2A01　高純度キュリウム-242の調製と半減期測定

（原研）　○臼田重和，市川進一，岡崎修二，梅沢弘一

2A

## 1．緒言

Cm-242の崩壊データ，特に自発核分裂半減期は，使用済燃料のハンドリングあるいは非破壊測定などのため精密なデータが要求されている。使用済燃料から分離したアメリシウムはAm-242mを含み，これから生成するキュリウムをミルキングすれば高純度のCm-242が得られる。我々は，照射されたPu-U混合燃料試片から抽出したアメリシウムを用いてCm-242を製造し，α崩壊半減期を測定した。また自発核分裂の部分半減期測定法を検討している。

## 2．アメリシウムの単離精製

用いた燃料試片は，プルトニウム（2.5％）ウラン（97.5％）の混合酸化物燃料で，HALDEN炉で照射された（Burn-up 1％）ものから採取した。試片約4gを濃硝酸200mlに溶解し，このうち5mlをこの実験に用いた。

まず，超プルトニウム元素をイオン交換法を用いて分離した[1]。次に，0.5M 2-メチル乳酸溶液（pH3.55）を溶離液とし，ダイヤイオンCPK08樹脂を用いた陽イオン交換クロマトグラフィにより，アメリシウムを単離精製した。長さ290mm，内径5mmのカラムを用い，室温で流速10ml/hで使用した。精製のため，このクロマトグラフィによる分離をくりかえし，最後は陽イオン交換により溶離剤を除き塩酸溶液とした。このアメリシウムの同位体組成は，Ge(Li)検出器を用い，γ線スペクトルを測定して定めた（表1）。

## 3．Cm-242試料の調製

単離されたアメリシウムは質量数241，242，243の同位体を含み，次のような核種に壊変する。

$$^{241}\mathrm{Am}\,(433\,y.) \xrightarrow{\alpha} {}^{237}\mathrm{Np}\,(2.14\times10^{6}\,y)$$

$$^{242m}\mathrm{Am}\,(152\,y) \xrightarrow{\alpha:\,0.48\%} {}^{238}\mathrm{Np}\,(2.12\,d) \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}\mathrm{Pu}\,(87.8\,y)$$

$$^{242m}\mathrm{Am}\,(152\,y) \xrightarrow{IT:\,99+\%} {}^{242}\mathrm{Am}\,(16\,h) \xrightarrow{\beta^-:\,82.7\%} {}^{242}\mathrm{Cm}\,(163\,d)$$

$$^{242}\mathrm{Am}\,(16\,h) \xrightarrow{EC:\,17.3\%} {}^{242}\mathrm{Pu}\,(3.87\times10^{5}\,y)$$

$$^{243}\mathrm{Am}\,(7370\,y) \xrightarrow{\alpha} {}^{239}\mathrm{Np}\,(2.35\,d) \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}\mathrm{Pu}\,(2.44\times10^{4}\,y)$$

すなわち，キュリウムとしてはCm-242だけが生成する。一度精製したアメリシウムを約3ヶ月放置した後，アメリシウムの分離と全く同様な陽イオン交換クロマトグラフィによってキュリウムをミルキングした。この分離結果を図1に示す。分離を2度くりかえした後，陽イオン交換で溶離剤を除き，塩酸溶液として白金板（24mmφ，厚さ0.2mm）上にマウントした。

## 4．α崩壊半減期測定

α放射能の測定には，PRガスを用いた，独立した2基のプロポーショナルカウンターを使用した。測定にあたってはPu-238のスタンダードリースを常に測定し，カウンターの計数効率をモニターした。効率は約1％の範囲で変動していたので，

キュリウムの測定値をこのスタンダードの値を用いて補正した。α放射能の測定値は、計算プログラムFRANTIC-2[2]を用いて解析した。結果を表2に示す。比較のため文献値を表3に示す。

5. 自発核分裂半減期測定の検討

本実験の結果，約1μCiの高純度Cm-242が容易に調製できることが明らかになった。これらの試料について自発核分裂片をMica検出器を用いて測定できれば、精度のよい自発核分裂対α崩壊の比が求められる。精度のよい自発核分裂半減期の報告されているPu-242をReferenceに選び，Mica検出器による測定法を検討した。

イソプロピルアルコールを用いて，白金板に電着したPu-242ソース（0.01～0.05μCi）をつくり，Mica検出器により測定した。2～3週間Pu-242ソースと密着保存しEMica箔を常温で濃フッ酸に5時間ひたすと，100～200倍程度の光学顕微鏡でひし形のフィショントラックが観察できた。バックグランドの自発核分裂との区別は，あらかじめMica箔を濃フッ酸で約3日前処理すると、きわめて大きなトラックとなり、真のトラックとはっきり区別できる。現在Pu-242のソースを数コつくりMica検出器の効率を測定中である。

2A

図1. CmとAmのイオン交換クロマトグラム

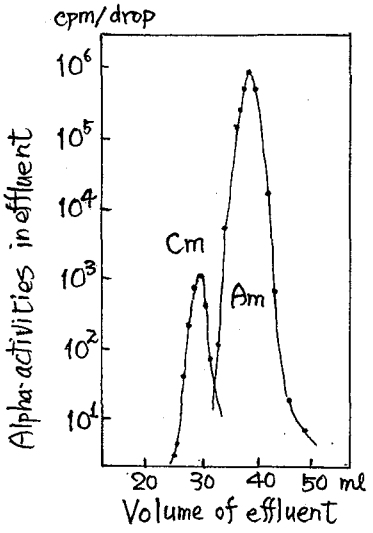



表1. アメリシウムの同位体組成

| Nuclide | Number of atoms | Atomic abundance |
|---|---|---|
| $^{241}$Am | $7.0\times10^{16}$ | 98.03 % |
| $^{242m}$Am | $1.1\times10^{14}$ | 0.15 |
| $^{243}$Am | $1.3\times10^{15}$ | 1.82 |

表2. $^{242}$Cm半減期測定結果

| Sample No. | $T_{1/2}$ (day) |
|---|---|
| 1 | 162.84 ± 0.24 |
| 2. | 163.21 ± 0.50 |
| 3 | 163.61 ± 0.22 |
| 4 | 163.20 ± 0.49 |
| 5 | 163.14 ± 0.53 |
| Mean | 163.20 |
| $\varepsilon_{int.}$ | 0.19 |
| $\varepsilon_{ext.}$ | 0.12 |

表3. 文献値との比較

| | | |
|---|---|---|
| 163.20 ± 0.19 | d. | This work |
| 162.76 ± 0.04 | d. | Ref. 3 |
| 162.46 ± 0.27 | d. | Ref. 4 |
| 163.2 ± 0.4 | d. | Ref. 5 |
| 163.1 ± 0.4 | d. | Ref. 6,3 |

文献


1) H. Natsume et al., J. Nucl. Sci. Technol. 9, 737 (1972)
2) P.C. Rogers, NYO-2303 (1962)
3) H. Diamond et al., Phy. Rev. C 15, 1034 (1977)
4) K.M. Glover et al., Nature 173, 1238 (1954)
5) W.J. Kerrigan et al., JINC 37, 641 (1975)
6) K.F. Flynn et al., Nucl. Sci. Eng. 22, 416 (1965)

2A02

# TOMA－TTA系によるNp(V)の溶媒抽出
## ―溶媒および陰イオンの影響―

(東北大・工) 井上 泰 ・ 杤山 修 ・ ○高橋 務

（緒言） Np(V)は水溶液中で広い範囲で$NpO_2^+$として安定に存在し，このイオンは有機溶媒へは非常に抽出されにくいものとして知られている。我々は昨年の本討論会において、トリオクチルメチルアンモニウム（TOMA）とTTAの協同効果を利用すればNp(V)がキシレンへ抽出されることを報告した。[1] その際問題点として残された有機希釈剤の影響および共存陰イオンの影響を検討したので報告する。

（実験） Np(V)は$^{243}Am$からミルキング[2]して得た$^{239}Np$を5価に調製[3]して用いた。TOMAはその塩化物であるドータイト製カプリコート（QCl）をそのまま各種溶媒で希釈して用いた。抽出は、ふた付試験管中で体積比を1:1として30分間振とうして行い、各相のγ放射能より分配比を算出した。水相のPHは一定量の酢酸（0.05M）に適当にアンモニアを加えて調節した。

（結果）

(1)溶媒の影響： Np(V)の分配に対するPHおよび試薬濃度の影響を，表1に示す溶媒について検討した。Np(V)の分配比の対数（logD）は、検討したどの溶媒についても、PHとともにPH 6～7まで勾配約1で上昇し，その後一定となった。すなわち，$NpO_2^+$が$T^-$（TTAの陰イオン）で電荷中和されて抽出されていることがわかる。Np(V)の分配比は、ベンゼン＞キシレン＞ニトロベンゼン＞イソペンチルアルコール＞クロロホルムの順になっているが，その差は大きくない。一方TOMAの関与数はlogDと$\log[QCl]_i$（$[QCl]_i \ll [HT]_i$）の関係より2または1となった。実験条件下ではQClの$Cl^-$は$T^-$によって水相中に追い出されるので加えたTOMAは全て$(QT)_o$として存在すると仮定すると上述の結果から，抽出種の組成は表の第4欄に示すようになる。従って分配平衡は

$$M^+ + T^- + (QT)_o = (QMT_2)_o \quad 又は \quad M^+ + T^- + 2(QT)_o = (Q_2MT_3)_o$$

で示される（$M^+ = NpO_2^+$）。もし，有機溶媒中でTOMA塩の解離がおこっている場合には、上式において$(QT)_o$は$(Q^+)_o + (T^-)_o$に，抽出種は$(Q^+)_o + (MT_2^-)_o$または$2(Q^+)_o + (MT_3^{2-})_o$とする必要がある。本実験においては$M^+$がトレーサー量であるので、抽出種の解離，非解離に関する判定は不可能である。しかしながら，TOMAのように大きな陽イオンの塩の抽出種は、陰イオンの種類にはよらず，陽イオンと有機溶媒の相互作用によって決まると考えると、Np(V)の抽出種も，QClの抽出種と類似していると考えられる。QCl自身の分配を検討した他の実験[4]から，その有機相中の種を推定した結果を表の第5欄に示すが，これからNp(V)の抽出種は，同表の最後の欄のように推定される。すなわちNp(V)は$MT_2^-$という錯イオンの形でイオン交換により抽出されていると推定され，抽出種は有機溶媒によって解離イ

いのうえ やすし ・ とちやま おさむ ・ たかはし つとむ

表1. Np(V)の分配に対する溶媒の影響

| 溶媒 | ∂logD/∂pH | ∂logD/∂logQCl | $M^+:T^-:(QT)_o$ | QClの抽出種 | 推定抽出種 |
|---|---|---|---|---|---|
| キシレン | 1 | 2 | 1:1:2 | $Q_2Cl_2$ | $QMT_2QT$ |
| ベンゼン | 1 | 2 | 1:1:2 | $Q_2Cl_2$ | $QMT_2QT$ |
| ニトロベンゼン | 0.8 | 1 | 1:1:1 | $Q^+ + Cl^-$ | $Q^+ + MT_2^-$ |
| イソペンチルアルコール | 1 | 1 | 1:1:1 | $Q^+ + Cl^-$ | $Q^+ + MT_2^-$ |
| クロロホルム | 0.8 | 1 | 1:1:1 | QCl | $QMT_2$ |

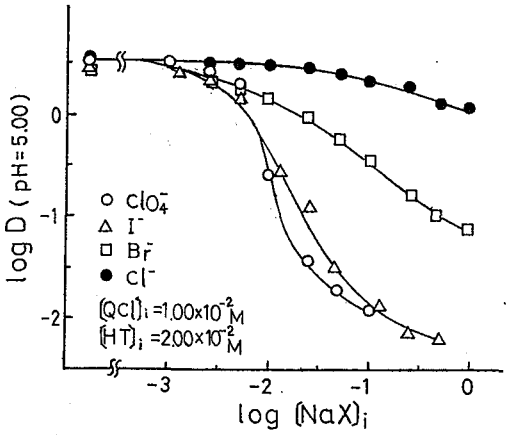



図1. クロロホルム系における陰イオンの影響

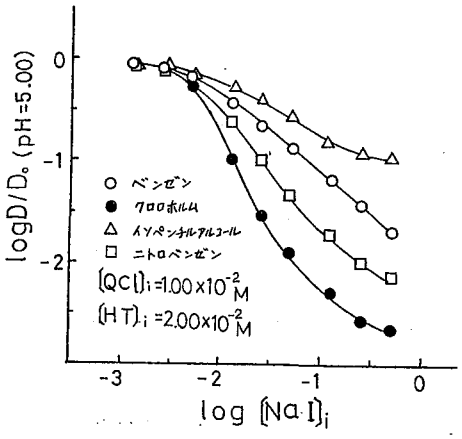



図2. 各種溶媒における$(NaI)_i$の影響

$D_o$: $(NaI)_i$ = 0の時のNp(V)の分配比

オン，イオン対，混合二量体となると思われる。

(2)陰イオンの影響： 典型的な1価の陰イオンの影響を各溶媒について検討した，その例を図1,2に示す。Np(V)の分配に対する妨害の大きさは，どの溶媒についても$ClO_4^- > I^- > Br^- > Cl^-$となり，イオンサイズの大きい程妨害は顕著である。影響は，最も大きい時には$[QCl]_i$と加えた陰イオン濃度$[X^-]$が等しくなる付近でおこるので，$(QX)_o$または$(Q^+)_o + (X^-)_o$対の形成が妨害の原因と考えられる。また陰イオンの影響の溶媒による差は図2に示すようになっており，クロロホルム＞ニトロベンゼン＞ベンゼン＞イソペンチルアルコールの順でより低濃度から妨害がはじまる。イソペンチルアルコールにおいては陰イオンによる分配比の低下は大きくないが，どの陰イオンについても同程度の妨害が見られる。以上の結果より，Np(V)の錯生成反応の研究には，キシレンおよびベンゼンが最も適していると考えられる。


1) 第22回放射化学討論会講演要旨集 P64
Y. Inoue, O. Tochiyama, I. Oda, J. Inorg. Nucl. Chem., in press.
2) C.W.Sill, Anal. Chem. 38, 802 (1966)
3) Y. Inoue, O. Tochiyama, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1443 (1977)
4) 井上泰，杤山修，日本分析化学会第28年会 (1979)

# 2A03 Np(III)の HDEHP-n-octane による抽出

（東北大金研） ○川筋伊佐務，佐藤明子，鈴木進

（緒 言）

Np(III)は水溶液中において空気中の酸素にふれさせないように密封しておけば、かなり安定に存在することが知られている。しかしながら溶媒抽出等の化学操作中において3価に保持しておくことがかなり困難なため、水溶液中におけるNp(III)の溶存状態の研究は，直接水溶液の吸収スペクトル測定による研究以外には、ほとんど行なわれていないのが現状である。

本研究においてまず最初に3価のまま溶媒抽出が可能であるかどうかを検討した。かなり高濃度の$^{237}Np$（$\sim 10^{-2}$ M/L）の過塩素酸溶液を3価に還元した後、HDEHP-n-オクタン溶液で溶媒抽出を行なった。抽出した有機相を吸収スペクトル測定用のセルに導き吸収スペクトルを測定した。その結果ほぼ3価のまま抽出できることが判明した。

（実 験）

実験装置は図1に示してある。あらかじめ脱酸素した水素ガスを2～6時間バブリングして、新らしく調製した白金黒を触媒として、$^{237}Np$を3価に還元した後、有機相を水相側へ導入して約10分間振とうして抽出した。抽出後再び有機相を吸光セル中に導入してただちに日立EPS-3型自記分光光度計で吸収スペクトル測定を行なった。その後両相を一定量づつ分取し各相のNp濃度をγ線スペクトロメトリで測定した。すなわち各相の$^{237}Np$の86.49 KeVのγ線のピーク面積を、あらかじめ濃度の決定してある$^{237}Np$の保存溶液のピーク面積と比較し濃度を決定した。この場合$^{237}Np$の娘核種である$^{233}Pa$も86.59 KeVのγ線を放出するので、別に放射化学的に純粋な$^{233}Pa$のγ線スペクトルを測定し、$^{237}Np$の86.49 KeVのピーク面積に寄与する値をさし引いた。各相の$^{237}Np$の濃度から、分配比，モル吸光係数を決定した。

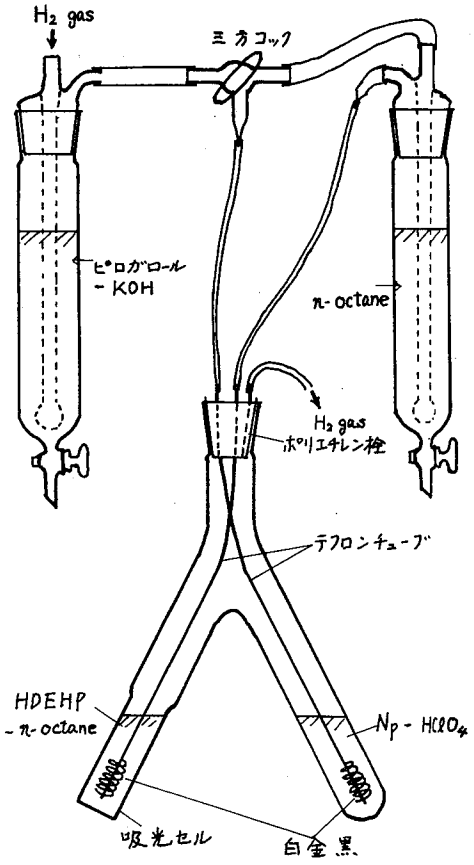



図1. 装 置

用いた$^{237}Np$は英国 The Radiochemical

Centre より購入したものを、F.L. Moore[1] の方法で精製し、保存溶液とした。その濃度はα線計数およびEDTA滴定で求めた。その結果それらの値は実験誤差範囲内でよく一致した。

HDEHPは銅塩で2度再結晶したものを用いた。

（結　果）

今回実験を行なった 0.2～1M 過塩素酸溶液中で、Np(III)は紫色を呈しており、一方Np(IV)は褐色であるので目で見て区別がつく。その還元速度は定性的にみて酸性度に依存しており、酸性度の高い程還元速度が大きい傾向を示した。

Np(III)のHDEHP錯体のn-オクタン溶液の吸収スペクトル、およびNp(IV)のそれは図2に示してある。Np(III)の溶液の色は黄褐色を呈しており、Np(IV)はわずかに緑色かかった褐色を呈していたが、目で見て判別は非常に困難だと思われた。実際得られるNp(III)の吸収スペクトルには数%程度あるいはそれ以上のNp(IV)が混入しており、時間の経過と共に5～10%/時間 の割合で増加する。分配比を求めて抽出挙動を解析する場合には抽出毎に有機相の吸収スペクトルを測定し、混入しているNp(IV)が解析に影響を与えないことを確かめなければならない。

Np(III)のHDEHP錯体のn-オクタン溶液の最も特徴的なピークは 348 nm にあり、モル吸光係数は大きすぎてその値を求めることは困難であるが 500～数1000 の間にあると思われる。その他Np(IV)になくてNp(III)のみにあるピークは 1350 nm である。一方Np(IV)の最も特徴的なピークは 700, および 735 nm である。このピークの高さによりNp(IV)の混入の割合を導出することができる。

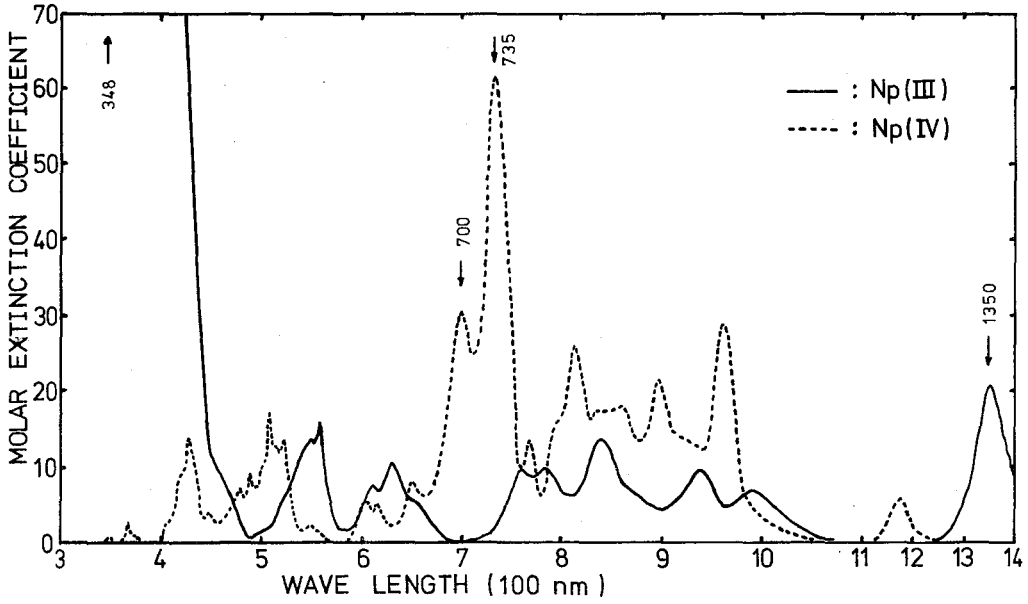



図2、Np(III)およびNp(IV)のHDEHP錯体の吸収スペクトル

（参考文献）


1). F.L. Moore, Anal. Chem., 29(6), 941 (1957).

# 2A04　水酸化ナトリウム溶液におけるNpの吸着挙動

（東北大・金研）　鈴木進・佐藤明子・○塩川佳伸

Np, PuおよびAmにはアクチニド元素の最も高い酸化状態であるⅦ価が存在し、これが塩基性溶液中で比較的安定であることが明らかにされて以来、塩基性溶液におけるアクチニド元素の挙動にも少なからぬ関心が寄せられている。しかし塩基性溶液においては溶解度が小さく、酸化状態の分布を知るために常用される吸収スペクトル法の適用が困難な場合が多い。1M水酸化ナトリウム溶液におけるNpの場合、Ⅶ価は高い溶解度と強い吸収（$\varepsilon_{410}=1.4\times10^3$, $\varepsilon_{625}=4.0\times10^2$）を有し容易に吸収スペクトルの測定が可能であるのに対してⅥ価以下の酸化状態ではスペクトルの測定を可能にする程の溶解度はない。また、塩基性溶液で特定の酸化状態を調製する場合、酸性溶液においてその酸化状態を調製しこれを塩基性とする方法がしばしば用いられている。しかし酸化還元電位のPH依存性を考慮するとこのような調製法は必ずしも正しいものではない。従って、塩基性溶液において吸収スペクトル法以外に酸化状態の確認法を確立することは重要である。本研究では、他のアクチニド元素と比較してⅦ価が最も安定でありそれ以外の低酸化状態も容易に調製し得ると考えられるNpを対象とし、吸着法を用いた水酸化ナトリウム溶液における酸化状態の確認法について検討した。

（実験）　水酸化ナトリウムの保存溶液は飽和水酸化ナトリウム溶液を$N_2$雰囲気中でテフロン製フィルタ（孔径5μm）で加圧口過し希釈して得た。Npの水酸化ナトリウム溶液はNpの希硝酸溶液に水酸化ナトリウムの保存溶液と適当な酸化還元剤を加え希釈して得た。試料溶液の炭酸イオンによる汚染やNpの空気による酸化を防ぐため必要な実験操作はすべて$N_2$又はAr雰囲気中で行なった。Npの水酸化ナトリウム溶液の取扱いはすべてガラス容器を用いたが、Npの壁面への吸着は認められなかった。なお本実験では$^{239}Np$のγ放射線をNaI(well)又はGe検出器で計測し結果を得た。

[1]　マクロ量の$^{237}Np$に関するポーラログラフィの結果[1]から水酸化ナトリウム溶液のNpには少なくともⅦ、ⅥおよびⅤ価の状態が存在することが知られているが、Ⅵ価とⅤ価の調製法は不明である。そこで酸化剤として臭素、還元剤として塩酸ヒドラジンを用いて、高酸化状態及び低酸化状態の$^{239}Np$の1M水酸化ナトリウム溶液を調製し、種々の吸着剤に対する挙動を検討したところZr(Ⅳ)の水酸化物に対して著しい差が認められた。本法ではZr(Ⅳ)を含む希硝酸溶液に過剰な濃度が1Mとなるように水酸化ナトリウム溶液を加えて、Zr(Ⅳ)の水酸化物を生成させ30分間放置する。次に$Br_2$溶液を加え、水

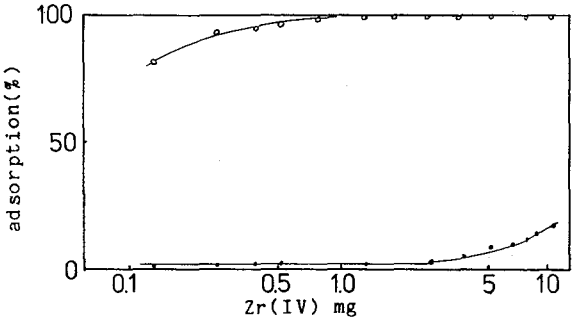



Fig.1　The dependence of the adsorption on the amount of Zr(IV).　○:Np+hydrazine, ●:Np+$Br_2$

酸イオン濃度を調節して全体で4 mlとし、15分間振とう後遠心分離して吸着率を求める。なお特に述べない限り水酸イオン濃度は1Mである。Fig.1は高酸化状態と低酸化状態にあるNpの吸着率のZr(IV)の量への依存性を示したものである。図より1～5 mgのZr(IV)に対して高酸化状態ではほとんど吸着しないが、低酸化状態では大部分吸着することが明らかである。Fig.2は吸着率の炭酸ナトリウム濃度依存性を示す。低酸化状態では$[Na_2CO_3]$ > 0.15Mで吸着率は多少減少するが、高酸化状態では変化は認められない。従って本法では、水酸化ナトリウム溶液を通常取扱う際には考慮しなければならない炭酸イオンの混入によっても妨害は少ないと考えられる。

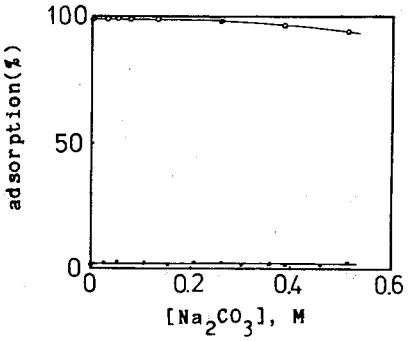



Fig.2 The dependence of the adsorption on the concentration of $Na_2CO_3$.
○:Np+hydrazine, ●:Np+$Br_2$; Zr(IV):2.6mg

[2] Np(VII)は等量のヒドラジンによって定量的にNp(VI)へ還元されることが知られているので、[2] Zr(IV)の水酸化物に吸着する酸化状態と吸着しない酸化状態を同定するため、次のような実験を行なった。1M水酸化ナトリウム中の$^{237+239}Np$の水酸化物を4時間以上オゾン酸化してNp(VII)(Np濃度は$5.38\times10^{-4}$M)を調製し、2.0～2.5 mlのNp(VII)に0.01M塩酸ヒドラジンを5～100 μl加えて一定時間放置した。各酸化状態における溶解度の差を考慮して、これを遠心分離した後、上澄液1 mlを吸着実験に用いた。Fig.3にNp(VII)に対するヒドラジンのモル比Rと吸着率との関係を示す。0.25≧R≧0の領域ではVII価とVI価が共存し、Npはほとんど吸着しない。0.5≧R≧0.25の領域ではVI価とV価が共存してRと共に吸着率は増加し、V価以下の酸化状態が存在するR≧0.5の領域では大部分吸着する。従って、Fig.3の結果はVII価とVI価とがZr(IV)の水酸化物にほとんど吸着せず、V価以下の酸化状態では大部分吸着することを示している。更に、ヒドラジンによるNpのIV価への還元速度は中性から酸性度が1M程度の溶液では非常に遅く、高酸性溶液でのみ速いことを考慮すると、Fig.3のR≧0.5の領域ではNpはV価として存在し、Zr(IV)の水酸化物に大部分吸着されるNpの酸化状態はV価であると推定される。

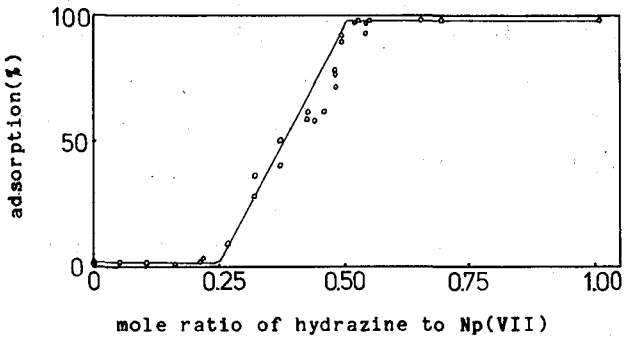



Fig.3 The titration curve of Np(VII) by hydrazine.

