B　会　場

一般講演

IBOI　^{252}Cf，U電着線源から放出される原子について

(新潟大理) 橋本哲夫，○杉山広和，外林　武

1．^{252}Cf はα壊変（$T_{1/2}$：2.2Y）および自発核分裂（66Y）を行なうため、線源表面から、α粒子，核分裂片や中性子が放出され、標準線源として広く利用されている。真空中でのこれら放射線測定の際には、核分裂にともなうスパッタリングにもとづく、^{252}Cf自身による測定器類の汚染が見られ、この現象を利用した極薄均一線源作製がしばしば行なわれている。これらの粒子以外にα壊変にともなうα反跳原子の放出も生じているはずであるが、演者らにより報告された^{232}U線源からのα反跳原子放出の場合*と異なり、娘核種の^{248}Cmの半減期が4.7×10^5Yと長いため、放射能の検出にもとづく研究は不可能な状態である。

ここでは、市販の^{252}Cf溶液から各種厚さの^{252}Cf線源を電着法により作製し、これら線源表面から放出される原子のうち、特に^{252}Cfとα反跳原子に注目し、α放射能測定と白雲母を検出材として用いるα反跳トラック検出法を適用することとし、特に後者については、核分裂片トラックを基準とし、トラック数の比（R_t＝α反跳原子T_r／核分裂片T_r）の変化を主として調べ、α反跳トラック生成の基礎的条件の検討をも行なった。これらをもとに、Au中のα反跳原子の飛程測定を試みた。また核分裂片によるスパッタリング現象を調べるため、U線源を使用し、誘導核分裂反応によるU原子の放出もあわせて調べた。

2,3．^{252}Cf線源は、イソプロパノール溶液からステンレス陰極板に電着することによって作製した。** ^{252}Cfのスパッタリング現象を観察するために、電着線源を図1に示すような13mmφの穴をもつアクリル製スペーサーを介してAl－捕集板と組み合わせた。数種の放射能強度を有する線源（10^3～10^4pCi in 10mmφ）についてこのアセンブリーを作り、約10^{-2} Torrの真空中で、約1000, 2600, 3800時間放置し、捕集板の放射能をSi（Au）検出器で測定し、線源の放射能強度と比較したところ，ほぼ10^{-5}％が1時間当り線源から捕集板へ移っていることがわかった。この値はPaukerら***の得た毎時10^{-3}～10^{-4}％よりも低く、後述するα反跳原子放出の結果と合わせて考えると，電着析出物中の不純物が影響したものと思われる。次に同様な現象にもとづく^{235}Uの誘導核分裂によるU原子のスパッタリングの実験のためAl板上にUを種々の厚さに自発析出させ、これを図1と同様にマウントし、真空容器に封入した状態で中性子照射（武蔵工大原子炉）したあと、捕集板へ移ったUを定量するため、捕集板上に白雲母検出板を乗せ、再び中性子照射（KUR）した。白雲母板上に生じたフィッショントラックを、エッチング処理のあと光学顕微鏡写真で計数したところ^{235}Uの核分裂当り約10^4個のU原子が捕集板へ移っていた。この値は^{252}Cfの場合と比較

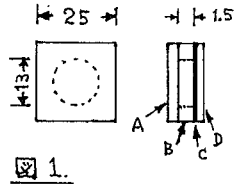


図1.
A：捕集板（Al）
B：スペーサー（アクリル）
C：^{252}Cf層
D：バッキング材（ステンレス）

はしもとてつを，すぎやまひろかず，そとばやしたけし

して約10^5大きい値となっており、線源厚さにもとづく差異と解釈できよう。

次に^{252}Cf線源から放出されるα反跳原子によるα反跳トラックによる検出のために、白雲母検出材表面に残る天然放射性元素に由来するバックグラウンドのα反跳トラック（写真1参照）を消去するためアニール処理の条件の検討を行なったところ、480℃で2時間以上で完全消去が確認されたので、以下の実験では480℃，5時間アニールした白雲母を使用した。真空中で^{252}Cf線源で照射した白雲母をエッチング処理のあと位相差顕微鏡で観察したところ、写真2に示すように、核分裂にもとづく大きな核分裂片トラックとともにそれよりも数の多いいさなα反跳トラックが見出された。核分裂片トラックは、100％の効率でトラックを作ることが知られているが、α反跳トラックの生成効率については、α反跳原子のエネルギーや白雲母のエッチング処理条件によって大きく影響されることが考えられる。エッチング時間に対するRt（顕微鏡写真から求めた）の関係を求めたところ、図2に示すように、一応プラトーと見なされる部分が存在することがわかったので、この条件下で種々の厚さの^{252}Cf線源で照射した白雲母をエッチング処理しRtを求めた結果、2.3～8.6の値が得られた。半減期の値から求めたRtは15であるので、ここでのα反跳トラックの生成効率は15～57％であり、電着^{252}Cfに共存する不純物を考えると、98keVの反跳エネルギーを有する^{248}Cmは、1回の衝突で60％以上α反跳トラックを生成していることがわかった。生成効率の低下は、共存する不純物量の増加が主原因であろう。

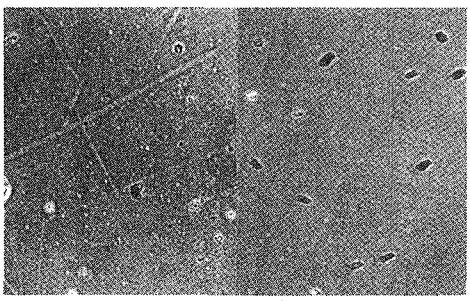


写真1　50μm　写真2　50μm

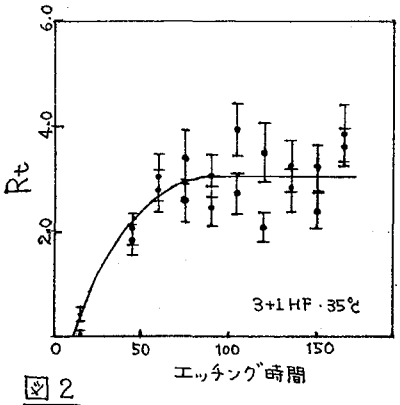


図2

つぎに、α反跳原子^{248}CmのAu中の飛程を求めるため、^{252}Cf線源表面にAuを真空蒸着し、蒸着された厚さを分光光度計を用いて測定（500nm）し、この線源でのRtを実験的に求める操作を、同一線源について次第に厚みを増加させつつ調べた結果を図3に示す。Auの厚みが増加するにつれて明らかにRt値が減少しているのがわかる。Au層の比較的薄い3点より得られるRt=0のAu厚さは、LSS理論計算より算出した飛程値121Åによく一致していることがわかる。以上の結果からα反跳トラック法も核分裂片トラック法同様に、これまでほとんど利用されていない定量的な実験研究に利用出来ることが確認されたといえよう。

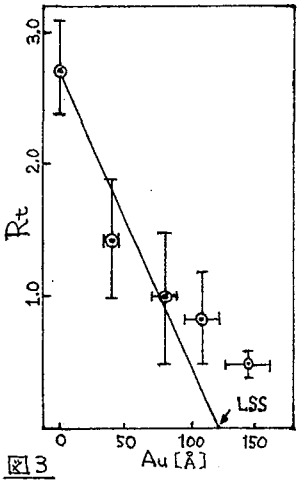


図3

* T. HASHIMOTOら, Nucl. Instr. Meth. 150 (1978) 509-515

** J.E. EVANSら, Nucl. Instr. Meth. 102 (1972) 389-401

*** S. PAUKERら, Nucl. Instr. Meth. 91 (1971) 557-563

1B02　陶器表面からのα線束とひびの関連

理研　○荒谷美智　大塚秀子

α放射体はそれ自身ヘリウムイオンと反跳重イオンの発生源である。このためたとえ極めて微量でもα放射体を含む固体は局所的イオン衝撃を受ける。自然放射能レベルでは壊変の性質上この衝撃効果は長期にわたるものとなる。ここでは、とくにわれわれの日常的環境で絶えず出会うありふれた陶器を対象としたα線束測定と直接観察についてのべ、問題の本質について、固体の破壊の初期過程という面から考察をおこなう。

装置としては$ZnS(Ag)$によるα線シンチレーションサーベイメーターを用いた。計数率が低い試料であるため、とくに低バックグラウンドのものを選んで使用し、α粒子による個々のパルスを記録計またはスケーラーで計数した。入射窓は70mmφ(約38.5cm²)で検出可能なα粒子のエネルギーの下限は^{241}Am標準線源により約3MeVであった。これは試料とシンチレーターの間に種々の吸収体(空気または保護金網,遮光膜)があることのほか、電気的ノイズを拾わないよう増幅器の利得を下げたことにもよる。

測定は、試料上に検出部を密着しておこなった。試料は平面部分の大きさ100mmφ以上のものを用いた。バックグラウンドの値は種々検討の結果鋼材S45Cの値(0.01cpm/100cm²)

表1　各種試料表面のα線束(cpm/100cm²)

試料		釉面	素地	陶土	釉面/素地比	ずれ	備考
1		1.02±0.05	1.05±0.04	9.6±0.3	0.97±0.09	−3%	
2		1.49±0.06	1.25±0.06		1.19±0.12	+19%	自然釉
			1.36±0.04	16.8±0.4	1.10±0.10	+10%	
3		1.33±0.05	1.02±0.03		1.30±0.08	+30%	
4		1.08±0.05	0.96±0.04		1.13±0.09	+13%	
5		1.18±0.05	0.82±0.04	8.4±0.3	1.44±0.09	+44%	直接釉かけ
6	a	0.58±0.04			0.095±0.009	−90.5%	柿釉
	b	0.70±0.03	6.1±0.2	14.2±0.3	0.115±0.009	−88.5%	並白釉
	c	0.87±0.04			0.138±0.006	−86.2%	糠白釉*
	d		0.98±0.04〜1.33±0.06	9.4±0.1			協同組合粘土
7	a	0.32±0.02	0.82±0.04	7.9±0.2	0.39±0.06	−61%	黒釉
	b	0.38±0.01			0.46±0.05	−54%	あし沼釉
	c	0.78±0.03	0.95±0.04		0.82±0.07	−18%	糠白釉
8			0.84±0.05	6.4±0.2			自然釉

あらたにみち　おおつかひでこ

を採用することとした。なお戦艦陸奥の引揚げ鋼材での値は0.08 cpm/100 cm²である。プラスチック材料はα放射体の含有は少ないが種々の理由で不適である。一般にシンチレーターを取りまく空間を少なくしたほうが大気中ラドンの吸着補給がなく、バックグラウンド測定は表面あらさの小さい高純度金属上でおこなうのが最もよい。一連の試料では予備測定をおこない、弱い試料から順次計数するよう配慮した。今回の測定ではα線の計数のみで、パルス波高分布によるα線のエネルギースペクトルでは核種決定できるほどの分解能は得られなかったが、α線のスペクトルであることは充分確認された。

結果を表1に示す。陶器は、その原料陶土中にすでにα放射体を含むが、素焼の段階までに約1～2桁減少しており これは焼成中に各壊変系列でラドン以後のものが揮散することによると思われる。α線束は釉かけによりさらに減少するが、これは釉として使われるものが素地よりもα放射体を少ししか含まない場合であり、その逆も見られる。

これらの値は測定誤差の範囲外には一般に変動しないが、ただ一つ極めて短時日の間に測定誤差の数倍増加を示したものがあり、＊印を付した。これは試料6Cであって、特徴は、釉面/素地比が最も小さいものに属することである。試料6はどれも釉面/素地比が小さく、この地方の特徴と考えられるが、6Cのみが増加を示したことは、6Cでの素地と釉の特殊な相互関係によると考えられ三者の詳細な観察をおこなった。その結果6a、6bに比して6Cでは表面のひびが多いことがわかった。そこでただちに写真撮影をおこない、要注目試料として長期間観察および測定をおこなうことを計画した。表2に最近3年間にわたる測定結果を示す。一方、この間3回おこなった写真撮影の結果では、ひびが増加している傾向にあることが観察された。

以上のことから i)ひびは、釉面のα線束の大小とは直接関係ないこと、ii)釉面/素地比は関連ありそうなこと、またiii)同一試料ではα線束の増加とひびの増加に平行関係の認められることがわかる。ひび(crack formation and propagation)は破壊の初期過程であり、基本的な素過程でもあるが、理論的には1920年に出されたグリフィスのミクロクラックの生長理論を超えるものは出されていない。すなわち、固体中には先験的にミクロクラックがあるものと仮定し、外力の増大によるクラックの増大を予言する理論である。自然放射能レベルの重イオン衝撃効果はこの仮定に実験的モデルを提供するものと考えられる。

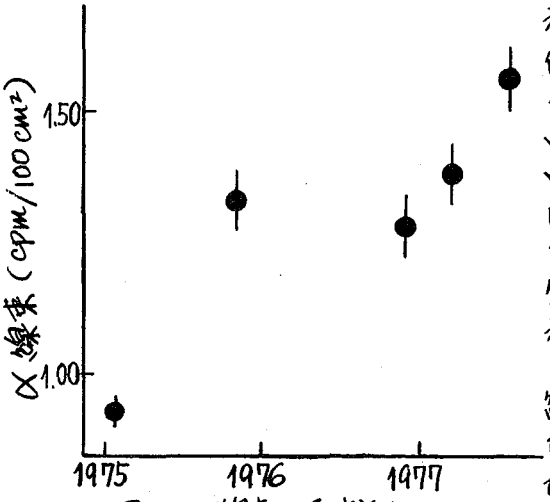


図1 α線束の経時変化

今後の問題としてはα放射体随伴性の化学組成とひびの関連も検討されるべきである。ただし、ここでは、美的見地から人為的にひびをつけるためのいわゆる"ひび釉"と問題の試料6Cの糖白釉の化学組成は全くことなることを付記するにとどめる。

1B03　核分裂片の飛程とエッチングトラック長

（東大物性研）　○吉田　邦夫　　永井　尚生　　本田　雅健

Priceらは、雲母などの鉱物中では、重荷電粒子のエッチングトラック長が、計算により求めた飛程より、1μm から数μm も短いことを報告している[1]。エッチングトラック形成のしきい値が高い鉱物ほど飛程の欠損が大きいことから、荷電粒子の終点近くでは、エネルギー損失がしきい値より低くなると説明しているが、ここで用いている理論式の信頼性には問題があるとしている。

一方、α反跳核による微細なエッチングトラックを、SEM，位相差顕微鏡で観測することが出来る。α反跳エネルギーは、高々 200 keV の領域であり、飛程も 0.1μm 以下である。

雲母などの鉱物中でのトラック生成機構については、入射荷電粒子との電子的な相互作用によって生じた鉱物中のイオンが、相互にクーロン力で爆発的に反発し、格子中に損傷が生じるとする「Ion Explosion」説が、よく実験結果を説明するとされている。しかし、原子核衝突によるエネルギー損失が主要な部分となるα反跳トラックでは、この説明は成り立たない。そこでは、衝突による格子原子の変位が問題となろう。入射荷電粒子のエネルギー損失が、主に電子的相互作用による領域と、主に原子核衝突による領域との間で、連続的にエッチングトラックが生成するかどうかは、生成機構を検討する上で、興味ある問題である。

入射荷電粒子の飛程とエッチングトラック長の関係を検討するには、入射粒子の溶出実験を行うことが、最も確実であると思われる。演者らはすでに、ポリカーボネートに照射した核分裂片が、エッチングにより選択的に溶出されることを報告した[2]。鉱物のうちでは、わずかに雲母について、橋本により溶出実験が報告され[3]、核分裂片の溶出が認められたとされている。この実験では、線源と試料を密着し、エッチング溶液に溶出した核分裂片をγ線計数したもので、トラック密度が $10^9/cm^2$ ときわめて高くなっている。

プラスチックが等方的なエッチング特性をもっているのにくらべ、雲母では、無損傷の場合、へき開面（001）に垂直な方向へのエッチング速度（bulk etching rate）は、ほとんど0に等しい。したがって、へき開面に垂直に荷電粒子を入射させれば、bulk etching rate を考慮する必要はなく、もし入射荷電粒子がエッチング溶液中に熱運動により溶出してくれば、荷電粒子が与えた損傷によるエッチングトラックが、入射荷電粒子の停留点まで達していることになる。

このような点から、溶出実験に要求される条件を次の3点とした。

1) トラック密度は、トラック同士が互いに重なり合うことなく、同時にγ線計数に必要な最低限の強度をもつ程度とする

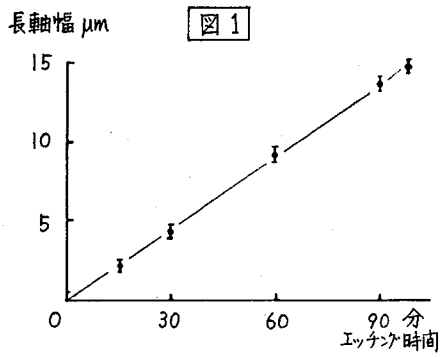
よしだくにお　ながいひさお　ほんだまさたけ

2) 荷電粒子の入射角度は、へき開面に垂直とする

3) 溶出量と残存量が独立に求まることが望ましい

2)と3)の条件から、線源はCf-252の電着線源（自発核分裂；～10^5dpm）とした。線源は直径8mm，真空中で20mm離れた雲母薄片の直径8mmの円内に照射した.（入射角度；90±8°）。U-235の中性子誘起核分裂片を用いると、雲母成分が中性子放射化され、残存量を計測することが難しく、また溶出量の測定でもバックグラウントが高くなる。

適当なトラック密度を決定するために、エッチングトラックの口径の成長曲線を求めたのが、図1である。Cf-252の自発核分裂片をへき開面に垂直に照射し、46%HF，30±0.5℃でエッチングしている。雲母では、光学軸のα,βに相当する方向でエッチング速度が異るため、トラック断面が菱型となる（図2）。図1では、長軸幅を測定している。トラック密度を10^6/cm²程度にすれば、上記の条件で60分エッチングしても、トラック同士が重り合ってしまうことが避けられることがわかったので照射時間は250分とした。比較のため、24時間照射した試料も用いた。



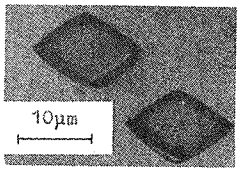


図2

100分エッチング

測定条件は、30分冷却（エッチング時間を含む、以下同じ）し、4時間測定、あるいは250分冷却、12時間測定とした。エッチングは、それぞれの試料について、5,10,20,30,60,90分間行い、非エッチング試料のγ線スペクトルと比較した。雲母はへき開しやすいので、層間がはく離しそこから核分裂片が溶出する恐れがあるため樹脂で周囲を包み込むか、または支持枠中に固定し、エッチング溶液がしみ込まないようにした。

核種の確認は、別に同一線源、同一幾何学的条件で、1240時間照射した雲母のγ線スペクトルを測定し、壊変曲線を求め、一致するもののみを用いた。利用できる核種は140.6keV ^{99m}Tc，228.3keV ^{132}Te，(293.1keV ^{143}Ce，) 364.5keV ^{131}I，743.4keV ^{97}Zr，1596.4keV ^{140}La などである。

各ピーク強度は、上記照射条件では余り強くないので、得られた測定値は誤差が大きく、スペクトルの積み上げが必要とされる。まだ議論できる段階ではないが、^{140}Laについての、これまでの測定値によると、60分エッチングした後も、ほぼ100%試料中に保持されているという結果が得られている。

今後、スペクトルを積み上げ、精度を高めた後、橋本の報告との相異について検討した上で報告したい。

1) P.B.Price et al., Phys. Rev., 167, 277 (1968)

2) K.G.Yoshida et al., Nucl. Instr. & Meth., 125, 149 (1975)

3) T.Hashimoto et al., ibid., 128, 141 (1975)

1B04 セルロースナイトレートTrack Detectorによる $^9Be(\pi^-,\pi N)$ 反応の研究

（京大原子炉） °林 茂樹，岩田志郎

セルロースナイトレートTrack Detector（Kodak CA 80-15：100μm厚）を用いて、高エネルギー物理学研究所（KEK）の8 GeVプロトンシンクロトロンから、内部標的によってT1コースに引き出されるπ^-中間子による原子核反応の実験を行った。反応としては、飛跡検出器の特徴を生かした"hammer track"を残留核として生成される一つの例として、$^9Be(\pi^-,\pi N)^8Li$を選んだ。（$\pi^-,\pi N$）という一核子放出反応はπ^-中間子による、核内核子と自由核子との衝突機構の差、ならびに、その核内における核子の運動に関する情報を得る上で重要なsimple spallation反応である。
π^-中間子のエネルギーは、T1コースにおける強度の上から、E＝0.87 GeV（P＝1.0 GeV/c）を用いた。なお、その運動量の広がりは約10％程度である。

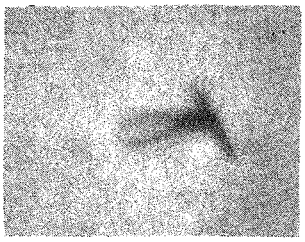
実験

実験は、ベリリウム箔にSSTDを前後10枚sandwitch stackにしてπ^-中間子を、垂直に照射した。π^-ビームの強度が弱いので、（～2×10^4 /sec）ベリリウムの厚さとしては、2.8 mg/cm², 4.2 mg/cm²のthick targetを用いなければならなかった。
このSSTD中における^8Liのエネルギー損失は、それぞれ1.8 MeV, 2.8 MeV（for $E_{^8Li}$＝40 MeV）である。SSTD stackの大きさは、20×35 mm²，^9Be targetは、それぞれ10mmφ，15mmφであり、ビームの広がり（40×60 mm²）より小さいので、X線フィルムを後方に置いて、その黒化度よりSSTD面上のπ^-ビーム強度の補正をした。π^-ビーム強度のモニターには、3mmth×40mmφのプラスチックシンチレーター2個のコインシデンス計数を用いた。そのtotal計数は、3.5×10^9コ（for 48 hours）である。又、π^-以外のμ^-，e^-の混入度は、KEKでなされたČerenkov Counterの値から、約10％であるので、それだけ差し引いてある。
照射されたSSTDは、温度60±0.5°Cにおいて、10％NaOH溶液中で、Etchingされた。溶液のかく拌は、超音波発振子を用い、Etching時間は20 min.である。

結果

^8Liは844 msの半減期を持つ原子核であり、β^- decayして^8Beのfirst excited level（E＝2.94±1.56 MeV）に落ち、そこで2αにdecayする。そのα粒子のエネルギーが、1.52±0.78 MeVであり、セルロースナイトレートSSTDの"しきい値"約3.2 MeV以下であるから、^8LiがSSTD中で止まった場所からtrackが生じる。よって180°方向に向かう対称な2つのαと^8Liのtrackすなわち"hammer track"になる。

そして、1つのα粒子のRangeは、2.70～9.13μmに分布する。^{8}Liのhammer trackに関しては、過去、主として原子核乾板の中で生じた飛跡として、プロトンならびにπ⁻, K⁻中間子による実験が報告されている。又、^{9}Beを通って作られるhammer trackとしては、^{8}Liの他にも^{8}He, ^{8}B, ^{9}Liが考えられるが、今回の実験の場合、^{8}Bは除くとして、他の2つの核種も、その生成過程から考えてhammer trackが見られるなら上記反応と考えればよいであろう。右図が、代表的なhammer trackの写真である。



ベリリウムtarget表面から、^{8}Liのhammerの柄のところまでの長さを測ることにより、^{9}Be(π⁻, πN)^{8}Liの残留核のRange distributionを得ることができる。Fig.1は、その例を示している。SSTD 1枚の厚さが100μmと厚い為に、表面だけのtrackしか観測できないので完全なスペクトルは得られない。しかし、明らかに60 MeVあたりのピークが見られる。このスペクトルを、Cascade-Evaporation Modelの計算と比較して、詳しい検討を行なう。

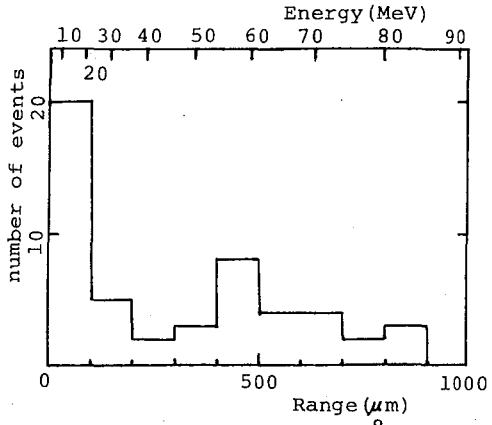


Fig.1 Range distribution of ^{8}Li.

Fig.2は、^{8}Liの角度分布を表わす。SSTDの性質上、それ特有のtrack臨界角があり、θlab.＝90°前後のtrackは検出できない。図からも分かるように、θlab.≒40°付近と前方にピークが見られ、むしろDirect Reaction的な傾向を持つ。

但し、バックグランドとして、セルロースナイトレート自身に含まれるC, N, Oによるspallationの結果生ずると思われるhammer trackもあるが、Blank targetを使って、差し引いてある。最後に、2αではない非対称なhammer trackが観測された。その割合は、対称なtrackの約12～17%、非対称の長さの比は、0.6～0.7程度であった。このtrackに関しては、目下検討中である。

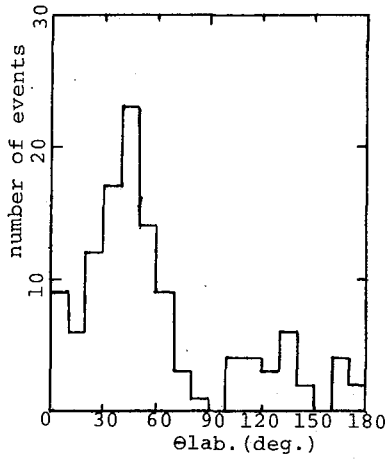


Fig.2 Angular distribution Of ^{8}Li.

1B05　αトラック法による熱源を有する円筒を用いたラドンの測定(II)

神奈川工試　　○田中冨士雄　牧　康行

地下水より空気中に放出するラドンをαトラック法を用いて検出するにあたり，熱源を有する円筒を用いることが効果的であり，その熱源の強さ，円筒の径などの変化がトラック密度に影響を与え，その最適条件を考察[1]したが，今回，熱源の水平位置の変化，円筒内の円周方向のトラック密度分布，上昇気流の影響などを個々に測定し，その効果を考察し，あわせて本法を用いて神奈川工試建物内の各場所における空気中のラドン濃度測定を試みた。

当所井戸（水深約100m）より汲み上げた地下水（ラドン濃度：1.26×10^{-10} Ci/ℓ）を一時的に貯蔵する貯蔵タンク内に，シンチュー製の円筒（径を3種；a：4.0 cm$^{\phi}$，b：5.7 cm$^{\phi}$，c：8.0 cm$^{\phi}$，長さ30cm，肉厚0.5mm）を吊り下げ，その円筒内にニクロム線ヒーターを設置し，電流を印加して，その筒内壁にフィルム（Kodak，LR 115，type II）をはり，タンク内に24時間放置する。一方，熱源を使用せずに円筒内に上昇気流を発生させるため，上記円筒の上端にブロアー（100V，50Hz：990 ℓ/min）を設置し，印加電圧を調整して，熱源によるのと同程度の上昇気流でタンク内に24時間放置する。

露出したフィルムを取り出し，10％NaOH水溶液で60°±0.2°Cの温度で155分間エッチングし，フィルム上に現われたピットを顕微鏡（60倍）で計数した。

円筒（c）内のヒーターの位置によるトラック密度の変化をみるために熱源（電流：3A）を円筒の中心軸と，内壁近くに水平移動させ各々についてトラック密度分布を調べたところ，後者のトラック密度の最大値は前者のそれの約2倍になった。図1．

つぎに熱源の形状による効果を図2に示す。ニクロム線ヒーター（3A）を垂直に立て

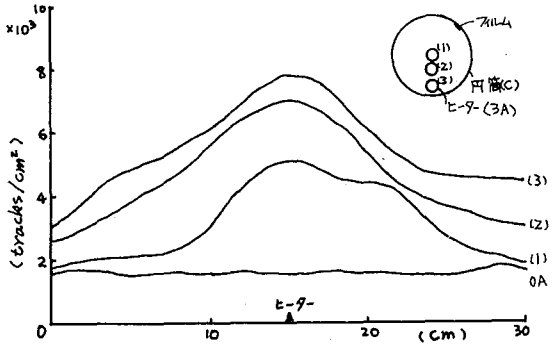


図1　熱源の水平位置によるトラック密度の変化

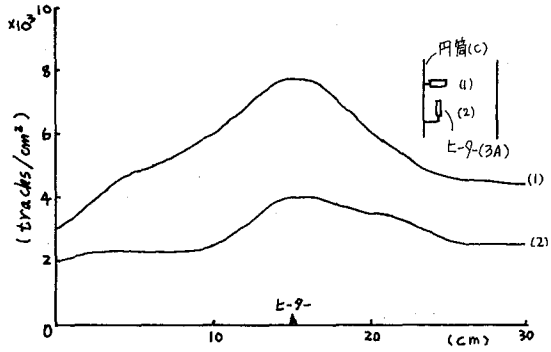


図2　熱源を縦と横にした場合のトラック密度の変化

たものと，水平にしたものを内壁近くに設置したところ，トラック密度は前者が約½に減少することがわかった。

トラック密度の増加が熱によるものか，上昇気流によるものかを調べるため次の実験を行なった。図3に示すように，円筒(b)を用い熱源による上昇気流と同程度の流速(40 cm/s)をブロアーを用いて発生させた場合，筒の中間にヒーター(電流を印加しない)を付けるとヒーター位置で，トラック密度のピークが現われる。すなわち，ヒーターが上昇気流の抵抗板の役割をし，気流がヒーター位置で乱され，その結果フィルムと接触する空気，すなわちラドンとその娘核種の量が増えるため，トラック密度が増加すると思われる。ヒーターを取り除くとトラック密度にピークはなくなる。

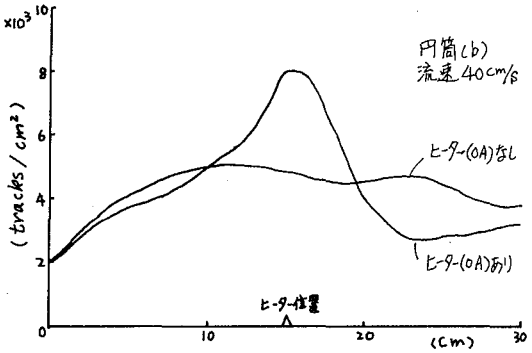


図3 ブロアーの上昇気流によるトラック密度の変化

以上の結果から，

1)筒内壁近くに熱源を設置した方がトラック密度が増加することから，筒内の温度が上がり上昇気流が大きくなるものと考えられる。

2)熱源の形状の効果は大きく，同じ上昇速度であれば，熱源を上昇気流の抵抗板として働くように設置した方が効果的である。

3)熱源による上昇気流と同程度の流速をブロアーで発生させても，同様なトラック密度のピークが形成される。

4)熱源からの赤外線は上昇気流を作る正の作用と，フィルム上に熱アニーリングする負の作用が働くものと考えられる。

表1 当所内建物の空気中のラドンによるトラック密度

測定場所	階数	換気状況	トラック密度 tracks/cm².day
地下ボイラー室	地下1	無	52.1
図書室書庫	〃 2	3回/週	113.6
工場作業場	地上1	自然換気	85.0
工場事務室	〃 1	無(室内循環)	80.0
工場倉庫	〃 1	無	149.3
地下水ポンプ室	〃 1	無	177.8
本館給湯室	〃 1	有	9.5
本館事務室	〃 3	有	6.1
エレベータ動力室	〃 5	無	32.5
屋外(本館際)	——	——	4.0
屋外(工場際)	——	——	3.0

本法により当所鉄筋コンクリート建物内の空気中のラドン濃度の測定を試みた結果を表1に示す。地下水および建築材料より放出するラドンは各室内換気状況により，その濃度が大きく影響を受けることがわかる。

参考文献

(1)田中，牧：第15回理工学における同位元素研究発表会 要旨集 29a-II-4，

IB06　γ線スペクトル解析における分解能改善処理

（東北大・金研）　鈴木進・三頭聰明・○塩川佳伸

自然系列や変形核などのγ線スペクトルには複雑なものが多く、高分解能半導体検出器を用いてもそのスペクトルにはしばしば多重ピークが観測される。この解析には非線形最小2乗法が用いられるが、この際初期値パラメータの与え方は重要であり、これらの値を合理的な方法で与える必要がある。従来のピーク検出法では1次微係数法などによってピークの位置や多重度が決定されてきた。他方、比較的簡単なたたみこみ演算法によって実測スペクトルの分解能を向上させ得る分解能改善法を利用すれば多重ピークの多重度やピーク位置の決定が容易であり、γ線スペクトルの解析法の一部として有用と考えられる。演者らは従来の分解能改善法[1]と比較して解析的意味のより明確な方法について検討したので報告する。

(1) 分解能改善法の原理

γ線の光電ピークをガウス曲線$g(x)$で近似する。$g(x)$の偶数次の導関数$(-1)^m g^{(2m)}(x)$はピークの中心領域で$g(x)$と同符号であり、ピークのすそ の特定の領域では異符号である。従って$Y(x)=\sum_{m=0}^{m}(-1)^m a_{2m}\, g^{(2m)}(x)$なる1次結合をとり、係数$a_{2m}$を最適化することによって、$Y(x)$を$g(x)$と比べてピークの中心部をより高く、ピーク巾をより狭い曲線とすることができる。演者らはmが2、3および4の場合について$a_{2m}\ (m=0,\cdots,2m)$を以下の束縛条件の下で決定した。 (i)元のピーク$g(x)$と分解能が改善されたピーク$Y(x)$のピーク面積は等しい。(ii) $g(x)$と$Y(x)$の半値巾をそれぞれW_0、Wとするとき、$\omega=W_0/W$を可能な限り小さくする。(iii) $Y(x)$のすその部分に生ずる"コブ"の面積O_sを可能な限り小さくする。但しσを$g(x)$の標準偏差とするとき$O_s=\int_{\sigma}^{\infty}Y^2(x)dx$である。

(i)より$a_0=1$と定まる。(ii)と(iii)の条件を満足させるため実際には$\omega=W/W_0$が一定値をもつとき、O_sが最小となるようにラグランジェの未定定数法によってa_{2m}を定めた。

Fig. 1は半値巾6chのガウス曲線に対する上記の方法によって定めた$\omega=0.5$, $m=3$の$Y(x)$である。明らかに$Y(x)$は$g(x)$よりも鋭いピークとなっているが、$Y(x)$のすその部分には"コブ"が生じる。Fig. 2はこのコブの大きさO_sとωとの関係を示している。$Y(x)$のmの値が大きい程O_sは小さくなり、また特定のmについてはあるωに対してO_sは最小値をもつこ

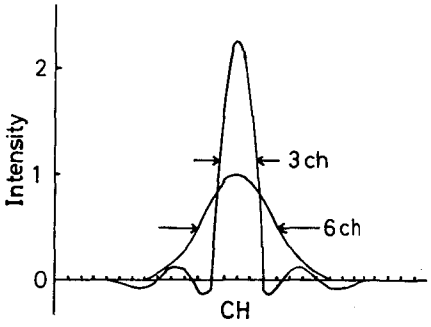


Fig.1 Original peak g(x) and its Y(x) of =0.5 and m=3; $a_2=0.7551\sigma^2$, $a_4=-0.2441\sigma^4$, $a_6=0.08139\sigma^6$, $\sigma=6/2\sqrt{2\ln 2}$

すずきすすむ・みつがしらとしあき・しおかわよしのぶ

とがわかる。更に適当なmをもつY(x)とωを用いるとOsを数パーセント以内にとどめることができる。g(x)とY(x)の1/10巾についても検討したがその比はω以下であり、半値巾だけでなく1/10巾も改善されることがわかった。

(2) 分解能改善処理(RET)

上述のY(x)を実測スペクトルに適用すれば分解能の向上が期待されるが、その際に各チャンネルの偶数次の微分係数が必要である。これには差分法又は11点8次のSGフィルタ[2)]が適当である。各偶数次の微分係数を求めるフィルタをY(x)の$g^{(2m)}(x)$と置換することによって、RETは次式のような簡単なたたみこみ演算となる。

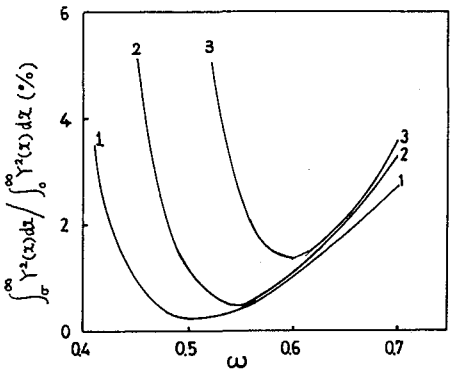


Fig.2 Relationship between O_s and ω ; 1) m =4 2) m =3 3) m =2

$$Y(I) = \sum_{l=-k}^{k} W_l\, g(I)$$

ここでg(I)はIチャンネルにおけるカウント数、Y(I)はRET後のカウント数、W_lは分解能改善フィルタであり、係数a_{2m}と偶数次の微分係数を求めるフィルタから算出できる。

このRET演算はγ線スペクトルの雑音成分を拡大する性質をもつので、用いるべきRETのmとωはこの性質とOsの大きさとを考慮して選択する必要があり、またRETの前処理としてのスムージングの点数と次数およびその回数に対する考慮も必要である。

Fig.3は2個のピークの中心が22chと27chにあり中心強度が各々、5000と10000のダブレットに対するRETの結果を示すものである。RET後のスペクトルb)では明らかに各々のピークは分離しておりピークの多重度、位置および強度の検出は容易である。

このRET法によれば実測スペクトルの分解能とωとからRET後のスペクトルのおおよその分解能を知ることができ、容易にピークパラメータを知ることができる。これらのパラメータは多重ピークの非線形最小2乗法によるフィッティングの初期値として有用と考えられる。

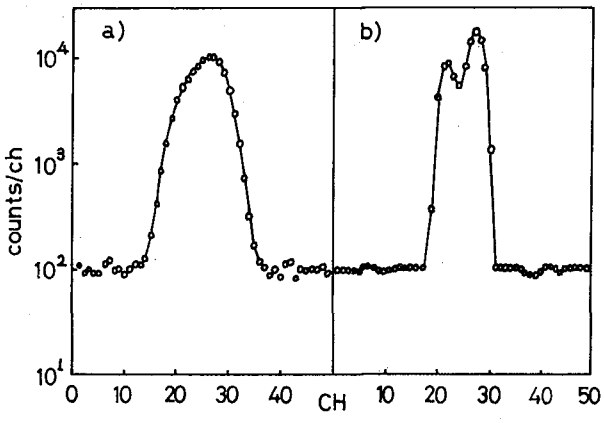


Fig.3 Effect of resolution enhancement transformation. a) artifical doublet b) after RET; w_5=2.665, w_4=-21.37, w_3=57.12, w_2=-58.31, w_1=-10.32, w_0=61.45

(文献)

1) S.Sterlinsky , J. Radioanal. Chem., 31 195 (1976)

2) A. Savitzky and M.J.E. Golay , Anal. Chem., 36 1627 (1964)

1B07　Ge(Li)検出器の効率曲線の平均的な形およびそれを使ったX線強度測定の4例

(原研) 岡田實

目的　放射化分析の基礎データ不足を補う意味で，文献所載のγ線スペクトルの低エネルギー部分を解析してX線の強度を求めようと考えた。

方法　各種のGe(Li)検出器の効率曲線を集める。(効率とは全吸収ピーク効率の意。)他方，「解析されていないX線ピーク」と低エネルギーγ線のピークとを共に含むようなスペクトルを集め，各スペクトルごとに，①X線1本と，相対強度の分かっているγ線1本とを解析対象に選び，②どちらか一方の線のエネルギーに対する効率の相対値を1と置いて前記の効率曲線を正規化する。正規化された曲線を全部重ね合わせ，その図の上で平均的な形の線を引く。そのさい，(1)検出器の大きさをパラメーターに取り，(2)引いた曲線を，効率値の不確定性によって7段階に区分する。(不確定性は標準偏差で表す。)区分作業の拠り所は，①「標準偏差は，標本(または測定値)の約33%がそれを超える という性格のものである」ということと，

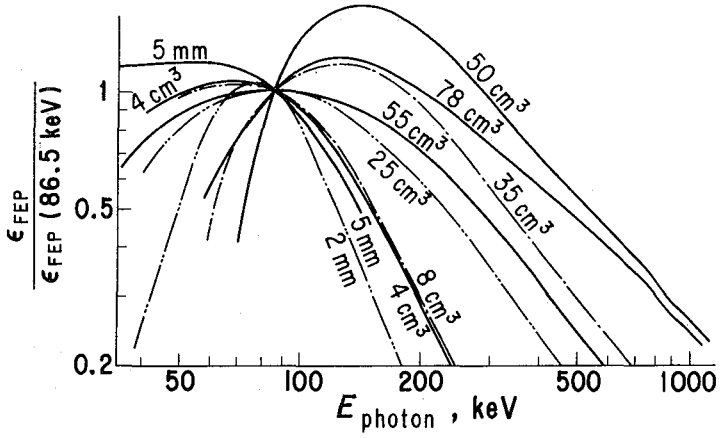


図1　正規化された効率曲線の例 (^{155m}Gd の 86.5 keV のγ線に対する効率を1と置いた場合)。　mm単位の値はプレーナー型Ge(Li)検出器の空乏層の厚さ。cm³ 単位の値は同軸型Ge(Li)検出器の有効体積

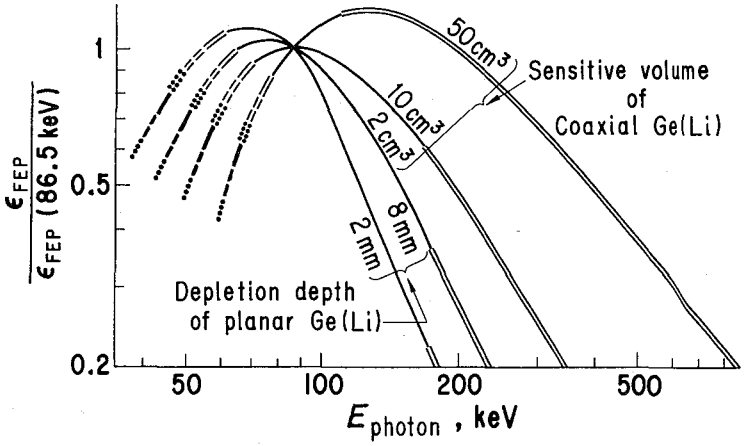


図2　図1の例に対応する平均的な効率曲線形。実線，破線，点線などの意味は表1の通り。

②「不確定性が大きい場合には，±50%とか±100%というような概念よりもfactor 2とかfactor 3というような概念のほうが実態に即している」ということの二つである。[(100^{+200}_{-67})%はfactor 3に相当する。]

表1 図2中の線の種類

線	不確定性，%
———	0 ～ ±20
═══	±20 ～ $^{+48}_{-32}$
≡≡≡	$^{+48}_{-32}$ ～ $^{+80}_{-44}$
⁝⁝⁝⁝	$^{+80}_{-44}$ ～ $^{+130}_{-56}$
———	$^{+130}_{-56}$ ～ $^{+200}_{-67}$
— — —	$^{+200}_{-67}$ ～ $^{+340}_{-77}$
• • • • •	$^{+340}_{-77}$ ～ $^{+670}_{-87}$

結果

正規化された相対効率曲線の例を図1に示す。図1に対応する平均的な曲線形を図2に示す。集めたγ線スペクトル[1)~4)]のそれぞれについてX線ピーク面積とγ線ピーク面積の比を求めた。この比と平均的な曲線形から強度比を得た。(これでX線の相対強度が得られたことになる。)解析経過の一例を表2に示す。

以上のようにして4種の放射性核種のX線の相対強度を得た。別に求めたγ線強度(絶対強度)を導入することによってX線強度が表3の「本法」欄の通りに得られた。表3から分かるように，本報の解析方法はX線強度の概略値を知るのに役立つ。

表2 解析経過の例

測定対象	X線	42.8-keV X (以下Aと略記)
	γ線	86.5-keV γ (以下Bと略記)
検出器		Planar 2 cm^3 Ge(Li)[1)]
ピーク面積の比(S_A/S_B)		0.085±0.005
全吸収ピーク効率の比		$0.54^{+2.8}_{-0.45}$
強度比(I_A/I_B)		$0.16^{+0.82}_{-0.13}$

表3 本法の適用結果の4例と最近のγ線表との比較

測定対象X線	絶対強度，% 本法*	Erdtmann & Soyka[5)]	Bowman & MacMurdo[6)]
42.8-keV X(^{155m}Gd)	11^{+56}_{-9}	(なし)	(なし)
64.9-keV X(^{191}Os)	47±8	33	(なし)
63.0-keV X(^{191m}Os)	4.2±0.6	47	(なし)
64.9-keV X(^{193}Os)	8.5±2.3	4.73	6.32

*測定対象γ線のE_γ(keV)は(上から順に)86.5, 129, 74.4, 107

文献

1) E. Liukkonen, et al., Annales Academiae Sientiarum Fennicae, Series A, VI Physica, 325 (Helsinki, 1969)
2) H. Kirschner, *Z. Phys.* 252, 249 (1972)
3) J. L. Campbell, et al., *Can. J. Phys.* 49, 1066 (1971)
4) R. H. Price, M. W. Johns, *Nucl. Phys.* A187, 641 (1972)
5) G. Erdtmann, W. Soyka, *J. Radioanal. Chem.* 26, 375 (1975); *ibid.* 27, 137 (1975)
6) W. W. Bowman, K. W. MacMurdo, *Atomic Data and Nucl. Data Tables* 13, 89 (1974)

