

(n, 2n) 反応によつて生成する¹²⁰I の酸化状態

(理研) 斎藤信房・○安部文敏

無機よう素化合物における¹²⁷I (n, γ)¹²⁹I 反応の化学効果についてはいくつかの報告¹⁻⁷⁾ (Table II参照) があるが、¹²⁷I (n, 2n)¹²⁹I 反応に関してはよう素酸カリウムについての結果が最近報告されている⁸⁾ にすぎない。われわれは先に一連の臭素酸塩について (n, γ) 反応と (n, 2n) 反応の反跳効果の比較を行つた⁹⁾ が、本報では数種の無機よう素化合物について (n, 2n) 反応の結果生成する¹²⁰I の酸化状態を調べ、これをこれまでに報告されている (n, γ) 反応のデータと比較した結果について報告する。

実験方法

照射試料— 試料としては市販の最純品を用いた。

中性子照射— 粉末状の試料約 1.5g を、理研の小サイクロトロンによつて加速されたデューテロン(約 3.4 MeV) で金網リチウムを衝撃する際¹⁰⁾に得られる速い中性子で 3 時間照射した。照射中の試料の温度は室温程度と推定される照射を終つた試料は化学分離を行つて室温に保存した。

化学分離— よう素酸カリウム及び過よう素酸ナトリウムは水約 30 ml に溶解し、またよう素酸水素カリウム及び無水よう素酸は過剰の水酸化ナトリウムを含む水約 30 ml に溶解したのち 1N 硝酸で中和し、下記の方法によつて各酸化状態にある¹²⁰I を分離した。(1) よう素化銀沈殿法— 約 3 mg のよう素カリウムを担体として加えたのち、やや過剰の硝酸銀でよう素を沈殿させる。(2) 四塩化炭素による分子状よう素の抽出法— 約 1 重量% の分子状よう素を溶解した四塩化炭素と混ぜり、低酸化状態のよう素を交換抽出する。(3) よう素酸バリウム沈殿法— 過剰の硝酸バリウム溶液を加えてよう素酸バリウムを沈殿させる。(4) 陰イオン交換法⁹⁾— 陰イオン交換樹脂に吸着させたのち過よう素酸イオン及びより素酸イオンを 0.5 N 硝酸ナトリウム溶液で溶離する。(5) 過よう素酸カリウム沈殿法— (過よう素酸ナトリウム以外の試料では過よう素酸ナトリウム約 1g を担体として加えたのち、) 過剰の硝酸カリウムを加えて過よう素酸カリウムを沈殿させる。溶解した状態で各酸化状態のよう素の間に同位体交換反応が起きないことは、試料を溶解したのち十分長い期間放置してから分離しても¹²⁰I の分布が変化しないことから確かめた。

放射能測定— ¹²⁰I (13.2d.) の放射能は短寿命核種が破壊したのち NaI シンチレーションカウンターで測定した。半減期の測定から照射後 1 週間前後における他の核種の計数への寄与は 1% 以下であることが確かめられた。測定値に必要なに応じて化学収量、計数効率の補正を施し、¹²⁰I の各酸化状態への分布を求めた。

結果と考察

一般に再結合の影響を小さくするため照射は低温で行うことが好ましいが、十分な速中性子束が得られない¹¹⁾ 比較しようとする (n, γ) 反応の実験が大部分室温程度で行われている等の理由から本報において報告する実験では照射温度の制御は行わなかつた。そのかわり、放置時間を変化させ、室温で数時間程度の放置では実験誤差程度の變化しか起こらないことを確かめた。20~30 時間放置した場合には明らかに變化が認められた。

これまでに得られた結果を Table I. に示すよう素酸カリウムについての結果は Aten 等の報告⁸⁾ とよく一致している。放置時間 0~6 時間の場合のデータを (n, γ) 反応の文献値と比較すると、5 種のよう素の化合物では、絶対値にはかなりの差が見られるが、三種の化合物の間に明らかに平行関係が認められ、(n, γ) 反応と (n, 2n) 反応に伴う反跳過程において、周囲の化学的状態が類似の効果を与えていることを示している。過よう素酸塩においては (n, 2n) 反応の方がやや低いリテンション値を示しているが、これは (n, 2n) 反応がより大きい発熱を伴うためと考えられる。

今後よう素酸等についてさらに実験を進める予定である。

Table I. Recoil effects of $^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$ reaction (this investigation).

