

一 般 講 演

1A01 重イオン阻止能の計算 —有効電荷の評価—

(原研) O畑 健太郎 馬場 宏

陽子に対する阻止能の値は 低エネルギー領域をのぞけば Bethe-Bloch の式によりかなり精度良く計算できる。また Systematicsにより求められた一連の値^{1),2)}は実験データに即したもので有用である。しかし重イオンに対する阻止能の計算は必ずしも陽子の場合ほどは精度良くできない。その理由の一つは イオンの有効電荷パラメーター γ_{eff} が次の様な形で計算に入ってくるためである。

$$S_i = \left(\frac{\gamma_{eff}}{\gamma_p} z_i \right)^2 S_p \quad (1)$$

ここで S は阻止能, γ_p は陽子の有効電荷パラメーター, z_i は核電荷である。サックラス i, p はそれぞれ重イオンと陽子を表す。 S_i と S_p はイオン速度と媒体が同じである。 γ_p はイオンエネルギーが $0.4 \text{ MeV}/\text{amu}$ 以上では 1.0 と考えて良い。³⁾ S_p については正しい値が得られるとすると 重イオンに対する阻止能 S_i の計算精度は γ_{eff} のそれに大きく左右されること(1)式からわかる。この γ_{eff} についてこれから検討してみる。1941年に Knipp と Teller⁴⁾ はトーマスフェルミの原子模型をもとにして γ_{eff} が $\beta z_i^{4/3}$ の関数であることを理論的に導き出した。ここで β はイオンと光の速度比である。1963年には Barkas⁵⁾ が次のような γ_{eff} に関する経験式を提案した。

$$\gamma_{eff} = 1 - \exp(-125 \beta z_i^{-2/3}) \quad (2)$$

その後いくつかの経験式が提案されている。重イオン阻止能に関する最近のデータを利用して Barkas の式を検証した。その結果をカー図に示す。ここでプロットされている点は (1) 式を使って求めた γ_{eff} でこれを γ_{eff}^{exp} とする。その際 S_p は Anderson 等²⁾ の値を使った。 S_i は各種の重イオン-媒体系についての実験値を使い、イオンエネルギーの範囲は $0.4 \text{ MeV}/\text{amu}$ 以上に限った。実線は(2)式を表わしたもので、広範囲の $\beta z_i^{2/3}$, および重イオン-媒体系についてそのほとんどが γ_{eff}^{exp} と 4%以内で一致している。したがって S_p の精度を別にすれば、(1)式と(2)式により少なくとも 8%以内の精度で重イオンに対する阻止能を計算できることがわかる。ただし $0.4 \text{ MeV}/\text{amu}$ 以上のイオンに限った場合である。講演では γ_{eff} に関する他の経験式の精度および陽子に対する阻止能の最確値についての検討結果を紹介し、重イオン阻止能の計算精度を向上させる方策について考察する。

はたけんたろう. はばひろし

参考文献

- 1) L.C. Northcliffe and R.F. Schilling, Nuclear Data Tables, A7, 233-463 (1970)
- 2) H.H. Anderson and J.F. Ziegler, The Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter, Vol.3, Pergamon Press (1977)
- 3) W. Booth and L.S. Grant, Nucl. Phys., 63, 481 (1965)
- 4) J. Knipp and E. Teller, Phys. Rev., 59, 659 (1941)
- 5) W.H. Barkas, Nuclear Research Emulsions, Vol.1, Academic Press, New York, (1963), p.372.

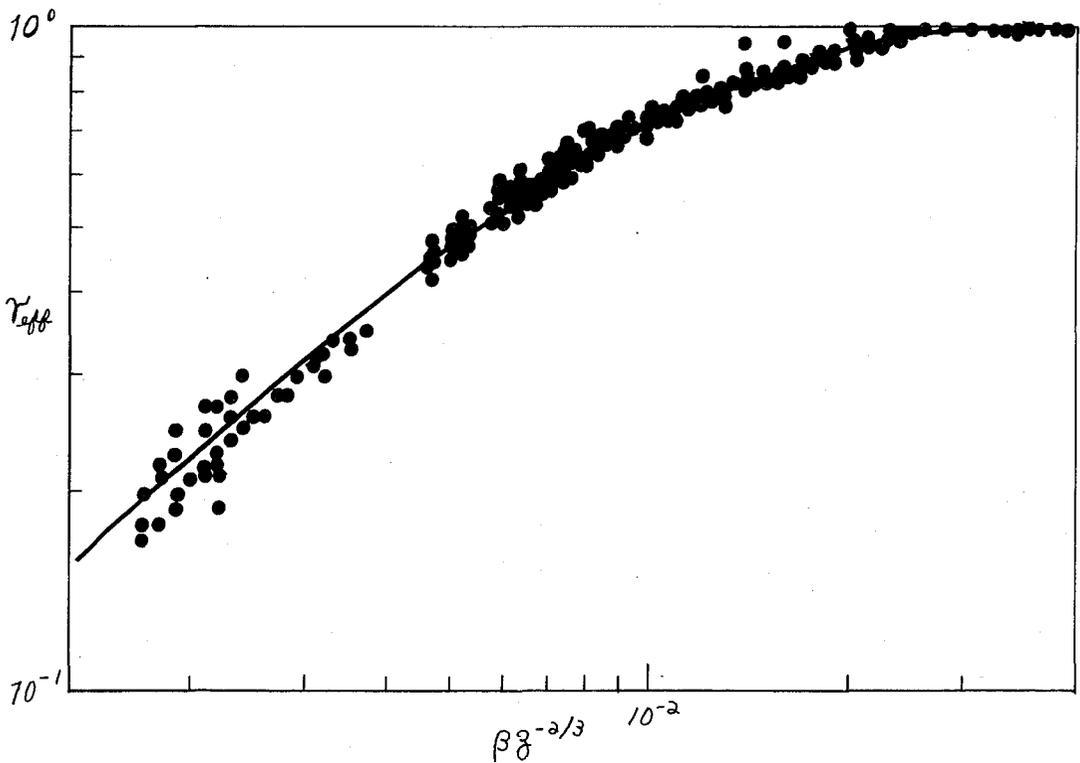


図1 重イオンの有効電荷パラメーター Z_{eff} の $\beta z^{-2/3}$ に対するプロット。
 Z_{eff}^{exp} を求めるために使った阻止能の実験値はイオンが ^{16}O から ^{181}Ta まで 媒体はCからAuまでの範囲をカバーしている。

1A02 ^{59}Co , ^{109}Ag , ^{209}Bi の $(^3\text{He}, n)$ 反応について

(東大 RI 総合セ) ○中村由美 (都立大理) 中原弘道
(北里大衛生) 村上悠紀雄

< 緒言 >

これまで核反応の主要な反応機構として直接過程と複合核形成過程がよく研究されているが、励起関数にこの二つの過程で説明できない部分があり、また、放出粒子のエネルギースペクトルの測定、角度分布の測定においてもこの過程では不十分である。近年、二つの過程の中間の pre-equilibrium 過程^①について研究されはじめている。 ^3He 反応では特に入射粒子の結合エネルギーが小さいこともあり反応機構に興味を持たれる。本研究では ^3He 反応の励起関数のデータが少ないことから、40 MeV までの励起関数を求め、反応機構解明に必要な基礎データとした。ターゲットとしては、代表的な質量領域での反応のエネルギー依存性を調べるために、 ^{59}Co , ^{109}Ag , ^{209}Bi を用いた。また、入射粒子のビーム方向に投影した生成核の平均反跳飛程を求め、特に、 $(^3\text{He}, n)$ 反応に注目して、その反応機構を次の二点から考察した。

① LSS の飛程-エネルギー関係^②を用いて入射方向への平均反跳飛程から反跳エネルギーを求め、複合核過程(全運動量移行、 90° 対称粒子放出)と考えた場合の反跳エネルギーの計算値との比較を行う。

② H. Blann らの提唱した pre-equilibrium 過程での核子放出を表わす式から導いた^③
 $\sigma_{(n)} / \sigma_{total} \approx E^* / B_z \cdot C$, ($\sigma_{(n)}$: $(^3\text{He}, n)$ 反応の反応断面積, σ_{total} : 全反応断面積,
 E^* : 複合体の励起エネルギー, B_z : 生成核の核子結合エネルギー, C : 原子番号と質量数により決まる定数)に従って両対数グラフにプロットしてこの過程について検討する。

< 実験 >

ターゲットの製作法として、Bi は Al 箔上に $200 \sim 300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚に真空蒸着を行った。Co は電着法により $5 \sim 10 \text{mg}/\text{cm}^2$ 厚のセルフサポートの箔を製作した。Ag は $20 \mu\text{m}$ (99.99%) の市販の Ag 箔を用いた。10~12枚程度を、中に反跳飛程測定用の Al 箔 ($\sim 4 \text{mg}/\text{cm}^2$) を挿入してスタックとした。理研のサイクロトロンで 40 MeV の ^3He 照射を行った。Co, Ag は $1 \mu\text{A}$ で 30分照射し、 β 線測定を行った。Bi は $0.3 \mu\text{A}$ で 2時間照射し、 β 線測定と Si (Au) 表面障壁型半導体検出器で α 線測定も行った。平均反跳飛程は、 $\bar{R} = T \cdot A_c / (A_c + A_t)$, (T : ターゲット厚, A_c : モリタールフォイル中の放射能, A_t : ターゲット中の放射能) で計算した。

< 結果、考察 >

^{59}Co ($^3\text{He}, n$) ^{61}Cu , ^{109}Ag ($^3\text{He}, n$) ^{111}In , ^{209}Bi ($^3\text{He}, n$) ^{211}At の励起関数は Fig. 1 のようである。また、平均反跳飛程の測定結果から LSS により残留核の反跳エネルギーを求めて ^3He の入射エネルギーに対してプロットしたのが Fig. 2 である。図中の実線は、全運動量移行反応で 90° 対称に核子が放出されたと考えた場合の反跳エネルギー、点線は 100% 前方に放出されたと考えた場合の反跳エネルギーを示している。これらにより、 $(^3\text{He}, n)$

ゆかむらゆか ゆかむらひらみら むらむらゆきお

反応においては、複合核形成過程以外の反応機構が大きく寄与しているということが考えられる。また、中性子の角度分布の測定(文献値)^{③④}などから、 $(^3\text{He}, n)$ 反応における直接過程の寄与はそれほど大きくはないと思われる。次にM. Blannらのpre-equilibrium過程についての考察を行った。光学モデルに従って $(^3\text{He}, n)$ 反応の全反応断面積を理論計算して、 $\frac{\sigma(^3\text{He}, n)}{\sigma_{\text{Total}}} \approx \frac{E^*}{B_2} \cdot C$ の式に従ってプロットしたのがFig. 3である。実験値のほかにいくつかの $(^3\text{He}, n)$ 反応の文献値を用いてプロットしてみた。実験値より最小二乗法で傾きを求め、初期量子数 n_0 を計算したところ、 ^{59}Co : 3.96, ^{63}Cu : 4.07, ^{64}Zn : 3.06であった。一般に、pre-equilibrium過程での核子放出において ^3He 反応では $n_0 = 4$ といわれている。本実験において ^{59}Co , ^{63}Cu では一致したが、 ^{64}Zn では異なる値となった。励起関数の形もやや異なる傾向を示しているが、反応機構がこの領域で異なるかどうかはさらに検討を要すると思われる。

<文献>

- ① M. Blann, Ann. Rev. Nucl. Sci. 25: 123 (1975)
- ② Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 33, no 14 (1963)
- ③ 中村ら第23回放射化学討論会(1979)
- ④ R. E. Anderson et al. Phys. Rev. Lett. 29: 16 (1977)
- ⑤ H. W. Fiddling et al. Nucl. Phys. A269: 125 (1976)
- ⑥ E. A. Bryant et al. Phys. Rev. 130: 4, 1512 (1963)
- ⑦ D. F. Cristler et al. Phys. Rev. C5: 25 (1971)

Fig. 1

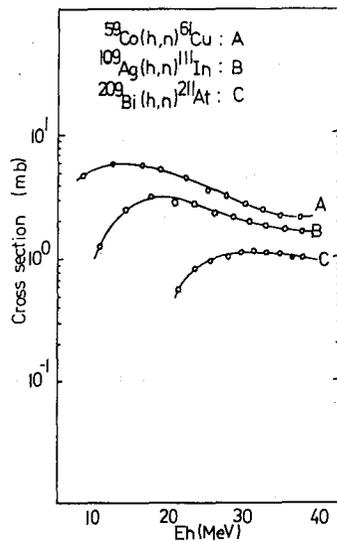


Fig. 2

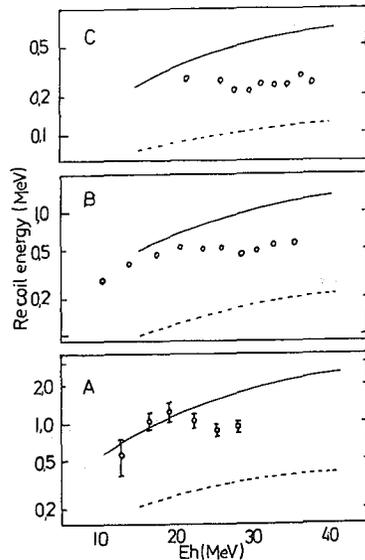
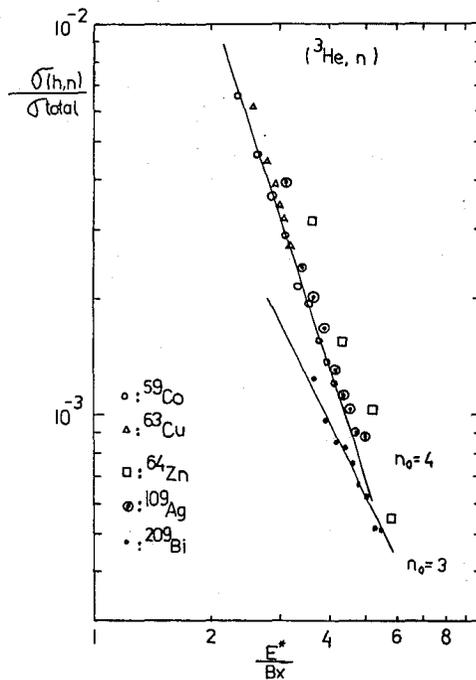


Fig. 3



1A03 $^{197}\text{Au} + \alpha$, $^{197}\text{Au} + {}^3\text{He}$ 反応の反応機構 (II)

(都立大・理) 永目論一郎・○末木啓介・高橋正人・工藤久昭
中原弘道

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。本研究では、 $^{197}\text{Au} + \alpha$ 、 $^{197}\text{Au} + {}^3\text{He}$ 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てきた。今回は、特に、準安定状態の核種に重点を置いて再度検討を行なった。Table 1は本実験で用いた核種の半減期、準安定状態及び基底状態のスピント生成する反応型を示す。

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

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

実験)ターゲットには ^{197}Au フォイル($6\sim 10\text{ mg/cm}^2$)を、生成反跳核の捕獲にはAlフォイル($\sim 4.5\text{ mg/cm}^2$)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9~10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40MeV($I \approx 0.5\mu\text{A}$)で、45分間 α 、 ${}^3\text{He}$ 照射を行なった。生成核種の測定は、Auに関して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 $^{197}\text{Au}(\alpha, \alpha\text{n})^{196\text{m,g}}\text{Au}$ 反応及び $^{197}\text{Au}({}^3\text{He}, \alpha)^{196\text{m,g}}\text{Au}$ 反応における励起関数、核異性体生成断面積比(σ_r/σ_e)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から予想される飛程を示すが、エネルギーと飛程の関係式はLSSの方法²⁾を使用した。この計算値は実験値とよく合うことが知られている。

($\alpha, \alpha\text{n}$) 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、平均飛程のデータがfull momentum transfer 曲線よりエネルギーの増加と共に短くなっているこ

ながめゆいちょう。すえきけいすけ、たかはしまさと、くどうひさあき
なかはらひろみち

と、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。 $(^3\text{He}, \alpha)$ 反応でも同様に複合核過程以外の反応の寄与を考える必要がある。平均飛程のデータは、 $^{196\text{m}}\text{Au}$ の飛程が $^{196\text{g}}\text{Au}$ の飛程よりも長くなっていることから、 $^{196\text{m}}\text{Au}$ の生成がより大きな運動量移行を伴う反応と推定される。 $^{196\text{m}}\text{Au}$ のスピンは 12^- であり、核模型の単一模型の準位から考えると単純な一粒子移行による直接過程とは考えられない。

これらの核異性体生成断面積比を入射粒子の d_{max} の違いで比較してみた。 $(\alpha, 3n)^{196\text{m,g}}\text{Tl}$ ($^3\text{He}, 4n)^{196\text{m,g}}\text{Tl}$ のような典型的な複合核過程の反応は $(\sigma_{\text{h}}/\sigma_{\text{d}}) > 1$ となり、 $(^3\text{He}, 2p)^{196\text{m,g}}\text{Au}$ のような直接過程に近い反応では同じ d_{max} において $(\sigma_{\text{h}}/\sigma_{\text{d}}) \leq 10^{-2}$ となり、その違いが明らかである。これに対して $(\alpha, \alpha n)^{196\text{m,g}}\text{Au}$ 、 $(^3\text{He}, \alpha)^{196\text{m,g}}\text{Au}$ においては $(\sigma_{\text{h}}/\sigma_{\text{d}}) \approx 10^{-1} \sim 10^{-2}$ となり、生成核に付与された角運動量がむしろ直接過程に近いものであろう。

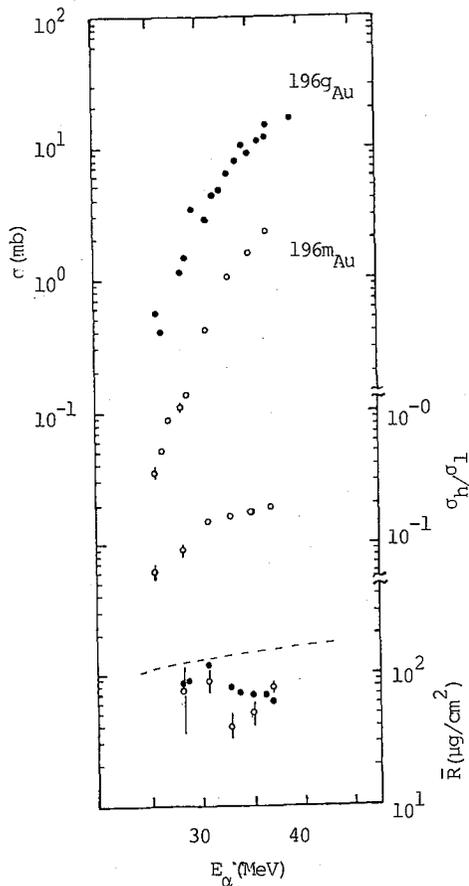


Fig.1 The cross sections, isomeric yield ratio and recoil ion range for the $^{197}\text{Au}(\alpha, \alpha n)^{196\text{m,g}}\text{Au}$ reactions.
 • $^{196\text{g}}\text{Au}$, ○ $^{196\text{m}}\text{Au}$

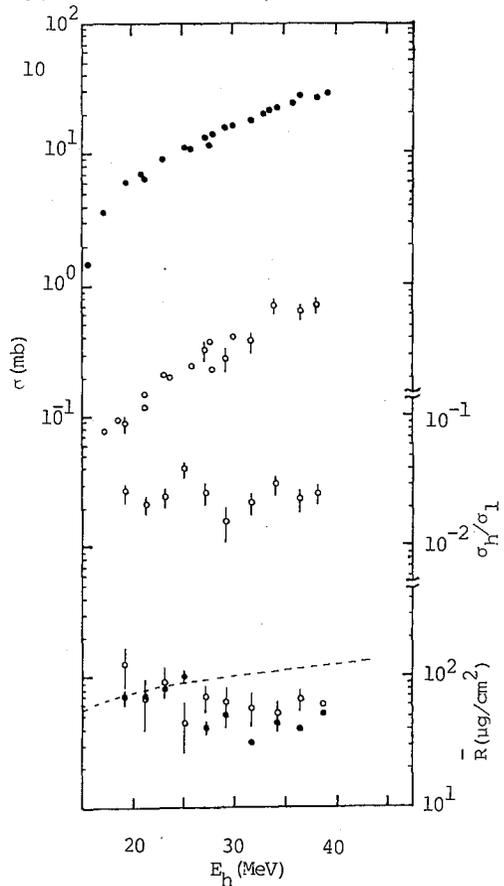


Fig.2 $^{197}\text{Au}(^3\text{He}, \alpha)^{196\text{m,g}}\text{Au}$
 • $^{196\text{g}}\text{Au}$, ○ $^{196\text{m}}\text{Au}$

- 1) 永目、工藤、中原、村上，才33回放射化学討論会予稿集(1979)
- 2) J. Lindhult et al., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, No. 14 (1963)

1A04 $^{232}\text{Th}(\alpha, xn), ^{232}\text{Th}(\alpha, pxn)$ 及び $(\alpha, \alpha'xn)$ 反応の115MeVまでの励起関数

(京大京研) 西 明太, 藤原 一郎, 今西 信嗣
(京大工) 森山 裕丈

1. 緒言

超ウラン領域で荷電粒子によって新しい核種を研究しようとする場合、核分裂反応と粒子放出反応との競争で生成断面積が非常に小さくなってしまふことが多い、厚い対して厚がまだあまり小さい領域で粒子放出と核分裂との間の競争の詳細をしらべて置くことが必要である。 $^{232}\text{Th} + \alpha$ の系はこの目的に対して理論的な系であると考へられ、 α 粒子のエネルギー45MeV以下ではFoveman等¹⁾によって研究が行はれたが、それ以上のエネルギーでは未だ研究されていない。2)では120MeVまでの α 粒子で ^{232}Th を照射し $(\alpha, 6n), (\alpha, 7n)$ 及び $(\alpha, 8n)$ $(\alpha, p2n), (\alpha, p3n), (\alpha, p5n)$ 及び $(\alpha, p7n)$ $(\alpha, \alpha'n), (\alpha, \alpha'5n)$ 及び $(\alpha, \alpha'6n)$ 反応の励起関数を測定した結果を報告する。

2. 実験

ターゲット; $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Th含有率70.04%)を20 μ 厚Al箔上にpセトン懸濁液より沈降させ、同様のAl箔でカバーした。

照射; ターゲットをAlエネルギー吸収板とスタックとして、大阪大学核物理センターAVFサイクロトロンによって120, 110, 80及び60MeVの α 粒子ビームによって10~60分間照射した。

化学分離; 照射後ターゲットに50 μg の天然ウランを担体として加之、硼酸を含む王水でAl箔とともに溶解し、アンモニア水で一旦水酸化物として沈澱させ、再び濃塩酸に溶解し、Dowex 1 \times 8, 直径1.0cm \times 6.0cmのカラムを通過させ20mlの濃塩酸で洗った。この際Thはイオン交換樹脂に吸着されず通過する。次に20mlの3M塩酸でPaを溶解し、その後0.05M塩酸によってUを溶解した。Thは $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 沈澱によって精製したのち硝酸塩として α 線測定試料とした。 α -線測定にはその一部を採って硫酸アンモニウム溶液からNi箔上に電着した。Paは $\text{Zr}(\text{OH})_4$ に共沈させて γ -線測定用試料とした。UはThと同様にして α -線測定試料とした。

測定; $^{230}\text{U}, ^{229}\text{U}, ^{228}\text{U}, ^{226}\text{Th}$ 及び ^{225}Th はサーフェスバリヤ型Si検出器とPHAを用いて α -線スペクトルとその減衰を測定した。それぞれ ^{238}U 或いは ^{232}Th を内部標準として、計数効率と化学収率をこみで補正した。 $^{233}\text{Pa}, ^{232}\text{Pa}, ^{230}\text{Pa}, ^{228}\text{Pa}, ^{231}\text{Th}$ はGe(Li)とPHAを用いて γ -線スペクトルとその減衰を測定した。計数効率は γ -線の標準試料によって求め、 ^{232}Th の化学収率は中性子放射化学分析によって求めた。Paに対しては照射試料を化学分離せずに非破壊で α -線スペクトルを測定して ^{233}Pa を測定することが出来たので、先づその励起関数をもとめ、 ^{233}Pa に対して他のPaの生成量をもとめた。

3. 結果及び議論

化学収率, 計数効率, 減衰, γ -線或いは α -線の分岐比を考慮して、得られた α -線或いは

にしとまた、小じわらいちろう、いまにしのぶつじ
まりやまひろたけ

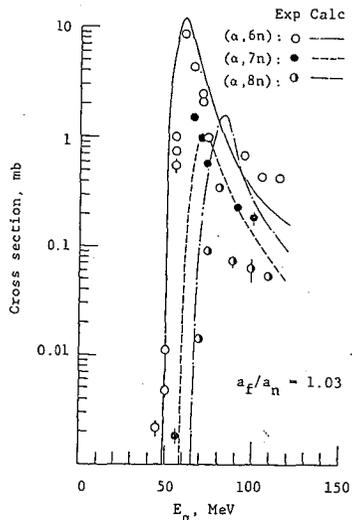


Fig. 1. Excitation functions of $^{232}\text{Th}(\alpha, 6n)^{230}\text{U}$, $^{232}\text{Th}(\alpha, 7n)^{229}\text{U}$, and $^{232}\text{Th}(\alpha, 8n)^{228}\text{U}$. Circles are experimental; curves are calculated with the ALICE-code.³⁾

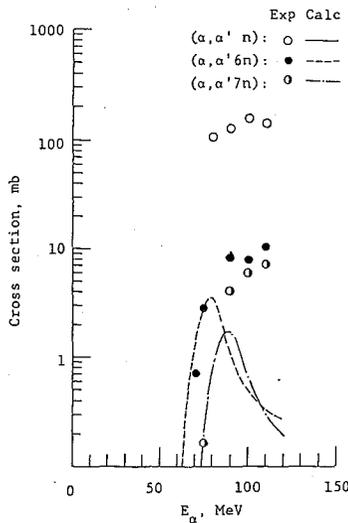


Fig. 3. Excitation functions of $^{232}\text{Th}(\alpha, \alpha' n)^{231}\text{Th}$, $^{232}\text{Th}(\alpha, \alpha' 6n)^{226}\text{Th}$, and $^{232}\text{Th}(\alpha, \alpha' 7n)^{225}\text{Th}$.

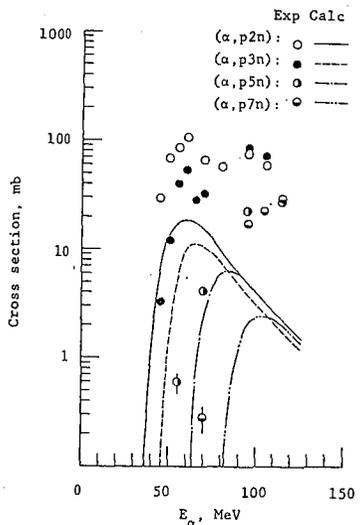


Fig. 2. Excitation functions of $^{232}\text{Th}(\alpha, p2n)^{233}\text{Pa}$, $^{232}\text{Th}(\alpha, p3n)^{232}\text{Pa}$, $^{232}\text{Th}(\alpha, p5n)^{230}\text{Pa}$, and $^{232}\text{Th}(\alpha, p7n)^{228}\text{Pa}$.

γ -線の強度から照射直後の生成放射能の強度をもとめた。生成放射能の強度からターゲット厚さ、ゼーグ強度、照射時間を考慮して生成断面積をもとめた。得られた $(\alpha, 6n)$, $(\alpha, 7n)$ 及び $(\alpha, 8n)$ 反応の励起関数をFig. 1に示す。そのかたちから見てこれらの反応は複核過程が支配的と考えられる。また中性子放出個数の増大とともに断面積が減少して行くことから中性子放出と

核分裂が競争している様子が短える。ALICE-code²⁾によって計算したそれぞれの励起関数を図中に曲線を示す。プレコンパウンド模型による計算は実験結果の大体の傾向をよく再現している。しかし $(\alpha, 7n)$ と $(\alpha, 8n)$ の間で計算ほどの奇-偶効果は実験には見られない。また計算に用いた核分裂核の準位密度パラメータは実験との一致を最高にするためには一般に用いられているものよりやや大きくなっている。 $(\alpha, p2n)$, $(\alpha, p3n)$, $(\alpha, p5n)$ 及び $(\alpha, p7n)$ の励起関数をFig. 2に示すこれらの励起関数のかたちは複雑でしかもその大きさは相当する $(\alpha, 2n)$ 反応よりいっじく大きく、ALICEの計算は実験と再現できない。これらのことはこれらの反応が複核過程でない何らかの過程で起って核分裂の影響と比較的うけにくい種類のものであることを示している。 $(\alpha, \alpha' n)$, $(\alpha, \alpha' 6n)$ 及び $(\alpha, \alpha' 7n)$ 反応の励起関数をFig. 3に示す、この場合もALICEは実験と再現しない。励起関数のかたちと、 α' を放出する反応

の可能性が大きいことから、非弾性散乱を含む直接過程に基づくものであろうと考えられる。

Reference

- 1) Horikawa, Ann. Report RCNP, 1978.
B. M. Foreman, Jr., W. M. Gibson, R. A. Glass, and G. T. Seaborg, Phys. Rev. **116**, (1959) 382.
- 2) M. Blann, Ann. Rev. Nucl. Sci. **18**, (1975) 123; M. Blann, Report COO-3494-29, 1976.

(都立大・理) ○永目諭一郎, 渡辺道人, 工藤久昭, 村松久和,
中原弘道, (理研) 河野功

(緒言). 重イオン誘起原子核反応では, 入射粒子がターゲット核に完全に吸収されて複合核を形成し, 軽粒子の蒸発や核分裂を起して脱励起していく complete-fusion 反応核表面での少数核子移行反応. あるいは, これらの中間状態として重イオン反応の特徴でもある deep inelastic collision (以下 DIC) と呼ばれる過程がある. また, 軽イオン反応と比較して反応に参与する軌道角運動量が大きいため, 比較的軽い系においても核分裂の可能性が大きくなることが, 液滴モデル¹⁾ を用いて予想されている. 以上のような反応過程の違いによって, 残留核が受ける反跳エネルギーにはちがいが生じ, 反応生成物は, その反跳エネルギーに従った固有の平均飛程をもつ. 本研究では, 115 MeV $^{14}\text{N} + ^{62}\text{Ni}$ 反応で生成する個々の反応生成物-蒸発残留核として, Se, As, Ge etc の同位体, 少数核子移行反応生成物 (DIC 成分も含めて) として Co 同位体, DIC, または複合核核分裂生成物とし Sc 同位体に着目して, 各々の平均飛程を求めて反応機構を推定した. 更に, 核子移行反応で特徴的な, Q_{99} 依存性, charge equilibration についても, Co の質量分布から検討を行なった.

(実験). ^{62}Ni ターゲットは電着により, $900 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ セルフサポートフォイルを作製しキャッチャーフォイルには, Al フォイル ($200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) を用いた. ターゲットと Al キャッチャーフォイルのスタックを

Fig. 1 に示す. これは, ビーム方向に対する mean projected recoil range の測定セットである. 照射は理研サイクロトロンにて,

$115 \text{ MeV } ^{14}\text{N}^{5+}$ ビーム ($I \approx$

300 nA) で 10~15 時間行なった. 生成核種の測定は, 蒸発残留核は非破壊にて, また,

Co, Sc は化学分離後に線測定を行なった.

(結果と考察). Fig. 2 に, 蒸発残留核, 核子移行反応生成物, DIC または, 複合核核分裂生成核として, それぞれ ^{69}Ge , ^{57}Co , $^{44\text{m}}\text{Sc}$ の differential recoil range を示す. ^{69}Ge の飛程は, 典型的なガウス分布を示しており, 複合核形成後の蒸発過程から近い生成物であることがわかる. また, ^{57}Co は, full momentum transfer から予想される飛程よりはるかに短かく, 粒子放出が前方方向と推定され, 直接反動的な核子移行反応によって生成していると考えられる. $^{44\text{m}}\text{Sc}$ に関しては, complete-fusion-fission

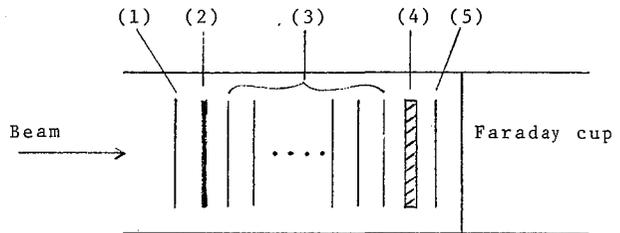


Fig. 1 Experimental set-up. (1) Al blank. (2) Target. (3) Al catcher foils. (4) Thick Al foil to stop all light reaction products. (5) Al blank.

ながめゆいちろう, わたなべみちと, かどうかあき, あらまつひさかず
なかはらひろみち, こうのいさお.

から予想される飛程、あるいは、角運動量の効果に伴う運動エネルギーの増加を含めた飛程について検討中である。また、 0.3 mg/cm^2 付近におけるピークに關しても現在検討中である。

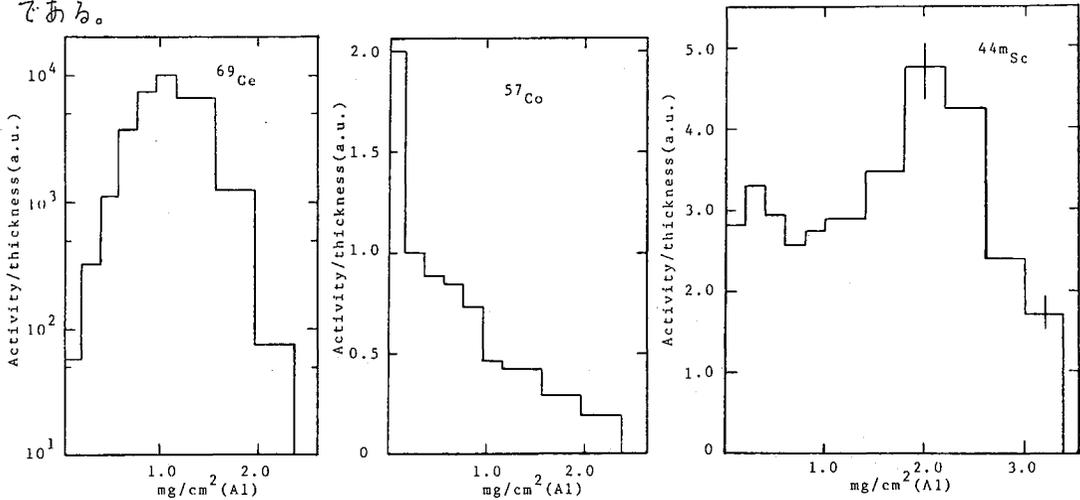


Fig.2 Projected recoil range distributions of ^{69}Ge , ^{57}Co and $^{44\text{m}}\text{Sc}$.

他に、 ^{73}Se の飛程が特徴的であり、 0.7 mg/cm^2 に平均飛程をもつ。これは、複合核からの $p2n$ 粒子が前方へ、しかも大きな運動エネルギーをもって放出されるとすると、pre-equilibrium過程による粒子放出の可能性を示している。Fig.3にCo同位体の質量分布を示すが、 ^{59}Co をピークにガウス分布に近い形を示している。また N/Z 比が、複合核 ^{76}Br の $N/Z (=1.17)$ に近いところでピークを示し、核子移行反応における charge equilibration の可能性を示している。更に、Co同位体間の Q_{gg} 依存性を調べると、 ^{60}Co 以外は、 $\sigma \propto C \exp(C(Q_{gg} + \Delta E_c)/T)$ に従っていた。その他の核種の平均飛程、Scの質量分布、Co同位体間の移行核子数のちがいによる飛程の違い等についても合わせて報告する。

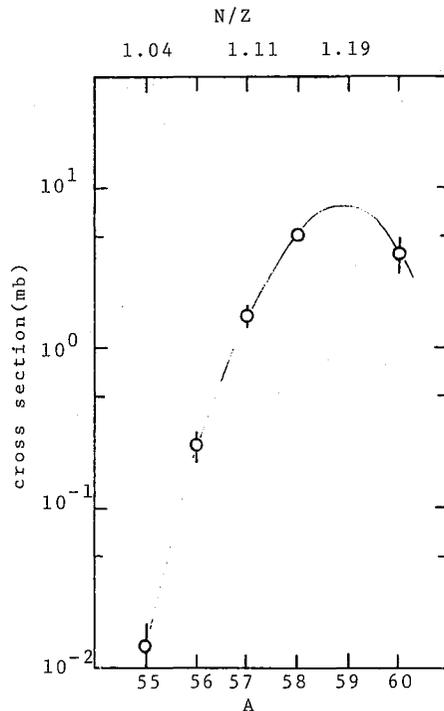


Fig.3 Mass distribution for Co isotopes.

1). S. Cohen et al., Ann. Phys., 82, 557 (1974).

1A06 $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ 重イオン核反応 (I)

(都立大・理) ○永目諭一郎, 工藤久昭, 中原弘道,
(理研) 矢野倉実, 河野功

(緒言). 重イオン核反応の特徴の一つとして, 反応に参与する軌道角運動量 l が大きいために, 中重核においても複合核を形成した際, その核の l が大きくなり, 核分裂障壁 B_f が低下して核分裂の確率が高くなること, Cohenら¹⁾によって示された. これまでも, 重イオン核反応を用いた中重核の核分裂の実験的研究が数例あり, 当研究室でも $115 \text{ MeV } ^{14}\text{N} + ^{58}\text{Ni}$, ^{64}Ni 系において, B_f の l 依存性が fissioning nuclei の fissility parameter ($\sim Z^2/A$) の値によって変化することに着目して, 液滴モデルの計算から予想される B_f の l 依存性の同位体効果について報告した.²⁾ 今回は, 前回の系とほぼ同じ fissility ($Z^2/A \sim 16$) をもつ $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ 反応系における重粒子放出機構の入射エネルギー依存性 ($E_{\text{Lab}} = 93, 146 \text{ MeV}$) について検討した. Fig. 1 に, sharp cutoff 計算から求めた, 部分反応断面積 σ_l 及び B_f の l 依存性を示す. また l_{fu} は, Bass モデル³⁾ から計算した値を示す. 核分裂が complete-fusion を経る, 即ち delayed fission の確率は, Fig. 1 から B_f の高さで表わされ, 各々, $B_f(E_{\text{Lab}} = 93 \text{ MeV}, l_{fu} = 40\hbar) = 17 \text{ MeV}$, $B_f(E_{\text{Lab}} = 146 \text{ MeV}, l_{fu} = 53\hbar) = 4 \text{ MeV}$ となり, $E_{\text{Lab}} = 146 \text{ MeV}$ 系での核分裂の可能性が大きいことが期待できる. 今回は, 各粒子についてのエネルギースペクトル, 角度分布, Z 分布, および平均運動エネルギー分布等から, quasi-elastic 反応, deep inelastic 反応 (DIC), 更には核分裂などの出方および可能性について報告する.

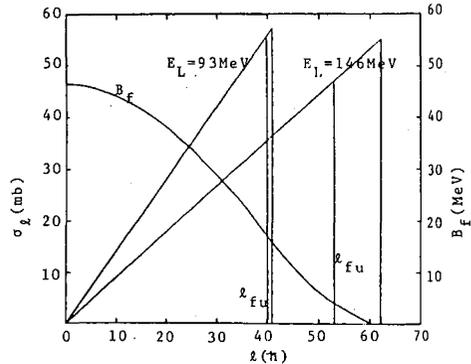


Fig. 1 Predicted partial cross section population σ_l as a function of l for 93 and 146 MeV ^{20}Ne incident on ^{50}Cr . The l_{fu} is calculated by Bass model. The calculated fission barrier B_f is also shown.

(実験). 照射は, 理研サイクロトロンにて $^{20}\text{Ne}^{6+}$ ビームで入射エネルギー 93, 146 MeV ビーム電流 10~20 mA にて行なった. ターゲットは ^{50}Cr セルフサポートフォイル ($500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) を用いた. 測定には, ガス比例計数管 ΔE とシリコンの surface-barrier 検出器から成る ΔE -E カウンターテレスコープを用いて行ない, これから粒子識別を行なった.

(結果と考察). $146 \text{ MeV } ^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ 反応系では, $6 \leq Z \leq 20$ の粒子を識別し, 各粒子のエネルギースペクトル, 角度分布, および Z 分布を得た. エネルギースペクトルから $Z \geq 12$ では, bell shape の様子を示し, 典型的な strongly damped collision の現象を呈

ながめゆいちろう, くどうひさあき, なかはらひろみち,
やのくらみのる こうのいさお

している。これらの damped events による粒子の重心系での平均運動エネルギーを Z の関数としてみると Fig. 2 の丸印のようになる。ここで実線で示した粒子の運動エネルギー E_1 の予測値は、sticking モデルを用いて次の計算により求めた。

$$E_1 = E_c + E_l = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{l_f(l_f + 1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right)$$

$$R = 1.225(A_1^{1/3} + A_2^{1/3}) + d$$

$$l_f = l_i \frac{\mu R^2}{\mu R^2 + \frac{2}{5}\mu_1 R_1^2 + \frac{2}{5}\mu_2 R_2^2} \quad (\text{sticking model hypothesis})$$

Fig. 2 からクーロン斥力をかなり小さくしないと、回転の項も含めたエネルギーが実験値を説明できない。このことは、scission 時においてかなり核が変形していることが予想される。Fig. 3 は、 $Z \geq 11$ における角度分布を示している。 $Z \leq 13$ では、前方ピークを示しているが、 $Z \geq 14$ で $1/\sin\theta$ に従い、これらの粒子の放出過程が、平衡状態あるいはかなり長い接触時間（1回転に要する時間 $\tau = 3.3 \times 10^{-21}$ sec）を経てからの放出の可能性を示唆している。また $Z \geq 14$ の重粒子を放出する断面積は、93 MeV $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ 系では非常に小さく、strongly damped の寄与は、ほとんどみられなかった。また、 $Z \geq 14$ の粒子放出が、DICによるものか、核分裂的反応によるものか、Diffusion model や、 Z 分布等から検討する予定である。

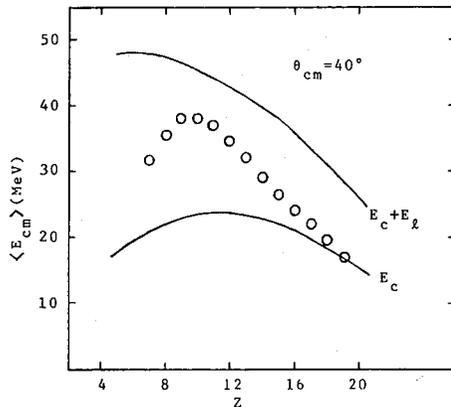


Fig. 2 Mean kinetic energies as a function of the product charge for the system $^{146}\text{MeV } ^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$. Comparison with a calculation including the Coulomb (E_c) and centrifugal (E_l) components ($d=4.5\text{fm}$).

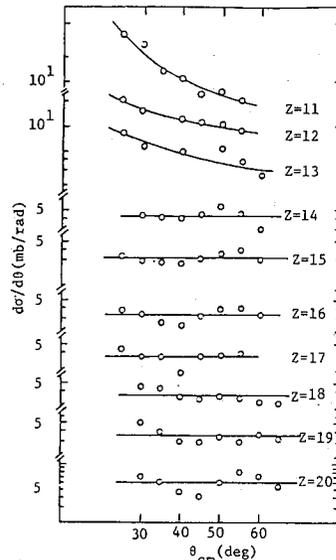


Fig. 3 The c.m. angular distributions for different elements produced in the reaction $^{146}\text{MeV } ^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$.

- 1). S. Cohen et al., Ann. Phys., 82, 557 (1974).
- 2). 矢野倉 他. 第23回放射化学討論会(豊中) 1979.
- 3). R. Bass, Nucl. Phys., A231, 45 (1974).

高エネルギー物理学研究所 (KEK) の T1 チャンネルにおいて、 π^- 中間子による原子核反応 ${}^9\text{Be}(\pi^-, \pi^N){}^8\text{Li}$ を固体飛跡検出器 (SSTD) を用いて行った実験結果とその解析について報告する。上記核反応は飛跡検出器の特徴を生かし、反跳核として“ハンマートラック”を生成する例として選んだ。 π^- の入射エネルギーは T1 チャンネルにおけるビーム強度を考慮に入れ、870 MeV ($P=1.0 \text{ GeV}/c$) であった。反跳核 ${}^8\text{Li}$ の角度分布を測定することにより、この核反応の反応機構を明らかにすることが、この研究の目的である。

実験

ベリリウム箔 (2.75, $4.22 \text{ mg}/\text{cm}^2$) を前後10枚づつ SSTD (Kodak CA80-15, $100 \mu\text{m}$ 厚) ではさんだサンドイッチスタックを入射ビームに対して垂直に照射した。そのスタックに入射する π^- のビーム強度は、プラスチックシンチレーションカウンター ($3 \text{ mm}^{\text{th}} \times 40 \text{ mm}^{\text{ph}}$) の2個エインジテンスを取って測定された。 π^- 以外の μ^- , e^- 等の混入度は、テレンコフ・カウンターによる測定から10%であり、それを考慮に入れた全 π^- ビームフルエンスは、 $1.18 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。

照射された SSTD は、2.5N NaOH 溶液 (60°C) によってエッチングされた。溶液のかく伴には超音波発振子を用いた。

結果と解析

“ハンマートラック”を生成するのは ${}^8\text{Li}$ の他に、 ${}^8\text{He}$, ${}^8\text{B}$ が考えられるが、 ${}^9\text{Be} + \pi^-$ の場合、その反応過程から考えて、これらは無視してもよいであろう。図1は、得られた反跳核 ${}^8\text{Li}$ の実験室系での角度分布を表す。SSTD の特性上、 $\theta_{\text{lab}} \approx 90^\circ$ においては、トラックが検出できない。 ${}^8\text{Li}$ 核の SSTD による検出効率、幾何学的効果とターゲット厚さの補正を考慮に入れて、計算で求めた。 ${}^9\text{Be}$ ターゲットだけでなく SSTD 自身も直接 π^- ビームにより照射されるので、SSTD 中の C, N, O と π^- とのスパレーション反応によって ${}^8\text{Li}$, ${}^8\text{B}$ の“ハンマートラック”も生ずるはずである。それらによって生じた ${}^8\text{Li}$, ${}^8\text{B}$ の角度分布を ${}^9\text{Be}$ ターゲットなしで同様な照射を行うことにより得られた。その結果を、図2に示す。図1の結果は、この

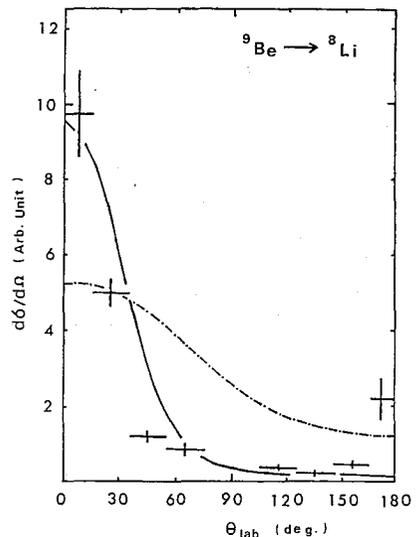


図 1.

はやしげき・いわたしろう

C, N, Oからの“ハンマートラック”を差し引いて得られたものである。図1, 2共に実験値はクロスで表わしてある。

これらの実験結果を反応モデルを使った計算と比較することによって、その反応機構を調べた。図1の ${}^9\text{Be}(\pi^-, \pi N){}^8\text{Li}$ と α 核子放出反応に関しては、準自由ノックアウト散乱モデルによる計算を行った。それを表わすダイアグラムを図3に示す。a, は核子ノックアウトプロセス、b, は重粒子ノックアウトプロセスを表わす。

${}^9\text{Be} \rightarrow \text{P} + {}^8\text{Li}$ については、a, b, 共に $l=1$ に対するパトラー形状因子を用いた。(1Pshell) a, の場合、 π^- と“P”との散乱断面積は、自由粒子Pとの散乱で得られた実験値から計算した。

(1) b, の場合にはこのような実験値がないので、よく用いられる三角形ダイアグラムを考慮に入れて同様の計算を行った。(2) この2つの計算結果を図1に、a, プロセスは一点鎖線、b, プロセスは実線で表わしてある。これらの計算結果を実験と比較すると、大きな運動量を持った反跳核 ${}^8\text{Li}$ は、重粒子ノックアウトプロセスで放出されることが分かる。但し、後方では、両者の不一致が見られ、他の反応機構が寄与していることがうかがわれる。

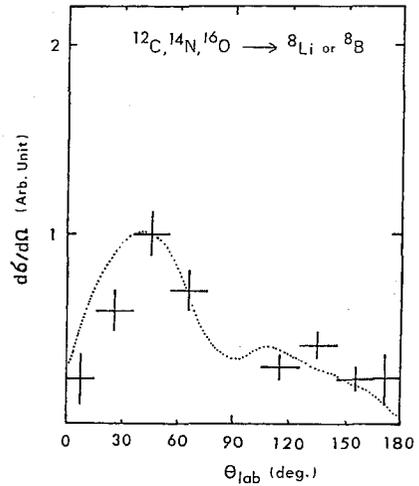


図 2.

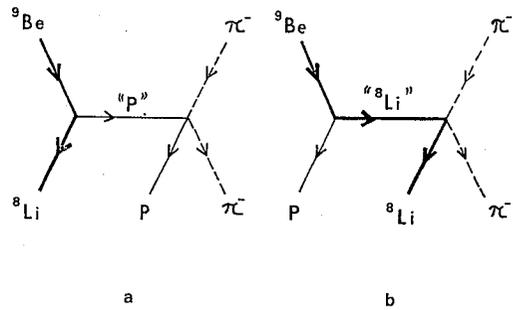


図 3.

