと共に沈降すると考えられた。^{210}Pb法により堆積速度を求める場合，^{210}Pbの含有量について，Mnの含有量を考慮したうえで比表面積で補正することが提案された。

水島湾，木崎湖の堆積物を提供して下さった神戸大の安川光已教授に，また，諏訪湖の堆積物を提供して下さった名古屋大水圏研の西村亜弥氏に厚く感謝致します。そして，X線分析に際し便宜をはかって下さった大放研の岡崎氏に謝意を表します。

2A06　ベンゼン合成によるC－14年代測定

（金沢大・理）　阪上正信　五十嵐一雄　佐藤充子○島崎克彦

C－14年代測定法において、従来歴史的には、固体炭素が、さらに近来は、わが国では、比例計数管によるガス計測法が用いられてきた。しかし、試料からベンゼンを合成し、液体シンチレーション計測を行う方法は、小容量で多量のC－14を測定系に持ち込むことができ（C_6H_6 約15mlがC_2H_2 7.5l, CO_2 15l STPに相当）取り扱いも便利で、低バックグラウンド液体シンチレーション測定装置の進歩により将来性のある方法である。ただし、本法には、合成法とその収率に問題もあるが、一昨年より、金沢大低レベル放射能実験施設で、これらの検討を始め、現在までに、炭酸塩については、かなりの試料についての年代測定を行なったので報告する。

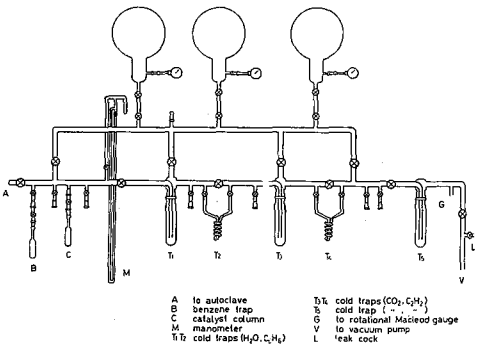


Fig. 1　APPARATUS FOR BENZENE SYNTHESIS

1．ベンゼン合成装置と合成法；　Fig. 1に示す装置を設置し、Fig. 2の諸過程を経て、ベンゼンを合成する。現在までは、$CaCO_3$の化学形の貝殻、サンゴ等を原試料としたが、木材等については、燃焼発生後の精製CO_2から直接にLi_2C_2を経ての合成を計画している。

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$\text{(I)}\quad CaCO_3 + HClO_4\ (\text{or } H_3PO_4) \rightarrow CO_2$$

$$\text{(II)a}\quad 2CO_2 + 10Li \rightarrow Li_2C_2 + 4Li_2O$$

$$\text{(II)b}\quad Li_2C_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2LiOH$$

$$\text{(III)}\quad 3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

Fig. 2 Reaction Process for Benzene Synthesis

2．収率向上のための諸条件の検討；$CaCO_3$からCO_2発生の段階でりん酸を用いると、不溶性のりん酸カルシウムが、生成し、充分なCO_2発生を妨げるので、過塩素酸を用い、Fig. 3の段階(I)に示すように高収率を確保し得るようになった。また、$CO_2 \rightarrow Li_2C_2$の段階(II)でも同図L－16以後の実験結果のように、800°C以上加熱、冷却後も2時間以上加熱を続け、収率の向上を得た。さらに段階(III)の反応の収率は、触媒V_2O_5（NH_4OH溶液にV_2O_5を溶解、アルミナNeobead Dに吸着）の添加とその活性化の条件（真空中で300°C数時間加熱）が影響する。これらの結果、50g $CaCO_3$から少なくともC_6H_6 5ml以上（収率73%以上）を確保

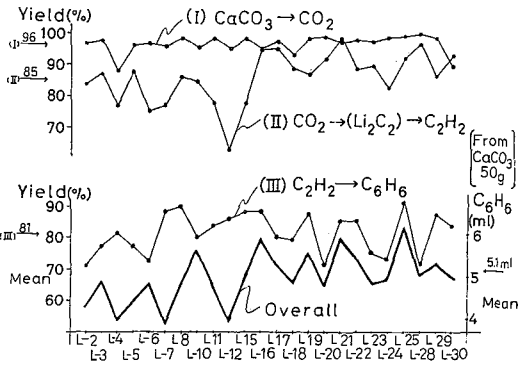


Fig. 3 Chemical Yields for Each Process

さかのうえ　まさのぶ　いがらし　かづお　さとう　まさこ　しまざき　かつひこ

し得るようになった。

3，測定方法等の比較；シンチレーターとしては，当初は，溶媒キシレン500mlに第1溶質butyl－PBD 5g，第2溶質PBBO 0.5gを溶かしたものを用いた。測定は，厚カラウム20mlバイアルに，合成C_6H_6（4～6ml）と，シンチレーター溶液を加え，全量20mlとしたもの，または，50mlテフロン容器に[試料ベンゼン＋非放射性ベンゼン]10mlとシンチレーター溶液40mlを加えて測定した。測定装置には，後者の場合は，Aloka LSC－800（京産大）を利用したが，他は，20mlバイアルで，Aloka LB－1（福井衛研），Aloka LSC－671（金沢大・生化）を利用した。B.G.は，各々，10.1，2.3，29.1 cpm，検出効率も考慮したFOM（S/B^2）は，各々，120，241，54となりAloka LB-1による測定が最適なので，これにより年代測定を行った。なお，シンチレーターについては，PBBOの入手困難のため，あらたにbutyl－PBDのみを溶質とし，トルエン溶媒のものも使用した。これは，バイアルカリ光電管の開発によりbutyl－PBDの発光波長（367nmにピーク）のような低波長側でも量子効率は，より長波長側（PBBOを添加すると401nm）と大差なくなり，第2溶質の添加を必要としないと考えたからである。

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \longrightarrow t = \frac{5730}{0.693} \ln \frac{A_0}{A}$$

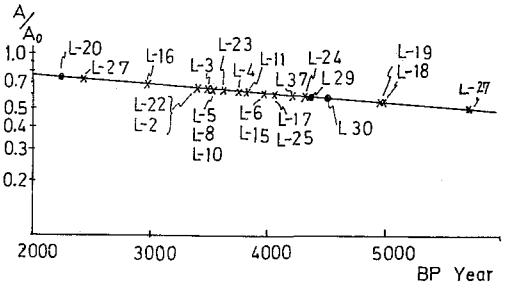


Fig.4 The Activity Ratios of Samples to NBS standard and Estimated Ages.

3，年代測定結果；年代測定の基準として，NBSシュウ酸からもC_6H_6を合成し，その比放射能を測定した。試料として用いた南西諸島喜界島の各地点で採取された化石サンゴ試料および考古学的に有意義な日本海側の貝塚から採取したイシガイ，ヤマトシジミなどより合成したC_6H_6の比放射能をNBS標準の比放射能と比較した比が，Fig. 4である。このようにして求めた年代のうち，喜界島試料のうち中熊測線より採取されたものの結果を，同測線の断面図と併に，Fig. 5に示す。貝塚試料の採取場所等をFig. 6に示す。上山田貝塚のものは，試料約60gを0.1N HClで表面処理（約15%減量）したものを，粉砕して，それからベンゼンを合成した。3試料についての年代は，シンチレーターを変えた場合も含めいずれも4300～4400年（計数統計誤差による標準偏差約4%）前後となり考古学的に発掘品から推定される時代である縄文時代として妥当であった。一方，月影遺跡については，試料により測定年代が，ばらつくためなお検討を要することとなった。

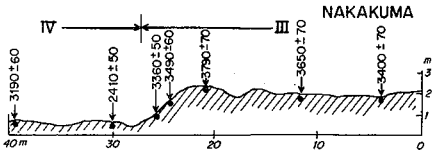


Fig.5 Examples of Coral Sample Age and their Locations

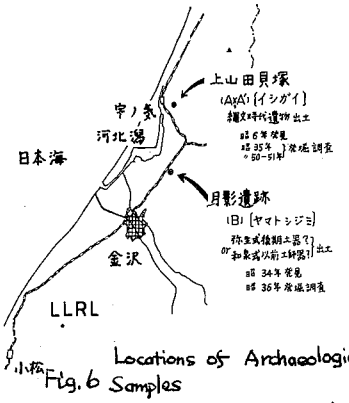


Fig.6 Locations of Archaeological Samples

2A07 硫酸バリウムによるThの共沈

(理研)○安部静子
(Darmstadt工科大学) K. H. Lieser

$BaSO_4$はSrやRaとばかりではなく，種々の陽イオンや陰イオンと共沈することが知られている。このことは，すでに排水処理などに応用されているが，未だ，共沈機構は明らかではない。ここでは$BaSO_4$によるThの共沈に関して得られた知見を報告する。

$BaSO_4$のつくり方はつぎのようである。

General Procedure of Coprecipitation

30 ml of dil. H_2SO_4(Th^{4+}, K^+)
- boiling
- 1 ml of 0.485% $Ba(NO_3)_2$
- boiling for 1 min.
- 1 ml of 0.485% $Ba(NO_3)_2$
- cooling for 30 min.
- filtration

Filtrate: counting

Precipitate:
- washing with 0.5% H_2SO_4
- dissolution in DTPA soln.
- counting of radioactivity

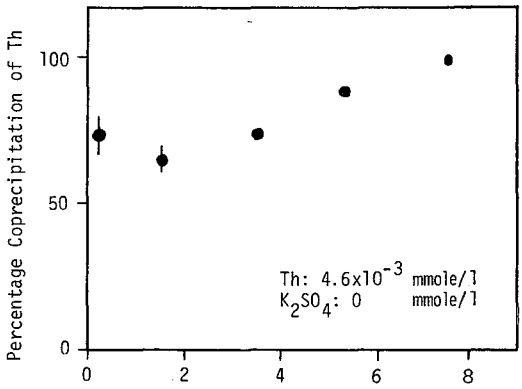


Fig.1 Effect of the Concn. of H_2SO_4 on the Yield of Th

1) Th共沈率へのH_2SO_4濃度の影響

図1に示すように，7.5N H_2SO_4から，100%のThが共沈するが，H_2SO_4濃度が低くなるに従い，Thの共沈率が低下する。以後の実験は，すべて1.5N H_2SO_4で行われた。

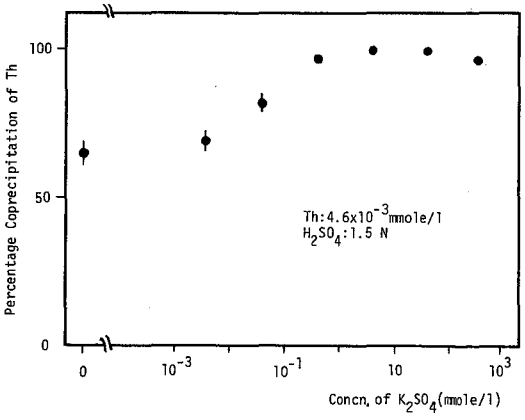


Fig.2 Effect of K_2SO_4 on the Yield of Th

2) Th共沈率へのK_2SO_4濃度の影響

1.5N H_2SO_4にK_2SO_4を加えていくと，図2に示すようにThの共沈率が増加する。

3) Th共沈率へのTh濃度の影響（K_2SO_4:57.4 mmole/l）

Th濃度が0.09 mmole/l以下では，Thは100%共沈するが，Th濃度が高くなると急速に共沈率が低下する。しかしThの絶対量は徐々に増加する。

あんべ しずこ
安部 静子，K. H. Lieser

4) K共沈率へのK_2SO_4濃度の影響

1)〜3) まではThの共沈について述べたが，Kの共沈率もK_2SO_4濃度が増大するに従い減少するが，絶対量は増加する。

5) K共沈率へのTh濃度の影響

図3に示すように Kの共沈率はTh濃度が増すと高くなる。2)〜5) の結果より ThとKの共沈には，相関関係が見られる。そこで，溶液中のK/Th（モル比）に対する，共沈したK/Thの関係を図4に示した。溶液中のK/Th が 30〜500 の領域では$BaSO_4$中のK/Th がほぼ2となっている。

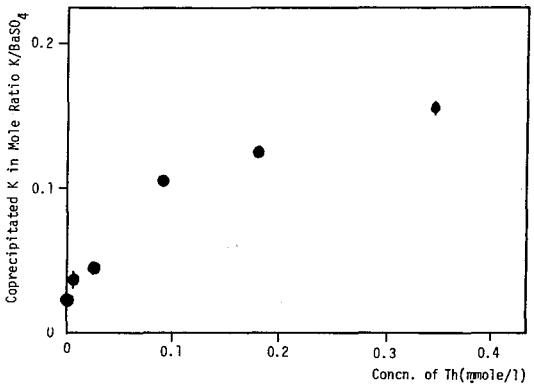


Fig.3 Influence of Th Concentration on the Yield of K

6) KとThの結晶内分布

$BaSO_4$の結晶内部でKとTh がどのように分布しているかを，結晶を段階的に溶解して調べた。結果を図5に示す。Kは結晶の表面でやや高い値を示しているが，内部では均一に分布しており K/$BaSO_4$は 0.33である。Th は結晶の核近くで減少しているが，Kと同様に，ほぼ均一に分布し Th/$BaSO_4$は 0.16 である。これより結晶内部で K/Th=2 の関係が保たれている。

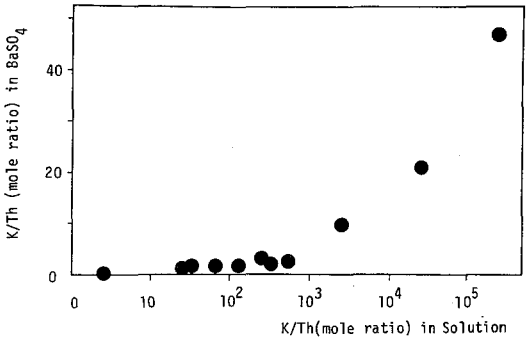


Fig.4 Correlation between K/Th in $BaSO_4$ and in Solution

7) 粉末X線回折の結果

KとTh を 2：1 で含む$BaSO_4$ のX線回折を行った。次のことが観測された。

i)純粋な$BaSO_4$ と比較して回折線が広角にシフト。

ii)新しい回折線は観測されない。

iii)回折線がブロード

iv) 400℃ で6時間加熱したら鮮明になった。X線回折の結果より，ThやKはBa を置換して混晶をつくっていると考えられる。また単位格子が小さくなっているが，イオン半径の小さいTh がBa を置換しているためと考えられる。KとThが，結晶内でほぼ均一に2：1 で分布していることから，次のように

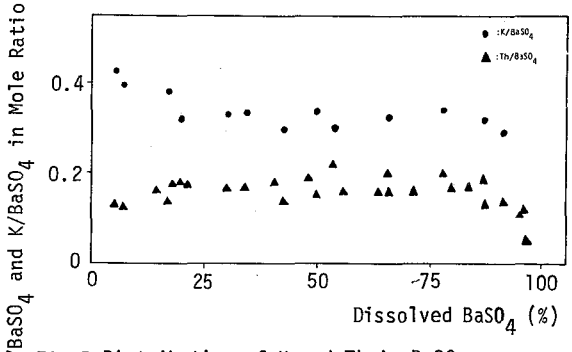


Fig.5 Distribution of K and Th in $BaSO_4$

$$2K^+ + Th^{4+} = 3Ba^{2+}$$

K2原子とTh 1原子が3原子のBa を置換し，混晶となっているものと考えられる。

2A08　Np(III)の調製におけるNp濃度の影響

（東北大・工）井上 泰・杤山 修・○篠原 伸夫

（緒言）　酸性水溶液中でのNp(III)の調製は、マクロ量（^{237}Np）については白金黒触媒下での水素還元や電解還元等により可能であることが、吸光光度法により確認されているが[1]、トレーサー量（^{239}Np）については一般に困難であると考えられている[2]。ここでは、TTAによる溶媒抽出法をもちいてNp(III)とNp(IV)を弁別することにより、白金黒触媒下での水素還元によりNp(III)が調製できるかどうかを、過塩素酸酸性溶液中で、Npの濃度を10^{-3}から10^{-15}Mまで順次変化させて検討した。この結果、Np(III)が生成する割合は、Npの濃度に著しく依存することが明らかとなった。

（実験）　Npは、10^{-3}M以上の濃度範囲では^{237}Npのみを用い、そのα放射能を測定することにより、これ以下の濃度範囲では^{237}Npにトレーサーとして^{239}Npを加えて用い、そのγ放射能を測定することにより[3]、分配比等を算出した。水素還元－溶媒抽出装置の概略を図1に示す。

（結果・考察）

①^{237}Np(III)の空気中の酸素による酸化速度

^{237}Np（2.2×10^{-3}M）を吸収セル中で水素還元し、光度法により3価を確認したのち、この溶液を空気中にさらして、その吸収スペクトルの時間変化を調べた。図2。この結果、

$$-d[Np^{3+}]/dt = d[Np^{4+}]/dt = k[Np^{3+}]$$

$$k;\ 6.8\times10^{-3}\ min^{-1}$$

であり、Np(III)は空気中で極めて不安定であることがわかった。

②Np(III,IV)のTTA抽出

Fe^{2+}で調製[4]した^{239}Npの分配比は、図3曲線①に示すように、TTA濃度のほぼ4次に依存し、TTAの濃度が0.5Mのときの抽出率は、ほぼ100%である。一方、10^{-3}MのNp(III)は0.5MのTTAによって全く抽出されない。従って、本法によってNp(III)とNp(IV)の弁別が可能

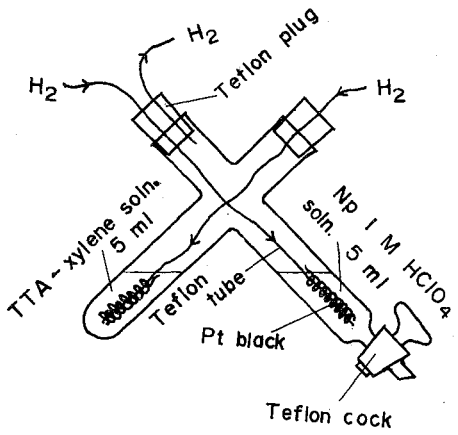


図1. 装置

還元時間 1h，抽出時間 30min

いのうえ やすし・とちやま おさむ・しのはら のぶお

である。

白金黒触媒下で還元した1.62×10^{-6} Mのネプツニウムの分配比は、同図曲線②に示すようなTTA濃度依存性を示す。Np(III)は、濃度が低くても、10^{-3} Mの場合と同じように抽出されず、かつ、水相にはNp(III)とNp(IV)のみが共存すると考えて、この結果より全ネプツニウム濃度に対するNp(III)の割合を計算すると、表1のようになる。これより、Np(III)生成率に及ぼすTTA抽出の影響は、高々10%にすぎず、ほぼ無視してさしつかえないと考えられる。

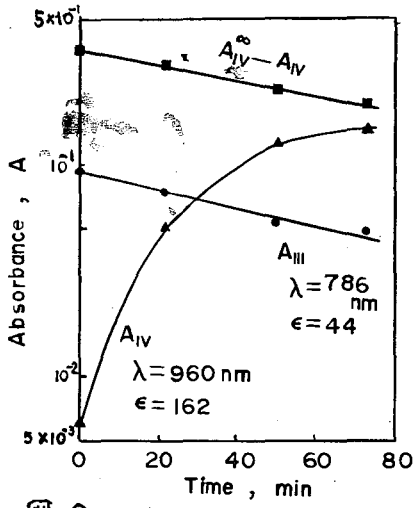


図2 Np(III)の吸光度時間変化

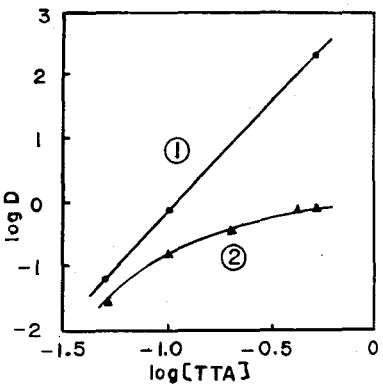


図3 ①^{239}Np(IV)-TTA抽出 $[HClO_4]=1M$, $[FeSO_4]=2\times10^{-2}M$

② Np(III)生成率に及ぼすTTA濃度の影響 $[Np]=1.62\times10^{-6}M$

表1. Np(III)の生成率

[TTA], M	0.5	0.4	0.2	0.1	0.05
Np(III)生成率, % $\frac{[Np(III)]}{[Np(III)]+[Np(IV)]+[Np(IV)]_0}$	56	61	67	68	50

$[Np]=1.62\times10^{-6}$ M

③ Np(III)生成率に及ぼすNp濃度の影響

Np濃度を10^{-3}～10^{-15} Mの間で変化させて還元抽出を行なって、Npの生成率を求めた結果を図4に示す。この図から、Np(III)が生じる割合は、明らかにNp濃度に依存し、Np濃度が低くなるにつれて低下することがわかる。すなわち、水素還元法によるNp(III)の調製は、Np濃度が10^{-3} M以上では定量的に行ないうるが、それ以下の濃度においては濃度が減少するにつれて困難となり、トレーサー量ではほとんど不可能であると言える。

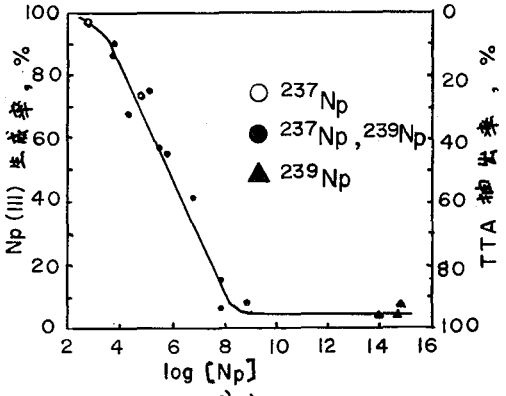


図4 Np(III)生成率 [TTA]=0.5 M

（文献）

1) R.Sjoblom and J.C.Hindman, J.Am.Chem.Soc., 73, 1745 (1951)
2) J.Duplessis and M.Gentet, Radiochimica Acta, 21, 21 (1974)
3) 井上・栃山・濱島, 第21回放射化学討論会講演予稿集 1B17 (1977)
Y.Inoue, O.Tochiyama and S.Hamashima, Intern.J.Appl.Radiation and Isotopes, in press
4) Y.Inoue, O.Tochiyama and N.Shinohara, Technology Reports, Tohoku Univ., 42(2) 387 (1977)

2A09 カプリコートとTTAをもちいるネプツニウム(V)の溶媒抽出

(東北大・工) 井上 泰・○栃山 修・小田 勲

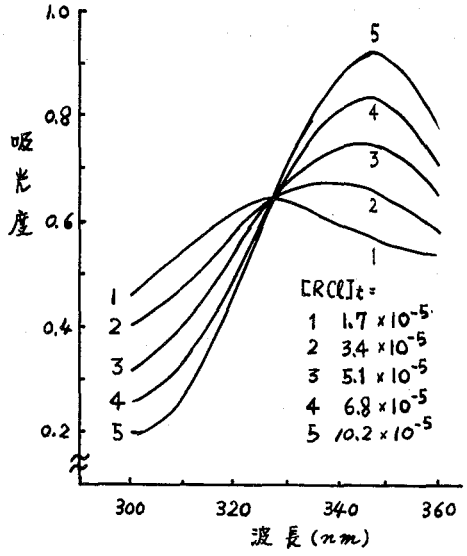
ネプツニウムの五価は，最も安定なネプツニウムの原子価状態であるばかりでなく，五価のアクチニド元素のうちで最も安定であるという点で，化学的に興味深いものである。五価のアクチニドは一般に非常に抽出されにくいとされており，Np(V)の溶媒抽出についてもあまり報告されていない。我々は，最近抽出剤として注目されている長鎖アルキルアンモニウム塩をTTAと共にもちいるとNp(V)が有効に抽出されることを見出したのでここに報告する。

(実験) Np(V)は^{243}Amからミルキング[1]して得た^{239}Npを5価に調製[2]して用いた。抽出はふた付試験管中で体積比を1:1として30分振とう，分配比は各相のγ放射能より算出した。四級アンモニウム塩はドータイトより購入したカプリコート(トリ-n-オクチル(又はデシル)メチルアンモニウムクロライド，平均分子量442)(RCl)をそのままキシレンで希釈して用いた。非水滴定[3]によるカプリコート含量は88.0%であった。水相のpHは一定量の酢酸(HA)に適当にアンモニアを加えて調節した。

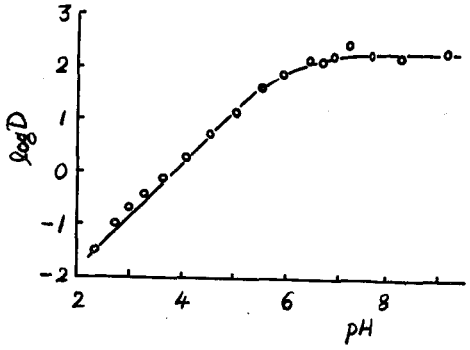
(結果)(1) カプリコートとTTA(HT)の相互作用：キシレン中に両者をとかし水相とふりまぜると，キシレン中のTTAの紫外吸収スペクトルはカプリコート濃度，pH，塩濃度に従って第1図のように変化する。347nmの吸光度変化を解析して次の値を得た：

$$\log K_{Cl} = -1.36 \pm 0.10 \quad 但し\ K_{Cl} = \frac{[RT]_0[H^+][Cl^-]}{[RCl]_0[HT]_0}$$

$$\log K_A = 2.1 \pm 0.2 \quad 但し\ K_A = \frac{[RT]_0[HA]^2}{[RA{\cdot}HA]_0[HT]_0}$$



第1図 TTAの吸収スペクトルに対するカプリコート濃度の影響
$[HT]_t = 5.9\times10^{-5}$, $[NaCl] = 4.0\times10^{-2}$
pH 5.6 ($[HA]_t = 1.0\times10^{-2}$)



第2図 Np(V)の分配，pHの影響
$[HT]_t = 1.0\times10^{-2}$, $[RT]_t = 8.8\times10^{-3}$
$[HA]_t = 5\times10^{-2}$

いのうえ やすし・とちやま おさむ・おだ いさお

すなわちとくに高い塩濃度で実験を行わない限り，pH2.5ではほぼ定量的にRTが生成していると考えることができる。

(2) Np(V) の分配に対するpH，試薬濃度の影響：第2~4図はpH，$[RT]_0$，$[HT]_0$ のどれか一つを変数として Np(V) の分配を検討した結果である。但しRTは予め既知量のRClと少過剰のHTをキシレンにとかし，これとHTに対し少過剰のNaOHを含む水相をふりまぜてキシレン相を得て使用した。log D のpHに対する変化は勾配1と0の部分の合成より成っており，NpO_2^+ イオンの電荷を中和するのに，T^- イオンが寄与していることが推定できる。また log D の $\log[RT]_t$ に対する変化は勾配2の直線であるので2個のRTが抽出種に含まれていると考えることができる。一方 log D の $\log[HT]_{added}$ に対する変化は些か不明瞭で1以下の勾配の上昇部と平坦又は下降の部分が見られる。これは T^- が NpO_2^+ を電荷中和している他に，T^- 濃度が高い時に水相中の錯生成が無視できなくなる為と思われる。[4]

$\log\beta_1 = 2.89$，$\log\beta_2 = 5.48$

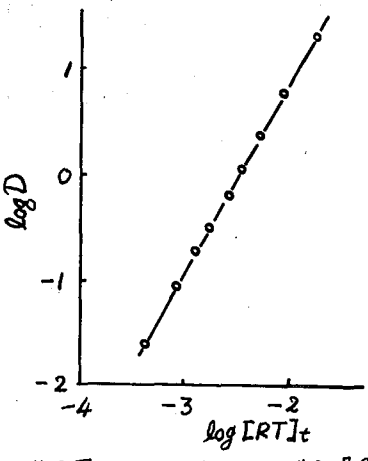
但し $\beta_n = [MT_n^{1-n}]/[M^+][T^-]^n$，$M^+ = NpO_2^+$

従って Np(V) の分配は

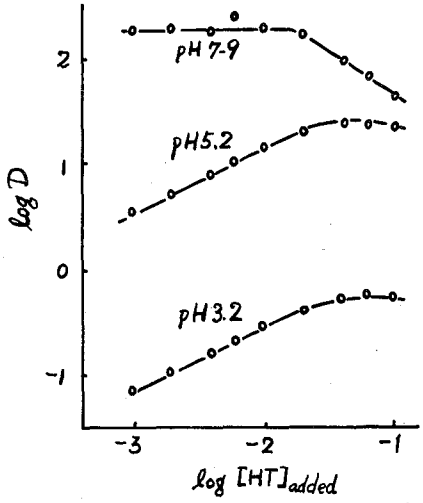
$$D = [MT\cdot 2RT]_0 / [M^+](1+\beta_1[T^-]+\beta_2[T^-]^2)$$

として示すことができる。

(3) 結論：カプリコートのみ，TTAのみでのNp(V)の分配比は 10^{-2} 以下であるから，この系は著しい協同効果を示しており，条件を選べば Np(V) に対して 10^2 程度の分配比を得ることができる。しかしながら，試薬同志の相互作用があるので，カプリコートに対しTTAを過剰に用いる必要があり（逆の場合にはRT生成により T^- 濃度が著しく低くなる為），更にTTA濃度の増加は水相での錯形成を伴うので，最適抽出条件を求める際に十分な考慮が必要である。



第3図 Np(V)の分配，RT濃度の影響
$[HT]_t = 0.10$
pH 5.1 ($[HA]_t = 5\times10^{-2}$)



第4図 Np(V)の分配，TTA濃度の影響
$[RT]_t = 8.8\times10^{-3}$，$[HA]_t = 5\times10^{-2}$

1) C.W.Sill, Anal.Chem. 38, 802 (1966)
2) Y.Inoue, O.Tochiyama, J.inorg.nucl.Chem. 39, 1443 (1977)
3) C.W.Pifer, E.G.Wollish, Anal.Chem. 24, 300 (1952)
4) C.Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", p291, Verlag Chemie, Germany (1971)

2A10　逆抽出法によるポロニウムの溶存状態に関する研究（その2）

（静岡大．理）○菅沼英夫・波多江一八郎

〔緒言〕　これまでにポロニウムの溶存状態について，過塩素酸および硝酸溶液系について研究してきた。今回は塩化物溶液系について，前回報告したようにジチゾン四塩化炭素溶液を用いて逆抽出法によりポロニウムの溶存状態に関する知見を得ることを目的とする。塩化物イオンは一般的に錯形成能が高いので，水溶液中では加水分解反応のほかにポロニウムと塩化物イオンとの反応を考慮する必要がある。

