

(原研) 馬場澄子, 市川進一, 関根俊明, 郡岡勝文,

○馬場 宏, 石川 勇, 小森卓二

[序論] ^{152}Eu は、広いエネルギー範囲にわたって多数のγ線を放射すること、約13年の長い半減期を有することのために、半導体検出器のγ線エネルギー及び計数効率校正用の標準線源として広く用いられている。そして、標準線源としての信頼度を高める目的で、そのγ線の相対及び絶対放射率の測定が数多く行われている。γ線放射率が決定された後、長い期間にわたって使用するためにはその半減期の値の正確もγ線放射率と同様に、標準線源としての信頼度に重要な影響を与える。

一方、 ^{154}Eu の半減期に関しては、以前は約16年¹⁾、1972年以降は約8年²⁾と2倍も異なる値が報告されており、1977年にはStaffelら³⁾により8年という値に疑問が呈されるという有様であり、信頼できる半減期の値が望まれている。

これより ^{152}Eu と ^{154}Eu の半減期は崩壊曲線の測定から求められているが、いずれの場合にも半減期よりはるかに短い期間の測定しか行われていない。そして、このような長寿命の核種の半減期を決定しようとする場合、崩壊曲線法では放射線計測機器を長期間にわたって安定に保つという困難が常につきまとう。そこで我々は、質量分析により ^{152}Eu 及び ^{154}Eu の原子数を求め、他方で放射能測定によりその崩壊数を決定して崩壊定数を定める方法により、半減期を測定することを試みた。

[実験] a) 試料: 約90%に ^{157}Eu が濃縮された Eu_2O_3 を原子炉中性子で照射し、陽イオン交換法により ^{152}Eu の壊変生成物であるSmとGdと並びに不純物として混入している他の希土類元素等を分離した。得られたEuを薄い塩酸に溶解し、 ^{152}Eu の試料溶液とした。次に、使用済核燃料より核分裂生成物のEuを同様に陽イオン交換法により分離精製し、希塩酸に溶解して ^{154}Eu 試料溶液とした。後者は、 ^{154}Eu のほかにも量の ^{155}Eu を含んでいる。

それぞれの試料溶液を秤量して採取し、質量分析用及び放射能測定用の試料を作成した。質量分析用の試料は、希塩酸溶液から希硝酸溶液に変えた。放射能測定用の試料として、マイラー箔上で蒸発乾固しスコッチテープで覆ったスペクトロメトリ用線源と、カネベニール膜上に滴下レジスタータ中で乾固させた絶対測定用の線源を作った。

b) 質量分析: 表面電離型質量分析計を用いて試料溶液中のEu濃度と各Eu同位体の存在比を測定した⁴⁾。その際、スパイクとして天然の同位体組成のEu(純度99.99%の Eu_2O_3 ; ^{157}Eu : 48.03 atom%, ^{153}Eu : 51.97 atom%)を加えた。一定量の試料溶液中のEu重量をx、溶液中に加えられたスパイクのEu重量をyとすると、xは次式で与えられる。

$$x = y \times \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \times \frac{b_k}{a_k} \times \frac{M_x}{M_y} \quad (1)$$

但し、 A_{ik} , B_{ik} 及び C_{ik} は、それぞれの試料溶液、スパイク及びスパイクを混合した後の

ばばあみ、いちかわしんいち せきねとしあき ぐんじかつぶみ ばばひろし
いしかめいさむ こもりたくじ

溶液中の同位体*i*と*k*の原子数比、 a_k 及び b_k は試料溶液とスパイクの中の同位体*k*の存在比、 M_x 及び M_y は試料溶液とスパイク中のEuの原子量で、これらはすべて質量分析値から求められる量である。なお、 ^{152}Eu 定量用の試料の場合は*i*が153で*k*が151、 ^{154}Eu の場合は*i*が151で*k*が153とした。

表1 ^{152}Eu , ^{154}Eu 試料溶液中の同位体比

Eu同位体	^{152}Eu 試料溶液 (atom/mg.solu)	^{154}Eu 試料溶液 (atom/mg.solu)
151	$(1.077 \pm 0.004) \times 10^{14}$	$(1.765 \pm 0.007) \times 10^{12}$
152	$(2.820 \pm 0.014) \times 10^{12}$	$(7.29 \pm 0.04) \times 10^{10}$
153	$(1.000 \pm 0.005) \times 10^{13}$	$(4.481 \pm 0.011) \times 10^{13}$
154	$(1.20 \pm 0.02) \times 10^{10}$	$(1.410 \pm 0.005) \times 10^{12}$
155	0	$(5.49 \pm 0.03) \times 10^{11}$

c)放射能測定: 試料溶液中の ^{152}Eu 及び ^{154}Eu の崩壊率の決定は2通りの方法で行った。その1は、標準線源(フランスLMRI製の ^{152}Eu 線源、信頼度68%での誤差は0.5%)を用いるGe(Li)γ線スペクトロメトリによる方法であり、他方は4πβプロポーションル・カウンタとGe(Li)検出器を組み合わせた絶対測定法⁴⁾である。なお、1の方法による ^{154}Eu の崩壊率は、多数の標準線源を用いて作成した計数効率曲線とTable of Isotopes 7th ed.に記載されたγ線分岐比から算出した。

[結果と考察] 質量分析によって得られた試料溶液中の各Eu同位体濃度を表1に示す。これに対し、同じくそれぞれの試料溶液1mgについて、 ^{152}Eu と ^{154}Eu の崩壊率が決定された。 ^{154}Eu の場合はγ線の分岐比の不確かさのため幾分誤差の大きい結果になっている。その結果、半減期の値として

$$^{152}\text{Eu}: 13.45 \pm 0.13 \text{ 年}$$

$$^{154}\text{Eu}: 8.14 \pm 0.09 \text{ 年}$$

という値が得られた。

一方、4πβ-Ge(Li)γスペクトロスコープ法による絶対測定法も進行中であり、一次標準線源や核データと独立に半減期が求められることが期待されている。この絶対測定法が確立されれば、逆にγ線放出率を定めることが可能になる。

- 1) J. Kastner, Can. J. Phys. 31, 169 (1953).
- 2) J. F. Emery et al., Nucl. Sci. Eng. 48, 319 (1972).
- 3) W. Stöfl et al., Z. Phys. A282, 97 (1977).
- 4) 小森卓二, 質量分析 21, 27 (1973).
- 5) Y. Kawada et al., Nucl. Instr. Methods 78, 77 (1970).

(原研) 馬場 宏、○鈴木敏夫、畑健太郎

[序論] ^{237}Pu は、プルトニウム同位体の中でも半減期が約45日と短かく、しかもX線を放射しないため、放射線障害防止上観測からプルトニウムのトレーサーとして好適である。さらに、59.5 keVのγ線をはじめとするγ線と種々の特性X線を放射するので、最近よく使われている低エネルギー光子検出用の半導体検出器を利用すれば、その検出、同定、定量は容易である。しかしながら、現在のところ ^{237}Pu の半減期は充分確定しているとはいえず、一方 ^{237}Pu の崩壊過程の途上放出されるNpの特性X線、特にLX線については、その強度を求める必要がある。

[実験] ^{237}Pu は無限厚みの金属ウランに理研サイクロトロンで ^3He ビーム(エネルギー38 MeV)を照射して $^{238}\text{U}(^3\text{He}, 4n)^{237}\text{Pu}$ 反応によって生成させた。6~7 μAのカレントで8.5時間照射した試料は約2週間の冷却期間を置いた後硝酸に溶解し、イオン交換法によりプルトニウムの分離精製を行った。精製試料についてγ線スペクトロメトリ及びα線スペクトロメトリの結果、 ^{237}Pu 試料中には同位体の ^{236}Pu 、 ^{238}Pu のほか、短寿命のネプツニウム同位体 ^{238}Np 、 ^{239}Np 及び ^{103}Ru が不純物として存在することが見出された。このうち、今回の実験に影響を与えるのは ^{236}Pu 及び ^{238}Pu だけである。この ^{237}Pu 試料をLEPS検出器で約600日間にわたり都合43回測定し、得られたそれぞれのスペクトルデータを解析し、各光子ピーク毎にそのエネルギーと強度を求めた。

一方、X線強度の測定にはLEPS検出器のほかSi(Li)検出器も用いた。また、 ^{237}Pu 以外に、使用済核燃料から抽出した ^{237}U 及び ^{241}Am のX線スペクトルをも測定した。

[結果] 図1に測定開始時と約1年後に測定した2例のLEPSスペクトルを示す。図中、上のスペクトルには ^{237}Pu の放射する放射線しか観測されないが、下のスペクトル中には ^{236}Pu 、 ^{238}Pu に由来する放射線が認められるようになる。特に、77.1 keVと74.8 keVに成長して来る2本のピークは、 ^{236}Pu の環変生成物である ^{212}Pb の放射するBiの $K_{\alpha 1}$ 及び $K_{\alpha 2}$ X線であることが、定量的計算の結果から明確に認められた。図1図に示した結果から見て、 ^{237}Pu の環変の追跡に対する不純物放射線の妨害はLX線領域のみであり、γ線及びKX線領域では殆んど混在する不純物の影響を受けないことが確認された。図2図に示したように、統計誤差ならびに解析誤差の小さい6ヶの単一または複合ピークを選んで、その崩壊曲線を解析して半減期

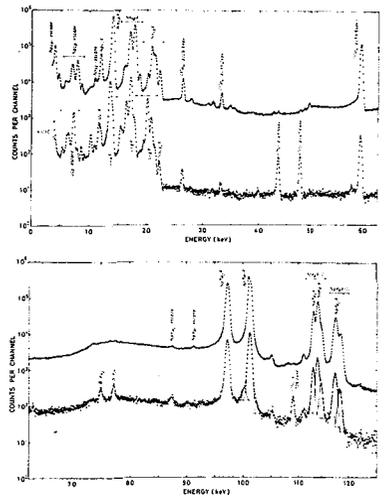


図1 ^{237}Pu 試料のLEPSスペクトル

ばば ひろし、あずき としお、はた けんたろう

を求めた。半減期の測定に用いた6つのピークのうち、2つの複合ピークはそれぞれ複数個の K_{β} X線から構成されている。このうち、グループIは3本、グループIIは2本の単一ピークに分解することができるが、互いに極めて近接しているために、フィッティング操作による単一ピークへの分解に際して、或る程度大きな誤差が持ち込まれることが当然考えられる。このことは、表1に示した3本の主たる K_{β} X線に対する半減期とその誤差からも裏付けられる。表2図及び表1には、これらの本の K_{β} X線についても減衰曲線に並びに半減期の値を与えてあるが、これらは実際に半減期の平均値を求める際に用いた複合ピークが正しくNpの K_{β} X線だけから成っていることの傍証としてのみ利用するにとどめた。なお、これら2本の複合ピークの代りに3本の K_{β} X線を加え7本の単一ピークについての平均値は、45.14 ± 0.05日であった。

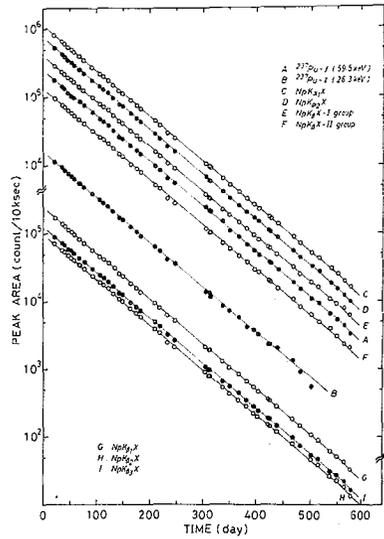


表2図 ^{237}Pu γ 及びX線の崩壊曲線

次に、X線強度の測定は、Si(Li) γ 線スペクトルを参考にして、LEPS γ 線スペクトルを対象に行った。そのため、サムピークに対する補正のほか、Geのエスケープ・ピークに対する補正も行なった。同一の ^{237}Np に壊変する3つの核種 ^{237}Pu 、 ^{237}U 及び ^{241}Am について得られたX線強度を比較検討する。

表1 ^{237}Pu の半減期

γ , X線成分	半減期(日)
26.3-KeV γ -ray	45.16±0.18
59.5-KeV γ -ray	45.23±0.13
Np $K_{\alpha 2}$ X-ray	45.05±0.09
Np $K_{\alpha 1}$ X-ray	45.15±0.10
Np K_{β} X-rays Group I	45.13±0.10
(Np $K_{\beta 1}$ X-ray	45.14±0.11)
(Np $K_{\beta 3}$ X-ray	44.95±0.13)
Np K_{β} X-rays Group II	45.06±0.11
(Np $K_{\beta 2}$ X-ray	45.34±0.14)
Average	45.12±0.03
R.A.James et al. ('49)	40
T.D.Thomas et al. ('57)	44±2
D.C.Hoffman ('57)	45.63±0.20
J.M.Smith et al. ('77)	45.3±0.2

1) K.Hata et al., Int. J. Appl. Rad. Isotopes 27, 713 (1976).

(新潟大理) 橋本哲夫, ○谷口和史, 外林 武

1. 堆積層や化石骨などの年代測定において、 ^{235}U からの ^{231}Pa ($T_{1/2}: 3.4 \times 10^4$ 年)の成長を利用すると1~10万年の年代を決定出来、 $^{238}\text{U}-^{230}\text{Th}$ 年代測定法のクロスチェックも可能となる。しかしながら ^{231}Pa の定量法は、 Pa 自身存在量も少く、化学的性質も複雑なため通常の放射化学的方法による分析定量には大きな誤差が伴うことは避けられず、 Pa の測定はごく限られた研究室でしか行なうことが出来なかつた。我々は年代測定への利用をも考慮に入れ ^{231}Pa の天然物中の含量を求めるために、中性子放射化による $^{231}\text{Pa}(n,t)^{232}\text{Pa} \rightarrow ^{232}\text{U}$ 反応を利用し、 Pa を ^{232}U に変換すると、比較的容易なU分析法の適用により Pa が定量出来かつ精製したUをαスペクトロメトリーすることにより ^{238}U の検出も可能であり、分析の際に ^{230}U トレーサーを使用することにより、^{11,21}回のαスペクトル測定から $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比($^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ に関連している)と同時に試料中のU含量も測定出来ることがわかつた。今回はこの方法に関連した分析法について報告したが、今回は、この ^{231}Pa 定量の際に生ずるいくつかの問題点について考察し、日本産二次U鉱物などについて $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を測定出来たので報告する。

2. 数種類の二次U鉱石などの粉末試料各数mgおよびTh標準試料(Thとして92μg)をそれぞれ石英管に封入し速中性子用fluxモニターとともに京大原子炉水圧輸送管で24時間中性子照射した。このときの熱中性子および速中性子束は 8.2×10^{13} ;および $4.3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ であった。照射後138日間冷却し、 $^{232}\text{Th}(n,t)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$ 反応による ^{233}Pa をGe(Li)検出器で測定し、311keVのγピークを用いて標準試料との比較からTh含量を求めた。そのあとUの精製のために照射石英管を Na_2CO_3 とともにNiるつぽで熔融し、冷却後(7:93) HNO_3 溶液で溶かしこの溶液中へ既知量の ^{230}U トレーサーを添加し、ホットプレート上で約1時間加熱した。冷却後遠心分離を行ない上澄液に硝酸アルミニウムを加え飽和させ酢酸エタールでUを抽出した。U含有の酢酸エタールを直接蒸発乾固し、8N HClで再び溶解後、 NH_4I を少量加えて加熱一夜放置し、Puを3個に還元した。ほぼ等量のジブチルエーテルで抽出操作を行うことにより Fe^{3+} と遊離した I_2 を同時に抽出除去出来た。次に水層を8N HClで前処理した陰イオン交換樹脂柱(Dowex 1×8, 200-400 mesh)に通し、多量の8N HClを通してTh(IV), Pu(III)を完全に溶離したあと、0.1N HCl溶液によりUを溶離精製した。溶出液は蒸発乾固後、(7:93) HNO_3 に溶解しギ酸アノモニン電解液からステンレス板上へUを電着させた。αスペクトルの測定は、有効面積450 mm^2 のSi-表面障壁型検出器を用い、0.5~5日間連続測定した。

3. 今回の実験でのいくつかの問題点とその検討について以下述べることにする。

1) U鉱石を中性子照射することにより目的核反応以外に、 $^{238}\text{U}(n,t)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Pu}$ 反応により多量の ^{239}Pu が生成し、 ^{239}Pu のαピーク(5.15, 5.13, 5.10 MeV)が微弱な ^{232}U のピーク(5.32, 5.26 MeV)の妨害となるため、特にU分析からのPuの除去を酸化還元反応を利用

はしもと てつを, たにぐち かずふみ, そとばやし たけし

して、Pa(III)としてイオン交換樹脂柱により行ない満足行く結果を得た。

ii) U系列に属する天然 α 放射体 ^{210}Po の α ピーク(5.305 MeV)が、 ^{232}U のピークとエネルギー的に近接しており、電着板上に ^{210}Po が存在すると誤差の原因になる。化学分離操作の際に完全に ^{210}Po が除去されたかどうか調べるために、照射していないピッチブレンド試料を使用し、精製Uの α スペクトルを測定したところ、陰イオン交換分離を2回くり返すことにより $^{210}\text{Po}/^{238}\text{U}$ 放射能比は0.002以下となり、 $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定の妨害にならないことがわかった。また幾つかの照射試料には、 ^{208}Po トレーサーを添加し、U α スペクトルに ^{208}Po のピークが存在しないことを確認している。

iii) ^{230}U トレーサー製造に $^{232}\text{Th}(p,3n)^{230}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{230}\text{U}$ 反応 (P: 35 MeV) を用いたが、この際に $^{232}\text{Th}(p,n)^{232}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{232}\text{U}$ 副反応による ^{232}U の混入は、 $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定にとって問題となる。純粋な ^{230}U トレーサーを得るため母同位体の半減期の差異を利用した2回の化学分離精製を適用した。照射したThを13日冷却し ^{232}Pa をほぼ完全に ^{232}U に壊変させた時点でPaとUを分離するとPa-fraction に ^{230}Pa の60%が残る。このPaを更に35日放置し ^{230}U の生長を待ち再びUを精製したところ、そのUの $^{232}\text{U}/^{230}\text{U}$ 比は0.0098でありトレーサーとして満足行く純度であった。一方1回目分離のUの $^{232}\text{U}/^{230}\text{U}$ の同時点での比は0.028であり、この操作により ^{232}U の混入を減少させることがわかり、1回目分離直後のもの ($^{232}\text{U}/^{230}\text{U}$ 比: 0.006) と併用することにより充分長期間 ^{230}U トレーサーを使用できた。

iv) U鉱石中には、U系列に属する ^{230}Th が必ず存在しており、原子炉での長時間中性子照射により、 $^{230}\text{Th}(n,\gamma)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{231}\text{Pa}$ 反応で ^{231}Pa を生成し、目的とする微量 ^{231}Pa へ累積されることとなり、この方法が適用出来なくなる。また多量に ^{232}Th を含む鉱石では、 $^{232}\text{Th}(n,2n)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{231}\text{Pa}$ 反応による ^{231}Pa 生成を無視することも出来なくなる。ここで用いた中性子照射条件下で、 ^{230}Th および ^{231}Pa が ^{238}U と平衡量存在すると仮定したときの中性子照射時間に関する生成 ^{231}Pa の割合を表1に、また24時間照射試料について ^{232}Th からの ^{231}Pa 量を表2にまとめておいた。

v) 以上の考慮をした結果得られた結果を表3にまとめておいた。

表1

時間(h)	生成 ^{231}Pa /天然 ^{231}Pa *	ウ	ウ
4	0.0084	20	0.183
8	0.033	24	0.256
12	0.071	28	0.337
16	0.121		

*1. 原子数の比 (%)

表2

試料	生成 ^{231}Pa /天然 ^{231}Pa *	ウ	ウ
ピッチブレンド	0.040	閃ウラン鉱	0.077
リソアウラン(倉吉)	0.031	モナズ石	158.973
石川石	—	β -ウランゼイン	0.110
リソアウラン(人形峠)	0.018	磁鉄ウラン鉱	—

*1. 天然 ^{231}Pa は ^{238}U と平衡にあるとして計算

表3

試料	分析重量(mg)	$^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	U-Content (mg/g)	Th-Content (mg/g)	試料	分析重量(mg)	$^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	U-Content (mg/g)	Th-Content (mg/g)
ピッチブレンド	1.88	0.052 (1.00)*	0.980	666.5	0.31	閃ウラン鉱	2.65	0.051 (0.98)*	0.958	94.2	0.09
リソアウラン(倉吉)	1.49	0.020 (0.38)*	0.930	22.4	0.08	モナズ石	22.74	0.046 (0.88)*	32.370	2.5	46.02
石川石	2.69	0.051 (0.98)*	1.210	220.4	13.6	β -ウランゼイン	2.25	0.054 (1.04)*	0.98	6.2	0.08
リソアウラン(人形峠)	1.54	0.027 (0.52)*	0.990	470.7	0.10	磁鉄ウラン鉱	2.21	0.040 (0.77)*	1.02	2.5	0.03

* カッコ内は $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 比に換算したもの

- 1) T. Hashimoto, K. Kido, T. Sotobayashi, Radiochem. Radioanal. Lett. 28 (1977) 385.
- 2) T. Hashimoto, K. Taniguchi, H. Sugiyama, T. Sotobayashi, J. Radioanal. Chem. 52 (1979) 133.

2A04

アクチノイド元素の電着

(原研) 岡崎修二 ○河野信昭 篠原伸夫

α線スペクトロメトリーは、アクチノイド元素の同位体比を測定するうえで有効な手法のひとつである。この場合使用するソースは、測定精度を高めるために分解能が優れていること、取扱中に放射体のはがれ落ちがないことが必要である。こうした要求からイソプロピルアルコールを用いた電着によりソースの作製方法を検討した。イソプロピルアルコールを用いた電着法は比較的短時間に電着でき多くの研究が報告されているが、我々はアクチノイド元素について定量的に電着すること、および分解能が高いことを目標にして検討した。

実験および結果

(1) 電着操作, 陰極にバッキング材として白金板を取付けた電解セルにイソプロピルアルコール、塩酸系試料溶液を入れ、白金回転電極(陽極)で攪拌しながら電解した。電解後白金板をイソプロピルアルコールで洗浄し赤外ランプで乾燥したのちがスバーナで赤熱した。

白金板は、トリクレン、アセトン、水、7M硝酸、水、アセトンの順に超音波洗浄処理したものを使用した。

(2) 電着収率, Pu-242を試料として電圧と塩酸添加量について検討した。表1にみられるとおり陰極電流密度が2.5~5 mA/cm²の附近で電着収率が高くなっている。また電流を一定とした電解では、陰極電流密度3~5 mA/cm²の範囲において99.5%以上の電着収率が得られた。

電着収率は、電解後の溶液、白金板の洗浄液、電解セルおよび陽極の洗浄液についてα線を測定し、これらの値を試料採取量から差引いて求めた。

U-235, Np-237, Pu-238, Pu-239, Am-241, Am-243, Cm-244についても定電流(陰極電流密度3.5 mA/cm²)で電解した。いずれの核種においても20分間の電解で99%以上の電着収率が得られた。(表2)

(3) 密着性およびαスペクトル

作製した8核種のソースをイソプロピルアルコールに浸し、3分間超

表1 電着収率

Pu-242: 53,000 dpm, イソプロピルアルコール 4.0 ml, 電解: 20 min.
陰極白金板: 15 mm², 温度 25~30°C

電圧	陰極電流密度	0.1N塩酸添加量	電着収率
360 V	2.0~2.2 mA	20 μl	82.5 %
530	3.2~3.8	〃	98.5
700	3.8~5.0	〃	99.4
1000	6.2~8.5	〃	96.3
700	< 1.0	0	68.0
〃	1.2~2.1	5	98.5
〃	2.5~3.5	10	99.1
〃	6.3~9.0	30	97.3
180~350	1	20	81.51
400~480	3	〃	99.57
600~790	5	〃	99.60
780~950	7	〃	99.03

おかざき しゅうじ

こうの のぶあき

しのはらの のぶお

音波洗浄を行い、洗浄液のα線を測定したところ、バックグランドからはばれ落ちはいずれも0.1%以下であった。

シリコン表面障壁型検出器を用いたα線スペクトルの測定では、白金板に電着された試料の厚さによって多少異なるようであるが、いずれのソースについても18 KeV (FWHM) 以内の分解能であった。Np-237のα線スペクトルを図1に示した。

以上のようにイソプロピルアルコール-塩酸系の溶液から白金板への電着は、定電流電解により高い電着収率を得ることができ、分解能の優れたソースを作ることができた。低濃度の試料および混合アクチノイド試料についても今後の課題として検討する。

表2 定電流電解によるアクチノイド元素の電着

イソプロピルアルコール 8.0 mL, 電解時間 20 min., 陰極電流密度 3.5 mA, 温度 25~30°C, 陰極白金板 25 mm²

核種	採取量	電圧	電着収率	分解能	超音波洗浄による損失
U-235	177.93 μg	610~720 V	99.96 %	17.98 KeV	0.036 %
Np-237	79.71	730~800	99.25	16.86	0.0045
Pu-238	2.43	600~720	99.30	14.52	0.038
Pu-239	43.5	500~600	99.52	-*	0.019
Pu-242	81.64	600~780	99.37	16.26	0.054
Am-241	10.96	600~700	99.58	16.28	0.091
Am-243	44.77	600~700	99.60	15.95	0.014
Cm-244	1.497	450~500	99.41	14.95	0.049

* Pu-239は ²⁴⁰Pu が含まれているため分解能を測定できない。

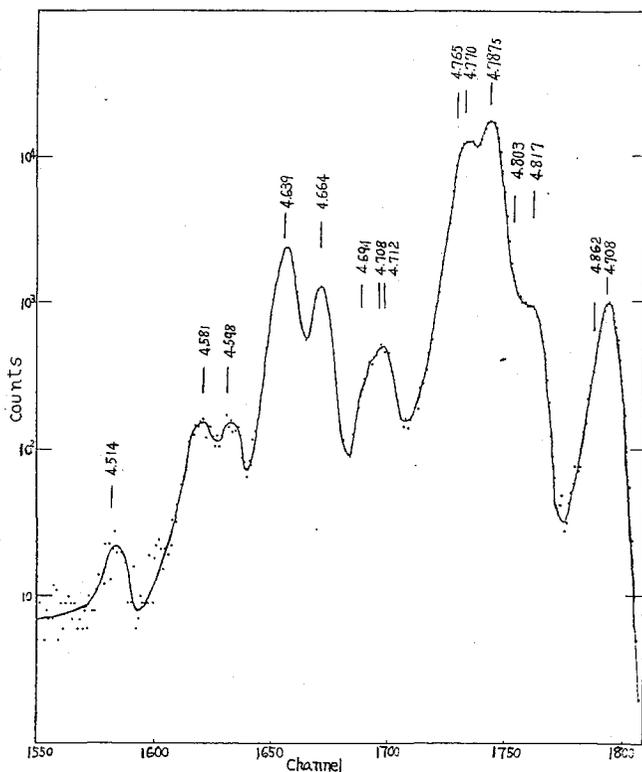


図1 Np237のαスペクトル

文献

J.E. Evans et al. Nucl. Instr. & Meth. 102 389 (1972)
 G. Mullen et al. Nucl. Instr. & Meth. 128 425 (1975)
 D. C. Aumann et al. Nucl. Instr. & Meth. 115 75 (1974)

2A05

放射性廃液中のアクチノイドの定量

(原研) 小林義成 ○藤崎説男

はじめに

放射性廃棄物は、含まれる放射性核種とその濃度を把握し適切な処理と処分をしなければならぬ。とくに、 α 放射体の核種と濃度の決定は、 Pu など環境に及ぼす影響が大きい。ため信頼度の高い測定方法が必要である。

今までに、土壌などの環境試料中の Pu の測定のために種々の方法が提案されているが、そのほとんどが試料をHF処理し Pu を可溶性としたのち、水酸化物などへの共沈、イオン交換樹脂、有機溶媒などを用い分離定量がなされている。しかし、これらのHF処理だけでは試料の完全溶解は不十分で仮りに ^{239}Pu を用いて回収率を求めても結果に対する信頼度は低いといわれている。このような試料の溶解時における問題を解決するため、Sillらは、試料のHF処理に加えピロ硫酸塩溶解を行うことにより土壌試料などの完全溶解を行ない、ついでその溶液に Ra^{2+} を加え Ra , Po および Ac から Cf にいたるアクチノイドが $BaSO_4$ に定量的に共沈する性質を利用して放射体の分離定量を行う方法を開発した。

原研において、一般放射性廃液は、 HNO_3 または $NaOH$ で中和され蒸発缶で濃縮され、また貯蔵タンク内のスラツツはそのまま、それぞれセメント固化されている。これら濃縮液やスラツツ中の α 放射能の測定に当り、1) できるだけ簡単な方法であること、2) Ra を含めアクチノイド(主に Th から Cm)の同時測定ができること、3) 必要に応じ各核種の分離定量ができること、4) 廃棄物の発生量が少なくなること、などの点から種々の分析法を比較し信頼度の高い測定方法の確立を目的とし研究を進めている。

著者は、前述のSillらの方法が、試料中の全 α 放射能の測定も可能であることに注目し、廃液やスラツツ中の α 放射能の測定へ利用することを検討した。

〔実験〕

操作方法 ; Sillらの次のような方法によって行った。すなわち、① Pu 皿中でスラツツ試料(1g以下)をまず濃 HNO_3 ついで48% HF処理を行い反応がおさまってから3gのKFを加え徐々に加熱し約 $900^\circ C$ で溶解する。冷却後、3.5 mlの濃 H_2SO_4 を加えHFと SiF_4 を蒸発分離した後、2gの Na_2SO_4 を加え透明なピロ硫酸塩溶解が得られるまでしばらく加熱する($\sim 300^\circ C$)。② 濃縮液(1ml)の試料は、 Pu 皿中で乾燥したのち、3gの K_2SO_4 、3mlの濃 H_2SO_4 、数滴の濃 HNO_3 と $HClO_4$ 、1mlの48% HFを注意して少量ずつ加え、徐々に加熱し白煙が生じなくなるまで加熱し、ピロ硫酸塩溶解する。③ 融成物を冷却後、3.5 mlの水と2.5 ml濃 HCl 又は0.5 ml濃 H_2SO_4 で溶解し、2~3滴の1% Na_2CO_3 溶液を還元剤として加え、溶液が赤くしている状態ではげしく攪拌しながら0.45%の $BaCl_2$ 溶液2 mlを加え $BaSO_4$ の沈澱を作り、冷却後、 $BaSO_4$ の沈澱を0.45 mmのメンブランフィルター(47 mm ϕ)で減圧ろ過し、沈澱を洗浄し、乾燥後 α 放射能の測定を行う。

試料と測定 ; アクチノイドの回収率を調べるために、 ^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am

こばやしよしい・ふじさきせいお

などを、ランタノイドの挙動を知るために¹⁵²Euをトレーサーとして用いた。放射性廃液の濃縮液1mlを、スラッツは約400℃で処理したものを1g以下をそれぞれ1回の実験に用いた。α線の測定には、窓付比例計数装置を用いた。

実験結果； 1)、トレーサー量のU, Np, Pu, Am, Cmについて各ピロ硫酸塩容融を行ない、融成物の溶液に0.45% BaCl₂溶液2mlを加え各元素のBaSO₄への共沈率を調べた結果、いずれも95%以上の値を示めし、ほぼ満足のできる結果であった。なお、0.45% BaCl₂溶液により生成する沈澱は、BaSO₄として0.75 mg/元の重さに相当する。この条件での自己吸収によるα線の計数率の損失は、²³⁸Puで5%程度であった。

2)、試料の化学的組成が不明であることから、BaSO₄に共沈する物質が多量に存在する場合も考えなければならぬ。例えばUの場合、トレーサー量では0.45% BaCl₂溶液2mlで生成するBaSO₄に98%以上共沈する。しかし、同じ条件で含まれるEuの量が0.5 mg, 2.0 mgと多くなると、BaSO₄への共沈率はそれぞれ40%および3%となり、大部分が溶液に残っている。Euを2.0 mg含む溶液からEuをほぼ完全に共沈させるためには、BaSO₄への共沈を4回くり返す必要があった。

3)、乾燥スラッツ(0.5~0.1 g)を用いた実験では、ほぼ完全にα放射体を共沈させるのに、BaSO₄への共沈を3~4回くりかえす必要があった。濃縮液を用いた実験(α放射能が少ないため²⁴¹Amを添加した)では、1回目のBaSO₄に98%の²⁴¹Amが共沈した。

4)、白金皿を用いたピロ硫酸塩容融では、温度を必要以上に高くするとPtの容解が起る。その結果、融成物の溶液にTiCl₃溶液を加えると黒色の沈澱(Pt)が生じ、α線計数の損失を招くため、加熱温度に注意を要する。

考察； 1)、α計数におけるBaSO₄の吸収による損失を少なくするため、1回に加えるBa⁺⁺の量を制限してある。このためα放射体の回収率を高めるのに3~4回、場合によってはそれ以上、BaSO₄共沈反応をくりかえさねばならず、煩雑となる。また、測定精度を上げるために多量の試料を使用することは、当然共沈に影響をおよぼす物質の量も多くなりBaSO₄に共沈させα線を測定する方法は、実用的でなくなるであろう。しかし、放射性廃液やスラッツ中のα放射能の測定のように比較的大きな誤差が許容される場合には、可能な限り試料を少なくし(1g以下)、効率よくBaSO₄に目的とするα放射体を共沈でき、全α放射能の測定法として優れている方法である。

2)、この方法は、試料を完全容融したあと単にBaSO₄の沈澱を生成するだけで、全α放射能が測定できる。イオン交換法や溶媒抽出法および電着などの方法を用いる必要がないので非常に簡便な測定方法といえる。

また必要があれば、α放射体を含むBaSO₄を容解し、各種の分析法や電着を用い、各元素の相互分離、その定量へと発展することもできる。

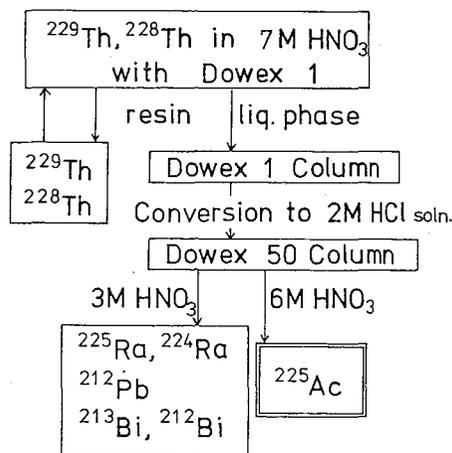
(1) C.W. Sill and R.L. Williams, Anal. Chem., 41, 1624 (1969)

(2) C.W. Sill, K.W. Rupal and F.D. Hindman, Anal. Chem., 46, 1724 (1974)

(東北大金研)鈴木 進 三頭聡明 塩川佳伸 ○山名 元

安定同位体を持たないために、通常の電気化学的分析が困難である幾つかのアクチノイド元素にとって、ラジオポーラログラフィー (Radiopolarography = R.P.) は、これらの電気化学的特性を知る上で大変有効な手段である。アクチニウムの R.P. は 1976 年に F. David の行ったのが唯一の研究例であるが、彼の得た結果及び結論は、ポーラログラムに実験点が示されていない、不確かさの多い R.P. の limiting radioactivity をそのまま解析に用いている、半波電位が negative 過ぎる、等の点から疑問が多い。特に、数時間以上の実験時間を要する R.P. で、トレーサとして ^{228}Ac ($t_{1/2} = 6.13 \text{ 年}$) を用いている事は、実験の精度及び正確さを低下させる一つの要因となっていると考えられる。今回我々は、アクチニウムの電気化学的還元特性の調査の一環として、塩化物系でのアクチニウムの R.P. を行い、その特徴を調べ、半波電位の決定を試みた。特に、トレーサとしては ^{225}Ac ($t_{1/2} = 10 \text{ 日}$) を用い、R.P. の実験手順、装置にも改良を加え²⁾ 精度の高い測定を行う事とした。

実験 < ^{225}Ac のミルキング> 親核種である ^{229}Th ($t_{1/2} = 7340 \text{ 年}$) は原研に保管中の ^{233}U の中に成長していたものを化学分離して利用したもので、総量約 $30 \mu\text{Ci}$ である。この ^{229}Th には、 ^{233}U に混入していた ^{232}U より成長した ^{228}Th が約 $300 \mu\text{Ci}$ 混在しており、 ^{224}Ra 、 ^{212}Pb 等の不純物をも ^{225}Ac より分離する必要があった。ミルキングの手順は、図・1 に示したように、7M 硝酸中でバッチ法により陰イオン交換樹脂に吸着させた Th から、その娘核種を液相に分離するもので、放射化学的に純粋な ^{225}Ac を 80% 以上回収できる。<R.P. 試料溶液> 支持電解質としては塩化テトラメチルアンモニウム ($\text{TMA}\cdot\text{Cl}$) を 0.1 M の濃度で用い、 ^{225}Ac の濃度は $0.5 \sim 0.7 \mu\text{Ci/ml}$ ($3.8 \times 10^{-11} \sim 5.4 \times 10^{-11} \text{ M}$) として用いた。溶液の pH は pH メータを用いて 2.2 ~ 2.3 に調整した。更に、塩化セチルトリメチルアンモニウム ($\text{CTMA}\cdot\text{Cl}$) を少量加えておくのが望ましいが、これは $\text{CTMA}\cdot\text{Cl}$ の界面活性作用によって試料溶液相と四塩化炭素相の界面の界面張力を低下させ、落下する滴下水銀の微小粒が円滑に界面を通過するようにするためである。<R.P. 手順> 参照電極には飽和カロメル電極を用い、印加電圧は、柳本ポーラログラフ PA-102 を用いて印加した。滴下水銀試料の捕集時間は 15 分であり、試料捕集の前には Ar を通気して溶存酸素の除去に努めた。回収した水銀試料はその重量を測定した後に、少量の 3M 硝酸と約 20 分間振とうして、アマルガム化されていた ^{225}Ac を硝酸相へ

図・1 ^{225}Ac のミルキング法

すずきすすむ・みつがしとしあき・しかがゆよしのぶ・やまなはじめ

逆抽出する。この溶液の一部をとり、井戸型 NaI シンチレーションカウンタにこの線を計数した。

結果 CTMA・Cl を含まない試料、及び CTMA・Cl を 0.0003 M 程度含む試料のポーラログラムを図 2 に示した。各々のポーラログラムは極大を示しているが、還元波の立ち上り部分及び極大ピークの位置の再現性が非常に良い反面、負ポテンシャル側のフラット一部に対する極大ピークの高さには各データでむらがある。希土類元素との類似性から推定して得たアクチニウム の拡散係数を Ilković の式に適用して求めた limiting radioactivity の値は実測値よりも高く、極大ピークの高さすらも計算値の 50%、フラット部の高さは約 35% にしかなかった。このため、観測された極大が、電流ポーラログラフで見られる過電流に起因するものと同じものであるのか、あるいは一度アマルガム化された Ac が再溶出する等の原因による R.P. に特徴的なものであるのかは不明である。我々は、この疑問には今回は触れず、limiting radioactivity が極大ピーク高さとフラットの高さの間にあると仮定して、この 2 つの限界値と還元波の立ち上り部分から決定される半波電位を測定値として決定した。測定値は各々、① -2.145 ~ -2.165 V ② -2.142 ~ -2.147 V ③ -2.145 ~ -2.155 V ④ -2.160 ~ -2.170 V であり、平均値としての -2.148 ~ -2.160 V (S.C.E.) がこの条件での最も確からしい値であると結論できる。以下に本研究で得た Ac の R.P. についての結論を列挙する。

① 半波電位は -2.148 ~ -2.160 V (S.C.E.) であり、F. David の求めた -2.20 ~ -2.23 V (0.1 M LiClO₄) より正である。

② 極大波が観測され、ピークの位置は再現性よく -2.20 V であり、F. David の -2.28 V より正である。

③ 酸素が溶存していると還元波は非常に乱れ、特に限界領域での計数値が極度に低下する。

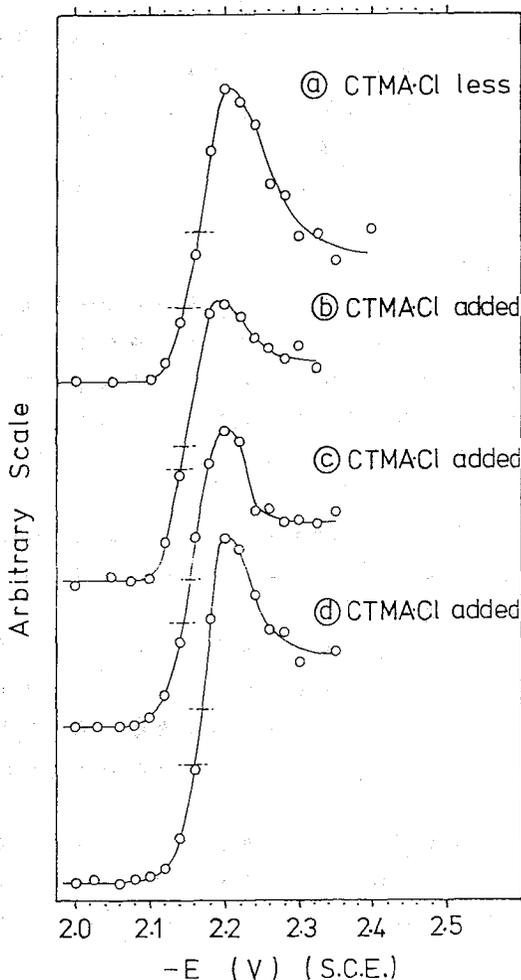


図 2 アクチニウムのラジオポーラログラム

- 1) F. David J. Inorg. Nucl. Chem. Supplement 1976, 197 ~ 200p
- 2) 本要旨集 1C10

(東北大・金研) 鈴木進 佐藤明子 ○盛川佳伸 山名元

NpのVI価、VII価およびV価は水酸化ナトリウム溶液中で存在することが知られている。しかしながら比較的高濃度であっても一般的に吸収スペクトル法により確認できるのは、モル吸光係数や溶解度の大きいNp(VII)のみである。従ってNpの低濃度溶液にも適用可能な酸化状態の検定法を確立することはNpの塩基性溶液における挙動を知る上で重要な課題となる。著者は昨年の本討論会において、1-2 M水酸化ナトリウム溶液中でZr(IV)の水酸化物にNp(VI)が吸着するのに対してNp(VII)とNp(V)は吸着しない性質を利用してNp(VI)の酸化状態を知り得ることを報告した。本研究ではZr(IV)の水酸化物への吸着法によっては区別できないVII価とVI価の酸化状態の検定法を確立することを目的として、水酸化ナトリウム溶液におけるNp(VI)とNp(VII)の分離を最初に検討した。いくつかの方法について試みたところアルミナを担体としたカラムクロマトグラフィが有望と考えられたので、これについて詳しく検討することとした。

[実験]

Np(VII)の水酸化ナトリウム溶液は希硝酸溶液に過剰の水酸化ナトリウム保存溶液を加えた後、4時間以上オゾンを通気して調製した。カラムはメルク製アルミニウムオキシド60を臭素を含む2 M水酸化ナトリウム溶液中で約2時間加熱処理後充填し、水および水酸化ナトリウム溶液で洗浄して調製した。なお、 ^{237}Np のトレーサとして用いた ^{237}Np は ^{243}Am より陽イオン交換法により分離した。

[結果]

(1) Np(VII)の1.2 M水酸化ナトリウム溶液 ($[\text{Np}] = 4.3 \times 10^{-4}$ M)の2 mlをカラムに着点し、1.1 M水酸化ナトリウム溶液で溶離して得たクロマトグラムをFig.1に示す。Npの回収率は99%であり、着点したNpのほぼ全量が回収できる。最初に現われる第1のピークでの溶出液は無色であり、その放射能強度は全強度の数%程度である。次に現われる第2のピークでの溶出液はNp(VI)に特有な色を有している。

(2) 水酸化ナトリウム溶液におけるNp(VI)の調製法としてはNp(VI)の酸性溶液を調製し、これをアルカリ性にする方法が通常用いられているが、酸化還元電位のPH依存性やNp(VI)の塩基性溶液における安定性に関する知見の欠如を考慮すると、この調製法に従うことは危険である。このため次の方法を採用した。Npのオゾン酸化後アルゴンを十分に通気させて得たNp(VII)の溶液に適

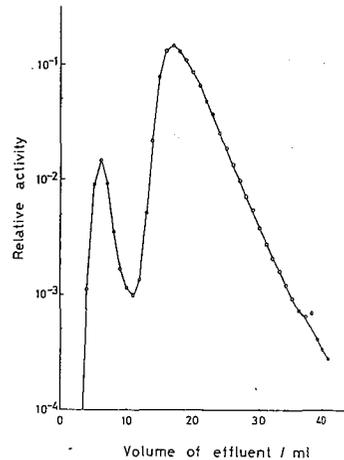


Fig.1
Column chromatogram of Np(VII) on alumina
eluent: 1.1 M NaOH
column: 6 φ x 100 mm
flow rate: 0.2-0.3 ml/cm²/min
recovery: 99%

すずきすすむ さとうあきこ しおかわよしのぶ やまほしむ

当量のヒドラジンを加えて1.2M水酸化ナトリウム溶液中でNp(VI)とNp(VII)の混合溶液を調製した。Np(VI)とNp(VII)の割合はヒドラジンを加える前後における、Np(VI)が吸収極大をもつ618nmの吸光度から求め

Table 1 The composition of the mixture of Np(VI) and Np(VII) and the result of the chromatography

No.	[Np]/M	D ₀	D ₁	Np(VII) fraction/%	The 2-nd peak fraction/%	Recovery of Np/%
1	4.78×10 ⁻⁴	0.186	0.186	100	92	101
2	4.81×10 ⁻⁴	0.183	0.137	75	71	103
3	4.74×10 ⁻⁴	0.187	0.095	51	46	101
4	4.97×10 ⁻⁴	0.187	0.042	22	18	99

D₀: The optical density at 618 nm of the solution of Np prepared by ozone oxidation

D₁: The optical density at 618 nm of the mixture of Np(VI) and Np(VII)