IB08

高計数率測定時における不感時間の補正

(武蔵工大 原研)　　○鈴木章悟，平井昭司

1. はじめに

放射化分析におけるγ線の測定において、高計数率時にはパルスのパイルアップ現象のために、ピーク面積が減少し、解析精度が悪くなる。このため、通常は高計数率時には測定が行われない。

そこで、われわれは高計数率時でも精度よく測定が行われるように、パイルアップ現象をおさえて、ライブタイムの補正を正確に行うことができる"ライブタイムコレクタ・パイルアップリジェクタ"(以下"LTC"という。)のモジュール(CANBERRA model 1468)をγ線スペクトロメータに組み込んでγ線の測定を行った。この"LTC"を用いた高計数率時の不感時間の補正について報告する。

2. ライブタイムの補正

"LTC"はパイルアップを起したパルスや立ち上がりの遅いパルスについてはA.D.C.が分析しないように除去する機能があり、パイルアップやシステムの処理時間によって除去された計数はライブタイム補正機能によって補正され、システムの不感時間を正確に得ることが出来る。

Fig. 1に"LTC"を組み込んだγ線スペクトロメータを示す。このシステムにより、^{65}Znの試料をGe(Li)検出器の近くの一定の場所に置き、これと^{137}Csの試料を測定した。そして、^{137}Csの量を増加することにより計数率を増加させ、この時の^{65}Zn 1115 keVのピーク面積の減少の程度を調べた。Fig. 2に^{137}Csなしのときの^{65}Zn 1115 keVのピーク面積を基準として、計数率の増加による^{65}Znのピーク面積の変化について、"LTC"ありの場合と"LTC"なしの場合について比較した。

計数率が20 kcps程度になると、"LTC"なしのときは^{65}Znのピーク面積は1 kcps程度の低計数率時に比べて25%も減少するが、"LTC"を用いることにより、3%の減少にとどまり、高計数率時においてもライブタイムの補正が十分に行なわれることがわかる。

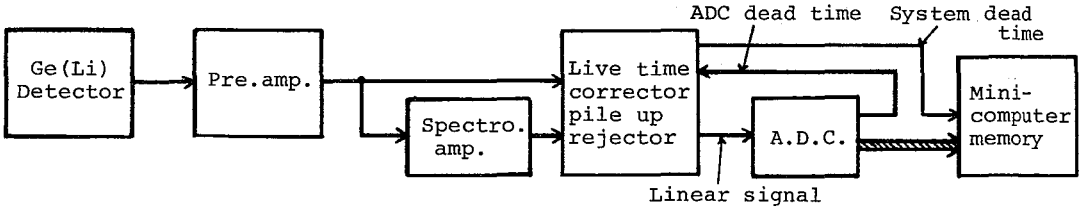


Fig. 1 Block diagram of electronics

すずきしょうご，ひらいしょうじ

3. パイルアップバックグラウンドの減少効果

"LTC" はパイルアップを除去するため、大きな光電ピークの高エネルギ側にできるパイルアップによるバックグラウンドの増加をおさえることができる。このため、この部分に存在する微少ピークの検出が可能になる。

Fig. 3に計数率が約19 kcpsの ^{137}Cs と微量な ^{54}Mn と ^{59}Fe を含む試料を測定したγ線スペクトルを示す。"LTC" を用いることにより、^{137}Cs の662 keVのピークとそのサムピークの間のバックグラウンドが約1/30に減少し、この間にある ^{54}Mn 835 keV と ^{59}Fe 1099 keVと1292 keVの微少ピークの検出が可能になった。

4. 短寿命核種の補正

原子炉で照射した ^{128}I（半減期25.5分）の試料について、減衰を追って"LTC"ありと"LTC"なしの場合で測定を繰り返し行った。照射直後は高計数率のため ^{128}I 443 keV のピーク面積は減少するので、長く冷却したのちの値を基準にして半減期補正を行ってピーク面積の誤差を求めた。Fig. 4にその結果を示す。"LTC"なしでは照射直後の高計数率時にはピーク面積は約40%減少しているが、"LTC"ありでは4%の減少にとどまりすぐ測定が行える。

このように"LTC"を用いることにより、高計数率時においてもライブタイム補正を正確に行って精度よく測定できるようになる。

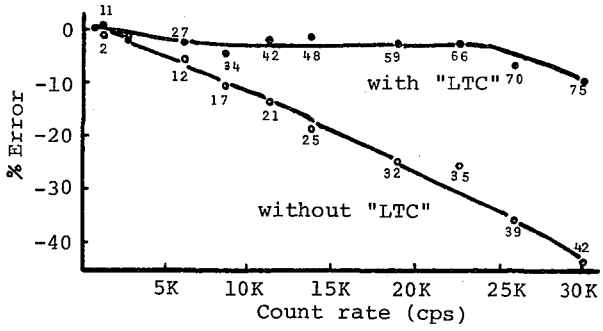


Fig.2 Error data due to the count rate
The numbers correspond to the dead time (%)

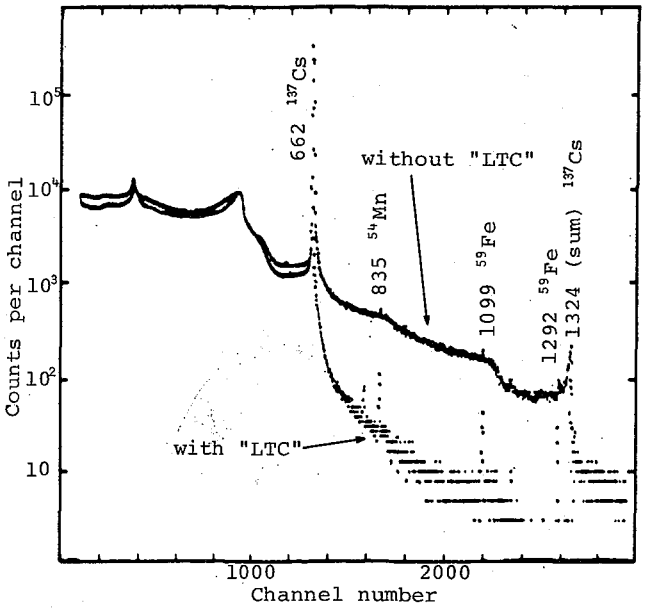


Fig.3 Gamma-ray spectra of ^{137}Cs, ^{54}Mn and ^{59}Fe

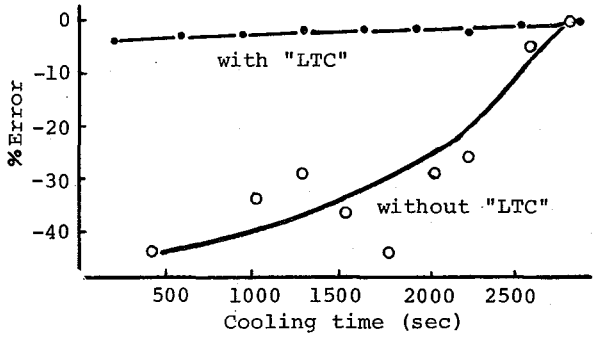


Fig.4 Error of ^{128}I 443 keV photopeak area due to cooling time

IB09　^{202}Pbの半減期測定

（東大物性研）○仁藤　修，永井尚生，本田雅健

長半減期核種^{202}Pbの半減期は，これまで1954年Huizengaらにより約3×10^5年という値が報告されているだけである。この値は^{203}Tl(d,3n)^{202}Pbの核反応断面積を0.5barnと仮定して求めており概算値として示されたものである。本実験では，タリウムを陽子照射し生成した^{202}Pbを化学分離して，その原子数を質量分析法により直接決定し，Ge(Li)検出器によるγ線の測定と合わせて半減期を決定することを試みた。

陽子照射　Ventron社製高純度酸化タリウム(Tl_2O_3，鉛含有量≲5ppm)を，厚さ3mmのアルミニウム板に穴を開けて充填したものを60μmのアルミ箔で封じて，6枚をスタックとしてターゲットとした。(0.5～0.6g·Tl/cm²)　陽子照射は，東大核研FMサイクロトロンで52MeV陽子を平均イオン流0.3μAで11時間照射した。積算照射量はファラデーカップにより求め，12m coulomb (total proton: ～6.8×10^{16})が得られた。

化学分離　照射した酸化タリウム(III)を約2か月冷却した後，6N塩酸に溶解し，鉛の収率を求めるためトリウムから電着法で得た^{212}Pb(半減期10.64h)をトレーサーとして加え，タリウムを3価に保つため塩素ガスを吹き込んだのち，8N塩酸からイソプロピルエーテルで数回タリウムを抽出した。水相を蒸発濃縮し，陰イオン交換(Dowex1-X8 100-200mesh，3ml)を行なった。鉛は2N塩酸を6カラム分流したのち，6N塩酸10mlで溶離した。^{212}Pbによって求めた収率はいずれも98%以上であった。またタリウムの分離はほぼ完全で，分離直後には^{202}Tlのγ線は検出できなかった。

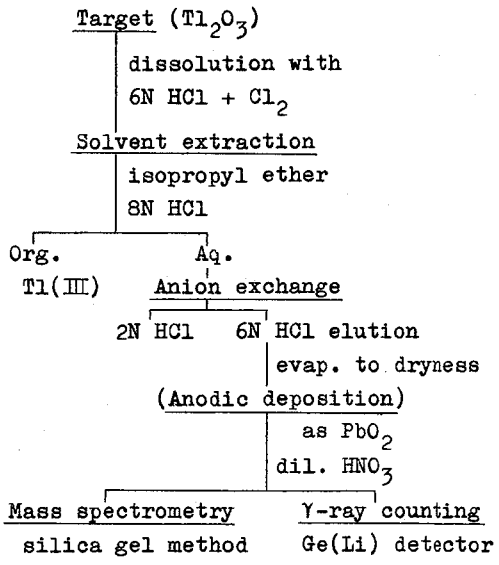


Fig. 1. Chemical separation for lead-202

質量分析　質量分析は固体試料用表面電離型質量分析計(AEI社製MS5，r=30cm，90°)を用い，試料をシリカゲルおよび微量のリン酸とともにレニウムフィラメント上に載せ，二次電子増倍管を用いて行なった。また鉛の定量はenriched ^{208}Pb (=99.96%)を用いて同位体希釈法により行ない，測定した同位体比から^{202}Pbの原子数を決定する。イオン交換の溶離液を蒸発乾固，残渣の有機物等を過塩素酸で分解したのち，質量分析を行なったが，Pb^+ beamが強度に比して安定せず測定精度が上げられな

にとうおさむ，ながいひさお，ほんだまさたけ

かった。なお残存する不純物によるものと思われ，さらに精製するため鉛を希硝酸溶液からPbO_2として白金陽極に電着して質量分析用試料とする予定である。

放射能測定　ターゲットは，照射1週間後から非破壊でくり返しGe(Li)検出器によりγ線測定を行なった。この測定から得られた，タリウムからのいくつかの核反応の励起関数をFig.2に示す。陽子エネルギーは「飛程－エネルギー関係」による計算値と，アルミ箔中に生成した^{24}Na，^{22}Naの励起関数から推定した。照射陽子数の測定誤差などから，反応断面積の絶対値に対する誤差は±20%程度と見積もられる。

^{202}PbはEC壊変（$Q_{EC}=0.05MeV$）して^{202}Tlとなり　^{202}Tlは半減期12.2日で^{202}HgにEC壊変するが，その際440keVのγ線を放出する。^{202}Pbの放射能測定は放射平衡に達したのちこの^{202}Tlのγ線を測定すればよい。2か月冷却後，主として，タリウムから直接生成した^{202}Tlの放射能が残り（～0.1mCi），タリウムの分離はこの^{202}Tlをトレーサーとして行なった。溶媒抽出による分離で水相には^{202}Tlのγ線は一部の試料を除いて検出できなくなり，検出されたものもイオン交換で測定誤差内で完全に除かれた。水相からは^{203}Hg，Tl(p,f)反応の生成物およびターゲット中の不純物から生成した^{54}Mn，^{56}Co，^{65}Znなどが検出され，このうちfission productsである^{103}Ru，^{95}Zr，^{95}Nbの一部は陰イオン交換による鉛のフラクションにも混入した。

現在，分離した^{202}Pbから^{202}Tlが生成され，^{202}Tlのγ線（～10dps）の生長曲線を追っているが，これにより^{202}Pbの壊変数が求まり，質量分析法による原子数の算出と合わせて半減期を求め，最終的に報告したい。

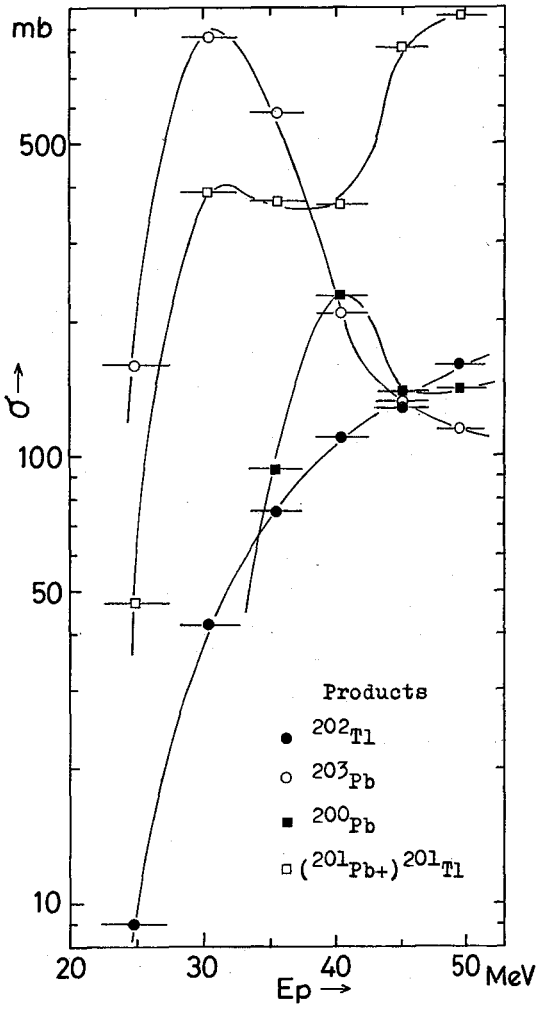


Fig. 2. $^{203,205}Tl$ + p reactions

文献
J.R.Huizenga and C.M.Stevens
Phys. Rev. 96, 548 (1954)

IBIO

Pu-236 の半減期

(金沢大理) ○中西　孝，阪上正信

^{236}Puは，プルトニウムの放射化学分析用のトレーサとして有用なα放射性核種であり，環境プルトニウムの定量分析のさいの内部標準などとして利用されている。しかし，その半減期が比較的短いため，トレーサ溶液の比放射能（dpm/ml）は時々標定を要するとともに，標定後，^{236}Pu添加試料の測定までの間の^{236}Puの減衰を補正し，その絶対放射能を基準にプルトニウム諸同位体（$^{239+240}$Pu，^{238}Puなど）の定量値や放射化学分離の収率が計算される。また，演者らは，α線スペクトロメータの計数効率の測定に，絶対放射能の検定値付きの^{236}Pu標準線源を使用しており，この場合にも常に検定時～使用時の間の減衰の補正を要する。このように，^{236}Puの半減期は演者らの研究において重要な値である。　一方，1957年に報告され，現在広く通用している2.851±0.008年[1]という^{236}Puの半減期の値につき，その報文を詳細に検討してみると，^{236}Puの製造法，半減期の測定法，娘核種生長の寄与の計算に使われた数値などに若干問題があると考えられ，1957年の報告で使用されたものとは異なる製造法による確かな純度の^{236}Puを用い，α線スペクトロメトリにより半減期の再検討を実施した。

実験　本研究で使用した^{236}Puは全て^{237}Np(γ, n)^{236}Np $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{236}Puの経路で製造されており，製造年と製造者の異なる3種を試料とした。この3種の^{236}Puから調製された4種の線源についてα線スペクトロメトリを行なった。まず，充分な精製と純度検定を経た^{236}Puを，精製した^{237}Npと一緒にステンレス板に電着したもの（Sample 1）を調製し，その^{236}Pu/^{237}Np放射能比の減衰をα線スペクトロメトリにより追跡した（1977年3月～1978年6月）。次に，他の研究目的で調製された線源も本研究に転用した。すなわち，長崎市・西山地区の土壌試料中のプルトニウムを定量[2]したさいに調製した電着線源（Sample 2）の^{236}Pu/($^{239+240}$Pu + ^{238}U + ^{234}U)放射

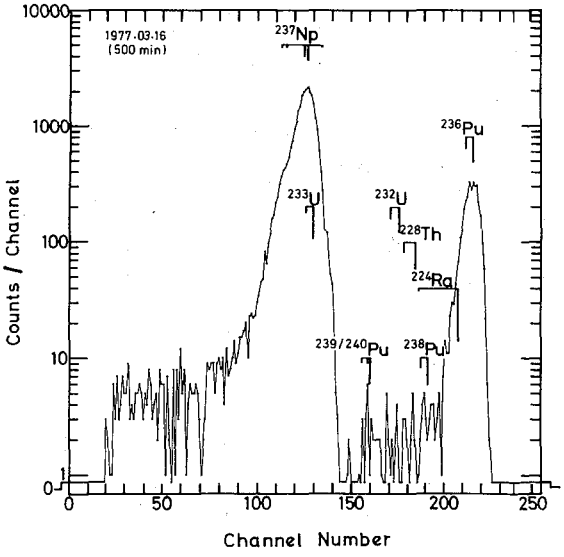


Fig. 1　Alpha-ray spectrum of Pu-236 electrodeposited with Np-237 (Sample 1).

なかにし　たかし，さかのうえ　まさのぶ

能比の減衰測定（^{238}U, ^{234}U は，プルトニウムとウランの化学分離が不完全であったために存在）（1970年7月～1978年6月），^{236}Puトレーサ溶液の濃度標定用に ^{236}Pu が $^{239+240}Pu$ と一緒に電着された線源（Sample 3）の $^{236}Pu/^{239+240}Pu$ 放射能比の減衰測定（1975年12月～1978年6月），そして，既述の ^{236}Pu 標準線源（Sample 4）と天然ウラン電着線源の同一条件下での交互測定による ^{236}Pu の減衰測定である。 減衰測定の間隔は，きわめて任意なものであるが，Si(Au) 半導体検出器を用いるα線スペクトロメータは，本研究の目的には充分なエネルギー分解能と低いバックグランドであり，Fig. 1 に Sample 1 について電着後30日以内に測定したα線スペクトルを一例として示す。このようなα線スペクトロメトリで計数率を測定する限りは，不純核種および電着後生成する娘諸核種が存在しても，それらのほとんどを計数から除外することができる。 Fig. 2 には，Sample 1 について測定された $^{236}Pu/^{237}Np$ 放射能比を片対数目盛でプロットして示す。^{237}Np の半減期は 2.14 $\times 10^6$ 年と，本研究には充分長い値であり，一定とみなすことができる。$^{239+240}Pu$, ^{238}U, ^{234}U についても同様である。

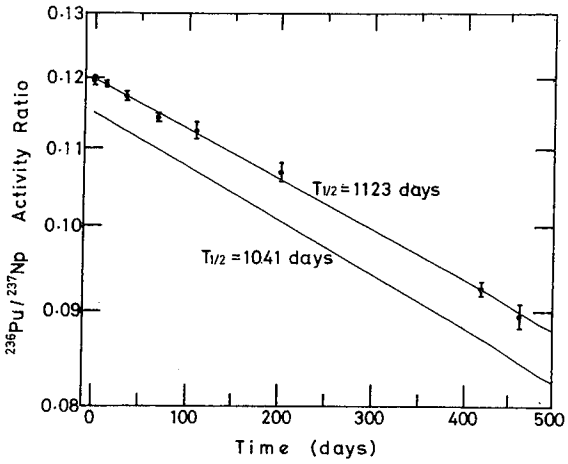


Fig. 2 Decay curve for Pu-236 /Np-237 activity ratio (Sample 1).

Table 1 Half-life of Pu-236.

Sample	Half-life	
1	1123 ± 17 days	
2	1147 ± 71	
3	1179 ±115	
4	1175 ±179	
WM	1126 ± 16 days (3.082 ± 0.045 yr)	This work (1978)
	1041.3 ± 2.9 days (2.851 ± 0.008 yr)	D.C. Hoffman et al. (1957)

結果と考察 4種の測定試料について得られた半減期の値を Table 1 にまとめた（1978年6月現在の値）。Sample 2, 3, 4 の結果の付帯誤差が大きいのは，線源の放射能強度が低いことによるものである。Sample 1～4 の測定値の重み付き平均は，1126 ± 16 日である。測定はさらに続行されるので，付帯誤差の範囲（計数の標準偏差のみを考慮）はせばまる。本研究で得られた ^{236}Pu の半減期の値が，現在通用している値よりも，それぞれの付帯誤差を超えて長いことの原因について検討中である。

REFERENCES

1) D. C. Hoffman et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 143 (1957).

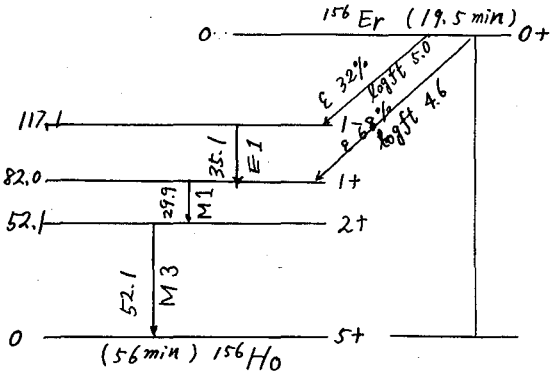
2) M. Sakanoue et al., RAPID METHODS FOR MEASURING RADIOACTIVITY IN THE ENVIRONMENT, IAEA,VIENNA, STI/PUB/289, p.171 (1971).

IB11

^{156}Er の Decay

○ 岩田志郎、林 茂樹、水本哀彦（京大原子炉）
福島昭三、三藤安佐枝（阪大 理）

^{156}Erはその製造が容易でないので、ほとんど研究がなされていない放射性核種であって本研究発表者の一人である岩田が、Yale大学のHILAC及び理研のサイクロトロンで、^{147}Sm(^{12}C, 3n)反応によりその製造とDecay Schemeの研究を試み、^{156}Erの半減期として約15分という値を得たが、そのDecay Modeについてはほとんど情報が得られなかった（第16回放射化学討論会発表）。その後、Dubnaのグループが600 MeVのprotonによる^{165}Ho(p, 10n)反応の生成物をIsotope Separatorで分離して、下図のような^{156}ErのDecay Modeをproposeしたが[1]、Decay Productである^{156}HoのLevel Schemeに幾つかの問題が残された。そこで、阪大核物理研究センターのAVFサイクロトロンで、110～120 MeVのα粒子を用いて、^{160}Dy(α, 8n)反応により^{156}Erを生成し、その半減期及びDecay γ raysのエネルギースペクトル、Coincidence Relation等を測定した。



実験の方法：

Al箔に包んだ、ORNL製^{160}Dy(80%濃縮)安定同位元素の酸化物ターゲットを阪大核物理研AVFサイクロトロンのビームチャンネルIコースで85～120 MeVのα粒子で照射し、これをニューマチックチューブでRI棟の放射化学実験室に送り、直ちにイオン交換分離によりErを単離し、その放射能を40 cc Ge(Li)検出器及び0.5 cc高純度Ge検出器で計測して、γ線及びX線のエネルギースペクトルを測定するとともに、高純度Ge検出器とGe LEPS検出器による低エネルギーγ線の同時計数測定を試みた。

実験の結果：

はじめ、120 MeVα粒子を種々の厚さのAl吸収板で減速させ、85 MeV、100 MeV及び120 MeVα粒子による^{160}Dyのα反応の励起関数を求めた。^{156}Erの生成は、すでにDecay γ線のエネルギースペクトルがよくわかっている娘核種の^{156}Hoの生長崩壊曲線の解析（^{156}Hoの半減期は約55分）により求められた。その結果、^{160}Dy(α, 8n)反応のThresholdはほぼ100 MeVであることがわかった。さらに、110 MeVで1時間照射

○いわたしろう、はやししげき、みずもとよしひこ
ふくしましょうぞう、みやとうあきえ

したターゲットから、イオン交換分離によりErを単離し、その放射能の減衰を測定した結果、$^{160}Dy(\alpha, 6n)$反応により生成する^{158}Er（半減期 2.3時間）が相当混在していることがわかり、本実験においては化学分離は余り意味がないことがわかった。そこで、その後の実験においては、1分以内の短時間照射の後、直ちに放射能測定を行うことにした。

110 MeV α粒子の1分間照射後直ちにAl箔から取り出されたターゲット物質を、高純度Geによる低エネルギーγ線スペクトルの時間変化及び、40 cc Ge(Li)検出器による100 keV以上のγ線スペクトルの時間変化の測定から、^{156}Erの半減期を求めた。すなわち、高純度Ge検出器による29.9 keV γ線及び35.3 keV γ線のDecay Analysis、及び40 cc Ge(Li)検出器による、$^{156}Er \rightarrow {}^{156}Ho \rightarrow {}^{156}Dy$壊変過程における$^{156}Dy$のGround Rotational Bandの$2^+ \rightarrow 0^+$に相当する138 keV γ線、$4^+ \rightarrow 2^+$に相当する267 keV γ線及び$6^+ \rightarrow 4^+$に相当する366 keV γ線のGrowth Decay Analysisを夫々最小二乗法により行った。その結果、35.3 keV γ線のDecayの半減期として18.7±0.2分という値が得られた（29.9 keV γ線については、計数値が少なく統計誤差が大きいため、不確定である）が、138 keV, 267 keV及び366 keV γ線のGrowth Decay Analysisの結果は20.6±1.5分、267 keV γ線については22.6±0.5分、366 keV γ線については5〜7分程の短寿命成分が重畳しており解析不可能であった。

つぎに、高純度Ge検出器及び、Ge LEPS検出器を用いた、29.9 keV γ線の35.3 keV γ線の同時計数測定は、45〜56 keVにわたるDy及びHoの強いKX線のComptonの妨害が強く、はっきりした結果は得られなかった。

考察：

低エネルギーγ線のDecay Analysisによって得られた^{156}Erの半減期（18.7±0.2 min）と、Growth Decay Analysisから得られた半減期の違いの原因については、70 cc Ge(Li)検出器によるγ線スペクトルの検討の結果、$^{160}Dy(\alpha, p7n)$反応により生成したと考えられる^{156m}Ho（半減期 7.4 min）[2]（第19回放射化学討論会発表）の流れ込みにより、それぞれのGrowth Decayが影響されているものと考えられる。

29.9 keV γ線と35.3 keV γ線の強度比の実測値は1：4.35であって、これはDubnaグループの測定値1：5と近い値であり、これは、35.5 keV γ線をE1転移、29.9 keV γ線をM1転移として、Conversion Factorを考慮した強度比にほぼ一致する。

1) A. A. Aleksandrov et al., JINR Dubna R6-8154, 1974

2) S. Iwata et al., Ann Rept. of INS Univ. of Tokyo, 1975

1B12　光子による^{189}OsのNEETについて

（阪大理）○斎藤直・篠原厚・三浦太一・荒川隆一・音在清輝

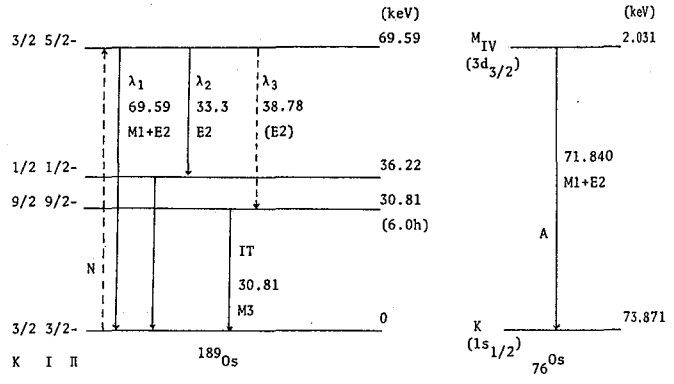
原子の内殻電子軌道に空孔が生成すると、ただちに外側の軌道より電子が遷移し、結合エネルギーの差はX線或いはオージェ電子として放出される。これらの2過程の他に、失活エネルギーが原子核に賦与され核励起が惹起される機作が考えられ、それを「電子遷移による核励起（NEET）」と称している。[1] NEETが起こるためには、軌道電子と核の両遷移において（1）遷移エネルギーが凡そ等しく、（2）多重度が等しくなければならぬ。^{189}Osはその2条件を満足するので，^{189}Osに対する電子線照射実験が試みられ、6時間の半減期をもつ核異性体^{189}Os^{m}が検出されたことによりNEETの存在が初めて確認された。[2] 第1図に示すように，^{189}Osにおいて70keV準位への核励起（N）は照射電子によって生成されたK殻の空孔への電子遷移（A）によって誘起され，それに続く核失活のうち1.2×10^{-3}の分岐比で核異性体が生成される。NEETによる核異性体生成断面積σは

$$\sigma = \sigma_K P B \qquad (1)$$

で表わされる。上式でσ_KはK殻イオン化断面積，PはNEET確率，Bは39keV遷移の分岐比である。上の実験でPは1.7×10^{-7}と求められた。

電子線照射実験においては、電子による原子核のクーロン励起が最も競争的な過程であるが、先の実験においてその寄与は実験値の1／20以下と計算された。荷電粒子以外のもの、即ち光子を用いてK殻をイオン化すると、クーロン励起の寄与を除外してNEETが観測できる。σ_Kの値を考えるとγ線では不適当なので、本実験では光子源として加速電子の制動輻射を用いて^{189}OsにおけるNEETを調べた。

<u>実験</u>　94.5%濃縮^{189}OsをPt板上に0.94mg·cm^{-2}厚に電着した試料をターゲットに用いた。原研大阪研究所の変圧器型電子加速装置からの電子線（800keV、0.2mA）をCu板（0.85mg·cm^{-2}）に当て、その直後に置いたターゲットに制動輻射を2時間照射した。ターゲットは2π窓なしQガスフロー計数器に移して



第1図　^{189}Osにおける電子遷移（A）による核励起（N）

さいとうただし・しのはらあつし・みうらたいち・あらかわりゅういち・おとざいきよてる

その生成放射能を測定した。

結果と考察　得られた崩壊曲線は5.4±0.1時間の半減期を示した。これは『Nucl. Data Sheets』[3]に採択されている値（6.0±0.1時間）より若干短寿命ではあるが、本実験においては他の放射能の寄与は全く無く、$^{189}Os^{m}$の生成を示すものである。

照射終了時の$^{189}Os^{m}$の壊変率として163±3 dpmを得た。

NEET過程による$^{189}Os^{m}$の生成量を概算する。先ず、厚いCuのコンバータで発生する制動輻射のスペクトルは次の簡単なKramersの式で表わされるとする。[4]

$$I_E = AZ(E_0 - E) \qquad (2)$$

上式中、I_Eは光子エネルギーEの単位エネルギー区間で全方向に放射されるエネルギー、Aは比例定数、E_0は最大光子エネルギーである。Eにおいて単位エネルギー区間中に輻射される光子数n_Eは、$n_E = I_E / E$で与えられる。I_EをEの全区間について積分したものは制動輻射収率に等しいから、Aは2.0×10^{-6} keV^{-1}と計算できる。コンバータより放出される光子は、コンバータ中での自己吸収によって減衰する。その補正は光子エネルギーについて区分して行なった。得られた透過度は、例えば、80 keV光子に対して0.56、200 keV光子に対しては0.87であった。こうして得たターゲットに入射する制動輻射を区分して、各々に対応するOs原子のK殻イオン化断面積を掛けた後に足し合わせてK殻のイオン化数を求める。それにP、Bの数値を入れて、NEET過程による生成で得られる$^{189}Os^{m}$の量が計算でき、照射終了時の壊変率として164 dpmとなった。概算値が実験値とよい一致を示したけれど、（2）式自身が荒い近似式なので一致した事に特別な意味を持たすことはできない。

本実験においては、電子によるクーロン励起の混在を除外することができたが、光子の原子核による共鳴吸収過程が依然NEETと競争するものとして残っている。この過程の核異性体生成への寄与は、上で求めた制動輻射のスペクトルを用いて概算された。各準位についてBreit-Wigner型の励起関数を想定するが、連続スペクトルをもつ制動輻射のうち準位の自然幅に対応する領域の光子だけがピーク断面積に相等する相互作用を行うとした。核異性体生成に主として寄与するのは、276 keV準位と219 keV準位であると計算された。計算によると、γ線共鳴吸収による核異性体生成は実験値の1/3となる。しかし、その値は上の場合よりも遥かに不確実な推算を含んでいるのでNEETを否定しうるものではない。

文献

1）M. Morita, Prog. Theor. Phys. 49 (1973) 1574

2）K. Otozai et al., ibid 50 (1973) 1771; Nucl. Phys. A297 (1978) 97

3）M.B. Lewis, Nucl. Data Sheets 12 (1974) 397

4）H.W. Koch & J.W. Motz, Rev. Mod. Phys. 31 (1959) 920

1B13　電子による^{103}Rhのクーロン励起

（阪大理）○斎藤直・大久保嘉高・篠原厚・荒川隆一・音在清輝

NEETの検証は^{189}Osに電子線を照射して誘起された核異性体の放射能を検出することによってなされた。[1] 同実験においては電子による原子核のクーロン励起が主たる競争過程であると考えられる。然し乍らクーロン励起のみで実験結果の解釈を試みても、励起関数の閾値及び核異性体の生成量が説明できなかった。そこにおいて後者については液滴振動模型を用いたdeForest & Walecka[2]の式より実験値の１／２０の寄与しかないと計算された。F.&W.の式は本来一般的に実験が行われている数十MeV程度の電子によるクーロン励起に適用されるもので、上の^{189}Os実験のように閾値近傍の低エネルギー電子にも当て嵌めうるかの実験的裏付けはない。そこで^{103}Rhを選んで閾値近傍における電子によるクーロン励起を調べた。^{103}Rhは、誘起放射能測定に適した核異性体（$T_{1/2}$＝５６min）をもち、３５７keV準位はクーロン励起され易く核異性体へは既知の分岐比で遷移する。従って、$^{103}Rh^{m}$の放射能測定より、３５７keV準位のクーロン励起についての知見が得られる。

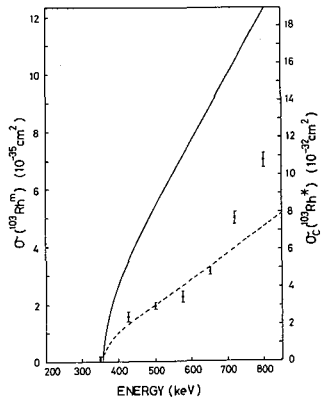
<u>実験</u>　Rh金属箔（３１ mg·cm^{-2}厚）を、原研大阪研究所の変圧器型電子加速装置からの電子で２時間照射した後、２πQガスフロー計数器で放射能測定を行なった。後方散乱による散逸電子についての補正をした照射電流は、照射エネルギーによって異なるが、２３０～４５０μAの範囲であった。計数器による$^{103}Rh^{m}$の検出効率は、同形試料からのRhＫＸ線をＨＰGe低エネルギー光子分光器で測定した結果より算出し、表面より内部転換電子の飛程分（4.1 mg·cm^{-2}）の層までで放出された転換電子を0.２２±0.０５なる検出効率で測定しうるとした。

<u>補正</u>　後方散乱電子はまだ十分なエネルギーを持っていて、その復路において核を励起しうる場合もある。そこで後方散乱電子による励起を後方散乱係数，後方散乱電子のエネルギー分布及び仮の励起関数として用いる核異性体生成収率曲線とから算出した。後方散乱係数は，３５０keVでは0.３８，８００keVでは0.３０となった。これらの値は厚いRhターゲットを想定した場合の飽和後方散乱係数（0.３８）以下であり、またRhターゲットの厚みを無視して下のCu冷却台のみを考えたときの飽和後方散乱係数（0.２９）以上であるので妥当な評価であろう。後方散乱電子のエネルギー分布は、３７０，６８０keV電子をCu，Snに入射した場合に得られた測定値より，本実験のRhへの入射時について入射エネルギーと原子番号において内（外）挿して得た。三者より異性体生成の励起関数を漸近的に求めた。

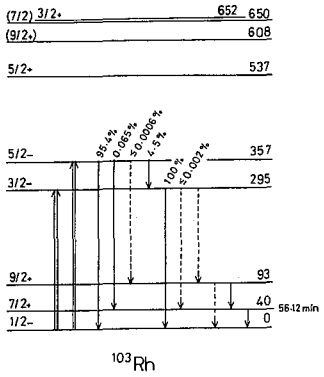
<u>結果と考察</u>　得られた核異性体生成断面積$\sigma(^{103}Rh^{m})$を、入射電子エネルギーEの関数として第１図に示す。各点の誤差棒は崩壊曲線へのフィットの誤差のみを示している。$\sigma(^{103}Rh^{m})$の誤差は３０％以内であろうと考えている。

さいとうただし・おおくぼよしたか・しのはらあつし・あらかわりゅういち・おとざいきよてる

３５７keV準位と２９５keV準位は振動模型での１音子二重項であるので同程度にクーロン励起されるが、後者から核異性体への遷移は確認されていない。第１図の３５０keVにおける測定結果からも２９５keV準位へのクーロン励起の核異性体生成の寄与は無視してよいといえる。３５７keV準位のクーロン励起 σ_C ($^{103}Rh^*$) は、



第１図　入射電子エネルギーの関数としての核異性体生成断面積(左)と３５７keV準位へのクーロン励起断面積(右)。実線及び点線は各々式(1),式(2)による計算結果を示す。



第２図　^{103}Rhの核準位図。二重矢はクーロン励起を示す。

$\sigma_C(^{103}Rh^*) = \sigma(^{103}Rh^m)/B$　なる関係で求められる。$\sigma_C(^{103}Rh^*)$を、F.&W.の式より計算した値と比較してみる。

F.&W.の式は、長波長極限において横波成分の電気多重極行列要素が縦波成分の静電多重極行列要素に比例するという近似と、液滴振動模型の偶奇性保存の要請より横波成分の磁気多重極行列要素が０であるという条件とを施して次の微分断面積を得る。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\alpha^2}{q_\mu^4}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\left\{\frac{9Z^2}{16\pi^2}(2L+1)\frac{1}{2\sqrt{B_L C_L}}\left[j_L(qa)^2\right]\right\}\left[V_L(\theta)+V_T(\theta)\left(\frac{\omega}{q}\right)^2\frac{L+1}{L}\right]\frac{1}{1+(k_2-k_1\cos\theta)/E'} \quad (1)$$

ここで、$V_L(\theta)$、$V_T(\theta)$は縦波及び横波成分の形状因子、q、q_μは３元および４元ベクトルの運動量移行、k_1、k_2は始および終状態の電子の波数でQは　$Q=(k_1+k_2)/2$　で与えられる。aは液滴原子核の平均半径、ωは電子のエネルギー損失、θは散乱角、E'は核の終状態の全エネルギーである。半経験的関係 $(2\sqrt{B_2C_2})^{-1} = 3.24A^{-7/6}$ を代入し、θについて積分したものが第１図に実線で示してある。

実験的に決められる換算E２遷移確率 $B(E2)\uparrow = 0.37\,e^2b^2$ を次式に代入して、同様に３５７keV準位へのクーロン励起の断面積を計算し、第１図に点線で示した。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\alpha^2}{225\,q_\mu^4}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)V_L(\theta)\,B(E2)\uparrow \quad (2)$$

ここで横波成分は寄与が小さいため無視してある。

式(1)より式(2)を用いた計算値の方が実験によく合致しているが、両式ともに閾値近傍における電子によるクーロン励起に適用しうると考えられる。

1) K. Otozai et al., Prog. Theor. Phys. 50 (1973) 1771 ; Nucl. Phys. A297 (1978) 97
2) T. deForest, Jr. & J.D. Walecka, Adv. Phys. 15 (1966) 1

IB14　ポジトロン放射体 ^{62}Cu のミルキング

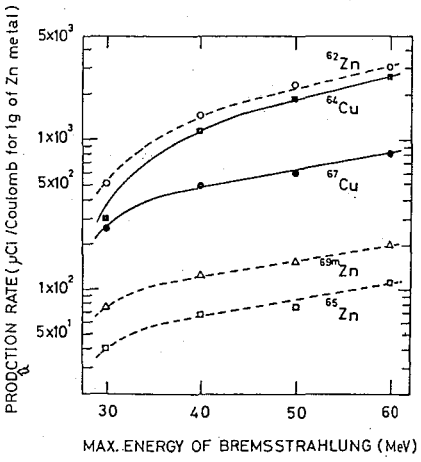
（東北大　核理研）　○八木益男　近藤健次郎

臨床医学，生化学分野では，ポジトロンの消滅光子同時計数法による測定描画が極めて優れていることから，短半減期ポジトロン放出放射性同位体の供給を強く要望している。短半減期の場合，それは必要に応じてその場その場で供給されることが望ましいが，長半減期の親核種－短半減期の娘核種という関係にある放射性同位体壊変系列を利用すればそれが可能となる。本研究では ^{62}Zn（9.3時間）－^{62}Cu（9.7分）の壊変系列を利用したポジトロン放射体 ^{62}Cu のミルキングについて検討したので，それについて報告する。また乞られた ^{62}Cu の壊変について若干の検討をおこなったので，それについても報告する。

親核種 ^{62}Zn はサイクロトロンを利用して，主として ^{60}Ni（α, 2n），^{60}Ni（^{3}He, n）あるいは ^{62}Cu（p, 2n）反応により効率よく製造することができるが，電子リニアックによる ^{64}Zn（γ, 2n）反応でもかなり効率よく製造することができる。　第1図には0.7放射長白金コンバーターを用いた場合の生成率を示した。サイクロトロンを利用した上記核反応によれば，^{62}Zn は無担体で乞られるという利点があるが，電子リニアックによる場合は，ターゲットと同位体となるため無担体では乞られない。しかし十分本ミルキング法の親核種製造法として利用できる。

^{62}Zn の調製：^{62}Zn は約0.1gの亜鉛金属箔を60MeV－150μAの電子ビームで約5時間照射して調製した。約0.8mCi の ^{62}Zn が乞られた。

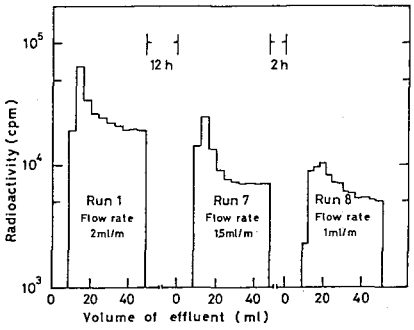
^{62}Cu ミルキング装置の調製：照射ターゲットは直ちに少量の塩酸に溶解し，蒸発乾固したのち1N塩酸2mlに溶液にした。ついであらかじめ1N塩酸で十分洗浄してあるDowex 1×8（R-Cl型）陰イオン交換樹脂柱（直径1.3cm，長さ20cm，50～100メッシュ）にそれを0.5ml毎分の流速で通し，さらに1N塩酸40mlで洗浄した。この操作により Zn（γ, pxn）反応で生成した放射性銅と，Zn（γ, xn）反応で生成した放射性亜鉛を分離した。この分離は溶出液のガンマ線スペクトルを測定することによって確認された。ついで樹脂層上層部に細かなサランシートを敷き切断した石英綿で薄い層を作り，溶離液がなくなった場合，樹脂柱に空気が入りこむのを防いだ。上記全操作は照射後4時間内におこなうことができた。



第1図　亜鉛の制動放射線照射による各核種の生成率

やぎ　ますお，こんどう　けんじろう

^{62}Cuのミルキング：前記のように調製されたミルキング装置は約1～1.5時間放置して十分な量の^{62}Cuを蓄積したあと、1N塩酸約50mlを流すことにより^{62}Cuを溶出させた。流速を2ml, 1.5ml, 1mlとかえた場合の^{62}Cuの溶出は第2図に示した。これから^{62}Cuの溶出は溶離液の流速によって著しく影響され，流速が小の場合その溶出ピークは後方にずれると共に広がる傾向を示すことがわかった。またいづれの流速の場合も約30ml以後は次々に^{62}Cuが壊変生成溶出されてくるため、ほぼ平衡状態となった。これから^{62}Cuのミルキングは流速を大にした場合の方が有利であり，流速2ml毎分の場合は10～20ml間に大部分の^{62}Cuが溶出されてくることから、この場合は他の小さな流速の場合より高放射能溶液を短時間に入手できることがわかった。



第2図．^{62}Cuの溶出分離

^{62}Cuの溶出液は炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムを加えることによって中和し、PH 5前後にすると同時に，銅と錯塩等を作りやすい試薬を適宜添加することによって任意の供試液に調製することが可能である。この操作は2～3分でできる^{62}Cuの減衰はさして問題にならない。医用として用いる場合はさらにミリポアフィルターで口別する。

^{62}Cuの半減期：本ミルキング法によれば，極めて純度の高い^{62}Cuが得られる。得られた^{62}Cuの半減期を測定した結果、それは9.77分であることがわかった。