	Distribution of ^{126}I					
	Storage 0 -6 hr.			Storage 20 - 30 hr.		
	IO_4^-	IO_3^-	I_2+I^-	IO_4^-	IO_3^-	I_2+I^-
KIO_3	< 1 %	55±1 %	45±1 %	< 1 %	58±1 %	42±1 %
$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	< 1	40±1	60±1	< 1	49±1	51±1
I_2O_5	< 1	56±1	44±1	< 1	63±1	37±1
NaIO_4	2±1	94±2	4±1	2±1	93±2	5±1

Table II. Recoil effects of $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$ reaction (investigations by earlier workers).

	Distribution of ^{128}I		
	KIO_4^-	IO_3^-	I_2+I^-
KIO_3 ²⁾	0 %	67 %	33 %
$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ²⁾	0	53	47
I_2O_5 ⁴⁾	0	69	31
KIO_4 ³⁾	4	86	10

- 1) W. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., 62, 1930(1940).
- 2) R. E. Cleary et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 4675(1952).
- 3) A. H. W. Aten Jr., et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 63(1957).
- 4) M. Vlatković and A. H. W. Aten Jr., "Chem. Effects of Nucl. Transformations", Vol. I, p. 551(1961).
- 5) S. Kaučić and M. Vlatković, Croatica Chem. Acta, 35, 305(1963).
- 6) A. H. W. Aten Jr. et al., Symposium on chem. effects associated with nucl. reactions and radioactive transformations, SM 57/31, Vienna, 1964.
- 7) 丸山, 出籠, 日化才 18 年会, 大阪, 1965.
- 8) 斎藤, 安部, 佐野, 才 8 回放射化学討論会, 大阪, 1964; N. Saito et al., Nature, 205, 688(1965).
- 9) M. L. Good et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 73(1958).

1 B 2 臭化エチルのベンゼン溶液における(n,γ)反応の化学的効果

(東北大理) 塩川寿信 佐藤敏郎 伊沢郡蔵 ○近藤健次郎 佐藤光史

1. 先にベンゼン-臭化エチル系に対する(n,2n)反応の化学的効果について報告した。しかしその内の熱領域反応においては同じ系で(n,γ)反応の場合について行ったMilmanの結果と差異が認められた。従来全有機収率のみについて一般に考察が進められてきた。しかしさらに詳細に反跳原子の挙動を明らかにするためには個々の有機フラクションの収率を追跡しなければならぬと考えられる。そこで今回は臭化エチル-ベンゼン溶液系において(n,γ)反応によって生成する反跳臭素原子の化学的挙動を特に親分子収率を中心に熱外及び熱領域反応について検討した。

2. 臭化エチル, ベンゼン, は充分精製したものを用いた。また臭素は市販特級のものを使用した。臭化エチル-ベンゼン, 及びこの系にさらに臭素を添加した溶液試料を石英カンパルに減圧封入してJRR-1により気流管を用いて準温で1分間照射した。ついで試料を常法に従って有機及び無機層に分離し, それぞれの放射能を測定し全有機収率を求めると共に有機層の一部をガスクロマトグラフィーにかけ親分子に相当するフラクションを分取しその比放射能より親分子収率を求めた。なお実験は全て遮光下で行い放射能測定はγ線計数による。

3. Milmanのベンゼン-臭化エチル系について(n,γ)反応による結果では熱領域反応及び熱外領域反応による有機収率はともに臭化エチルの濃度依存性を示し, ベンゼンが単に希釈剤としてはたらくしていることを示した。またこの場合の有機収率は反跳臭素原子とベンゼンとの熱外領域反応のみによるものであることが示された。今回の(n,γ)反応の実験では熱外領域反応にもとづく有機収率は前回討論会で報告した(n,2n)反応の場合と同様にMilmanの結果と同じくベンゼン濃度には比例関係を示したが熱領域反応にもとづく有機収率はMilmanの結果と異なりベンゼン濃度に比例しない。このことは(n,2n)反応の場合と同様の傾向を示す。これはベンゼン濃度の低い範囲での有機収率の減少は親分子収率の減少に支配されたものである。他の有機分子の収率については増加が認められた。このことはこの範囲ではベンゼンのモデレーション効果が優越することを示す。また熱領域反応による有機収率はベンゼンの濃度が0.75~0.15 M(HI:モル分率)でほぼ一定となる。これはフェニルラジカルの関与する競争反応が考えられ(1)の反応の寄与として説明される。

$$C_6H_5\cdot + C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5Br + C_6H_5\cdot \dots (1)$$