（文献）


(1) V.F. Peretrukhin and D.P. Alekseeva, Radiokhimiya, 16, 836 (1974)
(2) V.P. Shilov and N.N. Krot, Radiokhimiya, 11, 399 (1969)

# 2A05　Cmの塩化物および臭化物錯体の安定度定数

（東北大・金研）　○深沢哲生・川筋伊佐務・鈴木　進

## 1．緒　言

Cmは他のアクチノイド元素に比べ3価が安定であり、水溶液中で容易に酸化還元されない。従って溶液化学の対象としての興味はそれほど大きくなく、加水分解定数、種々錯体の安定度定数などの基礎的データも比較的乏しいのが現状である。

以前にHDEHPを抽出試薬とした2相分配法でCmの加水分解定数を求めようと試みたがうまくゆかなかった。これは低酸性度側でHDEHPが解離してしまい、その補正ができないことに起因する[1]。今回は高濃度領域での現象である塩化物イオンとの錯形成についての研究を試み、錯体の安定度定数を求めた。またCmと化学的性質の類似したAm、GdおよびEuについても同様に安定度定数を求めCmのそれと比較した。さらにCmの臭化物錯体の安定度定数も求めた。

## 2．実　験

トレーサ量のCmはJMTRで照射した$^{241}Am$から単離精製したもので、$^{242,243,244}Cm$の混合物である[2]。またAmは$^{241}Am$、Gdは$^{153}Gd$、Euは$^{152}Eu$をそれぞれトレーサとして使用した。トレーサはいずれも塩酸あるいは硝酸溶液を蒸発乾固させたのち、3M$HClO_4$溶液を加えて原液とした。溶媒抽出系は有機相がHDEHPのn－オクタン溶液、水相が3M Li（Cl，$ClO_4$）溶液で酸性度は0.15Mであった。HDEHPは銅塩を経由する方法[3]によって精製し、中和滴定と重量測定からほぼ純粋であることを確かめた。LiClは試薬特級品を、LiBrは三津和化学薬品製のものをそれぞれ2回再結晶して使用した。$LiClO_4$は試薬特級の$Li_2CO_3$と$HClO_4$から通常の方法で調製した。濃度はいずれも陽イオン交換後、中和滴定して決定した。分配比はNaIシンチレーションカウンタによってそれぞれの核種のγ線あるいはX線を検出して決定した。塩化物イオン濃度と分配比の値から最小自乗法によりそれぞれの錯体の第1および第2安定度定数を計算した。

## 3．結　果

塩化物錯体の存在する場合、Cmの分配比Dと塩化物イオン濃度$[Cl^-]$との関係は次式によって表わすことができる。

$$(D_0/D)-1 = \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \cdots$$

ここで$D_0$は$[Cl^-]=0$の場合の分配比、$\beta_1$および$\beta_2$はそれぞれCmの塩化物錯体の第1および第2安定度定数である（$\beta_n = [CmCl_n^{3-n}]/[Cm^{3+}]\cdot[Cl^-]^n$，$n=1,2$）。Cmの分配比の塩化物および臭化物イオン濃度依存性を図上に示す。これらのデータより重みをつけた2次の最小自乗法（0次の項は無視した。）で$\beta_1$および$\beta_2$を求めた。また$\beta_3$は計算上求めることのできないことが判った。すなわちこの実験条件では$CmCl_3$および$CmBr_3$は溶液中に存在しないと考えることができる。

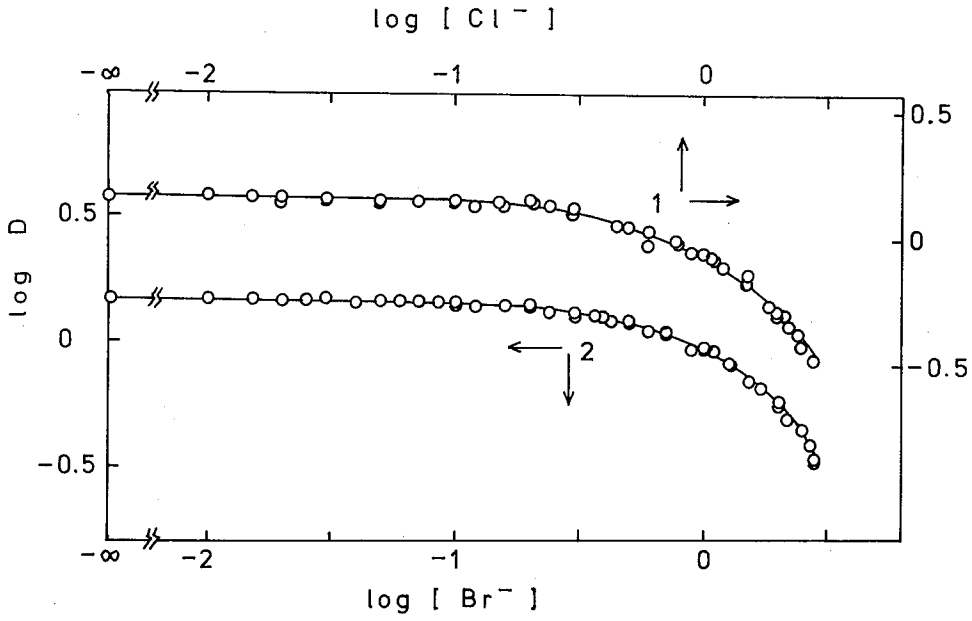



FIG 1 The dependence of the distribution ratio of Cm(III) on the concentrations of chloride ion (1) and bromide ion (2)

同様にAm，GdおよびEuの塩化物錯体についても$\beta_1$および$\beta_2$を求めて，Cmのそれと比較したところ、$\beta_1$および$\beta_2$とも誤差範囲内でほぼ同じ値を示した。Cmの臭化物錯体の安定度定数の場合、$\beta_1$については塩化物錯体のそれよりも明らかに小さい値を示した。これは塩化物イオンと臭化物イオンのイオン半径の大きさの違いから説明できるであろう。$\beta_2$については有意性のある差は生じなかった。

表1に各錯体の安定度定数の値を示す。表中において誤差は確率誤差の推定値で表わした。

| Anion | Metal | $\beta_1$ | $\beta_2$ |
|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | Cm | 0.559 ± 0.028 | 0.198 ± 0.024 |
| | Am | 0.551 ± 0.028 | 0.219 ± 0.023 |
| | Gd | 0.562 ± 0.023 | 0.212 ± 0.019 |
| | Eu | 0.524 ± 0.024 | 0.217 ± 0.020 |
| $Br^-$ | Cm | 0.427 ± 0.014 | 0.212 ± 0.011 |

TABLE 1 Stability constants of the complex ions of Cm, Am, Gd and Eu with $Cl^-$ and Cm with $Br^-$

（文　献）


1） 深沢、川筋、鈴木，第21回放射化学討論会，3B08（1977）
2） 鈴木、川筋、深沢，第20回放射化学討論会，1A11（1976）
3） D.F. Peppard et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 231 (1958)

2B01　固相コバルト(III) β-ジケトナト錯体系における原子核転換に伴う化学効果の放射線化学的研究

（東京都立大 理）
○酒井陽一，遠藤和豊，佐野博敏

1 緒言　演者らは固相における原子核変換の化学的効果（ホットアトム効果）について Co(III) β-ジケトナト錯体系を対象として研究を重ねてきた。[1] これまでに核変換原子（ホットアトム）の周囲の化学状態が，その最終的な化学形を決めるのに大きな役割を果たすことがわかってきた。例えば，$^{57}Co$ 標識 Co(III) トリスアセチルアセトナト錯体（$Co(acac)_3$）系における発光メスバウアー分光法による $^{57}Co \xrightarrow{EC} {}^{57}Fe$ 過程の研究では，① $^{57}Co(acac)_3$ 結晶，② $^{57}Co(acac)_3$ をポリスチレン中に分散したもの，③ $^{57}Co(acac)_3$ とシュウ酸（$H_2C_2O_4$）をポリスチレン中に分散したものでは顕著な差が観測された。[2] すなわち②では，①③にはみられないメスバウアースペクトルにおける磁気分裂成分が認められ，さらに③では $^{57}Fe^{2+}$ の収率が①より大きくなることが観測された。この結果は EC-オージェ後遺効果により生成する放射線分解ラジカルの量が，ポリスチレン < $Co(acac)_3$ < $H_2C_2O_4$ の順に大きくなり，それらが壊変原子（$^{57}Fe$ メスバウアー原子）に反映するためと考えられた。今回は，同様の分散系，ポリスチレン + $Co(acac)_3$（PA分散系）及び ポリスチレン + $Co(acac)_3$ + $H_2C_2O_4$（PAO分散系）について $^{59}Co(n,\gamma)^{60}$ 反応に伴う $^{60}Co$(III) の収率を求める実験を行い結果を得たので報告する。

2 方法　1) 分散系試料の調製，$Co(acac)_3$ 及び $H_2C_2O_4$ のテトラヒドロフラン（THF）溶液を調製し，それらを適当な割合に混合し（あるいは $Co(acac)_3$ の THF 溶液のみに）それに一定量のポリスチレンを加え穏やかに加熱し溶解した後 THF を蒸発させた。生成した透明（緑色）なフィルムを細く切りきざんだもの（2mm × 2mm）を分散系試料とした。

2) 分散系の種類　(i) PA系，$Co(acac)_3$ をポリスチレンに分散したものについては両者の割合をいくつかとり調製した。ポリスチレン中に $Co(acac)_3$ が均一に分散しているとし $Co(acac)_3$ 間の距離 $r_{AA}$ を計算により求めた。

(ii) $PAO_R$ 系，ポリスチレン中に分散する $Co(acac)_3$ と $H_2C_2O_4$ の分子数の比を一定（1 : 6）として，ポリスチレンに対する濃度を変化させた。分散している $Co(acac)_3$ と $H_2C_2O_4$ 間の距離 $r_{AO}$ を計算により求めた。

(iii) $PAO_N$ 系，分散する $Co(acac)_3$ と $H_2C_2O_4$ の分子数の和を一定とし両者の分子数の比を種々の値として調製した。

3) 熱中性子照射，化学分離，放射能測定　調製した分散系試料を立教大学原子力研究所の TRIGA II 型炉，回転試料棚にて炉温（~30℃）5時間，熱中性子照射（$5 \times 10^{11}$ n/cm²/sec）を行った。照射済み試料を $Co^{2+}$ キャリアーを含む THF + メタノール（50 : 1）に溶解し，アルミナカラムに通し，流出する $Co(acac)_3$ フラクションを分取した。このフラクションと化学分離前の溶液の $^{60}Co$ の 1172 及び 1333 keV の光電ピークを Ge(Li) 半導体検出器 + 4096 ch PHA で測定し $^{60}Co$(III) の収率を求めた。

3 結果　得られた結果を図1,2,3に示す。尚，同じ条件で中性子照射，化学分離，放射能測定を行って求めた $Co(acac)_3$ 結晶における $^{60}Co(III)$ の収率は7.6%であった。

先に述べた様に $^{57}Co \xrightarrow{EC} {}^{57}Fe$ 過程では放射線分解ラジカルは PA分散系 < $Co(acac)_3$ 結晶 < PAO分散系の順に多く生成する傾向がみられた。$^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ 反応においても同じ分散程度の試料では $^{60}Co(III)$ の収率は

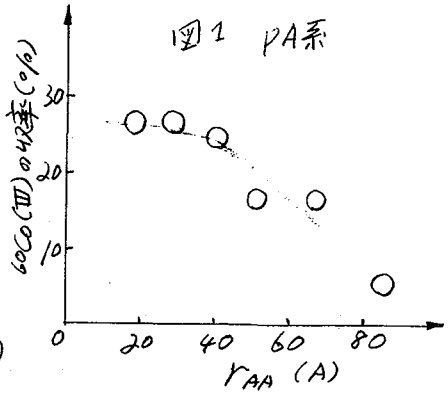
PA(~25%) > $Co(acac)_3$ 結晶(~8%) > PAO(~1%)

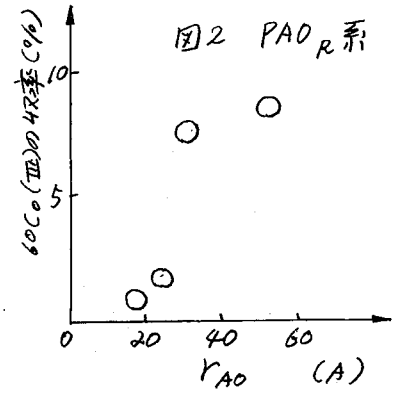
であった。これは放射線分解ラジカルによる還元プロセスによれば説明ができ，両核過程による化学効果に類似の点があることを示すものと思われる。

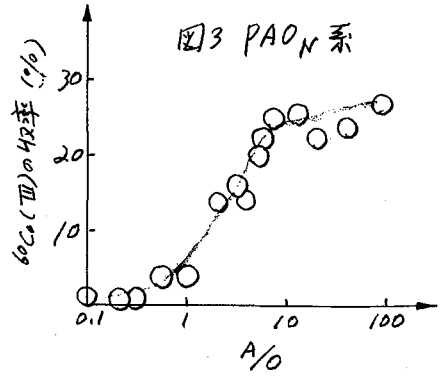
(n,γ)反応における PA系では $Co(acac)_3$ のポリスチレンに対する濃度を小さくしていくと $^{60}Co(III)$ の収率が減少する傾向がみられている。(図1)　これは(n,γ)反跳エネルギを付与された $^{60}Co$ ホットアトムの運動により，また $^{60m}Co \xrightarrow{IT(IC)} {}^{60g}Co$ 過程により乱される範囲に関係づけられるかもしれない。その大きさは図1から 40~50 Å 程度で，その乱された範囲のなかに $Co(acac)_3$ があるかどうかということ，すなわち $^{60}Co$ ホットアトムが再結合しうるフラグメント(配位子)の存在の有無によるのかもしれない。

また PA系にシュウ酸を加えた PAO系では シュウ酸の放射線分解ラジカルによる還元的作用により $^{60}Co(III)$ の収率が小さくなると思われる。

これらの結果より $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ 反応による $^{60}Co$ の反跳プロセス，あるいはその二次的反応について考察する。





1) Sano. J. Radioanal. Chem. 36 105 (1977)
Endo etal J. Phys. (Paris) C-2, 420 (1979)
2) Sakai et.al 6th ICRR で講演 (1979.5 東京)

# 2B02　コバルトセンおよびコバルチセニウムイオンの溶液系におけるホットアトム化学

（東大理）　○佐藤春雄・吉田正之・富永　健

われわれは有機溶媒溶液中における金属錯体のホットアトム化学反応を系統的に研究し，添加物効果などの情報より反応のしくみを明らかにしてきた。これらの系との比較のため最近，有機金属化合物の溶液中におけるホットアトム化学反応についての研究を試みた。有機金属化合物であるメタロセンのホットアトム化学反応の研究例は少なく，溶液系ではメタロセン中もっとも安定なフェロセンを対象とした研究しか報告されていない。[1] われわれはコバルトセンおよびコバルチセニウムイオンの溶液におけるホットアトム化学反応を研究した結果，濃度効果，溶媒効果，添加物効果について興味ある知見を得たので報告する。また分離方法の検討のため固相のコバルトセンについても研究を行った。

実験　1)試料　脱水および脱酸素したベンゼンに窒素雰囲気中で3～6回昇華精製したコバルトセンを溶解し種々の濃度の溶液を得た。これを窒素中で石英管に移しポリエチレンの栓をした後パラフィンで封じた。また同様のサンプルにニッケロセン，フェロセン，塩化鉄(II)を添加した試料を調製した。コバルチセニウムイオン溶液はコバルトセンを空気酸化させ水，エタノールに溶解して使用した。

2)照射　立教大学原子力研究所のTRIGA Mark II 型原子炉RSR#1（熱中性子束 $5\times10^{11}$ n/cm²sec）で10分間照射した。

3)分離方法　a)カラム法　窒素雰囲気中でアルミナ（メルク製，活性度II～III）カラムに試料を注入し脱気脱水したベンゼン，エタノール，水の順に展開溶媒を流し分離する。　b)溶媒抽出法　試料を空気中に1時間放置後5%オキシンクロロホルム溶液を加え，水および硝酸コバルトを含むEDTA溶液で抽出する。EDTA溶液はチオシアン酸アンモニウムを飽和させメチルイソブチルケトンで抽出する。

c)昇華法　固体の試料については中性子照射後80℃，0.1mmHgで1時間昇華した。

結果および考察　1)固体におけるホットアトム反応および分離方法の検討．照射した固体を3種の方法で分離し，放射能測定より求めた各層の $^{60}Co$ 反跳化学種の割合を表1に示す。コバルトセンはカラム法ではベンゼンに，昇華法では昇華物に含まれる。コバルチセニウムイオンはカラム法ではエタノールおよび水の一部に，溶媒抽出法では水に，昇華法では残渣に含まれる。結果よりカラム法のベンゼン展開液にはコバルトセン以外の化合物が含まれていることがわかり，この溶液を溶媒抽出で分離すれば正確なコバルトセンの収率（リテンション）が求められる。またコバルチセニウムイオンは2.3～4.9%と求まる。溶媒抽出法よりコバルトセンとコバルチセニウムの和が36.1%であるから，リテンションは31.2～33.8%と推定

表1　中性子照射した固体コバルトセンの分離後の $^{60}Co$ 反跳化学種の分布

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| カラム法 | ベンゼン | 71.5% | エタノール | 2.3% | 水 | 2.6% | アルミナカラム | 23.6% |
| 溶媒抽出法 | 水 | 36.1% | クロロホルム | 56.3% | メチルイソブチルケトン | 2.3% | EDTA水溶液 | 5.3% |
| 昇華法 | 昇華物 | 37.6% | 残渣 | 62.4% | | | | |

される。昇化法によるリテンションは37.6％と大きいが，これは昇華中の熱アニーリングによるものと推定される。このリテンション値はWheelerらの値（約20％）[2]より大きいが，これは中性子照射後分離までの放置時間の差によるものと推定される。また溶媒抽出法のクロロホルム層に存在する生成物を彼らはポリマーと予想しているが，カラム法のベンゼン中にもかなり流出していることから極性の差のある2種類以上の化合物が生成していることが明らかになった。

2)溶液におけるホットアトム反応　a)濃度効果および溶媒効果　図1に3種の溶媒における$^{60}Co$－コバルチセニウムの収率と分子間平均距離の関係を示した。ベンゼン溶液においては生成物の一部が照射管壁および分液ロート壁に付着し正確な値を求めることが困難なので0.05M（$\bar{d}$=32.1Å）溶液のコバルチセニウム収率をカラム法で求め全計数率を推定して算出した。32Å付近でコバルチセニウム収率が鋭く増加しているのが図より明らかである。この結果は高濃度では反跳原子が他のコバルトセンと置換反応をおこし$^{60}Co(C_5H_5)_2$を生成する可能性が高く低濃度になるにしたがってその可能性が低くなるためと推定される。置換反応には反跳原子のリコイルレンジ中に被置換分子が存在することが必要であり，図の曲線から溶液中のコバルトセンのリコイルレンジが推定される。水溶液ではオキシンクロロホルム溶液で逆に抽出したが照射後1週間にわたり数回抽出をくり返すとそれぞれの抽出溶液に放射能が認められ生成物が水溶液中で不安定な化学種として存在していることを示唆した。水溶液ではコバルチセニウムの収率は他の溶媒に比較してかなり低いことが明らかである。

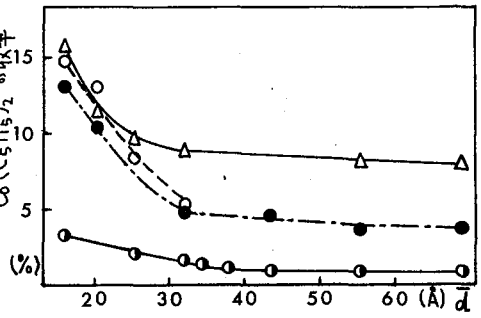



図1　分子間平均距離（$\bar{d}$）と収率

---●--- コバルトセンのベンゼン溶液
—△— コバルチセニウムのエタノール溶液
—○— コバルチセニウムの水溶液
---○--- ニッケロセンを添加した0.02Mコバルトセンベンゼン溶液

b)添加物効果　0.02Mコバルトセンベンゼン溶液にニッケロセンを添加した試料では$^{65}Ni$の放射能を除くため照射後3日間放置分離した。図1よりニッケロセンとコバルトセンの混合物の濃度とコバルチセニウムの収率の関係はコバルトセンのベンゼン溶液の場合と類似しており，平均距離30～35Å以下における収率の増大が置換反応に起因することを支持している。またコバルチセニウムのエタノール溶液に$FeCl_3$を加えるとコバルチセニウムの収率が低くなりスカベンジャー効果が認められた。しかし他の多くの場合は試料中に沈殿が生じ溶媒抽出が困難になり再現性のよい値が得られなかった。

以上のような知見が得られたが，コバルトセンの反跳化学反応の十分な解明には濃度効果，溶媒効果，添加物効果のより詳細な検討や，さらに未確認生成物の同定，放射線効果による影響の検討が必要であり，このためには分離法の改良も望まれる。


文献　1)　K. H. Lieser, C. Marcopoulos, Radiochimica Acta, 22, 111 (1975)
　　2)　O. H. Wheeler, M. L. McClin, Radiochimica Acta, 7, 181 (1967)

## 2B03 トリス(フェナントロリン)ルテニウム(II)イオンの(n,γ)反応における中心金属のリテンション

○田中幹夫*, 井上盟** 高見保清*** 石森達二郎***
*日医大 **立教大・理 ***立教大・原研

ビス(η-シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)のベンゼン溶液を中性子照射したとき、$^{103}Ru$ と $^{105}Ru$ のリテンションと $^{97}Ru$ のリテンションとには大きな差が見出されている.[1] 光学活性トリス(1,10-フェナントロリン)ルテニウム(II)過塩素酸塩のニトロベンゼン溶液を中性子照射したときも, 同様な結果がえられ, リテンションには再結合の寄与が少ないと推論された.[2] ここでは、光学活性フェナントロリン錯体塩化物を非極性合成吸着樹脂に吸着させた状態で中性子照射した場合の, 標的形錯体と対掌体形錯体における $^{103}Ru$ と $^{97}Ru$ の分布率等について報告する.

**実験** Λ-あるいはΔ-[Ru(phen)$_3$]塩化物溶液から錯塩を非極性合成吸着樹脂, XAD-2, に吸着させ, 減圧デシケーター中で乾燥したものを試料とした。錯体濃度は $(3\sim8)\times10^{-6}\ mol\cdot g^{-1}$ であった。

約3gの試料2個をそれぞれ少量の照合試料と共に, 立教炉(100 kW)回転試料棚で2時間照射し、照射後から化学操作までの間はドライアイス中に貯えた.

照射後, 試料の1つに対掌体形[Ru(phen)$_3$]Cl$_2$溶液を担体として加え, XAD-2カラム上に加え, メタノール-水(1:2)により錯体部分を溶出し, K$_2$[Sb$_2$(d-tart)$_2$]とK$_2$[Sb$_2$(l-tart)$_2$]を用いてΛ-とΔ-錯体を5回分割・精製した。Λ-とΔ-錯体フラクション, 照合試料について, $^{97}Ru$(215.8 keV, γ)と $^{103}Ru$(497.9 keV, γ)の放射能

表1 放射能分布(D)に対する $^{97}Ru$ と $^{103}Ru$ の同位体効果(IE)および比放射能(S)

| | 標的錯体 | フラクション | IE % | D % [97] | D % [103] | S* [97] | S* [103] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 結晶の例 | Λ | Λ | 44 | 2.8 | 4.9 | 0.028 | 0.049 |
| | | Δ | 41 | 0.42 | 0.69 | 21 | 36 |
| ニトロベンゼン溶液の例 | Δ | Δ | 49 | 0.82 | 1.59 | 0.0082 | 0.016 |
| | | Λ | 48 | 0.047 | 0.092 | 88 | 170 |
| XAD-2 吸着 | Λ | Λ | 54 | 0.58 | 1.23 | 0.0058 | 0.012 |
| | | Δ | 54 | 0.027 | 0.060 | 0.42 | 0.88 |
| | Λ | Λ | 58 | 0.55 | 1.32 | 0.0055 | 0.013 |
| | | Δ | 62 | 0.027 | 0.69 | 0.27 | 0.73 |

(* 未処理の照射試料の比放射能に対する比)

たなかみきお, いのうえちかう, にかみやすきよ, いしもりたつじろう

を照射の3～4日後に測定した。照合試料中の錯体量，担体として加えた対掌体形錯体量から化学収率を求めた。もう1つの照射試料はメタノール－水（1：2）でしめした後XAD－2カラム上に加え，錯体部分を溶出，$[Fe(phen)_3]Cl_2$を加えて上記と同様な分割精製，放射能測定をした。錯体フラクションは共存する$[Fe(phen)_3]^{2+}$を分解後ルテニウム錯体を比色定量して比放射能を求めた。

結果と考察　結果の一部をニトロベンゼン溶液，結晶の場合の例と共に表1に示す．同位体効果（IE％）は下式から求めた：

$$IE = [1-\{(A_{97}/A_{103})_{フラクション}/(A_{97}/A_{103})_{未処理照射試料}\}]\times 100,\ A_x: {}^{x}Ruの計数率.$$

XAD－2に吸着したものでは，ニトロベンゼン溶液の場合より同位体効果が大きく分布率が低いので、再結合の寄与が溶液の場合よりさらに低いと考えられる。このことはXAD－2の性質からも支持される：XAD－2はスチレン－DVBよりなる非極性合成吸着樹脂であり、平均孔径90Å，表面積330 $m^2\cdot g^{-1}$である。吸着錯体の濃度は$(3\sim8)\times10^{-6}\ mol\cdot g^{-1}$であり、錯体はかなり分散されて吸着されている。樹脂は乾燥状態であるので原子炉放射線によって生成した破片化学種の樹脂内の拡散はおそいと考えられる。対掌体形フラクションの比放射能が結晶および，溶液の場合より非常に低いが，これは分子内ラセミ化が結晶，溶媒和されている溶液の場合より大きいためと考えられる。

(n,γ)反応の際のγ放射による反跳エネルギーを近似的に求めた。$^{103}Ru$については40レベル，141γよりなる崩壊図（Nuclear Data Sheets vol. 3, 3, '74）を用い，各レベルの寿命は充分短かく，またγ放射は等方的であると近似した。結果を図1に示す．反跳エネルギーが約17eV以下の場合，約28eV以下の場合の確率がそれぞれ0.5％，2％となる。この結果は反跳エネルギーのみを近似的に考えたものであるが、初期リテンションに対する一つの尺度と考えられる。

他方，錯体を非極性合成吸着樹脂に吸着させ乾燥した状態は初期リテンションの研究にとって適した系であろう。

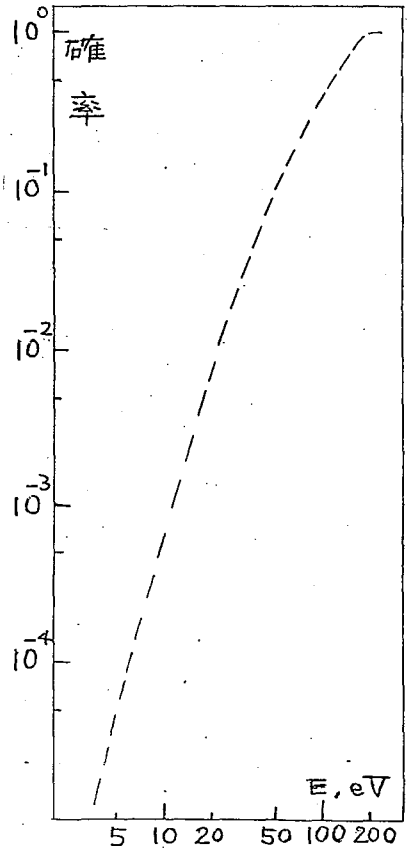



図1．n捕獲γによる反跳エネルギーがE以下である確率


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

2) 石森・田中・高見・河村，第22回放射化学討論会（東京）1979年10月.

2B04

# 固相テトラフェニルポルフィン錯体系におけるリテンションについて

（筑波大・化）○荘司 準，池田長生

序：演者らは固相における反跳現象研究の一環として，金属テトラフェニルポルフィン（以下MTPPと略記する）（図1）に着目し，これまで中心金属の種類，結晶形，温度，関与する個々の核変換過程などの影響につき報告を行ってきた。現在中心金属をコバルトとした場合の一連の核変換過程それぞれに関するリテンション値をほぼ全て求め終った段階にあるので，今回は一括して見られがちのリテンション値と言うものの中に，個々の核変換の素過程についての成分がどのように含まれているかと言う点に主眼をおいて，CoTPPについての結果を概観し，関連するNiTPPの場合と比較しつつ，このような固相錯体系における中心金属の反跳挙動の傾向につき考察を加える。

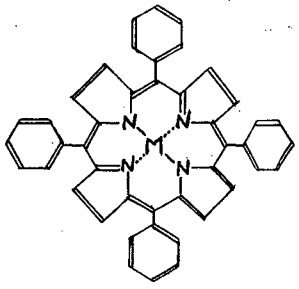


図1　M(II) Tetraphenyl-porphine

実験：個々の過程で採用した解析方法などについては詳細を報告した部分もあるので，ここでは大筋のみを述べる。

i)試料：用いた錯体試料は文献による方法で合成し，常に結晶形をそろえて使用した。

ii)照射：制動γ線照射には東北大核理研の電子ライナックを利用し（最大エネルギー60MeV，未転換電子はSweep Magnetで除去），熱中性子照射には立大原研のTRIGA II炉RSR孔（熱中性子束 $5\times10^{11}$ n/cm²sec）を利用した。

iii)温度條件：照射中ならびに化学分離時までの保存の間，試料は砕いたドライアイス中に保持した。

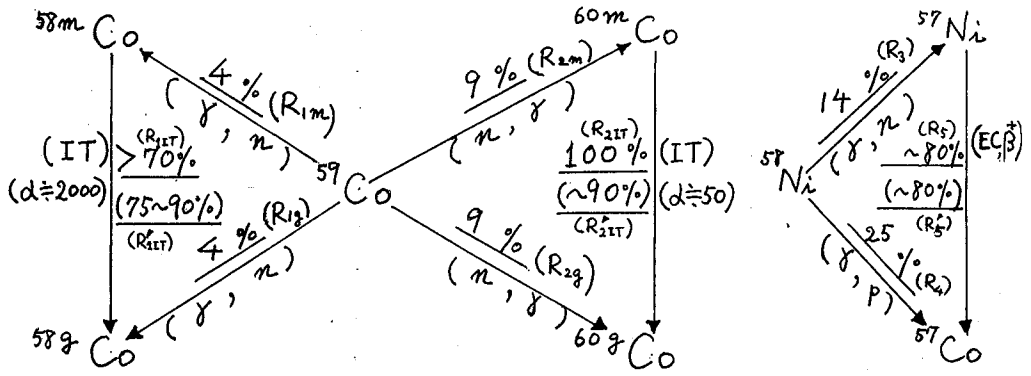
iv)標識化合物の合成：① $^{60(m+g)}$Co標識CoTPPは原子炉で照射したCoTPP試料を直ちに真空昇華して得た。② $^{58(m+g)}$Co標識CoTPPは高純度金属コバルトを電子ライナックで制動γ線照射し，酢酸クロロホルム系で$H_2$TPPと還流して粗製物を得，これを真空昇華により精製した。③ $^{57}$Ni標識NiTPPは高純度金属ニッケルを同様に電子ライナックにより照射し，酢酸系の陰イオン交換法により $^{58}$Ni(γ, p)$^{57}$Coの反応で副生する$^{57}$Coを除去したのち，$^{58(m+g)}$Co標識の場合と同様にして合成した。

v)化学分離：照射試料および標識化合物を，担体を含む（クロロホルム＋メタノール）混合溶媒に溶解し，活性アルミナカラムクロマトグラフィーにより生成物を分離した。

vi)放射能測定：$^{57}$Co，$^{58g}$Co，$^{60m}$Co，$^{60g}$Coおよび$^{57}$Niについては半導体検出器を使用した。$^{58m}$Co（半減期9.2時間，内部転換係数約2000で25keVの内部転換電子を放出する）については，錯体を過塩素酸＋硫酸で分解後，コバルトをトリ-n-オクチルアミンでトルエン中に抽出し，この系でDPO＋

POPOPを用いた液体シンチレーション計数法で半減期を確認しつつ測定した。標識化合物でのIT過程のリテンション値や，それぞれ二つの(n, γ)，(γ, n)反応の際のリテンションの比を求める際は，共存する親核種と娘核種のある時点での存在比が必要となるが，娘核種側のピークの生成曲線等の解析を行って計算した。

結果と考察：図2に各核変換過程それぞれについてのリテンション値(R)を示す。




(α: conversion coefficient)

図2 Retention Values at −78°C

IT過程ならびに(EC, β+)壊変過程については上下二通りの値が示されているが上は照射試料についてのものであり，下は標識化合物に関するものである。この図にあらわれている傾向のいくつかを列挙してみると，① $R_{1m} = R_{1g}$ で且 $R_{2m} = R_{2g}$ である。② $R_{1IT}, R_{2IT} > R_{2m,g} > R_{1m,g}$ である。③ $R_3 > R_{1m,g}$ である。④IT過程および(EC, β+)壊変過程でのリテンション値はすこぶる高い。⑤ $R_{1IT} \fallingdotseq R'_{1IT}$, $R_{2IT} \fallingdotseq R'_{2IT}$, $R_5 \fallingdotseq R'_5$ と言える。①に関しては，高い励起状態から第一励起準位と基底準位に落着くには系路の組合せは異なるのであろうが，多段のカスケードを経るため，効果はそれぞれ平均化されて似たような影響となるのであろう。②はIT過程に関する分は別の要素があるので除外するとして，反跳エネルギーの大きな方がより小さなリテンションを与えると言う一般に見られる傾向である。③は錯体の安定度が支配する関係と思われるが，同種核反応過程をとってみれば，中心金属の差によるこの傾向は少くともTPP錯体，フタロシアニン錯体については成立っている。④この場合のIT過程ではγ線の放出は殆んどなく，常に内部転換電子が放出されるので，EC壊変の場合とともにオージェ後遺効果により中心金属は一時的にせよ非常な高荷電になると推定されるが，結合解裂の度合いはいずれも小さい。この傾向は同相TPP錯体，フタロシアニン錯体では一般に言えるが，この過程でより多くの割合で結合解裂の起きる錯体の例も報告されており，静電的効果を極く短時間の内に緩和してしまう作用の程度を，化合物の化学的ないし電気的特性が左右しているのであろう。⑤については，照射試料そのまゝの場合も標識化合物から出発した場合も，着目している核の近傍の状態が壊変を起こす時点で同じようであったことを示しており，核反応後錯体部分に"結果的"に残ったものは照射前の状態に戻っていることを示唆している。

# 2B05　炉照射エーテルおよびアセトン中の$^{13}N$の化学状態
## ―― 温度（粘度）依存性 ――

○泉水義大*　戸村健児**　松浦辰男**
（*立教大一般教育　**立教大原研）

1）　反跳陽子による核反応を利用して、有機化合物中に生成した$^{13}N$の化学的挙動を、主に照射温度の関数として調べ、$^{13}N$標識化合物の生成機構を考察する。

2）　実験方法は、第22回放射化学討論会における予備的報告と同じであり、氷水およびdry-iceなどで試料温度を制御し約-65°～約+20°Cの領域で原子炉照射した。$^{13}N/CH_3COCH_3$および$^{13}N/C_2H_5OC_2H_5$系で生成する$^{13}N$化合物を$^{13}NH_3$，$HC^{13}N$，$^{13}NO_3^-$，中性$^{13}N$化合物および$^{13}N$有機溶媒抽出物のフラクションに分けて計数した。

3）　上記フラクション中の$^{13}N$化合物の放射化学的収率は、照射温度に依存し、これら$^{13}N$化合物の生成機構に温度依存過程が含まれることが判った。就中、$^{13}NH_3$の収率は照射温度の上昇に伴ない急激に減少した。$^{13}NH_3$の収率の対数を照射温度（絶対温度）の逆数に対してプロットすると，$CH_3COCH_3$中ではFig.1に、および$C_2H_5OC_2H_5$中ではFig.2に示す如く，それぞれ直線を与える。更に、ターゲット溶媒の粘性$\eta$の対数を，それぞれの図中に同様にプロットすると、$^{13}NH_3$の収率が与える直線（実線）の勾配は、溶媒の粘性が与える直線（破線）の勾配とよく一致する。即ち、$^{13}NH_3$の収率は、関与する溶媒中の何等かの化学種の易動度に逆比例することが判明した。これは、$^{13}NH_3$の生成反応が見掛け上拡散律速の或る種の反応との競合で抑圧されることを示していると見做せる。

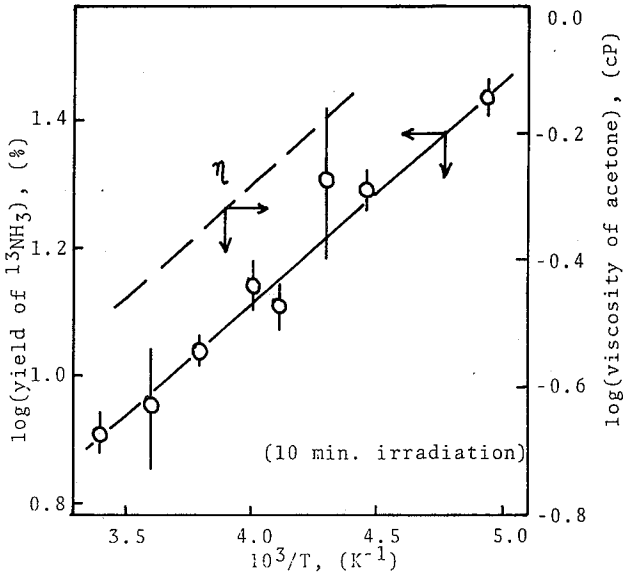



Fig.1. Arrhenius plots of the yield of $^{13}NH_3$ in acetone and of the viscosity of acetone.