図2で表わされた、C, N, Oからの π^- スプレージョン反応の場合には、その解析として、intranuclear cascade and evaporation モデルを用いた計算を行った。この計算には、Monte CarloコードMECC-7を用い、すべての反応過程を加えた結果を破線で表わした。但し、SSTD中の原子核存在化を、 ${}^{12}\text{C} : {}^{14}\text{N} : {}^{16}\text{O} = 6 : 2 : 9$ と仮定した。このモデルを用いた計算結果は、実験をよく再現している。こういった多くの核子を放出するプロセスでは、evaporation による寄与が大きいようである。

<文献>

- (1) P. Bareyre et. al. , Phys. Rev. 165 (1968) 1730
- (2) V. M. Kolybasov et. al. , Sov. Phys. - Usp. 17 (1974) 381

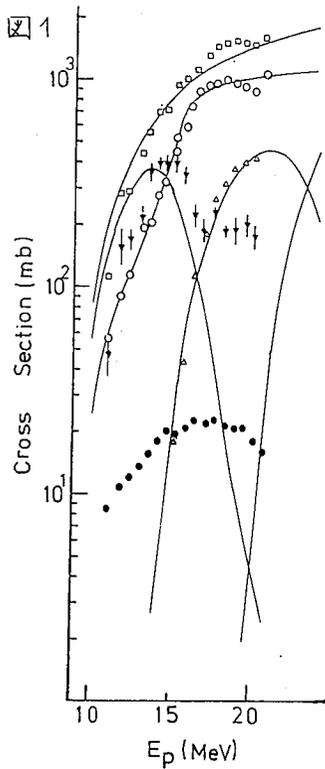
(都立大 理) 〇工藤久昭, 永目諭一郎, 村松久和, 中原弘道
 (新潟大 理) 宮野和政, (理研 サイクロ) 河野功

〈緒言〉 核分裂における質量収率はよく研究されているものの一つであるが, その定量的な解はほとんど知られていない。Be, Pb等の比較的軽い核の場合には対称的に分裂し, U, Pu等の重い核の場合には非対称的に分裂するものが多い。これらの中間にあるRa, Ac等は非対称分割と対称分割が同程度に起るいわゆる三ツ山の質量収率を示す。そこで演者らは, 対称質量分割が非対称質量分割に比較しうるまで起る陽子による ^{232}Th の核分裂について陽子エネルギー7 MeV から22 MeV までの間での分裂片の収率を詳細に調べたので報告する。

〈実験〉 ii) Target: ^{232}Th の isopropanol 溶液から molecular plating法にて Al foil 上に, $300 \sim 500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 電着し, Al の catcher foil (兼 degrader) とともに5~15枚重ねたものを Target とした。iii) 照射 理研サイクロトロン及び核研サイクロトロンにて陽子エネルギー15~22 MeV, ビーム電流0.8~2 μA にて5~10時間照射した。その際, Ag および Cu foil をエネルギーモニターとして同時に照射した。iv) 測定 生成収率の小さいもの (^{15}Cd , ^{112}Pd , ^{147}Nd etc) は化学分離後, 生成収率の大きいものは直接に Ge(Li) 検出器で α 線を測定してその生成収率を求めた。 ^{231}Pa は化学分離後ステレス板に電着し, Si 検出器で α 線を測定し, その生成収率を求めた。

〈結果と考察〉 得られた結果の一部を図に示す。図1は $(p, 2n)$ 反応および Total fission cross section の励起関数を示す。Total fission cross section は質量収率曲線を複製し面積を200%として計算した。ピークと谷の比を ^{91}Sr と ^{143}Ce の比として示したのが図2である。図1の各励起関数と図2のピークと谷の比を再現するように2 mode 仮説に基づき改良した ALICE code で計算した値が図の実線である。この計算では, parameter として, fission barrier, $(A_f/A_n)_{\text{sym}}$, $(A_f/A_n)_{\text{asym}}$ を用いたが, 非対称分裂に対する fission barrier を表に示した。対称分裂に対する fission barrier は (p, f) に対しては8.8 MeV, (p, n, f) に対しては8.7 MeV とした。これは Möller & Nix¹⁾ による ^{232}Th に対する値8.8 MeV とほぼ同じである。単位密度の比 $(A_f/A_n)_{\text{asym}}$, $(A_f/A_n)_{\text{sym}}$ はそれぞれ1.02, 1.15を用いると実験値をよく再現する。個々の核種の励起関数と核分裂収率の一部を図3に示した。非対称に分れたもの (^{91}Sr , ^{143}Ce) では励起関数の11.4 MeV と14.0 MeV の所にわずかながら shoulder が見られる。対称に分れたものでは14.0 MeV の所のみみられない。また核分裂収率に因しては, ^{91}Sr , ^{143}Ce では14 MeV までは減少し14~16 MeV の間で増加し, 16 MeV からはまた減少する。これに対して対称的に分れたものでは14 MeV までは増加し14~16 MeV では減少し16 MeV 以上でまた増加している。これは14 MeV のところで非対称分裂の channel $(p, 2n, f)$ が開いたためと考えられる。しかし11.4 MeV の shoulder は以前の報告²⁾にもみられるがその解はなお検討中である。

くどうひさあき, ながあゆみちろう, むらまつふじかず, ながほうひさみち,
 たまのかずまさ, こうけいさお.



□ Total cross section
 ○ Fission cross section
 ● (p, n) ^{232}Pa
 ▲ (p, 2n) ^{231}Pa
 △ (p, 3n) ^{230}Pa
 — Calculated with Overlaid Alice

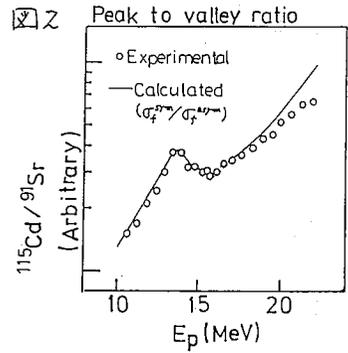
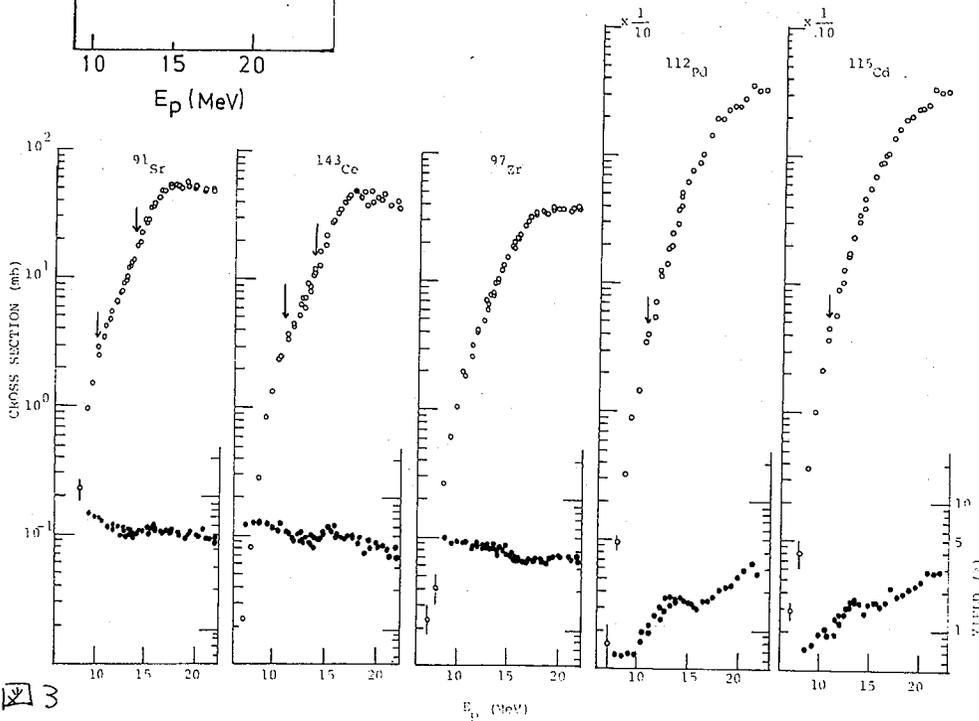


表 Fission Barrier Height (MeV)

	Back et al	Vandenbosch*	Asghar et al	Present work [†]
(p, f)	6.00±0.30	6.1	—	5.9
(p, nf)	6.10±0.30	5.7	6.3	6.2
(p, 2nf)	5.85±0.30	5.9	—	6.0

* Activation energy ; [†] for asymmetric fission barrier



References 1) P.Möller & J.R.Nix, Nucl.Phys. A229(1974) 269
 2) R.Eaker et al., Phys.Rev. C20(1979)1055

(都立大 理) 工藤久昭, 永田諭一郎, 村松文和, 中原弘道
 (新泻大 理) 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方法として、核分裂片の角度分布の測定がある。一般に中エネルギー核分裂に伴う核分裂片の角度分布は複合核の全角運動量 (J) 及び saddle point configuration に於ける K 量子数 (J の原子核対称軸への投影したもので、高励起状態の原子核に対しては一般にガウス分布を仮定して平均値 K_0 を考える) によって決定されるといわれている。すなわち、二つの核分裂片は saddle point configuration にある核の対称軸の方向に分かれて飛びということも、 K 量子数が saddle point から後でも保存されているとすると分裂片の角度分布は次式で示される¹⁾。

$$W(\theta) \propto \sum_{J=0}^{\infty} \frac{(2J+1)^2 T_J \exp[-(J+1/2)^2 (\sin^2 \theta) / 4K_0^2] \cdot J_0 [i(J+1/2)^2 (\sin^2 \theta) / 4K_0^2]}{\text{erf}[(J+1/2) / (2K_0)^{1/2}]} \dots \dots \dots (1)$$

また K は核温度と有効慣性モーメントの積で示せるから、異った質量の核分裂片の角度分布を調べることにより、それぞれの核分裂片に対応する核温度と有効慣性モーメントの積の形で得られることになる。このために対称質量分割が非対称質量分割と比較しうる程度まで起る ^{232}Th + 15 MeV 陽子の系で実験を行ったので報告する。

〈実験〉 Ni foil 上に ^{232}Th を $\sim 300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 電着し Target とした。照射は理研サイクロトロンにて、陽子エネルギー 15 MeV, E^- 電流 $0.5 \sim 1 \mu\text{A}$ で 5~12 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測定した。生成収率の大きな核種は直接に、小さな核種は化学分離後その γ 線と Ge(Li) 検出器で測定した。 ^{147}Nd に関しては化学分離後 92 keV の β 線を pure Ge 検出器で測定した。

〈結果と考察〉 得られた角度分布の一部を図 1 に示す。これは 3~8 回の実験から求めたものである。点線は $W(\theta) = 1 + C \cos^2 \theta$ で荷電復帰した曲線である。これらの角度分布から角度異なり性 ($W(0^\circ)/W(90^\circ)$) を求め各分裂片の質量比に対して図示したのが図 2 である。この図から質量比の小さい核種は角度異なり性が小さく、質量比の大きな核種は角度異なり性が大きくなっていることがわかる。中間のものは質量比の増加とともに角度異なり性が大きくなっている。また ^{136}Cs はシャペイ核であるのでその生成には高い励起エネルギーが必要とされるであろうが、角度異なり性は質量比の大きなものと同じ位置にある。 ^{147}Nd も同様である。このことから生成に必要な高い励起エネルギーと角度異なり性は関係していない様に思われる。従って Halpern et al.²⁾ の解釈したように「対称的に分割するのには余分の励起エネルギーが必要であるので対称的に分割したものの角度異なり性は非対称に分割したもののそれよりも小さい」とするのは妥当でないように思われる。そこで、

くどうひさあき, ながめゆいちろう, むらまつまさかず, なかはらひろみち
 ママのいさあき, こうのいさあき

対称質量分割と非対称質量分割はそれぞれ異なる経路を通過して起っているとする2 mode仮説に基づいて解析を行った。実験で求めた (μ, α_n) 反応の励起関数, 核分裂断面積, ピークと谷の比等を再現するようにして得られたAliceでの計算より15 MeV陽子では, 非対称分裂に対する平均核温度は0.446 MeV, 対称分裂に対する平均核温度は0.579 MeVと求められる。一斉実験から得られた角度異方向性に対する k_0^2 の値を(1)式より求める。これらの値を用いて対称質量分割に対する有効慣性率を非対称のそれの比を求めると約2.5になる。この値が妥当なものであるかどうかということ, 質量比が中間のものは対称質量分割と非対称質量分割の混合ということの説明できるかどうか, 及び ^{91}Sr , ^{86}Kr が他の非対称質量分割のものよりも角度異方向性が小さいということに関しては現在検討中である。

図1

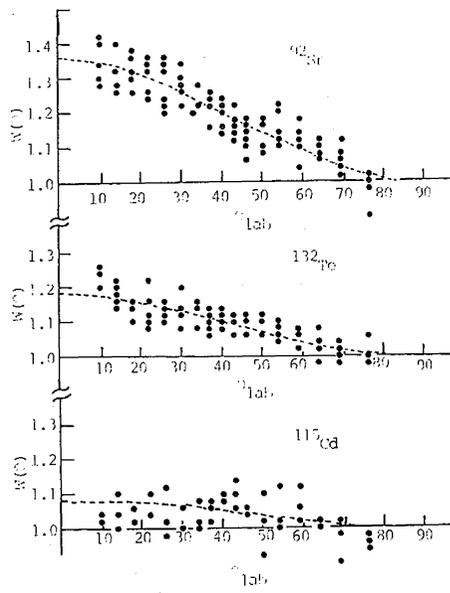
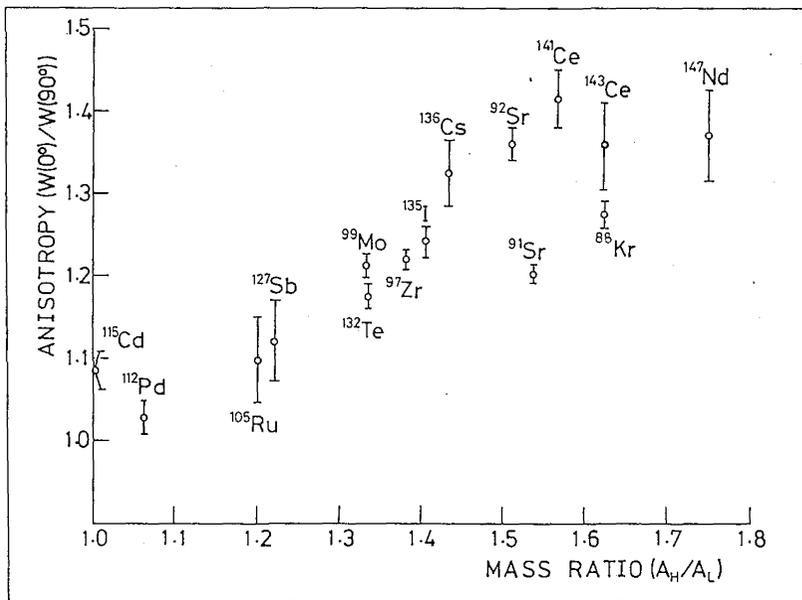


図2



- References 1) J.R.Huizenga, et al, Phys.Rev.177(1969)1826
 2) I, Halpern and V.M.Strutinski, Proc.Intern.Conf, Peaceful uses of Atomic Energy, Geneva, 15, 408 (United Nations, New York, 1958)

(原研) ○市川進一 関根俊明 馬場 宏

〔はじめに〕 核分裂に伴ない、 α 粒子として水素、ヘリウム、酸素等の軽核が放出され、三体核分裂と呼ばれている。これら軽粒子は分裂 (Scission) 後非常に短時間のうちに放出されることが確認されているので、三体核分裂の研究は Scission に属する知見を与える点で重要である。Vorobievらは ^{233}U , ^{235}U , ^{237}Pa 等の熱中性子核分裂における種々の軽核の収率を粒子検出器、質量分析器によって求めている。彼らの結果では、 ^1H から ^{20}O までの軽核の収率の中では、 ^3He , ^6Li , ^7Be が特に低く、 ^3He と ^7Be については収率の上限値が知られているのみである。彼らは、軽核が主に分裂核の neck の部分で形成されるとし、もしその neck の部分が中性子過剰の状態にあると仮定すれば、上記の中性子不足核の形成確率が減少するのではないかと推定している。しかし、彼らは収率を比較するに当たって三体核分裂に必要なエネルギーなどの反応機構的な観点から考察してはいない。後述する理論的枠組からは ^3He , ^6Li , については明らかに Vorobiev らの仮設と裏付けているが、 ^7Be についてはこれまでの実験の感度が低いために、理論との比較を充分行えない状況である。そこで著者は放射化学的手法により、 ^{235}U の熱中性子核分裂における ^7Be の収率に対する感度をこれまでの報告より 2 桁向上させるべく、実験を行なった。

〔実験〕 2.7%濃縮の二酸化ウランを高純度アルミニウム箔に包み、石英管に減圧封入し原研 JRR-4 原子炉にて照射した。熱中性子束は AL-CO ワイヤでモニターした。照射後約1~3ヶ月間冷却したウラン試料は、既知量のベリリウム担体を加えアルミニウム箔ごと硝酸-塩酸溶液にて溶解した。溶解後、塩酸系陰イオン交換法にてウランと分離し、次いで、陽イオン交換法にて希土類元素及びアルミニウムと分離した。ベリリウムは 1M 塩酸にてセシウムと共に溶解した。次にホニウム系水酸化ナトリウムによるセシウムを溶液中に残し水酸化ベリリウム及び水酸化ホニウムを沈殿を作り分離した。引き続き沈殿を希塩酸に溶解した後、大過剰の水酸化ナトリウム溶液を加え、水酸化ベリリウムを溶液中に残し水酸化ホニウムと共にジルコニウム、ニオブ及び一部ルテニウムを沈殿除去した。この沈殿操作をくりかえしセシウム、ジルコニウム等が除去されたことを確認した後、陰イオン交換及び陽イオン交換にてルテニウムを除去した。ベリリウムは、メチルオキシドを用い pH 9.0 にてベリリウムオキシネートとして沈殿させ、ガラスフィルターで吸引

Table 1 Details of experimental data

	EXP-1	EXP-2	EXP-3
Number of ^{235}U atoms	1.61×10^{19}	1.59×10^{19}	3.43×10^{19}
Cross section of $^{235}\text{U}(n, f)$ reaction (cm^2)	5.825×10^{-22}	5.825×10^{-22}	5.825×10^{-22}
Thermal neutron flux ($\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	3.34×10^{13}	3.44×10^{13}	3.50×10^{13}
Irradiation time (hr)	17.5	17.5	35.0
^7Be Saturation factor	0.00914	0.00909	0.01694
Cooling time (day)	71.41	95.45	57.45
Chemical yield	0.61	0.89	0.71
Peak area of 477-keV γ -ray (counts)	< 26	< 26	< 30
Peak efficiency	0.0332	0.0332	0.0332
γ -Emission probability (per decay)	0.1035	0.1035	0.1035
Counting time (sec)	400 k	400 k	400 k
Yield of ^7Be (per fission)	$< 2.7 \times 10^{-11}$	$< 2.7 \times 10^{-11}$	$< 5 \times 10^{-12}$

いちかわ しんいち, セキぬ としあき, ぼぼ ひろし

口過した。加熱乾燥後、秤量し化学収率を求めてから、 α 線スペクトルの測定を行なった。 α 線測定には、 $8^{\circ} \times 8^{\circ}$ NaI(Tl)検出器によるコンプトン抑制系を備えた同軸型Ge(Li)検出器を用いた。

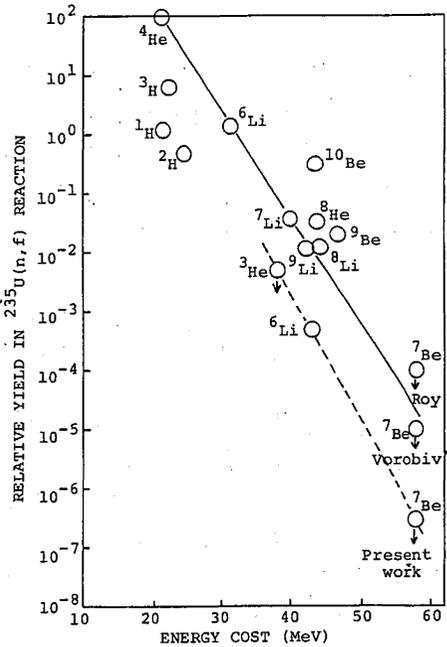
〔結果と考察〕 実験データの詳細は表1に示し、最終結果を表2に示した。ここには ${}^7\text{Be}$ の収率を ${}^4\text{He}$ の収率との比として示してある(${}^4\text{He}$ の収率を100とする)。このとき、500回の核分裂に1回の割合で ${}^4\text{He}$ が放出されると仮定した。本実験の結果はこれまでに報告されている上限値より2桁下がることのできた。

さて、種々の軽粒子の収率を計算するための理論は今のところ存在しないが、この問題もある程度定量的に与えようとする試みはなされている。その一つはHalpern²⁾によるもので、彼は三体分裂と二体分裂の間でのエネルギー差 E_c (Energy cost)を考える。 $E_c = B + \Delta V + K$ とする、ここで B は軽粒子の核分裂片に対する結合エネルギー、 ΔV はある仮定に基づくクーロンエネルギー差、 K は軽粒子の運動エネルギーである。図1に E_c を横軸に相対収率を縦軸にとって示す。この図から ${}^7\text{Be}$ は明らかに ${}^3\text{He}$ 、 ${}^6\text{Li}$ と同様に収率が著しく低い。このことはVorobievらの仮説を支持していると言えよう。

一方Val'skii³⁾は軽粒子の放出確率を表わすためには、Boltzmann統計に従う理想気体の平衡状態における放出速度の式を導入した。そして式中に含まれる数個のパラメータを実験データから最少自乗フィットにより決定した。尚、この計算式ではHalpernによる E_c の計算式と異なり、中性子の効果を取り入れられている。得られる計算値は図1に示した核種に関して7桁以内の実験値を再現している。 ${}^7\text{Be}$ についての値は表2に示した。本研究から ${}^7\text{Be}$ の収率が低いことは、それが中性子欠損核であり又 E_c が高い為であると確証された。又Val'skiiの計算式がある程度正しいとすれば、我々の実験の感度より数倍高めることにより ${}^7\text{Be}$ が検出されよう。

Table 2 Relative yields of ${}^7\text{Be}$

Exp.	Calc.	Ref.
$< 1 \times 10^{-4}$		[4]
$< 1 \times 10^{-5}$		[1]
$< 3 \times 10^{-7}$		Present work
	3×10^{-7}	[3]



Ref: 1) A.A. Vorobiev, et al., *Atomnaya Energiya*. 27 31 (1969). 2) I. Halpern., *Annu. Rev. Nucl. Sci.* 21 245 (1971). 3) G.A. Val'skii., *Sov. J. Nucl. Phys.* 24 140 (1976). 4) J.C. Roy., *Can. J. Phys.* 39 315 (1961)

(金沢大・理) ○ 浜島靖典, 寅本尚男, 堂庭雅夫,
坂本 浩

天然の希ガス存在度パターンにおよぼす核反応の効果についての関心から加速器による希ガス生成反応を調べている。その一つとして 200 MeV 光子の反応を取り上げたが、この際同時に生成する放射性核種を測定してみた。加藤氏ら¹⁾により、既に同じ加速器による 250 MeV での同様の実験結果があるが、比較の意味も含めて、今回は主に ^{133}Cs と ^{139}La について報告する。

〈実験〉 ターゲットは奇数互の Cs と La の塩化物約 1g を 1cm 中の石英管に減圧密封し、東北大核理研の電子線ライナックの 200 MeV 制動放射線で 5分、30分および 4 時間の照射を行った。また、ターゲットと共にビームモニターとして Au を同時に照射した。照射後、Cs, La ターゲットともにその一部に担体を加え、Cs ターゲットからはまず I を四塩化炭素抽出法で分離して AgI の沈殿とし、次に Te は金属 Te に還元分離し、最後に Sb は硫化物として分離しその放射能を測定した。La ターゲットについてはさらに Ba を BaSO_4 として、次に Cs をテトラフェニルボレイトの Cs 塩として、また La は水酸化物として測定した。また別の Cs ターゲットについて真空中で溶融 ($\text{mp. } 626^\circ\text{C}$) し、U 型トラップ中の活性炭 (Liq. N_2 冷却) に Xe を吸着させる方法で Xe を抽出し測定した。測定は Ge(Li) 検出器 - 2000 chPHA を用い、光電ピークの壊変を進んで、 E_γ と $T_{1/2}$ で 20 余核種を確認・定量した。両ターゲット共一部は化学処理なしで同様に測定を行い、化学収率の補正に用いた。

〈結果および考察〉 Cs ターゲットについての結果の一部を、これまで唯一の研究であった加藤氏ら¹⁾の Cs + 250 MeV の I, Te, Sb の結果と比較して図 1 に示す。“Yield” は単位ターゲット量 (g) 当りの飽和放射能である。解析に当って、それぞれの核種について半減期を求め、文献値と合わないもの (例えば $^{129\text{m}}\text{Xe}$, $^{125\text{m}}\text{Xe}$) 及び測定点のばらつきが大きく半減期の決められないものがあったが、結果に含めていない。核異性体については図中に m で示した。また図には 5分、30分及び 4 時間照射から得られた結果をまとめて示した。図示の核種はすべて、precursor decay はほとんど無視できるものである。Cs の加藤氏らとの比較は、収率について Au のとり方が異なるので今回は比較できない。また、今回の Sb, La ターゲットの Te は化学収率が不十分で相互比較ができない。図に示したように同一の ΔZ を結んだ収率曲線は今回の結果では (1) それぞれよく似たほぼガウスイ型で近似でき、(2) ΔZ が 1 増すごとに収率ピークは約 1/2 になる。加藤氏らの結果と比較すると収率曲線の半値幅 (FWHM) が少し異なるが、ピーク位置はよく似ている。また ΔZ が増す毎に収率減少の割合も I と Te についてよく似ている。表 1 に収率ピーク位置と stable valley との比較を示す。今回の結果からは (3) 収率ピークは、中性子不足側へ (+1.6 (Xe) ~ 0 (Sb) amu) すれていることがわかる。

La についての結果の一部を Cs の場合と同様の方法で図 2 に示す。(1) 形は FWHM を含めて Cs の場合とほぼ等しい。(2) ピーク高は約 1/2 になる。(3) ピーク位置はやや中性子不足側へ (-0.6 (Cs) ~ -1.2 (Sb) amu) すれており ΔZ が大きくなるとすれも大きくなり Cs の結果

はまじまやすのり・とらもとひさお・どうにわまさお・さかもとこう

と少し異なる。さらに今後検討が必要である。

次に今回のCs, Laの結果をI. Halpern et al.²⁾のAs+320 MeV γ の結果と比較する。まず
 (1)形はFWHMが異なる。(2)ピーク高はAs+320 MeV γ では $1/2.3$ で上の $1/3$ とちが異なる。
 (3)ピーク位置はAsではstable valleyからのずれは $\{+0.6(\text{Zn})\sim+0.1(\text{Co})\text{amu}\}$ でほとんどは
 ない。(2)(3)から考えられることの1つとして、エネルギーの違いを無視すれば、ターゲット
 核の N/Z 比が大きくなるにつれて、中性子の蒸発過程の寄与が大きくなり、Knock on-cas-
 cadeによる核子放出の寄与が相対的に小さくなることである。

今回の実験で用いた光子は、0~200 MeVまでの連続エネルギーを持っており、20 MeV附
 近の巨大共鳴の影響が結果に寄与しているはずであるが、それは $\Delta Z < 2$ であろう。得られ
 た結果は陽子による核反応の結果とよく似ているといえる。

今後さらに結果の処理を行い、また偶数ZのBa, Ceの結果も合わせて検討を行う予定で
 ある。

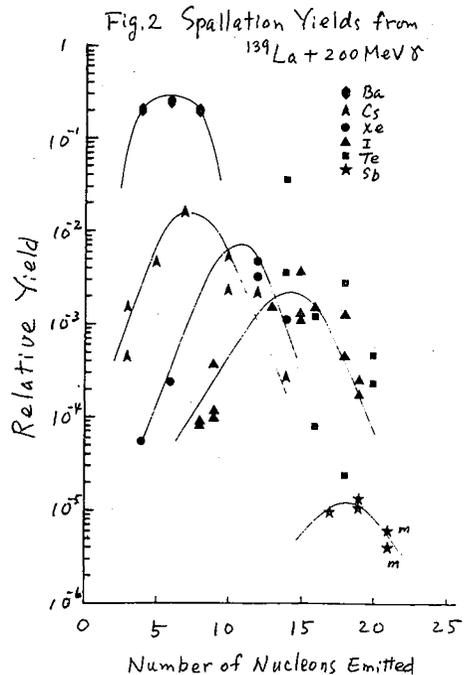
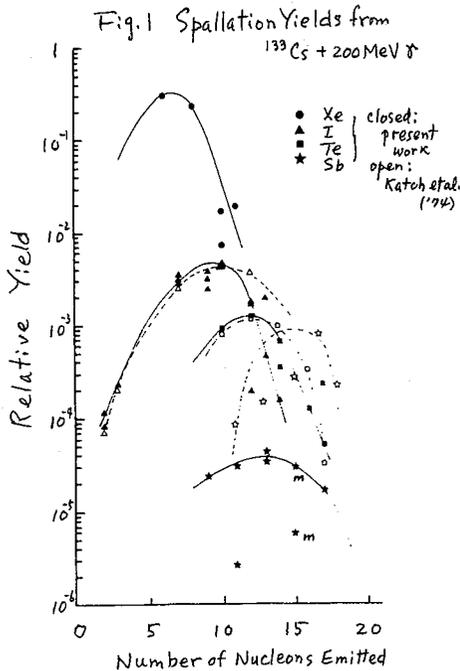
<文献>

- 1) T. Katoh and Hui-Tuh-Tsai, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1(1974)
- 2) I. Halpern et al., Phys. Rev., 92, 1327(1955)

Table 1

Product(Z)	A_v	$A_o(\text{La})$	$\Delta A(\text{La})$	$A_o(\text{Cs})$	$\Delta A(\text{Cs})$
Ba (56)	133.6	133.0	+0.6		
Cs (55)	130.9	131.5	-0.6		
Xe (54)	128.1	128.5	-0.4	126.5	+1.6
I (53)	125.3	124.5	+0.8	124.0	+1.3
Te (52)	122.5	—	—	121.0	+1.5
Sb (51)	119.8	121.0	-1.2	120.0	-0.2

Note :
 A_v = Mass number at the center of
 beta stable valley
 A_o = Mass number at the peak of
 the yield surface
 ΔA = $A_v - A_o$



1A12

核分裂で独立に生成する核分裂片の飛程

(京大原研) 西 朋太 藤原一郎 今西信嗣
(京大 I) の 森山裕丈

1 熱中性子誘起核分裂における核分裂片の初期角運動量分布は、陽子数に対して顕著な奇偶効果を示す。1) 即ち、分裂時に奇陽子数核が形成される時の方が、偶陽子数核が形成されるより、角運動量の高い状態が生じやすいことが示された。これに関連して核分裂片の陽子数の奇偶により運動エネルギーに差異があるかどうかは核分裂の機構を議論する上で極めて興味のある問題となる。熱中性子誘起核分裂において独立に生成する核分裂片の運動エネルギー分布については、 ^{86}Rb と ^{136}Cs の例²⁾があるけれども、これらはいずれも奇陽子数の核分裂片であり、またいずれも独立収率の極めて小さいものである。我々は、独立収率の相対大きい核分裂片についてその運動エネルギー分布を測定することにした。

2 いわゆる 2π法によって、核分裂片の飛程を測定した。 ^{233}U を硫酸アンモニウム溶液中でニッケル箔に電着して標的とし、標的厚さは約 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。捕獲箔として、 $1.62 \text{ mg}/\text{cm}^2$ と $5.14 \text{ mg}/\text{cm}^2$ のアルミ箔2枚を重ねて用いた。この方法では、標的の厚さおよび空気層に対する補正がほとんど不要である (<1%)。重ね合わせた標的箔、アルミ箔は2mm厚の表面の滑らかな黒鉛板で押え付け、ヒモでよく縛った。照射は、京大原子炉実験所の気送管設備で1~10分間行なった。熱中性子束は、約 $2 \times 10^{13} \text{ n}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ である。照射終了後、迅速に標的を分離し、 $1.62 \text{ mg}/\text{cm}^2$ アルミ箔部分、 $5.14 \text{ mg}/\text{cm}^2$ アルミ箔部分に三分し、各部分に適當な化学操作をほどこして、Sb, Te, I を分離し検定試料とした。各同位体のγ線を $38 \text{ cm}^3 \text{ Ge(Li)}$ 検出器で測定し放射能を定めた。なお、化学収率は放射能測定終了後、放射化学分析を行って定めた。

3 飛程測定の結果を表に示す。飛程の算出には次式を用いた。

$$R = t_1 \left(1 + \frac{A_2}{A_1} + \frac{At}{2A_1} \right)$$

ここで t_1 はオ1番目の捕獲箔の厚さで $t_1 = 1.62 \text{ mg Al}/\text{cm}^2$ であり、 At 、 A_1 、 A_2 はそれぞれ標的部、オ1番目の捕獲箔、オ2番目の捕獲箔に捕獲された求める核種の放射能である。表からわかるように、Te同位体の飛程は明らかにSb同位体およびI同位体のそれより大きい。これは上に述べたように核分裂片の陽子数に対する奇偶効果をあらわしているものと予想されるが、さらに判別しやすくするために飛程を運動エネルギーに変換した。LSSの理論式⁴⁾を使用して得た運動エネルギーを表の最後に示す。また、核子あたりの運動エネルギーを最確中性子数からのずれ ΔN に対し

にし とまた ふじあら いちろう いまにし のぶつぐ もりやま ひろたけ

プロットしたものを図に示す。核分裂片の運動エネルギーに関して陽子数の奇偶効果が顕著に示されている。

Table. Ranges of fission products in thermal neutron induced fission of ^{233}U .

Nuclide	Contribution of precursors in % ³⁾	Range in mg Al/cm ²	Average kinetic energy in MeV ⁴⁾
$^{128}\text{Sb}^g$	5	3.12 ± 0.06	72.1 ± 0.9
$^{130}\text{Sb}^m$	14	3.28 ± 0.21	77.2 ± 3.4
$^{131}\text{Te}^m$	1	3.42 ± 0.16	83.5 ± 2.9
$^{133}\text{Te}^m$	3	3.49 ± 0.08	85.4 ± 1.4
^{134}Te	4	3.49 ± 0.08	84.8 ± 1.5
$^{134}\text{I}^m$	0	3.22 ± 0.08	77.2 ± 1.3

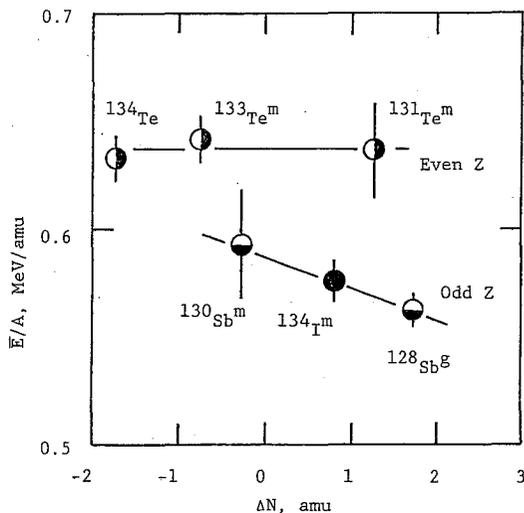


Fig. Average kinetic energy per nucleon vs. neutron displacement. Fissioning system is $\text{U-233} + n_{\text{th}}$.

References

- 1) T. Nishi et al., Int. Conf. on Nuclear Structure, Tokyo(1977).
- 2) J. B. Niday, Phys. Rev., 121, 1471(1961);
H. Nakahara et al., Can. J. Phys., 47, 2371(1969).
- 3) N. Imanishi et al., Nucl. Phys., A263, 141(1976);
K. Wolfsberg, Los Alamos Scientific Lab. Report No. LA-5553-MS(1974).
- 4) J. Lindhard et al., Kgl. Danske Videnskab, Mat. Fys. Medd., 33, No. 14(1963).

1A13

岩石鉱物からの核分裂生成¹³³Xeの加熱放出パターン — 耐火性鉱物についてのイン石等との比較 —

(金沢大・理) ○坂本 浩, 浜島靖典

《序》 演者らは、イン石や地球の造岩鉱物中のウラン測定法として、 $^{235}\text{U}(n,f)^{133}\text{Xe}-T_{1/2}=5.25\text{d}$ —の方法を検討してきた(第20および23回放射化討論会)。その目的は、¹³³Xe量から得られるU量を fission track法や²³⁹Np法の結果および段階加熱による¹³³Xeの放出パターンと比較することにより、この簡便な方法の適用性をみることおよびその鉱物中での¹³³Xe site(s) (従ってU site(s))の知見を得ることであった。イン石や月試料について $^{235}\text{U}(n,f)^{134,136}\text{Xe}$ や $^{238}\text{U}, ^{244}\text{Pu}(\text{sp.f.}) \rightarrow ^{134,136}\text{Xe}$ (安定) などの質量分析測定は数多く報告されており、核分裂生成Xe (Xe^f ; その解析に問題があるが…)は高圧1200~1400°Cまでの加熱により±(100~200)°Cの中の見、1~2個のポーグの形で完全に放出され、それは鉱物内の特定のphaseないしsiteの融解によるものと考えられている。また、時に Xe^f の不度がみられ、n照射⁸ or 予備加熱(≦150°C)での放出が想像されてきた。ところで、演者らの実験から、耐火性鉱物のzirconとchromite およびapatiteでは1600°Cまでの加熱では¹³³Xe放出は不完全で、 Xe^f 放出についても耐火性であることが判った。今回は、それらの結果を文献の類似鉱物についての結果と比較してみる。

《¹³³Xeの実験法》 方法については、前記討論会予稿集、その他¹⁾で報告した。zircon (ZrSiO_4)はmm sizeの黒業用天然ジルコン、apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$)は天然apatiteから切ったmm sizeの結晶片、chromite ($(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$)はchromite 鉱を120~200 meshとして重液分離($d > 42$)したもので、n照射はKUR炉心で5 hr, 80 hr, あるいはpn-2で1 hr行った。U量は標準岩石JB-1 (1.8 ppm-U²⁾)によった。

《結果と考察》 (i) zircon: (575±9) ppm-U。図1に¹³³Xeの放出パターンを示す。~600°Cまでに若干の¹³³Xe放出があるが、大部分は1000°C以上で、1600°Cでもかなりの残存が示される。純zirconのm.p.は2550°Cで、Fickの体積拡散($\sim m^2/2$ でガス放出開始)を考えると図1は符合する。図2は $\log(D \cdot t_0/r^2)$ vs $1/T$ 図 (D : 拡散係数, t_0 : 加熱時間40 min, r : 粒径3 mm, T : 加熱温度)である。活性化エネルギーは、高温側で60 kcal/mole, 低温側で44 kcal/moleと、体積および表面拡散に対応する。表面拡散は、Kenett-Thode³⁾の $\text{U}_3\text{O}_8 + n \rightarrow ^{131,136}\text{Xe}, ^{84}\text{Kr}$ との比較から、長寿命precursor ¹³³I ($T_{1/2}=20.9\text{h}$)の表面移動によることが示唆される。

(ii) apatite: (~10) ppm-U。イン石中のwhitlockite [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, m.p.1700°C]に含まれる Xe^f は²⁴⁴Pu-²³⁸U年代学にとって重要である。類似鉱物のapatiteの¹³³Xe放出を、St. Séverin whitlockiteの¹³⁴Xe^f放出と比較してみた。後者はLewis⁴⁾のn照射($1.4 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$)と非照射の段階加熱結果を比較することにより求めた(図3の実線)。apatiteの場合、¹³³Xe(図3.点線)の全放出量は100%に近い、1600°Cにポーグを持つ形が想像され、形としてはwhitlockiteの¹³⁴Xe^fに似ていると考えてよい。両者の温度差400°Cはn照射の差(1.7×10^{15} : $1.4 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$)⁸ or 結晶の違いに帰せられるか?

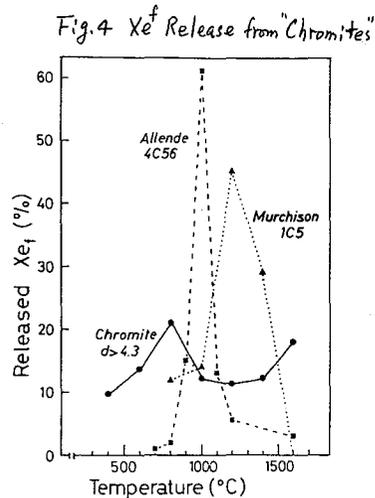
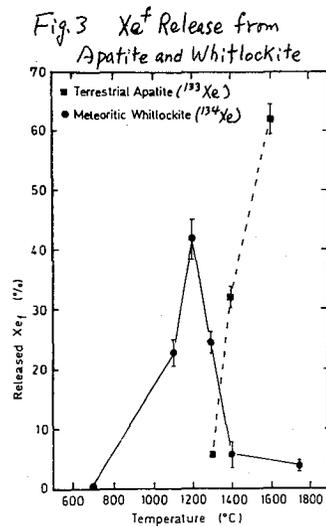
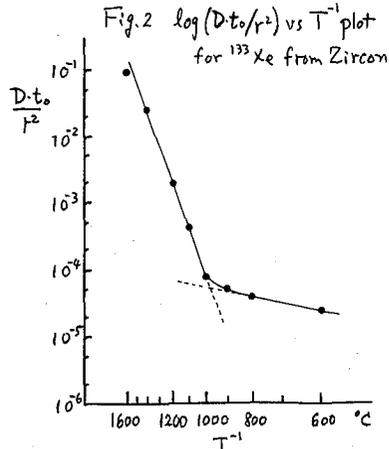
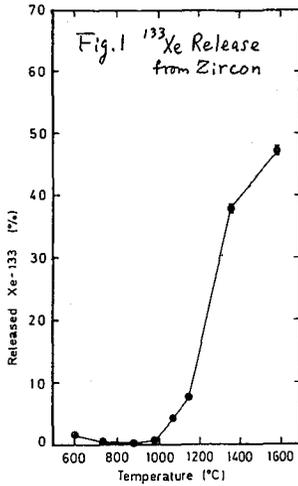
(iii) chromite: (11±2) ppb-U。イン石の(HF+HCl)処理+(HClO₄ or HNO₃)処理の残渣(全イン石の~0.5%)=(~10 μm chromite, FeCr_2O_4)+(≦20 μm spinel, MgAl_2O_4)+(amorph. C or polymer)は、やはり純粋な核分裂生成と思われる^{131,136}Xe(親核?; 謂ゆるCCFXe, 全イン石の~50%)を含む。

さかもとこう・はまじまやすのり

この CCFXe の放出パターン(2つの例^{6,7)})を図4に点線と破線で示す。主として chromite からの放出と考えられるが、この2つの場合、互にピーク位置と中に違いがみられる。地球 chromite の ^{133}Xe のパターン(図3, 実線)とは共にかなり異なる。地球 chromite の場合はやゝ zircon に似ているが、低温側はピークをなしており、 n 照射或は加熱の効果による高→低温シフトが考えられる。高温側は拡散かも知れない。イン石との違いは粒径・組成の差があるが、さらに ^{133}Xe と CCFXe の起源の差(後者は Xe^+ でないかも?)に由来することも考えられる。

以上、いずれの場合も Xe 成分の性質、その捕捉 site の関連についての知見を深めるためには、安定 Xe 同位体とともに、起源の明確な ^{133}Xe のさらに系統的研究が望まれる。

《文献》 1) Sakamoto et al., J. Radioanal. Chem. (submitted, '80) 2) Ando et al., Geochem. J., 8, 175 ('74) 3) Kennett and Thode, Can. J. Phys., 38, 945 ('60) 4) Lewis, GCA, 39, 417 ('75) 779 ('77) 5) Lewis et al., Sci., 190, 1251 ('75) 6) Srinivasan et al., J. Geophys. Res., 82, 762 ('77) 7) Lewis et al., *ibid.*, 82, 779 ('77)



1A14

Inの核異性体化学分離法と^{117g}Inの壊変特性

(阪大理)〇福島昭三, 三藤安佐板

§1 はじめに 質量数奇数のIn同位体には、全て γ と β の核異性体があり、いつも両者の共存するところが壊変特性測定の際の障害となる。¹¹⁷Inの壊変特性は、¹¹⁹, ¹²¹Inなどの壊変因組立ての土台とされる甚だ重要なものであるにかかわらず、必ずしも十分な実験的根拠に乏しく、問題の核種である。今迄の実験では、^{117m}In(約1.9h)と^{117g}In(約40m)が必ず共存する。そこで両者の半減期測定でも、 m の方は親核であり、かつ、より長寿命なため困難は少ないが、 g の壊変曲線は m が共存すると不可避的に成分の、それも劣勢な短寿命成分としてしか捕捉できない。第2回は混合物としては g/m 比が比較的大きな試料の代表的 γ 線ピークの壊変曲線の例である。314 keVは m からのIT γ 線であり、きれいな一成分減衰を示し、正確な $T_{1/2}$ を与える。一方 g の $T_{1/2}$ は159および552 keV γ 線の初期減衰に現れる僅かな短寿命成分として見られるだけである。そこで後者の文献値は $40^{(2)}, 66^{(3)}, 38.0 \pm 1.3^{(4)}, 43 \pm 4^{(5)}, 44.6 \pm 0.6^{(6)}, 40 \pm 2^{(7)}, 42.3 \pm 1.3^{(8)}, 42 \pm 2^{(9)}$ とバラツキが大きい。

本研究では、 $m \xrightarrow{IT} g$ が内部転換電子放出すると軌道電子が高い励起を受けることを利用して^{117g}Inを化学的に単離することに成功した。 m を含まない g の試料を用いると、その壊変特性の測定は、信頼性の向上が期待される。

§2 ^{117g}In異性体単離法 $^{117m}In \xrightarrow{IT} ^{117g}In$ が γ 線(314 keV)を出したときの反跳エネルギーは、約0.5eVと推定され、Inイオン周辺の化学結合を切るには十分ではない。一方、ITが軌道電子を放出したときのそれは約1.5eVとそれ程大きくはないが、軌道電子の励起エネルギーは非常に大きく、確実に化学結合を破断するであろう。In⁺⁺⁺(EDTAと1:1の割合で安定な錯イオンを形成することはよく知られている。そこで、¹¹⁷Inの両異性体をはじめに全部EDTA錯体としておくと、軌道電子放出によって m から新しく g が生れると、この新生 g 体は一旦EDTAから解放される。ここで過剰のEDTAを残さぬよう過剰のIn担体か後から加えられていると、はじめ非錯体のIn⁺⁺⁺は全く放射能を含まないが、暫時放置するうち、In⁺⁺⁺の中には新生 g 体が混って来る筈である。簡単な計算により、¹¹⁷Inの系では、約90分後に g 体は最高値に達するものと期待される。そこで、In⁺⁺⁺をIn-EDTAから分離すれば、分離されたIn⁺⁺⁺中には m 体はなく、 g 体だけが含まれる。

§3 実験a-1例 98.85%の濃縮¹¹⁶Cdの酸化物約10mgをAl箔に包み、阪大理サイクロトロンで12 MeV d⁺ビームで約3時間照射。¹¹⁶Cd(d,p)¹¹⁷Cd β^- ¹¹⁷In, または¹¹⁶Cd(d,n)¹¹⁷In反応などで^{117m}, ^{117g}Inが生成する。Al箔を熱KOHで除去した後、CdOを水中に溶かす。Fe(OH)₃またはLa(OH)₃を捕集剤としてNH₄OHでIn^{*}を捕集し、Cdは溶液に残す。イオン交換法により、¹¹⁷Inを一旦無担体状態に精製する。

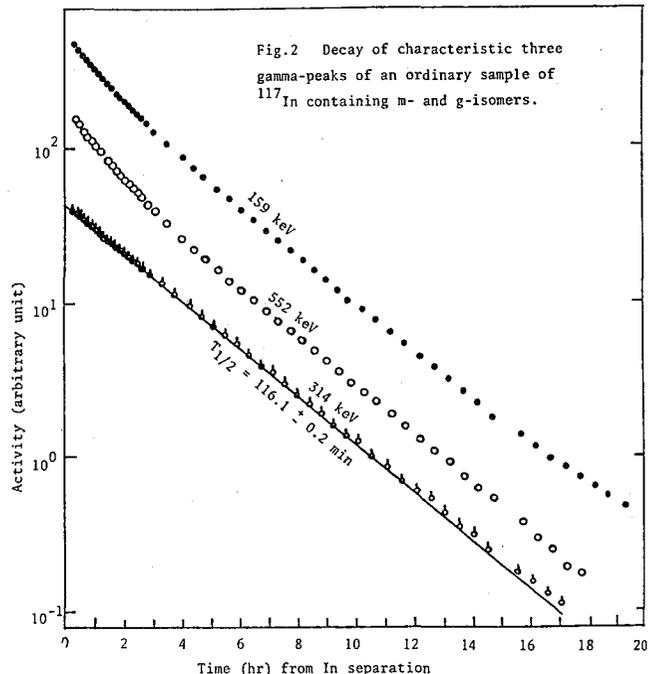
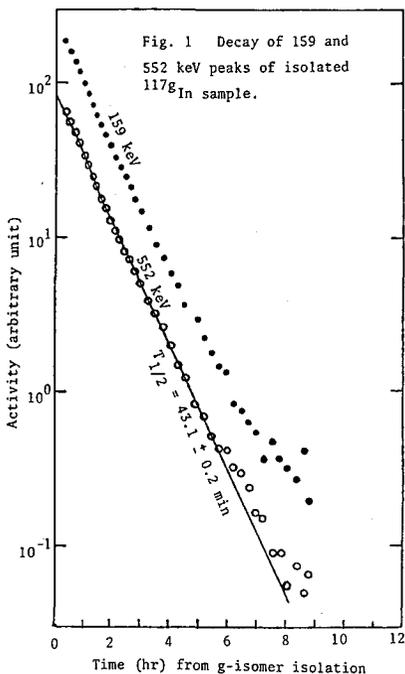
次に酢酸-アノモニウム系でPH=5.0の溶液とした所へ、微量のEDTAを加え、¹¹⁷Inを