た。ヒドラジンはNp(VI)をVII価へ定量的に還元することが知られており¹⁾、Np(VI)に相当量のヒドラジンを加えて調製した溶液中ではVII価とVI価が混合している。Table 1には調製した混合溶液のNp(VI)の割合を示した。Fig. 2にはこれから4種類の混合溶液のクロマトグラムを示した。図中の番号はTable 1の混合溶液の番号に対応している。Fig. 2に示したように混合溶液中のNp(VI)の割合が減少するに従って、第2のピークの強度は減少し第1のピークの強度は増加する。Table 1には第2のピークの強度の割合とNpの回収率を示した。混合溶液中でNp(VI)の割合が大きい場合でも、Fig. 1の場合と同様100%に近い回収率が得られた。Table 1に示したように混合溶液のNp(VI)の割合とクロマトグラムから求めた第2のピークの強度の割合とは強い相関が認められる。両者の差がおおよそFig. 1の第1のピークの割合と一致することを考慮すると、両者の差は不安定なNp(VI)のVII価への還元やオゾン酸化による高純度のVII価が得られないことなどに起因すると考えられる。

(3) Table 1とFig. 2の結果から、第1のピークはNp(VI)、第2のピークはNp(VII)によるものであると結論づけることができ、1M水酸化ナトリウム溶液中でのNp(VI)とNp(VII)の分離がアルミナを担体とするカラムクロマトグラフィにより可能であることが判明した。

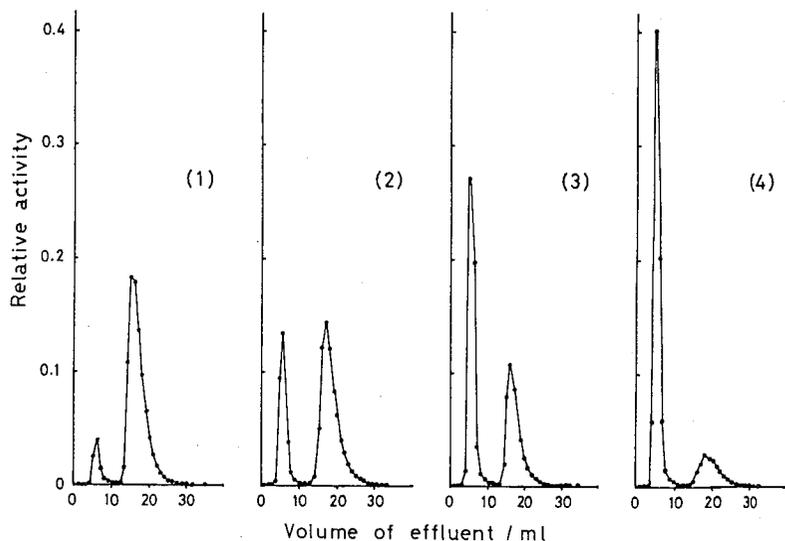


Fig. 2 Elution curve of the mixture of Np(VII) and Np(VI)

eluent: 1.1 M NaOH, column: 6 φ x 100 mm, flow rate: 0.2 - 0.3 ml/cm²/min

(文献)

(1) V.P. Shilov and N.N. Krot, Radiokhimiya 11 399 (1969)

(緒言) Np(V)は水溶液中で広いpH範囲において NpO_2^+ として安定に存在し、このイオンは有機溶媒へは非常に抽出されにくいものとして知られている。我々は、昨年の本討論会において、トリオクチルメチルアンモニウム(TOMA)とTTAの協同効果を利用すればNp(V)が有効に抽出され、この抽出に及ぼす溶媒および陰イオンの影響を報告した¹⁾。その際、不明な点が多かった抽出機構について検討したので報告する。

(実験) Np(V)は²³⁵Npからミルキング²⁾して得た²³⁵Npを5価に調整³⁾して用いた。TOMAはその塩化物であるトータイト製カプリコート(QCL)をそのまま各種溶媒で希釈して用いた。抽出は、ふた付試験管中で体積比を1:1とし30分間しゅとうして行い、各相の放射能により分配比を算出した。水相のpHは一定量の酢酸(0.05M)に相当にアンモニアを加えて調節した。

(結果)

1) 抽出における陰イオン交換機構: MTOA塩による種々の陰イオンの抽出は次のようなイオン交換反応で表わせる。 $m(-X^-) + Y^{m+} = (-Y^{m-}) + mX^-$ 、 X^- 、 Y^{m-} はイオン交換する陰イオン種であり、 m は Y の電荷である。 $(-X^-)$ および $(-Y^{m-})$ は有機相中に於けるイオン交換可能な陰イオン種である。上述の式を NpO_2^+ のカプリコート-TTA抽出系に適用すると次のようになる。 $m(-T^-) + MT_{m+1}^{m+} = (-MT_{m+1}^{m-}) + mT^-$ 、ここで T^- はTTA(HT)の陰イオンを表わす。 NpO_2^+ の分配比(D_M)は次のようになる。

$$D_M = \frac{[-MT_{m+1}^{m-}]_o}{[M^{+}]} = \left(\frac{K_{MT_{m+1}/T}}{K_d}\right)^m (\beta_{m+1} K_a / K_d) \frac{[-T^-]_o^m [HT]_o}{[H^+]}$$

$$\therefore \left(\frac{K_{MT_{m+1}/T}}{K_d}\right)^m = \frac{[-MT_{m+1}^{m-}]_o [T^-]_o^m}{[M^{+}] [HT]_o^m} \frac{[H^+]}{[-T^-]_o^m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{[MT_{m+1}^{m-}]}{[M^{+}] [T^-]^{m+1}}$$

$K_a = [H^+][T^-]/[HT]$ 、 $K_d = [HT]_o/[HT]$ である。また、有機相の電荷中和より次の関係が成立する。 $[Q^{+}]_o = [-CL^-]_o + [-T^-]_o + m[-MT_{m+1}^{m-}]_o$ 。本実験では、トレーサー量のNpを用い、MTOA陽イオンの分配比が非常に大きいので、有機相中の CL^- イオンは T^- によって逆抽出されてしまう。したがって、 $[HT]_o > [QCL]_o$ の範囲においては、 $[QCL]_o = [-T^-]_o$ とすることができ、これより分配比は次のように書ける。

$$D_M = K_{ex} [QCL]_o^m [HT]_o / [H^+], \quad \therefore K_{ex} = \left(\frac{K_{MT_{m+1}/T}}{K_d}\right)^m \beta_{m+1} K_a / K_d \text{ である。}$$

Table 1にはNp(V)の分配に対するpHおよび試薬濃度の影響を示した。Np(V)の分配比の対数($\log D_M$)は検討したどの溶媒についてもpHと共にpH=6~7まで勾配約1で上昇し、その後一定となった。これは上述の式と一致する。 $\log D_M$ に対するカプリコート濃度の影響を検討するとたより上述の式から m の値を求めることができる。溶媒にベンゼンおよびキシレンを用いた場合 $m=2$ 、クロロホルム、ニトロベンゼン、イソペンチルアルコールを用いた場合には $m=1$ である。本実験においては、 NpO_2^+ がトレーサー量であるので有機相中の化学種の解離の程度のは判定は不可能であるが、有機相中に於けるMTOA塩の化学種はカプリコートの抽出化学種に類似していると仮定すると、MTOA塩の抽出種を推定す

いのうえやすし・とちやまおさむ・たかはしつとむ

ることが出来る。

2) MTOA塩の抽出: 有機相中のMTOAの濃度(C_{Q,0})は次のように表わせる。

$C_{Q,0} = [Q^+]_0 + [QCl]_0 + \sum [Q_2Cl_x]_0 + \dots$ ・・・ Q^+ はMTOAの陽イオンである。有機相中の電荷中和反応により、 $[Q^+]_0 = [Cl^-]_0$ であり、系に過剰の陰イオンが存在しない場合、水相中では $[Q^+] = [Cl^-]$ である。また、 k_{12} , k_1 , k_2 をそれぞれ解離イオン、イオンペア、二量体の濃度角とすれば、上述の式は次のようになる。

$C_{Q,0} = k_{12}[Q^+] + k_1[Q^+]^2 + \sum k_2[Q^+]^2 + \dots$ ・・・ ただし、 $k_{12} = ([Q^+]_0[Cl^-]_0 / [Q^+][Cl^-])^{1/2}$,
 $k_1 = [QCl]_0 / [Q^+][Cl^-]$, $k_2 = [Q_2Cl_x]_0 / ([Q^+][Cl^-])^2$ である。明らかに $C_{Q,0} = [Q^+]$ であるから、 $C_{Q,0}$ と $C_{Q,a}$ をプロットして得た直線の傾きから有機相中の支配的な化学種を推定することが出来る。(傾き1は解離イオン、又はイオン対、4は二量体)。Fig. 1, 2は種々の有機溶媒から水へのMTOAClの逆抽出により得られた結果である。以上より、抽出種は、Table 1のオのうゝに示すように、キシレン、ベンゼンを用いた場合には、 Q_2MT_3 なる二量体、クロロホルムを用いた場合には、 QMT_2 なるイオン対、ニトロベンゼン、イソペンチルアルコールを用いた場合には、 $Q^+ + MT_2$ なる解離イオンの形で抽出されることが考えられる。

Table 1. Effect of solvents on the distribution of Np(V)

Solvent	$\frac{\partial \log D_M}{\partial pH}$	$\frac{\partial \log D_M}{\partial \log [QCl]_i}$	Y^{m-}	Extracted species	
				QCl ⁴⁾	Np
Xylene	1	2	MT_2	Q_2Cl_2	Q_2MT_3
Benzene	1	2	MT_2	Q_2Cl_2	Q_2MT_3
Chloroform	0.8	1	MT_2	QCl	QMT_2
Nitrobenzene	0.8	1	MT_2	$Q^+ + Cl^-$	$Q^+ + MT_2$
Isopentylalcohol	1	1	MT_2	$Q^+ + Cl^-$	$Q^+ + MT_2$

$M^+ = NpO_2^+$
 $T^- = \text{Anion of TTA}$
 $Q^+ = \text{Cation of Capriquat}$
 $Y^{m-} = \text{The anion of charge } -m \text{ containing } NpO_2^+$

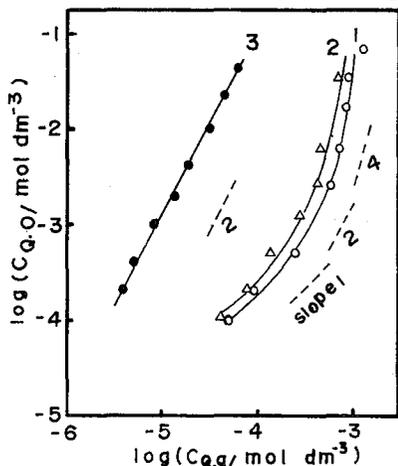


Fig. 1 Extraction of MTOACl (1)
 1. xylene 2. benzene
 3. chloroform

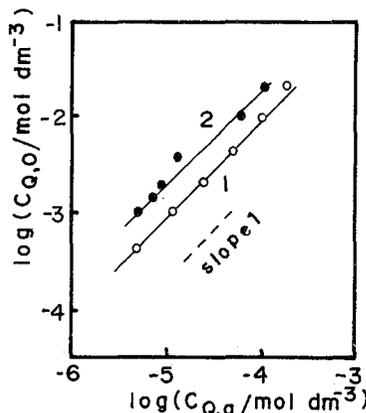


Fig. 2 Extraction of MTOACl (2)
 1. nitrobenzene
 2. isopentylalcohol

(文献)

- 1) 水と放射化学討論会講演要旨集 p 114 2) C.W. Sill, Anal. Chem. 38, 802 (1966) (1980)
 3) Y. Inoue and O. Tochiyama, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1443 (1977) 4) Y. Inoue and O. Tochiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1602

(緒言) 前講演で本抽出系の抽出機構について報告したが、それを応用し、培養にベンゼンを使用して、Np(V)と種々の陰イオンとの錯形成について研究を試み、安定度定数を求めたので報告する。

(実験) 方法および手順は前講演と同様であるが、対象とする陰イオンのNa塩を水相に加え、緩衝液として酢酸(0.05M)-アンモニア溶液およびホウ酸(0.2M)-ホウ酸Na溶液を使用した。

(結果) 水相中において $NpO_2^+(M^+)$ は陰イオン (X^{n-}) と逐次錯体を形成する。また、 M^+ はTTAの陰イオン (T^-) とも錯形成する。有機相中での化学種は、 $(-MT_3^{2-})$ のみであり(前講演参照)実験時のpH範囲において M^+ の加水分解は無視できると仮定すると分配比は次のように表わせる。

$$D_n = D_0 / (1 + \beta_1 [X^{n-}] + \beta_2 [X^{n-}]^2 + \dots + \beta_1^T [T^-] + \beta_2^T [T^-]^2 + \dots) \quad (1)$$

ここで D_0 は水相中のNp(V)の化学種として、 NpO_2^+ 以外の種がすべて無視できる場合の分配比であり、 β_1 および β_2^T はそれぞれ錯形成剤、 T^- との安定度定数である。また有機相と水相の体積は等しいので有機相中のTTAの初期濃度 C_T は次のように表わせる。

$$C_T = [HT]_0 + [HT] + [T^-] + [-T^-]_0 \quad (2) \quad \text{ここで } K_a \text{ を TTA の解離定数, } K_d \text{ を TTA の分配定数とすると Eq. (2) は次のようになる。}$$

$$[T^-] = (C_T - [-T^-]_0) / (1 + [H^+] / K_a + K_d [H^+] / K_a) \quad (3) \quad \text{カプリコートの初期濃度}$$

度は常にTTAの初期濃度よりも低いので前講演の結果から、 $[-T^-]_0 = [Q^{+}]_0 = [CQ]_0$ となり、Eq. (3) の右辺は全て既知な式から $[T^-]$ が算出でき、Eq. (1) より分配比に対するTTA錯体の影響が評価できる。この影響による補正を行った分配比を D'_n および D'_0 とするとEq. (1) より次のようになる。

$$D'_n = D'_0 / (1 + \beta_1 [X^{n-}] + \beta_2 [X^{n-}]^2 + \beta_3 [X^{n-}]^3 + \dots) \quad (4)$$

これより、 $(D'_0 / D'_n - 1) / [X^{n-}]$ と $[X^{n-}]$ をプロットして得た曲線を解析することにより、 β_1, β_2 等を決定することができ、一例として、シュウ酸錯体についてEq. (4) の結果をFig. 1に示す。(ただし、たゞ軸は $\log D'_n / D'_0$ である) 本実験ではグラフ法¹⁾により錯形成剤の種類を確かめ、安定度定数の概算値を求めた後に、コンピュータによる最小二乗法を用いてその精確な値を計算した。Table 1 にそれらの値を示す。また濃度高が厳密に定数に存在するためには常にイオン強度一定の条件で実験を行わなければならないがそのために高濃度の塩を加えると系が著しく影響をうけ²⁾、不正確なデータが得られる恐れがあるので本実験では常にイオン強度を一定に保つための条件設定を行わなかった。しかし、次に述べることから明らかかなようにこのような方法で得た値はほぼ妥当なものと考えられる。すなわちFig. 1に示すように抽出系に及ぼす影響が比較的小さい CQ を $10M$ 共存させても、 CQ が存在しない場合の結果と実験誤差範囲内で一致した。また、錯形成剤の解離定数から判断して完全にイオン形として存在している種類のpHで実験を行い、それぞれのpHで求めた値も実

いのうえやすし・とちやまおさむ・たかはしつとむ

実験差の範囲内と一致することを確認した。

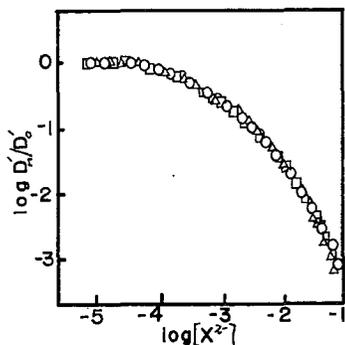


Fig. 1
Effect of Oxalic acid on the distribution of Np(V)

○ ; pH = 5.5 = 補正 } [HT] = 2.0 × 10⁻³ M
□ ; pH = 5.5 = 補正 } [Ox] = 1.0 × 10⁻² M
NaCl = 1.0 M
△ ; pH = 8.25 ~ 8.40 } [HT] = 2.0 × 10⁻³ M
[Ox] = 1.0 × 10⁻³ M

Table 1		Stability Constants			Reference
Complex	Method	Medium	Stability Constant (β _i)		
Oxalate			i = 1	i = 2	
NpO ₂ (OXAL)	TTA-QCl	pH=5.2	(2.64±0.26) × 10 ³	(4.59±0.24) × 10 ⁵	This work
	TTA-QCl	pH=8.4	(2.55±0.27) × 10 ³	(4.55±0.25) × 10 ⁵	This work
	TTA-QCl	μ=10, NaCl, pH=5.2	(2.62±0.27) × 10 ³	(4.34±0.26) × 10 ⁵	This work
	Spec.	μ = 0.5	1.96 × 10 ³	1.15 × 10 ⁷	[3]
	Cix.	μ=0.05 NH ₄ ClO ₄	1.0 × 10 ⁴	2.0 × 10 ⁷	[4]
Malonate					
NpO ₂ (HMAL)	TTA-QCl	pH=3.9~4.3	16.6±0.69	81.6±1.5	This work
	TTA-QCl	pH=8.3~8.5	(1.81±0.12) × 10 ²	(1.55±0.21) × 10 ³	This work
Succinate					
NpO ₂ (HSUC)	TTA-QCl	pH=4.7~5.0	10.7±0.9	42.3±2.8	This work
	TTA-QCl	pH=8.0~8.4	19.7±0.46	77.5±0.69	This work
NpO ₂ (SUC)					
Glutarate	TTA-QCl	pH=4.6~4.75	7.5±0.66	16.8±1.5	This work
	TTA-QCl	pH=8.4~8.5	15.2±1.4	26.3±2.2	This work
NpO ₂ (HGLU)					
NpO ₂ (GLU)	TTA-QCl	pH=5.2~5.3	12.05±1.5	30.8±1.5	This work
	TTA-QCl	pH=8.4	13.5±1.4	76.0±12	This work
	Cix.	μ=2.0 pH=6.5	40.0	—	[5]
	Spec.	μ=1 NH ₄ ClO ₄	24.8	47.8	[6]
Lactate					
NpO ₂ (LACT)	TTA-QCl	pH=5.2~5.3	9.61±0.37	39.8±0.43	This work
	TTA-QCl	pH=7.8~8.4	9.51±0.68	40.8±0.80	This work
	Spec.	μ = 0.2	36.0	160.0	[5]
	Cix.	μ=0.05 pH=4.5~6.5	51.0	300	[5]
Tartarate					
NpO ₂ (TART)	TTA-QCl	pH=5.2~5.4	33.6±2.8	41.1±8.0	This work
	TTA-QCl	pH=8.3~8.5	71.9±6.3	332±58	This work
	Cix.	μ=0.05 NH ₄ ClO ₄	2.1 × 10 ²	2.0 × 10 ⁴	[7]
α-Picolinate					
NpO ₂ (APA)	TTA-QCl	pH=5.1~5.4	(1.71±0.11) × 10 ³	(3.78±0.15) × 10 ⁵	This work
	TTA-QCl	pH=8.4	(1.69±0.12) × 10 ³	(3.86±0.14) × 10 ⁵	This work
Citrate					
NpO ₂ (HCIT)	TTA-QCl	pH=5.1~5.5	(2.37±0.21) × 10 ²	(2.56±0.43) × 10 ³	This work
	Cix.	μ=0.05 NH ₄ ClO ₄	4.90 × 10 ²	—	[7]
	TTA-QCl	pH=8.6~8.7	(8.62±0.84) × 10 ³	(8.21±0.36) × 10 ⁶	This work
NpO ₂ (CIT)					
	Cix.	μ=0.05 NH ₄ ClO ₄	4.68 × 10 ³	—	[7]

* TTA-QCl TTA-QCl extraction Spec. Spectrophotometry
Cix. Cation Exchange

- (文献) 1) L.G. Sillen, Acta Chemica Scandinavica, 10, 186 (1956). 2) 中23回放射化学討論会講演要集 p 114
3) D.M. Gruen and J.J. Katz, J. Am. Chem. Soc., 75, 3772 (1953). 4) Yu. A. Zolotov, I.N. Marov and A.I. Moskvina, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. tr.), 6, 539 (1961) 5) A.I. Moskvina, Sov. Radiochem. (Engl. tr.), 7, 411 (1965) (1961).
6) S.K. Patil, Coordination Chemistry Reviews, 25, 133 (1978). 7) A.I. Moskvina, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. tr.), 6, 926

(東北大学金研) ○三頭聡明 川筋伊佐務 深沢哲生 佐藤明子
鈴木道

1. 緒言 Bkの放射化学は専ら²⁴⁹Bk($t_{1/2}=314d$)を用いて研究されてきた。その製造には、²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²³⁷Pu, ²³⁸Pu等の長期間にわたる中性子照射が必要である。この製造法では、²⁴⁴~²⁴⁸Cmの核分裂による損失が大きき、生成量が少ないので、極めて限られた機関で製造・利用されるに止まっている。我々は、アクチノイドの化学をより広汎に研究する立場より、EC核である²⁴⁶Bk($t_{1/2}=1.83d$)、²⁴⁵Bk($t_{1/2}=4.98d$)、²⁴⁴Bk($t_{1/2}=4.35d$)、²⁴³Bk($t_{1/2}=4.5d$)のトレーサとしての可能性に着目し、²⁴¹Am, 又は²⁴³Amの(α, n); ($\alpha, 2n$)反応でこれらの核種を製造することを目指した。目的反応のQ値は-12~-20 MeVの範囲にあるが、 α 粒子とのクローン障壁が、核の変形を無視すると約30 MeVに達し、複合核の中性子蒸発反応が、核分裂反応、 p, α 放出反応等に妨害されて、(α, n); ($\alpha, 2n$)反応の断面積は小さいと予想される。又²⁴⁴Bk, ²⁴³Bkについては壊変図も殆んど研究されている。そこで、今回は化学分離法を中心に、トレーサとしての利用の可能性について検討した。

2. 実験

2.1 ターゲット 照射は、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターのAVFサイクロトロンにより、そのRI製造用常圧ビームコースで50 MeVの α 粒子によって行った。ターゲット核そのものが α 放射能を有し、高々数mgしか利用できないので、完全密封ターゲットとするため、次のような方法でターゲットを調製した。

1. ϕ 10mm (又は24mm)のプレス成型器により、100~240 mg/cm²のAl粉末を圧力50~100 kg/cm²で作製する。
2. ²⁴¹Am 又は ²⁴³Am を適当量含む稀硝酸溶液 20~200 μ l を Alペレットに均一に滴下し、乾燥する。
3. 上述のAlペレットを 300 kg/cm²以上の圧力で成型し、400°Cで2時間熱処理する。

この方法で作製したターゲットは 2.43g/cm²以上の密度になり、熱伝導度・電気伝導性の下き均質ターゲットである。照射にあたっては、このペレットを専用のAl製の皿に入れ表面を20 μ のAl箔で被覆した。

2.2 Bk(IV)の溶媒抽出分離法 ²⁴⁹Bk, ²⁴³Bkは、その半減期が短いので、迅速分離法として Bk(IV)のTTA抽出法、HDEHP抽出法について検討した。

両法ともBkの回収率は、ほぼ定量的である。しかし、FPの¹⁴³Ce, ¹⁴¹Ce, ¹⁰⁵Ru, ⁹⁹Mo, ^{99m}TcがBkフラクションに残るので、純粋なBkを得ることはできなかった。又、TTA抽出法では、酸化剤として用いたCrがBkフラクションに残り、Bkの酸化状態に影響を及ぼすので、^{244, 243}Bkトレーサの調製法としては、HDEHP抽出法の方が優れている。

みつがしろうとしあき・かわすじいさむ・ふかさわてつお・さとうあきこ・
すずきすすむ

図-1 TTA抽出法

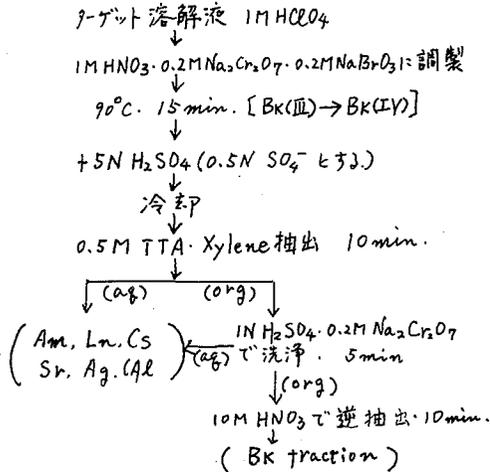
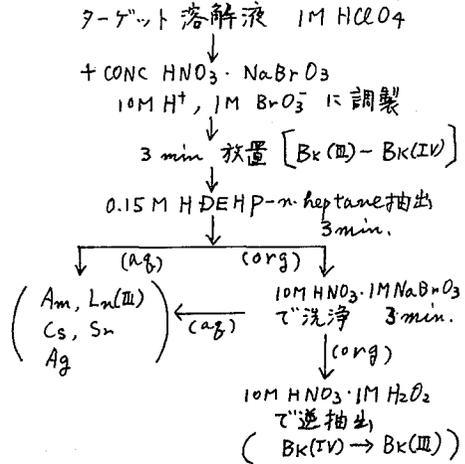


図-2 HDEHP抽出法



2.3 HDEHP抽出クロマトグラフィーおよびα-hydroxy isobutyrate・陽イオン交換分離

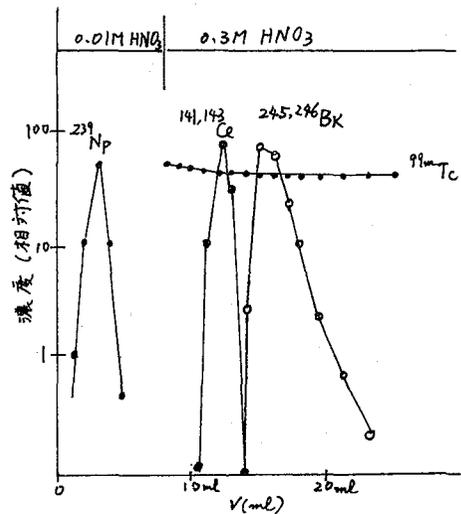
図-3に、φ7mm, l100mmのCelite 543(ミラン処理)カラムに1.5MHDEHP・トルエン溶液を保持させて行つた抽出クロマトグラフィーの分離曲線を示した。着点液はHDEHP抽出法で分離した^{246,245}Bkを0.01MHNO₃溶液としたものである。¹⁴¹Ce, ¹⁴³CeとBkの分離は良好であるが⁹⁹Moがカラムに残り^{99m}Tcが連続的に分離されBkフラクションに混入する。α-hydroxy isobutyrateによる陽イオン交換分離では⁹⁹MoがBkより早く分離される。しかし、いづれも着点・分離に1時間以上を要し、^{244,243}Bkトレーサの調製には適当とはいはれない。

3. 結果およびBkトレーサの利用法

分離したBkには、明瞭にCmのKX線が認められる。^{243,244}Bkの壊変図が明らかでないがEC核でありKX線の放射が^{243,244}Bkの1 decayに相当するとの粗い近似を用いると、5.0 MeVの粒子による核反応率は1.4KBq/mg μA・hに達する。従つて、5~10mgの²⁴¹Amを10μAのα粒子で1~2時間照射すれば容易にトレーサとして充分な量を得ることが出来る。HDEHP抽出法で分離できない^{141,143}Ce, ⁹⁹Mo, ¹⁰⁹Ru等のγ線は、Cm KX線の測定を妨害するので、Ge検出器によって²⁴⁴Bk, ²⁴⁵Bkを測定できる。

一方²⁴³Amからは、長寿命の²⁴⁶Bk, ²⁴⁵Bkを製造できるが、比放射能が小さく、充分な量を得るためには、数10mg以上のターゲットが必要である。

図-3 HDEHP抽出クロマト分離



(東北大・金研) ○深沢哲生・川筋伊佐務・三頭聡明・鈴木進

1. 緒言

筆者らは3価のアクチノイドおよびランタノイド元素の塩化物および臭化物錯体の安定度定数を求めている。ランタノイド元素の場合、3価が安定であり、トレーサの入手も比較的容易である。一方アクチノイド元素の場合、Es以上の元素を入手することは非常に困難であり、またCf以下の元素についてもThからNpまでの元素については3価が不安定なため研究は困難であり、Cm、Bkについては原子炉あるいは加速器を利用して製造しなければならない。従って比較的研究されていないのが現状である。

前回の討論会でHDEHPを抽出剤とした溶媒抽出法でCm、Am、Gd、Euの塩化物錯体およびCmの臭化物錯体の安定度定数を報告した¹⁾。今回は残りの元素の臭化物錯体とBkおよびTbの塩化物錯体の安定度定数を報告する。

2. 実験

溶媒抽出系はHDEHP・n-オクタン溶液を有機相とし、酸性度0.15Mの3MLi(Cl, ClO₄)溶液あるいは3MLi(Br, ClO₄)溶液を水相とした。LiClおよびLiBrは市販最高級品をそれぞれ2回再結晶して使用し、LiClO₄はLi₂CO₃とHClO₄から調製した。濃度はいずれも陽イオン交換後、中和滴定して決定した。

Bkは東北大AVFサイクロトロンで²⁴¹Amおよび²⁴³Amをα線照射して、²⁴³、²⁴⁴Bkおよび²⁴⁵、²⁴⁶Bkを製造し、Amと大部分のFPを化学分離した後トレーサとして用いた²⁾。Bkの定量はGe(pure)およびGe(Li)検出器によるγ線スペクトロメトリにより行い、CmのKα-X線および²⁴⁴Bkの218keVγ線あるいは²⁴⁵Bkの253keVγ線を測定した。化学分離は時間的制約もあって不十分であったが、定量に用いたX線およびγ線への不純物の妨害は見られなかった。Tbは¹⁶⁰Tbを購入し、純度を調べた後トレーサとして用いた。他の核種は前報の通りである¹⁾。Bk以外の元素の定量にはNaIシンチレーションカウンタを用いた。

臭化物錯体の安定度定数を求める場合注意すべきことは、低エネルギー(≤100 keV)のγ線あるいはX線が水相中のBr⁻イオンによって吸収されるのでその補正を行わねばならないことである。様々のBr濃度のトレーサ溶液を調製、測定して吸収補正を行った後分配比を決定した。分配比のリガンド濃度依存性より安定度定数を求めた。

3. 結果

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

$$D_0/D - 1 = \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \dots$$

ここでD₀は[Cl⁻]=0の場合の分配比、β₁およびβ₂はそれぞれBkの塩化物錯体の第1および第2安定度定数である。

ふかさわてつあ・かわすじいさむ・みつがしらとしあき・すずきすすむ

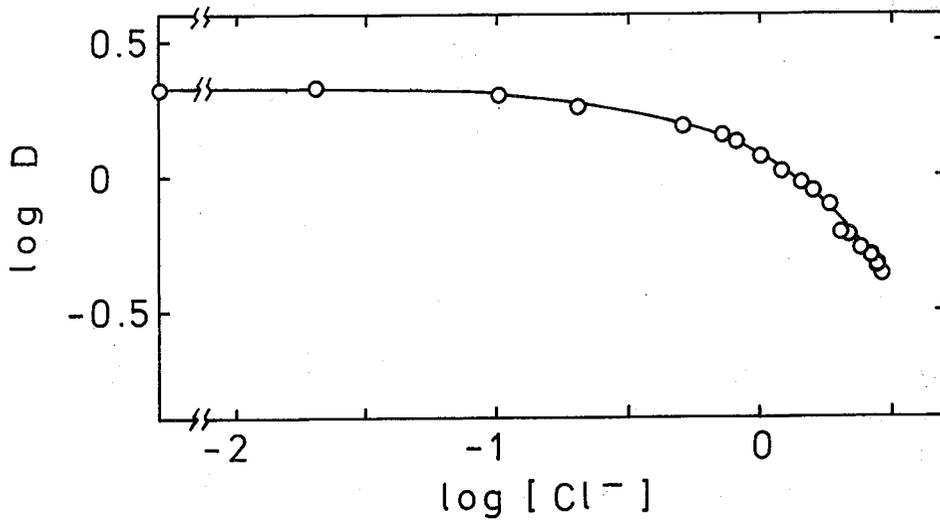


FIG 1 The dependence of the distribution ratio of Bk(III) on the concentration of chloride ion

Bkの分配比の塩化物イオン濃度依存性を図1に示す。このデータより最小自乗法で求めた β_1 および β_2 の値を表1に示す。表には同時に今まで求めた元素の安定度定数を記載した。Bkの値を他の元素の値と比較すると、CmおよびAmよりも β_1 、 β_2 が少し大きい値を示していることが分る。しかし同族元素であるTbの場合、GdおよびEuより β_1 が小さく、アクチノイド元素とランタノイド元素の類似性が示されてない。

臭化物錯体の安定度定数を塩化物錯体のそれと比較すると、 β_1 については明らかに小さい値を示しているが、 β_2 については有意性のある差は生じてない。

(文献)

- 1) 深沢、川筋、鈴木、第23回放射化学討論会、2A05 (1979)
- 2) 三頭、川筋、深沢、佐藤、鈴木、第24回放射化学討論会、2A10 (1980)

Anion	Metal	β_1	β_2
Cl ⁻	Bk	0.59 ± 0.02	0.25 ± 0.02
	Cm	0.56 ± 0.03	0.20 ± 0.02
	Am	0.55 ± 0.03	0.22 ± 0.02
	Tb	0.45 ± 0.02	0.26 ± 0.02
	Gd	0.56 ± 0.02	0.21 ± 0.02
	Eu	0.52 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Br ⁻	Cm	0.39 ± 0.02	0.22 ± 0.02
	Am	0.30 ± 0.03	0.28 ± 0.02
	Gd	0.37 ± 0.02	0.26 ± 0.02
	Eu	0.38 ± 0.02	0.23 ± 0.01

TABLE 1 Stability constants of the complex ions of Bk, Cm, Am, Tb, Gd and Eu with Cl⁻ and Cm, Am, Gd and Eu with Br⁻

2A12

放射性鉍物から溶出するU, Th, Ra同位体と
その放射非平衡(第2報)

(東大理) ○小橋浅哉 富永健

[1] 序 溶出法は、固体中での同位体の存在状態を知るための有効な手段となりうる。鉍物中におけるU, Th等についても、溶出法により研究がなされており、 ^{238}U と ^{234}U 、 ^{232}Th と ^{228}Th 等の同位体間に存在状態の相違が見出され、その原因について議論がなされている。しかし研究例は少なく、同位体の存在状態の相違の原因について、明確な説明がなされているとはいえない。前報¹⁾の放射性鉍物ユーラセシ石についての溶出実験に引き続き、本報では、放射性鉍物閃ウラン鉍およびサマルスキー石について溶出実験を行ない、鉍物中におけるU, Th, Ra同位体の存在状態について考察した。

[2] 実験 試料 本研究では、イギリスCornwall産閃ウラン鉍とメキシコ産サマルスキー石を試料として用いた。これらの鉍物の標本を碎き、手選によって不純物の少ないきれいな粒を選び出して、分析および溶出実験のための試料とした。

溶出実験 精製した鉍物の粒はすりつぶして粉末試料とした。粉末試料は調製後すみやかに溶液中でかくはんして溶出を行なった。鉍物粉末を浮別除去後、浮液に含まれるU, Th, Raについて、同位体比(放射能比)の測定と同位体の定量とを行なった。

鉍物の分析 サマルスキー石は、フッ化水素酸で分解し、U(IV), U(VI), Thの定量と同位体比の測定とを行なった。閃ウラン鉍については、U(IV)とU(VI)の定量と同位体比測定のために、サマルスキー石の場合と同様フッ化物法を用いたが、他の定量・同位体比測定の目的には、硝酸または王水で分解し、分析を行なった。

分析法 Uの定量は、主にγ線スペクトロメトリーにより、 ^{235}U からの185keV γ線の強度を測定して行なった。 ^{232}Th 、 ^{230}Th は、α線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法で定量した。 ^{226}Ra の定量は、Baを担体として加えた後、RaをBaSO₄に共沈させ、得たBaSO₄についてγ線スペクトルを測定して行なった。 $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比以外の放射能比は、いずれもα放射体間の放射能比であり、α線スペクトロメトリーにより決定した。すなわち試料溶液からU, Th, Raを化学分離し、薄い線源を調製してα線スペクトルを測定し、得られたα線スペクトルを解析して求めた。 $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比は、試料溶液から分離したThフラクションを硝酸溶液としてバイアルに詰め、まずγ線スペクトルを測定して ^{234}Th を定量し、次にバイアル中の ^{230}Th を定量し、両者の比として求めた。

[3] 結果と考察 結果を表1, 2に示す。表1に示す通り、閃ウラン鉍、サマルスキー石ともウラン系列の長半減期核種 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra の放射能が、誤差の範囲で等しく、放射平衡が成立していると推定される。この二つの鉍物については、粉末試料のγ線スペクトルも測定したが、その結果もこれらの鉍物が放射平衡にあることを支持している。閃ウラン鉍について測定した $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比も、放射平衡を仮定した場合の計算値それぞれ0.0454、0.0461によく一致している。閃ウラン鉍について測定した $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比は、放射平衡の値より小さく出て、測定の不確かさには問題はあるが、計算値との差は小さい。表2の溶出実験の結果をみると、閃ウラン鉍についての $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比、サマルスキー石についての $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放

こぼしあさや とみながたけし

射能比が、鉱物中でのそれらの値と異なっていることがわかる。この相違の原因は、鉱物中における同位体の存在状態の相違に起因すると考えられる。ただし実験④の $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が放射平衡の値0.061よりかなり大であるのは、 α 反跳により固体表面から直接放出される ^{223}Ra の影響があるためかもしれない。本実験で見出された鉱物中における同位体の存在状態の相違は、次の原因で説明できる；(1)放射性壊変によって生成する同位体のまわりには、壊変(主に α 壊変)の際の反跳によって生じた鉱物の構造の乱れがあること；(2)反跳によって生じた鉱物の構造の乱れ等壊変によって生じた同位体の環境はアニーリングにより変化すること；(3)U同位体については、壊変のため ^{234}U の酸化状態が ^{238}U のそれと相違を生ずること。

表1 鉱物の分析の結果

元素	放射能比		含有量 dpm/g				
	閃ウラン鉱	サマルスキ-石	核種	閃ウラン鉱	サマルスキ-石		
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.98 ± 0.01	0.99 ± 0.01	^{238}U	$(3.05 \pm 0.06) \times 10^5$	$(1.37 \pm 0.02) \times 10^5$	
	$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$	1.05 ± 0.01	0.98 ± 0.01	^{235}U	$(1.36 \pm 0.03) \times 10^5$	$(7.10 \pm 0.13) \times 10^3$	
	U total 計算	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.02	0.99 ± 0.01	^{238}U	$(4.41 \pm 0.09) \times 10^5$	$(1.44 \pm 0.02) \times 10^5$
	U total 測	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.01		^{238}U	$(4.81 \pm 0.09) \times 10^5$	
Th	$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.93 ± 0.02		^{230}Th	$(4.79 \pm 0.09) \times 10^5$	$(1.47 \pm 0.04) \times 10^5$	
	$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.0461 ± 0.0009		^{232}Th		$(3.98 \pm 0.04) \times 10^3$	
	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	< 0.0001	0.027 ± 0.001	^{228}Th		$(4.02 \pm 0.24) \times 10^3$	
	$^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$		0.027 ± 0.001				
	$^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$		1.01 ± 0.04				
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.0463 ± 0.0005		^{226}Ra	$(4.60 \pm 0.12) \times 10^5$		

*同一試料

表2 溶出実験の結果

実験番号	①	②	③	④	⑤	⑥	
鉱物	閃ウラン鉱	閃ウラン鉱	閃ウラン鉱	閃ウラン鉱	サマルスキ-石	サマルスキ-石	
溶出条件	0.80 g 0.01 M HCl 20 ml 室温 10分	0.79 g 0.1 M HCl 20 ml 室温 10分	0.49 g 0.1 M HCl 300 ml 室温 10分	0.077 g 0.0008 M BaCl ₂ 水溶液 57 ml 室温 51時間	5.0 g 0.1 M HCl 20 ml 室温 10分	1.85 g 1 M HCl 20 ml 水浴上 10分	
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ^{235}U 溶出率 dpm	1.13 ± 0.01 2.2×10^3	1.07 ± 0.01 9.3×10^3	1.09 ± 0.01 4.1×10^3	1.06 ± 0.02 3.6×10^3	1.00 ± 0.01 4.4×10^3	0.99 ± 0.01 2.9×10^3
Th	$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ ^{230}Th 溶出率 dpm		0.98 ± 0.03 0.0492 ± 0.0014			1.10 ± 0.03 1.65 ± 0.10 0.0533 ± 0.0025 0.0115 ± 0.0005 0.0189 ± 0.0006 2.2×10^3	
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ^{226}Ra 溶出率 dpm	3.7 1.5×10^2	0.0484 ± 0.0009 1.6×10^4	0.0492 ± 0.0010 9.2×10^3	0.0590 ± 0.0015 1.1×10^3	0.048 ± 0.003 9.7×10^3	0.0457 ± 0.0010 3.7×10^3

1) 小橋, 佐藤, 斎藤, 第20回放射化学討論会, 1A5 (1976)

A. Kobashi, J. Sato and N. Saito, Radiochim. Acta, 26, 107 (1979)

2A13 トリウム中の²³⁰Thの定量

(日本原子力研究所) ○佐川今明 小林義威 上野 馨

I. はじめに トリウム燃料は、高温ガス炉、重水炉または溶融塩炉などを対象として、その技術開発が進められている。その特徴はまず核分裂性物質を含みトリウムに核分裂性物質²³⁵Uや²³⁹Puを加えて²³³Uを生産し、ついで再処理により回収した²³³Uを使用して燃料再加工を行うことである。この回収した²³³Uの中には²³²Uが含まれるためその壊変生成物の²⁰⁸Tl (2.61 MeV) と²¹²Bi (1.62 MeV) などの高エネルギーβ線放射体が生成する。従ってトリウム燃料サイクルにおける燃料再加工、検査、輸送、保管にはその取扱い量、照射時間、照射後の冷却期間にもよるが、β線遮蔽のための設備が必要となる。

²³²Uの生成には、²³²Th と²³³Uの速中性子反応とトリウム中に含まれる²³⁰Thの(n,α)反応の3ルートがある。²³⁰Thは、²³⁸Uの壊変生成物であり、ウランが共存するトリウム鉱石には必然的に含まれることになる。例えば、ある照射燃料中の²³²Uの80%が²³⁰Thに帰因しているという報告もあり、無駄な被曝を避けるためには、まず²³⁰Thの含有量の低いトリウムを使用することが重要であり、²³⁰Th濃度の測定が必要となる。²³⁰Thの定量には、質量分析とα線スペクトル測定による方法が考えられるが通常のトリウム鉱石中の²³⁰Th濃度は数ppm以下であるので、α線スペクトルの測定が最適といえる。このような必要性からトリウム中の²³⁰Thの測定法を検討した。

II. 試料溶液の調製と同位体比の測定

II-1. トリウム溶液の調製：市販品の塩化トリウム(1種)硝酸トリウム(3種)酸化トリウム(2種)をそれぞれ溶解し、約1mg Th・ml⁻¹溶液とした。

II-2. ピッチブレンドからのトリウムの分離：ウラン含量45.52%のピッチブレンド(NBL-No.6)より図1に従ってトリウムを分離し、1M硝酸溶液とした。

II-3. ²³⁰Th添加試料の調製：II-1と2の溶液よりトリウム中に10~100ppmの²³⁰Thを含む溶液を調製した。

II-4. 同位体比の測定：II-1, 2および3で調製したトリウム溶液の一定量を白金板上に取り、焼付けてα線スペクトル測定試料とした。II-1の溶液ではトリウム量が100μg以下になるよ

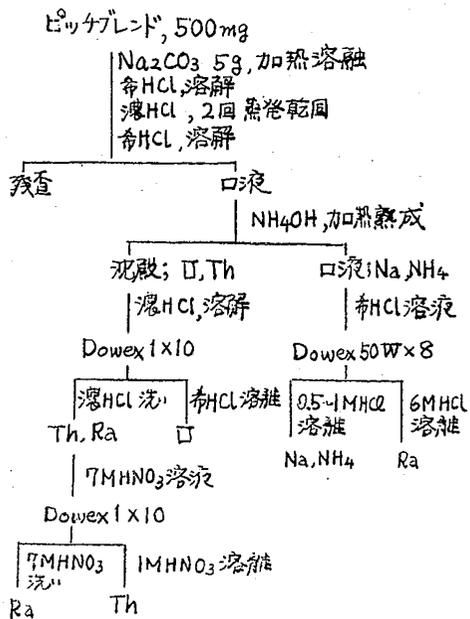


図1. ピッチブレンドからのトリウムの分離

さがわちあき・こばやしよし・うえのかおる

うに分取した。α線のスペクトル(II-1,3)および質量分析(II-2)により同位体比を測定した。

II-5. トリウムの精製: 7M硝酸-Dowex 1×10系で必要に応じ精製した。

III. 実験結果

III-1. α線スペクトル

: 図2にII-2の溶液で作った試料のα線スペクトルを示す。 ^{232}Th (1.4×10^{10} 年)の同位体比が0.8677であるので4.012, 3.953 MeVのピークは認められない。 ^{230}Th (7.7×10^4 年, 4.688, 4.621 MeV)が主ピークを示し, その他 ^{227}Th (18.72日, 6.038, 5.978 MeV)とその壊変生成物のピークが認められる。

図3にII-3の, 図4にII-1試料のα線スペクトルを示す。市販品トリウムでは ^{232}Th , ^{228}Th (1.913年, 5.423, 5.341 MeV)とその壊変生成物が検出される主な核種で, ^{230}Th の割合は非常に小さい。

III-2. ^{230}Th の濃度: 市販品トリウム中の ^{230}Th 濃度を表1に示す。

	試料名	^{230}Th 濃度, ppm
1	塩化トリウム	1.0 ± 0.1
2	硝酸トリウム	0.7 ± 0.1
3	硝酸トリウム	0.7 ± 0.1
4	硝酸トリウム	1.0 ± 0.1
5	酸化トリウム	1.3 ± 0.1
6	酸化トリウム	0.7 ± 0.1