一方、$HC^{13}N$の収率には、測定温度の全領域で殆んど変化が見られない。（$CH_3COCH_3$および$C_2H_5OC_2H_5$は、この温度領域で液体である。）既に報告したように、$C_6H_6$および$c\text{-}C_6H_{12}$系における$HC^{13}N$の収率は、著しいphase effectを示すが、それぞれ固相および液相においてはほゞ一定値を与える。従って、$HC^{13}N$については、$C_6H_6$，$c\text{-}C_6H_{12}$，$CH_3COCH_3$および$C_2H_5OC_2H_5$で類似の反応機構を考えることができよう。以上のような実験結果に基づいて、以下に、これらの系における$^{13}NH_3$

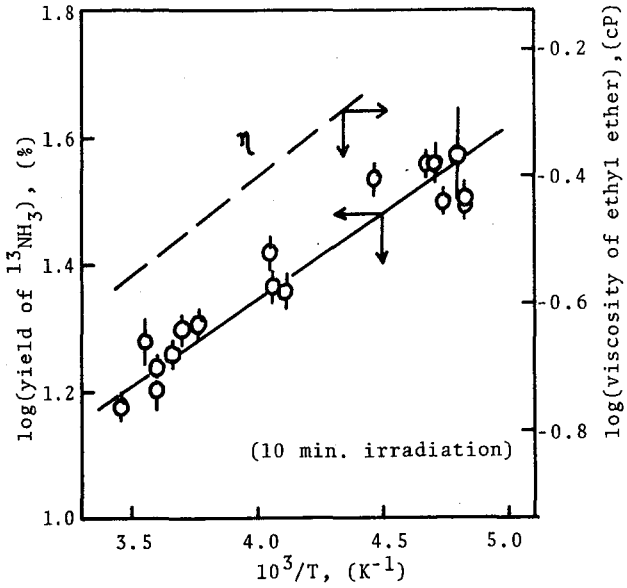



Fig. 2. Arrhenius plots of the yield of $^{13}NH_3$ in ethyl ether and of the viscosity of the ether.

および$HC^{13}N$の生成機構を考察する。

(i) Primary Reactions of Hot $^{13}N$、

microwave による活性チッ素原子と炭化水素の反応系では、Safrany ら[1]によれば、(1)および(2)式の引き抜き反応が競合し、水素richな炭化水素では(1)式の反応が寧ろ優先

$$N + C_mH_n \rightarrow NH + residue. \quad \text{---------(1)}$$

$$N + C_mH_n \rightarrow CN + residue \quad \text{---------(2)}$$

するらしい。Table 1 に示すように環式炭化水素$C_6H_6$および$c\text{-}C_6H_{12}$間では、水素richな$c\text{-}C_6H_{12}$の方が遥かに$^{13}NH_3$の収率が高く，逆に$HC^{13}N$の収率は寧ろ低いという結果は、Safrany らの報告と一致する。$^{13}N$化合物の収率と水素および炭素原子の引き抜きに関する熱力学データとの対応（Table 1）も、これと辻褄が合う。即ち、水素原子引き抜きエネルギーの小さいターゲット分子では、$^{13}NH_3$の放射化学的収率が多い。そこで，$CH_3COCH_3$および$C_2H_5OC_2H_5$系における初段反応として、反応(3)および(4)を考えてみる。

$$^{13}N + C_mH_nO \rightarrow {}^{13}NH + residue \quad (3)$$

$$^{13}N + C_mH_nO \rightarrow C^{13}N + residue \quad (4)$$

(ii) Possible Secondary Reactions

この過程に温度依存過程が含まれるものと考える。反応(3)および(4)の生成物（$^{13}NH$および$C^{13}N$）は、この過程を経て最終的$^{13}N$化合物を与えるものと考える。

Table 1. Energies required to abstract a hydrogen or a carbon atom from a target molecule.

| molecules | energies to abstract | | radiochem. yield at 15°C | |
|---|---|---|---|---|
| | H-atom | C-atom | $^{13}NH_3$ | $HC^{13}N$ |
| $CH_3COCH_3$ | 3.8 eV | 14.4 eV | 9 % | 3.5 % |
| $C_2H_5OC_2H_5$ | 1.5 ~ 2.6 | 14.1 | 17 | 8.5 |
| $c\text{-}C_6H_{12}$ | 2.6 | 16. | 30 | 12 |
| $C_6H_6$ | 4.9 | 15.3 | —— | 25 |

文献

1) Safrany, D.R. et al ; J. Phys. Chem. 72 (1968) 3305.

# 2B06　液体アンモニア中に生成する炭素－11（$^{11}C$）の化学的挙動

（放医研）○岩田　錬　　井戸達雄
（東大理）　富永　健

〔はじめに〕　アンモニア中での高エネルギー炭素（$^{14}C$, $^{11}C$）の反応に関しては気相を中心としたWolf等の研究が報告されている[1,2]。$^{14}N(p,\alpha)^{14}C$反応を用いた場合$NH_3$への$^{11}C$挿入反応生成物である微量の$H_2{}^{11}CNH$とその還元生成物である$^{11}CH_3NH_2$, $^{11}CH_4$が主生成物として見出されているだけで，$^{11}C$-$H_2O$系における$^{11}CO_2$等の酸化生成物に相当するものは見出されていない．一方固体の$NH_4X$（X＝Cl, Br, I）の系においては上記以外にシアナミド（$H_2N^{11}CN$），グアニジン（$(H_2N)_2{}^{11}CN$）等の生成物が見出されている[3]。

液体アンモニアの系に関しては系統的な研究は報告されていない。この系の場合気相や固相とは異った生成物分布を与えることや，種々の溶質を添加することが可能なためその反応機構の解明の上で重要な知見を得ること等が期待される。加えてシアナミドやグアニジンは新しい$^{11}C$標識化合物合成のための前駆体としても利用でき，このことからも液体アンモニアの系に関する$^{11}C$の化学的挙動を知ることは重要であると考えられる。

〔実験内容〕　照射容器　図1に示すようにセル状の全石英ガラス製の容器（I.D. 20mm$^{\phi}$, L. 7mm）の上部にコック付きのパイレックスガラス製の球（300ml）を接続したものを照射容器として用いた。　ターゲット調製　$NH_3$（純度99.99％以上）を真空ライン中でまず金属Naを入れたガラス容器内に捕集し，次に別の容器に移して充分脱ガスして精製を行った後，照射用セル内に一定量（2.2ml）捕集した。

照射　放医研サイクロトロンからのプロトン（Ep＝18MeV→入射エネルギー11.4MeV）を電流値と照射時間を変化させ；吸収エネルギーによる生成物の分布の変化を調べた。電流値は主に$NH_3$の蒸発や放射線分解による$H_2$と$N_2$の生成によるcavity効果のため正確な値を得ることができず，代りに生成した全$^{11}C$の放射能量から計算で求めた。　分析　照射終了後直ちに冷媒のドライアイス－アセトンを除き，$NH_3$をセル内より蒸発させて図2に示す吸収ラインに導き，揮発性生成物を酸性，塩基性及び中性の各成分に分離した。　セル内に残る不揮発性生成物は水又は液体クロマ

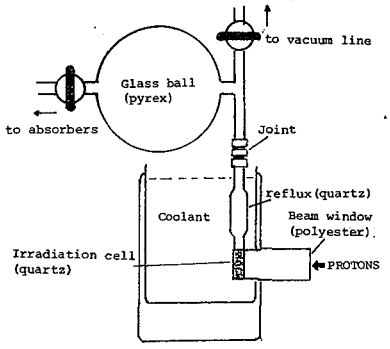



Fig.1　Irradiation Cell

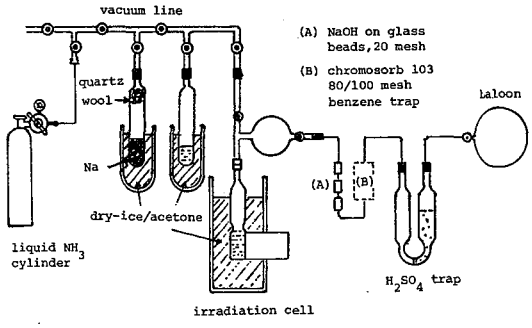



Fig.2 Preparation of Liquid Ammonia Target and Separation of Reaction Products

いわたれん　　いどたつお　　とみながたけし

トグラフィー用溶媒で洗出した。生成物の分離同定には、揮発性の中性生成物に関してはporapak Qカラムを用いたラジオガスクロマトグラフィー（RGC）にて、その他は主に高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いた。その分析条件には、μBandapak C18カラムと1－オクタンスルホン酸水溶液（0.005M, pH 3.5）を溶離液とする逆相のion－pair LCの手法を使用した。

〔結果と考察〕　生成物の同定　1)ラジオGC分析の結果，揮発性の中性生成物は$^{11}CH_4$であった。2)NaOHに吸収された揮発性の酸性生成物は硝酸銀による沈殿法により$H^{11}CN$であることを確認した。3)$H_2SO_4$中に$NH_3$と伴に吸収された揮発性の塩基性生成物に関しては、塩濃度が高くそのままではHPLC分析を行えなかった。このためトラップ入口に吸着剤としてchromosorb 103カラムとベンゼントラップを置き、各々からHPLC溶媒で捕集物を抽出してHPLC分析を行った。その結果前者からは主として$H_2{}^{11}CNH$を，後者からは$^{11}CH_3NH_2$を見出したが，全量をこの方法で捕集することができず定量的な分析とはならなかった。4)セル内に残留する不揮発性生成物のHPLC分析の結果，主に$H_2N^{11}CN$と$(H_2N)_2{}^{11}CN$を見出した。この他微量の$H(H_2N)^{11}CN$と未知生成物（$H_2{}^{11}C(NH_2)_2$や$^{11}CH_3N_2H_3$かあるいは不安定生成物の分解物と推定される）が存在したが、未知生成物に関しては、その同定方法を検討中である。吸収エネルギーと生成物分布の関係　図3から明らかなように吸収エネルギーの増加に伴い$^{11}CH_3NH_2$（$+H_2{}^{11}CNH$）の割合は増加し、$H_2N^{11}CN$及び$(H_2N)_2{}^{11}CN$は減少した。$H^{11}CN$と$^{11}CH_4$はこのエネルギー領域では1～6%の割合で存在したが，$^{11}CH_4$に関しては若干の増加傾向を示した。この様に吸収エネルギーが増すにつれ$^{11}CH_3NH_2$と$^{11}CH_4$の還元生成物の割合が増すことは、気相の傾向に近いものであるが、気相では$^{11}CH_4$が主生成物となるのに反し、$^{11}CH_3NH_2$が液相での主生成物であり，相による反応の大きな差を示した。$H_2N^{11}CN$や$(H_2N)_2{}^{11}CN$が生成することは、この系においてNH2ラジカルやヒドラジンが反応に関与することを示しているが、吸収エネルギーの増加に伴う減少傾向を説明することはできない。添加物の効果　$N_2O$溶存の系において$(H_2N)_2{}^{11}CN$の増加が見られ、溶媒和電子が反応に関与していることを示した。この他，NH2ラジカルのスカベンジャーとしてNa，生成物のイオン形を変化させてラジカルの攻撃に対する反応性を変えるための$LiNH_2$，NH4Cl等を添加した系について予備的実験を行ったが，再現性のある結果を得るに至っていない。

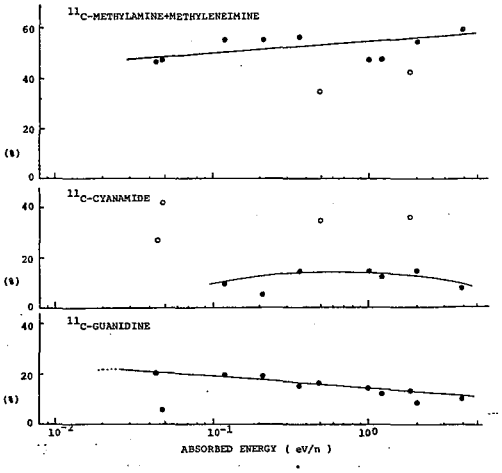



Fig.3 Dose Effect on Reaction Product Distribution in Pure Liquid $NH_3$


1) J. Y. Yang, A. P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 82, 4488 (1960)

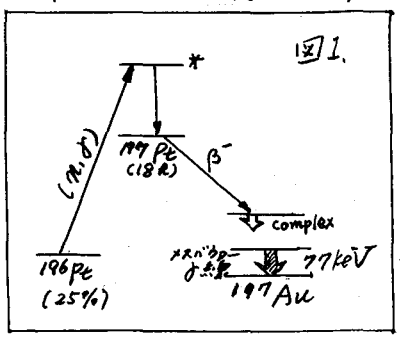
2) F. Cacace, A. P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 87, 5301 (1965)

3) K. Rössler, G. Stöcklin, R. Wagner, The annual meeting of the Fachgruppe Nuklearchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, October 16-19, (1978) in Lindau, Germany

2B07　白金錯体結晶から $^{196}Pt(n,\gamma)^{197}Pt \xrightarrow{\beta^-} {}^{197}Au$ で生じる $^{197}Au$ ホットアトムのメスバウアー分光法による研究

（東京都立大．理，　東京大学原子力センター*）
○酒井陽一　遠藤和豊　佐野博敏　高野武美*　伊藤泰男*

1 緒言　最近東京大学原子力センター，大学共同利用，南放研（東海）にメスバウアー分光器が設置され，原子炉等とメスバウアー分光器の併用が容易となった。固相におけるホットアトム化学の研究において，その手段として湿式化学分析が用いられる場合には，固体中での情報が溶解等の処理により影響を受けることをさけられない。しかし原子核変換により生成するホットアトムがメスバウアー核である場合には，固体のまま（in suti）でその化学状態を知り得る可能性がある。演題の核過程（図1）は，その一例であり，これまでのホットアトム化学で数多くの研究例のある（n,γ）プロセスを含んでいるところに着目し，白金錯体について $^{197}Pt(\xrightarrow{\beta^-}{}^{197}Au)$ の発光メスバウアー分光法によるホットアトム化学の研究を続けている。この種の研究は Zahn ら[1] の $^{197}Pt$ で標識した白金錯体においてβ⁻壊変の効果の研究があるが，それらの結果と比較しながら（n,γ）プロセス及びアニーリングプロセスの解明を目的とする。

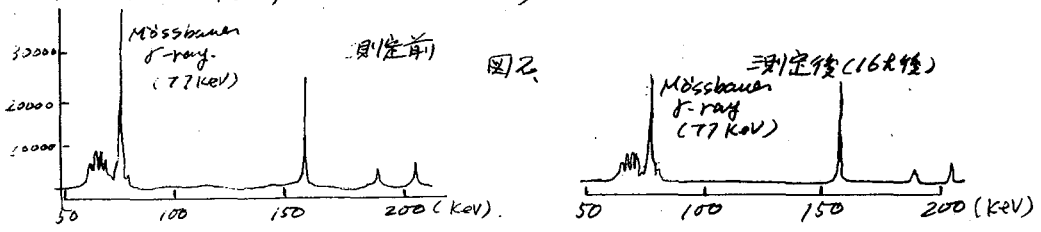



2 方法　1）試料の調製　白金錯体は市販のものは特級試薬をそのまま使用した。（$K_2[Pt^{II}Cl_4]$，$K_2[Pt^{IV}Cl_6]$）他のものは既報の方法により合成して使用した。（$K_2[Pt^{II}(gly)_2]$，gly：グリシン，$K_2[Pt^{II}(CN)_4]$，$K_2[Pt^{IV}(SCN)_6]$）

2）熱中性子照射　白金錯体の熱中性子照射は日本原子力研究所 JRR3，JRR4 により炉温で行った。各試料とも $^{197}Pt$ は照射終了時で 4～5 mCi 程度とした。

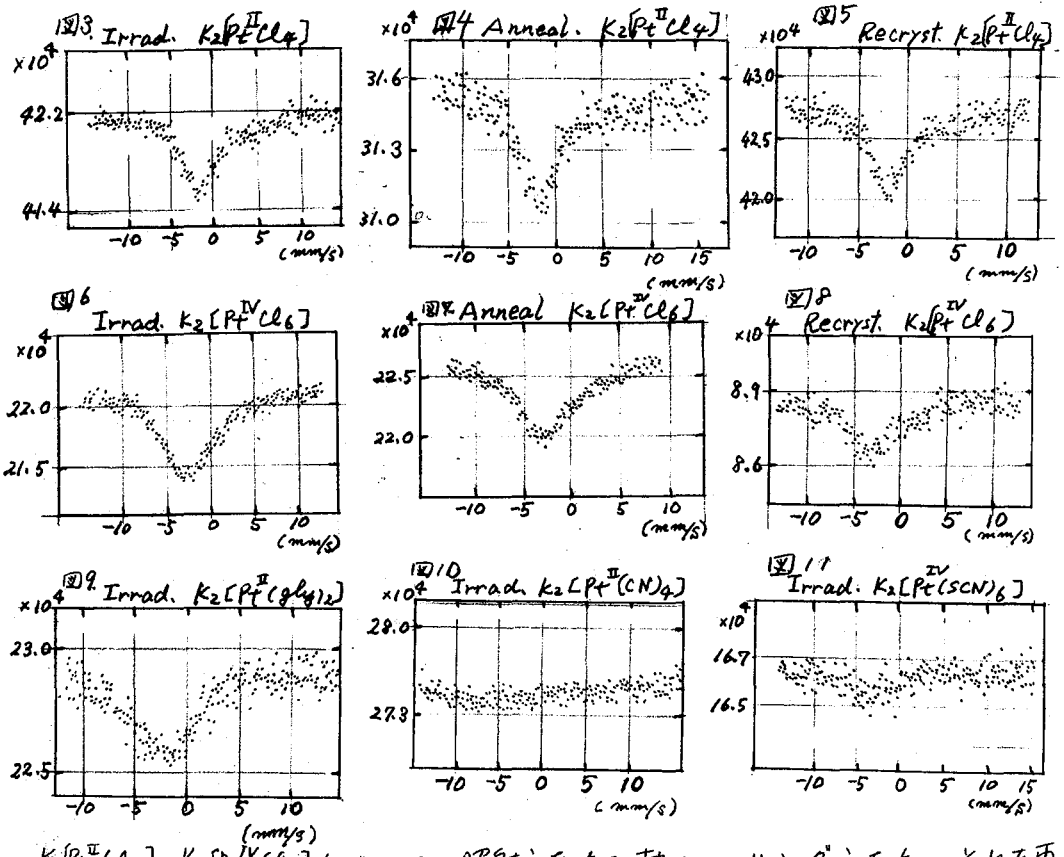
3）メスバウアー分光器　$^{197}Au$ メスバウアースペクトルは線源，吸収体とも 30 K 以下に冷却した状態で測定可能となるため，冷却装置等特殊なものが必要である。メスバウアー分光器，冷凍機については，高野ら[2]が以前報告したものを用いた。吸収体は Au 金属，厚さ 490 mg/cm² のものを使用した。

4）メスバウアー線源　メスバウアー線源試料としては，熱中性子照射した
$K_2[Pt^{II}Cl_4]$，$K_2[Pt^{IV}Cl_6]$，$K_2[Pt^{II}(gly)_2]$，$K_2[Pt^{II}(CN)_4]$，$K_2[Pt^{IV}(SCN)_6]$，
熱中性子照射したのち 160°C 2.5 時間熱アニーリングした
$K_2[Pt^{II}Cl_4]$，$K_2[Pt^{IV}Cl_6]$，
照射，熱アニーリングしたものを水溶液とし，メタノールを加え再結晶した
$K_2[Pt^{II}Cl_4]$，$K_2[Pt^{IV}Cl_6]$，であった。



3 結果　1) メスバウアーγ線　線源試料のγ線スペクトルの一例を図2に示す。これは照射した $K_2[Pt^{IV}Cl_6]$ のメスバウアー測定の前後のものであるが、併存する $^{42}K$ $^{38}Cl$ 等の核種からのメスバウアーγ線に対する妨害はほとんどなく、測定を特にむずかしくするということはないことがわかる。

2) メスバウアースペクトル　得られた発光メスバウアースペクトルを図3〜11に示す。速度校正はレーザー干渉による測定で行った。速度基準は、Au金属である。測定温度はいずれの場合も線源、吸収体とも22〜23Kであった。




$K_2[Pt^{II}Cl_4]$, $K_2[Pt^{IV}Cl_6]$ において、照射したもの、熱アニーリングしたもの、それを再結晶したものの間にはメスバウアースペクトルの形状に顕著な差はみられなかった。両者の化合物ともスペクトルは非対称でありいくつかの成分からなっていると考えられる。$K_2[Pt^{II}Cl_4]$ のスペクトルの主成分のアイソマーシフトは −2 mm/s 程度で Au(III) と、$K_2[Pt^{IV}Cl_6]$ の場合は −3〜−4 mm/s で Au(V) と推察される。熱アニーリング、再結晶によりスペクトルの形が変わらないことは (n,γ) 反跳の効果が見かけ上小さいことを示している。$Pt^{II}$ から $Au^{III}$、$Pt^{IV}$ から $Au^{V}$ が生成することは Pt 原子核から、β粒子(電子)が消失しただけの効果であり、主にはβ壊変による化学的効果は少ないことがわかる。この様な問題を検討、報告する。


1) Zahn ら "Perspective Mössbauer Spectroscopy" p55〜77 (1972)
2) 高野ら　第16回理工学における同位元素研究発表会 要旨集 p6. (1979. 東京)

2C01

# PIXE法による微量分析(11)
## サイクロトロンの各種ビームによる検討

(東北大・理) ○V. R. Navarrete, 伊澤郡藏, 塩川孝信

前報までにVan de Graaff加速器からの3.5 MeVのプロトンビームを用いて数種類のNBSの生物学的標準試料，ゼラチン試料の定量を試みて来た。生物学的試料について自己支持型ターゲットの調製やデーターの電算機処理の方法を検討した。

本報告では本学のAVFサイクロトロンの完成により各種エネルギービームを使用出来るようになったので，3, 10, 20 MeVプロトンビームと12, 24 MeVα粒ビームを用いてNBS標準試料等を照射し，イオン化断面積の因子である核荷電やビームエネルギーの違いの微量元素分析に対する影響を調べた。

1. プロトンビームエネルギーの影響

イオン化断面積(σ)を求めるPWBA法によれば，σは次式で表わされる。

$$\sigma = 8\pi a_0^2 \cdot (Z^2/Z_{eff}) \cdot (f(n,\theta)/n) \qquad (1)$$

ここで第三項 $f(n,\theta)/n$ はビームエネルギーの増加につれて増加する。例えば，3, 10, 20 MeVプロトンビームに対するFeKのイオン化断面積はそれぞれ5, 15, 33 $\times 10^{-22}$ cm$^2$と増加するが，図1に示した10, 20 MeVプロトンビームで照射したOrchard LeavesのX線スペクトルは中重元素のピークが認められないものであった。これは制動放射線の最大エネルギーが次式で表わされ

$$E_{max} = 4mE_0/M \qquad (2)$$

入射粒子エネルギーの増加につれて増加し制動放射線によるバックグランド増加したためで微量分析にはプロトンエネルギーは低い程適すると結論した。

2. プロトンビームとα粒子ビームの比較

(1)式によれば，イオン化断面積は核荷電Zの二乗に比例し増加するから3 MeVプロトンビームと12 MeVα粒子ビームでは後者が4倍イオン化断面積が大きくなる。12 MeVα粒子ビームの微量分析への適応を検討するためNBSのSpinachを照射し，3 MeVプロトンビームのスペクトルと図2に比較した。

制動放射線の最大エネルギーは(2)式から3 MeVプロトンビームと12 MeVα粒子ビームで等しくなる。図2に示すように低X線エネルギー部分の制動放射線によるバックグランドはほぼ等しくなることが認められたが，高エネルギー部分の核反応によって生じるγ線に起因するバックグランドはプロトンに比べてαの方が高くなりS/N比を非常に悪くすることが認められた。

以上の検討の結果ビームエネルギーの増加やα粒子ビームを用いることでイオン化断面積は増加するが，同時に制動放射線によるバックグランドや核反応によるγ線のバックグランドの増加が大きく特別の考慮をしない限り微量分析には適さず，1～数MeVのプロトンビームが微量分析には適当であることが明らかとなった。

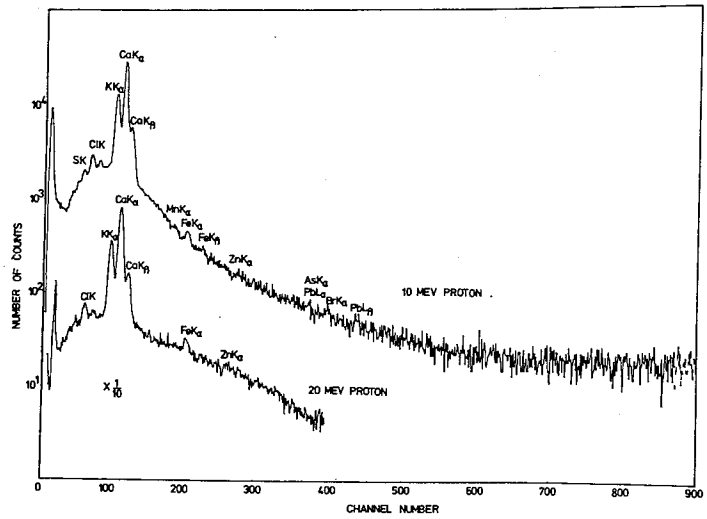



図 1 X-RAY SPECTRUM OF NBS-SRM 1571 ORCHARD LEAVES OBTAINED WITH 10 MEV AND 20 MEV PROTONS FROM THE 40 MV AVF CYCLOTRON AND MEASURED WITHOUT Al ABSORBER.

2 C

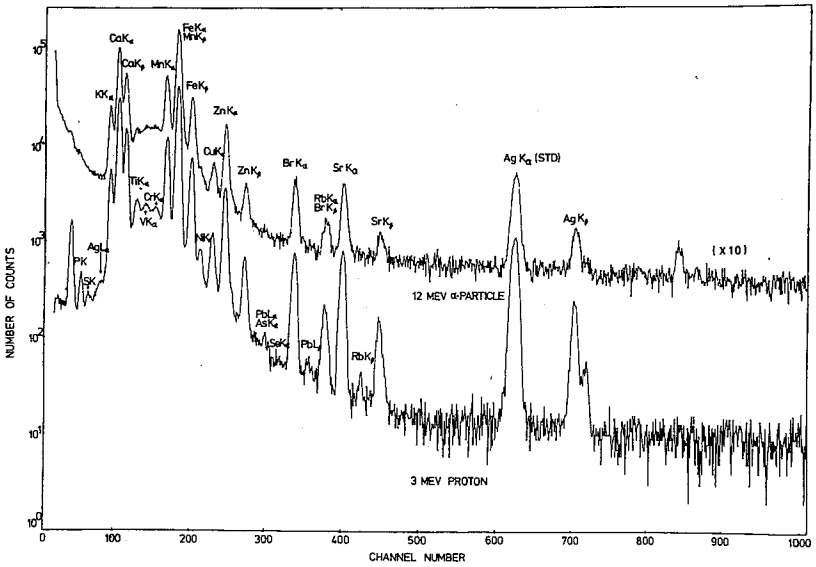



図 2. X-RAY SPECTRA OF NBS-SRM 1570 SPINACH SELF-SUPPORTING TARGET OBTAINED WITH 3 MEV PROTON AND 12 MEV α-PARTICLE FROM THE AVF CYCLOTRON. A 50 μm Al FILTER WAS USED AS ABSORBER.