^{62}Cuのガンマ線：^{62}Cuは97.2%がポジトロンを放出して^{62}Ni(G)に壊変するが，残り約3%はポジトロン放出後高エネルギーガンマ線放出をおこなう。本ミルキング法により極めて純度の高い^{62}Cuが連続的に入手できたので，それらの高エネルギーガンマ線スペクトルを測定すると共に、それらの相対強度を求めた。測定は80cc Ge(Li)(分解能2.0KeV)検出器と4096区分波高分析器を用いておこなった。また^{62}Cuはその溶出液に少量の銅キャリヤーを加えて沈殿を生成させ，急速口別後点線源とした。10～15回前後のミルキングをおこないたためこれ測定をし，得られた結果は第1表に示した。各ガンマ線の相対強度は1173KeVガンマ線に対して求めた。一部の強度の小さいガンマ線は省略したが，○印をつけたガンマ線が新らたに見出された。しかし679KeVガンマ線の帰属は現在のところ不明である。

第1表 ^{62}Cuのガンマ線とその相対強度

I_γ		E_γ(KeV)	I_γ		E_γ(KeV)
28.1	○	(679)	3.8	○	1554
2.4	○	760	3.7		1717
46.6		874	2.3		2084
4.4		971	5.7	○	2196
24.9	○	1019	15.0		2302
3.5	○	1110			(3158)
9.3		1128		○	(3176)
100.0		1173			(3270)
2.3		1216	5.3		3369
5.5		1321			(3861)

1B15　^{197}Auの α および ^{3}He反応による、^{199}Tl、^{197m}Hgの生成について

（都立大．理）　○永目諭一郎．中原弘道．村上悠紀雄

緒言

近年．心筋のシンチグラムとして．タリウムのRIを用いた核医学診断が盛んに行なわれるようになり．現在では．^{201}Tl（74h．EC）が広く利用されている。しかし．^{201}Tlのγ線エネルギー強度が．135 keV（2％），167 keV（8％）と比較的低く．検出が困難等の問題を含んでおり．これに代わる新しい核種の利用が望まれている。そこで本研究では．^{199}Tlに注目し．これの生成に関する検討を行なった。^{199}Tlは．半減期74h で．EC崩壊をする核種であり．γ線も．208 keV（11.9％），247 keV（9％）等と適当で．患者へ投与する際の被曝線量も低く押さえることができ．診断用トレーサーとして有用である。更に．現在．放射性クロルメロドリンとして．脳．腎スキャニングに使用されている^{197m}Hg（24h．IT94％．EC6％）の生成についても検討を行なった。

これら^{199}Tl．^{197m}Hgの製造法として．本法では．^{197}Auのα，^{3}He粒子照射を試み．^{197}Au（α，2n）^{199}Tl，^{197}Au（^{3}He，p2n）^{197m}Hg反応により生成する両核種．及び．その他の副生成核種についての励起関数．厚いターゲットに対する収率を求め．^{199}Tl，^{197m}Hgの照射最適条件に関する検討を行なった。

実験．

ターゲットは．市販の金シート（～2.3 mg/cm²，純度99.99％）を．8～10枚スタックとして用いた。また．金シートの厚さの関係から アルミニウムのキャッチャーフォイルを付けて．生成反跳核種を捕促した。各ターゲットに対する入射エネルギーは．必要に応じて．アルミニウムのデグラデーターを使用して調節した。照射は．理研サイクロトロンにて．入射エネルギー40MeV．ビーム電流0.5μA で30分間．αおよび^{3}He照射を行なった。生成核種のγ線測定は．40ccGe（Li）2048 ch PHAを用い．定立体角法により行なった。

結果・考察

1、^{197}Au＋α反応

生成したタリウムの励起関数を図1に示す。また．これから目的核種の^{199}Tl製造に対する．最適照射条件を求めるために厚いターゲットに対する収率曲線を求めた。（図2）

図1．2から明らかなように^{199}Tlの生成に対して．タリウムの同位体としては．

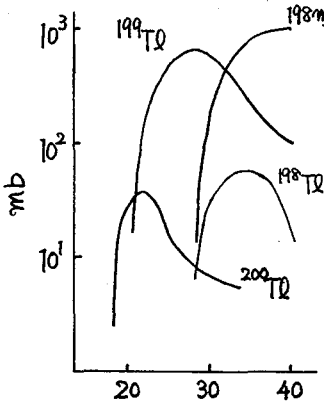


Fig.1

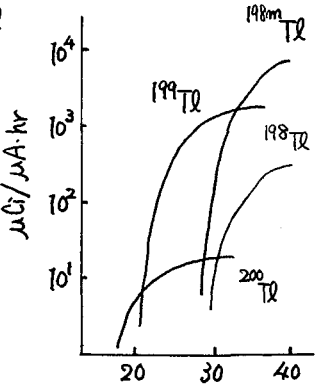


Fig.2

ながめゆいちろう、なかはらひろみち　むらかみゆきお

^{200}Tl（26.1h），^{198m}Tl（1.87h），および，^{198}Tl（5.3h）が，このエネルギー領域では副生成核種となる。この場合入射エネルギーを28MeV以下に押さえると，^{198m}Tl，^{198}Tlの寄与はなくなる。しかし，^{200}Tlの混入は，避けることができない。したがって，製法としては，αエネルギー，20～28MeV（ターゲット厚さ79.8mg/cm²）間で行なう方が望ましく，そのときの^{199}Tlの厚いターゲットに対する収率は，約1mCi/μA·hrとなり，実用上十分な収率である。^{200}Tlの混入度は，28MeVで照射した際に，約1.5%となる。これを，実際に患者へ投与するまでに行なう操作等を含めた時間の推移と共に，^{199}Tlの放射化学的純度の変化を求めてみた。（図3）

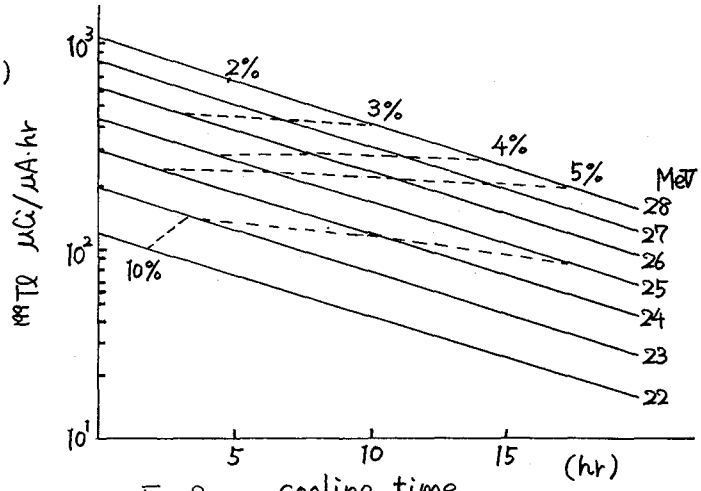


Fig. 3

^{200}Tlの半減期が，^{199}Tlそれより長いため，当然ながら，時間と共に純度は悪くなる。また照射エネルギーは高いほど混入を少なくすることができ，10hの冷却で，^{200}Tlの混入は，約3%になるので，できるだけ短時間で，臨床に用いる方が望ましい。

2．^{197}Au+^{3}He反応

測定した，タリウム，および水銀の励起関数を図4に示す。しきい値の関係から，^{199}Tlの生成は困難であるため，特に，^{197m}Hg，^{196}Tl，^{196m}Tlに注目してみた。^{197m}Hgの生成では，これの副生成核種として^{195m}Hg（40h）が生成してくるが，入射エネルギーを，32MeV以下に押さえることにより混入を防ぐことができ，その時の収率は，約110μCi/μA·hrとなる。また，^{197}Hgは，γ線のエネルギーが77.35keVで光電ピークがX線と重なるため，今回は測定を行なわなかった。^{196}Tl，^{196m}Tlは，核データの不足より，LANZA-FAME[1]，KURZ[2]らのデータを用いて計算したが，更に，これを検討する必要がある。

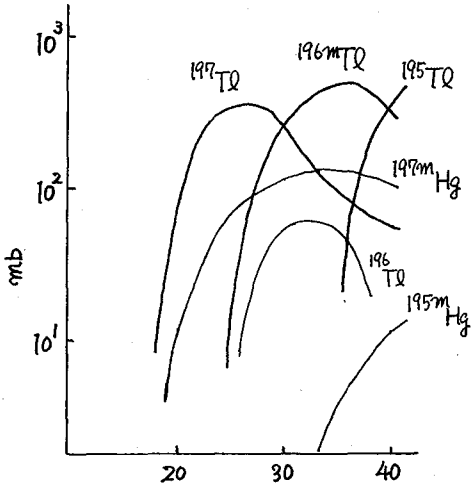


Fig. 4

1). F.M. LANZAFAME et. al. Nucl. Phys., A142, 545 (1970).
2). H.E. KURZ et. al. Nucl. Phys., A168, 129 (1971).

1B16　$^{14}N(p,n)^{14}O$ 反応の励起関数

（理　研）　野崎　正・唐沢　孝・○岩本正子・寺井善郎・岡野真治

〔目的〕　窒素は、最もありふれた元素であり、また（p,n）反応も、最も単純な核反応である。にもかかわらず、$^{14}N(p,n)^{14}O$ 反応の励起関数は、報告もきわめて少なく、正確には知られていないと考えられる。また、Self-shielding Baby Cyclotron では、この反応が中性子発生源となるので、その Thick Target Yield を知っておく必要がある。更に、核医学において、$^{14}N(p,\ )^{11}C$ 反応を用いる連続照射法で、$^{11}CO_2$, ^{11}CO 等を製造し、診断に用いる場合、この反応による不純物 ^{14}O の混入にたいする配慮が必要であろう。
本研究では、(1) $^{14}N(p,n)^{14}O$ 反応の信頼できる励起関数を $E_p = 15\,MeV$ まで求め、(2)結果を既知の軽元素にたいする諸反応と比較し、(3) Baby Cyclotron における中性子発生反応について論じ、また(4) $^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ 反応のさい副生する ^{14}O について $^{14}O/^{11}C$ 比を示す。

〔方法〕　試料、照射　ターゲットには気体窒素を用いた。内径 50 mm、肉厚 1 mm の銅管を長さ 25 mm の円筒状に輪切りにし、壁面に2本、気体導入用の細い銅管をつけ、両方の切り口にアルミニウム箔を接着剤で貼りつけて容器とした。これに気体窒素を1気圧に封入した。これを 6～8 個重ねて、陽子照射した。（$E_p = 15$ および 8 MeV、線束 0.8～0.9 μA、照射時間約1.2分）。各容器に貼るアルミニウム箔又は容器間にはさむ箔の厚さを適当に選んで各ターゲットにおける陽子のエネルギーを任意に変化させた。

放射能測定　照射した試料を、できるだけ早く測定するために、一連の流れ作業を数人で分担し、手早くおこなうことにより、照射終了後ほぼ1分以内には測定を開始することができた。測定には Ge(Li) 検出器と2台の多チャンネル分析器を並列に用い、一つは Multi-scaler Mode とし、他は5秒毎にスペクトルを測定して、磁気テープに記録しながら、^{14}O の 2.31 MeV の γ 線を測定した。$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ 反応で生成する ^{11}C の放射する消滅輻射が目的の γ 線よりはなはだしく強度が大なので、この影響を除くために 25 mm の鉛吸収板を挿入した。計数効率は、^{226}Ra の標準線源を主として用いて求め、^{24}Na と ^{66}Ga を用いて計数効率－エネルギー曲線をチェックした。

〔結果〕　図1に $^{14}N(p,n)^{14}O$ 反応の励起関数を示す。この曲線の形は、再現性もよく、信頼できると考えている。反応断面積には、30%程度の不確定さがあり、現在その精度向上に努力中である。一般に軽元素の (p,α) 反応、すなわち $^{14}O(p,\alpha)^{11}C$、$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$、$^{10}B(p,\alpha)^{7}Be$ 反応の励起関数には、シャープなピークがいくつも存在する。$^{14}O(p,n)^{14}O$ 反応でも同様なことが示され、鋭いピークが複数存在するのは (p,α) 反応に特有の現象ではなく、

^{14}O :　$T_{1/2} = 71$ sec

	(MeV)	(%)
β^+	4.12 max	(0.6)
	1.811 〃	(99)
γ	0.511	(200)
	2.31	(99)

$^{14}N(p,n)^{14}O$ 反応
$E_{th} = 6.35\,MeV$

のざきただし・からさわたかし・いわもとまさこ・てらいよしろう・おかのまさはる

(p, n) 反応でも観測されることがわかる。図2に、この反応と $^{14}O(p,n)^{11}C$ 反応の Thick Target Saturation Activity を示す。^{14}O 生成反応の断面積は異常といえる程小さい。そこで、Self-shielding Baby Cyclotron を使用する際、この反応は中性子発生源としては、さいわいにも、実用上ほとんど問題にしなくてもよいことがわかった。核医学上では、^{14}O の混入は、γ線のエネルギーが高いため無視し得ない。図3に、窒素の陽子照射で生成する $^{14}O/^{11}C$ 比を時間の関数として示す。照射後数分すれば、^{14}O の混入は無視してもよいといえよう。

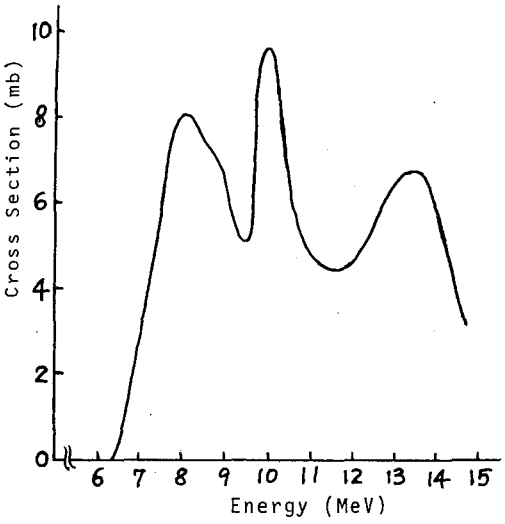


図1 $^{14}N(p,n)^{14}O$ の励起関数

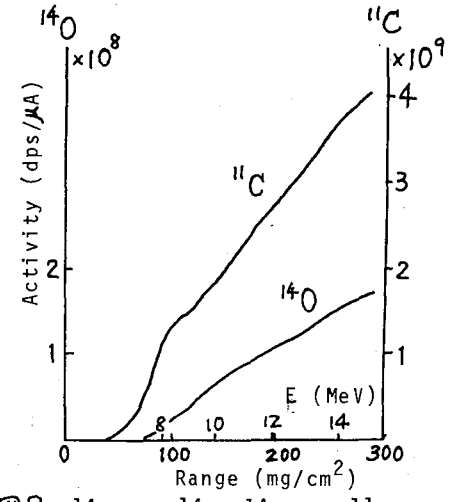


図2 $^{14}N(p,n)^{14}O$, $^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ 反応の Thick Target Saturation Activity

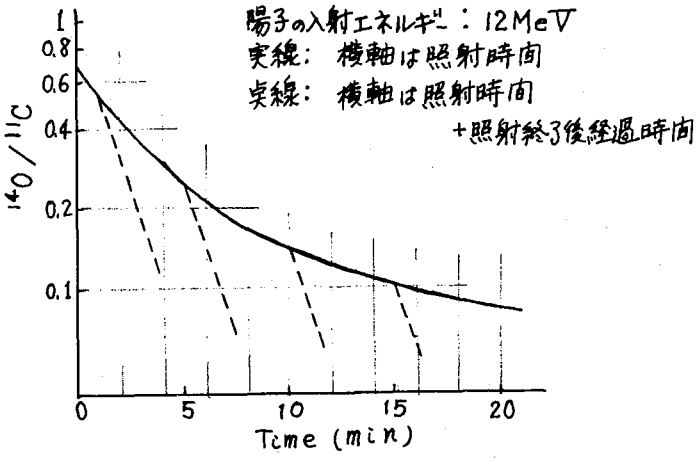


図3 $^{14}N(p,n)^{14}O$, $^{14}N(p,\alpha)^{11}C$ による ^{14}O, ^{11}C 生成比

1B17　核分裂中性子に対する$^{59}Co(n,2n)^{58}Co$反応断面積

（原研）○関根俊明・馬場宏

目的　核分裂中性子に対する(n,2n)反応断面積は約35核種について実験データが報告されている。RoyとHawton, Calamandらによって，この断面積$\bar{\sigma}(n,2n)$はターゲット核の質量数をA，しきいエネルギーをE_{th}としたとき，$\bar{\sigma}(n,2n)=aA^{2/3}e^{-bE_{th}}$の形で表わされることが示された。最近，著者らは中性子放出反応の断面積$\sigma_{n,M}=c_1\times[c_2A^{1/3}+c_3]^2\{1-c_4\exp[-c_5(N-Z)/A]\}$（$c_1, c_2, \cdots$は定数）を導入した$\bar{\sigma}(n,2n)=a'\sigma_{n,M}e^{-b'E_{th}}$という関数形を提案した[1]。この関数は多くの実験値と良い一致を示している。特に，(N−Z)/Aが小さい^{58}Niの場合，Royらの関数は実験値より6倍大きい値を与えるが，著者らの関数では非常に良く合う。

しかし，Fig.2に示すように我々の関数においても^{19}F, ^{23}Na, ^{59}Co, ^{70}Geの場合には明らかに合わない。この中で^{19}Fと^{23}Naは実験データがいくつかあって信頼がおけるが，^{59}Coと^{70}Geについてはそれぞれ一篇の報告があるのみで，必ずしも実験データが確立されているとは言えない。そこで，これら2核種についての実験を計画したわけであるが，今回は^{59}Coの場合について結果を得たので報告する。

実験　Johnson Matthey社製Specpure金属コバルト12 mgをJRR-4原子炉のインコア照射孔で2時間照射した。810 keVのγ線（強度99%）を測定することによって，^{58}Coの生成量を決定した。この時，^{60}Coの生成は避けられないが，0.5 mm厚さのカドミウムで試料をおおって照射することにより，その生成量を減らした。また，810 keVのピークは^{60}Coのコンプトン散乱スペクトル上に位置するので，アンチコンプトン装置をGe(Li)検出器に付加することにより，コンプトン散乱スペクトルを1/10に減らし，^{58}Coの検出感度を上げた。この時，810 keVγ線のピーク面積はアンチコンプトン装置を作動させない場合に比して15%の減少に止まる。なお，アンチコンプトンの作動に伴う偶然の数え落しの補正は行なった。また，ピーク効率の校正はLMRI社製の標準線源を用いて行なった。

Table 1 Nuclear data used in determination of the fission neutron flux

Reaction	Effective threshold energy (MeV)	Cross-section (mbarn)	Half-life	Detected γ ray and intensity
$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$	4.3	113±7	71.3 d	810 keV(99%)
$^{59}Co(n,p)^{59}Fe$	5.4	1.42±0.14	44.6 d	1292 keV(44%)
$^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$	10.41	0.258±0.013	312.2 d	835 keV(99.98%)
$^{58}Ni(n,2n)^{57}Ni$	12.41	0.0038±0.0005	36.0 h	1919 keV(14%)

せきね　としあき・ばば　ひろし

ここで用いたGe(Li)検出器は1.3 MeVでのFWHM＝2.1 keV，3"×3"NaI(Tl)検出器との相対効率が15%のものである。アンチコンプトン用のγ線検出部は8"φ×8"の環状NaI(Tl)シンチレーターとその貫通孔の一端をふさぐための2.5"φ×2.5"NaI(Tl)シンチレーターからなる。これらはGe(Li)検出器のクライオスタットと共に10 cm厚さの鉛でしゃへいした。

核分裂中性子束を知るためニッケルとマンガンを同時に照射した。γ線の測定から生成放射能を求め，Table 1に示した核データを用いて中性子束を算出した。

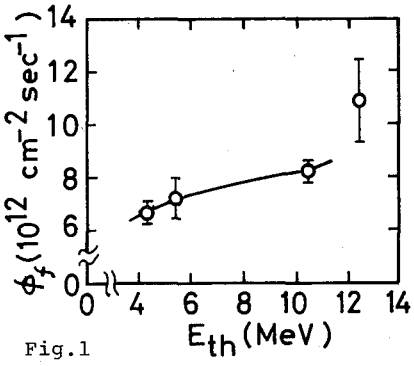


Fig.1

結果と考察　Fig.1に核分裂中性子束ϕ_fを反応のしきいエネルギーまたは実効しきいエネルギー((n,p)反応の場合)に対してプロットした。ここで誤差は1σを示している。ϕ_fはしきいエネルギーと共に若干増加の傾向を示しているが，いま問題にしている$^{59}Co(n,2n)^{58}Co$反応のしきいエネルギーは10.64 MeVであって，$^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$反応のしきいエネルギーに極めて近いので$^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$反応から決定されたϕ_fを用いることとする。

$^{59}Co(n,2n)^{58}Co$反応の断面積は0.233±0.017 mbarnと結論された。この値はこれまでの報告値0.40±0.04 mbarnとは大きく異なり，系統性からの予測値0.17 mbarnに非常に近いと言える。

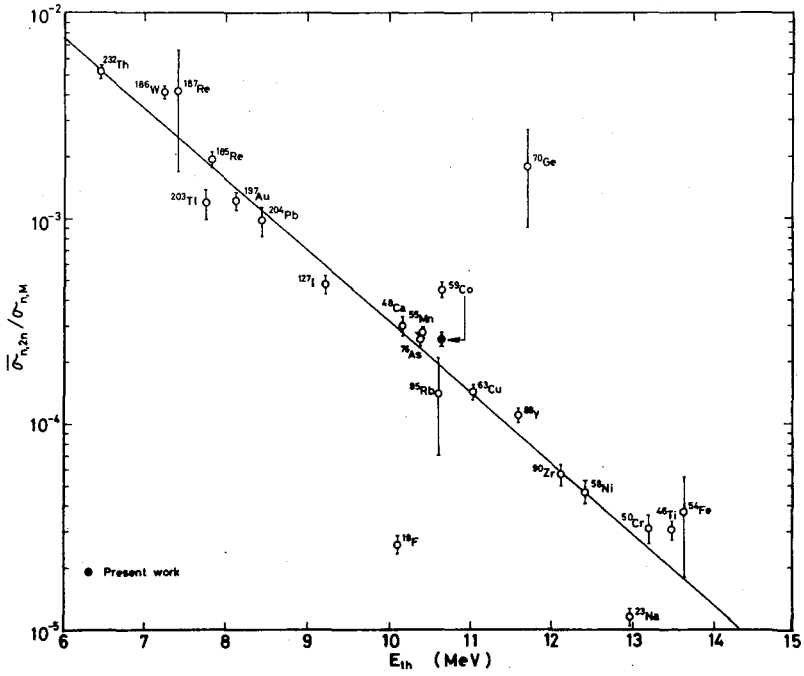


Fig.2

1) T. Sekine and H. Baba, J. Inorg. Nucl. Chem., in press.

1B18 ウランの^{3}He照射によるPu同位体の生成反応の励起関数

金沢大理 ○小村 和久
原研東海 柳瀬 信之

目的　半減期の比較的長いPu同位体の多くはα放射核であり，α壊変にともなって放出されるUのLX線はエネルギーが低く，また存在度も低いのでLEPSなどを用いてもγ線測定によるPuの定量はかなり困難である。多くのPu同位体のうち^{237}Pu（$T_{1/2}$=46日）はEC壊変をし^{237}Npになるが，その際に放出されるNpのKX線および595keV γ線は存在度も大きく，エネルギーも比較的高いのでγ線測定による^{237}Puの定量はかなり容易である。^{237}PuはPuのトレーサーとして非常に有用であり，すでに生体内でのPuの代謝機構の研究や土壌中での吸着や脱離などの挙動の研究に利用されている。

^{237}Puを生成する反応には^{235}U(α, 2n)，^{237}Np(d, 2n)，^{238}U(^{3}He, 4n)反応などがあるが，トレーサーとして^{237}Puを製造することを考えた場合，生成量，放射化学的純度の点から有効な条件を知っておく必要がある。^{235}U濃縮同位体の利用は現制されており，また^{237}Npは比放射能の点でターゲットとしては実用性に乏しいため，^{238}U(^{3}He, 4n)反応で^{237}Puを製造することとし，^{238}U(^{3}He, xn)反応で生成するPu同位体の励起関数を測定し，^{237}Pu生成の最適条件を求めた。

実験方法

1). ターゲット調製：試薬のU_3O_8粉末をメノウ乳鉢でよくすりつぶした後，40~50 mlのアセトン中に懸濁させ，Al電極を挿入した100 mlのポリエチレン製角ビンに移し，0.1%のKI溶液3~4滴と，アセトンで希釈したセメダインの1%溶液1 mlを加えてよく撹拌する。これに電圧1000 Vを約2分間かけ7μm厚のAl箔からなる陰極上に均一厚みのU_3O_8層を析出させた。箔上のU_3O_8の量を正確に求めてから，その1枚1枚を7μm厚のAl箔で包んでU_3O_8の落剤を防ぎ，その14枚を重ね合わせて照射ターゲットとした。

2). ^{3}He照射：理研サイクロトロンで加速した43 MeVの^{3}Heビームで真空中で~1.5μA，70分の照射を行なった。^{3}He照射粒子数はインテグレータの数値に，経験的に知られている補正係数を乗じた値から求め2.7×10^{16}個を得た。各ターゲットでの^{3}Heエネルギーは，計算で求めた飛程－エネルギー関係から求めたが，エネルギーの不確かさはビームのターゲット内でのstraggling，やターゲットの厚さの不均一さなどから，42 MeVで±0.2 MeV，20 MeVで±1 MeV程度と見積られる。

3) 放射能測定：^{3}Heによる^{238}Uの照射で起る反応の大部分は核分裂であるが，これをまぬがれて^{3}He反応に特徴的な直接過程や複合核過程を経てPu, Np, U同位体も10~20%程度生成するものと期待される。これらのほとんどはγ放射体であるため，LEPSおよび通常のGe(Li)検出器によるγ測定で生成断面積を測定した。^{238}U(^{3}He, 3n)^{238}Puおよび

こむら かずひさ ・ やなせのぶゆき

$^{238}U(^{3}He,5n)^{236}Pu$ 反応で生成する ^{238}Pu, ^{236}Pu は、化学分離・精製した Pu をステンレス板に電着し、Si 検出器による α 測定で定量した。

結果

Fig. 1 に、TOA－HNO_3 系の溶媒抽出によりターゲットから分離した Pu フラクションの LEPS スペクトルを、Fig. 2 に Pu 同位体を生成する反応の励起関数を示す。Fig. 2 から明らかなように、^{238}Pu の生成断面積は ^{236}Pu, ^{237}Pu のそれに比べ 1 桁以上も高い。図には示していないが、^{238}Pu の励起関数の高さ、形は ^{239}Np のそれとよく似ていることから、^{238}Pu の大部分は短寿命の ^{238}Np (2.2 日) からの流れこみで生成したものと思われる。複合核モデルによる $^{238}U(^{3}He,xn)$ 反応の励起関数の計算値を、Fig. 2 に点線で示す。計算には核分裂反応を入れていないので、^{237}Pu の実験値と合うようにして高さを変えてある。^{237}Pu, ^{236}Pu の励起関数は、全体の変化の様子、ピークの位置等が複合核モデルでよく説明される。一方 ^{238}Pu のそれは、計算値よりはるかに高く、^{238}Pu の大部分が直接過程で生成した ^{238}Np からの流れ込みとしなければ説明されない。

実験的に得られた Pu 同位体の励起関数から、^{3}He 照射による ^{237}Pu の製造の場合、最適の照射エネルギーは 35～25 MeV であると結論できる。ターゲットとしては 35－25 MeV のエネルギー領域をカバーできる厚みの金属ウランの箔が有効である。^{238}Pu, ^{236}Pu の生成量を少しでも少くするためには、直接過程で生成する ^{238}Np, ^{236}Np 等短寿命核種からの流入を抑える必要があり、これには照射後、出来るだけ早い時期に化学分離を開始するのが有効である。これは放射能的には等上が少ない ^{239}Pu の混入を少くするためにも必要である。

^{238}U の ^{3}He 照射で得られる ^{237}Pu 量は (^{3}He エネルギー 25－35 MeV) ～5μCi/100μAh と推定される。

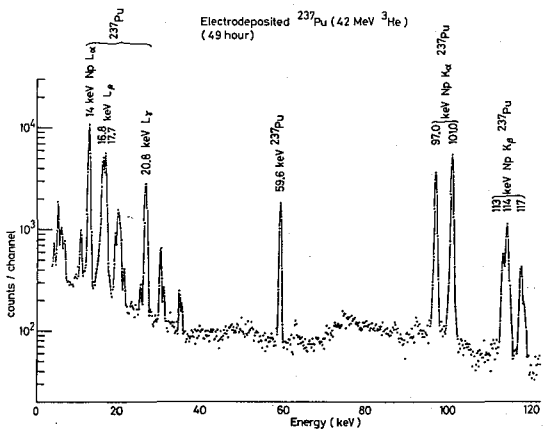


Fig. 1 精製した Pu フラクションの LEPS スペクトル
$E_{^3He}$ = 42 MeV

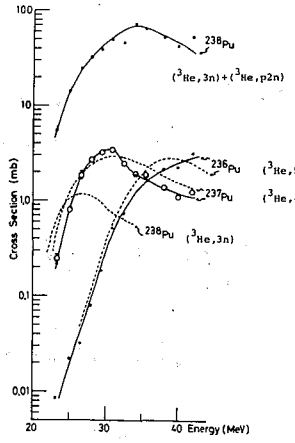


Fig. 2 Pu 同位体生成反応の励起関数

2B01　^{232}Thの陽子核分裂に関する研究（I）

（都立大　理）○工藤久昭　中原弘道　村上悠紀雄
（新潟大　理）　宮野和政　大矢　進　（理研）　河野　功

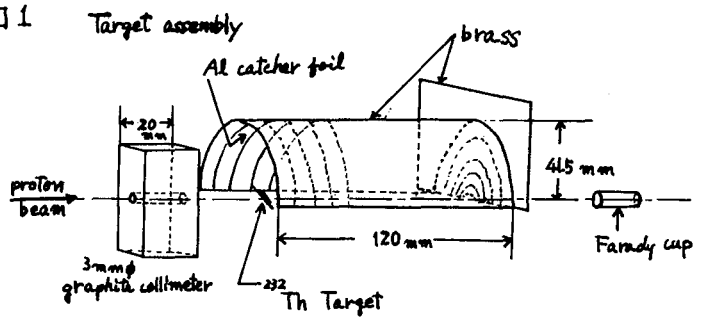
〔緒言〕中エネルギー核分裂に伴う核分裂片の角度分布は複合核のJ及びsaddle point configurationに於けるK量子数（ガウス分布を仮定して平均値K_0を考える。）によって決定されるといわれている。またK_0は$t_{eff}/\mathcal{J}^2$で示せるから，異った質量の核分裂片の角度分布を調べることにより，それぞれの核分裂片に対応するt_{eff}が求められる。

対称質量分割の割合の大きい^{209}Bi(α,f)[1]や非対称質量分割の割合の大きい^{238}U(d,pf)[2]では核分裂片の角度分布は質量分割に対する依存性はないとされているが，^{232}Th(p,f)のように励起エネルギーが増加すると共に対称質量分割の割合の大きくなる核分裂に関する以前の実験[3]では角度分布の質量依存性がみられる。^{232}Th＋15MeV陽子では，(p,nf)，(p,2nf)，などのmultichance fissionが可能であるが，角度分布の質量依存性がこのmultichance fissionによる核温度tの変化によるものであるか，それともtには関係なくteffの違いによるものであるかどうかを調べることにより核分裂に於ける質量分割がすでにsaddle pointの核の性質によって影響されているかどうかがわかることになる。

〔実験〕核分裂片の角度分布の測定と，Γ_f/Γ_nを求めるための励起関数を求める。

○角度分布の測定：Ni foil上に^{232}Thを～300μg/cm²電着したものをTargetとして核研SFサイクロトロン及び理研サイクロトロンで15MeV陽子を5～10時間照射した。核分裂片はrecoil catcher foil法（図1参照）にてAl foil上に捕集し，照射終了後そのAl foilをそれぞれの角度に相当する部分に切って，一部は化学分離後，他は直接にそのγ線を測定した。　○励起関数の測定：Al foil上に電着した^{232}Th（～500μg/cm²）をAlをdegradatorとして5～15枚とし，陽子のinitial energy 21～15MeVにて5～10時間照射した。照射終了後生成収率の小さい^{115}Cd，^{112}Pd，^{136}Cs等は化学分離の後，他の核分裂生成物，^{232}Pa及び^{230}Paは直接γ線を測定した。^{231}Paは化学分離後ステンレス板上に電着し，Si検出器でα線を測定してその生成収率を求めた。

図1　Target assembly



くどう　ひさあき　　なかはら　ひろみち　　むらかみ　ゆきお
みやの　かずまさ　　おおや　すすむ　　こうの　いさお

図2

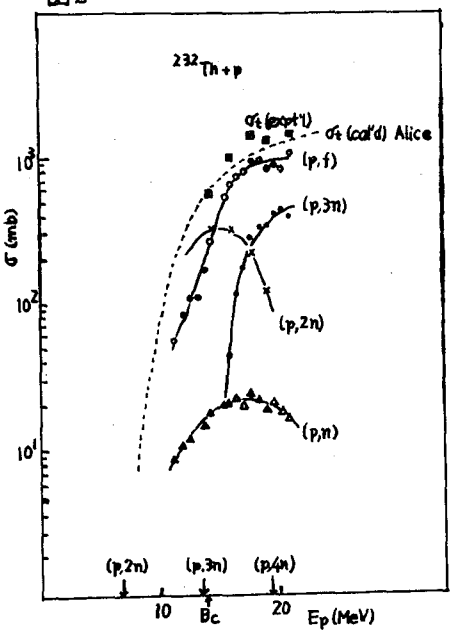
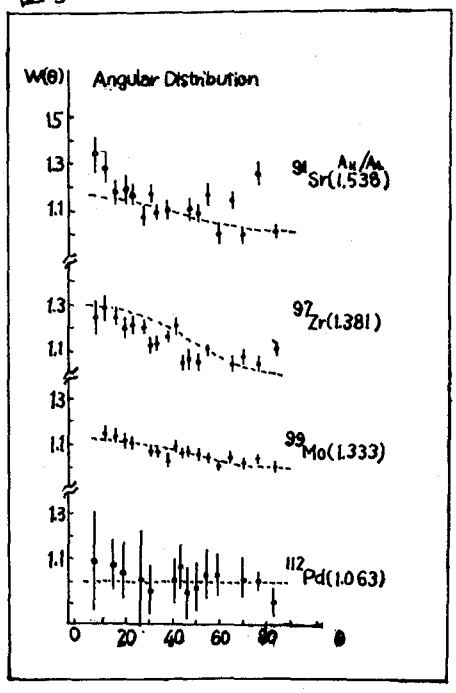


図3



〔結果〕

角度分布測定の際の角度のあいまいさは最も大きい場合には6.8°，最も小さい場合には2.5°であり，図にプロットする場合と fitting させる際には中点の角度の値で行った。結果の一部を図3に示す。破線は $W(\theta)=1+b\cos^2\theta$ で fit させたものである。

また陽子のエネルギーが 10 MeV から 21 MeV の範囲の励起関数を図2に示す。^{231}Pa は，なお測定中であり，詳しい解析とあわせて発表する予定である。

References

1). Flynn,K.F.,Glendenin,L.E.,and Huizenga,J.R. (1964) Nucl.Phys. 58,321.
2). Vandenbosh,R.,Unik,J.P.,and Huizenga,J.R. (1965) Proc.IAEA Symp. Phys.Chem.Fission,Salzburg,1965,1,p.547.IAEA,Vienna.
3). Cohen,B.L.,Jones,W.H.,McCormick,G.H.,and Ferrell,B.L. (1954) Phys.Rev.94,625.

2B02　^{64}Ni と ^{14}N 重イオン核反応の研究 (I)

(都立大 理) ○矢野倉 実, 中原 弘道, 村上 悠紀雄
(理研 サイクロ) 河野 功

原子核反応において照射しながら (IN BEAM) 反応によって生ずる粒子を測定することは、その反応機構を研究する為に不可欠である。とくにこれらの放出粒子をZともしくはMassの広い範囲にわたってさらに広い角度にわたって測定できれば上記の目的はかなりよく達成される。

そこで放出粒子のZを広い範囲にわたって測定する為の測定器が必要とされる。ここでは散乱槽の中で使用し大きさに制限があることからあまり大型のものはのぞめない。さらに測定の角度を出来るかぎり広くとるということから、上のことと合わせ小型のカウンターの使用が要求された。このような条件でZもしくはMassの分別の目的には通常 ΔE − E 法が適用される。これはうすいカウンター中でのエネルギーロスと全エネルギーとの関係により粒子を分別する方法で一般にはΔEカウンターとして透過型のSi−Au タイプSSDがもちいられこれらは市販されている。しかしながらこの透過型Si−Au SSDは通常10〜50ミクロンの厚みがあって低いエネルギーの重イオンの測定にはむかない。たとえば ^{16}Oの場合30ミクロンのΔEカウンターを通過するには約30MeV以上のエネルギーが必要でしたがってそれ以下のエネルギーを有する ^{16}O は測定出来ないことになる。

そこでSi換算1ミクロン程度のΔEカウンターを作成することとした。この程度の厚みではSiのような固体検出器はほとんど実用にならない。それはΔEカウンターとして1ミクロン程度にうすくするのが困難なのとうすくしたΔEカウンターの厚みの不均一性の為である。そこで比較的重い放出粒子を測定するという本実験の目的のためにもちいたΔEカウンターはガスカウンターである。ガスカウンターの利点は均一なうすいカウンターを容易に実現しうることにある。他方ガスカウンターの欠点は真空中において数torrないし数10torrのガス圧を実験時間中一定に保つための工夫が必要となる点である。図1にガスカウンターを示す。

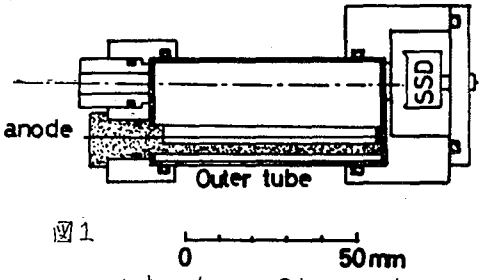


図1

本体は真ちゅう製でOuter tubeがガスカウンターの陰極となり陽極はAuメッキタングステン線10ミクロンで作られている。ガスカウンターを通過した粒子は300ミクロンのSSDで止められガスカウンターの出力と合せてTotalのエネルギーを与える

図2にはこのカウンターにPRガス(90% Ar 10% CH_4)を供給するシステムを示す。これはガスの流入量をコントロールし、かつ大型の貯留槽でそれを安定化させている。

やのくら みのる, なかはら ひろみち, むらかみ ゆきお, こうの いさお

ガス圧はAmの線による電離を利用したαトロン真空計によって実験中モニターされる。

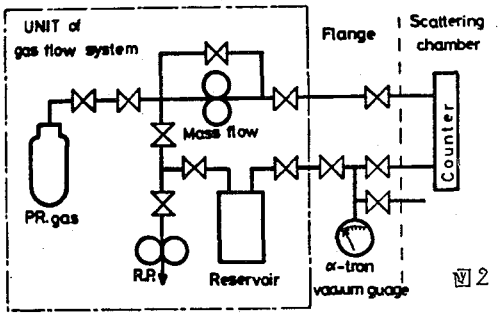


図2

このシステムを用いた結果、ガス圧約20torrに設定し、安定するまでに約30分を要し、その後約100時間にわたって1%以下の変動となる。なおカウンターと真空槽の間は10～20μg/cm² のVYHHフィルムを作成し、スリット上にはりつけて使用している。このとき2.5mmφのスリットで約40torrのガス圧にたえ、かつ20torrで100時間の使用にたえた。この検出器のガス圧特性や陽極電圧に対する依存性について出力電圧と（82MeV ^{12}C および85MeV ^{14}N の弾性散乱粒による）比較したところほぼ直線性を示し、比例計数領域による測定であることがわかった。

つぎに得られたDATAの解析についてのべる。得られたΔEとEの二つの出力は同時計数されてノイズをおとし計算機たつないだ二台のADCをもちいてイベント毎にDiskに書きこみ、測定終了後MTにダンプした。ここで予備実験でおこなった82MeV C と ^{54}Cr のDATAの例を示す。

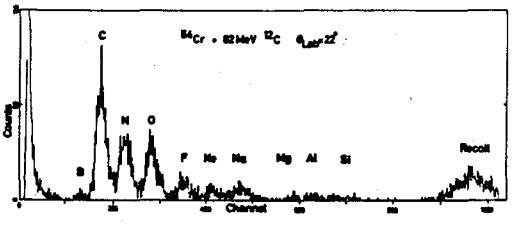


図3

図3はEがあるせまい範囲にあるときのΔEの出力の分布である。同じエネルギーなら放出粒子のZが大きくなればΔEも大きくなってZによる分別が出来ていることを示している。

一般にはこの二次元で得られたDATAをある関数で近似しその関数軸にそって積分したものをPIスペクトラムと呼んでこれによって粒子を分けソフト的に各々の粒子についてのエネルギースペクトラムを得る。しかし粒子の範囲が広い場合には関数近似はうまくゆかない。そこでP.K.GAS中での各粒子（^{12}C ～ ^{58}Ni）のエネルギーロスを入射エネルギー毎に計算して、テーブルを作り得られたイベント毎のDATAをこのテーブルと比較して、Zを決定した。

このようにしてあるZに帰属が決定されたイベントについて全エネルギーを計算しエネルギースペクトラムを作成するプログラムを開発、作成しDATA処理にもちいた。

結果として得られたエネルギースペクトラムを二体の反応を仮定し系の励起エネルギー毎に運動学的にCM変換をおこなった。その結果角度分布や質量分布について興味あることがわかったので、それについての検討をしている。その他弾性散乱の角度分布についても報告する予定である。

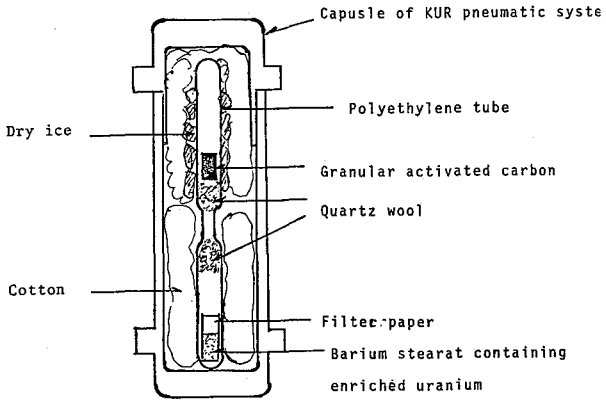
2B03　稀ガス核分裂生成物の炉内照射中での分離。

京大原研　　西朋太，°藤原一郎，今西信嗣，森山裕丈

(1) バリウムステアレートから崩壊または核反応によって生成する稀ガスが迅速に放出されることはよく知られている事実であって，ウランを含むバリウムステアレートを原子炉中性子で照射して，稀ガスを放出させる実験も既に幾つも報告されている。著者等は既に濃縮ウラン溶液を凍結させたものを原子炉照射し，溶解時に放出されるXe同位体を活性炭に捕集して，短寿命Xe核種の独立收率をもとめる実験について報告した。[1] 今回はこれより更に進んだ方法としてポリエチレン管に濃縮ウランを含むバリウムステアレートと活性炭を真空封入して原子炉照射を行い，生成するKr Xeの核分裂生成物を活性炭に捕集し，照射後解封することなく，ポリエチレン管を二分して，活性炭部分とステアレート部分を測定することを試みたその結果について報告する。

(2) バリウムステアレートはステアリン酸アンモン溶液をステアリン酸に対してモル比で約20%過剰の塩化バリウム溶液に注入攪拌して製造した。（この際バリウムの過剰は重要であって，ステアリン酸過剰であると，稀ガスの放出はきはめて遅くなる。）バリウムステアレートの沈澱は温水でよく洗い100°Cで乾燥後400メッシュに粉砕した。このステアレート100mg当り約100μgの90%濃縮ウランを硝酸ウラニールアルコール溶液として浸み込ませ乾燥しよく混合した。次に原子炉照射の配置をFig.1に示す。ウランを含むバリウムステアレート10～100mgを沪紙に包み一端を封じた6mmφポリエチレン管に入れた，管の中央部を細くして，その両側に混合を防ぐためのセパレーターとして石英綿を詰め，粒状活性炭約100mgを入れて，ロータリーポンプで真空に引いて封じ切った。この管のステアレート部分は脱脂綿で巻き活性炭部分はドライアイスで覆い，KUR気送管のキャプセルに封入した。照射はKURのPn-2で10～60秒行った。照射後キャプセルから取出すと直ちにポリエチレン管を中央の細い部分で加熱溶断した，この際外気とは接しないように注意した。活性炭部分とバリウムステアレート部分とをそれぞれGe(Li)でγ線を測定した。

Fig. 1 Sketch of the assembly for the irradiation in the KUR.



にし　ともと，ふじわら　いちろう，いきにし　のぶつぐ，もりやま　ひろたけ

Table 1 FCY(Fractional cumulative yield) of the thermal neutron fission of ^{235}U obtained by the prompt separation of rare gases in the reactor.