表1. 市販品トリウム中の ^{230}Th 濃度

トリウム採取量が50~100 μgの範囲ではトリウム量は測定結果に大きな影響を与えない。入手したトリウム中の ^{230}Th 濃度は約1 ppmである。α線スペクトルの解析による ^{230}Th 濃度の測定は, ^{230}Th 添加試料の測定結果から0.1~100 ppmの範囲に限られることが明らかになった。またα線スペクトル測定試料は, 溶液の白金板上への滴下, 乾燥, 焼付けの簡単な操作で調製でき, トリウムの精製には7M硝酸-陰イオン交換法が有効であった。

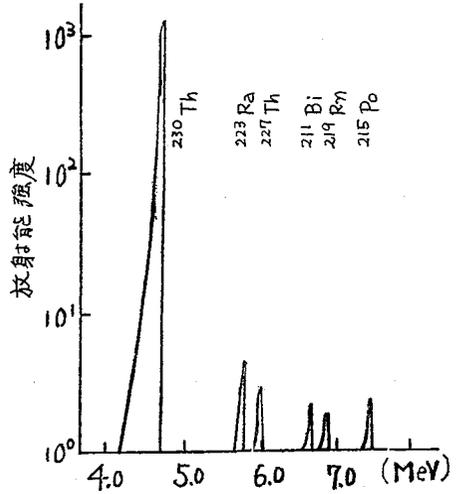


図2. II-2試料のα線スペクトル

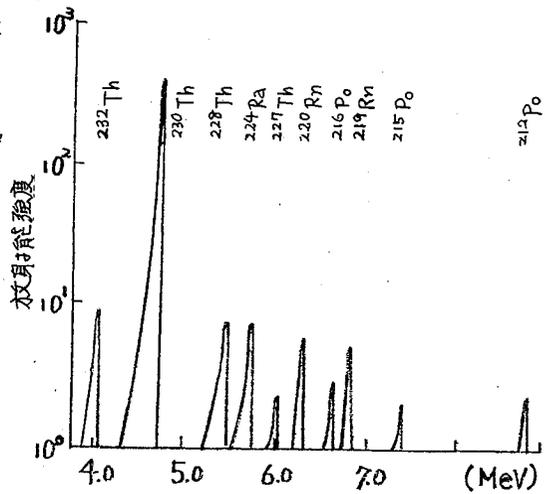


図3. II-3試料のα線スペクトル

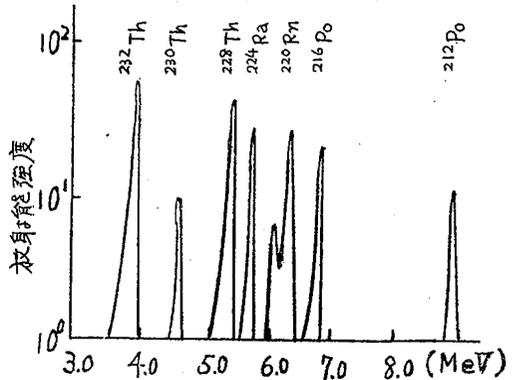


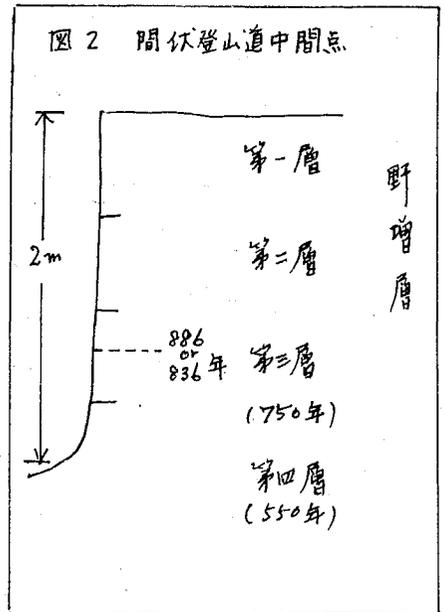
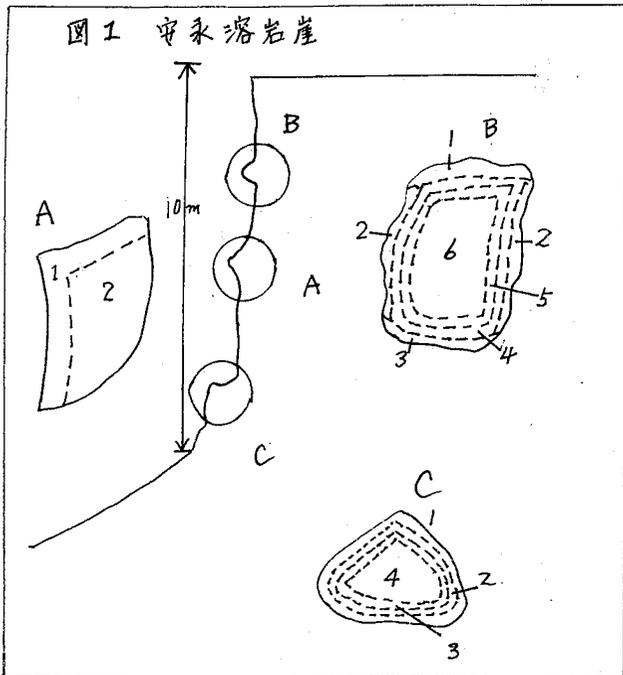
図4. II-1試料のα線スペクトル

(青山学院大理工) ○斎藤裕子 片平善晴 平尾良光 木村 幹

放射性降下物の移動・蓄積そして分布は今までよく調べられており、土壤中については深部への移行に関する調査・研究が行われている。今回は場所を伊豆大島に限定し、目的核種を²³⁹Puとし土壌の他岩石についても深部への移行について調べることをおもな目的として実験を行った。

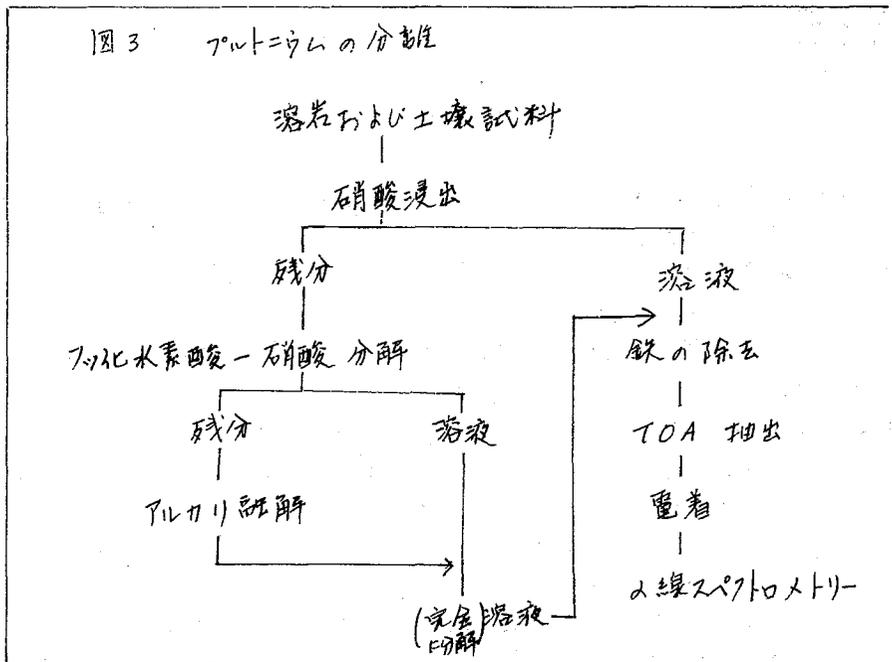
試料は伊豆大島の噴出した年代が明らかである溶岩および火山灰土壌である。溶岩は、三原山外輪山南西にある安永溶岩崖から採取した。これらの溶岩は径が約20~25cmでこれを適宜、表面と内部の何層かに分けて試料とした。(図1) また、大島公園・間伏登山道中間点において土壌を採取した。特に後者は野増層と呼ばれる火山噴出物の層序がはっきりとしている。(図2) この野増第一層(西暦1300年以前)の表面、第二層そして第三層(西暦800年代)から採取した試料について定量を行った。

定量法は、溶岩および土壌とも50メッシュ以下とし²³⁸Puトレーサーを加え料学校術庁マニュアルに従い硝酸で浸出後分離し電着後線スペクトロメトリーを行った。また試料のうちいくつかについては硝酸で浸出した後、浸出液と残分とに分け各々について²³⁹Puを定量した。浸出後の残分は、フッ化水素酸-硝酸分解、アルカリ融解などで完全に溶融化し、浸出液と同様にして²³⁹Puを定量した。分離法を簡単に示す。(図3)



さいとうゆうこ・がたひりよしほる・ひらおよしみつ・きむらかん

図3 プルトニウムの分離



また同一試料について比較のために ^{137}Cs を非破壊α線スペクトロメリーにより定量した。定量的結果 ^{239}Pu および ^{137}Cs とともに溶岩・土壌の表層に多く内部では減少していることが明らかになった。またその ^{239}Pu の定量値は従来の値²⁾や ^{137}Cs から予想された値³⁾ に非常に近い値となった。結果の一例を示す。(表1)

最後に、伊豆大島における試料の採取について御指導いただいた地質調査所の一色直記技官に感謝する。

表1 溶岩中の ^{239}Pu と ^{137}Cs		(単位 $\mu\text{Ci/g}$)	
		^{239}Pu	^{137}Cs
溶岩A	1 表面から3cmまで	5.1 ± 0.5	141 ± 3
	2 3cmより内部	0.2 ± 0.1	<5
溶岩B	1 表面(表側)から0.8cmまで	2.3 ± 0.5	246 ± 4
	2 表面(側面)から0.8cmまで	4.1 ± 0.9	212 ± 4
	4 0.8cm~2cm	0.2 ± 0.1	84 ± 2
	6 3cmより内部	<0.06	N.D.

1) H.Meier et al., Radiochimica Acta, 21, 110 (1974)

2) 木村, 佐藤, 佐藤, 平尾, 佐羽内, 斎藤, 第21回放射化学討論会, 2B06 (1977)

3) 横橋, 杉村, 金澤, 三宅, 第21回放射化学討論会, 2B12 (1977)

2A15

^{230}U , ^{225}Ra - ^{225}Ac トレーサーを使用した天然物中の U , Ra , Ac の同位体の検出定量

(新潟大理) 橋本哲夫・小松繁美, 外 林 武

1. 天然物中の放射性核種のうち壊変系列に属するものは、個々の核種のみを検出定量するよりも、同時分析定量により、壊変系列中での放射性核種間の平衡状態を知ることにより、著しく情報量を増加させ得ることは周知のことである。演者らは、長寿命核種としての U , Ra , Ac 同位体に注目し、これらの収率トレーサーとして ^{230}U と Np 系列に属する平衡状態の ^{225}Ra - ^{225}Ac が天然核種の α 線のエネルギーと容易に区別できることを利用して、化学分離後の α スペクトルの測定から、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、 ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra や ^{227}Ac を定量する手法を考え、実際に U 含有鉱物試料を分析して、平衡状態について考察した。 ^{225}Ra は β 放射体であるが、14.8日の半減期で ^{225}Ac (10.0日), ^{221}Fr , ^{217}At , ^{213}Po とは放射体と平衡となるため娘以下の α スペクトルから収率が計算できる。 ^{225}Ra - ^{225}Ac トレーサー調製および、分離操作、電着法などについて検討したので以下に報告する。³⁾

2.1. ^{233}U (1.62×10^5 年) を約13年放置し成長した ^{229}Th , ^{225}Ra , ^{225}Ac の分離は次のように行なった。 ^{233}U 溶液は 8N HCl にして陰イオン交換樹脂 (Dowex 1x8 200-400 mesh) に通し、次に 0.1N HCl で Th , Ra , Ac と U がそれぞれ順に溶離する。次に Ra 溶液は、乾固後硝酸塩にかえ、陰イオン交換樹脂で、 7N HNO_3 で Ra , Ac , 0.5N HNO_3 で Th を分離精製した。 ^{225}Ra を分離したところ不純物として ^{233}U に混在する ^{232}U に由来する強い ^{224}Ra が検出されたので、分離した ^{229}Th からミルキング後 ^{224}Ra の壊変のため約2ヶ月放置したのち Ra トレーサーとして使用可能であった。

2.2. 約1mg粉末ウラン鉱物を秤量し、 8N HNO_3 20mlにとかし、同時に ^{225}Ra - ^{225}Ac , ^{230}U トレーサーを一定量添加し、数滴の H_2O_2 を加え、ホットプレート上で2時間リーチングを行ない、ミリポアフィルターでろ過後乾固し、 8N HCl にとかし陰イオン交換樹脂に通すと、 Th , Ra , Ac が溶離し、 0.1N HCl で U が溶離する。 Th , Ra , Ac フラクションは乾固後 7N HNO_3 に溶かし、陰イオン交換樹脂に通し、 Ra , Ac を溶離し、ここで Th を除く。 Ra , Ac フラクションを乾固後、 2N HCl に溶かし、陽イオン交換樹脂 (Dowex 50W 200-400 mesh) に通し、 2N HCl で Pb , 3N HCl で Ra , 6N HNO_3 で Ac を順に分離する。 Ac は、このままでは不純物をかなり含んでいるので、次の溶媒抽出を行ない精製した。 Ac フラクションを乾固後、 NaOH で $\text{pH}=8.0$ にした溶液に溶かし、 0.1M TTA ・ 0.1M TBP ・ CCl_4 で溶媒抽出し、 0.1N HNO_3 で逆抽出し、水相中の TBP 除去のため CCl_4 で洗浄し水相を乾固する。 Ra , Ac の電着は、溶液を蒸発乾固後、微量 2N HNO_3 に溶かし、イソプロパロール5mlとともにステンレス板を陰極とするガラス製電着セルに移し、白金線陽極を浸し、 600V ・ 25mA で1時間電着した。 U 溶液はイソプロピルエーテルで Fe を除去し ($7+93$) HNO_3 に溶かし、硝酸アンモニウム電解液から電着した。 α スペクトルの測定は、 $\text{Si}(\text{Au})$ 表面障壁型半導体検出器を用いて行なった。

3.1. Ra 検源のみ測定は、2回行なった。1回目は分離後すぐ電着して α 測定すること

はしもと てつを、こまつ しげみ、そとばやし たけし

により、 ^{224}Ra 、 ^{223}Ra の短半減期の核種を定量することと、Raフラクション中の分離の不完全な ^{225}Ac を計数する。またトレーサーとして加えた ^{225}Ra からの ^{217}At の測定のため、分離後17日目に2度目のαスペクトロメトリーを行ない、壊変成長の式を利用してRaの収率を計算した。 ^{227}Ac はβ放射体でありαスペクトロメトリーで検出される娘の ^{227}Th の成長を待つため1ヶ月以上放置して測定を行なった。またAcの収率は ^{225}Ac とその娘以下から求めた。Uの収率は ^{230}U から計算した。

3.2. 得られた結果を表1にまとめた。日本産リニカイウラン鉱では、 ^{226}Ra が、 ^{238}U に比べて1以下であることから、これらの鉱物ができてから平衡に達するまでの充分時間がなかったこと、またこれらの鉱物の場所に地下水が流入込み、リコイルにより溶けやすい ^{234}U や可溶のRaが溶け出たと考えられる。

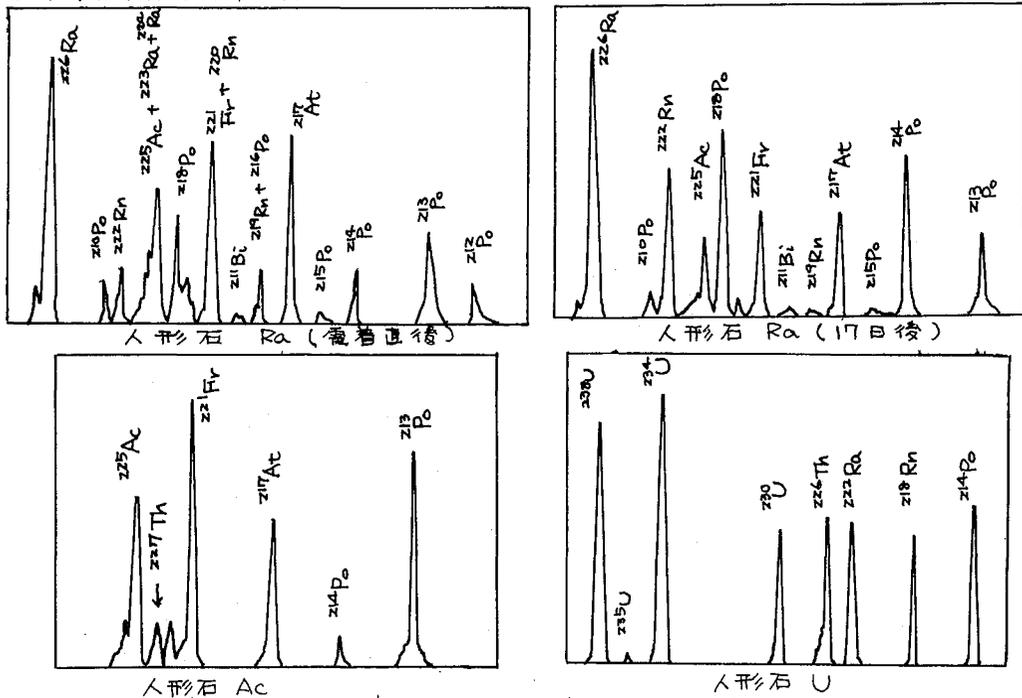


表1.

鉱石	^{226}Ra (dpm/g)	^{224}Ra (dpm/g)	^{223}Ra (dpm/g)	^{227}Ac (dpm/g)	^{238}U (dpm/g)
人形石 (人形峠)	6.29×10^3	8.09×10^2	3.88×10^2	4.05×10^2	1.62×10^4
リニ灰ウラン (瑞浪)	3.02×10^3	3.96×10^2	2.32×10^2	3.91×10^2	4.82×10^3
ピッチブレンド (チエコ)	3.59×10^5	—	1.42×10^4	1.42×10^4	3.59×10^5
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{223}\text{Ra}/^{227}\text{Ac}$	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	
人形石 (人形峠)	0.883	0.388	0.96	0.0617	
リニ灰ウラン (瑞浪)	1.03	0.627	0.59	0.0768	
ピッチブレンド (チエコ)	1.0	1.00	1.0	0.0395	

1) T. Hashimoto, et al. J. Nucl. Sci. Technol., 13(3) 119 (1975) 2) T. Hashimoto, et al. Radiochimica Acta 21, 69 (1974) 3) K.A. SMITH, et al. J. Radioanal. Chem. 5, 303 (1970)

2A16

液体シンチレーション測定法による空气中Rnの定量

九州環境管理協会 ○松岡信明 岡村正紀 平井英治 白石直典
九州大学 理学部 高島良正 百島則幸

1. 緒言

空气中に存在するRnの定量は、放射化学あるいは地球化学の分野で興味のある問題である。特に原子力施設の運転に伴って環境に放出される気体状放射性物質の人体への影響を考えると、天然の気体状放射性物質であるRnの空气中濃度を把握することは重要な課題である。空气中Rnの測定法としては、これまでに電離箱、γ線スペクトロメトリー及びtwo filter method等の方法が報告されているが、これ等の方法は、装置、測定時間等野外測定には不便な点が多い。

RnはP-キシレン、トルエン等の有機溶媒に対して極めて高い溶解度を示すので、この性質を利用して液体シンチレーションカウンター(LSC)によって水試料中のRnが定量されている^{1)~3)}。そこで本研究では空气中Rnの定量に応用するための検討を行い、こので報告する。

2. 測定原理

空气中Rnの有機溶媒による吸収装置として図1のモデルを考えると、クロマトグラフィーにおける不連続流型段理論⁴⁾から次のことがわかる。Rn濃度 C_0 の空气が体積にして $V_G \times n$ だけ通過した時の1段目及び2段目の液相中におけるRn濃度 C_n 及び C'_n は式(1)、式(2)で示される。

$$C_n = KC_0 \left[1 - \left(\frac{KV_L}{KV_L + V_G} \right)^n \right] \quad (1)$$

$$C'_n = KC_0 \left[1 - \left(\frac{KV_L + V_G + 2V_G}{KV_L + V_G} \right) \left(\frac{KV_L}{KV_L + V_G} \right)^n \right] \quad (2)$$

ここでKはRnの液相-気相間の分配係数、 V_L 、 V_G は液相及び気相の体積で、1段目と2段目は同一とする。式(1)及び式(2)において、 n を大きく、すなわち十分な体積の空气をバブリングさせると、 C_n 及び C'_n は $C_n = C'_n = KC_0$ で近似できる。 C_n 及び C'_n はLSCによって測定できるので、分配係数Kがわかれば C_0 を求めることができる。

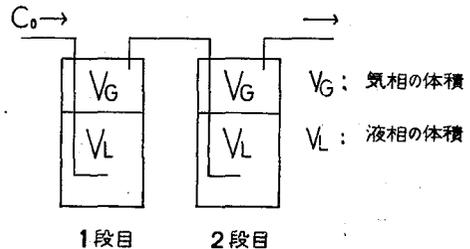


図. 1 不連続流型段理論の仮想カラム

3. 実験

²²²Rnを含む空气は、ウラニナイトを溶解して得られたウラン溶液に空气をバブリングさせ、これをair container(四沸化ビニル製)に捕集することによって調製した。LSCはALoka LSC-LB1を使用し、測定容器は100 mlテフロンバイアルを用いた。測定はGain 0.9で積分計数法による。液体シンチレーターは、P-キシレンまたはトルエン1 lに4gのDPA 250mgのPOPOPを溶解したのを使用した。実験の概略は以下のとおりである。

3-1 吸収曲線と分配係数

P-キシレンシンチレーター及びトルエンシンチレーター100 mlをいれた内容積125 mlの

まつおかのぶあき、おかむらまさき、ひらいえいじ、しらいしほおすけ
にかしまよしまさ、ももしまのりゆき

ガス洗淨びんを図1の1段目及び2段目として使用した。 ^{222}Rn を含む空気を200 ml/分の流速で、吸引する。前段にガラスフィルター及び塩化カルシウム管を置き、粒子状物質と水分を除く。吸収する空気の体積を段階的に変化させ、溶媒は吸収終了後にだちに100 mlテフロンバイアルに移し、一定時間経過して ^{222}Rn と娘核種の放射平衡が成立した後にLSCで測定する。吸収した空気の体積とLSCによる計数値をプロットして吸収曲線を作製した。

^{222}Rn を含む空気とp-キシレンシンチレーターを密閉系で平衡させ、p-キシレンシンチレーター中の ^{222}Rn をLSCで測定して間接的に空気中 ^{222}Rn 濃度を求めた(静的状態)。同じ空気を式(1)及び式(2)を用いる方法で測定した(動的状態)。分配係数はInternational Critical Tableより引用した。

3-2 0点補外値

^{222}Rn を含むp-キシレンシンチレーターにウェンチャーとして0~250 μl の四塩化炭素を段階的に添加した。LSCによって ^{222}Rn を測定し、積分計数法による0点補外値 n_0 と下限デイスクリミネータレベル50での値 n_{50} の比 n_0/n_{50} を求めた。同時に ^{137}Cs による外部標準線源比を測定し、 n_0/n_{50} を縦軸に、外部標準線源比を横軸にプロットした。

4 結果

図2にp-キシレンシンチレーターに対する ^{222}Rn の吸収曲線を示す。計数値は1段目及び2段目とも6 l以上の吸収で飽和に達しており、この領域では、 $C_n = C_0 = KC_0$ が成立していることがわかる。表1に静的状態及び動的状態における定量値の比較を示す。3つの試料についていずれの場合も良い一致を示した。

次に図3に n_0/n_{50} と外部標準線源比の関係を示すが、 n_0/n_{50} と外部標準線源比は一定の曲線で関係づけられ、外部標準線源比を測定すれば、 n_{50} の1回測定で積分計数法による0点補外値を求めることができる。従来の β 計数法等は多数回の測定が必要であり測定時間に制約があったが、本法によれば測定時間に制約されないの検出感度を大幅に向上できる。

大分県九重町大岳の九大地熱研噴気井の空気を本法とバネーアロッド法³⁾とを組み合わせて測定した結果、 ^{222}Rn は31 pCi/l、 ^{220}Rn は 1.35×10^2 pCi/lであった。

文献

- 1) 野口正安: Radio isotopes, 13, 362 (1964)
- 2) 高島良正, 百島則幸, 有定裕雅: Radioisotopes, 27, 504 (1978)
- 3) 堀内公子, 村上悠紀雄: 分析化学, 28, 661 (1979)
- 4) 舟阪渡, 池川信夫: "最新ガスクロマトグラフィ-I (広川書店)", 12 (1977)

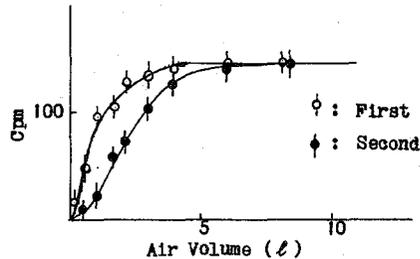


図. 2 p-XyleneシンチレーターによるRnの吸収

表. 1 静的状態と動的状態の比較

試料名	試料1	試料2	試料3
静的	171.2 \pm 2.8	141.7 \pm 3.2	100.5 \pm 2.5
動的	168.9 \pm 2.8	139.3 \pm 3.2	100.6 \pm 2.5

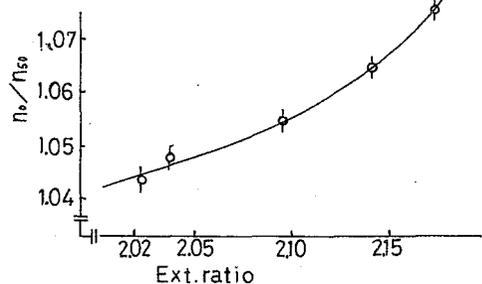


図. 3 n_0/n_{50} と Ext. ratio の関係

2A17 環境試料中のAmとPuの分離・定量

— DBDECMP抽出とLEPS測定の適用 —
(金沢大・理・LLRL, *北陸大)

○阪上正信・山本政儀*・小林和久・山本 豊

環境試料中のPu汚染分布測定はかなり広範囲に行われるようになったが、α放射体による汚染という観点からみると、 ^{241}Pu (β , $T_{1/2}$ 14.4年) より生長する ^{241}Am (α , $T_{1/2}$ 432年) の定量はゆががせにできない¹⁾。また測定法の観点では、従来からはαスペクトロメトリーを主としながら、Planar型Geを用いたLow Energy Photon Spectrometry (LEPS)の適用も興味ある研究課題である。本研究ではかなり高度のPu汚染をうけた環境試料、すなわち、1968年Pu爆弾搭載のB52墜落事故のあったデンマーク領GreenlandのThuleの環境試料(海産土²⁾)を同国の研究者から提供されたのでこれを用い、上記の諸課題を研究した。とくにAmの溶媒抽出分離については、従来使用していたHDEHPの使用のほか、分離分析法をより簡易化するため、8N HNO₃溶液からでもAm抽出可能なDBDECMPおよびDBDECMP(図3上参照)が、本邦でも合成(東京化成工業)され入手できたので、これら有機試薬の特性(Am等抽出に関する)を検討するとともに、環境試料分析への適用を試みた。

試料そのまゝでのLEPS測定によっても図4上のように ^{241}Am の存在は明かであるが、Pu同位体の存在に基因するULX線の領域には ^{241}Am の存在に基因するNpLX線もほぼ重なり(図2上)、Pu評価のためにはAmからの化学分離が望まれ、 ^{241}Am についてモル濃度汚染の場合には化学分離・濃集後の測定が望ましい。

Thule試料については難溶性PuO₂の存在も考えられるので、図1上に表示のように硝酸溶出のほか、さらにHF添加溶出も加え、両者から求められるAm, Pu量の比較も行った。図1には一般的な分離スキームを示すが、αスペクトロメトリーによる精密測定もあてて行いよう、両元素のトレーサー核種も一定量試料溶液に添加した。

図2にはHNO₃溶出部分とその残渣にHF+HNO₃溶出を行った部分、それらにつき、TOA抽出による

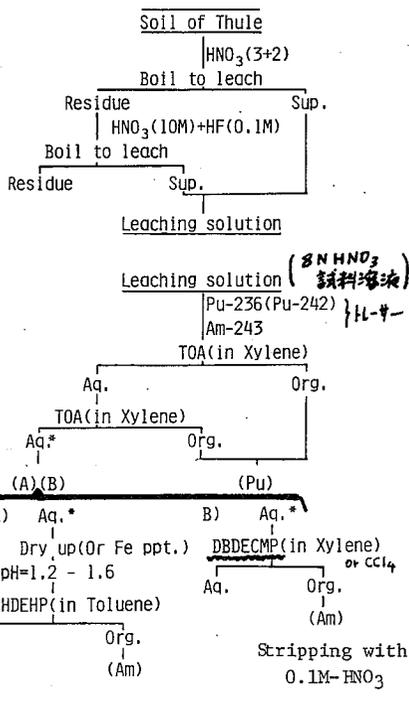
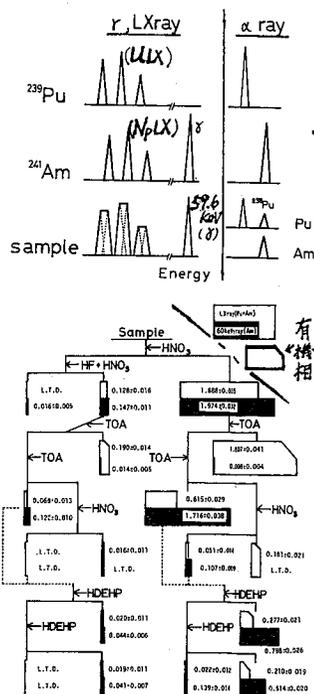


図1 分離スキーム (Am) in Aq. Ph.



1) Puを抽出分離, その後水相のpHを12.6に調節してAmをHDEHPで抽出した実験での水相および有機相(右肩斜)のLEPS測定結果を示す。分離されたPu, Am両部分につき電着線源も作製し, その

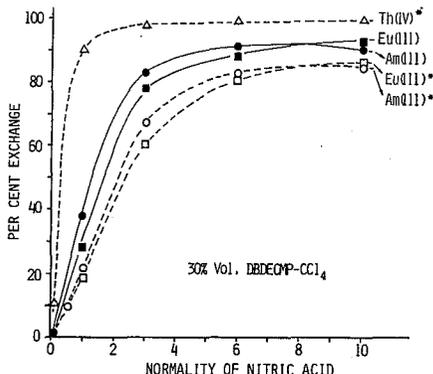
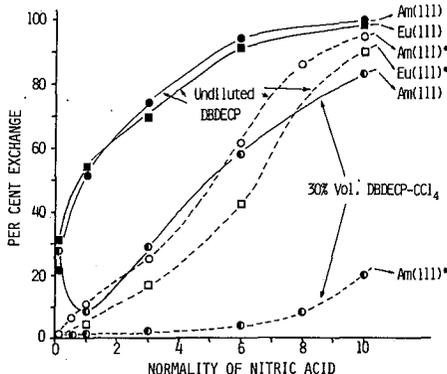
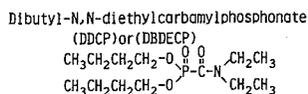


図3. 強酸性溶液からの中性二官能基有機リン化合物による抽出.

LEPS測定さらにスペクトロメトリーも行った。標準²³⁹Pu, ²⁴¹Am, ²⁴³Am等の同様の測定値を参照し、LEPS測定による試料中の²⁴¹Am量[65dpm/g (HNO₃抽出), 7dpm/g (HNO₃+HF抽出)]はスペクトロメトリーによる値と合致し、²³⁹⁺²⁴⁰Pu量[1146dpm/g (HNO₃抽出), 136dpm/g (HNO₃+HF抽出)]に比しHNO₃抽出部分にセ, 多い。HDEHP抽出にはpH調節等時間を要するので直接Pu抽出後の8M HNO₃溶液からのAm抽出(図1F B)を新有機試薬により検討した。これらの試薬²⁾は核燃料再処理のさい, 超Pu元素回収のための利用が示唆されているものであるが⁴⁾ 本邦において合成された同様の試薬による抽出特性を図3の左右に示す(*は合成法の異なる製品)。

DBDECP(左)は希釈により抽出能力が低下するが、右のDBDECPMPでは30%に希釈されても高酸性溶液からAm(III)等が抽出され, QM HNO₃で逆抽出できる。図(B)法で, この試薬を用い, Thule 試料分析を行ったさいの各部分のスペクトルを図4に示す。TOA抽出(20陰体交換)と本試薬による抽出を組合せ, さらに逆相クロマト法での適用を考へれば, Pu, Am 分離精製がさらに有効簡便に存しと考へる。なお, 精製試料の放射能測定にもLEPS法の適用は有効で, Pu部分での²⁴¹Amピークの増加量から²⁴¹Pu量評価も可能で, また測定を併用すれば²³⁹Pu/²⁴⁰Pu同位体比の評価もできる⁵⁾。なおスペクトロメトリーのピークオフ法も適用して, Pu定量をLLX線により行う⁶⁾方法も高汚染試料では可能である。

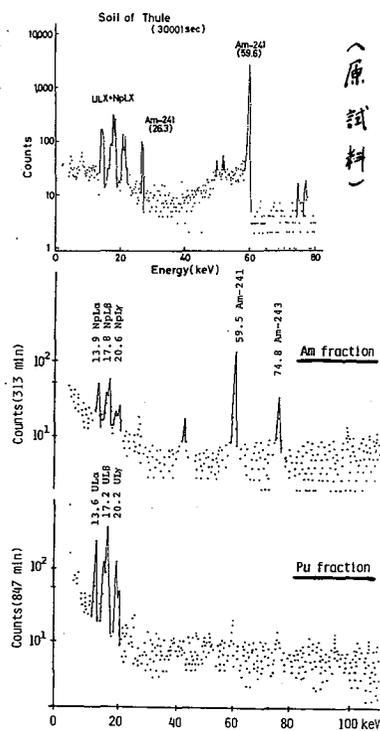


図4 LEPS測定例。

- 1) Hisamatsu, S., Sakaroue, Health Physico, 35, 301 (1978)
- 2) Aarkrog, A. (Ri:sp研. #327) " " , 32, 271 (1977)
- 3) Siddall, T.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 883 (1963), 26, 1991 (1964)
- 4) Schulz, W.W., Lyb D He Isaac, "Transplutonium Elements" 433 (1976)
- 5) 久松俊一, 坂上正信, 化学, 31, 639 (1976)
- 6) Strauss, M.G., Sherman, I.S., Swanson E.J. (ANL), Pehl, R.H. (LBL) IEEE Trans. on Nucl. Sci., NS-25 (1) 740 (1978)

2A18 オキシソ添加水溶液からの活性炭によるプルトニウムの捕集

(金沢大理) 北沢英宏 ○竹井美智子 中西 孝

1. 目的

環境試料水中のPu濃度を定量する際には、まず200~1000 lの試料水から何らかの方法でPuを前濃縮することが必要である。この前濃縮法としては従来、水酸化第二鉄または水酸化マグネシウムなどによる共沈法がよく用いられてきた。しかし、共沈法では、沈殿の凝集・沈降を待ち、回収を終るまでに24時間程度を要するうえ、共沈率は必ずしも満足できる高さでないことが多い。そこで、一般的なキレート試薬であるオキシソ(8-hydroxyquinoline)はアルカリ、アルカリ土類の一部を除くほとんどの金属と、水に難溶で強固なキレート化合物を作り、さらに活性炭によく吸着されるという原理に基づいた、原子炉冷却水やその他の水試料中の放射性金属核種や微量重金属の吸着除去・分離濃縮の研究¹⁾に注目し、捕集率が高くかつ迅速・簡便なPuの前濃縮にも応用できないかと考え、以下の検討を行なった。

2. 実験

水溶液中でのPuの活性炭への吸着について、バッチ法によるトレーサー実験(図1)を行ない、(i)オキシソ添加の効果および吸着率のpH依存性、(ii)吸着率の攪拌時間依存性、(iii)水溶液量~オキシソ量~活性炭量と吸着率の関係などについて検討した。なお、1回の実験あたりのトレーサー使用量は5~50 dpmで、活性炭は顆粒状のものをそのまま、または粉碎後、適当な粒度のものをふるい分けして用いた。

3. 結果と考察

(i)蒸留水を用い、160 mlの液量からの32~60メッシュの活性炭0.3 gによるPuの捕集について、2% (w/v)オキシソ溶液1 mlを加えた場合と加えない場合に、吸着率のpH依存性がどのようなようになるかを検討した結果、図2に示すように、オキシソを加えることにより、pH4以上でPuがほぼ定量的に吸着されることがわかった。なお、この場合の攪拌時間は2時間で、pH値は、攪拌中に一定を示すようになったときのもので、アンモニア水である程度までのpH調節をしても攪拌中に若干変動することがある。蒸留水のか

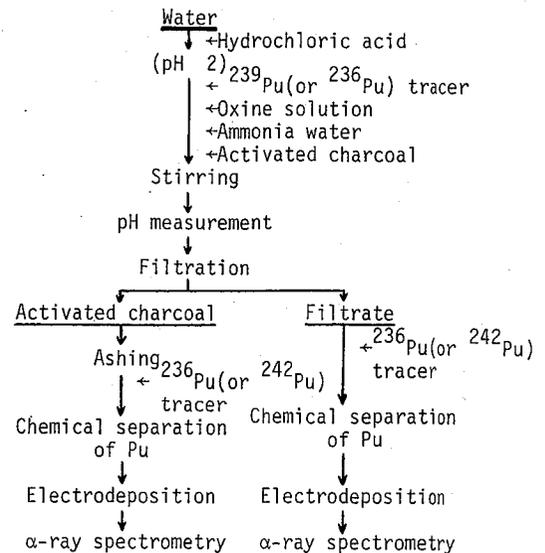


図1. バッチ法によるトレーサー実験の手順。

きたざわひでひろ・たけいみちこ・なかにしたかし

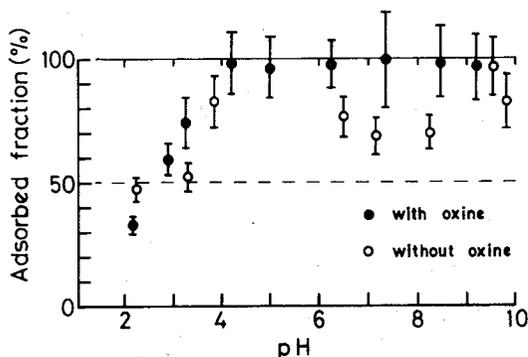


図2. 水溶液から活性炭へのPu吸着率のpH依存性。

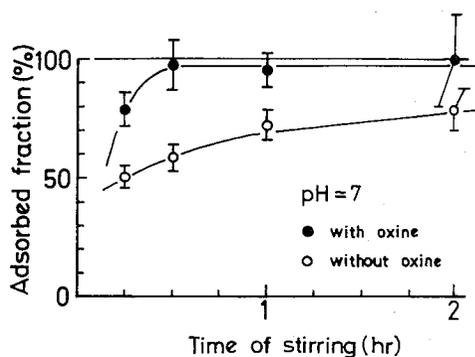


図3. 水溶液から活性炭へのPu吸着率の攪拌時間依存性。

わりに海水を用いた場合も、その結果は図2と同じであった。

(ii) pHを7と一定にし、また攪拌時間以外の条件を(i)と同一にして吸着率の攪拌時間依存性を検討した結果(図3)、2%(w/v)オキシソル溶液を1ml添加した160mlの水溶液から、約30分間の攪拌により、0.3gの32~60メッシュ活性炭に、ほぼ定量的にPuが捕集された。

(iii) 水溶液の液量などの捕集条件を変えて行なった実験の結果を表1に示す。液量の増加とともに吸着率の低下がみられ、300lの海水の前処理を10時間以内に終え、80%以上のPu捕集率を得るといふ、当面目標とする実用レベルの達成には、もう少し細かい活性炭を使用し、効率のよい攪拌法を工夫したり、カラム法への展開を図ることなどが必要である。

表1. 捕集条件によるPu吸着率の変化。

液量 (l)	2% (w/v) オキシソル溶液添加量/液量 (ml/l)	活性炭量/液量 (g/l) [活性炭の粒度]	pH	攪拌時間 (hr)	吸着率 (%)
0.16 [蒸留水, 海水]	6.25	1.875 [32~60メッシュ]	7	0.5	~100
1 [蒸留水, 海水]	1	0.3 [32~60メッシュ]	7.2~7.5	2	~80
80 [池の水]	3.125	1.875 [20~80メッシュ]	7~8	2	~56
	3.125	1.875 [3~5メッシュ]	7~8	4.5	~34
300 [海水]	1	0.5 [6~32メッシュ]	7~8	4	~21
	0.333	0.5 [6~32メッシュ]	7~8	4	~31
	1	0.167 [6~32メッシュ]	7~8	4	~26

4. 参考文献

- 1) 本島健次, *Radioisotopes*, 28(3), 83(1979).