# 2C02　筋萎縮性側索硬化症脊髄組織の荷電粒子励起X線分析

(近大理工)○水本良孝，(京大原子炉) 岩田志郎，笹島和久
(和歌山医大) 八瀬善郎，吉田宗平

1．はじめに

筋萎縮性側索硬化症(amyotrophic lateral sclerosis，ALSと略す)は，進行性の死に到る変性神経疾患で，現在なお原因不明の難病の一つである。岩田，八瀬らのグループ[1,2]はこれまでの放射化分析法，X線マイクロアナライザーによる分析法を用いた臨床病理学的研究において，ALS脊髄組織の側索，前索部位の血管周辺にCa,Al,Mnが高濃度に沈着していることを確認し，この高Ca血症等の条件下での金属摂取によるsoft tissue calcificationの生成が病因の一つではないかと推定してきた。本発表では，本邦とグアム島におけるALS脊髄組織の側索部位の微量元素を荷電粒子励起X線分析法で分析し，これまでの分析で確認されたAl,Ca,Mnに加えて他の元素を検出すると共に，X線回折図形および赤外吸収スペクトルの測定から石灰質の存在とその構造について調べ，X線分析で確認された元素の石灰質への共着機構について検討した。

2．実　験

(1).検索対象：X線分析に用いた対象は，本邦の対照(非神経系疾患の28yrs.M, 54M, 35F, 86F)，本邦のALS(43yrs.M, 47F, 54F, 61F)およびグアムのALS(53yrs.M, 47M, 43F, 61F)の各4例であり，X線回折図形と赤外スペクトルの測定に用いた対象は，対照(28yrs.M, 53F, 79F)およびALS(35yrs.M, 62F, 80F)の本邦の各3例である。

(2).荷電粒子励起X線分析：各分析試料は，各症例の培検試料を10%フォルマリン液中に固定後，脊髄凍結切片(20μm)を高純度グラファイト板上に貼布して作製した。これらの試料は，真空度が約$10^{-6}$ Torrのチェンバー中の試料台に取り付けられ，Van de Graaff加速器で加速された1.6MeVのα線ビームで励起された。X線スペクトルは，チェンバー外の大気中に置かれたSi(Li)検出器(塩陽，10.5mm²×3mmLi厚)と波高分析器(Nuclear Data)で測定された。α線ビームの強度は約0.5μAで，ビームスポットの直径は試料面上で約3mmであった。各試料はこのビームが脊髄断面の側索部位に照射されるように調節された。なおSi(Li)検出器と試料表面までの距離はマイラー膜(6μm厚)のチェンバー窓(直径5mm)を境にしてチェンバー中18cm，大気中約1mmであった。各試料に対する照射量は，約16000μCであった。

(3).X線回折図形および赤外吸収スペクトルの測定：対照およびALSの各脊髄(乾燥重量で約1.5g)を電気炉中で約300°Cで10時間，約450°Cで10時間，約600°Cで8時間の順で灰化後，灰化物のX線回折図形(理学電機，D-9C)および赤外吸収スペクトル(日本，2Q5)をそれぞれ測定した。なお後者の試料作製はKBr法によった。

3．結果および考察

本邦のALSのX線スペクトルの一例を対照のそれと比較してFig.1に示す。この分析法では，標準試料の作製が困難であったために，ここでは以下のような対照とALSの両スペクトル上で見られる各元素の相対的な含有量を求めて両者の比較を行った。各試料のスペクトルにおいて，まずPのKX線ピーク面積を基準にして各元素の

ピーク面積を求めた後，次に本邦ALSの各元素のピーク面積を基準にしてグアムALSおよび対照の同元素のピーク面積を求めて比較した。得られた結果をFig.2に示す。この場合，各試料のPの含有量の違いが問題となるが，この点については放照化分析法で定量した結果，ALSが対照に比べ10～15%多い値を示した。しかしこの結果は，脊髄側索部位ではなく脊髄全体(0.5mm厚の切片)に対して定量した値であるため，直接の比較はできなかった。Fig.2から明らかなように，本邦およびグアムのALSは，今までの分析で確認されたAl, Ca, Mnに加えSi, Ti, V, Feの金属を対照に比べて相対的に多量に蓄積していることが認められた。

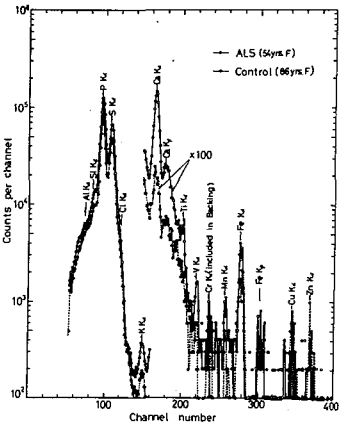


Fig. 1. Comparison of X-ray spectra of lateral funiculus in spinal cord tissue of ALS and Control cases in Japan induced by 1.6 MeV alpha particle beam.

次に脊髄灰化物のX線回折図形および赤外スペクトルの測定では，同定のためにカルシウムーハイドロオキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HApと略す)等のCaとPの化合物10種を選び測定した。得られたX線回折図形をFig.3に示す。ALS灰化物のX線回折図形および赤外吸収スペクトルは，脊椎動物の骨格および歯の主成分であるHApのそれと同じ図形を示した。一方，対照のX線回折図形は，バックグランドとほぼ同じであったが，赤外吸収スペクトルではわずかにHApのスペクトルが現れた。比較のために用いたHApは，藤野[3]によって報告された湿式法で合成した。この結果から今まで推定されてきた石灰質の主成分として，HApが考えられる。最後にX線分析で明らかになった本邦およびグアムのALS脊髄側索部位におけるAl, Si, Ca, Ti, V, Mn, Feの蓄積は，今までのX線マイクロアナライザーによる分析結果とも合わせて，HAp生成時での共沈によるものか，あるいは以下のような置換反応によるものと推定される。すなわちAlについては，我々の乳酸溶液中における実験結果[4]から，CaとPの両者の位置に置換することが確認された。残りの元素中Si, V, FeはKreidler[5]らのイオン半径に対する置換限界図(フッ化アパタイトに対して)と対比すれば，HAp中のP位へ置換すると考えられる。また，Al, Si, Ca, Ti, V, Fe, Mnの各元素を含んだアパタイトも報告されている。

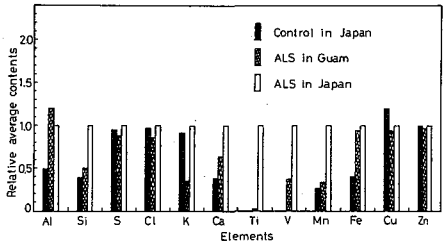


Fig.2. Comparison of relative average contents of elements in lateral funiculus of spinal cord tissue of ALS and Control cases.

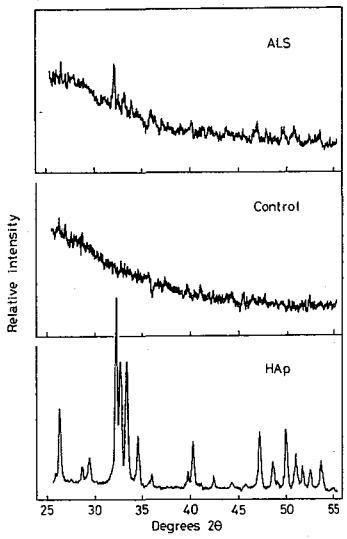


Fig.3. Comparison of X-ray diffraction patterns of ashed spinal cord specimens of ALS and Control cases, and HAp.


1). S. Iwata et al., Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ. 9 (1976).

2). 吉田宗平，臨床神経学雑誌 17[5] (1977).

3). O. Fujino, Bull. Chem. Soc. Japan 48 (1975).

4). 岩田志郎 他，日本化学会第38秋季年会特3C02 (1978).

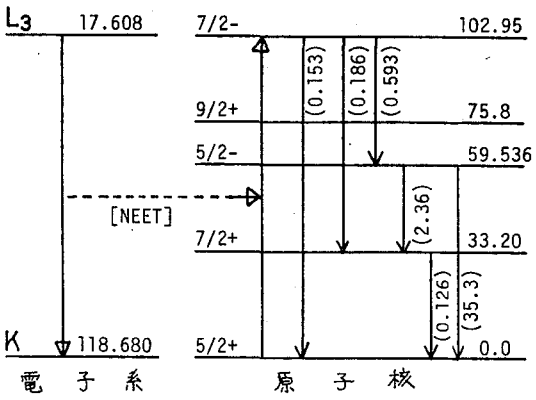
5). E.R. Kreidler et al., Amer. Mineral 55 (1970).

# 2C03　γ線照射による$^{237}$NpのNEET

（阪大理）斎藤直・○篠原厚・音在清輝

原子核($\phi$)と核外の軌道電子系($\phi$)の其々の遷移を較べたとき エネルギーがほぼ等しく($E_e \equiv E_2 - E_1 \approx E_N$), かつスピン・パリティ変化が同じであるという2条件を満たす原子で、$\phi$か$\phi$の何か一方が遷移の基底状態(1)にあり、他方が励起状態(2)にある場合を考える。その原子(合成系)の状態$\Psi_1 = \phi_1\phi_2$と$\Psi_2 = \phi_2\phi_1$は殆ど縮退するため電磁相互作用による摂動を受けてもはや真の固有状態ではなくなり、$\Psi_1$と$\Psi_2$の混合した状態$\Phi_1$と$\Phi_2$がそれに代わる。これは、内殻イオン化に続く原子失活の過程で、特別の条件が満たされる時には原子核も小さな確率でX線・オージェ電子と並んで失活エネルギーを受取り、その結果核が励起されることを意味する。この「電子遷移による核励起(NEET)」は初め$^{189}$Osで確認されたが、更に$^{237}$Npにおいてもその検出が試みられてきた。[1,2] $^{237}$Np原子のK$L_3$電子遷移($E_e$=101.072 keV)と102.95 keV準位への核励起は共通のE1成分を持つので、K空孔が生成するとそれに引続いてNEETが起こる。$^{237}$PuはK電子捕獲して$^{237}$Npの基底状態に崩壊する分岐を有するので、この放射壊変過程では自動的にNEETが起こっていると考えられる。NEETに続く失活γ線は、親核種から励起状態へ直接EC崩壊する分岐によるものと区別できない。しかし、状態$\Phi_{1,2}$に関係するX線は、非摂動の場合とはエネルギーの異なった2本の衛線に分裂するので、X線の衛線を測定すればNEETの証拠とできる。$^{237}$Npの場合、状態間の反発エネルギーの半分$\delta$だけ移動した衛線は強度が大きいが、小さい衛線の方がエネルギー移動$|\Delta(\equiv E_e - E_N)| + \delta$が顕著で、$|\Delta| \gg \delta$なので主線(非摂動X線)と分離が大きく検出が容易である。$^{237}$PuのEC崩壊に伴うX線の測定より、$L_3$空孔消滅に関係するX線としてL$\alpha_1$ X線の、[1] K空孔消滅に関与するものとしてK$\alpha_1$ X線の衛線を探査したが、[2] 複雑なX線スペクトルの為にNEET確率PとしてP $\lesssim 2.3 \times 10^{-3}$なる上限値を得たにとどまった。そこで今回は$^{237}$NpのK殻を人為的にイオン化して、失活γ線によるNEET観測を試みた。

<u>NEET検出の原理</u>　$^{237}$Npには残留放射能測定に適する長寿命の核準位がないので、K空孔をつくると同時に核失活を測定しなければならない。それには電子、制動輻射等よりγ線照射の方がよい。$^{57}$Coのγ線(122 keV[86%]、136 keV[11%])だと、$^{237}$Np原子のK殻($E_2$=118.680 keV)のイオン化断面積が大きい。103 keV準位の失活過程中では60 keVγ線の強度が最も大きいので、それに注目する。

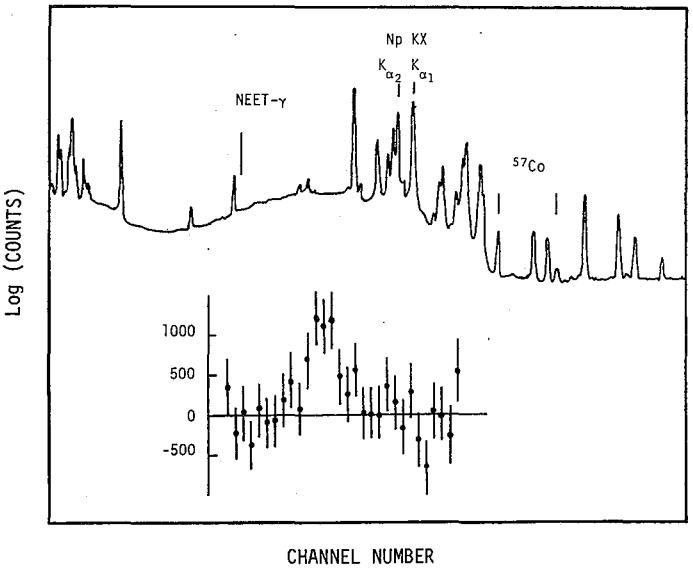



第1図　$^{237}$NpのNEET。( )の中の数値は103 keV準位100崩壊当りに放出されるγ線の数。

K空孔の原子失活で放出されるKX線は、γ線測定の際に同時に測定される。NEET確率Pは、K空孔生成に対するNEETの割合と定義されるから、$K_{\alpha1}$ X線の強度 $I_{K\alpha1}$ と60keV γ線の強度 $I_\gamma$ より、

$$P=\frac{I_\gamma\ \omega_K \Gamma_{KL_3}}{I_{K\alpha1}\ B\ \Gamma_K} \quad (1)$$

で与えられる。そこで $\omega_K$ はK殻の蛍光収率、Bは103keV核準位の崩壊当りの60keV γ線放出率、$\Gamma_{KL_3}$、$\Gamma_K$ はそれぞれ $KL_3$ 遷移、K殻からの全遷移の放射幅である。式(1)によると、$^{237}$Npの原子数、光子の入射率、K殻イオン化断面積、試料・検出器間の相対位置に関係なくPを決めることができる。




第2図　$^{237}$Npの$^{57}$Co γ線照射時に得た光子スペクトル。下図はNEET-γ(59.5keV)部分の解析結果。

実験　$^{237}$Np試料中の不純物$^{238}$Puと$^{241}$Amは陰イオン交換法(Dowex-1、塩酸系)で3回繰返し除去し、娘核種$^{233}$PaはHF溶液の上澄みとして除いた。$^{237}$Npはフッ化物としてテフロン沪紙上に集めマイラー膜で挟んで照射試料とした(266 mg、140 μCi)。$^{237}$Np試料から2cmの位置に$^{57}$Co(5 mCi)を置き、それと直角方向15cmの所に検出器を置いた。線源・検出器間は鉛で遮蔽した。$^{57}$Coで照射しながら、HP-Ge LEPS(分解能は60keVで380 eV)・4kch MCA でシングルス測定をした。ピーク強度はBOB-75で計算した。相対計数効率はその結果と文献値の比較によって得た。注目しているNEET-γの領域で、周辺のスペクトルに多項式を当て嵌め、それでベースラインを内挿して差し引いた所、強度は非常に弱いけれど59.5keVのピークが認められた。NEET-γと同じγ線を放出する$^{241}$Am不純物の影響は、$^{237}$Np試料を$^{57}$Coで照射せずに測定して調べた。また$^{57}$Co γ線の非弾性散乱で60keVピークが出現する可能性は、0.3gの$UF_4$を照射して調べた。どちらも59.5keVにピークは与えなかった。

結果と考察　$(I_\gamma/I_{K\alpha1})=(2.3\pm0.5)\times10^{-4}$ なる実験結果より式(1)を使って、$P=(3.0\pm0.7)\times10^{-4}$ を得た。これは$K_{\alpha1}$X線の衛線より得た上限値と矛盾しない。[2] NEETにおけるクーロン相互作用エネルギーE'はE'=−32±8 eV となり、簡単な理論計算による値E'=−2.45 keVより2桁小さい。

文献


1) 音在・荒川・森田・馬場・畑・鈴木、第18回放射化学討論会予稿集 p. 24(仙台, '74)。
2) 音在・荒川・森田・馬場・畑・鈴木・斎藤・篠原、JAERI-M レポート　投稿予定。

# 2C04　Nuclear probe としてのγ線 cascade pair による sum peak pair の研究

東北大理　○吉原賢二　塩川孝信

## 1. はしがき

γ線カスケードを持つ核種はγ線スペクトル上にしばしばサム・ピークを生じる。このサム・ピークとカスケードγ線シングル・ピークとの強度比は核種によってその物理的・化学的状態の影響を受けることがみとめられ，これから逆にサム・ピーク強度比を測定して物質の状態を推定する可能性が考えられる。

ある種の希土類元素ではγ線放出の様式が複雑で，何種類かのカスケードを持つ場合があり，それに応じていくつかのサム・ピークが生成することになる。本研究ではcascade pairによるsum peak pairを用い，その強度比を比較して，通常のサム・ピーク／シングル・ピーク強度比よりも物質による影響が大きくあらわれることを示した。この新しい方法は距離の変化などによる測定結果変動要因を相殺することも可能であり，単純なγ線サム・ピーク法よりもずっと有利であることがわかった。以下にこの新方法の原理とその応用例について述べる。

## 2. 原理

サム・ピークの強度が物質状態によって変化するのは摂動角相関の現象と密接な関連がある。あるカスケードγ線によるサム・ピークの強度 $I_{sum}$ とγ線シングル・ピークの強度 $I_{\gamma 1}$ との比Rは次の式であらわされる。

$$R = I_{sum} / I_{\gamma 1} = \varepsilon_2 \cdot f \cdot \overline{W(\theta)} \cdot k \qquad (1)$$

ここで $\varepsilon_2$ は $\gamma_2$ に対する計数効率，$\overline{W(\theta)}$ は平均の角相関係数，$k$ はサム・ピーク生成による $\gamma_1$ の計数率変化に対する補正，

$$f = \{W(0°) + W(90°)\}/2 \qquad (2)$$

また角相関係数 $W(\theta)$ は Legendre 関数の和であらわされ，

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos\theta) + A_4 P_4(\cos\theta) \qquad (3)$$

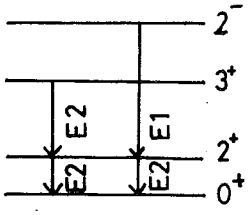


Fig. 1. Cascade pair

複雑なγ線放出の様式を持つ核種では2組以上のカスケードが存在し，それに対応するサム・ピークがいくつか出現する。Fig.1 に示すようなcascade pairについて考えると，各カスケードに対して $A_2$, $A_4$ が異なり，$W(\theta)$ は Fig.2 に示すような変化をする。ただしこれは無摂動の場合の計算である。

$2^-(E1)2^+(E2)0^+$ 遷移と $3^+(E2)2^+(E2)0^+$ 遷移では変化の傾向は逆であって180°(0°も同じ)で両者の差がもっとも大きい。摂動がかかる場合は両者とも変化値が少なくなるよう曲線がなまる。摂動によるこのなまりを知ることが化学的影響を知る上で重要である。図から1つのカスケードで(1)式のようなRを調べるよりも，傾向が逆であるような2つのカスケードで比較した方がなまりの値が大きくなって出て来ることがわかる。

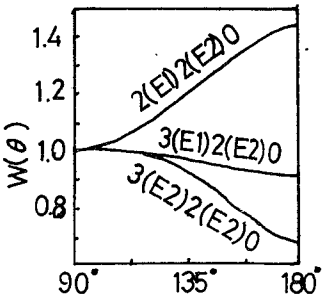


Fig. 2. Typical W(θ)

いま$2^-(E1)\,2^+(E2)\,0^+$遷移によるサム・ピーク／シングル・ピーク比$R$，$3^+(E2)\,2^+(E2)\,0^+$遷移のそれを$R'$として両者の比$\rho = R/R'$とすると

$$\rho = \frac{R}{R'} = \frac{\overline{W(\theta)}\,f\,k}{\overline{W(\theta)'}\,f'\,k'} = \frac{\overline{W(\theta)}}{\overline{W(\theta)'}}\,F \qquad (4)$$

となり$\varepsilon_2$が消え，$\rho$は平均角相関係数の比に近くなることがわかる。また

$$\rho = \frac{R}{R'} = \frac{I_{sum}/I_{\gamma 1}}{I'_{sum}/I'_{\gamma 1}} = \frac{I_{sum}}{I'_{sum}}\cdot\frac{I_{\gamma 1}}{I'_{\gamma 1}} = \frac{I_{sum}}{I'_{sum}}\cdot\frac{\varepsilon_1 p'}{\varepsilon_1 p} \qquad (5)$$

ここで$\varepsilon_1$は$\gamma_1$に対する計数効率　$p$は$\gamma$の分岐比を示す。$\varepsilon_1'$，$p'$も同様である。

ほとんど無振動の物質系Aと振動を受ける物質系Bについて測定をおこなえば，

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{R_A}{R_A'}\Big/\frac{R_B}{R_B'} = \frac{[I_{sum}]_A}{[I'_{sum}]_B}\Big/\frac{[I_{sum}]_B}{[I'_{sum}]_B} > \frac{R_A}{R_B}$$

この式は$\rho$の比較$\rho_A/\rho_B$の方が$R$の比較$R_A/R_B$よりも大きく，測定のさいに有利になることを示す。$\rho$で比較することはsum peak pairのみで比較できることに帰着し，シングル・ピークは取上げなくてもよいことになる。また$\rho$には計数効率$\varepsilon$が含まれず，したがって距離によって大きな変化を受けない。sum peak pair法は従来の単純なサム・ピーク法よりもすぐれている。

## 3. 実験と結果

上のことを$^{160}$Tbについて検証してみる。$^{160}$Tbでは$962+87=1049$ keV，$1272+87=1359$ keV，$1312+87=1399$ keV等にサム・ピークの生成がみとめられる。それぞれ$3^+(E2)\,2^+(E2)\,0^+$，$2^-(E1)\,2^+(E2)\,0^+$，$3^+(E1)\,2^+(E1)\,0^+$遷移に相当する。(Fig. 3)

さてこれらのうち1359 keVと1399 keVのサム・ピークについて，酸化テルビウムと塩化テルビウム塩酸溶液の場合を比較したのがTable 1である。単純な比よりもサム・ピーク対で見る方が大きな変化を与えている。さらにシングル・ピークに無関係にサム・ピーク同士で比較しても同じ結果が得られる。サム・ピーク対のみを使って比較するのはきわめて簡便な方法である。

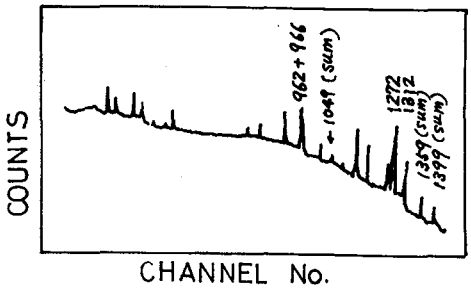



Fig. 3. γ-Ray spectrum of $^{160}$Tb in $Tb_4O_7$

同様なことは1049 keVと1359 keVのサム・ピーク対についてもおこなえ，$\rho_A/\rho_B = 1.16_6$が得られた。上の場合より大きな変化である。

距離の影響も検討したが0.5 cmと2.5 cmで大きな差はみとめられなかった。

Table 1. Sum peak pair ratio at 0.5cm

| | $I^{1399}_{sum}/I_{1312}$ | $I^{1359}_{sum}/I_{1272}$ | $I^{1399}_{sum}/I_{1272}$ | $I^{1399}_{sum}/I^{1359}_{sum}$ |
|---|---|---|---|---|
| $Tb_4O_7$ | $0.0258_2$ | $0.0461_3$ | $0.559_6$ | $0.231_9$ |
| $TbCl_3$ in HCl | $0.0252_6$ | $0.0487_3$ | $0.518_4$ | $0.213_6$ |
| $Tb_4O_7$ / $TbCl_3$ inHCl | $1.02_2$ | $0.946_6$ | $1.08_0$ | $1.08_6$ |

2C05

# 有機概念図による液体シンチレータの検討

（名工試）　○甲田善生
（磐田保健所）　佐藤四郎

## 1. はじめに

液体シンチレーション法は、β，α放射体などの自己吸収の大きい放射線の計測に広く用いられ，本討論会でも近年，ラドン等の天然放射性核種の測定に用いた報告等が数多く見られるようになった。液体シンチレータの使用は年々増加しているが，シンチレータ自身についてはあまり理解されていないとの推定もある。

有機概念図は藤田穆の創案になるもので，有機化合物の構造式に基く性状を，主として炭素数に基く有機性と，主として置換基の性質傾向にもとづく無機性に分けてそれぞれ基本になる数値を与え，それぞれに加成性が成り立つとして，全有機化合物を有機軸と無機軸と名づけた直交座標上の1点ずつに位置させ，その性質を鳥瞰的に認識させることを試みたもので，創案者らによって有機分析への応用が広範に行なわれた。その後，他の研究者により薄層クロマトやガスクロマト等の機器分析のほか，界面活性剤，農薬，廃水処理への利用，PCBなどの難分解・濃縮性化合物やヒトの発癌化合物の特性把握などにも用いられ始めた。近年，篠田は有機概念図を物理化学的な観点から意義づけを行ない，無機軸は双極子力を，有機軸はロンドンの分散力を表すと解説した。この見解に従えば，放射線エネルギーによる有機溶媒・溶質分子の励起に基くけい光発生は一種のエネルギー分散と考えられるので，液体シンチレータに用いられる化合物を有機概念図で検討する意義が生れた。

## 2. 方法

藤田・赤塚によって主要な置換基の無機性・有機性の値が与えられているので，これに基いて，液体シンチレータの溶媒，溶質，クエンチング剤，チェレンコフ光の波長変換体についてそれぞれの化合物の無機性値，有機性値を計算し，用途別の表を作成する。この表に従い，各化合物を有機概念図上に位置づけ，その物理化学的な性質と合わせて，相互の位置の比較検討等を行なう。

## 3. 結果

溶媒については，液体限界線と気体限界線の間に分布し，有機軸に近いところのものが効率が高く，これから離れて無機軸の方向に進むほど効率は次第に下る。しかし，有機軸上の炭化水素はやゝ効率が低いので，最も効率の高いものは，有機軸から少し離れた液体・気体の両限界線の中間付近に分布している。

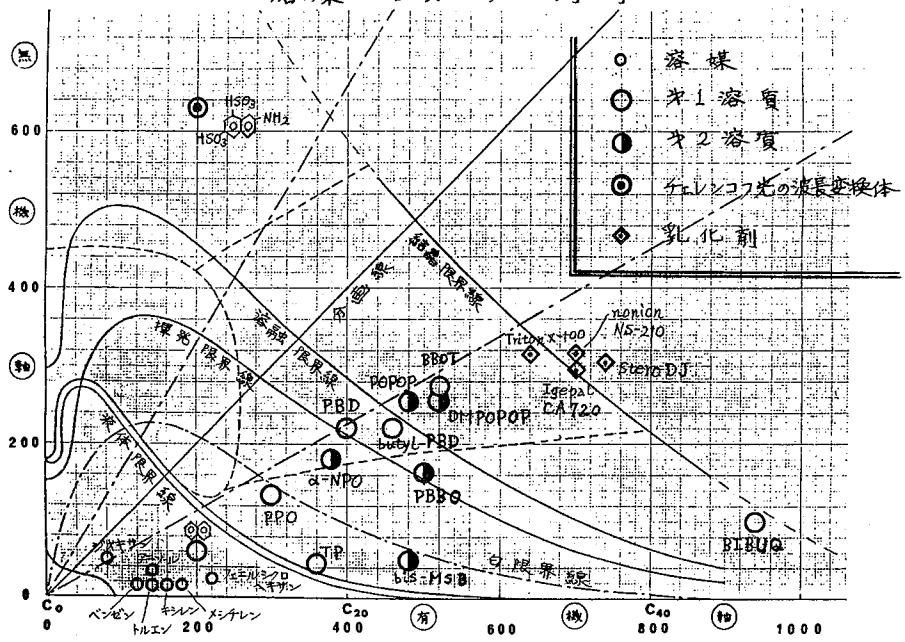
溶質分子は溶媒よりも分子量が大きいので，その殆どが液体限界線と結晶限界線の間に分布するが，原点からの方向は，溶媒に比べさらにやや有機軸から離れた方向にあるものが多くなっている。乳化剤は溶質より更に分子量が大きく，原点からの方向は溶質と同じで，結晶限界線付近に分布している。

クエンチング剤はクエンチング機構の多様性に対応して，原点からの各方向に広く分布する点が他のものと著しく相違する。しかし，強いクエンチング剤は溶質よ

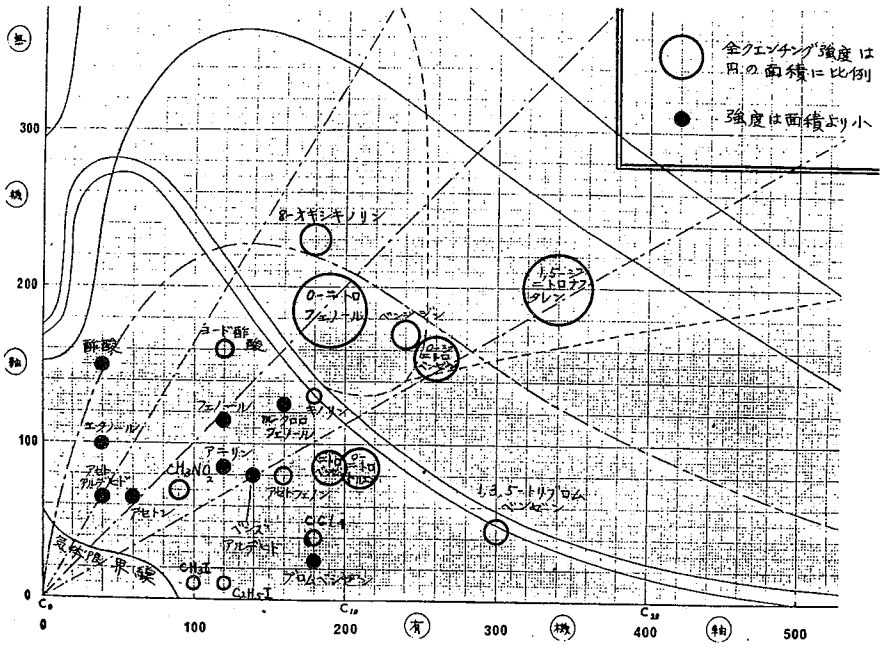
り更にやゝ無機軸寄りの分画線付近にまで分布している。

これらに比べ，チェレンコフ光の波長変換体は溶質と分画線に対して全く対照的な無機軸側に位置し，その発光機構が異なることによく対応している。これらの結果を下図に示す。