ふくしま・しょうぞう, みとう・あさこ

全部In-EDTAを形成する。加之にEDTAに比し、やや過剰のIn担体を加之、100分前後放置した後、オキシソクロロホルムを用いてIn^{III}を抽出すると、クロロホルム相のInは^{117g}Inのみを含み、^{117m}Inは含まない。

§4 実験結果と今後の見通し i)前記化学処理の後半で、m, g混在溶液に、先ずEDTAを加之、さらにIn担体を加之、^{117g}Inの新生を待つが、このときIn担体を1mg程度用いたときには、^{117g}Inのオキシソ抽出収率はほぼ100%に近いが、試料のγ線スペクトルをGe(Li)検出器を用いて測定すると、^{117m}Inに特有な314 keV ITγ線は検出されず、これで見ると、^{117m}Inの混入率は1%以下である。ii) ^{117g}Inのβ線測定のためには、できるだけ担体の少ない試料を作りたいが、今迄のIn担体の量を0.03mg以下にすると収率の悪化と^{117m}Inの混入が起る。In以外の元素を担体とする可能性を含め、無担体の^{117g}In製造条件を目下検討中である。iii) 以上の方法により製造した純粋な試料と普通のm, g混在試料につきGe(Li)検出器を用いて測定された159, 552, 314 keVのγ線ピークの壊変曲線をそれぞれ1回および2回に示す。その解析により求められた^{117m}In, ^{117g}Inの半減期はそれぞれ116.1 ± 0.2 min および 43.1 ± 0.2 min である。iv) 無担体^{117g}In試料のβ線測定を早急に行いたい。

文献 1) 第20回放射化討論会(B15('76)), 2) McGinnis ('54), 3) McGinnis ('55)
 4) Dudy S ('61), 5) Wolfe S ('61), 6) Need S ('63) 7) Schwarzbach S ('67)
 8) Panovt'in S ('72), 9) Bülow S ('75)



1A15 制動放射による ^{189}Os のNEET

(阪大理)音在清輝・○斎藤 直・篠原 厚
(都立大理)三浦太一

内殻電子軌道のイオン化に基づく原子励起の際に、NEET(電子遷移による核励起)がX線放出・オージェ電子放出に続く3の失活過程になることができる。そのためには、まず電子遷移とほぼエネルギーの等しい核遷移が存在しなければならない。さらにスピントパリティの保存則の要請で、両遷移の多重度が等しい必要がある。NEETについての初めての実験は、これらのNEET条件を満たす核種 ^{189}Os において行なわれた。^{1,2)}
 ^{189}Os の69.5keV準位への核励起は、KM4電子遷移とほぼ等しいエネルギー(両者の差 Δ は $\Delta = 2.32\text{keV}$)と、同じ多重度E2を持つ。従って、 ^{189}Os 原子のK電子結合エネルギー(71.871keV)より高エネルギーの加速電子(文献^{1,2)}の例では $\leq 100\text{keV}$)を照射すると、K空孔ができて電子遷移が起こり、NEETによって原子核は70keV準位に励起される。70keV準位は、30keVにある半減期6.0時間の核異性体準位 ^{189m}Os へも分岐壊変するので、NEETで間接的に ^{189m}Os が生成される。この ^{189m}Os の残留放射能測定より容易にNEET確率が求められた。

^{189}Os 原子のK空孔は、電子等の荷電粒子だけでなく、当然光子によっても生成されるので、どちらの場合にも等しくNEETが期待される。光子を用いてK殻をイオン化すると、クーロン励起の寄与を完全に除外してNEETを観測できると考え、800keV電子の制動放射を用いて ^{189}Os におけるNEET観測を試みた。³⁾しかし、同実験においては、219keV及び276keVにある2準位の光子共鳴吸収が大きく核異性体生成に寄与し、制動放射のスペクトル推算を簡単な経験式に依ったためもあって、NEETの寄与を算出できるまでには至らなかった。今回は、電子エネルギーを200keVに下げることによって2準位の光子共鳴吸収の寄与を排除して、再び光子(制動放射)を用いて ^{189}Os でのNEETを観測することにした。

実験 95.66%濃縮 ^{188}Os を白金板に厚さ $0.8\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、直径2cmに電着してターゲットとした。大阪府立放射線中央研究所の Cockcroft-Walton 電子加速装置からの電子線(200keV, 0.2mA)をPtコンバータ($0.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 厚)に真空中で照射し、その直ぐ背後に置いたターゲットに制動放射を5時間照射した。コンバータは電子の飛程より厚い。ターゲットは2 π 窓なしQガスフローGM計数器で放射能測定した。照射終了時の ^{189m}Os の壊変率として、 $A_0 = 0.107 \pm 0.005\text{Bq}$ を得た。これより、NEET確率Pは、

$$P = A_0 / \left[nB(1 - e^{-\lambda t}) \int_{E_K}^{E_{\max}} \sigma_K(E) N_Y(E) dE \right] \quad (1)$$

と計算できる。ここでnはターゲットの ^{189}Os 原子の単位面積当りの数、Bは70keV準位から核異性体への分岐比、 λ は ^{189m}Os の壊変定数、 t は照射時間、 σ_K と N_Y はそれぞれ光子によるK殻イオン化断面積と単位時間当りの入射光子数でどちらも光子エネルギーEの

おとぎいきよてる・さいとうただし・しのはらあつし・みうらたいち

関数である。Eについての積分は、OsのK吸収端 E_K から、入射光子の最大エネルギー（1次電子ビームのエネルギー） E_{max} まで実行される。 N_D は、DIBRE-DETECTOR計算機プログラム⁴⁾を用いて求めた。結果として、 $P = 4.3 \times 10^{-8}$ を得た。

考察 本実験で得たPの値は、先の電子線照射実験²⁾の約4分の1である。この不一致は本実験中の制動放射照射時の誤差等に起因すると考えられる。光子の共鳴吸収の寄与は、200keV以下にある4準位について計算したが、実験値より2桁小さいとわかった。それで、先の実験とは定性的な一致しか得られなかったけれども、光子によってもNEETが生起することを確認できたといえる。

これまで、 ^{189}Os におけるNEETに関与するのは、図1に示した合成原子系 Ψ_1 と Ψ_2 だけと見なしてきた。これはNEET理論が、準縮退した2準位系の摂動論に基礎を置いているためである。図1より明らかのように、 $\psi_2\phi(M_5)$ は Ψ_2 と非常に近いエネルギーを持つので、それに代って Ψ_1 と相互作用してNEETが実現できる。E2相互作用でNEETに関与できる合成系は Ψ_1 と他の4状態の組合せで（図1左参照）、電子遷移向の相互作用がないとして計算すると、 KM_4 と KM_5 電子遷移がほぼ等しい寄与をし、 KN_4 と KN_5 はそれらの1/40になった。またM1相互作用の寄与については、図1右に示したような合成系がNEETに関与できる。そのM1相互作用エネルギー E' は森田によって

$$E' = \frac{2}{3} \mu_N \mu_B \left(\frac{g_p}{2} \right) \phi_{ns}(0) \phi_{1s}(0) = 8 \mu_N \mu_B Z^3 / (n^{3/2} a_0^3) \quad (2)$$

と与えられた。そこで μ_N, μ_B は核磁子、ボア磁子、 a_0 はボア半径である。但し、(2)式は $1S_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$ の電子遷移に限る。その式で、図1右に現われる各電子遷移の寄与を計算すると、 KM_1 電子遷移は Δ が最小ということもあって、 KM_4 の1/5の寄与をすることが解った。

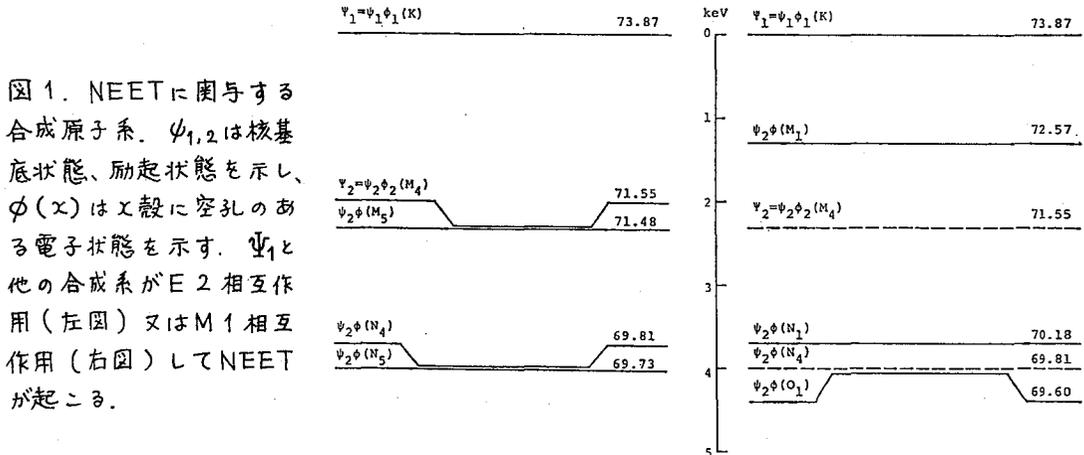


図1. NEETに関与する合成原子系。 $\psi_{1,2}$ は核基底状態、励起状態を示し、 $\phi(x)$ はx殻に空孔のある電子状態を示す。 Ψ_1 と他の合成系がE2相互作用（左図）又はM1相互作用（右図）してNEETが生起する。

文献

- 1) K. Otozai, R. Arakawa & M. Morita, Prog. Theor. Phys. **50** (1973) 1771.
- 2) K. Otozai, R. Arakawa & T. Saito, Nucl. Phys. **A297** (1978) 97.
- 3) 斎藤、篠原、三浦、荒川、音在、才22回放射化学討論会（東京、1978）1B12.
- 4) T. Nakamura, M. Takemura, H. Hirayama & T. Hyodo, J. Appl. Phys. **43** (1972) 509.

(福井衛研) ○早川博信, 高山裕美, (原電敦賀) 亘恒男, 杉田理秀
(関電測定センター) 河野強, (動燃敦賀) 小林満

放射性Srの分析は、これまでほとんどが ^{90}Sr を対象としたものであった。しかし、環境試料中の ^{90}Sr を、フォールアウト起源の ^{90}Sr と、原子力発電所由来の ^{90}Sr とに区別することは、環境モニタリング上重要なことである。また、原子力発電所の放出管理に関しても「発電用軽水型原子力施設における放出放射性物質の測定に関する指針」が、53年9月に原子力委員会から出されるなど、 ^{89}Sr と ^{90}Sr の両核種を測定しなければならない状況になっている。

従来の ^{89}Sr の測定法は、いわゆる two-separation method と、 β -ray spectrometry の2つである。ここで紹介する方法は、 ^{89}Sr の decay と、 ^{90}Sr の娘である ^{90}Y の growing を利用して、($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$)の全カウントの変化を時間を追って計測することで、 ^{89}Sr と ^{90}Sr の両核種を同時に定量する方法である。従って、この方法では、 ^{90}Y のミルキングは不要である。図1は、 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比が変化する時の($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$)全カウントの変化を、現実的な効率を入れて計算した結果について、示したものである。

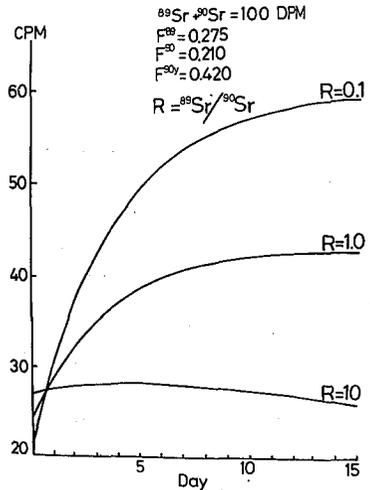


Fig1 The successive change of count rate with the variation of the ratio($^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$)

(1) 原理

今 ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y の計測効率をそれぞれ F^{89} , F^{90} , $F^{90\text{Y}}$; 崩壊定数をそれぞれ λ_0 , λ_1 , λ_2 ; 測定時間を T ; Sr分離から計測開始までの時間を t_i ; t_i から($t_i + T$)までの正味計数値を N_i ; 求める ^{89}Sr , ^{90}Sr の activity を X_{89} , X_{90} とすれば,

$$F^{89} X_{89} \int_{t_i}^{t_i+T} e^{-\lambda_0 t} dt + F^{90} X_{90} + F^{90\text{Y}} \frac{X_{90}}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) dt = N_i / T \quad \dots (1)$$

ここで $F_i^{89} = F^{89} \frac{1}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} e^{-\lambda_0 t} dt$, $F_i^{90\text{Y}} = F^{90\text{Y}} \frac{1}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) dt$, $F^{90} + F_i^{90\text{Y}} = F_i^{90}$ と

おけば,

(1)式は, $F_i^{89} X_{89} + F_i^{90} X_{90} = N_i / T \quad \dots (2)$

(2)式を満足する X_{89} , X_{90} は、(2)式に最小二乗法を適用して解けば、求めることができる。すなわち、 $\sum (F_i^{89})^2 = [aa]$, $\sum (F_i^{89} \cdot F_i^{90}) = [ab]$, $\sum (F_i^{90})^2 = [bb]$

$\sum (F_i^{89} \cdot N_i / T) = [an]$, $\sum (F_i^{90} \cdot N_i / T) = [bn]$ とあらわせば,

はちかむひるのぶ, たかやまひるみ, わたりつねお, おぎたりしゅう
このつよし, こばせしみつる

$$X_{89} = \frac{[bb][an] - [ab][bn]}{[aa][bb] - [ab]^2}, \quad X_{90} = \frac{[aa][bn] - [ab][an]}{[aa][bb] - [ab]^2} \quad \dots\dots (3)$$

(2) 測定タイミングと検出限界

(3)式は、 N_i/T に関して一次の和に直すことが出来るので、 X_{89}, X_{90} に対する分散 $\sigma_{X_{89}}^2, \sigma_{X_{90}}^2$ は、 N_i/T に対する分散 $\sigma_{N_i/T}^2$ の和であらわすことができる。

$$\sigma_{X_{89}}^2 = \sum \frac{[bb]F_i^{89} - [ab]F_i^{90}}{[aa][bb] - [ab]^2} \cdot \sigma_{N_i/T}^2, \quad \sigma_{X_{90}}^2 = \sum \frac{[aa]F_i^{90} - [ab]F_i^{89}}{[aa][bb] - [ab]^2} \cdot \sigma_{N_i/T}^2$$

一方、 $p = X_{89}/X_{90}$ とおけば、(2)式より、 $F_i^{89}(p \cdot X_{90}) + F_i^{90} \cdot X_{90} = N_i/T$

よって、 $\sigma_{N_i/T}^2 = (p \cdot F_i^{89} + F_i^{90}) X_{90}/T$ となり、 $T = \text{一定}$ として、 X_{90} にある値を与えれば、 $\sigma_{X_{89}}, \sigma_{X_{90}}$ は i と p の関数としてあつかうことができる。ここで i は、($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$) 測定試料調整から測定までの時間である。すなわち、ある一定の期間内に決められた測定回数で、 X_{90} を精度よく求めるための計測タイミングを、ある p 値と X_{90} に対して求めることが出来る。たとえば、3回の測定で結果を得たい場合、 $p=0.1 \sim 10, X_{90}=1 \sim 100\text{DPM}$ の範囲では、(1)ずつの p, X_{90} に対しても、第1回目の計測を測定試料調整後ただちに行ない、次に測定期間内の出来るだけ後半に2回目、3回目の計測を行うのが、最適の計測タイミングである。 X_{89} に対しても同様に求めることが出来る。

標準偏差の3倍と検出限界と定義すれば、上述の最適タイミングの i 値を用い、同様の手法により、測定時間 T と、 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比 p の関数として、検出限界を求めることができる。結果の一部を表1に示す。

Table I Detection Limit (DEP)

Ratio	Nuclide	Tm 10min	60min	240min
10	Sr-89	12.09	3.69	1.67
1	Sr-90	17.40	3.38	1.15
1	Sr-89	16.79	4.33	1.82
1	Sr-90	5.67	1.73	0.78
1	Sr-89	73.52	13.00	3.76
10	Sr-90	4.77	1.60	0.75

(注) 計測タイミングは、Sr分離後、0.1日目、13日目、14日目の3回。

(3) 他の方ととの比較

従来の方とと比較するため、測定効率、測定時間等、現実的な値を入れて計算した結果を表2に示す。

decay-growing 法では、測定器は low-back counter があればよいこと、また、two-separation method とくらべ、 ^{90}Y のミルキング操作が不要なこと等、表2の値も併せて考慮すれば、この方法は十分実用的な方法といえる。

Table II The comparison with detection limit

Ratio ($^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$)	10	5	1	0.2	0.1
decay-growing method (A)	1.50	1.52	1.64	2.34	3.39
two-separation method (B)	1.04	0.84	0.70	0.68	0.68
β -ray spectrometry (C)	0.99	1.03	1.31	3.20	5.89
	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
	1.10	1.13	1.23	1.73	2.39
	1.95	1.34	0.89	0.80	0.79

* unit pCi/kg upper=Sr-89, lower=Sr-90
condition: chem.yield=50%, count time=240min(for A,B)
50000sec for C, the timing=same as Table I
weight of analyzed sample= 1 kg

1A17

液体シンチレーションカウンティングにおける壁効果、
体積効果、温度効果
(共立薬大) 〇本間義夫 村瀬裕子

[はじめに]

液体シンチレーションカウンター(LSC)には、

- 1) 自己吸収がない
- 2) 幾何学的効率が100%である
- 3) 測定器内部の汚染が少ない
- 4) LSの蛍光の減衰時間が3~5 nsと短いため、速い測定ができる
- 5) 試料をそのままLSに溶かすため、試料の調製が容易である
- 6) 絶対測定およびエネルギー分析ができる

などすぐれた特長をもち、近年では、従来のように ^3H 、 ^{14}C などに限ることなく、ラドン、トロン、 ^{131}I 、 ^{210}Po などの測定も行われている。しかし、一方ではリン光、あるいは化学ルミネッセンスなどの問題もある。本研究では、LSC測定上の二、三の問題点、すなわち、壁効果(wall effect)、LSの体積効果、温度効果につき報告する。

[実験]

LSC: Mark III, Packard Tri-Carb 3320型

測定系: Mark IIIのsum回路よりの出力パルスを、Linear Amp.をへて波高分析器へ接続

LS: PPO (4g/l)および Insta-gel emulsifier

壁効果(wall effect)

壁効果、すなわち α 、 β 粒子がLS内で、全エネルギーをつまやくことなく、容器の壁に一部のエネルギーを与える現象は、必然的に α 、 β 粒子のLS内の本来の波高分布の低エネルギー側へのシフトをきたす結果となる。本研究では、 ^{226}Ra より分離した ^{222}Rn を用いて wall effect を測定した(図1)。ここでRnとその娘核種RaA、RaB、RaC、RaC'は過渡平衡に達している。図1の②は、5分間はげく振とうした直後のスペクトルであり、波高の低エネルギー側へのシフトが見られる。このシフトは約3時間(この間Rnとそれ以下が再び過渡平衡に達する)経過すると本来の波高分布①に戻る。注射筒で分離して

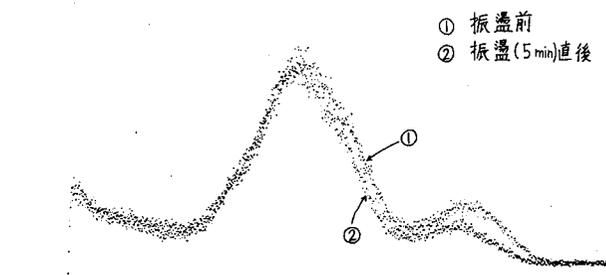


図1 ^{222}Rn の壁効果

ほんまよしお・むらせゆうこ

いるため、Rnとそれ以下の核種は極めてキャリアフリーに近い状態であり、LS内の存在状態が不安定で振とうにより wall effect を起こしやすいと思われる。 ^{131m}Xe についても同様の実験を行い類似の結果を得た。問題はこの際波高分布のみならず計数効率の低下が同時に起き、これは積分計数法などの適用によっても補正できないことが明らかになった点である。

体積効果・温度効果

LSは通常の大型のバイアルを用いる時、10~15 ml 用いるのが一般であるが、上記の放射性希ガスなどの測定にあたっては、LS上部空間へのガスの分配を少なくするため、LSを22 ml 用いることも起こりうる。

次にLSの体積の、波高分布、計数効率に及ぼす影響を調べた。すなわち、Rn、 ^{131m}Xe 、 ^{14}C 、 ^3H 、 ^{210}Po 、 ^{241}Am などを10 ml のLSに落したものの波高分布、計数率の測定をそれぞれ行い、ついでLSを徐々に加えて22 ml までにした際の波高分布、計数率を測定し、両者の比較検討を行った。図2・3に示すように、多くのLSを含む場合の波高分布は低エネルギー側にシフトし、かつ歪んでいる。この際、計数効率も低下している。(ただし、自動的に崩壊率(dpm)を算出する機構をそなえたLSC(Mark III)によって同時に ^{14}C 、 ^3H を測定したところ、測定値の誤差は補正される。)これは、体積が増加した際の、サンプルチェンバーの集光機構の低下によるものと思われる。またLSの、低温における挙動につき、二、三の興味ある現象と遭遇したので、このことについても報告する。

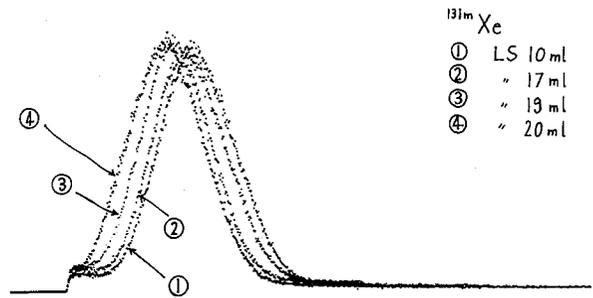


図2 ^{131m}Xe の波高分布 vs. LS容量

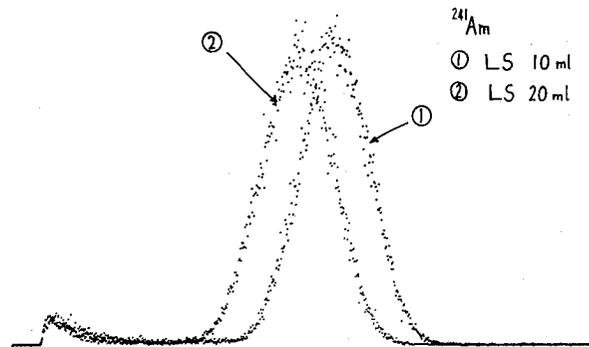


図3 ^{241}Am の波高分布 vs. LS容量

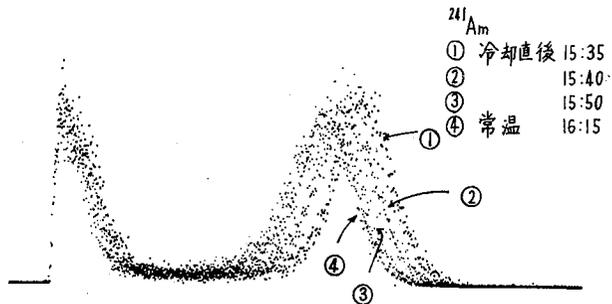


図4 ^{241}Am 波高分布の温度変化

(原研) ○臼田重和 河野信昭 梅沢弘一

1 緒言

著者は、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高純度の ^{242}Cm を製造し、その崩壊核データの測定を行っている。オ23 回放射化学討論会で α 崩壊半減期の予備的測定結果として 163.07 ± 0.16 days であると報告した¹⁾。しかし、その後さらに測定を続行し、補正因子を再検討して解析したところ、従来の値より約1%短い値を得た。また、Cm-242の自発核分裂の部分半減期測定方法について、 ^{242}Pu を用いMica検出器の適用可能性を検討した。

2. Cm-242の α 崩壊半減期

α 放射能の測定には、PRガスを用いた、独立した2基の2 π 比例計数管を用いた。測定には高純度の ^{242}Cm を白金板(24mm ϕ , 厚さ0.2mm)にマウントした試料5 μg を用いた。測定期間は1978年11月より1980年5月までの18ヶ月間である。毎回10分間測定を数回行い、その平均値を用いた。測定に際し、Pu-238レファレンスソースを常に測定し、カウンターの計数効率をモニターしたところ、約1%の範囲内ではあるが変動していたので、Pu-238レファレンスソースの測定結果によりCm-242の測定値を補正した。測定した ^{242}Cm 試料中の ^{241}Am 混入は、 γ 線スペクトロメトリにより、初期 α 放射能として0.01%と測定され補正した。その他のAm同位体の影響は、原料Amの同位体組成²⁾から無視できる。 ^{242}Cm の娘核種 ^{238}Pu の α 放射能生成は、測定期間の終りには5%に達する。これは、当初分離の際完全に除去されたものとして計算により補正した。なお、計数の数え落としも補正したが、計数率は 1.6×10^4 cpm以下でありきわめて小さい。測定値は計算コードFRANTIC-2³⁾で解析した。結果を表1に示す。文献値と比較すると約1%短い値となった(表2)。

3. Mica検出器による自発核分裂測定

自発核分裂を定量的に測定するため、自発核分裂半減期の精度よく求められている ^{242}Pu をレファレンスに選び、白金板に約6mm ϕ の大きさに電着して試料とした。比例計数管で α 放射能を、またSilicon Surface Barrier検出器で α 線スペクトルを測定し、 ^{242}Pu の α 放射能を求めた後、Mica箔に密着保存した。トラック数が2,000~50,000になるような期間経過後、濃フッ酸でエッチングし、光学顕微鏡でトラックを観察した。すべてメートルトラックを正確に数えるため、10~60 μm の間隔で格子線のはいたスライドガラス上にこのMica箔を固定し、トラックが検出されるすべての枠の顕微鏡写真を撮影した。この写真上で各枠毎にトラックを数えた。これまでの測定結果を図1に示す。1万程度までのトラック数では、倍率 $\times 75$ で96.3 \pm 2.0%の効率で検出できる。150倍の観察では、ほぼ100%検出の可能性がみられる。しかし、写真の所数枚数が増し労力が著しい。1万個を超えるとトラックの重なりが多くなり、効率は急速に悪くなる。

うすじしげかず・こうののぶあき・うめざわひろかず

表1 Cm-242の半減期測定結果

Source No.	Counter A		Counter B	
	n_A^*	Half-life (day)	n_A^*	Half-life (day)
1	91	160.74 ± 0.11	62	161.13 ± 0.17
2	44	160.91 ± 0.10	64	161.34 ± 0.16
3	92	161.70 ± 0.11	63	161.33 ± 0.16
4	92	161.00 ± 0.14	64	161.32 ± 0.16
5	109	161.47 ± 0.08	61	160.88 ± 0.17
Mean		161.16 ± 0.18**		161.20 ± 0.09**
Overall mean ^{242}Cm half-life		161.18 ± 0.10**		

* : Number of measurements made, ** : Statistical external error of mean

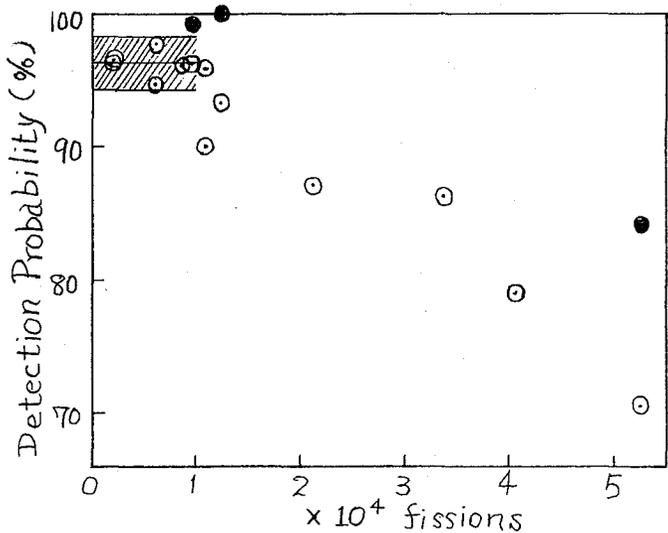
表2 文献値との比較

Reference	Half-life(day)	Number of samples	Period of decay followed (day)	Number of measurements	Method applied
[3]	162.76 ± 0.04	5	262	3	α counting
[4]	162.46 ± 0.14	?	210	14	α counting
[5]	163.2 ± 0.3	2	287	34-35	Calorimetry
[6]	163.0 ± 1.8	1	365	?	Calorimetry
[7]	163.1 ± 0.4	?	1187	?	α counting
[8]	162.5 ± 2	3	130-365	2-4	α counting
This work	161.18 ± 0.10	5	540	61-109	α counting

文献

- [1] 臼田ら, 第23回放射化学討
論会講演予稿集-112(1979)
- [2] P.C.Rogers, NYO-2308(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] W.P.Hutchinson et al., Nature
173, 1238(1954)
- [7] K.F.Flynn et al., Nucl. Sci. Eng.
22, 416(1965)
- [8] G.C.Hanna et al., Phys. Rev.
78, 617(1950)

図1 Mica 検出器による ^{242}Pu の
自発核分裂の検出効率



1 B01

原子炉照射によるNb金属表面からの (n, γ) 反跳および速中性子スパッタリング収率

(立教大・一般教育* 立教大・原研** 阪大・工***)

○ 京水義大* 松浦辰男** 西澤嘉寿成***

1 スパッタリングおよび反跳現象による固体表面からの粒子放出の研究は、反跳化学など基礎的な興味に併せて、核融合炉の壁材料の腐蝕の面から大きな意義が認められるであろう。この種の実験では、固体表面の状態、照射中の真空度、コレクター表面への粒子の付着率および汚染などの諸因子が影響し、結果の再現性に乏しく、現在尚データ集積の段階にあるといえよう。筆者らは、放射化学的方法を用いて、原子炉照射による速中性子スパッタリングと (n, γ) 反跳による金属表面からの粒子放出を手軽に測定しようと試み、既に、V金属表面に関するデータを得ている。今報では、化学研磨したNb金属表面について実験を試み、D-TによるNbの速中性子スパッタリングの結果(文献)と比較する。

2 ターゲット試料およびプローブ: Nb箔は、東京電解社製の99.9%, 圧延加工品を使用した。使用前に、 0.01 (厚) $\times 10 \times 50$ (mm)のNb箔表面の酸化物を除去するために、Handbook of the Rare Elements II (M.A. Filyand & E.I. Semenova, 1970)のP335の方法に準じて、次の化学研磨を行なった。油膜を除去してから、 N_2 ガス雰囲気中、 $21^\circ \sim 22^\circ C$ で、5% KOHによる化学研磨を1時間および10% シュウ酸による研磨と箔表面に残留するKOHの中和を30分行なった。化学研磨が一様に進行すれば、箔表面の片側で約120層が溶けると推定できる。その後、水、エタノールおよびベンゼン洗浄を経てから、別の N_2 ガス、グローブボックス中でターゲットをプローブ中に組み込んだ(図1)。化学研磨したNb箔の表面は、電子顕微鏡観察によれば、かなり荒れている。プローブは、 N_2 ガス中で組立て、真空系に接続し、イオンポンプ領域に達してから、3~5昼夜脱気を行なった。密封時の残留ガス圧は 1×10^{-7} Torr以下であった。コレクター

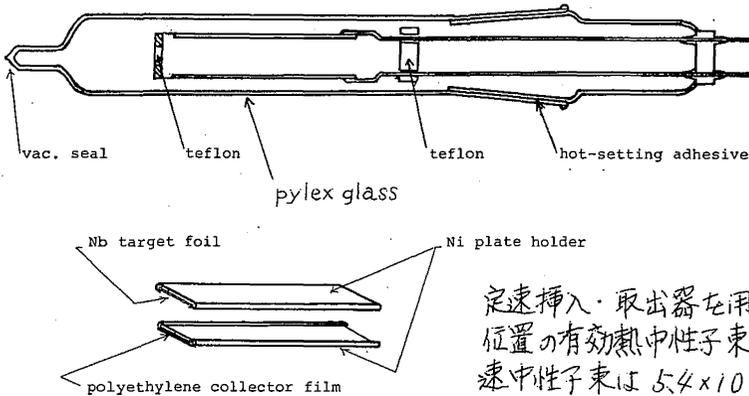


図1 PROBE FOR IRRADIATION

は、 1 (厚) $\times 10 \times 50$ (mm)の清浄なポリエチレン板で、Nb箔に対し、10mmの位置に平行に設置した(図1)。

中性子照射は、立教大原子炉のF孔において、100 kVで10~60分間、

定速挿入・取出器を用いて行った。ターゲット位置の有効熱中性子束は $(7 \pm 0.6) \times 10^{11}$ および速中性子束は $5.4 \times 10^{11} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ である。

計数: Nbの定量分析には、 $94mNb$ (半減期6.26分)のIT壊変(99.8%)による16.8 keV

せんすいよしひろ・まつうらたつお・にしざわかすしつか

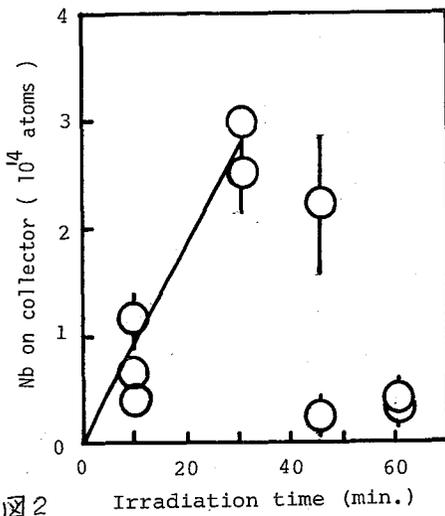


図2 Plots of Nb atoms sputtered by fast neutron against pile-irradiation time

K α -X線を2cm³のpure Ge-4K-PHAで測定した。

3 速中性子スパッタリングによってコレクター上に捕集されたNb原子数は放射化分析で決定した。照射時間とコレクター上のNb原子数との関係を図2に示す。10分および30分照射の結果は原点を通る直線関係を示すが、45分および60分の結果は、この延長線上に並ばない。照射時間が長くなると、プローブ内の圧力が高くなると粒子の放出を抑制するのかもしれないが、考察を進めるのは現時点では無理がある。⁹³Nb(n, γ)^{94m}Nb反応における反跳に起因する粒子放出があれば、この分の^{94m}Nbはキャリアフリーであるから、冷却後に再放射化しても計数できない。即ち、全捕集^{94m}Nb量と速中性子スパッタリングによる^{94m}Nb量の差が、(n, γ)反跳による分に相当する。

10分間照射をした場合の6試料の結果を表1に示す。これらのデータから求めたスパッタリング収率を、他の研究者による報告データと共に表2に示す。D-TによるNbの速中性子スパッター収率は報告が多いが、データのバラツキも大きい。今報の原子炉照射による速中性子スパッタリング収率値は大きいが、D-Tによるデータの分布の範囲に入

表1. ⁹³Nb(n, γ)^{94m}Nb反応における反跳による^{94m}Nb捕集数

run No.	捕集数
1	(6.5 ± 1.1) × 10 ⁴ 原子
2	(1.4 ± 2) " "
3	(5.8 ± 2.3) " "
4	(6.0 ± 0.9) " "
5	(5.4 ± 0.9) " "
6	(6.5 ± 1.0) " "
ave.	(5.8 ± 1.2) × 10 ⁴ 原子

表2. DATA OF NEUTRON SPUTTERING YIELD

METAL	NEUTRON SOURCE	NEUTRON FLUENCE	FAST NEUTRON SPUTTERING YIELD	RECOIL YIELD BY (n, γ) REC'N.	AUTHOR
Nb	REACTOR	fast 3.2 × 10 ¹⁴ thermal 4.5 × 10 ¹⁴	Forward, 5 × 10 ⁻²	F, 1.5 × 10 ⁻¹⁰	THIS WORK
Nb	D - T	1.0 × 10 ¹⁴	F, 7.9 × 10 ⁻⁸ Backward, 2.8 × 10 ⁻⁹		Behrisch
Nb	D - T	4.6 × 10 ¹⁵	0.25 ± 0.10		Kaminsky
Nb	D - T	(1.7 5) × 10 ¹⁵	2 × 10 ⁻⁴ 1.7 × 10 ⁻³ (max. 3.7 × 10 ⁻²)		"
Nb	D - T	(2.6 5) × 10 ¹⁴	F, 1.1 × 10 ⁻⁵ 2.3 × 10 ⁻⁴ B, 1.5 × 10 ⁻⁵ 1.0 × 10 ⁻³		Harling
V	REACTOR	fast 1.5 × 10 ¹⁴ thermal 1.3 × 10 ¹⁴	F, 2.1 × 10 ⁻¹	F, 2.3 × 10 ⁻⁹	PRESENT AUTHORS

る。筆者らが前に求めたVに属するデータと単純に比較すると、速中性子スパッタリング収率比は、 $V/Nb \div 4$ また、各(n, γ)反応当りの収率比は、 $V/Nb \div 15$ になる。

(北里大衛生) 新澤礼裕, 龍 幸

反跳³⁵S原子はエタンと反応し³⁵Sを含む種々の生成物と与える。これら生成物のうち³⁵SH基を有する化合物はいくつかの添加物(NO, H₂S, CH₃SH あるいは C₂H₅SH)によりその収率が大きく影響をうけることが見出し出されている。⁽¹⁾⁽²⁾今回は硫化水素の生成について先に得られた添加物効果, 硫化カルボニルとエタンとの光分解, エタンチオールとのγ線分解から得られる硫化水素の収率等の相違から核反応系の硫化水素の生成について考察し, 更にプロパンおよびイソブタンを用いたときの硫化水素の生成量についても検討した。

実験 I. 反跳³⁵S原子とエタン, プロパンおよびイソブタンの反応は従来の方法に従った。生成物の分析はラジオガスクロマトグラフにより行った。

実験 II. エタンチオールの放射線分解. エタンチオールの放射線分解は C₂H₆+CF₂Cl₂/C₂H₅SH ≒ 650 (ml比) で約 10 ml の pyrex 製 フレカフルシール付アンパルに 300~400 torr 封入し 60Co γ線量約 1 × 10⁶ R/hr で室温にて 3 時間, 照射を行った。照射終了後の硫黄化合物の分析は FPD (Flame photometric Detector) 付ガスクロマトグラフにより以下の分析条件で行った。カラム: Porapak-T (60~80mesh) ステンレスカラム (3mmφ, 2m) 温度 40~140°C。キャリアガス N₂ 30ml/min. H₂ 30ml/min. Air 60ml/min.

実験 III. 硫化カルボニル(COS)とエタンとの光分解. COS あるいは C₂H₆ (C₂H₆/COS ≒ 8.3 × 10⁴ 圧力比) を約 5 ml 石英製 フレカフルシール付アンパルに封入し 6W 低圧水銀ランプにより光源とアンパルとの距離 40cm, 照射時間 3~4 分間 室温で行った。(尚, 全圧は 700 torr) 照射終了後の硫黄化合物の分析は実験 II と同様の方法で行った。

結果および考察: 反跳³⁵S原子とエタンとの反応で硫化水素を生成する過程は以下の反応が可能である。(式中* は hot species を表わす)。核反応系で得られる硫化水素の初期収

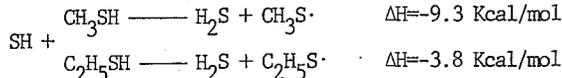
- I) S* + C₂H₆ → S_{thermal}: ·SH* (or ·SH), H·, C₂H₅· and etc. 率は NOスカベンジャーの添加効果(図-1)及び生成した硫化水素の保護剤として予め反応系に硫化水素を添加した結果から(図-2)
- (i) ·SH + H + M → H₂S ΔH = -102.4 Kcal/mol
- (ii) ·SH + C₂H₅· → (C₂H₅SH)^a → H₂S + C₂H₄^b (ΔH = -72.5 Kcal/mol)^a
- (iii) ·SH + C₂H₆ → H₂S + C₂H₅· ΔH = -0.3 Kcal/mol ΔH = +18.7 Kcal/mol^b
- (iv) S_{thermal} + C₂H₆ → H₂S + C₂H₄ ΔH = -38.1 Kcal/mol
- II) S + C₂H₆ → C₂H₅SH → H₂S and others
- III) S* + C₂H₆ → H₂S (molecularly)

約 8% と決定した。この値と放射線分解あるいは光分解の結果とを比較検討し上記の硫化水素の生成過程について検討する。

I. 反応 I によって生成するいくつかのフラグメントの中で SH (あるいは SH*) は硫化水素の生成に寄与すると考えられる。この SH の存在は図-2 に示すように H₂S を添加した系の結果

にいしめ かげひる たま こう

から予想される。そこで添加した H_2S より更に SH 結合エネルギーの低い CH_3SH あるいは C_2H_5SH を添加することにより ($D_{H_2S-H} = 92 \text{ kcal/mol}$, $D_{CH_3S-H} = 87 \text{ kcal/mol}$, $D_{C_2H_5S-H} = 88 \text{ kcal/mol}$) 硫化水素の生成が以下の式により増加することが期待される。



しかしながらこれらの添加による硫化水素の生成は H_2S 添加とは異なる挙動を示した。即ち H_2S の添加による外挿値は約 8% であるのに対し、これらの添加ではほぼ零に外挿する。このことは SH がこれらの添加物の存在し得るところでは硫化水素を与え得ることを示唆しており、したがって反応Ⅱ、Ⅲによる生成過程は正しいものと思われる。

Ⅱ 反応Ⅱは硫黄原子が $C-H$ 結合に挿入し、エタンチオールと互にこれ放射線分解によって直接あるいは間接的に硫化水素を生成する過程であるが、核反応系に類似の反応系について放射線分解を行なったところ C_2H_5SH の分解率 80% で硫化水素の収率は約 1% であった。この収率は核反応の収率に比べ極めて低い値であり、更に NO スカベンジャーの添加により硫化水素が生成し得ることも見出し得た。このことはエタンチオール放射線分解では硫化水素はラジカル過程によるものであり、直接的に生成する過程ではないことを示している。従って放射線分解による硫化水素生成は無視し得るものと思われる。

Ⅲ 図-2 の H_2S および H_2S と O_2 の添加効果から硫化水素が hot なるよりも $thermal$ 反応によって生成する収率は夫々 3% および 5% である。(これらの値は添加した硫化水素の各圧力に於ける収率の外挿することにより得られる。) これらのことから硫化水素の生成はⅢあるいはⅣによる分子的反応によって生成すると思われる。Gunning 等は硫化カルボニルの光分解によって生成する硫黄原子 ($S(1D)$ 状態) はエタンと反応し硫化水素を与え得ることを見出し⁽¹³⁾、同様に本実験でも硫化水素は図-3 に示すように初期には生成しない。従って $thermal$ 硫黄原子による硫化水素の生成はスカベンジャーによって押えられ得るような $translational$ energy (18.7 Kcal/mol 以上) を有する $thermal$ 硫黄原子、あるいは $S(1D)$ 状態よりも、高い励起状態にある $S(1S_0)$ によって生成していると思われる。

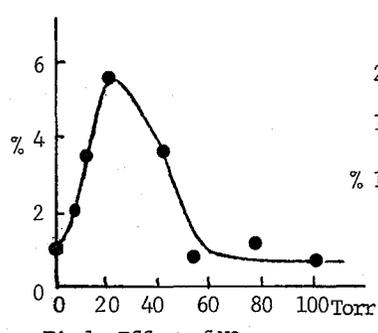


Fig. 1. Effect of NO scavenger on the H_2S yield

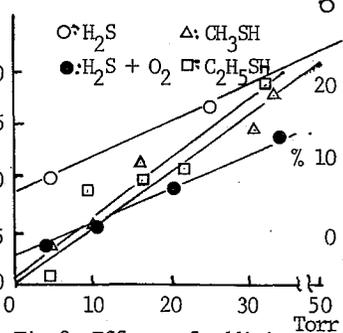


Fig. 2. Effects of additives on the H_2S yield

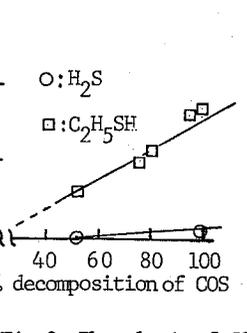


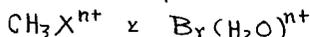
Fig. 3. Photolysis of COS and C_2H_6

Rf. (1) 第21回放射化学討論会 昭和52年(辰口) (2) 第22回放射化学討論会 昭和53年(藤京)
 (3) H.E. Gunning and O.P. Strausz, Adv. Photochem. 4, 143 (1966)

にいさわ かがいさ 仁王 こう

1 B03

多重正荷電イオンの分解過程の理論的検討;



(都立大理) 〇生田 茂, 佐野博敏

1. 著者らは昨年の討論会において、内殻電子のイオン化によって生ずる多重正荷電イオン $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ の分解過程について考察し、生成断片イオン分布に関する定量的な見積りを行った。

今回は、さらに、 $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ の IT 壊変によって生ずるイオン分布の定量的予測と行われこれまでの実験結果と比較する。また、出発分子が水素結合から成る $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ イオンの分解過程についても考察する。

2. 内殻電子のイオン化と、ひき続くオーージェ過程、そして多重正荷電原子への分子内の他の原子からの電子の流れ込み等は、比較的短い時間内に完結することが知られている。従って、7-ロン反撥が起こるまでには、各原子間の配置は、出発分子そのまゝと考えるべく、分子全体に多重正荷電が分布したイオンは、それぞれの基底状態のイオンと考えられる。

CH_3Br の構造は Herzberg が求めたもの、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})$ の構造は著者らがすでに ab initio MO 法で最適化したものを用いた。多重正荷電イオンの電子状態の計算には、ab initio MO 法プログラム HONDO を用いて、Level shifting 法による収束の加速と行われ、用いた基底はすでに前回報告したもので省略する。計算は理化学研究所の FACOM 230-75, 分子科学研究所 HITAC M-180 を用いた。

3. (i) $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ の IT 壊変による生成イオン

$\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ イオンが C_{3v} 対称性を保つたまま分解すると仮定すると、 CH_3^{m+} と $\text{Br}^{(n-m)+}$ イオンの全エネルギーの和が最低になるように分解する。このようにして求めた多重正荷電イオン $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ の分解スキームを表 1 に示す。

表 1. Initial charge-states of CH_3Br produced after the ionization of $1s$, electron and their fragmentation schemes

P_1^a	$\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$	$\text{CH}_3^{m+} + \text{Br}^{(n-m)+}$	small fragments
0.05	CH_3Br^+		
0.10	$\text{CH}_3\text{Br}^{2+}$	$\text{CH}_3^+ + \text{Br}^+$	
0.30	$\text{CH}_3\text{Br}^{3+}$	$\text{CH}_3^{2+} + \text{Br}^{2+}$	
0.90	$\text{CH}_3\text{Br}^{4+}$	$\text{CH}_3^{3+} + \text{Br}^{3+}$	$\text{CH}_2^+ + \text{H}^+ + \text{Br}^{2+}$
1.00	$\text{CH}_3\text{Br}^{5+}$	$\text{CH}_3^{4+} + \text{Br}^{4+}$	$\text{CH}_2^{2+} + \text{H}^+ + \text{Br}^{3+}$
0.80	$\text{CH}_3\text{Br}^{6+}$	$\text{CH}_3^{5+} + \text{Br}^{5+}$	$\text{CH}^+ + 2\text{H}^+ + \text{Br}^{3+}$
0.70	$\text{CH}_3\text{Br}^{7+}$	$\text{CH}_3^{6+} + \text{Br}^{6+}$	$\text{CH}^+ + 2\text{H}^+ + \text{Br}^{4+}$
0.65	$\text{CH}_3\text{Br}^{8+}$	$\text{CH}_3^{7+} + \text{Br}^{7+}$	$\text{C}^+ + 3\text{H}^+ + \text{Br}^{4+}$
0.55	$\text{CH}_3\text{Br}^{9+}$	$\text{CH}_3^{8+} + \text{Br}^{8+}$	$\text{C}^+ + 3\text{H}^+ + \text{Br}^{5+}$
0.20	$\text{CH}_3\text{Br}^{10+}$	$\text{CH}_3^{9+} + \text{Br}^{9+}$	$\text{C}^{2+} + 3\text{H}^+ + \text{Br}^{5+}$

^a The ion yield distribution of CH_3Br produced after the ionization of $1s$, electron against the number of the positive charge. The abundances are arbitrarily determined relative to that of $\text{CH}_3\text{Br}^{2+}$.