〔実験〕　一定量の ^{210}Po（3N HNO_3）を一定濃度のジチゾン四塩化炭素溶液（H_2Dz-CCl_4）で抽出し，ポロニウムの標準溶液を調製した。その1mlを種々のpH値をもつ10mlの塩化物系水溶液（1M (H.Na) CL）と分液ロート中で一定時間ふり混ぜた。最初および分配平衡成立後の有機相から500μlを分取してその放射能を測定し分配比（D）を求めた。水相のイオン強度は常に一定になるように調製し，分配平衡成立後の水相についてpHを測定した。なお実験に用いた水試薬器具等は極力不純物を含まないように注意を払った。

〔結果と考察〕

(1) 分配平衡に要する振とう時間―― 振とう機を用いて実験を行なった。水相が1M HCL，1M (H.Na)CL (pH 5.10)のいずれにおいても平衡成立には20分を要したので以下の実験では振とう時間を30分とした。

(2) 有機相中のジチゾン濃度の分配比に対する影響―― Fig.1，Fig.2にみられるように1M HCL，1M (H.Na)Cl (pH 5.10)の溶液において，$\log[HR]_{org}$ の $\log D$ に対するプロットはいずれも傾き2の直線関係にあることがわかる。このことから抽出化学種はいずれの場合もポロニウム原子とジチゾン残基とが1：2の組成比をもつものであることを示している。

―― ポロニウムは（4価が2価および6価に比較し安定であるので）4価として存在していると考えられるので，ポロニウムの加水分解反応および塩化物イオンによる反応の平衡は，

$$Po^{4+} + m\cdot H_2O + n\cdot Cl^- \rightleftharpoons Po(OH)_m(Cl)_n^{4-m-n} + mH^+$$

で表わされ，またジチゾンとの錯形成反応は，

$$Po(OH)_m(Cl)_n^{4-m-n} + 2HR_{(org)} \rightleftharpoons \sum_{m'=0}^{2}\sum_{n'=0}^{2} PoR_2(OH)_{m'}(Cl)_{n'(org)} + (2-m+m')H^+ + (n-n')Cl^- + (m-m')H_2O$$

となる（ただし $m'+n'=2$）。

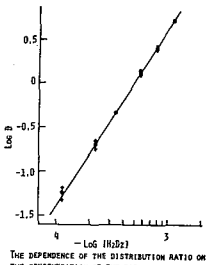


Fig.1 THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE CONCENTRATION OF THE DITHIZONE IN THE ORG. PHASE (eq. phase : 1M-HCl)

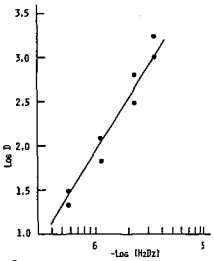


Fig.2 THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE CONCENTRATION OF THE DITHIZONE IN THE ORG. PHASE (eq. phase: 1M(H,Na)Cl pH=5.10)

すがぬまひでお・はたえいっはちろう

分配比は

$$D = K_{ex} \cdot \frac{(HR)^2_{org}}{[H^+]^{2-m+m'}[Cl]^{n-n'}}$$ となる。

（ここで分配定数（K_{ex}）は

$$K_{ex} = \frac{\left[\sum_{m=0}^{2}\sum_{n=0}^{2} P_0 R_2 (OH)_{m'} (Cl)_{n'}\right]_{org} [H^+]^{2-m+m'} [Cl]^{n-n'}}{[P_0 (OH)_m (Cl)_n^{4-m-n}] [HR]^2_{org}}$$ である。）

両辺対数をとって

$$\log D = \log K_{ex} + 2\log [HR]_{org} + (2-m+m')pH - (n-n')\log [Cl^-]$$

(3) 水素イオン濃度の分配比に対する影響―― Fig.3 に種々のpH値をもつ1M(H.Na)Cl溶液，1M(H.Na)NO_3溶液，1M(H.Na)ClO_4溶液で一定濃度のポロニウム－ジチゾン溶液について逆抽出を行なった場合の logDの変化を示した。縦軸に塩化物系，硝酸系では $\log D - 2\log [HR]_{org}$ を，また過塩素酸系では $\log D - \log (HR)_{org}$ をとったのは（過塩素酸系ではポロニウムとジチゾン残基が1：1で結合）すべてのpH領域における分配比を一つのジチゾン濃度だけで測定することが不可能なためである。塩化物系ではpH<3までは約2の傾きをもち，pH>5では傾き0となる。傾き1になると思われる範囲はpH4附近のごく狭い範囲である。また硝酸系に比較し分配比が小さく，分配曲線が右側にずれている。pHの低いところでは塩化物系では Cl^- の影響があらわれているが，pHが高くなると硝酸系溶液と同じくらいの分配比となるので，ポロニウムの加水分解反応が優勢であることがわかる。

(4) 塩化物イオン濃度の分配比に対する影響―― 現在検討中である。種々のpH値で $\log [Cl^-]$ に対する logD をプロットして（$n-n'$）を求める。各々のpHで（$n-n'$）をプロットして塩化物イオンの影響を検討する。

(3)と(4)よりpH変化による1M(H.Na)Cl溶液中におけるポロニウムの溶存状態を求める。

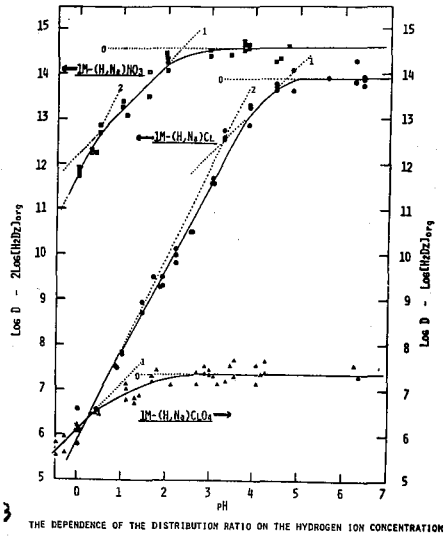


Fig.3 THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE HYDROGEN ION CONCENTRATION
aq. phase : ▲- 1M(H,Na)ClO4 , ●- 1M(H,Na)Cl , ■- 1M(H,Na)NO3

○ 浪江 他；第20回放射化学討論会 1A3 (1976)
○ 浪江 他；第21回放射化学討論会 3B09 (1977)

2A11　Sb(III)の酸化還元放射滴定 —— $K_2Cr_2O_7$ による滴定

（静大理）○神原富尚・吉岡潤江・鈴木悦子・河野祐一

〔I〕緒言

重クロム酸カリウムを酸化剤として用い，塩酸溶液中の3価アンチモン（^{125}Sb(III)でラベル）を酸化還元放射滴定する方法を検討した。それは次の(i)，(ii)の内容を目的とした。

(i)；アンチモンの酸化還元不足当量法を応用した同位体希釈分析法の研究に関連して，$K_2Cr_2O_7$ による Sb(III) の一定量酸化のための条件の基礎とする。

(ii)；Sb(III) の $K_2Cr_2O_7$ による酸化還元滴定のための分析化学的な基礎を開発する。

上記目的に沿い，Sb(III) 試料に添加 $K_2Cr_2O_7$ の量を変える方法，すなわち標準系列法により滴定をおこない，滴定誤差を左右するいろいろな条件をしらべた。その結果，1M HCl 附近の塩酸濃度で良好な結果を得た。

〔II〕実験

トレーサーおよび試薬：^{125}Sb(processed unit, ^{125}Sb(V) in HCl) を conc. HCl 中で煮沸還元して ^{125}Sb(III) を調製，これを6M HCl溶液とし褐色ビン中でたくわえて用いた。$^{*}Sb$(III) と $^{*}Sb$(V) との抽出分離に用いた BPHA は同仁化学社製，その他の試薬はすべて特級品を用いた。

標準系列法による滴定：7本の褐色試験管（スリ合せ付き）を用意し，各々に一定既知量の Sb(III)（+ ^{125}Sb(III)）を含む6M HCl溶液に dil HCl を加えて所要酸性度とした後適当な濃度の $K_2Cr_2O_7$ 溶液（0.1ml）を加えて当量酸化をする。各試料について，0.8 ～1.0N HCl から BPHA（$CHCl_3$ 溶液）抽出をおこない，水相および有機相をそれぞれシンチレーション計数器（井戸型 NaI 検出器）により計数して滴定曲線を求めた。

〔III〕結果

滴定曲線：上記の操作により，各3.7μg，38μg，300μg の Sb(III) を含む試料について $K_2Cr_2O_7$ 滴定をおこなった結果，Fig. 1 に示すような滴定曲線を得た。Fig. 1 の (A) は水相についての計数値から求めたもので，(B) は有機相の計数値から求めたものである。当量点に要した $K_2Cr_2O_7$ の量から Sb(III) の量を求めた。

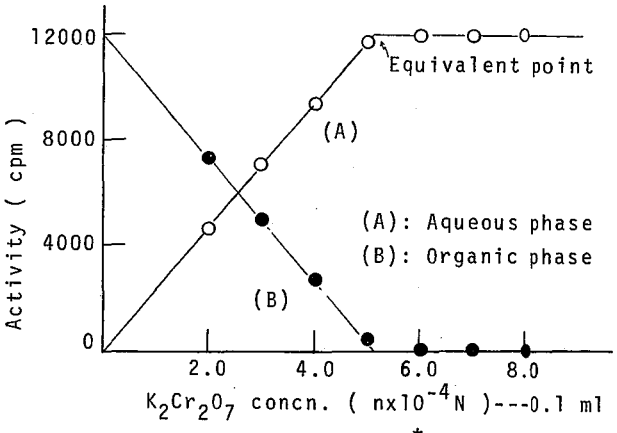


Fig. 1. Titration Curve of $^{*}Sb$(III)

かんばらとみひさ・よしおかひろえ・すずきえつこ・かわのゆういち

塩酸濃度およびアンチモン濃度の影響：HClおよびSb(III)の濃度を変えた試料について滴定し，その誤差との関係をしらべた。結果はFig. 2に示すとおりで，曲線(A)のようにSb(III)を300μg用いたときは0.5～2.0MHClのはんいで誤差は2%以下である。また曲線(B)から，Sb(III)が38μgのときは0.6～1.2MHClのはんいで±5%の誤差で滴定できることがわかる。曲線(C)から，Sb(III)が3.7μgのときは0.9～1.1MHClのはんいで±5%のはんいで滴定できることがわかる。かようにSb(III)の量により，滴定誤差およびHCl濃度のはんいが大きく変ることがわかつたが，誤差の少いHCl濃度のはんいは1MHCl前後であることがわかつた。

過塩酸添加の影響：(1.2MHCl＋1.2MHClO$_4$)溶液についてSb(III)を滴定した結果はFig. 2に示す。Sb(III)を300μgを用いたときはHClO$_4$ 80%まで影響が無く，Sb(III)が30μgおよび3.7μgでは20%まで無影響であることがわかる。ただしSb(III)=3.7μgについては(1.0MHCl＋1.0MHClO$_4$)溶液についての結果である。

スズ共存の影響：Sn(IV)を共存させてSb(III)を滴定した結果は，Table 1に示すとおりである。

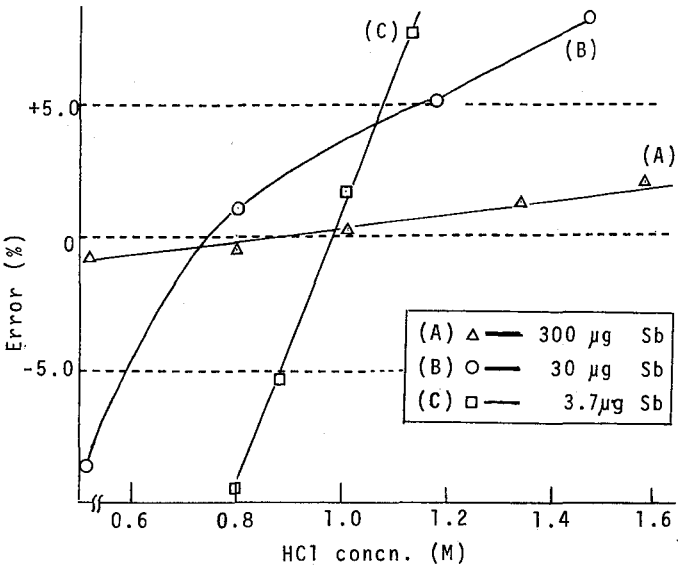


Fig. 2. Effect of HCl and Sb(III) concn.

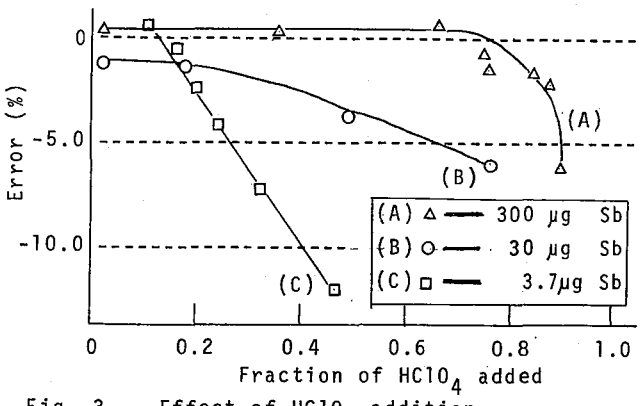


Fig. 3. Effect of $HClO_4$ addition

Table 1. Titration of Sb(III) in Presence of Sn(IV)*

HCl : $HClO_4$ ratio	Error (%)
1 : 0	-2.0
1 : 0	+1.3
11 : 1	-2.6
11 : 1	+0.7

* Sn(IV)=20 mg, Sb(III)=3.7 μg, $[H^+]$=1.0 N

まとめ：上記の結果から，Sb(III)を定量的に$K_2Cr_2O_7$酸化するにHCl濃度が1M前後で良好な結果を示すことがわかつた。すなわち，緒言で述べた(i)，(ii)の条件を満足できると考えられた。

2A12　BPHAによるSb(III)の抽出 —— Sub- and Super-Equivalence法への適用および濃度依存分配法によるSbの定量の基礎検討 ——

（静文理）　神原富尚，吉岡聞江，○渡辺吉男

〔I〕緒言

B.M.Tezam ら[1]によって報告されたBPHA（N－Benzoyl－N－Phenylhydroxylamine）を用いたSb(III)の不足当量抽出について、再度検討した。BPHAの$CHCl_3$溶液を用いて、HCl溶液、さらに（HCl＋$HClO_4$）混酸溶液からSb(III)の不足当量抽出を試みたが、Tezam らによって報告されたような不足当量抽出を行うことはできなかった。また、J.Klas らによって報告されたSub-and Super-Equivalence法[2),3)]を、BPHAによるSb(III)の抽出に適用してみた。さらに、濃度依存分配法[4),5)]によりSb(III)の定量が可能か否かについての基礎検討を行った。

〔II〕実験：(1) BPHAはドータイト試薬を用い、他の試薬はすべて特級品を用いた。

(2) Sb carrierは、99.99％のSb_2O_3を6MHClに溶かして用いた。トレーサーには^{125}Sbを用い、これをconc.HCl中で1時間煮沸還元して^{125}Sb(III)として用いた。

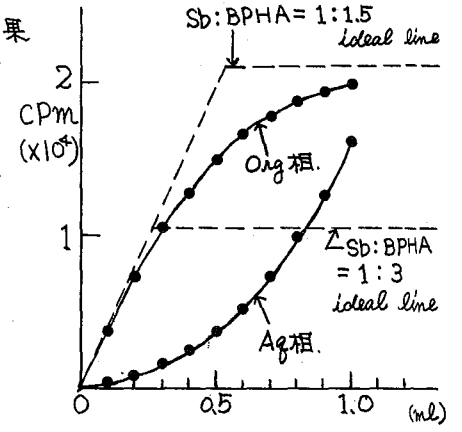
(3) Activityの計数は、シンチレーションカウンター（NaI(Tl)，井戸型）により行った。

(4) BPHA（$CHCl_3$溶液）によるSb(III)の抽出は、0.5～1.5MHCl濃度で最大の抽出率（E＞99％）を示している。本実験では、すべて0.9MHCl濃度として実験を行った。

(5) 振とう時間を検討した結果、10分間で十分平衡に達していたので、すべての実験の振とう時間を10分間とした。

〔III〕3.1：BPHA（$CHCl_3$溶液）によるSb(III)の抽出と結果

*Sb(III)溶液（^{125}Sb(III)でラベルした溶液、Sb(III)担体量5.9mg/ml）を、0.1～1.0ml褐色試験管に入れ0.9MHCl濃度で同体積にして、0.02MBPHAを2.0ml添加し10分間振とうし抽出した後、有機相および水相を同体積とり計数する。その結果をFig.Iに示す。すなわち、Tezam ら[1]によって示された不足当量抽出が行われず、ideal line（Sb(III)：BPHA＝1：3と仮定したもの）で示した当量以上にSb(III)が抽出されていることがわかる。Sb(III)のBPHAの抽出化学形がクロルcomplexとなり、当量以上の抽出が行われるのではないかと考え、（HCl＋$HClO_4$）混酸溶液中からの抽出、さらに酒石酸を添加しての抽出について検討したが、同様な結果が得られ不足当量抽出を行うことはできなかった。このような結果が得られるのは、BPHAの錯形成定数が低いこと、およびSb(III)の抽出化学形が一定でなく種々の形でBPHAに抽出されているためと考えられる。



〔Fig. I〕

かんばらとみひさ，よしおかひろえ，わたなべよしお

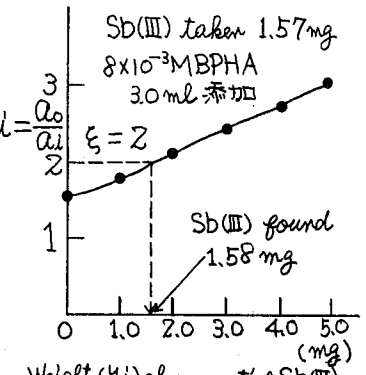
3.2：Sub- and Super-Equivalence法[2),3)]によるアンチモンの同位体希釈分析

(1)原理：1stおよび2ndの2つのシリーズに区別し、1stシリーズには放射能Aでラベルした未知量(x)を6本の褐色試験管に各々同量ずつ加え、既知の担体量(y_i)を連続的に変化させて加える。2ndシリーズには、ラベル溶液を1stシリーズのξ倍量だけ加え、両シリーズの容積および酸濃度を一定にする。両シリーズに不足一定量の試薬を加え抽出した後、1st, 2ndシリーズから抽出した量(m_i, m_0)の放射能(a_i, a_0)を測定する。抽出前後で両シリーズの比放射能は等しいので、次式が成り立つ。

1stシリーズの比放射能 $\dfrac{A}{x+y_i}=\dfrac{a_i}{m_i}$

2ndシリーズの比放射能 $\dfrac{\xi A}{\xi x}=\dfrac{a_0}{m_0}$

$$\frac{a_0}{a_i}=\frac{m_0}{m_i}\cdot\frac{1}{x}y_i+\frac{m_0}{m_i} \quad \text{------(1)}$$



[Fig.II] Results of SSE Method

定量しようとする物質と試薬との間の反応が当量的に行われなくても、両シリーズには担体量の等しい点が存在するため（この時 $x+y_i=\xi x$）、この点では抽出される量は等しく（すなわち $m_i=m_0$）抽出された量の放射能の比はξとなり（$i=a_0/a_i=\xi$）、(1)式は(2)式のように表わされる。$i=a_0/a_i$を縦軸に、y_iを横軸にとり、$i=a_0/a_i=\xi$となる点でのy_iの値から未知量xを求めることができる。(Fig.II参照)

$$x=\frac{y_i}{\xi-1} \quad \text{----(2)}$$

(2)上記の原理に従い、BPHAによる抽出を適用して既知量Sb(III)1.57mgの定量を試みた。($\xi=2$, 8×10^{-3}M BPHA 3.0ml 添加) その結果、Fig.IIに示すグラフが得られ、Table Iに得られた値を示す。この方法は、BPHAによるSb(III)の抽出のような不足一定量抽出分離できない場合においても適用できるという利点をもっている。

[Table I]
Results of Sb determination by SSE Method
(Sb(III) taken 1.57 mg)

	Sb(III) found	Mean Value
1	1.58 mg	1.59 ± 0.01 mg
2	1.60 mg	
3	1.58 mg	

3.3：濃度依存分配法[4),5)]によるアンチモンの定量の基礎検討

濃度依存分配法は、元素の総濃度に対する分配比の依存性を利用して微量の元素を定量する方法である。試薬濃度が一定で金属濃度が変化するならば、金属の分配比は二相系中の金属総濃度に依存し、金属の総濃度に対してその分配比を目盛った検量線を用いれば、分析試料中の元素を定量することができるというものである。

BPHAによるSb(III)の抽出において、濃度依存分配法が適用できるか否かを検討するため、2.5×10^{-7}Mから1.7×10^{-5}MのSb(III)量に対してBPHAによる抽出を行ったが、Sb(III)濃度に対する分配比は明瞭な依存性が得られなかった。なお検討中である。

参考文献 1) B.M. Tezam, B.C. Halder, Radiochem. Radioanal. Letters 9, 189 (1972)
2) J. Klas, J. Tölgyessy, E.H. Klehr, Radiochem. Radioanal. Letters 18, 83-86 (1974)
3) V.R.S. Rao, Ch. Pulla Rao, G. Tataiah, Radiochem. Radioanal. Letters 29, 43 (1977)
4) MIROSLAV KYŘS, Analytica. Chimica. Acta, 33, 245-256 (1965)
5) ユ・ア・ゾロトフ著，キレート化合物の抽出，P266 培風館編

2A13　放射性アンチモンの溶存状態とその反応（その6）
―― 反応機構の考察 ――

（静大理）神原富尚・○長谷川圀彦・吉岡潤江・田部井健

1. 緒言

放射性アンチモン（^{124}Sb および ^{125}Sb）の塩酸溶液中における原子価状態（Ⅲ価および Ⅴ価）の変化は，放射性アンチモンの自己放射線，外部からの光，塩化物イオンおよび溶液中の溶存酸素などの因子により著しく影響を受けることを既に報告してきた[1]。そこで今回はこれらの因子の役割などについて，塩酸溶液系，塩酸－硫酸混合溶液系および塩酸－過塩素酸混合溶液系など，それぞれの系における $^{*}Sb(Ⅲ) \rightleftharpoons {}^{*}Sb(Ⅴ)$ の反応機構の考察を試みたので報告する。

2. 結果および考察

i) 塩酸溶液系

前回（第21回放射化学討論会）において既に報告したように，$^{125}Sb(Ⅲ)$ の放射能濃度（1.8×10^{-2} mμci/mℓ）一定の 0.5 N HCℓ および 1.0 N HCℓ 溶液を無着色の試薬ビン中に室温（～15℃）において保存し，HCℓ 溶液中の溶存酸素と $^{*}Sb(Ⅲ)$ の酸化速度定数との関係を調べた。1.0 N HCℓ 溶液の場合の速度定数，$k_{O_2} \approx 2.7 \times 10^{2}\ M^{-1} \cdot min^{-1}$ となる。一方 0.5 N HCℓ 溶液の場合は二段階反応と考えられ，stage（Ⅰ）においては $k_{O_2} \approx 0$ であり，stage（Ⅱ）における速度定数は $k_{O_2} = 6.0 \times 10^{3}\ M^{-1} \cdot min^{-1}$ となり 1.0 N HCℓ 溶液の速度定数に比べて約20倍以上速い定数が得られた。このことは，折点をもたらす HCℓ 溶液の溶存酸素の量 26 mg/mℓ，$3/2\ O_2$ の酸素量のところで，$^{*}Sb(Ⅲ) \longrightarrow {}^{*}Sb(Ⅴ)$ の酸化還元電位の変化があるのではないかと推定される。

また，放射能濃度と酸化速度定数との関係から $k = 1\ \mu ci \cdot min^{-1} \cdot m\ell^{-1}$ となり，上記の実験における 1 N HCℓ 溶液，放射能濃度 $1.8 \times 10^{-2}\ \mu ci \cdot m\ell^{-1}$ においては，見かけ上酸化速度に対する溶存酸素による効果は約30％であると考えられる。換言すれば HCℓ 溶液中で生じた HO_2 ラジカル（$H + O_2 \longrightarrow HO_2$ ： $k \approx 2 \times 10^{10}\ M^{-1} \cdot S^{-1}$）によって $^{*}Sb(Ⅲ) \longrightarrow {}^{*}Sb(Ⅴ)$ の反応が促進されることである。

ii) 塩酸溶液－硫酸混合溶液系

$^{*}Sb(Ⅲ)$ の酸化速度定数と HCℓ － H_2SO_4 混合濃度比との関係は，無着色ビン貯えた場合において，1.0 N HCℓ 溶液に 1.0 N H_2SO_4 を添加するに従い $^{*}Sb(Ⅲ)$ の酸化速度定数が減少する傾向が見られた。H_2SO_4 混合濃度比 [S]，の二乗根と酸化速度定数をプロットすると図1に見られるようによい直線関係が得られた。この原因については，HCℓ － H_2SO_4 混合溶液系において，

かんばうとみひさ・はせがわくにひこ・よしおかひろえ・たべいけん

$$HCl + H_2SO_4 = HSO_3Cl + H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (1)$$

式(1)で生じた HSO_4^- イオンおよび

$$2H_2SO_4 \xrightarrow{h\nu} H_3SO_4^+ + HSO_4^- \qquad (2)$$

の反応で生成した HSO_4^- イオンの還元性の寄与により *Sb(Ⅲ)の安定性がよくなるものと考えられる。

また同様に上記の実験条件において褐色ビンに貯え，保存中の溶液の光を遮だんした場合，*Sb(Ⅲ)の酸化速度定数と $HCl-H_2SO_4$ 混合溶液との関係は，無着色ビンに貯えたときとは逆に H_2SO_4 濃度の増加に従い *Sb(Ⅲ)の酸化速度定数が増加する結果を得た。これは図から見られるように，濃度比の二乗根と速度定数との間にあまりよい相関関係は認められない。このことは，(1)式に見られるような HSO_3Cl の生成に伴い，(2)式の反応が起らないものとすると，硫酸濃度の増加に伴い Cl^- イオンによる還元力が減少する。従って自己放射線による酸化のみだけが考えられ，*Sb(Ⅲ)の酸化速度定数の増加が見られるものと推定される。

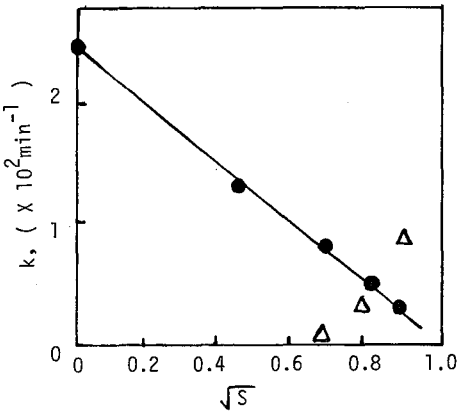


図1. k_0 と $\sqrt{S}$ のプロット
● : 無着色ビン
△ : 褐色ビン

iii) 塩酸－過塩素酸溶液系

図2に見られるように，残存 ^{125}Sb(Ⅲ)の百分率の対数と放置時間との関係を示した。図から二段階反応を示す関係が得られた。stage(Ⅰ)における *Sb(Ⅲ)の酸化速度定数は，$k_I = 4.0 \times 10\ M^{-1} day^{-1}$ であり，stage(Ⅱ)の定数，$k_{II} = 5.5 \times 10^2\ M^{-1} day^{-1}$ が得られ，約50日以上で *Sb(Ⅴ)にほぼ酸化されることがわかった。ClO_4^- の混合濃度比の増加に伴い Cl^- イオンによる還元能力が抑制される結果であると考えられる。

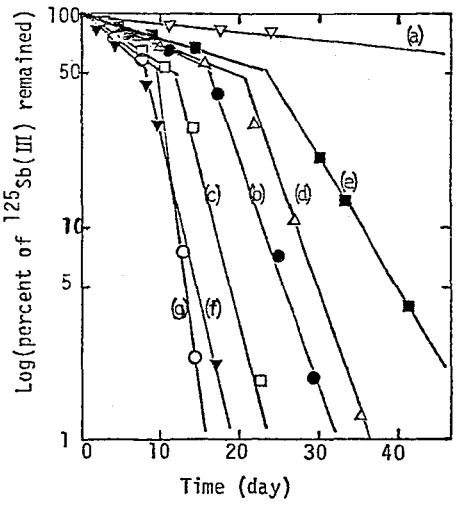


図2. ^{125}Sb(Ⅲ)の安定性に対する $HClO_4$ 添加効果．褐色ビン，0.018μCi/ml
(a) : 1.0 HCl，HCl : $HClO_4$ = (b) 6 : 1，(c) 2 : 1，(d) 5 : 3，(e) 1 : 2，(f) 1 : 3，(g) 1 : 6

以上三つの系について *Sb(Ⅲ) ⇌ *Sb(Ⅴ) のスキームについて言及する。

1) T. Kambara et al, J. Radioanal. Chem., 36, 87 (1977).

2A14　アンチモンおよびテルルの放射線誘起反応

（京大原研）　西　明太，　藤原一郎，○森山裕丈

酸素溶存の場合の各硫酸水溶液中におけるアンチモンあるいはテルルの放射線誘起反応はよく研究され，機構も明らかとなっているが，[1),2),3)] 脱酸素水溶液の場合は不明な点が多い。本報告では，脱酸素の0.4M硫酸水溶液中の Sb(III) および Sb(V) の放射線誘起反応，0.02M硫酸水溶液中の Te(IV) および Te(VI) の放射線誘起反応について検討する。

実験と結果）　ガンマ線照射によって誘起された酸化および還元をより正確に知るため，ダブルトレーサー法を採用した。（Sb(III), Sb(V) をそれぞれ ^{124}Sb, ^{125}Sb で，Te(IV), Te(VI) をそれぞれ ^{132}Te, ^{123m}Te で標識した。）溶存酸素を窒素で置換した各種濃度の水溶液を ^{60}Co γ線で照射し（線量率は $9.5\times10^{17}\ eV\cdot\ell^{-1}\cdot sec^{-1}$，0.1～10 時間照射），照射後，陰イオン交換法によって Sb(III) と Sb(V) あるいは Te(IV) と Te(VI) を分離した。各々の試料中のトレーサーを Ge(Li) 検出器で同定し，放射線誘起の酸化および還元量を得た。化学収率は放射化法で求めた。なお，照射試料の一部を過酸化物（特に過酸化水素）の定量に使用した。アンチモンの結果を Table 1 に，テルルの結果を Table 2 に示す。

Table 1.　Oxidation of Sb(III) and reduction of Sb(V) in deaerated 0.4M sulfuric acis solutions.