溶媒・溶質・乳化剤 等




クエンチング 剤



# 2C06　アルファ反跳原子の飛程測定

（新潟大理）○橋本哲夫，杉山広和，外林　武

1．α壊変の際に生成するα反跳娘核種は、β,γ壊変で生成する核種より反跳エネルギーが大きく（天然の壊変系列では$^{228}$Raの70 keVから$^{208}$Pbの169 keVの間をとる）これら反跳核は親核種の位置からの移動を伴ないその結果としてスパッタリング現象、エッチング可能なα反跳トラック潜像の形成とか物質の劣化の原因などになっている。反跳核が放射性核種の場合には、$^{222}$Rn放出に代表されるような気水圏における放射性核種の放射平衡状態を乱す主原因と見なされるほか、真空中でのα線スペクトルの測定における測定器や真空容器の汚染の原因ともなっている。近年重イオン科学の発展とともに、これらα反跳核による現象を重イオン照射という観点から見直す動きも出てきており、放射化学的にも興味深い領域であると云えよう。

演者らは従来より天然および人工α放射性核種を電着線源とし、線源表面から放出されるα反跳核を真空中で捕集又は白雲母板表面に照射し、αスペクトル測定や表面化学処理後顕微鏡観察などによりα反跳核の挙動についての基礎的研究を行ない報告してきている。[1),2),3)] ここでは、娘核種が比較的半減期の長い核種として$^{238}$U,$^{235}$Uおよび$^{252}$Cfを選び、これらの薄膜線源表面から放出されるα反跳原子$^{234}$Th, $^{231}$Th, $^{248}$Cmの挙動を調べるとともにこれらの飛程を実験的に異なった2種の方法で求め、LSS－理論式による結果と比較した。

2．(i)劣化Uから高濃縮Uまでの各種厚さのU線源9種類を、各Uを含むギ酸アンモニウム溶液からステンレス板上に電着して作製した。各線源上の析出U量は、αスペクトロメトリーと濃縮度から得た。線源EU-3については、電着後加熱処理することにより化学組成を変化させた。化学組成は、U線源をそのままX線回折し、そのパターンからEU-3線源は$U_3O_8$であり、その他のU線源は$UO_2$であることを確認した。α反跳原子の捕集のために、各U線源と捕集板（高純度Al）を、穴を有するスペーサーを介した状態で固定し、真空中（約$10^{-2}$ Torr）で106および265日間放置した。捕集終了後捕集板へ移った$^{234}$Th,$^{231}$Th等の測定を低バックグラウンドGM測定器で壊変を追うことにより行なった。(ii) $^{252}$Cf線源の作製のためには、イオン交換樹脂柱を通して精製後、イソプロパノール溶媒からのエレクトロプレーティング法を適用した。$^{252}$Cf線源強度の測定は既知幾何学的条件のもとにαスペクトルから行ない、このスペクトル観察から$^{252}$Cf以外のα放射体については無視できることもわかった。$^{252}$Cf線源から放出されるα反跳原子$^{248}$Cmは$4.7\times10^5$ Yの長い半減期を有しており、放射能検出による測定は不可能であるため、白雲母によるα反跳トラックにより検出した。天然白雲母板のバックグラウンド反跳トラック潜像を消去するため480°Cで5時間熱処理を施したものを、$^{252}$Cf線源により真空中で一定時間照射したあと、(3+1)HFで白雲母表面をエッチング処理した。生成したトラックの観

1) Hashimoto et al., Nucl. Instrum. Methods, 150 (1978) 509.　2) Hashimoto et al., J. Inorg. Nucl. Chem, 投稿中,　3) Hashimoto et al., Nucl. Instrum. Methods, 投稿中

察は位相差顕微鏡（Olympus BH-NIC）で行ない、顕微鏡写真から一定面積中におけるフィッションおよびα反跳トラックを計数した。

3. (i)捕集板のαおよび白雲母を用いたFission Track法から検出可能なU自身の核分裂は観察されなかった。しかしながらβ線の計測は可能であり、壊変曲線の解析から長寿命成分には$^{234}$Th(24.1d)が、短寿命成分には$^{231}$Th(25.52d)の他に比較的強い$^{212}$Pbに由来する成分が確認された。$^{212}$Pb成分の妨害により、高濃縮U線源(90%)以外では正確な$^{231}$Th量を求めることができなかった。捕集板上に見出された捕集直後換算の$^{234}$Thの壊変率（$A_{Th}$）と線源上の親核種$^{238}$Uの壊変率（$A_U$）から、$F=[(A_{Th})/(A_U)]\cdot[1-\exp(-\lambda t)]^{-1}$ 式により定義される捕集効率(F)を求めたところ、F値は、線源の厚さ13.4μg/cm²での0.25から線源膜厚増加とともに減少しており、ほぼ50μg/cm²以上では直線的な減少が見られた。また高濃縮U線源から得た2種のα反跳核$^{234}$Thおよび$^{231}$ThのF値には、予想されたように完全な一致が見られた。50μg/cm²厚さ以上の線源から得た捕集板上の$^{234}$Thの壊変率を、線源の厚さとともに表1に示しておいた。これらの値をもとに$^{234}$ThのU析出物中の実験飛程（R）を次式により求め表1にまとめた。$R=(4\cdot F\cdot T_s)/\rho$　ここで$T_s$と$\rho$は線源の厚さと密度である。

表1. U線源中での$^{234}$Thの飛程値

| 線源 | U組成 | 線源厚み (μg/cm²) | 捕集板上の $^{234}$Th放射能 (dpm) | 実験飛程(R) (μg/cm²) | (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| EU-2 | $UO_2$ | 59 | 8.2±0.7 | 16±1 | 147±13 |
| EU-3 | $U_3O_8$ | 66 | 9.8±0.5 | 21±1 | 257±14 |
| DU | $UO_2$ | 73 | 6.8±0.4 | 13±1 | 120±7 |
| EU-4 | $UO_2$ | 102 | 8.2±0.5 | 18±1 | 162±10 |
| NU-C | $UO_2$ | 184 | 7.8±0.4 | 15±1 | 140±7 |
| NU-B | $UO_2$ | 281 | 7.8±0.4 | 15±1 | 140±8 |

(ii) Self-transfer現象による$^{252}$Cfからの白雲母検出材上でのトラック生成は無視できることが予備実験からわかった。$^{252}$Cf線源で照射した白雲母からの位相差顕微鏡によるトラックパターンの一例を写真1に示す。白色の微少なトラックがα反跳原子によるα反跳トラックであり、大きめの菱型トラックが$^{252}$Cfの自発核分裂にもとづくフィッショントラックである。一定面積中の反跳トラックとフィッショントラック数の比，Rt，を数種の線源について調べたところ最大値として8.6が得られた。この値と$^{252}$Cfの核データとの比較から白雲母検出器のα反跳トラック生成効率は$^{248}$Cmのような単一壊変でも55%以上であると見積られた。α反跳核$^{248}$Cmの飛程を、$^{252}$Cf線源上へ金を真空蒸着し、図1に示すように金膜厚とRt値の変化から、Rt=0における膜厚により求めた。(i)(ii)の方法で得た飛程値をLSS-理論式にもとづく計算値と比較したところ、$UO_2$と金中における飛程値には良い一致が見られたが$U_3O_8$では、必ずしも一致しなかった。

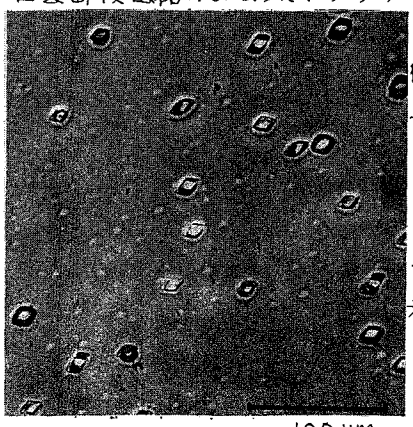



写真1. 白雲母上のトラック

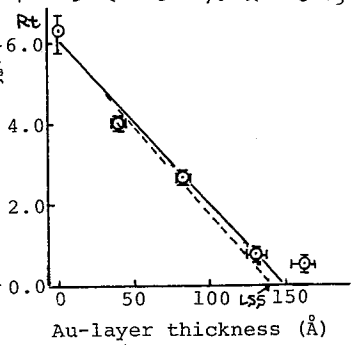



図1. Rt値と金膜厚の関係

# 2C07　固体飛跡検出器材料としてのプラスチックス

（東大物性研）　吉田　邦夫　○永井　尚生　本田　雅健

絶縁性固体では、入射荷電粒子による一次損傷が保存され、化学試薬でエッチングすることにより、光学顕微鏡で観測できるエッチング・トラックが得られることが知られ、数多くの素材について、その利用が検討されてきた。原理的には、素材を分解（溶解）する化学試薬が存在し、トラック部分のエッチング速度（$V_T$）が、素材生地そのもののエッチング速度（$V_B$ or $V_G$）より大きい時には、エッチング・トラックが観測できるので、このような条件を有する素材は、固体飛跡検出器として利用することが可能である。しかし、実際には、その他のいくつかの条件を検討した上で、目的にあった素材を用いるのが普通である。

そこで、ここでは、これまでに用いてきた固体飛跡検出器の素材の特性をまとめ、今回入手したCR-39プラスチックスについて、高エネルギー核反応等への利用を検討した。

1.固体飛跡検出器として要求される条件.

個別の目的により、要求される条件は異るが、一般的には次のことがいえる。

(1) バックグラウンドが少なく、計数・計測が容易であること.
(2) 均質なものが入手でき、再現性がよいこと.
(3) 感度がよいこと.
(4) $V_B$が小さく、臨界角が小さいこと.
(5) 分解能がよいこと
(6) 各種の厚さ、大きさのものが入手できること.
(7) 不純物が少ないこと.　　etc.

これらの条件には、飛跡検出のしきい値が関わってくるため、(1)と(3)のように相反するものもあり、使用目的により、各条件の軽重を考慮しなくてはならないことはいうまでもない。

表. 固体飛跡検出器材料の特性

| | 組成 | エッチング条件 | しきい値 $10^3$MeV·cm²/g | 特長 |
|---|---|---|---|---|
| ポリカーボネート Makrofol, Lexan. | $C_{16}H_{14}O_3$ | 4N NaOH / 33% EtOH 2hr. r.t.<br>6.25N NaOH, 20 min, 50°C | ~3.3 | 均一性 |
| 硝酸セルロース Daicel, CA80-15 | $C_6H_8O_9N_2$ | 6.25N NaOH, 2 hr, 30°C<br>2.5N NaOH, 6 hr, 30°C | ~1.1 | 薄film あり |
| CR-39 | $C_{12}H_{18}O_7$ | 6.25N NaOH, ~10hr, 50°C | ~0.7 | |
| 石英ガラス | $SiO_2$ | 10% HF, 20 min, 30°C | —— | |
| 白雲母 (Muscovite) | $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ | 48% HF, 20 min, 30°C | —— | $V_G$~0. |

これまで、演者らが用いた素材は、プラスチックスとしては、ポリカーボネートおよび、硝酸セルロースが主で、その他、石英ガラス、白雲母などである。後者はプラスチックスに比して感度は悪いが、他の条件を優先する場合にはよく利用される。たとえば、核分裂事象のみを対象とする際には、白雲母が有効である。

2. CR－39プラスチックス

CR－39は、主にメガネレンズの材料として用いられており、ジエチレングリコールを主鎖にもつ鎖状ポリカーボネートである。原材料は液体で、これをレンズメーカーで、加熱成型（～100℃）している。今回入手したものは、厚さ1～2mmのフラット板である。レンズ用のプラスチックスなので、光透過性は高く、また摩耗抵抗、耐薬品性も高く、表面のキズ、不均一性などは、ほとんど認められなかった。ポリカーボネートの1種であるので、NaOH水溶液により、ゆっくりではあるが加水分解を受ける。従って、エッチングは、NaOH水溶液、50℃で行った。硝酸セルロースと比較して、同じサイズのエッチング・トラックを得るのに、約10～20倍程度の時間を必要とするが、表面の荒れは少なく、etch-pitの観察は容易である。また、特筆すべきことは、Cartwright*)らによれば、1MeVのproton，6MeVのα粒子が検出できるとされており、これまで最も感度がよいとされていた硝酸セルロースより更に感度がよく、しきい値は、≈0.7×10³ MeV·cm²/gとなり、$^{56}Fe$は相対論的領域まで、エッチング・トラックが形成されることになる。

しかし、問題は、加熱プレス成型しているためか、表面は非常に硬く（レンズに使用するためには必要なことではあるが）、表面付近10μm程度まで、エッチング速度が小さく、深さに対してVGは一定ではない。このため、較正は繁雑になるが、検出限界が$^{14}N$で～30MeV/核子，$^{40}Ar$で～300MeV/核子以下となり、Fe以上のイオンでは、相対論的領域までのエッチング・トラックが得られるので、核反応等への利用は有効であると考える。

現在、124MeV・$^{14}N$を照射した試料について、飛程－エネルギー曲線を求めており、高エネルギー核反応等への利用について、具体的に検討する予定である。

最後に、CR-39試料を提供して戴いた諏訪精工舎の富田氏に感謝の意を表します。

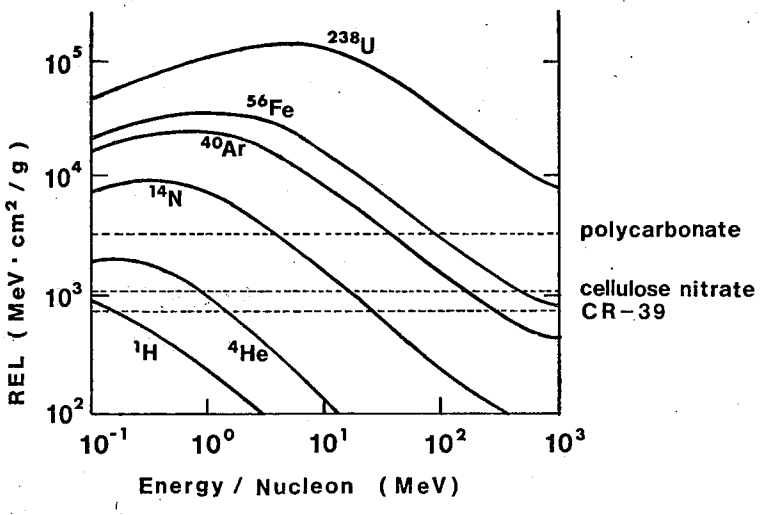



図. 重イオンのプラスチックスにおけるRELおよびしきい値

*) Cartwright. et al., Nucl. Inst. & Meth. 153, 457 (1978)

# 2C08　γ線スペクトロメトリーの相互比較（総合報告）

○馬場宏（原研）、音在清輝、斉藤直（阪大理）、今西信嗣（京大原研）、小村和久（金沢大低放研）、小山睦夫（京大原実）、三頭聰明（東北大金研）、板東昭次（分析セ）、岡下宏、馬場澄子、石川勇、関根俊明、中原嘉則（原研）

高分解能半導体検出器の普及に伴い、γ線スペクトロメトリーは今や多方面の分野で欠かせぬ核種分析手段となった。しかしながら、γ線スペクトロメトリーは、それぞれの研究機関、諸施設で各々独立に実施されており、ために共通の基盤の上に立った結果の相互比較を可能にするような普遍的な尺度というたものは確立されていない現状である。

今回、我々有志が集って、学会誌その他の方法を介して全国の研究施設、その他γ線スペクトロメトリーを実施している諸機関に呼びかけて、その現状を把握する試みを行った。幸い充分な数とは云えないまでも、19のグループからの参加を得ることが出来、将来γ線スペクトロメトリーの基準化を図り、データ評価の上で共通の基盤を作り上げるための貴重な知見を得た。

［テスト方式］　今回の試みでは、以下に述べる3通りのテスト方式を用意し、参加者に希望するテスト方式を選択して頂いた。

テスト方式A：当方で用意したオI種のスペクトルデータを計算機又はマニュアル処理により解析する。こゝでオI種のスペクトルとは、シングルピークのみから成るスペクトルで、計算機処理によるピーク・フィッティング操作は必らずしも要求されない。

テスト方式B：当方で用意したオII種のスペクトルデータを計算機で解析する。こゝでオII種のスペクトルとは、2つ以上のピークが重なり合った、いわゆる多重複合ピークを含んでおり、その解析にはピーク・フィッティング操作を必要とする。

テスト方式C：当方で用意したγ線源を対象とし、参加者各位の手持ちの装置と標準線源を用いて実際にスペクトロメトリーを行い、上記γ線源の放出するγ線のエネルギーと強度を決定する。

報告された結果の相互比較にあたっては、特に自己無撞着性に重点を置き、ピーク強度、ピーク位置共に基準に定めたピークについての値との相対値に着目した。

［相互比較の結果］　現在迄に回収した全体の半数を越えるデータについての評価が進行中である。テスト方式Aのシングルピークについての解析結果に関しては、1例を除き妥当な結果が得られている。特に2例あるマニュアルな解析結果は良好で、計算機処理した場合の最良のグループに匹敵する結果が得られている。1つだけ特に悪い結果を与えているのは、計算機処理を行った解答例の1つであるが、同系列のソフトを用いた他の2例の結果はいずれも良好であり、明らかにプログラムの使用の仕方が適切さを欠いた結果と思われ、極めて教訓的である。次に、推論値に附された誤差については、様々な大きさの値が与えられている。特に、同一スペ

クトル中の大きいピークより小さいピークに附された相対誤差の方が逆に小さい場合が1例ならずあるのは問題である。また必要以上に大きい誤差を与えている例もあり、別の意味で問題となろう。ところで、このような事例は計算機処理した解答例の中に見受けられており、マニュアル処理の2例は妥当な誤差を与えている。誤差評価のアルゴリズムの統一を図ることが将来必要となろう。

計算機処理を対象にしたテスト方式Bの結果は、用いた処理プログラムの精粗の差が明瞭に結果に反映されている。同一強度の2本のピークが極めて接近しているスペクトルデータB-2では、用いる波形関数の影響が最も効いてくる。波形関数として単純なガウス関数を用いた場合に比べて、非対称性や裾引きの効果を考慮した場合の方が明らかに良い結果が得られる。大きいピークの左裾に小さいピークが乗ったスペクトルデータB-3は、大きいピークの裾引きの効果を見る目的で用意したが、裾引きの影響を考慮に入れてある例を除き、小ピークの面積を大巾に過大評価する結果になっている。スペクトルデータのB-4とB-5はバックグラウンドとして差し引くべき部分の関数形の妥当性を調べる目的で用意されたものである。前者はピークより低エネルギー側、後者は高エネルギー側のバックグラウンドの関数形に関係している。殆んどのプログラムが、低エネルギー側でバックグラウンドの過小評価を、逆に高エネルギー側で過大評価をしている傾向が顕著に認められた。また、B-3で検討した裾引きに対する結果と、バックグラウンド形に対する結果の良し悪しは一応独立していることが認められた。

スペクトルデータB-6はソフトウェアのピーク検出能力を験証する目的で用意した。興味あることに、結果は3つのグループに明瞭に分類されることが判明した。すなわち、i)比較的大きいピークのみを拾い出すもの、ii)高い計数値を示すコンプトン連続帯でのピーク検出感度が鋭敏なもの、iii)低い計数値を示す統計の悪いコンプトン連続帯でのピーク検出感度が良好で且全般的にフィッティング操作により複合ピーク中の弱小ピークを忠実に拾い出すものの3種類である。テスト方式Bの最後のデータB-7の結果の整理は現在進行中である。

テスト方式Cは各参加者の採用しているスペクトロメトリーの手法の全般的な比較検討を行う目的で準備した。テスト方式は、主催者側が提供するγ線源について実際にスペクトロメトリーを行って、検出した各ピークについてのエネルギー値と単位時間当りの放出光子数を報告して貰うものである。用意した線源は小量の$^{152}Eu$を含む$^{152}Eu$の密封線源であり、各線源の強度は主催者側には控えてあるので、相対比較と同時に絶対比較の結果についても論じる。

# 3A01　$^{197}Au+\alpha$, $^{197}Au+{}^{3}He$ 反応の反応機構について

（都立大・理）○永目諭一郎、工藤久昭、中原弘道、
（北里大・衛生）村上悠紀雄、

緒言）核反応機構を解明するために、特に残留核に注目した場合、主に生成核種の励起関数、核異性体生成断面積比及び生成反跳核の平均飛程の方法が用いられる。核異性体生成断面積比は、入射粒子によって持ち込まれた角運動量がターゲットに与えられる度合、つまり運動量移行の程度を示唆している。また、平均飛程は放出粒子の角度分布やエネルギースペクトルを反映しており、これらの情報から核反応過程に関する知見を得ることができる。本研究では、$^{197}Au+\alpha$, $^{197}Au+{}^{3}He$ 反応で生成する核異性体に注目し、これらの生成断面積比及び平均飛程を求めた。更に、両反応における差異を、特に励起エネルギー（$E^{*}_{C.N}$）と持ち込む角運動量（$\ell_{max}$）による影響についても検討してみた。Table 1 に本実験で用いた核種の半減期、基底状態のスピン及び生成する反応型を示す。

Table 1. Reaction modes and nuclear properties of the nuclides used in this work.

| Nuclides | $^{198m}Tl$ | $^{198g}Tl$ | $^{196m}Tl$ | $^{196g}Tl$ | $^{198m}Au$ | $^{198g}Au$ | $^{196m}Au$ | $^{196g}Au$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaction modes | (α,3n) | | ($^{3}$He,4n) | | ($^{3}$He,2p) | | (α,αn) ($^{3}$He,2p2n) | |
| Half-lives | 1.87 h | 5.3 h | 1.41 h | 1.84 h | 2.30 d | 2.698d | 9.7 h | 6.18 d |
| Spin(J) | $7^{+}$ | $2^{-}$ | $7^{+}$ | $2^{-}$ | $12^{-}$ | $2^{-}$ | $12^{-}$ | $2^{-}$ |

3A

実験）ターゲットには$^{197}Au$フォイル（~2 mg/cm²）を、生成反跳核の捕獲にはAlフォイル（~4 mg/cm²）を使用した。励起関数の測定には、各ターゲット・キャッチャーフォイルを7～8枚スタックとして用いた。また平均飛程の測定は、いわゆる厚いターゲット、厚いキャッチャーフォイルの方法に従った。ビーム方向に対するmean projected recoil rangeは、ターゲットの厚さをT，生成核のキャッチャーフォイル及びターゲット中での放射能を各々$A_c$, $A_t$として次式により求めた。$\bar{R}=T\cdot A_c/(A_c+A_t)$。照射は理研サイクロトロンにて入射エネルギー40 MeV（$I\simeq0.5\,\mu A$）で、20～50分間α，$^{3}He$照射を行なった。生成核種の測定は、Tlに関しては照射後非破壊にて、またAuはターゲットとキャッチャーフォイル各々について化学分離を行ない、それぞれの試料のγ線測定を行なった。

結果と考察）Fig. 1，2に、$^{197}Au(\alpha,\alpha n)^{196m,g}Au$反応及び$^{197}Au(^{3}He,{}^{\alpha}_{2p2n})^{196m,g}Au$反応における励起関数、核異性体生成断面積比（$\sigma_h/\sigma_\ell$）及び平均飛程（$\bar{R}$）の結果を示す。図に示した破線は、full momentum transferから予測される飛程を示すが、エネルギー・飛程の関係式はLSS[1]の$P=3.06\varepsilon$を使用した。

（α, αn）反応では、エネルギー領域が低く励起関数だけからは明らかでないが、飛程のデータ及び核異性体生成断面積比のデータから、複合核過程以外の反応が大きく寄与していることが推察できる。しかし、$^{196m}Au$に関しては飛程のデータはないが、ターゲット$^{197}Au$のスピン（J）が$3/2^{+}$であるため$^{196m}Au$のスピン$12^{-}$を考えると、必ずしも単純な直接過程とは言いがたい。（$^{3}He,{}^{\alpha}_{2p2n}$）反応でも、$^{196g}Au$の

励起関数からは複合核過程では全く説明できないし、また、平均飛程も full momentum transfer 曲線よりエネルギーの増加と共に短かくなっていて、直接過程が主に起こっていることがわかる。しかし、$^{196m}$Auの生成では26 MeVくらいから($^3$He, 2p2n)反応が生じ、核異性体生成断面積比も増加しており、複合核過程が若干生じていると考えられる。α反応と同様に$^{196m}$Auの飛程を測定していないが、スピンの差から($^3$He, α)反応でも一段階反応と考えるのは困難である。以上のデータ、特に$\sigma_h/\sigma_l$について、$^{197}$Au(p, pn)$^{196m,g}$Au反応[2]と励起エネルギー及び入射粒子の$l_{max}$の違いから比較してみた。これからは、励起エネルギーの影響はほとんどみられなかったが、$l_{max} \geq 8.5\hbar$では(p, pn)、(α, αn)、($^3$He, 2p2n)反応共に$\sigma_h/\sigma_l \simeq 7 \sim 10 \times 10^{-2}$値を示した。しかし、($^3$He, α)反応では約1/5の値をとり、$l_{max}$の影響だけからは説明がつかなかった。これは$\sigma_h/\sigma_l$値が非常に小さいことから、角運動量移行がかなり小さく、主として表面反応的な事象が起こっているものと思われる。その他、Table 1に示した反応型及び反応生成物についても合わせて報告する予定である。

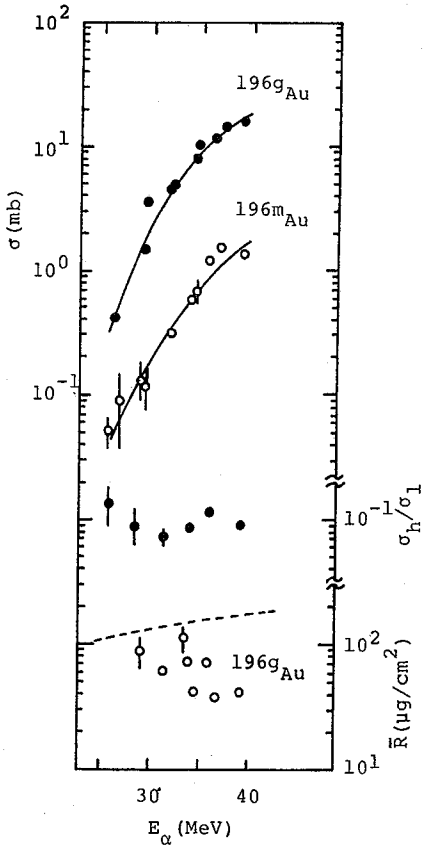



Fig.1 The cross sections, isomeric yield ratio and recoil ion range for the $^{197}$Au(α, αn)$^{196m,g}$Au reactions.

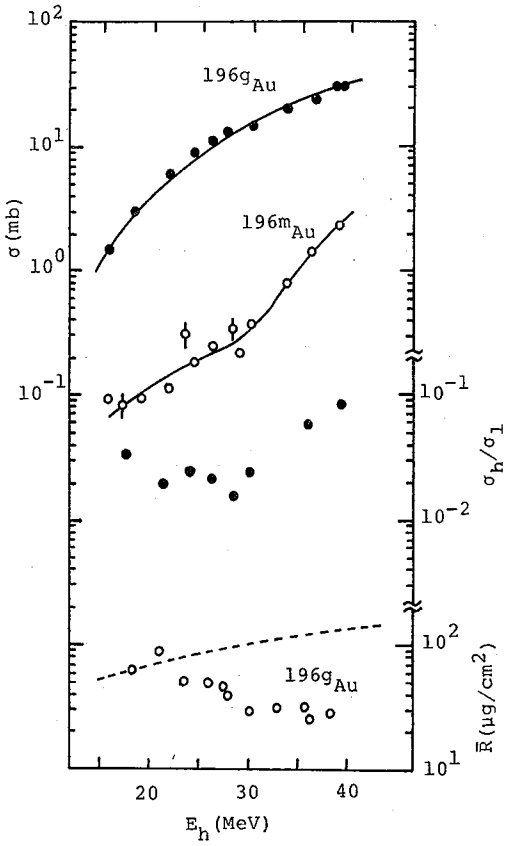



Fig.2 The results for the $^{197}$Au($^3$He, α 2p2n)$^{196m,g}$Au reactions. See the caption for Fig.1.


1). J.Lindhalt et al., Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk., 33, No.14 (1963).

2). H.Nakahara et al., to be published.

# 3A02　$^{232}$Thの陽子核分裂に関する研究(II)

(都立大　理)　○工藤　久昭、村松　久和、中原　弘道、
(新潟大　理)　　大矢　進、宮野　和政、
(理研サイクロ)　河野　功

【緒言】　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を検討する一つの手段として、核分裂片の角度分布の測定がある。

(1) 二つの核分裂片はsaddle pointの核の対称軸の方向に分かれて飛ぶ。
(2) K量子数(全角運動量Iを核の対称軸に投影したもの)がsaddle pointから後でも保存されている。

という二つの仮定が成り立つとすると核分裂片の角度分布は次式で示せる[1]。

$$W_{MK}^{I}(\theta) = [(2I+1)/4\pi]\,|d_{MK}^{I}(\theta)|^2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

ここで、M: Iのbeam方向への投影であり、$d_{MK}^{I}(\theta)$: 対称コマの波動関数である。ところで、励起エネルギーがかなり高い場合には、過渡平衡の準位のKの分布は統計理論で記述される(Gauss分布)。[2]

$$\rho(K) \propto \exp(-K^2/2K_0^2) \quad \cdots\cdots\cdots \quad (2),$$

$$K_0^2 = I_{eff}\cdot t/h^2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3),$$

$I_{eff}$: 有効慣性能率, $t$: 核温度.