さらにベンゼンが0.75 M以上の濃度で熱領域反応にもとづく親分子収率の急激な減少が熱領域反応の有機収率の減少をもたらしつつあることが認められた。この領域では(2)の反応が支配的となるためと考えられる。一方熱外領域反応にもとづく親分子収率はベンゼン濃度に比例して減少する傾向を示した。

* M. Milman; J. P. C., 67, 537, (1963)

次リン酸塩のホットアトム化学

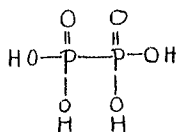
(九大理, 京大原子炉)

大橋 茂・与座 乾政 氏本 菊次郎 木曾 義之

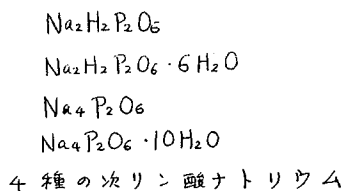
[実験目的]

演者らが行なっているリンの低級オキソ酸に関する研究の一助として、 ^{32}P ラベルした次亜リン酸塩、亜リン酸塩、ならびに P-P 結合を有するリン化合物の合成が必要である。このためには、すでに報告されているように¹⁾、オルトリン酸塩や縮合リン酸塩を出発物質として、 $^{32}\text{P}(\text{n}, \text{n})^{32}\text{P}$ 反応におけるホットアトム効果を利用することも可能であろう。また一方、P-P 結合を有する化合物自体に中性子を照射することも考えられるが、この面に関する研究報告は現在のところ見あたらない。

本研究は P-P 結合を有するもっとも単純な化合物として、次の構造式で示される次リン酸をえらび、その4種のナトリウム塩について、 $^{32}\text{P}(\text{n}, \text{n})^{32}\text{P}$ 反応にともなう P-P 結合の開裂や生成物の酸化状態をしらべ、かつ各成分を単離するための基礎資料をうるのを目的とする。



次リン酸



今回は照射試料の結晶水の有無、ならびに酸性塩と中性塩の相違が母体のリテンションにおよぼす影響や、主として次亜リン酸塩、亜リン酸塩、オルトリン酸塩の生成について報告する。

なお、リンの低級オキソ酸のイオン交換分離が困難なため、従来リンのホットアトム化学においては主としてペーパークロマトグラフ法や濾紙電気泳動法が用いられているが、最近、大橋ら²⁾によって開発されたイオン交換分離法をこの研究に適用し、良好な結果を得たのであわせて報告する。

[実験方法]

1) 試料 演者らの方法³⁾により赤リンを過酸化水素で酸化分解して、まず $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を合成する。次に pH 10 に調整した水溶液から $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を結晶させる。 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ 110°C で脱水し(計算量の減になるまで(〜2時間)、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ を得た。

2) 照射 0.31 g P に相当する上記4種のナトリウム塩をそれぞれポリエチレンカプセル

につめ、京大原子炉実験所の気送管 No3 ($4.9 \times 10^2 \pi / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) で1時間照射する。照射後た
だちにドライアイスの温度に保存する。

3) 分析 ペーパークロマトグラフ法とオートラジオグラフ法により照射生成物の定性分
析を行なった。定量法としては後に詳述するイオン交換クロマトグラフ法により各成分を
分離し、9Mカウンターおよび低バックグラウンド自動試料交換装置により放射能測定を
行なった。イオン交換分離の際の添加試料は、10 mg Pに相当する照射試料ならびに担体と
してそれぞれ1 mg Pに相当する次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、オルトリン
酸ナトリウム、ニリン酸ナトリウムを含む水溶液 100 ml を調製し、それから1 ml を分取
し使用した。