$[Sb(III)]_0$(M)	$[Sb(V)]_0$(M)	G_i(Sb(V))	G_i(Sb(III)→Sb(V))	G_i(Sb(V)→Sb(III))	$G_i(H_2O_2)$
1.8×10^{-4}	—	0.41			0.0
2.3×10^{-4}	—	0.43			0.0
6.1×10^{-4}	—	0.44			0.0
1.5×10^{-4}	7.4×10^{-5}	0.41	0.48	0.07	0.0
2.0×10^{-4}	3.1×10^{-5}	0.44	0.47	0.03	0.0
6.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	0.43	0.49	0.06	0.0
6.1×10^{-4}	5.6×10^{-4}	0.42	0.56	0.14	0.0

Table 2.　Oxidation of Te(IV) and reduction of Te(VI) in deaerated 0.02M H_2SO_4 solutions.

$[Te(IV)]_0$(M)	$[Te(VI)]_0$(M)	G_i(Te(VI))	G_i(Te(IV)→Te(VI))	G_i(Te(VI)→Te(IV))	G(Peroxide)
3.0×10^{-4}	—	0.43			0.0
6.0×10^{-4}	—	0.44			0.0
1.2×10^{-3}	—	0.44			0.0
3.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	0.43	0.81	0.38	0.0
3.0×10^{-4}	2.6×10^{-3}	0.43	1.08	0.65	0.0
6.0×10^{-4}	6.4×10^{-4}	0.42	0.57	0.15	0.0
6.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	0.43	0.73	0.30	0.0
6.0×10^{-4}	2.6×10^{-3}	0.44	0.97	0.53	0.0
1.2×10^{-3}	1.3×10^{-3}	0.44	0.72	0.28	0.0
1.2×10^{-3}	2.6×10^{-3}	0.44	0.90	0.46	0.0

考察）脱酸素硫酸水溶液中で Sb(III) は Sb(V) に酸化され、Sb(V) は Sb(III) に還元される。さらに (1) 還元の初期収率 $G_i(Sb(V) \rightarrow Sb(III))$ は $[Sb(V)]/[Sb(III)]$ に比例し（Fig.1）、(2) 酸化の初期収率 $G_i(Sb(III) \rightarrow Sb(V))$ は $G_i(Sb(V) \rightarrow Sb(III))$ と共に増加するが（Fig.2）、(3) アンチモン全体としての酸化の初期収率 $G_i(Sb(V)) = G_i(Sb(III) \rightarrow Sb(V)) - G_i(Sb(V) \rightarrow Sb(III))$ は 0.43 と一定であった（Fig.3）。今、硫酸水溶液の放射線分解における初期生成物を H, OH, H_2, H_2O_2（$g_H = 3.68$, $g_{OH} = 2.96$, $g_{H_2} = 0.45$, $g_{H_2O_2} = 0.81$）とし、H_2 は不活性であるため最終生成物となることを考えれば、次の関係式を得る。

$$G_i(Sb(V)) = G_i(H_2) \simeq g_{H_2} = \frac{1}{2}(g_{OH} - g_H) + g_{H_2O_2}$$

上式は、試料水溶液系において、アンチモンに関して、OH と H_2O_2 による酸化および H による還元がほとんど完全に生起していることを示している。以上の事実と、H_2O_2 は Sb(III) や Sb(V) とはもちろん Sb(IV) とも反応しない[3]ことから、次の反応機構が考えられる。

$$H_2O \xrightarrow{\gamma} H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2$$
$$Sb(III) + OH \longrightarrow Sb(IV) + OH^-$$
$$2Sb(IV) \longrightarrow Sb(III) + Sb(V)$$
$$Sb(III) + H \longrightarrow Sb(II) + H^+$$
$$Sb(V) + H \longrightarrow Sb(IV) + H^+$$
$$Sb(II) + H_2O_2 \longrightarrow Sb(III) + OH + OH^-$$
$$Sb(II) + Sb(IV) \longrightarrow 2\,Sb(III)$$
$$Sb(II) + Sb(V) \longrightarrow Sb(III) + Sb(IV)$$

なお、テルルについても同様の反応機構が考えられる。それぞれの機構に基づいて反応速度定数の比等が定められた。

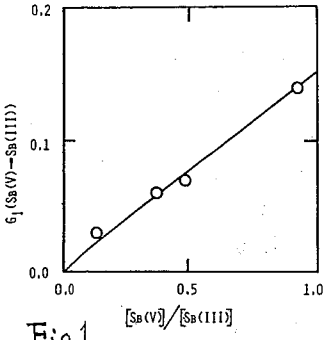


Fig.1

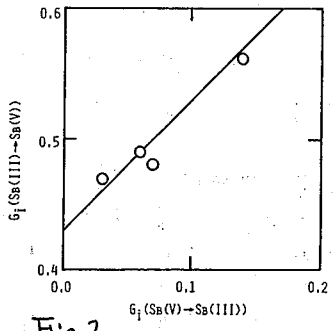


Fig.2

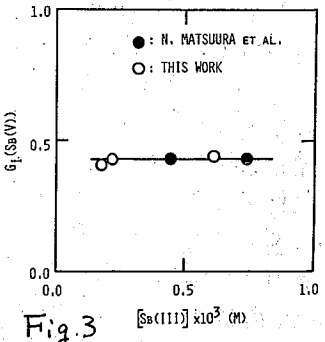


Fig.3

References

1) N. Matsuura et al., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 55, 224(1961).

2) M. Haissinsky, J. Chim. Phys., 65, 1368(1968).

3) A. Alian and A. Haggag, J. inorg. nucl. Chem., 36, 679(1974).

2A15　鉄(III)錯体のγ－線照射効果と配位子の性質との相関について

（九大理）　前田米蔵，○香月義弘，高島良正

一般に化合物にγ－線を照射すると、γ－線が，原子の近くを通過するときに励起や電離を引き起こす。この過程で生成，放出される電子やラジカル，高励起種の寿命およびその化学的性質によって最終生成物が、決まると考えられる。しかし、化合物をNaClのようなイオン結晶と$Fe(phen)_2Cl_2$のような配位結合を含む配位化合物あるいは、共有結晶（共有結合）を同一に扱うことは難しい。現実には、その中間の性質を持つ化合物が、多く、格子欠陥の役割やラジカル反応，イオン－分子反応を考慮するだけでなく、励起状態の役割を考慮する必要があると考えられる。そこで、今回鉄錯体を合成し、γ－線照射を行い、配位子の分解によって生じるラジカルや電子と鉄イオン(原子）との反応によって中心の鉄原子の酸化数の変化をメスバウアースペクトルを用いて調べた．そして、鉄原子の酸化数の変化に影響を及ぼす因子を調べるために、十数種の化合物を合成してγ－線照射し、特に$Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$への還元に注目して研究した。

〈実験〉

1)試料　$Fe(en)_3Cl_3$，$Fe(EU)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$，$FeCl_3 \cdot 2MeOH$，$Fe(OCH_3)_3$，$Fe(pyrazole)_3Cl_3$，$Fe(kojic\ acid)_3$，$FeCl_3 \cdot dioxane$，$Fe(pyo)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$，$FeCl_2 \cdot 4H_2O$，$Febipy_2Cl_2 \cdot FeCl_4$，$[Co(NH_3)_6] \cdot [FeCl_6]$，$[Co(1,2\text{-propanediamine})_3] \cdot [FeCl_6]$ は、文献に従って合成した。
en; Ethylenediamine，EU; ethylene urea，pyo; pyridine-N-oxide，bipy; bipyridine

2)照射と測定　γ－線照射は、試料をガラス管中に真空封入して、九州大学工学部の^{60}Co 3500 Ciの照射施設で室温で行った。照射線量率は、0.35～0.39×10^6 R/h である。照射した鉄錯体は、80Kでメスバウアースペクトルの測定を行った。

〈結果と考察〉

表1は、各鉄化合物，鉄錯体のγ－線照射前と照射後のメスバウアーパラメーターの一部である。これらの実験結果から以下のことが、結論された。

1．$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 及び $FeF_3 \cdot 3H_2O$

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$に10^9R のγ－線を照射してもFe^{3+}の酸化は、認められない。H_2Oの酸化－還元反応は、Fe^{2+}, Fe^{3+}に対してみかけ上何らの働きもしていない。

2．$FeCl_3 \cdot 2MeOH$ 及び $Fe(OCH_3)_3$

前者の錯体は、メタノール溶媒中でのγ－線照射が、鉄の著しい還元をまねくことと一致しているが、メトオキシ陰イオン配位子は、γ－線に対して安定であるのは、
$CH_3O^- + H^+ \longrightarrow CH_3OH$ で還元性ラジカルを消費しているためと考えられる。

3．$FeCl_3 \cdot dioxane$ 及び $Fe(en)_3Cl_3$

いずれの配位子も単結合のみを有しており、γ－線によって生じたラジカルや電子が、鉄の還元をまねいている。単結合のみを含む配位子は、γ－線によって結合が、切れやすいためと考えられる。

まえだ・よねぞう　かつき・よしひろ　たかしま・よしまさ

4. $Fe(IQ)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$, $Fe(pyrazole)_3Cl_3$, $Fe(kojic\ acid)_3$ 及び $Febipy_2Cl_3$ (IQ; isoquinoline)

これらの配位子は、いずれも共役環をもちγ－線による電離や励起によって結合の切断が、起こりにくいため、$Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$ への変化が見られない。

5. $Fe(EU)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$, $Fe(pyo)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$ 及び $Febipy_2Cl_2 \cdot FeCl_4$

$FeCl_4^-$ は、ここでは、鉄の酸化－還元反応に寄与しないと考える。単結合環状配位子であるEUを有する化合物のみが、変化を受け、他の錯体には、メスバウアースペクトル上に変化は、認められない。このことは3，4のところで述べたことと一致する。

6. $[Co(1,2\text{-propanediamine})_3][FeCl_6]$ 及び $[Co(NH_3)_6][FeCl_6]$

メスバウアースペクトルには、鉄の2価のピークが、現われなかったことから、$[FeCl_6]^{3-}$ のヘキサクロロの塩化物陰イオンは、$Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$ のような還元反応を起こさないことが、わかった。これより、一連の塩素をもつ鉄化合物では、塩化物陰イオンによる鉄の還元は、おこらないと考えられる。

$Fe(bipy)_3(ClO_4)_3$ 及び $Fe(phen)_3(ClO_4)_3$ の化合物は、中心金属の還元が、見られるが、今までの議論によれば、共役系をもつ配位子では、γ－線に対しては、安定であった。つまり、中心金属の酸化数の変化は、不変でなければならない。それで、還元が、起こるのは、ラジカルと中心金属との反応とするよりは、$[Fe\text{-}(bipy)]^*$ の励起状態の役割を考えて、鉄は、低スピン状態では、Fe^{2+} の方が、安定化するため電子をまわりから引き抜くためであると考えられる。

Table The Mössbauer parameters of the samples before and after irradiations. (80 K)

Complexes	Exposure $\times 10^8$ R	Fe(III) δ mms^{-1}	Fe(III) Δ mms^{-1}	Fe(II) δ mms^{-1}	Fe(II) Δ mms^{-1}
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0			1.36	3.12
	13			1.36	3.12
$FeF_3 \cdot 3H_2O$	0	0.50	0.58		
	5.0	0.50	0.59		
$FeCl_3 \cdot 2MeOH$	0	0.44	0.67		
	5.7	0.45	0.65	1.25	2.24
$Fe(OCH)_3$	0	0.45	0.32		
	2.9	0.47	0.30		
	13	0.46	0.35		
$FeCl_3 \cdot$dioxane	0	0.60	1.23		
	4.5	0.47	1.23	1.36	2.59
$Fe(en)_3Cl_3$	0	0.23	1.39		
	11	0.43	0.80	1.09	1.81
$Fe(pyrazole)_3Cl_3$	0	0.66	0		
	3.5	0.51	0		
$Fe(kojic\ acid)_3$	0	0.56	0.99		
	14	0.42	1.02		

Complexes	Exposure $\times 10^8$ R	Fe(III) δ mms^{-1}	Fe(III) Δ mms^{-1}	Fe(II) δ mms^{-1}	Fe(II) Δ mms^{-1}
$Febipy_2Cl_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$	0	0.46	1.68		
	6.3	0.42	1.60		
$Fe(EU)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$	0	0.38	0		
	5.8	0.40	0	1.27	2.79
$Fe(pyo)_4Cl_2 \cdot FeCl_4$	0	0.45	0		
	3.6	0.40	0		
$[Co(1,2\text{-pa})_3][FeCl_6]$	0	0.45	0.12		
	5.7	0.52	0.13		
$[Co(NH_3)_6][FeCl_6]$	0	0.50	0		
	3.5	0.57	0		

Complexes	Exposure $\times 10^8$ R	Fe(III) δ_1 mms^{-1}	Fe(III) Δ_1 mms^{-1}	Fe(III) δ_2 mms^{-1}	Fe(III) Δ_2 mms^{-1}	Fe(II) δ mms^{-1}	Fe(II) Δ mms^{-1}
$Febipy_2Cl_2 \cdot FeCl_4$	0	0.40	0	0.44	0.33		
	8.2	0.30	0	0.41	0.65		
$Fe(IQ)_4Cl_2 \cdot FeCl_4 \cdot 3H_2O$	0	0.26	0	0.39	1.06		
	3.7	0.26	0	0.34	1.08		

pa; propanediamine

2A16　鉄-1,10-フェナントロリン錯体のγ線照射効果

（九大理）　前田米蔵　○大塩寛紀　森五郎　高島良正

無機錯体に放射線を照射して生じる励起状態やラジカルが、金属イオンの配位子場の強さあるいは結合様式の違いによって、中心金属イオンの酸化数、あるいは基底状態に変化をもたらすかどうかを見るために、鉄-1,10-フェナントロリン錯体で、色々な配位子場を持つ錯体を合成した。また、鉄の酸化数、あるいは基底状態を見るために、メスバウアースペクトルを測定した。

γ線照射は、試料をアンプルに真空封入し、室温で3500Ci の^{60}Co のγ線を用い、線量率 0.34～1.3×10^{5} ~~0.39×10^{6}~~ R/hr で行い、全線量は、1×10^{9}R である。照射時の温度は、室温より5～10℃程度高いと思われる。また、照射試料は、液体窒素温度で保存し、メスバウアースペクトルの測定も液体窒素温度で行った。本実験で用いた試料のうち、[Fe(phen)$_2$F$_2$]·4H$_2$O, [Fe(phen)$_2$Ox]·3H$_2$O, [Fe(phen)$_2$mal]·3H$_2$O は、基底状態が、S=1である興味ある錯体である。合成後、磁化率の測定を行い S=1 であることを確認した。また、メスバウアーパラメータは、金属鉄を基準にして求めた。

1. [Fe(phen)$_3$](ClO$_4$)$_2$ 及び [Fe(phen)$_2$Cl$_2$]

両者において、γ線照射効果は検知できなかった。このことは、鉄(II)フェナントロリン錯体に関してフェナントロリン分解生成物が、中心金属イオンに何らかの変化をもたらすような寄与がなかったと考えられる。

2. [Fe(phen)$_3$](HCOO)$_2$·6H$_2$O 及び [Fe(phen)$_2$(HCOO)$_2$]

照射により、前者において、2価のh.s.化学種が、後者において、3価のh.s.化学種の生成がそれぞれ、全ピーク面積の15%と42%得られた。このことは、配位圏外のギ酸と配位圏内のギ酸では、鉄の変化に対して、3倍の寄与があることを意味する。前者において、照射前後のメスバウアースペクトルの半値幅が増している。このことは、ここに他の化学種のピークが寄与しているためかもしれない。しかし非常にわずかである。$HCOO^-$ のγ線分解生成物が、低スピン鉄に対する反応と高スピン鉄に対する反応において異っている。つまり前者に対して、鉄(II)を鉄(III)にする酸化反応はほとんど見られないのに対して、後者に対しては、酸化反応が主に起っている。この差異は、Feの基底状態によるのか、前者の錯体では、水が付加しているために、$HCOO^-$ 分解生成物と水との反応により、Feに対して働く挙動が異なるためと考えられる。前者の錯体で、γ線照射によりh.s.の化学種ができるということは、(1)の錯体に対して何らの変化も認められないので）フェナントロリンの少なくとも1分子が壊れている必要がある。つまり、$HCOO^-$ の分解生成物とフェナントロリンの反応があると考えられる。従って、この差異の原因をFeの基底状態に求めるよりは、反応ルートの違いによると考えた方が妥当と考えられる。

3. [Fe(phen)$_2$Ox]·3H$_2$O 及び [Fe(phen)$_2$Mal]·3H$_2$O

両者は、S=1の中間スピンを持つ興味ある化合物である。OxやMalが分解して、そのため配位子場が弱くなり、h.s.2価の化学種が生成されたと思われる。一方後者において、照射により、h.s.2価の鉄の生成のみが見られ、h.s.3価鉄の生成が見られなかった。これは、M[Mn(Mal)$_2$]で報告されているように、照射後還元性のCOの生成のために、3価の鉄の生成がおさえられていると

まえだよねぞう　おおしおひろき　もりごろう　たかしまよしまさ

考えられる。FeC_2O_4では、Fe(II)→Fe(III)への変化は認められず、$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$では Fe(III)→Fe(II)への変化があり、一般に$C_2O_4^{2-}$の分解は還元性の雰囲気であるが、$[Fe(phen)_2Ox]\cdot 3H_2O$では、Fe(II)→Fe(III)の分解反応が見られることは注目に値する。

4. $[Fe(phen)_2F_2]\cdot 4H_2O$

照射後、2種類のh.s. 2価の生成が見られたが、3価の鉄の化学種の生成は見られなかった。この錯体の$S=1$というのは、単にFに関してシス配位というためだけでなく、domain全体としての配置構造が、$S=1$を保っていると考えられる。このため照射によって、電離放射線の通過領域の配置構造が、局部的に壊れることにより$S=1$を取り得ず$S=2$の状態が出来ると考えられる。照射により、Fの遊離が起こり、その後の再結合の時に異った立体配置に落ち着き(たとえば、トランス構造)その結果、2種類のh.s. Fe(II)の化学種が出来ると考えられる。

5. $[Fe(phnc)_2](ClO_4)_2\cdot H_2O$ 及び $[Fe(phns)_2](ClO_4)_2\cdot 2H_2O$

両者において、照射効果は認められなかった。これらの錯体は、それぞれ、h.s.、l.s.の錯体であり配位子の違いは、carbonyl基とthionyl基のみである。分子中の$-CONH_2$、$-CSNH_2$は、γ線に対して弱いと考えられているが、phncやphnsがγ線によって励起されても、これらの分子に共役π結合があるために、放射線のエネルギーが短い時間に分子全体に広がり分解されないものと思われる。

phnc; 1,10-phenanthroline-2-carboxamide, phns; 1,10-phenanthroline-2-carbothioamide

Table. The Mössbauer parameters of the samples before and after irradiations.

	Exp. ×10⁸	δ	Δ	Γ	S(%)	χ
$[Fe(phen)_3](ClO_4)_2$	0	0.38	0.31			
	1	0.41	0.31			
$[Fe(phen)_2Cl_2]$	0	1.08	3.26			
	1	1.12	3.30			
$[Fe(phen)_3](HCOO)_2\cdot 6H_2O$	0	0.40	0.26	0.28 0.27		
	1	0.47	0.28	0.32 0.31	84.8	423/387
		1.26	2.94	0.47 0.35	15.2	
$[Fe(phen)_2(HCOO)_2]$	0	1.12	2.90	0.27 0.23		
	1	1.11	2.89	0.34	57.1	373/387
		0.29	0.35	0.74	42.9	
$[Fe(phen)_2(NCO)_2]$	0	1.14	3.10	0.33 0.29		
	1	1.13	3.10	0.27	81.7	388/391
		0.31	0.56	0.73	18.3	
$[Fe(phen)_2F_2]\cdot 4H_2O$	0	0.41	0.25	0.27 0.28		
	1	0.41	0.27	0.27 0.29	73.6	
		1.15	2.86	0.35	21.7	405/385
		0.97	2.15	0.27	4.7	

	Exp. ×10⁸	δ	Δ	Γ	S(%)	χ
$[Fe(phen)_2MaI]\cdot 3H_2O$	0	0.40	0.28	0.30 0.31		
	1	0.41	0.27	0.33 0.30	80.0	468/389
		1.14	2.84	0.34	20.0	
$[Fe(phen)_2Ox]\cdot 3H_2O$	0	0.41	0.27	0.32 0.23		
	1	0.40	0.28	0.32 0.27	45.5	
		1.15	2.74	0.47	44.3	489/395
		0.58	1.06	0.39	10.2	
$[Fe(phnc)_2](ClO_4)_2\cdot H_2O$	0	1.11	2.53	0.41		
	1	1.12	2.54	0.48		405/395
$[Fe(phns)_2](ClO_4)_2\cdot 2H_2O$	0	0.33	0.57	0.29 0.30		
	1	0.33	0.49	0.29 0.34		408/393

δ, Δ, Γ; mm/sec

2A17　炉照射エーテル中の ^{13}N および ^{18}F の化学状態

○泉水義大* 戸村健児** 松浦辰男**（立教大・一般教育* 原研**）

1）　反跳陽子による（p, n）反応生成核種 ^{13}N および ^{18}F の C, H, O 化合物系における化学的挙動を明らかにするために，こゝではジエチルエーテルの炉内照射時の温度および線量と生成物の放射化学的収量との関係を調べる。

2）　（試料）ターゲットとして用いたジエチルエーテルは，Merck 社製 SG試薬を N_2 ガス気流中で金属Naを用いて脱水蒸留した。これを使用直前にポリエチレン製照射容器に N_2 ガス中で封入し，2~3時間予め所定の温度に保持して置く。

（速中性子照射）上記試料を外容器に入れ，ドライアイスまたは氷などの寒剤で冷却しながら立教大学原子炉の F照射孔（速中性子束 $1.5\times10^{11}\ n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$）で 10～30 分間照射した。

（化学分離および計測）照射終了後，試料温度をはかり直ちに化学分離操作をした（図1および2）。バッチ式温度制御の精度は −50°C附近で ±10°C，+5°C附近で ±2.5°C程度である。溶媒抽出中は分液ロートを氷水で冷却してサンプルの気化を出来る限り防いだ。図1および2の□枠のフラクションについて，50 cm^3-Ge(Li)-4K-PHA を用いて ^{13}N または ^{18}F による 511 keV ピーク面積を計数，decay study と合せて，^{13}N および ^{18}F の放射化学的収量を求めた。計数終了までドライアイスで全計数試料を冷却して気化防止に努めた。照射終了後，化学分離開始までに約2分および第1フラクション（H_2O-PHASE）の計数開始までに約5分を要した。

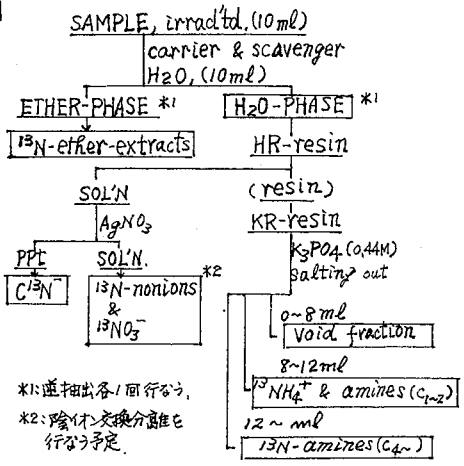


図1. ^{13}N 化合物の分離手順（エーテル系）

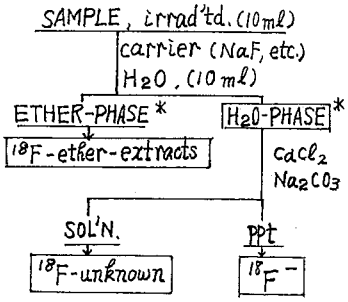


図2. ^{18}F 化合物の分離手順（エーテル系）
*：逆抽出各1回行なう。

3）　（気相フラクション）照射したジエチルエーテルは放射線分解によって生成した気体を液中に保持していることが，ピペット採取の際に観測された。これを含めた気相

○せんすいよしひろ　とむらけんじ　まつうらたつお

中の^{13}Nおよび^{18}F量は微かであり、液相中の量に比較して^{13}Nは1%未満および^{18}Fは計数統計誤差内で≃0%であった。従って，液相中の化学形についてのみ注目する。

（^{13}Nについて）図1に示す分離操作で計測可能時間内に分離できる^{13}Nフラクションは，H_2O-PHASEからのCN^-，(NO_3^- + nonions)およびNH_4^+を主とするアミンである。これら^{13}N化合物の生成量と照射温度の関係を図3に示す。就中$^{13}NH_4^+$を含むフラクションの収量が照射温度の影響を大きく受ける。この温度領域でジエチルエーテルは液体であるので、こゝでの照射温度効果は、シクロヘキサンやベンゼンにおけるphase-effectを含む効果とは明らかに異なる。$C^{13}N^-$の温度効果もphase-effectを含む場合と異なり、緩やかである。線量効果は明瞭ではない。

（^{18}Fについて）^{18}Fの水溶性成分の化学形はHFまたはF^-である。$CaF_2/CaCO_3$共沈法によって水層の^{18}Fは殆んど全部沈殿した。$^{18}F^-$フラクションの放射化学的収量は測定温度領域内で全く温度依存性を示さない（図4）。10～30分間の照射時間による線量効果も全く認められず^{13}Nの場合とは大いに異なる。（表1）

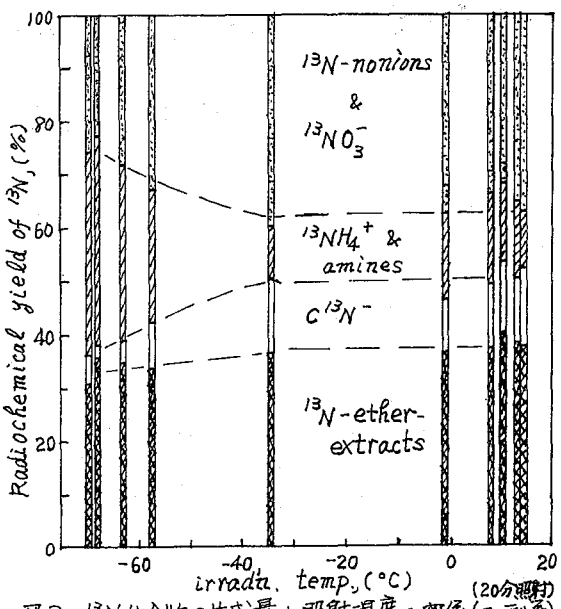


図3、^{13}N化合物の生成量と照射温度の関係（エーテル系）

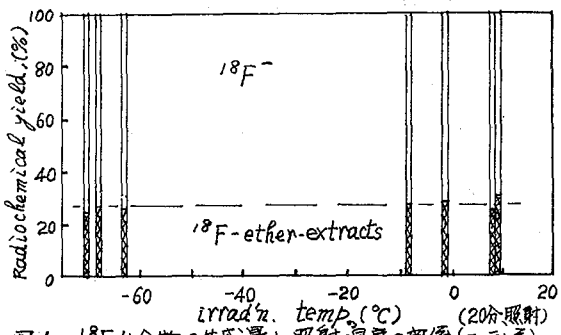


図4、^{18}F化合物の生成量と照射温度の関係（エーテル系）

表1、ジエチルエーテル中の$H^{18}F$の放射化学的収量（平均値，%）と照射時間

照射時間(分)	$H^{18}F$収量(%)	^{18}F-エーテル層(%)
10	72 ± 2.1	28 ± 2.1
20	73 ± 1.0	27 ± 1.0
30	73.5 ± 0.5	26.5 ± 0.5

2A18　炉照射アセトン中の ^{13}N および ^{18}F の化学状態

○戸村健児* 泉水義大** 松浦辰男*（立教大・原研*　一般教育**）

1）C.H.O.化合物内における反跳陽子による(p,n)反応生成核種 ^{13}N および ^{18}F の化学的挙動を明らかにするために，今報では，アセトン系における ^{13}N および ^{18}F 化合物の放射化学的収量と炉内照射温度および照射線量との関係を調べる。

2）（試料）　Merck社製S.G.試薬アセトンを N_2 ガス気流中でドライライトを用いて脱水および蒸留精製してターゲット試料に供した。これを使用直前に N_2 ガス雰囲気で清浄なポリエチレン製照射容器に封入し，予め所定温度に2~3時間保持した。

（速中性子照射）　上記試料を照射用外側容器に入れ氷冷却（バッチ式で氷冷交換）しながら，立教大学原子炉のF照射孔（速中性子束 5.5×10^{11} n/cm²·sec）で10~20分間照射した。20分間照射の温度制御の精度は，ドライアイスによる −65°C 附近で ±7°C 位，氷水による +4°C 附近で ±2.5°C 程度である。

（化学分離および計数）　照射終了後直ちに試料の温度を計り，図1または2の化学分離操作を行なって目的フラクションを得た。ベンゼン／アセトン／水の三成分系の相互溶解度データ（化学便覧）に基づいて，溶媒抽出条件を決めた。抽出操作中は氷水で分液ロートを冷却してサンプルの気化を防いだ。図1~2中□枠で囲んだフラクションについて，50 cm³-Ge(Li)-4K-PHAを用いて511 keVピーク面積を計測し，decay study と合せて ^{13}N および ^{18}F の放射化学的収量を決めた。気化による誤差を防ぐために最後の計数終了まで測定試料をドライアイスで冷却した。^{13}N 化合物の計数では，照射終了後第1フラクション測定開始までに約8分を要した。^{18}F フラクション計数は照射終了後90分間の冷

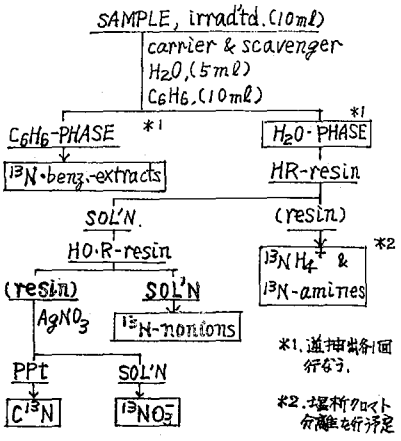


図1. ^{13}N化合物の分離手順（アセトン系）

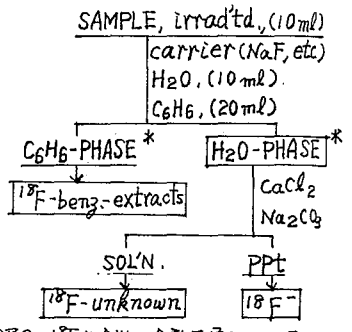


図2. ^{18}F化合物の分離手順（アセトン系）
*：逆抽出各1回行なう.