2B01

^{57}Co -標識テトラキス(チオシアナト)コバルト(II)酸塩の発光メスバウアー
スペクトル

(都立大理, 淡江大理*) 魏 和祥, 遠藤和豊, 佐野博敏

1. はじめに

チオシアナトやセレンシアニオン(NCX^- ; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)を配位子とする鉄(II)またはコバルト(II)錯体は安定な四面体構造をもつ。これらの配位子は配位の多様性($\text{M}-\text{NCX}$, $\text{M}-\text{XCN}$, $\text{M}-\text{NCX}-\text{M}'$)のために注目され, 磁化率測定, X線回折, 赤外および電子スペクトルなどで研究されている。近年では, 鉄錯体のメスバウアー分光法, コバルト錯体のESCAによる研究がある。

本研究では, 発光メスバウアー分光法により ^{57}Co 標識錯体からEC増変で生じる ^{57}Fe 化学種の状態を検討した。また, 2,21-フリプロテートはコバルト(II)イオンをとりこみ, 安定な化合物を作ることが知られている。標記塩に対する陽イオンの一つとして コバルト(II)フリプロテートの発光メスバウアースペクトルを併せて報告する。

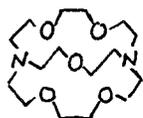
2. 実験

錯体の合成: ^{57}Co 標識 $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

塩化水銀(II)の水溶液を加熱し, 約1mCiの ^{57}Co を含む硫酸コバルト(II)の水溶液を加えた。約10分間, 加熱を続けた後チオシアナトアンモニウム溶液を滴下した。ただちに青色結晶が析出するのでこれをろ別し, 乾燥させた。

^{57}Co -標識 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ 約1mCiの ^{57}Co を含む塩化コバルト(II)およびチオシアナトカリウムのエタノール溶液を混合し, 10分間加熱, 攪拌する。臭化四エチルアンモニウムエタノール溶液を加えると青色の結晶が析出した。

^{57}Co -標識コバルト(II)フリプロテート



2,21-フリプロテート

^{57}Co 約1mCiを含むチオシアナトコバルト(II)のアセトン-アセトトリル(1:1)溶液と 2,21-フリプロテート($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$)のクロロホルム溶液を混合し, 攪拌して青色沉

殿を得た ($\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)\text{Co}(\text{NCS})_4$)。

対応する鉄(II)錯体とコバルト(II)錯体と類似の方法で合成した。鉄錯体およびトラーサーを含まないコバルト錯体で元素分析により純度を確かめた。

ぎ わしろう, えんどうかずとよ, さのひろとし

相対吸収強度

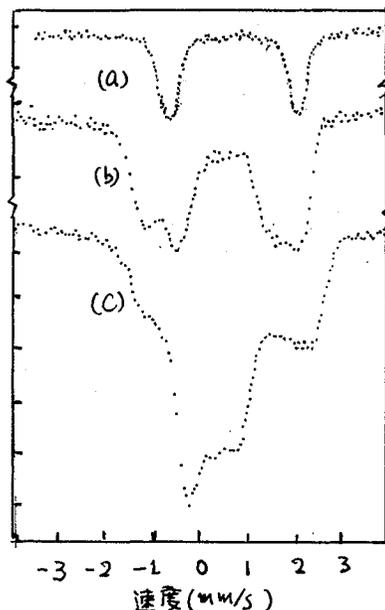


図1. 78Kにおける (a) $(\text{N}(\text{Et}_4)_2)_2\text{Fe}(\text{NCS})_4$ の吸収スペクトル, および (b) ^{57}Co -標識 $(\text{N}(\text{Et}_4)_2)_2\text{Co}(\text{NCS})_4$ と (c) ^{57}Co -標識 $\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5)\text{Co}(\text{NCS})_4$ の発光スペクトル。

3. 結果

図1に78Kにおける $(N(Et)_4)_2Fe(NCS)_4$ の吸収Xスバウアースペクトルおよび、 ^{57}Co -標識 $(N(Et)_4)_2Co(NCS)_4$ とエバルト(II)クリプテートの発光Xスバウアースペクトルを示す。鉄錯体では $\delta = 0.89 \text{ mm/s}$ (純鉄基準) $\Delta E_Q = 2.10 \text{ mm/s}$ が観測される。

$(N(Et)_4)_2^{57}Co(NCS)_4$ では二組のダブルレットが観測され、右側のダブルレット ($\delta = 0.91 \text{ mm/s}$ $\Delta E_Q = 2.18 \text{ mm/s}$) が後置効果のない化学種に相当する。左側のダブルレット ($\delta = 0.62 \text{ mm/s}$ $\Delta E_Q = 2.36 \text{ mm/s}$) はEC壊変で生じた新しい化学種になる。図2に示すように4.2Kにおける発光スペクトルでは後置効果のないダブルレットの強度が大きい。水銀塩および四メチルアンモニウム塩も似た傾向を示す。

エバルト(II)クリプテートの78Kのスペクトルは $^{57}Co(NCS)_4^{2-}$ に帰属される大きな

Q.S.の部分とクリプテートにとりこまれた ^{57}Co が壊変して生じたピーク(中央)からなる。4.2Kでのスペクトルは $^{57}Co(NCS)_4^{2-}$ に対応するダブルレットとともに磁気緩和スペクトルが観測された。磁気分裂の大きさから、高スピン型鉄(III) ($S=5$)に帰属される。

$LaMO_3$ と MO (M は二価または三価イオン)型酸化物から決められた M^{n+} のイオン半径の比較から Fe^{3+} は Co^{2+} よりも小さい。EC壊変で生成した $^{57}Fe(III)$ の磁気緩和スペクトルを与える化学種はクリプテート内に存在しているものと結論できる。

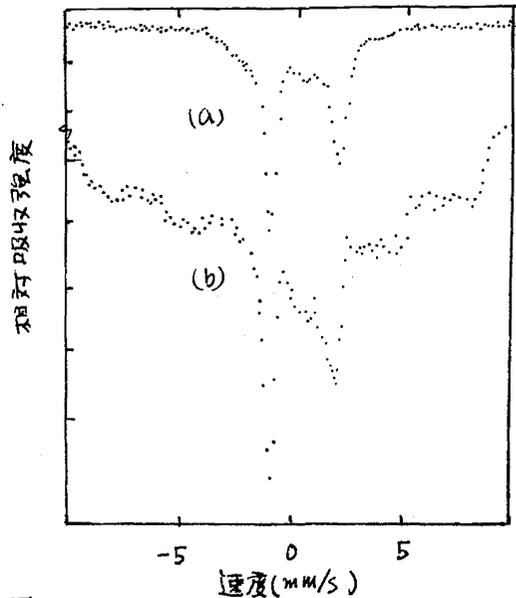


図2. 4.2Kにおける(a) $(N(Et)_4)_2Co(NCS)_4$ (b) $Co(G_6H_{32}N_2O_5)Co(NCS)_4$ の発光スペクトル。

(都立大理, 淡江大理) の遠藤和豊, 魏和祥*, 佐野傳敏

固相の壊変原子およびその近傍の化学状態を研究するには通常の物理化学的方法では、その変化量が微量であるため検出が困難である。発光メスバウアー分光法は微量な壊変原子の比較的初期状態の観測に適している。しかし、壊変原子やその近傍の化学状態を直接知ることは不可能に近いが、磁氣的緩和現象に注目すると壊変の際の局所的放射線分解についての知見が得られる。

今回は、 ^{57}Co -標識コバルト(III)錯体(トロポノート錯体およびその誘導体と、1-ニトロソ-2-ナフトラト錯体)の発光メスバウアースペクトルと既報のβ-ジケトナト錯体の結果を比較検討し、錯体の構造との関連を報告する。

実験 錯体の合成

^{57}Co 標識トリス(トロポノート)コバルト(III), $\text{Co}(\text{trop})_3$ の合成; ^{57}Co 約1mCiを含む塩化コバルト(II)六水和物(0.3g)のメタノール溶液(20ml)に0.3gのトロポノールのメタノール溶液(20ml), 0.2gの酢酸ナトリウム三水和物を加える。加熱攪拌しながら30%過酸化水素水、2mlを滴下する。30分程度で暗緑色の沈殿が析出する。沈殿をろ別し、クロホルムに溶解し、溶液部分を濃縮し四塩化炭素を加え再結晶させた。

^{57}Co 標識トリス(4-イソプロピル トロポノート)コバルト(III), $\text{Co}(4\text{-i-Pr-trop})_3$ の合成; この錯体は $\text{Co}(\text{trop})_3$ とまったく同様な方法で合成した。

^{57}Co 標識トリス(1-ニトロソ-2-ナフトラト)コバルト(III), $\text{Co}(\alpha,\beta)_3$ の合成;

^{57}Co 約1mCiを含む酢酸コバルト四水和物、50mg および1-ニトロソ-2-ナフトール104.2mgの各々の酢酸溶液を混合、約30分攪拌し、ろ別し沈殿を乾燥させた。

^{57}Co トレーサーを入れずに同様な方法で合成したこれらの錯体は、炭素、水素、窒素の元素分析により確かめられた。

測定

メスバウアー効果測定は既報と同様に行い、速度基準は純鉄である。

結果と考察

図1に ^{57}Co -標識 $\text{Co}(\text{trop})_3$, $\text{Co}(4\text{-i-Pr-trop})_3$, および $\text{Co}(\alpha,\beta)_3$ の4.2Kにおける発光メスバウアースペクトルを示す。これらの錯体は7員環のπ電子系をもつトロポノートを配位子とする錯体である。この二つの錯体のスペクトルの比較から緩和速度はトロポノート錯体の方が遅い。これを先の我々の研究で明らかになったβ-ジケトナト錯体およびオキシナト錯体の結果と比較すると興味深い。β-ジケトナト錯体のうち、フェニル基をもつジベンゾイルメタナト錯体では4.2Kで顕著な磁気緩和スペクトルが観測されたのに対し、メチル基やセブチル基をもつアセチルアセトナト錯体、ジピバロイルメタナト錯体の

えんどうかすとは、ぎわしよ、さのひろとし

スペクトルでは磁気分裂の相対強度は少ない。顕著な磁気緩和スペクトルを与える錯体はトロポノト錯体でも3-ジケトナト錯体でも配位子にπ電子系を多く含むことが判る。このような構造の類似した錯体として、1-ニトロソ-2-ナフトールを配位子とした錯体の発光Xスバウアースペクトルを観測した。しかし、図1-Cに示すように4.2Kでも緩和スペクトルは観測されない。この配位子をもつ鉄錯体は、トリス型鉄(III)が低スピン($S=1/2$)でトリス型の $KFe(III)(\alpha, \beta)_3 \cdot 2H_2O$ も低スピン($S=0$)と報告されている。78Kにおける今回の発光スペクトルのデータも対応する鉄錯体のデータ(I.S., Q.S.)に一致し高スピン($S=5/2$)の $^{57}Fe(III)$ の生成はなく、壊変原子近傍の磁気的性質についての情報は得られない。

EC壊変で生成する $^{57}Fe(III)$ が高スピン($S=5/2$)の場合について比較してみる。反磁性コバルト(III)錯体中にEC壊変の際、生成する高スピン $^{57}Fe(III)$ は常磁性であり磁気的に無限に希釈されている。このため、 ^{57}Fe 核位置での電子スピンによる磁場は核スピンの歳差運動に較べゆっくり変動する。核のエネルギー準位はこの磁場により分裂し磁気緩和スペクトルが観測される。しかし、今まで報告されてきた多数のコバルト(III)錯体では今回のような顕著な緩和スペクトルは観測されていない。これはEC壊変の際に標識錯体あるいはその近傍が放射線分解を起し常磁性化序種が生成したためである。トロポノト錯体の場合にはEC壊変の際、局所的放射線分解が少ないことが判ったが、4-イソプロピルトロポノト錯体で観測された少し速い緩和速度と比較すると、EC壊変においては分子全体が励起され、その結合のみの置換基はラジカルを生成しやすいことが判る。

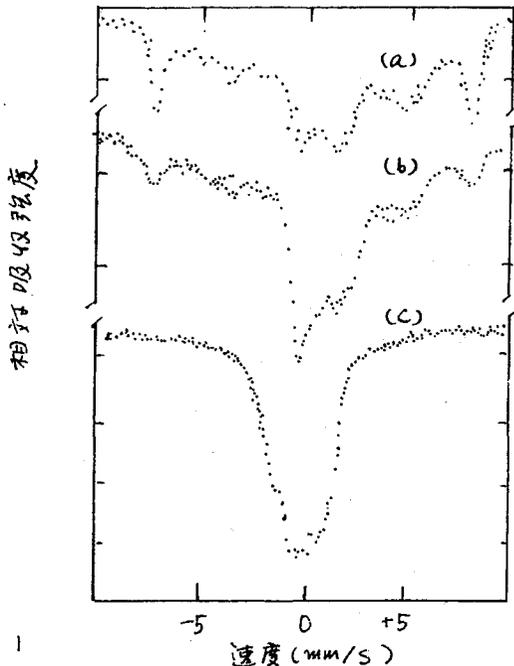


図1. 4.2Kの発光Xスバウアースペクトル
(a) $^{57}Co(trop)_3$, (b) $^{57}Co(4-i-Pr-trop)_3$,
(c) $^{57}Co(\alpha, \beta)_3$

2B03

ガスフロー型比例計数管によるメスバウアー散乱電子のエネルギー分布の推定

(東大理) ○松尾基之, 佐藤春雄, 富永 健

【序】 内部転換電子散乱メスバウアー分光法においては、後方散乱配置のガスフロー型比例計数管が検出器として最も汎用されているが、この型の検出器では一般に、内部転換電子自体をエネルギースペクトル上でピークとして捕えることは困難である。このため、シングルチャンネル波高分析器によって共鳴電子を選別する際、従来、経験的方法に頼ってきた。我々は有効に共鳴電子を選別し、メスバウアースペクトルのSN比を向上させるため、メスバウアー共鳴状態・非共鳴状態の電子スペクトルの差より、散乱電子のエネルギー分布を推定した。また、散乱電子のエネルギー領域別にメスバウアースペクトルを測定した結果、比例計数管を用いてもスペクトルに深さ方向の情報が反映されたので、ここに報告する。

【実験】 a.測定条件 散乱電子の検出には、Austin Sci.社製(BSD 2400)と自作(内径50mmφ, 深さ16mm, 円筒形)のガスフロー型比例計数管を用いた。線源は20mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 及び異性体シフトの異なる $^{57}\text{Co}/\text{Cu}$, $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ の3種類を用いた。フローガスは CH_4 10%, He 90%の混合ガスを35cc/min, 又は Q ガスを60cc/minで流し、バイアス電圧は前者の場合1850V, 後者は1200Vとした。(BSD 2400 使用時)

b.試料 散乱電子のエネルギー分布推定には、 ^{57}Fe 90.6%濃縮ステンレス鋼の箔(1cm X 1cm, ^{57}Fe 1mg/cm²)を試料として用いた。電子エネルギー領域別メスバウアースペクトルの測定には、上記ステンレス鋼箔及び ^{57}Fe 濃縮鉄を銅板に電着後、表面が酸化した鉄箔を用いた。

【結果及び考察】 a.散乱電子のエネルギー分布の推定 ステンレス鋼の異性体シフトは -0.10 mms^{-1} (純鉄基準)であり、Rhマトリクス中の ^{57}Fe の異性体シフトは $+0.09\text{ mms}^{-1}$ (同)である。従って $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を吸収体に対して -0.19 mms^{-1} で等速度運動をさせながら電子スペクトルを測定すれば、メスバウアー共鳴状態における波高分析スペクトルが得られる。(図1a) これに対し、線源を $+10.0\text{ mms}^{-1}$ のようにメスバウアーピークのない領域で等速度運動させると、非共鳴状態のスペクトルが得られる(図1b)。この両者の差スペクトル(図2a)は、メスバウアー共鳴により放出された内部転換電子、オージェ電子等のエネルギー分布を示すと考えられる。図のスペクトルより、低エネルギーの電子ほど量が少く、試料の深部より放出されたか、あるいは試料中を斜めに通過したためにエネルギーを減衰した電子の多いことが示された。80ch付近の中ないピークを形成している電子が、平均的深部から放出されたものと思われる。

メスバウアースペクトルの測定では、ノイズ電子に対する共鳴電子の相対比がピーク強度を決定するので、各チャンネルごとのSN比を求め、図3aに示した。100ch付近が最もSN比がよく、この領域でメスバウ

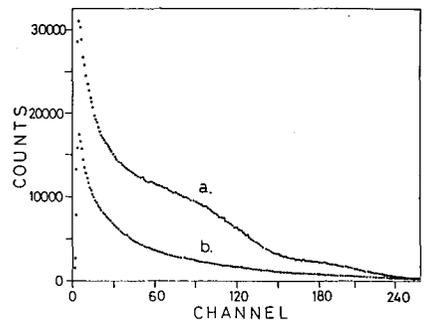


図1. 散乱電子波高スペクトル
a. 共鳴状態 b. 非共鳴状態

まつお もとゆき さとう はるお とみなが たけし

アースペクトルを測定するのが最も効率がよいと思われる。図2、図3のb、c、dはそれぞれ線源の速度を -0.10 、 ± 0.00 、 $+0.10$ mm s^{-1} に保った状態での共鳴電子スペクトル及びS/N比で、ステンレス鋼のピークからずれるに従って共鳴電子の量、相対比(S/N)が減少することが示された。

線源静止状態における電子スペクトル中の共鳴電子の相対比は、ステンレス鋼と線源との異性体シフトの差によって決まる。その差が 0.19 mm s^{-1} の $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源では図3cの結果が得られ、 $^{57}\text{Co}/\text{Cu}$ 線源(I.S.の差 0.31 mm s^{-1})、 $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ (同 0.43 mm s^{-1})では順に共鳴電子の相対比は減少した。

フローガスとして O_2 がスを用いると、バイアス電圧 1850 V ではGM領域に近くなり、良好な電子スペクトルは得られなかった。 1200 V で作動させると、ほぼ前記と同様の結果が得られた。また、検出器内部の構造を簡単にして小型化を計り、ノイズ電子の放出が抑えられるように設計した自作の比例計数管においても、電子スペクトルは同様の結果を示し、 ^{57}Fe ステンレス鋼のメスbauerピークはバックグラウンドの10倍以上を示した。

以上のような波高分析スペクトルの検討により、最も効率よく共鳴電子を選別できるエネルギー領域が確認され、メスbauerスペクトルのS/N比が向上された。また、比例計数管の形状やフローガスが異っても、エネルギー分布に大きな変化のない事が判明した。

b. 電子エネルギー領域別メスbauerスペクトル

^{57}Fe 濃縮ステンレス鋼を試料とし、電子エネルギー領域別に散乱電子メスbauerスペクトルを測定すると、バックグラウンドに対するメスbauerピークの強度比は、図3aと同様の变化を示した。このことは、電子スペクトルより推定されたS/N比が実際のメスbauerピーク強度に反映されている事を示しており、図2の共鳴電子の分布を裏づけるものである。各エネルギー領域で測定したメスbauerピークは、異性体シフト、半値中の面では有意の差は認められなかった。表面に Fe(III) を含む ^{57}Fe 濃縮鉄箔を試料とした際の Fe(III) に対する Fe(II) の面積強度を電子エネルギー領域別に測定すると(図4)、高エネルギー電子ほど Fe(III) の割合が増大する。このことは、比例計数管を用いてもスペクトルに深さ方向の情報が反映されることを示すと考えられる。

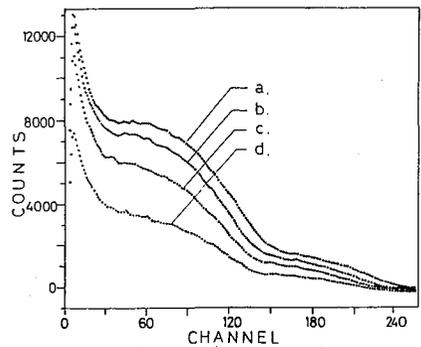


図2. メスbauer共鳴電子の波高スペクトル

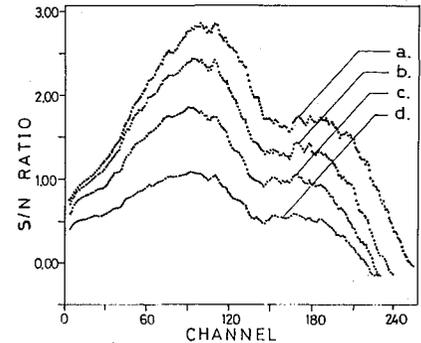


図3. 共鳴電子の非共鳴電子に対する相対比

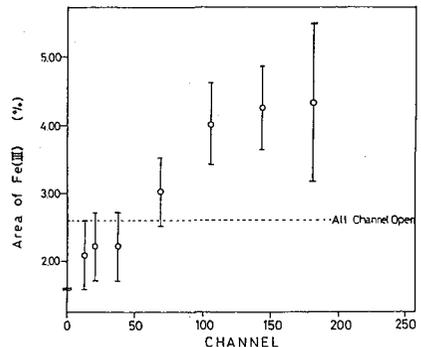


図4. 各エネルギー領域における Fe(III) の面積強度

(九文理) 前田米蔵・大塩寛紀・高島良正

発光メスバウアー分光法は、固体における核壊変に伴う後遺効果の研究に優れた手段である。 $^{57}\text{Co} \xrightarrow{\text{E.C.}} ^{57}\text{Fe}$ における後遺効果には大別して次の2つが掲げられる。(i) 親核種であるコバルトの酸化数と E.C. 壊変によって生じた娘核種である鉄の酸化数が異なる。(ii) コバルトとその娘核種の鉄の酸化数は同じであるが、スピン状態が、鉄錯体におけるそれと異なっている。(一般にこの異常スピン状態は鉄錯体においては low-spin であるにもかかわらず、その発光メスバウアー・スペクトルでは high-spin である状態を言っている)。(i) 可成り異常酸化数の生成は、E.C. 壊変によって生じる電子あるいは X-線により配位子が放射線分解を受け、生じたラジカルにより、酸化あるいは還元を受けると考えられる。またこの場合、配位子が放射線分解を受けるために、配位子場も当然、減少すると考えられる。一方 (ii) は E.C. 壊変後生じる多価に荷電したイオン Fe^{n+} とその電荷を中和したために正に荷電した配位子とのフクロン反応により、金属と配位子の結合距離が変り、そのため配位子場が減少し異常スピン状態が生じると考えられる。またこの化学種は、次の段階で (不安定な状態 (可成り、鉄錯体における鉄のスピン状態と同じ状態)) に変化していく。

この異常スピン状態の寿命は、コバルトと配位子の結合が強ければ強い程、配位子によって作られる配位子場が強ければ強い程短くなるが予想される。なぜなら、ホットプロセスにおいて起った結合距離の変化は、その結合が強い程小さいと考えられる。たとえ結合距離が伸びたにしても、配位子場が強ければ依然として娘核種である鉄のスピン状態は鉄錯体と同じ low-spin である。

本実験ではこれらの関係を明らかにするために スピン平衡コバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{SNNME})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{SNN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (SNNME = 6-methylpyridine-2-yl-N-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine, SNN = 2-pyridyl-N-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine) の発光メスバウアー・スペクトルを測定した。発光メスバウアー・スペクトルは ^{57}Co 二価鉄を吸収体を用い、メスバウアー・パラメータは金属鉄を基準に算出した。

これら2つのコバルト錯体の有効磁気モーメントは $[\text{Co}(\text{SNNME})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.10 \text{ B.M.}$, $\mu_{\text{so}} = 3.85 \text{ B.M.}$), $[\text{Co}(\text{SNN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 2.59 \text{ B.M.}$, $\mu_{\text{so}} = 2.02 \text{ B.M.}$) である。一方、これらの鉄錯体は、液体窒素温度から室温の領域で low-spin 状態にある。この2つのコバルト錯体の磁氣的挙動の差はセリジウム核の6の位置にあるメチル基によって生じる。一般にメチル基は電子供与性のためセリジウム核の窒素原子の金属への供与性は増加すると考えられるが、結果は逆に生じている。このことはメチル基があるため、配位子間の立体障害が起り、金属配位子の結合距離が大きく開き、その結果磁氣的挙動に差が生じることを意味する。

図と表に $[\text{Co}(\text{SNNME})_2](\text{ClO}_4)_2$ の発光メスバウアー・スペクトルとそのパラメータを

また、よわやう・おおしおひろき・たがしまよしよ

示した。各温度とも3つの成分(A), (B), (C)から成り、そのパラメータは、(A) low-spin Fe(II), (B) high-spin Fe(II), (C) high-spin Fe(III)と推定される。温度の低下と共に(C)の増加と同時に(A)の減少が起っている。これは Gütlichらにおいて行われた一連のCo(II)錯体の
 紫外マバラー-スペクトルに見られる現象と同じである。これに対しピーク(B)の面積比は、全温

度域でほぼ一定である。これは
 ことは、ピーク(C)が(A)に至る前の
 metastableな状態にあり、その寿命が温度の上昇と共に減少している。又、ピーク(B)はE.C.壊変
 において生じるX線や電子により
 配位子場が減少したために生じた
 化学種であり、ピーク(C)とは本質的に異なると考えられる。

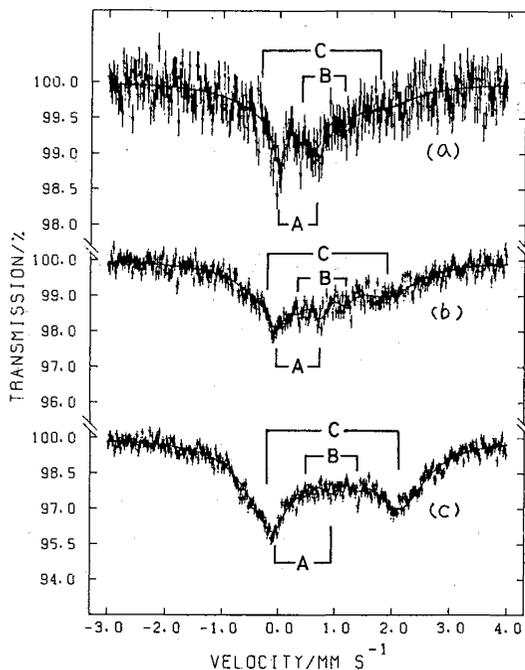


Fig. Mössbauer emission spectra of $[^{57}\text{Co}(\text{SNNME})_2](\text{ClO}_4)_2$ at (a) 297 K, (b) 200 K, and (c) 80 K.

Table Mössbauer parameters of $[^{57}\text{Co}(\text{SNNME})_2](\text{ClO}_4)_2$

Temp.	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	S (%)	Assignment
297 K	0.33	0.68	0.32	31	A
	0.78	0.78	0.29	13	B
	0.72	2.07	1.38	56	C
200 K	0.35	0.77	0.35	18	A
	0.76	0.82	0.43	15	B
	0.84	2.11	1.29	67	C
80 K	0.44	0.99	0.48	13	A
	0.93	0.91	0.38	7	B
	0.95	2.33	1.12	80	C

まえだよねぞう・おしおひろき・たかしまよしま

2B05 微量の鉄(II)を含むアルカリ塩化物結晶のメスバウアー分光学的研究

(札幌) 高島良正 ○甲斐徳久 西田哲明

昨年の放射化学討論会においては、塩化ルビジウムと塩化第一鉄との間で生成される化合物のメスバウアースペクトル及びX線回折の測定により、 $Rb/Fe=2$ の化合物 Rb_2FeCl_4 が生成されていることを報告した(1)。

今回は、塩化カリウムと塩化第一鉄との間で生成される化合物、及び微量の鉄イオンを含む塩化リチウムと塩化ナトリウムのメスバウアースペクトルの測定を行い、これまで報告した結果(1,2)と比較検討を行った。

($KCl-FeCl_2$ 系のメスバウアースペクトル)

現在まで知られている化合物は $KFeCl_3$ ($K/Fe=1$)と K_2FeCl_4 ($K/Fe=2$)の2種類であり、これらのメスバウアースペクトルもすでに報告されている(3)。特に K_2FeCl_4 のメスバウアースペクトルについては、2種類の高スピン型 Fe^{2+} のダブルレットが観察されており、外側のダブルレットのパラメータの値($\delta=1.09\text{mmms}^{-1}$, $\Delta=1.59\text{mmms}^{-1}$)は著者等が行った数%の鉄(II)を含む塩化カリウムのメスバウアーパラメータの値にほぼ一致している。すなわち約20%程度の鉄(II)を含む塩化カリウムのメスバウアースペクトル(室温測定)については、 $\delta=1.12\text{mmms}^{-1}$, $\Delta=1.57\text{mmms}^{-1}$ の値をもつ高スピン型 Fe^{2+} の吸収が観察されたが(2)、この吸収は、X線回折及び示差熱分析の結果から、塩化カリウム結晶内での塩化第一鉄の集合体によるものと解釈された。しかしながら、この系について N_2 気流中 200°C で5時間程度までの等温アニーリング実験後のメスバウアースペクトルに変化がみられなかったことから、塩化カリウムと塩化第一鉄との間で化合物が生成している可能性も考えられた。そこで今回は、あらたに、これらの化合物($KFeCl_3$, K_2FeCl_4)の調製を試み、メスバウアースペクトル及びX線回折の測定を行った。

実験

試料の調製は、塩化カリウム-塩化第一鉄系の相図(4)をもとにして、 $K/Fe=1, 2, 3$ になるように試薬を秤量し、磁製(舟型)ろつぼを用いて電気炉中で行った。用いた試薬 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ の $\alpha-Fe_2O_3$ への熱分解反応をおさえるため、あらかじめ H_2 気流中 300°C で1時間、塩化第一鉄(四水塩)の脱水を行い、その後 N_2 気流中 500°C 、1時間の溶融を行い、急冷することにより試料を得た。

結果

$K/Fe=1$ の試料のメスバウアースペクトルについては、2種類の高スピン型 Fe^{2+} のダブルレット($\delta=1.16\text{mmms}^{-1}$, $\Delta=2.53\text{mmms}^{-1}$; $\delta=1.15\text{mmms}^{-1}$, $\Delta=1.61\text{mmms}^{-1}$)が観察され、 $K/Fe=2$ 及び3の試料については、1種類の高スピン型 Fe^{2+} のダブルレット($\delta=1.14\text{mmms}^{-1}$, $\Delta=1.58\text{mmms}^{-1}$)のみが観察された。またX線回折の測定結果から、 $K/Fe=2$ 及び3の試料については、化合物 K_2FeCl_4 が生成され、 $K/Fe=1$ の試料については、 K_2FeCl_4 と $KFeCl_3$ の2種類の化合物が生成されていることがわかった。このことは、化合物 K_2FeCl_4 が塩化カリウムの多い

たかしまよしまさ・かいのりひさ・にしだてつあき

EPAはガラスになり易く、凍結速度に関係なくガラス状凍結溶液が得られる。エーテルはメタノールと同様にガラス状凍結溶液となりにくい。方法(c)で凍結した試料のメスバウアースペクトルは緩和現象を示した。ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン凍結溶液のメスバウアースペクトルは溶媒が凝集分離していることをそれぞれ示すが、トルエンでは方法(c)で凍結すると透明となり外見はガラス状となった。これらの凍結溶液のメスバウアーパラメーターを求めた結果、パラメーターと溶媒の性質に関することが明らかになった。

2) $FeCl_3$ の有機溶液および凍結有機溶液中の光化学反応

ベンゼン系の溶媒を除いたアルコール、エーテルEPAではいずれの光源でも容易に還元がおこった。エタノール溶液に光照射を行い凍結すると $S=1.35 \text{ mm/sec}$, $\Delta E_Q=3.44 \text{ mm/sec}$ のメスバウアーパラメーターを持つ生成物が得られた。この生成物は $FeCl_2$ あるいは $FeCl_2 \cdot nH_2O$ をエタノールに溶解(凍結したものと等しい)存在状態であることが推定された。この溶液よりエ

タノールを真空中で除くと $S=1.22 \text{ mm/sec}$, $\Delta E_Q=1.09 \text{ mm/sec}$, また $S=1.30 \text{ mm/sec}$, $\Delta E_Q=2.59 \text{ mm/sec}$ などのメスバウアーパラメーターを示す化合物が得られる。この化合物のメスバウアーパラメーターは $FeCl_2$ およびその水合物の値と一致していない。現在我々は元素分析などの方法でこの化合物におけるエタノールの配位の有無について検討中である。エタノール凍結溶液を光照射した試料は $S=1.31 \text{ mm/sec}$, $\Delta E_Q=3.15 \text{ mm/sec}$ のスペクトルを示した。他のアルコールに関しても同様の結果を得た。エーテル溶液では $FeCl_2$ は溶解しないので、光照射と同時に白色の化合物が沈殿する。この化合物に関しても同定を試みた。

3) $FeCl_2 \cdot nH_2O$ の存在状態 $Fe^{3+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+}$ および $Fe^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{3+}$ の研究の基礎的データを得るため、 $^{57}FeCl_2$ およびその水合物を種々のアルコール、酸、塩に溶解してメスバウアースペクトルを測定した。アルコールでは溶解、凍結によりアイソマーシフトおよび四極分裂は大きくなりアルコールが配位していると推定された。ガラス状凍結溶液を得るため酸、塩では濃厚溶液を使用した。光化学反応に必要なエレクトロンスキャベンジャーである NO_3^- を含む $Mg(NO_3)_2$ では $FeCl_2$ は水溶液中と異ったスペクトルを示した。また溶液中でも錯体の形を維持する $[Fe(CN)_6]^{4-}$ は $Mg(NO_3)_2$ 濃厚凍結溶液中でもパラメーターは変化しない。

4) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の光化学反応 現在我々は Fe^{2+} の N_2O を含む酸性溶液、 Fe^{2+} -チオニ系、 Fe^{2+} -メチレンブルー系、 Fe^{2+} - H_3AsO_4 系などの光化学反応をガラス状凍結溶液中でおこす実験を検討中である。

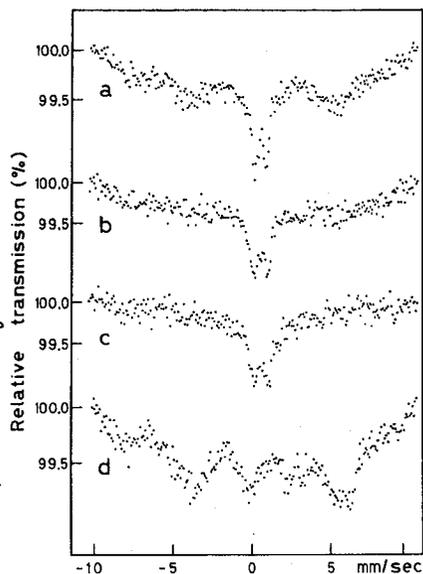


図 $FeCl_3$ のメタノール溶液(a,b,c), エタノール溶液(d)の凍結状態のメスバウアースペクトル
凍結方法 a-(A), b-(C), c-(E) d-(C)

ホウ酸塩ガラスの構造については、NMRを用いた研究(1)により BO_3 および BO_4 ユニットの割合が求められている。また非架橋酸素をもつ BO_3 ユニットの存在も確認されており、アルカリ濃度が40モル%のホウ酸塩ガラスの場合には約22%という値が得られている。これに対して、 BO_4 ユニット中の非架橋酸素についてはほとんど情報がなく、僅かにESRを用いた Assabghy 等による研究(2)と著者等によるメスバウアー研究(3~6)のみである。 BO_4 ユニット中の非架橋酸素の生成はESRの結果ではアルカリ濃度が22~23モル%以上になると開始されるとしており、著者等の結果(20モル%以上)とほぼ一致している。またγ線照射効果を利用したメスバウアー研究(6)によると、 BO_4 あるいは FeO_4 ユニット中の非架橋酸素の割合はアルカリ濃度と共に直線的に増大し、アルカリ濃度が40モル%の場合には約14%の非架橋酸素が存在することがわかった。そこでこれらの非架橋酸素の物理的性質、特に磁氣的性質を研究する目的で本実験を行った。

実験

一連のホウ酸塩ガラスは試薬特級の K_2CO_3 、 H_3BO_3 および $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ の必要量を精秤後よく混合し白金るつぼを用いて電気炉中 1000°C 、3時間溶融後、急冷により調製した。これらのガラス試料の組成は $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表わされ、 x の値は10~40モル%の範囲で変化させた。メスバウアースペクトルの測定は ^{57}Co 線源(5mCi)を用い、室温(295K)、ドライアイス温度(196K)、液体窒素温度(78K)の3点で行なった。

結果と考察

室温におけるメスバウアースペクトル(図1a)から、 Fe^{3+} イオンは4配位でありガラス内で網目構成イオンとして存在していることがわかる。またベースラインの彎曲は図1bや図1cにも見られ、緩和現象によるものと思われる。図1cでは新たに磁気分裂をした6本の吸収が観測されており、何らかの理由で鉄の原子核が磁場と相互作用をしていることが推測される。磁化率の測定によりこれらのガラス試料は室温~液体窒素温度において常磁性であることが明らかになったので、6本の吸収は常磁性緩和効果によ

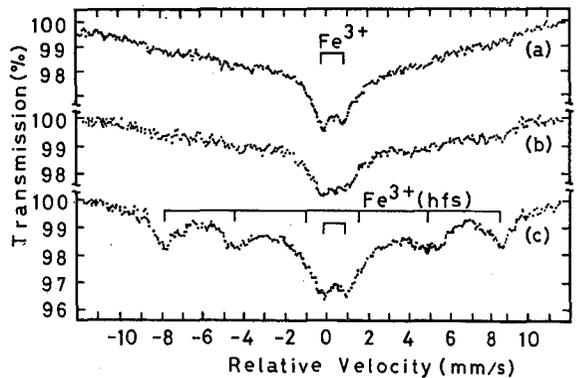


図1. ホウ酸カリウムガラス($x=20$ モル%)のメスバウアースペクトル; (a) 室温; (b) ドライアイス温度; (c) 液体窒素温度。

にしたりつあき・ひらいとしはる・たかしまよしまさ

る Fe^{3+} イオンの吸収と記述できる。液体窒素温度におけるメスバラーパラメータに関しては、二次ドップラー効果のために異性体シフトの値が全体的に大きくなっている以外は室温の値とほぼ一致している。異性体シフトについては室温の場合と同様にアルカリ濃度が増えるにつれて極端な変化がみられ、非架橋酸素の生成開始を示唆しているものと思われる(図2)。このことは図1cに示す本稿の緩和スペクトルの面積強度が同様に20

モル%を境に減少している(図3)ことから納得される。すなわち架橋酸素に比べ熱振動が激しい非架橋酸素と結合することにより Fe^{3+} イオン上の5個のd-

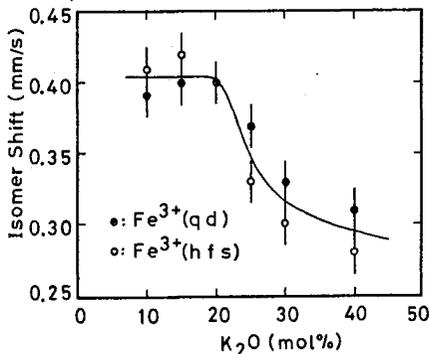


図2. 異性体シフトの減少

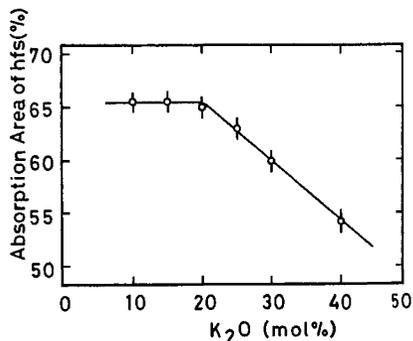


図3. 緩和スペクトルの面積強度の減少

電子の緩和時間が減少し、緩和スペクトルの面積強度が減少しているものと考えられる。

面積強度の減少が非架橋酸素の生成と関係があるならば、面積強度の減少率は非架橋酸素の割合を反映することが予想されるので、各アルカリ濃度における減少率を求めたところ文献6に示した非架橋酸素の値と誤差の範囲内で一致していることがわかった(表1)。

尚 $x = 35$ モル% に対する値は図3における内挿により求めたものである。

また緩和効果により鉄イオンが受ける磁場の大きさもアルカリ濃度20モル%を境にして直線的に減少することわかった。

表1. 緩和スペクトルの面積強度の減少率

X	緩和スペクトルの面積強度	面積強度の減少率	非架橋酸素の割合*
10	65.6 ± 1.0	0	0
15	65.5 ± 1.0	0	0
20	65.0 ± 1.0	0	0
25	63.1 ± 1.0	3.5 ± 2.2	1.9 ± 2.7
30	59.8 ± 1.0	8.6 ± 2.2	6.0 ± 2.6
35	57.2 ± 1.0	12.5 ± 2.2	9.8 ± 2.5
40	54.2 ± 1.0	17.1 ± 2.2	13.9 ± 2.4

*文献6より引用。

参考文献

- (1) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Crystalline Solids, **27**, 363 (1978)
- (2) F. Assabghy et al., J. Non-Crystalline Solids, **23**, 81 (1977)
- (3) T. Nishida and Y. Takashima, J. Non-Crystalline Solids, **37**, 37 (1980)
- (4) T. Nishida, Y. Takashima and Y. Nakayama, J. Solid State Chem., in press.
- (5) T. Nishida, T. Hirai and Y. Takashima, Radiochem. Radioanal. Lett., **42**, 189 (1980); 第23回放射化学討論会講演予稿集1c12(1979)p.102.
- (6) T. Nishida, T. Shiotsuki and Y. Takashima, J. Non-Crystalline Solids, in press; 第23回放射化学討論会講演予稿集1c11(1979)p.100.

ホウ酸塩ガラス中の非架橋酸素についてはNMR(1)やESR(2)、ならびにメスバウアー分光法(3,4)を用いて若干の研究がなされているが、リン酸塩ガラスについてはほとんど研究されていない。両者の構造上の大きな違いは網目構成イオンの配位数が前者は変化するのに対し、後者は一定ということである。すなわちホウ酸塩ガラス中のホウ素の配位数はアルカリ濃度の増加と共に3(BO₃ 三角形型)から4(BO₄ 四面体型)へ変化するが、リン酸塩ガラス中のリンの配位数はアルカリ濃度に関係なく常に4でありPO₄四面体を構成していることが知られている。したがって、リン酸塩ガラスの場合には極めて低いアルカリ領域においても非架橋酸素の存在が予想され、その割合はアルカリ濃度と共に増大することが考えられる。

実験

一般式 $K_2O \cdot (100-X)P_2O_5 \cdot 7Fe_2O_3$ で示されるリン酸塩ガラス($X=0\sim70$ モル%)は試薬特級のK₂CO₃、NH₄H₂PO₄およびFe₂O₃の必要量を精秤後、よく混合し白金るつぼを用いて1200℃、3時間溶融後(電気炉中で)、急冷により調製した。メスバウアースペクトルの測定は⁵⁷Co線源を用い、室温で行なった。ESRの測定は東京大学原子力研究総合センターで室温で行なった。またESR測定用の鉄を含まないガラス試料の⁶⁰Co-γ線照射は同センターと九州大学工学部で行なった。

結果と考察

$X=0\sim50$ モル%の範囲ではガラス試料はすべて褐色で透明であるが、 $X=60$ および70モル%の試料は不透明であった。メスバウアースペクトルの測定の結果、Fe³⁺とFe²⁺の両方の吸収が観測された。これらの吸収の四極分裂の値は $X=30$ モル%付近まではアルカリ濃度と共に減少し(図1)、ホウ酸塩ガラスの場合(3)と同様に非架橋酸素の生成を示唆しているものと思われる。すなわち非架橋酸素の生成にともない鉄イオンの周囲の対称性が向上していることが予想される。一方異性体シフトの値はアルカリ濃度には関係なくほぼ一定であり、Fe²⁺が生成される場合には異性体シフトの減少は観測されないものと思われる。このことはγ線照射によりFe³⁺→Fe²⁺の還元が観測されたホウ酸塩ガラスの結果(4)と一致する。

図2にはFe²⁺イオンに対する面積強度を示しているが、Fe²⁺イオン数は $X=30$ モル%付近

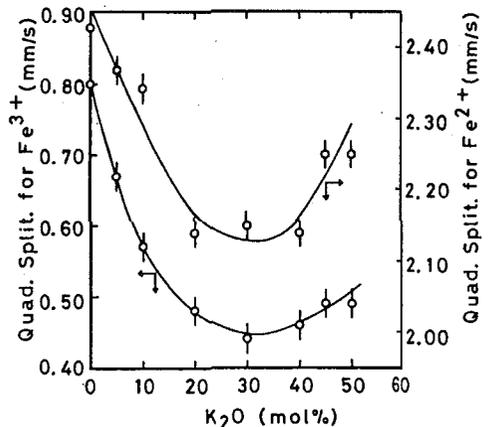


図1. アルカリ濃度の増加に伴ってFe³⁺イオン(上)およびFe²⁺イオン(下)の四極分裂の変化

にしだてつあき・しおつきたかこ・みやもとよしあき・たかしまよしまさ

まではアルカリ濃度と共に増加し、その後減少している。図2から Fe^{3+} イオンと隣接する酸素原子間の電子移動現象には平衡が成立しており $X=30$ モル% 付近までは酸素 $\rightarrow Fe^{3+}$ の電子移動が促進されることが推測される。このことは非架橋酸素上の電子のエネルギー準位の方が架橋酸素上のそれよりも高いとする Griscorn の結果 (5) と一致する。したがって $X=30$ モル% 付近までの四極分裂の減少と Fe^{2+} の面積強度の増大は γ -酸塩ガラス中の非架橋酸素の増加を意味するものと思われる。 $X=30$ モル% 以上の領域でのメスバウアースペクトルの結果は以上の考察と矛盾するものである。そこで鉄を含まない同様のガラス試料を調製し、 γ 線照射により生じる $PO_4^{\cdot-}$ ラジカルの ESR 測定を行ったところアルカリ濃度と共に直線的に増大することがわかった (図2)。この ESR の測定結果は $X=0 \sim 50$ モル% の濃度範囲において非架橋酸素の割合が直線的に増大することを示していると考えられることができる。この ESR の結果と $X=60$ および 70 モル% のガラス試料のメスバウアースペクトルの測定の結果、先に示した $X=30$ モル% 以上の四極分裂の増加と Fe^{2+} の減少は鉄の一部が網目修飾イオンから網目構成イオンへ変化したために観測されたことがわかった。

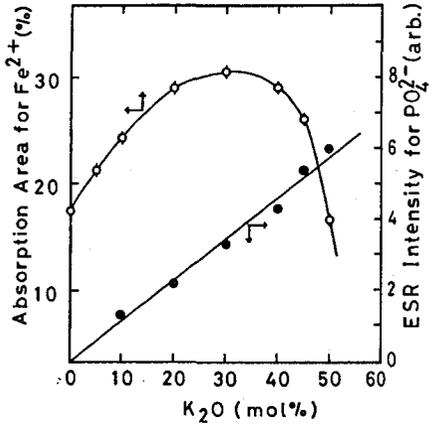


図2. Fe^{2+} イオンの面積強度 (○) と $PO_4^{\cdot-}$ ラジカルの吸収強度 (●)

鉄を含まない γ -酸塩ガラスの γ 線照射の結果、異性体シフトや四極分裂の値には変化がみられず、 Fe^{2+} の面積強度がアルカリ濃度と共に直線的に減少した (図3)。この減少は非架橋酸素の直線的な増大を支持するものである。というのは γ 線照射により直線的に増大する $PO_4^{\cdot-}$ ラジカル (図2) により Fe^{2+} 上の電子が捕捉されると考えられるからである。 γ 線量が多い方が Fe^{2+} の減少が大きいという実験結果 (図3) もこの考えと矛盾しないものである。尚 γ 線照射の際の熱の影響を調べるために、照射と同じ条件で試料を加熱したが、スペクトルに変化はみられなかったので図3に示す Fe^{2+} の減少は γ 線により生じる効果といえる。

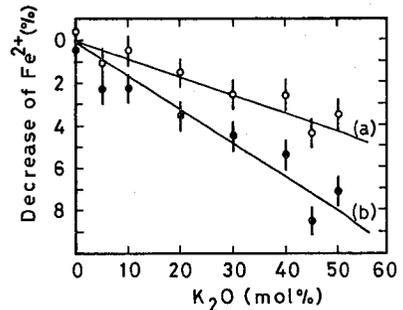


図3. Fe^{2+} の面積強度の減少 (a) 1×10^{19} R 照射後; (b) 1×10^{20} R 照射後

参考文献

- (1) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Crystalline Solids, 27, 363 (1978)
- (2) F. Assabghy et al., J. Non-Crystalline Solids, 23, 81 (1977)
- (3) T. Nishida and Y. Takashima, J. Non-Crystalline Solids, 37, 37 (1980)
- (4) T. Nishida, T. Shiotsuki and Y. Takashima, J. Non-Crystalline Solids, in press; 第23回放射化学討論会講演予稿集 1C11 (1979) p.100.
- (5) D. L. Griscorn, J. Non-Crystalline Solids, 13, 107 (1973/74)

2B11 水溶液中の陰イオンと陽電子との化学反応

(東大・工) 。小林 慶規 氏平 祐輔 中面 寛

液体中での陽電子の消滅過程は、陽電子の寿命や消滅対の運動量分布を測定することにより調べることができる。このうち運動量分布測定は光子角相関法や消滅γ線エネルギー分布測定法で行われる。後者は前者に比べて分解能は劣るものの測定が容易なため陽電子寿命測定のための補助的測定法としてしばしば用いられるようになってきた。

さて水溶液中の陰イオンには陽電子を捕捉してしまいポジトロニウム (P_2) の生成量を低下させる (P_2 形成禁止) もの (たとえば Cl^- , CN^-) がある。しかしイオンのどのような性質がこのような効果をもたらすのかという問題に対しては、いまだは、きりした解答が提出されていない。本研究では主に従来報告がなされていない陰イオンについてその P_2 形成禁止効果と陽電子捕捉の可能性を陽電子寿命測定および消滅γ線エネルギー分布測定により調べ、従来の結果とあわせて検討しこの問題の解答にアプローチすることを試みた。

【実験および結果】 SO_3^{2-} , N_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , CN^- , SCN^- (すべてNa塩を用いた) を含む水溶液の陽電子寿命測定を行った。得られた寿命スペクトルを電算機解析により2成分 (P - P_2 の自己消滅・ P_2 中以外で消滅する陽電子による短寿命成分と 0 - P_2 の消滅による長寿命成分) に分解し長寿命成分寿命 τ_2 とその強度 I_2 を求めた。どの場合にも τ_2 の変化は見られなかった。たゞ I_2 は P_2 形成確率の $3/4$ に等しい。図1に陰イオン濃度による I_2 の変化を示す。この図から I_2 は CN^- , SO_3^{2-} , N_3^- , SCN^- を含む溶液では初め減少し (< 0.1M) その後飽和するかすこし増加するのに対し SO_4^{2-} , CH_3COO^- を含む溶液では濃度とともにゆるり減少することがわかる。 SO_4^{2-} , CH_3COO^- を含む溶液での I_2 の減少は高濃度の溶質による水の物性の変化に基づくものと思われる。他の研究で明らかにされたように、 CN^- , SCN^- は陽電子を捕捉す