	Xe				Kr	
Mass	138	140	141	142	91	92
Half life of Xe,Kr	14.1m	13.5s	1.79s	1.24s	58.s	1.84s
Half life of precursor	6.35s	2.3s	0.87s	0.45s	8.6s	4.5s
FCY exp.	0.92±0.01	0.49±0.01	0.14±0.01	0.038±0.008	0.53±0.01	0.19±0.01
FCY[3] *	0.95	0.60	0.20	0.11	0.52	0.20

* Reference , S.Amiel and Feldstein, Phys.Rev. C11 845 (1975)

照射直後活性炭部分には主として ^{87}Kr, ^{88}Kr, ^{89}Kr, ^{135}Xe, ^{137}Xe, ^{138}Xe が認められ、それらの崩壊生成物の生長が見られた。ステアレート部分はスペクトルが複雑で確認は困難であったが ^{138}Xe で調べて稀ガスは存在しないと考えられた。両者のγ線スペクトルを5日間追跡しXe或いはKrの崩壊生成物でγ線によってもっとも測定容易と考えられる核種をえらんで、活性炭部分での存在量を測定した。また可能なものについてはステアレート部分の存在量をも測定した。更にステアレート部分の ^{99}Mo の生成量から全核分裂数をもとめた。これらの値から稀ガスまでのその崩壊鎖列のFractional cumulative yield をもとめた結果をTable 1に示す。

(3) Table 1には比較のためにAmiel等によってもとめられたFCYを比較のために同時に示した。FCYの実験値の誤差は計数の統計のみしか考慮していない。^{138}Xe, ^{91}Kr ^{92}Kr では大体全量が活性炭部に移動している。^{141}Xe, ^{142}Xe の結果からみて半減期が1秒程度のものは移行が多少低下するこのことは更に短い半減期のもので確めることが望まれるが143以上のXeの崩壊生成物、93以上のKrの崩壊生成物は生成量が小さく非破壊法では検出し得ない。適当な化学分離を行えば現在より質量数3ぐらい重い所まで測定可能になると考えられる。この分離法は氣送管中の小さいキャプセル中で照射を行いながら稀ガスの迅速完全分離を行うことに特長があり、きはめて簡便で外部を汚染することも無い。濃縮ウランのみならず、^{233}U, ^{239}Pu についても同様の実験を行ったその結果、稀ガスを同様に完全に分離できた。この分離を行ったステアレートの部分は稀ガスを迅速に除去しているので、RbやCsの同位体は全く独立収率として得られるものが存在するわけである、このことを応用して ^{235}U, ^{233}U, 及び ^{239}Pu の熱中性子核分裂について、$^{138m}Cs^g$, $^{90m}Rb^g$ のそれぞれの独立収率をもとめる実験を行ったがそれらの結果については別の機会に発表する。

1) 第19回放射化学討論会 予稿集 1N11.

2B04 0.87 GeV-π^-による^{51}Vの spallation 及び fragmentation の断面積

（京大原研）○西 朋太，藤原一郎，今西信嗣，森山裕丈
（阪大 理） 音在清輝，荒川隆一，斉藤 直，常吉俊宏，高橋成人
（京大原子炉）林 茂樹 （東京都立大 理） 工藤久昭

高エネルギー陽子と複雑な原子核の反応は陽子の運動エネルギー300 GeV に至るまでかなり詳細な研究が行なわれている。しかるにπ中間子と複雑な原子核との反応については研究例は僅かである。特にπのエネルギーが GeV 程度の研究は全く行われていない。最近高エネルギー物理学研究所（KEK）に陽子加速器が建設され、核化学にとっても高エネルギーの分野の研究を行うことが可能になったので、πと複雑な原子核との核反応の研究の手始として、複雑な核といってもまだ比較的簡単な^{51}Vを標的として実験を開始した。なお、この場合^{51}Vは天然のバナジン中 99.75 % を占めていることと、高エネルギー陽子での実験結果がすでに発表されていることを考慮した。

KEKの加速器は現在 陽子を 8 GeV まで加速している。陽子がBe の内部標的を衝撃して発生する$\pi^{\pm}$ のうち、他のハドロンを伴わないπを T1 コースに引出し、ビーム強度の点から 0.87 GeV（P=1 GeV/c）を選び、spallation 及び fragmentation 反応による生成物の生成断面積を放射化学的手法によって測定した。

実験） 標的は V_2O_5（試薬特級）を高圧プレスで直径4.0 cm 厚さ約2.0 cmの円柱状に成形した（2.7×10^{22} n/cm²）。照射はKEK大実験室のT1コースで行った。0.87 GeV-π^-のビーム強度は標的と同じ直径の 3mm 厚プラスチックシンチレーター2枚の同時計測によってモニターし、2.0～2.5×10^4/秒であった。照射後、生成核種のγ線をよくしゃへいされたGe(Li)検出器で非破壊測定した。生成放射能強度は測定限界に近い微弱なものであったが、γ線のエネルギーと減衰によって核種の決定と一応の定量を行うことができた。Sc，Kについては化学分離を行って isotopic yield を測定した。半減期数分から数十分までの短寿命核種については、気送管を作成して5～60分の照射と測定を数十回累積させて測定した。γ線の計数効率は試料と同じ材質形状のものに既知量のγ放射体を均一に混入した線源を作成して求めた。測定されたγ線

Table 1. Formation cross sections from bombardment of vanadium with 0.87 GeV-π^- and 3 GeV-p.

Nuclide	σ (mb) 0.87 GeV-π^-	3 GeV-p
48Sc	7.0 ± 0.7	4.34
47Sc	16.5 ± 0.8	10.7
46Sc	29.3 ± 3.9	15.2
44mSc	5.8 ± 0.6	5.40
44gSc	6.6 ± 0.6	6.30
43Sc	5.4 ± 2.7	2.57
47Ca	0.9 ± 0.7	0.45
44K	1.7 ± 1.2	0.77
43K	6.1 ± 0.6	4.13
42K	9.4 ± 2.3	7.42
38K	1.3 ± 0.7	0.45
41Ar	3.1 ± 0.6	1.90
39Cl	2.2 ± 0.5	1.26
38Cl	6.3 ± 0.9	3.09
34mCl	< 0.15	0.64
29Al	2.8 ± 0.7	3.67
28Al	8.0 ± 2.1	5.30
27Mg	3.9 ± 1.2	2.14
24Na	5.1 ± 0.6	4.83

にレ ともた ほか

の強度に減衰計数効率、試料厚さ、γ線の分岐比、照射時間を考慮してそれぞれの核種の生成断面積を求めた。その結果を Table 1に示す。

結果と考察）　Table 1には比較のため 3GeV陽子と51V の反応の結果を引用した。[1] Table1 の結果から、Sc、Kの同位体について荷電分布を求めると Fig.1 となる。Sc とKの間では大きな差は認められなかった。fragmentation の範囲で荷電分布を決定するまでのデータが得られなかったので 3 GeV 陽子における荷電分布の中心と巾を借用した。これらの荷電分布を用いて Table 1の結果から isobaric cross section を求めると Fig.2 となる。質量収率曲線の全体としての傾向は 3GeV陽子と似ているが、ターゲットに近い質量で断面積の増大する傾向が強くなっている。この傾向は二次反応の影響の存在を疑わせるので、試料の厚さを 0.5, 1.0, 2.0 cm と変えてその影響を調査したが この範囲では厚さの増加で断面積の増加する傾向は全く見られなかったので 二次反応の大きな影響はないものと考えた。 Fig.2の質量収率曲線を A=20～50 で積分すると全断面積は 約570mb となり、3GeV陽子における 530 mb と同程度であった。更に Two step model の計算との比較を行なって詳しい検討を行いたい。

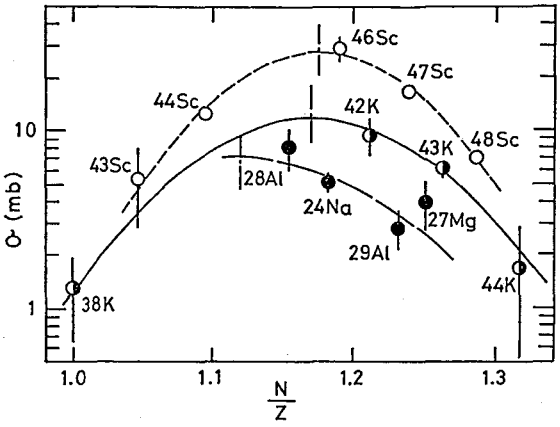


Fig.1. Charge dispersion curve from bombardment of vanadium with 0.87 GeV-π^-.

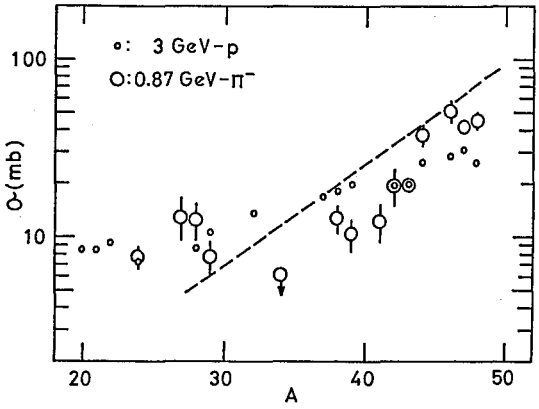


Fig.2. Total isobaric cross sections as a function of product mass number. The dashed line was calculated from Rudstam's modified emprical expression.[2]

References

1) L. Husain and S. Katcoff, Phys. Rev., C7, 2452(1973).

2) G. Rudstam, Z. Naturforsch. Suppl., 21a,1027(1966);
U. Schwarz and H. Oeschger, Z. Naturforsch. Suppl., 22a, 972(1967).

2B05　$^{12}C(\pi^-,\pi^-n)^{11}C$ と $^{19}F(\pi^-,\pi^-n)^{18}F$ 反応の励起関数

（京大原研）西朋太，藤原一郎，○小西信嗣，森山総丈，塚田幸吉，
（阪大理）音在清輝，笠川隆一，斎藤直，常吉俊宏，高橋成人，
（京大原子炉）林茂樹，（東京都立大）工藤久昭

LAMPF，SIN，TRIUMF等のメソン発生加速器で，大強度のパイオン・ビームが得られるようになり，パイオンと原子核との反応について，基礎および実用面から，興味あるデータがでつつある。ところで上記加速器で発生するパイオン・ビームのエネルギーは，たかだか，500MeVである。しかるに高エネルギー物理学研究所陽子シンクロトロンからT1コースにひきだされるパイオン・ビームは10^4～10^5/秒といささか弱いが，エネルギーは0.5～2GeVの範囲で可変であるので，500MeV以上のエネルギー範囲で実験を行なう場合，利用価値が高い。そこで，まずこのエネルギー領域でのパイオンと核内核子との衝突が自由粒子－パイオン衝突とどう異なるかを調べる目的で$^{12}C(\pi^-,\pi^-n)^{11}C$と$^{19}F(\pi^-,\pi^-n)^{18}F$反応の励起関数を測定した。

実験：シンクロトロン内に設置したベリリウム内部標的から発生するパイオン・ビームを四重極電磁石で収束し，振分電磁石と巾26mm長さ400mmの鉛コリメータでエネルギーを選別し，更に中性粒子のバックグラウンドを減らすため，もう一度振分電磁石により，ビームを曲げた後，ターゲットに照射する。ターゲット設置面上でのビームのたきさは，(FWHMで) 水平方向～20mm，垂直方向～40mmと大きいので，ビーム・モニターは，ターゲットと同一面積（40mmφ）の厚さ3mmの2枚のプラスチック・シンチレータをターゲット直前に置き，ビーム透過にたいし，同時計測で，ビーム・強度を測定した。ビーム中には，パイオン以外に同一運動量をもつ，ミュオンおよび電子がかしくまざっていて，このモニターでは，パイオン，ミュオンおよび電子をふくめた強度をはかっている。ビーム中でのパイオンの割合は，チェレンコフ・カウンターあるいは飛行時間法で，あらかじめ，ビーム運動量の関数としてもとめておき，この結果をあわせもちいて，パイオン強度をもとめた。

^{12}C用ターゲットとしては，40mmφ×20mmthのプラスチック・シンチレータをもちい，15分間照射したのち，100mm厚の鉛遮蔽箱内に設置したRCA6655A光電子増倍管にマウントし，^{11}C（$T_{1/2}$＝20.4min）の放射崩壊を測定した。測定位置がビーム・コースに近く，バックグラウンドが高く，ビーム強度により変動するが，ビームは2.2秒ごとに0.38秒間のみ発生していることを利用して，ビーム・ゲートでVETOをかけて測定した。またバックグラウンドの変動は，バックグラウンド測定専用のプラスチック・シンチレータでの測定値を用いて補正した。

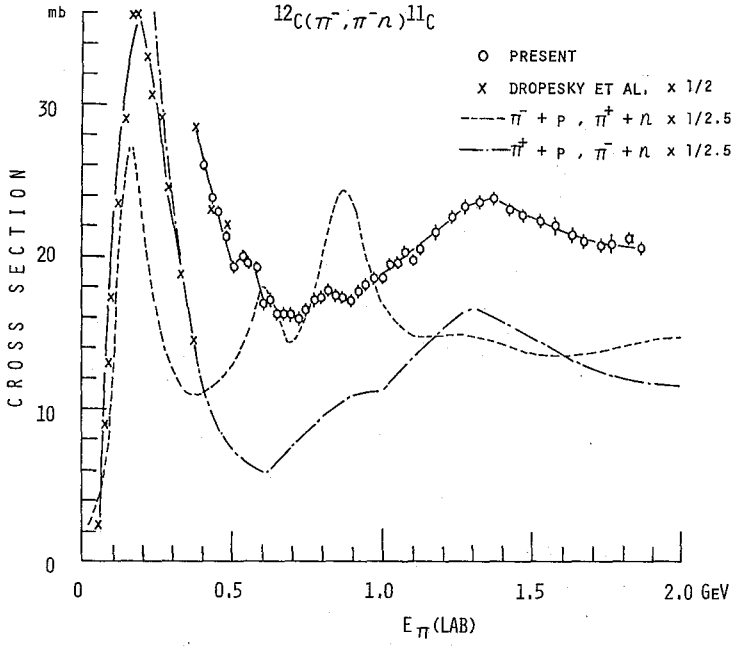
ターゲット中での2次反応の影響を調べるため，入射パイオン・エネルギー0.87GeVで，プラスチック・シンチレータの厚さを10，20，50mmと変え断面積をもとめた

にしともた，ふじからいちろう，いまにしのぶつぐ，もりやまひろたけ，ほったこうきち，おとざいきよてる，あらかわりゅういち，さいとうすなお，つねよしとしひろ，たかはししげと，はやししげき，くどうひさあき．

が，一標準偏差内で一致した。

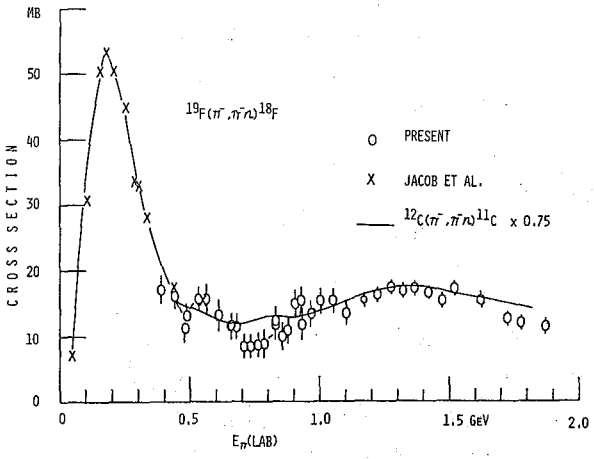
^{19}Fのターゲットとしては，40 mmφ×20 mmthのテフロンをもちい，35分間照射したのち，100 mm厚鉛遮蔽箱内に設置した2個の76.2 mmφ×76.2 mmthのNaI(Tl)シンチレータの間におき，511 keV γ線の同時計測で^{18}F ($T_{1/2}$ = 109.8 min)の放射崩壊を測定した。測定は^{11}C同様ビーム・ゲートでVETOをかけて行なった。

結果：$^{12}C(\pi^-,\pi^-n)^{11}C$反応の励起関数についてえられた結果を第1図にしめす。50～500 MeVの実験点は，Dropeskyらの結果である。[1] 500 MeV近傍での今回のデータとDropeskyらとの一致はよい。同図には，自由中性子－負パイオン衝突と等価とみなせる自由陽子－正パイオン衝突ものせてある。全般的な励起関数の形はたがいににている。ただ570 MeVと830 MeVに小さなピークがみられる。これは自由中性子－負パイオン衝突にはみられないピークで自由陽子－負パイオン衝突の共鳴[($T=\frac{1}{2}$, $J^{\pi}=\frac{3}{2}^-$)と($T=\frac{1}{2}$, $J^{\pi}=\frac{5}{2}^+$)]に対応すると考えられる。



第1図 $^{12}C(\pi^-,\pi^-n)^{11}C$反応の励起関数

$^{19}F(\pi^-,\pi^-n)^{18}F$反応の励起関数について得られた結果を第2図にしめす。図中実線は$^{12}C(\pi^-,\pi^-n)^{11}C$の断面積を0.75倍した値である。



第2図 $^{19}F(\pi^-,\pi^-n)^{18}F$反応の励起関数

1) B.J.Dropesky et al., Phys. Rev. Lett, 34, 821(1975)

2B06 高エネルギー陽子とベリリウムの反応における Polyneutron の捕獲の試み

（京大原研） 西 明太，藤原一郎，○森山裕丈

エネルギーと強度の高い加速器を用いて新しい核種を探究するのは興味ある仕事である。中でも荷電のない核種（例えば、polyneutron，^{A}n，$A \geq 2$）は興味深いものと言える。最近、1 GeV以下と400 GeVの陽子加速器を用いて、陽子とウランあるいは陽子と鉛との反応において、$A \geq 6$ の polyneutron が探査されたが否定的な結果となった[1]。これに反して、C. Detrazは、24 GeVの陽子とタングステンの反応において肯定的な結果を得ている[2]。検出は自然組成の亜鉛（$A = 64 \sim 70$）の ^{72}Zn への転換を利用する放射化学的手法である。

今回、バリウム（$A = 130 \sim 138$）を放射化学的検出体として、高エネルギー物理学研究所の8 GeV陽子とベリリウムとの反応における polyneutron 生成の可能性の探究を行なった。即ち、^{140}Ba（半減期 12.8日）の生成量から polyneutron の生成を確認するのであるが、荷電粒子（例えば、T，α等）による反応が妨害となることが予想されるので、6 mm厚の鉛でしゃへいした試料としゃへいしない試料を比較することにした。なお、荷電粒子による反応が主であるとすれば、^{140}La（半減期 40.2時間）も ^{140}Ba と同程度生成するはずである。

実験） 硝酸バリウム 50 g を一方は、ポリエチ容器、一方は 6 mm厚の鉛容器に封入して、KEKの陽子加速器のベリリウムの内部標的に Fig.1に示すように接近させ、約180時間照射した。全陽子数は、約 7×10^{16} 個である。照射終了後、^{140}La 生成量測定のため、直ちに両試料から La を分離した。即ち、試料を La の担体 20 mg を含む水 300 ml に加熱溶解し、NH_4OH でアルカリ性として $La(OH)_3$ を一旦ロ別した。他の放射能の混入をできるだけ避けるため、$La(OH)_3$ を再び濃塩酸に溶解して、Dowex 1×8 を通過させ、1N HCl + 1N HF 溶液として、LaF_3 をロ別して測定試料とした。試料中の γ 線を4KPHAに接続した Ge(Li) 検出器で測定した。また、^{140}Ba 生成量測定については、最初のロ液を約2週間放置した後、^{140}Ba と放射平衡している ^{140}La を

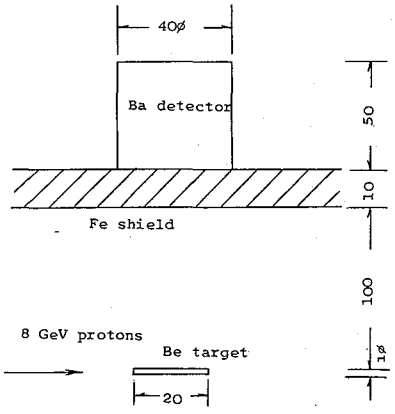


Fig.1. Sketch of the experimental arrangement during the 8 GeV proton irradiations.

にし ともた，ふじわら いちろう，もりやま ひろたけ

上と同様に分離して行なった。なお、Laの担体の化学収率は、京大原子炉における放射化法によって定めた。

結果と考察）Laの測定試料のγ線スペクトルを検討し、明きらかに^{140}Laの存在を認めた。^{140}Laの生成量は、1596, 816, 487 KeVのγ線強度を各々0.96, 0.228, 0.467として算出した量を平均した。照射終了直後に換算して得た^{140}Ba, ^{140}Laの量をTable 1に示す。Table 1には、鉛でしゃへいしなかった試料中の^{140}Baの生成断面積を1として求めた反応断面積比も示した。この場合、^{140}Ba, ^{140}Laの生成に関する粒子束および標的核は同一と仮定した。Table 1に示すように、^{140}Laの生成断面積は^{140}Baのそれと同程度であり、これらの生成は恐らく荷電粒子によるものと結論できる。23°方向の荷電粒子の測定結果によれば、Tは0.3%以下（0.5～2.0 GeV/c）であり、αはTよりはるかに少ないことが予想されるので、結局、^{140}Baは^{138}Ba(T, p)^{140}Baなる反応で生成し、^{140}Laは^{138}Ba(T, n)^{140}Laなる反応で生成されたものと考えられる。

以上のように荷電粒子（特にT）による反応が非常に大きく、polyneutron捕獲は確認できなかった。

Table 1. Number of product at end of bombardment (and ratio of production cross section).

Detector	^{140}Ba	^{140}La
Ba	$(8.6 \pm 0.9)\times10^6$ (1.0)	$(3.4 \pm 0.4)\times10^6$ (0.8 ± 0.1)
Ba+6mmPb	$(5.6 \pm 0.8)\times10^6$ (0.7 ± 0.1)	$(3.9 \pm 0.6)\times10^6$ (1.1 ± 0.3)

References

1) A. Turkevich, J. R. Cadieux, J. Warren, T. Economou, J. L. Rosa, and H. R. Heydegger, Phys. Rev. Lett., 38, 1129(1977); A. Turkevich, J. R. Cadieux, J. Warren, T. Economou, and J. L. Rosa, Phys. Lett., 72B, 163(1977).

2) C. Detraz, Phys. Lett., 66B, 333(1977).

2B07　イン石の宇宙線による多重照射の記録とその母天体の推定

(東大核研, カリフォルニア大*, 東大物性研**、阪大理) ○今村峯雄、西泉邦彦*、
本田雅健**、高岡宣雄***、長尾敬介***

イン石の生成機構としておもに2つのmodelが考えられている。　1つは小惑星群内でのasteroidの大破壊の結果、小破片が多数少じ、それが軌道運動のperturbationにより地球を横切る軌道をとるに到り、地球に到達するという考えで、鉄イン石の存在（地球の核と対比される.）などがそのモデルの中に想定されている。一方特に力学的な観点から、イン石は近日点が地球軌道に近い軌道をもつasteroid表面から直接cratering作用で放出され、多少の軌道運動のperturbationを受けて2次的な破壊はあまり受けないまゝ地球に到達するという考え方がある。　イン石の落下前の軌道運動成分がどのような分布になっているかを知ることは、生成機構を知る上の情報源となりうるが、そうした軌道運動の情報が得られることは非常にまれで統計的に意味のある情報を得ることは難しい。　イン石の宇宙線照射年代の分布もこうした生成機構と関連した情報量であるが、いずれのモデルを用いても一応の説明がなされている。　才2のモデルを想定する場合宇宙線照射に関して一般的なモデルを考えることができる。　すなわち母天体表面での非常に大きな(宇宙線からの)shielding条件下での長い期間におよぶ照射とそれに続く比較的短い、小さい物体中での照射という構図である。　Apollo asteroid群のような地球軌道をcrossするようなasteroid群は、小さなcraterinでで比較的表面に近い物質をもイン石として地球に送り出すことができると考えられ、照射年代の短いイン石の中に放出前の母天体表面における照射の記録を残している可能性が強い。　我々は最近南極で大量に発見されたイン石の宇宙線生成核種を測定する作業の中で、この場合に相当する可能性が強いと考えられる2例を見出だした。　イン石の多重照射と推定された例はこれが最初ではないが、ここに報告するように明白な多重照射の厂史をとどめるものは他に例がない。

表は上に述べた2例のイン石、Yamato-7301、Allan Hills No.8、中の宇宙線放射性核種、^{53}Mn ($T_{1/2}=3.7\times10^6y$)、^{10}Be (1.6×10^6Y)、^{26}Al (7.2×10^5y) と宇宙線生成希ガスに関するdataの一部である。　最も標準的な例としてYamato-7304のdataを併記した。　前2者はHigh-iron group, 後者はLow-iron groupのchondriteで化学組成に多少の違いがあるので（　）内に化学組成の違いを補正した値を示してある。

^{53}Mnは中性子放射化法により^{54}Mnを測定することにより、また^{10}Beは低レベルneedle-type Geiger カウンター（$\epsilon=47\%$, B.G.=0.004-7cpm）又はSi(Li)βスペクトロメーター（$\epsilon=35\%$, B.G.=0.04cpm）で、また^{26}Alはβ(GM)−γ(3"NaI well)同時計数法で（$\epsilon=9.5\%$ for 511KeV full peak、B.G.=0.0035 cpm）測定した。　希ガスの分析は試料を1700°C(又は1800°C)で加熱抽出し、ガスクロでHe-Ne, Ar, Kr, Xeを分離して、各フラクションについて質量分析を行なって、同位体比および含有量を測定した。

宇宙線生成核種の生成率を左右するfactorは通常shielding効果と呼ばれるものでありどのような大きさの物体中のどの位置で照射を受けたかということである。　理論又はモ

いまむらみねお、にしいずみくにひこ、ほんだまさたけ、たかおかのぶお、ながおけいすけ。

表．南極イン石 Yamato-7301, 7304 および Allan Hills NO.8 中の宇宙線生成核種と見かけの宇宙線照射年代（^{21}Ne 年代）.

	Yamato-7301	Allan Hills NO.8	Yamato-7304
Class	H4	H6	L5
^{53}Mn (dpm/kg Fe)	101±3	22±3.3	412±11
^{10}Be (dpm/kg)	9±1	—	19±2
^{26}Al (dpm/kg)	29.1±1.9	11.4±0.4*, 11.2±0.4***	62.1±3.4 (57)
(^{22}Ne/^{21}Ne) spall.	1.12	1.08, 1.09**, 1.05***	1.10
T_{21} (10^6 y)	13±4	1.4±0.2, 1.7**, 1.5±0.2***	18±2

error は 1σ , * Fruchter & Evans (1977), ** Weber & Schultz (1978) *** Kirsten et al. (1978)

デル計算によって生成率の shielding 依存性は大概明らかにされているが逆に1個のイン石破片の data から shielding 条件を推定するのは決して容易でない。幸いなことに石質イン石では、非常に大きな shielding を受けたものはほとんど知られておらず、宇宙線生成核種の生成率は一定の値のまわりに集中する（～±15%, 1σ）。（すなわち半径 60cm を越すものはほとんどない。）また小さい物体又は表面付近の試料では ^{22}Ne/^{21}Ne 比が大きくなり shielding の大きさの目安としてよく用いられる。^{26}Al や ^{53}Mn のようにほとんど同じ type の核反応を経て生成するものは、同じような shielding 効果を示すことが予想され表中の放射能値をこの効果で説明することはできない。

上に得られた Yamato-7301, Allan Hills NO.8 の結果は前に述べた 2-stage irradiation history のモデルによって最もよく説明できると思われる。この場合、イン石が南極に落下してから経過した時間（terrestrial age, τ）も考慮して、期待される放射能値(A)はいくつかのパラメーターを用い次式で表わすことができる。

$$A = A_0 f_s (1 - e^{-\lambda T_2}) e^{-\lambda \tau} + A_p (1 - e^{-\lambda T_1}) e^{-\lambda (T_2 + \tau)} \quad (1)$$

$T_1 \gg 1/\lambda$ とすると $$A_p / A_0 f_s = 1 - e^{-\lambda T_2} \left(1 - \frac{A}{A_0 f_s} e^{\lambda \tau}\right) \quad (2)$$

ここで A_p：1st stage での飽和放射能，T_1：1st stage での照射期間，T_2：2nd stage での照射期間，A_0：通常のイン石での飽和生成放射能，f_s：shielding factor (2nd stage, 通常のイン石に比べての) である。又 $T_1 = \frac{A_0}{A_p}(T_{app} - T_2 f_s)$ によって T_1 が得られる。見かけの年代 (T_{app}) は ^{21}Ne 照射年代がよく用いられる。(2)式で ^{53}Mn, ^{10}Be, ^{26}Al に対し各々方程式をつくり、A_0 に Yamato-7304 の値を用いて可能な f_s, τ を仮定すると A_p/A_0 と T_2 に関するリミットが得られる。Yamato-7301 では $\tau < 0.4 \times 10^6$ y, $T_2 = 1 \sim 3 \times 10^6$ y, $A_p/A_0 \leq 0.1$, $T_1 \geq 10^8$ y が、Allan Hills NO.8 では $\tau < 0.2 \times 10^6$ y, $T_2 = 0.2 \sim 0.7 \times 10^6$ y, $A_p/A_0 \leq 0.01$, $T_1 \geq 10^8$ y が得られる。2-stage irradiation model を確証するには、なお残された課題があるが、もし T_1 ($\geq 10^8$ y) が真に 2-stage irradiation history の 1st stage を意味することが確定できれば、イン石の生成機構に関して極めて直接的な情報を与えることになる。同時にこれはイン石母天体（asteroid 等）表面に関する研究手段を与えられたことをも意味する。

2B08　Allende隕石中のU同位体比測定

（東大物性研）°小山康直　本田雅健

Allende隕石は太陽星雲から固化集結した後、熱変成を受けていないため固化時の状態をそのまま保持しているもっとも始源的な物質である。したがって、その各鉱物相中の元素は、その鉱物が凝縮した当時の星雲中の同位体組成を反映しており、種々の元素の同位体組成を測定することは、初期太陽系を探る上で欠くことの出来ない重要な手段である。従来、太陽系は均一であると考えられていたが、Allende隕石に点在するCa, Alに富む白色介在物に酸素同位体組成異常が発見され、太陽系が同位体的に不均一であったことが推測されてからは、Ne, Mg, Ca, Kr, Ba, Ndの異常の報告が相次いだ。これらの異常が同一組成をもつものから何らかの単一の機構で導き出すことが困難であることから、不均一なものが混合したことにより生じたとの説明も試みられている。

酸素同位体組成は隕石、地球、月の惑星物質が同一母天体からは生じ得ない6つのグループに分類されることを示した。これは惑星の生成領域の違いの規模で不均一性を明らかにした。さらにAllende隕石中の白色介在物相互のマグネシウム、カルシウムなどの同位体組成が異質なものであることから10～10^2km規模での不均一性も明らかになってきている。

こうした不均一性に加えて、^{244}Pu（$T_{1/2}=8.26\times10^7$y）、^{129}I（$T_{1/2}=1.57\times10^7$y）が隕石固化時、あるいはそのもととなる固体微粒子生成時に存在し固体内に取り込まれて崩壊したことが娘核種Xeで確認されている。^{244}Pu, ^{129}Iと同じr-processで合成される^{247}Cmは半減期も1.56×10^7年と充分に長く、やはり消滅せずに固体内に取り込まれたことは疑いがないと思われる。固化時、固化後にCmとUが化学分別を起せば、^{247}Cmは3度のα崩壊後^{235}Uに落着くことから、Uの同位体比の変動が期待される。

Allende隕石の構成鉱物中のU同位体比は天然に現存する最も重い核種においても不均一性がみられるか、^{247}Cm生存中にCm, Uの分別が起ったかを知る鍵である。

<u>試料</u>　Allende隕石の全岩、6N HClでの溶出部分と残留部分、hand-pickした白色介在物中のU同位体比測定を行なう。Uの含有量は～15ppbと低く全岩としては1gを必要とする。溶出法の各部分にも10ngのUが入っているように2～3gを用いる。白色介在物には10倍程濃縮が認められるので100mgでよいが、100mgの介在物があるのはごくまれで数個しか手許にない。

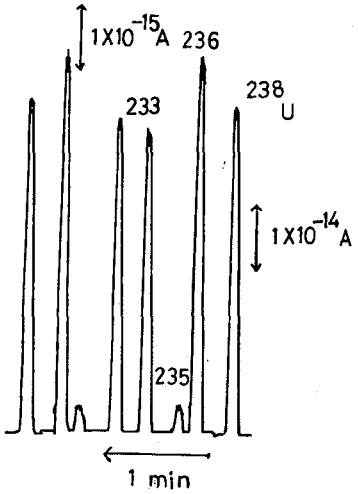
<u>化学分離</u>　試料をテフロンビーカーに入れ、$HF+HNO_3$で分解後、$HClO_4$で過塩素酸塩にし、8N HCl溶液としてイソプロピルエーテルでFeを抽出する。水層が蒸発濃縮6N HCl溶液となったら、陰イオン交換（Cl^-形）を行なう。3.5N HClでCo, Cuを溶離した後、0.5N HClで抽出されきれなかったFeと共にUを捕集する。痕跡量のFeとUを分離するため、1M

こやまやすなお　ほんだまさたけ

HF + 0.01 N HCl溶液にし、陰イオン交換を再度行なう。この混合溶離液でFeを溶離させ、0.5 N HCl でUをとり出す。イオン交換樹脂など有機物を$HClO_4$で分解、HNO_3溶液として質量分析用の試料とする。

質量分析　質量分析は固体用表面電離型質量分析計AEI製MS-5(物性研)および日本電子製JMS-05RB(九大理)を用いた。ともにr=30cm, 90°型である。レニウムシングルフィラメント上に試料を炭素とともに塗布すると、フィラメント電流3.60～4.00Aで最大10^{-13}Aの$^{238}U^+$の安定したビームが得られる。同位体分別効果補正の目的で^{233}Uと^{236}Uをスパイクとして試料に加えた。(U.S.G.S立本氏より戴いたもの) しかし多量に加えると^{235}Uを妨害するので^{235}Uの10倍量に押えた。測定は磁場走査しつつフィラメント電流値で10～20組のピークをかかせた。(Fig. 1) イオンビームは二次電子増倍管(増幅率1×10^5)に受け、陽極抵抗$10^9\Omega$を用い振動容量形電位計で増幅した後デジタル電圧計により記録、計算した。

Fig. 1　Mass spectrum of Uranium



Allende 6N HCl insoluble fraction
filament current = 3.90 A

結果および考察　現在得られているデータをTable 1に示す。Allende隕石の全岩、全岩の6N HClにより分離された部分では実験誤差を超える異常は見出せなかった。数多くの同位体比異常の報告がある白色介在物中の測定はこれからである。Cmは軽希土類元素と地球化学的挙動を共にすると考えられているので、白色介在物をHClで溶出したメリライト部分(軽希土の濃縮)、溶出されない輝石部分(重希土の濃縮)でU同位体比の相異がみられるか、他元素の異常のように各部分が均一な異常をもつか、あるいはUでは検出されるような異常が存在しないのかが今後の測定の結果明らかになっていくであろう。

Table 1　Peak height ratio

	^{236}U / ^{233}U	^{238}U / ^{235}U
Allende bulk	1.183 ± 13	135.9 ± 1.7
〃	1.181 ± 9	135.6 ± 2.1
6N HCl soluble	1.206 ± 60	137.4 ± 2.7
〃 insoluble	1.173 ± 10	137.6 ± 0.7
Uraninite*		136.5 ± 0.9

* スパイクを入れずに繰返し測定した値。誤差は$1\sigma_{mean}$.
(^{236}U/^{233}U = 1.191)

2B09　深海底堆積物中の宇宙塵起源 ^{53}Mn III

（東大核研、東大宇宙線研*、カリフォルニア大**）○今村峯雄、井上照夫、田中重男、柳田昭平*、山越和雄*、西泉邦彦**

宇宙塵を介して深海底堆積物中に絶えず堆積し続けていると考えられる長半減期放射能は、太陽宇宙線強度の永年変化、宇宙塵の空間密度の永年変化、あるいは惑星間空間における宇宙塵運動に関する情報をになっていると考えられ、こうした太陽宇宙線や宇宙塵に関する問題に非常にuniqueな手段を提供しうるものである。核研groupの開発した、同位体濃縮と放射化分析法を組み合わせる ^{53}Mn ($T_{1/2}=3.7\times10^6$ y) の測定法は、深海底堆積物のような非常に比放射能の低い試料にとって極めて有効であって、^{53}Mn はこれら長半減期核種の中で最も可能性あるものとなっている。これまで我々は南太平洋で採取された2個の柱状試料（SAM-N及びSAM-S）について各depth section毎に ^{53}Mn の測定を試みて来たが、いずれもpositiveな結果を得ることができなかった。今回は、非常に熱中性子化された原子炉で ^{53}Mn 濃縮試料を照射して $^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$ 反応に由来する妨害b.g.を大巾に小さくすることができ、2個の試料について有意のdataを得たので報告する。

測定のprocedureの大略は下図に示す通りである。試料は前回用いたと同じコア試料のうちSAM-Nの(20-28)cm section，SAM-Sの(0-40)cm section（これは ^{10}Be 測定に用いた10cm sectionのMn fractionを含体したもの），および中央太平洋の深海底dredge試料（KH67-5，station17で採取、Mn content=0.764%）の3種である。質量分離は核研のmass separatorを用いて行なった。濃縮度（isotope enrichment factor，fs）は290～420でdredge試料では2個の濃縮試料（試料I：fs=394，127μg ^{55}Mn；試料II：fs=288，223μg ^{55}Mn）。原子炉照射はフランスの横山氏の御協力を得てSaclayのEL-3 reactorで行なった。この原子炉は非常によくthermalizeされた中性子照射孔をもっており、Be反射体中の照射孔は $2\sim3\times10^{12}$ n/cm²sec の中性子束でJRR3 VG孔とほぼ同じであるが $^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$ 反応の妨害レベルは約1/5，$^{54}Fe(n,p)^{54}Mn$ の妨害レベルは1/500となっていてこの種の放射化分析には極めて都合がよい。

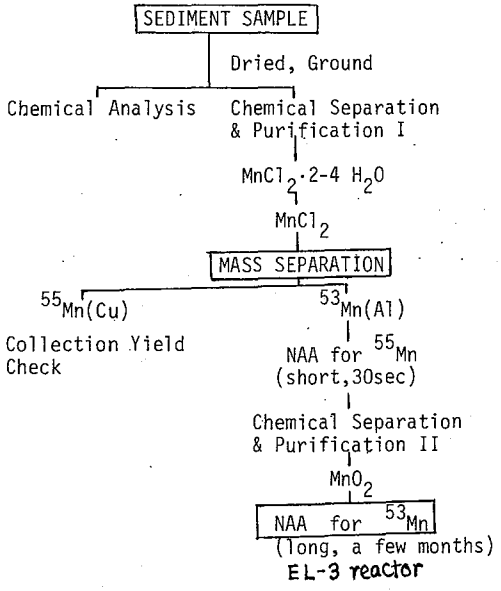


図　海底堆積物中の ^{53}Mn 測定の手順

測定は、SAM-NおよびSAM-S試料についてはLa Jolla（カリフォルニア大）でwell type Ge(Li)－NaI antiquardの測定系（b.g=0.017 cpm）で、dredge試料については鉛山低レベ

いまむらみねお，いのうえてるお、たなかしげお、やなぎだしょうへい、やまこしかずお、にしいずみくにひて。

ル放射能測定孔の宇宙線研 Ge(Li)－NaI anti guard system (b.g.=0.022, ε=2.5% for 835 KeV ^{54}Mn-γ, full peak) で行い、なお測定を続行中である。 表1は SAM-S, SAM-N 試料の preliminary data で誤差はなお大きいが、SAM-N (20-28) は検出しうる level の ^{53}Mn を含んでいると思われる。 dredge 試料の測定においても濃縮試料 I, II ともに有意の ^{53}Mn が検出された。 これらの結果 (preliminary) を前回得られた data と共に表2に示した。

今回得られた結果は以前の data と全く矛盾していないことがわかる。

講演ではこれらの結果から得られる宇宙塵に関するいくつかの情報についても議論したい。

表1. コア試料の濃縮 ^{53}Mn 放射化分析 (Preliminary)
(照射：フランス EL-3 炉, nvt ~ 1.05×10^{19} n/cm^2)

Sample (Depth, cm)	Mn (%)	Enriched Mn-53 Sample			
		Fs	Mn-55 (μg)	Mn-54* (cpm/mgMn)	Mn-53 (10^{-5}dpm)
SAM-N (20-28)	0.70	324	100	0.164±19	3.2±1.8
SAM-S (0-40)	0.30	416	112	0.141±23	1.4±2.3
Blank	-	-	299	0.131±13	
Reagent Mn (duplicate, av.)				0.126± 9	

* 測定は well type Ge(Li)+NaI antiguard countor system で行う. (ε=4.6% for full peak of 835 KeV ^{54}Mn γ-emission). data は 1978. 2月1日に normalize. error は1σ統計誤差＋3%の化学分析の誤差をふくむ. また ^{54}Fe(n,p)^{54}Mn からの寄与は negligible であった. ちなみに ^{54}Fe(n,p)^{54}Mn 反応の寄与は 0.030±0.002 cpm/mgFe であった。なお ^{53}Mn 標準の測定から ^{53}Mn から ^{54}Mn への転化率は 128 cpm^{54}Mn/dpm^{53}Mn であった。

表2. 深海底堆積物中の ^{53}Mn 測定の総まとめ (既報*のものも含め). ^{53}Mn/^{10}Be 比, ^{53}Mn の値は decay の補正を施し堆積の時点での値に normalize した。

試料 (Depth, cm)	Age (^{10}Be による, my BP)	^{10}Be (dpm/kg)	^{53}Mn/^{10}Be (activity ratio)	^{53}Mn (10^{-3}dpm/gMn)	Remarks
SAM-N (20-80)	≤0.3	4.73±0.60	0.18±0.20×10^{-2}	1.1±1.3	*
			→ 0.16±0.09	→ 1.05±0.6	Preliminary
(92-102)	≤0.3	0.29±0.04	0.6 ±1.6	1.2±3.1	*
(150-157)	≤0.3	1.39±0.21	0.2 ±0.4	1.2±2.3	*
SAM-S (0-40)	~0.1	1.20±0.21	→ 0.13±0.21	→ 0.3±0.5	Preliminary
(130-160)	0.49	1.44±0.20	0 ±0.38	0 ±1.5	*
(250-270)	1.03	2.42±0.70	0 ±0.17	0 ±1.1	*
(340-360)	1.35	0.72±0.22	0.2±0.9	0.4±1.9	*
(570-600)	2.36	0.99±0.14	0.21±0.29	0.8±1.1	*
Dredge-KH-67-5 (17)	~0	—	—	→ 0.9±0.3	Preliminary

2B10　イン石中の放射性宇宙線誘導核種と過去1千万年の宇宙線変動.

(東大核研、東大宇宙線研*) 今村峯雄、○柳田昭平*

最近の天文学におけるX線をふくむ種々の観測から我々太陽系を包んで熱い(10^6°K)密度の低い(10^{-2} H/cc) ガスで満たされた空間があり、100pc 程度の大きさに拡っていることが推定されている。[1] こうした密度の低い熱いガスの空間(hot cavity と呼ばれている)は銀河面の中に広く分布しており[1]、super novae の残した熱い雲の名残り(SNR)とする考えも提唱されている[2]。一方で宇宙線に由来するγ線 source も数多く見出だされており銀河内に点々と分布している。この場合は source は SNR の1つの形である pulser との関連が大きいことが知られている。hot cavity と宇宙線とのかかわりは全くわかっていないが、こうした不均一な星間空間の抽象の中で我々が現在見ている宇宙線は果して定常的でありうるだろうかと問い直すことは極めて自然である。短期的な宇宙線の恒常性はよく知られており(太陽活動に伴う Forbusch decrease とか、11 year solar cycle の modulation 現象による変動は別として)、長期にわたる変動については本田らのイン石(イン鉄)中の長半減期核種の生成量(観測値)と計算値との比較による方法によって数百万年程度までの平均的な宇宙線強度が現在と±20~30%以内で変動していないという推定がなされている。また最近井上、田中らは、深海底堆積物柱状試料の ^{10}Be を測定し、^{10}Be age と paleomagnetic age とが極めてよい一致を示すことを示し、少くとも現在より250万年前までは宇宙線の強度は不変であったとするに(±10%以内で)有力な data を得ている。この方法により更にさかのぼって~10^7年位までの宇宙線強度の情報を得ることは原理的に可能であり、年代の古い長い柱状試料を得られるかどうかにかかっている。

さて、イン石中の宇宙線生成放射能は積分的な意味での宇宙線の情報を有している。check point は次の3点である。

1) 飽和生成放射能(観測値)の計算値との比較。この場合宇宙線生成放射能と同じような反応で生成する安定同位体との比をとって照射の shielding 効果を相殺して比較するとより正確な比較ができる。

2) 地球上に大昔落下したイン石があればそうしたイン石の放射能を分析し、落下時の飽和生成放射能と現在のそれとを比較する。

3) 照射年代と飽和生成放射能の間に宇宙線の強度変化と思われる構造は存在しないか。

250万年までの恒常性は深海堆積物柱状試料中の ^{10}Be 測定でほぼ明らかになっているので情報の最も豊富な中で半減期の最も長い ^{53}Mn ($T_{1/2}=3.7\times10^6$年)に注目し上の項目を検討した。

1) イン鉄 Aroos および Grant で他のより短半減期の核種と比較した場合、^{53}Mn の飽和生成放射能は計算値(推定値)よりやゝ低い傾向がある。しかし誤差

いまむらみねお、やなぎだしょうへい。

の範囲内であり、30%以上低いということはない。

2) 200万年近い落下年代をもつイン鉄が2個知られており、^{53}Mn, ^{10}Be, ^{36}Cl などが測定されている。(Ider および Tamarugal)。^{36}Cl (3.1×10^{5}年) はほぼ完全に decay してしまっており ^{10}Be だけが落下年代推定の手がかりとなるが、落下時の ^{53}Mn 放射能は推定値よりもかなり低く過去に宇宙線強度の低かった時期があったとも解釈できる。しかし2個のイン鉄から得られる結論には開きがありなお検討を要する。

3) 図1は ^{53}Mn の生成率を照射年代に対してプロットしたものである。生成率 P_{53} は ^{53}Mn の実測値(A_{53})と照射年代(特に ^{21}Ne の量に基いて示してある。T_{21})とから $P_{53} = A_{53}/(1-e^{-\lambda_{53}T_{21}})$ なる関係式を用いて計算したものである。T_{21} は $T_{21} = N(^{21}Ne)/P_{21}$ (N : atom数/g , P_{21} : ^{21}Ne の生成率 atoms/g my) より計算される。P_{21} は ^{26}Al と ^{21}Ne content の関係を照射年代の非常に短いイン石について調べ計算した値で Herzog & Anders (1972) に基いている。図中にあらわれた傾向は P_{21} の estimate の誤り(実線 a, factor 2 overestimation) ともとれないことはないが、約500万年前に宇宙線強度が図2に示すように $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ に減少していると考えるモデルで説明することができ、1), 2) で得られた傾向とも一致している。(破線 b)。

このようにイン石中の宇宙線誘導核種 ^{53}Mn に関して得られた情報は約500万年前に宇宙線強度が factor 2 or 3 それ以前より増加した可能性を示唆しこれは最初に述べた hot cavity の存在と合わせて考えると極めて現実味を帯びてくる。これはあくまでも speculation であるけれども、イン石の照射年代の分布に見られる4~5百万年前後の peak は図2に示したような宇宙線の変動によっても生ずることは注目に値する。(文献) 1) Y. Tanaka ; ISAS RN 49 (1977), 2) C.F. McKee & J.P. Ostriker ; Astrophys. J. 218, 148, (1977).