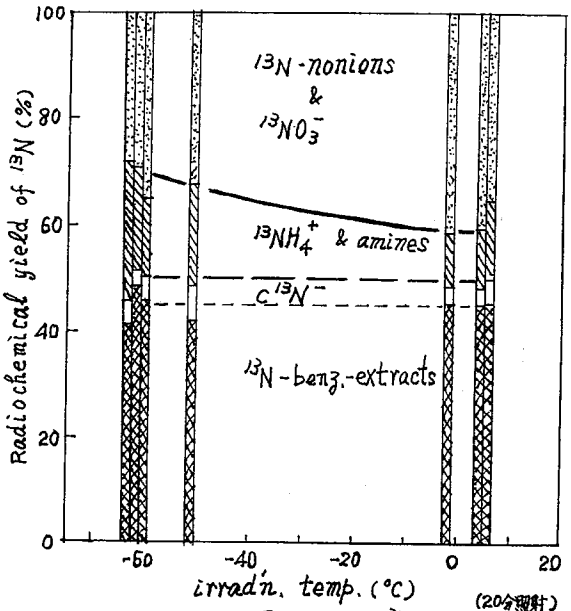
○とむらけんじ　せんすいよしひろ　まつうらたつお

却によって ^{13}N の影響は無視できる。

3）照射終了後，ピペット採取の際に気体発生を認める程度に，アセトンの放射線分解による気体の生成があったが，気相中の ^{13}N および ^{18}F の量は少なく，液相中のそれぞれの量に比較して ^{13}N は0.5％以下また ^{18}F は計数誤差内で～0％であった。従って，これら生成核種の化合物が殆んど全部液相内に保持されていると見做す。

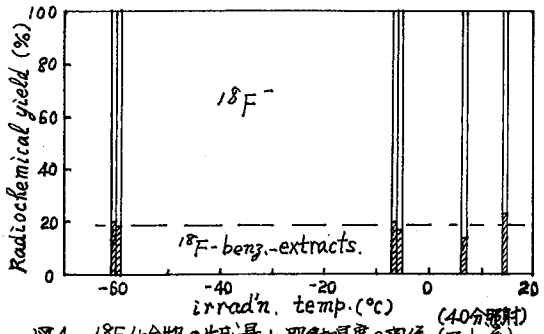
（^{13}N について）^{13}N 化合物の生成量と照射温度の関係を図3に示す。（$^{13}NH_4^+$ & ^{13}N-amines）は照射温度の上昇に伴って放射化学的収量が減少する。（$^{13}NO_3^-$ & ^{13}N-nonions）は逆に温度上昇によって増加する。アセトンも測定温度領域内で液体でありここに見られる温度効果は phase effect を含まない。この傾向は定性的にエーテル系の場合と同じである。（NO_3^- & nonions）内の分離データ数が少ないので未分離のまゝ図1に示したが，両化合物の分離値は表1に示す程度であり，^{13}N-nonions が温度依存性を示すらしい。　$C^{13}N^-$ の放射化学的収量が少なく確かなことは言えないが，温度効果を示さない点はエーテル系と異なる。

（^{18}F について）エーテル系の場合と同様に，$H^{18}F$ が水溶性 ^{18}F の殆んど全部を占め，その放射化学的収量は温度依存性を示さない。（図4）。$H^{18}F$ 生成量(%)はまた照射時間の影響も受けない（表2）。$H^{18}F$ の放射化学的収量はエーテル系とアセトン系間で有意の差がある。



(20分照射)

図3. ^{13}N 化合物の生成量と照射温度の関係（アセトン系）



(40分照射)

図4. ^{18}F 化合物の生成量と照射温度の関係（アセトン系）

表1. $^{13}NO_3^-$ と ^{13}N-nonions の放射化学的収量(%)

温　度	−60 °C	～0 °C
$^{13}NO_3^-$	6.5	約5
^{13}N-nonions	約20	約36

表2. アセトン系の $H^{18}F$ の放射化学的収量(%)

照射時間(分)	$H^{18}F$
20	80.4±0.8
30	81.7±0.9
40	81.5±1.3
（エーテル系平均値	72.8±0.5 ）

3A01 ポジトロニウムとハロゲノビス(ジチオカルバマト)鉄(III)錯体の反応

(都立大理) ○遠藤和豊, 古川路明*, 山手秀樹*, 佐野博敏,
(名大理*)

1). 水素原子と類似したポジトロニウム(Ps)は, 電子と陽電子のスピン配向から一重項(p-Ps)と三重項(o-Ps)状態が存在する。両者はスピン統計から生成比は1:3となる。このうちp-Psは寿命が短かく(0.125 ns), 寿命測定では通常速い成分として観測される。一方, o-Psは自由空間では三光子消滅により140 nsの寿命で消滅する。しかし周囲に相互作用する物質があれば, 寿命は短かくなる。この寿命変化および生成強度は, 反応する物質の電子状態に大きく依存する。

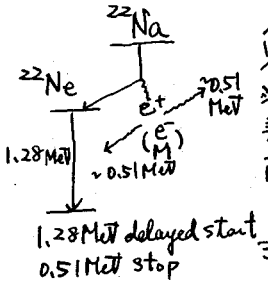
我々はこれまでベンゼン中での種々の金属錯体と長寿命o-Psの反応を検討してきた。その中で, o-Psの酸化反応は, 速い反応で, スピン交換反応は遅い反応であることを明らかにした。今回は, ハロゲノビス(ジチオカルバマト)鉄(III)錯体のベンゼン中でのo-Psの寿命を測定し, 前報[*]のトリス(ジチオカルバマト)鉄(III)錯体の結果と比較検討する。

2). ハロゲノビス(ジエチルジチオカルバマト)鉄(III)錯体 $[FeX(Et_2dtc)_2]$ の合成

合成は Wickman と Trozzolo の方法に従った。[**] すなわちトリス(ジエチルジチオカルバマト)鉄(III)錯体 $Fe(Et_2dtc)_3$ のベンゼン溶液に対応する酸(HCl, HBr, HI)を加え, 10分程度, 撹拌した。析出した結晶を少量の冷ベンゼンで洗浄し乾燥した。得られた錯体は, 元素分析, および吸収スペクトルにより同定した。

トリス(ジチオカルバマト)鉄(III)錯体は前報のとおりである。

ポジトロニウムの寿命測定



各々の錯体の一定濃度(20 mM以下)のベンゼン溶液をつくる。測定容器には, 陽電子源 ^{22}Na(NaCl)と共に2~3 mlの試料溶液を入れ液体窒素温度まで冷却し, freeze-thaw により溶存気体を除いた。寿命測定は, 試作の fast-slow coincidence 系と日立512ch波高分析器により約23℃で行った。

3) 結果と考察

$FeX(Et_2dtc)_2$ 0.01 M 溶液の寿命(τ_2)は X=Cl; 3.14±0.05 ns; X=Br, 3.12±0.08 ns; X=I, 3.13±0.06 ns である。純ベンゼン中の寿命(τ_2=3.20 ns), 対応するトリス型 $Fe(Et_2dtc)_3$ の0.01 M 溶液の寿命は(1.83±0.04) ns であった。いくつかのトリス型錯体の寿命の逆数($\lambda_2=1/\tau_2$)を濃度に対してプロットすると, いづれも直線になる。すでに報告したように

$$\lambda_2 = 0.313 + k[C]$$

えんどうかずとよ, ふるかわみちあき, やまてらひでお, さのひろとし

の式で表わされる。この錯体との反応速度定数をアセトン中で測定された錯体の還元電位に対しプロットすると図4に示すようになる。還元電位がより正になるにしたがって反応速度定数は大きくなる。反応速度が還元電位に依存することからトリス型錯体は o-Ps を酸化し、自身は還元されたことになる。

$$o\text{-}Ps + Fe(R_2dtc)_3 \rightarrow [Fe(R_2dtc)_3]\cdot o\text{-}Ps] \rightarrow 2\gamma$$

o-Ps の酸化過程は錯体との衝突によりすぐ起るよりもむしろ一種の会合錯体を形成し、この中で反応が起ると考えるのが妥当であろう。またトリス型 $Fe(R_2dtc)_3$ はいづれもスピンクロスオーバー錯体であり、置換基Rにより常温で高スピン($S=5/2$)、低スピン($S=1/2$)型がある。これらの不対電子が o-Ps とスピン交換反応に起し、消滅する程度を調べるため、常温で高スピンの $Fe(pyrrdtc)_3$ について、反応がまったくスピン交換と p-Ps と o-Ps の固有の消滅速度で進行するものとして、微分方程式を解き、交換速度(濃度に比例)に対し λ_2

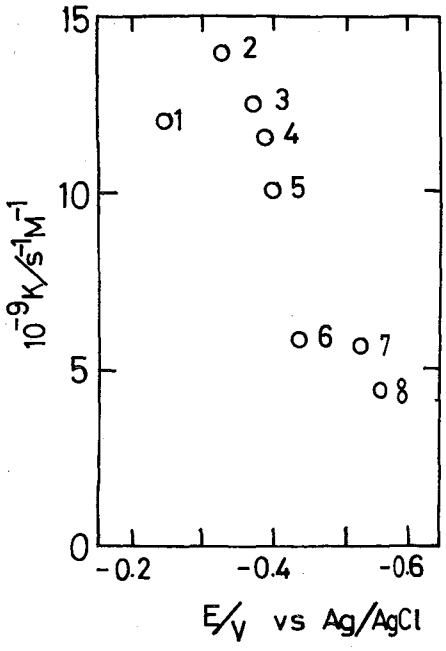


図1, 還元電位に対する反応速度定数
1. $Fe(Bz_2dtc)_3$, 2. $Fe(pyrrdtc)_3$, 3 $Fe(p\text{-}ipdtc)_3$
4. $Fe(Et_2dtc)_3$, 5. $Fe(n\text{-}Bu_2dtc)_3$, 6 $Fe(2,6\text{-}Me_2dtc)_3$
7. $Fe(i\text{-}Pr_2dtc)_3$, 8. $Fe(c\text{-}Hex_2dtc)_3$

をプロットすると図2のように直線ではなくなる。しかし実験値(図2)は直線で近似できることからトリス型 $Fe(pyrrdtc)_3$ では、反応が酸化反応が主であることが結論される。一方五配位錯体も常磁性($S=3/2$)で立体的には、中心の鉄イオンに十分近づけるのに寿命変化は少ない。これは五配位錯体の還元電位が低く、o-Ps を酸化できず、$Cr(acac)_3$, $Co(acac)_2$, $Cu(dpm)_2$ などとともにスピン交換により消滅するものと考えられる。**)

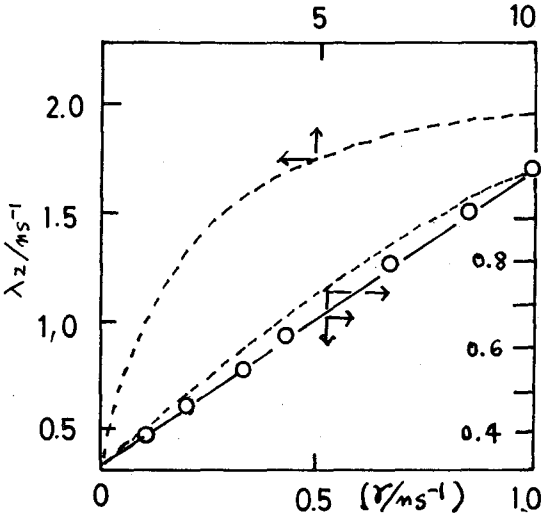


図2. スピン交換速度に対する λ_2

*藍藤ら, 第37日化年会(於;日吉)3J39 (1978). **)第27錯塩化学討論会2C12(於:松本)1977. Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2546 (1978). ***)Wickman, H.H. Trozzolo A.M. Inorg. Chem., 7, 63 (1968).

3A02　プロトン化した複素環化合物とポジトロニウムの化学反応

（東大工）°野水勉　小林慶規　氏平祐輔

目的　液相中においてポジトロニウム（Ps）と化学反応をする反磁性有機化合物としては、これまでに電荷移動錯体の電子受容体としてよく知られるニトロベンゼンやキノン[1),2)]などが報告されている。最近、我々は、含窒素複素環化合物をプロトン化して生成したイオンがPsとよく反応することを見出し、化合物によって反応性に大きな差違のあることを認め[3)4)]た。ニトロベンゼンなどと同様、分子内のπ電子不足状態により、その反応性がもたらされると考えられるが、反応性と共鳴構造の数あるいはπ電子密度などとの相関は得られなかった。反応性を決定づけるまたる要因を明らかにするため、今回、ピリダジン、ピラジン、フタラジンなどの塩基性体化合物をプロトン化し、Ps寿命測定を行なった。そして、π電子系有機化学で近年とみにその効用が認められているINDO分子軌道法で計算した化合物のLUMOエネルギーとPs反応速度定数とがある一定の関係が得られたので報告する。

実験　測定は、分解能500psec（^{60}Co prompt曲線）の遅延同時計数型の寿命測定装置を用いて行なった。試料は特級試薬を用い、酸素の影響を除くためすべて窒素置換をした。線源として^{22}NaCl水溶液約7μCiを滴下し、室温19±1℃のもとで測定し、寿命スペクトルは"POSITRON FIT EXTENDED"プログラム[5)]を用いて二成分に分離した。プロトン化は、塩酸を等モル加えることによって行った。

結果と考察　ピリダジン、ピラジン、フタラジンの結果をすでに報告した他の結果[4)]とあわせて、表1にまとめた。ここで、反応速度定数k及び形成禁止係数σは以下の式に基づいて最小二乗法により算出した。

$$M + H^+ \underset{K_a}{\rightleftharpoons} MH^+ \qquad (K_a：酸解離定数) \qquad (1)$$

$$1/\tau_2 = 1/\tau_0 + k_M[M] + k_{MH^+}[MH^+] \qquad (k_M, k_{MH^+}：中性分子、イオンの反応速度定数) \qquad (2)$$

$$I_2 = I_0 \underbrace{\left(\frac{2.5-1/\tau_0}{2.5-1/\tau_2}\right)}_{\text{クエンチング補正項}} \underbrace{\left(0.85+\frac{0.15}{1+60[Cl^-]}\right)}_{\text{塩素イオン補正項}} \underbrace{\left(\frac{1}{1+0.22[H^+]+\sigma_M[M]+\sigma_{MH^+}[MH^+]}\right)}_{\text{各化学種の形成禁止効果}} \qquad (\sigma_M, \sigma_{MH^+}：それぞれの形成禁止係数) \qquad (3)$$

ただし、溶液中のイオン生成量$[MH^+]$は各化合物の酸解離定数K_aを用いて計算し、一分子内に窒素が二つある場合のジプロトン化は生成定数が極めて小さいので無視した。

前報の結果と同様に中性においてほとんど反応性を示さなかった化合物がプロトン化することにより著しく寿命が短縮され、強度も減少することが確かめられた。また、イオン生成定数の小さい化合物は、$1/\tau_2$（Ps消滅速度）がイオン生成量に対して直線的依存を示し、複素環化合物の全濃度に対しては直線的に依存しないので、このことからもPsに対する反応性の増加はやはりプロトン化が原因であると結論できる。

のみず つとむ　こばやし よしのり　うじひら ゆうすけ

（単環系のクエンチング）モノアジンであるピリジンやジアジンであるピリダジン、ピリミジン、ピラジンは全電子数が同じで、分子の大きさも等しく、立体因子などほとんど無視できるにもかかわらず、Ps に対する反応性には大きな差があらわれた。ニトロベンゼン置換体と Hammett 定数の関係[2]から、化合物の酸解離定数 K_a と反応速度定数 k の相関が期待されたが、ピリダジンが予想外に大きい反応性を示した。INDO法による分子軌道計算に基づき、これらのイオンの電子構造における LUMO エネルギーを算出した。結果を表1および図1に示す。一般的に LUMO エネルギーで予測される順序に従い反応性が上昇していることがわかる。環内π電子密度などの他の数値とは相関が見出されなかった。

（二環系のクエンチング）キノリン、フタラジンの結果は単環系の相関からはずれる傾向にある。LUMO エネルギーが高いにもかかわらず、k が大きいのは、いくつかの原因が考えられるが、単環系に比べ反応断面積が大きい、あるいは、Ps 錯体形成の際の共鳴構造の多さからくる安定化が寄与している、などが考えられる。二環系の場合、とくにジアザナフタレンの場合、数多くの異性体があるが、イオンになると分子が分解しやすくなったり、キノキサリンの場合も含め分子構造が未だ正確に調べられていないため、多くのデータを集めることができなかった。

（形成禁止効果）前報と同様、k と σ は大体において相関している。これはクエンチングと類似な過程で常に一定の割合で Ps の形成が禁止されることを物語る。ただし、spur モデル[6]、あるいは hot-Ps[7]のどちらのメカニズムによるかは判然としない。

<u>結論</u>　Ache らがニトロベンゼン置換体で試みた LUMO エネルギーとの相関[5]に比べ、今回の実験が一定の傾向を示したのは、やはりニトロベンゼン置換体の場合、置換基同志の立体効果などが少なからず影響を及ぼしていると結論できる。

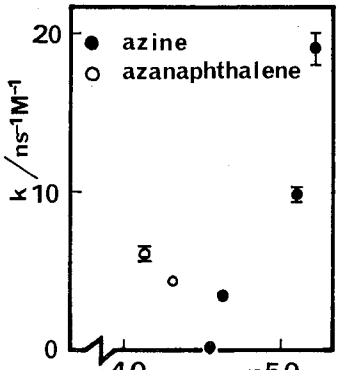


図1

表1

Compounds	pKa	Unprotonated − M			Protonated − MH⁺		
		k_M (ns⁻¹M⁻¹)	σ_M (M⁻¹)	LUMO(eV)	k_{MH^+} (ns⁻¹M⁻¹)	σ_{MH^+} (M⁻¹)	LUMO(eV)
ピリジン	5.2	0.01	1	3.84	0.08±0.01	5.0±0.4	-4.54
ピリダジン	2.3	0.45±0.06	2.2±0.2	3.78	9.8±0.6	13±2	-5.10
ピリミジン	1.3	0.04±0.03	1.7±0.1	3.82	3.4±0.3	8.2±1.7	-4.64
ピラジン	0.7	0.06±0.03	2.7±0.2	3.65	19±1	16±7	-5.23
キノリン	4.9	0.05±0.03	1.1±0.1	2.81	4.4±0.3	9.2±1.3	-4.31
キノキサリン	0.6	0.50±0.05	4.8±0.3		19±1	20±8	
フタラジン	3.5	0.10±0.06	2.0±0.2	3.03	6.1±0.5	11±2	-4.12

1)V.I.Goldanskii,V.P.Shantarovich;Appl.Phys.3,335(1974)
2)W.J.Madia,A.L.Nichols,H.J.Ache;J.Am.Chem.Soc.97,5041(1975)
3)Y.Ujihira,Y.Kobayashi,T.Nomizu;Chem.Lett.(1977)1361
4)Y.Kobayashi,T.Nomizu,Y.Ujihira;submitted for publication
5)P.Kirkegaard,M.Eldrup;Comput.Phys.Commun.7,401(1974)
6)O.E.Mogensen;J.Chem.Phys.60,998(1974)
7)S.J.Tao,J.H.Green;J.Chem.Soc.(1968)408
8)A.L.Nichols,R.E.Wild,L.J.Bartal,H.J.Ache;Appl.Phys.4,37(1974)

3A03

水溶液中のイオンの化学特性が陽電子消滅ドップラー幅に与える効果

東大工　○中西　寛・小林　慶規・氏平　祐輔

陽電子の消滅γ線は現在、寿命測定法、角度相関法などで調べられ、陽電子およびポジトロニウム(Ps)のふるまいについて種々の情報を得ている。[1] 近年、高分解能の半導体検出器の出現により、γ線のエネルギー測定が可能になったが、角度相関法に比べ、長所もあるが、分解能が一桁程度劣るために、エネルギースペクトルの半値幅による議論がほとんどである。[2] 本実験では、消滅γ線エネルギースペクトルを分解能曲線で、デコンボリュートすることにより得られるスペクトル、消滅対の運動量スペクトルを、角度相関法などから得られているデータと比べ、その実用性を調べ、さらに、Cl^-, $S_2O_3^{--}$イオン等について、エネルギースペクトル、運動量スペクトルに与える影響を調べた。

実験法：　試料は、水溶液4ml中にN_2ガスを、流量0.2ml/分で10分間吹き込み、O_2ガスを脱気したのち、$^{22}NaCl$水溶液3滴（約7.5μCi）入れ、試験管を封じて調製した。測定器としては、半導体検出器　Ge(Li) SSD (40cc)　Princeton-Gamma Tech. Model LGCU 35ED, スペクトロスコピーアンプ　ORTEC Model 452, パルスハイトアナライザー　Northern Econ II Series, を使用した。装置全体の分解能は、^{85}Srのγ線（0.514MeV）で、半値幅1280eVである。得られたデータの処理[3)4)]は、大型計算機センターのHITAC 8800/8700で行なった。

実験結果：　ドップラー幅測定法の有意性を、常磁性物質である$MnSO_4$水溶液と、酸化性物質である$KMnO_4$水溶液について、ドップラー幅および、その運動量スペクトルを、角度相関法から得られているデータと比較して調べた。

陽電子の消滅γ線の成分を、ドップラー幅測定の立場から三つに分けると、

(1) 陽電子と電子のスピンが反平行であるパラポジトロニウム（p-Ps, ↑↓）が、自己消滅する成分。この成分は、一番運動量が小さいと考えられる。

(2) 陽電子と電子のスピンが平行であるオルトポジトロニウム（o-Ps, ↑↑）が、まわりの電子とピック・オフ消滅する成分。

(3) 陽電子が、ポジトロニウムを形成せずに、まわりの電子と自由消滅する成分。この成分は、運動量が一番大きく、エネルギースペクトルの広い幅成分となる。

になると考えられる。

常磁性物質は、スピン交換反応を起こし、o-Psからp-Psへの遷移により、p-Psの自己消滅成分(I_N)が増す。酸化性物質は、Psから電子をうばいとり、自由陽電子にしてしまうために、(1)(2)の成分が減り、(3)の成分が増す。[5] 純水については、角度相関法から(1)の成分（I_N）＝8％，(2)の成分（I_P）＝25％，(3)の成分（I_f）＝67％という結果がでている。[6] 図1，図2を見ると，明らかに$MnSO_4$水溶液でI_N成分が増し，$KMnO_4$水

溶液ではI_N成分が減っていることがわかる。このドップラー幅測定法は、I_N成分の変化について、かなりよく調べられる。p-Psは、寿命が短いために寿命測定法では調べられなかったが、この測定法と併用することにより、より確かな情報が得られることがわかった。

NaCl, $Na_2S_2O_3$水溶液は、反磁性であるにもかかわらず、スピン交換反応を起こし、その結果、消滅γ線エネルギースペクトルの半値幅を減らしているとの報告[2]があるが、これらの水溶液中の消滅対の運動量分布スペクトル等から、自由陽電子(e^+)は、液中で、$[e^+Cl^-]$, $[e^+S_2O_3^{3-}]$のような束縛状態を形成し、そのために、エネルギースペクトルの半値幅を減らしている可能性が強いことがわかった。

このことについては、本討論会で詳しく述べる。

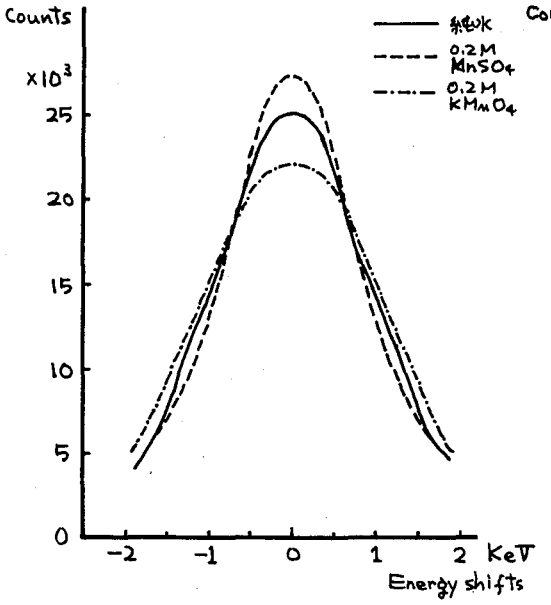


図1. 消滅γ線エネルギースペクトル

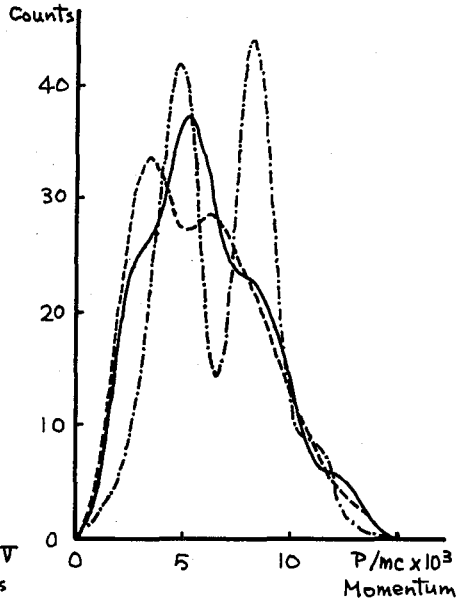


図2. 消滅対運動量分布スペクトル

1). 氏平祐輔・植田健, 化学の領域, 27 (1973) 4

2). D. Handeli & R.M. Lanbrecht, Chem. Phys. Lett., 37 (1976) 187

3). T. E. Jackman, P.C. Lichtenberger & C.W. Schulte, Appl. Phys., 5 (1974) 259

4). 岡田激平 博士論文

岡田・伊藤・田畑, RADIOISOTOPES, 26 (1977) 3

S. Okada & Y. Tabata, Chem. Phys. Lett., 50 (1977) 435

5). V. I. Goldanskii, Atomic Energy Review, 6, 3. (1968)

6). O. E. Mogensen & V.P. Shantarovich, Chem. Phys., 6 (1974) 100

3A04　クロムおよびマンガン化合物のKX線のケミカルシフト

（宮城教育大，*東北大・理）
○玉木洋一，大森巍*，塩川孝信*

はじめに

演者らはこれまで^{51}Cr標識化合物、^{54}Mn標識化合物のEC壊変に伴うKX線、クロム化合物、マンガン化合物についてはX線励起によるKX線をSi(Li)検出器によって測定し、そのKα/Kβ強度比を求め対象原子の化学状態との関連を検討して来た。その結果、対象原子の酸化数の増加に伴いKα/Kβ強度比が減少することが見い出され、^{51}V＞クロム化合物≃^{54}Cr＞マンガン化合物　の順でその減少する割合が小さくなることがわかった[1]。

今回はさらに、このKα/Kβ強度比の変化がKX線のうちどのX線の強度変化によってひき起こされるのかを知るため、Si(Li)検出器より分解能の高いX線分析装置を用いて、クロム化合物、マンガン化合物について実験を行なったので、その結果について報告する。

実験

X線分析装置は、X線回折装置（東芝製GD-1-1型）のゴニオメーターの部分を利用して、真空X線分析装置に改造した。回折結晶は平面型LiF（2d=4.028Å）を用い、ソーラースリットはX線発生側、検出器側とも分散角が0.230°のものを用いた。検出器は、10mm×20mmのマイラー窓（厚さ6μm）をもつガスフロー比例計数管とプリアンプを自作して使用した。検出ガスはPRガスを用いた。X線励起には銅陰極のX線管球を用い、Niフィルターにより CuKβ線がCuKα線と比較して無視できるようにした。X線管球の出力は30kV 20mAであった。測定中の真空度は10^{-5}のオーダーに保った。測定には比例増幅器SCA、800チャンネル波高分析器を接続し、MCS法によって、X線分析装置、波高分析器のスキャンスピードを最適の速度にセットしてX線スペクトルを求めた。

対象としたクロム、マンガンの化合物はそれぞれ九種類、八種類である。

結果および考察

CrKX線のスペクトルの例を図1,2に示す。スペクトルの半値幅は約12.5 eV（0.115°）である。エネルギーシフトを正確に測定するためにはまだ分解能は十分ではないが、図にみられるように母線の他にサテライトピークが観測され、$K\beta_5$, $K\beta''$の部分では化合物の違いによるスペクトルの変化が明瞭に現われている。得られたスペクトルから$K\alpha_{1,2}$, $K\alpha'$, $(K\beta_{1,3}+K\beta')$, $(K\beta_5+K\beta'')$にスペクトルを分離し、自己吸収，マイラーフィルムによる吸収等の補正を行い、その強度を求めた。ここで、回折結晶の反射効率、比例計数管の計数効率はこのエネルギー範囲では一定と仮定して補正は行わなかった。