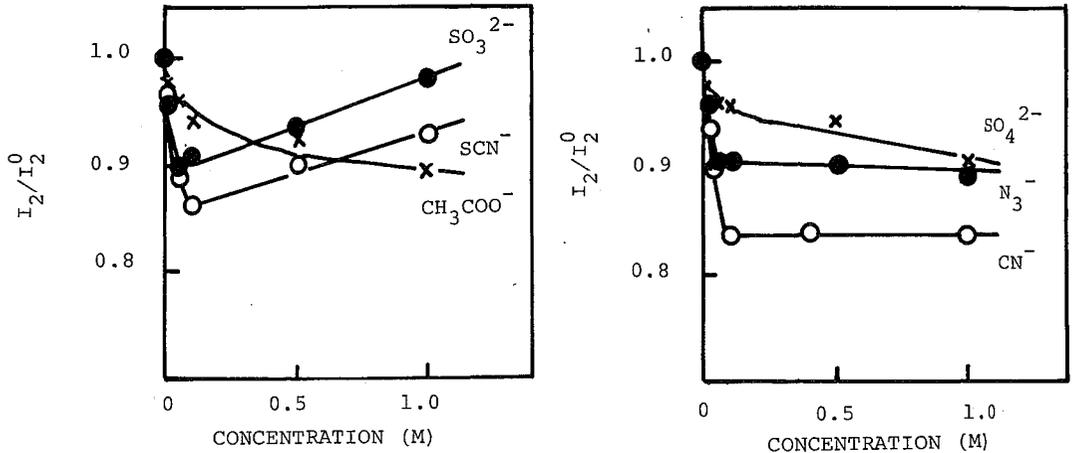


図1. 陰イオン濃度による 0 - P_2 強度 I_2 の変化 (I_2^0 : 水の I_2)

こばやししのり・ラジひらゆうすけ・なかにしひろし

るので、これら溶液中での $P\beta$ 形成禁止はスパー中で陽電子が捕捉されてしまい陽電子と電子の結合が減少するためと考えられる。 SO_3^{2-} , N_3^- は CN^- , SCN^- と同じような I_2 の変化を与えるので、これらもやはり陽電子を捕捉するのではないかと考えられる。

陰イオンが陽電子を捕捉すると多くの場合消滅と線エネルギー分布が変化する。そこで CN^- , SO_3^{2-} , N_3^- を含む溶液について消滅と線エネルギー分布測定を分解能(^{85}Sr の514 keVのと線ピークの半値幅)約1100 eVの真性Ge検出器システムで行い、各スペクトルからピークの細さを表わすパラメータ-Hを求めた。

$$H \equiv \frac{\text{ピーク前後10チャンネルの総カウント数}}{\text{総カウント数}}$$

結果を図2に示した。 CN^- を含む溶液でHが増大するのは $[CN^-e^+]$ が生成するためである。 SO_3^{2-} , N_3^- を含む溶液ではこのようなHの変化は見られない。即ち $[SO_3^{2-}e^+]$, $[N_3^-e^+]$ が生成している証拠は得られない。

【考察】上の実験から CH_3COO^- , SO_4^{2-} イオンは陽電子を捕捉しないことがわかるが、 SO_3^{2-} , N_3^- はどうであろうか。と線エネルギー分布測定からは $[SO_3^{2-}e^+]$, $[N_3^-e^+]$ の生成は確認されない。しかし陽電子寿命測定で観測された SO_3^{2-} , N_3^- による $P\beta$ 形成禁止がスパー中の電子捕捉によるとは、これらのイオンの水和電子との反応速度定数が $10^7 M^{-1} s^{-1}$ 以下と低いことから考えにくい。そこでここでは SO_3^{2-} , N_3^- は陽電子を捕捉するが $[SO_3^{2-}e^+]$, $[N_3^-e^+]$ の線エネルギー分布が水中の自由陽電子の消滅と線エネルギー分布と類似しており差が見られなと考慮しておくことにするがこの点については今後の検討が必要と思われる。

最後に陽電子を捕捉するイオンとしないイオンとの性質の違いを考察する。表1に(他の研究者の結果を含めた)各種陰イオンの陽電子との反応性の有無、陽電子親和力の計算値、塩基としてのかたさ、やわらかさを示した。陽電子との反応性の有無は陽電子親和力の大小とは関連しないが塩基のかたさ・やわらかさとはよく合うことがわかる。(かたい塩基は陽電子と反応しない。)即ち陽電子は陰イオンとの反応性から見てやわらかい酸であると言える。陽電子がかたい塩基と反応しないのは、これらの水和エネルギーが大きいためであろう。

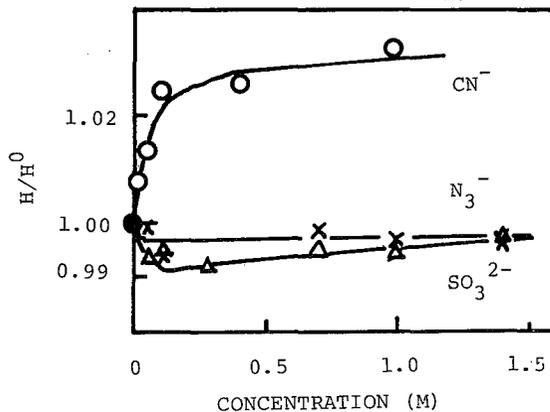


図2. 陰イオンによるHの変化(H⁰:水のH)

表1. e⁺と陰イオンとの反応性の有無

陰イオン	e ⁺ との反応性	e ⁻ 親和力(eV)	ピアニンの塩基のかたさ
F ⁻	X	6.26, 5.01	H (かたい)
OH ⁻	X	8.31	H
CH ₃ COO ⁻	X	6.65	H
SO ₄ ²⁻	X		H
CN ⁻	○	7.91	S (やわらかい)
N ₃ ⁻	○?	6.66	B (中くらい)
Cl ⁻	○	3.81	H
Br ⁻	○	3.63	B
I ⁻	○	3.29	S
SO ₃ ²⁻	○?		B
SCN ⁻	○		S

2B12 ゼオライト中でのポジトロニウム反応の研究

(東大・工) ○中西 寛 氏平 祐輔

Linde社がゼオライトを合成しはじめから、ケージの大きさや陽イオン物質の種類がかなり調整された試料を入手できる様になり、吸着剤や触媒として広く用いられる様になり、基礎的研究もさまざまな方面から行なわれている。以前我々は陽電子消滅の線ドップラー幅測定法が陽電子及びポジトロニウムの反応を調べる上で十分実用になることを示した²⁾。今回これらの基礎データをもとに我々はゼオライト中での陽電子及びポジトロニウムの反応を陽電子寿命と消滅の線ドップラー幅の測定を併用することによ、て調べた。

【実験】 実験に用いた試料はLinde社製の合成ゼオライトX型の13XとY型のSK-40で組成式はそれぞれ、 $13X; Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 276H_2O$, SK-40; $Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 264H_2O$ である。13X, SK-40中の Na^+ から NH_4^+ への交換処理はLinde社で出しているイオン交換の処法に従い100gのゼオライトに対し2.23Mの塩化アンモニウム溶液を1ℓ入れ100℃で2時間攪拌し、

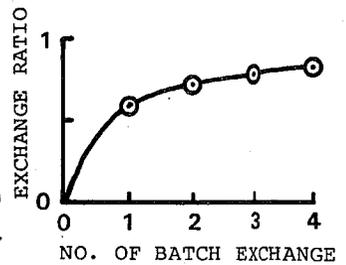


図1. NH₄⁺交換率の変化

脱イオン水でよく洗浄した。処理回数による13Xの Na^+ 交換率の変化は²³Na(m. r)²⁴Na核反応を利用した熱中性子放射化の線スペクトロメトリー(1.369 MeVの光電ピークを測定)で調べた結果、図1のようになった。脱カチオンゼオライトにトリフェニルアミン(TPA)を吸着させた実験に用いた試料はNH₄Y型ゼオライトを500℃脱気したのち窒素雰囲気中で2g TPA/100ml m- π フタン溶液を25ml入れて調製した。これら試料(13X, SK-40, NH₄X, NH₄Y型ゼオライト)を石英容器に入れ、²²Naをアルミホイルでつめた陽電子線源を用い、常温、100℃、200℃、300℃、400℃、500℃にて脱気を最低8時間行なったのち、陽電子寿命測定³⁾と消滅の線ドップラー幅測定²⁾を行なった。

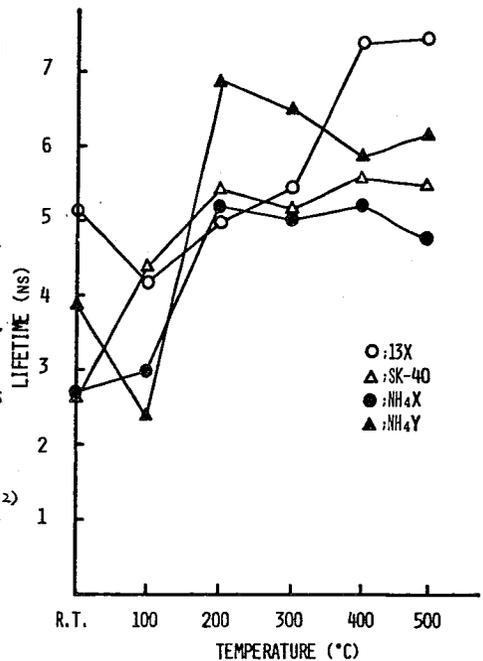
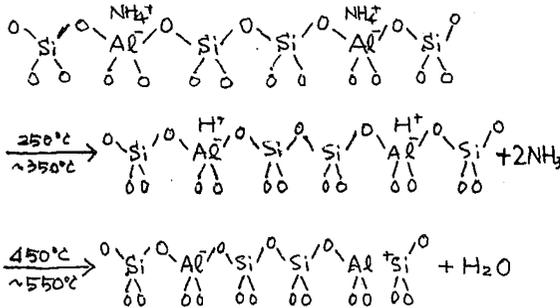


図2. 処理温度による寿命の変化

【結果と考察】 陽電子寿命測定の結果を図2に消滅の線ドップラー幅測定の結果を図3に示す。X型およびY型ゼオライトはフォーサイト構造をしておりSiO₄四面体とAlO₄四面体が

なかにし ひろし・うじひら ゆうすけ

基本単位となっている。αケージ, βケージの大きさはそれぞれ6.6 Å, 13 Åである。これらゼオライト中のNa⁺をNH₄⁺で交換したNH₄X, NH₄Y型は固体酸の性質を示す。



このようにして生成するBrønsted酸量とLewis酸量の処理温度依存性はJ.W. Ward⁴⁾によると図4のようになる。

また図2, 3より寿命は200°C以上で減少しており、ドップラー幅は200°C以上で増加する傾向が見られる。寿命の減少はp-*p*が何らかの化学反応を起こしていることを示しドップラー幅の増加はp-*p*成分の減少を示している。KMnO₄が存在するとドップラー幅が増加した²⁾ことから、NH₄XおよびNH₄Y型ゼオライト200°C以上で処理したときにはBrønsted酸点によるp-*p*の酸化反応が起っていることがわかった。ドップラー幅が200°Cで減少するのはケージ中にある水分子がぬけるためと考えられる。寿命のデータがばらついているのは真空度が一定しなかつたためと考えられる。M. B. Perkalら³⁾がゼオライト中にガスを入れた寿命測定結果によると寿命および強度がかなり変化する。NH₄Y型ゼオライトをさらに脱カチオン化するとゼオライトはイオン化電位が低く分子

径の小さい分子と電荷移動錯体を形成することがTurkevichらにより見い出され、脱カチオン化ゼオライトにTPAを吸着させ処理温度の上昇によるカチオンラジカル量の増加をESRで調べている⁶⁾。また細孔中でのO₂ガスとp-*p*の反応はTaoら⁷⁾やGoldanskiiら⁸⁾により調べられ、細孔の大きさの変化により、コンバージョンと化学反応との起る比が変わることが認められている。このため脱カチオン化ゼオライト中でのカチオンラジカルとp-*p*の反応性を調べることは興味深い結果を得ると思われ、現在実験・考察を進めている。

- 1) 原・高橋編 ゼオライト-基礎と応用(講談社1974) 2) 中西ら, BIC, 1979, 1198 3) Y. Kobayashi et al, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 573 4) J. W. Ward, J. Catalysis, 9 (1967) 225 5) M. B. Perkal, et al, J. Chem. Phys. 53 (1970) 190 6) D. N. Stamires and J. Turkevich, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 749 7) S. Y. Chuang and S. J. Tao, J. Chem. Phys., 54 (1971) 4402 8) V. I. Goldanskii, et al, Appl. Phys., 5 (1975) 379

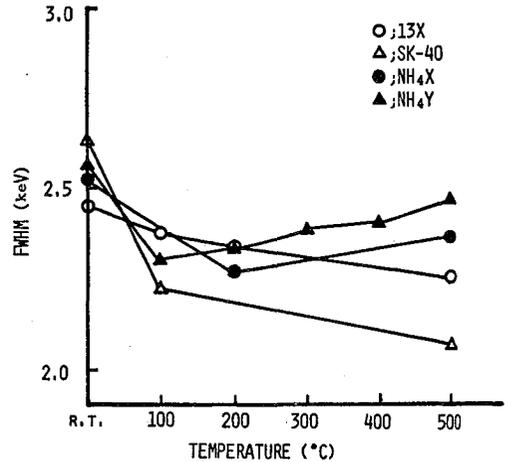


図3. 処理温度によるドップラー幅の変化

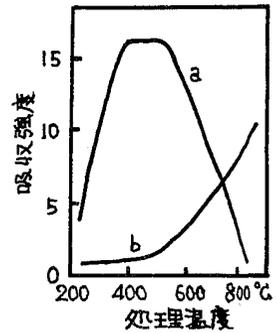


図4. Brønsted酸点(a)およびLewis酸点(b)に吸着したピリジンの吸収強度の処理温度依存性⁴⁾

2B13

^{119m}Sn , ^{117m}Sn の内部転換電子および半減期測定

(都立大・理) 村松久和, 三浦太一, 中原弘道

【緒言】高分解能空芯β線スペクトロメータと藤田らによって開発された charge division 方式の position sensitive なガスフロー型比例計数管 (PSD)¹⁾ を組み合わせ、 ^{119m}Sn , ^{117m}Sn の内部転換電子の測定を行った。

従来、空芯β線スペクトロメータを用いた内部転換電子の測定には、小型のガスフロー型比例計数管やGM計数管が使われ、磁場を一定ステップで変えながら、一点一点測定しており、一連の内部転換電子のスペクトルを測定するためには、長時間を要し、かつ強い線源が必要であった。一方、PSDを用いれば、約4%の運動量領域を同時に測定することができ、S/N比の良いデータが10倍の統計で得られ、しかもデータ収集は200倍スピードアップされ、比較的弱い線源(数μCi)であっても十分である。

今回、このPSDを用いて測定した内部転換電子スペクトルの解析を行うとともに、理論値、他の実験データとの比較を行った。また、近年 ^{119m}Sn の半減期として、293.0 d が報告されているが²⁾ 半減期測定において妨害核種となる ^{113}Sn ($T_{1/2}=115.1\text{d}$) の混入のない試料が得られたので、その半減期測定も行った。

【実験】

空芯β線スペクトロメータ用線源の作製

^{119m}Sn , ^{117m}Sn は、濃縮同位体 ^{116}Cd (98.07%) を、理化学研究所サイクロトロンおよび東北大学AVFサイクロトロンにて、それぞれ20 MeV, 35 MeV のα粒子照射によって製造した。昨年本討論会で報告した方法^{3), 4)} により、化学分離、精製後、無担体の ^{119m}Sn , ^{117m}Sn を 7 μm のスズはく上に電着した。線源の幅は、0.3 mm とした。

内部転換電子の測定

東大・核研の $\rho=75\text{cm}$ 空芯β線スペクトロメータより、検出器として(H) 22 mm (L) 122 mm のガスフロー型比例計数管を用い、フローガスとしてイソブタンを使用し (ガス圧: 223 Torr) 測定を行った。スペクトロメータは、軌道半径 $\rho=75\text{cm}$, 分散 $\gamma=4$ であるから、運動量範囲約4%を計数することになる。窓は約 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のポリプロピレンフィルム (electron cut-off energy $\approx 7\text{keV}$) を調整したものを用い、Ni-mesh で反持した。カウンタからのパルスは、増幅後、デジタル・ディバイダに入力し、それからの出力をPHA (ND-100) に接続して、PHA-mode で測定を行った。

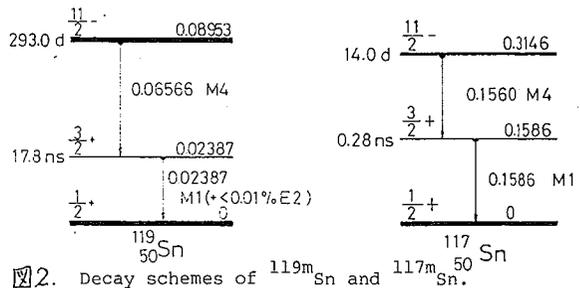
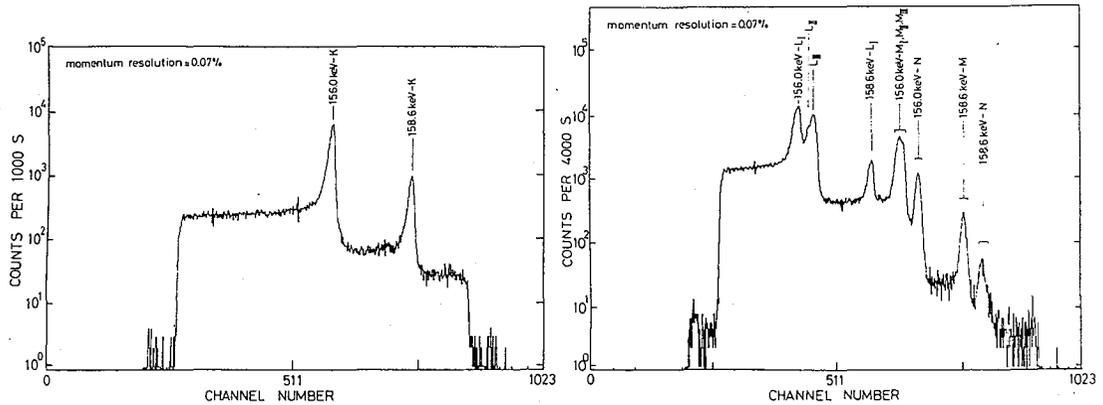


図2. Decay schemes of ^{119m}Sn and ^{117m}Sn .

むらまつひさかず みうらたいち なかはらひろみち



【結果】 図1. Internal-conversion lines of the 156.0 keV, 158.6 keV transition of ^{117m}Sn .

図1は ^{117m}Sn の K, L, M, N+O 電子スペクトルを示す。このスペクトルは、0.3 mm 幅の線源でとったものであるが、スペクトロメータ自身の分解能 (バッフルの setting; 0.05%) に比して少々悪いが、それでも 0.07% の運動量分解能を得た。PSD は、それ自身の分解能 (位置検出能) が測定可能な運動量分解能の下限を決めてしまうと指摘されているが、このエネルギー領域 (^{117m}Sn の 156.0 keV M4, 158.6 keV M1 遷移, 図2 参照) では、実用であると言える。一方、 ^{119m}Sn においては、遷移エネルギーが更に低いため、良い運動量分解能を得るのが難しく、現在のところ満足すべき運動量分解能が得られていない。その主な原因として、線源の厚さによる電子のエネルギー損失が当然予想されるが、PSD の窓における電子の多重散乱効果や分析電子の斜入射による位置分解能の劣化も考えられる。表1は、 ^{117m}Sn の K, L, M, N+O 電子スペクトルを解析して得た各殻の強度比および他の実験データ、理論値⁵⁾を示す。誤差は、統計誤差とピークのすその差し引きに伴う誤差のみを示している。理論値と実験値は、比較的良く一致しているが、たゞ、N+O/M 比が大きく異なり、原因を究明中である。また、158.6 keV M1 遷移には、E2 の mixing が、考えられ検討を要する。尚、 ^{119m}Sn の半減期測定については、現在続行中である。

表1. Measured intensity ratios for the internal-conversion lines of ^{117m}Sn

Intensity ratio	Measured value	Bocquet et al. ⁶⁾ (experimental)	Theoretical value
$L_{156.0}/K_{156.0}$	0.434 ± 0.037	0.414 ± 0.014	0.428
$MNO_{156.0}/K_{156.0}$	0.109 ± 0.005	0.118 ± 0.006	0.113
$K_{158.6}/K_{156.0}$	0.181 ± 0.0057	0.1851 ± 0.0028	0.1884
$L_{158.6}/K_{158.6}$	0.131 ± 0.019	0.13 ± 0.03	0.124
$L_{III_{156.0}}/L_{I_{156.0}}$	0.783 ± 0.033		0.837
$NO_{156.0}/M_{156.0}$	0.169 ± 0.0078		0.218

文献

- 1) 藤田, 川上, 細田, 原子核研究, 24, No.3, 66 (1979)
- 2) G.C.Martin, Jr., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 27, 613 (1976)
- 3) 村松, 矢野倉, 中泉, 第23回放射化学討論会予稿集, 1C02
- 4) H. Muramatsu, H. Nakahara, and M. Yanokura, submitted to J. Inorg. Nucl. Chem. (1980)
- 5) F. Rösel et al., Atomic Data and Nuclear Data Tables, 21, No.2-3 (1978)
- 6) J.-P. Bocquet et al., Phys. Rev., 167, 1117 (1968)

2B14

サムピーフ法による¹¹¹In, ¹⁶⁰Tb, ^{152,154}Eu 試料の測定と物質状態との関連

東北大理 庄司竜市 鍛冶東海 ○吉原賢一 塩川孝信

1. はじめに

γ線カスケードを持つ核種はγ線スペクトル上にサムピーフを生じる。このサムピーフが振動角相関の現象と密接な関係があることを用い、物質の物理的・化学的状態を知るための手がかりとすることはすでにわれわれが検討して来たところ¹⁾、核的アプローチの化学利用の一つの新しい手法となる可能性がある。

前回放射化学討論会ではサムピーフ・ペア法と名付ける新しい手法を開発し¹⁶⁰Tbに適用した²⁾。本報告ではさらに種々の核種について検討したので報告する。

2. 実験

¹⁶⁰TbはJohnson Matthey Chemicals, Ltd. のTb₂O₃粉末をJRR-2気送管で照射した試料を用いた。¹¹¹Inは高純度化学研究所の99.9% In金属を東北大学原子核理学研究施設の電子LINACによりγ線照射し、¹¹³In(γ, 2n)¹¹¹In反応により製造した。^{152,154}Euは英国RCCよりの輸入品を使用した。

生体関連物質としてのDNAはSigma社の仔牛胸腺DNAを用い、またBSA (Bovine Serum Albumin) は三光純薬の牛血清アルブミンを用いた。

γ線スペクトルは40cc Ge(Li)検出器つき4Kγ線スペクトロメータによって測定した。

3. 結果

Mearesら³⁾は¹¹¹In標識NO₂ph-EDTAを用い生体巨大分子との反応を研究したが、このさいかれらは時間微分型振動角相関を使っている。この研究では複雑な同時計数回路が必要だが、われわれのようにサムピーフを用いる実験では同時計数回路は省略できる点簡便である。¹¹¹In標識In-edta錯体を常法によって調製し、この水溶液とDNAの水溶液を混合してγ線スペクトルの混合前後の変化(とくにサムピーフについて)を測定した。416.7keVのサムピーフと171.3あるいは245.4keVのシングルピーフとの比はTable 1に示すとおりである。

Table 1. Sum Peak Intensity Ratio in ¹¹¹In-labeled Samples

Sample	pH	$\frac{I_{sum}^{416.7}}{I_{171.3}}$ (%)	$\frac{I_{sum}^{416.7}}{I_{245.4}}$ (%)
In-edta (aq)	8	6.90 ± 0.02	9.55 ± 0.02
In-edta (aq) + DNA (aq)	7	7.08 ± 0.06	9.95 ± 0.08
In-edta (aq) + DNA (aq)	8	7.40 ± 0.05	10.21 ± 0.08
In-edta (aq) + DNA (aq)	9	7.18 ± 0.06	10.20 ± 0.08

しようじ・りゅういち かじ・はるみ よしはら・けんじ しおかわ・たかのぶ

表の数値は171.3 keVのγ線に対するものと245.4 keVのγ線に対するもの両方を示したが、171.3 keVのγ線は ^{114m}In の190.2 keVのγ線の影響もあって測定精度として245.4 keVのγ線よりも悪いようである。245.4 keVのγ線に対するサムピークの比(%表示)を見るとpHの影響は無視してよいと思われ、 ^{111}In -edtaはDNAと混合されるとサムピーク強度比が大きくなる傾向がある。混合液からは何も沈殿らしいものは生成しないが、サムピーク強度比で見ると限り固体の値に近い値をとる。 ^{111}In -edtaがDNAと結合を生成し、溶液中での動きが制限されたと考えれば説明可能であろう。

つぎに ^{160}Tb では前の報告²⁾で述べたサムピーク・ペア法を確かめるための実験をおこなった。Table 2に Tb_2O_7 (solid), TbCl_3 (solid), TbCl_3 ag (塩酸酸性) についての測定結果を示した。1272+87=1359 keVと1312+87=1399 keVの2つのサムピークの比は物質

Table 2. Sum Peak Pair Ratio in ^{160}Tb -labeled Samples

Sample	$\frac{I_{1399}^{\text{sum}}}{I_{1312}}$ (%)	$\frac{I_{1359}^{\text{sum}}}{I_{1272}}$ (%)	$\frac{I_{1399}^{\text{sum}}}{I_{1312}} / \frac{I_{1359}^{\text{sum}}}{I_{1272}}$	$\frac{I_{1399}^{\text{sum}}}{I_{1359}^{\text{sum}}}$
Tb_2O_7 (powder)	1.03 ± 0.01	2.32 ± 0.01	0.445 ± 0.007	0.169 ± 0.003
TbCl_3 (solid)	1.09 ± 0.01	2.97 ± 0.01	0.367 ± 0.005	0.142 ± 0.002
TbCl_3 ag (in HCl)	1.04 ± 0.01	2.96 ± 0.01	0.353 ± 0.004	0.136 ± 0.001

状態によってわずかながら変化を示す。個々のサムピーク/シングルピーク強度比ではバラツキの範囲内におさまってしまうようなケースも、最後の欄のサムピーク・ペア比で見れば変化が識別できると言える。

最後に $^{152,154}\text{Eu}$ については1408+122=1530 keVのサムピークと1408 keVのシングルピークとの比をとることとして、DNAとBSAの2つの場合について測定した。結果はTable 3に示すとおりである。

Table 3. Sum Peak Intensity Ratio in $^{152,154}\text{Eu}$ -labeled Samples

DNA		BSA	
Sample	$\frac{I_{1530}^{\text{sum}}}{I_{1408}}$ (%)	Sample	$\frac{I_{1530}^{\text{sum}}}{I_{1408}}$ (%)
Reference Eu^{3+} in acetate buffer	9.35 ± 0.06	Reference Eu^{3+} in acetate buffer	6.20 ± 0.06
Eu^{3+} + DNA ag	9.33 ± 0.09	Eu^{3+} + BSA ag	6.05 ± 0.06

DNAでは差が見られず、BSAではわずかながら差が見られる。BSAでの傾向は前に報告したのと同様である³⁾。

1) 吉原, 鍛冶, 三好, 長井, 塩川, 核理研報告 11, (2), 268 (1978)

2) 吉原, 塩川, 第23回放射化学討論会講演要旨集 p.142 (1979).

3) K. Yoshihara, H. Kaji, T. Shiohara, Inorg. Chim. Acta 32, L 43 (1979); K. Yoshihara, ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, April 1-6, 1979, NUCL-7.

X・γ線強度の知られていない核種 についての当該強度の推定の試み*

原研 岡田 實

1 範囲および目的 この報告で扱う核種の範囲は(1)熱中性子照射によって生じる放射性核種のうち(2)γ線(またはX線)を出し(3)半減期が $1\mu\text{s}\sim 10^4\text{y}$ のものである。この3条件に当てはまる核種は約350ある(同一核種に属する基底状態と励起状態を別々に数えて約350)。表題中の「強度」の内容は1壊変当たりの放射の確率である。

γ線(またはX線)強度の必要性が大きい場合としては、放射化分析の計画段階とスペクトル解析段階の二つあり、計画段階のほうを強調する必要があると感じられる。

上記の350核種のうち「(A)γ線強度もX線強度も分かっていないもの」が17%(約58)、「(B)γ線強度はゼロでX線強度の分かっていないもの」が約1.6%(5~6)、「(C)γ線強度は分かっていてX線強度が分かっていないもの」が57%(約200)ある。この57%の中には、X線強度が最強γ線の強度よりも大きいような核種が含まれているから、Cに属する核種全部についてX線強度を推定することが必要である。(以上の数値は1980年3月までの文献に基づく)

上記ABCの3群に属する核種(合計75%)については、光子強度の整備が不完全であるから、放射化分析者はその分だけ不便を強いられている(適用範囲と誤差に影響がある)。その不便を減らすために、光子強度値の欠けている部分を少しでも埋めることが本報の目的である。

2 強度推定の基礎 光子の強度を推定するのに役立つ主要な因子は下の通りである。

2.1 X線強度の推定に対して効果的なもの

① I_X -Z曲線 I_X はX線強度、Zは原子番号。この曲線を適用することのできる核種はEC壊変型のものに限られる。 $(I_{EC} > 99\%$ であればよい)

② X・γ線スペクトル図 広範囲の文献に散在するスペクトル図の未解析部分の利用

③ 効率曲線の平均的な形 検出器の大きさを媒介変数とし光子エネルギーと検出効率との関係を表す曲線。Ge(Li)を使う場合について平均的な形が得られている。

④ KX線の成分の強度とKX線全体の強度との比 既知。不確かさは $\pm(2\sim 8)\%$ 。

⑤ LX線の成分の強度とLX線全体の強度との比 概略値がZの関数として見いだ

2.2 γ線強度の推定に対して効果的なもの

⑥ 異性体転移の強度($I_{\gamma+ce}$) $I_{\gamma+ce} \equiv I_{\gamma} + I_{ce}$, ceは内部転換電子。

⑦ totalの内部転換係数(α) $\alpha \equiv \alpha_K + \alpha_L + \dots$

⑧ γ転移の多重極度とその混合比 } α の推定に役立つ。

⑨ α - E_{γ} 曲線(多重極度を媒介変数とするもの) } 正確に求められている。 E_{γ} は

⑩ 壊変の分岐比: $-I_{\beta^-}, I_{\beta^+}, I_{EC}, I_{\alpha}$ } $I_{\gamma+ce}$ の推定に役立つ。γ線エネルギー。

⑪ γ線分岐比

⑫ α - E_{γ} 曲線(媒介変数含まないもの) } ⑦~⑪が不明の場合役立つ。 E_{γ} が小さいほど有力。

*熱中性子放射化分析のための光子強度値の補充の一方法 およびその妥当性

おかたみ のる

3 適用可能な核種の数および推定結果の妥当性

3.1 光子強度の推定が可能な核種の数(カッコ内は問題とする放射線)

分類(A)の約58種のうちの約46種(γ線)(若干の核種についてはX線も)
分類(B)の5~6種のうちの5種(X線)
分類(C)の約200種のうちの20~30種(X線) } 約80種

3.2 前記の①~⑫を主要な材料・道具として使うことにより得られる推定強度の的中率

光子強度が知られるようになったのが最近であるような核種について、「筆者が1977年8月以前の文献に基づいてこの方法で推定しておいた光子強度」と新しい値とを比べてみた。(最近とは1977年9月~1980年3月) 筆者の推定値のうち不確かさを求められなかったものを除いた残り全部を、最近発表された値と並べて下に示す。(順序: 核種名, 光子エネルギー/keV, 筆者の推定値, 最近発表された値。(1.25 5)は(1.25±0.05)%の略。)

不確かさ(±σ)の範囲内で一致したもの 40種

^{12}B 4439 (1.29 5)(1.29 5), ^{16}N 6129 (69 2)(68.8 20), ^{19}O 197(95 1)(90.8 86), ^{23}Ne 440 (33 1)(32.9 10), ^{24}Na 472(99~99.91)(≈100), ^{27}Mg 844(59~73.1)(73 1), ^{28}Al 1779(99.0~99.99996)(100), ^{38}Cl 2168(42.3 10)(42 2), ^{41}Ar 1294(99.11 8)(99.16 2), ^{42}K 1525(18.2 6)(18.8 6), ^{47}Ca 1297(75 2)(74.9), ^{49}Ca 3084(92.0 2)(92.1), ^{75}Ge 140(36.9 18)(39 2), ^{81}mSe 103(9.8 4)(9.7 7), ^{83}mKr 9.4(5.0 3)(4.9 3), ^{85}Kr 514(0.434 11)(0.435 15), ^{94}mNb 871(0.3~0.6)(0.47 9), ^{101}Mo 192(18 3)(18.8 10), ^{103}mRu 211(3~99.7)(91), ^{103}Pd 20.6(69±33)(73 4), ^{109}Pd 88(3.90 8)(3.61 34), ^{109}mPd 189(56 1)(56 1), ^{121}mTe 212(81.9 2)(81.4 10), ^{123}mTe 159(83.5 3)(84.0 4), ^{129}mTe 696(2.1~2.9)(2.9 4), ^{131}Ba 31.6(83±25)(74 18), ^{133}mXe 233(10.12 19)(10.6 6), ^{137}Cs 662(85.2 4)(85.0 5), ^{139}mCe 754(91 2)(92.5 3), ^{161}Gd 361(57 5)(60.6 15), ^{175}Hf 55.3(109±61)(69 9), 19-s ^{179}mHf 214(94.8 9)(95.2 2), ^{185}mW 66(5.1 7)(5.1 4), ^{191}Os 129(25.8 1)(26 2), ^{191}mOs 74(0.0630 4)(0.07 1), ^{199}mHg 158(52.1 2)(52.3 5), ^{203}Hg 279(81.48 15)(81.5 8), ^{205}Hg 204(2.3 9)(2.3 10), ^{210}Bi 12.8(0.06 3)(0.052 8), ^{210}Po 803(0.00111 2)(0.00122 9)

±2σの範囲内で一致したもの 2種

^{111}Pd 580(0.59±10)(0.837 33**), ^{157}Tb 54.4(0.021 1)(0.025 2)

外れたもの 1種

^{115}Cd 336(45 1)(50.1 1)

以上の数値をまとめれば「±σの範囲内で一致したもの93%, ±σを超え±2σ以内で一致したもの5%, 外れたもの2%」となる。

ここに新しい値と比べることのできた43種という数は、筆者が同じ方法で光子強度を推定しておいた核種の数の2割近くに相当する。その抽出は無作為的と言えるから、無作為抽出したものを検査したことになる。従って本法は約98%の的中率を持っていると言うことができる。

** 共存γ線の強度の不確かさからの類推による

(原研) 佐藤 茂

1 緒論 ルテニウムは、使用済核燃料のPurex法による再処理において複雑な挙動を示すことが知られており、製品であるウラン、プルトニウム中に混入し、又低レベル廃液中の放射能の主要成分となっている。硝酸溶液中でルテニウムは多数のニトロシルルテニウムのニトラト、ニトロ、ヒドロキシ、アコ錯体として存在し、これ等の錯体挙動の変化等により相互に変換することがその複雑さの原因と考えられている。このような硝酸溶液中のルテニウムの複雑な挙動を理解するためには溶液中に存在する個々の溶存種についてその存在率と化学挙動を知る必要がある。

照射済核燃料の硝酸溶解液中には約30種のルテニウムの溶存種が比較的安定に存在することをスチレン系陽イオン交換樹脂-硝酸系の液体クロマトグラフィにより分離確認し、それぞれの溶存種の存在率の時間依存性と、その陽イオン交換挙動から推定した電荷については既に報告している。(第4回 日本化学会 春季年会) 分離出来た主なルテニウム溶存種は、一価のイオン1種、一価のイオン3種、中性化学種6種、十価のイオン7種、十二価のイオン3種、十三の陽イオン4種である。このような多数の溶存種の化学形を同定するために、今回はこれ等の溶存種を、三塩化ルテニウムを出発物質としたマクロ量のルテニウム硝酸溶液中に存在するマクロ量の溶存種と比べることを試みた。又今まで分離出来た溶存種について、実用上重要なTBPに対する抽出分配率を1N HNO₃-100% TBP系について測定した。

2 実験方法

試料溶液

照射済核燃料の硝酸溶液: 照射済のUO₂燃料(燃焼度約3%, 2年冷却)約1mgを濃硝酸に加熱溶解し、蒸発乾固後、1N硝酸10mlに溶解以下の実験に用いた。

マクロ量のルテニウム硝酸溶液: 中性子照射した三塩化ルテニウム(RuCl₃·3H₂O)を濃硝酸に溶解し蒸発乾固後、残渣を1N硝酸に溶解した。ルテニウム濃度は4×10⁻³M/lである。

カラム 長さ60cm 外径2mm, 内径1mmのテフロンチューブに陽イオン交換樹脂(Shodex HC-125×10 12.5±2.5μm)をスラリー法で充填し陽イオンの分離に用いた。長さ10m~23.6mまでのテフロンチューブに同じ陽イオン交換樹脂を充填し陰イオンおよび中性化学種の分離を行なった。

操作 上記試料溶液0.1mlをサンプリングバルブにより50kg/cm²の圧力でカラムに導入し1N硝酸により分離を行なった。流出液中の放射能をキャピラリープラスチックシンチレータ検出器により連続的に測定した。フラクションコレクターで分取した放射能はGe(Li)検出器により核種同定されるが、又は直にTBPに対する抽出率の測定に用いられた。試料溶液調製後の時間を変えて分離を行ない溶存種の存在率の時間

さとう ただし

依存性を調べた。又硝酸濃度を変えて分離を行ない 分配係数の硝酸濃度依存性を調べ
これから溶出化学種の電荷を決定した。

3 結果 照射済核燃料の硝酸溶解液について得た クロマトグラムを図一に示す。
下向の矢印により ルテニウム溶存種によるピークを 上向の矢印により他の長寿命核分
裂生成物によるピークを示す。

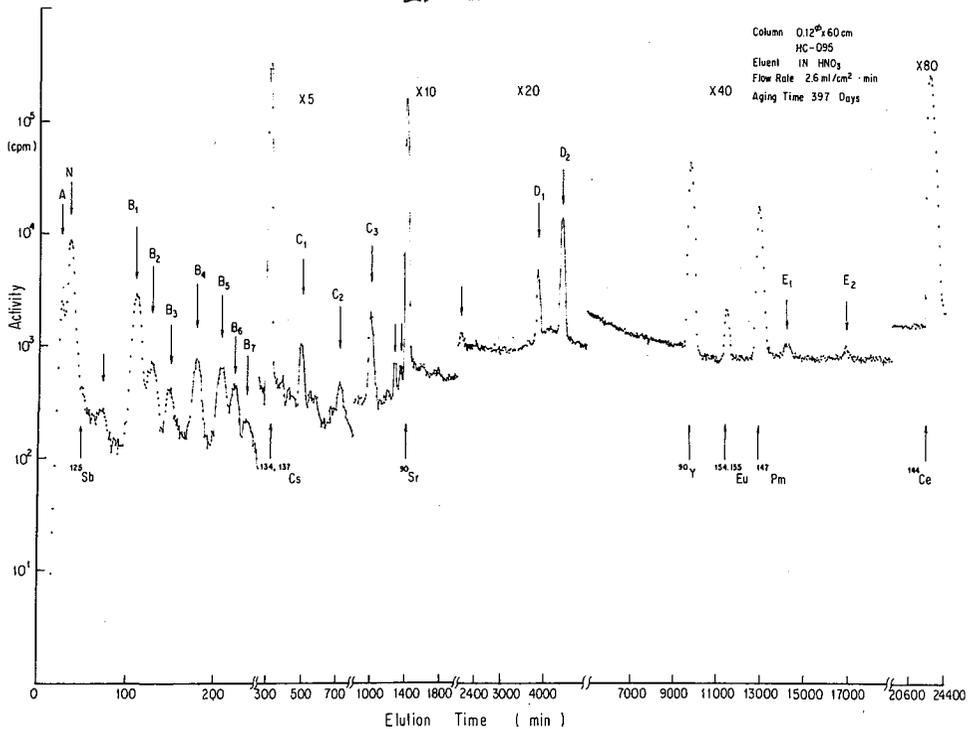
TBPに対する抽出率の測定

抽出率を測定した24種のルテニウム溶存種の内、-1価のイオン1種および+1価のイオン
1種がTBPに対して比較的大きな分配比を示した外は、他の陰イオン、中性種、陽イオン
は、ほとんどTBPに抽出されなかった。

マクロ量のルテニウム硝酸溶液中の溶存種

マクロ量のルテニウムの1N硝酸溶液中には、陽イオン、中性種、+1価のイオン2種、+2
価のイオン1種、+3のイオン3種、+4価のイオン2種の存在が明らかになった。+3
価のイオンの1種は、三塩化ルテニウムの硝酸溶解液中に大量存在すること、陽イオン
交換樹脂に対して最も大きな親和力を持つことから Ru^{3+} イオンと同定された。2種の+1
価のイオンの内の1種は、核燃料の硝酸溶解液に見い出された。+1価の溶存種と同じ分
配係数を示しTBPに対する抽出率も同じ値を示した。又この溶存種は分離後、除々に
 Ru^{3+} へと変換した。このことからこの溶存種は $Ru(NO_3)_2^{+}$ イオンと推定された。

図一



2B17 放射性アンチモンの蓄存状態とその反応(その7)

(静岡大理) 神原富尚・長谷川 豊彦
吉岡 潤江・鈴木 玲子

1. 緒言

塩酸溶液中での無阻体放射性アンチモン($^{125}\text{Sb(III)}$)の安定性に束縛して自己放射能効果、光の効果などについてこれまで検討してきた。すなわち低濃度(0.2~15M HCl)溶液中では非常に不安定で且つその酸化速度、放射能濃度に比例して大となる。他方6M HCl中で阿成り安定であることを見出した。さらに2~6M HCl溶液中での安定性をより詳しく調べた結果、新しい知見を得たのでここに報告する。なお、 $^{125}\text{Sb(III)}$ の安定性を示した結果は、すべて残存 $^{125}\text{Sb(III)}$ のパーセントの対数エタペ軸にとり、経過時間もエタペ軸にとりて図示すると何れも直線または折れた直線を示した。これにより、 $^{125}\text{Sb(III)}$ の安定性を示す尺度として、それが10%酸化されるに要する時間($t_{0.1}$)を示すこととした。

2. 実験

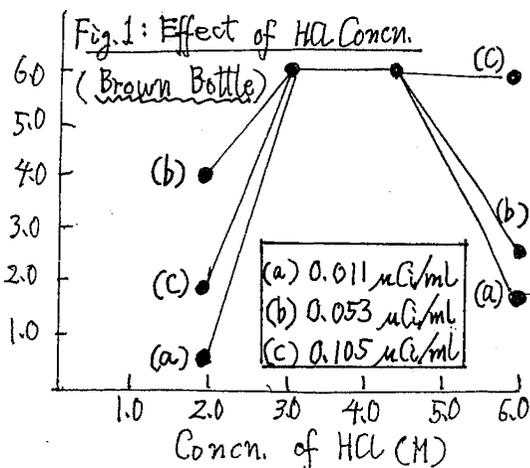
用いた ^{125}Sb (processed unit, 塩化物)は conc. HCl中で還流煮沸より還元して $^{125}\text{Sb(III)}$ を調製、各濃度濃度の試料をつくりその安定性を示す。また $^{125}\text{Sb(III)}$ と $^{125}\text{Sb(V)}$ との分離には1M HCl溶液(Sb(III) , Sb(V) 共存)からのBPHA抽出法によった。計数はシンチレーション計数器(NaI(Tl) , 井戸型)によりおこなった。なお、日本アイソトープ協会が調製、検定した ^{125}Sb の標準線源を用いて、各試料の放射能濃度を求めた。

3. 結果

$^{125}\text{Sb(III)}$ の試料溶液の放射能濃度を0.011, 0.053, 0.105 $\mu\text{Ci/ml}$ としたもののを、夫々その塩酸濃度を2.0~6.0M HClに当たり変えたものを茶色ビン(無着色及び褐色)中に保存して時間と共に生成する $^{125}\text{Sb(V)}$ の量をBPHA抽出分離法により求めた。その結果、残存 $^{125}\text{Sb(III)}$ の百分率と経過時間との関係は上記に述べたように直線または折れた直線関係を示した。この関係に基づいて $^{125}\text{Sb(III)}$ の安定性を示す尺度として、それが10%酸化するに要する時間($t_{0.1}$)を示すこととした。

3.1 塩酸濃度の影響

試料を褐色ビン及び無着色ビン中に保存したとき、 $t_{0.1}$ と塩酸濃度との関係を示した。それらの関係はFig.1及びFig.2に示すとおり、全体として褐色ビン保存のとき $t_{0.1}$ が約10倍



かんばらとみひさ・はせがわくにんこ・よしおかひろえ・すずきれい子

無着色ビン保存の $t_{0.1}$ より大ざぼろかに安定であった。褐色ビン保存の場合 3.0~4.5M HCl 酸性で非常に安定であった。一方無着色ビンに代わった場合、曲線 C の場合を除いて 4M HCl 前後で同様安定であった。