イオン交換分離の条件 (gradient elution)²⁾

カラム ; Dowex 1 x 8, 100~200 mesh, 10 ml

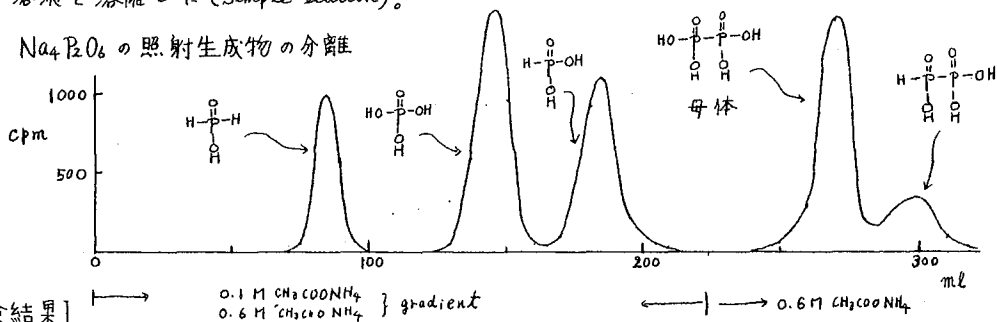
Mixing Bottle ; 0.1 M 酢酸アンモニウム, 250 ml

Reservoir ; 0.6 M 酢酸アンモニウム

流速, フラクション ; 0.5~0.6 ml/min, 5 ml

なお上記の条件で 225 ml まで溶離し、以後 0.6 M 酢酸アンモニウムおよび 2 M 酢酸アンモ
ニウム溶液で溶離した (Simple elution)。

図1 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ の照射生成物の分離



【実験結果】

次リン酸ナトリウムの中性子照射により、少なくとも8種の生成物が検出された。定量
に使用したイオン交換分離の1例を図1に示した。4種の次リン酸ナトリウムにおける母
体のリテンションはいずれも20%より小さい。結晶水の有無や酸性塩と中性塩の相違による
母体のリテンションにおよぼす影響は次の通りである。

- 1) 結晶水の有無 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$
- 2) 酸性塩と中性塩 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 > \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

また次リン酸塩のP-P結合の開裂によって生成する次亜リン酸塩、亜リン酸塩、オルト
リン酸塩の生成率はナトリウム塩の種類によりかなり変化している。特に次亜リン酸塩の
生成率は母体の結晶水の有無により著しく変化する。結晶水は有る方が小さい。

【文献】1) M. Halmann, Chem. Rev., 64, 684 (1964), 2) 大橋茂 高口克子 脇博考, 日化18年
会講演 (1965) 3) N. Yoza and S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, No. 8, 印刷中 (1965)

(日本原子力研究所) 岡本次郎

1: 反跳現象で生成したトリチウムは反跳の際非常に大きなエネルギーを受けてリチウムに存在する媒体と衝突して適当なエネルギー範囲になり有機化合物の原子である。芳香族化合物と置換反応として標識された有機化合物を与える。この同放射化学討論会では芳香族化合物-ピリジン系における反跳トリチウムの分子間分布について検討してベンゼン、トルエン、アニリン系の結果について報告したが、本報ではハロゲン化ベンゼン系の分子組成にヒリ込めしたトリチウムについて検討したので報告する。

2: ピリジニ、塩化リチウムは前報で述べた方法で、ハロゲン化ベンゼンはガスフロマトグラフで精製した。照射はLiCl 2.2001g/50ml ピリジン溶液の0.1ml, ハロゲン化ベンゼン(中-X), ピリジン(Pyrr)の積みのモル比を含有溶液を約10mlの不変管に減圧封入し、JRR-1, NO6(熱中性子束 $\sim 3 \times 10^{14} n/cm^2/sec.$)で15時間照射を行なった。照射後試料は冷却保存し逐次ガスフロマトグラフで中-X, Pyrr. に分離精製した。(但し中-Clは分離が困難である) 残りの一部はピリジン測定用として一部はH₂SO₄でピリジンを水蒸気として中-Clをエーテル層に抽出してエーテル層から中-Clをガスフロマトグラフで分離精製した。