CrKαスペクトル　CrKα線のスペクトル（図1）のうち、$K\alpha_1$, $K\alpha_2$は母線であり

たまきよういち、おおもりたかし、しおかわたかのぶ

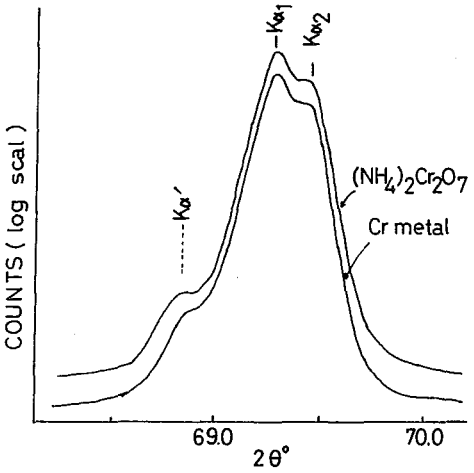


図1. Cr Kα X線スペクトル

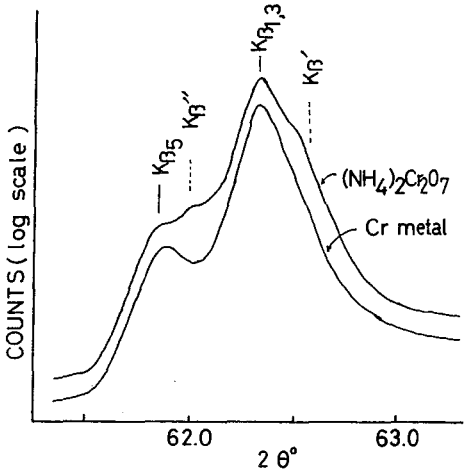


図2. Cr Kβ X線スペクトル

その強度比、エネルギーとも従来の値と良く一致しており、さらに化合物の違いによるエネルギー、強度の変化はほとんどみられなかった。

Cr Kβ スペクトル　$K_{\beta 1,3}$、$K_{\beta 5}$ の図表線と他のサテライトピーク（$K_{\beta'}$, $K_{\beta''}$）がみられる（図2）。Cr(VI) における $K_{\beta 1,3}$ ピークのエネルギーは、metal, Cr(III) に較べて低エネルギー側にシフトし、化合物によって異なるが最大、約1.8 eVの差が認められた。これは合志等の結果[2]とも良く一致している。

図3に $(K_{\beta 5}+K_{\beta''})/K_{\beta}$ と酸化数との関係を示す。この図からmetal-Cr(III)では強度比の値はほとんど違いはなく、Cr(III)-Cr(VI)の比較ではCr(VI)の方が $(K_{\beta 5}+K_{\beta''})$ ピークの強度が増していることがわかる。これは上記の $K_{\beta 1,3}$ エネルギーのシフトと対応しており、エネルギーシフトと強度比の変化に相関があることを示している[1]。

Kα線にはほとんどケミカルシフトがないと仮定すれば、酸化数の増加に伴う $(K_{\beta 5}+K_{\beta''})$ 強度比の増加は Kα/Kβ 強度比を減少させ、Si(Li)検出器によって求められている Kα/Kβ 強度比のケミカルエフェクトを説明することが可能と思われる。しかし $(K_{\beta 5}+K_{\beta''})$ ピークの増加による Kα/Kβ 強度比への寄与は約40%であり全てを説明することはできず、さらに、$K_{\beta'}$ のケミカルシフトについて検討する必要がある。

マンガン化合物については $K_{\beta'}$ の影響が大きく、より複雑であることがわかった。

以上述べたように Kα/Kβ 強度比の酸化状態による変化は主に Kβ 線の強度変化、特に、$K_{\beta''}$, $K_{\beta'}$ ピークの変化によるものであることが明らかになった。

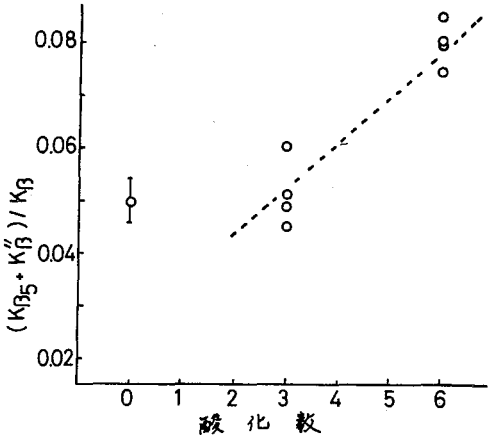


図3. $(K_{\beta 5}+K_{\beta''})/K_{\beta}$ 強度比と酸化数との関係

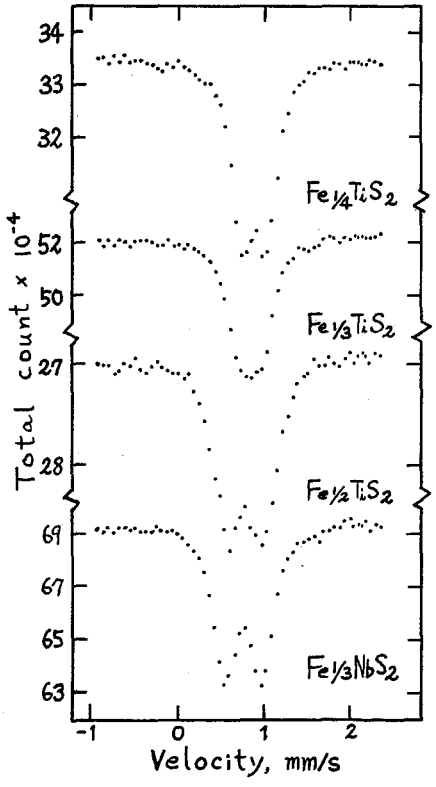
Ref.1) 玉木等, 第21回放射化学討論会要旨集 p102 ('77).
Ref.2) Y. Gohshi et al, Spectrochimica Acta, 28B, 179 ('72).

3A05　金属ジカルコゲナイド層間化合物，Fe_xTiS_2（$x=1/4$, $1/3$ および $1/2$）および $Fe_{1/3}NbS_2$ の ^{57}Fe メスバウアー分光学における格子力学的研究

（都立大理，Rutgers大*）　○片田元己，R. H. Herber*

1．金属ジカルコゲナイド，MX_2（M：Ti，Nb，Ta；X：S，Se）は層状構造を有しており，その層間に遷移金属を吸着して層間化合物を形成することが知られている。[1~4] 本研究では，メスバウアー核である鉄原子を層間に含んだ一連の層間化合物，Fe_xTiS_2（$x=1/4$，$1/3$ および $1/2$）および $Fe_{1/3}NbS_2$ についてメスバウアー効果の測定を行ない，これら化合物中における鉄原子の存在状態および格子力学的挙動についていくつかの知見が得られたので報告する。

2．出発物質として用いた TiS_2 は文献記載の方法[5]によって合成し，粉末X線回折により CdI_2 型であることを確認した。Fe_xTiS_2 は鉄元素と TiS_2 を適当な化学量論比で混合し，真空中900℃で2日間加熱したものを，冷却後粉砕混合し，再び同じ温度で真空中1週間保持した後ゆっくり冷却することによって得た。$Fe_{1/3}NbS_2$ は対応する各元素を化学量論比に混合したものを，Fe_xTiS_2 の場合と同様な方法を用いて加熱合成した。得られた層間化合物の純度および無秩序性については，元素分析および粉末X線回折によって確認した。メスバウアー効果の測定は，$4.2 \leq T \leq 320$ K の温度領域で行ない，速度の検量は α-Fe を用いて行なった。



3．室温におけるメスバウアースペクトルを図1に示す。この図からわかるように $Fe_{1/3}TiS_2$ の場合，はっきりした四極子分裂が観測されなかった。しかし線分線巾が広くなっていることから，スペクトルに分裂として現われない程度の四極子分裂を有しているものと考えられる。表1に得られたメスバウアーパラメーターを示す。異性体シフトの値から，層間に吸着された鉄原子はすべて2価の高スピン状態になっていることがわかる。$Fe_{1/4}TiS_2$ の場合，磁化率の測定から鉄は3価になっていると報告[1]されており我々の得た結果とは矛盾している。

Fe_xTiS_2 は図2に示されるように，NiAs型と CdI_2 型の中間の結晶構造を有しており，NiAs型において金属の一部が失われた構造として表わすことができる。この構造において，鉄原子は6個のイオウ原子

かただ もとみ　R. H. ハーバー

によって正八面体的にとり囲まれている。四極子分裂の値は一般的な鉄2価高スピンの場合に比較してかなり小さな値を示しており、イオウは比較的よい八面体型を形成しているものと思われる。$Fe_{1/3}TiS_2$と同形である$Fe_{1/3}NbS_2$の四極子分裂の値は$Fe_{1/3}TiS_2$の値よりも大きくなっているが、これは$Fe_{1/3}NbS_2$において形成されているイオウの八面体型配列が$Fe_{1/3}TiS_2$の場合よりひずんでいるためと考えられる。このことは$Fe_{1/3}NbS_2$のX線構造解析の結果とも一致している。以上の結果から、TiS_2およびNbS_2に吸着された鉄原子はイオウ原子と結合し、2個の電子をTi, Nbに供与することによって、次に示すような形式電荷で表わされる化合物を形成するものと考えられる。$Fe_{1/4}TiS_2 \rightarrow Fe^{2+}Ti_2^{4+}Ti_2^{3+}S_8^{2-}$, $Fe_{1/3}TiS_2 \rightarrow Fe^{2+}Ti^{4+}Ti_2^{3+}S_6^{2-}$, $Fe_{1/2}TiS_2 \rightarrow Fe^{2+}Ti_2^{3+}S_4^{2-}$ および $Fe_{1/3}NbS_2 \rightarrow Fe^{2+}Nb^{4+}Nb_2^{3+}S_6^{2-}$。

表1 メスバウアーパラメーター

化合物	異性体シフト* (mm/s)	四極子分裂 (mm/s)	Θ_M (K)	半値巾 mm/s
$Fe_{1/4}TiS_2$	0.73	0.30	330	0.34
$Fe_{1/3}TiS_2$	0.76	—	448	0.51
$Fe_{1/2}TiS_2$	0.79	0.44	323	0.37
$Fe_{1/3}NbS_2$	0.79	0.43	423 (78-200K) 362 (300-320K)	0.32

* 異性体シフトはα-Fe基準. 測定温度は室温.

一般に無反跳分率、fの温度変化は固体のデバイ近似を用いて次式のように表わされる。

$$\frac{d\ln f}{dT} = \frac{-3E_g^2}{Mc^2 k\Theta_M^2} \quad (1)$$

E_gはメスバウアー核の遷移エネルギー, Mは振動質量, kはボルツマン定数, Θ_Mはメスバウアー格子温度.

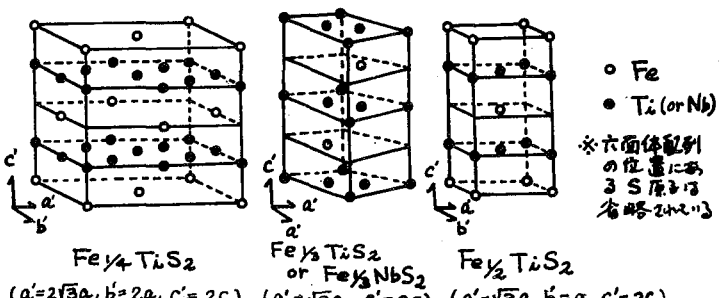


図2. Fe_xTiS_2 ($x=1/4, 1/3, 1/2$) および $Fe_{1/3}NbS_2$ の結晶構造.

吸収体の厚みが薄い場合には, $d\ln f/dT$ は観測されるスペクトルの面積強度の温度変化 $d\ln A/dT$ で置き換えることができ, (1)式を用いて面積強度の温度変化からメスバウアー格子温度, Θ_Mを求めることができる。表1に示したΘ_Mの値は$M=57$として求めた値である。$x=1/3$の時に最も大きな値を示し、$x=1/4$, $1/2$の場合にほぼ同じ値を示した。$Fe_{1/3}NbS_2$の場合、200K附近で相変化が見られ低温型のΘ_Mの値は、$Fe_{1/3}TiS_2$の場合の値に近くなっており結晶構造が同じであることが反映されているものと考えられる。

文献

(1) T. Takahashi and O. Yamada, Solid State Chem., 2, 25 (1973).
(2) M. Danot et al., Mat. Res. Bull., 9, 1383 (1974).
(3) F. R. Gamble and T. H. Geballe, "Solid State Chemistry," Series, Vol. 3, ed. by N. B. Hannay, Plenum, New York, 1976.
(4) R. H. Friend et al., Phil. Mag., 35, 1269 (1977).
(5) F. K. Lotgering and R. P. van Stapele, J. Appl. Phys., 39, 417 (1968).

3A06　鉄を含むホウ酸カリウムガラスのK/B比とメスバウァースペクトル

（九大理）　○西田哲明・高島良正

固体内の特定の原子核をプローブとしてその周囲の環境を知ることが可能であるためにメスバウァー分光法は格子欠陥等の研究においてもすぐれた手段となる。ホウ酸塩ガラスにおいて，修飾イオンであるカリウムイオン等の濃度を増すことによりBO_4ユニットの数が増加することはすでにESRを用いた研究（1）で明らかになっている。修飾イオン濃度がさらに高くなると非架橋酸素原子が生成され，BO_4ユニット生成との競争反応となる。文献（1）では少量のAg^+を含むホウ酸ナトリウムガラスを生成し，1.0×10^8R程度のγ線照射後ESRの測定を行なった。その結果，ナトリウムイオン濃度が20モル%以上になるとAg^0による超微細吸収強度が減少し，このことから非架橋酸素原子空孔の生成が推定された。著者らは酸化第二鉄を7%含むホウ酸カリウムガラスを調製し，同様の実験を行なったがスペクトルの観測はできなかった。

これまでの研究ではガラス内の鉄濃度を変化させてもメスバウァースペクトルには変化がみられなかったため，上記の非架橋酸素原子およびその空孔の生成をメスバウァー分光学的に研究する目的でこの実験を行なった。

実験

一般式$x\,K_2O\,(100-x)B_2O_3\,7Fe_2O_3$（$x=0\sim40$モル%）で示されるホウ酸塩ガラスは試料全体の重量が1.5gになるように試薬特級のK_2CO_3，H_3BO_3，Fe_2O_3を精秤し，白金るつぼに移した。電熱器上で数分間加熱した後，電気炉中1000℃～1100℃で3時間溶融し，るつぼを冷水で急冷した。このようにして得られたガラス試料の，^{60}Co-γ線照射前後のメスバウァースペクトルの測定を行なった。γ線照射は日本原子力研究所東海研究所のγ線照射施設（1.1×10^6R/hr）で48時間，および72時間の照射を行なった。

結果

$x=0$，5モル%の試料のメスバウァースペクトルはδ（金属鉄標準）の値が0.46mms^{-1}程度で，分裂した6本の吸収が観測された（図1）。

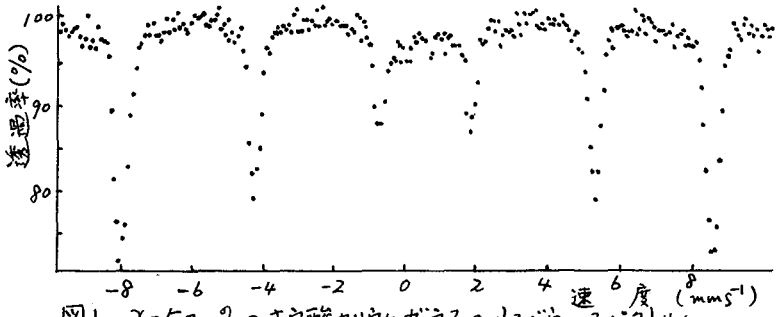


図1. $x=5$モル%のホウ酸カリウムガラスのメスバウァースペクトル

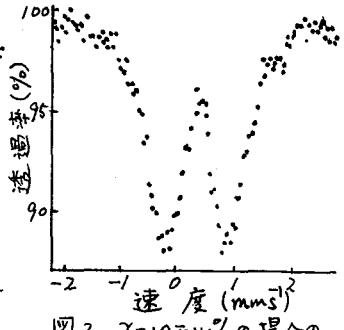


図2. $x=10$モル%の場合のメスバウァースペクトル

にしだてつあき・たかしまよしまさ

四極子分裂の値は$x=0$の試料で0.17 mms^{-1}，$x=5$モル%の試料では0.21 mms^{-1}であった。アイソマーシフトと四極子分裂の値から，$\alpha-Fe_2O_3$による吸収であると考えられる。試料の色は$x=0$の場合が灰色，$x=5$モル%の場合が赤かっ色であった。

$x=10$モル%以上の試料のメスバウアースペクトルでは分裂した2本の吸収が観測され，パラメーターの値から正四面体型に配置されたFe^{3+}に帰属される。（図2）

$x=10$モル%の試料ではアイソマーシフトの値が0.32 mms^{-1}，四極子分裂の値は1.00 mms^{-1}でありK_2Oの濃度が増すとともに両パラメーター共に減少を示した。（表1）

$x=40$モル%の試料における$\delta=0.25$ mms^{-1}という値は$KBO_2-Fe_2O_3$ガラス（$B/Fe=5$，$K=50$モル%）の値，$\delta=0.22$ mms^{-1}に近い（2）。また四極子分裂Δの値は$x=30$モル%で0.85 mms^{-1}となり，これも$KBO_2-Fe_2O_3$ガラスの値，$\Delta=0.86$ mms^{-1}と一致している。Δの値は$x=30\sim50$%では一定となっており，少なくとも$x=30$モル%以上ではFe^{3+}の周囲の対称性は一定になっているものと思われる。

表1. $xK_2O(100-x)B_2O_3\,7Fe_2O_3$ガラスのメスバウアーパラメーター　($mms^{-1}$)

x	δ	Δ
0	0.46	0.17
5	0.46	0.21
10	0.32	1.00
20	0.30	0.96
30	0.30	0.85
40	0.25	0.86

一方アイソマーシフトの値は$x=50$モル%付近に至るまで減少していることから，K_2Oの増加と共に非架橋酸素原子数が増加し，したがって直接Fe^{3+}と結合する酸素イオン数が増加したものと思われる。

文献

(1) F. Assabghy, S. Arafa, E. Boulos, A. Bishay and N. J. Kreidl, J. Non-Crystalline Solids, 23, 81 (1977)

(2) 高島良正・西田哲明，第20回放射化学討論会講演要旨集3A8 (1976)

3A07　非晶質物質のメスバウアースペクトル（第3報＊）
^{57}Feメスバウアー分光法によるアロフェンの構造化学的研究

（東大　理）　○松尾基之・竹田満洲雄・富永　健

1．非晶質物質の構造の基本要素は最近接原子の配置である。メスバウアースペクトルはメスバウアー原子周囲の第一配位圏にある原子の配置およびメスバウアー原子の酸化数に極めて鋭敏であるため、メスバウアー原子を含む非晶質物質の構造と結合の有効な研究手段である。アロフェンは、シリカ、アルミナ、水を主成分とする天然の非晶質粘土鉱物で、鉄を若干含む。本研究は、種々の鉄濃度のアロフェンを合成し、その^{57}Feメスバウアースペクトルからアロフェンの構造化学的知見を得ることを目的とする。

2．鉄を含むアロフェンは、小坂丈予[1]らの方法に従い、ケイ酸イオン，アルミニウムイオン、鉄(Ⅲ)イオンを含む水溶液から共沈法によって合成した。7種の合成アロフェンの化学分析から、その組成は表1 a のようになり、化学式は $1.8\,SiO_2\,(Al_{1-x}\cdot Fe_x)_2O_3\cdot 8H_2O$ ($x=0\sim0.15$)と表わされる。

熱重量分析によると、合成試料は他の結晶性粘土類に見られるような明らかな吸着水や結晶水の放出はなく、徐々に水を放出するが、この脱水の傾向はアロフェンに特徴的なものである。示差熱分析では、970℃付近に発熱ピークを示し、合成試料が単なるシリカ・アルミナゲルの混合物ではなく、粘土鉱物アロフェンになっていることが裏づけられる。また、このピーク位置が鉄の含有量の増加とともに低温側にシフトするという現象（表1 b）は、共沈法によって合成した試料についてのみ現われるもので　単に水酸化鉄を混合しただけではシフトしない。このことから、共沈試料は鉄を構造因子の一つとしてとり込んでいると考えられる。

表1　合成アロフェンの分析値，DTA及び粒度

試料	a) 分析値					b) DTA	c) 粒度
	SiO_2(%)	Al_2O_3(%)	Fe_2O_3(%)	H_2O(%)	xの値	発熱ピーク(℃)	(Å)
A	29.3	28.0	0.00	41.4	0.000	969	230～360
B	29.2	25.6	0.58	40.4	0.014	953	90～140
C	29.4	27.4	1.15	42.0	0.026	946	140～180
D	28.9	25.3	2.17	41.4	0.052	930	180～270
E	29.5	27.6	3.75	40.7	0.080	900	約180
F	30.5	26.3	5.23	37.5	0.113	882	50～90
G	29.7	23.8	6.46	39.2	0.148	853	約180

粉末X線回折では非晶質特有の極めて幅広い反射が3.30 Åに見られ、電子線回折によっても、非晶質であることが確かめられた。表1 c に電子顕微鏡写真による粒度の大体の分布を示すが、粒度と鉄濃度の間に相関は認められない。陽電子消滅において、鉄濃度の増大に伴い長寿命成分の減少が認められたが、この結果は3d電子によるクエンチとアロフェン粒子の多孔性により説明される。[2]

3．メスバウアースペクトルは約170～900 mg の試料微粉末を吸収体（1.8～4.3

まつおもとゆき　たけだますお　とみながたけし

mg Fe/cm²）とし、室温及び液体窒素温度で透過法によって測定した。室温のスペクトルは、磁気的緩和現象のため中央の四極分裂 doublet の吸収が両側に尾をひいている。異性体シフトの値は 0.33 mms⁻¹（鉄基準）で、これは Fe^{3+} が六配位、八面体構造をとっていることを示す。四極分裂 doublet（ΔE_Q = 0.81 mms⁻¹）のうち、より正の速度側のピークの方が線幅が広いことは、このピークが ^{57}Fe 核の（$\pm\frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm\frac{1}{2}$）の γ 遷移によるものであることを示し、四極結合定数 e^2qQ の符号は正となる。さらに ^{57}Fe 核四極モーメント Qe が正であることから、q も正となり、このことは例えば、Fe^{3+} をとりまく八面体が上下に引き伸ばされていることを示唆する。

液体窒素温度のスペクトル（図1）は、磁気分裂ピークを示し、その内部磁場は約540KOe である。いろいろな鉄濃度のスペクトルを比較すると、x の減少、すなわち常磁性鉄イオン濃度の減少に伴い、中央の四極分裂 doublet の吸収線幅が増大し、磁気分裂ピークの相対強度も増大している。磁気分裂ピークの存在は、超常磁性効果又は常磁性緩和によって説明されるが、鉄濃度と粒度の間に一定の相関関係が認められない（表1c）ことから、後者の影響が大と考えられる。すなわち、鉄濃度が小さいほど Fe^{3+} イオンがアロフェン中に広く分散され、イオン間の距離が増大してスピン・スピン相互作用が弱まるため、緩和時間が長くなり、磁気分裂ピークの相対強度は大きくなるとして説明される。

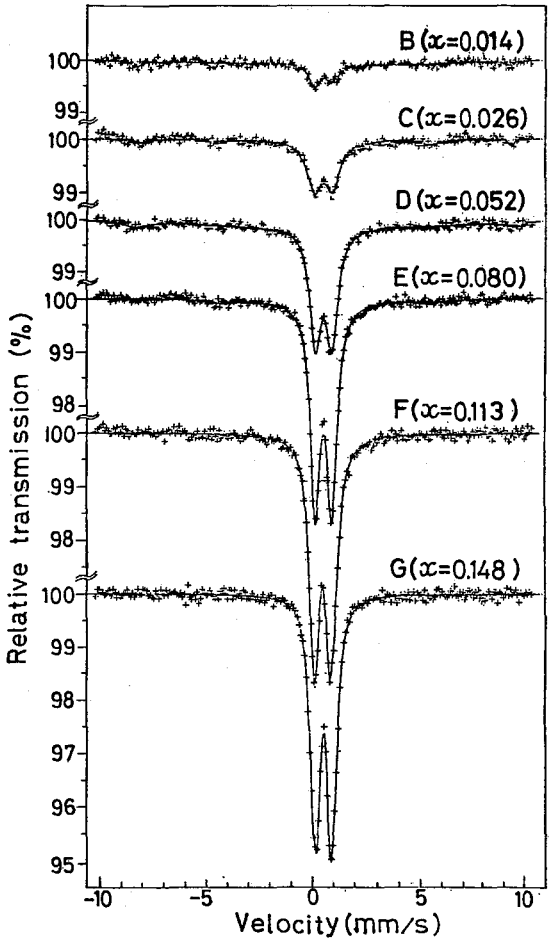


図1　液体窒素温度のメスバウアースペクトル

＊ Mössbauer spectroscopic studies of Sn(IV) in glassy aqueous solutions : M. Takeda, H. Kanno and T. Tominaga, 8th Internat. Conf. on the applications of the Mössbauer effect, Kyoto, August, 1978 を第2報とする。

1) J. Ossaka, S. Iwai, M. Kasai, T. Shirai, and S. Hamada, Bulletin of the Chem. Soc. of Japan 44, 716～718 (1971)
2) 伊藤，高野，第21回放射線化学討論会（東京）1978年9月

3A08 〔N,N′-ビス(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミナト〕コバルト(III)錯体の発光メスバウアースペクトル

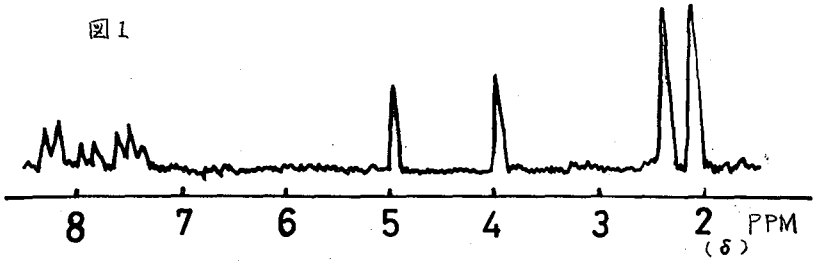
(都立大理) ○明石樹子，遠藤和豊，佐野博敏

1) 〔N,N′-ビス(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミナト〕,(acen)の鉄(III)錯体のうちいくつかは，ESR，磁化率などから$^6A_1 \rightleftharpoons {}^2T_2$のスピン平衡錯体であることが知られている。[1] スピン平衡錯体の発光メスバウアースペクトルは，EC壊変の効果が錯体に与える影響を；スピン平衡の挙動との関連でとらえることができ興味深いが，主として二価の錯体について報告されてきた。本研究ではスピン平衡錯体である〔Fe(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$の吸収メスバウアースペクトルと，それに対応する〔^{57}Co(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$の発光メスバウアースペクトルを，関連化合物とともに検討する。

2) 〔Fe(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$は，Nishidaら[1]の方法により合成した。〔Co(acen)(NH$_3$)$_2$〕Clは Costaら[2]の方法により合成した。この錯体のMeOH溶液にNaB(ph)$_4$のMeOH溶液を加えることにより，〔Co(acen)(NH$_3$)$_2$〕B(ph)$_4$を得た。ここでNH$_4$OHのかわりにピリジンを用いることにより，〔Co(acen)(py)$_2$〕Clと〔Co(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$が得られた。

コバルト錯体についてはNMRスペクトルを測定した。一例を図1に示す。

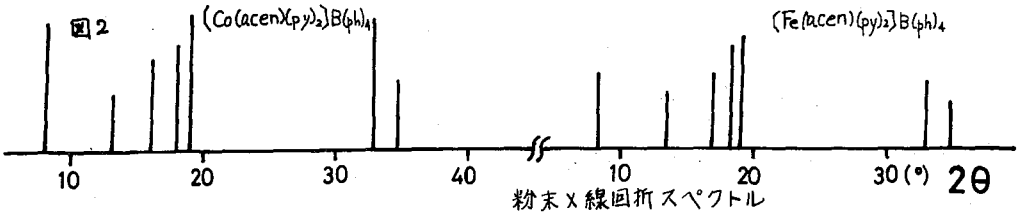
図1



〔Co(acen)(py)$_2$〕Cl in $CDCl_3$ のNMRスペクトル

NMRスペクトルからは，コバルト錯体が，Fujiiら[3]の指摘のようにすべてtrans-planar形であることがわかった。又，粉末X線回折スペクトルから，〔Co(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$と〔Fe(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$は同一の結晶形であることがわかった。このスペクトルを図2に示す。

図2

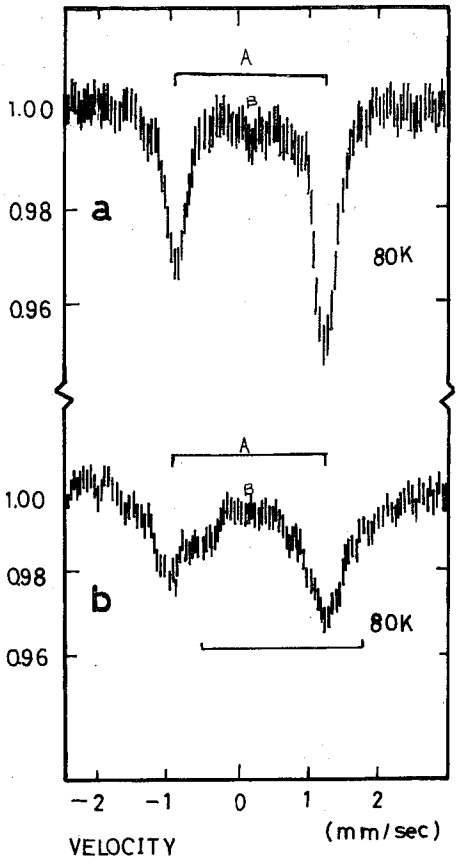


粉末X線回折スペクトル

あかしじゅんこ，えんどうかずとよ，さのひろとし

図3に〔Fe(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$ の吸収メスバウアースペクトル(a) と，対応する〔^{57}Co(acen)(py)$_2$〕B(ph)$_4$の発光メスバウアースペクトル(b)を示す。発光スペクトルに特有な線幅の広がりの他に，発光スペクトルでは一組のダブレットが新たに加わっているのが観測できる。このピークがEC壊変の後遺効果により生じたもので，異性体シフト，四極分裂の値から，高スピン，又は中間スピンの二価の鉄に帰属される。^{57}Co(III)錯体のEC壊変の結果生じた高スピン二価の化学種は，シュウ酸錯体などの場合に観測されるように，配位子の種類によらない遊離した鉄の特徴を示すことが多いが，この錯体の場合は，遊離した鉄としては異性体シフトが小さく，配位子との結合がまだ残っていることが推定される。