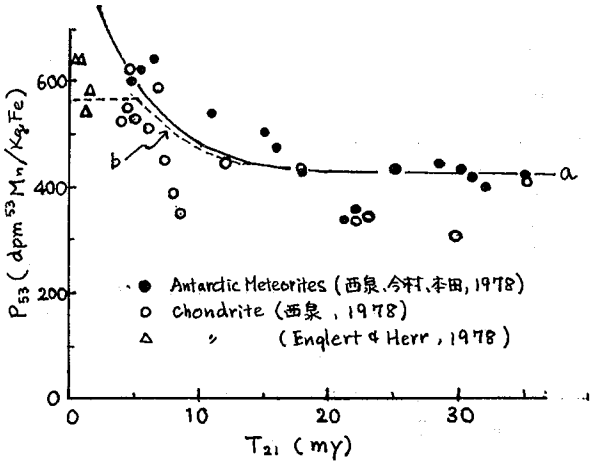


図1 ^{53}Mn の生成率と照射年代

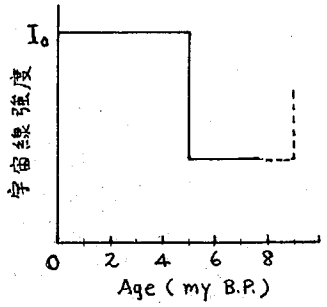


図2. 宇宙線強度変化のモデル

2B11　メスバウアー分光法の地球化学への応用(2)　玄武岩の変質の研究

(東大理) ○兼松 佳孝　竹田 満洲雄　脇田 宏　富永 健

1. 玄武岩などの火成岩が物理的・化学的過程によって、風化・変質してゆく現象は、地球科学的に興味深く、それに伴う鉱物組成や化学組成の変化について多くの研究がある。これら岩石試料の主要構成元素の一つであるFeは複数の安定な酸化状態があり、風化・変質過程において、その存在状態がさまざまに変化するものと思われる。^{57}Fe メスバウアー分光法を用いれば、Feをプローブとして、これら岩石試料の状態分析をおこなうことができる。

われわれは、深海底玄武岩の海水との相互作用による変質に伴うFeの存在状態の変化について、既に報告した[1]。本報では、陸水(雨水等)による陸成玄武岩の風化変質過程を含有される鉄の存在状態に着目して ^{57}Fe メスバウアー分光法により研究した。また、若干の元素の含有量の変化についても検討した。

2. 試料は、米国Oregon州Cove Palisades State Park にて採取されたかんらん石玄武岩で、柱状節理に沿って雨水などとの相互作用によるものと思われる変色部(褐色)がみられる。変色していない中心部(灰黒色)から周縁部にむかって数層に分割し、各層を粉末して、吸収法の試料に供した。$^{57}Co/Rh$ 線源(30mCi)を用い、293K, 77Kでメスバウアースペクトルの測定をおこなった。得られたスペクトルは吸収ピークをローレンツ関数として最小二乗法により電算機処理をおこない解析した。

3. 岩石・鉱物などの地球化学的試料の一例として、地質調査所の標準試料JB-1, JG-1のメスバウアースペクトル(293K)を図1に示す。常磁性 Fe^{3+}, Fe^{2+} の吸収ピークが認められる。各ピークの相対面積比、メスバウアーパラメーターより、(Fe^{2+}/Fe^{3+})比、含鉄鉱物種についての情報などが得られる。

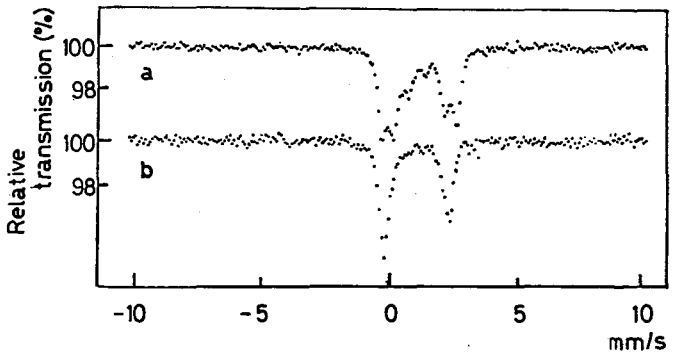


図1　JB-1 (a), JG-1 (b) のメスバウアースペクトル (293K)

今回測定したかんらん石玄武岩のメスバウアースペクトルを図2に示す。a, b は中心部、c, d は変色部のものである。いずれにも、一対の常磁性 Fe^{3+} および二対の常磁性 Fe^{2+} の吸収ピークがみられ、b, c, d については、このほか線幅の広い磁

みない　よしたか　たけだ　ますお　わきた　ひろし　とみなが　たけし

気分裂ピーク Fe(M) も存在する。どの層についても、対応するピークの位置は、ほぼ一致した。いずれのスペクトルにもベースラインの弯曲がみられ、77K においては磁気分裂ピークの強度が増しており、超常磁性による緩和現象が認められる。メスバウアーパラメーターの一例を表1に示す。常磁性 Fe^{3+} は水酸化鉄、酸化鉄などに含まれる Fe^{3+} によるものと思われる。常磁性 Fe^{2+} のピークには、293K, 77K いずれにも2種類 (Fe^{2+}_A, Fe^{2+}_B) が認められる。293K におけるメスバウアーパラメーターからは、Fe^{2+}_A は、かんらん石 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ 中の Fe^{2+}, Fe^{2+}_B は輝石 $(Ca, Mg, Fe)SiO_3$ 中の Fe^{2+} によるものと推定される。また、77K でのパラメーターからは、Fe^{2+}_A はかんらん石中の Fe^{2+} および輝石の M1 サイトを占める Fe^{2+} に対応し、Fe^{2+}_B は輝石の M2 サイトを占める Fe^{2+} によるものと推定される。磁気分裂ピーク Fe(M) の線幅が広いところから、水酸化鉄、酸化鉄等の混合物が含まれていることがわかる。

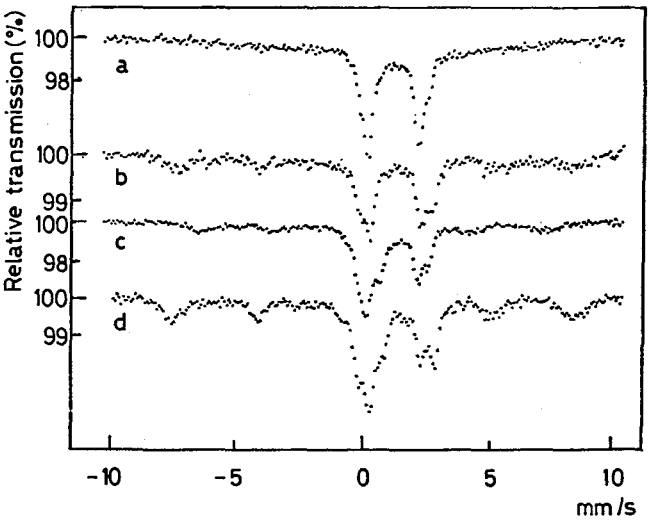


図2 かんらん石玄武岩のメスバウアースペクトル
a 中心部 293K　b 中心部 77K
c 変色部 293K　d 変色部 77K

表1 かんらん石玄武岩のメスバウアーパラメーター（変色部）

293K	δ	Δ	Γ	Hi	77K δ	Δ	Γ	Hi
Fe^{3+}	0.38	0.56	0.67		0.56	0.68	0.44	
$Fe^{2+}A$	1.14	2.82	0.37		1.25	2.84	0.54	
$Fe^{2+}B$	1.12	2.02	0.47		1.21	1.99	0.44	
Fe(M)	0.33	0.02	1.2 ~ 1.6 (mm/s)	416 (kG)	0.53	0.55	0.7 ~ 1.5 (mm/s)	479 (kG)

メスバウアースペクトルの解析によって、変質が著しく進行している変色部では、中心部に比して全鉄中の Fe^{3+} の相対比が著しく大きくなっていることが明らかであり、陸水等との相互作用によって、鉄が酸化されていることがわかる。また、磁気分裂ピーク Fe(M) に着目すると、293K において、中心部では認められない Fe(M) が変色部では明瞭に現れている。このことから、変色部には、変質に伴なって生成したと考えられる超常磁性を示さぬ粒度の大きい水酸化鉄などが存在しているものと思われる。また、化学分析の結果、変色部では、鉄含量が著しく大きいことが明らかとなった。

文献

1) Y. Minai, M. Takeda, H. Wakita, T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., in press (1978)

2B12　メスバウアー分光法の地球化学への応用（3）
Josephinite 中の鉄の状態分析

（東大理）　○藥袋 佳孝　勝田 宏　富永 健

1. Josephinite は、米国Oregon州南西部に産出するFe-Ni合金を含む岩石で、超塩基性岩の蛇紋石化にともなって生成するといわれる[1]。Fe(0)とFe^{3+}が共伴する特殊な鉱物組成（Fe-Ni合金 + andradite garnet）を示すところから、その成因について論議があり、その起源を地球内部（下部マントル、コア）などとする説もある[2]。最近、Heなど希ガスの同位体比異常（$^3He/^4He = 5\times10^{-4}$）[3]、K-Ar年代（$4.6\times10^9$ yr）[4]などが報告され、地球化学的に注目を集めている。

Josephinite の鉱物組成、化学組成は、顕微鏡観察、X線回折、化学分析などにより、すでに研究されているが、固相の状態分析法として有用なメスバウアー分光法を応用した例は、これまでにまだ報告がない。本報では、われわれは従来得られた鉱物学的、化学的知見に加えて、メスバウアー法により、Josephinite 中の鉄の存在状態についての新たな情報を得たので報告する[5]。

2. 重量約10gのJosephinite 2試料（#1, #2）をそれぞれ粉砕後、約70 mgをとり、293K, 77Kにて吸収法によるメスバウアースペクトルの測定をおこなった。得られたスペクトルは、吸収ピークをローレンツ関数として、最小二乗法により電算機処理をおこない解析した。

3. 測定されたメスバウアースペクトルを図1に示す。いずれのスペクトルにも2～3種の強磁性体による磁気分裂ピークFe(M)のほか、常磁性Fe^{3+}の吸収ピーク、および、常磁性Fe^{2+}の吸収ピークが僅かに認めら

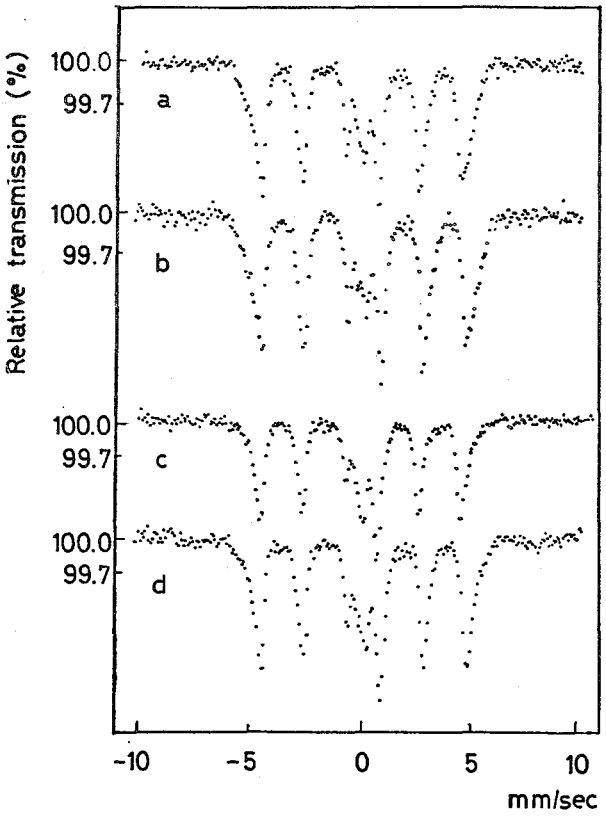


図1　Josephinite のメスバウアースペクトル
a　#1, 293K　　b　#1, 77K
c　#2, 293K　　d　#2, 77K

みない　よしたか　　わきた　ひろし　　とみなが　たけし

れる。Fe^{3+}, Fe^{2+}成分の吸収ピークのメスバウアーパラメーター（表1）は、andradite garnet（$Ca_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_3O_{12}$）中の$Fe^{3+}$、ケイ酸塩鉱物中の$Fe^{2+}$の値にそれぞれ一致する。磁気分裂ピークFe(M)を示す強磁性体の相は、Josephinite中に多量に含有されるFe−Ni合金と思われる。このFe−Ni合金は、従来、X線回折などの結果から、awaruite（$FeNi_3$）およびNi含量約60重量%のtaenite γ-(Fe,Ni)と考えられている。しかし、天然産のawaruite や taeniteのメスバウアースペクトルは研究されていないので、本報のFe(M)成分のメスバウアーパラメーターを、人工的に合成されたFe−Ni合金におけるメスバウアーパラメーターの合金組成による変化と比較した。その結果、Hi＝277〜278 kG（293 K）の強磁性成分は、awaruite（$FeNi_3$）によるものであり、同様に、Hi＝292〜317 kG（293K）の強磁性成分は、taenite、すなわち、γ-(Fe,Ni)によるものと推定された。また、試料#2の77Kのメスバウアースペクトル（図1-d）には、僅かながら、magnetite Fe_3O_4と推定される磁気分裂ピークも認められる。

表1　Josephiniteのメスバウアーパラメーター

Component	At 293 K				At 77 K			
	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	H_i (kG)	Peak area (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	H_i (kG)	Peak area (%)
Josephinite #1:								
Fe^{3+}	0.35(1)	0.57(2)		15(2)	0.45(1)	0.60(2)		15(2)
Fe^{2+}	1.14(1)	2.69(3)		6(1)	1.24(1)	2.93(2)		4(1)
Fe(M)	0.01(2)	0.09(7)	317(1)	20(6)	0.14(2)	0.12(7)	327(2)	22(7)
	0.04(1)	0.14(5)	292(1)	32(10)	0.12(1)	0.10(4)	302(1)	30(11)
	0.00(1)	0.05(2)	277(1)	27(6)	0.12(1)	0.07(2)	285(1)	29(7)
Josephinite #2:								
Fe^{3+}	0.35(1)	0.62(1)		27(2)	0.44(1)	0.63(2)		23(2)
Fe^{2+}	1.12(2)	2.70(3)		2(1)	1.23(1)	2.87(2)		4(1)
Fe(M)	0.03(3)	0.00(1)	296(1)	34(8)	0.11(2)	0.11(8)	310(2)	34(7)
	0.00(1)	0.06(2)	278(1)	37(7)	0.12(1)	0.17(2)	288(1)	39(7)

以上のように、メスバウアースペクトルの測定によって、Josephinite中の鉄は、主として、awaruite, taenite中にFe(0)として、また、andradite中にFe^{3+}として含有されていることが明らかとなった。これは従来より報告されているX線回折、顕微鏡観察の結果とよく一致している。

293 Kおよび77Kにて測定されたメスバウアースペクトルを比較しても、スペクトルのパターンに顕著な相違はみとめられない。各成分の吸収ピークの相対面積強度は、293 Kと77Kとであまり差がなく、超常磁性を示す強磁性体微粒子の寄与はほとんどみられなかった。これより、試料中に含有されるFe−Ni合金の粒度は比較的大きいことが明らかとなった。

文献

1. H.J.B. Dick, H.Gillete, Earth Planet. Sci. Lett., 31, 308 (1976)
2. J.M. Bird, M.S. Weathers, ibid., 28, 51 (1975)
3. P. Bochsler, A. Stettler, J.M. Bird, M.S. Weathers, ibid., 39, 67 (1978)
4. R.G. Downing, E.W. Hennecke, O.K. Manuel, Geochem. J., 11, 219 (1977)
5. Y. Minai, H. Wakita, T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., in press (1978)

2B13

岩石中の微量元素の放射化分析(3)
金および白金について

(青山学院大・理工) ○綾部紘夫, 平尾良光, 木村幹

緒言

地球上の各種試料について, その微量元素含量を求める方法は, 重金属汚染の問題等とも密接な関係をもち, 近年著しく発展してきた。しかしながら最も基本的な試料の一つである標準岩石中の微量元素, 特に親鉄, 親銅元素である金, 銀, レニウム, および白金族元素などの元素群については, 少数の定量報告を散見するにとどまり, また複数の定量結果がある場合にもかなりの不一致が認められることもある。

そこで, 我々は まず金, 銀, レニウム, 白金族元素について, 岩石試料に関する放射化分析法を検討し(1977年度, 21回 放射化学討論会), 次いでこれを標準岩石試料に適用し, その第1のフラクションからレニウムを定量した(1978年度, 日本化学会春季年会)。今回は金および白金の定量値が得られたので報告する。

実験

試料は地質調査所より提供されたJB-1, JG-1, JB-2, JA-1 の4標準岩石としそれぞれ約0.5g～1gを取った。これを石英管に封入して比較標準試料(各元素50～100mg)とともに中性子照射を行なった。原子炉は京都大学原子炉実験所K.U.R.を用い, 炉心(4.7×10^{13} n/cm²·sec.)で80時間連続照射をした。4日間冷却後, 系統分析操作を行ない, 各フラクションを精製後, 放射能を測定し, 標準試料との比較から定量値を得た。分析操作の骨子は図-1に示した。また放射能の測定は50cc Ge(Li)半導体検出器と多重波高分析器により行なうとともに, 2.5in.×3in.のウエル型NaI(Tl)シンチレーション検出器で放射能の減衰も追跡した。白金については, さらに富士電機製の低バックグラウンドβ線計測装置を使用した。なお化学収率は担体の回収率より求めた。
表-1には, 金および白金の核データを示した。

結果

今回得られた金および白金の定量値を比較のためにレニウムおよび他の標準岩石の値とともに表-2に示した。

1. 金について

金のフラクションには主として^{59}Feによる妨害が見られた。しかし, 3M-塩酸で有機相を数回洗浄し, 最終的に金を硫化物として沈殿させることにより妨害を除去できた。化学収率は32～81%であった。また本実験での定量下限値は0.005mg程度である。なお JB-1については二度分析を行ない定量値は10%以内で一致した。

あやべむねお, ひらおよしみつ, きむらかん

2. 白金について

白金の(n,γ)反応で生成する放射性核種は，いずれも生成放射能が少なく，またγ-線の分岐比も小さいので，γ線波高分析により直接測定することはできなかった。さらに^{197}Pt（$T_{1/2}$=18時間）のβ線を低バックグラウンドβ線計測装置で測定することを試みたが，他の放射性核種の妨害のために明瞭な減衰曲線を得ることができなかった。従って，今回は$^{198}Pt(n,\gamma)^{199}Pt \xrightarrow[30分]{\beta^-} {}^{199}Au$（$T_{1/2}$=3.2日）で生成する$^{199}Au$の158keVのγ線を測定し，$^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au(n,\gamma)^{199}Au$により生成した放射能を差し引いて定量値を得た。

図－1

試料
- ←各担体，共沈用金出
- ←酸化剤併用アルカリ溶融
- ←水浸出，硫化物沈殿，遠心分離
- 上澄（レニウム）
- 沈殿
  - ←蒸留（ルテニウム，オスミウム）
  - ←不溶ケイ酸除去
  - ←塩化銀沈殿浮別（銀）
  - ←3M－塩酸溶液，酢酸エチル抽出（金）
  - ←10%塩化第一スズ，酢酸エチル抽出（白金）
  - ←TBP抽出（イリジウム）
- 残分

表－1

元素	標的核種	存在比	放射化断面積	生成核種	半減期	壊変型式	γ線分岐比
Au	^{197}Au	100[%]	98.8 [b]	^{198}Au	2.69日	β^-	95[%]
	^{198}Au	—	26000	^{199}Au	3.15日	β^-	37
Pt	^{190}Pt	0.0127	150	^{191}Pt	3.0日	EC	5
	^{192}Pt	0.78	2	^{193m}Pt	4.3日	I.T.	no γ
	^{194}Pt	32.9	0.09	^{195m}Pt	4.1日	I.T.	11
	^{196}Pt	25.2	0.9	^{197}Pt	18時間	β^-	20
	^{198}Pt	7.19	4	$^{199}Pt(^{199}Au)$	30分	β^-	24

表－2

試料	金(PPb)	白金(PPb)	レニウム(PPb)
JB-1	0.85	6.7	4.9
JG-1	0.14	4.8	0.098
JB-2	7.2	—	0.39
JA-1	0.092	0.12	0.53
BCR-1	0.95*	2*	0.8
G-1	4.0*	19*	0.7
W-1	3.7*	12*	0.55

*：文献値

2B14　放射化分析で見た陸水堆積物と海洋堆積物

（京大原子炉[†]，滋賀大教育[‡]，国立公害研[‡‡]，東大海洋研[‡‡‡]）小山睦夫[†]，松下録治[†]，○川嶋宗継[‡]，高松武次郎[‡‡]，大場忠道[‡‡‡]，堀部純男[‡‡‡]

陸水環境，特に湖のケーススタディーとして琵琶湖の水および堆積物を対象として検討を行って来たが，諸元素の分布のパターンに或る種の法則性が存在することが次第に明らかとなって来た。問題は，陸水環境特に琵琶湖の様に人間活動の影響を受け易い所では，自然の過程で成立している法則性が如何程で，また人類活動の影響の結果が如何なる程度であるかを定量的に評価することは容易ではない。

そこで，物質的汚染が比較的希薄な太平洋海域，日本海海域において採取された堆積物の柱状試料をも研究の対象に加えた。勿論陸水と海水では溶液組成も異なるし，物質の供給量および質も異なる。しかし，それらの差異をこえた共通の部分もあるはずである。したがって本研究の目標としては，地球表面の相当部分を占める水圏堆積環境で諸元素の挙動に関する法則性を明らかにするとともに，化学の言葉で理解できる部分を抽出して見たいと云えるであろう。この応用としては，たとえばマンガン団塊の組成と成因の解明や，一度人類活動の結果もたらされたリン，ヒ素，水銀，その他重金属の行方あるいは水中への回帰に関しての予測の一助になり得ると思われる。放射化分析あるいはケイ光X線分析等，非破壊で多元素を同一試料について分析し得る核的方法は，この種の研究には有用である。方法の基礎に関しては，他の機会にゆずるとして，ここでは主として結果の一部について論じる。

i）試料：琵琶湖においては，湖底全域にわたり数十本の湖底表面下40 cm程度までの柱状試料を採取した。また京大古環境研究施設の堀江教授らによって採取された200メートル，1000メートルボーリング柱状試料をも分析した。太平洋および日本海の柱状試料は東大海洋研究所によって採取されたものである。いずれの試料もよく外観を観察し，可能なかぎり酸化層および還元層の区別をつけて採取し分析に供した。

ii）分析方法：放射化分析は非破壊法によって行った。定量値はAu, Cr, Coのスタンダードを同時に照射し，フラックスモニター法によって求めた。ケイ光X線分析法もよく粉砕した試料を化学操作をほどこさないで定量した。Mn, Mg, Fe, P, As等は，原子吸光法や比色法によっても定量した。

iii）結果：ほとんどの試料について25種以上の元素が定量可能であった。その中で今回特に注目したMn, P, As, U等について述べる。

iii-1）湖堆積物：図-1に，Mn, P, As, Sbの分布のパターン，酸化還元電位，およびS^{-2}の分布のパターンを示した。表1には湖底で採取されたマンガン団塊と表面堆積物の元素組成を示した。これから明らかなように，Mn, P, As, Sbと酸化還元電位の間には関連が認められる。又マンガン団塊中にはP, Asや2価イオンのNi, Ca, Sr

等が多く含まれる傾向がある。したがって，これらイオンは酸化層に多量存在し堆積物が降り積って還元雰囲気となれば溶出して酸素の豊富な層に出れば再び固定されることになる。P，Asに関しては，表面部分に多いのは環境汚染の結果であると結論ずける論文が散見されるが，たしかに汚染の結果湖底に供給される量は大きくなっているのは事実としても，ここで指摘しておきたいことは，汚染がかりになくとも表面の酸化層にはこれらイオンの濃度が大きくなっているはずであるという予測である。

Table 1 Analytical Data of Mn-deposit and Surface Layer (0-2mm) Sediments of Lake Biwa (Northern Part)

	Mn %	Fe %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Sc ppm	Ti %	Cr ppm	La ppm	Th ppm
Mn-deposit	16.7	3.1	23.8	340	60	189	26	7.6	.29	33	22	9.6
Sediment (G)	4.4	4.5	20.0	49	69	154	47	11.9	.40	65	32	14.1
Sediment (X)	0.9	5.2	20.4	34	80	173	59	12.9	.42	63	32	14.0

	P ppm	As ppm	Na %	K %	Rb ppm	Mg %	Ca %	Sr ppm	U ppm
Mn-deposit	2700	720	.86	1.32	70	1.01	.43	103	4.9
Sediment (G)	2200	304	.64	1.84	103	0.99	.37	60	5.2
Sediment (X)	2350	225	.52	1.91	116	1.09	.34	51	3.9

iii-2) 海洋堆積物：採取された堆積物は，オープンシーのもので，陸水の直接的な影響は受けていないと思われる。太平洋のものは，酸化層が60～70 cm もあるが，日本海のものは1 cm あるかないかの程度である。ここでは，P，Mn，Uの分布を図-2に示すが，日本海，太平洋の海域の相異，つまり堆積速度や堆積する原物質の相違があるにも拘らず，酸化層と還元層の境界ではこれらのイオンの分布パターンには極めて類似性がある。Mn，Pに関しては，陸水堆積物と同様の機構で表面濃縮が起こるであろうが，Uはむしろ海水から酸化層を通って拡散し，還元層に至って固定濃縮されると考えられる。

以上概要を述べたが，さらに詳しい考察とともに，他の元素の分布のパターンと元素の性質との関連についても述べる予定である。

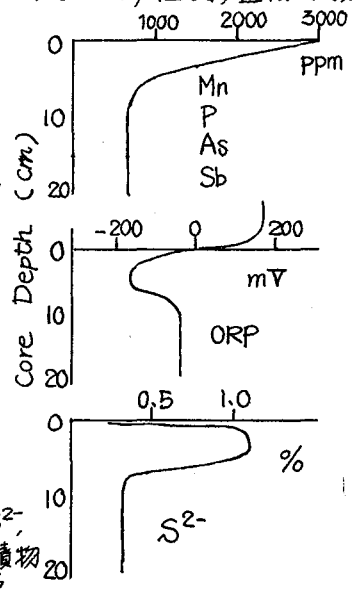


図-1 Mn, P, As, Sb, S^{2-}, ORPの琵琶湖堆積物における鉛直分布

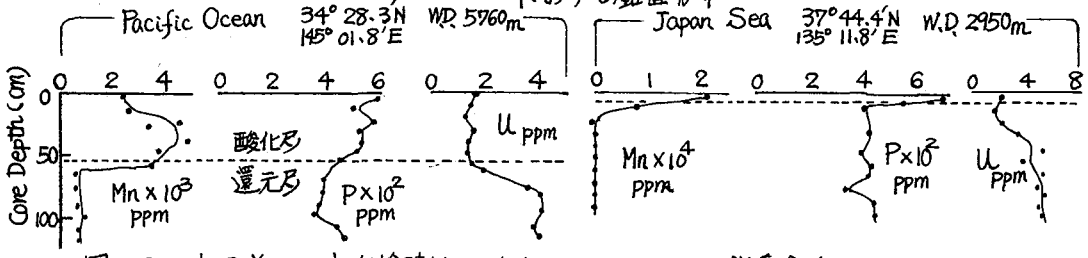


図-2 太平洋，日本海堆積物におけるMn，P，Uの鉛直分布

2B15　γ-γ同時計数法を併用する地球化学的試料中のニッケルの選択的光量子放射化分析

（東北大・理）○桝本和義・鈴木信男

緒言　光量子放射化分析法は主に（γ, n）反応により生成する放射性残留核を定量に利用するものであり，残留核はβ^+または EC 壊変するものが多いのが特徴である。ニッケルは $^{58}Ni(\gamma,n)^{57}Ni$ 反応により高感度で分析可能な元素のひとつであるが，地球化学的試料を分析対象とする場合，多量に共存するマグネシウムから ^{24}Na が生成しγ線のエネルギーが 1368 keV と ^{57}Ni の 1377 keV と近いこと，高いコンプトンを与えることのために非破壊定量をむずかしくしている。^{24}Na 以外の強いバックグラウンド放射能としてはカルシウムからの ^{47}Ca, ^{45}K，チタンからの ^{48}Sc, ^{46}Sc などがみられるが，幸いこれらの核種はβ^-壊変をするものであるから，陽電子消滅放射線との同時計数スペクトルをとることにより，^{57}Ni のようなβ^+壊変核種のみをバックグラウンドの影響なしに選択的に測定することが可能になると考えられる。演者らは光電ピーク領域(I)とコンプトンプラトー領域(II)とについてそれぞれ同時計数スペクトルを求めるいわゆる２入力測定を行ない，得られた２つのスペクトルの差(I−II)から光電ピーク成分のみとの同時計数スペクトルを求めることで選択性を著しく向上することができるようにした。そのうえで本法を標準岩石および日本海海底土の分析に応用した結果，ニッケルの選択的非破壊定量法となることが示されたので報告する。

実験

（試料）USGS標準岩石AGV-1，BCR-1およびPCC-1，NBS-River Sediments，日本海（山陰沖）で採取された海底土，また比較標準試料として地質調査所配布のJB-1は，それぞれ約300 mgをアルミニウムはくで包み直径9mm，厚さ4mm のディスク状に成型し石英管に封入した。

（照射）東北大学理学部核理研の電子ライナックで30 MeV加速電子ビームを厚さ2mmの白金板で制動輻射に変換し，その直後に配置した試料を照射した。試料は約１日の冷却後，新たなアルミニウムはくで再包装し測定試料とした。

（測定）Canberra社製 68 cm³ Ge(Li) 検出器と 2x2 in NaI(Tl) シンチレーション検出器を用い，ゴニオメーター上に互いに直角に配置した。試料は直径25mm，厚さ17mmに加工したルサイトの試料ホルダー内に入れ，ゴニオメーターの中心軸に固定し，測定中は回転させた。ファースト・スロー同時計数回路はOrtec社製のものを用い，東芝社製USC-1 4096 チャンネル波高分析器を2048チャンネルづつ２分割して２入力同時測定を行なった。TACの時間スペクトルの半値幅は12.4nsであり，TSCAにより25ns以内のもののみを波高選別した。NaI(Tl) 検出器からのパルスは増幅後２台のTSCAにより 511±30 keV および 700±30 keV のものを波高選別し，それぞれについて同時計数スペクトルを求めた。JB-1 の場合，ランダムコインシデンス計数は真のそれの約１%と見積もられた。

ますもとかずよし・すずきのぶお

結果と考察　ニッケル存在量10μg～400μgの間で同時計数率は存在量と良好な直線関係を示した。マトリックス放射能の影響を調べたところ^{24}Naを4μCiまで共存させても^{57}Niの同時計数率に変化はみられなかった。しかし，10μCi以上の^{24}Naの共存では著しい同時計数率の低下を示したが，これは本実験のジオメトリーでは波高分析器のDead Timeが増加するためと考えられた。図1に同時計数による^{57}Niの光電ピークのSN比の増加についてJB-1を例に示した。通常の同時計数では^{24}Naの光電ピークはまだ残っている。2入力同時計数後(I−II)の操作によってコンプトン成分との同時計数を差し引くと^{57}NiのSN比は著しく改善されることがわかる。表1に標準岩石の定量結果を示した。本法の結果は文献値と比較的良い一致を示しμg～mgのニッケルの非破壊定量法として満足のいくものである。感度はJB-1で2.0μgと見積られるが，本法はニッケル以外のβ⁻壊変核種を生成する元素であるヒ素，ルビジウム，ナトリウムおよびスカンジウムについても同時定量可能であり，その感度を表2にまとめた。以上のように本法はマトリックス放射能の妨害なしにニッケルなどを正確に感度良く選択的に非破壊定量でき冷却期間も短縮できるという特徴をもっている。

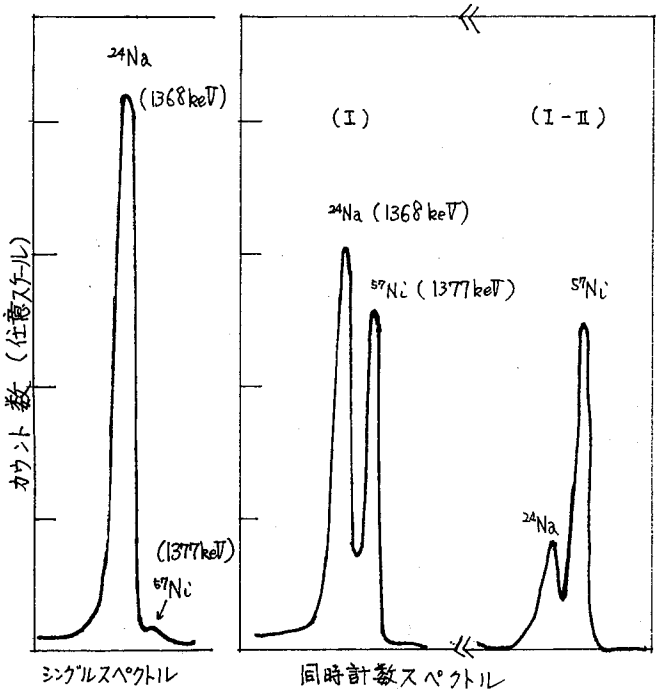


図1．JB-1のγ線スペクトル(一部)

表1．USGS標準岩石中のニッケル含有量

試料	定量結果	文献値（範囲）	文献値（平均値）
AGV-1	16.2, 16.7, 14.4	11−17	17.8
BCR-1	10.1, 13.4	8−30	15.0
PCC-1	2120, 2430	1750−3400	2430

表2．JB-1での本法の感度

元素	As	Rb	Na	Ni	Sc
感度*(μg)	1.2	8.0	110	2.0	1.4

＊定義：下記の条件でバックグラウンドの標準偏差の3倍を与える量
照射　2.5×10^{13} 当量光子/cm²/sec で5時間
冷却　4日，測定 3.5時間，試料量 260 mg

2B16　ケイ素基板上に生成させた窒化ケイ素薄膜中の微量酸素の放射化分析

（理研）○野崎　正・岩本正子
（日立中研）宇佐美勝久・向井一郎・平岩　篤

［目的］ケイ素上に生成させた窒化ケイ素膜は、半導体素子の保護やDiffusion Maskの目的で重要であるが、その不純物酸素について、荷電粒子放射化分析による定量法を開発し、存在量を定め、存在位置に関する知見を得、これらと膜生成条件との相関を調べる。
［方法］試料は日立中研において、ケイ素Wafer基板（0.4～0.5mm厚）上に種々の厚み（30～500 μg/cm²）の窒化ケイ素膜を放電法で生長させたものを用いた（約0.2 TorrのSiH_4-NH_3-N_2混合気体中で、加熱したケイ素基板と他の極の間で高周波放電をさせた）。放射化反応は、$^{16}O(^3He,p)^{18}F$を用いた。図1のように2枚の同一試料を重ね合せ、真空照射容器中で^3He照射した。（窒化ケイ素膜上で8 MeV, 0.5～1 μA, 10～20 min）。照射後、2枚の試

図1. Sample in Vacuum Bombardment Vessel

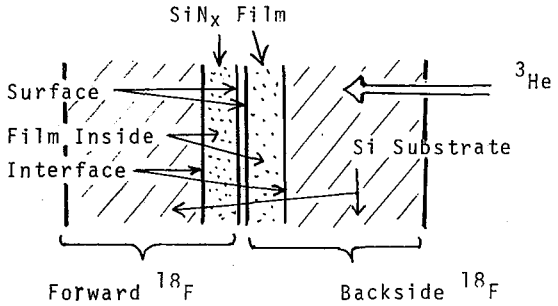


図2. Oxygen Quantity vs Film Thickness

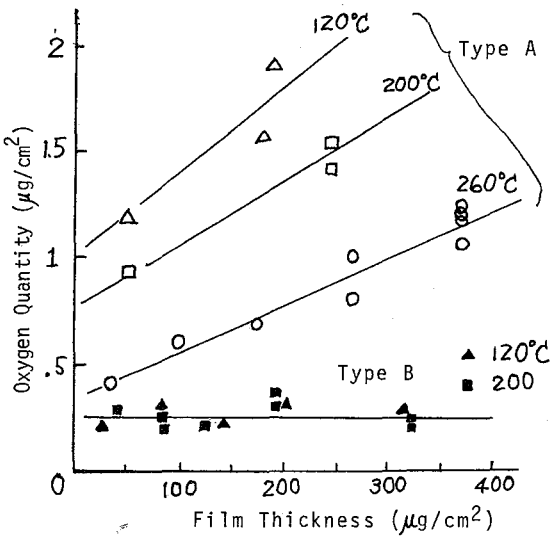
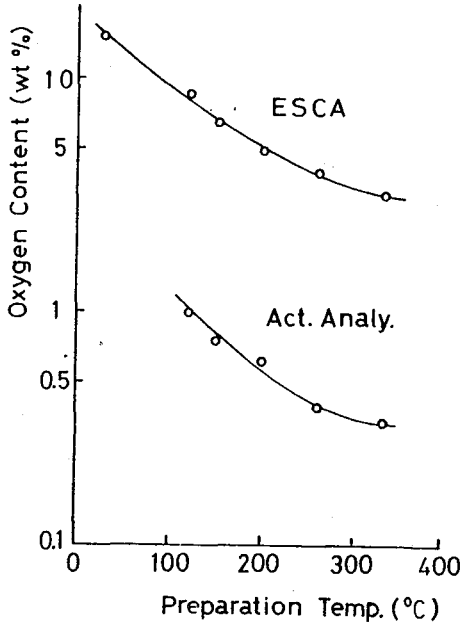


図3. Comparison of Activation Analysis and ESCA



のざきただし・いわもとまさこ・うさみかつひさ・むかいきいちろう・ひらいわあつし

料の分析面を約5 mg/cm² だけ別々に削　　その中の ^{18}F を測定した。放射化標準にはマイラー箔（約3 mg/cm²）を数枚重ね合せたものを用いた。またESCAにより表面のO：N：Si比を測定して比較した。

［結果］試料の崩壊曲線は、照射後2時間以後は ^{18}F のものと完全に一致し、消滅輻射以外のγ線は認められなかった。酸素の定量結果を図2に示す。試料のTypeA とTypeBは製造時期や原料ボンベ等が異なっている。製造温度が異なるTypeAの約200 μg/cm²厚の試料について、放射化分析とESCAの定量結果とを図3に示す。ESCAは約5 nm（約0.2 μg/cm²）の表面層だけにしか感じないことが、あきらかに両者の差となっている。重ね合せた2枚の試料のうちの後側に存在していた ^{18}F の割合を図4に示す。いま、図1にあるように、酸素の存在位置を、表面、膜中、基板と膜の界面、の3者に分けて考える。図2にある酸素総量においては、膜中の酸素だけが膜厚に依存するから、図中の直線の勾配が膜中の酸素濃度を示し、直線と縦軸との交点が表面と界面酸素の和を与える。後側は ^{18}F の割合は、表面にある酸素にたいしては膜厚によらず常にほとんどゼロとなり、膜中酸素では厚みとともに増加し、界面の酸素ならさらに顕著な増加を示す筈である。

表1に結果をまとめる。あきらかにTypeBでは酸素は主として界面のみに存在している。TypeAでは、膜中にも他の部分にも酸素は存在し、両者とも生成温度が低くなる程増加する。図2から各厚みにたいする［膜中酸素］/（［表面酸素］+［界面酸素］）がわかるが、この値を考慮しながら、図4におけるTypeAの曲線と界面酸素にたいする曲線（TypeBの曲線）とを比較すると、TypeAでは界面酸素よりも表面酸素の方が遥かに多量であると結論することができる。重ね合せ照射法で得たこれらの結果は、他の表面分析法では得られぬ有用な知見を提供している。なお、基板ケイ素の酸素含量は約10 ppmであり、上記の測定にたいするその影響は小さい（図2,4の値はすでに補正ずみ）。

図4. Backside ^{18}F Fraction vs Film Thickness

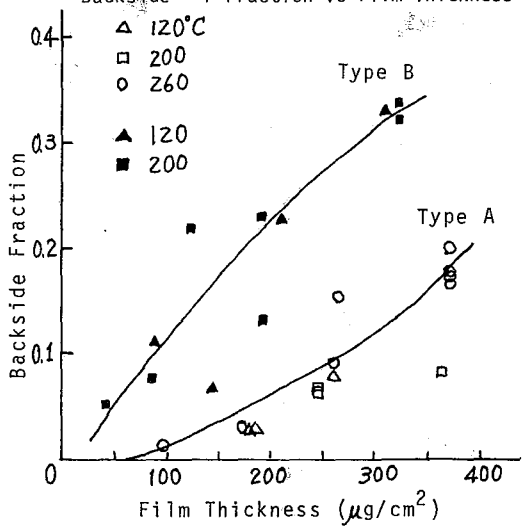


Table 1. Quantity and Position of Oxygen (Summary of Results).