カスケードによる charge distribution は表 1 の P_1 と近似できるが、二段階目のカスケードによる charge up は、一段階目の charge up によって生成した $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ イオンの

Carlson らが求めた X 線による ($K\alpha$) の内殻電子のイオン化によって生ずる $K\alpha$ の分布 (P_2) を用いれば、 CH_3Br の内殻電子のイオン化による生成断片イオンと予測することができる(前回の討論会で報告した)。ところで ^{80m}Br 原子は二段階カスケードによる charge up を起こす。

いくたしげる・さのひろとし

一ロシ反跳によつて反跳した Br^{m+} イオンが対象となる尺、二段階目のカスケードによる Br^{m+} の charge up の分布 P_2 は P_1 とは異なる分布を用いる必要がある。 P_2 として P_1 の分布全体を荷電数の小さい方へ2だけ移動したものと仮定すると表2のように $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ のIT壊変によつて生ずるイオン分布を求めることができる。 P_2 の分布と変えることによつて Br^{n+} イオンの実験値との不一致は改良することができるが、炭素と含ルイオンや H^+ イオンの不一致の原因は現在のところ明らかでない。

(iii) $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ の内殻電子のイオン化による生成イオン分布

$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ($n=-1, 5, 7, 9, 10$) の全エネルギー、net charge, net charge から求めた Br^{m+} と $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ イオン間のフーロン反跳エネルギー (CR), $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ と、 Br^{m+} , $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ イオンの全エネルギーの差から求めた反跳エネルギー (ΔE) を表3に示した。

$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ イオンの分解スキームは、分解の前と後で状態の対称性が保存されなければならない点、を考慮すると表4のように求めることができる。従つて、 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$ の内殻電子のイオン化によつて生ずる Br^{n+} イオンの分布は、Carlson の P_1 分布を用いれば、 $n=3$ に極大値をもつと予想できる。 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ イオンにおいても、これまでの多価正荷電イオン同様、比較的良く爆発模型が成り立っていると結論できる。

Ref.

- 1) T.A. Carlson, 原子力学会誌, 9, 259 (1967)
- 2) S. IKUTA, H. SANO, Radiochim. Acta 26, 25 (1979), ibid., 27, 79 (1980)
- 3) S. IKUTA, H. SANO, 原子力学会誌, 22, 499 (1980)
- 4) S. IKUTA et al, Chem. Phys. Lett., 63, 523 (1979)

表2 The fragment ion distribution of $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ observed by WEXLER and ANDERSON [2] and calculated in this work

Ion	Obs. ^a	Calc. ^b
CH_2Br^+	0.99	0.08
ΣCH_i^+	2.47	6.22
H^+	0.27	12.74
Br^+	0.54	0.01
Br^{2+}	0.66	0.01
Br^{3+}	0.54	0.14
Br^{4+}	0.51	0.52
Br^{5+}	1.00*	1.00*
Br^{6+}	1.33	1.29
Br^{7+}	1.46	1.32
Br^{8+}	1.35	1.19
Br^{9+}	0.95	1.03
Br^{10+}	0.70	0.80
ΣBr^{n+}	9.04	7.30

^a Observed values by WEXLER and ANDERSON.
^b Calculated values in this work.
 * The abundances are arbitrarily determined relative to that of Br^{5+} .

表3

Total energy, gross atomic charge, net charge, CR, ΔE , and electronic configuration in $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion

Ion	E_T^a	Gross atomic charge (Net charge)			CR ^b	ΔE^c
		Br	O	H		
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$	-2,648.4100	35.938 (-0.938)	8.720 -0.720	0.671 +0.329		
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	-2,643.3250	32.008 (+2.992)	7.096 +0.904	0.448 +0.552	1.01	1.14
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$	-2,639.0037	30.538 (+4.462)	6.694 +1.306	0.384 +0.616	1.89	2.22
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$	-2,633.4408	30.001 (+4.999)	5.611 +2.389	0.194 +0.806	3.30	3.29
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$	-2,629.6884	29.002 (+5.998)	5.592 +2.408	0.203 +0.797	3.96	3.96

Electronic configuration in ground state
 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^-$:(9a)²(10a)²(4b₂)²(11a)²(4b₁)²(12a)²(5b₂)²(5b₁)²
 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$:(9a)²(10a)²(4b₂)²(11a)²(5b₁)²
 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$:(9a)²(10a)²(4b₂)²(11a)²
 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$:(9a)²(4b₂)²(10a)²
 $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$:(9a)²(4b₂)²(10a)¹

^a Total energy in a.u.
^b Coulomb repulsion energy between Br^{m+} and $\text{H}_2\text{O}^{(n-m)+}$ ions calculated by Eq. (1) in Fig. 1.
^c Repulsion energy calculated by the total energy difference method ((2) in Fig. 1).
^d The electronic configuration of this ion may not be the ground state.

表4

Probable fragmentation schemes of ground-state $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{n+}$ ion

Ion	Scheme
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$\rightarrow \text{Br}^{2+} + \text{H}_2\text{O}^+$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$	$\rightarrow \text{Br}^{3+} + \text{H}_2\text{O}^{2+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$	$\rightarrow \text{Br}^{4+} + \text{H}_2\text{O}^{3+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{5+}$	$\rightarrow \text{Br}^{5+} + \text{H}_2\text{O}^{4+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{6+}$	$\rightarrow \text{Br}^{6+} + \text{H}_2\text{O}^{5+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{7+}$	$\rightarrow \text{Br}^{7+} + \text{H}_2\text{O}^{6+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{8+}$	$\rightarrow \text{Br}^{8+} + \text{H}_2\text{O}^{7+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{9+}$	$\rightarrow \text{Br}^{9+} + \text{H}_2\text{O}^{8+}$
$\text{Br}(\text{H}_2\text{O})^{10+}$	$\rightarrow \text{Br}^{10+} + \text{H}_2\text{O}^{9+}$

1 B04

固相炭化水素中における反跳トリチウムの挙動—ホットゾーンモデル

(名大・工) 宮崎哲郎, 榎井正之, 富木賢二
(厚研) 荒殿保幸, 立川國造

1) これまで凝縮相と気相における反跳トリチウムの反応は本質的に同じであり、生成物分布にみられる相効果は、主として衝突頻度の差に由来するものと解されて来た。しかしながら凝縮相での反応は、他の反跳原子、例えばハロゲン原子、K⁺によってみられる“かご効果”との関連として研究されて来た。

77°K 固相ネオペンタンに数%のアルカンを添加した系での放射線分解、又は光分解によって生成する低エネルギー(数eV)ホット水素は選択的にアルカンから水素を引き抜く。しかし同じ反応系では反跳トリチウムは上記の選択性も亦さばい。この結果は反跳トリチウムの飛跡に沿って生成するホットゾーン内での反応のためでありと説明された¹⁾。ここでは C₁₀H₂₂-C₁₀D₂₂ を反応系として選り、凝縮相での反跳トリチウムの反応を調べ、上記ホットゾーンモデルについて更に考察を加えた。

2) 実験

C₁₀H₂₂-C₁₀D₂₂-LiF の混合物を 77°K, 194°K, 300°K で γ線。および中性子照射を行った。生成物の分析は、質量分析計および重量法を用いたラジオガスクロマトグラフにより行った。HT/DT の分離用カラムとして 5-Fe₂O₃ を含むアルミナカラム (77°K) を用いた。但し高沸点のトリチウム標識生成物はドライアイス冷却トラップにて捕集後、液体シンチレーションカウンタにより測定された。

3) 結果と考察

0.01 ~ 0.1 mf の C₁₀H₂₂ を含む C₁₀D₂₂ を 77°K にて γ線照射した場合に生成する主要ラジカルは C₁₀H₂₁ であり²⁾、生成物としては HD が選択的に生成する。図 1 に見掛けの R_{HD}/R_{D₂} 比 (= [HD]/[D₂] × [C₁₀D₂₂]/[C₁₀H₂₂]) を照射温度の関数として示す。図にみられるように HD の生成の選択性は温度と共に急激に減少する。これに対し反跳トリチウムの場合は見掛けの R_{TH}/R_{TD} は 77°K から 300°K にゆかり、2.3 ± 0.1 ほどほとんど温度依存性を示さない。

反跳トリチウムが凝縮系内に入った場合、飛跡に沿ってホットゾーンが生成する。一方生成する HT(DT) はホット反応 (T は HT(DT)) 又は熱トリチウム原子の反応により生成する。しかしながら (Case 1): 熱トリチウムがホットゾーン内で反応する。(Case 2): 77°K 固相中に拡散されたら反応するの二通りの場合を想定する。Case 1 の場合 HT/DT の生成比は次式が与えられる。

$$\frac{[HT]}{[DT]} = \frac{X \cdot k_1 \cdot m}{1 + k_1 \cdot m} + \frac{(1-X)k_2 m}{1 + k_2 m} \Bigg/ \left\{ \frac{X}{1 + k_1 m} + \frac{(1-X)}{1 + k_2 m} \right\} \quad (1)$$

ここで m: C₁₀H₂₂ の C₁₀D₂₂ に対するモル比, k₁: ホット反応による R_{HT}/R_{DT},
k₂: 熱トリチウムの反応による R_{HT}/R_{DT}, X: 生成 HT(DT) のうちホット反応に

みやぎ道てつろう・さくらいまさゆき, ふえきけんじ
あらびのやすゆき・ひちかわえんぞう

より割合を示すものとする。又 Case 2 の場合も同様に式により表わされる。

(i) 温度効果: k_2 を 1.3, k_1 を 77°K, 195°K, 300°K での $C_{10}H_{22}-C_{10}D_{22}$ の γ 線照射の際の見掛けの k_{HD}/k_{D_2} の値であるが, 8.8, 6.5 を用いる。X については $i-C_4H_{10}$ の気相反応の場合に 0.67 と報告されている。図 2 に $X = 0.60, 0.67, 0.80$ の場合 (1) 式を用いて得た見掛けの k_{HT}/k_{DT} の計算結果と実験結果を示す。Case 1 の場合, X の区によりその温度依存性は明らかで, 実験結果とよく説明する。

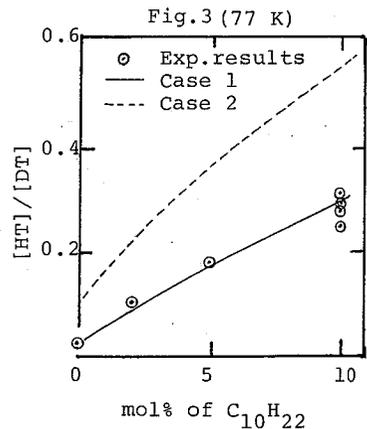
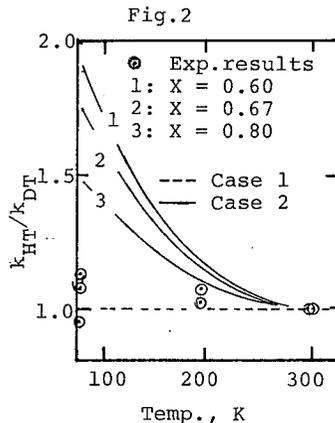
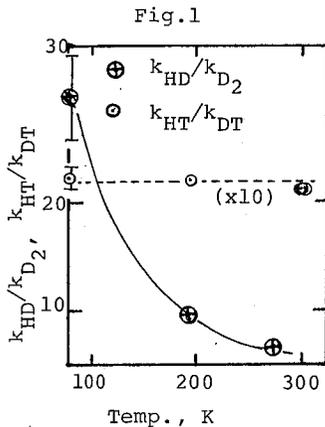
(ii) 濃度効果: (1) 式を用い, $[HT]/[DT]$ を $C_{10}H_{22}$ のモル比に対する計算結果を図 3 に示す。図中破線は Case 2 の場合であり, 実線は Case 1 の場合である。○印は本報の実験結果は Case 1 の場合とよく一致する。

以上の結果から, ほとんどの熱トリケウムは, ホットゾーン内に反応すると結論される。

ホットゾーンの大きさは円柱形モデル³⁾を用いて推定することが可能である。このモデルに示せば, ホットゾーン内での温度の上昇, T_{ex} , は次式で与えられる。

$$T_{ex} = T_0 (1 + 4\delta t / r_0^2)^{-1} \exp(-r_0^2 / r_0^2 + 4\delta t) \quad (2)$$

ここで r_0 : トラック中心部の大きさ, T_0 : トラックの中心における初期温度, δ : トリケウムの LET による決まる。 $\delta = R / \rho \cdot C_v$ であり R : 熱伝導度, ρ : 密度, C_v : 比熱である。計算にあたっては, 先に Anderson⁴⁾ により求められた各種物質中の水素原子のエネルギー損失, S , を用い, 媒体中の電子分率を考慮して LET を求める。計算結果に示せばホットゾーンの大きさは半径 30~40 Å であり, 熱トリケウムは 10^{11} ~ 10^{10} 秒以内に, ホットゾーンの内を反応する。



References

- 1) T. Miyazaki et al., Radiat. Phys. Chem., 15, 561 (1980).
- 2) A. Mozumder, Adv. Radiat. Chem., 1, 1 (1969).
- 3) H.H. Anderson, J.F. Ziegler, "Hydrogen stopping powers and ranges in all elements" Vol. 3 (1977).
- 4) T. Gillbro, A. Lund, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 625 (1976).

みやざきつらう・さくらいまさゆき・ふえさけんじ
あらたのまさゆき・あちがゆえんぞう

(原研) 佐伯正克

(緒言) 黒鉛はCP-1以来、原子力の分野で広く用いられている材料である。最近ではその高温特性と低蒸気圧をかわれて、高温ガス炉材料あるいは、核融合炉プラズマオ/壁材料として考えられ、種々の試験研究が行なわれている。しかし反跳トリチウム(T)と黒鉛の反応に関する研究は多くない。漢者らは $^3\text{H}_2(m, p)$ T反応および $^6\text{Li}(n, \alpha)$ T反応を用い、いくつかの黒鉛および炭素材料にTを打ち込み、捕捉されたTの再放出挙動を系統的に調べている。これまで報告した主な結果は次の通りである。①黒鉛中に打ち込まれたTは黒鉛炭素原子とC-T結合を形成している。②C-T結合を形成し捕捉されたTは加熱により再放出される。その主化学形はHTであり、 CH_3T はごく微量である。③Tの放出化学形であるHTOは黒鉛より直接放出されているのではなく、反応系内で二次的に生成している。④Tの放出温度は中性子照射量とともに高温側へ移動するが、これは照射損傷による面間隔ののびと相関関係がある。本報では何種かの黒鉛粉末へTを打ち込み、その再放出挙動を等速昇温加熱および等温加熱により調べ、表面脱離反応の効果を検討し、拡散定数の測定を行なった。

(実験) 使用した黒鉛は原電東海一号炉に使用されているペシネQ₁(C₁₀₀₆=6.704A) ベントロン社精製の天然黒鉛(C₁₀₀₆=6.709A) および佐々木泰一博士(原研・燃工部)らにより製造されたS:C分解黒鉛(C₁₀₀₆=6.711A)である。これらの黒鉛をなんの前処理も行なわず、あるいはHe気流中で1000°Cに約10時間または1650°Cに30分間保つ前処理を行ってから用いた。その後、黒鉛粉末とHeまたはLiNO₃を均一に混合し、JRR-4のTパイプ($8 \times 10^4 \text{ nch} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で5分間照射し、Tを黒鉛中に打ち込んだ。等速昇温加熱放出の場合には、放出気体を直接連続的にラジオガスクロマトグラフで分析した。等温加熱放出実験では、スリープガスに水素を添加した場合は、やはり直接連続法で測定したが、Heのみをスリープガスとした場合には放出されたTを800°Cに保つたCuOベッドによりHTOに変換後、水トラップに捕集して液体シンチレーションカウンタで測定した。各試料は実験終了後酸素気流中900°Cで燃焼し、残ったTをHTOとして測定した。

(結果と考察) 拡散定数は一般に等温放出実験により求められる。この際、固体中の拡散過程が律速段階であり、表面からの脱離反応が律速していないことが必要条件となる。黒鉛中のTの拡散についても、Ellemanらは表面脱離反応が律速段階ではないことを報告している。しかしベントロン社精製の天然黒鉛粉末は前処理の有無により、He気流中でTの等速昇温加熱放出スペクトルが非常に変化することが明らかとなった。これは表面水素濃度の差によるTの脱離の難易によるものと考えられる。この点を確かめるため、He気流中およびHeに2%H₂を添加した混合気流中で等温放出実験を行なった。保温時間の長さ(√t)に対する累積放出率(F(t))の関係は、H₂添加系では放出の初期より非常に良い直線関係を示すが、Heのみの系ではかなり長い誘導期間をへたのち直線関係が成立するよう

さつき・まさかつ

になる。直線の傾きを、小球へ反跳によりTを打ち込んだ場合のF(x)と拡散定数(D)の関係式(①式)により、Dに変換したアーレニウスプロットを図1に示した。

$$F(x) = \frac{24(\delta+2)}{\delta(12-\delta^2)} \times \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi \cdot a^2}} \quad \text{--- ①} \quad \delta: \text{小球中のTの飛程}, a: \text{小球の半径}$$

図から明らかたように、前処理なしの試料より、1000°Cで約10時間または1650°Cで30分間加熱前処理した試料中での拡散定数の方が小さな値となる。H₂添加系では、前処理の有無に無関係に、Dのアーレニウスプロットは同一直線上に並び、各温度での値は前処理を行なった場合より約2桁大きくなる。これは表面脱離反応が非常に大きな働きをしていることを示しているものと考えられる。H₂添加によりTが再放出され易くなる傾向は他銘柄の黒鉛粉末についても共通した現象であり、700~1000°C程度の温度範囲でDにして約2桁の差となって表われる。しかし図1からも明らかたように、活性化エネルギーには大きな差は認められない。また焼結体を試料とした場合には、H₂添加の効果は非常に小さくなることも明らかたとなった。これらの結果は黒鉛中のTの拡散の方が、脱離反応よりもやはり起り難い現象であるが、微粉末の場合には比表面積が非常に大きくなり、表面でのT濃度は相対的に小さくなるため、T同志あるいは不純物水素との結合による脱離が起り難くなり、H₂の添加効果が非常に大きく表われるものと考えられる。

粉末による実験では上記のように、表面脱離反応の効果が大きく表われたり、反跳でTを打ち込んだ場合、Tの分布状態を調べられないなど、拡散定数を測定するには適した系とは言い難い。しかし長期照射(1.7×10²⁰ n/cm²)を行ない黒鉛中の不純物Li(~50ppb程度)により、ほぼ均一にTを生成させた試料からの等温放出速度より、Boeckによる等価球モデルでDを求めた結果、焼結体の小片を用いた場合と、焼結体を粉末化して用いた場合、Dの値に大きな変化は認められなかった。長期照射した黒鉛と同一銘柄の黒鉛粉末に⁶He(n, p)T反応によりTを打ち込んだ試料による実験でも長期照射した試料による値とかなり近い結果が得られた。これらの結果は微粉末を用いた場合でも、表面脱離反応を強制しなければ、やはりH₂無添加の場合には真の拡散定数に近い値を得られることを示している。また焼結体と粉末を用いて得たDの値があまり変化しないという結果は、結晶内が主な拡散領域であり、粒界拡散はほとんど寄与していないことを示すものと思われる。

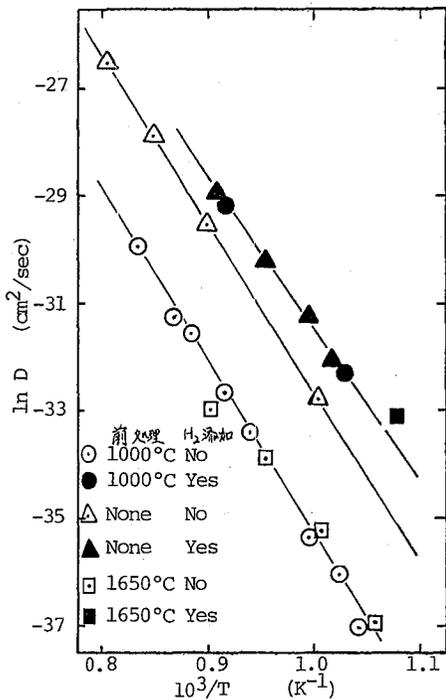


図1 前処理およびH₂添加による拡散定数の見掛けの変化

(原研) 工藤 博司

1. アルミニウム化リチウム (LiAl) は、 Li_2O , Li_2Pb_2 , LiAlO_2 , Li_5AlO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2C_2 , Li_3N などと並んで、核融合炉の固体ブランケット物質として有望視されている。Li-Al 合金は、トリチウム製造用ターゲットとして適切な性質を有し、原研でも 99.5% に同位体濃縮した ^6Li -Al 合金ターゲットを原子炉で照射し、トリチウム製造技術の開発を進めている。

著者は先に、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ および $\text{LiOH}(\text{s})$ 中に生成する反跳トリチウムの化学的挙動を研究したが、今回は LiAl および Li-Al 合金中に $^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ 反応によって生成する反跳トリチウムの挙動の解明を目的とした。放射能測定法によるトリチウムの挙動分析に加え、Knudsen effusion 質量分析法による水素の平衡蒸気圧測定をもおこない、トリチウムとプロチウム (H) の挙動の違いについても興味ある知見を得た。

2. 試料: LiAl は CERAC 社製 Lithium aluminide (純度 99.9%) で、これを真空中 (5×10^{-5} Torr), 200°C で 5 時間加熱し、照射試料とした。Li-Al 合金は三菱原子力工業製で、天然同位体組成の Li を 1.07% 含有する板状ターゲットであり、アルミニウムで被覆したものと、被覆無しのもの 2 種類を用いた。

中性子照射: 前処理した LiAl を石英試料管に真空封入し、JRR-4 T パイプ照射孔で 10 分間 (中性子フルエンス $nvt = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) 照射し、ドライアイス中に保存した。アルミニウム被覆付 Li-Al 合金ターゲットは、JRR-2 垂直実験孔 (VT-7) で 266 時間 ($nvt = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$)、軽水に浸した状態で照射した。被覆無し Li-Al 合金ターゲットは、石英試料管に真空封入し、JRR-4 T パイプ照射孔で 2 時間 ($nvt = 3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 照射した。

分析および放射能測定: 中性子照射した試料を真空中で加熱し、試料から放出される気体成分をコールドトラップ (-72°C) を通して、比例計数管を備えたラジオガスクロマトグラフに導き、アルゴンをキャリアガスとして分析した。¹⁾ コールドトラップに捕集される成分 (主として HTO) の放射能測定には、Beckman LS-100 液体シンチレーションカウンターを使用した。

平衡蒸気圧測定: LiAl (s) および Li-Al 合金上の Li (g) および H₂ (g) の平衡蒸気圧の測定には、四重極質量分析計 (ANELVA AGA-360) を備えた超高真空実験槽 (室温での真空度 5×10^{-9} Torr) を使用した。モリブデン製セル (上面に直径 1 mm の孔を有する) に試料を充填し、電流通過方式で加熱した。温度測定には、Pt-PtRh 熱電対と光高温計を併用した。

3. トリチウム製造用アルミニウム被覆付板状ターゲット (Li-Al 合金) を、真空中で加熱した際に放出されるトリチウムの化学形は、表 1 に示したように分布する。600°C で約 1 時間加熱すると、99% 以上のトリチウムが気相に放出される。しかし、その化学

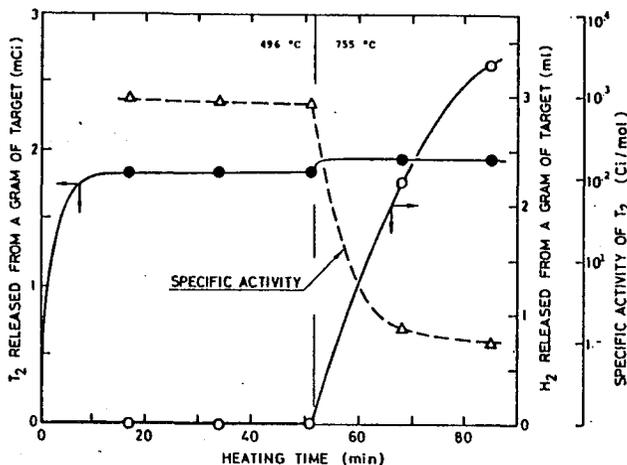
くどう ひろし

TABLE I

EXPT. NO	6	7	4	8	9	5	11	13
HEATING TEMP. [°C]	402	462	496	560	610	660	730	805
HEATING TIME [min]	80	70	50	70	70	50	60	50
T-SPECIES [%]								
HT	1.1	24.1	20.5	53.8	58.7	65.4	26.6	1.1
HTO	25.5	36.6	72.5	43.9	40.3	32.9	71.6	92.7
CH ₃ T	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3	1.2	1.5	6.2
C ₂ -hydrocarbons	0.2	0.06	0.02	0.02	0.01	0.1	0.1	0.03
SPECIFIC ACTIVITY OF HT [Ci/mol]								
	3000	1800	1100	1200	160	150	7.4	0.14

形分布は温度により異なる。560°Cから660°Cの範囲での主成分はHTであるが、500°C以下および730°C以上ではHTOの占める割合が高くなっている。CH₃Tとして放出されるトリチウムは少ないが、加熱温度の上昇とともに増加する傾向にある。一方、HTフラクションの比放射能は、温度の上昇とともに減少する傾向にあり、特に600°C以上でその値は急激に低下する。このことに際して、トリチウムとプロチウムの放出速度を求めた。下図に、496°Cで等温加熱した際に得られたそれぞれの放出曲線を示す。HTの放出は、はじめの10分以内にほとんど完了し、その後755°Cに昇温しても新たに放出される量は少ない。これに対しH₂の放出は、496°Cでは検出限界(〜10⁻⁹l)程度であるが、755°Cに昇温するとその放出量は急激に増加する。この後の放出は600°C付近から顕著になる。HTとH₂の間で放出挙動に違いが見られることから、反跳原子であるトリチウムと、不純物として固相に存在するプロチウムとでは、その存在状態が異なっているものと考えられる。

Li-Al-H系のプロチウムは、LiH, LiAlH₄, AlH₃,あるいはAl(OH)₃, LiOHのような形で存在する可能性がある。そこで、Li-Al-H系におけるH₂の平衡蒸気圧を測定し、プロチウムおよび反跳トリチウムの固相での存在状態ならびにトリチウムの放出



過程を解明するための、知見の蓄積を試みた。Li-Al合金上のH₂の平衡蒸気圧測定から得られた蒸発のエントルピー変化(ΔH)は、LiH(s,l)→Li(l)+½H₂(g)のΔHとは異なる値となった。一方、中性子照射したLi-Al合金からのHT放出に関するΔHは、600°C以下の領域で、後者のΔHに近い値を示した。

1) H. Kudo, K. Tanaka and H. Amano; J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 363 (1978).

1 B07

(9.6)反応に対するXAD-2吸着状態のトリス(左ナントロリン)ルテニウム(II)イオンの中心金属のリテンション

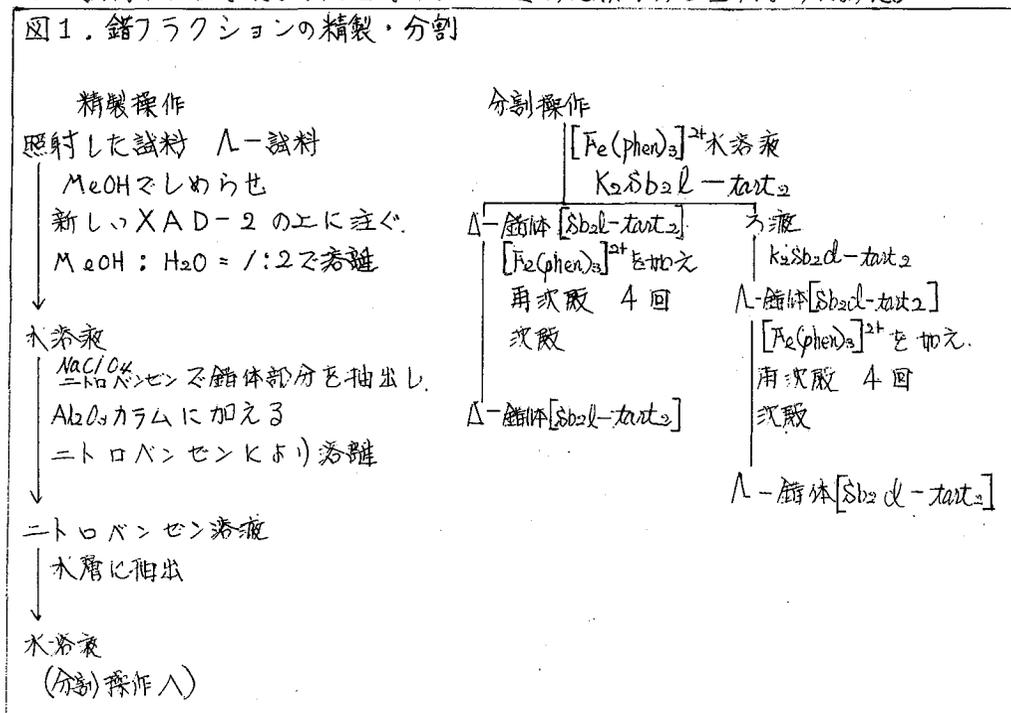
(日本産大)・田中幹夫 (立教大・原研)高尾保寿 (立教大・理)石森達二郎

ビス(7-シフロパンタジエニル)ルテニウム(II)のベンゼン溶液と中性子照射したとき、 ^{60}Co と ^{137}Cs のリテンションと ^{137}Cs のリテンションに対して大きな同位体効果が見出されている。芳香族性トリス(1,6-左ナントロリン)ルテニウム(II)通過素酸塩のニトロベンゼン溶液、および固体を中性子照射したとき、大きな同位体効果がえられ、溶液のときは、固体よりも大きな値がえられた。また非極性合成吸着樹脂に吸着させた状態では、溶液の場合より大きな値がえられた²⁾³⁾。ニニでは、非極性合成吸着樹脂の含水率の変化等の状態変化がリテンション等に及ぼす影響を調べた。

実験 Λ -あるには Δ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 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、乾燥条件を変化させたものを試料とした。錯体の濃度は $(7\sim 10) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

試料の調整: 錯体をXタノールを含む水溶液から樹脂に吸着させ、吸引ろ過、バッチ法で2回水洗、吸引ろ過後、(1)樹脂をエーテルでバッチ法により2回洗浄。吸引ろ過後、乾燥気体を通して乾燥させ試料とした。また(2)減圧 CaCl_2 デシケーター中で乾燥試料とした。試料中に含まれる木の量は、 105°C での乾燥時の重量減分を求めた。

図1. 錯フラクションの精製・分割



たながみきお・たがみやすきよ・いしもりたつじろう

約 3~5 g の試料をそれぞれ少量の照合試料とともに、立役炉 (100kW) 回転試料槽で 2 週間照射し、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。

照射後の試料の精製分離操作を図 1 に示した。Λ- と Δ- 錯体フラクション、および照合試料について、 ^{97}Ru (215.8 keV, β) と ^{103}Ru (497.9 keV, β) の放射能を照射の 2~4 日後に測定した。試料、錯体フラクション中の錯体量を比色定量し、化学収率、比放射能を求めた。

結果と考察

結果の一部を表に示す。同位体効果 (IE%) は下式より求めた。

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

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)		IE (%)	D (%)		S*		試料中の含水量 (%)
標的錯体	フラクション		[97]	[103]	[97]	[103]	
Λ-1	Λ	53	0.60	1.26	0.0060	0.0126	0.71
Λ-2	Λ	62	0.44	1.08	0.0044	0.0108	0.47
Λ-3	Λ	47	0.63	1.18	0.0063	0.0118	1.7
Λ-4	Λ	65	0.53	1.53	0.0053	0.0153	0.89
Λ-5	Λ	53	0.62	1.32	0.0062	0.0132	1.2

* 未処理の照射試料の比放射能に対する比

Λ-1 から Λ-5 までの試料の XAD-2 当りの木の吸着量は、(0.5~1.7%) であった。また、この含水量と IE との関係は、含水量の少ない Λ-2 (0.5%) では IE が大きくあり、また含水量の大きい Λ-3 (1.7%) では IE が小さくあり、XAD-2 中の木吸着量と IE とは何らかの相関関係があるのではないかと推論される。

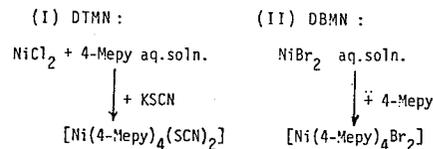
- 1) G. Harbottle, U. Zahn, IAEA, II-2, 133 (1965).
- 2) 石森達二郎, 田中幹夫, 高見保清, 河村一樹, 第 22 回放射化学討論会, 3A/2, (1978).
- 3) 田中幹夫, 井上盟, 高見保清, 石森達二郎, 第 23 回放射化学討論会, 2B03, (1979).

1 B08 ニッケル錯体包接系における反跳臭素原子の化学的挙動

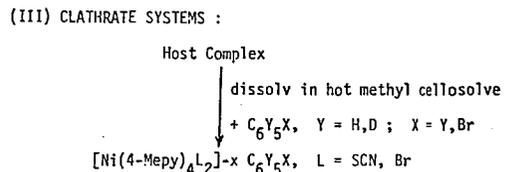
(熊大工)の岸川俊明 松尾敏生 高木保孝 杉 儀行 占部則明

1. 包接系とは原子又は分子の3次元構造(Host)の内部の空孔に分子又は原子(Guest)がとじこめられた状態をいう。Host 錯体に $[\text{Ni}(4\text{-Mepy})_4 \text{L}_2]$, $\text{L} = \text{SCN}$ 又は Br (それぞれDTMN 又は DBMN と略す)を用い, Guest 分子に C_6H_6 , C_6D_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ を用い, これらの系に $^{81}\text{Br}(n, r+1T)$ ^{82}Br 過程で生じた反跳 ^{82}Br 原子の化学的挙動に及ぼすHost 格子及びGuest分子の濃度効果及び同位体効果を検討した。

2. 1) 試料 Host 錯体の合成はFig 1 (I, II)のスキームによった。包接系の調製はFig 1 (III)のスキームにより各成分の配合比をかえて行った。生成組成の決定はUV 分光法によった。



2) 中性子照射 KUR 気送管 (5 MW, $f_{th} = 2.34 \times 10^{18} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) で2分間ドライアイス温度で照射した。試料は照射後同温度で1~1.5 h 暗所に保存し, IT 反応の完了を待った。



3) 化学処理 試料をジブプロモエチレンに懸濁させたのちクロロフォルムに溶解させ,

Fig. 1.

0.5 M Na_2SO_3 aq. で水溶性成分を抽出した。 Br^- イオンを Ag^+ で沈殿させたのち, アルカリ性とし, 塩基性有機成分をエーテル層に逆抽出した。 $^*\text{Br}^-$ イオンのうち, リガント交換フラクションは, 試料の一部についてクラスレートクロマトグラフ法による分別を試みた。クロロフォルム層及びエーテル層の一部は分取ガスクロマトグラフ法により分離した。

4) 放射能測定 ^{82}Br 放射能は Ge(Li) 検出器-波高分析器によった。

3. 1) 包接系の組成 包接系は各成分のメチルセロソルブ溶液から反応晶出法によって得た。組成濃度勾配のある系を得るため, DBMN系において 晶出条件を①氷液中で急冷, ②室温放置, ③熱板上で徐冷とした。Guest 濃度大過剰の配合比(DBMN: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} = 1:39 \sim 1:117$) でも晶出した包接系の Guest 分子のモル分率は, ①~③のうちの方法でも $2.7 \sim 5.1 \times 10^{-2}$ m.f. で, Guest 分子の高組成のものは得られなかった。照射したDBMN系試料の Guest 成分はいずれも 5×10^{-3} m.f. 以下であった。

2) クラスレートクロマトグラフ法によるフリー $^*\text{Br}^-$ イオン及び $\text{Ni}-^*\text{Br}$ 成分の分離 DTMN- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 系及びDBMN- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 系において, DBMNを固定相とする液体クロマトグラフ法による標記の成分の分別を試みた。溶離剤にはDTMN の場合は0.2 M NH_4SCN の70% EtOH水溶液を, DBMNの場合はEtOHを用いた。溶離成分中の $^*\text{Br}$ は Ag^+ により沈殿として分離した。DTMN系では全 $^*\text{Br}$ の約8割が $\text{Ni}-^*\text{Br}$ リガント再結合成分で

さしかねとしあき・まつおとしお・たかぎやすたか・すぎよしゆき・うらべのりありけ

残りの2割がフリー $^{*}Br^{-}$ イオンであった。一方DBMN系では $^{*}Br^{-}$ の全てがNi- $^{*}Br$ 成分でありフリーの $^{*}Br^{-}$ イオンは存在しなかった。

3) 反跳生成物分布 表1に照射した各包接系における全 $^{*}Br^{-}$ 、原子状 $^{*}Br^0$ 、全塩基性有機 $^{*}Br$ 及び芳香族 $^{*}Br$ の放射化学収率を示す。いずれの系においても全 $^{*}Br^{-}$ 及び原子状臭素はそれぞれ80~90%及び0.5~3.0%であった。芳香族 $^{*}Br$ 収率は1~3%で、DTMN系で高い値を示した。これはGuest濃度が高いためである。DBMN包接系については比較すると、

TABLE 1. DISTRIBUTION OF BR-82 LABELLED PRODUCTS IN THE IRRADIATED CLATHRATE SYSTEMS

System			Radiochemical yield (%)			
Host	Guest(s)	m.f.	$^{*}Br^{-}$	$^{*}Br^0$	Arom $^{*}Br$	Basic org $^{*}Br$
DTMN	C_6H_5Br	0.30	79.2	3.1	3.2	14.5
DTMN	C_6H_5Br	0.02	91.6	0.8	2.5	5.1
DBMN	C_6H_5Br	$<5 \times 10^{-3}$	87.1	0.5	1.0	11.4
DBMN	C_6D_5Br	$<5 \times 10^{-3}$	90.5	2.1	0.9	6.5
DBMN	C_6H_6	$<5 \times 10^{-3}$	87.1	0.6	1.5	10.8
DBMN	C_6D_6	$<5 \times 10^{-3}$	90.4	2.4	0.8	6.4
DBMN	$C_6H_6 - C_6H_5Br$	$<5 \times 10^{-3}$	87.6	0.5	1.5	10.4

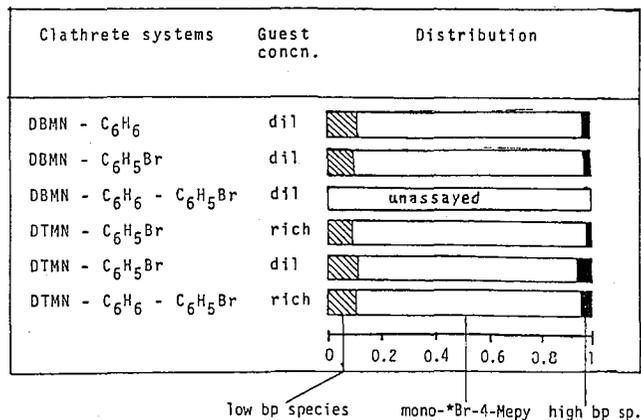
プロモベンゼン/プロモベンゼン- d_5 及びトルエン/トルエン- d_6 収率の間に同位体効果が見とめられた。芳香族 $^{*}Br$ 生成における同位体効果は、Br-for-Br反応に対して $H/D = 2.5$ 、Br-for-H反応に対して $[H/D]_{PhBr} \approx [H/D]_{PhH} = 1.5$ であった(表2)。又、高沸臭素生成物収率及び原子状臭素の生成においても同位体効果が認められた。

TABLE 2. DISTRIBUTION OF BR-82 LABELLED AROMATIC PRODUCTS IN THE CLATHRATE SYSTEMS

Clathrate systems			Distribution (%)		
Host	Guest(s)	m.f.	$^{*}Br$	$^{*}Br$	High bp species
DTMN	C_6H_5Br	0.30	44	44	12
DTMN	C_6H_5Br	0.02	21	57	22
DBMN	C_6H_5Br	$<5 \times 10^{-3}$	25	58	17
DBMN	C_6D_5Br	$<5 \times 10^{-3}$	10	40	50
DBMN	C_6H_6	$<5 \times 10^{-3}$	15	64	21
DBMN	C_6D_6	$<5 \times 10^{-3}$	10	50	40
DBMN	$C_6H_6 - C_6H_5Br$	$<5 \times 10^{-3}$	20	60	20

DBMN包接系において、塩基性有機 $^{*}Br$ 収率が異なる2つのグループが観察された。これは、Guest化学種に依存なく、H/Dの同位体比のグループと一致した。Guest/Host比が 10^{-3} であることから、Guest分子の寄与とは考えにくい。

TABLE 3. DISTRIBUTION OF BR-82 LABELLED METHYLPYRIDINES



1B09

クロム、モリブデン、タングステンカルボニルの溶液系における
反跳原子の化学的挙動

(東了研)

○ 武藤利雄

(筑波大学化学系)

海老原寛

〔目的〕 金属カルボニルは多くの遷移金属について安定なものが知られており、早くからホットアトム化学の研究の対象となっている。これらの研究のほとんどが固相についてのものであり、溶液系についての研究はあまり行われていない。本報告では化学的に互いによく似たVIA族金属の単核カルボニルである $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ を対象に溶液系での (n, γ) 反応により生成する ^{51}Cr 、 ^{99}Mo 、 ^{187}W 反跳原子について、濃度効果、配位子の添加効果を通して反跳原子の化学的挙動を考察したので報告する。

〔実験〕 試料は市販の $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ をシリカゲルクロマトグラフィーと再結晶によって精製し、これを n -ペンタンに溶解して種々の濃度(0.5~10 mg/ml)の溶液とした。また種々の割合の n -ペンタン- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 混合溶媒にそれぞれの精製試料を溶解し、濃度一定(4 mg/ml)の溶液を調製した。これらの試料を立教原研TRIGA-II型原子炉のF-リングで20分間中性子照射した。化学分離はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより親分子を石油エーテルで溶離した。この方法で得た収率はペーパークロマトグラフィー、溶媒抽出、昇華(熱アニリングにより若干高い値を示した)などで求めた値とよく一致した。放射能測定はGe(Li)半導体検出器を使用した。

〔結果と考察〕 **濃度効果**: Fig. 1に n -ペンタン溶液におけるリテンションと分子間平均距離 \bar{d} の関係を示した。 \bar{d} は次の式で算出した。 $\bar{d}[\text{\AA}] = (10^{23}/M \cdot N_A)^{1/3}$ 、 M は濃度(mol/l)、 N_A はアボガドロ数。また比較のため、ドライアイス温度照射での固体のリテンションをTable 1に示した。固体のリテンションはいずれも他の有機金属化合物に比べて非常に高い値を示しており、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ については溶液系においてもその傾向がみられる。また $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ では濃度効果が大きく、濃度が高くなるとリテンションも大きくなる。金属カルボニル $\text{M}(\text{CO})_6$ が (n, γ) 反応によりリテンションを得る機構として次の反応が考えられる。

Table 1. Retention of metal carbonyls in solid.

Compound	Retention
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$49.4 \pm 1.6 \%$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	74.0 ± 2.0
$\text{W}(\text{CO})_6$	53.1 ± 0.6

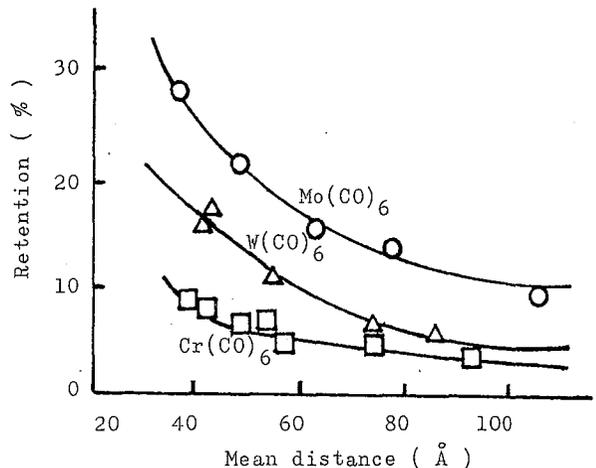
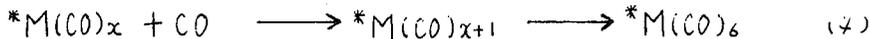
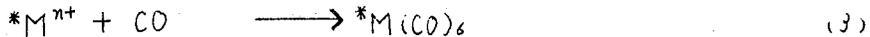
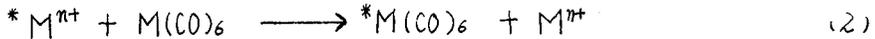
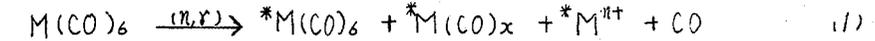


Fig. 1. Retention of metal carbonyls in n -pentane.



濃度の高い領域では(2)式の置換反応が支配的であり、低濃度領域では(3)、(4)の再結合反応が重要であると考えられる。フェロセソ¹⁾およびコバルトセン²⁾のベンゼン溶液ではそれぞれ $\bar{d} = 50 \text{ \AA}$, 32 \AA 付近を境に低濃度ではほぼ一定だったリテンションが高濃度では著しく増大する傾向がみられる。これらの \bar{d} はそれぞれ ${}^{59}\text{Fe}$, ${}^{60}\text{Co}$ 反跳原子の飛程に対応している。しかしながら金属カルボニルの場合は Fig. 1 から明らかなように、このような明確な境界は認められずリテンションは低濃度の領域においても漸増の傾向がある。これは(1)式の核反応で生成したカルボニル配位子が移動しやすいため溶媒中に急速に拡散して反跳原子に近づき、再結合反応を起こすためと考えられる。

Fe(CO)₅の添加効果: n-ペンタン溶液に種々の割合で Fe(CO)₅ を添加した場合のリテンションを Fig. 2 に示した。Mo(CO)₆, W(CO)₆ では \bar{d} に反比例してリテンションは著しく増大し、 \bar{d} が 10 \AA 以下の高濃度になると固体のリテンションと等しくなる。この現象も反跳原子の再結合反応と置換反応で説明できる。Fe(CO)₅ の (n, γ) 反応およびγ線の作用によりカルボニル基が生成し、これが(3)、(4)式の再結合反応に加わってリテンションを増大する。また反跳原子と Fe(CO)₅ が(2)式と同様の置換反応を起こし、その後(4)式の反応によりリテンションが増大する。 \bar{d} が 10 \AA 以下になると固体の分子間距離に近くなり、これらの反応が促進され固体のリテンションに近づくと考えられる。

Cr(CO)₆ の場合、固体のリテンションは Mo(CO)₆, W(CO)₆ と同様に高い値を示しているが、溶液系では低く、濃度効果、Fe(CO)₅ の添加効果も小さく特異な挙動を示している。Cr(CO)₆ の持つ特異性として、 ${}^{54}\text{Cr}$ の反跳エネルギーが他の二核種に比べて非常に高いこと、Cr-CO の結合エネルギーが特に大きいことなどが挙げられる。これらの性質が溶液系のリテンションに現れた特異性にどのように反映しているかは明らかにできなかったが今後の検討課題である。

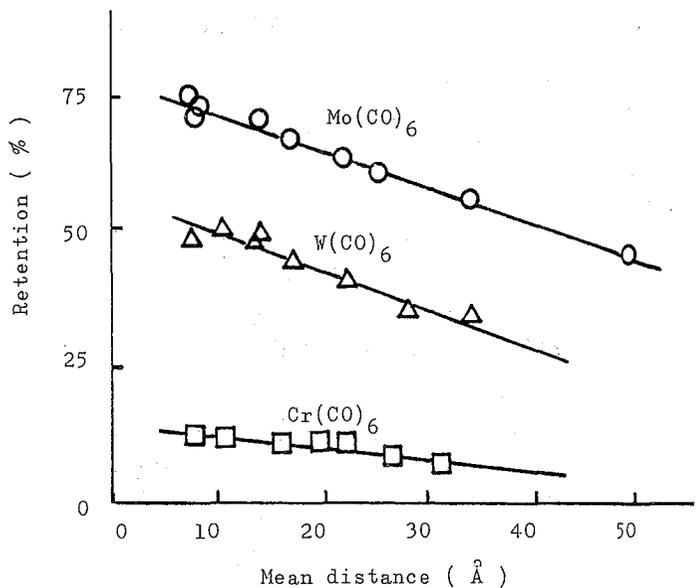


Fig. 2. Retention of metal carbonyls in n-pentan-Fe(CO)₅ solutions.