図3



吸収と発光のメスバウアースペクトルは，このピークを除けばよく一致しており，鉄錯体とコバルト錯体がどちらも trans-planar 形であることが，先のコバルト錯体のNMRと合わせて明らかになった。低スピン三価に帰属されるダブレットAと，高スピン三価と推定されるピークBの比も吸収スペクトルと発光スペクトルで大きな変化はなく，鉄二価のスピン平衡フェナンスロリン錯体のように低スピン種が励起されて高スピン種の比が増すような効果は観測されなかった。これは壊変後のHotな雰囲気が，低スピンを高スピンに励起するよりは，単座配位子の解離又はそれに準ずる変化をひき起こしているものと推定される。〔^{57}Co(acen)(NH$_3$)$_2$〕B(ph)$_4$ と〔^{57}Co(acen)(NH$_3$)$_2$〕Cl の発光メスバウアースペクトルは，図3,(b)の発光メスバウアースペクトルとかなりよく似た傾向を示すことがわかった。

文献

1) Yuzo Nishida, Shuhei Oshio, and Sigeo Kida., Bull. Chem. Soc. Japan 50(1) 119(1977)
2) G. Costa, G. Mestroni, G. Tauzher and L. Stefani., J. Organometal. Chem., 6 181 (1966)
3) Yuki Fujii, Akio Osawa, Yoichiro Furukawa, Fujio Ebina, and Sozo Takahashi., Bull. Chem. Soc. Japan, 45 2459 (1972)

3A09 シュウ酸，グリシン，エチレンジアミンを混合配位子とする Co(III)-Werner型錯体のEC壊変及び(n,γ)反応に伴う化学的効果

（東京都立大学 理）○酒井陽一 浅理秋哉 遠藤和豊 佐野博敏

1 緒言　固相における原子核転換に伴う化学的効果（ホットアトム効果）の研究においては，その初期過程の機構についての解明に努力がはらわれてきている。これまでにいくつかの機構が提唱されたがそのなかでも局所的放射線分解過程による説明は有力と考えられる。演者らはこの機構について報告を重ねてきたが[1),2)]今回は標題に示す系を用いてさらに検討したので報告する。シュウ酸を配位子あるいはカウンタアニオンとして含んでいるCo(III)錯体から $^{57}Co(EC)^{57}Fe$，$^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ 過程を通じて生成する $^{57}Fe^{2+}$，$^{60}Co^{2+}$ の収率は非常に高くなることが観測されている。エチレンジアミン配位子に関してはシュウ酸に比較すると M^{2+} の生成高は少ない。原子核転換の直後はホットアトムの周囲は局所的に放射線分解をうけるが，その際に生成するラジカルの性質あるいは量によりホットアトムの化学的運命が決定される。シュウ酸の場合には還元的ラジカルが生成しているものと考えられる。そこで演者らは化学式のうえで，シュウ酸(ox) + エチレンジアミン(en) = 2グリシン(gly)（$^{-}O_2C-CO_2^{-} + H_2NH_2C-CH_2NH_2 = 2\ ^{-}O_2C-CH_2NH_2$）という関係に着目し，この3配位子の混合配位子Co(III)錯体のEC壊変，(n,γ)反応について化学的効果を調べることを試た。

2 方法と結果

① $^{59}Co(EC)^{57}Fe$ 過程　ここでは発光メスバウアー分光法が用いられた。^{57}Co で標識した $K_3[Co^{III}(ox)_3]\cdot 3H_2O$，$[Co^{III}(gly)_3]\cdot 2H_2O$，$[Co^{III}(en)_3](NO_3)_3$ を調製し，液体窒素温度で発光メスバウアースペクトルを測定した。その結果を図1に示す。速度基準は純鉄である。それぞれ Fe^{III} と Fe^{II} に帰属される二つのダブレットピークの重ねあわせのスペクトルであり，Fe^{II} の収率はそれぞれ 85% 67% 53% となった。

② $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ 過程　表1に示す8錯体を既報[3)]の方法で合成した。試料の各10～20 mg を立教大学原子力研究所のTRIGA II型炉RSRにて炉温で2時間熱中性子照射を行ったのち水溶液とし，αニトロβナフトールによる溶媒抽出法で化学分離を行った。^{60}Co の1.17，1.33 MeV の両光電ピークを波高分析することにより $^{60}Co^{2+}$ の収率を求めた。$^{60}Co^{2+}$ の収率を表1に示す。

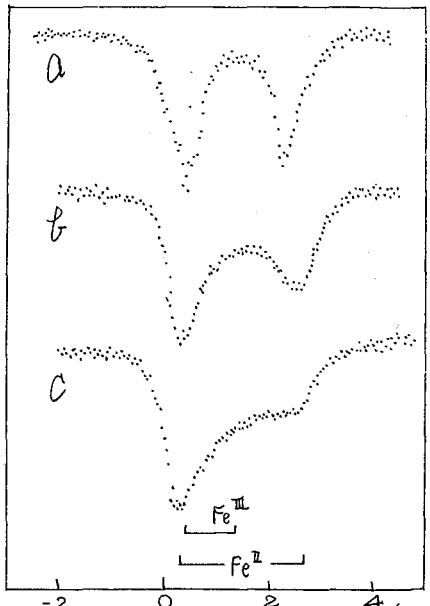


図1　a, $K_3[^{57}Co(ox)_3]\cdot 3H_2O$，b, $[^{57}Co(gly)_3]\cdot 2H_2O$
c, $[^{57}Co(en)_3](NO_3)_3$

3 考察　図1に示した発光メスバウアースペクトルから明らかに $^{57}Co(EC)^{57}Fe$ 過程によって生成する $^{57}Fe^{2+}$ の収量は $K_3[Co(ox)_3]\cdot 3H_2O > [Co(gly)_3]\cdot 2H_2O > [Co(en)_3](NO_3)_3$ の順となっている。今便宜的に

さかいよういち，あさのかずなり，えんどうかずとよ，さのひろとし

$-CO_2^-$を[O]と表現すれば$C_2O_4^{2-}$は2[O]，同様に$-CH_2NH_2$を[N]とあらわすとエチレンジアミンは2[N]と表現される。$K_3[Co^{III}(ox)_3]\cdot 3H_2O$，$[Co^{III}(gly)_3]\cdot 2H_2O$，$[Co^{III}(en)_3](NO_3)_3$はそれぞれ6[O]+0[N]，3[O]+3[N]，0[O]+6[N]を有することとなり[O]の数に$^{57}Fe^{2+}$の収率は依存しているように思われる。そこで他の混合配位子錯体についても[O]数を求めると表1の様になる。この[O]数と$^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$過程の$^{60}Co^{2+}$の収率の関係を示したのが図2である。[O]数と$^{60}Co^{2+}$の収率の間には比較的良い相関が見られている。このように$^{59}Co(EC)^{57}Fe$，$^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$両過程に対し[O]数が大きくなるとM^{2+}の収量が増えているわけであるが，これはシュウ酸に対して，次のラジカル反応が局所的放射線分解の結果おこることを考えあわせればうまく説明される。すなわち

表 1

番号	試料	[O]数	$^{60}Co^{2+}$の収率(%)
1	$K_3[Co(ox)_3]\cdot 3H_2O$	6	12.1
2	$K_2[Co(ox)_2(gly)]$	5	10.7
3	$K[Co(ox)(gly)_2]$	4	12.0
4	$[Co(gly)_3]2H_2O$	3	7.9
5	$[Co(en)(gly)_2]I\cdot H_2O$	2	8.5
6	$[Co(en)_2(ox)_2]Cl$	2	9.7
7	$[Co(en)_2(gly)]I_2$	1	4.6
8	$[Co(en)_3]Cl_3$	0	2.6

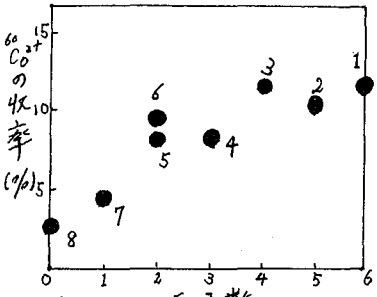


図2.

$$\frac{1}{2}C_2O_4^{2-} \rightsquigarrow \cdot CO_2^- \longrightarrow CO_2 + e$$

上式のe(電子)がホットアトムを還元するように働くため，その起源である[O]数の増加とともにM^{2+}の収率が大きくなると考えられる。さらにこのことを明らかにするために$K_3[^{57}Co^{III}(CO_3)_3]\cdot 3H_2O$の発光メスバウアースペクトルを測定したが図3に示すように$^{57}Fe^{2+}$の収量は比較的少なくホットアトムの還元には$C_2O_4^{2-}$からの$\cdot CO_2^-$ラジカルが重要な役割を果すと思われる。またEC壊変と(n,γ)反応の化学的効果の傾向の関係を示したのが図4であるが，この様に良い相関は$[Co(NH_3)_6]X_m$ ($X=Cl^-, NO_3^-, C_2O_4^{2-}$ etc.)の系にも同様に観測されており[2]，局所的放射線分解が壊変，核反応過程のホットアトムに対して与える因子として重要であることを示唆するものである。

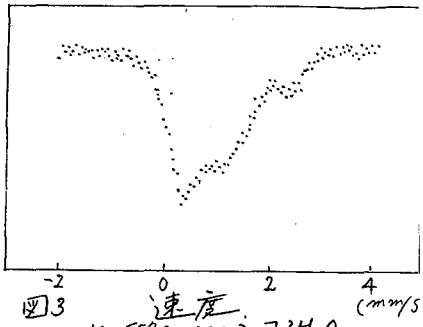


図3 $K_3[^{57}Co(CO_3)_3]3H_2O$.

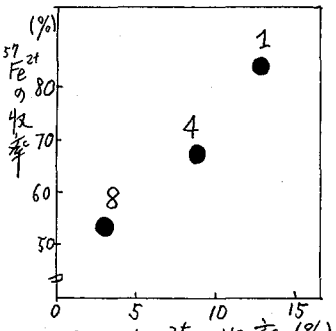


図4.

1) H. Sano, T. Ohnuma, Bull. Chem. Soc. Japan 48 258 ('75)
2) H. Sano, M. Harada, K. Endo, ibid 51 2583 ('78)
3) 例えば 新実験化学講座 8 (3)，丸善，('77)

3A10　トリス(β-ジケトナト)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）　○遠藤和豊，酒井陽一，佐野博敏，

(1). 固相での核反応および壊変により生じる化学種は濃度が低いこと，寿命が短かいことなどから，その初期過程の状態分析は困難である。発光メスバウアー分光法は非破壊で比較的初期の状態を分析できる特長をもつ。我々はこれまで^{57}Co標識コバルト錯体中に生成する^{57}Feの化学状態を検討してきた。その結果，$^{57}Co(III)$錯体から生成する$^{57}Fe(II)$の収率はホストのコバルト錯体の放射線化学的安定性に依存することを明らかにした。

今回は，トリス(β-ジケトナト)コバルト(III)錯体の発光メスバウアースペクトルを観測し，前報のオキシナト錯体の結果[1]と比較する。

(2). ^{57}Co標識トリス(β-ジケトナト)コバルト(III)錯体の合成.

約1 mCiの^{57}Coを含む炭酸コバルトとβ-ジケトン；ジベンゾイルメタン(Hdbm)，ジピバロイルメタン(Hdpm)をエタノールに入れ，10%過酸化水素水を滴下しながら，約1時間還流した。得られた錯体は，ベンゼンで抽出し，エタノールを加え結晶として析出させた。

$(^{57}Fe_{0.03}, Co_{0.97})(dbm)_3$混晶の調製

90%濃縮$^{57}Fe(FeCl_3\ soln.)$と Hdbm をエタノール中で反応させ，ベンゼンで抽出し3 mgの$^{57}Fe(dbm)_3$を得た。107 mgの$Co(dbm)_3$とともに，ベンゼン溶液とし凍結乾燥して混晶を得た。

$^{57}Co(dbm)_3-Co(acac)_3$混晶の調製

$^{57}Co(dbm)_3$を含む$Co(dbm)_3$ 47.6 mgと$Co(acac)_3$ 952.0 mgをベンゼンに溶解し凍結乾燥により，混晶を得た。

(3) 図1に78Kの^{57}Co標識$Co(dpm)_3$, $Co(acac)_3$, $Co(oxine)_3$, $Co(dbm)_3$の発光スペクトルを示す。$Co(oxine)_3$のスペクトルは，$Co(dpm)_3$よりもみかけの線巾は広い。また，$Co(dbm)_3$は磁気緩和スペクトルを示す。図2に，4.2Kにおける各々の錯体の発光スペクトルを示す。$Co(dbm)_3$は顕著な緩和スペクトルを示すが，$Co(oxine)_3$の磁気緩和の寄与は二つのβ-ジケトナト錯体の中間である。それぞれのスペクトルから$^{57}Fe(III)$錯体の内部磁場は，$^{57}Fe(dbm)_3$が(550±8) kOe，$^{57}Fe(Oxine)_3$が(504±8) kOe，$^{57}Fe(dpm)_3$が(550±8) kOeと求められた。

今まで我々が研究してきた反磁性コバルト錯体中に生成する$^{57}Fe(III)$, $^{57}Fe(II)$の化学種は，常磁性であるにもかかわらず，78Kではほとんど磁気緩和スペクトルを示さなかった。これは^{57}Fe化学種の近傍にEC壊変により，常磁性化学種が生成しているものと説明してきた。すなわち，EC壊変により錯体は局所的放射線分解を起し，配位子又は近傍のカイオンがラジカルとなり，^{57}Feの電子スピンとラジカルの不対電子の強い相互作用のため，

えんどうかずとよ，さかいよういち，さのひろとし

緩和スペクトルは観測されないと説明してきた。本研究で，観測された緩和スペクトルを示す錯体は同様に，コバルト錯体が反磁性で鉄錯体は常磁性($S=\frac{5}{2}$)である。したがってスペクトルの，磁気緩和の寄与の程度から，EC壊変において生成する常磁性化学種の濃度が$Co(dbm)_3$でもっとも低く，$Co(Oxine)_3$がその次で，$Co(dpm)_3$は高いということになる。このことを錯体の構造に注目して考えると，もっとも顕著な磁気緩和スペクトルを与えた$Co(dbm)_3$は π共役系をもっていること，$Co(Oxine)_3$も$Co(dbm)_3$同様に共役系をもつ。共役系をもつ錯体はEC壊変の局所的放射線分解に対し，安定であるか，または生成した常磁性化学種(ラジカル)の寿命

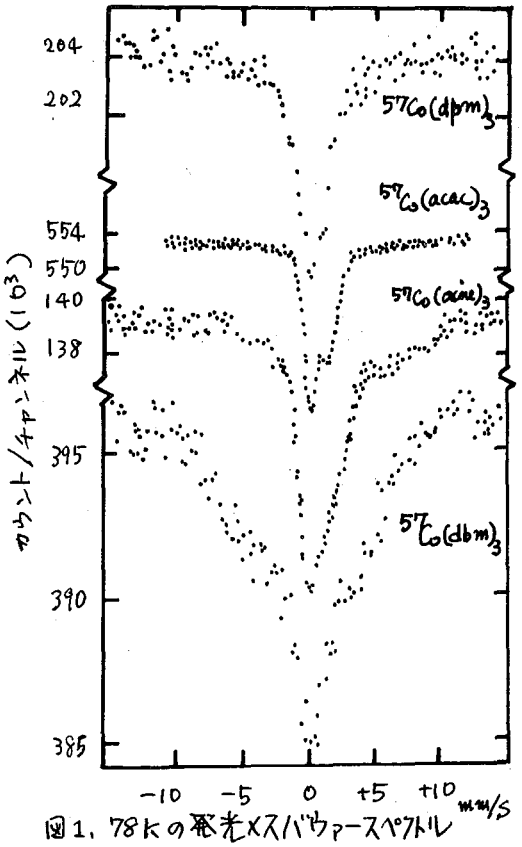


図1. 78Kの発光Xスペクトル

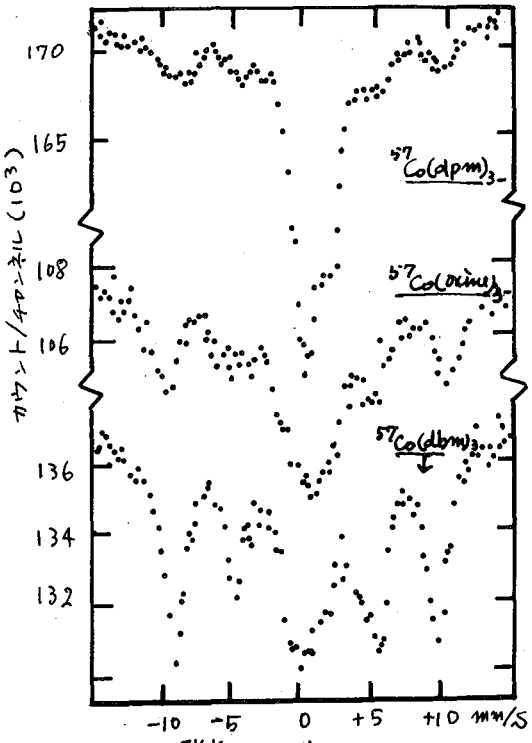


図2. 4.2Kの発光Xスペクトル

が短かいということになる。一方多くのメチル基をもつ$Co(dpm)_3$は，4.2Kでも既報の$Co(acac)_3$のスペクトルに類似している。しかし78Kの$^{57}Fe(II)$の収率は$Co(acac)_3$より大である。これはdpm錯体がEC壊変にともない，結合開裂を起しやすく，多くの電子が^{57}Feに与えられる確率が高くなっていると考えられよう。

$^{57}Co(dbm)_3-Co(acac)_3$分散系の実験から$^{57}Co(dbm)_3$のスペクトルにおよぼす効果はおもに$Co(dbm)_3$分子自体によるもので，近接分子はあまり大きな影響を与えないことが示された。

*) 原田ら，第21回放射化学討論会 (2A04)

3A11　核分裂反跳によるインプランテーション

（東北大理）○吉原賢二　奥野健二　塩川孝信

演者らは数年前から反跳インプランテーションの化学的利用に関する研究をおこない，テクネチウム・フタロシアニン[1]，プロメチウム・フタロシアニン[2]，プロメチウム・ジピバロイルメタネート[3]などの合成について報告した。これらの化合物はいずれも未確認ないし未発見の化合物であり，この方法で合成できたことは放射化学的手法の合成化学への寄与として興味深い。ここではふつうに見られる核反応中最大の反跳飛程をもっている核分裂による核分裂反跳フラグメントによる合成的インプランテーションのさいの照射システムや収率などについて検討したので報告する。

［実験］

核分裂片のソースとして U_3O_8（＝菱原子力工業K.K.製99.9％以上）を使用した。

照射は立教大学原子力研究所原子炉TRIGA II（100KW）の回転試料棚RSRにおいておこなった。中性子束は 5×10^{11} n/cm²·sec であった。

化学処理は照射後インプランテーションされたターゲットを湿式あるいは乾式で処理する方法を採用した。湿式法はたとえばフタロシアニン錯体の場合にはターゲットを濃硫酸に溶かし，水溶液を加えて沈殿させ，沈殿を沪過分離する方法である。また乾式法はフタロシアニン，dpm錯体などβジケトン錯体では昇華管によって電気炉中で真空昇華させる方法である。

放射能測定はCanberra社4K γ線スペクトロメーター（40cc Ge(Li)付）でおこなった。

［結果］

(1)　source-target 混合粉末系

source-target混合粉末系はもっとも単純で比較的収率が大きいが二三の問題がある。それは混合粉末のため(n,f)反応生成物と(n,γ)反応または(n,γ)β⁻過程生成物との区別がつけられないこと，固体混合物からの目的成分の単離が理想的にゆかないことがあることなどである。

このような問題はあるけれども高い収率を得られる点で有利なので，まずこの方法により実験してみた。(1:1)無金属フタロシアニン＋酸化ウランの混合粉末系を中性子照射し，これを昇華管に移して昇華をおこなった。Fig. 1にその

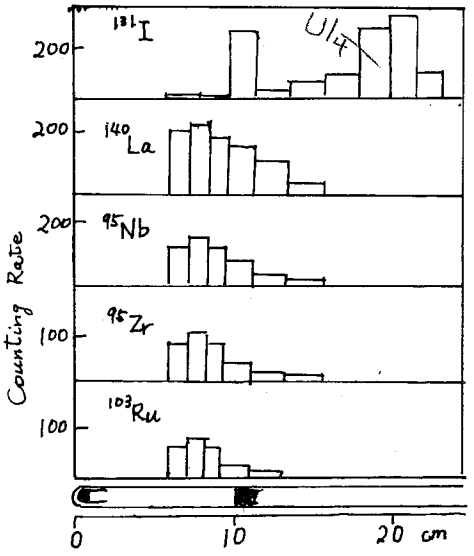


Fig. 1. Sublimatogram for $U_3O_8+H_2Pc$

よしはらけんじ　おくのけんじ　しおかわたかのぶ

結果を示す。核分裂生成物中ヨウ素の特異な挙動が注目されるほか，ランタン，ニオブ，ジルコニウム，ルテニウムなどの錯体生成を示すピークがみとめられた。混合粉末系において核分裂片がフタロシアニン中にどのくらい飛込むかを概算したが，過半数はウランからフタロシアニン中に反跳インプランテーションされたことを示した。

(2) source－target分離系――真空方式

source－target混合系では前述したような問題点があり，とくに^{149}Pmと^{239}Npの区別ができにくい。^{149}Pmは核分裂によって生成し，^{239}Npは$(n,\gamma)\beta^-$過程で生成し，両者のγ線エネルギー，半減期はほとんど同じである。これを区別するには反跳エネルギーの差を用いるのがもっともよく，source－target分離系を用いる方法が採用される。

Alハクまたはマイラー膜上にU_3O_8を塗布し，これに向い合ってAlハクまたはマイラー膜上に無金属フタロシアニンを蒸着する。両者の間はポリエチレン円筒管（15mmφ×5mm）で分離し，系全体をガラス管に入れ真空に引いたのち照射をおこなった。フタロシアニンを湿式法で処理した沈殿部分のγ線スペクトルをFig. 2に示す。^{135}I，^{135}Xe，^{97}Zr，^{97}Nbなどのピークがみとめられる。フタロシアニン膜への飛込み收率と沈殿收率を^{135}Iについて検討した結果をTable 1に示す。

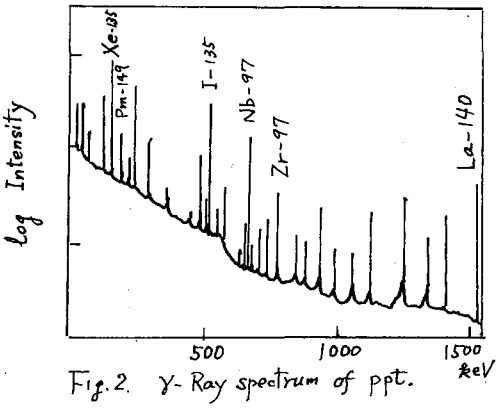


Fig. 2. γ-Ray spectrum of ppt.

Table 1. Implantation of ^{135}I in H_2Pc.

	No. 1	No. 2
Total yield	16%	10%
PPT yield	0.7%	0.4%

(3) source－target分離系――常圧マイラー隔膜方式

上記(2)では真空にする手間がかかり，真空容器から生成する放射能が多い。そこで常圧で両系を4μmのマイラー膜で分離する方式を検討した。

Al上にBTA (Benzoyltrifluoroacetone)を着け，マイラー膜をへだてたAl上にU_3O_8を着け，これを中性子照射した。BTAを真空昇華しsublimatogram上ピーク位置でのγ線スペクトルをFig. 3に示す。飛込みの全收率は約9%であった。收率としては上記(2)方式よりやや低いが簡便である。

また図上^{149}Pmの放射能がみとめられ，BTAのPm錯体の生成を示して興味深い。

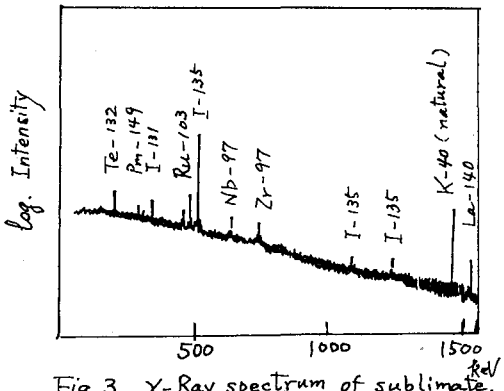


Fig. 3. γ-Ray spectrum of sublimate.

1) K. Yoshihara, G. K. Wolf and F. Baumgärtner, Radiochim. Acta, 21, 96 (1974).
2) 吉原，佐伯，奥野，伊沢，塩川，核理研報告，9，183 (1976).
3) M. Sakanoue, Y. Shirota, H. Shimozaura, and K. Yoshihara, Radiochim. Acta in press.

3A12　$[Ru(phen)_3]^{2+}$（ニトロベンゼン溶液）の（n, γ）反応における中心金属のリテンション

（立教大理）石森達三郎　○（日医大）田中幹夫
（立教大原研）高見保清　（立教大理）河村一樹

ビス（η-シクロペンタジエニル）ルテニウム（II）のベンゼン溶液を中性子照射したときに、^{103}Ru と ^{105}Ru のリテンションには差がなく、^{97}Ru と ^{103}Ru のリテンションには大きな差が見出されている。[1]　トリス（フェナントロリン）ルテニウム（II）過塩素酸塩のニトロベンゼン溶液を中性子照射したときのリテンションについて研究した。この錯体はラセミ化に対して極めて安定であるので、光学活性錯体を標的として（n, γ）反応により生ずる標的形とその対掌体形の化学種における ^{97}Ru と ^{103}Ru の分布、比放射能等を求めた。標的形と対掌体形の何れにおいても ^{97}Ru と ^{103}Ru の分布率に大きな差が見出された。

実験　Λ-$[Ru(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot 0.89H_2O$（$[\alpha]_D^{25}$ +1393）、Δ-$[Ru(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot 0.86H_2O$（$[\alpha]_D^{25}$ −1389）はアルミナカラム法による精製および $K_2[Sb_2(d\text{-tart})_2]$ あるいは $K_2[Sb_2(l\text{-tart})_2]$ による分割・精製によって合成した。

Λ-あるいはΔ-Ru錯塩 60～70 mg/ニトロベンゼン 5 mℓ の溶液2個を立教炉（100 kW）回転試料棚で2時間照射し、照射後から分離操作までの間はドライアイス中に貯えた。

試料中の錯体は照射によって 4 %程度が分解し、また対掌体形種は極めて微量しか

図1. 標的形種と対掌体形種の分離（標的形＝Λの例）

① Λ-照射試料（10 mℓ＋2 mℓ注液）— ref. 0.1 mℓ×2, 1 mℓ; A 5 mℓ; B 5 mℓ.

② AあるいはB＋Δ-Ru錯体→アルミナカラム→錯体フラクション→錯体水溶液-Aあるいは-B

③ 錯体水溶液A＋$[Fe(phen)_3]Cl_2$＋$K_2[Sb_2(d\text{-tart})_2]$

Λ-錯体$[Sb_2(d\text{-tart})_2]$塩 ｜ Δ-Ru錯体を加えて再沈殿2回，再沈殿 ｜ Λ-錯体$[Sb_2(d\text{-tart})_2]$塩

沪液 ｜ $K_2[Sb_2(l\text{-tart})_2]$ ｜ Δ-錯体$[Sb_2(l\text{-tart})_2]$塩 ｜ Δ-Ru錯体を加えて再沈殿2回，再沈殿 ｜ Δ-錯体$[Sb_2(l\text{-tart})_2]$塩

④ 錯体水溶液Bにはδ-Ru錯体が担体として加えてあるから、$K_2[Sb_2(d\text{-tart})_2]$ および $K_2[Sb_2(l\text{-tart})_2]$ を用いて③と同様に分割・精製する。

いしもりたつじろう，たなかみきお，たかみやすきよ，かわむらかずさ

生成しないことが予め見出された。照射試料中の錯体フラクションをアルミナカラム法により分離し、水溶液としてから Λ- および Δ- 錯体をそれぞれ $K_2[Sb_2(d\text{-tart})_2]$ および $K_2[Sb_2(l\text{-tart})_2]$ を用いて沈殿させ、再沈殿を繰り返して分割・精製した(図 1)。試料の一部には、対掌体形の担体一定量を加えてから分離・分割をして対掌体形種への分布率を求めた。試料の他の一部には、分割の際に $[Fe(phen)_3]^{2+}$ を担体として加えて、対掌体形種を分離し、放射能測定後に Fe 錯体を分解、Ru 錯体を抽出して比色定量して比放射能を求めた。Ru 錯体の抽出比色定量は 0.5μg Ru 程度までおこなえる。

放射能測定には、Ru 錯体、Fe 錯体の $[Sb_2\,tart_2]$ 塩を測定試料として、または非放射性の $[Sb_2\,tart_2]$ 塩に試料溶液を滴下したものを調製して、Ge(Li) 検出器により、^{97}Ru と ^{103}Ru についてそれぞれ 215.8 keV と 497.9 keV の全エネルギーピークを定量した。

結果　結果の一部を表 1 に示す。分離したフラクションの同位体効果 (IE) は下の式により放射能測定値から求めた。

$$IE = [1-(A_{97}/A_{103})_{フラクション}/(A_{97}/A_{103})_{未処理照射試料}]\times 100$$

こゝで A_X は核種 X による放射能。

表 1.　^{97}Ru と ^{103}Ru の同位体効果 (IE)、放射能分布 (D) と比放射能 (S)

標的錯体	フラクション	IE(%)	D (%) ^{97}Ru	D (%) ^{103}Ru	S (cpm/mgRu) ^{97}Ru	S (cpm/mgRu) ^{103}Ru
Λ	Λ	49	0.78	1.5	0.54	0.48
	Δ	48	0.04	0.07	$2.5\cdot10^2$ (70	$2.1\cdot10^2$ 31)*
Δ	Δ	50	0.73	1.5	0.60	0.53
	Λ	48	0.05	0.09	$3.4\cdot10^2$ (77	$2.9\cdot10^2$ 34)*

* 未処理照射試料の比放射能

照射試料をアルミナカラムに通じ、錯体フラクションをニトロベンゼンで溶出させた後、メタノールにより溶出するフラクションには 10～20 % の同位体効果をもつ部分がある。この後さらに、塩酸により溶出するフラクションは、放射能の大部分を含み、こゝには同位体効果は認められない。

標的形の放射性化学種では同位体効果が 50 % と大きく、その分布率は対掌体形のものの 20 倍である。この種の大部分は"初期リテンション"によると考えられる。対掌体形の放射性化学種の比放射能は、標的形のものの 500 倍であり、原子炉内での照射中に放射性標的形種から対掌体形が生成することは殆んどおきていない。対掌体形種における同位体効果は 50 % と大きく、放射性対掌体形種の大部分は、"初期リテンション"に近いものによると考えられる。

文献　1) G. Harbottle, U. Zahn, Chemical Effects of Nuclear Transformation II, IAEA, Vienna (1965) 133

3A13　クロム酸カリウムにおける(γ, n)反応に伴う化学的効果(2) 同位体効果

(東北大理)○大森　巍，菊地毅光，塩川孝信

緒言

クロム酸カリウムのホットアトム化学において，$^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$および$^{52}Cr(n,2n)^{51}Cr$反応で生成した^{51}Cr標識化学種の分布には差があまり認められず，反跳エネルギー効果は大きくない。しかし$^{50}Cr(n,2n)^{49}Cr$反応で生成した^{49}Cr標識化学種の分布は，^{51}Cr標識化学種のそれと異なり，大きな同位体効果があるとAckerhalt，Harbottle[1]は報告している。同位体効果は，核反応により生成した放射性核種の励起状態からの脱励起過程に差があることに起因すると説明されている。

この点をさらに考察するために，本研究では(γ, n)反応によって生成する^{49}Crおよび^{51}Crについて，各フラクションの初期収率を求めるとともに，$^{50}Cr(\gamma,2n)^{48}Cr$反応によって生成する$^{48}Cr$標識化学種の分布も求め，比較検討した。本研究で対象としたクロムの放射性同位体の核データを表Ⅰに示した。

実験

すべての試薬は特級品をそのまゝ用いた。クロム酸カリウム結晶は，石英アンプルに大気中で封入し，東北大学核理研電子ライナックで6時間，ドライアイス温度において，最大エネルギー60MeVの制動放射線で照射した。照射した試料は，分析時までドライアイス中に保存した。

放射性クロム標識化学種は，陽イオン交換樹脂法により分離した。試料をCr(Ⅲ)担体を含むpH1.3の過塩素酸溶液に溶かした後，Dowex 50W-X8(50～100メッシュ，H形，8mmφ×50mm)に通し，$^{*}CrO_4^{2-}$(Retention)を先ず分離する。カラムに吸着したCr(Ⅲ)化学種は，4N過塩素酸により$^{*}Cr(Ⅲ)$-monomer(M)，5N塩酸により$^{*}Cr(Ⅲ)$-dimer(D)を$^{*}Cr(Ⅲ)$-polymer(P)から分離した。各フラクションの放射能は，Ge(Li)検出器を用いて測定した。

クロム酸カリウムを60MeV制動放射線で照射すると，数多くのβ^{+}粒子放出核種が生成する。例えば$^{50}Cr(\gamma,n)^{49}Cr$以外に$^{50}Cr(\gamma,pn)$

表Ⅰ.　Cr Radioisotopes

Isotope	Type of decay	Half-life	γ-Ray energy* (MeV)	Nuclear reaction
^{48}Cr	EC	23 hr	.116, .31	$^{50}Cr(\gamma,2n)$
^{49}Cr	β^{+}	41.9 min	.063, .091, .153, .511	$^{50}Cr(\gamma,n)$
^{51}Cr	EC	27.8 d	.320	$^{52}Cr(\gamma,n)$

*Underline: γ-ray used for determination.