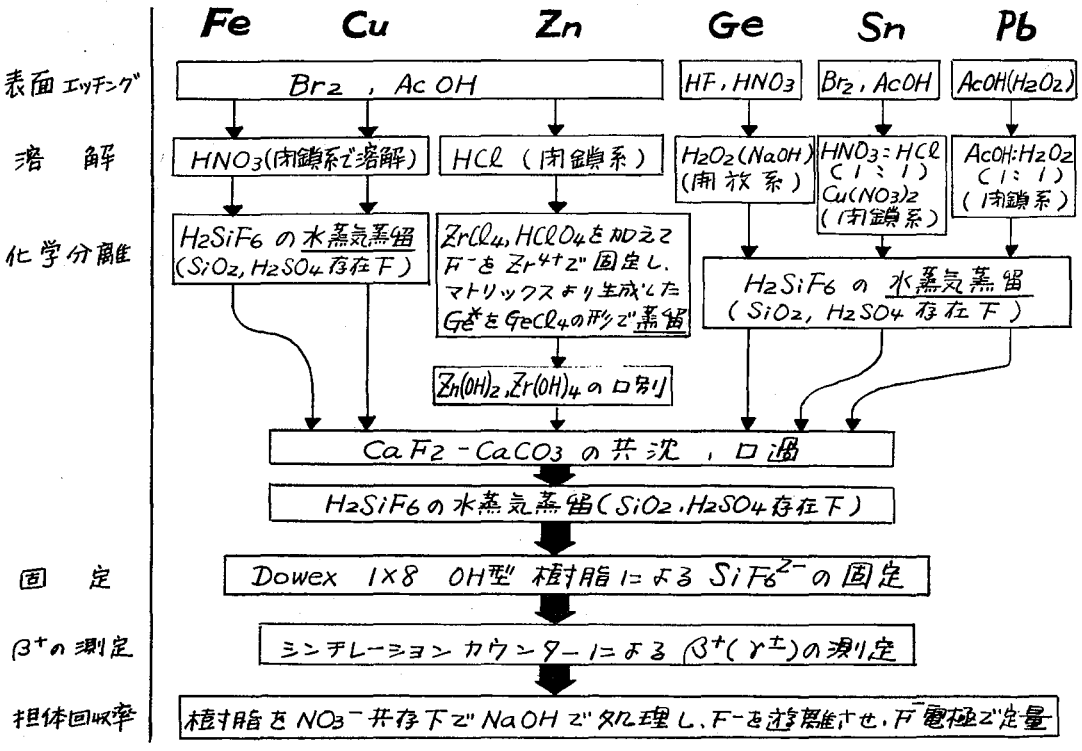
Sample Type		A	B
Oxygen Quantity	Total Quantity	Large (0.4～2 μg/cm²)	Small (0.2～0.3 μg/cm²)
	Film-thickness Dependence	Linear Increase with Thickness	Independent of Thickness
Film-thickness Dependence of Backside F-18 Fraction		Slight Increase with Thickness	Noticeable Increase with Thickness
Main Oxygen Position		Film Inside + Surface	Interface

2B17　種々金属マトリックス中の微量酸素の荷電粒子放射化分析における化学分離法

（理研）野崎正　○寺井善郎

【1】 金属中の酸素の分析法は種々知られているが、感度や表面の影響が除去できること等を考慮すると放射化分析法がすぐれている。 本研究では、サイクロトロンの $^{3}He^{2+}$ 照射で起る $^{16}O(^{3}He,p)^{18}F$ 反応を用いて金属中の微量酸素の放射化分析を行なう際、生成する ^{18}F（β^{+} 崩壊、$t_{\frac{1}{2}}$ = 110 分）とマトリックスから生成する放射性核種との間の迅速化学分離法を検討し、ルーチン分析の手法確立を目的とした。

【2】 種々高純度金属板（99.99 ～ 99.9999 %　; Fe, Cu, Zn, Ge, Sn, Pb）に $^{3}He^{2+}$（試料表面で 16 MeV）を照射し（1～3 μA, 10～30 分）、表面上の酸素の影響を除去するため、両面約 10 μ の厚さを化学的にエッチングした（スキーム参照）。次に化学分離操作中の ^{18}F の損失のチェックのために担体 KF 溶液（1 M）5.0 mℓ を添加して溶解し（スキーム参照）、スキームで示した順で化学分離操作を施した。操作の有効性はマルチチャンネル γ 線スペクトルメーターおよび β^{+} 強度の経時変化（半減期法）によって確認した。金属サンプル中の酸素濃度を求めるため、放射化標準試料として石英板を用い、その β^{+} 強度との比較から濃度を算出した。さらに担体回収率は F^{-} 電極によって測定した。



のざきただし　てらいよしろう

【3】 化学分離最終物のγ線スペクトルからはβ^+以外認められず、又、酸素含量0.5 ppmのGe試料の場合でも崩壊曲線上に不純物は認められなかった。さらにF^-担体回収率は表の（　）内に示してあるように、40～80％と高めることができ、分析法として満足のいくものとなった（表のA……Eは実験日時の順に並べてあり、AからEにいくに従って、その都度改良が加わっている。前ページのスキームは「E」におけるものである）化学分離に要する時間は金属表面のエッチングを含めて1～1.5時間で、^{18}Fの半減期110分以内に完了した。

六種類の金属について、その酸素含量（ppm表示）とその再現性、F^-担体回収率（（）内）を表にまとめた。

表 酸素含量とF^-担体回収率（（）内）

	Fe/10^2ppm	Cu/ppm	Zn/10ppm	Ge/ppm	Sn/ppm	Pb/ppm
A	1.6 (13%)	1.9 (38%)				
B		2.1 (36%) 2.1 (13%)				
C	1.93 (59%) 2.1 (4%)	<4* (14%)				
D	1.93 (14%)	2.6 (42%)	2.1 (21%)	0.4 (10%)		
E	1.92 (44%)	2.5 (56%) 3.3 (33%)	3.1 (63%) 3.4 (51%)	0.49 (74%)	6.5 (59%)	2.0 (47%)

↑ 実験日時の順に並べてある。

* 化学分離不完全

【4】 多種類の金属について、類似の操作で、ほぼ完全に半減期内で処理が可能であり、分析値の再現性も良いと考えられる。従って、サイクロトンでの同一照射日にもちこまれた多種サンプルについての分析や、製造・精製過程の異なる（酸素含量の異なる）製品の分析などをルーチンワークとして行なうことが可能であり、超小型サイクロトロンの普及に伴なって、精錬所等での微量酸素の分析法として一般化が期待できる。さらに、既報のケイ素中の微量軽元素の挙動・相平衡の研究[1]と同レベルの研究を、多種類の金属単体に応用できると考えられる。

1) Y.Yatsurugi, N.Akiyama, Y.Endo, T.Nozaki, J.Electrochem.Soc., 120,975(1973)

2B18 荷電粒子励起X線測定(PIXE)法による微量分析(10) ゼラチン標準試料

(東北大・理) 伊澤郡藏, ○V.R.NAVARRETE, 塩川孝信

前報までに, NBSの生物学的標準試料 Orchard Leaves, Bovine Liver と Bowen の Kale を PIXE 法で分析して, 精度よく多元素同時, 微量分析が行なえることを見出した。 また試料の調製法, X線スペクトルのコンピューター解析法について検討を加えた。

本報では, 今まで開発したPIXE分析法の知見に基づき, 未知試料のゼラチン標準試料の分析を Cd または Mo を内部標準として定量した。

実験

ゼラチン標準試料 TEG-50-B, TEG-50-C は Anderson (Kodak Co.) より入手した。ゼラチン基体に約20元素を 50 ppm 程度混入した未知試料である。試料は温湯に溶解し, TEG-50-B には Mo を, TEG-50-C には Cd をそれぞれ 500-600 ppm 添加し, ガラス板上で乾燥し, 厚さ約 3 mg/cm² の自己支持型薄膜ターゲットを調製した。

プロトン照射は東北大学 5 MV Van de Graaff からの 3.5 MeV プロトンを用い, ビームはゼラチン基体の焼損を避けるために 150 μA 以下とし 20分～2時間行なった。X線スペクトルの測定その他の実験方法は前報の通りである。

結果と考察

TEG-50-B について得られたX線スペクトルを図1に示す。Ca から Te まで 18 元素を検出した。Anderson の提示した組成のうち Hg と Tl はピークが認められず, Na, Mg, Al は X線エネルギーが低く検出できなかったが, 組成に示されていない V, Br を検出した。 これらの定量値はピークの重なりから精度の点で三つに分類される。(1). Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, は Kα または Kβ ピークが単離しているか, Kα が低原子番号元素の Kβ とだけ重なっておりピークの分離を完全に行なえるので精度良い定量ができた。(2). Pb, As, Br, Bi は PbLα-AsKα, AsKβ-BrKα, BrKβ-BiLβ の組合せで重なっており, Pb, Bi は小さな Lβ ピークに基づいて定量するので誤差が大きい。(3). Sb は Si(Li)検出器自身の BG としてピークが表われることがあり 20-30 % の誤差を含むことがある。定量値は4検体の平均値として求めたが高電流のビームを照射した検体で As, Br, Se の蒸発が認められた。

TEG-50-C について図2にスペクトルを示す。Ca から Ag まで 17 元素を検出し, X線エネルギーが低く検出できない元素(Li, Be, B, Na, Mg, K)を除いて提示された組成元素を全て定量を行なった。BaL が制動放射線の BG と重なる場合と In, Sn が上記(3)と同じ理由から精度は低くなるが, その他はピークが分離しており精度は良い。

ゼラチンを基体とする標準試料は容易に他の生体試料と均一に混合でき, 自己支持型ターゲットを作成しうること, 薄膜を得やすいこと, 基体が低原子番号元素より成立つので

いざわ ぐんぞう, V. R. ナバレッテ, しおかわ たかのぶ

制動放射線のBGが低く出来ること等試料調製の媒体としては勿論，内部標準としても秀れた点を認めた。

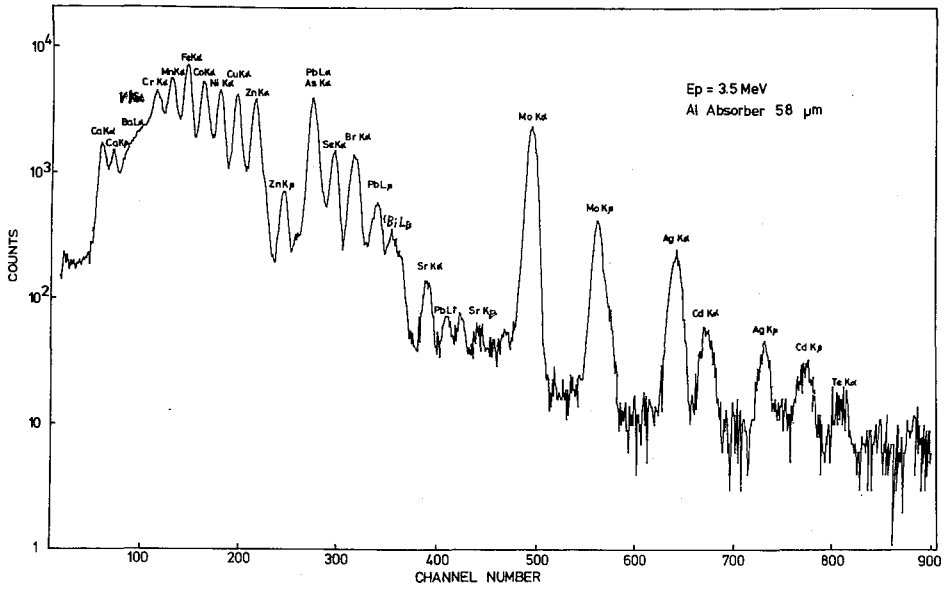


図 1　X-RAY SPECTRUM OF GELATIN REFERENCE MATERIAL (TEG-B+Mo)

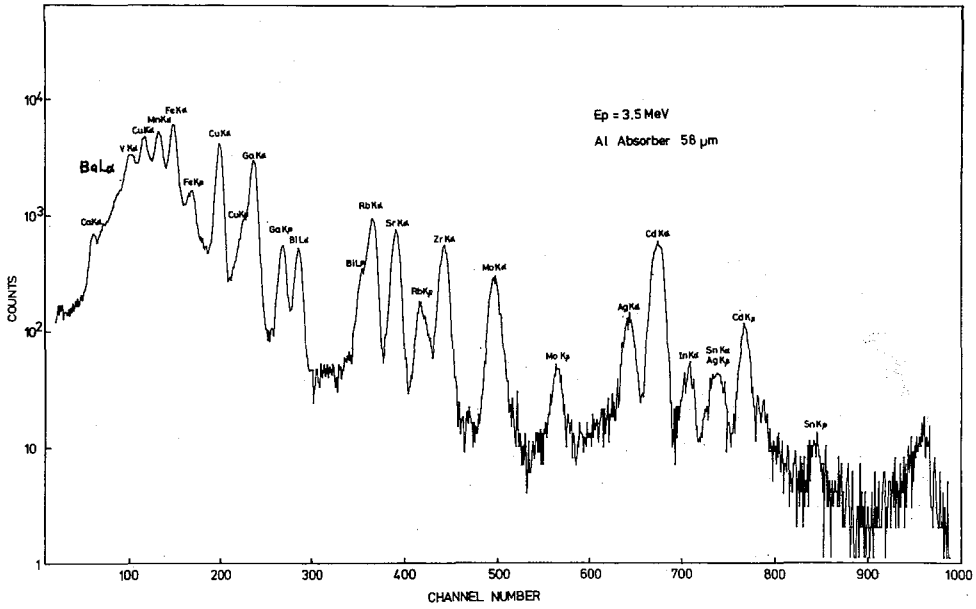


図 2　X-RAY SPECTRUM OF GELATIN REFERENCE MATERIAL (TEG-C + Cd)

3B01　一次冷却水中の放射能：炉材料中不純物としてのウラニウムの寄与

（京大炉）　○松下録治・小山睦夫

一次冷却水中の放射能は，原子炉材料の腐食あるいは破損燃料検出（F.F.D.）のS/N比に関係することから，国内の原子炉でもかなり詳しく調べられている。[1～3]

特に核分裂生成物（F.P）のヨウ素，キセノンは検出しやすいこととあって，詳しく調べられており，その起源については，燃料成型加工時に被覆材表面がウラニウムによって汚染されたものであろうと考察されている場合が多い。

演者らは原子炉材料として多用されるアルミニウム材中の不純物を，多数の試料について分析した経験と若干のモデル実験の結果，不純物としてのウラニウムが平常な時の一次冷却水中のF.P.の主な発生源であるという知見を得たので報告する。

i)　各種アルミニウム材中のウラニウムの含有量

約0.5 g の試料をKUR水圧輸送管照射設備（$\Phi = 8\times10^{13}$ n/cm²/sec）で10～24時間照射し，約5日冷却して，Ge(Li) 半導体検出器（有効体積46 cc）によってγ線スペクトルを測定した。このγ線スペクトルは，同時に照射し，同様に測定した標準試料（U，Co）の放射化量と比較しながら解析した。

Uの分析に用いた光電ピークエネルギーは，^{239}Np の278 keV である。これらの結果を表Ⅰに示す。

表Ⅰから明らかなように，ほとんどのアルミニウム材には1～4 P.P.M.のウラニウムが含有していることがわかる。

表Ⅰ　各種Al材のU含有量（wt P.P.M.）

Al材		U含有量
1100	L	2.7
	R-7	2.9
	R-24	2.9
	N	2.5
	S	0.42
6061	S	3.7
5052	C	1.1
	H	1.7
Cooking foil		2.7

ii)　アルミニウム材中のUの分布に関する実験

一枚のアルミニウム板（1.5^t）を取り，この板から8点採取したものを試料とした。

この試料は，i)の放射化分析と同様な照射をくり返えし，^{239}Np の278 keVの光電ピーク面積から均一性を調べた。その結果，Al材でのUの分布は標準偏差で1%以内で，均一であることがわかった。

さらに，白雲母を検出器とするFission Track法を用いても均一性を調べ，やはり均一性は確認された。

iii)　アルミニウム材から水中への反跳F.P.（この場合はヨウ素）の測定

実験にはUが汚染している可能性のないAl製のKUR水圧輸送管用キャプセルを用い

た。このキャプセルに純水を満し，水圧輸送管照射設備で約5時間照射し，このキャプセル内の水を試料水とした。

ヨウ素の分離は，この試料水を図Ⅰのような分離法により抽出した。

このヨウ素は i)と同様な装置を用いて，γ線スペクトルを測定し，このスペクトルの530 keVの光電ピーク面積から^{133}I の放射能濃度を求めた。

その結果は5×10^{-10}ci/cc であった。

この結果と一次冷却水中の放射能を関係ずけるため，水量，流量，アルミニウム表面積等の基礎データが明らかにされている文献値[1]（JMTR 一次冷却水中の^{133}I の濃度）と比較し，表Ⅱに示した。

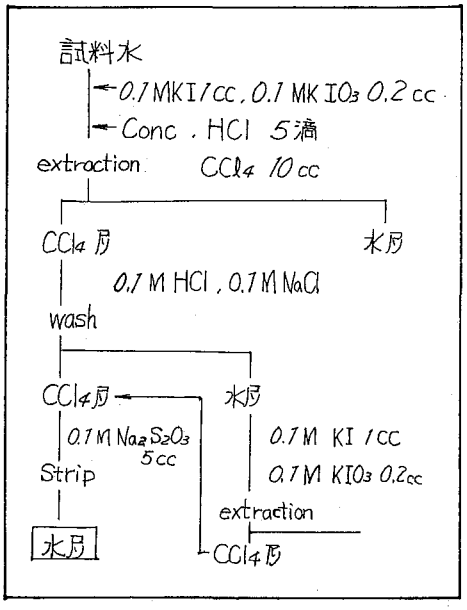
ここで，JMTRの炉心材料に用いられているアルミニウム材中のウラニウムとモデル実験のアルミニウムキャプセル材中のウラニウム含有量が同一であるとし，JMTR一次冷却水の精製系での除去効率がゼロ（文献[2]にはほぼゼロ）と仮定すれば，今回のモデル実験結果から次のように，JMTR一次冷却水中の^{133}I の放射能濃度（$^{133}I_{JM}$）を計算できる。

$$^{133}I_{JM}=5\times10^{-10}\times\frac{S_{JM}}{S_{cap}}\times\frac{V_{cap}}{V_{JM}}\times\frac{\Phi_{JM}}{\Phi_{cap}}$$

$$=3.1\times10^{-12}\,ci/cc$$

となりほぼ一致する。

図Ⅰ　ヨウ素の抽出分離



表Ⅱモデル実験結果とJMTR一次冷却水の比較

		Al capsule	JMTR[1]
Al材の表面積	S cm²	38	66×10^4
水容量	V cm³	20	140×10^6
熱中性子束	Φ n/cm²/sec	8×10^{13}	2×10^{14}
^{133}Iの放射能	ci/cc	5×10^{-10}	3×10^{-12}

これらの結果から，平常時の原子炉一次冷却水中のF.P. の発生源の大部分（あるいはかなりの部分）は原子炉炉心に用いられているアルミニウム材中のウラニウムが核分裂し，その表面部分から，反跳によって一次冷却水中に放出されたものであろうと予想できる。

参考文献

1) 戸根弘人，他，JAERI－1213，1972
2) 鈴木義雄，他，JAERI-M-4771，1972
3) 岩田志郎，他，KURRI-TR-3，1965

3B02　フラックスモニター法による放射化分析I：中性子スペクトルの評価

（京大原子炉）　○小山睦夫　松下録治

放射化分析では，目的元素ごとに標準物質を同時に照射し測定するといういわゆる相対法が精確度の点で優れているとされている。しかしこの方法では標準物質間のクロスチェックは出来ないし，標準を入れない核種ではたとえ試料中で良好なピークを与える核種があっても定量しないことになる。一方フラックスモニター法は，中性子スペクトルが一定であるかぎり，反応断面積その他核データに誤りがあったとしても終始一貫した定量値を与える点で優れている。そして，この種の誤差は系統的に補正可能である。しかし，最大の弱点は，中性子スペクトルに変動がある場合にはもはや定量値はコンシステントであり得ない。これに対する対策としては，使用する照射設備においてどの程度スペクトルの変化が起るかを経験的に調べておく。ついで，かりに大巾に変動しないとしても照射単位ごとにスペクトルの変動の有無を評価できる方法を開発する必要があると思われる。

そこで先ずKURの各照射設備において，^{197}Auに対するカドミウム比さらにはそれを用いて算出した熱中性子束に対する熱外中性子の比率が，短期，長期にわたってどの程度変動するかを昨年に引きつづき検討するとともに，レゾナンスインテグラルの異なった数種の核種を用いて，熱中性子および熱外中性子束の比を求める方法を検討した。

i) カドミウム比の時間変動

0.0314%の金を含んだアルミニウム合金線の適当量を用いて0.6 mm厚のカドミウム板で包み各照射設備のカドミウム比を求め1M W運転時，昨年7月の結果と比較した。

Table I　Neutron Flux and Spectral Index

KURRI-TR-60

Name of Facility	ϕ_{th} ($n \cdot cm^{-2} \cdot sec$)	ϕ_{epi} ($n \cdot cm^{-2} \cdot sec$)	Rcd of Au	ϕ_{epi}/ϕ_{th}
Pn - 1	1.93×10^{13}	6.45×10^{11}	6.85	3.1×10^{-2}
Pn - 2	2.75×10^{13}	1.09×10^{12}	5.81	3.8×10^{-2}
Pn - 3	2.34×10^{13}	8.04×10^{11}	6.21	3.5×10^{-2}
1977 July				
Pn - 1	1.80×10^{13}	6.24×10^{11}	2.53	3.5×10^{-2}
Pn - 2	2.70×10^{13}	9.56×10^{11}	2.49	3.6×10^{-2}
Pn - 3	2.25×10^{13}	8.25×10^{11}	2.45	3.7×10^{-2}
1978. July				
Pn - 1	1.63×10^{13}	4.77×10^{11}	2.81	2.9×10^{-2}
Pn - 2	2.09×10^{13}	7.80×10^{11}	2.45	3.7×10^{-2}
Pn - 3	1.89×10^{13}	6.35×10^{11}	2.58	3.4×10^{-2}

表Iにその結果を示したが，本年度は特に運転の初期と中期の二時点について求めたところあまり大きな変動はなかったので中期の値を代表値とした。カドミウム比は同一の照射孔においては，一般に炉心構造，燃料の燃焼度，減速剤の温度等によって異なることが予想されるが，KURにおいては一運転期間中では大きな変動はないと見てよいようである。長期的には，最大10%近くは変化することが表から読みとれる。

このカドミウム比の変動は，計算上フラックス比に換算するとやゝ大きな変動となる。そこで，フラックス比の変動を10％と見なして代表的な元素について定量値の変化の程度を調べると表IIのごとくとなる。

II Variation of Determined Values on Varying Spectral Index

Element	^{59}Co	^{197}Au	^{114}In	^{238}U
I (barn)	75	1550	2600	280
σ_{th}(barn)	37.5	98.8	95.7	2.75
D.V$_1$ *	1.00	1.00	1.00	1.00
D.V$_2$ **	1.008	1.036	1.050	1.083

* ϕ_{epi}/ϕ_{th} = 0.0335のときの値を1.00とした。
** ϕ_{epi}/ϕ_{th} = 0.0370のときの定量値

これから明らかなように，KURの圧気輸送管のようなフラックス比では，10％の変化が起った場合には，コバルトのようなレゾナンスインテグラルの寄与が小さい核種ではほとんど定量値には影響がでないが金，インジウムで約5％，レゾナンスインテグラルの寄与の最大のものの一つであるウランでは，約8％の誤差が出る。

中性子スペクトルがさらに堅い場合には，スペクトルインデックスの変化の定量値に及ぼす影響はさらに大きくなることは当然である。

ii) カドミウム比を用いない定量法

照射の度ごとにカドミウム比を求めることは現実には不可能に近い。そこで，ウラン，インジウム，コバルト，鉄の4種の標準試料をKUR水圧輸送管で同時に照射し，これらの比放射能を用いてフラックス比を求めるとともに，^{60}Co を一次基準にとったときの定量値を表IIIに示す。

Table III Determined Values of Standards by using Spectral Index Obtained by Different Methods

Element	Fe	Co	Cd	In	U
Amount Added	53.21mg	46.85μg	10.0μg	92.2μg	11.04μg
" Measured*	53.8	(46.85)	7.77	94.3	11.0
" Measured**	53.9	(46.85)	7.68	93.5	10.9

* S. I. (0.0527) calculated from Cadmium Ratio was used.
** S. I. (0.0536) calculated from Specific Activity of Co, In and U was used.

この表から明らかなように，カドミウム比を測定した場合と複数のフラックスモニターを用いて測定した場合のいずれも良好な定量値を示す。ただカドミウムの場合のみ，20％程度定量値が異なるがこの原因は，断面積，γ線のブランチングレシオに基くものか，自己吸収に基くものかは目下の所明らかでない。

3B03　フラックスモニター法による放射化分析 II：精確度と問題点

（京大炉）　松下録治　○小山睦夫

フラックスモニター法は，少数のモニターを試料と同時に照射すればよいから，測定数も少なくなりデータ処理も必要以上に過大になることはない。そして生じる誤差は，系統的なものが多いから必要となれば補正することは可能である。とくに放射化断面積，ブランチングレシオ等の核データは，年々精度が向上するのみならず，実験者が最も適した値を自ら実測して用いてもよい。しかし，系統的誤差といえども可能なかぎり除く努力を行う必要がある。以下問題点を論じるとともに，岩石標準試料JG-1のくり返えし照射ならびに測定のデータと現在までにコンパイルされている分析値の比較を行なってみる。

i）誤差の要因

(1) Ge(Li)検出器の計測効率

Ge(Li)を新しく製作した場合，1ヶ月以内に製品の約60%が計測効率が低下するが，それ以後は安定になるという報告がある。我々は新しく購入したGe(Li)について計測効率を経時的に測定した経験はないが，数年間経ったGe(Li)について測定をやりなおした所1%以内の精度で一致した。しかし，これはあくまでも特定のGe(Li)であるから変化していなかったのかも知れないので，用いる検出器については時折再測定して確める必要があると思われる。現在の所，広いエネルギー領域（80～4000 Kev）までを測定できる標準線源を常時使用することはできないので，低エネルギー側は ^{75}Se，2000 KeV までは ^{82}Br，^{110m}Ag 等を ^{152}Eu，^{88}Y，^{60}Co 等の標準線源の間にはさむことによりスムーズにつなげ，さらに高エネルギー側は，^{24}Na，^{56}Mn 等を用いてプロットを延長する方法をとっている。最終的データは，関数で表現するため，次のような多項式のフィットを取れば充分良好なフィットで広いエネルギー範囲をカバーできる。

$$\ln EFF = \sum_{i=0}^{N} a_i (\ln E)^i$$

これはX線の物質との相互作用を示す式であるが，よりエネルギーが高くなりコンプトン効果のペアプロダクションの効果も近似的に表現しているためであろうと思われる。

(2) 多重中性子吸収の効果

フラックスモニターに用いる物質の中には，(n, γ)反応後さらに生成核種の中性子吸収断面積が大きく，さらに別の核種となることがある。たとえばよくモニターに用いられる ^{197}Au は，長時間照射すると ^{199}Au のピークが出現する。今これを 1×10^{14} n/cm²/sec の熱中性子で10時間照射すると，二重吸収のため ^{198}Au の約5%程度が消費されることになる。その他，^{182}Ta，^{165}Dy，^{161}Gd，^{58}Co 等吸収断面積の大きい核種があるが，これらの断面積については正確な値が求められていない。したがって，このような核種を長期間照射し，フラ

ックスモニター法で定量するには若干問題があろう。

ii) 標準試料について

放射化分析では，いずれの方法を用いるにしても，何らかの標準を同時に照射する必要がある。最も簡単な方法は，マイクロピペットで液体標準を適当なマウント材料に添加する方法であろう。代表的なミクロピペットの20μl，50μl，100μl のそれぞれについて純水を吸入放出して重量測定を10回くりかえしたところ，20μl で±4%，50μl で±1.5% 100μl で1%以下の精度を得た。

ミリポアーフィルター，ロ紙等は良好な吸収材であるが，10^{17} nvt の中性子照射では耐放射線性に問題がある。高純度アルミニウム箔は，バックグラウンドも少く耐放射線性に優れているが，標準溶液の液性によっては乾燥するまでに腐蝕が進行することがある。最ものぞましいのは，均一性が保障された，たとえばアルミニウム合金がフラックス比を求めるには適していると思われる。

一般に天然物あるいは天然組成に近い標準物質が市販ないし配布されているが，たとえばJG-1の定量値をみると多くの微量元素については，新しいコンピレーションほど巾が大きくなっている様に思われる。一つには試料自身の均一性が問題であると考えられるが，他面分析に用いる一次標準にも問題があると考えられる。我々も粘度鉱物，岩石類似物を放射化分析するときには，各種標準と同時に，JB-1ないしJG-1を参考試料として照射するが，定量値が文献値に近い値をとることが多い元素と，非常にバラツキの大きい元素があることを経験する。表1には，代表的な元素の定量値を1974年のコンピレーションの推奨平均値のあるものはそれをとり，ないものは単なる平均値を取って比較した。

表1　JG-1 の主な元素の分析値

元素	Cr ppm	Co ppm	Fe %	Sc ppm	La ppm	Cs ppm	U ppm	Th ppm
報告値平均	52.7	6.4	1.53	6.54	22.1	10.1	3.3	13.5
範囲	31～64	2～28	1.48～1.64	6.44～6.54	18～26	9.3～10.6	2～5.0	11.5～14
定量値平均	69	3.82	1.52	6.23	22.3	10.4	4.5	17.2
範囲	49～125	3.14～5.42	1.42～1.61	5.80～6.64	19.6～28.0	9.3～11.2	3.7～5.4	13.2～17.6

この定量値は一つのロットのはじめから少なくなった終りに近い状態までの14～17試料のものである。特にクロムについては，粒の中項から終りにかけて大きな値が出る様になったことからフラクショネーションが主な原因かも知れない。コバルトは報告の平均値が高すぎる様に思われる。

3B04　同位体比測定による重照射試料の中性子フルエンスと平均中性子スペクトルの評価法

（京大炉）　○松下録治・小山睦夫

中性子フルエンスの測定は、一般に放射化法を用いて測定することが多いが、照射時間が長期にわたる場合、種々の誤差因子が生じる。このため高精度で測定するのは困難となる。そこで、演者らは放射化法と異なる方法、すなわち同位体比変化を測定することによって中性子フルエンスを測定する方法を検討した。さらに、照射中の平均中性子スペクトルを求めることについても検討した。

1）原理　中性子吸収断面積の異なる核種xと核種yを同時に原子炉で照射したとすると、核種xとyの原子数はそれぞれ中性子を吸収することによって減少する。しかも減少の割合はそれぞれの吸収断面積に依存して異なる。

今、核種x、yの照射前の原子数比（N_{x0}/N_{y0}）をR_0とし、照射後の原子数比（N_x/N_y）をRとすれば、Rは次の式で表わされる。

$$R = R_0 e^{\phi t(\sigma_y - \sigma_x)} \qquad (1)$$

但し、ϕt：中性子フルエンス，　σ：中性子吸収断面積

故に、中性子フルエンスは

$$\phi t = \ln(R/R_0)/(\sigma_y - \sigma_x) \qquad (2)$$

放射化法では放射化量から平均中性子束を算出し、この中性子束と照射時間の積で中性子フルエンスを求める。このため、正確な照射歴と被反応核数の絶対量、および生成した放射能の絶対測定は中性子フルエンスを求めるために必ず必要である。これに対して本法では式(2)から明らかなように、同位体比の変化率さえ実測すれば吸収断面積の値を用いて、中性子フルエンスを直接算出できる。

中性子エネルギーと中性子束の時間的変動を考慮すると同位体比変化（R/R_0）は次の式で表わされる

$$\ln(R/R_0) = \int_0^t \int_0^{E_\infty} \phi(E,t)\{\sigma_y(E) - \sigma_x(E)\}\,dE\,dt \qquad (3)$$

熱中性子炉においては通常、中性子スペクトルを三領域に区分し、それぞれに一定の仮定を設定して表現する。この表現法に従がって式(3)を書きかえると、熱中性子フルエンス$\bar{\phi}_{th}t$は

$$\bar{\phi}_{th}t = \ln(R/R_0)/\Sigma_{th}(1 + \phi_\alpha\Sigma_\alpha + \phi_\beta\Sigma_\beta) \qquad (4)$$

ここで　$\Sigma_{th} = \bar{\sigma}_{thy} - \bar{\sigma}_{thx}$，$\Sigma_\alpha = (I_y - I_x)/\Sigma_{th}$，$\Sigma_\beta = (\bar{\sigma}_{fy} - \bar{\sigma}_{fx})/\Sigma_{th}$

$\phi_\alpha = \bar{\phi}_{epi}/\bar{\phi}_{th}$　，　$\phi_\beta = \phi_f/\phi_{th}$

式(4)のϕ_{th}, ϕ_α, ϕ_β は中性子スペクトルを表わし、熱中性子炉では $\phi_\alpha \leqq 0.1$, $\phi_\beta < 1$ である。Σ_{th}, Σ_α, Σ_β は二つの核種の中性子吸収断面積特性関係を表わしている。

熱外中性子フルエンス$\bar{\Phi}_{epi}t$は

$$\bar{\Phi}_{epi}t = \frac{\ln(R/R_0) - \bar{\Phi}_{th}t\,\Sigma_{th}(1+\phi_\beta\Sigma_\beta)}{\Sigma_\alpha \cdot \Sigma_{th}} \qquad (5)$$

となり、Σ_βが大部分の核種で10^{-3}以下であることから、熱中性子フルエンス$\bar{\Phi}_{th}t$がわかっている場合，R/R_0を測定することで、式(5)を用いて$\bar{\Phi}_{epi}t$を求めることができる。

ii) 照射試料中の不純物を利用する方法

照射試料として工業用Al材を考えると、これらのAl材中にはUとHfが共に約1 P.P.m.含有する。照射した試料からU、Hfを化学分離し、これらの元素の天然同位体比に対する変化を測定すれば、$\bar{\Phi}_{th}t$, $\bar{\Phi}_{epi}t$が求められる。

$^{235}U/^{238}U$の同位体比変化は大部分が熱中性子によって起こり、熱外中性子による寄与は3%以内である。又、$^{177}Hf/^{180}Hf$の同位体比変化は熱外中性子による寄与が大きい。

iii) 中性子フルエンスDetector

本法の原理を利用して、中性子フルエンスDetectorを作製する場合は、濃縮同位体を用いることも考えられる。濃縮同位体の使用はR/R_0の測定を容易にすると共に高精度にする。又中性子フルエンスの測定範囲を拡げることもできる。例えば、^{235}Uを濃縮したUを用いれば、照射後のU同位体比をα線スペクトロメトリーによって測定でき、測定範囲も拡がる。

iv) 平均中性子スペクトルの評価

放射化法では、多数のDetectorを同時に照射し、それぞれの放射化率の違いと放射化断面積特性から中性子スペクトルを求める方法がある。[1),2)]

放射比率の代りに、本法の多数のDetectorの同位体比変化を測定し、それぞれの吸収断面積特性を用いて、文献[1),2)]と同様の数学的解析をすれば、長期間照射した試料の平均中性子スペクトルを求め得る可能性もある。

V) 結論

同位体比変化を測定することによって中性子フルエンスを測定する方法は、感度が低いという短所を持ちながら

1) 照射歴を正確に知る必要がない。
2) 核種を選ぶ際、吸収断面積の特性のみを考えればよい。
3) 誤差発生因子が少ない。

などの長所をもつため、重照射試料の熱及び熱外中性子フルエンスを求める方法として最適である。

参考文献

1) K. Kanda, etal, J. Nucl. Sci. Tech., 2, 533, 1965
2) 近藤育郎, 他, JAERI-M-6550, 1976

3B05　海水中の微量元素の放射化分析

（甲南大理）○日下譲，辻治雄（神戸市環保研）今井佐金吾（大阪府公衛研）大森佐与子（兵庫県公害研）尾崎富生

緒言；海水中に溶存する微量元素群の分析値は，採水点および分析法の差などによって、従来より変動幅が大きい。そのような変動の生じる原因を明らかにすることは，海洋科学にとって極めて重要なことである。本報は放射化分析法によって，その微量・多元素同時・非処理法としての特色をできるだけ生かして、各所の試料を分析した結果を報告する。試料の採水は昭和50～52年度特定研究　重松班[1]によって行なわれ、それらは太平洋・印度洋および日本海に及ぶものである。われわれは既にＡＰＤＣ抽出法による前濃縮法を報告したが[2),3)]，本報では，その方法と新たに凍結乾燥試料を分析する方法とを併用して、さらに広範囲な試料について分析し、そして考察した結果について報告する。

実験；(1) 海水試料－採水後，現地でミリポアフィルター（孔径 0.45 μm）で沪過し、それにHCl（蒸留HCl 100ml～200ml／20l）を加えてpH約1.5にして、ポリエチレン瓶中に保存したものを用いた。

(2) ＡＰＤＣ抽出・放射化法－本報の詳細は既法[3)]と同じである。そしてその方法によって得られた前濃縮試料をKUR気送管（$f=1.98\times10^{13}$）により1分照射後3分おいて 2×10^{2} 秒間測定（Ａ法），1時間照射後3時間おいて 1×10^{3} 秒間測定（Ｂ法），そして水圧輸送管（$f=8.15\times10^{13}$）により10時間照射後1週間おいて 1×10^{4} 秒間測定（Ｃ法）した。すべての測定は30ccまたは45ccGe(Li)検出器によるγ線スペクトロメトリーによった。

(3) 凍結乾燥・放射化法－50mlの海水試料をテフロンビーカー中で凍結乾燥させる。さらに、120°Cで一昼夜乾燥後，残留物を秤量する。その残留物のうち海水約20ml相当分（約700mg）を石英管（6mmφ×70mmℓ）に秤取、そして封入する。これを炉心内照射設備（$f=4.7\times10^{13}$）により約80時間照射後，約2～3週間おいて開封する。0.5N HNO_3 にて溶出後，0.1Mol KBr 1ml＋0.1 Mol $KBrO_3$ 1ml を加えて加熱することを3回行なう。溶液を測定用容器に移し全容5mlにする。そして，照射後約1ヶ月をおいて 1×10^{4} 秒間γ線スペクトロメトリーする（Ｄ法）。

結果；(1) 分析元素と測定核種－Ａ法：V（^{52}V〔3.76m〕1434 keV），Mn（^{56}Mn〔2.58h〕847 keV），Cu（^{66}Cu〔5.1m〕1039 keV）。Ｂ法：Mn（同上），Zn（^{69m}Zn〔13.8h〕439 keV），Cu（^{64}Cu〔12.8h〕511 keV），U（^{239}Np〔2.35d〕278 keV）。Ｃ法：Fe（^{59}Fe〔45d〕1292 keV），Co（^{60}Co〔5.3y〕1173 keV，1332 keV），Ni（^{58}Co〔71d〕810 KeV），Zn（^{65}Zn〔245d〕1115 keV），Ag（^{110m}Ag〔253d〕885 keV），Sb（^{124}Sb〔60.3d〕1691 keV），Au（^{198}Au〔2.7d〕412 keV）。Ｄ法：Sc（^{46}Sc〔84d〕1120 keV），Cr（^{51}Cr〔27.8d〕320 keV），Fe（同上），Co（同上），Zn（同上），Rb（^{86}Rb〔19d〕1076 keV），Sr（^{85}Sr〔64d〕514 keV），Ag（^{110m}Ag〔253d〕658 keV，884 keV），Sb（同上），Cs（^{134}Cs〔2.1y〕796 keV）。

くさがゆづる。つじはるお。いまいさきんご。おおもりさよこ。おざきとみお。

(2) 分析例（μg/l 値で示す）

試料	A法			B法		C法							
	V	Mn	Cu	Zn	U	Fe	Co	Ni	Zn	Sb	Au	Sc	Cr
太平洋7	1.4	0.17	0.8	1.8		7	0.03	6	2		0.001	0.05	
太平洋8	1.3	0.30	16	11		7	0.03	5	20		0.001	0.4	
印度洋15－0	1.6	0.16	0.40	25	4.5	4	0.02	0.8	28	0.4	0.003		0.04
印度洋15－1000	1.3	0.23	0.58	59	3.7	12	0.03	1	49	0.3	0.006		0.10
印度洋15－5000	1.2	0.23	0.60	73	4.8	8	0.02	1	65	0.4	0.01	0.02	0.04
印度洋31－0	1.5	0.13	0.44	26	3.9	3	0.01	0.3	29	0.3	0.001		0.03

	D法							
	Sc	Fe	Co	Zn	Rb	Ag	Sb	Cs
太平洋7	0.007	140	0.2	6	190	0.2	1	0.3
太平洋8	0.02	180	0.2	22	200	0.2	1	0.4
印度洋15－0	0.02	140	1	60	240	0.5	0.7	0.2
印度洋15－1000	0.01	150	1	220	230	2.0	1.5	0.3
印度洋15－5000	0.02	110	1	130	240	0.5	0.35	0.3
印度洋31－0	0.02	83	1	36	230	0.3	0.36	0.2

太平洋7：昭和50年5月採水，22°00′N，152°00′E，深度10m。太平洋8：昭和50年7月採水，23°00′N，153°30′E，表面。印度洋15－0，1000，5000：昭和51年3月採水，12°01′S，93°59′E，深度－表面，937m，4881m。印度洋31－0：昭和51年3月採水，35°32′S，109°00′E，表面。

考察；(1) 海洋における遷移元素の存在状態は複雑である。(2) Cr，Fe，Coの大部分は非解離性化学種として存在している。(3) Zn，Sbの大部分は解離性化学種として存在している。(4) 海水中の遷移元素の分析値は前処理法および化学分離法の差によって大きく変動することが多い。(5) 本法によって得られた分析値が従来の文献値（Turekian，1969）と比較的良い一致性を示したものは、海域および深度によって含有量に差の少ない元素群であり、それらは、V，Rb，Sr，Sb，Cs，Uなどである。(6) 放射化分析用試料の前処理時に、不純物の混入は、その量が微量でも、分析値に大きな正誤差を生じることになるので、その防止のために細心の注意が必要である。

文献

1) 昭和50～52年度特定研究，海洋における化学物質の分析法の研究，代表者：草松慎信
2) 日下譲，他7名，日化誌，1975，(8)，P.1858～1864
3) Y. KUSAKA，etal.，J. Radioanal. Chem.，37.（1977）P.917～926

3B06

Zincon-loaded resin による天然水中の微量親銅元素の予備濃縮と中性子放射化分析

（群馬大・工）赤岩英夫、川本 博、○小倉和子、田中和彦

1、天然水中の極微量親銅元素を同時定量する目的で、中性子放射化分析における予備濃縮法について検討した。予備濃縮法については、種々の方法が報告されているが、親銅元素に対して選択性があり、中性子放射化分析に最適な方法として、演者らの研究室では、chelating agent-loaded resin を用いた濃縮、定量法[1~3]を考案した。今回は親銅元素中の銅、亜鉛の水相発色試薬として開発されたジンコン（2-Carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfo-formazylbenzene）を陰イオン交換樹脂、ダイヤイオン SA#100 に保持させた Zincon-loaded resin を用い、親銅元素群のグループ濃縮を試みた。

2、Zincon-loaded resin の調製：ジンコンを1Nアンモニア水に溶解し、分析用ダイヤイオン SA#100（OH型）を加えて1時間攪拌したのち、ろ過および水洗をして調製した。実験は、この zincon-loaded resin の 2.0×10^{-4} mole/g·resin を用いて行った。

3、予備濃縮および中性子放射化分析：渡良瀬川上流オットセイ岩付近から採取した試料水を 0.45μミリポアフィルターでろ過し、アンモニア水で pH：5.5 に調整した。この試料水を分液ロートに入れ、zincon-loaded resin 1.0 g をつめたカラム（7.0 mmφ × 30 mm、流速：1～3 ml/min）に流したのち水洗した。この樹脂を五酸化リンを入れたデシケータ中で乾燥させたのち、ポリエチレンチューブに封入した。銅(II)、亜鉛(II)、水銀(II)、コバルト(II)、ヒ素(III)、アンチモン(III)の各 50 μg、マンガン(II) 10 μg を含む溶液を同様に処理して標準試料を作成した。試料および標準試料は、原研 JRR-4、Tパイプ（中性子束：5×10^{13} n/cm²·sec）で40分間照射し、短寿命のものは、1日冷却後、Ge(Li)-1024チャンネル波高分析装置で、長寿命のものは、約1ケ月冷却後、NaI(Tl)-400チャンネル波高分析装置で γ-スペクトロメトリーにより定量した。

4、Zincon-loaded resin による金属の捕集：金属捕集時の pH の影響については、銅：pH > 3.0、亜鉛：pH > 4.0、水銀：pH > 2.0、鉛：pH > 3.3 で 100 % 捕集が可能であり、ジンコンを用いたこれら金属の比色定量の完全発色 pH（銅：pH > 5.2、亜鉛：pH > 8.5 ~9.5）と比較すると、カラム法の場合、より低pH側でキレート生成が起っていることがわかり、カラム法の特徴である多段抽出の性能が充分に発揮されているといえる。また、zincon-loaded resin の金属に対する交換容量（break through capacity）は試薬 2.0×10^{-4} mole/g·resin の濃度を用いて検討したところ、銅：0.15 meq/g、亜鉛：0.091 meq/g、水銀：0.050 meq/g であり、試薬：金属の比は、銅は 1：0.73 であり、水銀は 1：0.45 である。銅についてこれを全交換容量（overall capacity）でみると試薬と 1：1 で反応しており、カラム中での反応が化学量論的におこっていることを示している。また放射化分析の際に問題となるナトリウムの吸着は pH：2.0～7.0 の間でまったくなく、γ-スペクトロメトリーには

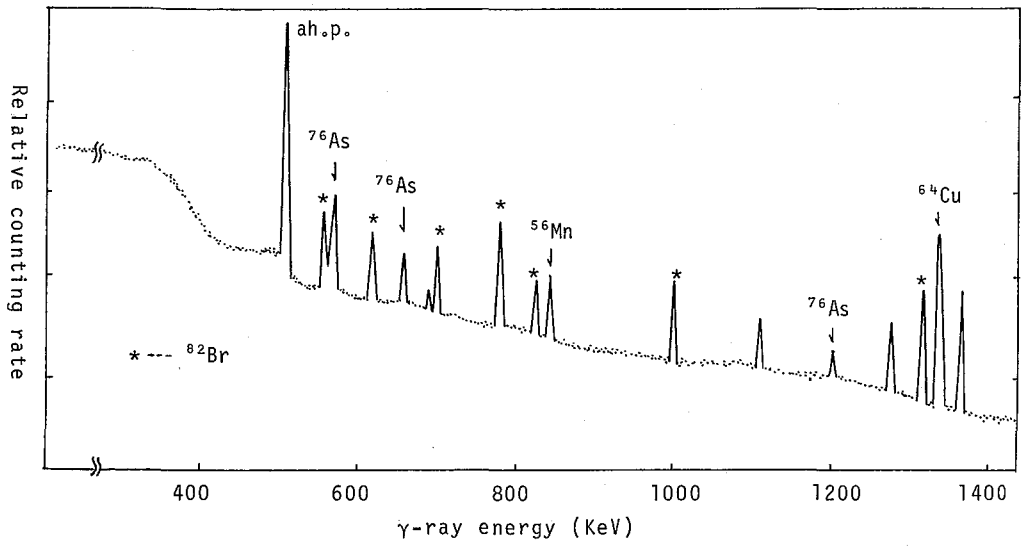


Fig. Gamma-ray spectrum of the Watarase River sample (S-1)