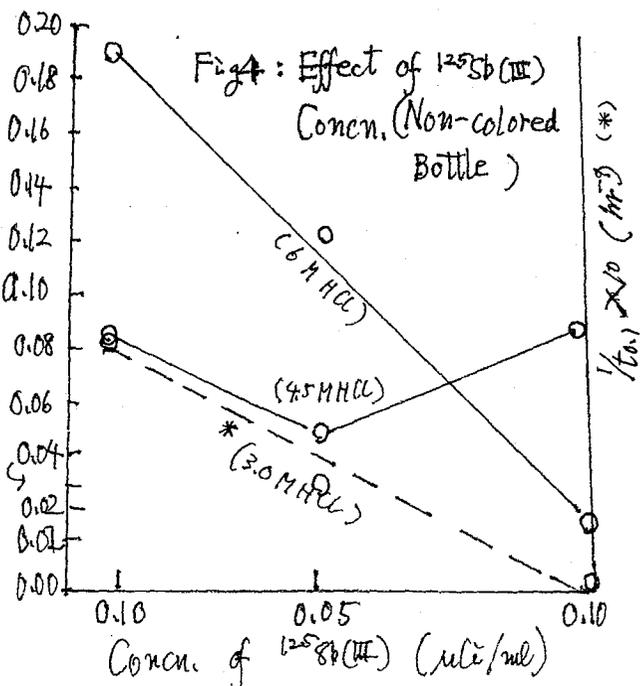
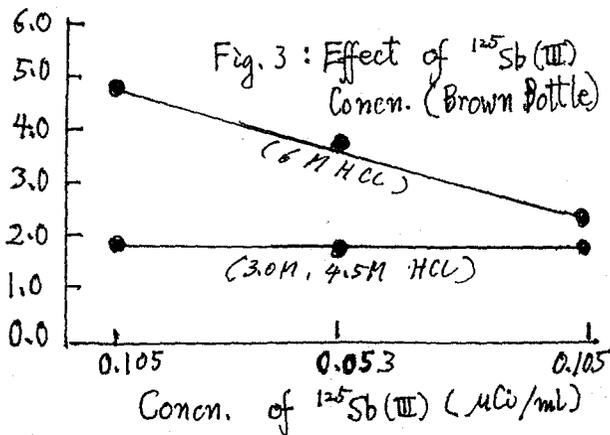
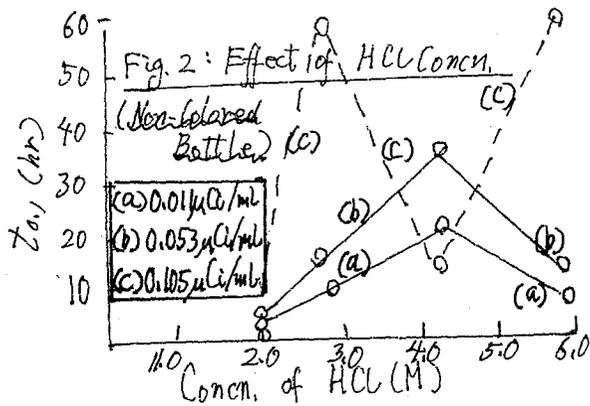
3.2 放射能濃度の影響

$^{125}\text{Sb(III)}$ の酸化速度に比例する量として $1/t_{0.1}$ を用い、これを Y 軸にとり放射能濃度を X 軸にとつて図示すると、褐色ビンを用いたとき Fig. 3 のように、無着色ビンを用いたとき Fig. 4 のように図示された。これらから 6M HCl 溶液中では $1/t_{0.1}$ は放射能濃度の増大とともに直線的に減少することがわかった。また 3.0 M HCl 及び 4.5 M HCl 溶液中では、無着色ビン保存の場合、褐色ビン保存とくらべてそれらの関係は可成り変わることがわかった。

4. 考察及び結論

$^{125}\text{Sb(III)}$ は 2.0~6.0 M HCl 溶液として保存したときの安定性について次の結論を得た。

- i) 3.0~4.5 M HCl 溶液として保存するのが一番安定で良い(褐色ビン)
- ii) 6.0 M HCl 中ではその安定性は放射能濃度に逆比例する
- iii) 非放射性アンゲモンは 3M HCl 溶液中で光に対して一番不安定であることが報告されているが、 $^{125}\text{Sb(III)}$ はこの領域で安定であるのは興味深い、光とアンゲモンの競合反応を示唆していると推定した。



2B18 イオン交換法によるホロニウムの溶存状態

(静大理・九大理*) 菅沼英夫 高島良正* 湯乃江一八郎

(緒言) これまでにホロニウムの溶存状態について、ジチゾン-四塩化炭素溶液および銅ジチゾネート-四塩化炭素溶液を用いて逆抽出法により過塩素酸溶液系、硝酸溶液系および塩酸溶液系について研究しかなり知見を得ることができた。今回は以上の知見を補うためイオン交換法によりホロニウムの溶存状態をより完全に理解することを目的としている。まず過塩素酸系のホロニウムの溶存状態を陽イオン交換法で検討した。

(実験) 樹脂-----B₂oLad AG 50W-x8 100~200 mesh
(塩酸、塩化ナトリウム溶液によりさらに精製した。)

水-----2回蒸留水

試薬-----特級または分析用の試薬を用いた。

²¹⁰Po-----1mCi/5mlのRCC製のものを希釈して使用した。
(1回の実験には約10⁻⁷Ci ²¹⁰Poを使用した。)

共せんつき試験管に20mlの1M(H,Na)ClO₄溶液と100μlの²¹⁰Po溶液を入水、それに0.1~1.0ゲラムの樹脂を加えバッチ法により分配比を求めた。

$$\text{分配比}(D) = \frac{\text{樹脂中の放射能} / \text{樹脂量}(g)}{\text{溶液中の放射能} / \text{溶液量}(ml)} = \frac{(\text{加えた放射能} - \text{溶液中の放射能}) / \text{樹脂量}(g)}{\text{溶液中の放射能} / \text{溶液量}(ml)}$$

(理論的取りあつかい) 1M(H,Na)ClO₄溶液中のトレーサー量のホロニウムは加水分解による化学種のみであることがわかっているので分配比は次のように表わされる。

$$D = \frac{(\text{Po}^{4+})_R + (\text{Po}(\text{OH})^{3+})_R + (\text{Po}(\text{OH})_2^{2+})_R + (\text{Po}(\text{OH})_3^+)_R + (\text{Po}(\text{OH})_4)_R}{(\text{Po}^{4+}) + (\text{Po}(\text{OH})^{3+}) + (\text{Po}(\text{OH})_2^{2+}) + (\text{Po}(\text{OH})_3^+) + (\text{Po}(\text{OH})_4) + (\text{Po}(\text{OH})_5^-) + (\text{Po}(\text{OH})_6^{2-})}$$

$$= K_{H^+}^{\text{Po}^{4+}} \times \frac{(\text{H}^+)_R^4}{(\text{H}^+)^4} \times \frac{\bar{F}_{\text{OH}}}{F_{\text{OH}}} \quad (R\text{と}\bar{}\text{は樹脂相を表わす})$$

$$(K_{H^+}^{\text{Po}^{4+}} \text{は } \text{Po}^{4+} + 4\bar{\text{H}}^+ = \bar{\text{Po}}^{4+} + 4\text{H}^+ \text{ に対する選択係数である: } \frac{(\text{Po}^{4+})_R (\text{H}^+)^4}{(\text{Po}^{4+}) (\text{H}^+)_R^4})$$

$$\bar{F}_{\text{OH}} = 1 + \bar{K}_1(\text{OH})_R + \bar{K}_1\bar{K}_2(\text{OH})_R^2 + \bar{K}_1\bar{K}_2\bar{K}_3(\text{OH})_R^3 + \dots, \quad \bar{K}_n = \frac{(\text{Po}(\text{OH})_n^{4-n})_R}{(\text{Po}(\text{OH})_{n-1}^{4-n})_R (\text{OH})_R}$$

$$F_{\text{OH}} = 1 + K_1(\text{OH}) + K_1K_2(\text{OH})^2 + K_1K_2K_3(\text{OH})^3 + \dots, \quad K_n = \frac{(\text{Po}(\text{OH})_n^{4-n})}{(\text{Po}(\text{OH})_{n-1}^{4-n}) (\text{OH})}$$

Donnanの式を用いて $(\text{H}^+)_R = \text{constant}$ になる条件のもとでは

$$\frac{d \log D}{d \log (\text{H}^+)} = -4 + (\text{ホロニウムに結合している平均OH-の数}) \quad \text{となる。}$$

(結果) (1)分配平衡に達する時間 振とう機を用いて実験を行なった。平衡成立にはいず水の場合でも3時間を要したので以下の実験では3時間30分振とうした。

すかめまひでお たかしまよしまさ はたえいつはちろう

(2) 試験管へのホロニウムの吸着 20 ml 中に 1.56×10^5 cpm ^{210}Po を含む $1\text{M}(\text{H.Na})\text{ClO}_4$ (pH 1.2) で ^{210}Po を飽和吸着させた試験管を用いて実験を行なった。20 ml の $1\text{M}(\text{H.Na})\text{ClO}_4$ 溶液の水素イオン濃度を変化させ (1.56×10^5 cpm ^{210}Po を含む) 振とう後に液中に存在する放射能を液中の水素イオン濃度に対してプロットすると図2のごとくになった。よって実験は各 pH で飽和吸着させて行う必要がある。

(3) ホロニウムと交換樹脂との交換平衡 樹脂量を 0.1 ~ 1.0 g に変化させホロニウムの水溶液量 (20 ml) を一定にして分配比を求めると樹脂量は変化しても分配比には変化はみられない。樹脂に収着させたホロニウムを脱着させるには収着平衡に達するよりは長時間かかる。しかし可逆的に思われる。

(4) 液中の水素イオン濃度の分配比に対する影響 図3にみられるごとく $-\log[\text{H}^+] = 0$ から 3 にかけては分配比は減少する。 $-\log[\text{H}^+] = 3$ から 4 近くまでは分配比はほぼ一定である。 $-\log[\text{H}^+] = 4$ 以上になると分配比は増大する。 $-\log[\text{H}^+] = 4$ 以上の分配比の増大は選択係数の増大によるかあるいは長時間振とうしているので $\text{Po}(\text{OH})_4$ から多核錯体を生成し水かた水陽イオン性をおびるのではないかと推定している。

(5) $1\text{M}(\text{H.Na})\text{ClO}_4$ 中のホロニウムの平均化学種 Donnanの式を利用し樹脂中の水素イオン濃度を一定にして、 $-\log[\text{H}^+] = 1.0$ における溶存化学種を求めた。図4より $\text{Po}(\text{OH})_{3.4}^{0.6+}$ と推定され抽出の結果と一致する。(ここで用いた樹脂は以上までの樹脂より含水量の少ないものである。)

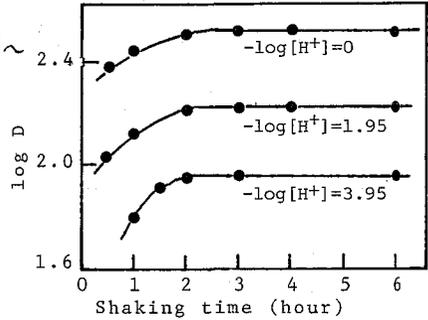


Fig.1

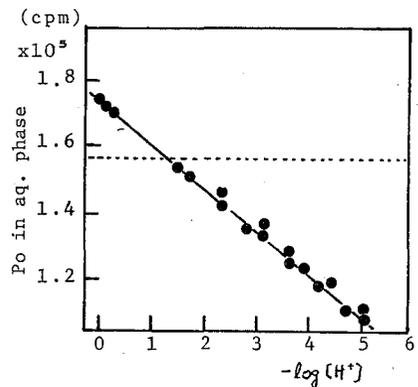


Fig.2

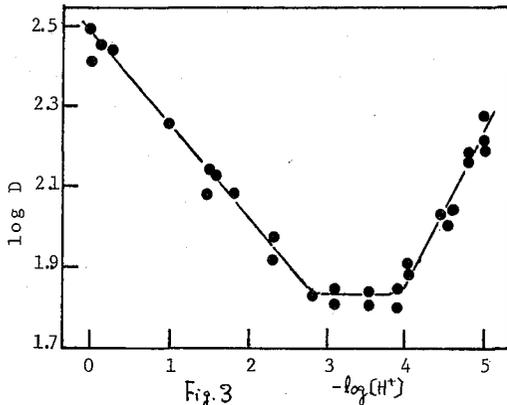


Fig.3

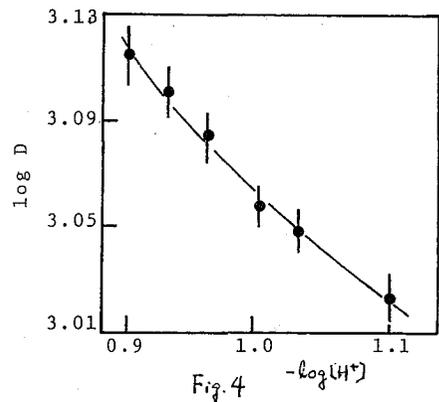


Fig.4

2C01

放射化分析によるガソリン・軽油中の
微量元素の分析

(武蔵工大・原研)

○鈴木章悟, 本多照幸, 平井昭司

大気汚染の要因の一つに自動車の排気がスガ挙げられる。汚染源となる自動車の燃料のガソリン・軽油に含まれる微量元素を分析することはこの対策上重要なことである。原油・重油中に多くの元素が多量に含まれているが、ガソリン・軽油は蒸留により精製されているため非常にわずかな量しか含まれていない。しかしながら使用量が莫大なため、総量として大気汚染の要因の一つになる。前回、このガソリン・軽油を前処理なしで溶液の状態にて直接原子炉で照射し、非破壊で重金属を分析する方法を報告した。今回、同様の方法により約300試料について、約10元素の分析を行った。本法は前処理操作を加えないので、操作中に分析元素の揮散・汚染などの恐れがなく、手間がかからない利点があるが、濃縮を行わないので分析感度が悪くなる欠点もある。この前処理なしの溶液のままの照射により、微量元素がどの程度の分析感度で得られるか検討を行った。

軽油・ガソリン・ハイオクタンガソリンの試料は各種のメーカーのガソリンスタンドで市販しているものを用い、原子炉で短時間、中時間、長時間の3種類の照射条件により照射した。短時間照射では試料 30ml を細口のポリエチレンのビン (50ml) に入れ、Na, Mn の標準溶液を口紙に添加しポリエチレン袋に封入したものをフラックスモータとして容器の底に貼り付けた。そして容器の下に鉛のおもりを付け全体をポリエチレン袋で二重に密封し、その上部に吊り下げるためのヒモを付けた。照射は当研究所の原子炉の照射溝 (熱中性子束密度 $4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) で10分間行った。照射後、新しい広口のポリエチレンのビンに移し変え、さらに照射容器の空隙部分の空気中の Ar により生成した ^{40}Ar (110min, 1294 keV) の溶液中に溶け込んだものを追い出すために、 O_2 ガスを5分間通して密封した。そして照射後、約5分の冷却後、Ge(Li)検出器により約9分間測定し、Mg, Cuなどの分析を行った。

中時間照射では試料 40ml を細口のポリエチレンのビン (100ml) に入れ、Cu, Mn, Sb をフラックスモータとして、短時間照射の場合と同様の方法により照射溝で2時間照射した。そして広口ビンに移し変えた後、 O_2 ガスを5分間通して ^{40}Ar を追い出して、1~7時間の冷却後、1~6時間測定し、Mn, Cu, Br, As などの分析を行った。

長時間照射では試料 50ml を細口のポリエチレンのビン (100ml) に入れ、Sb, Cr, Ni をフラックスモータとして、上記と同様の方法により照射溝で10時間 (1日5時間で2日連続) 照射した。そして広口ビンに移し変えた後、3~10日の冷却後、3~10時間の測定時間で第1回目の測定を行い、Br, Cd, Sb などの分析を行った。さらに20~30日の冷却後、10~40時間の測定時間で第2回目の測定を行い、Sb, Ni, Hg, Zn などの分析を行った。

表1に分析結果を示す。多くの元素で検出限界以下となっているが、Mnなどは 0.005 ppb

すぎきしょうご, ほんだてるゆき, ひらいしょうじ

程度のごく微量まで検出することが出来た。図1～図3に主要元素のヒストグラムを示す。対数正規分布を示しているものが多いが、ガソリン中のBrはこれらの分布と違っており、添加されているのではないかとと思われる。

表1 軽油・ガソリン・ハイオクタンガソリンの分析

(単位: ppb)

元素	検出されたもの				検出されず			
	試料数	範囲		中央値	試料数	検出限界の範囲	検出限界の中央値	
軽油	Mg	0			86	<210 ~ <23	< 57	
	Mn	86	20	~ 0.0038	0.033	0		
	Cu	51	470	~ 5.1	22	35	< 18 ~ < 4.7	< 13
	Cd	0				125	< 37 ~ < 0.77	< 6.0
	Sb	1			1.3	124	< 0.54 ~ < 0.022	< 0.12
	Ni	0				125	< 92 ~ < 11	< 33
	Hg	0				125	< 2.2 ~ < 0.22	< 0.59
	Zn	16	2200	~ 3.5	10	27	< 5.3 ~ < 1.3	< 3.2
	As	34	5.6	~ 0.045	0.97	9	< 0.68 ~ < 0.10	< 0.16
	Br	43	810	~ 0.50	4.8	0		
	ガソリン	Mn	79	0.37	~ 0.0076	0.037	6	< 0.011 ~ < 0.0049
Cu		17	65	~ 7.2	26	68	< 74 ~ < 4.0	< 27
Cd		0				124	< 47 ~ < 1.1	< 7.8
Sb		0				124	< 0.33 ~ < 0.030	< 0.075
Ni		0				124	< 41 ~ < 6.6	< 17
Hg		101	3.0	~ 0.097	0.30	23	< 0.51 ~ < 0.096	< 0.19
Zn		9	200	~ 2.5	4.4	34	< 4.6 ~ < 1.4	< 2.6
As		7	0.56	~ 0.27	0.40	36	< 2.2 ~ < 0.14	< 0.46
Br		43	2400	~ 2.8	110	0		
ハイオクタン ガソリン		Mn	11	40	~ 3.0	6.1	18	< 4.6 ~ < 1.1
	Cu	0				29	< 1200 ~ < 410	< 790
	Cd	0				29	< 450 ~ < 23	< 160
	Sb	0				29	< 0.29 ~ < 0.078	< 0.16
	Ni	0				29	< 58 ~ < 19	< 34
	Hg	29	4.1	~ 0.41	1.3	0		
	Zn	4	33	~ 5.9	22	10	< 7.3 ~ < 3.7	< 4.6
	Br	14	177000	~ 59000	112000	0		

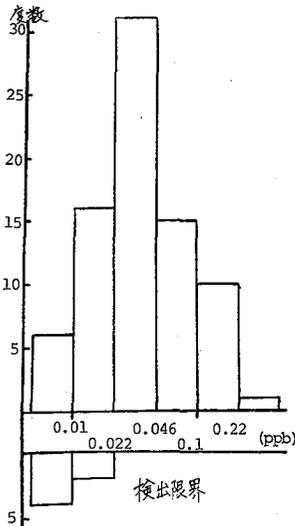


図1 ガソリン中のMnのヒストグラム

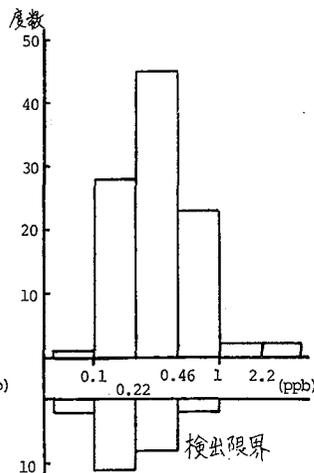


図2 ガソリン中のHgのヒストグラム

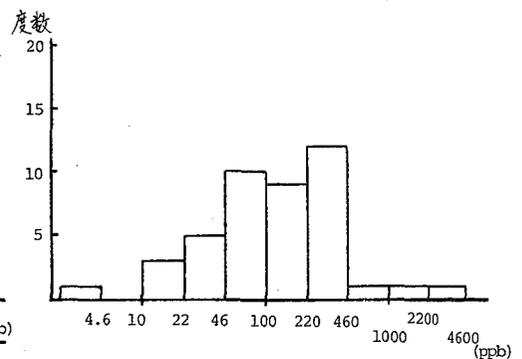


図3 ガソリン中のBrのヒストグラム

1) 平井: 第22回放射化学討論会要旨集 P. 222 (1978)

2C02 地下水の放射化分析

— 直接法と蒸発法の比較 —

(甲南大理) 日下謙, ○辻治雄, 石田桂子, 藤本雄三, 福井豊

(大放研) 真室哲雄, 松並忠男, 溝畑朗 (武蔵工大原研) 平井昭司

1. はじめに 陸水, 特に地下水の微量・多元素同時分析のための放射化分析法を研究した。前掲縮法として凍結乾燥法(蒸発法)を適用した研究は前回は報告した。

今回は、濾過した試水を原子炉で照射し測定する方法(直接法)と蒸発法とを同じ試料群に適用し、分析精度および分析感度について両者を比較研究した結果、ならびにそれらの方法によって得られた六甲山地周辺の地下水の水質に関する地球化学的考察など現在までに得られた結果について報告する。

2. 実験 試料には、六甲山地南部沖積層地下水、特に御影・魚崎・西宮地域にある日本酒醸造用水に用いられている浅井戸17点、および六甲山地の北ないし西部の丘陵地を形成している第三紀層(神戸層)地下水、特に有野・吉川・淡河の各層地域にある民家の生活用水浅井戸約20点を用いた。なお分析法の比較研究には、御影・西宮の代表2点を用いた。原水はミリポアフィルター(直径47mm)で濾過した。フィルターには、沖積層地下水には孔径0.45 μ mのもののみを、第三紀層地下水は、孔径0.8 μ m, 0.65 μ mそして0.45 μ mのものを順次使用した。蒸発法では、試水300mlについて前回は報告したと同様に操作した。直接法では、試水30または50mlについて第22回本討論会で平井が報告したと同様に操作した。照射・測定条件は、蒸発法では1分照射(1.5×10^{12} n.cm⁻².sec⁻¹)—3分冷却—300秒測定および5時間照射(3.9×10^{12} n.cm⁻².sec⁻¹)—1週間冷却—4~6 $\times 10^3$ 秒測定—1~2週間冷却—4 $\times 10^4$ 秒測定—1週間冷却—3 $\times 10^4$ 秒測定である。直接法では2分照射(7.5×10^{11} n.cm⁻².sec⁻¹)—3分冷却—300秒測定および10時間照射(7.5×10^{11} n.cm⁻².sec⁻¹)—1週間冷却—2~3時間測定—2~3週間冷却—10~24時間測定である。測定は77cc Ge(Li)による γ 線スペクトロメトリーであり、スペクトロデーターは紙テープに読み出され、さらに大放研の解析プログラムによりデータ処理された。

3. 結果

3. 1. 熱中性子束モニター 直接法では、短時間法におけるモニターとして3 μ g量のMnを濾紙に添加したものをを用いていたが、今回は試水中に生成する¹⁹⁰[半減期: 26.9秒, γ 線: 197keV (96%)]を用いる方法を新たに提案する。後者は、測定のタイミングと不感時間との関係に若干の問題点はあるが、試料の測定と同じ測定系を用いて新たに1つの測定タイミングを加える(実際には、照射後1分30秒後より30秒間測定する)のみでフラックスモニタリングできる利点がある。

3. 2. 分析精度と分析感度 御影・西宮の2点の各5試料を用いて、蒸発法と直接法を比較検討した結果を表1および2に示す。なお、分析精度は繰返し5回の分析値の標準偏差であり、定量限界は測定ピーク位置のバックグラウンド計数値の平方根の2倍の計数値を与える元素量で示している。前記したように、両法の実験条件に差があるので、両法の厳密な比較はできなかつた。分析精度については両法に顕著な差は認められないが、定量限界濃度は蒸発法の方が比較的濃度であった。

3. 3. 沖積層地下水 御影(10試料)、魚崎(10)、西宮(14)各地域について得られた結果を比較すれば、主溶存成分(ppmオーダー)濃度およびそれらの相互比について各

地区はお互いによく類似しているが、微量溶存成分 (ppb オーダー) 濃度について各地区は比較的大きき差が認められた。特に差の著しく大きなものをあげれば、V, I, As, Rb, Cs, Seは魚崎御影く西宮の順に増加しており、Ba, Laは御影に多い。各成分濃度間の相関係数の比較的高値のものを示せば、Na-Cl (0.95), V-Rb (0.93), V-PO₄ (0.92), Rb-PO₄ (0.86), Rb-K (0.85), V-K (0.85), V-I (0.81), As-K (0.80), Na-K (0.79), I-Rb (0.78), K-Mg (0.77), Cl-K (0.77), As-Ca (0.76), I-PO₄ (0.75), I-As (0.75), V-Cs (0.74), K-PO₄ (0.74), 以下略 [はお, PO₄, Kは化学分析法による]。

以上のような結果にもとづいて、沖積層地下水の溶存成分の起源を考察すれば、Ca, Mgなどは炭酸塩による岩石・土壤よりの溶出, Na, Clなどは海水の浸透およびフオールアウト, PO₄, V, As, I, K, Rbなどは生物起源土壤よりの溶出が考えられる。

表1 短時間法

元素	生成核種, 測定γ線 半減期 (keV)		分析値		誤差*		定量限界				
			(μg/l)		(%)		濃度(μg/l)		量(μg)		
			御影	西宮	蒸発法	直接法	蒸発法	直接法	蒸発法	直接法	
Na	Na-24	15.0h	1368	24,000	26,000	3	4	210	350	25	10
Mg	Mg-27	9.5m	884	6,000	8,000	7	4	330	610	40	20
			1014	6,000	8,000	7	10	1,000	1,900	110	60
Al	Al-28	2.3m	1779	150	150	11	12	8	13	1	0.5
Cl	Cl-38	37m	1642	28,000	30,000	4	3	250	430	30	15
			2168	28,000	30,000	5	3	190	280	20	10
Ca	Ca-49	8.8m	3084	43,000	58,000	7	8	690	1,600	80	50
V	V-52	3.76m	1434	0.5	2	44	20	0.5	0.8	0.05	0.03
I	I-128	25m	443	6	22	7	34	3	6	0.5	0.2
Br	Br-80	17.6m	617	70	75	-	8	-	20	-	1

*: Relative standard deviation of single determination

表2 長時間法

元素	生成核種, 測定γ線 半減期 (keV)		分析値		誤差		定量限界				
			(μg/l)		(%)		濃度(μg/l)		量(μg)		
			御影	西宮	蒸発法	直接法	蒸発法	直接法	蒸発法	直接法	
Ca	Sc-47	3.41d	159	43,000	58,000	8	5	260	3,600	22	50
Sc	Sc-46	83.8d	889	1・10 ⁻²	2・10 ⁻³	9	5	6・10 ⁻⁴	1・10 ⁻³	7・10 ⁻⁵	6・10 ⁻⁵
Cr	Cr-51	27.7d	320	0.5	0.5	17	-	0.2	0.3	2・10 ⁻²	1.5・10 ⁻²
Fe	Fe-59	44.6d	1099	6	10	55	-	5	11	0.6	0.8
Co	Co-60	5.27y	1332	0.2	0.3	38	65	6・10 ⁻³	0.1	0.6	1.3
Zn	Zn-65	243.7d	1115	13	11	19	33	0.4	1	6・10 ⁻²	7・10 ⁻²
As	As-76	26.3h	559	0.5	4	6	50	0.8	1	7・10 ⁻²	4・10 ⁻²
Se	Se-75	120d	265	0.3	0.8	13	21	0.2	0.3	3・10 ⁻²	2・10 ⁻²
Br	Br-82	35.4h	777	70	75	10	6	0.5	2	6・10 ⁻²	0.1
Rb	Rb-86	18.7d	1077	1	25	4	10	0.3	2	3・10 ⁻²	0.1
Sr	Sr-85	64.9d	514	280	180	8	18	-	15	2	7
Mo	Mo-99	2.75d	181	1	2	-	-	30	50	0.7	2.5
Tc	Tc-99m	6.02h	141	1	2	10	3	2	4	0.2	0.2
Sb	Sb-122	2.72d	564	0.2	1	7	11	6・10 ⁻²	1・10 ⁻²	7・10 ⁻³	1・10 ⁻²
	Sb-124	60.3d	1961	0.2	1	4	35	2・10 ⁻²	0.3	2.5・10 ⁻³	3・10 ⁻³
Cs	Cs-134	2.06y	796	1・10 ⁻²	5・10 ⁻²	-	30	2・10 ⁻²	2・10 ⁻²	2・10 ⁻³	1・10 ⁻³
Ba	Ba-131	11.7d	496	30	10	7	-	10	15	1	0.8
La	La-140	40.2h	1596	2	0.7	10	30	4・10 ⁻²	0.1	5・10 ⁻³	8・10 ⁻³

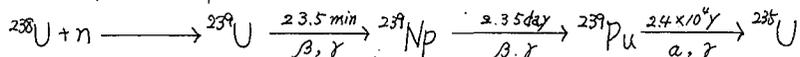
(東京工大・原子炉研) ○相田昌男 藤井靖彦 岡本真実
(武蔵工大・原子力研) 鈴木章悟 平井昭司

石油資源の情勢の変化に伴ない、石炭の利用量の増加は、必至の状況になってきている。石炭の利用量の増加と共に、その中に含まれる微量ウランは、環境問題の面からも、資源的な面からも注目されるところである。さらに地球化学的な面でも、石炭の生成過程の解明への一つの手掛りとしても、非常に興味のあるところである。石炭は石油とちがって産地銘柄さえわかっているならば、他は、化学分析などにより、その性質の同定は、ほぼ可能であり、石炭のもつ性質、生成年代等とウラン含有量の相関をみることは、比較的容易であるといえる。そのような理由により本研究では、炭化度の異なった、しかし産地がほぼ同様である石炭試料について、これらの中のウラン量を求めることにより、主に地球化学的な検討を加えたので報告する。

実験

入手した石炭試料を粉碎し、約0.5gを精秤し、ポリエチレン袋に二重に封入したのち、カドミニウムカバーのついた容器に入れ、武蔵工大・原子力研トリガII原子炉の下リング33に挿入して、100Kw、5時間の熱中性子照射を行なった。照射後、3日間の冷却時間をおき、同研所有のGe(Li)検出器と4000チャンネル波高分析器を用い、γ線スペクトルの解析は、GAMAシステムを使用して、ピーク面積よりウラン量を求めた。

本分析では、ウランの中性子吸収にもとづく次のような核変換を利用し、



^{239}Np のβ崩壊の際のγ線(228.2 keV, 277.5 keV)を計数することにより、ウラン量を求めた。標準試料は硝酸ウラニルを水に溶解したものを、口紙にしみこませ(ウラン量, 2.33 μg), ポリエチレン袋に封入したものを用いた。なお分析値の標準化のため、NBS標準試料も同時に分析した。

結果

表Iに分析結果を示す。石炭の炭化度に対し、これらのウラン量を、右の縦軸に、石炭中の酸素量を、左の縦軸に表わしたのが図1である。この酸素量は、Krevelen によつて、炭化度に対して求められたものである。即ち、石炭は、炭化が進めば、

表I 石炭中のウラン含有量の分析結果

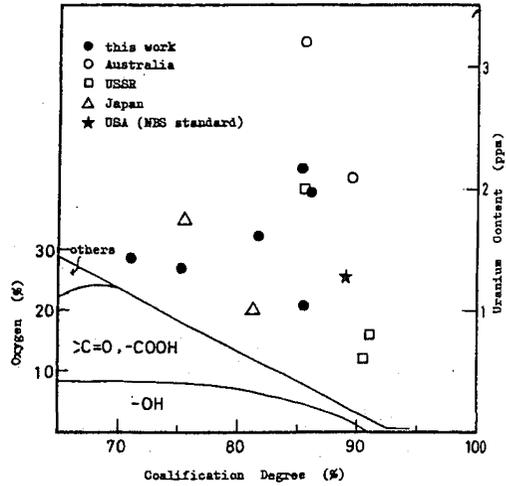
Coal sample	Sample weight (g)	Counting time (sec)	Uranium content (ppm)	Coalification degree (%)
A	0.5193	1200	1.34	75.6
B	0.5279	1200	1.03	85.8
C	0.5591	2200	1.43	71.8
D	0.5156	2200	1.62	83.3
E	0.5067	1200	1.97	87.1
F	0.5366	1200	2.18	86.0
NBS*	0.5421	1200	1.27	88.0

*) The recommended value for uranium content is 1.28 ± 0.02 ppm

あいだまさお・ふじいやすひこ・おかもとまこと
あずきしょうご・ひらいしょうじ

炭素含有量が大きくなり、酸素量が少なくなる。この酸素量は、石炭の生成過程において、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等の形で石炭中に残存するものと理解されている。したがって、炭化度の進んでいない石炭では、これらの活性基を有する構造が残り、炭化度が大きくなるとこれらが失われてゆくことが考えられる。一方これらの活性基は、石炭の炭化の過程で、周囲の相の金属イオンと結合し、石炭の炭化過程の条件（温度・圧力・pH）で再分配されるものと考えられる。ウランが他の金属イオンと同様に、上記の活性基との結合によって、石炭内に取り込まれるものとするれば、炭化度の低い石炭（すなわち、酸素成分が多く、活性基含有量も多い）に多く含まれることになるが、図Iで明らかのように、ウラン含有量は、炭化度が85%付近にピークを示している。しかしこの付近では、酸素成分は、活性基として存在すると考えられ、これらの含有量が、急激に減少するところである。これより炭化度が進むと、ウラン含有量も急激に減少してしまう。このことは、活性基の働きで、周囲の相から、ある程度選択的に吸収されたウランは炭化の進行に伴って、濃縮し、続けると、炭化の進行がある程度以上に達すると、活性基の消滅と共に石炭層より排出されるようなプロセスが生じていたという見方を可能にするように思える。このような地球化学的側面は、石炭層と周囲の層と共に追求しなければ、なかなか論じることができない。

図I 石炭中のウラン量と炭化度の相関



一方、エネルギー資源として見れば、多量の石炭を輸入し、消費する際にどのようにウランを回収することが出来るかが問題となる。平均2 ppmとして、昭和48年での消費実績で、回収率100%とすると、石炭の持つウラン量は、約160トン/年となる。この量は海水からのウラン採取の第一計画規模1000トン/年の1/7の大きさであるが、今後の石炭の炭化、ガス化プロセスの発展とともに、増大することが予想されるし、それらのプロセスにおける石炭処理の際にウランが必然的に及分や、廃棄物中に分離濃縮される可能性があり、ウラン回収を目的とすることなく、高濃縮度のウラン資源となりうる可能性もある。この為には、石炭の燃焼、ガス化、炭化プロセスでのウランの挙動を知る必要があり、そのような工程での試料の入手を考え、今後も分析を続けていくつもりである。

(都立大理、明大農、北里大衛生^{**})の塚田公子、塚田正道^{*}
真砂和典、中原弘道、村上悠紀雄^{**}

(緒言) 現在世界では50種以上の標準岩石が化学分析用スタンダードとして広く用いられている。これらの標準岩石は中性子放射化学分析のような微量元素の多元素同時定量用標準として不可欠である。

我国で標準岩石として利用されているのは、地質調査所で調製されたJ B-1(玄武岩) J G-1(花崗岩系閃緑岩)の2つで含有元素の定量値等の報告もなされている¹⁾。最近新たに、地質調査所から安山岩系のJ A-1、ソレイアイト玄武岩系J B-2の2つが標準岩石として提案された。二、二は新提案された、2標準岩石含有成分の中性子放射化学分析による検討。およびJ B-1, J G-1の再チェックを目的とした。

(実験) 試料: 粉末試料J A-1, J B-2, J B-1, J G-1をシリカゲルを入れたフシターター単2², 3日乾燥し、約50mgずつポリエチレン袋に2重に封入した。各試料は3つずつ作成した。

標準試料: Mn, V, Co, As, Se, Rb, Sb, Cs, La, Ce, Th等につきそれぞれK₂MnO₄, V₂O₅, CoCl₂·6H₂O, As₂O₃, SeO₂, RbCl, Sb, CsBr, La₂O₃, CeO₂, Th(NO₃)₄を溶解し、適当量つづつ紙片に浸込させてStandardとした。Feは分析試薬の純度の粉末を直接計量し、Na, Al, Mg及びSe, Cr, As, Eu等についてはJ B-1, J G-1を標準試料とした。

照射: 立教大学原子炉実験所TRIGA Mark IIによりおこなった。照射位置の熱中性子束 1.5×10^{12} n/cm²·secであった。生成核種の半減期により短、中、長三種の照射を行った。

測定: 40cm³ Ge(Li)半導体検出器及び4096チャンネル波高分析器(キャンハラ)による。dead timeは10%以下におさえ、²⁸Al, ²⁷Mg, ⁵²V等短半減期核種の測定に影響の大きい偶発同時計数

(結果) 定量結果は表1に示した。定量値は3個の試料の測定値の平均であり、測定値の誤差を意味した標準偏差を付した。J B-1, J G-1の参考値は文献値¹⁾による。*印を付したJ A-1, J B-2の値はJ B-1, J G-1をStandardとして得られた値の平均値である。この結果J A-1, J B-2の18元素の定量値及び上限値を示し得た。J B-2はソレイアイト玄武岩から予想されど如く主成分のFeが多くNaが少ない。またJ A-1は極端にMgが多いのが目立った。本実験によるJ B-1, J G-1の定量値は大抵文献値と一致したが、Co, Se, Sb等については大きな差がみられた。

以上通常の方法による結果に加えて試料を約1mm厚のCdのカウントセルに封じてエプサー²ル中性子による放射化をおこない、Tc, In, U, Th, Ta, Tb, Eu等の検出、及び検出感度の向上をはかった。この結果も合わせて報告する。

1) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori & E. Takeda, Geochim. J. 8 (1974)

ほりうちさみこ、つかたまきみち、まきこかづのり、なかはらひろみち、むらかみゆきお

Table 1. Elemental contents of Japanese standard rocks determined by instrumental neutron activation analysis.

Element	Nuclide	T _{1/2}	Er (keV)	JG-1		JB-1		JA-1	JB-2	
				This rock	Ref.	This rock	Ref.			
major constituents	Na	²⁴ Na	15.03h	1368.5	—	2.51±0.07%	—	2.08±0.05%	2.94±0.07%*	1.51±0.05%*
	Mg	²⁷ Mg	9.45m	1013	—	0.44±0.05	—	4.67±0.08	0.52±0.06	4.63±0.10
	Al	²⁸ Al	2.24m	1780	—	7.53±0.11	—	7.69±0.11	7.86±0.01*	8.10±0.26*
	Mn	⁵⁶ Mn	2.587h	1811	0.0482±0.0053	0.0472±0.0067	0.115±0.0012	0.116±0.009	0.118±0.014	0.158±0.016
	Fe	⁵⁹ Fe	44.6 d	1099	1.49±0.13	1.54±0.19	6.08±0.46	6.30±0.29	5.14±0.22	9.91±0.41
	Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	881	—	6.49 ^{ppm}	—	26.6 ^{ppm}	29.3±1.3 ^{*ppm}	51.4±5.3 ^{*ppm}
Minor constituents	V	⁵² V	3.75m	1430	22.4±0.8 ^{ppm}	24	197±13 ^{ppm}	211	91±1	600±10
	Cr	⁵¹ Cr	27.7 d	320	—	52.7	—	405	4.0±0.1*	22.2±0.3*
	Co	⁶⁰ Co	5.263y	1332	3.50±0.36	6.4	35.9±1.9	39.1	11.1±0.2	35.8±0.6
	As	⁷⁶ As	26.32h	559.5	—	0.27	—	2	1.4	4.7±1.1
	Se	⁷⁵ Se	120 d	264.7	3.5±0.5	0.0027	8.1±1.7	0.026	0.6	0.3
	Rb	⁸⁶ Rb	18.66d	1078.8	184±17	181.3	45±4	41.2	12±2	4.4
	Sb	¹²² Sb	65.28h	564	0.07	0.1	0.42±0.04	0.23	1.15±0.12	0.32±0.12
	Cs	¹³⁴ Cs	2.062y	795.8	11±5	10.1	1.30±0.04	1.1	0.34±0.16	0.63±0.16
	La	¹⁴⁰ La	40.22h	487.1	—	22.1	39±6	36.2	—	2.4±0.6
	Ce	¹⁴¹ Ce	32.45d	145.4	57±6	43.2	74±5	67.3	14±1	8.8±0.9
	Eu	¹⁵² Eu	13.2 y	1408	—	0.69	—	1.52	1.19±0.07*	0.07±0.04*
	Th	²³³ Pa	27.0d	311.9	14.7±1.5	13.5	10.6±0.3	9.0	0.94±0.06	0.07

Total 18 elements

* Average value obtained by using both JG-1 and JB-1 as standards

2C05 海洋底堆積物の放射化分析

(東大理・東大海洋研*) ○ 葉袋 佳孝・中村 祐二・脇田 宏
吉田 俊夫*・小林 和男*・富永 健

1. 海洋底堆積物は海洋地殻の大部分を覆っている重要な地殻物質である。その起源としては、海水からの沈殿生成、陸源物質の移送、生物圏の寄与、中央海嶺・海山などからの寄与が想定されている。これらの諸プロセスは、堆積物に地球化学的に異なった特性を与えると考えられ、堆積物の化学組成からその起源についての手がかりを得ることが可能である。堆積物の生成にあずかる主な原因は海域によるので、各元素の分布は試料の地域的な堆積環境の特異性を反映することになる。

演者らは、自風丸 KH 68-4 ~ KH 77-1 次研究航海および深海掘削計画 DSDP Leg 69 より採取された太平洋諸地域(図1)の海底堆積物を対象とし、非破壊法による核素放射化分析(INAA)によって諸元素の存在度とその地域的分布ならびに堆積環境との関連について検討することを試みた。試料は20地点から40地点をえ、熱流量が高くマントル湧昇流の存在が指摘される海域、大洋底、海溝、縁海など種々な地質学的特徴を代表する地域から採取されたものである。

本研究では、多数の試料について主成分から微量成分にわたり多元素の定量が要求されるため、簡便な多元素同時分析が可能な手法が望ましい。この点でINAAは有効な分析手段の一つと考えられる。とくに堆積物には有機物を含む場合があり、一般のケイ酸塩の分析に比べて溶解化が困難であるので湿式処理を要しない同法が有用である。

2. (i) 短寿命核種 試料各50mgをポリエチレン袋に封入し銅箔をフลักスモニターとして立教大学原子炉RSR #1孔に5分間照射した。8分冷却後、Ge(Li)半導体検出器、4096チャンネル波高分析器により5分間γ線スペクトルの測定を行い、Al, Mn, Na, Ca, Ti, Vなどを定量した(標準試料はJB-1)。

(ii) 長寿命核種 試料各100mgを上端を開いた石英管に入れAl箔をくさし、立大炉Fリングに24時間照射した。標準試料のJB-1、フลักスモニターの鉄線と同時に照射した。照射終了後試料をポリエチレン容器に移しかえ、pure Ge半導体検出器、4096チャンネル波高分析器によるγ線スペクトル測定を、10日間冷却後10000秒、40日間冷却後

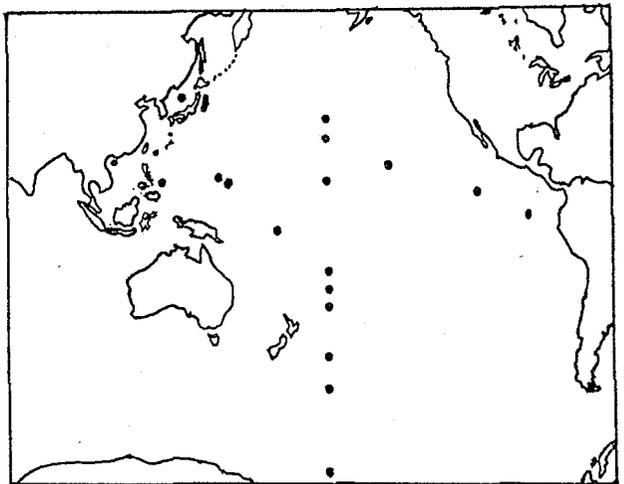


図1. 試料の採取地点(黒丸)

みないよしたか・なかむらゆうじ・わかたひろし・ふるたとしお・こぼやしかずお・
とみながたけし

40000秒行けた。Sc, Co, Fe など二十数元素を定量することができた。

3. INAA で得られた諸海域推積物の組成には地域によりかなりの相違が認められた。とくに大洋底に広く分布する "red clay" と日本海などで採取される "blue clay" とでは、化学組成に著しい差異がみられる。右元素の分布について検討を行なったが、ここでは、INAA によりとくに精度良く定量可能な Mn, Al, REE についての結果を要約する。

(i) Mn Mn は Hg, As, Cl, Br などの揮発性元素とともに中央海嶺などからの海水の中への湧出が指摘されている元素の一つである。Mn は海水から沈殿し、推積物中に捕集されることが予想され、その分布には湧出流の地域的分布が反映されている可能性がある。湧出らの分析で得られた Mn の含有量は、概して西から東へ向うにつれて高くなる傾向を示し、東太平洋海膨 (East Pacific Rise) からの湧出との関連が注目される。とくに Rise に近いガラパゴスの推積物は少量の炭酸塩を含むにもかかわらず緑色粘土としては高い Mn 含有量を示し、興味深い。

(ii) Al Al は Mn の分布と逆のパターンを示し、主として陸地の風化生成物の寄与が考えられる。陸から風送あるいは河川による流入で海洋に運ばれた長石などの一次鉱物の変質し、粘土鉱物として Al を保持しているためと思われる。

(iii) REE REE の存在度パターンは重要な地球化学的パラメーターの一つである。Leedy

コンドライトの値 (増田, 1979) で規格化された REE パターンの割例を図 2 に示す。概して軽希土が濃集したパターンをあらえ、大陸地殻のそれと類似している。しかし Ce-anomaly がみられる試料があり、これは単なる地殻物質の物理的風化・混合では生じ得ない。Ce は Eu とともに REE 中では 3 価以外の原子価 (Ce^{4+} , Eu^{3+}) が変遷する元素であり、海洋環境中では海水での著しい欠乏、マンガン団塊への濃集など、特異な挙動を示す。図 2 に示したガラパゴスの試料には明らかな Ce の negative anomaly が見られている。これはマントルからの湧昇流が海水と接触した際、Ce が酸化されて選択的に除去されるという機構によって説明が可能であり REE のパターンにはマントル物質からの寄与が反映されている可能性がある。