測定はPackard社、液体シンチレーションスペクトロメーターを用いた。

3: 前報で報告したベンゼン、トルエン、アニリン-ピリジン系におけるピリジン中ヒリ込めしたトリチウムの比放射能はいろいろな場合も芳香族化合物の比放射能より小さいものには中-X-Pyrr系の場合もピリジンの比放射能が大きい。1例として中-H, Pyrr.系の結果を示すと次の如くなる。又ベンゼンなどピリジン系における芳香族化合物は濃度依存性を示し、ピリジンの原子数に比例して傾向を正す。下の中-X-Pyrr系ではその濃度依存性に関してピリジンの原子数に比例して受ける順序は中-I > 中-Cl > 中-Hである。

中-X-Pyrr.系における二成分の比放射能

モル分率		比放射能 $DPPI \times 10^5 / \mu mol$	
中-H	Pyrr.	中-H	Pyrr.
0.09	0.91	1.77	2.13
0.27	0.73	1.79	2.20
0.47	0.53	1.85	2.13
0.67	0.33	1.83	2.36
0.89	0.11	1.62	2.29

不活性気体-メタン系におけるトリチウムに存在する減速能はXe, Ar, Ne, Heの順に大きくなり、その場合の各成分の放射能の順は減少する。これは水蒸気の場合、不活性気体と同じ結果を示しているように思われる。即ちPyrr.の各組成における放射能強度は中-Hが一番小さく中-Cl, 中-Br, 中-Iの順に大きくなる。実際に得られた結果と基本検討した結果と報告する。

(理研) 柏荷田万里子

目的：セレンのホットアトム効果に関しては、既に二、三の報告があるが、何れもターゲットとして二酸化セレンの固体あるいは溶液を用いた研究が行われており、熱中性子あるいは速中性子照射により生成する放射性セレンの酸化状態として金属セレンと $\text{Se}(v)$ のフラクションについて放射能の分布を検討している。また、C. W. Stanley, T. H. Davies 等は硝酸ウラニル、過酸化ウランに中性子を照射したさいに生成した放射性セレンの $\text{Se}(v)$ と $\text{Se}(vi)$ の酸化状態について研究している。本実験では、二酸化セレン、亜セレン酸、セレン酸ナトリウム、セレン酸アンモニウム等をターゲットとして原子炉を用いて中性子を照射し、 (n, γ) 反応に伴い生成する放射性セレンの酸化状態として金属セレン(0)、 $\text{Se}(v)$ 、 $\text{Se}(vi)$ を考え、以下のような実験を行ない、酸化状態の分布^{セレン}を検討した。 (n, γ) 反応で生成する放射性核種は数種あるが、特に⁷⁶Seより生成する⁷⁵Seについて検討した。

実験：ターゲットとしては、下表に示すセレンの化合物の結晶を JRR-I で1時間、2時間、5時間、あるいは JRR-II で10分間中性子を照射した。また、セレン酸の濃縮溶液を口紙に浸したものについて中性子を照射した。照射後ターゲットは担体として金属セレン 5mg、 $\text{Se}(v)$ あるいは $\text{Se}(vi)$ 5mg を含む 0.1N HCl に溶解した。セレンの分離法としては、まず試料溶液を口紙で金属セレンのフラクションを分離し熱硝酸に溶解する。口紙は一定量をとり、10% ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え TBP による抽出分離法により $\text{Se}(v)$ と TBP 相に抽出分離し、水相に $\text{Se}(vi)$ を残す方法を用いた。各フラクションについて井戸型シンチレーションカウンターを用いて放射能を測定した。この分離のさいの 0.1N HCl 酸性度における金属セレン— $\text{Se}(v)$ — $\text{Se}(vi)$ 相互間の交換反応をしらべた結果、室温で5時間までは交換はみとめられなかった。