[文献]

- 1) K.H. Lieser and Chr. Marcopoulos, *Radiochim. Acta* **22**, 111 (1975)
- 2) 佐藤・吉田・富永, 第23回放射化学討論会予稿集 P124 (1979)

1B10 反跳インプラントーションによるTc標識化合物の生成

東北大理 ○吉原賢二 大森巍 関根勉 斎藤正隆

1. はじめに

インプラントーションによる新物質の生成は最近の物性物理方面の一つの新しい話題であるが、反跳インプラントーションによる新化学種の合成も同様に化学のみならず材料科学、放射薬品学などを含む各方面に興味を持たれている。¹⁾²⁾ 反跳インプラントーションはイオン銃などを使う表面反跳も対象となり得るけれども、われわれがぶつ問題にするのは核反応のさいの反跳エネルギーを利用する反跳インプラントーションである。これは反跳源A粒子と捕集体B粒子の混合粉末系でよくおこなわれ、反跳源Aで核反応により生成した反跳原子が捕集体B中に注入implantされ、その飛程の末端付近で化学反応をおこなうことを観察する。A、B混合系のほか、核分裂反跳などの場合にはA、B分離系も工夫されているが、³⁾ 収率の関係から有利なA、B混合系を本研究では採用した。

2. 実験

本実験では特級試薬またはこれに準ずる試薬を用いた。

照射は東北大学300MeV電子ライナックおよび東北大学サイクロトロンによっておこなった。γ線は最大エネルギー30MeVまたは60MeVであった。またサイクロトロンでは重陽子エネルギー15MeVを用いた。

照射後ターゲットはサブリマトグラフィーまたは溶媒抽出・イオン交換法等の組合せにより化学処理し、分離した。

測定はGe(Li)検出器つき4kγ線スペクトロメーターによっておこなった。

3. 結果

(1) $Ru(\gamma, p)Tc \rightarrow Fe(bta)_3$ 系: TcのBenzoyltrifluoroacetone 錯体の合成

以前に核分裂反跳により生成した^{99m}TcがFeのBenzoyltrifluoroacetone 錯体粉末中で捕集され、テクネチウム錯体を作る実験をおこなったが、³⁾ 核分裂ではβ壊変連鎖がともない、結果の解析が複雑なので、本報告ではRu(γ,p)Tc反応により生成する^{99m}Tc反跳原子を用いて反跳インプラントーションをおこない、Tc(bta)₃の生成を確かめることにした。

Ru金属とFe(bta)₃錯体の混合粉末を東北大学電子ライナックのγ線で照射し、照射後試料を真空昇華した結果をFig. 1に示す。鉄錯体と同じ位置に^{99m}Tc, ⁹⁷Ru, ⁹⁵Tc等の放射能のピークも見出された。これらは価金属錯体の位置であり、Tc(bta)₃あるいはRu(bta)₃の生成を示すものと見られる。鉄錯体よりさらに低温側に小さなピークの存在がみとめられるが、この化学種の帰属はいまのところまだ明らかでない。放射線の影響下で価錯体から生成した可能性もある。

(2) $Mo(d, xn)Tc \rightarrow Cr(acac)_3$ 系のインプラントーション生成物

よしはら・けんじ おまもり・たかし せきね・つとむ さいとう・まさたか

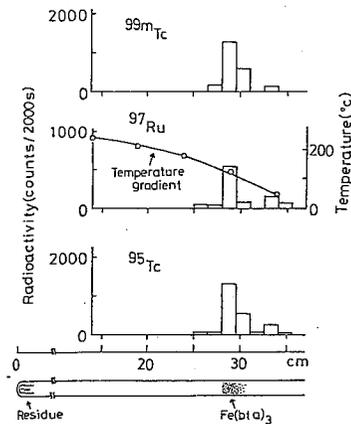


Fig. 1 Sublimation chromatogram for γ -irradiated Ru + Fe(bta)₃

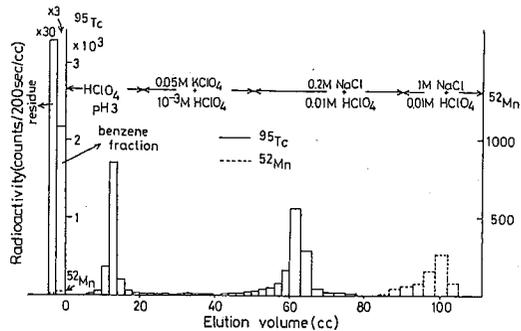


Fig. 2. Elution curve for the mixture Mo·Cr(acac)₃ (dissolved in benzene)

サイクロトロンによる核反応を用いて反跳インプランテーションをよこなった例は従来あまり多くない。照射による分解などの問題のためかと思われるが、東北大サイクロトロンでは熱伝導のよい金属の粉末と錯体などの粉末と混合、ペレットにして冷却効果をよくし、有効に反跳インプランテーションの実験をよこなうことができた。

Mo金属粉末とCr(acac)₃粉末を混合してペレットにし、これを基板に取り付け、重陽子(15MeV)を1~2 μ Aの電流で10分間照射した。照射した試料をベンゼンに溶解し、pH3の塩素酸で溶媒抽出、水相をセパデックスC-25のカラムに通し、溶離をよこなった結果をFig. 2に示す。溶媒抽出のさいベンゼンに残るのは前に報告した⁴⁾化学種Tc(acac)₃であろう。溶離のさいの最初のピークはTcO₄⁻であるが、二番目のピークはTc(acac)₂⁺またはこれに類した化学種らしく、安定性はTc(acac)₃よりも劣る。

(3) Mo(d, xn)Tc \rightarrow In·hedta系

上の実験と同様にMo粉末とIn·hedta錯体の混合ペレットを15MeVの重陽子で照射し、これを水溶液に溶解、陰イオン交換、陽イオン交換をよこなす、両カラムを通過した中性フラクションについてTLC分離を行った結果をFig. 3に示す。In·hedtaと同じ挙動を示すのはTc·hedta錯体と考えられる。

- 1) 吉原: 応用物理学会予稿集 p.17 (1979)
- 2) K. Yoshihara: 3rd Intl Symp. Radiopharmaceutical Chem. p.130 (1980)
- 3) 吉原ほか: 立教原研報告 p.99 (1979)
- 4) K. Yoshihara, T. Omori, H. Kido: J. Inorg. Nucl. Chem. in press.

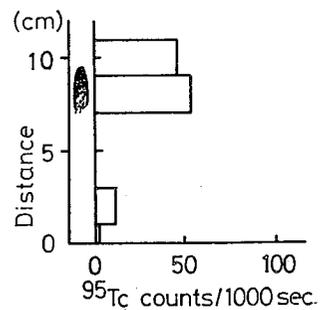


Fig. 3. TLC separation of ⁹⁵Tc·hedta complex in Mo + In·hedta system

1B11

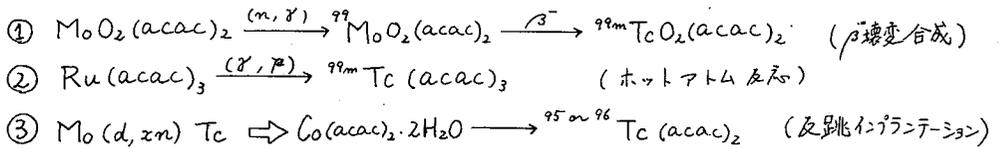
反跳インプラネーション及び β^- 壊変によるテクネチウム・アセチルアセトン錯体の合成とその性質について

東北大理・関根 勉, 吉原 賢二

1. はじめに

広義のホットアトム化学の応用例のひとつとして、反跳インプラネーション、あるいは、核壊変等を利用した化合物の合成がある。こうした方法は、天然に安定同位体をもたない元素を用いた化合物合成、あるいは、化合物の合成に困難のあるものなどへの適用を考えた場合には、たいへん有効な方法である。

今回は、核医学的にも重要な元素であるテクネチウムについて、つぎの方法により、3種のアセチルアセトン錯体の合成を試み、それらの若干の性質を調べた。



①と③は、従来文献に記載がなく、②は、当研究室で最近合成されたものである。

2. 実験と結果

それぞれ①原子炉 ②ライナック ③サイクロトロンで照射を終えたサンプルは、全て真空昇華によって精製し、精製した親錯体、あるいは捕集錯体中にキャリアフリー量のテクネチウム・アセチルアセトン錯体を得た。

①それぞれの精製した試料について、温度勾配のある電気炉中で昇華を行った場合の

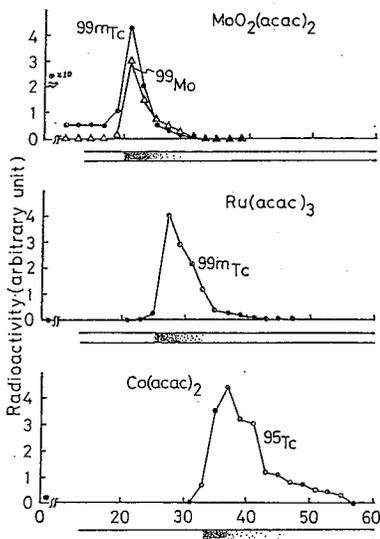


Fig.1 ①②③ それぞれの場合におけるサブリマトグラフ

($\sim 10^{-3}$ Torr, 加熱温度 250 °C, 昇華時間 1 hr) 視覚的な沈着位置と、放射能の分布を Fig. 1 に示す。それぞれの試料中におけるテクネチウム錯体は、ゆるやかな温度勾配下においても、親錯体、あるいは捕集錯体と分離することなく同挙動をし、それぞれ異なる沈着温度を示した。ここで特徴的なことは、①の $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ の場合、親錯体沈着位置よりも高温側に ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ のような分布が見られること、及び残渣部分に ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能のかなりの量が検出されたこと(残渣に ${}^{99}\text{Mo}$ はほとんどない)、②、③の場合とかなり異なる挙動を示した点である。これは、①の場合の Tc 錯体が、熱的に他よりも不安定であることを示唆しているもので、昇華管高温側における ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ のような分布は、サブリマトグラフを行った際の沈着帯の連続的な移動によるものであり、昇華沈着を繰り返すごとに熱分解を起し ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ のより残しが起こっているもの

せきねつとむ よしはらけんじ

と考えられる。

2) それぞれの錯体中に存在する Tc 錯体の熱的な安定性を、さらに定量的に比較する目的で、照射試料の昇華精製が終了した時点で一部を分取し、直ちに再昇華を行い(内部で温度勾配を持たない電気炉を用い、 $\sim 10^{-3}$ Torr, 加熱温度 250°C, 25~30分の昇華),

Table 1. それぞれの錯体の昇華収率

	Sublimation yield (%)
1 $^{99m}\text{TcO}_2(\text{acac})_2$	48.7 ± 0.3
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	99.7 ± 1.5
2 $^{99m}\text{Tc}(\text{acac})_3$	99.9 ± 0.7
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	99.8 ± 0.7
3 $^{95}\text{Tc}(\text{acac})_2$	84.4 ± 3.2

その昇華性を評価した。Table 1 にその結果を示す。

これによると、やはり①の $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 中の Tc 錯体昇華時の熱的安定性は悪く、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ がほぼ 100% 昇華しているのに比較して、 ^{99m}Tc の約半分が残渣に残っており②及び③における Tc 錯体とは、かなり違)性質を示している。

3) ①の $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 中の Tc 錯体は、②及び③における Tc 錯体と、熱的な性質によってかなりはっきりと区別

されるこゝがわかった。そこで、次に、②及び③において合成された Tc 錯体の性質を調べるために、薄層クロマトグラフィ(シリカ薄層)による挙動を調べた。すなわち昇華精製した錯体をベンゼン、又は極少量のエタノールを含むベンゼンに溶かし、スポット後、エチルエーテルによる展甫を行った。その後、フラクションジと、γ-スペクトロメトリーを行、た結果を、Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。これを比較すると、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 中の Tc 錯体は、捕集体である $\text{Ru}(\text{acac})_3$ と全く同じ挙動を示し、その R_f 値は 0.9~1.0 に近い値となった。ところが $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中に存在する Tc 錯体は、その大部分が原点にとどまり、この場合も、捕集体と同じ挙動を示した。一般に、同条件下においては、 Co(III) , Mn(III) , Cr(III) , Fe(III) を中心金属とするアセチルアセトン錯体は展甫されるが、 Co(II) , Mn(II) , Ni(II) , Cu(II) などを中心金属とするアセチルアセトン錯体は、原点にとど

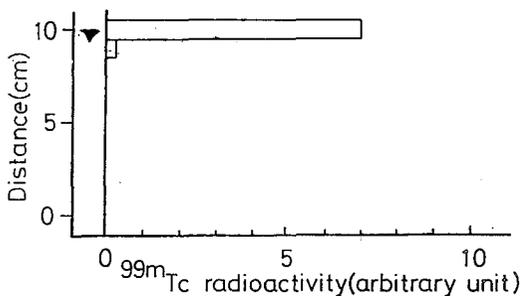


Fig. 2 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 照射試料、昇華精製後における薄層クロマトグラフィ(シリカ薄層、展甫剤:エチルエーテル)

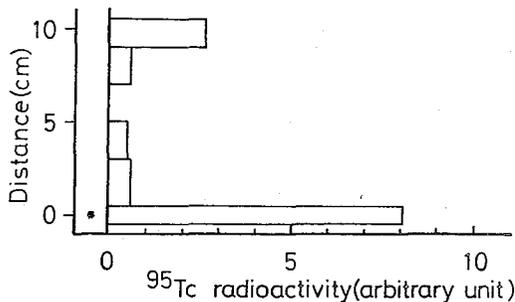


Fig. 3 $\text{Mo, Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 照射試料、昇華精製後における薄層クロマトグラフィ(シリカ薄層、展甫剤:エチルエーテル)

まるこゝが知られており、このこゝから推察すると、Tc は、 Ru 錯体中では Tc(III) 錯体、 Co(III) 錯体中では、Tc(II) 錯体の形が予想される。

4) ①の $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 照射試料を昇華精製後、ドライアイス中に保存し ^{99}Mo - ^{99m}Tc 平衡を成立させた後に一部分取、上記方法により壊変生成 ^{99m}Tc 錯体の昇華性を調べた。その際の昇華収率は 29.8, 20.9, 27.8 % と、いずれの値も Table 1 に示した値よりも 20% ほど低くなり、 γ 壊変の効果を受けているこゝがわかった。

1B12 テトラフェニルポルフィン錯体混晶系におけるリテンションについて

(筑波大・化) 〇荏司 準 相沢利一 渡辺裕夫 池田長生

序: 錯体の中心金属の反跳現象については、これまで数多くの研究がなされてきたが、混晶や不均一混合系などの多成分系については報告例が数少ない。池田らは以前7タロシアニン錯体(以下Pc錯体と略称)混晶の二成分系につき、熱中性子捕獲反応および光核反応に伴う中心金属それぞれの反跳挙動につき研究を行い、反応機構に関する考察とともに報告した。またPc錯体と類似の構造を持つテトラフェニルポルフィン錯体(以下TPP錯体と略記)における中心金属の反跳現象について、演者らはこれまで単一系を用いて、結晶形とリテンション値の関係、各種核変換過程の個々の段階におけるリテンション値の測定とその解釈などにつき報告を重ねてきた。最近これまで調製が困難であったTPP錯体の二成分混晶を得ることに成功したので、本研究ではCoTPP-NiTPP混晶をとりあげ、それぞれの中心金属の反跳挙動とそのリテンション値を通して観察してみた。

実験: (1) 試料の調製 まずCoTPPとNiTPPを文献の方法に従って合成し、精製後元素分析等で純度を確認した。次にこの精製CoTPP, NiTPPの一定量を取り、ベンゼンに溶解してそれぞれ一定容とした。これらの溶液を目的とするモル比になるように混合し、一滴ずつ液体窒素温度の容器に滴下して瞬間的に凍結させた後、氷冷を続けながら減圧で溶媒を除去した。得られた無定形粉末を結晶形を整えるため、アルゴンまたは窒素気流中で約400°Cに1時間加熱し、結晶形が一定の形にそろったことを粉末X線回折で確認して照射試料とした。

(2) 照射 光核反応のための制動γ線照射は東北大核理研の電子リニアックで行い、白金コンバーターからの最大エネルギー60MeVの制動γ線を利用した。この際未転換電子はスリープマグネットにより除去し、ドライアイス冷却下で6~8時間照射を行った。熱中性子照射は立大原研TRIGA-II型炉・回転試料棚で、ドライアイスで冷却して2時間行った。平均熱中性子束は $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。

(3) 照射後の化学分離 照射した粉末試料に双方の担体(Co^{2+} , Ni^{2+})を含むクロホルム-メタノール混合溶媒(体積比50:1)を加え、10~30分間振盪して完全に溶解した。得られた溶液から正確に一定量を取り、活性アルミナカラムクロマトグラフにより錯体部分を溶離、分取した。化学分離を行う前の原液および流出液中の目的核種の放射能比よりそれぞれのリテンション値を算出した。

(4) 放射能測定 Ge(Li)半導体検出器とマルチチャンネル波高分析器による。

結果と考察: (γ , n)反応に伴う結果を第1図に示す。この場合の目的核種は ^{58}Co と ^{57}Ni である。 ^{58}Co のリテンション値はNiTPPのモル分率の増加とともに増し、逆に ^{57}Ni のリテンション値はCoTPPのモル分率の増加とともに減少した。混晶中では ^{58}Co のリテンション値は ^{57}Ni のそれよりも常に高くなった。またNiTPPのモル分率を0に外挿すると、 ^{58}Co と ^{57}Ni のリテンション値が一致する傾向を示したが、逆に

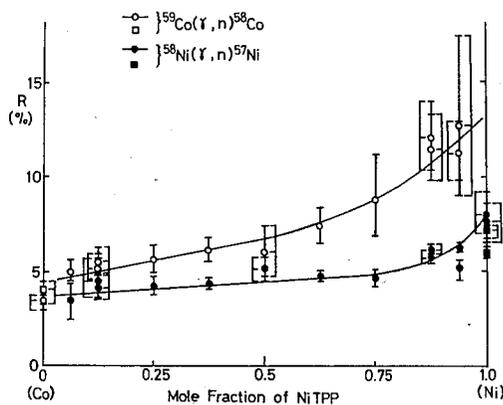
しょうじびとし・あいごわとしかず・わたなべやすお・いけだまがお

NiTPPのモル分率を1に外挿しても両者は一致しなかった。

次に (m, δ) 反応に伴う結果を第2図に示す。この場合の関係する核種は ^{60}Co と ^{65}Ni であるが、 ^{64}Ni の同位体存在比が1.16%と小さいことが主因となって、 ^{65}Ni の生成放射能が少なく、リテンション値に大きな統計的変動の余地を残している。しかし ^{60}Co と ^{65}Ni についてのリテンション値の相互関係は、第1図に示した ^{58}Co と ^{57}Ni の場合のそれらの間関係と同じ傾向にあると結論できる。

以前池田らにより報告されたCoPcとCuPcの混晶における (m, δ) 、 (δ, m) 反応により生じた ^{60}Co - ^{64}Cu 、 ^{58}Co - ^{64}Cu のリテンション値の相互関係と、本研究で得られたTPP錯体混晶のリテンション値の傾向は、純粋なCo錯体側で両方が一致し、他方の側では差を示すと言う点で同様のものであった。TPP錯体混晶系で中心金属の反跳の際周囲のCoTPPとNiTPPでは相手が及ぼす影響に何等かの相違があると言える。このような現象を説明するモデルの1つに、Pc混晶の場合は親分子再生の過程で吸気酸素による阻害の程度が両錯体では異なるためとする理論がある。この説は本研究の系にも適用の可能性を持っているが、各TPP錯体についての固体状態における電気伝導度と外部雰囲気との関係を示す物理データが現在不足しているため、適用の可否を論ずることができない。CoTPPとNiTPPをそれぞれ空気中、窒素雰囲気中、および約0.2 Torrの減圧下で熱中性子照射を行った結果では、リテンション値に実験誤差の範囲を越えた差異は見られなかった。

第1図

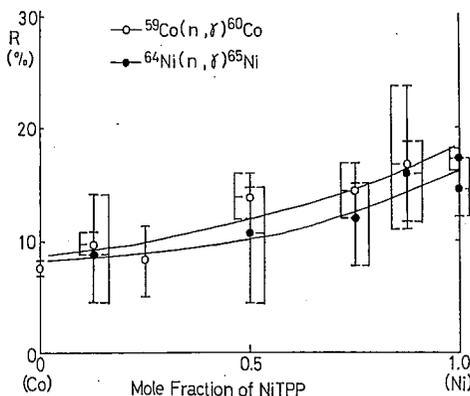


Retention Values of Mixed Crystals in (δ, n) Reaction

(\square) Sublimated before irradiation.
(\blacksquare) irradiation.

(The error symbol shows the fluctuation from counting statistics.)

第2図



Retention Values of Mixed Crystals in (n, δ) Reaction

(The error symbol shows the fluctuation from counting statistics.)

1B13

メスバウアースペクトル法による β -FeOOHの研究

(東大・工) 大藪又茂 氏平祐輔

<序> F⁻あるいはCl⁻を含む鉄(II)溶液を加熱すると加水分解生成物として β -FeOOHが沈殿する。 β -FeOOHはその特徴ある結晶構造やガス吸着特性のため、メスバウアースペクトル、IR、BET、中性子回折などの方法により研究されてきた。近年では β -FeOOHのメスバウアースペクトルが複雑な形状を示すことから、計算機によるスペクトルの分離が試みられ、化学状態の異なる鉄(II)原子が存在すると考えられている。^{1)~3)}鉄(II)原子の化学状態の違いは β -FeOOH中に含まれるCl量と関係づけられてきたが、必ずしも満足できるものではない。今回、演者らはF⁻を含む鉄(II)溶液から β -FeOOHが生成することに注目し、種々のF、Cl量を同時に含む β -FeOOHを合成し、それらのメスバウアースペクトルを比較検討した。

<実験> β -FeOOHの調製：6個の0.1M Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液を353Kで3時間加水分解して沈殿させた。6個の溶液はすべて0.1M NaCl を含み、またそれぞれは、0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1MのNaFを含んでいる。生じた沈殿は便宜上、順にA1~A6とした。沈殿は遠心分離(約1万G)を4回繰り返して水洗し、313Kで乾燥させた。X線回折法により試料が純粋であることを確認した。試料中のF、Cl、Feの定量分析：FおよびClは立教大学原子炉において¹⁹F(m,r)²⁰F, ³⁷Cl(m,r)³⁸Clの核反応を利用した熱中性子放射化分析により定量した。Feは試料を酸に溶解したのち、1,10-フェナントリンを用いた吸光光度法により定量した。メスバウアースペクトルの測定：試料をアクリル製のセルにFe濃度として8~10mg/cm²となるよう充てんし、296Kで測定した。速度基準物質には α -鉄を用い、得られたスペクトルは最小2乗法によりローレンツ型にフィットさせた。

<結果と考察> メスバウアースペクトルは従来の研究者と同様に2組のダブレットの重なりとして解析した。従来 β -FeOOHのスペクトルの解析はChambaere³⁾やJohnston³⁾によって行われてきた。Chambaere³⁾は β -FeOOH中のCl量を内側と外側のダブレットのピーク強度比および外側のダブレットの半値巾と関連づけ、またJohnston³⁾はCl量を外側のダブレットの Δ と関連づけたが、互いに矛盾した結果となっている。これらの矛盾はCl量が試料間で可変のものと考えているためだと思われる。演者らの実験では、Clイオン存在下で生成した β -FeOOHは、溶液中のCl濃度とは無関係に一定の塩素組成を持つことがわか

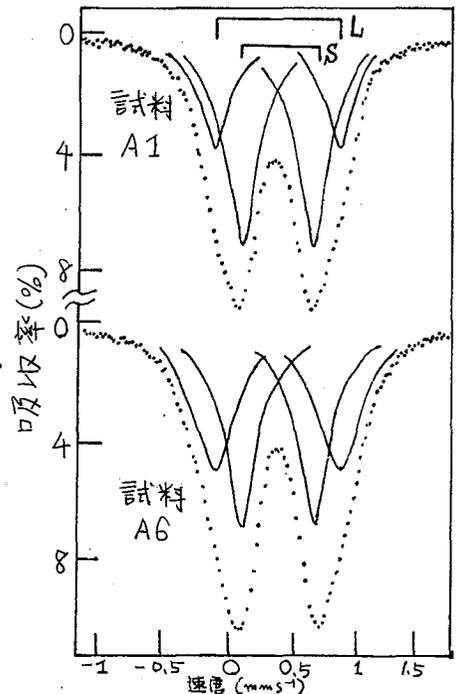
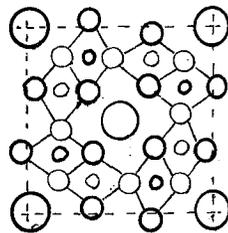


図1. β -FeOOHのメスバウアースペクトル

おおよびまたしげ・ラビひろゆうすけ

った。(4) 今までに提案されている β -FeOOHの結晶構造を図2に示した。2(b)の位置は OH^- あるいは H_2O によって占められると考えられているが実験的に確認されたことはない。今回の実験で β -FeOOHに取り込まれた、F, α 量の変化を図3に示した。溶液中のF濃度が増大するに従い、試料中の α 量の減少とF量の増大がみられ、 β -FeOOHがFを α より多く、かつ選択的に取り込んでいることがわかった。



$a = 10.48 \text{ \AA}$ O $z=0$ O $z=1/2$ OH
 $c = 3.023 \text{ \AA}$ O $z=0$ O $z=1/2$ Fe
 Tetragonal
 $I4/m$ O $z=0$ O $z=1/2$ $\alpha/\text{H}_2\text{O}$
 図2. β -FeOOHの結晶構造

今回得られたスパクトルのパラメータの中で、 α 量の減少、F量の増大と関連づけられたのは、ピーク強度および半値中であった。(図4) 試料中のハロゲン量が増大するに従い外側のピーク強度 I_L が増大している。すなわち外側のダブルレットはハロゲンの影響を受けた鉄(II)原子に起因している。またA1~A6となるにつれ、 I_L は増大し、 I_S はあまり変化がないことから、内側のダブルレットはハロゲンとは無関係な鉄(II)原子に由来しており、外側のダブルレットの中の広がりにはFによって Δ のある程度の分布が生じているためであろう。半値中の点からいえば、A1はA6より、より整列された結晶と言え、熱分析の結果(5)と一致する。

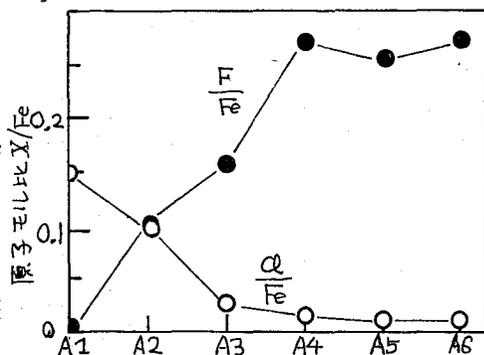


図3. β -FeOOH中のF, α 量

図2の結晶構造から、もし α が2(b)の位置を占めれば、その占有率はA1で0.57となり同様にFが占めればA6で1.08となる。A6ではすべての位置がFで占められることになり鉄(II)原子はすべて等価となる。残余の α やFの効果を考えても、 I_L/I_{total} が0.53となることに矛盾する。具体的にどのような機構でFや α により2種の鉄(II)原子の化学状態が生じるのかかわらないが、 β -FeOOH中のFや α の化学状態は再検討する必要があるように思われる。

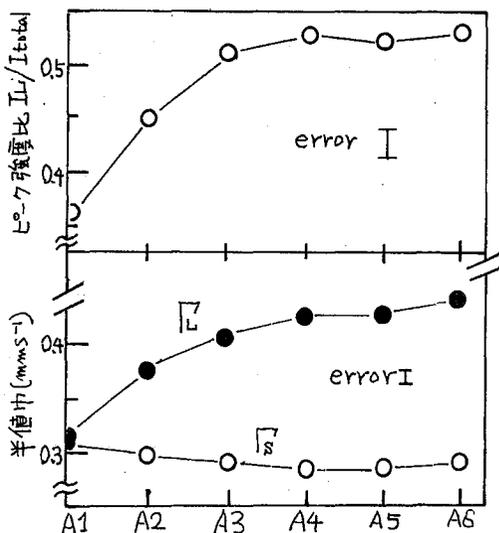


図4. X線回折パラメータの変化

(ref.) (1) D. Chamberle et al. Solid State Comm., 26, 657 (1978) (2) D. Chamberle et al. J. de Phys. colloque C2, 350 (1979) (3) Johnston & Logan, J. C. S. Dalton, 1979, 13 (4) 大藪. 氏平, 日化, 1978, 222 (5) 大藪. 氏平. 立教原研報告. 1979. 印刷中.

1B14 転換電子メスバウアースペクトルによる⁵⁷Co処理した鋼表面層の分析

(東大・工) ○半田有通 氏平祐輔

【序】 鋼は表面の強度や耐食性を増すために、焼入れ、浸炭、窒化、硼化などの表面処理を施される。これらはいずれも長い歴史を持っているが、処理後にできる表面化合物層の解明は一部、X線回折パターン解析などによって行われているに過ぎない。このX線回折では深さ方向分解能が $\sim 10\mu\text{m}$ と粗く、またESCAやオーグジュ電子分光法では数Åと感じやすく、 $100\mu\text{m}$ 前後と推定される化合物層を調べるのにはいずれも適当とはいえない。ところが転換電子メスバウアースペクトルは、検知される電子の飛程が $0.1\mu\text{m}$ 以下であるために、 $\sim 0.1\mu\text{m}$ の層の観察を可能とする。これは化合物層の分析に有用であると期待される。演者らは化合物層の解明を主題として一連の研究を行って来ており、浸炭層⁽¹⁾、窒化層⁽²⁾については既に発表済である。今回は硼化層の分析を試みたのでその結果を報告する。

【実験】 クロム・モリブデン鋼M3-2を B_4C 粉末中で 900°C に加熱して5時間、硼素を拡散させ、その後空冷して試料を調製した。この表面をSiC 380, 500, 800, 1000を用いて削り込み、いくつかの深さについてメスバウアースペクトルを測定した。削った深さは試料の重量の減少分から算出した。

転換電子の検出は自作のガスフロー型計数管にQガス(99%-ヘリウム, 1%-イソブタン)を流しながら行つた。検出器の出力はORTEC 570で増幅して、ORTEC 490B シングルチャンネルアナライザに通し、INO-TECH 5200マルチチャンネルアナライザに接続された。線源は ^{57}Co (Rh) 50mCi, 波形発生回路ならびに加振器はAustin社のS-600およびlinear motor K-3を用いた。

【結果】 最表面層と深さ $5\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ の層で測定したメスバウアースペクトルを図1に示す。最表面, $5\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ と深くなるにつれて著しい違いが認められる。図1の下部に、 δ -Feと既に報告されているFeBと Fe_2B のスペクトル⁽³⁾が現れるべき位置を示した。これとの対比により、 $5\mu\text{m}$ の層はFeB, $20\mu\text{m}$ の層はFeBと Fe_2B の混相と考えられる。

【考察】 最表面層のメスバウアースペクトルは、その内部磁場からFeBに近い相と推定されるが、その形状は明らかに複数の成分から構成されていることを示している。最表面は B_4C とFeとの固相反応というかなり激しい条件下にあつたため、乱れた組成、組織になっていると考えられる。B/Feの比が1より大きい FeB_x ($x>1$)のようなものができているのかも知れない。

深さ $5\mu\text{m}$ の層はほぼFeBに一致するが、超微細構造にわずかながら差のある ϵ , γ の成分からできているようである。

演者らが先に行つた研究結果によると、Fe-C系では化合物層は認められず、Fe-N系では最表面より ϵ - Fe_2N → Fe_{3+x}N → γ - Fe_4N → δ -Feという具合に窒素濃度に応じた滑らかな変化が認められている。特に注目すべきは、 ϵ 相と γ 相の間には、 ϵ 相にも γ 相

はんだありみち・うじひらゆうすけ

にも帰属されない。その中間相が存在し、どの深さの層も只一つの相である点である。ところがFe-B系では、深さ20 μm の層に見られるように、FeBとFe₂Bの混相が認められた。これはFe-N系の化合物が、化合物というより固溶体に近く、組成比に幅がある（たとえば ϵ 相では $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ と記述される）のに対し、Fe-B系の化合物では組成比はかなり厳密に一定であるためであろう。すなわち、 $1 < \text{Fe}/\text{B} < 2$ のときは、常温ではFe_xB ($1 < x < 2$)は安定ではなく、FeBとFe₂Bに分かれてくるものと考えられる。

Carbucicchioら⁽⁴⁾が報告した硼素単体の粉末中で処理した試料の転換電子メスバウアースペクトルによると、840°Cで24時間処理したときには、FeB、Fe₂Bの生成は認められず、1000°Cで15時間処理したときには20 μm 程度のFeB、Fe₂Bの二層が確認されている。厚い硼化層を得るにはB₄Cによった方がよいと結論される。

硼化するには本研究で行ったような固相反応のほか、B₂H₆やBCl₃を浸硼剤として用いる気相硼化法もある。気相硼化後の化合物層は $\sim 100 \mu\text{m}$ の針状の層であると報告されている⁽⁵⁾しかし、本

研究のような固相反応では硼化層は緻密で、針状の層は認められない。固相でも気相でもB原子が拡散して行くことにより硼化が進むのであるが、両者の化合物層の差についても研究を進めていきたい。

- (1) 日本分析学会(昭和54年10月、郡山)で発表
- (2) 日本化学会誌, 1979, 234
- (3) J. D. Cooper et al: Trans. Faraday Soc., 60, 2097 (1964)
- (4) M. Carbucicchio et al: J. Mater. Sci., 15, 711 (1980)
- (5) 藤井京子 その他: 金属表面技術, 28, 407 (1977)

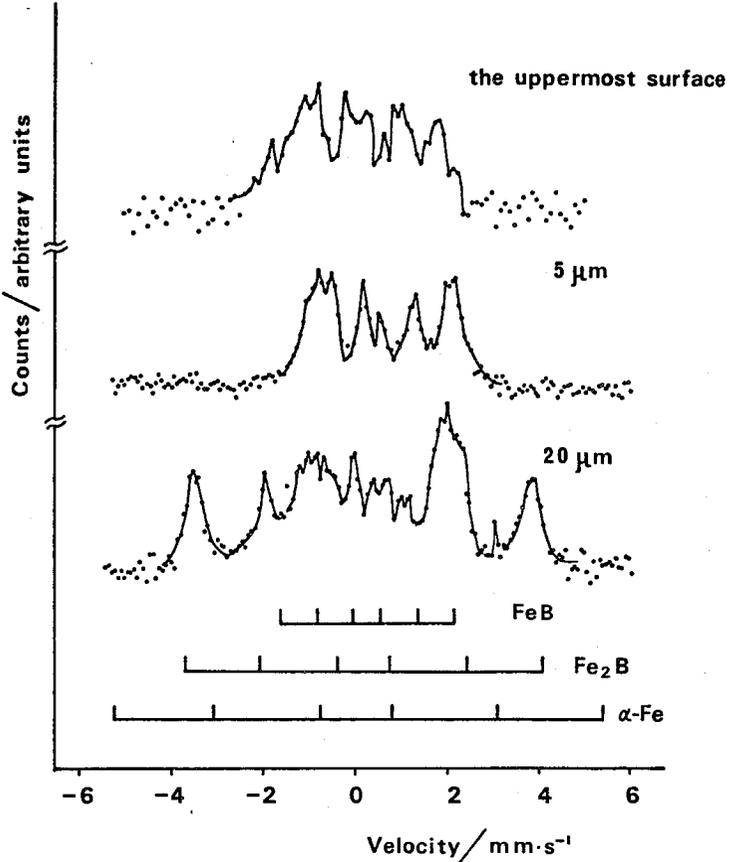


図1 硼化した鉄表面層の転換電子メスバウアースペクトル

1B15 熱処理した亜鉛系リン酸塩皮膜の⁵⁷Feメスバウアー-スペクトル

(東大工) ○野村貴美 氏平祐輔

(日パーカライ技研) 川嶋隆司

Ⅰ. 目的. 演者らは、転換電子メスバウアー-スペクトルにより、リン酸塩処理鋼の皮膜中に存在する鉄の化学状態、鉄化合物の配向性、皮膜下の素地鋼の界面状態を明らかにしてきた¹⁾。今回は、特に塗装下地に利用される亜鉛系リン酸塩皮膜の熱による影響について報告する。亜鉛系リン酸塩皮膜には phosphophyllite [$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$] を主成分として存在するが、焼き付け塗装などの時にリン酸塩処理鋼板は温度が上がり、その影響による皮膜の変化は十分に明らかにされていない。透過及び転換電子メスバウアー-スペクトロメトリー (TMS と CEMS と略記) により熱によるリン酸塩皮膜の影響および phosphophyllite 中の鉄の状態の変化を検討した。

Ⅱ. 実験. phosphophyllite 試料は、70°C の塩化亜鉛 0.19 M 溶液にリン酸で pH 1.5 に調整し、硫酸鉄とリン酸水素二ナトリウムの溶液を交互に加えながら沈殿物を生成させ、温浸、傾斜洗浄をおこなって作成した。

リン酸塩処理鋼は 0.05 M Zn^{2+} , 0.135 M PO_4^{3-} , 3.4 mM $NaNO_2$, 23 mM $NaNO_3$ の溶液にリムド鋼を 50°C、5 分間浸漬して作成した。

熱処理は、phosphophyllite 粉末の熱重量、示差熱測定をし、変化のあった温度までリン酸塩処理鋼板および phosphophyllite 試料を、空気または窒素雰囲気 (H_2 8% 含) 中で熱しておこなった。

メスバウアー-測定用線源 ⁵⁷Co (Rh) 5 mCi と、50 mCi を用いて室温における透過メスバウアー-スペクトルまたは後示散乱配置のガスフロー型検出器による転換電子メスバウアー-スペクトルの測定をおこなった。スペクトルデータは、ピークの半値幅とあるダブルレットのピーク強度が等しいとして、ローレンツ関数でエンピューター-フィッティングをおこなった。

Ⅲ. 結果 3.1. phosphophyllite の熱変化

各温度に熱を加えた phosphophyllite の TMS スペクトルの変化の様子を図 1, 2 に示した。phosphophyllite は [$Zn_2P_2O_7$] の四面体構造と [$FeO(H_2O)_4$] の八面体構造から成り、 PO_4 の酸素原子で結びついている²⁾。トランス位置にある酸素原子により鉄原子核の電場勾配は、大きな四極子分裂 ($I.S. = 1.25$ mm/s, $Q = 3.40$ mm/s) を示す。加熱により鉄原子に配位

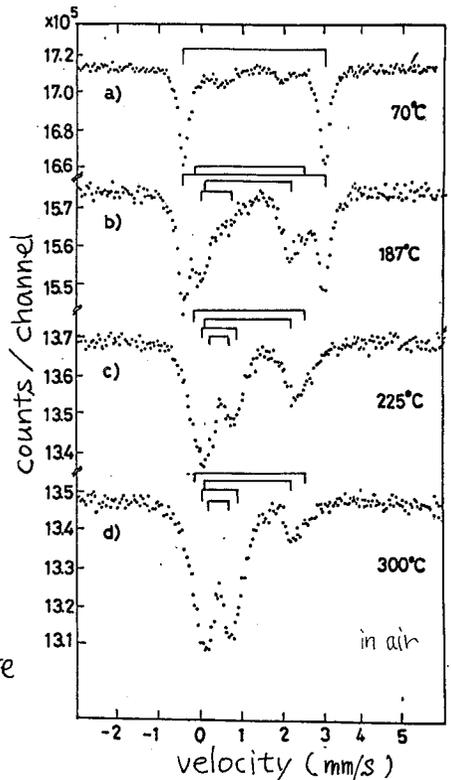


図 1. phosphophyllite を熱処理 (温度 ~300°C) した試料の TMS スペクトル

○ のむらきよし うじひらゆうすけ こじまりゆうじ

している水分子がとれ I.S. = 1.1 mm/s, Q.S. = 2.3 mm/s と I.S. = 1.1 mm/s, Q.S. = 2.8 mm/s の高スピン鉄(II)を有する非晶質化合物になると考えられた。(図 b)の試料のX線回折図形には phosphophyllite 以外のピークが認められなかった。) 空气中で加熱したため、酸化反応が進み、リン酸オニ鉄が生成する。X線回折図形から、225°C 加熱では、 $FePO_4$ と $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ に相当すると考えられるピークがわずかに現れ、 $FePO_4$ のピークは、720°C まで認められた。860°C 以上では酸化された鉄(III)が、リン酸塩の溶解に伴って高スピン鉄(II)のダブルット (I.S. = 1.31 mm/s, Q.S. = 1.95 mm/s) が T.M スペクトル現れた。X線回折図形には $(Zn, Mn)_3(PO_4)_2$ の回折ピークと同じものが得られ、 $(Zn, Fe)_3(PO_4)_2$ の鉄(II)の結晶性化合物が生じたと考えられた。また鉄(III) (I.S. = 0.37 mm/s, Q.S. = 0.65 mm/s; I.S. = 0.49 mm/s, Q.S. = 1.11 mm/s) はガラス化したリン酸塩非晶質化合物に存在すると考えられた。

3.2. リン酸塩皮膜の熱による影響

phosphophyllite を主成分とするリン酸塩皮膜(皮膜重量 0.446 mg/cm²) は、空气中での加熱に対して 330°C 以上で剥離した。窒素ガス中では 850°C でも皮膜の剥離はみられず、安定であった。図3のように皮膜のTEM スペクトルは phosphophyllite の熱処理した試料の T.M スペクトルのピーク位置に対応した。窒素ガス中 850°C に加熱した皮膜の CEM スペクトルには、内部磁場 456 kOe, 488 kOe の磁気分裂ピークが観察された。熱処理によるリン酸塩皮膜は、水分子の脱水よりも酸素による影響をかなり受けると考えられる。

- 1) 野村, 氏平, 松島, 小嶋, 菅原, 日化誌, 9月号(1980)
- 2) R.J.Hill, American Mineralogist, 62, 812, (1977)

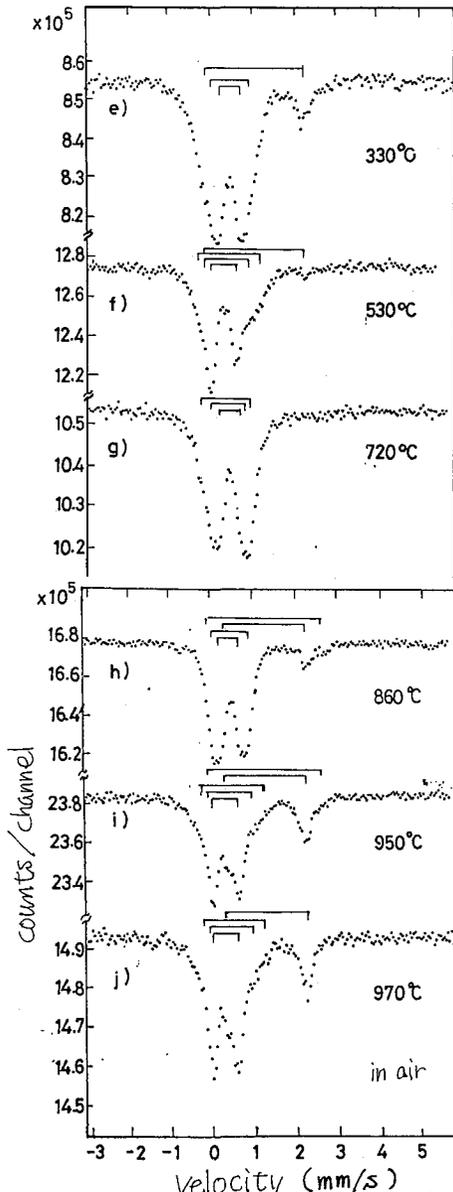


図2. phosphophyllite を熱処理(温度 330~970°C)した試料の T.M スペクトル

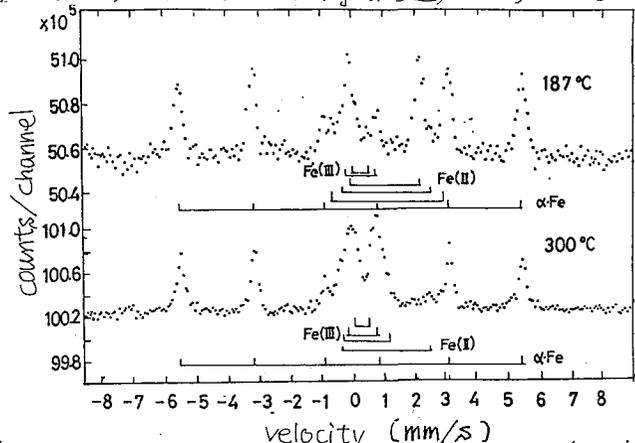


図3. 亜鉛系リン酸塩処理鋼を熱処理した表面皮膜の転換電子メスバラースペクトル

1B16

磁性酸化物表面に吸着した ^{119}Sb の
 ^{119}Sn -Xスバウアー発光スペクトル

(理研・核化) ○安部文敏・安部静子
(理研・石磁性) 岡田卓也・関沢尚

無担体RIの固体表面への吸着は放射化学におけるもっとも古典的な問題のひとつであるが、吸着したRIの状態についておほとんど何もわかっていないに等しい。われわれは、Supertransferred hyperfine fieldに着目した発光Xスバウアー分光法により磁性酸化物の表面に吸着した無担体 ^{119}Sb の化学状態を推定することができたので報告する。実験を行った $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ハマトイト)と Cr_2O_3 はいずれもコランダム型の反強磁性体で、ネール点は、それぞれ953 K, 307 Kである。

【実験】

無担体 ^{119}Sb の調製

40 MeVの α 粒子で照射した金属スズターゲットを王水に溶解し、乾固したのち、3M HCl溶液とし、 Na_2SO_3 と塩酸ヒドラジンによりテルル担体と共に $^{119\text{m}}\text{Te}$ (4.7d)を沈殿・分離した。この $^{119\text{m}}\text{Te}$ からEC壊変により生成する ^{119}Sb (38h)を2~4日に一回同様の化学操作により母液に残して分離した。この ^{119}Sb 溶液にふたたび Te^{4+} 担体を加え、 Te を還元沈別したのち、陰イオン交換樹脂に通し、0.5M HClで残りの微量の Te^{4+} をのぞいたのち、0.5M LiOHで ^{119}Sb を溶離した。このようにしてターゲット中の Sb (2ppm)の汚染がなく、他の放射性 Sb を全く含まない ^{119}Sb が得られた。

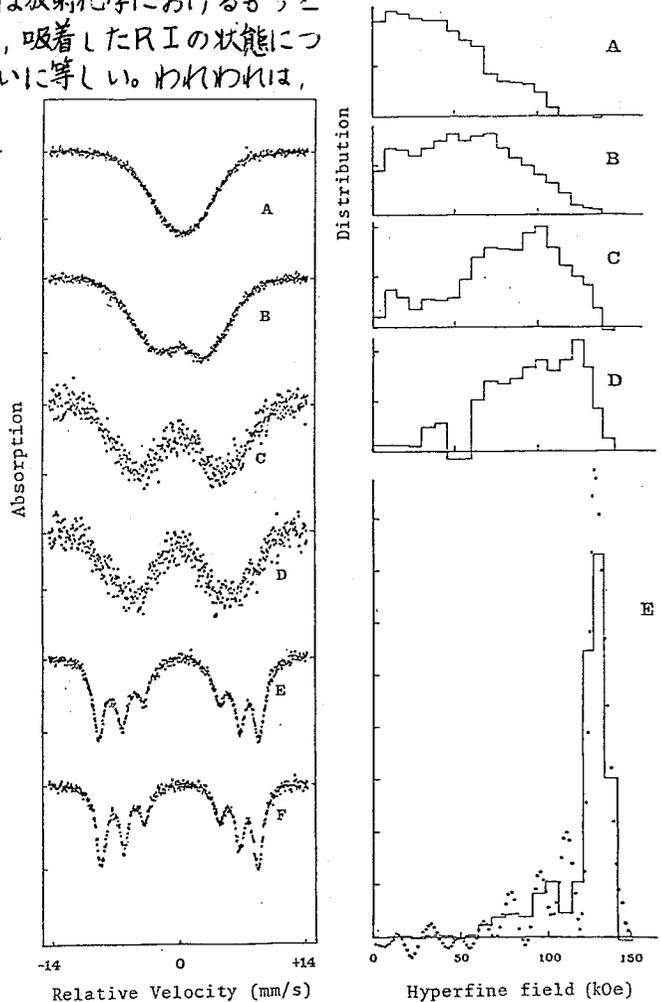


図1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に $^{119}\text{Sb(V)}$ を吸着させたのち、(A)室温で真空乾燥、(B)-(E)2時間加熱(B:200°C, C:420°C, D:500°C, E:700°C)した試料の ^{119}Sn -Xスバウアー発光スペクトルと内部磁場の分布。(F)は $^{119}\text{Sb(V)}$ を Fe^{3+} と共沈させ焼成して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とした試料。測定はすべて80 K

あんべふみとし・あんべしずこ・おかだたくや・せきざわひさし

^{119}Sb の磁性酸化物への吸着

^{119}Sb の0.5 M LiOH 溶液を加熱しながら空気を通し、 ^{119}Sb を五価に酸化した。これを0.5 M HCl で中和し弱酸性としたのち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または Cr_2O_3 と共にかくはんし、 ^{119}Sb を吸着させた。吸着の条件は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合、pH 4, 50°C で1時間、 Cr_2O_3 の場合は pH 3, 100°C で3時間であった。これら酸化物を分別し、 Cl^- が検出されなくなるまで、蒸留水で洗浄したのち、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 上で真空乾燥、または、空气中で加熱拡散させ試料とした。

メスバウアー効果の測定

BaSnO_3 (0.9 mg $^{119}\text{Sn}/\text{cm}^2$, 室温) を吸収体として測定を行った。試料温度は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ については80 K および室温、 Cr_2O_3 については80-320 Kであった。

【結果と考察】

得られたスペクトルと内部磁場の分布の解析結果(ヒストグラム: Hesseの方法, 点: Windowの方法)を図1($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)と図2(Cr_2O_3)に示す。異性体シフトからいずれの場合も ^{119}Sb から生成した ^{119}Sn は四価である。図1(測定温度80 K)に見られるように、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に ^{119}Sb を吸着させたのち真空乾燥しただけの試料(A)においても磁気相互作用によると考えられる線中の拡がりが見られる。空气中で加熱した試料(B)-(E)では加熱温度が高くなると共に磁気分裂の六本線のパターンが現われ、 700°C で加熱した試料(E)では共沈・焼成した試料(F)とほとんど同じスペクトルになる。これらの結果は、表面に吸着した ^{119}Sb が逐次、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ マトリックス中に拡散していくプロセスに対応するものと考えられる。特に注目すべきことは、室温乾燥しただけの試料(A)において、内部磁場を感じていないdiamagneticな成分が見られないことである。 Fe^{3+} からのsupertransferred hyperfine interactionは、 O^{2-} を介して直接 Fe^{3+} に結合している Sn(IV) のみにしかおおよばないことが知られているから、試料中の Sb(V) はすべてクラスターを作ることなくモノマーとして、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上で $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Sb}^{5+}$ 結合を形成していることが結論される。

図2は Cr_2O_3 に $^{119}\text{Sb(V)}$ を吸着させ室温乾燥した試料を種々の温度で測定した結果で、低温で磁気分裂による拡がりを見せているピークが、温度の上昇による Cr_2O_3 マトリックスの磁化の減少と共にせまくなり、ネール点以上では完全にsingle peak になっていることがわかる。このことから室温乾燥した Cr_2O_3 試料の拡がり磁気相互作用によるものであることが確認され、上に述べた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ についての考察が裏書きされる。