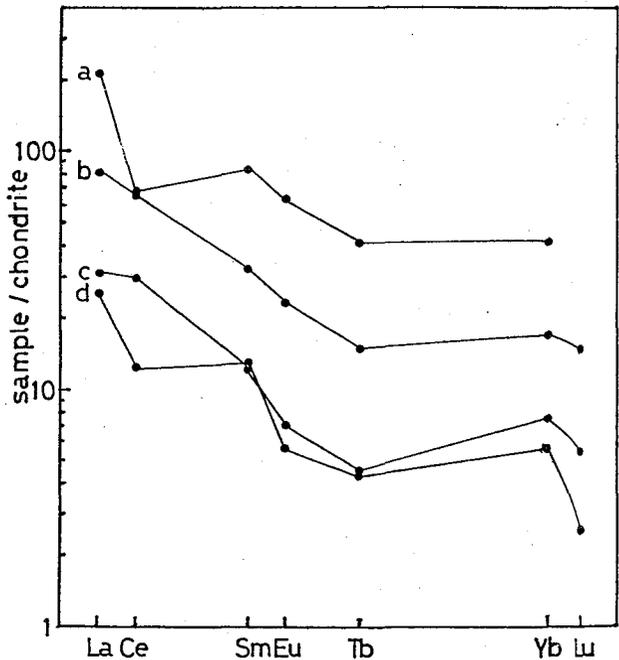


図 2. コンドライトで規格化された試料の REE パターン
 a) KH71-5-53 中部東太平洋; b) KH71-1-15 フィリピン海盆;
 c) KH77-1-6 日本海溝; d) DSDP Leg 59 Site 504
 ガラパゴス。

2C06 古代ガラスの放射化分析(第1報)

(東大理、無機研^{*}、東文研^{**})。富沢 威、牧島亮男^{*}、
下平高次郎^{*}、江本義理^{**}、富永 健

1. 序

本邦出土の古代ガラス組成は、珪酸を主とするガラスであり、ソーダライム系ガラス、カリライム系ガラス及び鉛ガラスの3種類であることはよく知られていゝ。これらのガラス組成の違いは、ガラス材製作当時の技術や産地、時代の特徴を反映するものと推察されていゝ。しかしながら古代ガラス組成に関する研究は少なく、とりわけ微量成分元素についての研究はきわめて少ない。本研究では、ガラス組成の特徴から、ガラス材製作当時の合成条件を推定することを目的として中性子放射化分析により古代ガラスの主成分元素並びに微量成分元素の定量を行なつた。

2. 実験

分析に供した試料は、佐賀県三塚山遺跡出土の弥生時代の古代ガラス3点及び福岡県筑田池田遺跡W-1遺構出土の古墳時代末期の古代ガラス1点等である。分析にあつたこの試料形状は粉末とし、試料重量は約10mgを秤取した。これをポリエチレン袋に封入し照射試料とした。

標準試料として、地質調査所作成のJb-1、Jc-1及び日本分析化学研究所調製のR-1(ソーダ石灰ガラス)を用いた。

測定は、Canberra社製 50cc Ge(Li) 半導体検出器及び4096チャンネル液高分析器を用いた。

中性子照射は、立教大学原子力研究所原子炉 TRIGA Mark II型の照射孔で行なつた。短寿命核種は、R-5孔(熱中性子束 $5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)で5分照射、3分冷却後、200~300秒の測定を行なつた。中寿命核種は、F-2孔(熱中性子束 $1.5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)で6時間照射、3日冷却後、200~300秒の測定を行なつた。定量値の算出は、ビーク面積に Flux 補正、不感時間補正、半減期補正、重量補正を行ない、標準試料との相対定量法により求めた。

3. 結果と考察

① 古代ガラスの組成

① 弥生時代の古代ガラス

分析結果から、この弥生時代の古代ガラスはカリを主なアルカリ成分とするカリライム系ガラスであることが判明した。微量成分の特徴としては、Baの含有量が比較的高いことがあげられる。また、Cuの含有量が高いガラスもあり、これは着色剤としてのCuの使用を反映していゝ。

② 古墳時代の古代ガラス

分析結果を表1に示す。この古墳時代の古代ガラスはナトリウムを主なアルカリ成分とするソーダライム系ガラスである。微量元素で高い含有を示す元素には、Ca、Asがあり、

とみぞわすけし、まましあまお、しもひらこうじろう、えもとよしみさ、
とみながたけし。

Coの高い含有は着色剤としてのCoの使用を示唆している。図1に古墳時代のコバルト着色ソーダ石灰系ガラスの組成平均に対する分析試料の元素の変動の割合を示す。変動率の大きい元素としてはCaO、TiO₂がある。また表2に示すようにコバルト着色ガラスではCo-MnO間に強い正の相関が認められた。このCo-MnO相関はCo原料に依存するのでありと推察される。

(ii) 古代ガラスに近い組成に調査した原料組成と熔融性の関係

古代ガラス材の合成条件を推定することを目的としてガラス組成と熔融性の関係を検討するため次の合成実験を行った。この原料組成の調査は、従来知られていない日本古墳から出土したガラス製品の組成に合わせて、各原料は30分の攪拌で均一に混合した後、白金坩堝にて熔融温度は500℃、3時間熔融した。この熔融条件において原料組成中の珪酸原料とアルミナ原料の割合が減少するにつれて熔融の度合が高まりこの関係が認められた。合成実験によりガラス原料組成と熔融性の関係を検討することは、古代ガラスの熔融状態からガラス材製作当時の技術(熔融温度等)を推定する上での基礎的な知見として重要であると考える。

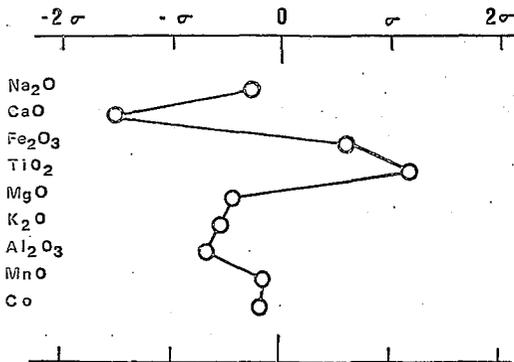


図1. 古墳時代のコバルト着色ソーダ石灰系ガラスの組成平均に対する分析試料の元素変動の割合。

表1 分析結果

Component		
Al ₂ O ₃ (wt-%)	1.74	(0.01)
Na ₂ O	16.7	(0.2)
K ₂ O	1.19	(0.53)
TiO ₂	0.20	(0.02)
MgO	1.34	(0.04)
CaO	3.34	(0.10)
MnO	0.106	(0.001)
Fe ₂ O ₃	1.55	(0.05)

Trace elements		
Sc (ppm)	2.3	(0.1)
V	14	(1)
Cr	36	(1)
Co	761	(19)
As	58	(6)
Sb	0.30	(0.07)
La	20	(4)
Ce	9.3	(0.9)
Sm	1.0	(1.0)
Ba	<	0.36 (0.06)
Lu	<	0.68 (0.16)
Hf	3.1	(0.2)
Zn	2.1	(0.1)

表2 相関係数

Co-MnO	0.9909
Co-TiO ₂	0.6993
Co-MgO	0.5344
Co-CaO	0.3431
Co-K ₂ O	0.3113
Co-Fe ₂ O ₃	0.2111
Co-CuO	0.2030
Co-SiO ₂	0.0616
Co-Al ₂ O ₃	-0.1087
Co-Na ₂ O	-0.5836

(電電公社茨城研究所) ○工藤 洸, 重松俊男, 米澤洋樹, 小林健二

近年, 天然の α 線によって, 集積回路が誤動作することが知られてより, これの対策を確立するため, 電子工学用部品材料中の U, Th の定量, α 線量の評価が急がれている。そこで, 集積回路構成材料中の U, Th の定量, α 線量の測定, U, Th 濃度からの α 線量の算出, について検討した。

1. U, Th の定量および α 線の測定

U, Th の定量は $^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow[23.5\text{ m}]{\beta^-} ^{239}\text{Np}(T_{1/2}=2.3\text{ d}, E_\gamma=228, 278\text{ keV})$, $^{232}\text{Th}(n, \gamma)^{233}\text{Th} \xrightarrow[22\text{ m}]{\beta^-} ^{233}\text{Pa}(T_{1/2}=27\text{ d}, E_\gamma=311\text{ keV})$, の核反応を利用し, 機器中性子放射化分析により行った。大部分は通常の比較法によったが, セラミック中の U はデュアルコンパレーター法によるエピサーマル中性子放射化分析 (本討論会 3C08 で講演) で定量した。

α 線の測定は Si 表面障壁型検出器 (表面積 4 cm^2) を用いた α 線スペクトロメーターにより行った。

各種材料中の U, Th の定量結果および α 線の測定結果を表 1 に示す。U, Th 濃度はパッケージ構成材料であるセラミック, モールド材で高い値 (約 1 ppm) を示したが, 他の材料では極めて低い値 (22 ppb 以下) であった。セラミック, モールド材からは α 線も検出されたが, 他は検出限界 ($0.03\text{ c/hr}\cdot\text{cm}^2$) 以下であった。なお, U, Th を高濃度に含むジルコニアについても U, Th の定量および α 線の測定を行った。

2. U, Th 濃度からの α 線量の算出

U, Th 濃度の高いセラミック, ジルコニアについて, U, Th 濃度からの α 線量の算出を行った。すなわち, U, Th は天然存在比で, 試料中に均一に分布し, 放射平衡は U, Th 間のみで成立しており, α 線のエネルギーは 5 MeV であると仮定して, U, Th の定量結果から表面 α 線量を計算した (表 2)。表に示したように, 計算値と実測値はほぼ一致しており, したがって, U, Th 濃度から計算により, α 線量が評価できることが示された。

3. α 線スペクトルの解析

α 線スペクトルの解析より, ジルコニア中の U, Th の放射平衡の成立状況を検討した。図 1 に実測したジルコニアの α 線のスペクトルを示す。また, U, Th 全系列が放射平衡に達している場合の予想スペクトルを破線で示した。図より, U 系列では ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{214}Po が, Th 系列では ^{232}Th , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{216}Po の存在が確認された。しかし, ^{238}U , ^{232}Th のスペクトルの波高値から, $^{230}\text{Th}-^{226}\text{Ra}$, $^{232}\text{Th}-^{228}\text{Ra}$ 間で放射平衡が成立していないこと, ^{226}Ra , ^{228}Ra 以下の娘核種の濃度は ^{238}U , ^{232}Th 濃度の約 $1/5$ であること, がわかった。そこで, $^{226}\text{Ra}-^{210}\text{Po}$, $^{228}\text{Th}-^{212}\text{Po}$ 間は放射平衡が成立していると仮定し, ^{214}Po , ^{212}Po の波高値から, この間のスペクトルを作成し, それに $^{238}\text{U}-^{230}\text{Th}$, ^{232}Th のスペクトルを加え, 全スペクトルを合成

くどうきよし, しげまつとしお, よねざわひろき, こばやしけんじ

した（図1実線）。図に示したように、合成した α 線スペクトルは実測した α 線スペクトルとよく一致した。この合成したスペクトルを用い、各 α 線放出核種の濃度をジルコニア中のU, Th濃度から求め、 α 線量を算出した所、 $46.2 \alpha/\text{hr}\cdot\text{cm}^2$ がえられ、実測値から求めた表面 α 線量 $44.5 \alpha/\text{hr}\cdot\text{cm}^2$ とよく一致した。

表1 U, Th濃度および α 線測定結果

材	料	定量値 (ppb)		α 線測定値 ($c/\text{hr}\cdot\text{cm}^2$)
		U	Th	
チップ構造材料・料	Si基板	<0.1	<0.4	※
	蒸着用AL	2	4	
	レジスト1(市販)	<5	<5	
	" 2 (")	<5	<5	
	" 3 (")	<2	<2	
パッケージ材料	" 4	<1	<2	
	" 5	<9	<10	
	セラミック 1	800	90	0.04 ± 0.03
	" 2	980	570	0.04 ± 0.03
パッケージ材料	" 3	830		0.09 ± 0.03
	" 4	250		※
	CoCr合金			0.05 ± 0.03
パッケージ材料	FeNi合金			※
	AuSn合金			※
	シリコン樹脂 1	<20	<20	
	" 2	<3	<5	
	ポリイミド	<3	5	
	エポキシ樹脂 1			※
パッケージ材料	" 2			0.04 ± 0.03
	" 3			0.09 ± 0.03
	エポキシSi樹脂			0.12 ± 0.03
	シリコン樹脂 3	630	3400	0.40 ± 0.05
ジルコニア		288 ppm	212 ppm	29.4

※は検出限界以下

表2 α 線測定値と計算値の比較

試料	U, Th濃度 (ppm)		表面 α 線量率 (計算値) ($\alpha/\text{hr}\cdot\text{cm}^2$)			α 線測定値 ($c/\text{hr}\cdot\text{cm}^2$)	表面 α 線量率 ($\alpha/\text{hr}\cdot\text{cm}^2$)
	U	Th	U濃度より	Th濃度より	計		
セラミック1	0.80	0.09	0.07	0.001	0.07	0.04 ± 0.03	0.06
	0.98	0.57	0.09	0.006	0.10	0.04 ± 0.03	0.06
	0.83		0.07			0.09 ± 0.03	0.14
	0.25		0.02			※	
ジルコニア	288	212	38.9	3.1	42.0	29.4	44.5

※ 検出限界以下

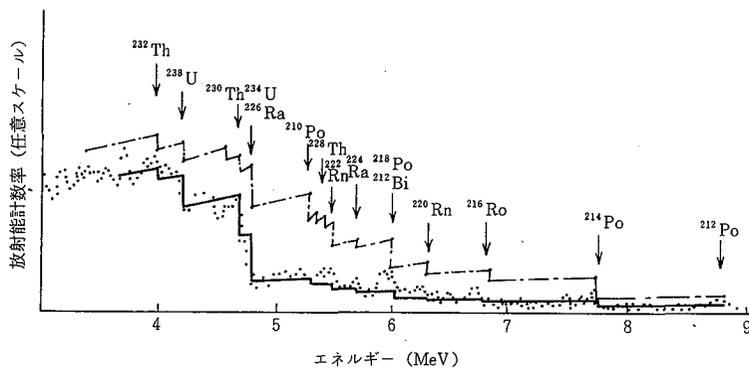


図1 α 線スペクトル

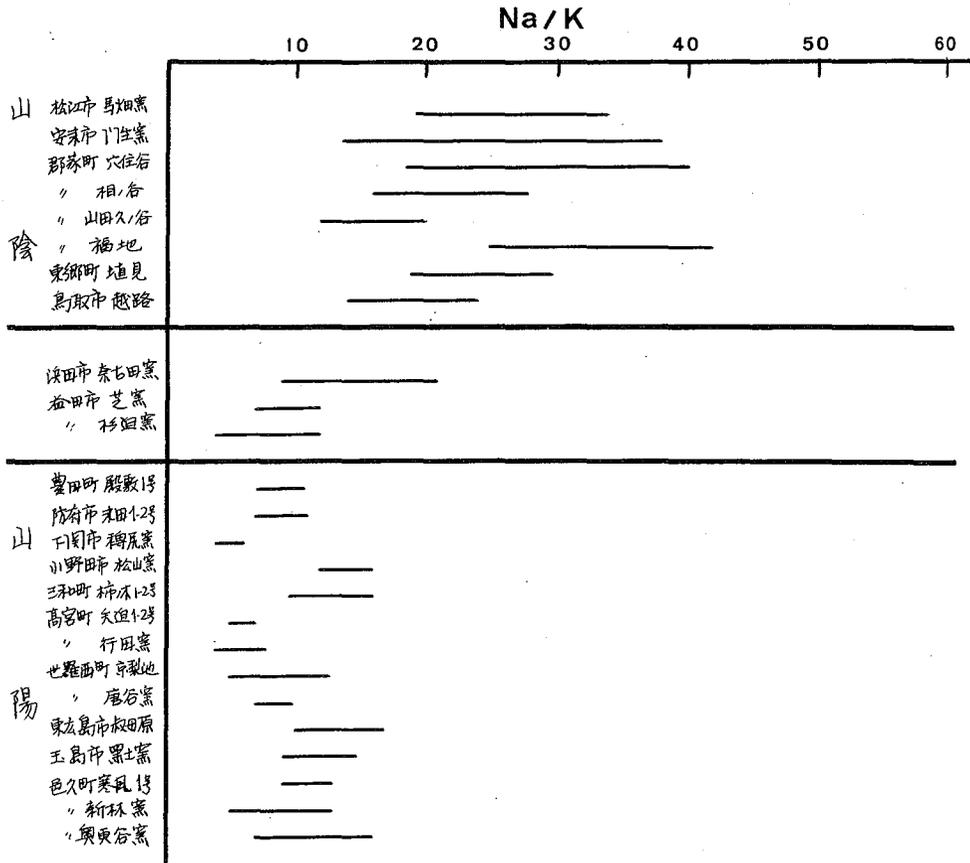
(奈良教育大) ○三辻利一 岸山藤彦

1 須恵器の産地推定をするには、全国の窯跡出土須恵器を多数分析し、各地域の特性を整理しておかなければならない。既に、けい光X線分析によるRb, Sr, Feのデータはまとめられている。今回は、放射化分析によって得られるデータのうち、Na, および、Na/K 因子の全データをまとめて報告する。

2 実験方法は前報までと同じである。京都大学原子炉にて放射化分析を行った。

3 全国各地の窯跡出土須恵器を分析した結果、Naは有効な地域特性因子であることが判明した。また、NaとKは同一のγ線スペクトル上で同時に測定出来るので、Na/Kの比をとれば、標準試料がなくても、試料の特性を定めることが出来る。Na/Kで各地の特性を比較した結果を例として示す。図1には、中国地方の須恵器のNa/Kが比較されている。

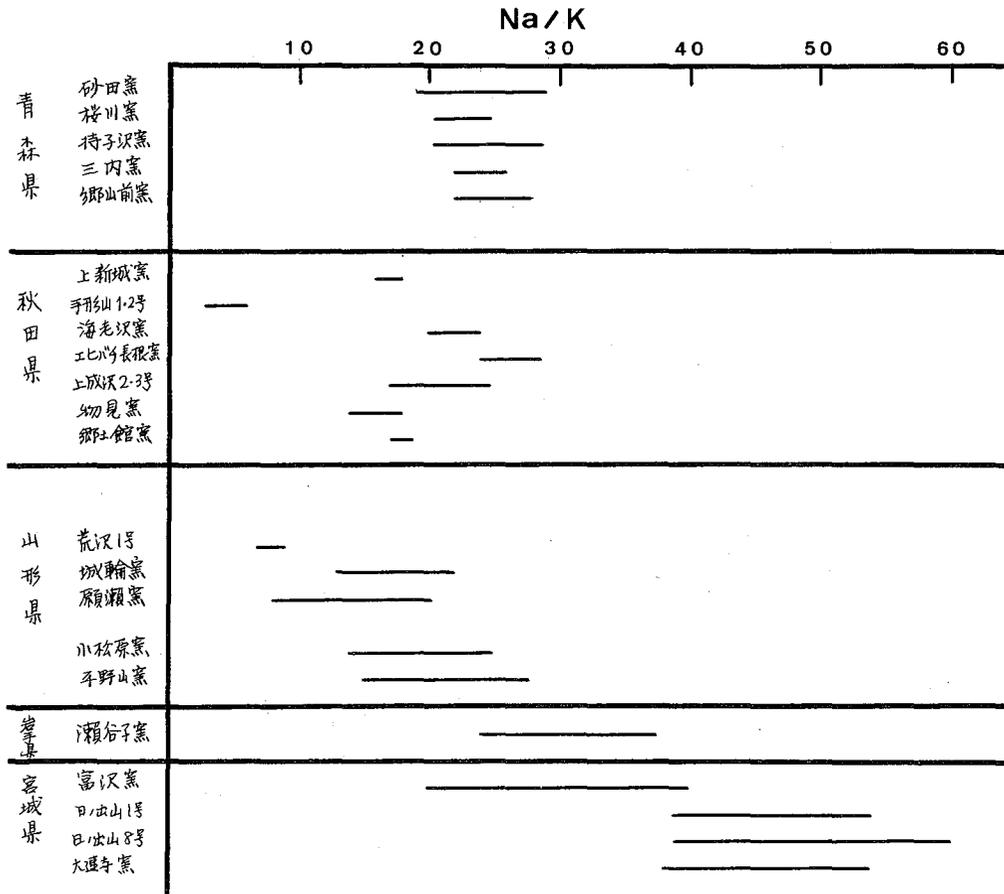
図1 中国地方各地の須恵器のNa/K特性



みつじ としかず ・ きしやま ふじひこ

全分析値を含むよう K して棒線は引かれてある。山陰地方の須恵器は山陽地方のもの K 比べて Na/K の値は大きく、それが山陰地方の特性であることを示している。図2 K は、東北地方各地の Na/K が比較されている。宮城県須恵器 K は、特 K 、 Na が多く、 Na/K も大きい K 対し、秋田・山形の日本海側 K は逆 K 小さかった。この結果、 Na も K 、 Rb と同様、中央構造線 K 平行して、中国地方を山陰と山陽 K 、また、東北地方を日本海側と太平洋側 K 分割する特異な因子であることが判った。さう K 、フオッサ・マグナを挟んで、東側では、西側 K 比べて大きく、 Rb とは逆の傾向を示した。この Na 、および、 Na/K 因子は粘土を高温焼成しても、また、土器片が地下 K 長年埋藏されていても変化するものではなく、粘土そのものの特性である。 Na も K 、地質構造の相違を表わす因子であることが判った。その他、 Na/K は日本海側で青森 \rightarrow 秋田 \rightarrow 山形 \rightarrow 富山と南下する K つれて、減少する傾向を示した。逆 K 、東海道沿岸では、岐阜、名古屋、知多 \rightarrow 渥美、豊橋 \rightarrow 浜松 \rightarrow 清水とフオッサ・マグナ K 向け東進する K つれて増加する傾向を示した。

図2 東北地方各地の須恵器の Na/K 特性



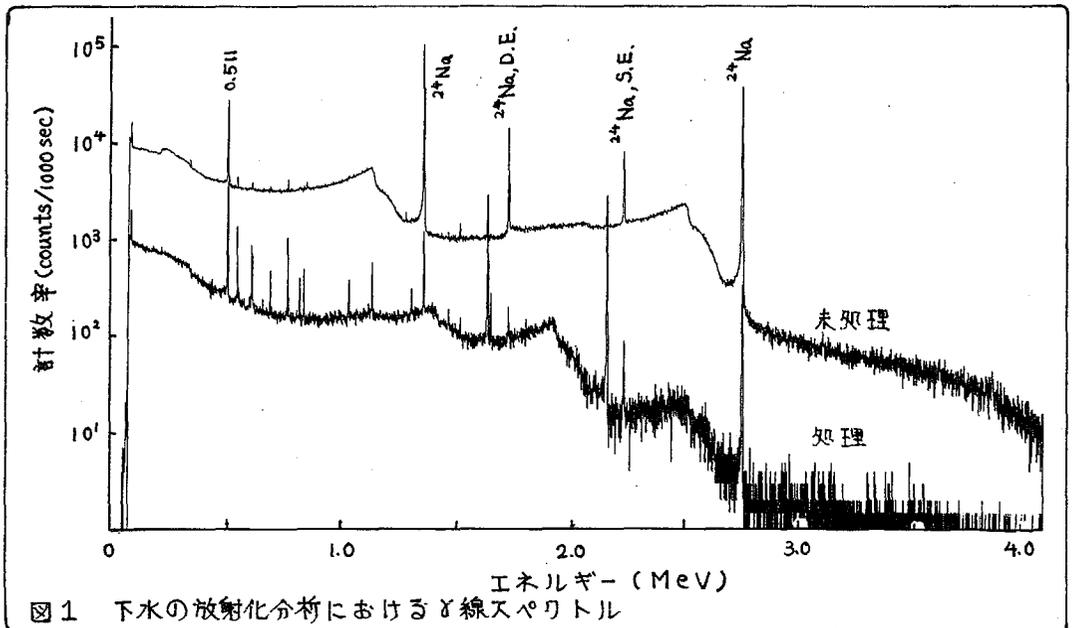
(日本分析センター)の木村敏正・(立教原研)石森達二郎
(理研)沢田達二

1. 序論 生体や環境試料の放射化分析において、照射済み試料中に含まれる ^{24}Na は、生成量が強く高いエネルギーの γ 線(1.369, 2.754 MeV)を放出するため、そのコンプトン散乱等が他核種の定量において妨げとなることが多い。この ^{24}Na の除去には、五酸化アソチモン水化物(HAP)を用いる方法があるが、その合成には経験を要する。演者らは、ナトリウムのクラウンエーテル化合物との交換反応を利用し、照射済み試料溶液中の ^{24}Na を、“Extrelut” カラムを使用した液-液抽出法により除去することを試みた。“Extrelut” は、巨大細孔珪素土であり、カラム上で液-液抽出をおこなわせるときのすぐれた充てん剤として、用いられている。

2. 実験と結果 クラウンエーテルとピクリン酸ナトリウムを溶解したクロロホルムを溶出溶媒とした： $[(\text{dicyclohexyl } 18\text{-crown-6})\text{Na}]^+[\text{picrate}]^-$ $2.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

中性子照射済み試料溶液に、担体としてのナトリウムと水を加え全量を20mlとした後、“Extrelut” カラムにしみ込ませた。15分間放置後、溶出溶媒180mlを流した。充てん剤をカラムからポリ容器に移し、 γ 線スペクトロメトリーを行った。

図1に、下水を中性子照射後そのまま計測した場合と、本方法で処理して計測した場合の γ 線スペクトルを示す。実験は、熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ で4時間照射し、2時間後に計測を行った。2つのスペクトルを比較すると、処理試料は ^{24}Na が未処理試料



きむらとしまさ・いしもりたつひろ・はまたたつし

の1%以下に減少しており、その結果全エネルギーにわたりパツリグラウンドが減少し、他核種の検出下限値が向上している。

ナトリウム以外の化学種のカラムからの流出率を調べた。Na⁺(4mg), 注目する化学種の放射性核種, その安定同位体(1mg)を含む模擬試料を用いて実験を行った。カラムから流出する溶出液を50mlずつ分取し、そのγ線を測定し、流出率を求めた。カラムの保持率は、各フラクションの流出率の合計値から求めた。表1にその結果を示す。クラウンエーテルと安定な化合物を生成するアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンは大部分が流出しているが、それ以外の化学種はほぼ全量がカラムに保持されている。

γ線スペクトロメトリーにおける定量下限値の向上において、本方法が特に有効なのは、²⁴Na と同じ程度の半減期を持つ放射性核種 ⁵⁶Mn, ⁶⁵Ni, ⁷⁶As, ¹⁰⁵Ru 等の場合である。しかし、²⁴Na よりはるかに長い半減期を持つ ⁶⁰Co 等も、試料をそのまま放置し²⁴Na の減衰後に計測することが出来る。他方、この方法はカラムを用いており、従来の液-液抽出法にくらべ、試料を取り扱う実験者の被曝線量を減らすことができる。

表1 いろいろな化学種の流出率と保持率

化学種	流出率 (%)				保持率 (%)
	0~50ml	50~100ml	100~150ml	150~200ml	
K(I)	—	—	—	—	11.1 ± 2.7*
Cs(I)	37.2 ± 0.6	9.2 ± 0.2	2.4 ± 0.1	0.8 ± 0.1	50.4 ± 0.6
Ba(II)	53.3 ± 3.3	19.4 ± 1.5	5.8 ± 1.1	4.1 ± 0.7	17.4 ± 1.1
Cr(III)	0 ± 0.01	0 ± 0.01	0 ± 0.01	0 ± 0.01	100 ± 0.1
CrO ₄ ²⁻	0.08 ± 0.12	0.17 ± 0.09	0 ± 0.1	0 ± 0.1	100 ± 1.4
Mn(II)	0 ± 0.01	0 ± 0.01	0 ± 0.01	0 ± 0.01	100 ± 0.3
Fe(III)	0.06 ± 0.11	0.02 ± 0.12	0.03 ± 0.11	0 ± 0.10	99.9 ± 1.0
Co(II)	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0 ± 0.01	99.9 ± 0.1
Ni(II)	0 ± 5.9	4.3 ± 4.4	0 ± 1.3	0 ± 1.6	98.4 ± 16.9
Ru(III or/and IV)	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0 ± 0.01	99.9 ± 0.1
In(III)	0 ± 2.4	0.2 ± 0.8	0 ± 0.7	1.7 ± 0.8	98.1 ± 9.1
Sn(II or/and IV)**	0 ± 0.03	0 ± 0.04	0 ± 0.04	0.03 ± 0.04	100 ± 0.1
Ce(III or/and IV)	0.07 ± 0.04	0.01 ± 0.03	0 ± 0.03	0.07 ± 0.03	99.9 ± 0.1
WO ₄ ²⁻	0 ± 0.2	0.1 ± 0.2	0 ± 0.2	0.4 ± 0.3	99.8 ± 5.6
As(III or/and V)	0 ± 1.9	0 ± 0.4	0.2 ± 0.1	0 ± 0.1	100 ± 4.5
Cl(-I)	—	—	—	—	98.5 ± 3.3*
Br(-I)	—	—	—	—	97.6 ± 8.1*

* 図1に示した実験結果から求めた

** 酒石酸ナトリウム20mgを含む

2C10

植物試料の乾式灰化に伴う元素の揮散

(日本分析工) ○野中信博 徳山英雄 浜口博
(立教大原所) 戸村健児

緒言

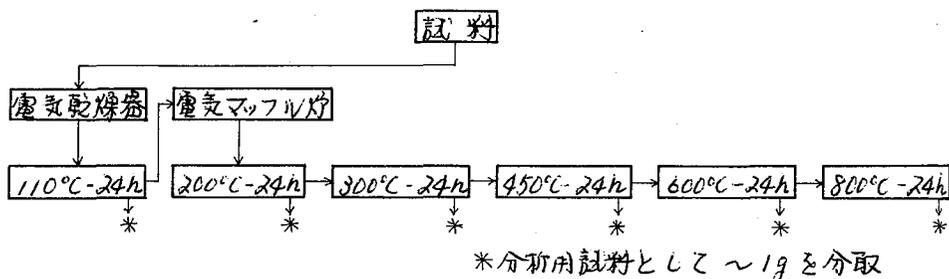
生物試料の微量元素を定量する際の前処理法として、一般に乾式灰化法が用いられる。この乾式灰化は汚染の危険が少なく、しかも大量の処理が可能の利点はあるが、分解温度が高いたの分析目的元素の揮散損失が考えられる。もし生物中の微量金属が失われるようなことがあつては、以後の化学分析をいかに正確におこなつたとしても得られた結果は正しいものではなくなる。従来行なわれている乾式灰化では、400~600°Cの灰化が普通であるが、本来試料に含まれている金属の種類および状態によって許容温度も異なつてしかなるべきである。

蒸気成分損失を調べるために、生物標準試料を用いて灰化温度条件また灰化容器をかえて元素の揮散を検討した。分析には多元素を定量するために中性子放射化分析法、原子吸光分析法を利用した。

実験

1. 試料および試料の灰化

試料は、NBS生物標準試料「Orchard Leaves」と国内の生物標準試料「Sasa」を使用した。灰化は、高純度石英皿(平底:直径10cm×高さ1.5cm)と白金皿(直径9cm×高さ4cm)に各試料を正確に秤り取り下記に示した灰化法で行なった。



2. 照射および測定装置

照射は、立教大学原子力研究所のTRIGA II型炉のF-照射孔(中性子束: $1.2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$), 照射試料棚(中性子束: $5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)を使用した。

非破壊中性子放射化分析法では、照射試料を、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を用いてオースロフトロメトリーを行なった。原子吸光分析は、PERKIN-ELMER 503型分光光度計を用い定量した。

のなかのびひう・ひごうひてお・はまぐろじうし・と正らじんじ

3. 分析操作

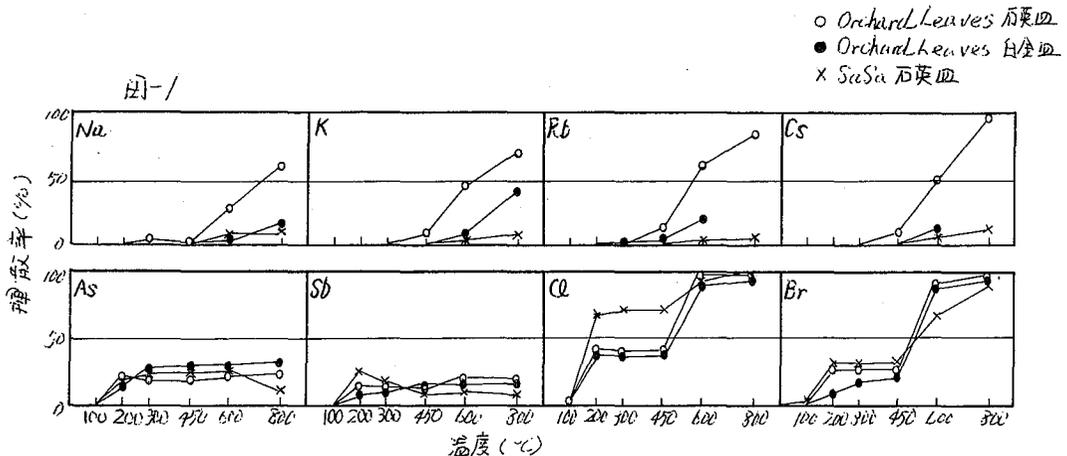
中性子放射化分析: 短寿命核種 (Mg, Ca, Mn, Al, Cl) は, 下-照射孔で3分照射, 5~10分冷却, 5分計測し, 中間寿命核種 (Na, K, La, Sm, As, Sb, Br)・長寿命核種 (Rb, Cs, Ba, Sc, Ce, Fe, Co, Zn, Hg, Se) は, 回転試料皿で24時間照射し, 中間寿命核種は, 2日冷却, 2000~4000秒計測し, 長寿命核種は, 中間寿命核種の測定を終えた後, さらに2~3週間冷却, 4000~6000秒計測し定量を行なった。

原子吸光分析: 試料~500mgを硝酸-フッ酸分解, 塩酸抽出後, Cu, Cd, PbをDITC-MIBK抽出法により定量を行なった。

結果と考察

中性子放射化分析法, 原子吸光分析法で得られた乾式灰化法における元素の揮散パターンの一例を図-1に示した。低温(110°C, 200°C)では, 塩素, 臭素, セレン, 水銀, ヒ素, アンチモン等, 一般的に灰化温度(450°C~600°C)では, アルカリ金属, 鉄, 銅等の揮散がみられた。また試料の種類, 灰化容器の種類によっても異なる揮散パターンを示した。

白金皿で灰化し中性子放射化分析法で定量を行なった際, 灰化温度 600°C, 800°Cで試料に白金皿中の白金, イリジウムが混入し, $^{193}\text{Pt}(n,\gamma)^{194}\text{Pt} \xrightarrow{\beta^-} ^{194}\text{Au}$, $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$, ^{192}Ir , $^{193}\text{Ir}(n,\gamma)^{194}\text{Ir}$ 等の生成核反応で生成した ^{194}Pt , ^{194}Au , ^{192}Ir , ^{194}Ir が妨害元素となり, セシウム, バリウム, セリウム, 鉄, 亜鉛などの12元素の定量が不可能となった。これにより中性子放射化分析法での600°C以上の乾式灰化は, 留意すべきである。



2C11

生体と無機元素(I):放射化学分析による植物葉中 無機元素と植物種及び生育環境の関連 (京大原子炉・京大農) ○小山睦夫、高田実弥、白川正広、 片山幸士

1. はじめに

生体中の無機元素は、古くて新しい問題である。生物地球化学的には Vinogradov の集大成があり、より新しい所では Bowen によるコンプレクションがある。近年、環境問題が重要視され、また、高度な分析法の発達と相まって、個々の分析データは、膨大な数にのぼると思われる。他方、純粋化学の立場、特に錯塩化学の立場から、分子レベルにおける無機イオンの構造、機能の研究および、生体をモデルとした化学系の開発等が、活発に行なわれるに至っている。このように、生体を研究対象とした場合には、グローバルなレベル、生物種、個体、器官、細胞、分子レベル等、様々なとらえ方がある。

今回の一連の研究は、マイクロレベルでの情報はまだ博物学の段階にあり、これをさらに集積整理することにより、ミクロレベルの問題、特に化学の立場にフィードバックできるようなとらえ方があり得るという認識のもとに始めているものである。一般に、無機元素は、特殊な金属を除いて、動物、特に脊椎動物には少ない。これに対して、植物は、細胞膜の選択性の少ない故か、多種類の元素をとりこむ。そこで、今回は試料採取の容易な樹木や草本を研究の対象とすることにした。

2. 実験

2.1 試料: 20種近くの陸上植物を、琵琶湖周辺の花崗岩地帯、古成層地帯、および、京大原子炉実験所周辺で採取した。琵琶湖周辺は、若芽の季節、夏、および落葉前の時期に採取し、熊取では、1~2月ごとに採取する計画である。3地域において、同一の植物種を採取するのが理想的であるが、数種以外は、そのようなサンプリングはできていない。試料は、植物の葉、土壌、水である。葉は、採取後ガーゼで表面を軽くこすって水洗いし、60°Cで乾燥したものを清浄なポリエチレン袋に100~500mg秤りとり照射試料とした。

土壌は風乾、水はテフロンビーカーで蒸発乾固したものを試料とした。

2.2 定量: 短寿命核種は、KUR、Pn-3で1分間照射したのち、直ちにGe(Li)検出器で測定した。長寿命核種は、Pn-3で1時間照射し、3~5日後、および、1ヶ月後に4~30Ksec測定した。定量可能な元素は、全ての試料についてではないが、約40元素に達した。定量法は、U、Sb、Coの3標準の中性γスペクトルモニター法によった。

3. 結果

測定データは、膨大な数にのぼり、整理した結果ですら多岐にわたっている。ここで、全てを述べることはできないので、Fe、Al、Sc、希土類元素に関する知見についてのみを述べる。

図1、2、3、4、5、6にウツギ、ヤブツバキ、ヒサカキ、ヒノキ、ヤマザクラ、および、2つの質の異なった岩石の例として、JG-1、JB-1の元素組成をプロットした。

こやまむつお、たかだじつや、しらかわまさひろ、かたやまゆきお

これらの植物のうち、前の三者は、アルミニウムのアキュムレーターといわれるもので、たしかに他の植物一般よりは、アルミニウムの含有量が多い。しかし、これらの図の中で注目に値することは、スカンジウムと希土類元素の著しい差である。特殊な鉱石を除いて、岩石、土壌中では、スカンジウム：ランタンの濃度比は、1：10 をこえることは少ない。ところが、検討した地域では、全ての植物葉中でこの比が1桁ないし2桁大きくなっている。つまり、植物葉中では、アルミニウム、スカンジウム、希土類のような類縁元素の中で、特にスカンジウムだけが、排除されている。鉄を基準にして考えれば、希土類は相対的に濃縮されていることになる。試みに、よく標準物質として用いられるNBSのOrchard Leavesの分析値を見ると、Sc:La比は1:20であり、さらに、Ce以下の希土の分布もこれらの図とよく類似していることから、これは、地球上植物の一般的傾向と考えてよい。さらに、常緑樹では、重希土元素を1桁程度濃縮する傾向があることも指摘される。この現象を数種の有機リガンドとの錯生成定数との関連で考察した結果を述べる。

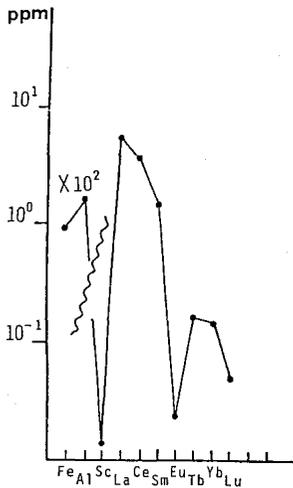


図1 ウリギ

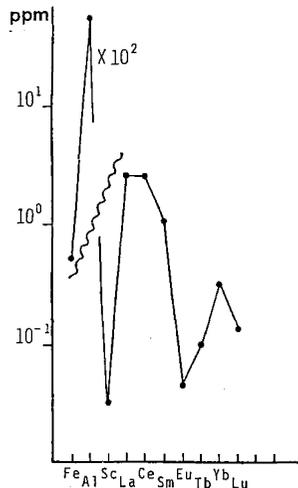


図2 ヤブリバキ

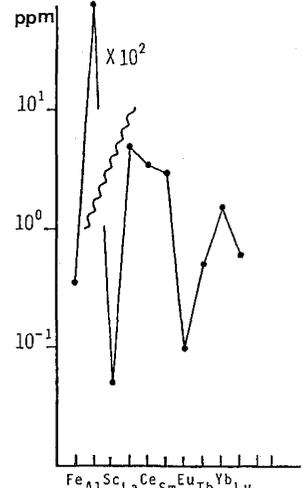


図3 ヒサガキ

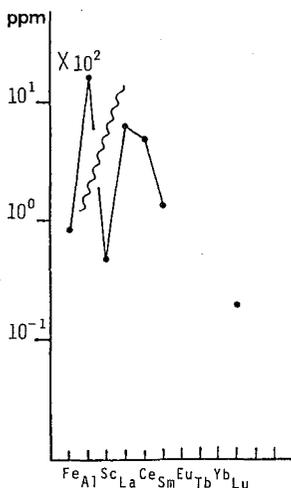


図4 ヒノキ

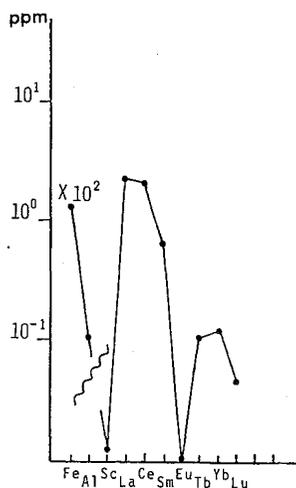


図5 ヤマサグラ

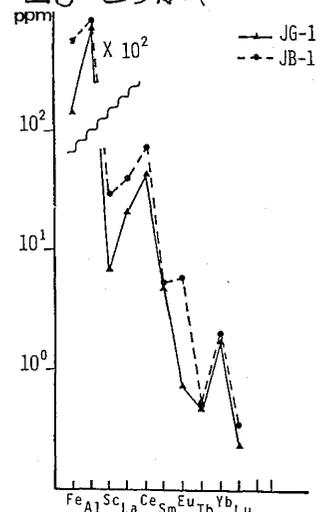


図6 JG-1, JB-1

2C12

生体と無機元素(Ⅱ)：放射化分析による植物葉中
無機元素の生長過程における変化
(京大原三郎・京大農) ○高田実弥、白川正広、片山幸士、
小山睦夫

1. はじめに

生体試料の分析データを考察するときには、生育環境を同じくしても、個体差、部位の差、および、時間的な変化をいかに評価するかが重要である。特に、時間的な変化は、その自身、生理機構を反映するために、重要な研究題目であるが、個体、部位の相異をも含めて、サンプリングの問題でもある。そこで、本報告では、植物の葉の元素分析を行なうときのサンプリングの問題、および、その結果明らかになったいくつかの知見を述べる。なお、分析法については前報2C11で述べたので省略する。

2. 結果

2.1 植物葉個体および部位における差異：表1に代表例を示すが、Al, Mn, Cl等の元素では、一枚の葉ごとによる元素濃度の差は多くの場合著しくはないが、若干例では、数倍の広がりをもつこともある。(ハコネウツギ *印)

表1：異なった葉の分析例

	ヒサカギ ($\times 10^2$ ppm)				クロモジ ($\times 10^2$ ppm)				ハコネウツギ (ppm)			
	1	2	3	av.	1	2	3	av.	1	2	3	av.
Al	73.1	83.5	71.3	76.0 ± 5.4	2.17	1.93	2.49	2.20 ± 0.23	83.4	67.4	59.8	70.2 ± 9.8
Mn	16.6	13.2	12.9	14.2 ± 1.7	7.61	7.81	7.30	7.57 ± 0.21	63.5	40.7	57.7	54.0 ± 9.7
Cl	38.6	35.8	36.7	37.0 ± 1.2	43.4	38.0	33.1	38.2 ± 4.2	511	1050*	528	696 ± 250

つぎに、図1に示すように、ヒメアオキ、イチヨウ、サカキ、サクラ、カキについて、同一葉中の異なった部位について測定した結果を表2に示す。

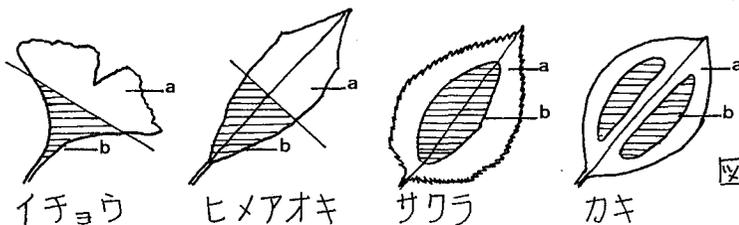


図1：サンプリングの部位

表2：同一葉中の異なった部位における元素濃度 (Mnを例として)

イチヨウ	ヒメアオキ	サクラ	カキ
a 18.0	a 215	a 197	a 649
b 6.52	b 159	b 130	b 813

(ppm)

たかだじつや、しらかわまさひろ、かたやまゆきお、こやまむつお

2.2 特殊な元素が見出された植物種：検討した20種近くの植物のうち、非破壊分析で、ヨードが定量されたのは、メタセコイアだけである。濃度は臭素のレベルと同一の数ppmである。メタセコイアは、原研炉実験所の試料だけの例であるから、ヨードアキュムレーターといえるかどうかは、まだ、不確定であるので他所のメタセコイアも検討する必要がある。

2.3 生長過程における変化：図2に、茶の旧葉と4月に発芽し成長した葉の、Fe、Al、および、希土類の分布パターンの一例を示す。これから明らかのように、この例では、全体的に諸元素の濃度は、時間とともに上昇するが、分布のパターンには、大きな差異は見られない。

ついで、図3に、代表的な元素の3ヶ月間における変化を、数種の植物について示す。一般的にいうと、多くの元素は、生長とともに減少の傾向が見られるが、これは、セルロース等の有機質の増加が見かけの濃度を減少させているためである。Naは例外として、K：Rb比は、ほぼ一定である。その他の元素の変化についての考察を述べる。