結果：得られた結果は下表に示す通りである。

ターゲット	原子炉	照射時間	照射後放置時間 (室温)	⁷⁵ Se の 分 配		
				金属セレン %	$\text{Se}(v)$ %	$\text{Se}(vi)$ %
SeO_2	JRR-I	2 hr	1 d	0.9	98.4	0.9
H_2SeO_3	"	"	"	1.0	98.5	0.4
H_2SeO_4 (溶液) (口紙に浸)	"	"	5 d		89.3	10.7
Na_2SeO_4	"	1 hr	1 d	1.1	7.4	91.5
Na_2SeO_4	"	5 hr	"	1.1	2.7	96.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	"	"	"	0.8	68.3	30.9
H_2SeO_3	JRR-II	10 min	2 d	5.3	91.5	3.2
Na_2SeO_4	"	"	40 d	0.1	8.0	91.9

4価のセレンの化合物を照射した場合は放射能の90%以上が4価のフラクションにみられ、6価のセレンの化合物すなわちナトリウム塩に中性子を照射した場合は、全放射能の90%以上が6価の部分にみとめられたが、アンモニウム塩では30.9%、セレン酸溶液を口紙に附着させて照射した場合は10.7%を示した。また、数種の化合物について室温における酸化状態の経時変化を調べた。4価の化合物の場合は大體影響はないが、6価の化合物においては6価の部分に放射能の増加がみとめられた。

さらに、3,5-ジアミノベンゼンによる比色定量法により微量セレンの定量を行ない、セレンの濃縮係数をしらべた。亜セレン酸にTRR-1で10分間中性子を照射した場合に生成したSe(IV)のフラクションの濃縮係数は 2.4×10^2 で、セレン酸ナトリウムに同じ条件下で中性子を照射したさいの放射性Se(IV)のフラクションの濃縮係数は 1.6×10^3 以上であった。また、セレン酸アンモニウムにTRR-1で5分間中性子を照射したさいの放射性Se(IV)のフラクションの濃縮係数は 1.2×10^4 以上であり、この実験により、比放射能の高いセレンが得られることがわかった。この方法はトレーサー製造に利用できると思われる。

(立教大原研) 松浦辰男・〇佐々木喬

目的; $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$ 形イオン交換樹脂に“流動法”を適用して, 陽イオン成分 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 及び $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ となっていると考えられる ^{51}Cr の濃縮成分を効果的に分離しようとするとき, 樹脂の粒径に対する分離収率の変化から, その照射条件に於ける ^{51}Cr の分離成分への初期収率を求めらる。

方法; 用いた樹脂は, Dowex 1 と 20~30, 30~40, 50~80, 80~100, 100~120, 120~150, 150~200 メッシュとふるい分けしたものを使用した。照射の方法は前報(日化18回年会)と同様に行い, 流速は前報の結果により, 全々 $4\text{ml}/\text{min}/10\text{ml resin}$ とした。

結果; 得られた結果の一例を右一図に示す。すでに一部を前回で報告した様に, 樹脂内での再結合が分離成分の濃度の一次反応であるという仮定を用いて, 実験した全分離収率を次式で解析した。