おおもり　たかし，きくち　たけみつ，しおかわ　たかのぶ

^{48}V, $^{39}K(\gamma, \alpha n)^{34m}Cl$などの核反応が起るために，511 keV γ線を収率測定に用いることは不適当である。したがって表Ⅰに示したように，放射性クロム標識化学種の収率は，^{48}Crについては116 keV γ線，^{49}Crについては90.7 keV，^{51}Crについては320 keV γ線をそれぞれ用いて求めた。さらに^{48}Crおよび^{51}Crについては，短寿命放射性核種が存在している場合には，それらのピークが明瞭に現れないので，^{49}Crが完全に壊変した後に，再び各フラクションの放射能を測定して収率を求めた。また^{49}Crの90.7 keV γ線について，壊変曲線より半減期は41.3分と求められ，文献値と一致した。

結果および考察

放射性クロム標識化学種の初期収率を，Ackerhalt等の(n, γ)，(n, 2n)反応の結果[1]と共に表Ⅱにまとめた。初期収率は，3回の実験の平均値である。また^{48}Crおよび^{49}Crについては，収率を求める際に壊変の補正を行なった。

60 MeV制動放射線照射によって生成した^{48}Cr，^{49}Cr，^{51}Cr標識化学種の分布は，互いによく一致しており，さらに照射条件が異なるために厳密な比較はできないが，$^{52}Cr(n, 2n)^{51}Cr$反応の場合とリテンション値は一致している。$^{52}Cr(n, 2n)^{51}Cr$および$^{50}Cr(n, \gamma)^{51}Cr$反応の場合と較べて，(γ, n)反応ではM-収率が低く，DP-収率が高くなっているのは，照射中放射線アニーリングM→DPの反応（初期熱アニーリングの逆反応）によるものであろう。これは(γ, n)または(γ, 2n)反応で生じた反跳クロム原子は，クロム酸カリウム中で他の核反応によって生じた反跳クロム原子と異なる状態にあることを示唆しているが，同位体効果は小さいと結論できる。$^{50}Cr(n, 2n)^{49}Cr$反応の異常性については再検討する必要があろう。

表Ⅱ. Radiochemical yields of radioactive Cr-labeled species in K_2CrO_4 (%)

Nuclear process	Retention	M	D	P
$^{50}Cr(\gamma, 2n)^{48}Cr$	53.6 ± 1.2	10.7 ± 0.6	12.7 ± 0.6	23.1 ± 0.7
$^{50}Cr(\gamma, n)^{49}Cr$	53.4 ± 1.6	10.0 ± 1.4	12.0 ± 1.6	24.6 ± 2.0
$^{52}Cr(\gamma, n)^{51}Cr$	54.6 ± 0.2	10.5 ± 0.1	13.3 ± 0.1	21.6 ± 0.1
$^{50}Cr(n, 2n)^{49}Cr$*	80.8 ± 0.8	11.1 ± 0.8	8.1 ± 1.5	
$^{52}Cr(n, 2n)^{51}Cr$*	53.2 ± 0.9	19.2 ± 1.0	27.6 ± 1.1	
$^{50}Cr(n, \gamma)^{51}Cr$*	47.5 ± 0.4	20.8 ± 1.3	31.7 ± 0.9	

*Ref. 1.

文献

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

3A14　核異性体転移で生成する ^{80}Br および ^{82}Br の反応
----- 有機芳香族化合物について

（東北大・核理研）○近藤健次郎，八木益男

§1. 緒言：　既報において気相 $H^{80m}Br$ (or $H^{82m}Br$) − CH_3X (X = H, F, Cl, Br) 系における核異性体転移にともなう化学的効果を種々の観点から検討し，H^*Br を source molecule とした場合得られる有機反応生成物は moderator insensitive な言わゆる $^*Br^+$ イオンの関与する thermal ionic reaction によってもたらされ，さらにその反応機構の検討から thermal $^*Br^+$ と CH_3X との反応で生成する collision complex $[CH_3X^*Br]^+$ を precursor として反応が進行することを明らかにした。　一方これまでこのような熱臭素イオンと有機芳香族化合物との反応についての研究例は種々の実験条件の制約などから非常に少ない。　上述のように気相において $H^{80m}Br$ (or $H^{82m}Br$) を source molecule として用いることによって thermal $^*Br^+$ と各種有機芳香族化合物の electrophilic な反応機構に関する基礎的知見を得ることが出来るものと考えられる。　今回は以上の観点から気相 C_6H_5X (X = H, F, Cl, Br, CH_3) − $H^{80m}Br$ (or $H^{82m}Br$) 系について予備的実験を行なった。
thermal $^*Br^+$ の反応性については主に分子内配向性 (ortho, meta, para) などから検討を加えた。　とくに H^*Br − CH_3X 系で明らかにされたように中間段階で生成すると考えられる complex ion $[C_6H_5X\cdots Br]^+$ の役割を中心に検討した。

また同時に気相 $^{80m}BrBr$ − C_6H_5X 系について，遅刻の運動エネルギーを持つ ^{80}Br の hot reaction による分子内配向性もあわせ検討し，H^*Br を source molecule とした場合の thermal ionic reaction による実験結果と比較した。

§2. 実験：　$H^{80m}Br$, $H^{82m}Br$ は常法に従って調製した。　一方 $^{80m}Br_2$ については真空ラインを用いてブルドンゲージで所定量の Br_2 を封り，つづいてブレーカブル石英管に封入したものを東北大核理研電子ライナックで最大 60 MeV 電子制動輻射線を約2時間照射し調製した。　実験に用いた各種芳香族化合物はガスクロマトグラフ分析から 99.8% 以上の高純度で，また他の無機試薬は市販特級品をそのまま用いた。　試料調製は H^*Br (or $^*Br_2$) / C_6H_5X ≒ 0.1，系の圧力は C_6H_6, C_6H_5F で 500 mmHg，C_6H_5Cl で 90 mmHg，C_6H_5Br で 40 mmHg，$C_6H_5CH_3$ で 100 mmHg で行った。　調製後常法に従って抽出により有機，無機分に分離しラジオガスクロマトグラフによる各種有機生成物の分析を行った。　ガスクロマトグラフ分析条件は全実験を通じて同じでカラム充填剤としては Celite 545 60～80 メッシュに Benton-34 を 20% coating したものを用い，カラム長さは 2.5 m，He キャリヤーガス流速：30 ml/min (一定)，温度は 70°C → 150°C (15°C/min) の昇温法によった。

なお放射線検出器として従来低温度領域で使用されてきたガス封入型端窓 GM 管 (Aloka GM-2003) は本実験のように高沸点化合物を含む系では定量的放射能測定が困

○こんどう　けんじろう，　やぎ　ますお

難で，新しく市販ユバールガラス（20 mmφ）を用いて4πガスフロー型耐熱GM検出器を製作した[1]。本検出器の温度およびQガス流速に対する特性から高温度領域（180°C付近）においてもおよそ150Vの一定計数領域があり，本実験において生成する各種放射性高揮発有機化合物の定量的分析に十分使用しうることが分った。

§3. 結果および考察：

○ $H^{80m}Br$ (or $H^{82m}Br$) − C_6H_5X 系： 上記4πガスフロー型耐熱GM検出器を用いた C_6H_5F − $H^{80m}Br$ 系における有機放射性生成物の分析例を図1に示した。テーリング，バックグラウンドの変動は全く認められなかった。有機収率は ^{80m}Br 系で C_6H_6, C_6H_5F, C_6H_5Cl でおよそ2% C_6H_5Br で7%であった。一方 ^{82m}Br 系では C_6H_6 2.5%，C_6H_5F 3.7% C_6H_5Cl 1.6% C_6H_5Br で1.4%であった。C_6H_5F および C_6H_5Br − $H^{80m}Br$ 系における0.3 mf の Kr 添加実験では有機収率の変化は認められず得られる生成物が thermal $^{80}Br^+$ (or $^{82}Br^+$) の関与する反応によって生成することが示された。ラジオガスクロマトグラフによる分析結果から C_6H_6, C_6H_5Br では主生成物は C_6H_5Br で di-bromo benzene の生成は全く認められなかった。C−H結合あたりの ortho, meta, para 配向性は para を1として C_6H_5F で 0.5 : 0.9 : 1，C_6H_5Cl で 1 : 1.2 : 1 であった。meta への置換が比較的起りやすいことは先に Stöcklin ら[2]が提唱しているように，thermal $^*Br^+$ の electrophilic reaction で主に o, p, 位に付加した complex ion $[C_6H_5F \cdot Br]^+$ からの H^+ − transfer および meta 位への isomerization（下図参照）の競争反応が配向性を決定する上で重要な役割を果しているものと考えられる。

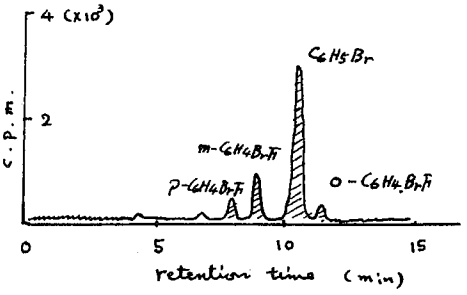
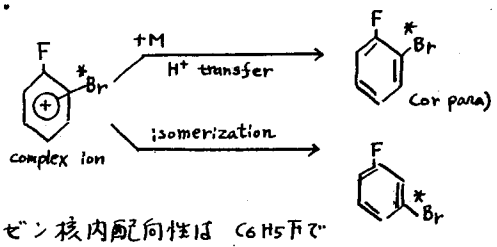


図1. C_6H_5F − $H^{80m}Br$ (HBr / C_6H_5F ≒ 0.1) 系のラジオガスクロマトグラム

また Σ H−置換 / X−置換 の値は C_6H_5F, C_6H_5Cl で 0.44, 0.18 であった。C_6H_5Br での生成物が C_6H_5Br のみであることは complex ion からの Br 放出が容易に起ることを示唆しているものと考えられる。



○ $^{80m}BrBr$ − C_6H_5X 系： C−H結合あたりベンゼン核内配向性は C_6H_5F で o : m : p = 0.2 : 0.4 : 1，C_6H_5Cl で 0.5 : 1 : 1，C_6H_5Br で 0.7 : 0.7 : 1 であった。また Σ H−置換 / X−置換 の値は C_6H_5F : C_6H_5Cl : C_6H_5Br = 0.7 : 0.3 : 0.3 であった。いずれの場合も para 位置換が最も起りやすい。$H^{80m}Br$ 系における場合と比較し分子内配向性に大きな違いのあることが認められた。

1) 近藤・八木 核理研研究報告 11, 134 (1978)

2) F. Cacace, G. Stöcklin, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2518 (1972)

3A15　多重正電荷分子イオンのクーロン爆発と反跳エネルギーの計算；HCl^{n+}，HBr^{n+}

（都立大理・＊理研）○生田　茂・佐野博敏・＊今村　昌

1．原子の内殻電子がイオン化されるとAuger過程がおこり、多重正電荷イオンが生ずる。分子内でこのような現象がおこると、多重正電荷イオンに向かって、周りの原子から電子の流れ込みがおこり、正電荷が分子全体に分布する。この状態の分子イオンは正電荷同士の反撥によってクーロン爆発を起こし分解すると考えられている。

このクーロン爆発のモデルは、Carlson と White[1] による $CH_3{}^{125}I$，$C_2H_5{}^{125}I$ の EC 壊変や HI，CH_3I のX線照射による実験結果の解釈として提案されたものである。

最近，内殻電子のイオン化と，これに続くAuger過程の生物学的効果について、Halpern と Stöcklin ら[2] は興味深い報告を行なっている。彼らは Zn を含んだ酵素にX線を照射した場合、酵素から Zn が遊離してくる確率と酵素の不活性化の確率は、Zn の K-吸収端以上のX線エネルギーで照射した時に急激に増加することを確めた。

このような多重正電荷分子イオンの電子状態とその分解機構の解明は、きわめて重要であるにもかゝわらず、理論的な考察はなされていない。

今回は、簡単な HCl，HBr 分子の多重正電荷イオンの電子状態を計算して、クーロン爆発の可能性とそのクーロン反撥による水素原子（又は、イオン）の運動エネルギーを求めることを目的とした。

2．多重正電荷分子イオンの電子状態は、非経験的分子軌道法（理研版 HONDO 及び Gaussian 70）を用いて行なった。

用いた basis は、Br については Huzinaga の (14s11p5d)[3] を [8s6p2d] に contract したもの、Cl は Dunning の (12s8p) を [6s4p] に contract したものに s,p,d それぞれ1つずつの diffuse 又は polarization 関数を加えたもの、H には Dunning [2s] に $\zeta_p = 0.8$ の polarization 関数を加えたもの[4] を使用した。

これらの basis を用いて求めた HBr，HCl の平衡核間距離は、それぞれ 1.444Å，1.307Å となり、実測値（1.41Å，1.274Å）ときわめて良く一致する。

各多重正電荷分子イオンの核間距離は、内殻電子のイオン化とこれに続くAuger過程，そして電子の再配列過程が核の振動の時間よりはるかに速いことを考慮し，HCl，HBr の実測値をそのまゝ使用した。

3．正電荷をもつ2つの原子同士のクーロン反撥エネルギーは、次の(1)式によって求めることができる。また、そのクーロン反撥によって受ける水素原子（又はイオン）の運動エネルギーは(2)式によって求めることができる。

$$E_Y = \frac{\delta_H \delta_X'}{R} \qquad (1)$$

R；原子間距離，δ_H；水素の net charge，δ_X'；Cl or Br の net charge

いくた　しげる・さの　ひろとし・いまむら　まさし

$$E_r(H) = \frac{\delta_H \delta_X'}{R} \cdot \frac{m_X}{m_H + m_X} \qquad (2)$$

m_H; 水素原子の質量
m_X; Cl or Br の質量

表1と表2に HCl^{n+} イオンと HBr^{n+} イオンの、水素原子と Cl, 又は, Br の net charge, クーロン反撥エネルギー (E_r), 水素原子(又はイオン)の運動エネルギーの値を示す。

図1には, HCl^{n+}, HBr^{n+} イオンにおけるクーロン反撥による水素原子(又はイオン)の運動エネルギーを正電荷nの関数としてそれぞれプロットした。

これらの計算結果から、各イオンについて n=2 の場合でもクーロン反撥エネルギーはそれぞれ 7.57 eV, 5.08 eV で、それぞれのイオンの結合エネルギーよりはるかに大きいことが解る。従って、n≧2 以上の多重正電荷イオンはクーロン反撥によって容易に結合の切断を起こして分解する。

表や図に示すように、水素原子(又はイオン)のクーロン反撥エネルギーの値はきわめて大きく、HCl^{5+} で約 37 eV, HBr^{8+} で 71 eV にも達する。従って、これらの多重正電荷イオンが分解する際には、きわめて大きな運動エネルギーをもった水素原子(又はイオン)と、多重正電荷をもった塩素、又は、臭素原子が生成すると予想される。

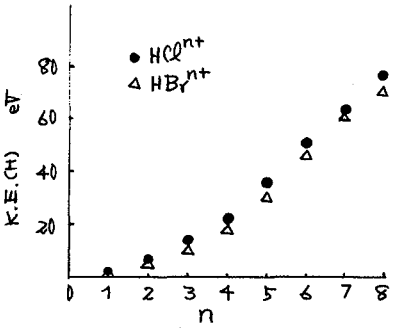


図1. Hの運動エネルギーの n 依存性

表1. HCl^{n+} イオンにおける H と Cl の net charge とクーロン反撥エネルギー, 水素の運動エネルギー

n	δ_H	δ_{Cl}'	Q.R. (eV)	K.E.(H)(eV)
0	0.197	-0.197	—	—
1	0.316	0.684	2.44	2.38
2	0.425	1.575	7.57	7.36
3	0.519	2.481	14.55	14.15
4	0.605	3.395	23.21	22.58
5	0.788	4.212	37.51	36.48
6	0.913	5.087	52.49	51.05
7	0.952	6.048	65.07	63.29
8	1.000	7.000	79.11	76.95

表2. HBr^{n+} イオンにおける H と Br の net charge とクーロン反撥エネルギー, 水素の運動エネルギー

n	δ_H	δ_{Br}'	Q.R.(eV)	K.E.(H)(eV)
0	0.041	-0.041	—	—
1	0.170	0.830	1.44	1.42
2	0.291	1.709	5.08	5.02
3	0.398	2.602	10.57	10.44
4	0.498	3.502	17.81	17.59
5	0.703	4.297	30.85	30.47
6	0.896	5.104	46.70	46.12
7	0.983	6.027	60.60	59.85
8	1.000	7.000	71.48	70.60

※ Q.R. は (1)式の E_r, K.E.(H) は (2)式の $E_r(H)$ にそれぞれ対応する。

Ref.
1) T.A. Carlson and R.M. White, J.C.P., 44, 4510('66), 38, 2930('63)
2) B. Diehn, A. Halpern and G. Stöcklin, J.A.C.S., 98, 1077('76)
3) S. Huzinaga, J.C.P., 66, 4245('77)
4) T.H. Dunning and P.J. Hay "Method of Electronic Structure Theory" Ed. by H.F. Schaefer III, Plenum Press ('77)

3A16

ギ酸二量体系におけるトリチウム壊変の効果

桐朋学園・都立大理・理研

○橋本修一・生田 茂・今村 昌

1. 序

分子内トリチウム壊変による生物学的効果はこんにち、大きな問題であり、その理論的な解明も行われている。[1] とくに、DNAやタンパク質の高次構造に重要な役割を果している水素結合に対するトリチウム壊変の影響を解明することは、きわめて重要である。

このような観点から、前回の討論会では、トリチウム標識シトシン－グアニン塩基対におけるトリチウム壊変を、電荷分布の変化から考察した。また、トリチウム標識アンモニア二量体の1つのN---H—N水素結合に対する、トリチウム壊変の効果を、水素結合の結合軸にそった水素原子の動きに対する、ポテンシャルエネルギーの変化から考察した。[2]

今回は、2つの水素結合をもつ、トリチウム標識ギ酸二量体について、トリチウム壊変が2つの水素結合系に及ぼす影響を、非経験的分子軌道法によって考察した。

2. 方法

MO計算は、すべて、single configulation SCF法によって行ない、basis set として STO-3G を用いた。

図1は、ギ酸分子およびギ酸二量体についての実測値に基づいた、トリチウム標識ギ酸二量体の空間配置である。本計算によって求められたギ酸二量体の水素結合エネルギーは 18.19 $kcal \cdot mol^{-1}$ で、実測値 14.8 $kcal \cdot mol^{-1}$ よりもやや大きい。

計算は、理研版 Gaussian 70 を用い、FACOM 230-75により行った。また、ポテンシャルエネルギーマップの作成は、理研ライブラリープログラム GPCP を用い、X－Yプロッターによって作図した。

3. 結果と考察

トリチウムのβ^-壊変によって、親分子は種々のエネルギー状態の娘イオンに変わることが知られているが、sudden近似を用いれば、ジオメトリーは全く変化しないと仮定して十分である。生成した娘イオンは、そのポテンシャルエネルギー曲面にしたがって安定化する。本計算では、娘イオンの複雑な励起状態については考察の対象からはずし、β^-壊変によって生ずる基底状態のみ考えることとした。

トリチウム標識ギ酸二量体は、β^-壊変によって瞬間的に^{3}H原子が^{3}Heに変化する。この場合、娘イオンの基底状態への遷移確率はこれまでの理論計算では約60%であり、基底状態の娘イオンが主に生成すると考えられる。基底状態の娘イオンについて、C-He間距離の変化に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算すると、図2に示すような反発型にな

はしもと しゅういち, いくた しげる, いまむら まさし

る。したがって娘イオンは、He原子と残りの水素結合を含むイオン（イオンA）とに解離することになる。この解離直後のイオンAにおける水素結合エネルギーの計算値は12.54 kcal·mol^{-1}で、壊変前の水素結合エネルギーの約3分の2に相当する。

トリチウムのβ^-壊変の水素結合系への影響を調べるために、壊変前のトリチウム標識ギ酸二量体と、壊変後のイオンAの両者について、水素結合系をつくっている2つの水素原子が水素結合の軸方向に同時に動く場合の系のポテンシャルエネルギーの変化を等高線図として表わしたのが、図3－(a), (b)である。図3の横軸は、水素結合O_4－H_5－O_8にそったO_4－H_5の距離、縦軸は、水素結合O_3－H_{10}－O_9にそったO_9－H_{10}の距離である。

図3－(a)では、2つの深さの等しい井戸が存在し、井戸間のポテンシャル障壁は約60 kcal·mol^{-1}であって、水素原子の移動はおこりにくい。これに対し、図3－(b)では、井戸は1つであり、しかも、井戸に対応する2つの水素原子の位置は、図3－(a)とは異なっている。したがって、トリチウムのβ^-壊変によって生成するイオンAにおいては、水素原子H_5の移動が自動的におこり、CO_2を発生すると考えられる。

以上の結果によるモデルスキームは、図4のようになる。

参考文献

1) S. Ikuta, S. Iwata and M. Imamura, J. C. P., 66, 4671 (1977)
生田, 現代化学, No. 9 (1978)

2) S. Ikuta, Chem. Phys. Letters, 56, 490 (1978)

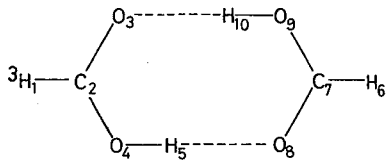


図 1

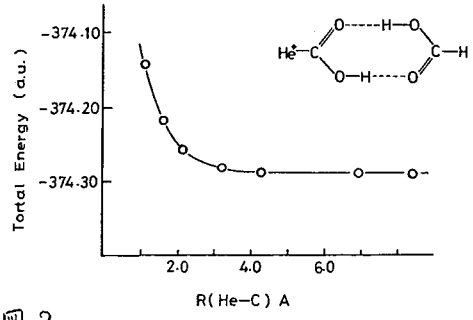


図 2.

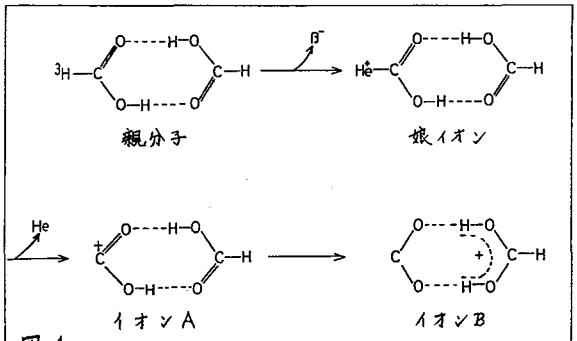
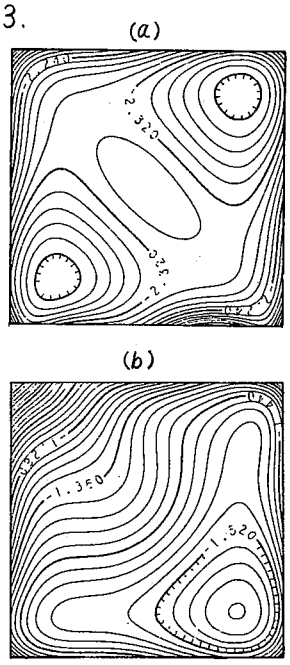


図 4.

図 3.