好都合である。実験では誤差範囲内で吸着のおそれのあるナトリウムについては、0.01 M 酢酸アンモニウムで洗浄した。

4. 分析結果 ： 1日冷却したサンプルのスペクトルは、上図に示すように ^{64}Cu (1.34 MeV) ^{56}Mn (0.847 MeV), ^{76}As (0.56, 0.66, 1.21 MeV) のピークが見られた。また、約1ヶ月冷却したものは、^{203}Hg (0.279 MeV), ^{65}Zn (1.115 MeV), ^{60}Co (1.17, 1.33 MeV) のピークがあらわれたがこのうち、Zincon-loaded resin に定量的に捕集される銅、亜鉛、水銀についてのみ定量を行った。これら3元素の定量結果を右表に示す。銅については再現性のよい結果が得られている。亜鉛については分析試料の亜鉛含量が低いこと、および検出器の分解能が悪いこともあって銅に比べて再現性はよくない。水銀については、河川水中の濃度が非常に低いことと、ピークが低エネルギー側にあってコンプトン散乱の影響を受けやすいため、試料水を2l処理したS-1でしか定量できなかった。γ-スペクトロメトリーの結果からもナトリウムの妨害は最少限に止めることができたが、臭素の複数ピークが顕著にあらわれており、この除去が今後の課題である。

Table Analytical results

	Concentration(ppb)		
	Cu	Zn	Hg
S-1	53	1.3	0.25
S-2	53	2.3	

1. H.Akaiwa et al. Chem. Lett. 1049 (1975)
2. H.Akaiwa et al. J. Radioanal. Chem. 36, 59 (1977)
3. H.Akaiwa et al. Talanta 24, 394 (1977)

3B07　新しい選択性樹脂の開発と放射性核種の分離濃縮

（神戸市環保研*・京大原子炉**）室井元雄*　今井佐金吾*　松下録治**
○小山睦夫

水溶液試料から目的のイオンを迅速に濃縮したり分離することは，放射化学のみならず一般の水溶液を取扱う研究分野では古くしてなおかつ新しい研究分野である。我々は，かねてから最も手間のかからないカラム操作が可能となることを念頭に置いて，イオンの濃縮ないしは分離のために新しい機能をもたせた高分子を作成することを試みて来た。

一つの方向は，可能なかぎり多種のイオンを定量的に捕捉することを目ざし，他の方向はイオンに選択的に作用することを強調することであろう。目下は，前者を目標として安定なジアルキルジチオカーバメイト基を高分子に導入することを試みている。

i 合成：高分子の骨格としては，水溶液に対してなじみ易いセルロースを用いた。セルロールの$-CH_2OH$をトシル化しこれにn-ブチルアミン(BUA)，ベンジルアミン(BZA)，ピペラジン(PIA)，アニリン(ANA)を反応してセルロースに結合した。それぞれのアミノセルロースは，二硫化炭素と反応させてジチオカーバメイト基を導入した。以下これらを(BUD，BZD，PID，AND)と略称する。

ジチオカーバメイトセルロースの元素分析値と対応するところの官能基の組成を表1に示す。

表I　各種ジチオカーバメイトセルロースの元素分析値と組成

樹脂	S含有量(%)	組成
BUD	5.67	$(C_4H_9NH)_{0.21}(CS_2NH_4)_{0.06}$
BZD	6.52	$(C_6H_5CH_2NH)_{0.27}(CS_2NH_4)_{0.09}$
PID	8.24	$(C_4H_{10}N_2)_{0.25}(CS_2NH_4)_{0.16}$
AND	9.30	$(C_6H_5NH)_{0.14}(CS_2NH_4)_{0.05}$

この表から明らかなようにPIAはセルロースに導入されやすく，官能基の単位セルロース当りの数が最も大きい。

ii）金属イオンに対する吸着性

Ca^{2+}，Cd^{2+}，Cr(III)，Ag^{+}，Hg^{2+}，Pb^{2+}，Cu^{2+}，As(V)，In^{3+}，Mo(VI)，Se(IV)，Se(IV)，Te(IV)，等に関して，セルロース樹脂への分配をpHの関数として測定した。これら樹脂のうち比較的機能のすぐれているPIA，PID，BUA，BUDについて概説する。

吸着能の検討は，Ca，Pbを除いてはトレーサーを用いたが，原子吸光法でも重ねて検討した場合もある。純水50 mlに目的イオンのトレーサーと担体100～1000μgを加え，樹脂50 mgを加えたのちHCl，HNO_3，$NaHCO_3$，Na_2CO_3等でpH 2～11まで10段階に調節した。

15～30分間撹拌したのちミリポアフィルターで口過し，フィルターと共に樹脂を計測管に移し，放射能を測定して吸着率を求めた。

なおこのとき，ブランクテストとして，原料であるセルローズ自身についても同様の実験を行なった。図1にはBUDについて得た各種イオンの吸着－pHの関係を示したが，酸性領域で Cr(VI)，Mo(VI)，Se(IV)，Te(IV) Sb(V) 等のイオンを吸着し，通常のジアルキルジチオカルバミン酸では錯体を形成してもあまり有機層に抽出されないイオン種が吸着捕集されることが注目される。これは，抽出法では錯形成が起ってもその錯体が有機溶媒に溶解性が少なければ抽出されないのに対しキレート樹脂では，錯形成が部分的に起れば吸着されるという機能の相違を示すものであるかも知れない。

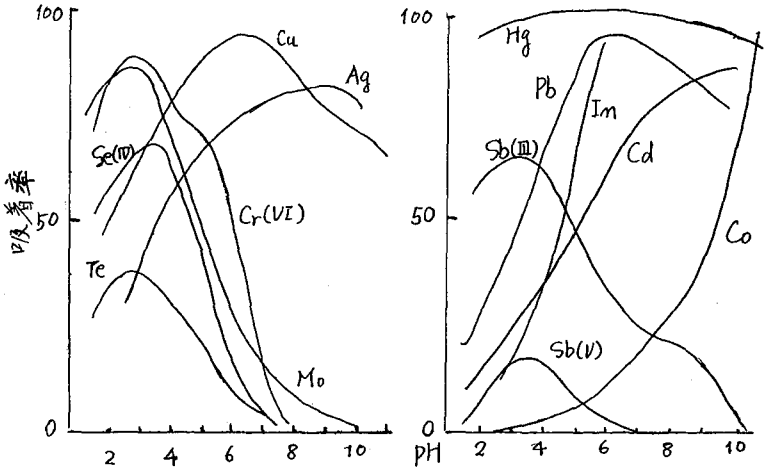


図1．BUDに対する各種イオンの吸着率とpHの関係

さらにHgはきわめて特異的に全pH領域で樹脂に吸着する。また Ca^{2+} は全てのpHで当然のことながら吸着しない。

ついで，遊離のアミンの効果とジチオカルバミン酸の効果の比較について述べる。PIAとPIDと例に考えれば，As(V)はむしろPIAに対して吸着性を持つがSe(IV)，Te(VI)に関してはジチオカーバメイト基の方が大きな吸着能を持つ。BUDとの比較ではPIAはほゞ定量的にこれらイオンを吸着する点で優れている。

Mn^{2+}，Zn^{2+} はいずれの樹脂でもセルローズとの差異は認め難いが，Cu^{2+}，Co^{2+} に対してはPIAはほゞ定量的に吸着が起る。

以上を総合すればPIDは，より多くのイオンを定量的に吸着する意味では，今回合成した樹脂の中で最も優れたものであると言えよう。その他耐酸性，耐熱性，の検討の結果や，カラム操作を行なった時の結果についても述べる予定である。

3B08　スズ(II)－強リン酸還元－活性炭吸着による岩石中の水銀の放射化分析

日本女子大　○蟻川芳子・武蔵工大原研　平井昭司

岩石中のごく微量の水銀を定量するのに、スズ(II)－強リン酸還元を利用した放射化分析を考案した。

岩石の水銀含有量はごく微量であり、さらに岩石には多種多様の元素が共存するため、非破壊放射化分析で水銀を定量するのは困難である。本法は、粉末にした岩石試料をスズ(II)－強リン酸試薬と加熱し、還元気化した水銀原子を活性炭に吸着させ、その活性炭に中性子を照射し、^{203}Hg のγ線(279 KeV)を測定するものである。比較標準試料は、試料と同じ状態であることが望ましいため、無水ケイ酸に酸化水銀をすり混ぜて調製した。尚すでに本法と同様の処理をして、活性炭に吸着した水銀原子を500℃で脱着し、無炎原子吸光測定する方法を報告した。(日本分析化学会第26年会，1977年)標準岩石試料JA-1，JB-1，JB-2，JG-1などの水銀を定量した結果、原子吸光法による定量値とほぼ一致した。

実験

1) スズ(II)－強リン酸還元－活性炭吸着

活性炭はあらかじめ、窒素気流中500℃で約30分間、から焼しておく。パイレックスガラス管(外径8mm)を約10cmに切断、洗浄後乾燥して、活性炭0.1gを詰め、両端を石英ウールでおさえておく。試料300mg程度を精秤して、図のA)の反応容器に入れ、スズ(II)－強リン酸試薬(特級リン酸1000gを250℃まで加熱して脱水、これに塩化スズ(II)2水塩30gを加えて、再び280℃まで加熱して調製)15mlを加えて、280℃に達するまで加熱、窒素気流を流量350ml/minで通しながら還元気化された水銀原子を、過塩素酸マグネシウムの脱水カラムを通して活性炭に導く。吸収管D)には、硫酸亜鉛水溶液を入れておき同時に還元されて出てくる硫化水素，セレン化水素などを吸収除去する。

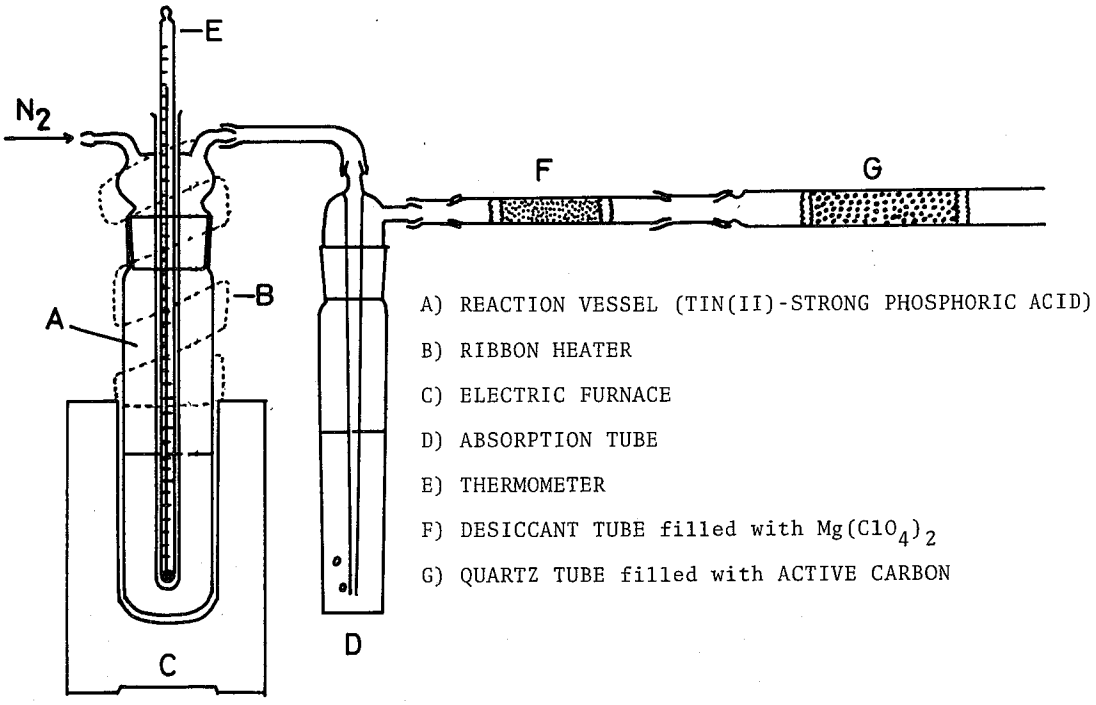
2) 比較標準試料の調製

無水ケイ酸を1000℃で約1時間、から焼きし、これに酸化水銀(II)をすり混ぜ、数回にわたり、無水ケイ酸で希釈して、3×10^{-6}g Hg(II)/1g SiO_2 の濃度に調製した。検量線作成時には、無水ケイ酸を加えて更に希釈し、SiO_2 100mg中、5×10^{-8}～3×10^{-7}g の Hg(II)を含む標準試料とした。これを1)の方法で処理し活性炭に吸着された水銀を比較標準試料とした。

3) 照射と測定

水銀原子を吸着した活性炭をポリエチレン袋に詰めてシールし、比較標準試料とともに

反応および吸着装置



武蔵工大炉の中央実験管（熱中性子束 $4\times10^{12} n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で5時間照射．冷却期間を約3週間おいたのち．$^{203}Hg$の（半減期47日）279 KeVのγ線に注目して解析を行った。Ge(Li)検出器（1332 KeVの半値巾 2.0 KeV，相対効率15%）およびマルチチャンネルアナライザーGAMAシステム（測定レンジ．0～2000 KeV：0～4000チャンネル）により解析し．測定時間は一試料7～8時間とした。

4) 検量線

水銀濃度に比例したγ線強度が得られるか否かを調べるために．2)のように調製した標準試料を用い．これをスズ(II)－強リン酸還元－活性炭吸着法で水銀原子を固定した活性炭を前記の方法で照射．測定を行い．検量線を作成した．ブランク値は無水ケイ酸のみ100mgを同様に処理して得た値で．水銀は検出されず．検量線は．0を通る直線となった。

結果

1) 岩石の水銀含有量．

まだ．数多くの試料については定量を行っていないが．標準岩石試料数個については．200～800 ppbの定量値を示した。

蟻川芳子（ありかわよしこ）・平井昭司（ひらいしょうじ）

3B09　高温減圧蒸発法による金属あるいは化合物の分離；Al材中の微量元素の挙動と放射化分析への応用

（京大炉）　○松下録治・小山睦夫
（滋賀大）　川嶋京雄

放射化分析法は多くの元素に対して高感度であるが、実際の分析試料においては、目的外の核種の強い放射能の妨害により感度が低下することが多い。この妨害の除去のため、一般には種々の化学操作を行うが、高度の分離技術を要したり、操作に時間がかかったり、あるいは放射線の被爆等の問題がある。

演者らは気化分離操作が簡単で、しかも比較的迅速であることに着目し、真空（$\sim 10^{-5}$ Torr）及び高温（500～1000°C）状態での元素あるいは化合物の挙動を調べ、放射化分析への応用を検討している。

Al材中のNa, Cd, Zn等の元素の挙動については、すでに報告した。[1] 今回はこれらを放射化分析に応用した例、およびその後明らかになった事実について報告する。

I　蒸発成分を測定する方法

1）各種Al材中のZn、Cdの分析

試料（約0.5g）はKUR水圧輸送管照射設備（$\phi_{th} = 8\times10^{13}$ n/cm²/sec）又は圧気輸送管照射設備No.2（$\phi_{th} = 2.7\times10^{13}$ n/cm²/sec）にて照射した後、試料表面を10N NaOHとdil. HNO_3にてetchingし、表面汚染を除いた。真空高温処理装置は文献1と同じ装置である。

真空高温処理（$\sim 10^{-15}$ Torr, 800°C, 60分間）によって、Cd, Znはほぼ100%気化し、電気炉の低温部へ石英管（10mmφ）中を移動して析出する。この際、速中性子による$^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$反応で生成した^{24}Naの大部分は高温部で石英管と反応する。低温部まで移動する割合は0.1%以下である。（但し、Mg含有量の大きいAl材の6061や5052の場合は90%以上低温部へ移動するので、試料容器（黒鉛）と石英管の接続部分に石英ウールを入れることによってMgをTrapした）石英管内壁の析出物は石英管のままγ線スペクトルを測定すると^{69m}Zn, ^{65}Znが検出される。測定後この析出物は濃硝酸で溶解し、その溶液を0.25M·KI-0.05M H_2SO_4溶液に調製して、Amberlite LA-1, Xylene（10vol%）でCdを抽出して、再び測定した。Cdの抽出率は99.6%以上であり、有機層に検出されるCd以外の核種は^{132}Te, ^{131}I, ^{133}Iである。

このようにして、各種Al材中のCd, Znを定量した結果を表Iに示す。

表I　各種Al材中のCd、Znの定量値（P.P.m.）

Al材 ＼ 核種	1100 L	1100 R-7	1100 R-24	1100 N	1100 S	5052 H	5052 C	6061	4-Nine N	4-Nine Y	5-Nine A	5-Nine H
^{115}Cd, 491keV	0.1	0.012	0.02	0.02		0.02	0.05	0.39				
^{65}Zn, 1115	109	-	-	37	103	45	180	45				0.06
^{69m}Zn 438	117	190	160	37	94	40	180	42	0.42	0.1	0.23	

2) Al材中のMgの分析

真空高温処理の際，試料ボート（黒鉛製）付近に石英ウールをおき、MgをTrapした。この石英ウールはKUR圧気輸送管照射設備No.2で10分間照射し，^{27}Mgの放射能量から、MgのTrap量を求めた。又，同一のAl材中のMgを原子吸光法でも分析し、その結果と本法の結果と比較した。

それぞれの分析値を表IIに示す。

表II　Al材中のMgの分析値（g/g）

分析法	本法	原子吸光法
Al材 6061	1.0×10^{-2}	1.02×10^{-2}
1100	2.2×10^{-5}	2.5×10^{-5}

表IIから明らかなように、原子吸光法による分析値と本法による分析値はよく一致した。このことは真空高温処理によって、Al材中のMgがほぼ100%気化し、Trapされていることを示している。

II　蒸発残査（未蒸発分）を利用する放射化分析法

I-1)のような処理を行ない、残ったAl材残査には^{24}Naが約1%程度残留している。しかしAl材残査の表面を10N NaOHとdil. HNO_3でetchingすることで、未処理Al材の10^{-4}以下となる。従がって、この残査のγ線スペクトルを測定することで、未処理のままの試料では検出できなかった多数の核種が検出できる。高純度Al材で新らたに検出可能となった核種は、^{56}Mn(2.58h), ^{64}Cu(12.7h), ^{72}Ga(14.1h), ^{76}As(26.4h), ^{116m}In(54m), ^{122}Sb(2.7d), ^{143}Ce(33h), ^{142}Pr(19h), ^{153}Sm(46.8h), ^{165}Dy(2.35h), ^{187}W(23.8h), ^{239}Np(2.36d)等である。

この方法を放射化分析の定量に用いるには、一連の処理によって定量しようとする不純物の損失が起こっていないかどうかを確認する必要がある。

この確認のため、同一のAl材を同時に二つ照射し、一方は未処理のままとし、一方は処理残査の表面をetchingしたものと，そのetching液にわけ，これら三つの試料のγ線スペクトルを測定した。

この結果，表IIIに示すように、蒸発およびetching操作後の試料を測定して定量可能な元素群と損失が起っているため定量が困難な元素群の有ることが明らかとなった。

表III　残査中に定量的に残留している元素と部分的に損失の起っている元素

定量的に残留	部分的に損失
Sc. Cr. Mn. Fe Co. Ga. *As *Sb Hf. Pa. Np	**Te, **I, **Ba. Eu Sn.

*わずかに蒸発するが定量値に変化なし

**核分裂生成物

真空高温処理残査の測定は、試料中の^{24}Naが除去されているため，非破壊で測定する場合に比べ，より高い精度と感度で測定することが可能であることや、照射後測定までに要する時間を短縮でき、操作が単純であるから遠隔的に分離操作が行なえる等の長所がある。

文献1）R.Matsushita, M.Koyama, Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ., 11 (in press)

3B10

高純度セレン中の塩素,臭素,ヨウ素の放射化分析

(日本分析セ・*立教原研)○野中信博. 福島浩人. 植口英雄.
浜口博. *戸村健児

1.緒言

高純度セレン中の不純物の内, セレン製造過程から混入が, 予想されまた電気, 光学等, 物性面からみて重要な元素としてハロゲンが考えられる。従来, セレン中のハロゲンの分析法には, 主に比色法が用いられてきたが, 試薬からの汚染, ならびに検出感度の点から高純度セレン中の極微量ハロゲンの分析には不適当であった。極微量元素の分析法の中で汚染, 感度などの面から放射化分析は非常にすぐれており, BALLAUX らは, 中性子照射したセレンから, ハロゲンを蒸留分離後, ハロゲン化銀として回収し, NaI(Tl), Ge(Li) 検出器を用いて塩素, 臭素, ヨウ素を測定し定量した。彼らは, NaI(Tl), Ge(Li) 検出器で測定している事, また $^{83}Se(n,\gamma\beta^-)^{83}Br$ 反応よりセレンから多量に生成する ^{83}Br (5×9keV $T_{1/2}$=2.3hr) の γ 線スペクトルの妨害のため, 各ハロゲンの検出感度は低い欠点があった。本法では, 多量に生成する ^{75}Se, ^{81}Se, ^{83}Se などの放射性核種よりハロゲンを蒸留分離後, ^{83}Br を取り除くため迅速分離法を用いて, ハロゲンを相互分離し, その後放射線に対する検出効率の高いGMカウンターを用いて測定し, 定量した。

2.実験

2-1.試料および照射

市販および種々の純度 (99.~99.999) のセレン1~2gを高純度石英製照射管に入れ, 比較標準試料とともに, 立教大学原子力研究所 TRIGA II 型炉ロータリーシング照射孔 ($1.2\times10^{12}\,n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$) で20分間照射した。

2-2.測定装置

放射化学分離して得たハロゲンのフラクションは, GM計数管 (窓厚1.9mg・cm^{-2}) で計数した。また放射化学的純度を調べるため4096チャンネル Ge(Li) 半導体検出器を用いた。

2-3.分析操作

セレンから塩素, 臭素, ヨウ素の分離法を図-1に示す。

3.結果と考察

3-1.汚染除去係数

蒸留操作において最も重要なことは, マトリックスから多量に生ずる ^{75}Se, ^{81}Se, ^{83}Se, ^{83m}Se の β 崩壊で生ずる ^{83}Br ならびに $^{76}Se(n,p)^{76}As$ 反応で生ずる ^{76}As を効率よく除去することである。特にGMカウンターで, 測定を行なう際は, これらの核種のわずかの量の汚染でも分析結果に重大な誤差を生ずることになる。蒸留の際, 放射性セレンの 10^{-2}~10^{-3}% が吸収液に混入するが, ハロゲンを硝酸銀で分離回収する際, 放射性セレンが元の 10^{-7} にまでなり汚染除去係数は, 非常に高いことがわかった。また塩素, ヨウ素フラクションでの ^{83}Br の

のなかのぶひう。ふくしまひうと。ひぐちひでお。はまぐちひろし。とむらけんじ。

除去は，四塩化炭素抽出で，約8回の抽出で十分除去することができた。最終フラクションの塩素，ヨウ素の減衰曲線を調べた結果，^{38}Cl の $T_{1/2}=37.3min$，^{128}I の $T_{1/2}=25.4min$ に一致した。

3-2.中性子の自己しゃへい

セレンの中性子放射化断面積は，30 barn と比較的大きく，自己しゃへいが予想される。これを調べるための 0.1g～1.5g のセレンを照射し生じた ^{75}Se 放射能を調べた所，この範囲内では，自己しゃへい効果は見られなかった。

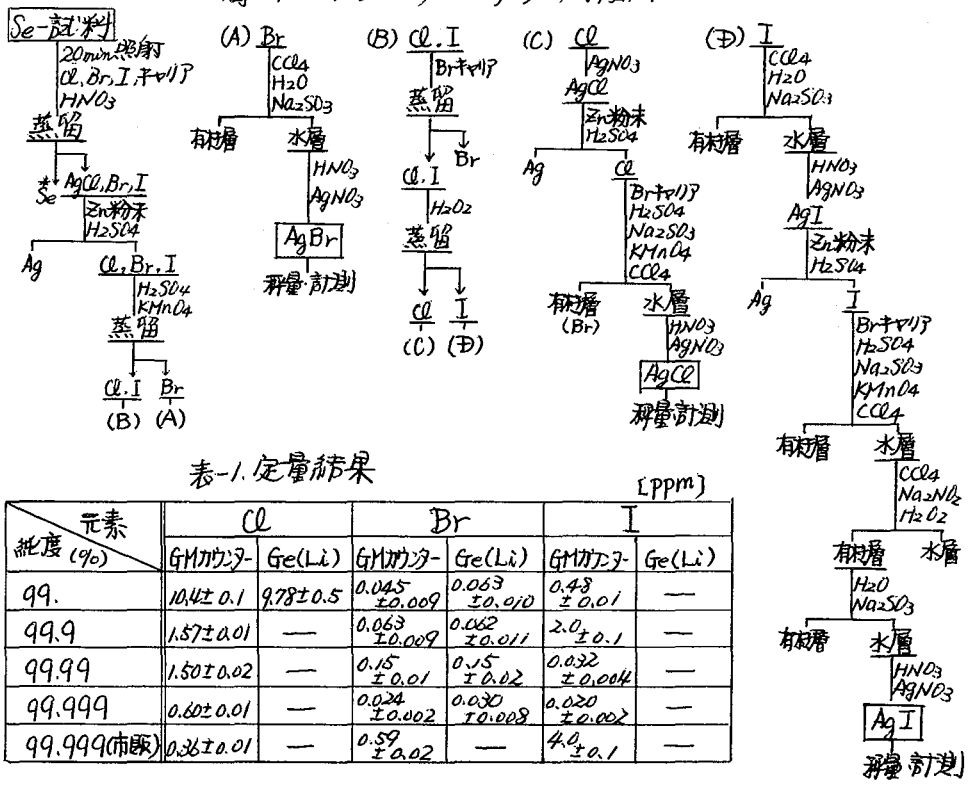
3-3.β線の自己吸収

β線をGMカウンターで測定する際には，自己吸収の補正が必要である。^{38}Cl は問題なく回収率の変動も少いため，補正を行わなかった。^{82}Br，^{128}I は回収率が20%変動すると自己吸収補正は，約5%必要になることが，明らかとなった。

3-4.分析結果

種々の純度のセレン中の塩素，臭素，ヨウ素の含有率を表－1に示す。同一試料の再現性は，満足ゆくものであった。本法による検出限界は，塩素0.003ppm，臭素0.008ppm，ヨウ素0.001ppm で Ballaux らの方法と比べて検出感度が，1桁以上向上し，また化学回収率は70%以上で分析に要した時間は，照射後1.5hr であった。

図－1 セレンからハロゲンの分離法



表－1. 定量結果

[ppm]

純度(%) ＼ 元素	Cl		Br		I	
	GMカウンター	Ge(Li)	GMカウンター	Ge(Li)	GMカウンター	Ge(Li)
99.	10.4±0.1	9.78±0.5	0.045 ±0.009	0.063 ±0.010	0.48 ±0.01	—
99.9	1.57±0.01	—	0.063 ±0.009	0.062 ±0.011	2.0 ±0.1	—
99.99	1.50±0.02	—	0.15 ±0.01	0.15 ±0.02	0.032 ±0.004	—
99.999	0.60±0.01	—	0.024 ±0.002	0.030 ±0.008	0.020 ±0.002	—
99.999(市販)	0.36±0.01	—	0.59 ±0.02	—	4.0 ±0.1	—

1). C. Ballaux, R. Dams and J. Hoste Anal. Chim. Acta 37,(1967) 164-171

3B11

前処理なしの水試料の放射化分析

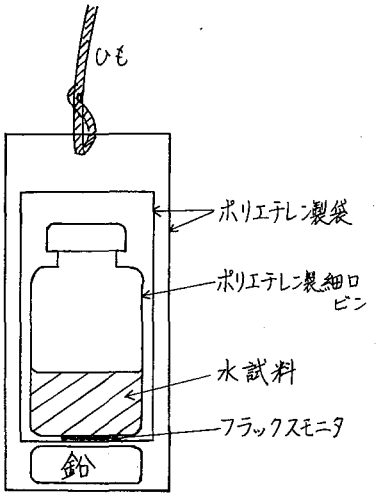
武蔵工大 原研　　平井昭司

近年、環境における微量元素の分析に放射化分析が広く利用されている。しかしながら水試料の水質分析などの利用には、いまだ多くの問題点が残されている。その問題点の一つとして、水試料の原子炉での照射に関してである。通常水試料に含まれている微量元素の量は非常にわずかであるので、大容量の試料を照射しなくてはならないのと、水試料を原子炉に入れた場合、放射線分解で酸素・水素の気体が生じて容器の破壊につながるので、一般に照射をする前にいろいろな前処理をして妨害する元素を除去したり、分析したい微量元素を濃縮し、原子炉に入れ照射している。この前処理操作を加えることは、目的分析元素の揮散、操作途中における汚染、分析の繁雑さ等により、出来ることなら操作を加えない方が良い。

本研究では、このような操作を加えないで行う言わゆる非破壊分析法で水試料を分析する方法について検討を行った。照射に用いた原子炉は、当研究所所有の比較的小型の原子炉TRIGA－Ⅱ型炉（熱出力 100 kW）で、照射場所は炉心の一番外側の照射溝（熱中性子束 $4\times10^{11}\ n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）を利用した。この照射溝は幅 6.5 cm の溝で炉心のまわりをとりまいている。

・照射方法

水試料は、予じめ洗浄した細口のポリエチレン製のビン（50 ml あるいは 100 ml）に一定量（数 10 ml）入れ、口をよく締めたのちポリエチレン製袋で密封し、その外側の底部に鉛のおもりをつけ、さらにポリエチレン製袋で封とし、その上部に吊り下げるためのヒモをつけ、照射溝に設置し一定時間照射を行った。照射後ポリエチレン袋を開封し、細口ビンに入っている水試料を広口のポリエチレン製ビンに移し、Ge（Li）検出器上に載せ、γ線の測定を行った。このような方法によると、同一照射容器に未知試料と標準試料を入れて照射する比較法を採用することができないので、未知試料・標準試料ともにフラックスモニタを添付し、フラックスの変動を補正して、未知試料を標準試料と比較した。フラックスモニタとしては、一定量の元素を口紙に添加したものを用いて、照射容器の底に貼り付け照射を行った。



ひらい　しょうじ

・フラックスの変動

短寿命核種の分析を一例として述べると、短寿命核種を分析する際に用いるフラックスモニタとしては、短寿命の中では比較的寿命の長い、^{66}Cu, ^{27}Mg, ^{56}Mn を使用した。照射は10分間行い、試料を新しい容器に移したのち、測定を行った。標準試料も未知試料と同容量になるように調整し、数点照射・測定したのちそれらの平均を基準値として全ての試料について補正を行った。そのフラックスの変動の様子を第1表に示す。

第1表　フラックスモニタによるフラックスの変動の様子

	FLUX RATIO									
	1	2	3	4	5	6	7	8		C.V.
^{27}Mg 844 keV	0.795	1.09	1.11	1.00	0.889	1.23	0.965	0.985	----	±10%
^{27}Mg 1014	0.806	1.04	1.18	0.982	0.873	1.23	0.919	0.982	----	±11%
^{66}Cu 1039	0.861	1.09	1.20	0.975	0.928	1.12	0.894	1.03	----	±9.4%
^{56}Mn 847	0.861	1.08	1.16	1.00	0.893	1.32	0.918	1.02	----	±11%
^{56}Mn 1811	0.848	1.06	1.17	1.01	0.906	1.28	0.891	1.07	----	±11%
(Average)	0.834	1.07	1.16	0.993	0.898	1.24	0.917	1.02		(n=43)
	(±4%)	(±2%)	(±3%)	(±2%)	(±2%)	(±6%)	(±3%)	(±4%)		

表の一番右側の変動係数は43回の照射におけるフラックスの変動を示すもので、照射時においては、約10%のバラツキがあることが判った。またどのγ線ピークに注目しても、数%の誤差内で一定の数値が得られるので、複数のγ線ピークでもってフラックスの補正をしなくても良いことが判った。同様な結果が中寿命核種の分析（照射2時間）、長寿命核種の分析（照射10時間～20時間）でも得られた。

・NBS水標準試料の分析

NBSのSRM-1643の水標準試料を前述した方法でいくつかの元素を分析した例を、第2表に示す。

第2表　水標準試料（SRM-1643）の分析結果

Element	Analysis Results				NBS Certified Value
Mg	7.5	6.9	7.9	6.9	7 μg/g
Na	10	11	10		10 μg/g
Cl	48	48	49		μg/g
Mn	28	28	29	31	29 ± 1 ng/g
V	50	51	52	50	50 ± 1 ng/g
As	55	61	62		76 ± 1 ng/g

3B12　放射化分析によるガソリン・軽油中の重金属の分析

武蔵工大 原研　平井昭司

大気汚染の要因の一つである自動車燃料すなわちガソリン・軽油の燃焼から生ずる排ガスがある。これら発生源中に含有される重金属の量を知ることは、環境対策上重要なことである。原油，重油中には多くの元素が多量に含まれているが、精製したガソリン・軽油中には非常にわずかな量の元素しか存在していない。このような試料を、前処理操作を加えずに、溶液の状態で直接原子炉内で照射し、非破壊法で定量できるかどうかについて、検討を行った。

試料は、いろいろのメーカーのガソリン・軽油でガソリンスタンドで市販しているものを用いた。予じめよく洗浄した細口のポリエチレン製ビン（50 ml あるいは 100 ml）に短寿命核種の分析では 30 ml，中寿命核種の分析では 40 ml，長寿命核種の分析では 50 ml 入れ、良く密封し、容器の底にフラックスモニタを貼り、鉛のおもりを付けて、当研究所の原子炉の照射溝（熱中性子束 4×10^{11} $n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で照射した。照射時間は、それぞれ 10 分間、2 時間、10 時間～20 時間で、照射後新しい広口のポリエチレン製ビンに移し変えて測定を行った。ガソリン・軽油とも揮発性に富んでいるので、重量は照射後溶液を移し変えたのち測定した。測定は 10 % 相対効率 Ge(Li)検出器とマルチチャネル波高分析器（0～4000 チャネル：0～2000 keV）を用いた。対象とする分析元素は、Mg，Mn，Cu，Cd，Sb，Ni，Hg を行った。表1にガソリン・軽油の分析の一例を示す。表から明らかなように大部分の元素が検出限界以下となっている。

表1　ガソリン・軽油の分析

Sample	Mg	Mn	Cu	Cd	Sb	Ni	Hg
L-1	< 280	< 0.059	58	< 4.7	< 0.16	< 65	< 1.2
L-2	< 280	< 0.090	< 64	< 15	< 0.23	< 56	< 0.89
L-3	< 340	< 0.089	77	< 9.9	< 0.32	< 82	< 1.2
L-4	< 270	< 0.076	< 28	< 6.5	< 1.3	< 66	< 0.92
L-5	< 310	< 0.092	23	< 12	< 0.33	< 92	< 1.3
G-1	___	< 0.16	< 94	< 13	< 0.11	< 28	0.26
G-2	___	< 0.15	< 38	< 8.6	< 0.072	< 14	0.29
G-3	___	< 0.077	< 17	< 15	< 0.14	< 33	0.70
G-4	___	0.28	< 70	< 17	< 0.33	< 30	0.35
G-5	___	< 0.12	< 59	< 11	< 0.14	< 41	0.35

Unit : ppb

ひらい　しょうじ

この結果において問題となる箇所が二，三ある．その第一が水銀の分析である．水銀の標準試料をポリエチレン製ビンに入れて照射し、新しいビンに移し変える際に、水銀がポリエチレン製ビンに付着して全部が移らないことである。そのため水銀に関しては、照射容器ごと測定,分析値を求めた。また軽油中にはイオウ分が 0.数 % 程度含まれているので、長時間照射では原子炉内で ^{32}S が ^{32}P に変換し、それにより制動放射がおこり，低エネルギ側にある ^{203}Hg のピークを検出することができなくなっている．第二の問題点として空気中の Ar による ^{41}Ar (110 min , 1294 keV) の問題がある．短寿命，中寿命核種の照射においては、かなりの量の ^{41}Ar が生成され．1294 keV 以下にあるγ線ピークとコンプトンバックグランドの下に隠してしまい、検出限界を悪くしてしまっている．図1に照射容器に空隙としてある空気の部分と生成される ^{41}Ar の量を示してある。この図から空隙部分が増えると ^{41}Ar 量も増えることが判る。また照射後容器を移し変えたのち、O_2 ガスを通じてから密封し測定を行なうと．^{41}Ar が減じることが明らかとなり、^{41}Ar の量として数百分の1程度減少した．^{56}Mn の 846 keV の検出限界として約5倍の向上がみられた．
表2には、何も処理しないで分析したものと、O_2 ガスを通じて ^{41}Ar を追い出して分析した結果を示す。

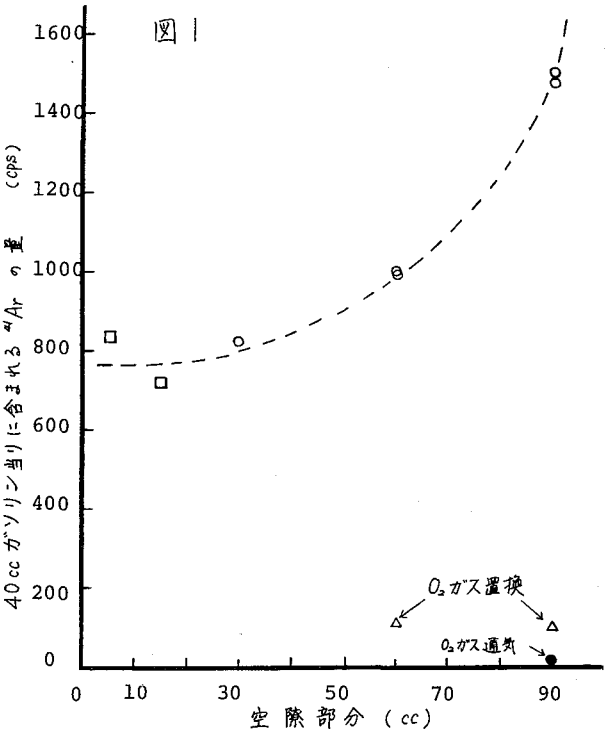


表2　照射後 酸素ガスを通気して測定した分析結果

	L-a	L-b	L-c	L-d	G-a	G-b
^{56}Mn 847 keV	0.096	<0.025			0.021	0.044
	[<0.089	<0.093	<0.089	<0.56	<0.11	<0.094]
^{64}Cu 1345	19	<4.4				<26
	[<33	<20	<31	54	<85	<44]
^{27}Mg 844	<170	<170	<110	<14	<60	
	[<280	<300	<320	<280]		
^{56}Mn 847	<0.51	<0.54	<0.38	<0.44	<0.19	
^{66}Cu 1039	45	12	<9.6	51	<3.6	

[　] : 酸素ガスを通気しないで測定した結果　　Unit : ppb

3B13　須恵器の放射化分析（オ6報）　地域の特性（2）

○三辻利一，円尾好宏，岡本久美子，西岡淑江（奈教大）
小山睦夫（京大・原子炉）

1）演者らは、昨年の本討論会で、放射化分析法により、比較的、離れた地域間の相互識別を試みた。その結果、宮城県地方の須恵器は、他地域のものに比較して、KとLaの含有量が少なく、愛知、岐阜県地方のものには、NaとFeが少ないという地域特性があることが判った。しかしながら、須恵器の窯跡は、全国各地の良質の粘土の産出地帯に多数あり、もっと、きめ細かく相互識別出来る因子を見つけておく必要がある。そこで、今回は、短時間照射によって定量したMn, Na, Kの3元素について、これらが地域の特性を示す因子になり得るか、否かを詳しく検討した。

2）全国各地の窯跡から出土した須恵器片、約600点余を、京大原子炉，Pn-1（熱中性子束：1.9×10^{13} /cm²·sec）で、10分間照射した。γ線スペクトル計測後のデータ処理は手で計算し、Mn, Na, Kを定量した。また、0時間における、Mn, Na, Kの放射能を計算し、これから、Na/K, Mn/Na等の比を求めた。今回は、主として、この比を用いてデータ解

窯名	所在県	Na/K	全国平均値よりの判定	窯名	所在県	Na/K	全国平均値よりの判定
五所川原	青森	25.1	+	TG-65	大阪	14.7	−
荒沢1号	山形	8.1	−	TG-32	〃	14.0	−
城輪1号	〃	15.4	−	TG-22	〃	15.0	−
願瀬1号	〃	11.7	−	ON-57	〃	13.7	−
泉谷地2号	〃	10.6	−	砂羅谷	和歌山	38.0	+
日ノ出山1号	宮城	45.0	+	風呂谷1号	〃	28.8	+
日ノ出山2号	〃	49.4	+	風呂谷2号	〃	20.3	+
大連寺	〃	48.1	+	陵南町群	香川	10以下	−
かぶと塚	埼玉	39.8	+	釜谷3号	〃	10.6	−
鷲津小松庭	静岡	19.6	+	芝端窯	〃	14.5	−
東窯子	〃	11.7	−	新改大法寺	〃	22.3	+
北早稲川	〃	20.0	+	入田	徳島	20.8	+
猿投一帯	愛知	7.1	−	奥更谷	岡山	10.7	−
稲田山1号	岐阜	3.9	−	美風1号	〃	10.7	−
稲田山2号	〃	4.3	−	黒土窯	〃	11.3	−
稲田山8号	〃	4.2	−	禅尻	山口	5.2	−
稲田山9号	〃	5.7	−	末田	山口	8.9	−
久居3号	三重	5.3	−	松山	〃	13.8	−
浅川1号	石川	22.9	+	殿敷1号	〃	9.5	−
浅川2号	〃	21.3	+	馬畑	島根	25.6	+
辰口1号	〃	8.5	−	門生	〃	24.7	+
戸津1号	〃	11.0	−	埴見	鳥取	23.3	+
和気1号	〃	10.2	−	六住谷	〃	31.5	+
山十楽	福井	21.6	+	福地	〃	32.9	+
城ノ谷	〃	8.8	−	上平田2号	福岡	24.7	+
南郷B	滋賀	13.8	−	天観寺	〃	29.2	+
瀬田山神	〃	2.4	−	ドギバ	〃	34.1	+
				古門3号	〃	8.4	−

みつじ　としかず，まるお　よしひろ，おかもと　くみこ，にしおか　よしえ
こやま　むつお

析を行った。

3）各地の須恵器の個々の元素の含有量の相異は、せいぜい、10倍止まりであり、かつ、一地域のばらつきが、ある程度あるところから、含有量だけで、直接、全国の地域間の識別を期待するのは無理であり、既年、報告したように、ごく一部の地域に限られる。そのため、今回は、Na／Kのような比をとることにした。相乗効果を期待したからである。たとえば、愛知・岐阜地方の須恵器は、Naが少なく、Kは多い。逆に、宮城地方のものは、Naが多く、Kが少ない。このような場合には、相乗効果によって、Na／Kは明確に相異する。各地の代表的窯出土須恵器片の（Na／K）の平均値を前頁の表に示してある。同時に、全国平均値（約1％）からみた各地の窯の$\overline{Na/K}$の大小を判定した。また、これらの結果を日本地図上にプロットして、下に図示してある。各点は一基の窯を表わしているが、大阪陶と猿投は、各々、14基、22基の窯を含むことを表示してある。これらの窯は、全部、全国平均以下の$\overline{Na/K}$値を示したので一括した。この図を見ると、$\overline{Na/K}$分布は出鱈目な配置をしているのではなく、一部を除いて、まとまった配置をしており、とくに、山陰と山陽、庄内と陸前は、各々、対照的であることが判る。また、大阪陶を含めて、瀬戸内一帯は、$\overline{Na/K}$値が小さいことも判る。これらの結果から、Na／Kは地域の特性を表わす一因子になり得ると考えられる。また、この因子は、粘土の焼成によって変化するものではなく、使用粘土の特性であると考えられ、したがって、粘土産出地の特性を表示している可能性が大きい。次に、産地分析を行う上に、有効な結論を下にまとめる。

① 愛知・岐阜の Na／K 値は特異的であり、他地域からの識別は容易。

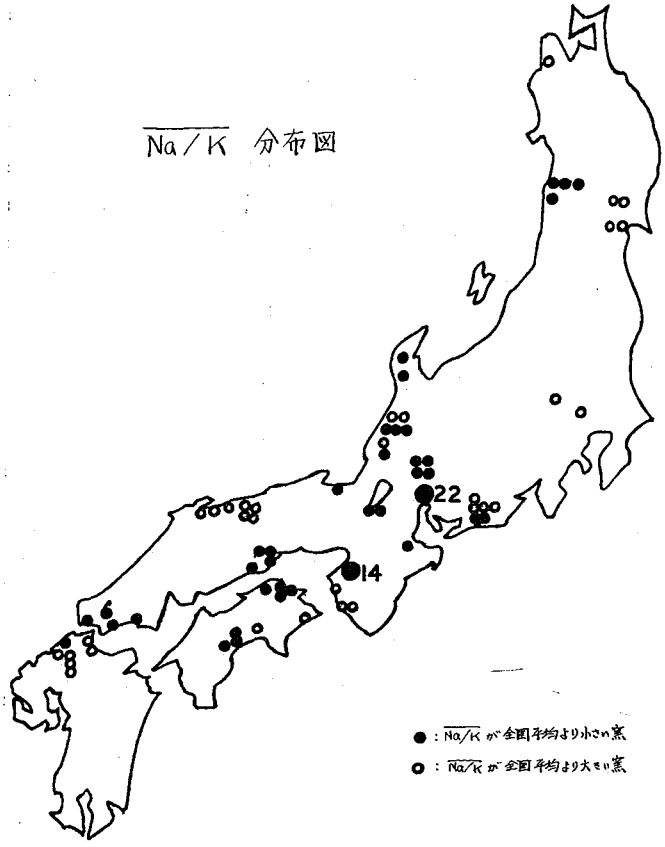
② 宮城の Na／K も特異的で、識別に使用出来る。

③ Na／K により、山陰と山陽の識別は出来る。

④ 宮城と庄内地方との識別も、Na／K によって出来る。

⑤ 大阪陶に関しては、和歌山、山陰、北九州との識別は可能である。

⑥ 瀬戸内はよく似ている。



3B14

放射化分析による生体試料の灰化における元素損失の評価

（名工試）○河島達郎・甲田善生
（京教大）　山本俊夫

1、生体試料の分析に際して試料溶解の簡易化と濃縮などを目的として乾式灰化処理をすることが多い。このとき灰化により一部元素の損失が報告されている。灰化による元素損失の判定は、一般に存在する元素量が微量なために多くの困難があり、放射性同位体の実用化によって測定の困難性は解消されたが、利用できる元素に限界があり、また放射能汚染や危険性などの点で問題がある。さらに重大な点は無機塩の添加による方法では、試料中の目的元素と添加元素の化学種が同一でないために、灰化過程における元素の挙動が同一かどうか疑問視される点であろう。この点乾燥試料と灰化試料を直接に放射化分析する方法は、上記の欠点もなく有効に元素損失の評価ができる。演者らはさきに灰化試料を用いた海藻の放射化分析をおこなったが、その結果を評価するにあたって灰化による元素の損失について、概略の知見をうるために本実験を試みた。

2、試料は褐藻類あらめおよびよれもく、顕花植物あまも、海産魚にぼし（市販品）、陸上植物はまゆうの葉の5種類。乾燥試料は液体窒素中で30秒間衝撃粉砕したものを用い、また之を灰化用の試料とした。低温灰化は2チャンバーの低温灰化装置により、高周波電力100Wで100ml/minの酸素を供給しながら50～160hrをかけておこなった。高温灰化は電気炉でゆっくり昇温させ500°Cで6hr灰化し、さらに一夜電気炉中で放冷した。放射化はKUR、Pu-3にて1分および60分照射（ϕ_{th}：2.34×10^{13} n/cm²・sec）した。1分照射した試料はただちに50cc Ge(Li)-1KPHAで測定し、60分照射した試料は63cc井戸型Ge(Li)-2KPHAシステムで繰り返し測定し、それぞれ同時照射した標準試料（NBSの1571、1577、1632、1633を使用）と比較定量した。

3、結果の一部を表2に示した。低温灰化がきわめて有効とみなされるのはAs、Seであり、一方低温灰化でも元素損失の大きいのはI、Au、Hgであるが若干の例外もある。またCl、Cr、Brなどは生体の種別によってかなり違った現象がみられ、一様な態様を示さなかった。高温灰化ではCr、As、Se、I、Au、Hgが大きい元素損失を示したが、Cl、Cr、Brなどは低温灰化と同様な傾向を示した。二つの灰化法を通じてハロゲン元素が最も複雑な挙動を示し、特にClとBrに目立った。得られた結果を概略的に分類すると表1のようになるが、主要無機元素のみで上記現象を解明することは困難で、生体の有機および無機構成成分の若干の差異が微妙に影響しているものと考える。その他二三の元素が一部の試料において若干の損失を認めた。

表1．生体試料中の主要元素と元素の損失

試料	主要無機元素	Cl	Cr	As	Se	Br	I	Au	Hg
あらめ	K.Na.Ca	●○	◑○	●○		●◑	○○		○○
よれもく	Ca	●●	◑○	●○	●○	◑○	◑○		◑○
あまも	Ca	●●	○○			●●			○○
にぼし	Na.Ca.Cl(P)	◑○		●○	●○	○◑			
はまゆう	K.Cl.(P)	◑◑	○○			◑○		○○	○○

○：大きい元素損失　◑：若干の損失　●：ほとんど損失なし，　左側が低温灰化、右側が高温灰化．

表2. 生体試料の灰化による元素の回収率.