また、(a) 標的核, 入射粒子のspinはともにゼロである。(b) 核分裂の前に粒子の放出がない(M = 0)。(c) $|d_{MK}^{I}(\theta)|^2 \simeq \pi^{-1}[(I+1/2)^2\sin^2\theta - M^2 - K^2 + 2MK\cos\theta]^{-1/2}$と近似する、(d) 複合核形成のIを$(2I+1)T_I$($T_I$は透過係数)でおきかえてやる。そうすると、(1)式は次のようになる[3]。

$$W(\theta) \propto \sum_{I=0}^{\infty} \frac{(2I+1)^2 T_I \exp[-(I+1/2)^2(\sin^2\theta)/4K_0^2]\,J_0[i(I+1/2)^2(\sin^2\theta)/4K_0^2]}{\mathrm{erf}[(I+1/2)/(2K_0^2)1/2]} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (4)$$

ここで、$J_0(z)$: Zero order Bessel function, $\mathrm{erf}(z)=(2/\sqrt{\pi})\int_0^z e^{-t^2}dt$ である。

測定した角度分布を(4)式で解析すると$K_0^2$を導くことができる。
これを2 mode仮説に従って、対称分裂と非対称分裂の二つのmodeを考え、実験から得られる対称分裂片と非対称分裂片の$K_0^2$の違いから、(3)式により2つのmodeの$t$を適当に見積ることにより、$I_{eff}$の違いがわかることになりsaddle pointの核の情報が得られることになる。

くどう　ひさあき、　むらまつ　ひさかず、　なかはら　ひろみち、
おおや　すすむ、　みやの　かずまさ、
こおの　いさお

【実験】　10μmのNi foil上に$^{232}$Thを～300μg/cm²電着してTargetとした。照射は理研サイクロトロンで15MeV陽子を，ビーム電流0.5～1μAで～10時間行った。核分裂片はrecoil catcher foil法にて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，直接にγ線を測定できる核種は，そのままGe(Li)検出器で測定し，それが困難な核種は化学分離を行った後，そのγ線を測定してそれぞれの核種の角度分布を求めた。

【結果】　得られた角度分布の一例を図1に示す。また角度分布の異方性を質量比の関数として図示したのが図2である。点線で示したCohen et.al.のデータは22MeV陽子による$^{232}$Thの核分裂について得られたものである。この図からわかるように、核分裂片の角度分布は分裂片の質量によって差が出ている。この差を2mode仮説を用いて解析しようと試みた。まず初めに，$^{232}$Thの陽子核分裂では，multi-chance fissionが考えられるが、2mode仮説によると対称分裂と非対称分裂はそれぞれ異ったchannelを通って起っているとするわけであるから，対称分裂と非対称分裂でmulti-chance fissionの寄与の割合が異っていると考えられる。従って対称分裂と非対称分裂では核温度が違っていると思われる。これを見積るために($^{232}$Th + p)の詳細な励起関数を求め，peak-to-trough ratioのデータとともに2mode仮説に基づいて改良したAlice-codeで解析を行った。
次に、中性子が放出された後の核ではI，Kの分布が変ってくると考えられるので、(4)式にこの影響を入れて現在解析中である。また，(p, 2nf)等のように中性子が放出された後の核では励起エネルギーが小さいので核温度が低くなる。このような時は，pairingの影響が出て来て$I_{eff}$が小さくなることがあるので(BCS模型)このことも考慮に入れて検討中である。

図1

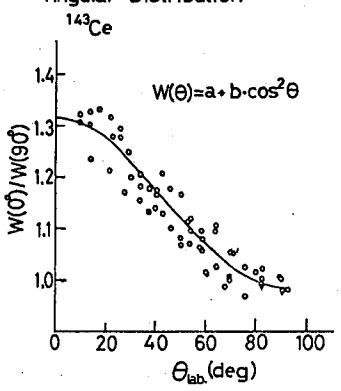
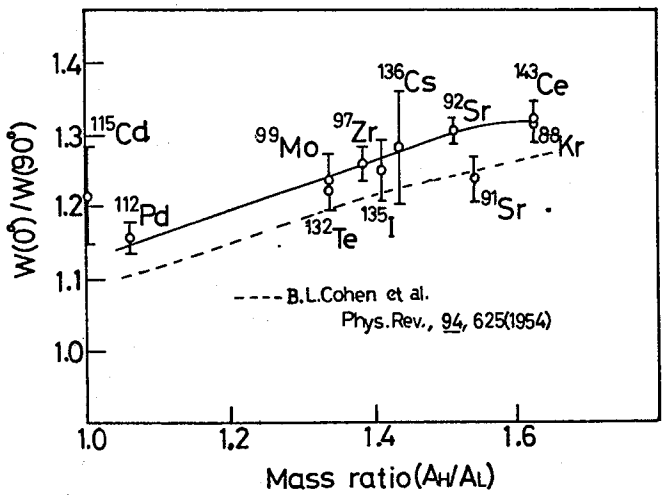



図2





References

1) J.A.Wheeler,Fast Neutron Physics,p2051(Interscience Pub.Inc.,New York,1963)
2) I.Halpern and V.M.Strutinski,Proc.Intern.Conf.Peaceful uses of Atomic Energy, Geneva,15,408(United Nations,New York,1958)
3) J.R.Huizenga,A.N.Behkami,and L.G.Moretto,Phys.Rev.177,1826(1969)

# 3A03　$^{58}Ni$, $^{70}Ge$, $^{90}Zr$, $^{203}Tl$ をターゲット核とする (n, 2n) 反応の核分裂中性子による平均断面積

（原　研）　○関根俊明・馬場　宏

目　的　演者らは(n,2n)反応の核分裂中性子による平均断面積の系統性を良く表わす簡単な式を提案したが[1]，この式による計算値と実験値を多くの核種について比較したとき，甚だしく異なる場合として$^{59}Co$と$^{70}Ge$とがあった。前者については昨年の本討論会で報告したように[2]，計算値と良く合う実験値を得た。今回は後者についての実験結果を得たので報告する。また，$^{58}Ni$と$^{90}Zr$について，これまで報告されている値より2倍位大きな値が小林ら[3]によって報告されているので実験を行なった。なお，演者らは$^{58}Ni$について既に報告しているが[1]，その際とは生成放射能の測定，中性子束の決定法の点で変更を加えた。$^{203}Tl$は比較的計算値と実験値との一致が悪い場合であったので，合せて実験を行なった。

実　験　ターゲットには，ニッケル箔10～32 mg；ORNLより購入した98%濃縮$^{70}Ge$を含む酸化ゲルマニウム5 mg，酸化ジルコニウム4 mg，酸化タリウム3 mgを用いた。中性子束モニターのために，Co(0.475%)-Al合金線2 mg，1 mm φのコバルト線12 mg，マンガン6 mg，酸化イットリウム1～3 mgを同時に照射した。粉末試料は厚さ0.065 mmのアルミニウム箔で二重に包み，他は一重に包んだ。なお，コバルト線，酸化ゲルマニウムは0.5 mmの厚さのカドミウム箔でカバーした場合もある。これらを石英アンプルに封じてJRR-4原子炉のTパイプ照射孔で2時間または6時間中性子照射した。

酸化ゲルマニウムはアルミニウム箔からはがして溶解し，ゲルマニウムモリブデン酸のオキシン錯塩として沈殿させ，Ge(Li)検出器によってγ線スペクトルを測定したが，他の酸化物試料はアルミニウム箔に包んだまま測定した。

ピーク計数効率はLMRI社製の点状線源によって較正した。ゲルマニウム線源は直径が2.6 cmであるから，この場合の計数効率の決定法は前の報告[1]に同じである。

結果と考察　γ線スペクトルのピーク面積，ピーク計数効率，Table 1に示したγ線強度・半減期とから生成放射能を算出した。なお，ピーク面積の標準偏差に加えて，計数効率の不確定さを点状線源の場合は±1.5%，他の場合には±2.5%と見積った。また，ゲルマニウムの化学収率の不確定さとして±1.5%を与えた。

Table 1に示した断面積の値を用いて中性子束を求めたところ，反応のしきいエネルギーとともに漸増する傾向が認められたので，目的の反応の断面積の算出に用いる中性子束の値として，最もしきいエネルギーが近い反応による値を用いた。即ち，$^{203}Tl$の場合には$^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$反応に，他の場合には$^{89}Y(n,2n)^{88}Y$反応によった。

このようにして得られた断面積の値をTable 2に示した。他の実験値は小林らの報告値[3]とCalamandによる推奨値[4]である。なお，演者らが前に報告した$^{58}Ni(n,2n)^{57}Ni$反応の値は0.0038±0.0005 mbarn[1]であるが，今回の結果と良く一致した。小林らの実験値とは差がかなり大きい。Table 2の注に示した中性子束の決定に用い

Table 1 Nuclear data used for determination of radioactivities or fission neutron flux

| Reaction | Threshold energy (MeV) | Cross section (mbarn) | Half-life | Detected γ rays Energy (keV) | Intensity (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$ | 8.8 | 0.725 | 15.02 h | 1369 | 100 |
| | | | | 2754 | 100 |
| $^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$ | 10.41 | 0.258 | 312 d | 835 | 100 |
| $^{59}Co(n,p)^{59}Fe$ | 5.4 | 1.42 | 44.6 d | 1099 | 56.5 |
| | | | | 1292 | 43.5 |
| $^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ | 4.3 | 113 | 70.8 d | 810 | 99.44 |
| $^{89}Y(n,2n)^{88}Y$ | 11.60 | 0.156 | 106.6 d | 898 | 91.3 |
| | | | | 1836 | 99.34 |
| $^{58}Ni(n,2n)^{57}Ni$ | 12.41 | — | 36.0 h | 1378 | 77.6 |
| | | | | 1919 | 14.7 |
| $^{70}Ge(n,2n)^{69}Ge$ | 11.70 | — | 39.0 h | 574 | 11.6 |
| | | | | 872 | 10.3 |
| | | | | 1106 | 27 |
| $^{90}Zr(n,2n)^{89}Zr$ | 12.11 | — | 78.4 h | 909 | 99.01 |
| $^{203}Tl(n,2n)^{202}Tl$ | 7.89 | — | 12.2 d | 439 | 91 |

Table 2 Fission-neutron-averaged (n,2n) cross sections

| Target | Cross section (mbarn) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Experimental | | | Empirical |
| | Present work | Kobayashi et al.* | Recommended by Calamand | Sekine and Baba |
| $^{58}Ni$ | 0.00406±0.00020 | 0.00534±0.00025 | 0.0049±0.0014 | 0.0038 |
| $^{70}Ge$ | 0.0723±0.0055 | — | 1.8(±0.9) | 0.080 |
| $^{90}Zr$ | 0.1044±0.0038 | 0.229±0.015 | 0.076±0.01 | 0.080 |
| $^{203}Tl$ | 3.93±0.05 | — | 3.0±0.5 | 4.3 |

*Three standards were used for the neutron flux determination: 177 mbarn, 102 mbarn and 0.644 mbarn for $^{115}In(n,n')^{115m}In$, $^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ and $^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$ cross section, respectively.

た断面積の値の違い，$^{57}Ni$の1378 keV γ線強度の値(86%)の違いを考慮すると，小林らの値は更に大きくなる。この点について考察を加えたい。

## 文献


1) T. Sekine and H. Baba, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1977 (1978).

2) 関根・馬場，第22回放射化学討論会 1B17 (1978).

3) K. Kobayashi, I. Kimura, M. Nakazawa and M. Akiyama, J. Nucl. Sci. Tech. 13, 531 (1976).

4) A. Calamand, STI/DOC/10/156, p. 273 (1974).

# 3A04　115 MeV $^{14}N$ と Ni 反応における同位体効果

（理研）○矢野倉実，河野　功（都立大理）永目諭一郎
中原　弘道

**目的**　重イオン核反応においては，反応時にもちこむ角運動量（$l$）が大きくなることから　この大きな$l$に起因するいろいろな反応がおこることが予想され，軽イオン反応にくらべて　軽い反応系においても核分裂が報告されている。また軽イオン核反応において　知られていない型の反応である，Deep Inelastic（D.I.）反応が，その全反応断面積の大きな部分を占めていることが，すでに多数報告されている。このD.I.反応の特徴は　入射エネルギーの大部分を内部エネルギーに転換する点の大きな$Q$値反応であること，多粒子移行反応をともなうことなど核分裂反応に　良くにた性質を示すが，その角度分布は　前方に集中し　平衡過程反応でないと考えられている。このD.I.反応と核分裂の実験的区別はかなりむずかしいが　本研究では　ターゲットによる同位体効果によって区別し，比較的　軽い系における核分裂の可能性について研究しようと計画した。

**実験**　理化学研究所サイクロトロンにおいて　115 MeVに加速された$^{14}N$を入射粒子とし，ターゲットとして　$^{58}Ni$および$^{64}Ni$　の約500 μg/cm² のセルフサポート薄膜を電着法によって製作して用いた。実験に用いた測定器は昨年の放射化学討論会で報告した　P.R.ガスをもちいた　ガスΔE－E検出器で，この検出器用に開発した粒子識別プログラムを用いておこなった。

**結果1　弾性散乱から**　本研究の反応系における　核分裂のおこりやすさを知るために　核分裂障壁（Bf）が$l$の増加によってどのように変化するか Cohen ら[1] の方法をもちいて　計算したので図1に示す。図1から　$l$の増加にともなって　Bfが小さくなり　ある$l$をこえると　ほとんど　0になってしまうことがわかる。そこで本研究の場合の$l$を弾性散乱のデータを用いて実験的にもとめた。これは　弾性散乱断面積がラザフォード散乱断面積の 1/4 になる角度（ゲレージング角度）から算出され，古典的には　二つの核が　こすりあう時の$l$に相当する。得られた$l$は 115 MeV $^{14}N$反応において，ターゲットが $^{58}Ni$と$^{64}Ni$の場合とも　約51ħである。このときのBfは図1から　$^{58}Ni$反応で 7.8 MeV　$^{64}Ni$反応で 14.3 MeV となり　$^{58}Ni$反応の方が核分裂をおこしやすいことを示している。

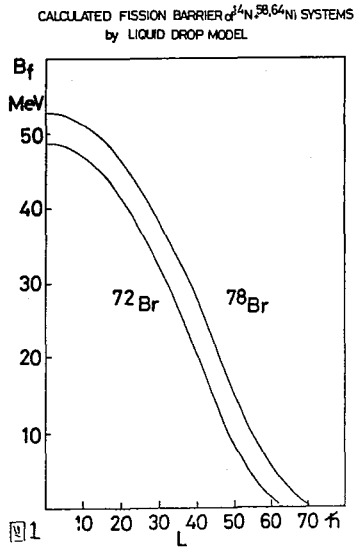


図1

| 結果2 非弾性散乱から | 粒子識別の結果得られた各粒子のエネルギースペクトルは二体の反応を仮定して重心系に変換した。そこで各粒子の平均の運動エネルギーをみてみるとZの増加にしたがって小さくなることがわかった。これを複合系が球形の二体に分裂したと仮定した時得られるクーロン斥力と比較するとZの小さい所ではクーロン斥力よりかなり大きく、Zが大きいところではクーロン斥力より多少小さい。このことはZの大きな粒子が、変形した核からα放出であることを示している。

各放出粒子の角度分布（$d\sigma/d\theta$）はZが入射粒子にちかい小さな所では大きな前方ピークを示している。この前方ピークはZが6もはなれたAlにおいても多少みとめられる。しかしZ=14, 15, 16の各放出粒子の角度分布はほとんど一定であることから これら重い放出粒子の放出過程が平衡状態反応である可能性を示している。

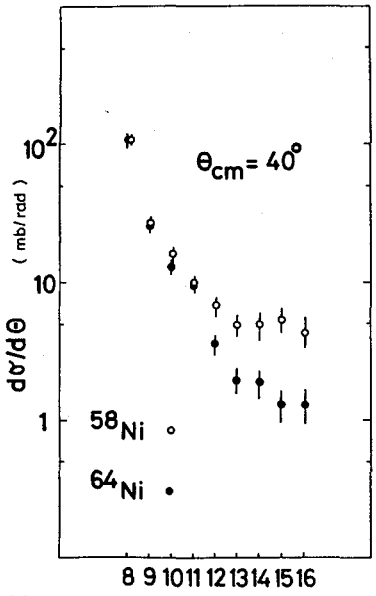


図2

図2に重心系 $\theta=40°$ における各粒子の放出断面積のZ依存性を示した。この角度範囲はターゲットの炭素，酸素のコンタミによる測定値の誤差を原理的に含まず，また主にD.I.反応の領域であることが角度分布，エネルギー分布などからたしかめられている。Zが入射粒子に近い所ではその断面積は$^{58}$Niと$^{64}$Ni反応でほとんど一致する。いいかえればZが8から11の範囲でD.I.反応における同位体効果はみとめられない。ところがZが13より大きい所では$^{58}$Ni反応の方が大きな断面積を示し、D.I.反応以外の反応の寄与を示している。ここでZが14, 15, 16の各放出粒子の断面積の両反応における差は約5mbである。この差は核分裂によるもと考えるとつじつまがあう。

| 結論 | ALICEコード[2]を使用した$^{58}$Ni+$^{14}$Nの核分裂断面積は$10^{-6}$bオーダーと非常に小さいが、$^{64}$Ni反応との比較では，実験結果の傾向をよく再現している。また$^{58}$Ni反応において重い放出粒子（Z=14, 15, 16）の角度分布は一定であること，運動エネルギーがクーロン斥力に近かいこと，Bfの値が$^{64}$Niにくらべてかなり小さくなることなどこの領域の反応が核分裂もしくは核分裂にちかい反応であることがたしかめられた。


References 1) S.Cohen et.al ; Ann. Phys. 82, (1974) 557.
2) M.blan ; U.S. Energy Research and Development Administration Report No.COO-3493-29 (1976) unpublished.

# 3A05 いろいろな生成反応にたいする $^{18}F$ の反跳飛程

（理　研）○野崎　正・岩本正子・高橋保夫
（日立中研）　宇佐美勝久・向　壽一郎・平岩　篤

〔目的〕つぎの諸反応で生成した $^{18}F$ の前方反跳飛程の分布を測定し、結果をRI製造や荷電粒子放射化分析に役立たせる。(1) $^{16}O(^{3}He,p)^{18}F$, (2) $^{16}O(\alpha,pn)^{18}F$, (3) $^{18}O(p,n)^{18}F$, (4) $^{20}Ne(d,\alpha)^{18}F$, (5) $^{20}Ne(^{3}He,\alpha p)^{18}F$。現在までに取扱ったのは、（かっこ内は入射粒子エネルギー）反応1（8MeV, 14MeV），反応2（35MeV），反応5（20MeV）である。

〔方法〕薄層ターゲット物質の照射により生成した $^{18}F$ を高純度ケイ素板に入射させ、その表面をなるべく均一厚みの小部分づつ除去していき、各部分について $^{18}F$ の放射能とケイ素の量とを測定することにより、前方反跳飛程の分布をヒストグラムとして得た。酸素ターゲットとしては、高純度ケイ素板（150μmまたは400μm厚み）の一面に $SiO_2$ 層（50nmまたは100nm厚み）を生成させ、$SiO_2$ 側にRecoil Catcherとしてケイ素板を密着させた。ネオンターゲットのときは、鉛箔をスペーサーとして、0.3mmの間隙をあけて2枚のケイ素板を保持し、その間隙にネオンを通過させながら照射した。照射は理研サイクロトロンを用い、照射粒子がターゲット物質通過のときに前記のエネルギーになるように加速エネルギーを設定した。ビームの大きさは約8×8mmとし、0.5～1μAで10～15分程度照射した。Catcher板の表面除去には、5% NaOH溶液（70～80°C）によるエッチング（0.1mg・cm$^{-2}$・S$^{-1}$程度の速度）を用い、アルミナ粉（8μm直径）と振動式研磨機（商品名バイブロポリシー）による機械的研磨を用いた場合もある。放射能はNaIシンチレーターと単チャンネル波高分析器により測定し、数時間にわたり半減期を追った。ケイ素量の測定には、Silico-12-molybdate法の比色分析を適用した。また、日立中研の電子顕微鏡（レプリカ法ならびに走査型）により表面除去の均一性をチェックした。

〔結果，考察〕(i)結果の再現性、方法の妥当性、エッチング法を用いた場合、かなりよい再現性が得られた。Fig.1にその例として、$^{16}O(\alpha,pn)^{18}F$ 反応にたいする6回の測定結果のうち、相互のばらつきが中間的な2つを示す。高純度ケイ素板を用いたのはつぎの諸理由によるが、この測定法は妥当であると判断される。(i)マトリックスから生成する放射能は $^{30}P$（2.5分）しかない。(ii) NaOH溶解という簡単で $^{18}F$ の損失の恐れがない方法がうまく適用できる。(iii)薄い箔を重ねてCatcherとする方法では、箔の調製がきわめて困難

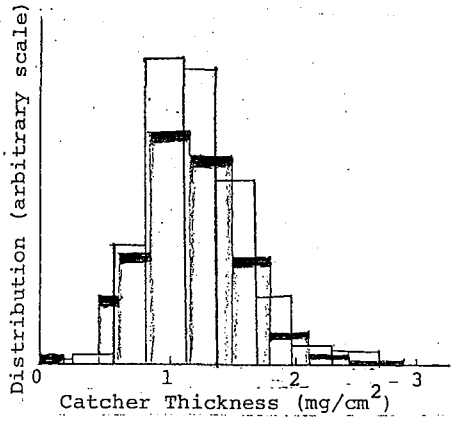



Fig.1 Reproducibility of the Results
Reaction: $^{16}O(\alpha,pn)\ ^{18}F$,
Incident Energy: 35MeV

で表面酸素の妨害も問題となる。なお、エッチング後の表面にはピラミッド状の隆起が点在していたが、その高さは1μm程度にすぎなかった。研磨後の面には、研磨剤の粒度等にしたがってかなりの凹凸（最高10μm程度）が観測され、この方法で得られたヒストグラムもそれに対応した変形を示している。

(2)前方反跳飛程の分布曲線. 同一条件下における3～6回の測定結果の平均をFig.2に示す。Fig.3は前方反跳飛程の積分曲線（与えられた厚みを通過するうちに何パーセントの$^{18}F$が静止するかを示す曲線）である。前方反跳エネルギーについては、最大値、最小値ならびに最高分布値（$^{18}F$の分布が最高となるエネルギー）は、簡単に算出できる（直接過程の反応は別）。これらの値と、前方反跳飛程の最高分布値および80％静止値（その厚みまでで80％の$^{18}F$が静止する値）をTable 1に示す。（入射エネルギー14MeVの$^{16}O(^3He,p)^{18}F$反応では、直接反応機構も関与している可能性が大きい）。

(3)結果の応用的意義. これ等の結果は、気体照射により$^{18}F$を製造するときのターゲット箱のデザインや、酸素の荷電粒子放射化分析のときの内部酸素と表面酸素個別定量、等にたいし、きわめて重要な知見となる。さらに、一般に軽元素の生成する反応にたいする前方反跳飛程の推測のための有力な根拠となり得よう。

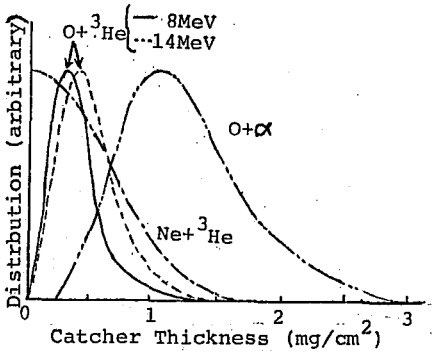



Fig.2 Distribution of Forward Recoil Range of $^{18}F$ (in Si) Formed by Various Reactions

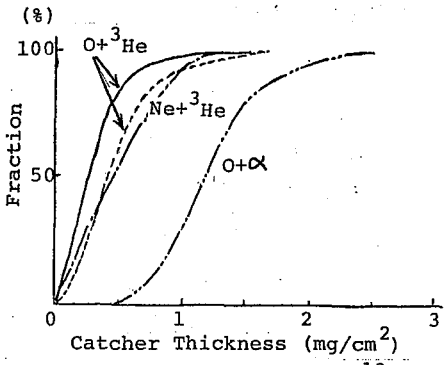



Fig.3 Catcher Thickness VS $^{18}F$ Fraction Stopped in It for Various Reactions

Table 1. Forward Recoil Energy and Forward Recoil Range (in Si) of $^{18}F$

| Formation Reaction | Incident Energy (MeV) | Forward Recoil Energy (MeV) | | | Forward Recoil Range (mg/cm$^2$ in Si) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Max. | Min. | Highest Distribn. | Highest Distribn. | 80% Stop |
| $^{16}O(^3He,p)^{18}F$ | 8 | 3.15 | 0.17 | 1.20 | 0.13 | 0.45 |
| | 14 | 5.29 | 0.35 | 2.09 | 0.4 | 0.65 |
| $^{16}O(\alpha,pn)^{18}F$ | 35 | 10.59 | 3.12 | 6.30 | 1.1 | 1.5 |
| $^{16}O(\alpha,d)^{18}F$ | | 12.89 | 2.04 | | | |
| $^{20}Ne(^3He,\alpha p)^{18}F$ | 20 | 8.91 | - 0.02 | 2.04 | ≦0.2 | 0.8 |

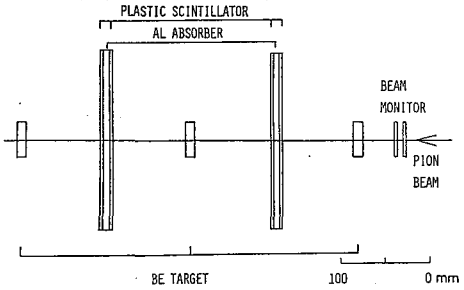
# 3A06　0.4～1.9 GeV エネルギー領域での $^{9}Be$, $^{12}C$ と $^{19}F$ 核の負パイオン誘起核反応の断面積

(京大原研)○西明太, 藤原一郎, 今西信嗣, (阪大理) 音在清輝, 荒川隆一, 斎藤直, 常吉俊宏, 高橋成人, (東大核研) 柴田誠一, (都立大理) 工藤久昭, (京大原子炉)林茂樹, (京大工) 森山裕丈, (東大物性研) 吉田邦夫

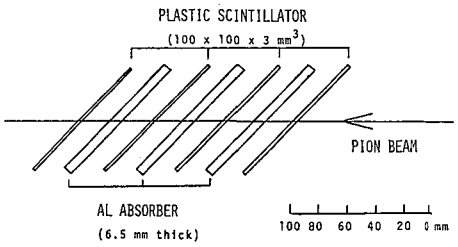
高エネルギー領域での，ハドロンと原子核との相互作用のうち，陽子－原子核反応については比較的良く調らべられているが，他のハドロンについてのデータは少ない。最近，高エネルギー物理学研究所陽子シンクロトロンの内部ターゲットから引出される負パイオン・ビーム（エネルギーは0.4～2.0 GeVの範囲で可変）が利用できるようになった。このエネルギー領域でのパイオンと核内核子との衝突が，自由核子－パイオン衝突とどう異なるかを調らべる目的で，負パイオンによる $^{9}Be \rightarrow {}^{8}Li$, $^{12}C \rightarrow {}^{11}C$, $^{19}F \rightarrow {}^{18}F$, $^{9}Be \rightarrow {}^{6}He$, $^{12}C \rightarrow ({}^{8}Li, {}^{8}B)$ と $^{12}C \rightarrow {}^{6}He$ 反応の励起関数を測定した。これらの反応のうち $^{12}C \rightarrow {}^{11}C$ と $^{19}F \rightarrow {}^{18}F$ 反応については前回[1]報告した。

## 実験経過

（$^{9}Be \rightarrow {}^{8}Li$ と $^{9}Be \rightarrow {}^{6}He$ 反応）：シンクロトロン加速器内に設置したベリリウム製内部ターゲットから発生する $\pi^-$ ビームを四重極電磁石，振分電磁石および鉛コリメータで，収束・エネルギー選別した後，第1図に示すようなターゲット－検出系に照射する。検出効率を上げるため，このターゲット－検出系はガスケード型にしてある。用いたターゲットは $40^{mm\phi} \times 0.96\ g/cm^2$ のベリリウムで，粉末を圧縮成型して作成した。$^{9}Be + \pi^-$ 反応により生ずる種々の生成核種のなかに $^{8}Li$（$T_{1/2}$= 842 ms, $E_{\beta max}$=13.07 MeV），$^{6}He$（808.1 ms, 3.51 MeV）がある。加速器から引出される $\pi^-$ ビームは，パルス巾0.36 s，繰返0.405 cps であるので，このビームの休止期間中に $^{8}Li$ と $^{6}He$ を測定した。それぞれの核種から放出するβ線をプラスチック・シンクレータ（媒質はスチレン）でタイミング・スケーラ測定を行なって生成量を求めた。$^{8}Li$ と $^{6}He$ との弁別は，それぞれの崩壊β線エネルギーの差を利用し，Al 吸収板を用いて行なった。ターゲットに当るビームの強度は，ターゲットと同一面積（40mmφ）のプラスチックシンチレータを用いて求めた。ビームに混在するミュオンと電子の量は別に予め求めておき，後日補正した。




第1図 $^{9}Be + \pi^-$ 用ターゲット－検出系




第2図 $^{12}C + \pi^-$ 用ターゲット－検出系

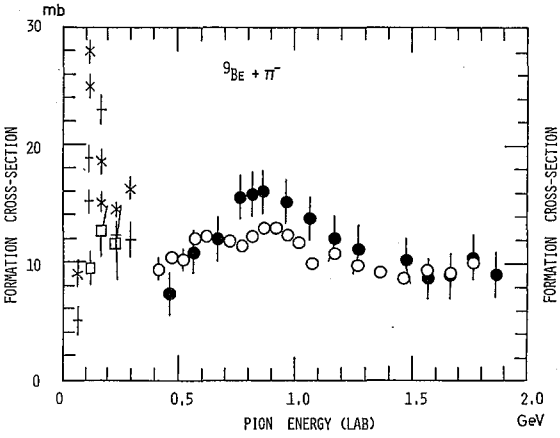
($^{12}C \to (^8Li, ^8B)$ と $^{12}C \to {}^6He$ 反応)：$^{12}C$ に用いたターゲットはプラスチック・シンチレータのいわゆる"active"ターゲットでターゲット即検出器である。ターゲット－検出系は第2図に示すとおりで，検出効率を上げるため，系は4枚(それぞれ大きさは，100 × 100 × 3 $mm^3$)からなるカスケード型で，となりあうそれぞれのシンチレータは同時計測を行ないバックグラウンドを低減する。($^8Li$, $^8B$) [$^8B$ (774ms, 15.35 MeV) は $^8Li$ と半減期，β エネルギーの点で類似しているため区別できない] と $^6He$ の測定は上記と同様である。

## 実験結果

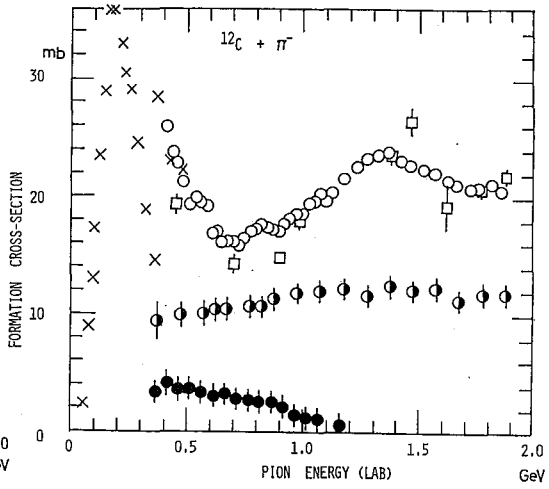
第3図に $^9Be \to {}^8Li$ と $^9Be \to {}^6He$ 反応について，$\pi^-$ エネルギー 0.4 ～ 1.9 GeV に亘って得られた励起関数を示す。いずれの反応も励起関数の形から，初段過程は $\pi^- + p$ 衝突によるもので $\pi^- + n$ 衝突ではないことが判る。

$^{12}C \to (^8Li, ^8B)$ および $^{12}C \to {}^6He$ 反応についての励起関数を第4図に示す。これらの励起関数は，$^9Be \to {}^8Li$, $^9Be \to {}^6He$, $^{12}C \to {}^{11}C$ と $^{19}F \to {}^{18}F$ 反応の励起関数に較べ，やや趣をことにしていて単純な反応によるものではない。事実，$^{12}C \to (^8Li, ^8B)$ 反応は，初段過程が，$\pi^- + p$ と $\pi^- + n$ 衝突の混じったものであり，$^{12}C \to {}^6He$ 反応の励起関数の形はインパルス近似では表わせない。