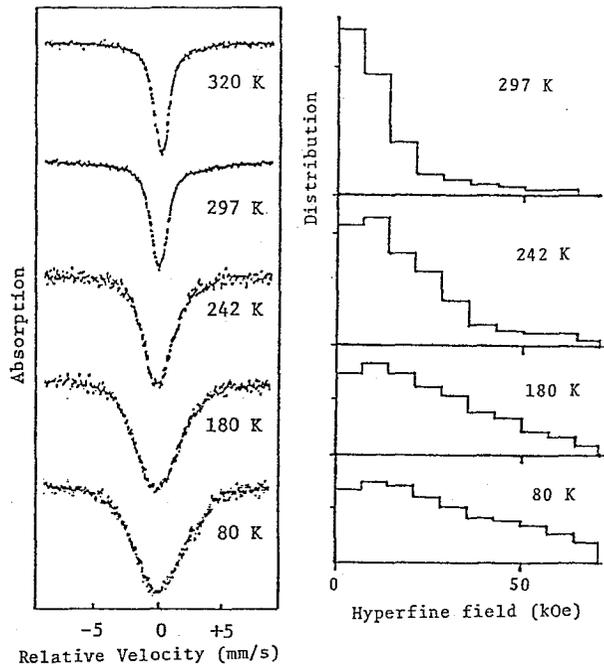


図2 Cr_2O_3 に $^{119}\text{Sb(V)}$ を吸着させ、室温で真空乾燥した試料の80-320 Kにおける ^{119}Sn -メスバウアー発光スペクトルと内部磁場の分布

1B17

ビタミンB₁₂ モデル化合物としての⁵⁷Co(III)-コバロキシム
錯体における発光メスバウアースペクトル
(理研) O寺井善郎・安部文敏・野崎正

コエンザイム B₁₂ モデル化合物として Co(III) ビスジメチルグリオキシマト錯体(コバロキシム) は Schrauzer らによつて、1960年代にとりあげられている¹⁾。一方、ビタミン B₁₂ (シアノコバラミン) などの一連のコバラミンの⁵⁷Co 発光メスバウアースペクトルが調べられており²⁾、微量のコバルト(イオン)の生体内挙動、状態研究のメスバウアーによるアプローチの可能性が示唆されている。本研究では、多様な配位子を含む Co(III) 錯体として容易に合成単離でき得るコバロキシム $[Co^{III}(dmg)_2 X B]$ (X=陰イオン性配位子、B=中性配位子) に着目し、アピカル配位子(X, B)を種々置きかえて⁵⁷Co を含む Co(III) 錯体を合成、その発光メスバウアースペクトルを測定し、コバルトまわりの配位子変化にもたらすスペクトル変化、その特徴などの検討を行なった。これによつて微量コバルトイオンの生体内挙動研究の第一歩とした。

【実験】(合成) ⁵⁷Co を含むコバロキシム (X=Cl, B₂ベンジル; B=py ピリジン、PPh₃ トリフェニルホスフィン) は既報の手法¹⁾に従い、(X=Me キル、CN、ヒドリド; B=H₂O、py、PPh₃) については既報の手法³⁾を指針として真空ライン-アルゴンライン併用のシュレンク管合成によつて行なった。出発の Co(⁵⁷Co) Cl₂ の比放射能は約 100 μCi/mg Co で、Co 5~30mg のスケールで合成した。生成錯体の純度、同定は化学的挙動および可視・紫外吸収スペクトルによつて行なった⁴⁾。【測定】メスバウアースペクトルの測定は、線源錯体・吸収体 K₄[⁵⁷Fe^{II}(CN)₆]・3H₂O (0.5 mg Fe/cm²) 共に液体窒素温度で行なった。

【結果とデータの解釈】種々コバロキシムのメスバウアースペクトル(代表例)を(図)に示した。これら6種のスペクトルパターンは単純なダブルレットではなく、少なからず2種類類のものが存在していることが示唆される。そこでこれらのスペクトルは2つのダブルレット(半値巾等しい)で構成されているとして解析を行なった(図参照)。A(X=Me、B=H₂O)、B(X=Me、B=py)、D(X=B₂、B=py)、F(X=H、B=py)についてはこの解析でほぼ満足であった。しかし、C(X=CN、B=py)、E(X=Cl、B=py)については、さらに2つ以上のピークの存在が暗示され、2つのダブルレットに2本のピークを付加したものとして解析を行なった。この解析結果より、スペクトルの主成分を〔種1〕、副成分を〔種2〕、他の微量成分を〔他〕として I.S.、Q.S.、面積比などを合成した全ての錯体について(表)にまとめた。この中で2つのクロロピリジン錯体(表の5、6段目)は、別々に合成しその都度測定したもののだが、ほぼ一致していた。ヒドリド錯体についても2度別々に合成したもののデータ(表の8、9段目)である。この錯体は深緑色であるが、一方(表の9段目)は測定のマウントの際分解して茶色に変色してしまったものである。ピーク面積が50~70%の〔種1〕は配位子が異なっても大きく変化した小さい I.S. の値を示している。またこれらの錯体の I.S.、Q.S. は [⁵⁷Fe^{III}(dmg)₂(imid)₂]⁺(BPh₄) (imid = イミダゾール) の値⁵⁾と類似している。これらのことより、〔種1〕は骨格が

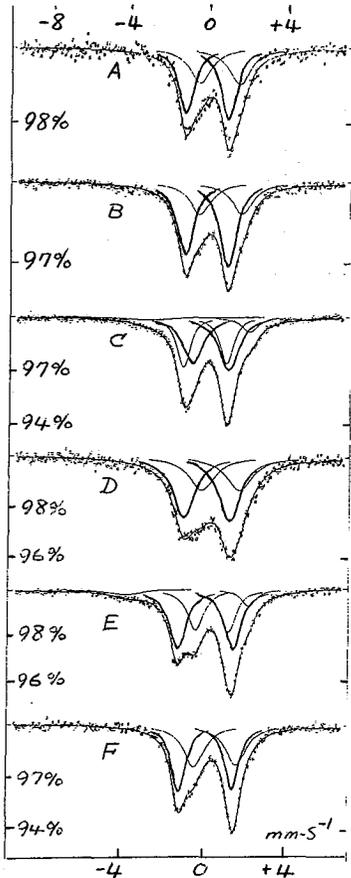
このようにしよう あんべいみとし のぎきたし

保持された $Co^{III} \rightarrow Fe^{III}$ であると思われる。一オ、〔種2〕のI.S. は配位子の変化によって比較的变化が小さく、シアニド配位子錯体以外では〔種1〕に比較して値が大きい。また〔種2〕のI.S. は〔種1〕のI.S. と近い相関がある。さらに最近の報告⁶⁾でヒドリド配位子錯体は自己分解して $Co(II)$ になると言われており、〔表〕中の深緑色ヒドリド錯体(分解してはいない8段階のもの)のデータの〔種2〕のピーク面積が分解によってI.S., Q.S. の値をそれぞれに増大する(〔表〕の8,9段階を比較せよ)ということも考えあわせると、〔種2〕は骨格保持の $Co^{III} \rightarrow Fe^{III}$ と考えよきと思われれる。〔種1〕〔種2〕以外に微量壊変種(表中「他」の項)が生成している錯体があるが、これが何であるかは不明である。しかし陰イオン性の高い配位子の錯体において生成している点、興味深い。これらの結果に基づいて、配位子の変化に及ぼすスペクトルの変化の特徴、コバラミンのデータ²⁾との比較、生体内挙動研究へのアプローチの可能性等について考察した。

〔表〕 $[^{57}Co^{III}(dmg)_2 \cdot X \cdot B]$ の発光X線吸収スペクトルのパラメータ

配位子 X B	注	スペクトル 記号	種1		種2		他	
			I.S. (ピーク面積比)	Q.S. (ピーク面積比)	I.S. (ピーク面積比)	Q.S. (ピーク面積比)	I.S. (面積比)	I.S. (面積比)
1 Me H ₂ O		A	-0.19 (0.57)	2.16	+0.44 (0.43)	2.00	-	-
2 Me PY		B	-0.18 (0.65)	2.15	+0.55 (0.35)	2.14	-	-
3 CN PY		C	+0.06 (0.53)	1.81	-0.22 (0.35)	2.18	+2.06 (0.07)	-2.61 (0.05)
4 Bz PY		D	-0.10 (0.61)	2.32	+0.61 (0.39)	1.93	-	-
5 Cl PY	合成 1回目	E	-0.07 (0.54)	2.78	+0.25 (0.35)	1.62	+2.14 (0.07)	-4.02 (0.04)
6 Cl PY	合成 2回目	-	-0.06 (0.50)	2.78	+0.31 (0.36)	1.63	+2.14 (0.08)	-4.08 (0.06)
7 Cl PPh ₃		-	+0.01 (0.70)	3.02	+0.28 (0.30)	1.49	-	-
8 H PY	深緑色	F	-0.03 (0.52)	2.69	+0.45 (0.48)	2.13	-	-
9 H PY	分解 茶色	-	-0.11 (0.31)	2.45	+0.46 (0.69)	2.16	-	-

スペクトル記号は〔図1〕に対応している。I.S., Q.S. は mm^{-1} 金属鉄規準に換算



〔図〕 X線吸収スペクトル

による可視スペクトル測定に及ぼす影響について。5) Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida, Y. Maeda, Inorg. Chim. Acta, **26**, 207 (1978) 6) Z. Szeverenyi, E. Budo-Zahonyi, L. I. Simandi, J. Coord. Chem., **10**, 41 (1980)

〔文献〕1) G. N. Schrauzer, J. Kohnle, Chem. Ber., **97**, 3056 (1964)

2) R. T. Mullen, Mössbauer Effect Methodology, vol. 5, p. 65

Plenum Press (1970) 3) N. Yamazaki, Y. Hohokabe, Bull. Chem.

Soc. Japan, **44**, 63 (1971), G. N. Schrauzer, R. J. Holland, J. Amer.

Chem. Soc., **93**, 1505 (1971) 4) ただし, $[Co(dmg)_2 \cdot HPY]$ 溶液(溶

媒: メタノール, アセトン, CH_2Cl_2 , エーテル等)は室温ではアルゴン中で不安

定で、この合成スケールでは精製操作不能である。従って、合成反応後、

$NaBH_4$ などの試薬により低温真空乾燥し、この錯体の粉末を得た。

錯体の同定はそのサンプルのポリフィンゲル液のオパールガラス板に

1B18

遷移金属ジカルコゲナイト層間化合物, Fe_xNbS_2 の

^{57}Fe Xスバウアー分光法による格子力学的研究

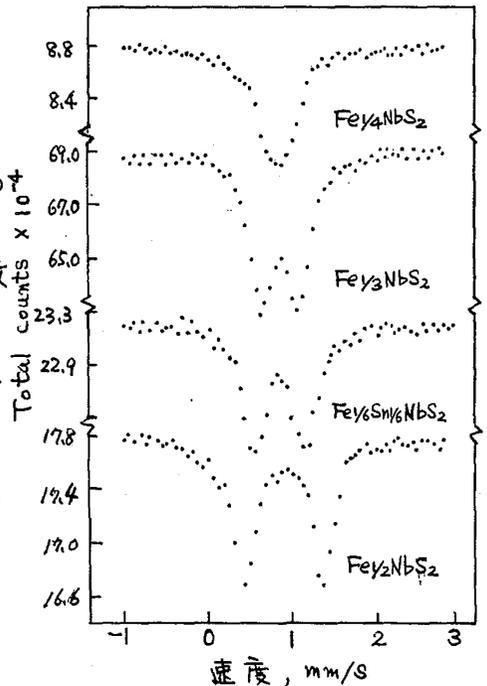
(都立大理) 片田え己 佐藤久美子 平沢安正 佐野博敏

1 遷移金属ジカルコゲナイト、 NbS_2 は層間に種々の原子や分子を吸着し、層間化合物を形成する。形成された層間化合物は、特に電気的性質においてホスト化合物とは異なった挙動を示し、又、吸着されるゲストによりその性質は広く変化することが知られている¹⁾。これより層間化合物の性質は主として、ホストの特性に着目して研究されているが、我々はゲスト元素に着目して、微視的にその諸性質を明らかにする目的でXスバウアー核である鉄やスズ原子を層間に含んだ一連の層間化合物のXスバウアー分光学的研究をすすめてきた^{2,3)}。本研究では、鉄およびスズ原子を同時に層間に挿入させた化合物、 $Fe_yS_n\%NbS_2$ や Fe_xNbS_2 ($x=1/4$ および $1/2$) についてXスバウアー効果の測定を行ない、これら化合物中の鉄、スズ原子の存在状態や格子力学的挙動についていくつかの知見が得られたので報告する。

2 測定に用いた $Fe_yS_n\%NbS_2$ および Fe_xNbS_2 は、成分元素を化学量論比に混合し真空中 $900^\circ C$ で3日間加熱後急冷したものを粉碎混合し、再び同じ温度で真空中1週間保持した後ゆっくり冷却することによって得た。化合物の同定は粉末X線回折によって行ない、Xスバウアー効果の測定は6Kから室温までの温度領域で行なった。

3 室温における ^{57}Fe のXスバウアースペクトルを図1に示す。 $Fe_{1/4}NbS_2$ 場合室温においてほぼ見られた四極分裂が観測されなかったが、線幅のひろがりには未分解の四極分裂の存在を示している。表1にこれらのスペクトルから得られたXスバウアーパラメーターの値を示す。比較のために既報³⁾の $Fe_{1/3}NbS_2$ のデータもあわせて示しておいた。

異性体シフトの値および低温において磁気的微小スペクトルが観測されたことより、層間に吸着された鉄原子はすべて2価の高スピン状態であると考えられる。異性体シフトは78~300Kの間ではほぼ直線的に変化し、その傾きは化合物間ではほとんど差がなかった。又、 $Fe_{1/3}S_n\%NbS_2$ 中の S_n 原子は異性体シフトの値から S_n^{2+} として存在していることがわかった。 $Fe_{1/2}NbS_2$ を除くと、鉄原子は NbS_2 のイオウで形成される八面体の空隙に位置している。したがって四極分裂の値が小さいのは、比較的対称性のよい八面体が形成されていることを示唆している。特に、 $Fe_{1/4}NbS_2$ の小さい四極分裂は、



かただちとみ・さとうくみこ・ひらさわやすまさ・さのひろとし

6個のイオウ原子でつくられる八面体のひずみがきわめて小さいことを示している。

$Fe_{1/2}Sn_{1/2}NbS_2$ は $Fe_{1/3}NbS_2$ 中の $1/2$ の Fe 原子が Sn 原子で置換されたものと考えられるので、 $Fe_{1/3}NbS_2$ にくらべて大きな四極分裂が観測されたのは、イオン半径の大きい Sn^{2+} が挿入されることにより、八面体のひずみ方が大きくなった

ためと考えられる。一方、 $Fe_{1/2}NbS_2$ は $FeSb_2S_4$ 型の結晶構造を有し、 $FeNb_2S_4$ と記述される。鉄原子は6個のイオウで八面体的に取り囲まれているため、異性体シフトの値は他の Fe_xNbS_2 層間化合物の場合の値に近くはっているが、四極分裂の値は大きく、イオウのつくる八面体のひずみは大きいと考えられる。

一般に無反跳分率、 f の温度依存性は、固体のデバイ近似を用いると次式のように表わされる。

$$\frac{d \ln f}{dT} = \frac{-3E_0^2}{Mc^2 k \Theta_M^2} \quad (1)$$

E_0 はマスバウアー核の遷移エネルギー、 M は振動質量、 k はボルツマン定数、 Θ_M はマスバウアー格子温度。

吸収体の厚みが薄い場合には、 $d \ln f / dT$ は観測されるスペクトルの面積強度の温度依存性 $d \ln A / dT$ で置きかえることができ、(1)式を用いて面積強度の温度依存性から、デバイ温度に相当するマスバウアー格子温度、 Θ_M を求めることができる。表1に示した Θ_M の値は $M=57$ として求めた値である。 $Fe_{1/3}NbS_2$ の場合、四極分裂の温度変化において相変化らしい現象がみられたので、低温型と高温型に分けて Θ_M が求められた。³⁾ $Fe_{1/4}NbS_2$ の値は $Fe_{1/4}TiS_2$ の値 ($\Theta_M=330K$) にほぼ等しく、ホスト化合物の違いは見られなかった。しかし、 $Fe_{1/2}NbS_2$ では $Fe_{1/2}TiS_2$ と結晶構造が異なるためか、 Θ_M の値は $273K$ と $323K$ で約 $50K$ の違いが見られた。さらに興味深いことは、 $Fe_{1/3}NbS_2$ と同形と考えられる $Fe_{1/2}Sn_{1/2}NbS_2$ では Θ_M の値は $Fe_{1/3}NbS_2$ の値にくらべて $100K$ 以上も小さくみられており、層間に挿入された Fe はイオン半径の大きい Sn^{2+} の存在によりイオウとの結合が弱められたためと考えられる。一方、 $Fe_{1/2}Sn_{1/2}NbS_2$ 中の Sn の Θ_M の値は $Fe_{1/3}NbS_2$ の値、 $\Theta_M=197K$ に近く、Fe の場合にくらべて Θ_M の減り方はきわめて少ない。このことは $Fe_{1/2}Sn_{1/2}NbS_2$ 中の Sn の結合の程度が、 $Sn_{1/3}NbS_2$ の場合とほぼ等しいことを示している。

表1 マスバウアーパラメーター

化合物	異性体シフト (mm/s)	四極分裂 (mm/s)	Θ_M (K)
$Fe_{1/4}NbS_2$	0.75	0.20	318
$Fe_{1/3}NbS_2$	0.79	0.43	{ 423 (98-200K) 362 (200-300K)
$Fe_{1/2}Sn_{1/2}NbS_2$			
(Fe)	0.81	0.61	232
(Sn)	3.65	—	178
$Fe_{1/2}NbS_2$	0.86	0.96	273

異性体シフトは鉄の場合、純鉄、スズの
場合、 $BaSnO_3$ 基準で示してある。

(1) S. S. P. Parkin and R. H. Friend, Phil. Mag., 41, 95 (1980).

(2) R. H. Herber and M. Katada, J. Solid State Chem., 27, 137 (1979).

(3) 片田元己, R. H. Herber, 第22回放射化学討論会講演要旨集, P. 92 (1978),
M. Katada and R. H. Herber, J. Solid State Chem., in press.

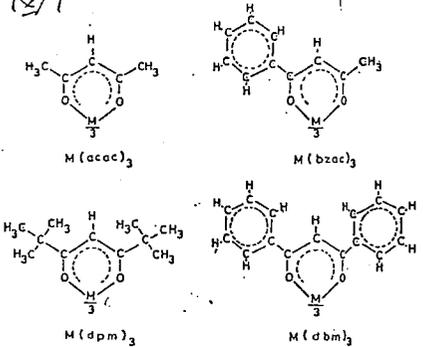
1B19

メスbauer分光法および磁化率測定による鉄(II)とコバルト(II)-βジケトナト錯体のγ線照射効果の研究

○ 酒井陽一, 遠藤和豊* 佐野博敏* (東大理, 都大理)

1 緒言, 演者らはこれまで"発光メスbauer分光法を用い, ^{57}Co 標識 Co(II) βジケトナト錯体において, ^{57}Co EC ^{57}Fe 壊変から生成する ^{57}Fe ホットアトムの状態について研究を行い報告してきた。発光メスbauerスペクトルにおける磁氣的超微細構造の出現はEC壊変の際の局所的放射線分解により配位子から生成する常磁性ラジカルと関連づけられた。¹⁾今回はEC壊変の結果との比較の目的で"鉄(II)およびコバルト(II)-βジケトナト錯体をγ線照射し, それぞれメスbauer分光法, 磁化率測定により, 生成する常磁性ラジカルについて検討した。

図1



2 方法, (2-1 試料の合成) 図1に示す4種のトリス(βジケトナト)錯体を鉄, コバルトに対し既報の方法で合成, 精製した。得られた試料は元素分析によりその純度を確認した。

(2-2 γ線照射) 試料を理研の ^{60}Co γ線線源により 1.0×10^6 ラド/時の線量率で約50日間に渡り全線量 1.0×10^9 ラド照射した。照射温度は室温, 雰囲気は空気であった。照射後はメスbauer測定あるいは磁化率測定まで試料をドライアイス中に保存した。

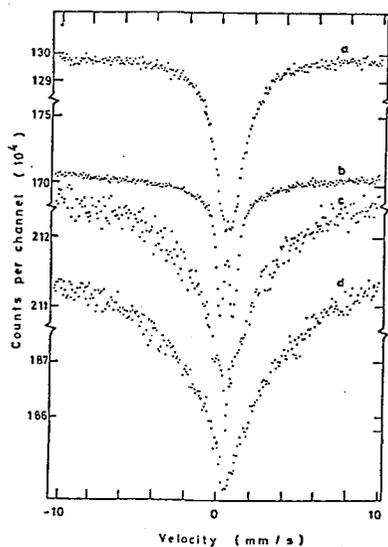
(2-3 メスbauerスペクトルの測定) γ線照射前後の鉄(II)βジケトナト錯体の吸収メスbauerスペクトルを液体窒素温度 78 K で一般的方法で測定した。測定試料は全の場合において自然鉄 8~10 mg の量になる様にした。速度基準は純鉄であった。

(2-4 磁化率の測定) γ線照射前後のコバルト(II)βジケトナト錯体の磁化率を高津社製磁気天秤を用い室温で測定した。照射前のコバルト(II)錯体は反磁性を示すが, その値を対照として照射後の質量磁化率を求めた。

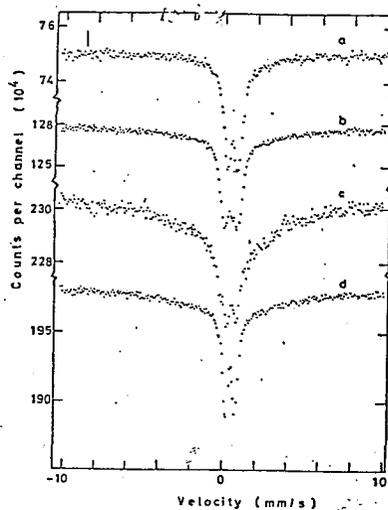
3 結果 測定した吸収メスbauerスペクトルを図2, 3に示す。図2はγ線照射前の a) Fe(acac)_3 , b) Fe(bzac)_3 , c) Fe(dbm)_3 , d) Fe(dpm)_3 のスペクトルであり, 図3はそれぞれのγ線照射後のスペクトルである。また表1はγ線照射した Co(acac)_3 , Co(dpm)_3 , Co(bzac)_3 , Co(dbm)_3 の質量磁化率を示したものである。

4 考察 メスbauerスペクトルの裾に"ウイング"として観測される磁氣的超微細構造(mhfss)は鉄(II)高スピン型化合物($S=5/2$)においてd不対電子の1内部磁場による ^{57}Fe の核レベルの分裂から生じる。しかしmhfssは99%の場合観測されはしない。なぜならばメスbauer鉄原子の電子スピンは近傍の鉄(II)化合物とのスピン-スピン相互作用により全方向にゆるやかにメスbauer核が感じる内部磁場は時間的に平均化されてしまうからである。図2における a) Fe(acac)_3 , b) Fe(bzac)_3 の吸収メスbauerスペクトルにmhfssが観測されはしないのは以上の理由からであると考えられる。ところが図2の c) Fe(dbm)_3 ,

さかいよういち えんどうがす"とよ さのひろとし



(12)2
γ線照射前
a) Fe(acac)₃
b) Fe(bzac)₃
c) Fe(dbm)₃
d) Fe(dpm)₃
(78 K)



(12)3
γ線照射後
a) Fe(acac)₃
b) Fe(bzac)₃
c) Fe(dbm)₃
d) Fe(dpm)₃
(78 K)

d) Fe(dpm)₃ においては $m_h f_s$ が観測されている。これはフェニルあるいは tert-ブチルという大きな置換基をβジケトナト配位子が有しているため鉄-鉄原子間の距離が大きくなることによりスピン-スピン相互作用が弱まり、緩和時間が遅くなるためになると考えられる。一方、γ線照射した鉄(III)錯体の吸収スペクトルであるが、照射前に Fe(dbm)₃, Fe(dpm)₃ に観測された $m_h f_s$ が激減していることが明らかである。このことはγ線照射により鉄原子の近傍に常磁性ラジカルが生成していることを予測させる。ラジカルスピンと鉄原子の電子スピンの相互作用により緩和時間が早くより $m_h f_s$ は消失する傾向にある。さらにγ線照射した Fe(dbm)₃ と Fe(dpm)₃ の両者を比較した場合、π共役系を配位子に有している Fe(dbm)₃ の方が Fe(dpm)₃ より $m_h f_s$ がやや強く残っている。この結果はγ線照射により生成する常磁性ラジカルの量が tert-ブチルの方がフェニルの場合よりも多いということにより説明される。類似の傾向はγ線照射した Co(III)錯体の磁化率測定の結果にも認められている。すなわちフェニル基を有する Co(bzac)₃, Co(dbm)₃ においてその磁化率は Co(acac)₃, Co(dpm)₃ より小さい値であり、このことはγ線照射により生成する常磁性種の量が前者の方が後者より少ないことを示している。鉄錯体、コバルト錯体のγ線照射の結果はともにも既報¹⁾の EC 壊変の結果とよい対応を示しており、EC 壊変後のプロセスが「局所的放射線分解機構」で説明できることを支持している。

Irradiated complex	Mass-magnetic susceptibility (emu/g)
Co(acac) ₃	101 × 10 ⁻⁶
Co(dpm) ₃	87.0 × 10 ⁻⁶
Co(bzac) ₃	53.7 × 10 ⁻⁶
Co(dbm) ₃	58.4 × 10 ⁻⁶

1) Y. Sakai, K. Endo, H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 1317 (1980)
遠藤 酒井 佐野 第23回放射線化学討論会(1980-10 京都)

(理研) 野崎 正 ○浅利健一

〔目的〕

高周波電界による誘電損を利用したマイクロ波加熱は、効率の良い加熱方法でその原理は分子あるいは原子が持つ電気モーメントに外部電界が作用すると平衡点を中心とする双極子の回転運動が起り、この回転振動により熱が生ずることを利用してゐる。水に吸収され易く、金属面で反射し、ガラス・磁器・テフロン等を通過するマイクロ波の特性を充分に生かす事によって入力した瞬間より加熱を開始し、且つ溶液自体を直接加熱するため燃焼加熱や電気抵抗加熱に比べ短寿命RIに關与する実験に有効と考えられる。加熱空洞部(オーブン)に穴を設けたマイクロ波加熱装置を試作し、マイクロ波加熱の種々の放射化学操作における活用法について調べる。

〔実験〕

試作したマイクロ波加熱装置は、マグネトロン・アイソレータ・導波管・オーブン・電源の各部から成る。高周波発振器であるマグネトロンは、東芝製・単相200V(50Hz)・入力電力2.7KVA(13.5A)・発振周波数2450±30MHz・発振出力1.35kW・最大陽極電流0.65Aの仕様である。本装置を用いて以下の実験を試みた。

①加熱特性テスト：高周波出力と入力電力および陽極電流との關係を、更に一定量の水の入った同一ビーカーを様々に配置し、種々の時間で加熱した際の温度上昇を測定して加熱むらさを調べた。②迅速濃縮：一定量の水溶液をマイクロ波加熱により濃縮し、要した時間と揮散量について調べ、更にガス加熱・砂浴加熱と比較をした。③微量水溶性物質の迅速蒸留：陽子照射した水は ^{16}O (β, α) ^{13}N 反応で生成した種々の化学系の ^{13}N (半減期10分)を含むが、これに TiCl_3 と NaOH を加えオーブン内に蒸留装置をセットし、マイクロ波加熱による $^{13}\text{NH}_3$ の留出と時間について調べた。④沈殿熟成： ^{14}C (半減期20分)を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸収させ $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ の沈殿熟成についてガス加熱と比較してみた。水酸化物の沈殿熟成に關しては $\text{Fe}(\text{OH})_3$ について同様な実験を行なった。

〔結果〕

①マイクロ波加熱装置の高周波出力は入力電力の約50%であり、高周波出力と陽極電流はほぼ比例していた(図1参照)。オーブン(一辺40cm)内では、中心に置いたときに最も加熱され易いが、位置による加熱むらさはそれ程顕著ではない(四隅で中心の約60%加熱される)。オーブン内における蒸留フラスコ等の支え台としては、木製ロート台が適している(但し加熱時間は10分以内が望ましい)。短時間加熱の場合発泡スチロール片も有用であつた。②濃縮に關しては異った条件で加熱した場合の水溶液の揮散量と加熱時間の關係の例を圖2に示す。ガス加熱・砂浴加熱による濃縮と比べた場合、高周波の出力条件にもよるが全般的にマイクロ波加熱の方が簡易で速いと云える。分離操作途中での溶液の濃縮や測定効率を高めるための濃縮手段として有用である。③圖3に無相体 $^{13}\text{NH}_3$

のざきただし・あさりけんいち

—留出液量—留出速度の関係を示す。2分間加熱で無担体 $^{13}\text{N H}_3$ を70%以上の収率で得られた。マイクロ波加熱では、蒸留器具の上部に水滴が付着する事が少ないので NH_3 のような水に吸収され易い物質の蒸留に適している。

④ BaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿熟成については、ガス加熱に比べマイクロ波加熱の方が溶液の煮沸するのが速く、しかも入力電力をコントロールする事により突沸も防げる。特に炭酸塩の場合はガス加熱と異なり CO_2 ガスの混入を避ける事ができる。又ポリエチレン等の容器中で加熱できるのでふつ化水素酸溶液の加熱も可能である。熟成された沈殿は定性的であるが粒子の状態が大きかった。しかしろ過における時間的な差は認められなかった。

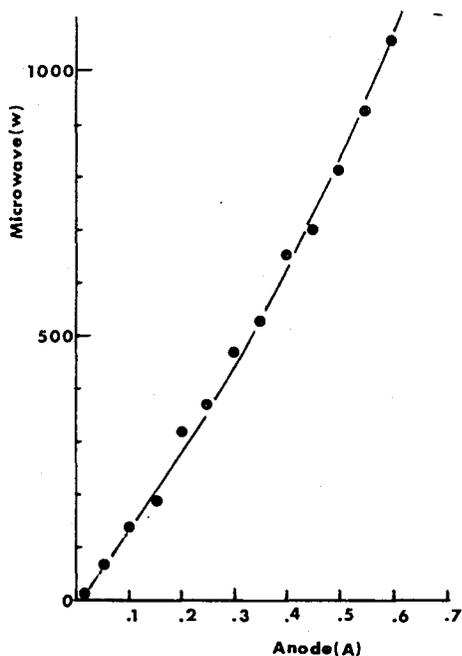


図1 高周波出力と陽極電流の関係

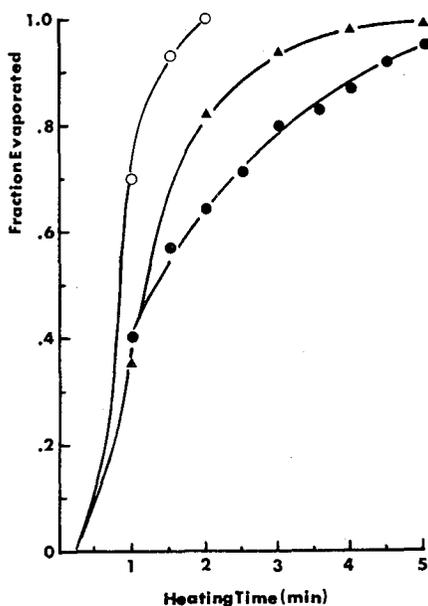


図2 水溶液濃縮

- : 450 W, 水 10 ml
- ▲ : 750 W, 水 10 ml
- : 450 W, conc HCl (1滴)
水 10 ml

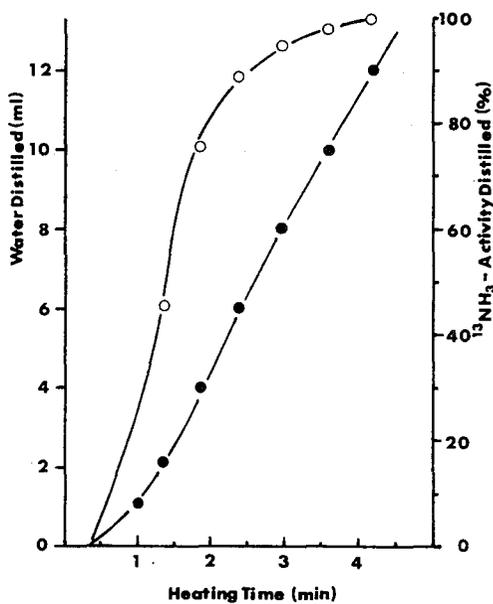


図3 $^{13}\text{N H}_3$ 蒸留

- Total volume : 25 ml
- : $^{13}\text{N H}_3$ Activity Distilled
 - : Water Distilled

1C02 ガスラジオクロマトグラフィーによるアスタチンの沸点の推定

(阪大理) 音在清輝 ○高橋成人 常吉俊宏 山本正弘

緒言

ハロゲン族の最重元素であるアスタチンの化学的性質については1940年にこの元素が初めてCORSON等により人工的に製造されて以来数々の報告がなされている。しかしながらこの元素の沸点に関する詳しい実験の報告は見当たらない。他のハロゲンの沸点からの外挿による推定は筆者、その他の人により行なわれている。

一般にガスクロマトグラフィーにおける保持容量と試料の沸点との間には密接な関係があることはよく知られている。この関係は筆者等により保持容量における段理論、溶液の正則溶液理論、その他の経験則等を用いて半経験的に求められ、アスタチンを除くハロゲンで実験的に確かめられている。

そこで筆者等はガスラジオクロマトグラフ装置を製作し、アスタチンの保持容量を測定し、保持容量と沸点との関係式より沸点を求めた。

実験

実験に使用したガスラジオクロマトグラフィーのブロック図を図1に示す。この装置はガスクロマト部分にBendix社のシリーズ220を使用し、恒温槽内にガスフロータイプの比例計数管を新しく取り付け付けた。比例計数管は容積20 mlのステンレスの円筒に直径0.1 mmのタングステン線をアノードとして張ったものである。又この検出器は試料による汚染の除去が容易に行なえる構造にした。カラムは充填剤の溶媒にsilicon OV-17を使用した4 mのものを使った。ガスクロのキャリアガスはヘリウムを使い検出器の前部でプロパンガスを混入させた。これらのガスの流量はフローメーターと石けん膜流量計で読み取った。

実験に使ったアスタチンは阪大原子核施設サイクロトロンで $^{209}\text{Bi}(\text{}^3\text{He}, 3n)^{209}\text{At}$ 反応により製造した。この時のターゲットは15 μm アルミニウム上にビスマスを20 μm 蒸着したものであった。照射時の ^3He イオンのエネルギーは28 MeVであった。

照射終了後30分経過してターゲットをアルミ

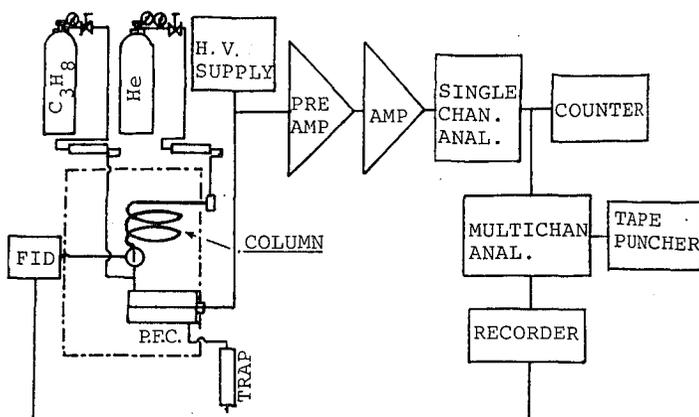


図1 ガスラジオクロマトグラフィーのブロック図

おとぎいきよてる たかはしなると つねよしとしひろ やまもとまさひろ

ニウムのバッキングごと硝酸に溶解した。この水溶液からアスタチンをベンゼンで抽出した。この時硝酸は数 ml、ベンゼンは約 5 ml 使用し、アスタチンを抽出した後ベンゼンを 0.5 ml 以下に濃縮した。

ガスラジオクロマトグラフ装置が安定した後上記ベンゼン溶液を 2 μl、マイクロシリンジで取りガスラジオクロマトグラフィーにかけた。この時の恒温槽内の温度は 200 °C、ヘリウムの流量は 35 ml/min、プロパンの流量は 5 ml/min であり、比例計数管の印加電圧は 1.8 kV であった。

結果と考察

図 2 に得られたアスタチンのラジオクロマトグラムを示す。ピーク位置よりアスタチンのみかけの保持容量を求め、さらにカラムの死容積を差し引き、カラムの両端の圧力差に対する補正を行なった。こうしてアスタチンの真の保持容量として $V_R = 108$ ml を得た。一ガスクロマトグラフィーにおける保持容量と試料の沸点との関係は次のように表わすことができる。

$$\ln V_R = \ln ZRTN\theta + \{Z(1+hr)\epsilon - r\} + \{1-Z(1+h)\epsilon\}r(T_b/T) \quad (1)$$

上式で Z は試料の沸点とカラムの温度の関数で圧縮因子、 R は気体定数、 T はカラムの温度、 T_b は試料の沸点、 N はカラム中の溶媒のモル数、 θ は無限希釈での溶質の活量係数と実際の溶液中での活量係数の比で表わせる定数、 h と r は試料の沸点とカラム温度の関数で表わせるパラメーター

そして ϵ は溶質と溶媒との異質性を表わすパラメーターである。ここで N と ϵ があらかじめ知られていれば保持容量の値を実験的に求めることにより (1) 式を使ってその沸点を求めることができる。 N と ϵ はヨウ素を使って実験的に求め、アスタチンのガスラジオクロマトグラムより得た V_R よりフィッティングによりその沸点として 528 K を得た。さらにこの沸点について詳しい考察を行なう。

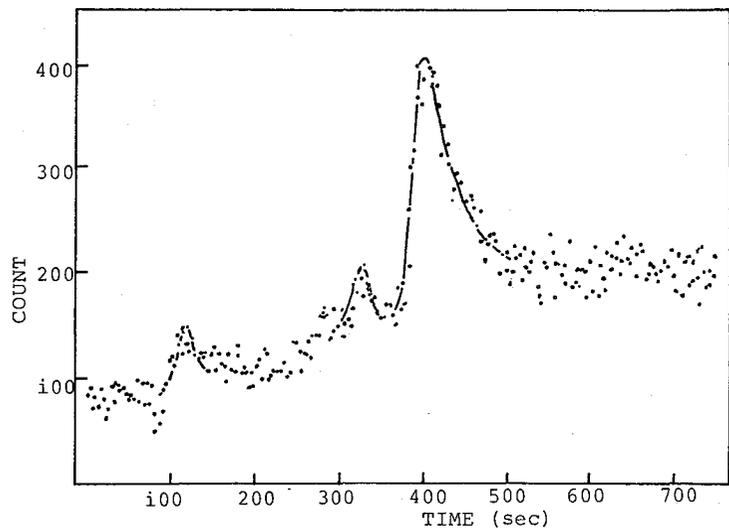


図 2 アスタチンのラジオクロマトグラム

文献

- 1) K. OTOZAI and I. TOHYAMA, Z. Anal. Chem. 279, 195 (1976)

メチル化反応によるオンライン迅速化学分離

(阪大理学部)

音在清輝 常吉俊宏 ◯ 山本正弘 高橋成人

(緒言) 短寿命核種の研究を行なうに際して、核反応生成物を低バックグラウンドの測定系に迅速に移送し、かつ、他の放射性核種と分離することは重要な課題である。この問題に対し我々は、オンラインでの連続ガスクロマトグラフィーを開発しつゝある。連続ガスクロマトグラフィーについては、設計製作を終わり、現在性能を検査している段階である。この連続ガスクロマトグラフィーを核反応生成物の分離に利用するため、核反応生成物のガス化を試みた。今回はその予備実験として、 α 崩壊反応核のメチル化について報告し、 M^+ メチルラジカルとの反応によるメチル化合物の生成、およびその真空中での移送が明らかになった。

今回はこれをオンラインの核反応反応核に適用し、メチル化合物の化学的性質を利用した分離を行なった。

メチル金属化合物は、一般に沸点が低く、多くのものは生成エンタルピーが正で、熱化学的に不安定な化合物である。しかしながら、熱的安定性を支配するのは活性化エネルギーであり、これが大きいと熱化学的に不安定な物質も単離可能である。特に、遷移金属のメチル化合物は、熱的に不安定なものが多く、その分解温度も物質によってかなり異なっている。それゆえ、核反応生成物をメチル化し、その分解温度をうまく利用することによって、連続ガスクロマトグラフィーのような分離装置を使わずとも、核反応生成物の化学的な分離が可能な元素が存在する。

本実験では、そのような元素として、ニッケル・銅・亜鉛を選んだ。Niについては、メチル化合物はいまだ単離されておらず、Cuは、モノメチル化物が元素温度で確認されてはいるが、室温で爆発的に分解してしまう不安定な化合物である。ところが、ジメチル亜鉛は、沸点46℃の極めて安定な化合物で、分解温度は500~600℃である。そこでNiをターゲットとして ^3He イオンで照射し、反応反応もしくは表面に存在する核反応生成物をメチルラジカルと反応させ真空中を測定系まで室温で移送すると亜鉛の同位体だけが検出されることが期待される。

(実験) 実験装置の概略を図1に示す。ターゲットは30 μm 厚のNiホイルを用いた。メチルラジカルはアセトンの光分解又は熱分解で生成

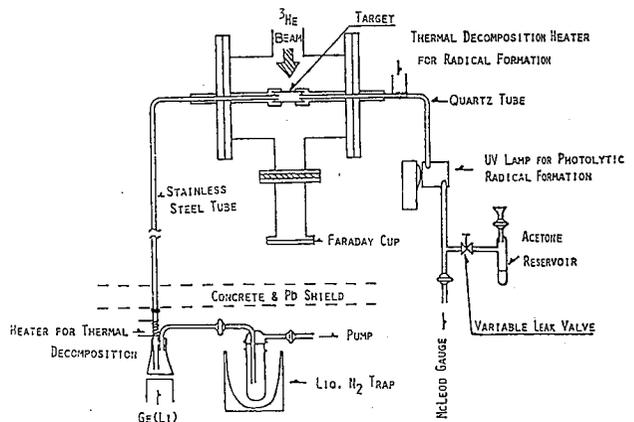


図1. オンラインメチル化装置

おとぞいそよてる つねよしとしひろ やまもとまさひろ たかはしなると

させた。アセトンの気圧は2~3 Torrに調整した。メチル化合物は、内径4mmのステンレス管中を約50 cm厚のコンクリートシールドの外へ導かれ、約20 cm厚の銅の内張りを通した鉛ブロックでシールドしたγ線測定用のセルに運ばれる。このセルの直前には、石英管の外側にヒーターを巻き、ジメチル亜鉛の分解を行なってセル中に沈着させるようにした。その後方には、液体窒素のトラップがあり、この中のアセトン溶液を、照射終了後にγ線測定した。ターゲットからγ線測定用のセルまでは約3mで、輸送にかかる時間は、およそ0.2秒である。

照射は、大阪大学原子核施設サイクロロンからの ^3He ビームで行ない、ビームのエネルギーは、ターゲットのメチル化ライン域で17.4 MeVである。メチルラジカルは、熱分解により生成し、γ線測定セルの前のヒーターは約600℃に加熱した。これは、ジメチル亜鉛を分解するのに十分な温度である。

(結果と考察) 図2は、この時に得られたスペクトルである。このスペクトルからは、475keVの ^{67}Zn と597keVの ^{65}Zn の崩壊γ線が見える。一方、30μmのNiホイルを、18.7MeVの ^3He イオンで照射しながら、ターゲットのすぐそばで測定したγ線スペクトルを図3に示す。こちらにも上記の475keVのγ線が見え、これは ^{60}Cu の励起状態からのγ線と思われる。ところが、597keVのγ線は見あらず、また、図3では検出された他の銅の同位体のインビームγ線は、図2にはあられていない。それゆえ、メチル化により、亜鉛だけが選択的に移送されたと考えられる。

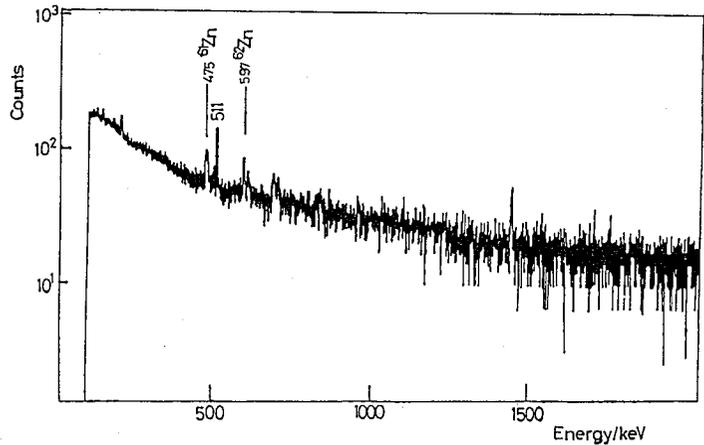


図2. オンラインメチル化反応によるγ線スペクトル

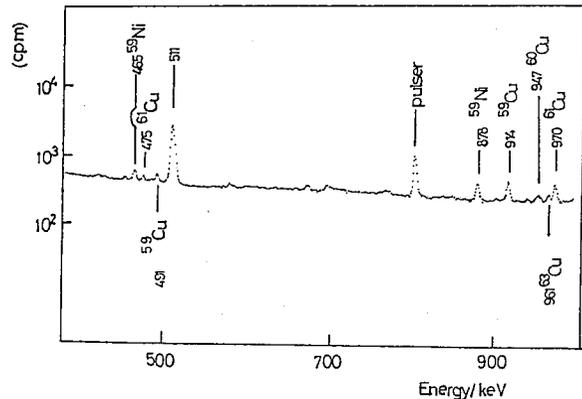


図3. Niに18.7MeV- ^3He を照射した時のインビームのγ線スペクトル

1) 常吉, 高橋, 山本, 音住; 第23回放射化学討論会, 1C06 (1979).

(東北大 理・核理研) ○大森 巍 八木 益男

1. 緒言

核医学の分野で、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 標識化合物は広く用いられているが¹⁾、その化学的性質がまだ十分検討されていないものもある。一方錯塩化等でもTc化合物の化学的性質は興味をそそいでおり、近年種々の化合物が合成されているが、Tc- β -ジケトンおよびアミノポリカルボン酸錯体に関する知見は乏しい。これらのTc錯体を合成し、その化学的性質を研究するために、Tcのトレーサーとして半減期が手頃な ^{96}Tc ($T_{1/2}=4.35$ 日) を、 $^{93}\text{Nb}(\alpha, n)^{96}\text{Tc}$ 反応で製造することを先ず検討した。さらに ^{96}Tc 標識錯体を合成するための出発物質である $^{96}\text{TcO}_4^-$ を調製する過程で、無担体 $^{96}\text{TcO}_4^-$ がテトラフェニルアルソニウム過塩素酸塩($\text{C}_4\text{As}(\text{ClO}_4)$) が沈殿する際に共沈する現象を見出したので、その共沈条件を詳細に検討した。

2. 実験

a) ^{96}Tc の製造 ターゲットには金属ニオブ (8.6 mg/cm^2) を用いた。なお ^{111}In 標識化合物を合成するための ^{111}In を $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ 反応で製造するために銀 (106 mg/cm^2) およびニオブ箔をAl箔ではさんだ stacked foils を作った。東北大学 AVF サイクロトロンにより 35 MeV α 粒子を 2 時間 (平均 $5\mu\text{A}$) 照射した。ニオブ箔上での α 粒子の平均エネルギーは、 18.1 MeV である。

b) $^{96}\text{TcO}_4^-$ の調製 短寿命放射性同位体を壊変させるために、照射後 2-3 日放置してから、ターゲットを濃硝酸 (0.5 ml) および 48% フッ化水素酸 (0.3 ml) を加えて溶解した。Tc を Nb から分離するために、6N NaOH を加えて Nb を水酸化物として沈殿させた。口液を陰イオン交換樹脂柱 (Dowex 1-X8, OH 形, $100\sim 200$ メッシュ, $8\phi \times 30\text{ mm}$) に通して、 TcO_4^- を樹脂に吸着させ、他の ^{96}Tc のフラクションおよび F⁻ を 0.1N NaOH で溶離させる。この操作で F⁻ が完全に除かれることは、 ^{18}F をトレーサーに用いて確認した。 $^{96}\text{TcO}_4^-$ の溶離は、2N HClO₄ または 2M NaClO₄ 25 ml を用いて行ない、無担体 $^{96}\text{TcO}_4^-$ 溶液を調製した。

c) $^{96}\text{TcO}_4^-$ のテトラフェニルアルソニウム過塩素酸塩への共沈 $^{96}\text{TcO}_4^-$ 過塩素酸塩水溶液に、ドータイトテトラフェニルアルソニウム塩化物 (TPAC) 水溶液を加えて、過塩素酸塩の沈殿を作り、 $^{96}\text{TcO}_4^-$ を共沈させた。沈殿を一定温度で、1 時間放置後口過した。口液と沈殿の放射能を測定して、 $^{96}\text{TcO}_4^-$ の共沈収率を求めた。

d) 放射能測定 Ge(Li) 検出器を接続した TN-4000 データ処理装置および井戸型 NaI(Tl) を接続したシングルチャンネル γ 線スペクトロメータを用いて、 ^{96}Tc の γ 線を測定した。

1). W.C. Eckelman, S.M. Levenson, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 28, 67 (1977).