	あらめ			よれもく			あまも			にぼし			はまゆう		
	D	L	H	D	L	H	D	L	H	D	L	H	D	L	H
Na(%)	2.08	100	70	0.399	90	99	0.451	99	87	2.42	93	101			
	0.11	8	5	0.022	7	8	0.025	8	7	0.13	7	8			
Cl(%)	0.58	99	34	0.22	91	136	0.12	91	95	3.7	75	50	1.9	75	84
	0.06	13	5	0.02	14	19	0.02	20	20	0.4	12	8	0.2	11	13
Ca(%)	1.32	100	99	2.51	91	101	1.72	93	102	3.18	109	108	0.616	102	99
	0.06	6	6	0.11	6	6	0.07	5	5	0.17	7	7	0.051	10	10
Cr	1.38	83	20	6.92	91	44	2.40	95	58				3.23	93	106
	0.07	6	3	0.34	6	3	0.21	11	7				0.15	6	7
Mn				22.8	96	93	267	98	94						
				3.6	21	33	10	5	6						
Fe	52.7	109	132	665	104	105	150	100	113	277	104	99	130	102	105
	2.7	9	8	20	4	4	10	9	9	9	4	4	5	5	5
Co	0.70	90	91	0.28	121	93	3.72	99	96	0.15	120	173	0.16	88	75
	0.02	3	3	0.01	6	5	0.07	3	3	0.03	25	35	0.01	8	8
Zn	139	97	150	67.7	94	110	1090	98	97	104	94	93	66.3	99	101
	11	11	17	5.6	11	13	90	12	11	8	10	10	5.3	11	11
As	56	89	59	19	100	53				8.7	95	30			
	7	15	10	2	15	8				2.0	29	15			
Se				0.21	95	52				1.3	100	9			
				0.03	20	12				0.1	22	2			
Br	224	89	67	107	67	36	32.8	123	107	110	31	61	295	85	101
	20	11	9	10	9	5	3.1	16	14	10	4	8	26	11	13
Mo													1.22	92	77
													0.04	17	15
Cd							6.6	86	80				3.6	100	89
							0.3	6	5				0.6	19	17
Sb				0.17	94	88	0.50	96	100						
				0.04	28	24	0.08	24	21						
I	760	51	45	38	87	<8									
	21	2	2	3	12										
Au(PPb)													0.58	53	50
													0.03	4	4
Hg	0.27	20	5	0.037	86	51	0.048	29	<20				0.092	22	3
	0.03	4	1	0.009	34	17	0.017	20					0.018	6	2

D：乾燥体　L：低温灰化　H：高温灰化，　Dの値はppm/乾体．Lおよび Hの値は乾体換算値のD値に対する比率．　下段は標準偏差．

3B15　生体試料中のヒ素と水銀の放射化分析

城西大・薬　　丸山芳明・○長岡安子

目的　近年ヒ素や水銀による環境汚染のため、生体試料中の微量なヒ素や水銀の簡単で迅速な分析方法の開発が望まれている。中性子放射化分析法は色々な生体試料中のヒ素や水銀の定量に適用されている。非破壊法は実験操作も簡単であり、多数の試料を取り扱う事ができる点から広く用いられているが、妨害放射能を減衰させるためにかなりの冷却時間を必要とする。ヒ素や水銀の含有量が低い時とか、正確な測定値が必要な場合は破壊法が好ましい。破壊法は試料の分解などの化学操作のため、かなりの分析時間を要する。この実験では、照射中の試料の放射線分解を利用した生体試料の簡単で迅速な分解方法を検討した。またL.C.Bateは水銀標準溶液をプラスチックの容器に封入して照射した場合、^{197}Hgの損失があると報告しているが、R.C.McFarlandは溶液を酸で酸性にすることで^{197}Hgの損失を防止できると報告している。そこでヒ素と水銀の標準溶液について同様の検討を行なった。これらの実験結果を用いて、実際にアサリとシガレット中のヒ素と水銀の放射化分析を行なった。

実験　（標準溶液の調製）　ヒ素の濃度が1.1μg/100μl，水銀が1.8μg/100μlの0.1,1,3,6,9,14N の硝酸標準溶液を作り、各々100μlをポリエチレンチューブに封入した。これらをTRIGA-II 型原子炉にて熱中性子束2×10^{12} n/cm²·secで5時間照射し、容器の表面をアルコールでふき、そのまま放射能を測定した。次にポリエチレン容器中の溶液を出し、容器をヒ素は硝酸、水銀は王水で洗った後、容器の放射能を測定し、容器に吸着した^{76}Asと^{197}Hgの量を求めた。

（ヒ素と水銀の分析）　試料としては東京湾の浦安と木更津で採集したアサリ、及び市販のシガレットを用いた。これらの試料を40°Cで24 時間乾燥して、その重さ（約1g）を精秤し、1M硝酸リチウム溶液（1~2ml）をしみこませてポリエチレンの袋に封入した。照射は、2×10^{12} n/cm²·secで5時間行なった。ヒ素の標準溶液としては1N 硝酸溶液を、水銀は9N 硝酸溶液を用いた。

結果　照射した試料を硝酸12mlと硫酸3mlの入ったフラスコに入れ、還流すると、約20分間で完全に透明な分解液を得ることができた。これは照射中に水の放射線分解により、できたラジカルで試料がかなり分解されるためと思われる。この方法により分解時間が短縮できることがわかったが、照射時に硝酸リチウム溶液を試料に加えるので、放射化分析の利点の一つを失うことになる。Table 1から明らかな様に、酸濃度が低い標準溶液では、^{76}Asと^{197}Hg共に損失が認められるし、ポリエチレン容器に吸着されやすい傾向がある。ヒ素と水銀の分析は、各々の担体の入った混酸に照射した試料をいれ、還流(分解)、蒸留(分離)した後計数し、定量した。Table 2,3 に分析結果を示す。アサリのヒ素の含有量が高い。

Table 1 ^{76}As and ^{197}Hg induced in standard solutions of varing acidity

Nitric acid concentration (N)	^{76}As activity (cpm)	^{76}As adsorbed in containers (%)	^{197}Hg activity (cpm)	^{197}Hg adsorbed in containers (%)
0.1	7276±86	1.2	5408±74	17.3
1	7895±89	1.3	6961±84	10.9
3	7832±89	0	9629±98	5.7
6	7751±88	0	11037±105	2.0
9	——	——	12637±113	2.1
14(conc. HNO_3)	——	——	12637±113	1.7

Table 2 Arsenic and mercury content in short-necked clams

	Sample weight* (g)	As (ppm)	Hg (ppm)
Urayasu	0.5527	18.0	0.30
	0.8772	12.4	0.29
	0.5927	24.3	0.61
	0.5326	19.6	0.81
	Average	18.6	0.50
Kisarazu	1.1273	8.3	0.02
	0.9962	18.3	0.19
	1.1812	11.6	0.45
	0.7948	8.1	0.13
	Avarage	11.6	0.20

Table 3 Arsenic and mercury content in Japanese cigarettes

Brand	Sample weight* (g)	As (ppm)	Hg (ppm)
A	0.7350	0.32	0.30
	0.7164	0.60	0.35
	0.7475	0.32	0.24
B	0.7185	0.68	0.15
	0.7254	0.62	0.32
	0.7484	0.34	——
C	0.9609	0.19	0.17
	0.9838	0.27	0.53
D	0.7209	0.63	0.06
E	0.7161	0.26	0.07
Avarage		0.42	0.24

* Dry weight

3B16　放射化分析を利用した食細胞増殖量の推定法

○孝井　稔(都立大理)，畑　俊一(中外製薬綜合研)

ある物質の生物学的な有効性を化学的な方法によって定量できない場合には，いわゆるマイクロバイオアッセイを利用することが有力な手段とされている。マイクロバイオアッセイでは，薬品を投与しないコントロール群と薬品を投与した比較群における微生物の増殖量の差を測定して使用した薬品の有効性を定量するのであるが，本研究ではマイクロバイオアッセイに中性子放射化分析を応用し生物体内における微生物の増殖量を推定する方法を試みた。

N-(2-carboxyphenyl)-4-chloroanthranilic acid disodium salt（以下CCAと略す）は，図1.示した構造式をもった化合物で，生体内では主として免疫機能調節剤として作用することが発見された。また生体内で白血球やリンパ球のようないわゆる大食細胞の増殖を促進させる作用もある。大食細胞（マクロファージ）の増殖量の推定法としてはコンゴーレッドや炭素粉末を血管内投与してその消費量を測定して増殖量を測定する方法が行なわれてきた。本研究では，マクロファージがコロイド状のAuを細胞内にとり込むことを利用し，そのAuを中性子放射化分析によって定量し，細胞の増殖量を測定した。

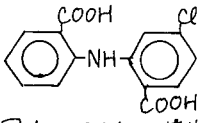


図1．CCAの構造式

<実験>　ラットはSD系の雄，体重240－270gのものを使用した。Auコロイド溶液は純水にAuとして12.632mg/mlになるように$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$を溶解し，使用時に適当な濃度に希釈した。照射試料はつぎのようにして作製した。正常ラットにCCAを経口投与し，1時間後Auコロイド溶液を腹空内あるいは静脈血管内に注入した。さらに1時間（あるいは20分間）後ラットを犠牲にし，肝臓，脾臓，血液などを採取した。肝臓重量は平均535mg，脾臓重量は平均890mgであった。コントロール群はCCAのかわりに純水1mlを経口投与した以外は全く同様に処理した。Auの分析は，試料を凍結乾燥し立教大学の原子炉の回転試料棚（熱中性子束：5×10^{11} n/sec·cm²）で6時間照射し，^{24}Naの減衰をまってGe(Li)検出器と波高分析器で411.8KeVの^{198}Auのγ線を測定して定量した。

<結果及び考察>　本実験の結果を表1及び表2に示す。Auの放射化分析の検出感度は非常によく人毛髪や臓器中の超微量のAuを検出できるのであるが，表1に示したごとく対照群の肝臓および脾臓中にはAuは検出されなかった。コントロール群とCCA 50mg/Kgを投与したCCA群とでは明らかにCCA群が高濃度のAuを含んでいた。とくに脾臓では顕著であった。脾臓のCCA群ではAu投与量の約1/4弱のAuが存在しており，この臓器はマクロファージにとって重要なものであることを示している。肝臓についても脾臓と同様のことが言える。脾臓ほどではないが肝臓もCCA群はコントロール群の約2倍のAuが集まり，CCAの効果が現われている。肝臓と脾臓中のAu検出量を比較してみると脾臓中のAu量の方が約5

倍の高濃度になっており，マクロファージが脾臓に集まっていること示すものである。血液中ではどうなるかを検討した結果を表2に示した。ここではH_2O 1mlを経口投与したコントロール群とCCAを1，10，50mg/Kg経口投与した3つの群，合計4群に1時間後Auコロイド溶液（120μg/ml）1mlを静脈血管内注入し，20分間後採血した血液1ml中のAu含量を示した。この結果より，血液ではCCA投与量とAu含量の増加率との間には明らかに比例関係があることがわかった。両者の間の相関係数を計算したところ0.716であった。しかしCCAの量が10mg/Kg以上になると，Au含量の増加傾向はゆるくなることがわかった。以上のように適当な核種を選定することにより，生体内における薬物の作用を評価する方法として中性子放射化分析を利用することができることがわかった。

最後に，本研究に貴重な御助言をしてくださった立教大学原子力研究所の戸村建児教授に感謝します。

表1．SD系ラットの脾臓と肝臓におけるコントロール群とCCA投与群との間のAu量の変化

Tissues	No. of Sample	CCA added(mg/Kg)	Au added(μg/Lead)	Au found(m.v.μg/g)	s. d.
Spleen	2	0	0	0	0
〃	4	0 (H_2O)	25	1.49	1.75
〃	4	50	25	3.92	1.16
Liver	2	0	0	0	0
〃	4	0 (H_2O)	25	0.456	0.440
〃	4	50	25	0.817	0.403

表2．SD系ラットの血液中のAu含量のCCA投与量による変化

Sample	No. of Sample	CCA added(mg/Kg)	Au added(μg/Lead)	Au found(m.v.μg/ml)	s.d.
Blood	5	0	120	0.0260	0.0096
〃	5	1	120	0.0388	0.016
〃	5	10	120	0.0628	0.0090
〃	5	50	120	0.0640	0.0087

参考文献

1). Y. OHSUGI, S. HATA, etc., N-(2-Carboxyphenyl)-4-chloroanthranilic acid disodium salt: a novel anti arthritic agent without anti-inflammatory and immunosuppressive activities. Commun, J. Pharm. Pharmac., 1977, 29, 636-7

2). Y. OHSUGI, T. NAKANO, S. HATA, etc., N-(2-Carboxyphenyl)-4-chloroanthranilic acid disodium salt: prevention of autoimmune kidney disease in NZB/NZW F1 hybrid mice

3B17

人臓器中の微量元素の分布パターンについて

（都立大理）寺井 稔 ○赤羽章子
（順天堂大医，病理）松本道男 橋本敬祐

人臓器中の元素の分布については、これまでスモン病患者の臓器中の22元素を分析した例（小林）や保存臓器中のHg, Cd, Zn, Pbを分析した例（高田），通常人の臓器中の微量成分を放射化分析によって求めた例（湯川，天野）などが報告されている。本研究は病死者の死因と脳，肝臓，腎臓，心臓および肺に含まれる微量元素との間の関係を明らかにするために行なった。

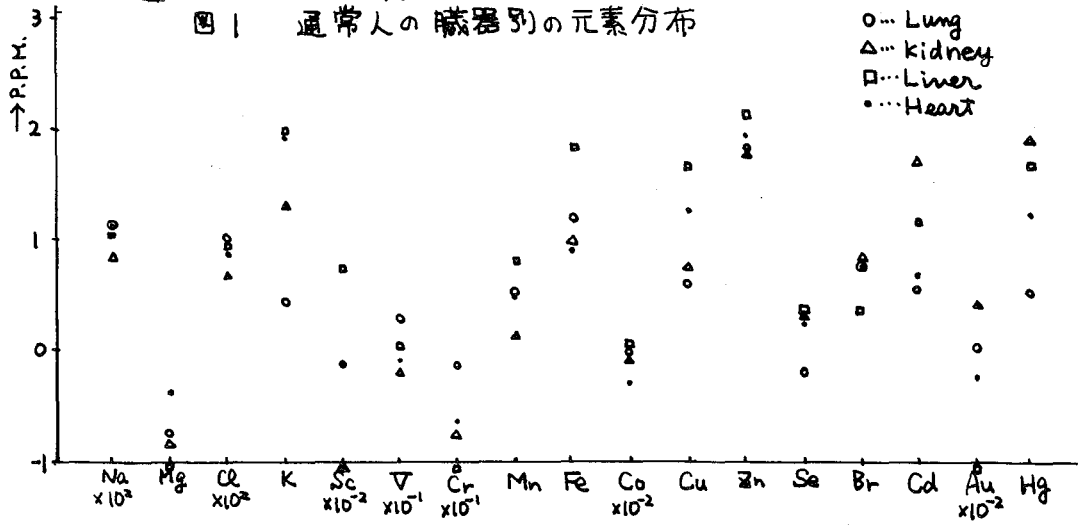
〈実験〉 試料は順天堂大学医学部病理学教室における病理解剖の際に採取した。病死者の死因は表1の通りである。採取した臓器は前記の5種である。試料は乗結乾燥後，立教大学原子力研究所の原子炉で中性子照射した。短寿命核種の場合にはRSR（5×10^{11} n/sec·cm²）で3分間照射，3分間冷却後，3分間Ge(Li)検出器と波高分析器でγ線スペクトルを測定した。長寿命核種は、同じくRSRで24時間照射し2日～5日後に3000秒間γ線スペクトルを測定した。

表1.

試料番号	年令	性別	病名
L-1	61	男	肝硬変
O-1	61	女	小脳橋延髄萎縮症
O-2	40	男	小脳橋角腫瘍
L-2	51	男	肝硬変
S-1	34	男	重度熱傷

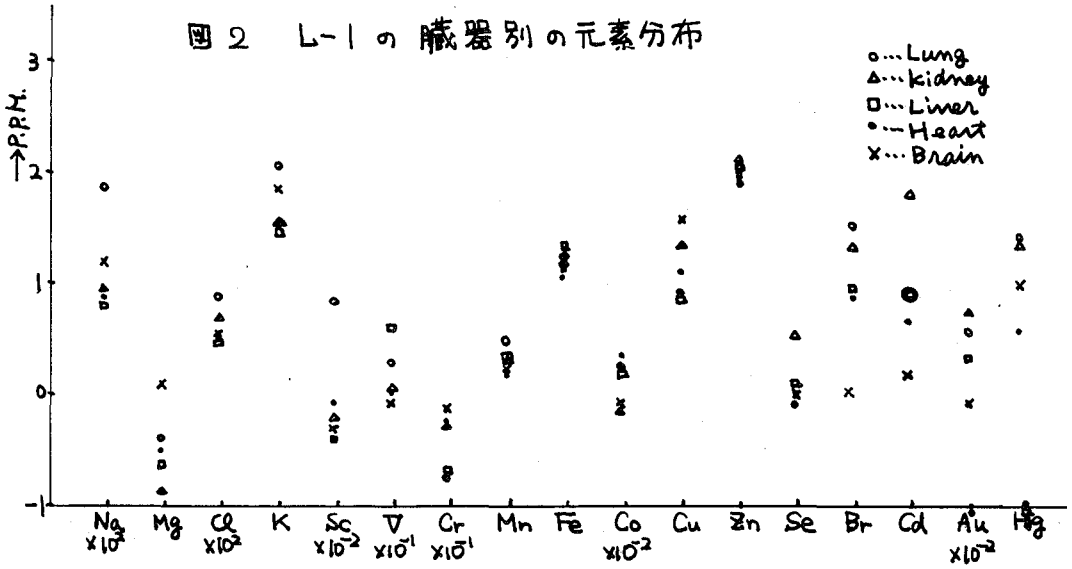
〈結果と考察〉 分析した結果の一部を図1と2に示した。図1は表1中の重度熱傷で死亡した人（通常人とする）の各臓器ごとの元素含量を表わしたものである。図中，スケー

図1 通常人の臓器別の元素分布



ルをそろえるためにNa, Clは10^{-2}を乗じた値を示し，Sc, Co, Auは10^{2}を乗じた値を示し V, Crは10を乗じた値を示している。図から明らかなようにNa, Cl, V, Co, Zn, Se, Brなどはどの臓器でも比較的似た値を示している。これに対してMg, K, Sc, Cr, Fe, Cu, Cd, Au, Hgなどは臓器間でバラツキが大きいことがわかった。しかし 心臓と肝臓のK, 腎臓と肺のCuなどバラツキが大きい中でも接近した値を示すものもある。元素の分布パターンから見るとK, V, Cdなどで臓器によって乱れるが，全般的には同じような形を示していることがわかる。生体にとって必須元素であるK, Cr, Fe, Cuなどが臓器でバラツクのは，臓器の特性とも考えられる。

図2は，肝硬変患者(L-1)の例である。図中のNa〜Seの間では肺のScがかけはなれた値



を示しているが，元素の分布パターンはよくそろっている。しかし元素別に見ると，Mn, Fe, Znでは一致した値を示しているが，Mg, K, V, Cuなどが臓器によって大きく変動している。L-1ではClに対してNaの値が高く，これは病児の毛髪中ではCl≫Naとなっていることと逆になっており，臓器中のNa/Clと毛髪中のNa/Clとが関係していることを示すのではないかと考える。L-1のBr〜Hgのパターンはなげしく乱れていることがわかる。他の患者の場合について見ると，O-1ではSc, Br, Cdの部分でパターンが乱れているが，Mg, V, Zn, Seの値は臓器間でバラツキが小さく，K, Sc, Cr, Fe, Br, Cd, Au, Hgなどはバラツキが大きい。O-2ではK, Sc, V, Cr, Cd, Auの値が臓器間で大きくバラツキ，その結果これらの元素の部分でパターンの乱れが見られる。Scはどの試料でも検出されるが，臓器によって値が大きく変動する。Cd, Hgも同様であり，個体差と考えてよいのだろうか。

以上のように分析した17種の元素のパターンを病気と関係づけることは新しい試みであり例数を重ねていけばさらに因果関係が明らかになると考える。

3B18　ガン組織及びその周辺部の微量元素の分布について

寺井　稔、○安田三春（都立大理）
松本道男、橋本敬裕（順天堂大医・病理）

〈諸言〉ガンは、今日人類の疾病の中でも重大な位置を占めているが、その発生については、依然として明確にされていない。生物体内に微量に存在し、生理学上重要な役割を演じている微量元素が、生体機能の異常や疾病にかかわりあいがあるところから、ガンの発生においても、何らかのはたらきを持つ可能性があると考えられる。微量元素、特に金属とガンの発生に関する研究は、金属を化合物の形で投与したり、組織に直接植え込んだりというような実験的研究が成されているが、本研究では、ヒトのガン組織及びその周辺部における微量元素を放射化分析により分析し、その分布を調べた。ヒトの場合、条件が複雑なため、データーの比較が困難であるが、正常な組織中微量元素の含有量と比べることにより、微量元素がガンの発生に関係しているかどうかについての指標が得られるものと考えて本研究を行った。

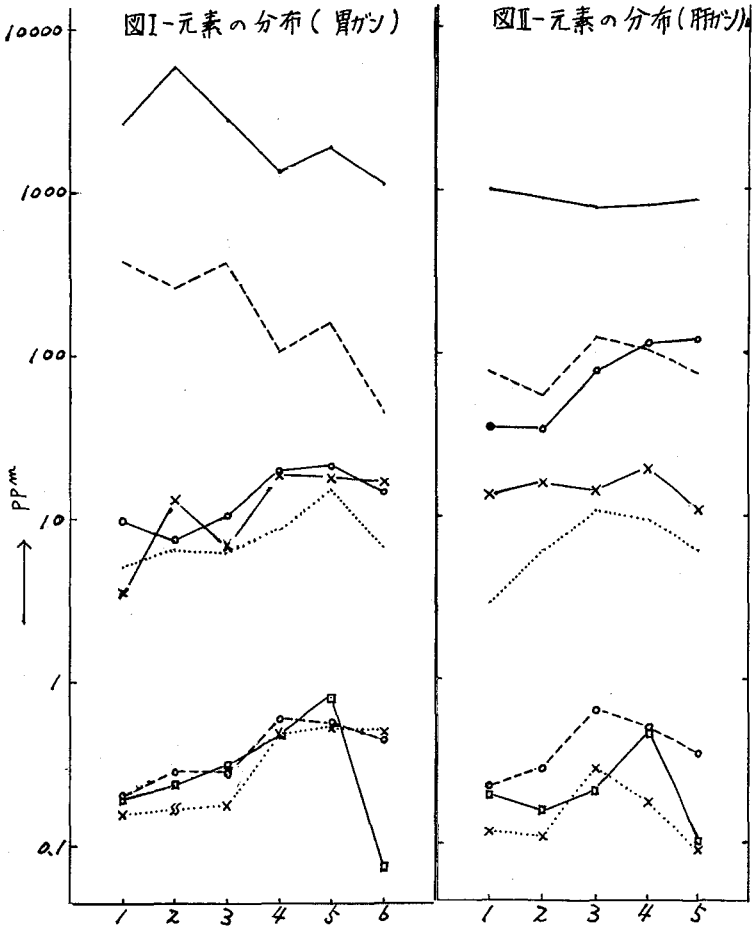
〈実験〉・試料調製：試料は、ガンが原因で死亡した患者の病理解剖に採取し、ホルマリン中に保存した臓器を使用した。臓器のガン組織を、その中心から、取り得る最も遠いところまで5mm×5mm角に切り、それをガン組織中心から周辺に向って10mm間隔に連続して切り、その直方体を一つの試料とした。ただし胃のようなものは、粘膜と筋層を一緒にしてガンの中心から5mmの巾で周辺部へと切りそれを10mm間隔に切った。試料を更に約2mmの厚さの薄片にし、ポリエチレン容器に入れ凍結乾燥した後、デシケーター中で更に乾燥した。乾燥後、精秤しポリエチレン袋に封入した。・照射及び測定：分析は非破壊法による熱中性子放射化分析を行った。照射は、試料を封入した袋を二重にして、立教大学原研TRIGA MarkⅡ型原子炉のRSR照射孔（熱中性子束5×10^{11} n/sec.cm²）で行った。照射時間は、目的核種の半減期によって、短時間照射3分間、長時間照射24時間、とした。短寿命核種は照射後、試料を封入したポリ袋の外側だけを取りかえ、3分間冷却後Ge(Li)検出器と波高分析器で3分間γ線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、50時間以上冷却後、3000秒間γ線スペクトルを測定した。

〈結果〉胃ガン、S状結腸ガン、肝臓は転移ガン、胆管ガン、肝ガン、及び肺ガン　のガン組織及びその周辺部の分析を行った。このうち、S状結腸、肝臓の転移ガンは同一患者から採り、他はそれぞれ別の患者から採ったものである。分析した元素は、Na、Mg、Al、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Br、In、およびAuである。図Ⅰに胃ガンについて、図Ⅱに肝ガンについて、その結果の一部を示した。縦軸は元素の含有量を表わし、横軸には、ガンの中心部からの距離を試料番号で示した。試料番号1の方がガンの中心部である。表Ⅰは8元素について、元素の含有量と距離との相関係数を示したものである。相関係数の絶対値の大いものが、元素の分布がガンの中心部から、周辺部に

いくにしたがって、増加、あるいは減少の傾向を強く示すことを表わし、符号が負のものが減少の傾向を表わす。胃ガンについて距離との相関を見ていくと、減少の傾向は、CaとMgがどちらも高い値を示しているが、Caについては転移ガンや肺ガンにも同じ傾向が見られる。増加の傾向はCr、Fe Sc、およびCo、が示しているが、FeがS状結腸を除くガンにおいて、同じ傾向を強く示しているのがめだつ。このように、いくつかのガンにおいて同じ傾向を示すものと、ガンの種類によって異なった傾向を示すものがある。また、図のIを見ると、Ca、Mg、Fe、Cr、Coおよび Scでは、試料3と4の間に元素の分布の差が見られる。このことから、この間に組織の変化があると考えられる。また、BrとVでは、試料1から5まで増加の傾向を示しているが、試料6でかなり減少している。このパターンは他の6つの元素とは異なっている。本研究から、ガン細胞の増殖機構と関連があるかも知れない元素が2~3発見されたが、今後例数を重ねるにしたがって、もっと明確になると考える。

表I－元素の含有量と距離との相関係数

	Br	Mg	V	Ca	Cr	Fe	Sc	Co
胃ガン	0.24	-0.87	0.26	-0.91	0.86	0.72	0.87	0.79
S状結腸ガン	0.31	0.10	0.16	0.03	0.90	-0.01	0.49	0.03
転移ガン	0.12	-0.06	-0.83	-0.86	0.27	0.90	-0.03	-0.47
胆管ガン	-0.80	-0.06	-0.39	-0.12	-0.80	0.75	-0.60	-0.30
肝ガン	0.50	-0.03	-0.32	-0.68	-0.17	0.96	0.03	0.44
肺ガン	0.81	0.89	0.67	0.57	0.67	0.95	0.84	0.42



3B19　日本人毛髪の放射化分析 ―環境調査法として―

（大阪府公衆研，甲南大理，京大原子炉，富山大薬，神女薬大，京府大，京大農，岡山理大）
○大森佐与子，辻治雄，日下譲，武内孝之，林竹男，高田興弥，小山睦夫，林禎彦，狐塚寛，志野木正樹，青木敦，片山幸士，富山毅

✿　毛髪の微量元素含有量が，環境汚染調査の指標として有用かどうかまだ明確ではない．IAEAでは，この事を明確にすべく，中性子放射化分析を用いる毛髪の分析をよびかけた．これに応じて組織されたKUR毛髪分析グループでは　全国より集めた毛髪342試料を非破壊放射化分析法による多元素同時分析をおこない，28元素を分析し得た。その概要は、今年5月のIAEAシンポジウムで報告した[1]．これら毛髪中微量元素含有量は個体差が大きく，分布範囲が大である．これは性，年令，地域，食習慣，毛処理（パーマネント，毛染など）によって変動することも考えられるので，各要因別に，元素毎の幾何平均値および濃度分布型を相互に比較し，環境汚染調査における適用性，分析試料の選択法について報告する。

✿　頭皮近く，10ヶ所以上から採髪された試料（50～100 mg）量は，アセトン―水―水―水―アセトンの順に，各10分間づつ洗浄し，風乾，秤量してポリエチレン袋につめ照射試料とした。中性子照射はKUR気送管（2×10^{13} n/cm²/sec）を，γ線スペクトロメトリーには，Ge（Li）検出器を用いた。短寿命核種を用いる方法（Al，Br，Ca，Cl，Cu，I，Mg，Mn，S，Ti，V）は，1分照射，2～3分冷却後200秒測定，中寿命核種法（As，Au，Eu，In，K，La，Na，Sm）は，60分照射，2～3日冷却後1K秒測定，長寿命核種法（Ag，Co，Cr，Fe，Hg，Sb，Sc，Se）は，さらに1ヶ月冷却後10K秒測定した。いづれの場合も，同時に照射した標準試料の放射能強度と比較して定量を行なった。

✿　表に得られた結果の一部を示す。元素毎の要因別幾何平均値を相互に比較すると，若干元素含有量に変動がみられた．Al，Clは男女とも弱年層に高値であり，Ca，K，Mg，Znは男女とも成人層に高値であり，Hgは成人男にやゝ高値の元素であった．しかしCa，Mgは毛処理によっても変動する元素である．一方毛処理によって　毛髪中微量元素含有量を高値にする元素は　Ca，Mgの他にAu，Br，Mn，Ti，Znであり，Na，Clの値は反対に低くなっている．このことは元素毎・要因別濃度分布ヒストグラムをも相互に比較してさらに明白となった．すなわち毛処理無成人女の元素毎濃度分布ヒストグラムは，弱年層男，弱年層女，成人層男のパターンと類似しているが，毛処理者のそれは，大巾にピーク位置がずれる，広い分布範囲をもつよび2，3ピークをみとめるものもあるなど異なったパターンを示した．

これらのことから，一般に生理金属は　性，年令によって影響をうけやすいが，有害となりうる元素はあまり変動しない．しかし毛処理者は，元素毎幾何平均値を異にし，濃度別分布ヒストグラムも異なっている．このことは処理した毛髪は，この処理用の試薬中の夾雑物によるのみならず，外界からの汚染物とも結合しやすい状態（たとえば，S-S架橋の不安定さ，－SH基の存在）にあるのではないかと考えられる．従って　環境汚染調査における多元素同時分析を目的とする場合，毛処理者は除外し，15才以下のいわゆる学童を対象に調査するのが好ましいと考える．

文献　1) T. Takeuchi et. al.　IAEA-SM-227/17 (1978)

表　毛髪試料の分析結果（幾何平均値，単位 ppm，（　）内は定量数）

元素	全試料 平均値	N=342 ±S.D.	男子15才以下 N=44 平均値	男子16才以上 N=113 平均値	女子16才以下 N=47 平均値	女子16才以上 無処理 N=52 平均値	女子16才以上 処理 N=86 平均値
Ag	0.278	2.1(72)	0.230 (5)	0.344 (32)	0.234 (8)	0.259 (16)	0.204 (11)
Al	10.3	1.9(341)	16.2 (43)	8.52 (113)	14.6 (47)	8.95 (52)	9.36 (86)
As	0.0840	1.9(228)	0.0910(36)	0.0968(90)	0.0753(39)	0.0585(35)	0.0847(28)
Au	0.0105	3.7(326)	0.0054(39)	0.0086(106)	0.0082(47)	0.0126(51)	0.0193(83)
Br	7.2	3.2(333)	6.18 (44)	4.58 (108)	3.68 (46)	6.67 (50)	21.2 (85)
Ca	810	2.3(341)	404 (43)	603 (113)	469 (47)	927 (52)	2050 (86)
Cd	1.22	1.9(75)	1.04 (12)	0.999 (19)	1.15 (7)	1.19 (17)	1.68 (20)
Cl	310	3.2(338)	908 (44)	431 (113)	437 (47)	204 (52)	112 (82)
Co	0.0405	2.5(313)	0.0349(38)	0.0371(105)	0.0329(41)	0.0350(45)	0.0577(84)
Cr	0.557	2.0(121)	0.507 (17)	0.671 (31)	0.568 (15)	0.611 (23)	0.460 (35)
Cu	11.4	1.6(318)	8.68 (36)	10.7 (102)	10.1 (45)	13.7 (52)	13.2 (83)
Eu	0.0025	2.3(64)	0.0028(11)	0.0026(23)	0.0022(10)	0.0021(11)	0.0028(9)
Fe	28.4	1.7(112)	29.4 (20)	29.2 (35)	28.1 (20)	26.2 (10)	27.7 (27)
Hg	3.78	1.6(342)	2.99 (44)	4.72 (113)	3.30 (47)	3.69 (52)	3.47 (86)
I	0.834	2.3(104)	0.937 (9)	0.871 (40)	0.801 (21)	0.711 (11)	0.830 (23)
K	12.3	2.5(296)	16.3 (44)	15.0 (105)	13.6 (47)	9.01 (44)	8.05 (56)
La	0.0230	1.9(154)	0.0239(23)	0.0292(53)	0.0177(27)	0.0154(18)	0.0220(33)
Mg	85.4	2.3(303)	42.6 (28)	63.5 (100)	44.3 (38)	88.9 (51)	197 (86)
Mn	0.492	2.6(327)	0.462 (40)	0.389 (107)	0.455 (43)	0.518 (52)	0.686 (85)
Na	9.36	3.5(340)	9.84 (44)	11.9 (113)	10.6 (46)	8.76 (52)	6.48 (85)
S	43500	1.1(342)	44300 (44)	42800 (113)	43300 (47)	44000 (52)	44200 (86)
Sb	0.0650	2.3(195)	0.0486(23)	0.0705(65)	0.0669(29)	0.0762(29)	0.0611(49)
Sc	0.0058	1.6(104)	0.0067(24)	0.0052(25)	0.0058(23)	0.0055(11)	0.0057(21)
Se	0.700	1.9(336)	0.744 (44)	0.744 (109)	0.881 (46)	0.679 (51)	0.605 (86)
Sm	0.0044	2.0(125)	0.0036(21)	0.0046(41)	0.0034(25)	0.0042(15)	0.0062(23)
Ti	10.1	1.8(34)	----	8.01 (2)	8.17 (5)	10.4 (6)	10.7 (21)
V	0.0540	2.1(68)	0.0526(6)	0.0719(10)	0.0631(13)	0.0462(14)	0.0488(25)
Zn	176	1.3(342)	150 (44)	170 (113)	164 (47)	186 (52)	200 (86)

3B20　人毛髪中微量成分の年代・性別による含量変化について

寺井　稔、○大野春代子（都立大理）
桜井四郎、角田文男（岩手医大医）

〈諸言〉　毛髪中の微量成分は、人体に存在する微量元素を知る一つの指標となる。これまでに、裁判化学や衛生化学などの分野や、また金属元素による環境汚染状況をチェックする上で、毛髪分析が有用な情報を与えてきた。しかし、毛髪中の微量元素の含有量は、年令や性別、生活環境、地域の違いなどによって差がある。これらの要因による差を検討することは、有用であり、本研究では、地域を限定し、住民の毛髪試料について、非破壊放射化分析法による同時多元素分析を試みた。

〈実験〉　毛髪試料は、山形県酒田市内の小学校6年生（男27名、女18名）から採取した洗滌は、アセトンおよび蒸留水を用いて、数回行ない、デシケーター中に放置して、乾燥させた。
照射：試料約0.05gを精秤し、ポリエチレン袋に封入したものを、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉RSR照射孔で照射した。短寿命核種は、3分間、長寿命核種は、24時間照射した。
測定：Ge(Li)-PHAを用いて、短寿命核種は、3分間冷却し、3分間測定、長寿命核種は、50時間以上冷却の後、3000秒間、γ線スペクトルの測定を行なった。
〈結果〉　定量できたNa, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, In, Au, Hgなど20元素について、男女別に、平均値、標準偏差、および、各元素間の相関係数を求めた。図1は、性別による含有量の違いを見るために、同じグラフに、男女の平均値をプロットしたものである。各元素の含有量は、男女共に、同じようなパターンを示したが、女性では、Na, Mg, Al, Feなどが、男性に比べて高く、Cl, Br, K, Inは、男女ほぼ同じ値を示した。逆に、男性の値が、女性のそれより高いのは、V, Cr, Hg Caなどであった。特にMgについては、差が大きかった。図2は、元素別のヒストグラムを示したものであるが、Mgについての度数分布を男女別に見ると（図2·a）、男性は、10～60ppmに多く分布しているのに対して、女性では、100ppm～600ppmの高濃度に多数分布していることがわかった。またNaについても同様の傾向が見られた。逆に、Ca（図2·b）では、女性が男性に比べて、低濃度部に多く分布していたが、Zn（図2·c）やCr（図2·d）では、対数正規分布を示しており、男性の方が、女性にくらべて、やや高濃度側にTailingしていた。性別による違いのなかったBrについては、図2·eに示すように、男女ほぼ同じ型となった。また、Hg, Vなどは、男性の方が女性より高い平均値を示したが、両者共に、濃度範囲が広いことがわかった。
　元素間相互の相関々係について、高い相関を示したものを、表Iにまとめた。男女共に

高い相関を示したのは、Ti－Al，Mg－Na、Mg－Se，Br－Caであった。これらのものは、男女共に、正の相関々係であったが、Ti－MgやMn－Mgなどは、女性においては、正の相関であるが、男性においては、負の相関を示した。Cu－Coなど、女性では相関が高く、男性においては、相関の認められなかったが、逆に、Br－Clのように、男性では相関が認められたのに、女性では認められなかったものもあった。

表1　元素間の相関係数

元素	女	男	元素	女	男
Ti－Al	0.81	0.79	Ti－Mn	0.84	0.05
Mg－Na	0.57	0.93	Mn－Mg	0.58	-0.36
Mg－Se	0.81	0.62	Br－Cl	0.18	-0.93
Br－Ca	0.54	0.63	Zn－Sc	-0.06	-0.80
Cu－Co	0.99	-0.03	Se－Sc	0.12	0.73
Mn－Na	0.98	0.35	Cu－Hg	0.33	0.70
Mg－Cu	0.97	-0.17	Sc－Co	-0.05	0.68
Ti－Mg	0.93	-0.44	Al－Ca	-0.11	-0.66

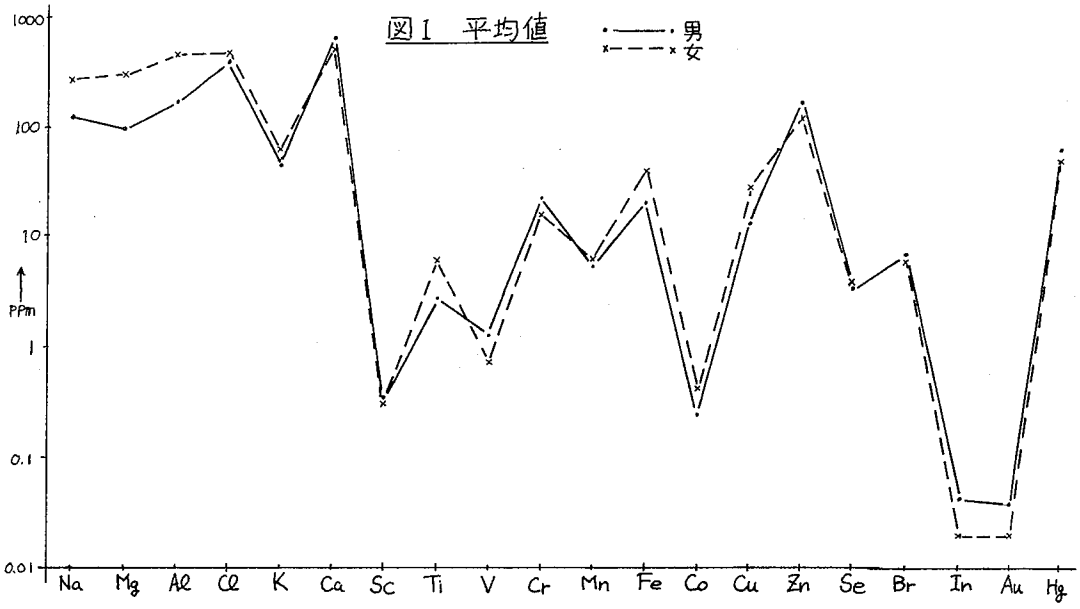
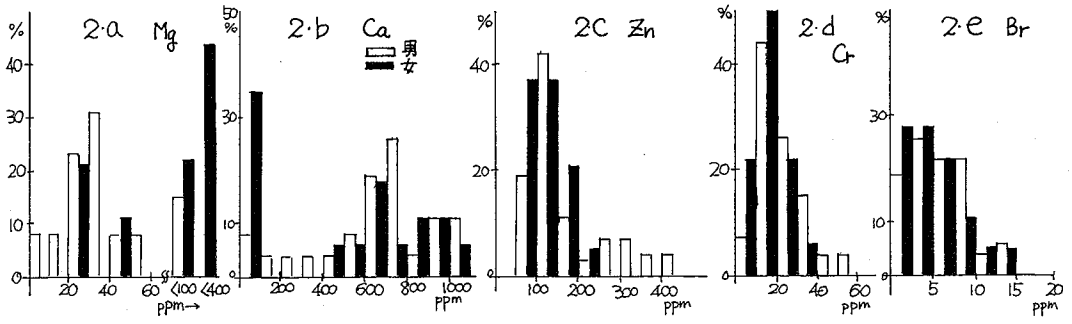



図2　元素別ヒストグラム