反応機構の詳細は，核内核子のフェルミー運動を考慮したインパルス近似と比較して行なう。




第3図　$\pi^-$ 誘起 $^9Be$ 反応の断面積
○：$^9Be \to {}^8Li$ 反応
●：$^9Be \to {}^6He$ 反応
×，+：Morris et al. Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1455
□：Chivers et al. Nucl. Phys. A126 (1969) 129




第4図　$\pi^-$ 誘起 $^{12}C$ 反応の断面積
○：$^{12}C \to {}^{11}C$ 反応
◑：$^{12}C \to (^8Li, ^8B)$ 反応
●：$^{12}C \to {}^6He$ 反応
×：Dropesky et al. Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 821
□：Poskanzer and Remsberg, Phys. Rev. 134 (1964) B779

1) 西ら，第22回放射化学討論会講演要旨集，(1978) pp. 172

# 3A07　0.87及び3.36 GeV $\pi^-$ による $^{51}V$ と $^{209}Bi$ の破砕反応断面積

京大原研　西垣太°藤原一郎，今西信嗣　阪大理音在清輝，荒川隆一，斉藤直，常良俊宏，高橋成人　東大核研　栄田誠一
都立大理　工藤久昭　京大原子炉　林茂樹　京大工　森山裕丈
東大物性研　吉田邦夫

1. 緒言　昨年度本討論会において，0.87 GeV $\pi^-$ と $^{51}V$ の破砕反応断面積について報告した[1]。その後3.36 GeV の $\pi^-$ ビームを使用する機会に恵まれ同じく $^{51}V$ をターゲットとして照射を行い破砕反応の断面積をもとめて0.87 GeV の結果との比較を行った。また極端にAの大きな場合について調べるために0.87 GeV $\pi^-$ で $^{209}Bi$ を照射し破砕反応の断面積をもとめた。一方高エネルギー陽子での破砕反応断面積は2 step model による Monte Calro 計算によってよく再現されるので同様の計算を0.87 GeV 及び 3.36 GeV $\pi^-$ と $^{51}V$ との反応に適用して実験結果との比較を行った。

2. 実験及び結果　実験については，前回の報告とほとんど差が無いのでごく簡単にのべる。0.87 GeV $\pi^-$ ビームは高エネルギー物理研究所のT1コースで，3.36 GeV $\pi^-$ はπ-2コースでそれぞれ照射を行った。$\pi^-$ ビームの純度はT1で90%，π-2で95%で不純な成分は $\mu^-$ と電子であった，ビーム強度はT1で $2\times10^4 sec^{-1}$，π2では $2\times10^5 sec^{-1}$ であった。ターゲットは $^{51}V$ の場合は $V_2O_5$ を直径4cm 厚さ0.5～2.cmに成形したものを，Biの場合には金属ビスマスを厚さ0.5cm に成形したものを用いた。照射は目的とする核種に応じて5分～24時間の間隔で繰返し行った。$^{51}V$ の場合はSc.とKを化学分離し，Biの場合はBi，Pb，Tl，Au，Pt Mo，Agを化学分離した。照射試料は非破壊のものと化学分離したものについてGe(Li)でγ線を測定した。計数効率，核データ，ビーム強度，照射時間を考慮して，γ線強度の測定値から破砕反応の生成断面積をもとめた。3.36 GeV $\pi^-$ と $^{51}V$ の結果をTable 1に示す。比較のため0.87 GeV $\pi^-$ の結果と3 GeV 陽子の文献値[2]を表中に示す，また0.87 GeV $\pi^-$ と $^{209}Bi$ との反応の結果をTable 2に示す。

Table 2. Formation cross sections from bombardment of V by 0.87-GeV $\pi^-$, 3.36-GeV $\pi^-$, and 3-GeV p.[15]

| Nuclide | Cross section in millibarn 0.87-GeV $\pi^-$ | 3.36-GeV $\pi^-$ | 3-GeV p[15] | Type of yield |
|---|---|---|---|---|
| $^{49}Cr$* | 0.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.1 | <0.42 | |
| $^{48}Cr$* | <0.05 | <0.05 | <0.030 | |
| $^{52}V$* | 10.2 ± 1.4 | 0.8 ± 0.3 | - | |
| $^{48}V$ | 4.8 ± 3.0 | 9.5 ± 3.7 | 7.50 | C |
| $^{51}Ti$* | 2.2 ± 0.9 | 1.9 ± 0.5 | - | |
| $^{48}Sc$ | 7.0 ± 0.7 | 7.3 ± 0.6 | 4.34 | I |
| $^{47}Sc$ | 16.5 ± 0.8 | 18.3 ± 0.8 | 10.7 | I |
| $^{46}Sc$ | 29.3 ± 3.9 | 30.7 ± 8.2 | 15.2 | I |
| $^{44}Sc^m$ | 5.8 ± 0.6 | 5.7 ± 0.8 | 5.40 | I |
| $^{44}Sc^g$ | 6.6 ± 0.6 | 6.3 ± 0.5 | 6.30 | I |
| $^{43}Sc$ | 5.4 ± 2.7 | 3.8 ± 0.7 | 2.57 | C |
| $^{47}Ca$ | 0.9 ± 0.4 | 1.2 ± 0.7 | 0.45 | C |
| $^{44}K$ | 1.7 ± 1.2 | 1.1 ± 0.7 | 0.77 | C |
| $^{43}K$ | 6.1 ± 0.6 | 4.4 ± 0.4 | 4.13 | C |
| $^{42}K$ | 9.4 ± 2.3 | 9.7 ± 1.3 | 7.49 | C |
| $^{38}K$ | 1.3 ± 0.7 | - | 0.45 | C |
| $^{41}Ar$ | 3.1 ± 0.6 | 2.9 ± 0.2 | 1.90 | C |
| $^{39}Cl$ | 2.2 ± 0.5 | 2.9 ± 0.3 | 1.26 | C |
| $^{38}Cl$ | 6.3 ± 0.9 | 5.4 ± 0.8 | 3.09 | I |
| $^{34}Cl^m$ | - | 0.7 ± 0.3 | 0.64 | |
| $^{32}P$ | | - | 8.95 | I |
| $^{29}Al$ | 4.0 ± 1.0 | 4.4 ± 0.6 | 3.67 | C |
| $^{28}Al$ | 8.0 ± 2.1 | 7.7 ± 1.1 | 5.30 | I |
| $^{28}Mg$ | 0.7 ± 0.5 | 1.1 ± 0.3 | 0.65 | C |
| $^{27}Mg$ | 3.9 ± 1.2 | 3.3 ± 0.8 | 2.14 | C |
| $^{24}Na$ | 5.1 ± 0.6 | 5.3 ± 0.4 | 4.83 | C |

* Products of secondary reactions. See text.

Table 2. Formation cross sections from bombardment of bismuth with 0.87GeV-$\pi^-$.

| Nuclide | Type of yield* | σ (mb) |
|---|---|---|
| 206Bi | I | 76.9 ± 4.7 |
| 205Bi | I | 114. ± 11. |
| 203Bi | I | 33.1 ± 11.7 |
| 201gBi | I | 19.0 ± 3.6 |
| 204mPb | I | 24.9 ± 2.4 |
| 203Pb | I | 63.8 ± 10.2 |
| 201Pb | C | 67.9 ± 5.8 |
| 200Pb | C | 68.7 ± 11.1 |
| 199Pb | C | 66.9 ± 3.5 |
| 198Pb | C | 45.4 ± 18.4 |
| 195Pb | C | 17.1 ± 6.5 |
| 202Tl | I | 16.0 ± 2.5 |
| 200Tl | I | 21.5 ± 5.0 |
| 199Tl | I | 29.0 ± 13.6 |
| 198mTl | C | 35.2 ± 5.0 |
| 198gTl | C | 42.3 ± 9.7 |
| 194mTl | I | 9.0 ± 2.1 |
| 203Hg | I | <1.6 |
| 199mHg | I | <2.3 |
| 195mHg | I | 15.4 ± 5.1 |
| 195gHg | I | 10.0 ± 3.7 |
| 193mHg | C | 12.9 ± 4.8 |
| 199Au | I | <0.7 |
| 198mAu | I | <0.7 |
| 198gAu | I | <0.4 |
| 196mAu | I | 0.08± 0.03 |
| 196gAu | I | <1.1 |
| 194Au | I | 6.4 ± 1.7 |
| 193Au | I | <16.9 |

* C indicates cumulative yield:
I indicates independent yield.

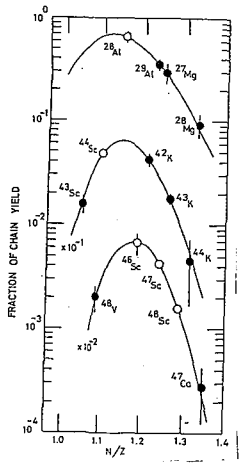



Fig. 1. Charge dispersion curve at 3.36-GeV in the mass regions 27 - 29, 42 - 44, 46 - 48. See Fig. 1 caption.

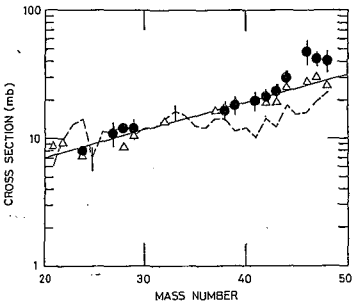



Fig. 2. Mass yield curves for 3.36-GeV $\pi^-$ spallation of V. See Fig. 3 caption. Triangles are 3-GeV p curve from Ref. 15. The dashed curve goes through calculated points for 2.5-GeV $\pi^-$.

3. 議論　3.36 GeV $\pi^-$ と $^{51}$V との反応での破砕反応の生成断面積は 0.87 GeV の $\pi^-$ の場合とそれぞれの誤差の範囲でほとんど一致している。Table 1 の結果を用いて得られた 3.36 GeV の $\pi^-$ の場合の荷電分布曲線を Fig. 1 に示す。Table 1 の生成断面積とこの荷電分布を用いて得られた質量収率を Fig. 2 に示す。比較のために図中に MECC-7 Code[3] で計算された 2 step model による Monte Carlo 計算 (events 5000) の結果を示した。また参考のために 3 GeV 陽子での文献値をも示している。質量収率曲線も 0.87 GeV $\pi^-$ と 3.36 GeV $\pi^-$ の間でほとんど変化しない。Monte Carlo 計算の結果は 0.87 GeV の場合実験との一致が非常に良い，3.36 GeV $\pi^-$ の場合は Fig 2 に示したようにターゲットに近い浅い破砕反応がすべて実験値より低く出ている。特にターゲットに近い質量数 48, 47, 46 の収率は 3 GeV 陽子の実験値と比べてもかなり高くなっている。このようにターゲットごく近傍の生成物に対しては二次反応の寄与を一応疑がってみなければならない。そのためにまずターゲット厚さを 0.5, 1.0, 2.0 cm と変化させて $^{48}$V, $^{47}$V の生成断面積の変化を調べたが誤差 10% の範囲では変化を示さなかった。Table 1 には $^{52}$V の生成が示されているが，これは (n, γ) 反応以外の生成過程を考えにくい，Table の断面積はすべて $\pi^-$ 一個あたりであるが，エネルギーが MeV より低い中性子がわずかに存在してもこの程度の生成はありうる。$^{51}$Ti を (n, p) 反応のみで生成したとして中性子スペクトルの実測データ[4] を参考にして 2～10 MeV の中性子束を推定すると $\pi^-$ ビームの 15% ぐらいになる，しかし $^{51}$Ti は荷電交換反応で $\pi^-$ でも生成するのでこの値は上限値と考えるべきである。この程度の二次ビームでは実験値をうまく説明することは出来ない。また $^{47}$Cr, $^{48}$Cr の生成もみとめられ二次粒子の陽子によるとも考えられるが，いづれにしても生成量が非常に小さく，こちらの方の影響はごくわづかであると考えられる。このような考察から一応実験結果は二次反応の影響をそれほど大きくは受けていないと考えている。$^{209}$Bi の破砕反応については荷電分布，質量収率等はもとめられたが，Monte Carlo 計算との比較を含めて詳しい検討は未だ行っていない。

## 文　献


1) 西ら 第22回 放射化学討論会講演要旨集 (1978) pp 174
2) H. E. Jackson et al., Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 1353
3) H. W. Bertini et al., ORNL CCC-156/MECC-7 (1973)
4) S. MATSUKI et al., Physics Lett. 84B (1979) 67

3B01　酸化還元不足当量法を用いる同位体希釈分析（第7報）
―― 金属スズ中のアンチモンの定量 ――

（静大理・教育）神原富尚、鈴木読亮　○吉岡潤江　渡辺吉男

**[1]** 緒言：演者らは $KBrO_3$ による酸化還元放射滴定法を用いて、金属スズ中のアンチモンを定量した結果を本討論会で一部報告[1]した。ひきつづき、酸化還元不足当量法を用いる同位体希釈分析法により、金属スズ中のアンチモンの定量を試みた結果、両者は良く一致した。他方、$KBrO_3$ と Sb(III) との酸化還元反応における塩酸濃度及び臭素イオン濃度の影響について、E. Bishop ら[2]は電位差滴定及び目視滴定法により検討しているが、Br添加の効果は酸化還元放射滴定法においても、同様の結果が得られた。すなわち臭素イオンを共存させると定量に良好な塩酸濃度の範囲が広くなり、特に低塩酸濃度（1.5N 以下）においても、より微量アンチモンを精度よく定量出来た。

**[2]** 実験及び結果

Sb(III) carrier は $Sb_2O_3$（99.999%）を 6N HCl に溶かして用い　その他の試薬は、すべて特級品を用いた。$^{*}Sb$(III) tracer は $^{125}Sb$（processed unit, 塩化物の HCl 溶液 約1mCi）を 6N HCl で 100 ml に希釈した後これより 0.1～0.2 ml 取り conc HCl 10 ml を加えて、30分間煮沸還流、還元し、$^{125}Sb$(III)（in 6N HCl）溶液とし、Sb(III)（in 6N HCl）carrier を加えて、6N HCl の 20 ml 溶液としたものを用いた。計数はシンチレーションカウンター（NaI(Tl) 井戸型）により行った。$KBrO_3$ で不足当量酸化した Sb(V) と未反応の Sb(III) との分離には 0.8～1.0N HCl 溶液から BPHA（in $CHCl_3$）溶液による抽出分離法[3]を用いた。

**2・1** 金属スズ試料溶液の調製：精秤した化学用最純の金属スズ粉末を（30% $H_2O_2$ + conc HCl）塩酸溶液に少しづつ溶解した後、容積 $\frac{1}{2}$ に濃縮する。dil HCl を加えて 2～3N HCl 溶液にした後、加温しながら $SO_2$ を 30分間、通気し還元する。これを 5 ml 迄濃縮した後、conc HCl を加えて 10N 以上の HCl 溶液とし、ベンゼン抽出[4]により As(III) を除去する。再び 5 ml 迄濃縮した後、6N HCl を加えて Sn 50 mg/ml（in 6N HCl）とし、同位体希釈分析のための試料溶液とする。

**2・2** 酸化還元不足当量法を用いる同位体希釈分析による金属スズ中のアンチモンの定量：

[A] Sn(IV) 共存下における酸化還元不足当量法

Fig. 1 に示す実験条件で、不足当量酸化を行った時、$6\times10^{-5}$N $KBrO_3$ 1 ml（≡ Sb(III) 3.65 μg）に対し過剰量の Sb(III) が残存している領域においても、一定量の Sb(V) が水相に残っていることがわかった。すなわち、不足一定量酸化されていることを確認した上で、次に酸化還元不足当量法を用いる同位体希釈分析（担体量変化法を適用）により Sn(IV) 25 mg 共存下で既知量の Sb(III) 3.92 μg の定量を試みた。その結果の一例を

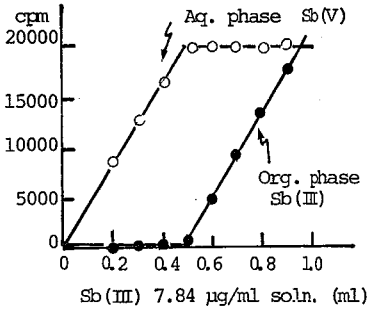



Fig.1. Substoichiometric Oxidation by $KBrO_3$ in presence of Sn(IV) 25 mg

{ $6.0 \times 10^{-5}$N $KBrO_3$ 0.1 ml
2.8N HCl concn.
oxidation time 60 min
[Sb(III)] = 0.48～1.90 μg/ml }

Fig2に示す。3回の実験結果 5%の誤差範囲内で一致した値を得た。

〔B〕 金属試料中のアンチモンの定量

Fig2で示したような模型実験の結果，精度よく分析出来ることが確認出来たので，同様の操作で，2·1で調製した溶液を用いて，金属スズ試料中のアンチモンの分析を試みた。その結果をTable 1に示す。sample(3)(in Table 1)について既知量のSb(III) 0.98 μg を添加し，同様の操作で担体量変化法により定量した結果，0.92 μg の定量値が得られ，sample(3)の分析値は，信頼出来る値であることがわかった。又本法で得られた値は，酸化還元放射滴定[1]で得られた値(168.8±7.1 ppm)とよく一致していた。

Fig.2. Determination of Sb by Carrier Amounts Variation Method in presence of Sn 25 mg

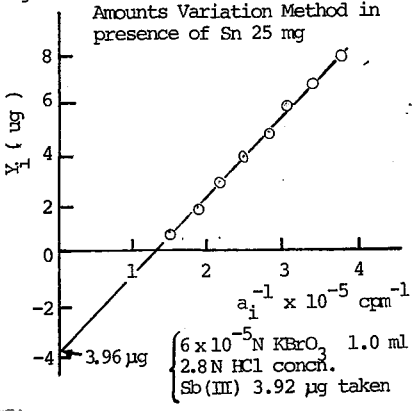



Table 1. Analytical Results by $KBrO_3$ Redox Substoichiometry in IDA

| Sample No. | Metallic Tin | Sb found | | Mean Value |
|---|---|---|---|---|
| (1) | 26.02 mg | 4.39 μg | 168.7 ppm | |
| (2) | 25.46 mg | 4.12 μg | 161.9 ppm | 168.7 ± 6.4 ppm |
| (3) | 25.98 mg | 4.54 μg | 174.7 ppm | |

2·3 臭化カリウム共存時の滴定に対する影響：

〔A〕 KBrの濃度の影響　既知量のSb(9.80 μg, 3.92 μg)を含むHCl溶液に種々の濃度のKBr($1\times10^{-5}$～$1\times10^{-1}$M) 0.1 mlをそれぞれに添加し，一定量のKBrO$_3$により酸化還元反応を行わせた。そして酸化量に対するKBrの濃度の影響を検討した。その結果の一部をFig3に示す。Fig3からも明らかなように，添加したKBrの濃度の違いにかかわらず，酸化量は常に一定であった。すなわちKBrの濃度による影響はなく，定量的に酸化還元反応が行われていることがわかった。

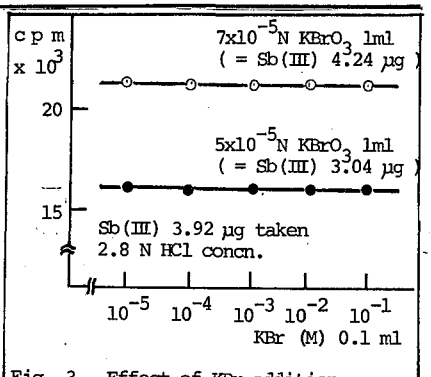



Fig. 3. Effect of KBr addition

〔B〕 塩酸濃度の影響　$1\times10^{-5}$M のKBr 0.1 mlの共存のもとで，既知量の微量Sb(III)(3.92 μg, 9.8 μg)の酸化還元放射滴定を試みた結果をFig4に示す。Fig4からも明らかなように，KBrを共存させることにより，良好な結果を与える塩酸濃度が，非常に広くなることがわかった。すなわち，0.6～3.3N HClにおいて約1～2%の誤差範囲内で定量出来ることがわかった。

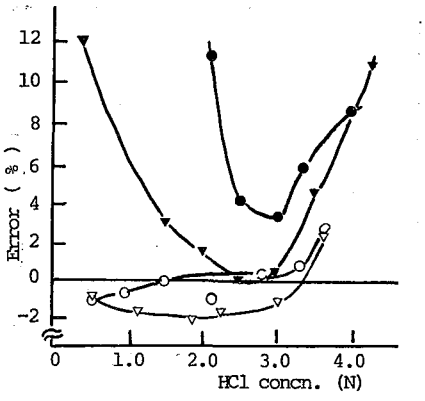



Fig.4. Effect of HCl concn. and KBr addition on Redox Titration

▽ Sb(III) 9.80 μg, 1 x 10$^{-3}$N KBr 0.1ml
▼ Sb(III) 9.80 μg, no KBr
○ Sb(III) 3.92 μg, 1 x 10$^{-3}$N KBr 0.1ml
● Sb(III) 3.73 μg, no KBr

文　献


1) 第21回放射化学討論会要旨集 p154 (1977)
2) E. Bishop et al, Analytica Chim Acta, 27 (1962) 528
3) H. Förster, J. Radioanal. Chem., 6, (1970) 11
4) H.C. Beard, et al, Anal. Chem., 33 (1961) 1781


3B

# 3B02　HDEHPによるSb(Ⅲ)とSb(Ⅴ)との抽出分離及びそのSb(Ⅲ)の酸化還元放射滴定への適用

（静　工　理）　○神原富尚・吉岡潤江・山口裕子

［Ⅰ］緒言

原子価状態の異る同位体を相互に定量的に分離することは放射化学及び放射分析化学の研究領域で必要且つ有用なことがしばしばある。演者らはSb(Ⅲ)-Sb(Ⅴ)の塩酸溶液の系からの相互分離法として次の抽出分離法を用いてきた[1]。すなわち、(i) 6M HCl（2.14M $MgCl_2$含）溶液からisopropyl ether（IPE）によるSb(Ⅴ)の抽出分離；(ii) 8M HCl溶液からIPEによるSb(Ⅴ)の抽出分離；(iii) 2M HCl溶液からAmberlite LA-1（Xylene溶液）によるSb(Ⅲ)の抽出分離；(iv) 1M HCl溶液からN-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamine（BPHA）によるSb(Ⅲ)の抽出分離である。このうちでBPHAによる方法が一番すぐれているが高塩酸濃度の試料溶液に適用するとき分離誘発交換反応の可能性があることに留意しなければならない。他方A. Allianらは塩酸溶液からtridodecylamine（TDA）による抽出分離[2]及び硫酸溶液からbenzene, nitrobenzeneなどを用いる抽出分離[3]を検討報告している。また最近、同氏らはbis(2-ethylhexyl) phosphoricacid（HDEHP）を用いる塩酸、硫酸および硝酸溶液からの抽出分離を報告している[4]。それによると中性ないし微酸性溶液からSb(Ⅲ)を抽出分離でき、その分離係数(S)=500内外を得ている。これに関連して、強酸性溶液（塩酸、硫酸混合）からのHDEHPによるアンチモンの抽出分離を検討した結果、分離係数4000以上を得た。またさらにこの抽出分離法をSb(Ⅲ)の臭素酸カリウムを用いる酸化還元放射滴定に用いて満足できる結果を得た。

［Ⅱ］実験

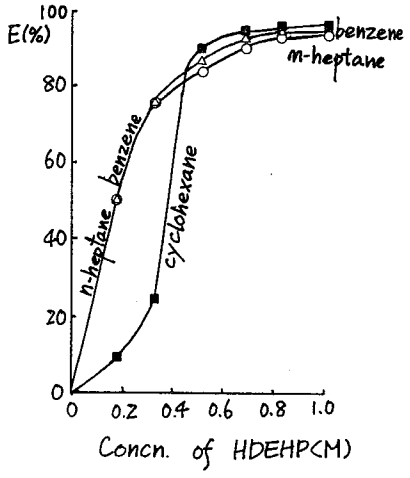
トレーサーとして$^{125}$Sb（塩化物のHCl溶液）を用い、$^{125}$Sb(Ⅲ)はこれを濃塩酸中で還流煮沸して調製、$^{125}$Sb(Ⅴ)は1M HCl溶液でそのUVによる酸化により調製した[1]。計数は井戸型NaI(Tl)検出器によりおこなった。HDEHPはSigma Chemical社製の精製品を用いた。その他の試薬はすべて特級品を用いた。抽出はすべて酸溶液中にSb(Ⅲ)またはSb(Ⅴ)を各100μg/10.5ml含むものを各トレーサーでラベルしたものをHDEHPを含む有機相(3ml)で抽出（5分震盪）計数した。

［Ⅲ］結果

(1) HDEHP濃度および塩酸濃度の影響：

塩酸溶液からSb(Ⅴ)を抽出分離するに、[HCl]=11.7M, [HDEHP]=1M及び抽出溶媒をcyclohexaneを用いると、抽出率は95%内外で最も良好であった。(Fig.1参照)

Fig.1: Effect of HDEHP Concn.
（[H⁺]=11.7M）



(2) 塩酸及び硫酸の混合溶液系からの抽出分離：(1)の結果ではSb(V)の抽出率は約95%であるが、より抽出率を大にするため硫酸を添加して($HCl+H_2SO_4$)の系からSb(V)の抽出分離を試みた。すなわち0.84M HClと13.5M $H_2SO_4$とを適当にまぜて$[H^+]$とその抽出率との関係を調べた。その結果はFig. 2に示すとおりで、$[H^+]$=15M附近以上でSb(V)の抽出率は99%を示したが、Sb(III)の抽出率も大になり分離に不適当であった。そこで$[H^+]$=15M附近とし$[Cl^-]$を大きくするとFig. 3に示すとおりSb(III)の抽出が小になり、Sb(V)とSb(III)とが定量的に分離されると考えられた。

(3) TBP添加の影響：TBPを適当量添加共存させてHDEHPの濃度が小さくて済むよう検討した。すなわちSb(V)の抽出率を小にしないで且つSb(III)の抽出率を1%以下にするよう検討した。その結果はFig. 4に示すとおりである。その結果、水相の$[H^+]$=14.7M, $[Cl^-]$=5.0M, $[SO_4^{--}]$=10Mとした溶液から、[HDEHP]=0.4M, [TBP]=0.01Mの抽出剤を用いて分離したときその抽出率は$E_{Sb(V)}$=97.2%, $E_{Sb(III)}$=0.8%であり、その分離係数はS=4300であった。

(4) 滴定への応用：Sb(III)の臭素酸カリウムによる酸化還元放射滴定（標準系列法による）に本分離法を用いた結果3.7μgの微量アンチモンを精度よく定量できた。

(5) その他：本分離法は酸化還元不足当量法による同位体希釈分析及び放射化分析に適用すると精度の良いアンチモンの微量分析が可能であると考えられる。（検討を計画している。）

Fig. 2: Effect of $H^+$ Concn.

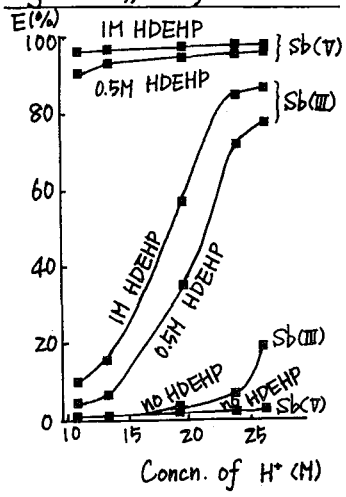



Fig. 3: Effect of $Cl^-$ Concn.

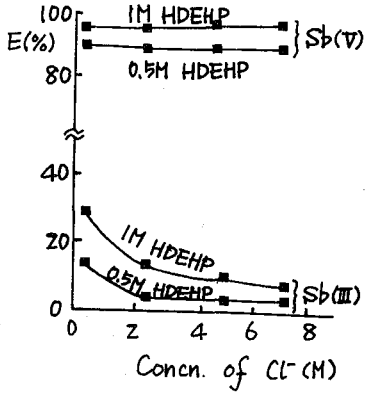
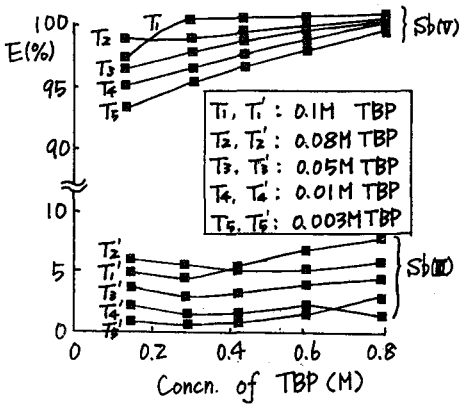



Fig. 4: Effect of TBP Concn.




（文　献）


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

2) A. Allian et al., Talanta, 4 (1967) 659

3) A. Allian et al., Radiochim. Acta 17 (1972) 158

4) A. Allian et al., J. Radioanal. Chem. 20 (1974) 429



かんばらとみひさ；よしおかひろえ；やまぐちひろこ

# 3B03　フェライト共沈法による放射性核種の捕集

（静岡大理）○波多江一八郎・菅沼英夫・矢野雅巳・大橋弘美

〔目　的〕　放射性物質取扱実験室，病院，さらに原子力発電所などから廃棄される放射性物質の処理は緊急かつ重大な課題である．これに対して種々の試みがなされてきたが未だ完全な解決を見るにいたっていない．ここでは液体とくに水溶液に含まれるトレーサー・スケールのR.I.を捕集する目的で，近年実験室廃液の処理法として開発され実用化されているフェライト共沈法応用の適否を検討した．フェライト共沈法は，重金属塩を含む水溶液に$FeSO_4$を添加し加熱しながらNaOHによりアルカリ性とし空気酸化することにより$Fe_3O_4$の沈殿を生成させて，スピネル構造の結晶中に重金属イオンを取り込ませる方法である．この方法で原子価1～6までの約40種の金属イオンが捕集されることが知られているのでRI実験の多様性から，その廃棄RIの一括処理に極めて好都合である．また廃棄物処理の最終段階である海洋投棄などに対しても，フェライトの化学的安定性，高密度，および重コンクリートとしての混和性などの点でもすぐれている．

〔実　験〕　すべてビーカー・テストで実験した．検討したのは以下の諸点である．

- フェライト生成の最適条件……100ml.水溶液を用いた場合の，$FeSO_4$濃度，NaOH添加によるpH値，生成温度，および空気酸化の時間を検討した．
- 生成フェライトの化学的安定性……生成したフェライトを遠心分離したのち，0.1，0.4，2.0N $H_2SO_4$による再溶解を検討した．
- フェライト生成時の共存物質の影響……実験室廃液中に含まれることの多いものとして，酸としてHCLを，また有機物質とくに有機溶媒としてEtOHおよびアセトンを選んでその影響をしらべた．　（以上の実験は$^{59}Fe$トレーサーを使用した）
- 種々のRIのフェライトによる捕集……$^{65}Zn^{2+}$，$^{60}Co^{2+}$，$^{110m}Ag^{+}$，$^{204}Tl^{+}$，$^{204}Tl^{3+}$，$^{144}Ce$，$^{106}Ru$，$^{210}Pb$，$^{210}Bi$，および$^{125}Sb$などについて捕集率を求めた．

〔結　果〕　フェライト生成の最適条件は，すでに知られているものとほぼ同様なものであることがわかり，図に示したような実験操作を決めた．またEtOHやアセトンの共存はほとんど妨害しないが，高濃度のHCL溶液を用いた場合にはフェライト生成に若干の影響があるが単純な塩効果であるかもしれないので今後の検討課題である．また$H_2SO_4$による再溶解の結果は0.1Nまでの酸濃度であれば実用上問題ないように思われる．

種々のRIの捕集率は表に示したように，$^{65}Zn^{2+}$，$^{60}Co^{2+}$，$^{144}Ce$，$^{210}Pb$については良好な結果が得られたが，その他の核種についてはその酸化状態によって捕集率が変動することがわかった．

今後は核種の種類をひろげると共にそのイオン価による捕集率の変化や，有機物質とくにキレート剤の共存下での捕集について検討する．

Procedure

$Fe^{2+}$ soln. ( 100 ml.) [ 0.5 g/100ml.]