おもしろい かし・ やぎ ますお

3. 結果および考察

i) ^{96}Tc の生成率

$^{93}\text{Nb}(\alpha, n)^{96}\text{Tc}$ 反応による ^{96}Tc の生成率を求めるために、金属ニオブ箔 (8.6 mg/cm^2) 3枚をAl箔にはさんで stacked foils を作り、24 MeV α 粒子で1時間 ($1 \mu\text{A}$) 照射した。線スペクトロメトリにより ^{96}Tc および $(\alpha, 2n)$ 反応で生成した $^{95\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 61.2 \text{ B}$), ^{95}Tc ($T_{1/2} = 20 \text{ 時間}$) の生成率を求めた。照射終了直後の生成率を表1に示す。短寿命RIを壊変させれば、妨害核種の影響はみられない。 ^{96}Tc はトレーサーとして十分使用できることがわかった。

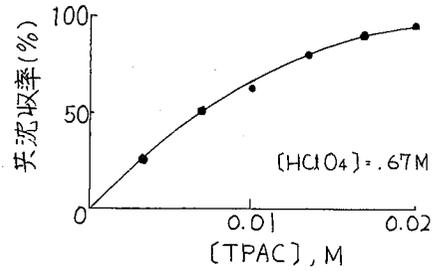
表1. 生成率 ($\mu\text{Ci}/(\text{mg/cm}^2)/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$)

E_α (MeV)	$^{96}\text{Tc}^*$	^{95}Tc	$^{95\text{m}}\text{Tc}$
19.7	.51	3.9	.019
17.7	.81	1.8	.014
15.6	.86	.13	—

* $^{96\text{m}}\text{Tc}$ の壊変の寄与を含む

ii) $^{96}\text{TcO}_4^-$ の $\Phi_4\text{AsClO}_4\text{H}$ の共沈

$^{96}\text{TcO}_4^-$ の共沈収率は、図1に示されるように TPAC の濃度に影響される。しかし沈殿の放置時間を、沈殿生成直後から2時間にかけて変化させても、共沈収率は一定である。また沈殿生成時の水素イオン濃度も1MからpH12の間で共沈収率に影響しない。図1に示される関係を定量的に説明するために、(1)式で表わされる平衡を仮定する。



$\Phi_4\text{AsClO}_4 + \text{TcO}_4^- \rightleftharpoons \Phi_4\text{AsTcO}_4 + \text{ClO}_4^-$ (1)
 ここで $[\text{TcO}_4^-] \ll [\text{TPAC}]$ であり、TPAC は ClO_4^- により定量的に沈殿する²⁾ から、

$$\frac{[\Phi_4\text{AsTcO}_4]_p}{[\text{TcO}_4^-]_s} = K \cdot \frac{[\Phi_4\text{AsClO}_4]_p}{[\text{ClO}_4^-]_s} \quad (2)$$

において、 $\log([\Phi_4\text{AsTcO}_4]_p/[\text{TcO}_4^-]_s)$ を $\log([\Phi_4\text{AsClO}_4]_p/[\text{ClO}_4^-]_s)$ に対してプロットすれば勾配1の直線になり、切片から平衡定数Kが求められる筈である。25°Cにおける結果を図2に示す。

10°Cおよび40°Cにおいても同様に勾配1の直線が得られた。平衡定数Kは、2.6 (10°C), 3.3 (25°C) および 4.0 (40°C) と求められる。温度が高くなるにつれて、 TcO_4^- は $\Phi_4\text{AsClO}_4$ に共沈し易くなる。

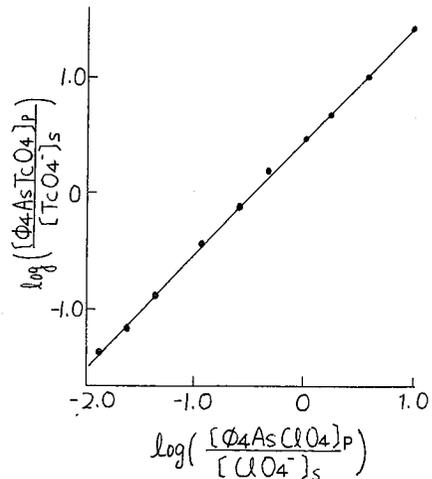


図2. $\log\left(\frac{[\Phi_4\text{AsTcO}_4]_p}{[\text{TcO}_4^-]_s}\right)$ vs. $\log\left(\frac{[\Phi_4\text{AsClO}_4]_p}{[\text{ClO}_4^-]_s}\right)$

2) 大久保, 青木, 幸函, 日化, 89, 432 (1968).

(静岡大理) 坂多江一、八郎 菅沼英夫 ○山岡聖典

〔目的〕の昨今、代替エネルギーとして核エネルギーがブローアップされてきている一方、RIトレーサーによる研究も一般的となり、両者は、質量共に増大の傾向にある。それとともに、これを取扱う原子力発電所再処理施設また大学、研究所、病院等からの放射性廃液の処理が重要かつ緊急の問題となっている。そこで、一般廃水に対して実用化されているフエライト共沈法を放射性廃液の処理に応用し、どの程度有効かを、前回に引き続き、さらに検討したので報告する。以下の諸点は、前回及び今回の検討課題である。(前回に関しては、参考にされた。) (前回)フエライトに関して、(i)最適生成条件 (ii)化学的安定性各濃度の硫酸に対する再溶解性 (iii)生成時の共存物質による影響(酸として塩酸、有機溶媒としてエタノール及びイソトンによる検討)及び (iv)本法による実際のRI捕集

〔今回〕(i)ほぼ等量の Fe^{2+} を混合して、直接フエライトを生成させることで、酸化時間の短縮を検討した。併せて、 Fe^{2+} と酸化時間の各々の組合せによる回収率を求めた。(ii)各時間毎、一定濃度の硫酸を再溶解させて、フエライトの化学的安定性を検討した。(iii)エマルジョン生成による CCl_4 中のRI捕集に関して検討した。(iv)処理剤としては、実用的な硫酸第一鉄より、モル塩の方が、若干だが良い回収率を与えた。そこで、pH調整を従来の $NaOH$ に代えて、 NH_4OH で検討した。

〔理論〕のフエライト共沈法は、重金属塩を含む水溶液に $FeSO_4$ を添加し、加熱し、 $NaOH$ により、アルカリ性とし、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。

○本法をとりあげた理由としては、①原子価を中心にして1~6の約40種の金属イオンが捕集可能でRI実験の多様性等から、その廃棄RIの一括処理が望める。②沈殿性が良く高濃度である。また強磁性である為、磁石による分離除去が可能である。③物理的、化学的影響に対して安定である。④処理剤の鉄化合物は産業廃棄物に近い形で、しかも多量に存在するので、廃棄物の有効利用が望める、などがある。

〔実験〕先の〔目的〕(今回) (i)~(iv)を掲げた実験を全てピーカーテストで進めた。(i)酸化時間短縮…鉄濃度、 $NaOH$ 添加によるpH値、生成温度は、従来の値を採用し、 Fe^{2+} と酸化時間をグラフに示すように組合せて、各々の回収率を求めた。(ii)0.1N H_2SO_4 をフエライトに一定量添加し、10、20、…、60分の各時間、攪拌して再溶解の程度を調べた。(iii) CCl_4 中のRI捕集…乳化剤の選出、最高回収率の望めるエマルジョンの最適生成条件の検討。(iv)従来の手順の中で、5N $NaOH$ に代えて、 NH_4OH を用いてアルカリ性の調整をし、回収率を求めた。

〔結果〕のフエライト生成の最適条件は既に確認されている値とほぼ同様の結果を得たので、PROC.IIIに示すような実験操作を決定した。ここで注意したい点は、従来のPROC.IIにおいては、pH調整後加熱しているが、理論説明道から考察し、今回のPROC.IIのようにその順番を入れ替える方がより高い回収率が得られることである。次にグラフから、PROC.IIを採用すると、 Fe^{2+} と酸化時間30分程度の酸化と100%の回収率が得られることがわかった。

はたえいっほろり・すがぬまかとお・やまおかきよのり

○実験(ii)の結果(Table),50分以降で微量の再溶解を知るに過ぎなかった。つまり少な、しかもふ
 N程度の強酸(pH)までなら再溶解の心配がない。しかも自然環境においてそれ以上の強酸に
 さらされることは珍しい事を考えると、前回と同様フェライトは化学的に安定だと言える。
 ○実験(iii),(iv)に関しては検討中である。
 ○今後は本法による深層のRI捕集の拡充を中心に展開していく予定である。

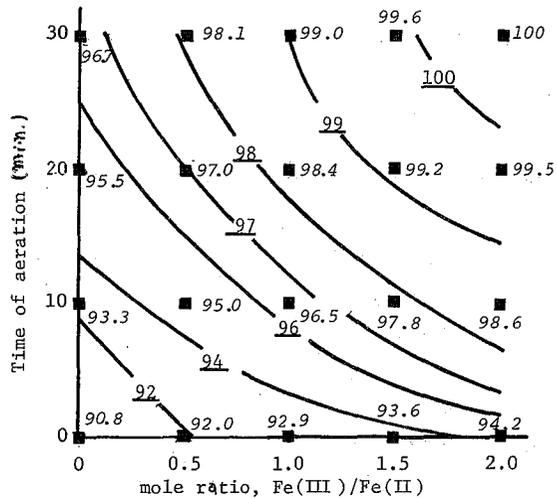
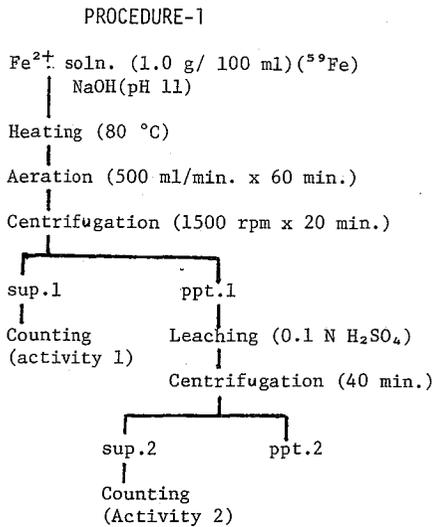


Fig.1 The dependence on the time of aeration in varying mole ratio of Fe(III)/Fe(II), [Fe(II)] = [Fe(III)] = 1.0 g/100 ml, mixing at 80 °C, pH=11 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-NH₄Fe(SO₄)₂

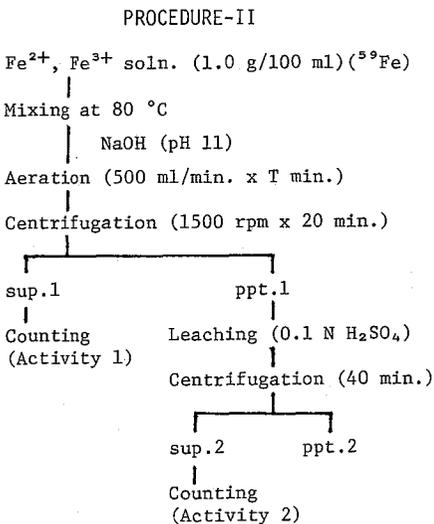


Table 1 Dissolution of ferrite by 0.1 N H₂SO₄ solution.

Stirring time (min.)	10	20	30	40	50	60
Dissolution (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5

1C06 無機イオン交換体によるフッ素の化学分離法

(電電公社茨城研究所) ○鹿野弘二, 工藤 冽, 小林健二
米沢洋樹

1 緒言

${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha){}^9\text{O}(\text{T}, \text{n}){}^{18}\text{F}$ からなる二次的核反応により酸素を高感度に定量するには、 ${}^{18}\text{F}$ の化学分離が不可欠である。また、 ${}^{18}\text{F}$ は半減期が110分と短く、迅速な化学分離が必要となる。本研究では、 ${}^{18}\text{F}$ をトレーサに用い、種々の無機イオン交換体によるフッ素の分離について検討し、最適分離条件を見出した。

2 実験

① ${}^{18}\text{F}$ トレーサ: ${}^{18}\text{F}$ は Li_2CO_3 20mg を原研原子炉で1~5分間照射して得た。

② 無機イオン交換体: 無機イオン交換体は金属酸化物の粉末であり、市販特級試薬9種類と $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ より調製した SnO_2 を使用した。

③ カラム: 図-1 に使用したカラムを示す。底にピンホールのおいたポリエチレンに石英ウールと無機イオン交換体を充填し、これをポリプロピレン製の駒込ビペット(容量10ml)に詰めた。カラムは使用する前に、流出溶液と同じ酸性度の酸で処理した。

④ 操作: 照射した Li_2CO_3 を酸で溶解し、これに担体として NaF 溶液を加え、必要な酸性度の溶液に調製した。この溶液をカラムに通して、フッ素を吸着させる。流速は $2\text{ml}/\text{min}$ とし、必要に応じてアスピレータで吸引した。

⑤ 放射能測定: 放射能はカラムからポリエチレンの袋を抜き取り、これを測定用試料ビンに入れて、 ${}^{18}\text{F}$ $E_\gamma = 0.511\text{ MeV}$ により測定した。

3 結果

表-1 に種々の無機イオン交換体によるフッ素の吸着率を示す。表より、カラムへのフッ素の吸着率は調製した SnO_2 がもっとも高く、以下活性アルミナ(クロマト用)、市販 SnO_2 の順であった。そこで調製した SnO_2 を用い、酸の種類と酸性度、 SnO_2 の粒径と充填量およびフッ素担体量について検討した。

図-2 に酸の種類および酸性度とフッ素の吸着率との関係を示す。図-2 より HNO_3 酸性の場合、広い範囲で100%の吸着率が得られた。

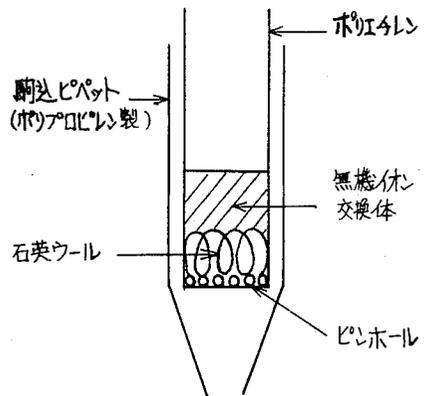


図-1 カラム

表-1 種々の無機イオン交換体によるフッ素の吸着

交換体	吸着率(%)	酸	酸性度
SnO_2 *	102.0	HNO_3	1M
活性アルミナ	98.4	HCl	pH 5.2
SnO_2	47.9	HNO_3	2.75M
ZrO_2	26.5	HCl	pH 4.8
TiO_2	13.9	HNO_3	1M
Sb_2O_5	10.1	HCl	6M
Pb_2O_4	2.90	HNO_3	1M
MnO_2	2.15	HNO_3	1M
PbO_2	0.87	HNO_3	1M
Cr_2O_3	0.75	HNO_3	1M

* $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ より調製

しがこのうじ、くどうきよし、こばやしけんじ、よねざわひろき。

表-2 に SnO_2 の粒径とフッ素の吸着率との関係を示す。表より 80-200 mesh の SnO_2 を用いた場合に高い吸着率を示し、200 mesh 以上で吸着率が低下している。そこで流速を調節する容易さより、80-150 mesh の SnO_2 を用いた。

図-3 に SnO_2 充填量およびフッ素の吸着率の関係を示す。充填量が 2g 以上で吸着率が 100% を示した。

次に担体量および吸着したフッ素量(吸着率より算出)の関係について検討した。結果は図-4 のとおりである。担体量が 1mg 以下の場合に吸着率が 100% を示すことがわかった。

さらに、共存元素の影響、フッ素の脱着、 SnF_6^{2-} の吸着と脱着についても検討した。これら 5 の結果を報告する。

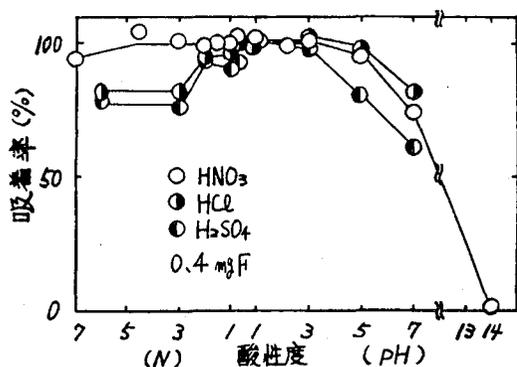


図-2 酸と酸性度の影響

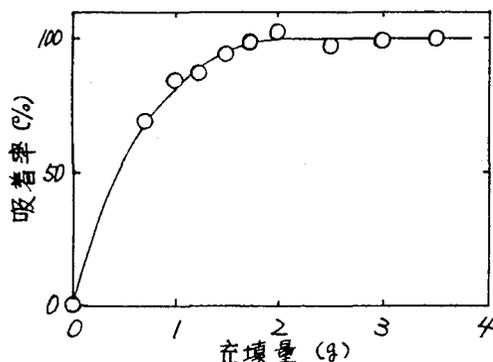


図-3 充填量の影響

表-2 粒径の影響

粒径(mesh)	吸着率(%)
32-80	96.7
80-150	102.0
150-200	102.9
200-325	88.5
325-	81.8

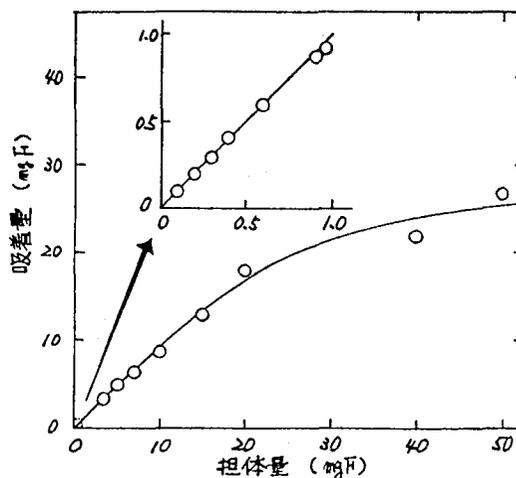


図-4 担体量の影響

1C07 微量水銀捕集剤としてのバソクプロインスルホン酸樹脂

(群馬大・工) 赤岩英夫、川本 博、小倉和子

1. 緒言

演者らは、天然水中の微量親銅元素を中性子放射化分析により定量するための予備濃縮剤として chelating agent - loaded resin を開発し、種々の検討を行ってきた¹⁾。今回はキレート剤として、銅(I)の特異的比色試薬であるバソクプロインスルホン酸を選び、これを陰イオン交換樹脂に保持させたバソクプロインスルホン酸樹脂(BCS樹脂)を調製し、親銅元素捕集剤としての検討を行った。この結果、カラム法を用い、pH:1の条件で試料水を処理すれば、水銀のみが選択的に捕集されることがわかったので本樹脂による予備濃縮を併用して、天然水試料中の極微量水銀を中性子放射化分析により定量した。

2. BCS樹脂の性質

OH型に変換した陰イオン交換樹脂にBCSを適量加え数時間攪拌し、BCS樹脂を調製した。ここで、陰イオン交換樹脂には、BCSの吸着速度が最も大きいダウエックス1-X4(100~200メッシュ)を用いた。このようにして調製したBCS樹脂1.0gをカラムにつめ、pHを調節した水銀(IまたはII)、銅(IまたはII)、亜鉛(II)、カドミウム(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、鉄(III)、各々10ppm溶液100cm³を自然流下速度でカラム(7mmφ×35mmH)に通した。流出液中の金属イオン量を水銀についてはジチゾン法、他の金属については原子吸光分析法により求め吸着曲線を作成した。BCS樹脂と水銀の反応について、²⁰³Hgのトレーサーを用い、樹脂量を変化させたときの水銀の吸着率を求めた結果より、樹脂中でのBCSと水銀との組成比を求めた。また、BCS樹脂に水銀10μg(²⁰³Hgを含む)を保持させて、一定期間毎に樹脂の放射能を測定し、樹脂からの水銀の揮散の有無を検討した。

3. 中性子放射化分析

採水した渡良瀬川河水試料に硝酸を加えpH:1とし、直ちにろ過した。この1~2dm³をBCS樹脂カラムに流し、蒸留水で洗浄した。処理した樹脂を乾燥後、ポリエチレン容器に封入し、照射試料とした。水銀(II)10μgを含む溶液10cm³をBCS樹脂カラムに流し、同様に処理してモニターとした。試料とモニターを原研JRR-3気送管(中性子束:2×10¹³n·cm⁻²·sec⁻¹)で60分間照射し、約15日間冷却後、²⁰³Hgの279keVのピークを用いて水銀の定量を行った。

4. 結果と考察

ダウエックス1-X4のBCSに対する交換容量を求めた結果、約4×10⁻⁴mol·g⁻¹resinの値に漸近した。この値はダウエックス1-X4の塩化物イオンに対する総交換容量の値と比較すると小さくBCSは樹脂の交換座をうめつくしてはいない。これはキレート剤がかさ高く、また、スルホン基を2つ有しているため立体障害によって定量的交換がおこりにくいものと考えられる。

カラム法を用いた場合のBCS樹脂に対する親銅元素の吸着曲線をFig. 1に示す。この

あかいわひでお・かわもとひろし・おぐらかずこ

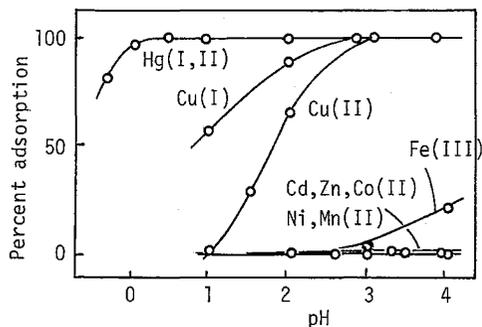


Fig. 1 Adsorption curves

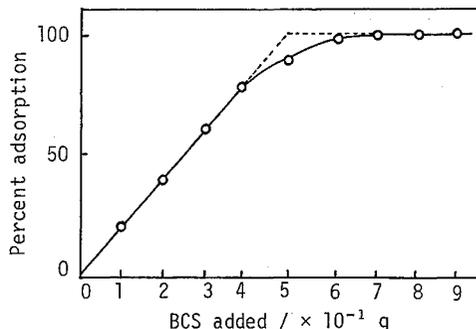


Fig. 2 Molar ratio of BCS to Hg(II)

図より、銅よりもさらに低 pH 領域 ($0.5 < \text{pH} < 1.0$) で水銀が BCS 樹脂に吸着していることがわかる。このことから、本樹脂を用いて還元剤を加えずに pH:1 の条件で試料を処理すれば、水銀を選択的に捕集でき、さらに中性子放射化分析法を用いて定量できる可能性がある。そこで本実験では対象金属として水銀のみを取り上げた。

水銀の捕集にさきたち樹脂中での BCS と水銀との組成比を求めた結果を Fig. 2 に示す。一定の計数率を与える部分を外挿して得られる屈曲点の値から、水銀(II)と BCS とは 1:1 のモル比で反応していることがわかる。

水銀を中性子放射化分析により定量する場合に、照射直後、 ^{197}Hg ($T_{1/2} = 65 \text{ h}$) のピークを用いて定量することも可能であるが、本法では樹脂中に含まれる ^{82}Br や ^{24}Na などによりバックグラウンドが高められるため正確な定量ができない。そのため約 15 日間冷却し、短半減期核種の減衰を待って、 ^{203}Hg ($T_{1/2} = 46 \text{ d}$) の 279 keV のピークを用いて定量を行った。しかし、このように放射化後定量するまでに長期間を要する場合に、試料からの水銀の揮散が問題になる。そこで ^{203}Hg トレーサーを用いて検討したところ、BCS 樹脂に捕集させた水銀は揮散することなく樹脂中に安定に保たれていることを確認した。

渡良瀬川原橋付近で採取した河川水試料について、本法を適用して得られた水銀の定量結果を Table 1 に示す。ここで、pH を 1 にするために試料に加えた重金属定量用の硝酸中にも、同程度の水銀が含まれることがわかったので、その値を差し引いた値を表に示した。5 回の平均値で、 $21 \pm 3 \text{ ppt}$ という値が得られた。通常の河川水中の水銀含量は 0.1 ppb 以下といわれていることや、放射化分析の精度をも考慮すれば、満足すべき結果といえることができる。

Table 1. Analytical results

Sample No.	Sample taken cm^3	Hg found ppt
1	1,000	24 ± 7
2	"	18 ± 6
3	"	23 ± 6
4	1,500	18 ± 6
5	2,000	22 ± 5
average		21 ± 3

1) H. Akaiwa, H. Kawamoto, N. Nakata, Y. Ozeki: Chem. Lett. 1049 (1975) ほか

1C08 図-1 "(TPAC)·XAD-2"への放射性核種の吸着

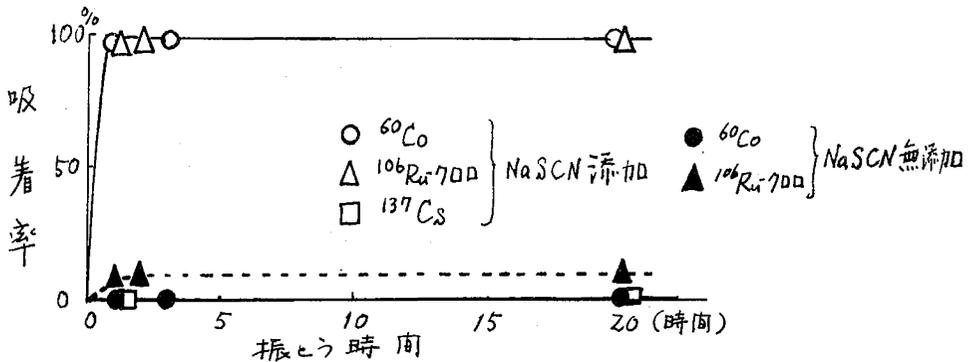
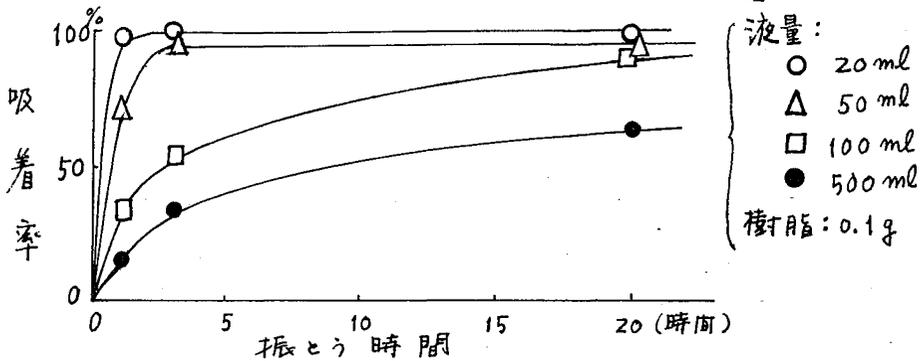


図-2 海水中の ^{60}Co の"(TPAC)·XAD-2"への吸着



安定コバルトおよび安定ルテニウムを用いた時、樹脂相の色はそれぞれ明青色、紫色を呈する。これをクロロホルムで処理した時のクロロホルム相の吸収スペクトルは、コバルトの場合620nmに吸収極大が認められ文献記載のチオシアン酸コバルト・TPAC錯体の値と一致する。⁴⁾

これらの結果は先に報告したチオシアン酸アンモニウム、TPAC共存下でのXAD-2への ^{60}Co の吸着挙動と同一であり、コバルトは水に難溶性の $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ を生成して樹脂に吸着しているものと考えられる。ルテニウムに関して同様の傾向で吸着しているものと考えられる。

本実験では、"(TPAC)·XAD-2"の作成について検討すると共にチオシアン酸ナトリウムを錯化剤として用いた時の放射性核種の吸着挙動をしらべ、放射化学分析への利用の可能性を検討した。

また、TPAC以外の陰イオン沈殿用試薬のいくつかについても検討を加えた。

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, 177 (1979).
- 3). 渡利, 今井, 伊沢, 若島: 保健物理 15, 125 (1980).
- 4). H. E. Affsprung, et al.: Anal. Chem., 23, 1680 (1951).

巨大網状構造樹脂による放射化学的利用(第14報)
"TPAC付加樹脂"の作成と利用
(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

^{60}Co , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{54}Mn 等はオキシソ、ジチゾン、 α -ニトロ β -ナフトール等の有機試薬が共存するとMR型の非イオン性吸着樹脂、Amberlite XAD-2に吸着される。この場合これらの核種は有機試薬と反応して水に難溶性の化合物を生成して樹脂に吸着されており、クロロホルム、エタノール等の有機溶媒で脱着できることも、さきに報告した。^{1) 2)}

一般に、オキシソやジチゾンのように分析化学の分野でしばしば用いられる有機試薬は金属の陽イオンとの反応を利用するものが大部分を占めている。これに対して、金属の錯陰イオンと反応して化合物を生成する陰イオン沈殿用の有機試薬の研究も、古くから行われている。昨年の本討論会では、代表的な陰イオン沈殿用試薬であるテトラフェニルアルソニウム塩化物(以後、TPACと略す)を共存させると ^{60}Co のチオシアン酸錯陰イオンがXAD-2に効率よく吸着される現象について報告した。³⁾

本実験では、TPACをあらかじめXAD-2に付加した吸着体"(TPAC)・XAD-2"を作成し、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru などのチオシアン酸錯陰イオンの吸着挙動を検討した。

実験

"(TPAC)・XAD-2"は、XAD-2 0.1gに0.01M TPAC溶液10mlを加え1時間ふりませた後、溶液相を取り除き樹脂を水洗して使用した。TPACのXAD-2への付加の程度は吸光光度法によりしらべた。

放射性核種の吸着実験は、上述の"(TPAC)・XAD-2"を2Mチオシアン酸ナトリウム1mlを加えた試料溶液20mlとふりませ、一定時間経過後、水溶液中の放射能を測定して吸着の程度をしらべた。放射性核種は、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru を主として用いたが代表的な核分裂生成物、誘導放射性核種についても検討を加えた。

また、50%程度の安定同位体を用いての実験を行い吸着機構の検討を行った。

結果

得られた結果の一部を以下に記す。

pH4.5における ^{60}Co 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs の"(TPAC)・XAD-2"への吸着を図-1に示す。 ^{60}Co 、 ^{106}Ru は迅速に吸着されるが ^{137}Cs は全く吸着されない。 ^{60}Co がチオシアン酸ナトリウム添加後、直ちに"(TPAC)・XAD-2"に吸着されるのに対し、 ^{106}Ru が定量的に吸着されるには加温または添加後1日以上放置する必要がある。

チオシアン酸ナトリウムを加えない場合には、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru とも、"(TPAC)・XAD-2"に吸着されない。

なお、海水中の ^{60}Co の吸着挙動についてバッチ法で検討した結果は、図-2に示すとおりで"(TPAC)・XAD-2"の効果がしめされた。

わたりかずお・いまいきよこ・いざわまさみ・いわしまきよし

1C09

8-キノリノール-5-スルホン酸によるルテニウム(Ⅲ,Ⅳ)種
とニトロシルルテニウム(Ⅲ)種の分離

(放射研)の今井靖子 渡利一夫
(立教大) 石森達二郎

緒言

ルテニウムは化学的挙動の複雑さから、分離・分析を行なう上で、その取り扱いに問題が多い元素の一つである。チオウレア、オルト-フェナントロリンなどによる比色定量法が古くから用いられている。

私達は、さきに8-キノリノール(オキシシン)の誘導体の一つである8-キノリノール-5-スルホン酸によるルテニウム(Ⅲ,Ⅳ)の比色を検討し、ルテニウムの8-キノリノール-5-スルホン酸錯体とニトロシルルテニウム($RuNO$)の8-キノリノール-5-スルホン酸錯体とは、それぞれ異なる吸収スペクトルを有することを報告したが¹⁾さらにこれらの錯体は、活性アルミナへの吸着にも差のあることが見い出された。本実験では、この性質をさらに詳しくしらべ、アルミナカラムによる $Ru(Ⅲ,Ⅳ)$ 種と $Ru(Ⅲ)NO$ 種の分離を検討した。

実験

ルテニウムの試料溶液としては、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ および $K_2[RuCl_5NO]$ の塩酸溶液を用いた。また ^{106}Ru でも同様の実験を行なった。なお、 ^{106}Ru の場合調製直後は、上記の化学種と同一のものと考えられるが、ここでは以後、 ^{106}Ru -クロロ、 $^{106}RuNO$ -クロロと表わすことにする。両化学種とも濃塩酸を加え、湯浴上で殆んど蒸発乾涸させたものを少量の希塩酸に溶かして用いた。

アルミナ(カラムクロマト用、200メッシュ)は、1~2M塩酸溶液中で約1時間加熱処理した後、十分に水洗、 $8mm \times 4 \sim 5cm$ のカラムとして用いた。

実験操作: Ru または $RuNO$ ($\sim 100\mu g$)を採り、必要に応じてエタノールで還元。これに20mM 8-キノリノール-5-スルホン酸(0.2M 酢酸ナトリウム溶液)4mlを加え、液量を約20mlとしpH5.5付近で1時間加温(湯浴上、 $90 \sim 95^\circ C$)後、液量を50mlとしカラムを通す。流出液のスペクトルを測定した結果吸収は全くみられず、 Ru あるいは $RuNO$ の8-キノリノール-5-スルホン酸錯体および過剰の試薬は、アルミナに吸着されていることがわかる。酢酸(1:9)10mlをカラムに流し、30~40mlの水で洗った後、[溶液A](pH6の0.07M酢酸-酢酸ナトリウム溶液)15ml、続いて[溶液B](0.2M酢酸ナトリウム溶液)10~20mlを流す。A、B、各々を定容(25ml)とし、蒸留水を対照液として吸収スペクトルを測定、溶離の様子を調べた。

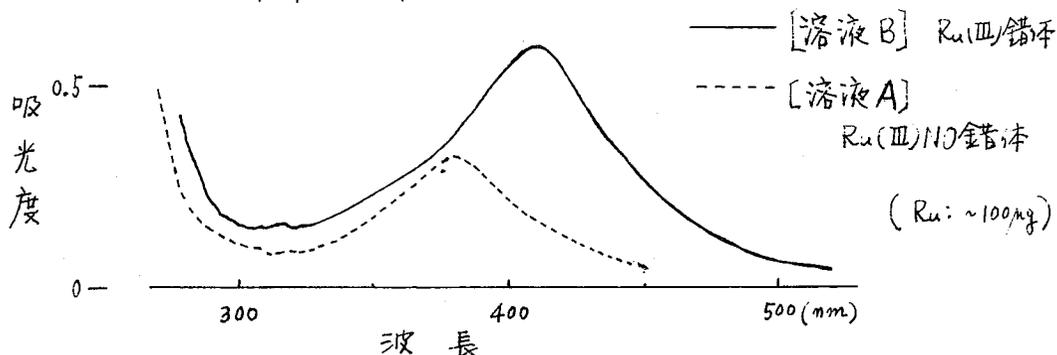
^{106}Ru についても、同様の実験操作を行ない、各部分の放射能を測定して、分離の様子を調べた。

結果

[ルテニウム]: Aの部分には吸収がみられないが、溶液Bによりカラム中の緑色の

いまいきよこ・わたりかすお・いしもりたつじろう

図. 吸収曲線



部分が溶出し、図に示すように、412nm付近に吸収極大を有するスペクトルが得られた。これは、同じ条件で発色させ、試薬ブランクで測定したRu(IV)の8-キノリノール-5-スルホン酸錯体の吸収スペクトル、吸光度にほぼ一致している。また、Ru(III,IV)をエタノールで還元しなかった場合は、[溶液B]による溶離後も、やや赤味を帯びた灰色の部分がカラムに残り、これは2M以上の酢酸ナトリウム溶液で溶出できる。このことから[溶液B]により溶離した緑色の部分は、Ru(III)の8-キノリノール-5-スルホン酸錯体と考えられる。

〔ニトロシルルテニウム〕：[溶液A]によって溶出された黄橙色の部分の吸収スペクトルを図に示す。この吸収極大は380nm付近にあり、試薬ブランクで測定したRu(III)NOの8-キノリノール-5-スルホン酸錯体のスペクトルとほぼ一致している。

[溶液B]による流出液は、うすい緑色を帯び、そのスペクトルは410nm付近にわずかに吸収がみられ、微量のRu(III)の錯体が混在すると推定される。

放射性ルテニウムによる実験結果の一部を以下に示す。

	流出液および洗液	溶液A	溶液B
$^{106}\text{Ru}-700$	0	8%	86%
$^{106}\text{Ru}-700^*$	0	15	78
$^{106}\text{RuNO}-700$	8	71	17
$^{106}\text{RuNO}-700^{**}$	11	67	20

このことから、RuNOは8-キノリノール-5-スルホン酸との反応において、一部がRu(III)の錯体を生成する可能性があると考えられる。

さらに、有機試薬との反応前の溶液の処理、担体の影響もしらべ、分離条件について検討を加えた。

注① 吸着前の全放射能を100%とする。

② 両化学種とも微量の担体を含む。

* 濃塩酸による処理をせず原液をそのまま使用。

** 加温時間 70分

文献

1). 今井, 渡利, 石森: 日本化学会第37春季年会(1978).

(東北大金研) 鈴木 達 三頭聡明 塩川佳伸 ○山名 元

放射性のトレーサを用い、アマルガム化された R.I. の放射能を印加ポテンシャルに対してプロットして得た曲線をポーラログラムと解釈するラジオポーラログラフィー (Radio-polarography = R.P.) は、従来の電流を記録するポーラログラフィー (Current polarography = C.P.) と等価であるとされている。しかし、この等価性はキャリアを含む比較的高濃度の溶液について良く調べられているものの、キャリアフリー状態 (特に、数百日以下の半減期を持ち、 $10^{-7} \sim 10^{-13}$ M 程度の極希薄溶液としてしか得られない核種) での R.P. がマクロ濃度での C.P. と同等であるかは明確には確認されていない。我々は、幾つかのアクチノイドへの R.P. の利用を考えており、これに先立って、極希薄濃度での R.P. が C.P. の完全な代用となり得るかを検証する事を本研究の目的とした。本実験では、 ^{57}Co を $10^{-8} \sim 10^{-9}$ M 程度の濃度として R.P. を行い、同条件での高濃度試料 ($\sim 10^{-4}$ M) の C.P. の結果と以下の点について比較した。

C₀(Ⅳ)アンミン錯体及び酢酸イオン濃度を变化させた C₀(Ⅱ) 溶液での ①半波電位 $E_{1/2}$ ②拡散電流 (放射能) 定数 ($I_d = \lambda d / m^{3/2} \cdot t^{1/2} \cdot C$, $A_d = ad / m^{3/2} \cdot t^{1/2} \cdot C$, $I_d = A_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2}$ A_d : limiting radioactivity, C_0 : 比放射能, θ : 水銀捕集時間) ③移動係数 α 。

実験 <装置> R.P. セルはパイレックスガラス製で滴下水銀回収相には特級四塩化炭素を用いた。試料溶液は 0.1 M NaCl を含む寒天ゲルを用いて塩橋部と隔離し、飽和カロメル電極を参照電極として用いた。ポーラログラフは、柳本 PA-102 を用い、R.P. のポテンシャル印加にもこれを用いた。<試料溶液の調製> -アンミン系- 溶存種を $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ にそろえるために、 CoCl_2 溶液または ^{57}Co 溶液に、2M NH_4Cl 25ml、6.25M アンモニア水 15ml、0.1g 過ホウ酸ナトリウムを加えて 100 °C 水浴で約 30 分間加熱し、全量 10ml に調整した。C₀(Ⅳ) の濃度は 4×10^{-4} M、 ^{57}Co は約 3 $\mu\text{Ci/ml}$ である。-酢酸系- Na^+ の濃度が 0.1 M となるように過塩素酸ナトリウムと酢酸ナトリウムを加えて調製した。溶液の pH は pH メータによって測定し、解離している酢酸イオンの濃度を算出した。酢酸イオンの全濃度は、0.005 M、0.05 M、0.25 M、0.5 M、1.0 M である。<手順> -C.P.- 室温にて直流ポーラログラムを記録し、作図法により半波電位、限界電流を決定した。-R.P.- 電位での滴下水銀の回収時間は全て 15 分であり、回収した水銀試料は四塩化炭素を完全に除いた後、試験管に分取し重量を測定する。アマルガム化された ^{57}Co は、 Cu^{2+} を 0.04 M 含む 3 M 硝酸溶液と約 20 分振とうして Hg 相より逆抽出し、井戸型 NaI シンチレーションカウンタで γ 線を計数する。

結果 アンミン系、酢酸系について得られた C.P. 及び R.P. の結果を図 1 及び図 2 に示した。得られた R.ポーラログラムは、各ポテンシャルでの計数値にある程度のはつきが認められ、これによるポーラログラムの不正確さが予想される。我々は、限界領域においては観測点のはつきのうち、上限としてとり得る直線と下限としてとり得る直線の二本を引き、limiting radioactivity の値として中を持たせた。このため半波電位にも 5 mV 程度の

すずきすすむ・みつがしとしあき・しかかめよしのぶ・やまなはじめ

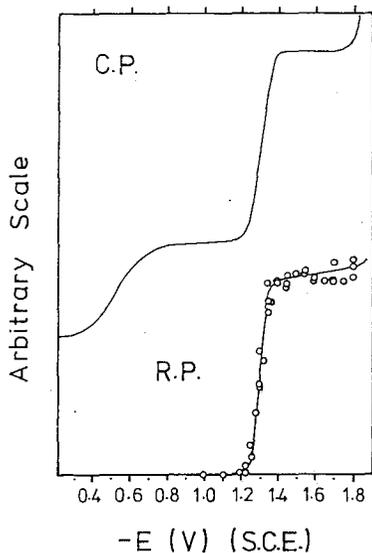


図.1 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ の電流ポラログラム (C.P.)
及び ラジオポラログラム (R.P.)

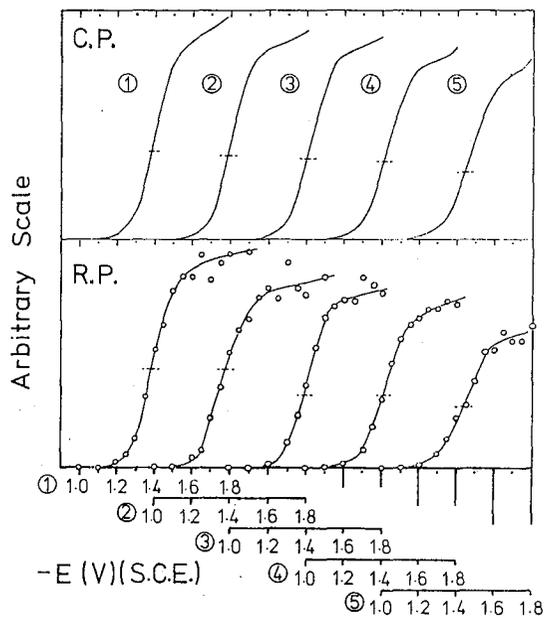


図.2 $\text{Co}(\text{II})$ 酢酸溶液の電流ポラログラム (C.P.)
及び ラジオポラログラム (R.P.)

[NaOAc]: ① 0.005 ② 0.05 ③ 0.25 ④ 0.5 ⑤ 1.0 M

図.2 $\text{Co}(\text{II})$ 酢酸溶液の電流ポラログラム (C.P.)

及び ラジオポラログラム (R.P.)