3A17　中性子照射した酸化リチウムからのHTO(g)放出速度におよぼす照射効果

（原研）　○奥野健二　工藤博司　田中吉左右

1．演者らは先に，中性子照射した$Li_2O(s)$中に生成するトリチウムの化学形ならびに化学的挙動について検討し，反跳トリチウムは大部分が250°Cから400°Cでの真空加熱によりHTO(g)として放出されることを見出した[1]。

$$[Li_2O(s)]^* \longrightarrow HTO(g) \qquad (1)$$

反応(1)は，Li_2O中に生成した反跳トリチウムがLiOTの形で安定化し，基本的には$2LiOT(s) \longrightarrow Li_2O(s) + T_2O(g)$なる反応で$T_2O$を放出するが，実際には，$Li_2O$中には不純物としてLiOHが含まれるためにHTO(g)の化学形で放出されるという考えを明らかにした。

$$LiOT \cdot LiOH(s) \longrightarrow Li_2O(s) + HTO(g) \qquad (2)$$

この反応のHTO(g)の放出速度は，1次となり，その速度定数は次のように求められた。

$$k_{HTO} = 1.9 \times 10^3 \exp(-18.8 \times 10^3/RT)$$

これに対して，同様の反応と考えられる水酸化リチウムと重水素化した水酸化リチウムの熱分解反応

$$2LiOH(s) \longrightarrow Li_2O(s) + H_2O(g) \qquad (3)$$

$$2LiOD(s) \longrightarrow Li_2O(s) + D_2O(g) \qquad (4)$$

について1次反応速度定数を求めるとそれぞれ

$$k_{H_2O} = 1.8 \times 10^8 \exp(-29.5 \times 10^3/RT)$$

$$k_{D_2O} = 1.7 \times 10^8 \exp(-29.0 \times 10^3/RT)$$

となり，k_{HTO}とk_{H_2O}あるいはk_{D_2O}との間に違いが認められた[2]。

この速度定数の違いについて検討したところ，照射に付随する結晶欠陥の生成さらには蓄積エネルギーが，k_{HTO}の活性化エネルギー（Ea）の低下ならびに活性化エントロピー変化（$\Delta S^{\ddagger}$）に関与して，速度定数の違いをもたらすものと考えるにいたった。

Table I

Type of contribution	Energy deposition eV $g^{-1}s^{-1}$	
	LiOH(s)	$Li_2O(s)$
$^6Li(n,\alpha)T$	2.3×10^{20}	3.6×10^{20}
$^{16}O(t,n)^{18}F$	1.1×10^{14}	1.5×10^{13}
Energetic neutron scattering	1.2×10^{18}	5.7×10^{17}
Reactor γ rays	$\sim4\times10^{19}$	$\sim4\times10^{19}$
Neutron capture γ rays	2.2×10^{16}	3.1×10^{15}

$Li_2O(s)$あるいはLiOH(s)について原子炉照射にともなう吸収線量を計算すると表I.に示すようなものとなり，これらのエネルギーが結晶欠陥等によって結晶内に蓄えられるものと考えられる。従って，LiOH(s)あるいはLiOD(s)を原子炉照射した場合，k_{H_2O}あるいはk_{D_2O}が変化するものと予想される。そこで，今回，照射したLiOH(s)にお

おくの　けんじ・くどう　ひろし・たなか　きちぞう

ける$k^*_{H_2O}$を求め，未照射LiOHのk_{H_2O}や反応(1)におけるk_{HTO}と比較して，中性子照射した$Li_2O(s)$からのHTO(g)放出速度に及ぼす照射効果について検討を行った。

2．実験に用いたLiOHはメルク社製のもので，200℃で3.5時間，真空中で熱処理して用いた。このLiOHにおける^6Liの同位体存在比は3.87%であった。照射はJRR-4，T-パイプ照射孔（中性子束；$5\times10^{13}\ cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で，照射時間を変化させて行った。照射したLiOH(s)は，熱アニーリングを避けるためにドライアイス温度で保存した。

照射したLiOH(s)からの水の放出速度$k^*_{H_2O}$は，日立製作所製質量分析計RMU-6MGを用い，250～400℃において減圧等温加熱を行い，放出される$H_2O(g)$の経時変化から求めた。

3．反応(1)，(3)ならびに(4)について得られた，活性化エネルギーと活性化エントロピー変化および，中性子フルエンス$1.5\times10^{17}\ cm^{-2}$で照射したLiOH(s)について得られたそれらの値を表IIにまとめて示す。表から明らかなように反応(3)と(4)においては活性化エネルギーおよび活性化エントロピー変化はともに大差ないのに対して，反応(1)におけるそれらの値は大きく異っている。活性化エネルギーの減少は，蓄積エネルギーの放出による効果と考えられる。

また，活性化エントロピー変化については，照射によって生成した結晶欠陥により増加したものと考えられる。

照射したLiOH(s)について求められた値は，むしろ反応(1)の値に近く，蓄積エネルギーおよび結晶欠陥による活性化エネルギーおよび活性化エントロピー変化に対する影響を示唆しているものと考えられる。

以上の結果，$Li_2O(s)$からのHTO(g)の放出過程は反応(2)によって説明することができ，その速度定数の違いは照射による影響であると考えても矛盾ないものと思われる。

Table II

Reaction	$\Delta S^{\ddagger}$ cal mol^{-1}K^{-1} (at 600 K)	E_a kcal mol^{-1}
$Li_2O(s)^* \rightarrow HTO(g)$	- 44.9	18.8 ± 1.8
$2LiOH(s) \rightarrow Li_2O(s)+H_2O(g)$	- 22.4	29.5 ± 1.1
$2LiOD(s) \rightarrow Li_2O(s)+D_2O(g)$	- 22.5	29.0 ± 2.4
$2LiOH(s)^* \rightarrow Li_2O(s)+H_2O(g)$	- 36.9	20.1 ± 4

* Neutron-irradiated crystals

1) H. Kudo, K. Tanaka and H. Amano; J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 363 (1978).
2) 工藤，小林，田中，伊沢，天野，塩川；第20回放射化学討論会，1A16 (1976)

3A18　99m-Tc ペニシラミン錯体の構造と胆管移行性との関係

（京大，薬学部）○横山 陽，堀内和子，幡 直孝
（京大，医学部）　佐治英郎

^{99m}Tc 標識放射性薬品は，現在，核医学で最もよく使用される診断薬である。^{99m}Tc の放射能が臨床診断に適していることが，その大きな理由であるが，一方で，TcO_4^-，コロイド，錯体などの多様な化学形を示す Tc の化学的性質が診断薬として要求される体内の分布にうまく結びついていることも見逃せない。しかし，今迄の ^{99m}Tc 放射性薬品の研究では，この化学的性質についての知見のほとんどが，経験的なデーターとして議論されているのみで，積極的に研究に利用しようとする試みは少ない。

^{99m}Tc 標識の 肝胆道系診断薬の開発は核医学の重要な課題の一つである。^{99m}Tc ペニシラミン（以下 Pen と略す）をはじめ，2，3 の標識化合物がすでに紹介されているが，著者らも，これまで ^{99m}Tc-Pen を中心にして検討して来た。その結果，$SnCl_2$ 存在下，TcO_4^- と Pen との反応で，試薬量，pH，反応時間，温度などに依存して，種々の Tc-Pen 錯体が得られ，さらに，動物実験で胆管移行を示すのは 2 種類の錯体（Complex I, II）に限られること，およびこれら錯体において，薬動力学的な挙動が全く異なることを見出した。このような ^{99m}Tc-Pen の体内動態が化学的性質に大きく影響を受けることは極めて興味深く，同時に，これらの錯体の化学的性質を明らかにして，体内動態との関係を求めることは，肝胆道系のみならず，一般の ^{99m}Tc 放射性薬品の開発研究の基礎資料になると期待された。本研究では，Complex I, II の化学的性質を検討した結果を報告する。

（実験法）　ジェネレーターから得られる $^{99m}TcO_4^-$ 生理食塩水，および 10^{-3}–10^{-4} M に調製した $^{99}TcO_4^-$ を Tc の示踪化合物として用いた。その他の試薬，溶媒は市販品をそのまゝ用いた。反応は G15 Sephadex Column. Chromatography（S.C.C，溶出液：0.9% NaCl），TLC（溶媒：BuOH：AcOH：H_2O，4：1：1），および可視部の吸収スペクトルを測定して検討した。　動物実験は，主に，マウス，ラットを使用した。

（結果，考察）

1）Tc-Pen の SCC および吸収スペクトル

^{99m}Tc 標識濃度から 10^{-3} M の ^{99}Tc（^{99m}Tc）の濃度範囲で，SCC 分離で，Complex P > Complex II > Complex I > TcO_4^- の順に再現良く溶出された。それぞれの溶離液の吸収スペクトルを測定したが，Complex I には 420 nm（4800），Complex II には 485 nm（6000）の吸収極大がみられ，これらのスペクトルは長時間後も安定であった。（　）内は Tc の濃度から計算した ε で，Complex II のそれが非常に高いことに気づく。SCC で，Complex II より早く溶出する成分を Complex P と穏称したが，この溶離液は，可視部全体にブロードな吸収を示す。時間放置後，スペクトルに変化があり，TLC では，一部 TcO_4^- に変化することが認められた。これらの SCC の溶出挙動，吸収スペクトルは，安定で，かつ分子容のも

よこやま　あきら

つとも少さいComplex Ⅰが mononuclear錯体に，Complex Ⅱが binuclear錯体に，Complex Pが Tcの加水分解の進行した polynuclear錯体に，それぞれ対応するだろうと予想さす。

2) Complex Ⅰ

4価のTc化合物である$TcCl_6^{2-}$とPenとの反応で，Complex Ⅰが pH 5-6，[Pen]≫[$TcCl_6^{2-}$]の条件下に高い収率で得られることが，吸収スペクトル法，TLC，SCCで認められた。ここで，Complex Ⅰを4価Tcの mononuclear 錯体，$TcO(PEN)_2^{2-}$，と考え，この生成反応(A)に対するpH，Pen濃度の影響をTcO^{2+}の加水分解反応(B)との競争の条件で検討した。

$$TcO^{2+} + 2\,PEN^{2-} \rightleftharpoons TcO(PEN)_2^{2-} \quad (A)$$

$$TcO^{2+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons TcO(OH)_2 + 2H^+ \quad (B)$$

$$\left(PEN^{2-}: \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!> \underset{S^-}{C} - \underset{NH_2}{CH} - COO^- \right)$$

(A)，(B)から[Pen]$_{total}$ ≫ [Tc]$_{total}$で，(1)式が導かれる。

$$\frac{[TcO(PEN)_2^{2-}]}{[Tc]_{total}} = \frac{K_f K_{OH} [H^+]^2 [PEN^{2-}]^2}{1 + K_{OH}[H]^2 + K_f K_{OH} [H^+]^2 [PEN^{2-}]^2} \quad (1)$$

K_f : Stab. Const.
K_{OH} : Hydrolysis Const.

(1)式は$K_f > K_{OH}$の時$[H^+]^2[PEN^{2-}]^2$を最大に与えるpHで，Complex Ⅰの生成が最大であることを示すが，この関係は実験的に確かめられた。

さらに，Pen濃度とComplex Ⅰの生成の関係から，Tc:Penの結合比が1:2であることを知った。これらの結果は，予想通りComplex Ⅰは$TcO(PEN)_2^{2-}$であることを示す。

なお，Tc-Pen ethylesterの全電荷が0であることもこの組成を支持する。

3) Complex Ⅱ

Complex Ⅱの485mmの吸収はpH 2の条件で，時間経過と共に増加する。この反応速度の解析で，2分子のTcが関与することがわかった。一方，MoO-O-MoOを骨格にするbinuclear Mo錯体が，構造の歪みから，共通に可視部に高い吸収を示すことが報告されている。Complex Ⅱの485mmの吸収が非常に高いことは，Mo錯体と同じように，TcO-O-TcOの構造によることを支持するように思われる。吸収スペクトルから，これ以上の結果が得られなかったが，Complex ⅡがComplex Ⅰより大きい分子量で，かつ比較的安定な化学種であることからも，類縁金属のMo，Reに知られているようなbinuclear錯体である可能性が高い。

4) Complex Ⅰ，ⅡのTcの配位状態と体内動態

マウス，ラットなどの小動物では，Complex ⅡがⅠより早く，かつ高い胆管移行を示したが，ラビット，臨床診断では，Complex Ⅱの体内での不安定さがめだった。このような動物種差によるTcの体内動態の相違は，一つはComplex Ⅰ，Ⅱの化学的な安定性の相違を考え，同時に，Complex Ⅰ，Ⅱの胆管移行機序が異なり，Complex Ⅱのよりすぐれた胆管移行にTcO-O-TcOの配位が関係すると考えることで説明することができた。この研究を基礎にして，Tc-Pen以外の胆管移行性^{99m}Tc化合物で同様に検討し，このbinuclear Tcの構造の重要性を確かめた。さらに，現在，新らしい診断薬の開発が進んでいる。

3A19

反跳トリチウム化における標識化率

（原研）　○松岡弘充，保泉　澄，守屋　孝，茨木照十三
（東大RI総セ）　大橋國雄，野川憲夫，森川尚威

1. $^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$ 反応で生成する反跳トリチウムによる有機化合物の標識化についての報告は多い。しかしこれまでの実験結果からは同一原子炉内の同一照射条件と思われる場所で照射しても、照射条件と標識化合物の生成率（標識化率）の相関関係にかなりの"バラツキ"が見られ、標識化率は求めにくい。

我々は(I)トリフェニルメタン（TPM）と炭酸リチウムの混合物および(II)安息香酸リチウムの反跳トリチウム化にさいしてCo-Al合金のフラックスモニターを用い照射時の熱中性子束を測定し、この値に基づいてトリチウムの生成量を求め(I)については、混合比を変えた場合の標識化率との相関を、(II)については照射時間を変えた場合の標識化率との相関をそれぞれ調べた。

2. TPM（EASTMAN ORGANIC CHEMICALS）と炭酸リチウム（日本理化学薬品K.K.特級試薬）は均一になるように混合した。TPMと炭酸リチウムのモル比は0.06～3.03の範囲であった。

安息香酸リチウムは、上記炭酸リチウムと安息香酸から合成し元素分析により純度を確認した（実測値：C，65.64；H，4.00；計算値：C，65.65；H，3.94（%））。

試料はともに内径8mm，長さ100mmの石英管に10^{-3}～10^{-4}mmHgの減圧下で封入し、試料近傍の石英アンプル表面にフラックスモニター（Co-Al合金，^{59}Co：0.475%，0.03"φ，REACTOR EXPERIMENTS INC.）をつけ、日本原子力研究所JKR-4，Tパイプで(I)については15分，(II)については5～25分照射した。

照射後、TPMはベンゼンに溶解し不溶の炭酸リチウムをろ別除去して一定量のベンゼン溶液とした。ついでベンゼンを留去しTPMはカラムクロマトグラフィー（シリカゲル，70～230 mesh，MERCK，14φ×120mm，溶出液：n－ヘキサン）とエチルアルコールからの再結晶により精製した。照射した安息香酸リチウムについても一定量の水溶液とした。この水溶液から分解生成物をエーテル抽出により除去したのち、硫酸酸性にして安息香酸をエーテル抽出した。つづいて安息香酸は活性炭処理，昇華および水からの再結晶により精製した。TPMと安息香酸リチウムの化学的収率は逆同位体希釈分析法により求め、標識化合物の放射能は液体シンチレーション計数装置で測定した。

熱中性子束はGe(Li)検出器で^{60}Coの放射能を測定することにより求めた。

3. 公表されている最大熱中性子束から計算したnvtおよびフラックスモニターから実測したnvtと反跳標識した[^{3}H]安息香酸の比放射能との関係をFig. 1に示す。[^{3}H]安息

まつおかひろみつ，ほいずみきよし，もりやたかし，もぎてるとみ
おおはしくにを，のがわのりお，もりかわなおたけ

香酸の比放射能とnvtの計算値には直線関係が得られず、実測値との間にはよい直線関係が得られた。このことは、JRR-4，Tパイプのように共同利用される照射孔では試料ごとにモニターを装着するのが望しく、標識化率を求める場合に、その有効性が確認された。

均一な系の安息香酸リチウムの実験結果をTable 1に示す。各試料に付けたモニターから実測された熱中性子束の値には約30%におよぶ差が認められた、これらの値を基準にして標識化率を求めると約50%の高率で標識化がおこりnvtの増加によっても化学的収率，標識化率とも若干の低下は認められるが、ほぼ一定であることが確認された。

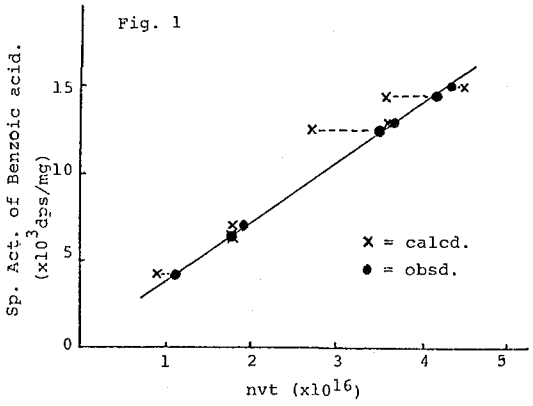
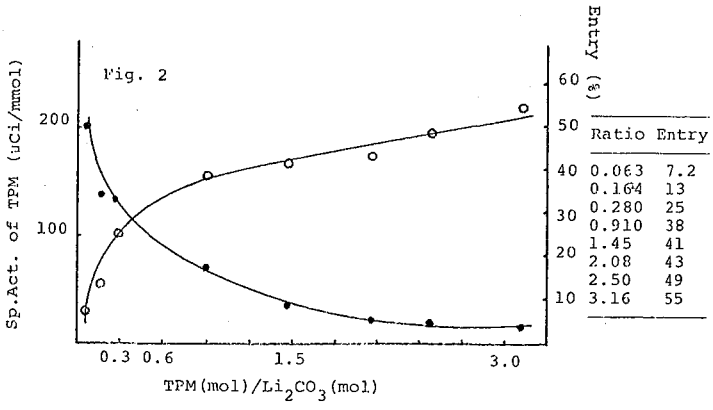


Table 1. Recoil labeling of Lithium Benzoate.

Sample No.	Irrad. time (min)	Flux x10^{13} (n/cm^2.sec)	Sp.Act. x10^3 (dps/mg)	Recovery (%)	Entry (%)
1	5	3.82	4.23	100	52
2	10	2.96	6.38	100	50
3	10	3.25	7.00	100	50
4	15	3.92	12.6	96	48
5	20	3.08	13.1	96	47
6	20	3.50	14.4	97	46
7	25	2.91	15.1	96	46

混合系における、TPMと炭酸リチウムの混合比に対する[^{3}H]TPMの比放射能と標識化率の関係をFig. 2に示す。「TPM(モル数)／炭酸リチウム(モル数)」の比が大きくなるにつれて標識化率は7～40%と急激に増加したのち55%におよぶ。一方比放射能は減少する。



安息香酸リチウムの実験結果によれば、nvtが1.1～4.4×10^{16}の範囲において化学的収率，標識化率には著しい差は認められない。このことはTPMにおいても同様であろう、すなわちTPMの化学的収率が変らないとすれば、同一混合比ではnvtが変っても標識化率はほぼ一定であると考えられる。

3A20　液相におけるベンゼンと反跳トリチウムとの反応

（相模中央化研）○渡部和郎　斎藤智雄
（東大ＲＩ総セ）　大橋國雄　森川尚威

〔はじめに〕

ベンゼンと反跳トリチウムの反応については、既に多くの研究がなされ、反応機構についての報文も多いが、今までに反応生成物として測定されたのは、ほとんどがHT等の気体やC_6成分であり、C_{12}成分以上は低ポリマーあるいは高ポリマーとしてまとめて測定されていた。また、ガスクロマトグラフ装置の出口に150℃に加熱した通気型比例計数管を接続し、4種類のC_{12}成分を測定した例[1]もあるが、定量的なデータを得るには至っていない。

我々は既に報告したように[2]、従来測定困難であった高沸点の^{3}H標識化合物を精度良く測定できるラジオガスクロマトグラフ装置を開発したので、この装置を用いて、^{6}Li(n,α)^{3}Hの核反応で生ずる反跳トリチウムと液相におけるベンゼンとの反応の解析を試みた。その結果、親化合物および2種類のシクロヘキサジエン等のC_6成分とビフェニル、テトラヒドロビフェニルおよび2種類のジヒドロビフェニル等のC_{12}成分を分離、定量できた。今回は、ヨウ素をスカベンジャーとして加え、そのヨウ素濃度に対するC_6成分とC_{12}成分の生成量の変化について得た結果を報告する。

〔実験〕

試料の基本組成は、ベンゼンまたはベンゼン－d_6 100μℓ,炭酸リチウム20mgとし、ヨウ素を加えたものは、約2×10^{-3}～2×10^{-2}mmol/mℓの濃度範囲で6種類作った。試

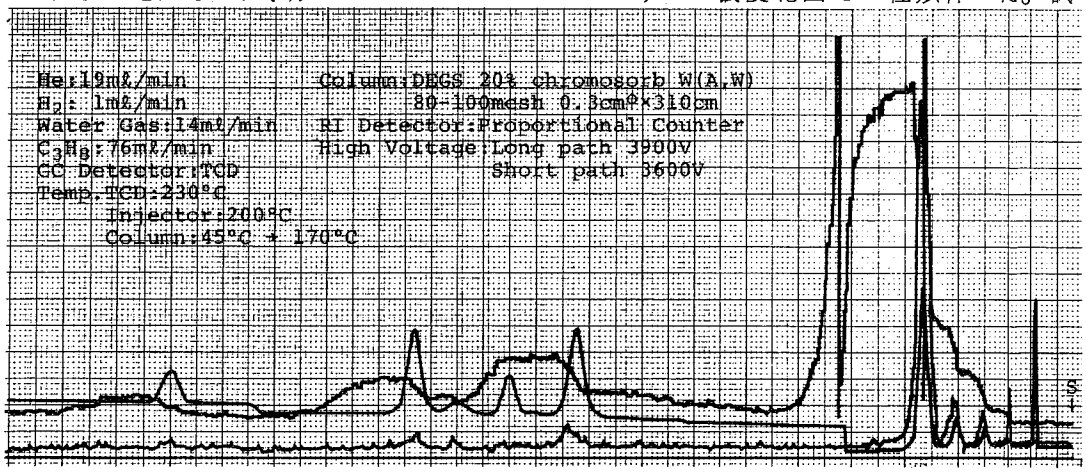


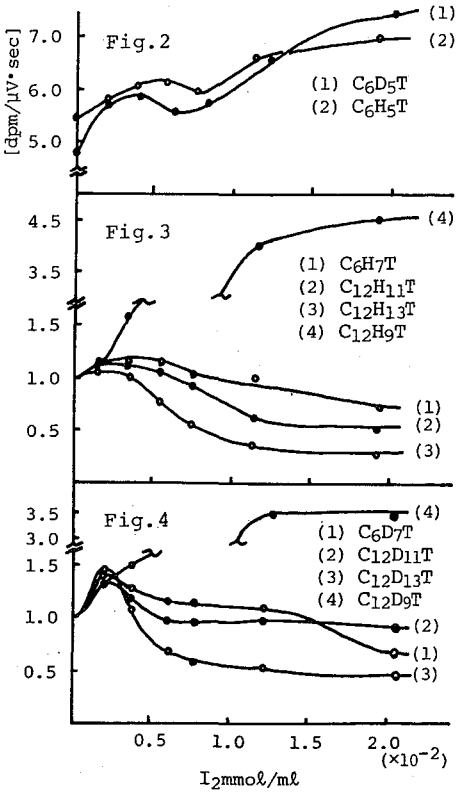
Fig.1 Radio-gaschromatogram of Products of Recoil Tritium Reaction with Benzene in Liquid Phase

わたなべかずお・さいとうともお・おおはしくにお・もりかわなおたけ

料は10^{-4}mmHgで脱気し、立教大学原子力研究所TRIGA MarkⅡ型原子炉（$f=5\times10^{11}n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で6時間照射した。照射後、一旦試料の内容物をできるだけ均一に攪拌し、次に遠心分離機で炭酸リチウムを沈降させて上澄み液を取り出した。ラジオガスクロマトグラフ装置による測定は、分離カラムにDiethylene glycol succinate 20% 3.1 m を用いた。

〔結果〕

Fig.1は本実験における典型的なラジオガスクロマトグラフである。親化合物の比放射能をFig.2に示した。他の標識化合物については、親化合物に対する放射能の比を求めたのち、試料№1を基準にして、（№i－親化合物の比放射能）／（№1－親化合物の比放射能）を乗じて補正し、それぞれの生成量として比較した。Fig.3, 4は各標識化合物ともヨウ素を加えない時の生成量を1として各ヨウ素濃度における値を示す。図からわかるように、各水素化物の生成量はヨウ素濃度の増加と共に一旦増加し、その後減少しているが、その程度はそれぞれ異なる。また、各水素化物の生成量の変化率は、ヨウ素の低濃度領域ではベンゼン－d_6系の方がベンゼン系よりも大きい。一方、親化合物とビフェニル－tはヨウ素濃度の増加と共に増加している。ヨウ素濃度1×10^{-3} mmol/mℓ付近からの各水素化物の減少と親化合物およびビフェニル－tの増加は、シクロヘキサジエン－tとベンゼン－tについて報告されているように[3]、一旦生成した化合物中のシクロヘキサジエニル基がヨウ素によって脱水素されフェニル基になった結果であろう。また、ヨウ素濃度3×10^{-4}～1×10^{-3}mmol/mℓの領域での各水素化物の減少は、ヨウ素がスカベンジャーとして作用した結果であると考えられる。この領域でのシクロヘキサジエン－tの生成量の減少率は小さく、その生成の際に一部はホットなシクロヘキサジエニル－tラジカルが関与していると考えられる。ビフェニル－tを除くC_{12}成分は、シクロヘキサジエン－tよりも生成量の減少率が大きく、熱平衡状態での反応の関与が増加していることを示している。



〔文献〕

1) E.S.Filatov,V.A.Makarov,P.P.Kukin, Vestn.Mosk.Univ.Khim., 13(1),59(1972).

2) 斎藤，"ラジオガスクロマトグラフ法における基礎技術および化学への応用"に関する短期研究発表会（京都大学原子炉研究所　1976年）

3) E.N.Avdonina, Khim.Vys.Energ. 2,202(1968).

3A21　反跳^{35}S原子とエタンとの反応—添加物によるThermal反応生成物の初期収率について—

（北里大学衛生）○新澤和裕　瀧幸

既にエタンと反跳イオウ原子との反応で報告してきたように、この系では種々の^{35}S標識化合物が生成することが判明した。これら生成物は添加物、特にラジカル捕捉剤である一酸化窒素の添加により$H_2{}^{35}S$, $CH_3{}^{35}SH$ および$C_2H_5{}^{35}SH$等は図-1に示したように低濃度の一酸化窒素の領域で著しい増加が認められ、更に高濃度になるに従い減少して一定の値に近づくことが見出された[1]。この事実は生成物がラジカル捕捉剤の存在により他のラジカルの攻撃から保護されるためであると推定した。従ってこれら生成物、特にエチルメルカプタンに着目すると、この生成物はthermal反応によって生成する部分が放射線等によって生成するラジカルにより影響をうけている可能性がある。そこで生成物を保護するような化合物を添加することによりこれらラジカルの影響を見積ることが可能であると思われる。
そこで今回は反跳^{35}S原子の挿入生成物であるエチルメルカプタンおよびジメチルスルフィドを保護化合物として予め反応系に加えることによりそれぞれの初期収率を見積ることを試み、更にエチルメルカプタンの生成については硫化カルボニルを添加することによりエチルメルカプタンの収率の変化からその生成機構について検討を加えた。

実験：　エタン（高千穂化学K.Kより購入、純度99.9%以上）、ジクロロジフルオロメタン（旭硝子K.K製、純度99.8%）、添加物としてエチルメルカプタンおよびジメチルスルフィド（東京化成K.K製、純度98%以上）をそれぞれ蒸留精製を行った。また硫化カルボニルは合成後、ガスクロマトグラフ（シリカゲルカラム）による分取精製を行った。これらを全圧700torrとなるように石英管（約5ml）に封入し、必要に応じて酸素をラジカルスカベンジャーとして15～25torrの圧力範囲内で添加した。熱中性子照射は立教大学原子力研究所TRIGA Mark II型原子炉にて熱中性子束約1.5×10^{12}n/cm^2/secで1時間、炉温で行った。分析は従来の方法に従った[1]。

結果および考察：(1) エチルメルカプタンおよびジメチルスルフィドの添加について、図-2に示したようにエチルメルカプタンを添加した系ではその添加量が増加するに従い収率は直線的にエチルメルカプタンの生成量は増加し、この直線を外挿すると—即ち添加したエチルメルカプタンの存在しないところ—その収率は4.2±0.6%となり、この値をエチルメルカプタンの初期収量と見なすことができる。この結果は従来得られていた結果2.6±0.4%に比し相当に増加しておりエチルメルカプタンの初期収率の分解率は約38±12%であった。これらの結果から、先に得られた図-1に示したような一酸化窒素低濃度に於けるエチルメルカプタンの増加も妥当であると思われる。このようなスカベンジャーを加えて増加するような現象は反跳トリチウムの反応で生成するエチレンの生成にも認められている[2]。更に核反応によって生成するイオウ原子の場合、特に^{35}Cl(n,p)^{35}S過程での反応では生成物が無担

にいさわ　かずひろ　　たき　こう

体であるためにその分解の程度を見積るのは困難であった。この系に酸素を添加した場合図-2中の(2)の結果を示した。酸素存在下でのエチルメルカプタンの増加は添加したエチルメルカプタンの量と供に増加していることからenergetiiは^{35}S原子と添加したエチルメルカプタン中のイオウ原子との直接交換反応のためであると思われる。そこで図中でenergetiiな過程による生成量を酸素の存在しない系から減ずると(3)のように添加したエチルメルカプタンの濃度に依存しない収率を示した。これは明らかにThermal過程によるものと思われるがthermalizeしたイオウ原子とエチルメルカプタン中のイオウ原子の交換反応について未だ報告されていないことおよび本実験の結果からthermal反応による交換反応はないものと思われる。　次いでenergetiiな過程で生成するエチルメルカプタンは図-(2)-(1)を外挿して得られ、その収率は0.4±0.1%となりエチルメルカプタンの添加によっては影響をうけずenergetiiな過程での保護効果は認められなかった。更にその収率は前回の報告とほぼ一致を示している。一方、ジメチルスルフィドの添加によるジメチルスルフィドの生成は図-2に示したように収率の変化は認められず同様に保護効果は認められなかった。

(2) 硫化カルボニルの添加によるエチルメルカプタンの生成について。　現在迄に知られているエタンと光化学的に生成したイオウ原子との反応はC-H結合への直接挿入であり尚且つイオウ原子はS(1D)で挿入するとされている。[3] 一方、^{35}Cl(n,p)^{35}S過程によって生成する^{35}S反跳原子とプロパンとの反応では第2級のC-H結合にS(3P)で挿入することが報告されている。[4] エタンと^{35}S反跳原子との反応で生成するエチルメルカプタンは90%迄くThermal反応で生成している。この生成機構について検討するため硫化カルボニルを添加した。硫化カルボニルとS(1D)およびS(3P)状態でのイオウ原子との反応は下記に示すような速度恒数である。[4] したがって硫化カルボニルを添加することによりThermal反応でのS(1D)状態のイオウ原子の寿与を見積ることができるものと思われる。現在これについて検討中である。

$$COS + S(^1D) \xrightarrow{k_1} CO + S_2 \qquad k_1 > 4\times10^{10}\,M^{-1}sec^{-1}$$

$$COS + S(^3P) \xrightarrow{k_2} CO + S_2 \qquad 10^7 M^{-1}sec^{-1} > k_2 > 1\times10^5\,M^{-1}sec^{-1}$$

1) 第21回放射化学討論会、於金沢 1977.　2) R.T.K. Baker and R.L. Wolfgang Trans. Faraday. Soc. 65 1842 (1969)
3). H.E. Gunning, O.P. Strausz Adv. in Photochem. 4 143 (1966)　4). R.J. Donovan, et al. Nature 222 1164 (1969)

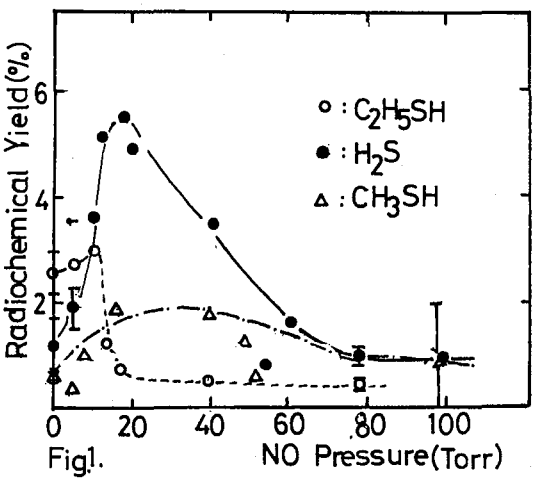


Fig.1.

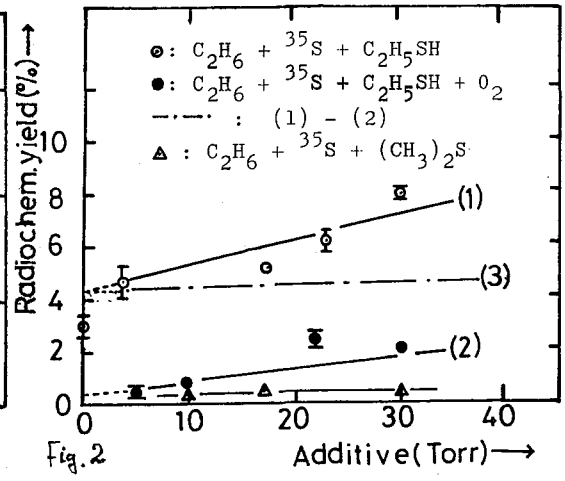


Fig.2