+ NaOH (PH 11~12 )

Heating ( 80 °C )

Aeration ( 500ml/min X 60 min. )

Centrifugation ( 1500 rpm X 20 min. )

- Sup.1 → Activity Count.
- PPT.1 → Leaching { ( 0.1N $H_2SO_4$) 30~40 min at room temperature. } → Centrifugation.
  - Sup.2 → Activity Count.
  - PPT.2

Recovery of Radioisotopes coprecipitated with $Fe_3O_4$

| R.I. | concn. ( g/100ml) | Mole ratio $(M^{n+}/Fe^{2+})\times10^{-2}$ | Recovery ( % ) PPT. 1 | Recovery ( % ) PPT. 2 |
|---|---|---|---|---|
| $^{65}Zn^{2+}$ | carrier free | —— | 99.988 ± 0.005 | 96.70 ± 0.03 |
| | 0.0045 | 0.769 | 99.992 ± 0.005 | 96.13 ± 0.04 |
| | 0.023 | 3.85 | 99.993 ± 0.017 | 94.40 ± 0.04 |
| | 0.045 | 7.69 | 99.985 ± 0.004 | 85.80 ± 0.08 |
| $^{60}Co^{2+}$ | carrier free | —— | 99.982 ± 0.05 | 76.2 ± 0.3 |
| | 0.0045 | 0.854 | 99.979 ± 0.05 | 69.6 ± 0.2 |
| | 0.023 | 4.27 | 99.975 ± 0.06 | 80.4 ± 0.2 |
| | 0.045 | 8.54 | 99.977 ± 0.06 | 80.5 ± 0.2 |
| $^{110m}Ag^{+}$ | carrier free | —— | 99.985 ± 0.03 | -3.0 ± 0.06 * |
| | 0.0045 | 0.471 | 99.931 ± 0.03 | -2.0 ± 0.06 * |
| | 0.023 | 2.36 | 99.917 ± 0.03 | 68.49 ± 0.02 * |
| | 0.045 | 4.71 | 99.840 ± 0.03 | 60.90 ± 0.03 * |
| $^{144}Ce$ | carrier free | —— | 98.600 ± 0.18 | 80.3 ± 0.4 |
| $^{210}Po$ | carrier free | —— | 99.92 | 92.92 |
| $^{204}Tl^{+}$ | carrier free | —— | 99.985 ± 0.05 | 46.4 ± 0.5 |
| | 0.0050 | 0.136 | 99.931 ± 0.05 | 22.7 ± 0.7 |
| | 0.025 | 0.680 | 99.917 ± 0.6 | 11.6 ± 0.7 |
| | 0.050 | 1.36 | 99.840 ± 0.5 | 7.6 ± 0.7 |
| $^{204}Tl^{3+}$ | carrier free | —— | 56.6 ± 0.4 | 42.3 ± 0.5 |
| | 0.0050 | 0.136 | 71.2 ± 0.3 | 17.4 ± 0.6 |
| | 0.025 | 0.680 | 88.7 ± 0.2 | 51.4 ± 0.4 |
| | 0.50 | 1.36 | 56.5 ± 0.4 | 34.7 ± 0.5 |
| $^{106}Ru$ | carrier free | —— | 53.4 + 0.9 | 36.3 + 0.2 |

*.....$Ag^{+} \longrightarrow Ag$

3B04　巨大網状構造樹脂の放射化学的利用（第13報）
放射性核種の吸着におよぼすテトラフェニルアルソニウムクロライドなどの影響

（放医研）○渡利一夫　今井靖子　伊沢正実
（公衆衛生院）岩島清

## 緒言

イオン交換能を保有しない巨大網状構造（MR型）の合成吸着樹脂、たとえばAmberlite XAD-2にオキシンを共存させると、種々な放射性核種を効率よく吸着させることができるが、この場合、MR型樹脂は、保持体として用いられている。[1)2)] 吸着される放射性核種は、それぞれの元素がオキシンと難溶性の沈殿を生成するもので$^{60}Co$、$^{59}Fe$、$^{65}Zn$、$^{95}Zr$、$^{106}Ru$等であり、オキシンと反応しない$^{137}Cs$、$^{90}Sr$は吸着されない。このことはオキシン共存下で吸着された核種が、クロロホルムで溶離が可能であり、また、安定元素を用いてのクロロホルム相の吸収スペクトルから、それぞれオキシン錯塩として樹脂の網状構造内に沈殿していることがあきらかである。同様のことが、オキシンの誘導体を用いての実験で認められた。すなわち重金属元素と反応して難溶性の錯体を生成するメチルオキシンは、オキシンと同じく$^{60}Co$などをXAD-2に吸着させるが、陰イオン性の錯体を生成する性質のあるオキシン-5-スルホン酸を用いた場合には、この樹脂に吸着されない。[3)]

本実験では、MR型樹脂の放射化学的利用のための基礎実験として引続きテトラフェニルアルソニウムクロライド（$(C_6H_5)_4AsCl$、以後TPACと略す）などを用いて放射性核種の吸着挙動をしらべた。

有機試薬としてTPACを用いたのは、陰イオン沈殿剤として古くから分析化学の分野で用いられ、とくにコバルトチオシアン酸錯体とこの試薬との興味ある反応に着目したからである。すなわち、コバルトは過剰のチオシアン酸イオンの存在下でTPACと明青色のきわめて安定な、水に難溶性の沈殿を生じ、この沈殿はクロロホルムに溶解する。[4)] 一般に遷移金属元素の多くは過剰のチオシアン酸イオンの存在下では陰イオン性の錯体として存在することが知られている。本実験では代表的な核分裂生成物、および誘導放射性核種の吸着におよぼすチオシアン酸イオンとTPACとの影響についてしらべた。

## 実験

吸着実験は樹脂0.1gと放射性核種を含む水溶液20mlに50%チオシアン酸アンモニウム0.25mlと、適当量のTPAC溶液を添加してバッチ法で行なった。脱着実験には、クロロホルム、エタノールを用いた。

樹脂は、非イオン性のAmberlite XAD-2、XAD-7を主として用いた。そしてMR型の陽イオン交換樹脂Amberlite 200C、MR型陰イオン交換樹脂Amberlite IRA-904についても吸着挙動を調べた。

また、200μg程度の安定コバルトを用いて同様の吸着実験を行い、樹脂を乾燥後クロロホルムと振盪、クロロホルム相の吸収スペクトルを測定した。

## 結果

$^{60}Co$について、得られた結果の一部を記す。

PH 4.5における$^{60}Co$のXAD-2への吸着は、図-1にしめすとおりで、$^{60}Co$単独ではほとんど吸着されず、またチオシアン酸イオンの影響はほとんどみられないのに対し、TPACの添加により$^{60}Co$は定量的に吸着されるようになる。

チオシアン酸イオンを加えると$^{60}Co$は、IRA-904に吸着されるようになり、200Cには吸着されなくなることから、XAD-2への吸着は、陰イオン性のチオシアン酸コバルト錯体が、TPACと反応して難溶性の沈殿を生成するためと考えられる。

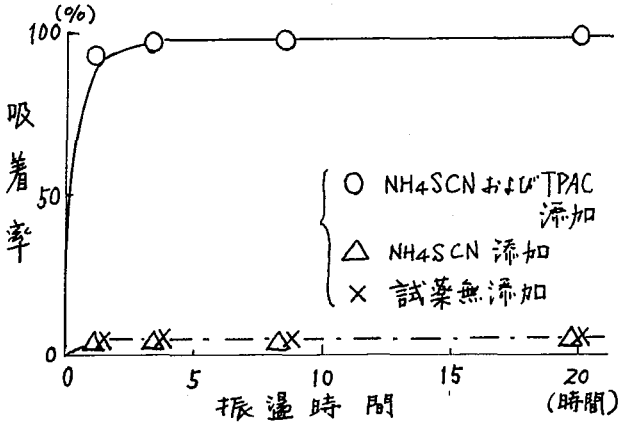



図-1　$^{60}Co$のXAD-2への吸着（PH 4.5）

安定コバルトを用いた時、樹脂相の色は明青色を呈し、これをクロロホルムで処理した時の吸収スペクトルは図-2にしめすとおりで620nmに吸収極大が認められた。この値はH.E. Affsprungら[4]のチオシアン酸コバルト・TPAC錯体のスペクトルと一致し、樹脂相中にチオシアン酸コバルト・TPAC錯体が生成していることをしめしている。

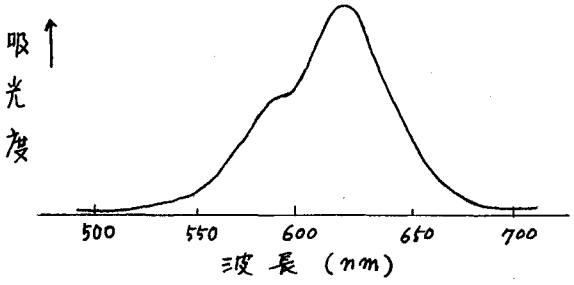



図-2　吸収スペクトル

$^{60}Co$と同様の吸着挙動が、$^{59}Fe$、$^{106}Ru$等で認められたが、一方$^{137}Cs$、$^{90}Sr$ではTPACの効果は認められていない。担体コバルトを用いて共沈法を試みた時にも同様の傾向が得られた。また、陰イオン沈殿用有機試薬としては、TPACの他、tetraphenyl phosphonium chloride (TPPC), methylene blueについても検討を加えた。

なお、近年、新しい陰イオン沈殿用の有機試薬として、2,4,6-triphenylpyrylium chlorideなどが開発され、$SCN^-$, $ClO_4^-$, $IO_4^-$, $ReO_4^-$, $CrO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$や Co, Zn等の塩素錯陰イオンなどと反応することが報告されているが、[5)6)] より選択的な吸着、分離が期待できるので引続き検討を加えたい。

文献


1). K. IMAI, K. WATARI, M. IZAWA : J. Radioanal. Chem. 36 125 (1977)
2) 今井, 渡利, 伊沢, 他 : 保健物理 14 (3) (1979) (印刷中)
3) 渡利, 今井, 伊沢, 石森 : 第22回放射化学討論会 (1978)
4) H.E. AFFSPRUNG et al : Anal. Chem. 23 1680 (1951)
5) T.C. CHADWICK : Anal. Chem. 45 985 (1973)
6) T.C. CHADWICK : Anal. Chem. 48 1201 (1976)

# 3B05　Artemisiae foliumをRI吸着・保持体に使用する試み

（放医研）　○河村正一，竹下　洋，柴田貞夫，黒滝克己

一般に，イオン交換吸着体などを使用して水溶液中の目的のRIを吸着捕集させる場合，目的のRIだけが適当な溶離液で溶出する方法が行なわれている。この方法は便利ではあるが場合によっては吸着体が溶出したりする欠点がある。演者らはArtemisiae folium（艾葉）が非常に燃え易いことに注目して，これに適当な試薬を付加させることができれば短時間に灰化できることから，RI吸着の迅速な前処理法として応用できると考えて検討した。

## 実　験

Artemisiae folium（艾葉）の精製　艾葉1gにアセトン，2MHClの等容混合物60mlを加えて室温で一夜放置し，沪過，水洗，風乾した。

Dicyclohexyl-18-crown-6付加艾葉の調製　Dicyclohexyl-18-crown-6（日曹化成製，以下クラウンエーテルと略称）をトルエンに溶解した溶液と，精製乾燥した艾葉をロータリエバポレータに入れ，減圧下で加温回転し，溶媒を蒸留除去した。再び溶媒を加え同様な加温，減圧留去の操作を5回くり返した。

見かけの分布係数の測定法　主として，0.1M酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液に，$^{85}Sr$でラベルした$Sr^{2+}$または$^{47}Ca$でラベルした$Ca^{2+}$およびピクリン酸ナトリウムを加えた。この溶液20mlをクラウンエーテル付加艾葉0.1gに加え，一定時間振り混ぜ，沪過したのち沪液10mlの放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し，通常の方法で計算し，見かけの分布係数を得た。

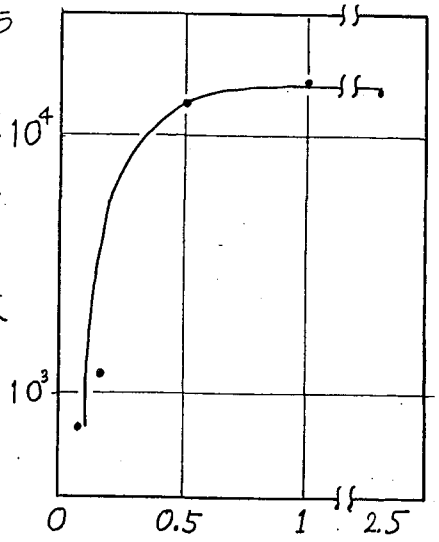
## 結　果

Dicyclohexyl-18-crown-6付加艾葉調製の検討

最も重要な点は，艾葉にクラウンエーテルがうがうまく付加できるかどうかであった。トルエンを用いてクラウンエーテルを溶解すると，うまく付加できた。クラウンエーテルの付加量が少い場合，艾葉の表面は乾いた状態で付加しないものと見分けがつかないが，クラウンエーテル量を増すと艾葉の表面が濡れているような状態であった。艾葉0.5gに対し，1，1.5，3，5gのクラウンエーテルをトルエンに溶解して付加した。また，ジオキサンに溶解しても付加できた。

振とう時間とみかけの分布係数の関係

バッチ法で振とう時間を変えて，見かけの分布係数の変化を調べた。その結果，第1図に示すように1時間も振とうすれば，Srは



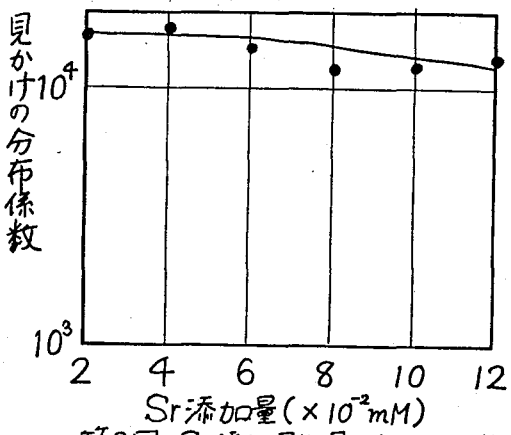

第1図　Srの吸着速度

十分吸着平衡に達し，この条件ではCaはあまり吸着にあずからないことが分かった。

クラウンエーテル付加量とみかけの分布係数の関係　クラウンエーテル付加艾葉に使用するクラウンエーテル量を，艾葉0.5gに対して2gおよび5g付加してSrに対する見かけの分布係数を調べた。その結果，2g付加艾葉の見かけの分布係数は$8.5\times10^3$であり，5g付加艾葉の見かけの分布係数は$1.5\times10^4$となり，クラウンエーテル付加量を増加すると見かけの分布係数がかなり増加することが分かった。クラウンエーテルは艾葉に5gまでは十分付加できるが，5gを越えるとバッチ法などで実験中，付加したクラウンエーテルが脱離するので，付加量は5gまでにとどめた。

Sr, Ca濃度とみかけの分布係数の関係

上記の実験では，緩衝液60mlに対して$4\times10^{-2}$mMの$Sr^{2+}$または$Ca^{2+}$を担体として加えて実験を行ったものである。この量よりSrまたはCaの量を多くしたとき，みかけの分配係数がどのように変化するかを調べ，その結果を第2図に示す。Srの添加量を増しても，見かけの分布係数の減少は急激ではなかった。この点はXADに付加したときと異なる。艾葉はXADと異なり軟かく，艾葉内RI拡散が容易であるためと考えられる。



第2図　Sr添加量と見かけの分布係数

緩衝液にクラウンエーテルを加え艾葉で捕集する法

上記の実験は，艾葉にクラウンエーテルを付加したものを調製してバッチ法でRIを捕集する方法である。あらかじめ緩衝液にクラウンエーテルを加えておき，SrまたはCaが付加しない艾葉に捕集できるかどうか調べた。実験は，艾葉0.5gに対しクラウンエーテルを3gの割合に付加した系と同じ割合に加えたのち，付加しない艾葉0.1gを加えてSrまたはCaが吸着するかどうか調べた。その結果，Srに対する分布係数は$8\times10^2$，Caに対する分布係数は$1.4\times10$でSrはかなり捕集されることが分かった。XADを吸着捕集剤として同じ系に使用したが全くSrは捕集されなかった。

以上の実験結果から，艾葉は今までにみられた吸着体とは異なる興味ある吸着挙動を示し，有用な吸着体となり得るのではないかと考えられる。

3B06　合成無機イオン交換体に関する研究（33）加熱処理した結晶性ならびに無定形アンチモン酸における$Na^+$および$K^+$イオンのイオン交換挙動

（東工大理）阿部光雄○辻正道

1　合成無機イオン交換体は，耐熱性や耐放射線性が優れているほか，有機イオン交換樹脂に見られない特異な選択性を示すことが知られている。また，無機イオン交換体の交換容量や金属イオンに対する選択性は，熟成や乾燥条件などの調製法によって変化する。アンチモン酸には，無定形，ガラス状および結晶性のものが知られており，選択性は無定形でLi＜Na＜K＜Rb＜Cs，結晶性でLi≪K＜Cs＜Rb＜Naの順に増大することを報告した。結晶性アンチモン酸（C-SbA）における$Na^+$イオンの交換は可逆的に行なわれる。これに類似した水和五酸化アンチモン（HAP）は，$SbCl_5$を加水分解して得られる沈殿を水洗し，270℃で5時間加熱して合成され，$Sb_2O_5 \cdot 0.3H_2O$の組成を有する。このHAPによる$Na^+$の吸着は不可逆的であるとの報告がある。

本研究では，C-SbAおよび無定形アンチモン酸（A-SbA）における$Na^+$および$K^+$イオンの選択性に及ぼす加熱処理の影響を検討した。

2　C-SbAおよびA-SbAの合成：$SbCl_5$ 75 mlを同量の冷水に徐々に加え予備的に加水分解したのち，5 lの水で加水分解した。生成した沈殿を40℃で20日間以上熟成後，$Cl^-$イオンが認められなくなるまで冷水で洗浄し，風乾した（C-SbA）。A-SbAは，生成した沈殿を室温で一夜放置後，同様に洗浄し，風乾して試料とした。いずれの試料も100－200メッシュに揃えたのち，所定の温度に保った電気炉中で4時間加熱処理した。C-SbAは，飽和$NH_4Cl$溶液を入れたデシケータ中（相対湿度79％）で恒湿としたのち，A-SbAは冷蔵庫に保存して使用の都度取出して使用した。

分布係数（Kd）の測定：金属イオン濃度を$1\times10^{-4}$Mとし，$HNO_3$濃度を変化させた溶液25.0 mlを試料0.25 gに加え，時々振混ぜながら30℃に保った後，上澄液の金属イオン濃度を分析した。$Na^+$イオン濃度は，$^{22}Na$をトレーサとして用いる放射化学的方法で，$K^+$イオン濃度は原子吸光光度法で測定した。交換体に吸着した金属イオン濃度は，上澄液の初濃度と平衡後との差より求め，次式によりKdを算出した。

$$Kd = \frac{\text{交換体中の金属イオン濃度}(meq/g)}{\text{溶液中の金属イオン濃度}(meq/ml)} \quad (ml/g)$$

熱分析およびX線回折：熱分析（TG，DTA）は，昇温速度10℃/minで，X線回折はNiフィルターを通したCu Kα線を用いて行なった。

3　熱分析およびX線回折の結果，風乾したC-SbAの組成は$Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$，格子定数は10.375 Å，風乾したA-SbAの組成は$Sb_2O_5 \cdot 5H_2O$であった。$Na^+$イオンの吸着の経時変化を測定した結果，加熱処理したC-SbAでは4～6日で平衡に達した。風乾したA-SbAでは，約5時間でほぼ一定となったのち増大し，約3日

で一定となる2段階の吸着の経時変化が認められた。硝酸溶液に一定時間漬積するとKdが増大することは，カラムから$Na^+$の溶離実験によっても確認された。

加熱処理したC-SbAにおける$Na^+$イオンの正逆両反応のKdは一致し，可逆的であった。0.6～10M $HNO_3$中で測定したKdの対数を硝酸活量の対数に対してプロットすると傾斜が－0.9であり，“理想的な1:1”のイオン交換反応を示した（Fig.1）。4M以上でプロットが直線からずれるのは，水の活量が減少し，水和陽イオンの水和殻から一部の水分子がとれて，交換サイトと交換したことによると考えられる。

$Na^+$のKdは，330°Cで極大値を示し，吸着実験に用いた試料の格子定数はこの温度において極小値を示した（Fig.2）。この吸着能の増大は，加熱処理によって結晶格子が収縮して隣接する交換サイト間の距離が短くなり，負電荷密度が増大することにより静電引力が増大したためであろう。

$K^+$イオンの吸着の経時変化は，加熱処理したC-SbAでは約20時間で平衡に達した。加熱処理したA-SbAでは吸着率の極大が認められ，また風乾したA-SbAでは2段階に吸着が進行したが，最終的にいずれの試料における吸着率もほぼ同程度となった。これらの結果と$Na^+$イオンに対する結果の比較から以下の知見が得られた。風乾したA-SbAにおける選択性の順序は，吸着の初期で$Na^+ < K^+$，終わりで$K^+ \ll Na^+$である。加熱処理したA-SbAでは，初期で$K^+ \approx Na^+$，終わりで$K^+ \ll Na^+$である。これらの試料は全て吸着実験の最後には白色に変わった。選択性のこの逆転は，X線回折により，A-SbAが硝酸溶液中で結晶化をおこし，C-SbAへ転移したことによることがわかった。

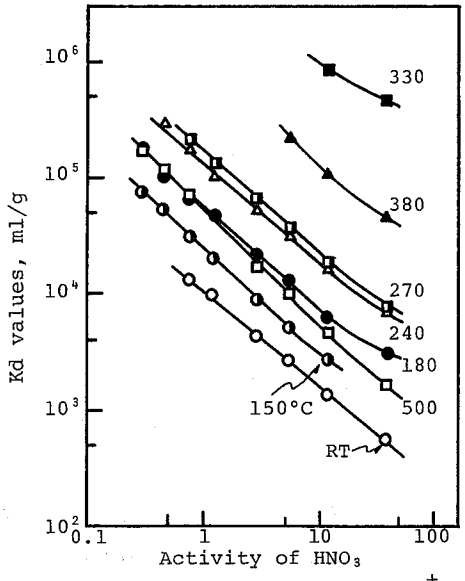



Fig.1 Plot of Kd values of $Na^+$ ions vs. activity of $HNO_3$

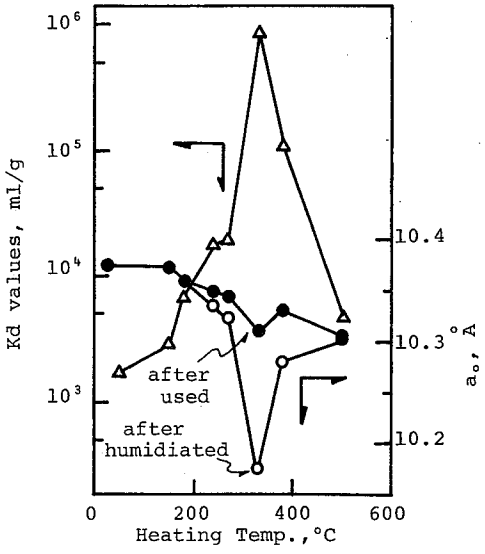



Fig.2 Relationship between mean lattice const.($a_0$) of C-SbA and Kd values of $Na^+$ ion in 6 M $HNO_3$

3B07　合成無機イオン交換体に関する研究（34）結晶性アンチモン酸陽イオン交換体における各種三価金属イオンのイオン交換性

（東工大理）○阿部光雄　辻正道　木村正人

1　結晶性アンチモン酸（C-SbA）は，典型的な陽イオン交換体として挙動し強酸性陽イオン交換樹脂に見られない特異的な選択性を示す。ミクロ量の金属イオンに対する選択性は，アルカリ金属イオンに対し，Li≪K<Cs<Rb<Na[1]，アルカリ土類金属イオンに対し，Mg<Ba<Ca<Sr[2]，遷移金属(II)イオンに対し，Ni<Mn<Zn<Co<Cu<Cdの順に増大する[3]。H形C-SbAによるこれら金属イオンの吸着は可逆的であり，イオン交換反応に従っている。

本研究では，C-SbAへのミクロ量のAl, Fe, In, La, Smおよび Ybの各種三価金属イオンのイオン交換挙動および選択性を硝酸溶液中において検討し，有効イオン半径と分布係数（Kd）との関係を考察した。

2　C-SbAは，すでに述べた方法で合成し，風乾した後粉砕して100-200メッシュに粒度を整えて使用した。

イオン交換反応は，バッチ法によって行なった。すなわち，C-SbAの0.25 gに対して三価金属イオンの初濃度を$1\times10^{-4}$ Mとし，$HNO_3$濃度を種々変化させて全量を25.0 mlとして行なった。実験は，30±0.5℃の恒温槽中で行ない，交換体に吸着した三価金属イオンの濃度は，上澄液の初濃度と平衡濃度の差から求めた。

三価金属イオンの分析は，主に放射化分析法によって行なった。すなわち，上澄液の一部をRIカプセルに採取して密封し，標準試料とともに武蔵工業大学TRIGA-II型原子炉の照射溝（熱中性子フラックス $4\times10^{11}$ $n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$）で中性子照射し，生成したγ-核種をGAMA（Gamma-Spectra Analysis of Musashi Institute of Technology, Atomic Energy Research Laboratory）システムで分析した。ただし，Fe(III)およびAlの分析は，原子吸光光度法により行なった。

3　合成したC-SbAに対する熱分析（TG，DTA）およびX線回折の結果はすでに報告した結果とよく一致した。

三価金属イオンの放射化分析における定量性を検討した結果，Inについては1090および1508 Kev γ線に対し，比較的よい直線性が成立しており，他の核種についても同様の結果が得られた。

吸着率の経時変化を測定した結果，InおよびLaでは約20日で平衡に達したとみなせるのに対し，Fe(III)では100日以上を要した（Fig. 1）。

金属イオンの分布係数（Kd）を，硝酸濃度の対数に対してプロットすると，Smを除いて全て傾斜がほぼ-3の直線関係が得られ，"Ion-Exchange Ideality"が成立していることがわかった（Fig. 2）。Smに対しては，傾斜が-4の直線関係が得られた。

観察された選択性の順序は，0.3 M $HNO_3$中でAl≪Yb<Fe<La<In<Smの順

に増大した。C-SbAにおけるこれら三価金属イオンに対する分離係数は，強酸性陽イオン交換樹脂Bio-Rad AG 50W-X8におけるものと比べて大きいことがわかった。

希土類元素イオンおよび他の三価金属イオンの有効イオン半径は，それぞれYb<Sm<LaおよびAl<Fe<Inの順に増大する[4]。したがって，Laを除いて有効イオン半径の増大の順に一致する(Fig.3)。

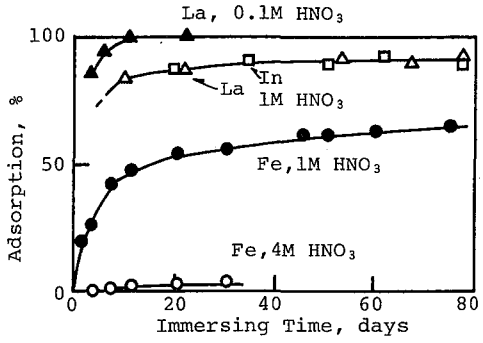



Fig.1 Time dependence of adsorption of tervalent metal ions on C-SbA

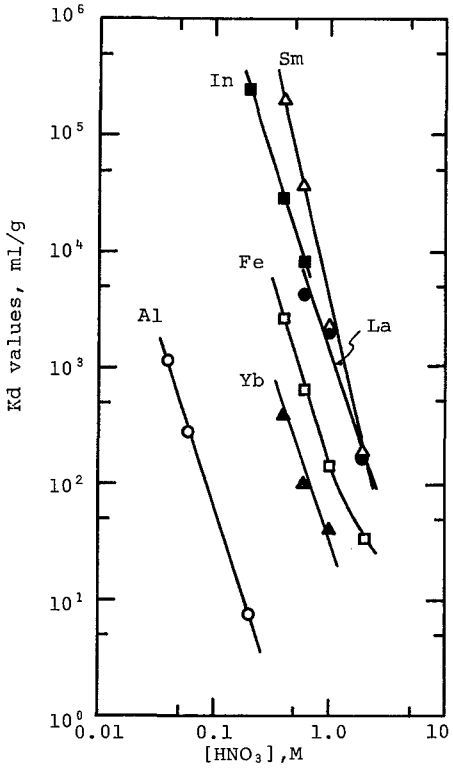



Fig.2 Kd values of Me(III) on C-SbA as a function of concn. of $HNO_3$

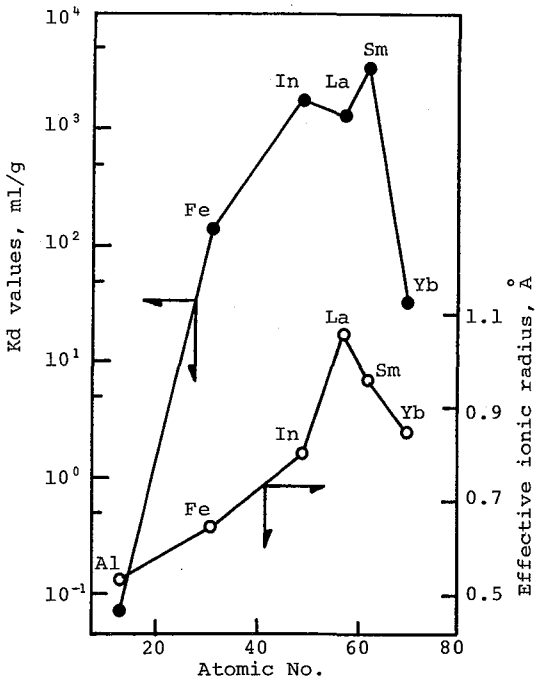



Fig.3 Relations between changes in Kd values in 1M $HNO_3$ and in effective ionic radius with atomic number


References

1. M.Abe and T.Ito, Bull.Chem.Soc.Jpn., 40, 1013 (1967).
2. M.Abe and K.Uno, Sep.Sci.Technol., 14, 355 (1979).
3. M.Abe and K.Kasai, Sep.Sci.Technol., in press.
4. R.D.Shannon and C.T.Prewitt, Acta Cryst., 825, 25 (1969).