巾を持たせる事とした。アンミン

系では、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightarrow \text{Co}(\text{Hg})$ のオ2波と R.ポラログラムは、 $E_{1/2}$ については 10 mV の範囲内でよく一致したが、Ad. については、C.P. の I_d の約 84% と小さかった。更に α は C.P. の 0.59 に対して、R.P. では 0.45 とずれがあり還元波の立ち上り方に差異が認められた。酢酸系での $E_{1/2}$ についての結果を図 3 に示した。酢酸イオンの添加による $E_{1/2}$ のシフトは C.P. と R.P. で非常に良く一致している。Ad. は、C.P. の I_d の 96~100% を示しており、アンミン系に比して良く一致している。また、 α についても良く一致しており、酢酸系ではすべての面から R.P. が C.P. の代用となり得ると結論できる。また酢酸系 ($\text{OAc}^- = 0.5 \text{ M}$) については、 ^{57}Co の濃度を变化させ、得られた limiting radioactivity の ^{57}Co 濃度に対する変化を調べたところ、原点を通る直線関係が得られ、 $\text{Ad} \propto \text{Ca}$ の関係が成り立つ事を示した。

以上の実験より、極希薄濃度での R.P. は limiting radioactivity 及び還元波の形状等については一致しない点もあるが、これらの変動にあまり影響されない半波電位については C.P. と良く一致し、このような条件での R.P. が C.P. の代用となり得ると結論できた。また、キャリアフリーアクトノイドへの R.P. の適用も、半波電位の測定に関する限りは、問題がないと結論できた。

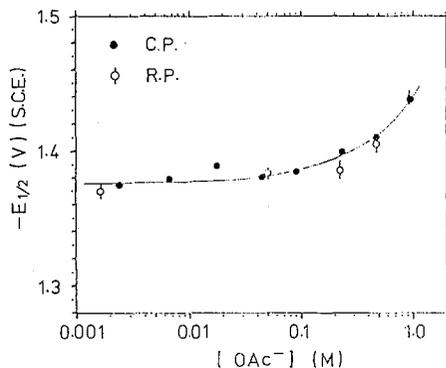


図3 $E_{1/2}$ の酢酸イオン濃度依存性

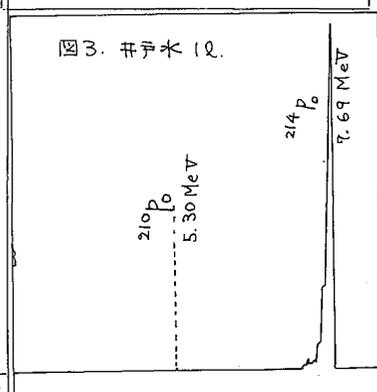
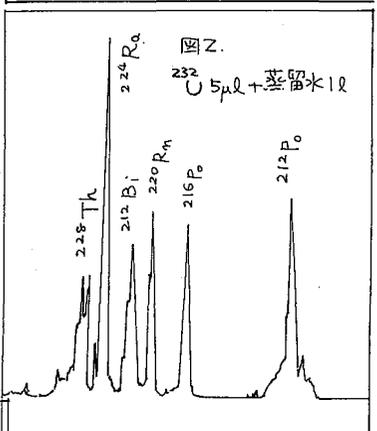
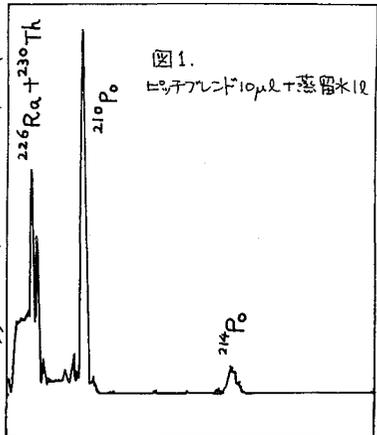
1. 近年天然水中の²²²Rn含量の測定が、液体シンチレーション法でしばしば行なわれているが、²²²Rn以下の娘諸核種についての定量は、短寿命核種であり迅速分離測定を要するため殆んど行なわれていない。しかしながらこれら核種間の放射平衡の関係を調べることは、極微量元素の物理化学的挙動を知るために有用であるのみならず、水文学地球化学的な情報が得られたり、環境放射能への天然放射性核種の寄与の割合とか、保健物理的観点からも大変興味ある事柄と思われる。我々の研究室では従来より天然放射性核種の放射平衡状態を鉱物や天然水について調べるため、微弱な放射体の検出法の検討や放射平衡を乱すために近年重要視されつつあるα反跳原子の挙動を研究報告してきている^{1)~4)}。α放射体の場合、バックグラウンドを無視できるため、β,γ放射体に比してごく微弱なものまで測定できる利点を有しているが、核種同定のためのαスペクトル測定のためには、α線源の作製に常に困難が付きまわって広範な研究ができてきなかった。そこで我々は簡便なα放射体の捕集とαスペクトル測定線源作製を同時に行なえれば好都合であると考え、吸着能の強いMnO₂をミリポア・フィルターに付着させたものを使用し、天然水のろ過を行なってみたら大変良い収率で天然放射性核種の捕集が可能であり、捕集フィルターをそのままαスペクトル測定用線源として使用できることがわかったので、²¹⁰Pbをトレーサーとして使用し、²¹⁴Pbのαピークおよびその減衰状態を観察することにより、²¹⁴Pb-²¹⁴Biの平衡関係を知ることができたので以下に報告したい。

2. ミリポアフィルター(0.45μm)を直径5cmの円型に切り出し、まづ3MMnCl₂に浸した後、口紙にはさんで余分の溶液を除去する。ついで3N NaOH溶液に浸し、同様に過剰分を口紙で除いたものを空气中に保存すると、黒褐色のMnO₂がフィルター表面に生成する。これを大型のろ過装置にとりつけ、100~200ml/分の速度で試料水1ℓを吸引ろ過する。ろ過終了後ミリポアフィルターを赤外線ランプで乾燥後、真空箱にマウントし、Si表面障壁型α線検出用検出器-波高分析器を用いてαスペクトルの測定を行なった。天然水(井戸水)についての予備実験から²¹⁴Pbのみのαスペクトルが観察され、かつその減衰状態から²¹⁴Pbの吸着が考えられたので、吸着率を求めるために²¹⁰Pbトレーサーを使用することにした。²¹⁰Pbトレーサー作製のためにRa-D, E, Fの混入した溶液を塩酸溶液に加え、Dowex 1x8(100~200 mesh)のカラムに注入したあとZnHCl溶液で²¹⁰Pbを単離した。²¹⁰Biおよび²¹⁰Pbが存在しないことを吸着板使用のGM計数およびZnS(Ag)測定器で確認した後、²¹⁰Pbの絶対計数率を得るために、液体シンチレーション溶液に一定量溶解させ、アロカ製カウンターで計数し外挿法により求めた。実際の井戸水への適用の際には、採水後一定量の²¹⁰Pbトレーサー溶液を添加し、充分攪拌のあと吸引ろ過した。²¹⁰Pb自身は弱β放射体なので、²¹⁰Pb^β→²¹⁰Bi^β→²¹⁰Po過程での²¹⁰Poの生長を待つため35日間放置後再びフィルターを、吸引ろ過直後と同一条件でαスペクトル測定し、計算により吸着²¹⁰Pbを求め、

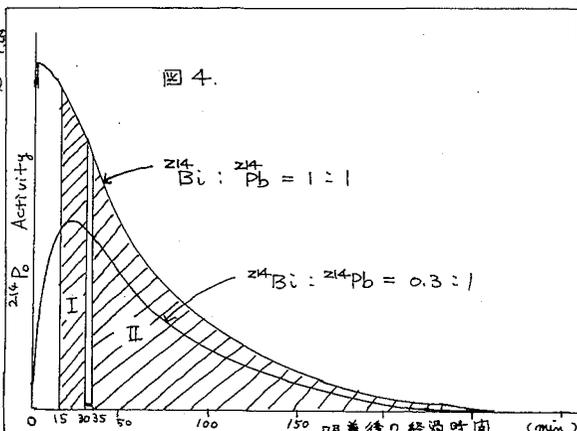
はしもと てつを, さとう きょうこ, そとばやし たけし

吸着収率を得た。

3. MnO_2 付着フィルター以外に、シリコニアフィルターそのままとか、 I_2 を浸ませたシリコニアフィルターへの吸着も試みたが、 MnO_2 付のもの、一番収率が良いことがわかった。 MnO_2 付フィルターへの吸着核種を調べるため、U系列を含むものとして、ピッチブレンド溶液Th系列として ^{232}U (娘核種を含む)溶液の5~10 μ lを蒸留水1 l に添加し、上述の操作を施して得たスペクトル例を図1,2に示す。両スペクトルともほぼ良好なスペクトル分解を示しており、これらの結果から、 MnO_2 フィルターへはTh, Ra, Pb, Bi, Poが吸着されることがわかる。一帯天然水(井戸水)から得られたスペクトル(図3)には ^{214}Po の α ピークのみが観察されるだけであり、この水中には検出可能なTh, Ra, Poが存在していないことがわかる。 ^{214}Po ピークの減衰から吸着された核種として ^{214}Pb と ^{214}Bi が考えられたので、このピークの時間変化を解析することにより ^{214}Pb と ^{214}Bi の吸着の際の平衡関係を知ることにした。 $^{214}Bi/^{214}Pb$ 放射能比がおよび0.3のときの ^{214}Po の放射能の減衰生長曲線を図4に示す。天然水からは極微弱な ^{214}Po 放射能を得るのみなので、 ^{214}Po のピークの積分値を使用した方が統計が良いので、吸着後15~30分(I)と35分以後3時間(II)の総カウント数の比をとると、この比から電算機処理により $^{214}Bi/^{214}Pb$ 放射能比を正確に求めることができた。その結果採水直後においてはこの比は0.32と ^{214}Bi の不足を示し、採水後4日間放置するとほぼ放射平衡の状態で MnO_2 フィルターに吸着していた。また、 ^{210}Pb トレーサーを用いてのPbの MnO_2 フィルターへの吸着率は8~10%であり、この値を用いて計算した。 ^{214}Pb の井戸水中の含量は220 dpm/lを与え、村上・堀内の方法による



^{222}Rn 量測定
値260 dpm/l
と比較して
やや ^{214}Pb の
不足という
結果が得ら
れた。



1) T. Hashimotoら J. Radioanal. Chem., 52, 133 ('79), 2) T. Hashimotoら., Radiochem. Radioanal. Lett., 41, 323 ('79). 3) T. Hashimotoら, Nucl. Instrum. Meth., 印刷中 4) T. Hashimotoら, J. Inorg. Nucl. Chem. 印刷中

1C12 試薬付加・*Artemisiae folium* を保持体とする RI の吸着

(放医研) ○河村正一 竹下 洋 黒滝克己 柴田貞夫

1 一般に吸着体を使用して水溶液中の RI を吸着捕集する場合、目的の RI だけを溶離で溶出する方法が行われている。この方法は便利ではあるが、場合によっては溶出の際目的以外の RI が吸着体から溶出するなどの欠点がある。演者らは *Artemisiae folium* (艾葉) が非常に燃え易いことに注目して適当な試薬を付加させ RI が吸着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。昨年の放射化学討論会では艾葉に Dicyclohexyl-18-crown-6 を付加したものが、RI の吸着体として使用の可能性を示した。

今回は艾葉に HDEHP, TIOA および TOPO などを付加させた吸着体を作成し、これらの吸着体を用いて誘導放射性核種・核分裂生成物に属する ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{137}Cs , ^{144}Ce , Sr などに対する吸着特性を調べた。

2

Artemisiae folium (艾葉) の精製 艾葉 1g にアセトン・2MHCl の等容混合物を 60 ml の割合に加え室温で一晩放置し、濾過、水洗、風乾した。

HDEHP, TIOA または TOPO 付加・艾葉の調製 HDEHP, TIOA または TOPO をトルエン、またはキシレンに溶解した溶液と精製乾燥した艾葉をロータリーエボレータに入れ、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、減圧留去の操作をくり返した。

見かけの分布係数の測定法 RI を含む溶液 20 ml に上記の HDEHP, TIOA または TOPO 付加・艾葉 0.1g を加え一定時間振り混ぜて、溶液 10 ml の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し、通常の方法で計算し見かけの分布係数を求めた。

3

HDEHP, TIOA および TOPO 付加艾葉の調製の検討結果

HDEHP, TIOA および TOPO などの試薬をトルエンまたはキシレンにそれぞれ溶解した溶液に艾葉を加えて前記の調製法に従って、これらの試薬が艾葉に付加できるかどうか調べた。その結果、肉眼でみるかぎりこれらの試薬はうまく付加できているようであった。これらの試薬は艾葉に対する添加量が少いときには、乾燥した状態では付加しない艾葉と一見区別がつかないが、試薬の付加量を増すと次第に艾葉の表面が濡れたような状態となり、付加してはいけない艾葉とは全く異なる性状を示した。

振とう時間の検討

前記の3種類の試薬付加・艾葉を用いてバッチ法での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、振とう時間の違いによって分布係数が異なるような傾向を示したが、一応、1時間振とうしたときの見かけの分布係数をそれぞれ調べ RI の吸着傾向を調べた。

かわむらしよういち・たけしたひろし・くるたきかつみ・しばたただま

実験条件の設定

付加に用いた試薬はいずれも溶媒抽出法で常用されている試薬であり、溶媒抽出法での実験条件は検討されている。これらの検討された条件を用いて実験を行った。すなわち、HDEHPでは0.1, 1M塩酸および硝酸, TIOA, TOPOでは2; 4M塩酸と溶液として用いて実験を行なった。なお、担体を加えないで行った実験結果を次に示す。

HDEHP・イオノ艾葉のみかけの分布係数

	HNO ₃		HCl	
	0.1M	1M	0.1M	1M
⁵⁹ Fe	2.1×10^3	5×10^2	4.2×10^2	2.1×10
⁶⁰ Co	8	9	3	2
⁶⁵ Zn	5	~0	10	~0
¹⁴⁴ Ce	1.7×10^2	1.4×10	1.8×10^2	3
¹³⁷ Cs	~0	~0	~0	~0
⁸⁵ Sr	6	6	5	5

左の表に示すように、硝酸、塩酸溶液ともに⁵⁹Feがよく吸着され、ついで¹⁴⁴Ceが吸着された。⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ⁸⁵Srはほとんど吸着されず、¹³⁷Csは全く吸着されなかった。

⁵⁹Feでは、硝酸溶液が塩酸溶液よりも分布係数が高かった。また、酸濃度が低い溶液での分布係数が高い酸濃度の場合よりも高い傾向がみられた。

TIOA付加・艾葉のみかけの分布係数

	2M	4M
	⁵⁹ Fe	3.6×10^2
⁶⁰ Co	8	2.0×10
⁶⁵ Zn	2.0×10^3	2.1×10^3
¹⁴⁴ Ce	~0	3
¹³⁷ Cs	~0	~0
⁸⁵ Sr	~0	~0

左の表は、2Mおよび4M塩酸溶液で振とうしたときの見かけの分布係数である。

この場合、⁵⁹Fe, ⁶⁵Znはかなり吸着され⁶⁰Coの吸着はわずかであった。

また、¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ⁸⁵Srは吸着されなかった。

一般に、塩酸濃度の高い溶液の方が高い分布係数を示した。

TOPO付加・艾葉のみかけの分布係数

	2M	4M
	⁵⁹ Fe	8.5×10^2
⁶⁰ Co	7	3
⁶⁵ Zn	2.9×10^3	1.9×10^3
¹⁴⁴ Ce	~0	1.5×10
¹³⁷ Cs	~0	~0
⁸⁵ Sr	~0	~0

左の表は、2Mおよび4M塩酸溶液で振とうしたときの見かけの分布係数である。

⁵⁹Fe, ⁶⁵Znはかなり吸着された。

塩酸濃度を高くすると、分布係数は高くなるような傾向がみられ4M塩酸溶液では2M塩酸溶液より⁵⁹Feの分布係数は若干高く、¹⁴⁴Ceも吸着するようになった。

これらの結果は、溶媒抽出法で得られた結果の傾向とほぼ同じであり、艾葉が抽出クロマトグラフィーの支持体として使用できる可能性があることを示している。

1C13

放射性試薬モリブデン酸アンモニウム [^{99}Mo] によるヒ素の定量

(城西大・薬) 丸山芳明 ○長岡安子

(目的)

分析目的成分Aが放射性試薬B*と反応してAB*なる化合物を生成し、しかもこのAB*が多量に存在するB*より分離できるならば、AB*の放射能を測定することによってAは定量が可能である。

ヒ素はモリブデン酸塩と反応してヘテロポリ酸を生成することはよく知られており、トレーサー量のヒ素の吸光光度法による定量に利用されている。この実験においては五価のヒ素を含んだ溶液に ^{99}Mo で標識したモリブデン酸アンモニウムを加えてヒ素・モリブデン酸をつくり、これをn-ブタノールと酢酸エチルの混合溶媒で抽出し、放射能を測定してヒ素を定量する方法を検討した。

(実験)

10% $(\text{NH}_4)_6^{99}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ の必要量 溶液中のヒ素をヘテロポリ酸として抽出するのに必要な10% $(\text{NH}_4)_6^{99}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ の最小量について検討した。試料としては ^{76}As で標識した五価のヒ素を $\sim 1\mu\text{g}$ 含む溶液を用い、10% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液を量をいろいろと変えて加え、n-ブタノールと酢酸エチル(1:1)の混合溶媒により抽出し、 ^{76}As の放射能を測定して抽出されたヒ素の割合をもとめた。Fig. 1に実験結果を示す。

ブランクの検討 ヒ素・モリブデン酸を抽出分離する場合、同時に一部の放射性試薬も抽出されブランク値となるが、この値はできるだけ少なくすることが望ましい。そこでヒ素・モリブデン酸を抽出した抽出液を洗浄し除去することを試みた。洗浄としては、1.8N HNO_3 , 0.4N HNO_3 , 0.4N HCl , 1% SnCl_2 の0.4N HCl などを用い、洗浄は抽出液を同量の洗浄液と振とうして(2回)行なった。実験結果をTable 1に示す。

検量線の作成 以上の実験結果より次のような方法で検量線を作成した。

1.8N HNO_3 7.2 ml, ヒ素標準溶液 50~500 μl , 10% $(\text{NH}_4)_6^{99}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液 0.3 ml を分液ロートに入れ振とうする。n-ブタノールと酢酸エチルの混合溶媒で2回抽出し、同量の1% SnCl_2 の0.4N HCl で2回洗う。抽出液はメスフラスコに入れ不足分をたして正確に20 ml とした。その内、3 ml をピペットでとり放射能を測定する。

以上の他、 ^{99}Mo の比放射能を増加させた場合の分析感度について、またP, Ge, Si, Fe, Cu, Cr等が存在した場合の妨害についても検討した。

またこの実験に用いた試薬はいずれも市販の高純度のもので、水は蒸留水をさらに石英製の非沸とう式蒸留器で蒸留したものである。10% $(\text{NH}_4)_6^{99}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液は、高純度の MoO_3 をTRIGA-II型原子炉で中性子束 $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で5時間照射したものに25% NH_4OH を加えて湯浴上($\sim 70^\circ\text{C}$)で温めてとかし、水で希釈して調製した。

まるやまよしあき・ながおかやすこ

(結果)

以上の実験結果より、10% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液は0.3ml必要であり、また抽出液の洗浄は1% SnCl_2 の0.4N HCL 溶液で2回洗った場合がよい結果で、ヘテロポリ酸を還元しない場合はかなりブランク値が高いことがわかった。

Fig. 2からも明らかなように検量線は良い直線性を示し、この方法がトレーサー量のヒ素の定量に適用できることがわかった。またこの方法はヒ素の定量の最も一般的な方法である吸光度法より感度が高く、しかも放射化分析法より迅速で、費用も少なくてすむ。

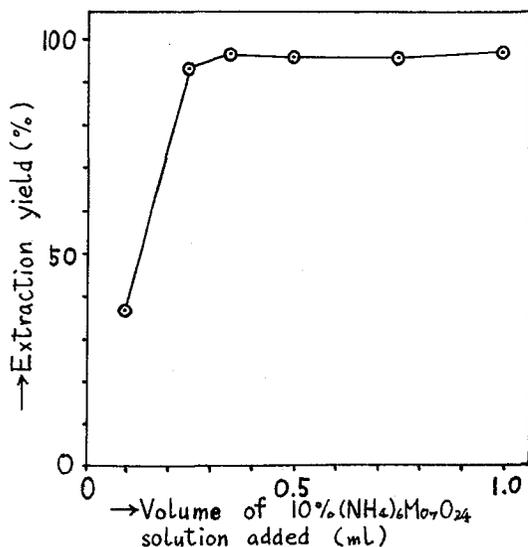
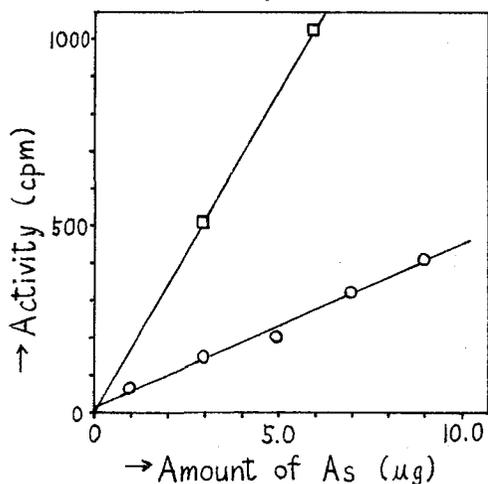


Fig.1 Extraction of As with n-butanol-ethyl acetate mixture.

Washing solution	Blank activity (%)
1.8 N HNO_3	13.34
0.4 N HNO_3	13.30
0.4 N HCL	14.44
1% SnCl_2 - 0.4N HCL	1.41

Table 1 Blank radioreagent activity extracted in organic solvent.



Specific activity
 ○—○ ; 2.1×10^3 (cpm/Momg)
 □—□ ; 6.8×10^3

Fig.2 Calibration curve for determination of As.

(筑波大学・化学系) 池田長生 関 李紀 加藤文子
梁井勝子

目的 原子力施設から環境に放出される放射性ヨウ素は様々な形態で環境中に存在し、気圏・水圏・陸圏を循環している。その放射能の環境中から生物体への移行を考える際に、放射性ヨウ素の物理化学的形態によって異なる挙動を示すことを無視することはできない。従来までに確立された放射性ヨウ素の分析法はその全放射能を測定するものであったが、形態別分析法についての研究はほとんど行われていない。先に当研究室では、 $I^{*}(aq.) - I_2(CCl_4)$ 間の同位体交換反応を利用する海水中の放射性ヨウ素の形態別分析法を考案したが、より迅速かつ簡便な分析法とすべく改良を加えた。まず、さきの分析法において、大量の海水を分析する場合には、四塩化炭素中のヨウ素の水相への溶出がかなり大きくなる難点があったが、これを有機溶媒として四塩化炭素とトルエンの1:1混合溶媒を用いることにより改良することを検討した。またこの方法では使用するヨウ化カリウムの水溶液および単体ヨウ素の有機溶媒溶液を調製する際に、それぞれの重量 (W_1, W_2) を精秤する必要があり、その際、揮発等によって誤差の入るおそれが多かったが、これを解消する改良法を考案した。

実験と結果

1. 方法の概要 海水1ℓを分液漏斗にとり、硝酸でpHを4または1に調整したのち、ヨウ化カリウム溶液 (0.2 mg/ml) 20 ml を加え、単体ヨウ素の有機溶媒溶液 (1 mg I/ml) 20 ml を加えて3分間振り混ぜる。これにより、 $I^{*}(aq.) - I_2(org.)$ 間の同位体交換反応は速やかに交換平衡に達する。有機相の放射能 (A_2) を測定すれば、試料中の放射性ヨウ素の放射能 (A_x) は次式により求められる。

$$A_x = \left(\frac{W_1}{W_2} + 1 \right) \cdot \frac{100}{Y} \cdot A_2$$

W_1, W_2 …… それぞれ加えた KI, I_2 担体のヨウ素の重量
 Y …… 有機相における I_2 担体の残存率 (%)

pH4 で上述の操作を行えば、 A_x は I^{*-} のみに対応し、pH1 で行えば、 $I^{*-} + I^{*}O_3^{-}$ に対応する放射能が求められる。 ^{125}I をトレーサーとして、 I^{*-} 、 $I^{*}O_3^{-}$ 放射能の回収率をしらべた。残存率 Y の測定は、上述の3分間振り混ぜる前後の有機相について、分光光度計で 500 nm における吸光度を測定することにより求めた。

2. 溶媒として四塩化炭素-トルエン (1:1) を用いる方法の検討 ヨウ素の溶媒としては通常四塩化炭素を用いるが、1ℓ以上の海水を分析する場合には水相に溶出するヨウ素の量を無視できず、四塩化炭素相のヨウ素の残存率が約 50% で分析感度を低下させることがわかった。それでトルエンを用いることを検討したが、トルエンの場合は残存率が約 90% と著しく向上した。しかし、トルエンは上層になるため、操作上やや不便がある。

いけだながお・せきりき・かとうふみこ・そめいかつこ

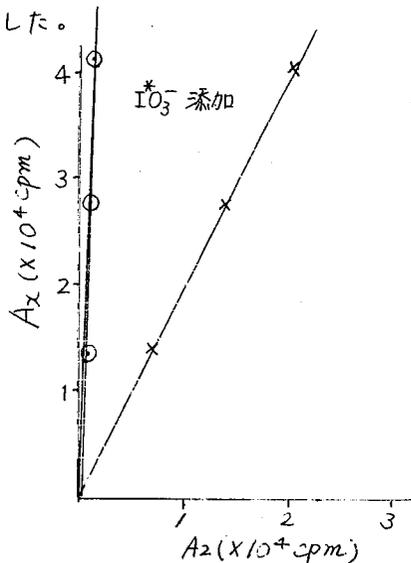
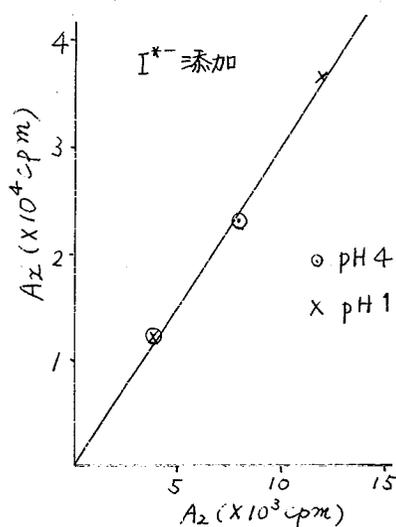
次に四塩化炭素、トルエンの混合溶媒を検討した。トルエンの混合比が大きいほど残存率は向上するが、トルエンの混合比を1:1以上に増すと、有機相の一部は上層に行き、溶液が二相となるので好ましくない。この結果、四塩化炭素とトルエンの混合比は1:1が最適であることがわかった。この場合、残存率はpH1で73.8%、pH4で74.8%となる。また、残存率の測定は再現性がよいので、一度測定しておけば、分析の都度測定する必要はない。

表 放射能測定値と I_2 担体の残存率

溶媒	水相のpH	測定されるヨウ素の化学形	放射能回収率(%)	I_2 担体の残存率(%)
CCl_4	4	I^-	99.6 ± 0.9	48.9 ± 0.8
	1	$I^- + IO_3^-$	99.9 ± 1.4	48.9 ± 1.1
Toluene	4	I^-	95	87.8 ± 1.0
	1	$I^- + IO_3^-$	98	88.4 ± 1.2
$CCl_4 + Toluene$ (1:1)	4	I^-	101 ± 1.5	73.8 ± 1.2
	1	$I^- + IO_3^-$	99.6 ± 1.7	74.8 ± 1.4

3. 改良分析法の検討 海水試料に含まれる放射性ヨウ素は $I^*(aq) - I_2(org)$ 間の同位体交換反応を利用して、前述の式で求めることができる。この式において、 W_1, W_2 は既知であり、 Y は分析条件が一定ならば一定値をとるので、 $(W_1/W_2 + 1) \cdot 100/Y$ なる項は一定である。従って、一連の既知量の A_x について、対応する A_z を測定し、 A_z と A_x との関係プロットすれば原点を通る直線が得られるはずであり、その勾配は $(W_1/W_2 + 1) \cdot 100/Y$ に等しい。すなわち、このようにして実験的に k を求めておけば、 W_1, W_2 を精秤する必要はなく、また Y の値を測定する必要もない。従って、 W_1, W_2, Y の測定に伴う誤差が入らず測定精度の向上が期待できる。

海水について添加実験を行なった結果、下図に示すように A_z と A_x は直線となり、この勾配から求めた測定値は添加値とよい一致を示した。



1. 緒言

光量子放射化した試料に不足当量同位体希釈法の原理を適用して金属の定量を行なえば、比較標準および化学分離の収率補正は必要なく、フラックスの変動や目的元素以外からの副次的核反応による目的核種の生成は定量の妨害とならず、放射能測定のみで信頼性の高い定量値が得られるなど利点が多い。そこで本研究では、カルシウムの一部と反応する量のキレート試薬 thenoyltrifluoroacetone (TTA) および過剰のチククト形成配位子である tributylphosphate (TBP) または trioctylphosphine oxide (TOPO) を用いてカルシウムの不足当量溶解抽出法の検討を行なった。さらに、本法を光量子放射化した生物試料に適用した結果、精度・正確さの高い定量結果が得られたので報告する。

2. 基礎検討

^{47}Ca トレーサーを用いて、一定量のカルシウムが再現性良く不足当量抽出される条件を検討した。基礎検討操作は次の様に行なった。 ^{47}Ca トレーサーおよび緩衝液 (0.1M 酢酸-アンモニウム溶液または 0.1M ホウ酸-NaOH 溶液) を含むカルシウム水溶液 10 ml と不足当量の TTA および過剰 TBP あるいは過剰 TOPO を含む有機相 10 ml を振とう管内で振り混ぜた後、有機相の一定量 (5 ml) をとり NaI(Tl) 井戸型シンチレーションカウンターで測定した。

(1) TTA-TBP- CCl_4 による不足当量抽出

カルシウム濃度 $3 \times 10^{-3}\text{M}$ 、TTA 濃度 $3 \times 10^{-3}\text{M}$ および TBP 濃度 $(3.7 \sim 7.4) \times 10^{-1}\text{M}$ とした場合、 $\text{pH} 7 \sim 10$ で定量的な不足当量抽出が行なえる。また、 $\text{pH} 8.8$ で 10 分から 5 時間の振とうでは抽出量に変化はみられなかった。カルシウム担体量を変えたときの抽出量変化を調べた結果を図 1 に示す。この図から TTA/Ca の反応比を推定すると 1.98 となり、理論的な反応比 2.0 と良く一致した。0.81 mg から 6.06 mg までカルシウム量を変化させた 8 種の水溶液から不足当量抽出を行なった結果、抽出量の再現性は 0.89% RSD と優れていることがわかった。

(2) TTA-TOPO-シクロヘキサンによる不足当量抽出

この系は (1) の系に比べ全抽出定数が相対的に大きいため、実験的には TOPO $2 \times 10^{-2}\text{M}$ 以上で、TTA 濃度およびカルシウム濃度を (1) の系の $1/10$ にしても不足当量抽出の再現性が維持

される (図 2)。カルシウム担体量を 0.09 mg から 0.9 mg まで変化させた 7 つの試験溶液からの $3 \times 10^{-4}\text{M}$ TTA- $2.0 \times 10^{-2}\text{M}$ TOPO-シクロヘキサンによる不足当量抽出では、再現性は 0.52% RSD であった。また、同様の試薬濃度

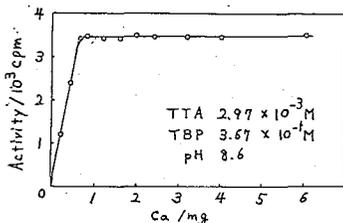


図1 不足当量抽出の再現性
(TTA-TBP- CCl_4)

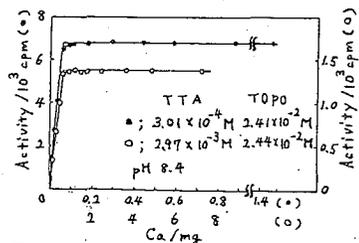


図2 不足当量抽出の再現性
(TTA-TOPO-cyc. hex.)

ゆざわまさゆき・すずきのふお

で pH7~9 および振とう時間15分から5時間の間で抽出量は一定であった。

(1)および(2)の結果からそれぞれの系による不足当量抽出の最適条件が明らかになった。

(3) 前分離法の検討

ところでカルシウムの不足当量抽出において共存する重金属やマクロシウムが妨害となるため、実試料分析においてはこれらの妨害金属を前もって除去する必要がある。この前分離には、シュウ酸塩としての沈殿が最も簡単でかつ効果的であることがわかった。

3. 実試料の分析

NBS SRM 1571 Orchard Leaves と NBS SRM 1566 Oyster Tissue について分析した。

試料分析操作 Orchard Leaves の分析は以下の様に行なった。乾燥試料0.5gを乾式灰化し、電子ライナックによる30 MeV制動放射線を約10時間灰に照射することにより試料の光量子放射化を行なった($^{48}\text{Ca}(\beta, n)^{47}\text{Ca}$)。照射試料を塩酸に加熱溶解後、二分し、一方に非放射性カルシウム3mgを加える。両フラクション共に、クエン酸存在下でカルシウムをシュウ酸塩として沈殿させ(2回)、沈殿を硝酸と共に加熱しシュウ酸を分解した。得られた硝酸塩を水に溶解し、緩衝液(0.2M酢酸-アセト酸溶液)でpH8.7に調節し、 3.0×10^{-3} M TTA - 7.4×10^{-4} M TBP - CCl_4 溶液10mlでそれぞれ連続的に2回ずつ不足当量抽出を行なった。カルシウム担体 M_s mgを加えたフラクションから得られた放射能を A_s cpm、担体を加えないフラクションから得られた放射能を A_x cpmとすると、試料中のカルシウム量 M_x mgは、

$$M_x = M_s (A_x / A_s - 1)^{-1} \dots \textcircled{4}$$

で計算される。

Oyster Tissue の分析においては、乾燥試料1gを Orchard Leaves の場合と同様に灰化、放射化および同位体希釈を行なった。試料中のカルシウム量が少ないため前分離の際多量のバリウムを加え、カルシウムをバリウムと共にシュウ酸塩として沈殿させた。この沈殿を硝酸塩に変えた後、EtOH-Et₂O(1:1)にカルシウムを溶解させバリウムから分離した。上澄み液を加熱乾固し、これを水に溶解し、緩衝液(0.1Mホウ酸-NaOH溶液)でpH8.5に調節した。 6.7×10^{-4} M TTA - 2.4×10^{-2} M TOPO-シクロヘキサン溶液10mlで不足当量抽出を行ない、④式からカルシウムを定量した。

分析結果 Orchard Leaves と Oyster Tissue の分析結果を表1に示す。両結果とも連続不足当量抽出(1st, 2nd extn.) および試料溶液間(No.1~No.3)で再現性の良い定量結果が得られた。また、Orchard Leaves に対する定量値は、NBS保証値と良く一致している。これらの結果から、光量子放射化・不足当量同位体希釈法が生物試料中のカルシウムの定量に有効に利用できることが示された。

表1. 生物体標準試料中のカルシウムの分析結果

NBS 1571 Orchard Leaves				
	No. 1	No. 2	No. 3	Mean value
1st extn.	2.06%	2.09%	2.01%	2.06 ± 0.03%
2nd extn.	2.10	2.05	2.05	(RSD 1.5%) NBS c.v. 2.09 ± 0.03%

NBS 1566 Oyster Tissue			Mean value
	No. 1	No. 2	
1st extn.	0.152%	0.150%	0.151 ± 0.001%
2nd extn.	0.151	0.150	(RSD 0.66%)

1C16 Redox Substoichiometry を用いる微量アンチモンの定量法の比較研究

(I) Substoichiometric Isotope Dilution Analysis

(II) Sub- and Super-Equivalence Method of Isotope Dilution Analysis

(III) Radiometric Analysis

(静大理) 神原富尚 ○吉岡潤江

[緒言] : 当研究室においては、酸化還元不足当量法 (Redox Subst.) 及び Redox Sub- and Super-Equivalence 法 (Redox SSE.) を用いる同位体希釈分析法 (IDA)^{1) 2)} を検討してきた。Redox IDA 法を金属中の微量アンチモンの定量に適用したところ良好な結果を得ることができた。一方池田らは不足当量法を適用した簡単な放射分析法³⁾ (Subst-RA) を報告している。今回は (I) Redox Subst-IDA, (II) Redox SSE-IDA, (III) Redox Subst-RA の各方法による微量アンチモンの定量を試み、これらの定量法の比較検討を行った。特にアンチモン (3価) の酸化還元反応を妨害するヒ素 (3価) を共存させた試料についても試みたところ、(II), (III) の方法は (I) の方法よりも良好な結果が得られることがわかった。

[実験] : ¹²⁵Sb トレーサー (塩化物, Processed Unit) のものを conc HCl 中で還元煮沸還元した後 6N HCl 溶液にして用いた。不足当量酸化の後、生成する Sb(V) と未反応の Sb(III) との分離には 1N HCl からの BPHA 抽出分離法を用いた。計数はシンチレーションカウンター (NaI (Tl), 4 寸型) を用いて行った。次に実験操作の代表例を Fig. 1 に示すが、(I), (III-ホ) (Table 1 参照) では 1st series のみで、(II), (III-ヘ) では 2nd Series を設けて Sb の定量を行った。

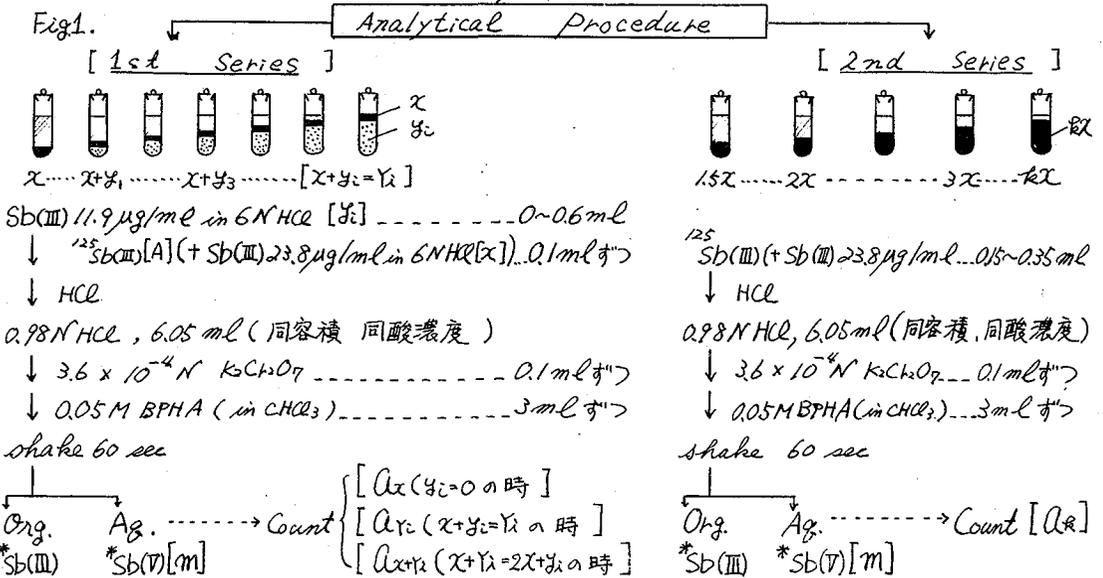


Fig. 1. 及び Table 2 で示す符号の説明

x: 分析法の検討に用いた Sb 量, yi: 添加した Sb(III) の担体量 (i=1~6, Yi=x+yi)
 A: x にラベルした放射能の強さ, M: x, x+yi, x+Yi, Yi, 4x から不足当量分離した量
 Ax, Ax+yi, Ax+Yi, Ayi, Ar: x, x+yi, x+Yi, Yi, 4x から分離した M 量の放射能の強さ

かんばらとみいさ, ・としおかひるえ

[結果及び考察] : (I), (II), (III)の各方法により求めた微量アチモンの定量結果をTable 1に示す。

Table 1

		(I) Subst-IDA			(II) SSE-IDA		(III) Subst-RA	
一般式		[I]	[II]	[IV]	[I']	[II']	[III']	[IV']
		$\begin{cases} \frac{A}{x+y_i} = \frac{a_{x_i}}{m} \\ \frac{A}{x} = \frac{a_x}{m} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{A}{x+y_i} = \frac{a_{x+y_i}}{m} \\ \frac{A}{y_i} = \frac{a_{y_i}}{m} \end{cases}$	$\frac{A}{x+y_i} = \frac{a_{y_i}}{m}$	$\begin{cases} \frac{A}{x+y_i} = \frac{a_{y_i}}{m} \\ \frac{kA}{kx} = \frac{a_k}{m} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{A}{x} = \frac{a_x}{m} \\ \frac{A}{y_i} = \frac{a_{y_i}}{m} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{kA}{kx} = \frac{a_k}{m} \\ \frac{A}{y_i} = \frac{a_{y_i}}{m} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{kA}{kx} = \frac{a_k}{m} \\ \frac{A}{y_i} = \frac{a_{y_i}}{m} \end{cases}$
多点法		$\frac{a_x}{a_{x_i}} = \frac{1}{x} \cdot y_i + 1$ 	$\frac{a_{x+y_i}}{a_{x+y_i}} = x \cdot \frac{1}{y_i} + 1$ 	$y_i = A \cdot m \cdot \frac{1}{a_{y_i}} - x$ 	$\frac{a_k}{a_{y_i}} = \frac{1}{x} \cdot y_i + 1$ 	$\frac{a_x}{a_{y_i}} = \frac{1}{x} \cdot y_i$ 	$\frac{a_k}{a_{y_i}} = \frac{1}{x} \cdot y_i$ 	
担体量変化法		相対誤差 (%) 分析に用いたSb量 2.38 μg (As(III) 否含), 2.46 μg (As(III) 含有)						
As(III) 否含		1.3	2.5	5.5	$\begin{matrix} R=1.5 & 5.0 \\ R=2 & 1.7 \\ R=2.5 & 1.3 \\ R=3 & 0.0 \\ R=3.5 & 0.0 \end{matrix}$	1.3	$\begin{matrix} R=1.5 & 5.0 \\ R=2 & 1.3 \\ R=2.5 & 0.4 \\ R=3 & 0.4 \\ R=3.5 & 0.0 \end{matrix}$	
As(III) 含有		233.7	/	12.2	$\begin{matrix} R=2 & 12.6 \\ R=3 & 2.8 \\ R=4 & -0.8 \\ R=5 & 1.6 \\ R=6 & 2.0 \end{matrix}$	/	$\begin{matrix} R=2 & 11.0 \\ R=3 & 1.6 \\ R=4 & -1.2 \\ R=5 & -1.6 \\ R=6 & -1.2 \end{matrix}$	
一般式		$x = \frac{a_{y_i} \cdot y_i}{a_x - a_{y_i}}$	$x = y_i \cdot \left(\frac{a_{y_i}}{a_{x+y_i}} - 1 \right)$	$x = \frac{a_{y_i} \cdot y_i - a_{y_i} \cdot x}{a_{y_i} - a_x}$	$x = \frac{a_{y_i} \cdot y_i}{a_k - a_{y_i}}$	$x = \frac{a_{y_i} \cdot y_i}{a_x}$	$x = \frac{a_{y_i} \cdot y_i}{a_k}$	
多点法		相対誤差 (%) [標準偏差 (μg)] 用いたSb量 2.38 μg (As(III) 否含) 2.46 μg (As(III) 含有)						
As(III) 否含		3.4 [0.06]	-2.8 [0.20]	16.6 [0.82]	$\begin{matrix} R=1.5 & 10.9 & [0.11] \\ R=2 & 3.2 & [0.05] \\ R=2.5 & 2.4 & [0.05] \\ R=3 & 2.0 & [0.05] \\ R=3.5 & 0.9 & [0.05] \end{matrix}$	2.0 [0.04]	$\begin{matrix} R=1.5 & 5.7 & [0.04] \\ R=2 & 2.0 & [0.04] \\ R=2.5 & 1.1 & [0.04] \\ R=3 & 1.2 & [0.04] \\ R=3.5 & 0.6 & [0.03] \end{matrix}$	
As(III) 含有		253.3 [2.28]	/	63.4 [2.63]	$\begin{matrix} R=2 & 12.2 & [0.07] \\ R=3 & 6.2 & [0.07] \\ R=4 & 0.3 & [0.07] \\ R=5 & -2.2 & [0.08] \\ R=6 & -1.8 & [0.08] \end{matrix}$	119.0 [0.12]	$\begin{matrix} R=2 & 13.0 & [0.06] \\ R=3 & 4.8 & [0.06] \\ R=4 & 0.3 & [0.06] \\ R=5 & -1.6 & [0.05] \\ R=6 & -1.5 & [0.06] \end{matrix}$	

- Table 1 について各方法の特徴を比較検討した結果、次のように考察した。
- (1) (I), (II), (III)法いずれの方法についてもグラフによる多点法の方が相対誤差が小さかった。
 - (2) As(III)を添加しない場合には[I']の方法を除いては相対誤差3%以内で定量でき、中でもII, (III)の方法は標準偏差も小さく良好な結果を得た。
 - (3) As(III)を含まない場合、用いたSb量 0.04 μg (2.46 μg) に対し5倍量のAs(III) 0.20 μg (2.64 μg) を共存させると (I), 及び(III-ホ)の方法では定量困難であるが(III)及び(III-ヘ) (池田らの方法にSSE-IDA法を組み合わせた方法) を用いて R=4 以上の条件で実験を行うならば±2%以下の誤差で定量できることがわかった。

文献 : 1). J. Radioanal. Chem., 43, 139 (1978). 2). Chemistry Letters, 1225 (1978).
3). J. Radioanal. Chem., 53, 107 (1979).

1C17 種々の不足当量法によるリンの定量

(電電公社 茨城研究所) ○重松俊男 工藤列

1. はじめに 不足当量分離をとむなう分析法は、これまで、丁史的な経緯から、不足当量同位体希釈法および不足当量放射化分析法にわけられてきた。それに対し、著者らは最近、不足当量分離の観点について、種々の不足当量分析法を分類している。

不足当量法は、本来、試薬が比学量論比にしたがって、そのほとんどが目的元素との反応に使われるとき、目的元素に対して反応当量より少ない一定量を加え、目的元素の一部を一定量(不足一定量)分離する方法である。このとき、反応比が明らかで、使用する試薬濃度が正確に決められるならば、目的元素の既知量を分離することが可能である。また、試薬溶液の一定量を分取し、複数の試料に加えれば、それぞれから等しい不足一定量を分離することができる。

したがって、不足当量法が放射化学分析法と結びつくと著しく優れた特徴を発揮する。すなわち、直接、比放射能を求めることで、あるいは、比放射能の変化量から目的元素が定量できる。この場合、不足当量分離において、① 既知量を分離し、その放射能を測定すれば比放射能を求めることができる(直接法、ただし、目的元素の全放射能測定が必要)、② 一定量の試薬を用い、比放射能の等しい試料に担体を加え、比放射能を変えた複数の試料から不足一定量を分離し、それぞれの放射能を測定すれば、放射能の変化量を、比放射能の変化量に対応づけることができる(比較標準試料を用いる方法)。

比放射能を変化させる場合、目的元素の含有量に対し、加える担体あるいは放射性同位元素の量に応じて次の3つが考えられる。

1) 含有量に対し、加える放射性同位元素の量が無視できる。

2) 含有量とほぼ等しい担体を加える。

3) 含有量に対し大過剰の担体を加える。

直接法では、3)は不可能であるが、比較標準試料を用いる方法は、いずれにも適用可能である。この場合、それらは、1)がGrashchenkoらあるいは池田らの方法、2)が担体量変化法、そして3)が比較法である。さらに、担体量変化法は、鈴木・工藤の方法および鈴木あるいはRuzickaらの方法(いわゆる、不足当量同位体希釈法)にわけられる。これらの概要をまとめて表1に示す。これらは、原理的に極微量元素の定量に適する比較法を除き、マイナーからマクロ成分の定量に有効である。そして、これらの方法は、いずれの場合も、基本的操作は同じである。したがって、一度分離法を

表1 不足当量分析法の分類

		担体と含有量の関係		
		$M_x \gg M$	$M_x \approx M$	$M_x, M_s \ll M$
直接法		$M_x = \frac{A}{a} m, \quad M_x + M = \frac{A}{a} m,$		
	比較標準試料を用いる方法			
	・Grashchenkoら, $M_x = \frac{a_s}{a} M_s,$ 池田らの方法			
	・担体量変化法			
	・鈴木・工藤の方法	$M_x = \frac{a'M}{(a-a')},$		
	・鈴木, Ruzickaらの方法	$M_x = \left(\frac{a}{\alpha} - 1\right) M,$		
	・比較法	$M_x = \frac{a}{a_s} M_s,$		

しげまつ としお くどう きよし

確立すれば、これら種々の不足当量分析法を目的元素の濃度に応じて使いわけることができ、広い濃度範囲に渡って定量が可能である。

本法では、すでに確立したリンモリブデン酸のMIBK抽出によるリンの不足当量分析法を用い、表1に示した種々の不足当量分析法で、Orchard Leaves (SRM-1571), Spinach (SRM-1570)およびシリコン中のリンの定量を行なった。

2. 実験 分析試料のOrchard Leavesは85℃で4時間、Spinachは85℃で2時間乾燥した。シリコン試料は、AS-grown単結晶およびリンドーピング試料である。照射は、原研原子炉を用い、シリコン単結晶はJRR-3気送管で24時間行なった。この中性子分布は、Au-Sc モニタを使用し、別に7時間照射して評価し、二次的核反応でシリコンマトリックスから生成する³²Pの寄与分を補正した。他の試料は、JRR-2~4で気送管照射を行なった。実験に使用した³²Pは、既知量の赤リンを原子炉で照射し、製造した。

3. 定量 定量結果の一例として、直接法によるOrchard Leaves 中の結果を表2に示す。NBS標準試料中のリンは、いずれの方法を用いても、NBSの保証値と一致した。

Table 2 Analytical results of phosphorus in Orchard Leaves by the direct method

Sample weight, g	Carrier amount of ³² P tracer, M, mg	³² P activity		Amount of phosphorus separated, m, mg	Apparent content, Mx', mg	Chemical content, Mx, mg	Concentration, wt %
		of test sample, A, cpm	separated from test sample, a, cpm				
(1) Isotope dilution analysis							
0.4447	0.222	36457	3986	0.118	1.079	0.857	0.19
0.4261	0.222	36457	3996	0.118	1.077	0.851	0.20
0.3610	0.222	36457	4650	0.118	0.925	0.703	0.19
0.3096	0.222	36457	5249	0.118	0.820	0.598	0.19
0.3245	0.002	3945	686	0.118	—	0.679	0.21
0.3659	0.002	3945	593	0.118	—	0.785	0.21
0.3011	0.002	3945	786	0.118	—	0.592	0.20
0.3827	0.003	5902	874	0.118	—	0.797	0.21
0.3478	0.003	5902	1025	0.118	—	0.679	0.20
(2) Neutron activation analysis							
0.3606	—	39358*	5888	0.125	—	0.836	0.23
0.4326	—	45403*	5614	0.125	—	1.011	0.23
0.3435	—	35253*	5496	0.125	—	0.802	0.23

* Calculated by measuring the activity of 1/10 aliquot of the sample solution.

Spinach, シリコン単結晶中のリンの定量結果についても報告する。

1. 序

高純度材料中に含まれる微量の鉄は、機器中性子放射化分析(INAA)では正確な定量は、むづかしく分離法によらねばならない。そこで、TTAによる鉄の不足当量分離法を検討し、NBS標準ガラス(SRM-617)中の鉄の定量に応用した。

2. 実験

過剰試薬による Fe^{3+} の抽出

有機試薬は、AA(アセチルアセトン)、BFA(ベンゾイルトリフルオロアセトン)、TTA(テノイルトリフルオロアセトン)、溶媒は、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチルを使用し、 Fe^{3+} の抽出を検討した。表-1に結果を示す。表より、TTAと酢酸エチルの組合わせが、もっとも抽出率の高いことがわかった。さらに、 $\log D$ と $\log [TTA]$ から勾配として $n=3$ を得た。

不足当量法の検討

抽出のpH依存性

^{59}Fe トレーサを用い、酢酸アンモニウムを加え、 $1.1 \times 10^{-5} M$ のTTA-酢酸エチルによる Fe^{3+} の不足当量抽出のpH依存性を検討した。図-1に結果を示す。図より、 Fe^{3+} の抽出の一定なpH領域としてpH 5.4~6.3を得た。

抽出の再現性

TTA-酢酸エチルによる Fe^{3+} の不足当量抽出の再現性を、試薬濃度を変えて検討した。図-2に、 $2.2 \times 10^{-5} M$ 、 $1.1 \times 10^{-5} M$ のTTAによる Fe^{3+} の抽出結果を示す。図より、屈曲点における Fe^{3+} とTTAとの反応比は、 $2.2 \times 10^{-5} M$ では1:3.0₈、 $1.1 \times 10^{-5} M$ では1:3.1₆となり、 $Fe^{3+} 200 \mu g$ での不足当量抽出が成り立つことが示された。また、くり返し抽出の再現性も良いことが

表-1 過剰試薬による Fe^{3+} の抽出

試薬	試薬濃度[M]	溶媒	Fe^{3+} 量[μg]	抽出率[%]
AA	5.4×10^{-5}	ベンゼン	100	82.5
	5.4×10^{-6}	"	1	90.0
	5.4×10^{-6}	クロロホルム	1	81.2
BFA	1.6×10^{-5}	ベンゼン	100	95.7
	1.1×10^{-5}	酢酸エチル	100	80.6
	5.4×10^{-6}	ベンゼン	1	92.3
TTA	5.4×10^{-5}	ベンゼン	100	100
	1.1×10^{-5}	"	100	98.0
	1.1×10^{-5}	酢酸エチル	100	100
	5.4×10^{-6}	ベンゼン	1	66.0
	5.4×10^{-6}	酢酸エチル	1	100

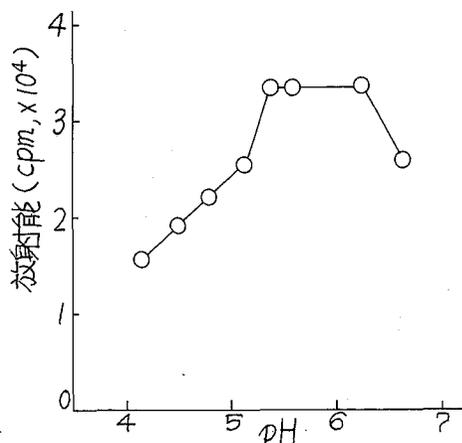


図-1 不足当量抽出のpH依存性

こばやしけんじ・くどうきよし

わかった。

3. NBS標準ガラス中の鉄の定量

NBS標準ガラス (SRM-617) を原子炉 JRR-3 (熱中性子束 $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で 265 時間, 中性子照射し、40 日間冷却する。照射試料は、アルコールおよび希硝酸で表面洗浄の後、 Fe^{3+} 担体 2 mg を加える。アルカリ溶融を行なった後、 HCl に溶解し、7.5 M- HCl とし MIBK 抽出する。抽出した有機相は、洗浄後、0.1 M- HCl で逆抽出し、酢酸アンモニウムを加え、pH 5.4 とし、 $2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ の TTA-酢酸エチルで 5 分間抽出する。得られた有機相は、低バックグラウンドガスフローカウンターで測定した。表-2 に、NBS ガラス中の鉄の定量結果を NBS 保証値とともに示す。表より、本方法による結果は、NBS 保証値と良く一致した。

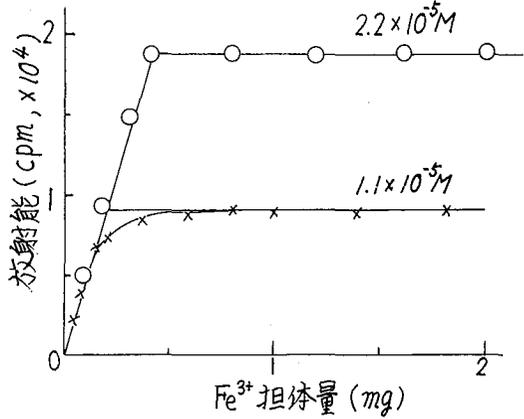


図-2 不足当量抽出の再現性

表-2 NBSガラス中の鉄の定量結果

試料	本方法		NBS保証値 (ppm)
	定量値(ppm)	平均値(ppm)	
SRM-617	9.8	10.3	(11±2)
微量成分濃度 0.02 ppm	10.8		