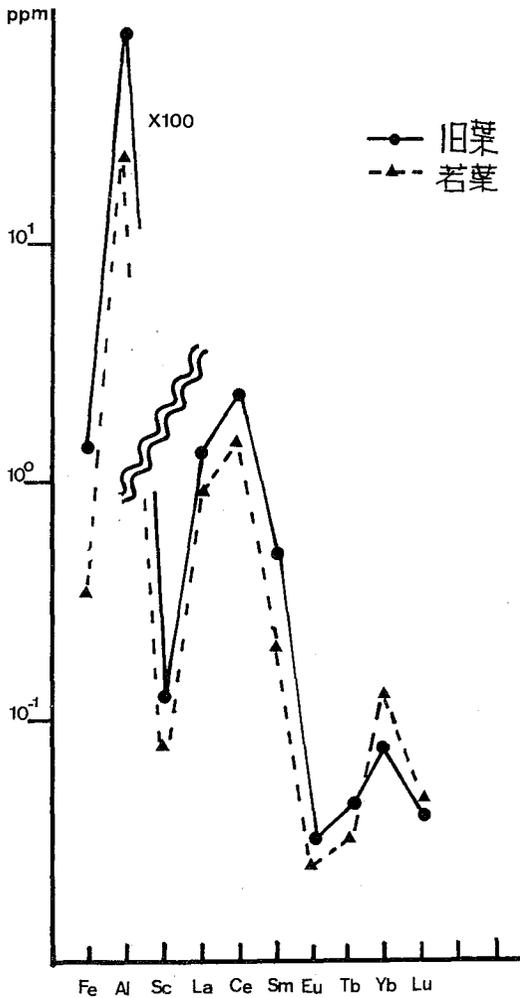


図2 茶の旧葉および若葉の元素組成

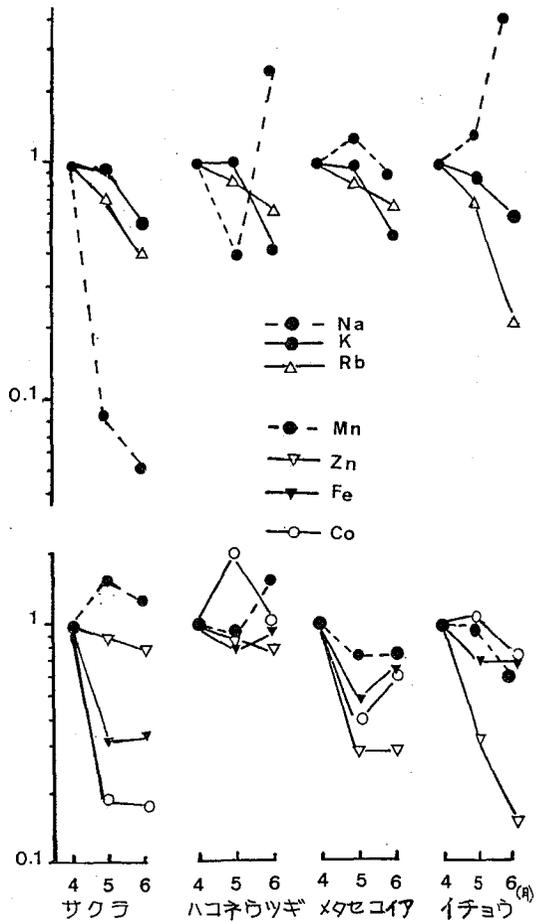


図3 採取月における各元素の変化
(4月を1とした相対値)

2C13 生体と無機元素：Ⅲ放射化分析による海産生物の元素濃縮：コブ等海藻について

(京大原子炉・北大水産) ○小山睦夫・高田実弥・原田武夫
大石圭一

1. はじめに

陸水、海水を問わず無機元素、特に微量溶存成分の循環を規定する因子は、単に無機化学的なプロセスだけではなく、ファイトプランクトンから大型藻類までの一次生産者をはじめとし、より高次の生産者さらにはこれらを分解するバクテリアや、生物の活動の結果もたらされる分泌物、排出物、分解物の占める役割は大きい。リンをはじめとする必須元素の濃度と循環の速度は、その水圏に存在出来るバイオマスを規定するが、この際生命の維持発展に必要でないか、あるいは生理的意味が不明のものでも結果として濃縮されることもあり得よう。マクロの立場から見れば、堆積物を含む元素の大循環の中に占める生物の役割というとらえ方が出来ると同時に、ミクロの立場から見れば、錯形成、膜透過、分子認識の役割や過程の問題としてとらえることも出来る。その意味では、生体における意味は目下不明であっても、可能な限り多数の元素に関する情報を集積整理することは大切である。日本産の海藻やファイトプランクトンに関しては、山本俊夫氏による研究の集積が挙げられる。しかし、日本の代表的な海藻の一つであるコブに関しては微量元素の分布に関する研究は少ない。大型の藻であるから、一つの個体における部位や生長過程と元素の分布の関連が可能である。また、石灰藻については、微量成分に関する研究はほとんどない。これに関しては、予備的な調査の段階である。

2. 実験

2.1 試料：試料のコブは北海道各地で採取されたマコブ、ホソメコブ、カゴメコブ、ミツイシコブ等である。この中には、天然2年、促成1年、2年等の試料が含まれている。石灰藻は北海道沿岸で採取したものである。その他、緑藻、紅藻の試料も含まれている。これら試料はそれぞれ採取後、真水で洗淨し、十分に風乾した。コブの良好な試料については、根元から先端にいたるまで、部分部分を採取して試料とした。これらはそれぞれ清浄なポリエチレン袋に封入し、照射試料とした。試料量は、短寿命用50~100mg、長寿命用200~500mgである。

2.2 分析法：短寿命核種は、KURの圧気輸送管で1~2分間照射し、照射後直後および、2時間冷却後と線スペクトロメトリーを行なった。長寿命核種の測定は、5~7日冷却および1ヶ月以上の冷却後夫々2~4Ksec, 30Ksec以上の測定で線スペクトロメトリーを行なった。用いたGe(Li)は、有効体積46ccあるいは90ccで、 ^{60}Co の1322keVの線に対し5keV以下のFWHMを持つもので、4Kchannel MCAの出力は磁気テープにヒリ、データ処理はコンピューターで行なった。用いた標準はU-Sb、Coの3種で、ラビットゴビに照射中性子のスペクトルを求める中性子スペクトルモニター法によって定量した。

こやまむつお、たかだじつや、ほらだたけお、おおいしけいいちろ、

3. 結果

一般にコンブは、根元近くの成長点で生長し、秋には根元を残して枯れる。その成長の途中でも、より早い時期に成長した先端部分は枯れて流れ出して行く。したがって、一枚のコンブの部分部分は、成長後の時間経過の間にどのような元素を濃縮しながら放出して行くかを反映することになる。

Fig. 1 に若干の元素について、部分ゴロの元素濃度分布を示す。また、Fig. 2にはコンブおよび石灰藻の海水からの濃縮係数をプロットした。これらの解析および考察の結果について述べる。

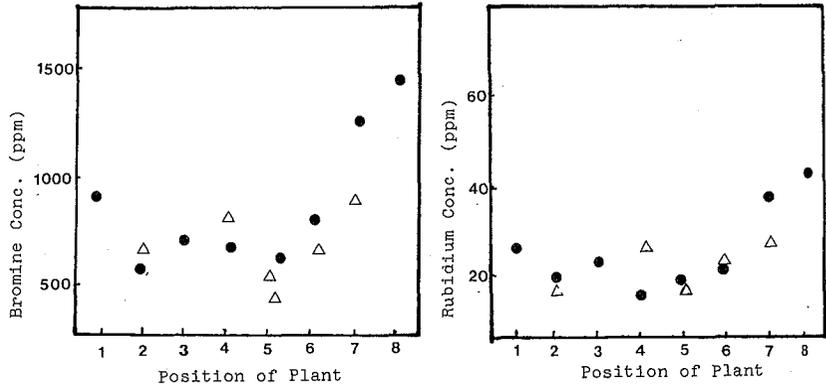


Fig. 1 Distribution of Bromine and Rubidium in Laminariales (Air Dried)
 △ Margin
 ● Center

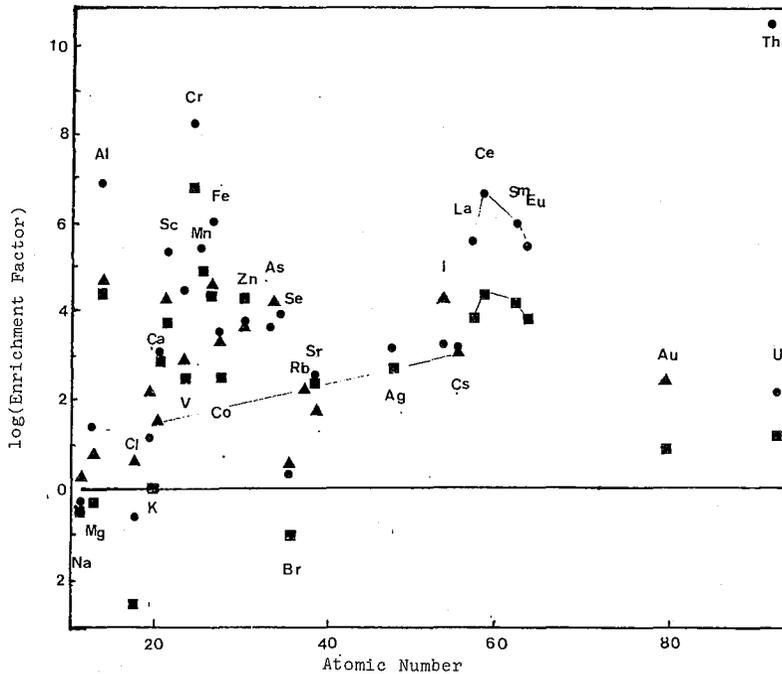


Fig. 2 Enrichment Factors of Elements in Laminariales, Calcareous Algae and Shells vs. Sea Water

- ▲ Laminariales
- Calcareous Algae
- Shell

(富山大・理) 〇堀 令司・道端 寿
(東北大・理・臨海) 沼宮内隆晴

バナジウムは、生体内において、亜鉛、マンガン、ニッケル、コバルトなどとともになんら元素の一つといわれ、その働きについては、よく知られていない。Hense (1911) は、はじめてホヤの血液中に高濃度のバナジウムが存在することを報告した。その後、多くの研究者によってホヤの多くの種において、バナジウムが筋肉、筋膜、消化管、鰓嚢、血液等に含まれていることが明らかにされた。例えば、スボヤ *Chelyosoma sibogae* の鰓嚢では乾燥重量 1g あたり、0.04mg 含まれることが報告されている。しかしホヤ類のバナジウムの含有量についての研究は、成体の組織に限られ、卵細胞や発生過程におけるバナジウムの濃縮機構についての研究はない。このような観点に立って筆者等は卵の発生とバナジウム含有量の変化との関係について分析を試みたのでその結果について報告する。

材料として、マボヤ *Halocynthia roretzi* の未受精卵、8細胞期、16細胞期の卵、孵化直前の胚、オタマジャクシ様幼生、尾部吸収完了期及び受精後14日後の着生期の幼生を用いられた。卵及び幼生は、1M尿素で洗浄後、100°C 3時間乾燥、さらに300°C 10時間、650°C 20時間乾式灰化した。灰は脱イオン水で溶解し立教大学TRIGA-MARK II型原子炉の回転試料棚(熱中性子束 $3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}$)で2分間照射、2分間冷却後、Ge(Li)検出器を有する4K液高分析器で5分間測定し生成した⁵²Vの液高値と試料のそれとの比較により、バナジウムを定量した。

(n, γ)反応の結果、生成した核種は通常、Ge(Li)検出器を有する液高分析器により、それぞれの核種に対応する γ 線のエネルギー値とその半減期の追跡により同定を行う。しかし、カドミ比のすくないTRIGA-MARK II型原子炉の照射孔を用いる場合、熱中性子による(n, γ)反応以外の核反応のおこる確率が大きいので、それらを無視することができない。TRIGA-MARK IIの場合速中性子束がかなり大きいので、回転試料棚(RSR)における(n, p)(n, α)反応のおこる確率が高い。とくに筆者の経験によれば、生物試料中にはリンの含有量がきわめて大きいので³¹P(n, α)²⁸Alを無視することができない。筆者は島の肝臓をRSRで出力100KW、2分間照射、2分冷却後5分測定を行った結果通常の化学分析より得られたAlの含有量と比較して、²⁸Alの生成が大きいように思われるので、リンは放射化分析にさいしては留意すべき核種であると考えている。同様に²⁴Mg(n, p)²⁴Na、⁵⁴Fe(n, p)⁵⁴Mnなども生物試料の放射化分析に際して見落してはならない核反応である。一方、定量にあたって誤差の大きくなる可能性は同定された核種の液高値と同一条件で照射した標準試料の液高値と比較するさいである。試料中の目的核種の液高値がベースラインより十分大きな液高値をもって立ち上りが見られるときには問題がないが、一般に生物試料中には、数多くの核種が含まれそれらの含有量にも2桁、ときには数桁の差がある。とくにナトリウム、塩素、カリウムは含有量がきわめて大きく、また放射化され

ほりれいじ・みらばたひとし・ぬまくないだかほる

やすい元素である。定量しようとする核種の量が少くなればすくない程 照射により生成した ^{24}Na , ^{42}K , ^{38}Cl のコンプトン散乱によるベースラインの上昇が著しく、そのベースライン上に、目的核種の小きなピークが現われるという結果になりやすい。例えば、筆者らが魚卵中の ^{52}V の放射化分析をおこなった例によると、1434.4KeVの ^{52}V のピークは ^{24}Na , ^{42}K , ^{38}Cl などのコンプトン散乱の上になすかなピークとして現われ、このピーク値を ^{52}V の標準試料のそれと単純に比較する場合には、大きな誤差のおこる可能性が高い。 ^{52}V のピーク値を高めるために、熱中性子照射の時間を長くすればする程、妨害核種 ^{24}Na , ^{42}K , ^{38}Cl の生成も増大する。これら妨害核種の半減期はそれぞれ ^{24}Na 150時間、 ^{42}K 12.5時間、 ^{38}Cl 37.2分であり、目的とする ^{52}V の3.76分と比較してかなり長いため、これら妨害核種の放射能の減衰をクーリングによって期待することができない。したがって妨害核種の影響をできるだけ少なくし、目的とする ^{52}V の放射能をできるだけ大きくするための照射時間の調整が望まれる。

以上の観点に立って、演者らは、マボヤ卵のばあい ^{52}V の半減期(3.76分)を考慮し、立教大学原子炉回転試料棚照射2分、クーリング2分ならびに測定時間5分によって、妨害核種の影響をできるだけ少なくして、 ^{52}V の有効な計測を得た。(オ1図)。以上の方法にもとずきオ1表には、マボヤ卵の発生にともなうバナジウムの含有量を示す。この表によれば、マボヤにおいては、孵化後のオタマジャクシ幼生の頃より、バナジウムの含有量が増加し、変態後に急激に増加するように思われる。これらの増加は、オタマジャクシ幼生期を過ぎると鰓嚢の分化がみられ、鰓さとおして海水中よりバナジウムがとりこまれているように思われる。バナジウムが、ホヤ体内でどのような役割をはたしているかは、呼吸に関係しているとか、被嚢形成に重要な役割をはたしているとか、諸説があつて現在定説がない。しかし、現存の思殖椎動物のなかで、被嚢類だけがバナジウムを海水中から濃縮している事実は特異的といわなければならない。

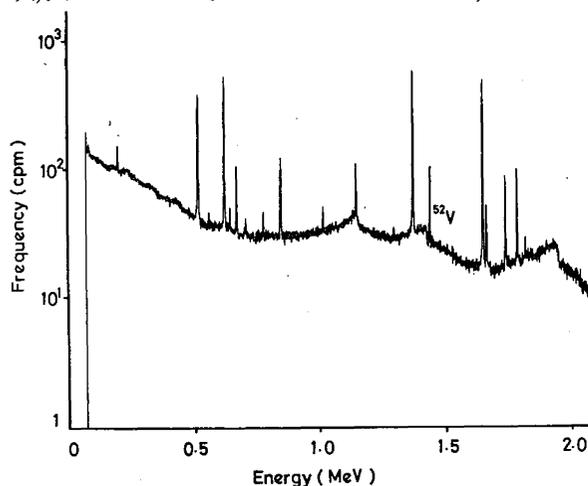


Fig. 1.
The change of vanadium in the ascidian,
Halocynthia roretzi during development

Stage	V ($\times 10^{-2}$ ng/individual)
unfertilized egg	0.12
embryo before hatching	0.89
2-week embryo	16
3-month larva	73
6-month larva	970
1-year larva	98,900

Fig. 1. Gamma-spectrogram of the egg of the ascidian

環境中に放出される人工放射性核種は、新たな核実験、原子力発電所や核燃料再処理施設の運転により、今後更に増加すると予想される。これらの人工放射性核種の環境における濃度、分布、移動を知ることは、放出された放射性核種の環境に及ぼす影響を知るうえで不可欠なことである。これらの核種は主に海洋に放出されるため、各種の海洋物質や海洋生物中に検出されると期待される。すでに当研究室では、環境放射能指標物質としての松葉や海藻の有効性を報告している。これらの研究の一環として、「ヒト」と同じ哺乳類に属し、海洋生物中では食物連鎖の最も後期段階に属するイルカの組織中の放射性核種濃度と安定同位体濃度を定量したので報告する。

1.) 試料

イルカは1979年3月に長崎県壱岐で捕獲されたゴンドウクジラ科オキゴンドウ(*Pseudorca crassidens*)のメス(体長4.3m, 年齢不明)を用いた。同時にオキゴンドウの主食であるブリ(*Seriola quinqueradiata*)と近海魚であるメジナ(*Girella punctata*)の分析も行った。オキゴンドウは10組織(筋肉, 肺, 腸, 胃, 肝臓, 腎臓, 脾臓, 脾臓, 子宮, 心臓)に分け、ブリとメジナは筋肉と内臓に分けた。

2.) 実験

各試料は乾燥後、電気炉中450°Cで灰化を行った。放射能測定は灰をプレス成型(φ44mm)後、Ge(Li)半導体検出器で行った。灰の一部は安定同位体分析のため、日本原子力研究所でJB-1を標準として放射化分析を行った。

3.) 結果と考察

表1に検出された放射性核種濃度を示す。天然放射性核種は ^{40}K と ^{226}Ra が検出された。オキゴンドウの各組織中の ^{40}K 濃度にはかなりの差が見られ、筋肉が一番高く、肺の約8倍の値を示した。魚の筋肉中の ^{40}K は、ブリ、メジナとも同程度であるが、オキゴンドウの約2倍の値であり、又魚の内臓はイルカの内臓より高い値が検出されることよりオキゴンドウは魚より低い濃度を持つことがわかる。メジナの内臓に ^{226}Ra が異常に高いのは消化管中にあった食物の影響と思われる。人工放射性核種は ^{137}Cs と ^{60}Co が検出された。 ^{137}Cs はオキゴンドウでは ^{40}K 同様筋肉が一番濃縮されており肺が最低であった。魚では ^{137}Cs は筋肉、内臓ともブリが高く、その ^{40}K との比はメジナ(4×10^{-3})、ブリ(8×10^{-3})である。このことよりメジナとブリでは K と Cs の取り込みに大きな差があることが考えられる。一般に Cs/K の比は Sr/Ca のような安定性が見られないと言われているが、ブリとメジナの Cs/K の比の差は、その食性の違いが大きな原因であろう。オキゴンドウの Cs/K の比の平均は約 1×10^{-2} であり、魚のそれと大きく違っている。ブリ→オキゴンドウという食物連鎖を考えると、この差はオキゴンドウの組織中における Cs と K のdiscriminationが原因と思われる。一方 ^{60}Co はオキゴンドウ

ももしまのりゆき・くろきただし・たかしまよしまさ・なかやまゆうすけ

の肺に最も多く検出され、筋肉、臍臓には検出されなかった。又魚では内臓に検出されたが筋肉には検出されなかった。オキゴンドウの脾臓は試料量が少なかったため放射能検出は不可能であった。放射化分析によって求めたいいくつかの安定元素濃度を表2に示す。オキゴンドウの金属濃度は各組織ごとに大きく異なっていることがわかる。FeとZnは肝臓に最も高い濃縮が見られ、CsとRbは筋肉に、Co, Cr, Scは胃に最も濃縮されていた。メジナ、ブリとも筋肉より内臓に高い金属濃度が見られるが、CsとRbは例外であり、特にブリでは筋肉中のCs濃度の方が高かった。この傾向はオキゴンドウについても見られた。40KとCs、40KとRbはオキゴンドウの各組織では高い正の相関関係が観察されたが、ブリ、メジナではこれからはずれ相関は見られなかった。一方、137CsとCsはメジナの内臓を除き、オキゴンドウの各組織、ブリ、メジナとも高い相関関係が見られた。又、60CoとCoもメジナの内臓を除き高い相関関係が見られた。メジナの内臓に相関関係が見られなかったのは、メジナが雑食性であることから、226Raの場合と同様に消化管中に含まれる食物の影響と考えられる。オキゴンドウの金属元素の濃縮係数は、Cs \approx 10、Fe \approx 10⁴~10⁵、Co \approx 10~10²、Zn \approx 10²が得られ、魚の濃縮係数と大きな差は見られなかった。

Table 1. Radionuclide concentrations in each tissue of *P. crassidens* and fishes (pCi/kg wet wt)

	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co
<i>P. crassidens</i>				
muscle	13.5 x10 ²	1.90	16.1	-
lung	1.65x10 ²	4.01	1.30	0.71
stomach	6.04x10 ²	3.31	6.05	0.37
intestines	9.16x10 ²	3.02	10.2	0.22
liver	9.10x10 ²	1.01	11.0	0.21
kidney	6.83x10 ²	-	12.0	0.26
pancrease	8.07x10 ²	-	5.45	-
uterus	4.91x10 ²	3.38	5.50	0.46
heart	8.08x10 ²	0.85	8.82	0.27
<i>G. punctata</i>				
muscle	27.1 x10 ²	-	9.64	-
viscera	15.3 x10 ²	43.5	6.53	0.90
<i>S. quinqueriata</i>				
muscle	26.7 x10 ²	1.81	22.9	-
viscera	19.1 x10 ²	16.0	16.7	1.12

Table 2. Concentrations of several metals in each tissue of *P. crassidens* and fishes

	Fe mg/kg wet wt	Zn mg/kg wet wt	Co μg/kg wet wt	Cr mg/kg wet wt	Cs μg/kg wet wt	Rb mg/kg wet wt	Sc μg/kg wet wt
<i>P. crassidens</i>							
muscle	110	5.6	8.5	1.1	21.1	0.87	0.19
lung	58	4.0	18.0	0.55	3.5	0.10	0.78
stomach	84	8.6	20.0	1.88	8.3	0.50	0.88
intestines	29	8.2	8.9	0.14	13.5	0.77	0.44
liver	400	21.2	9.6	0.13	13.9	0.78	0.61
kidney	130	13.9	13.0	0.15	13.3	0.63	0.21
pancrease	28	8.3	6.0	0.18	9.2	0.69	0.40
spleen	320	4.8	4.0	0.04	4.7	0.32	0.48
uterus	63	6.8	11.0	0.70	7.8	0.38	0.52
heart	43	8.1	5.4	0.03	9.9	0.52	0.25
<i>G. punctata</i>							
muscle	4	5.6	7.3	0.04	13.7	0.80	0.21
viscera	150	8.4	69.0	0.25	15.8	1.16	30.7
<i>S. quinqueriata</i>							
muscle	21	2.1	5.9	0.03	22.6	0.66	0.26
viscera	79	11.0	36.0	-	17.4	0.68	1.80
gill	150	16.7	11.0	0.26	10.7	0.57	3.60

ももしまのりゆき・くろきただし・たかしまよしまさ・なかやまゆうすけ

(弘前大教育) 〇秋葉 文正・長尾 幸子

微量ないし痕跡元素の定性・定量分析法のうちで、非破壊分析と可能とするのは、けい光X線分析法と放射化分析法(INAA)の2つがあり、後者を生体試料に適用する場合は種々の問題点がある¹⁾にせよ、精度、感度、サンプルサイズ、所要時間(費用)、多元素同時定量の可能性などの点よりみて後者の方がすぐれている²⁾。

生体試料の微量元素分析は、重金属による環境汚染、病態生理・栄養にかかわる微量元素の役割や相互作用など医学・生化学の面からも関心が深められている。生体試料の放射化分析に関する基礎データの集積を目的とし、日本原研(東海)JRR-2~4、立教大原研TRIGA-II、各原子炉の共同利用により、人体内結石—胆石、腎石のほか、胆汁(粉末)の分析を試みた結果ととりまとめて報告する。^{3), 4)}

類似の研究では、太田・戸村の報告(日化・No.11, <1977>)があり、立教大原子炉で非破壊で測定した長寿命核種19元素はCoその他ppmレベルから, ppbレベル又は検出限界以下のものも多く、Draskovicら(J. Radioanal. Chem., 37, <1977>)は腎石その他14症例を分析し、Coなど6元素を定量した。

われわれの分析試料は、重症疾患研(黒石厚生病院外科部)ほか弘前市の病院で過去の20年間(昭和31~)にわたる外科手術で摘出したものをを用いた。胆汁(粉末)は弘前大学(医)オニ外科より提供された。胆石等は、メノウ乳鉢で粉砕したのち、減圧デシケータ中で乾燥・保存した。これらの低温灰化(プラズマ・アッリュアー)は不都合なことがわかり、乾燥粉末のまま適量を精秤し、ポリエチレン袋に2重に封入(短時間照射)、又は高純度石英アンプル封入(長時間照射)とし、短寿命核種の測定には立教炉、長寿命核種の測定は原研JRR-2、及びJRR-4の照射を利用した。標準試料はJB-1, JG-1, および原子吸光分析用標準溶液の一定量をろ紙に透過・乾燥させた、各元素の簡易標準試料を用い、分析試料と同一条件で照射を行った。

立教大学原子炉の回転料棚(RSR) #1 (図1参照) 熱中性子束 $5 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot sec$ で2分間照射、2分間冷却後、Ge(Li)検出器・4K波高分析器で5分間測定による、短寿命核種のγ線スペクトロメリーで得た、8元素の分析結果を表1. に示す。

表1. 胆道結石中、8元素の定量 (立教大原研炉) TRIGA-II, RSR #1, ($5 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot sec$) 2分照射

サンプル	元素	Na %	Al ppm	Cl ppm	Ca %	Mn ppm	Cu ppm	Br ppm	I ppm
ビリビニ系	max.	0.75 ± 0.07	26.22 ± 3.09	6322 ± 311	14.11 ± 1.38	900 ± 28	588 ± 37	375 ± 16	334 ± 6.0
	min.	0.05 ± 0.01	3.10 ± 1.49	285 ± 33	0.36 ± 0.06	20.32 ± 3.85	10.57 ± 1.07	22.62 ± 6.66	11.17 ± 1.62
	mean.	0.32	11.66	1.770	3.89	157.61	123	82.52	85.66
サンプル数(N=)		(21)	(19)	(21)	(21)	(19)	(19)	(14)	(17)
ユリストロニV系	max.	0.12 ± 0.01	25.65 ± 2.24	818 ± 61	4.31 ± 1.38	6724 ± 2818	2772 ± 2.15	23.92 ± 2.55	66.63 ± 3.05
	min.	0.02 ± 0.003	2.90 ± 0.87	159 ± 33	0.15 ± 0.02	5.92 ± 1.10	3.42 ± 0.65	18.04 ± 3.95	4.76 ± 0.57
	mean.	0.06	7.07	4.5	1.68	34.18	12.65	21.64	17.32
サンプル数(N=)		(8)	(8)	(8)	(7)	(6)	(6)	(5)	(6)

われわれは、生体内元素のうち、とくにCr, Co, Zn, Se, Hg, などに関心をもっている。

あきはふみまさ・ながおさちこ

図1 立大原子炉照射孔内の熱中性子束分布

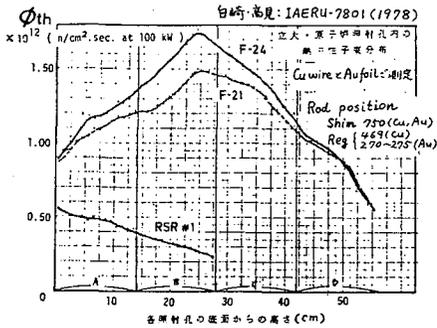
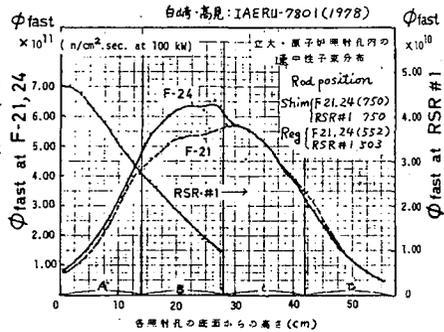


図2 立大原子炉照射孔内の速中性子束分布



るが、次に、JRR-4、S¹⁷° (5.5 × 10¹³ n/cm².sec.) で90分照射、3週間以上冷却、Ge(Li)と2K波高分析機を組み合わせ、γ線スペクトロメーターを実施(試料は4~6 × 10³秒測定)した、7元素の分析結果を表2に示す。どの元素も、その存在量にはかなりのばらつきがある。

表2. 胆直結石中、7元素の分析結果 JRR-4、S¹⁷°、90分照射 (5.5 × 10¹³ n/cm².sec.)

	Sc. ppb.	Cr. ppm.	Co. ppm.	Zn. ppm.	Se. ppm.	Hg. ppm.	Fe. ppm.
ビニル系	max. 51.16 ± 3.35 min. 3.35 ± 0.95 mean. 16.64		0.11 ± 0.03 0.05 ± 0.01 0.097	10.96 ± 1.01 0.79 ± 0.53 3.91	0.96 ± 0.11 0.31 ± 0.02 0.56	42.65 ± 3.80 4.78 ± 0.02 42.88	429.7 ± 23.3 68.8 ± 12.9 198.2
サンプル数 (N=)	(7)	(1)	(3)	(8)	(4)	(7)	(6)
ポリスチレン系	max. 9.50 ± 0.36 min. 0.10 ± 0.06 mean. 3.65 ± 1.06	9.50 ± 0.36 0.10 ± 0.06 2.53	0.04 ± 0.01 0.097	1.95 ± 0.20 0.30 ± 0.09 1.06	0.14 ± 0.02 0.079 ± 0.012 0.11	14.66 ± 1.83 1.19 ± 0.05 4.75	88.7 ± 4.5 (1)
サンプル数 (N=)	(1)	(4)	(1)	(6)	(5)	(6)	(1)
その他	max. 64.36 ± 6.59 min. 3.85 ± 1.09 mean. 22.89	4.23 ± 0.60 1.69 ± 0.31 2.96	N.D.	53.32 ± 19.84 0.36 ± 0.15 26.34	4.76 ± 0.17 0.81 ± 0.06 2.79	151.34 ± 3.81 25.50 ± 0.86 10.8	399.2 ± 36.9 351.6 ± 31.4 375.4
サンプル数 (N=)	(4)	(2)		(3)	(2)	(3)	(2)

これらの分析結果について、若干の考察一系別、男女別、元素の存在量の相関一を行った結果についてのべる。

原子炉の中性子による放射化分析では、熱中性子の(n, γ)反応生成核種の測定にさいし、(n, p), (n, α), (n, 2n) 反応などの寄与による誤差が無視できない場合がある。また逆に、速中性子反応を利用して分析の感度・精度を高めたり、(n, γ)反応だけでは測定困難な元素の測定や、2元素(特定)の同時定量も可能である。今回は、サンプル及び標準試料をそれぞれカドミウムで被覆したもの、裸のもの、2通りとし、速中性子密度の高いF-24照射孔(図2)の照射で生成した²⁸Alの測定により、Al, P 2元素の同時定量を試み、よい結果を得た(表3)。

標的核種(存在比率)	反応・生成核種	半減期	主要γ線E. (強度%)
²⁷ Al (100)	(n, γ) ²⁸ Al	2.24 m	1.7787 MeV (100)
²⁸ Si (92.23)	(n, p) *	*	*
³¹ P (100)	(n, α) *	*	*
²⁹ Si (4.67)	(n, p) ²⁹ Al	5.566 m	1.2733 MeV (100)
³⁰ Si (3.10)	(n, γ) ³¹ Si	2.62 h	1.2662 MeV (0.07)

<文献>

- 1) 秋葉・長尾: 弘大教育学部紀要, 第40号 (1978)
- 2) M. Pinta: Modern trends for trace element analysis: Ann Arbor Science Pub. Inc, New York (1978).
- 3) 秋葉・長尾: UTRCN-R-8, G-8 (1979)
- 4) 秋葉・長尾: UTRCN-R-9; UTRCN-G-9 (1980)

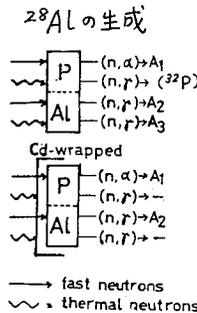


表3. Al, P(同時定量)とCaの測定結果

試料	Al ppm.	P %	Ca %
胆石 1.	9.53 ± 2.20	0.428	1.37
2.	11.51 ± 1.64	0.509	26.39
3.	8.95 ± 1.12	0.95 ± 0.11	1.32 ± 0.07
4.	14.21 ± 2.84	1.51 ± 0.31	29.89 ± 0.29
膀胱結石 1.	12.33 ± 2.13	1.07	0.07
2.	6.44 ± 0.85	0.68 ± 0.09	0.06 ± 0.001
胆汁 (尿系) 1.	44.97 ± 24.08	4.78 ± 2.56	0.29 ± 0.12
2.	30.24 ± 24.78	3.21 ± 2.63	0.50 ± 0.35
3.	70.53 ± 27.63	7.49 ± 2.93	0.46 ± 0.15
4.	63.86 ± 22.78	6.78 ± 2.43	0.34 ± 0.11

(都立神経研) ○佐藤 武雄

(東北文教養) 加藤 豊明

(序論)

生化学、医学等の分野で実験動物として頻繁に、かつ容易に使用されている“ラット”における微量元素のバックグラウンド値や分布に関する情報を得るために中性子放射化分析法を適用して検討を続けているが、本研究は、ラット乳児の成長に伴う、主として肝臓中の微量元素存在度の変化に関する実験結果とその考察について報告する。

(実験)

試料：使用したウィスター系ラットは神経研で交配繁殖させたものの他に、一部は業者より入手したものも用いた。主として初産である母親からの仔28頭を選び、エーテル麻酔後、10%ホルマリン溶液で左心室より還流脱血を行い、臓器を摘出した。臓器はそれぞれ一昼夜凍結乾燥してから乳鉢で粉末とした。各臓器及び飼料(オリエンタル酵母株) NMF-繁殖用)の粉末の約200mgを赤外分光用錠剤成型器で10mm中のペレットに成型した。各々は、アルミニウム箔につつま、既知量の口紙比較試料と共に照射カプセルに入れた。実験の精度を検討するためにNBS SRM-1571 Orchard Leavesを同型のペレットとして同時に分析した。

照射・測定：中性子照射は武蔵工大原研のトリガII型炉の中央実験管で5時間行い、10~20日の冷却後、Ge(Li)検出器を用いてγ線測定を行った。濃度決定は比較法によったが、測定にあたって、口紙比較試料は10mm中のセルロースペレットにはさんで形状を分析試料と同一にして測定した。

(結果及び考察)

図にラット乳児の成長に伴う肝臓中の微量元素の存在度の経日変化を一括して示した。同図には同時に検討されたラットの腎臓及び脳に関する結果も併記してある。図中の200日に対応する値は成長母体におけるバックグラウンド値として既に報告したものである(J. Radioanal. Chem., 53 (1979) 181)。ラットの成長に伴う各種臓器中の微量元素の存在度の変化のパターンは次のように分類できる。i) 生涯にわたって濃度がほぼ恒常的である元素、ii) 誕生直後に濃度の最大を示し、ある値に達するまで減少する元素、iii) 誕生直後が最小濃度で、ある値に達するまで増加を示す元素である。成長するに従って示される濃度の減少または増加はいずれも生後約15~22日で平衡となり以後ほぼ一定の値を示すようになる。ラット乳児の離乳が約3週間後であることを考えると、臓器中の微量元素濃度は授乳によって母乳より供給される量と密接に関連すると考えられる。ラット脳における微量元素濃度の日令変化は、ほとんどの元素に見られず生涯にわたって一定であると思われる。ラット腎臓における各元素濃度の日令変化は、Co, Rbを除いて肝臓と同様の傾向が示されている。平衡濃度を示す日令が元素によって異なるのは、母乳中の元素及び元素結合成分の濃度変化、ならびに成長に伴う臓器へのこれらの吸収、蓄積、排出メカニズムの変化によると予測できる。

さとうたけお、かとうとよあき

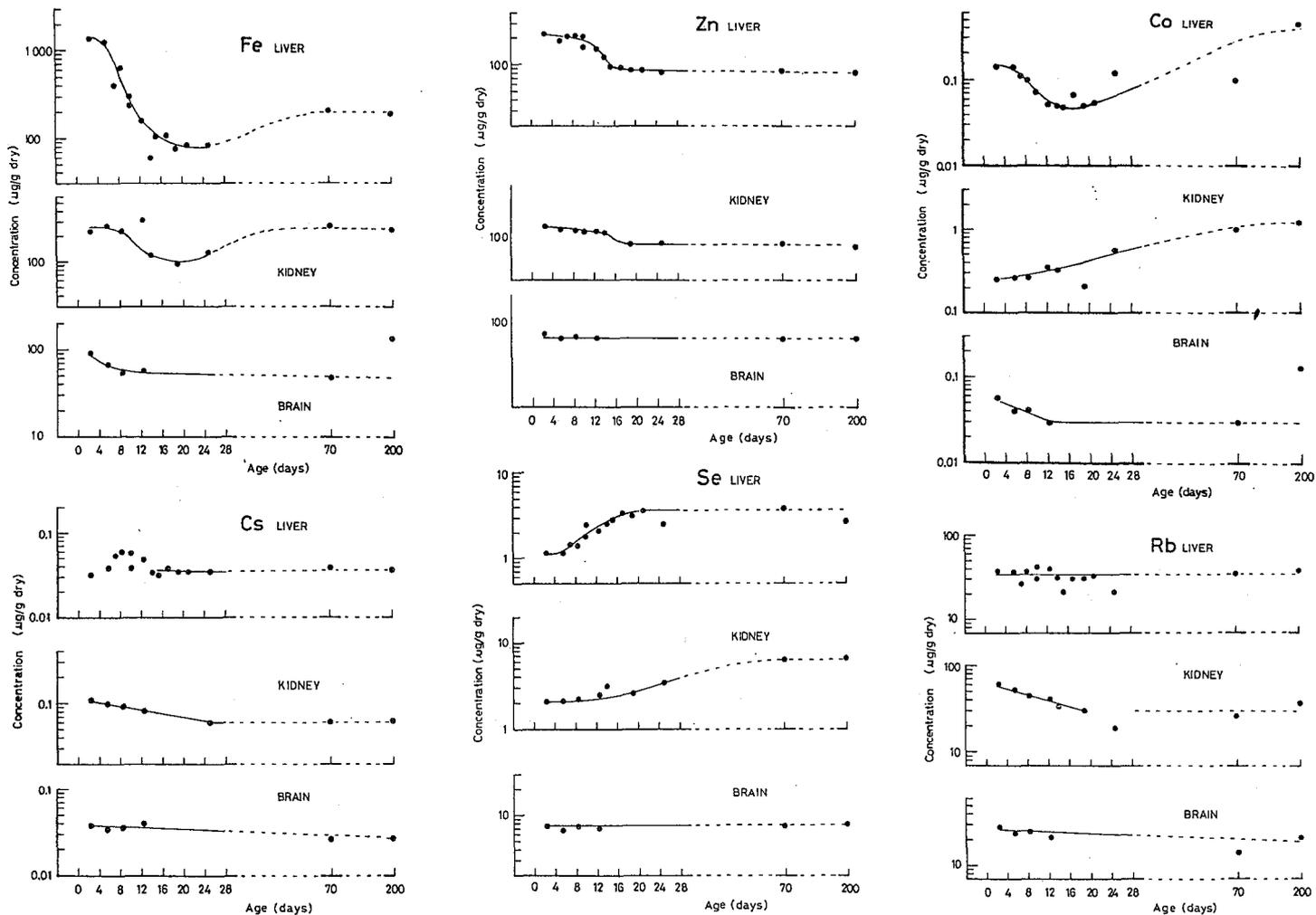


Fig. Postnatal variations of trace element levels in various organs of rats

2C18 ヒト母乳の放射化分析

(北里大学医学部放射線科)

太田顕成, 松林 隆

乳汁は乳腺から分泌される白色ないし帯黄白色の液であって、栄養学、医学、農学、及び食糧学上、重要であるために、その化学組成についてはヒト及び動物についての詳細な報告が数多くなされている。(「乳汁」堀江滋夫、日本生化学会編、「生化学ハンドブック」)

乳汁の組成は泌乳の時期、動物種、及び生理的条件によって大きく変化し、特に初乳は乳児の栄養上、タンパク質、脂質、及び無機物質が多く含まれている。

乳汁中の無機物質としては、カルシウムとリンが最も多く、その他、鉄、ナトリウム、カリウム、銅、及び亜鉛などが見出されている。

ヒト母乳の放射化分析による元素分析については、C. Bergerioux 等及び S. Chellapan 等による報告があり、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、塩素、カリウム、カルシウム、バナジウム、マンガン、臭素及びヨウ素についての分析値が示されている。

我々は、腫瘍組織の放射化分析をラットの乳癌、胃癌、膵臓癌及び肝癌について行なっている。特に乳癌については、カルシウムと乳腺機能との関連からラット乳汁の放射化分析を行なっているが、今回ヒト母乳を併せて分析する機会を得たので、その結果について報告する。

材料と方法：

ヒト母乳：ヒト母乳は白旗聡博士(大和市立病院小児科、現産業医科大学小児科)より提供していただいた。(写真 I) 母乳 5 ~ 120 ml は凍結乾燥用ガラス容器により凍結乾燥した。固形物は母乳に対して 10 ~ 15 % であった。この乾燥標品 100 ㍉をポリエチレン袋に封入して測定に用いた。

放射化分析：中性子放射化分析は、立教大学原子炉共同利用研究「腫瘍組織の放射化分析」の一環として行なったもので、立教大学原子力研究所の原子炉を利用させていただいた。先の実験において、ラットの腫瘍組織や肝、脾、及び膵臓等の各臓器及びヒト血清を用いて、F-リングで 5 分間照射、150 秒冷却、10 分間測定の条件で、イオウ、カルシウム、ナトリウム、塩素、アルミニウム、マンガン、カリウム、銅、臭素及びヨウ素の検量線を作成しているので、今回もこの方法に従った。図 1 は、臭素の検量線を示したものであるが、生体試料を用いたスパイク法による検量線は、生体組織に含まれる殆んど全ての元素が、組織重量 10 ~ 500 ㍉の範囲で、いづれも、再現性のよい、直線を与える。

結 果：

図 2 はヒト母乳を F-リング (C-21) で 5 分照射後のガンマスペクトルを示したものである。図から明らかなように、カルシウムの強いピーク (3084, 4 Ket) の他、

おおたあきしげ・まつばやしただかし

ナトリウム、塩素、マンガン、アルミニウム、カリウム、銅、マグネシウム、臭素、ヨウ素、及びイオウが検出された。表1は、分析結果を示したものである。ヒト生体組織（骨を除く）、血清及び尿などに比較してカルシウムの量が著しく高いのが特徴である。またヨウ素の量が多いのも甲状腺に次ぐもので、この事実は、実験動物（ラット）で同様であって、乳腺及び乳癌組織ではヨウ素が検出されている。

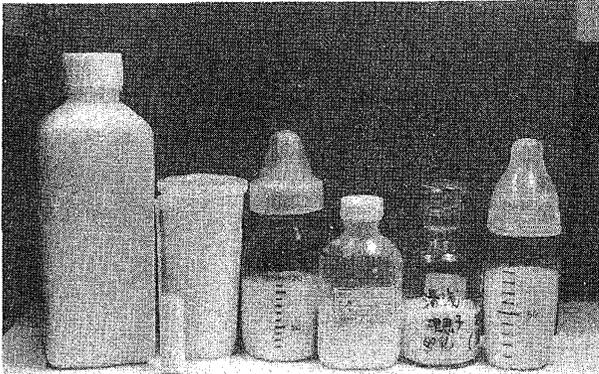


Photo. 1

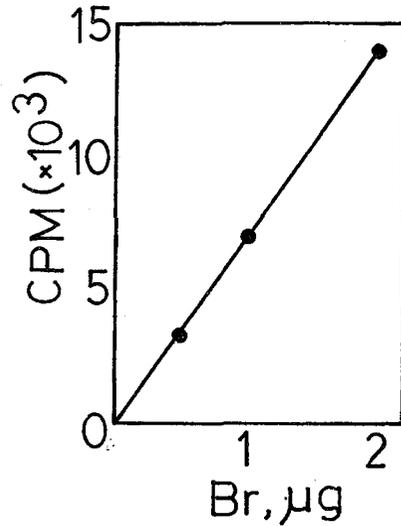


Fig. 1

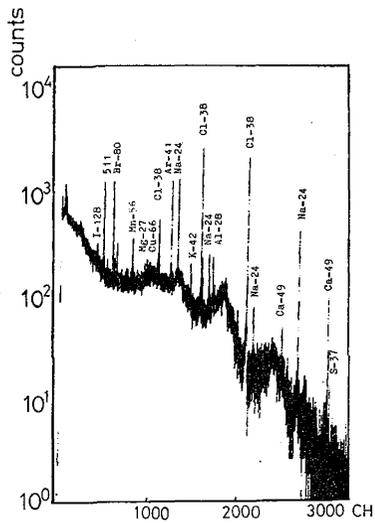


Fig. 2

Table 1

Elements	ug/100mg
Ca	360
Al	0.92
K	134
Na	103
Cu	45
Mg	43
Mn	12.4
Br	1.2
I	1.1