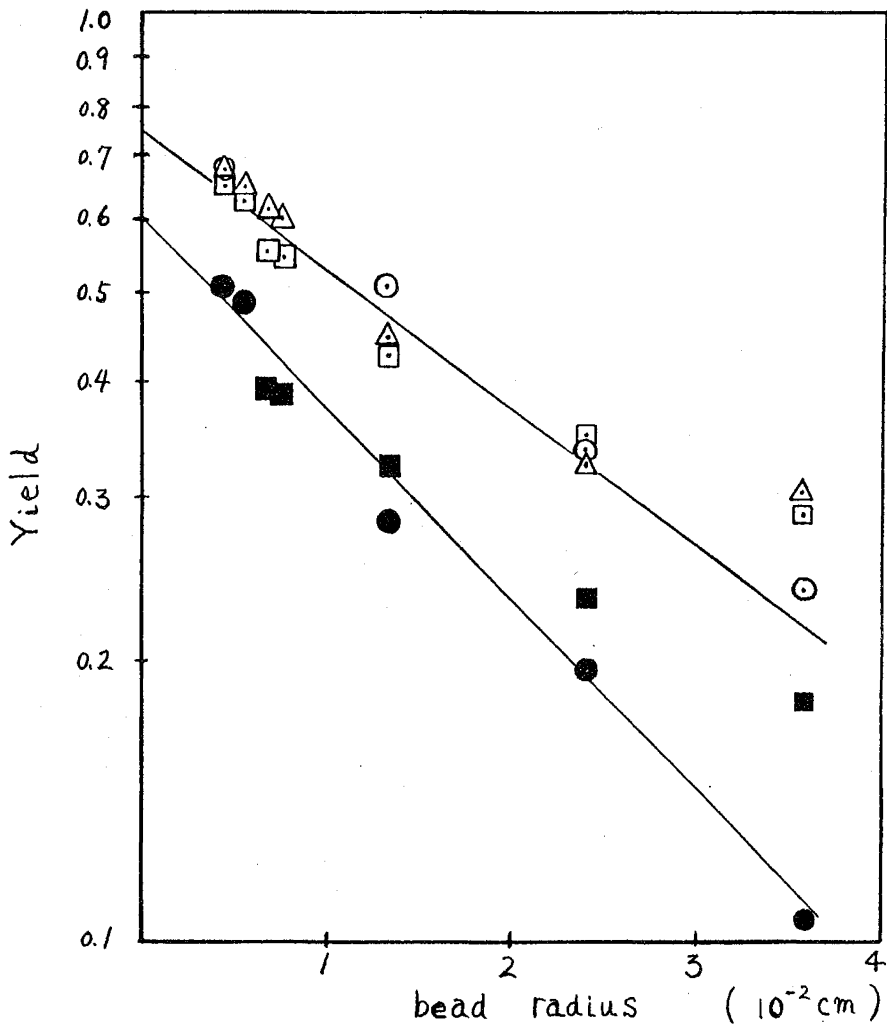
$$Y = a e^{-\frac{r_0 K}{4\mu}}$$

ここで a は初期収率, r_0 は粒径 (cm), K は再結合定数, μ は樹脂内での分離イオンの移動度である。得られた結果と最もよく合う定数として次表の様な値が得られた。

		a	K/μ (cm ⁻¹)
PH 2.0	HNO_3	0.88*	—
PH 3.0	$\text{HNO}_3, \text{HOAc}$ H_2OX	$0.75 > a > 0.60$	139 ~ 187
PH 4.0	HNO_3	0.74	270
	HOAc	0.52	194
	H_2OX	0.75	176

* cationic + $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ の値

表1 表 PH, 溶離液の種類の変化による分離成分の初期収率 a , K/μ 値



- HOAc } total Separable yield
- HNO₃ }
- △ H₂OX }
- } elutable yield
- }
- ▲ }

第1図 PH3における収率—樹脂の粒径の関係
(直線は理論式による解析値)

(立教大原研・金沢大理) 松浦辰男, ○橋本哲夫

目的: 反跳原子と効果的に分離するための“イオン交換流動法”を $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 等のコバルトの錯陰イオンに適用し, 通常のバッチ法による照射の結果と比較して本法の有効性を検討する。

方法: 精製した錯イオンを吸着させたイオン交換樹脂 Dowex 1, 120~150 mesh 又は 40~50 mesh 2cc あるいは 10cc を試料とし, TRIGA型原子炉のサーマルコラム内で流動法及びバッチ法で, また回転試料槽でバッチ法で照射した。反跳によってできたおもに Co^{57} イオンとおもわれる濃縮成分の分離は種々の pH の硝酸をもちいて, 収率及び比放射能におよぼす pH の影響をおもにしらべた。その他 NH_4^+ の添加, 樹脂の粒径の変化, ガンマ線による前処理の効果等についても検討した。なお, この実験では流動法のとときの流速はすべて 4 ml/min. (10 ml 樹脂) とし, バッチ, 流動法共に収率は樹脂 2 ml あたり 175 ml の濃縮液で洗離された放射能として計算した。比放射能を求めるとき, 全コバルト含量の測定は ^{60}Co を利用した放射化分析によった。

結果: Table 1 に示すとおりで, これから次のことがわかる。

分離収率については, 1) 流動法の方が, バッチ法よりもすでに報告した錯体の場合同様の大きい値を示した。ただし pH の高い領域および $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ の場合は差がほとんどない。2) 流動法, バッチ法ともに, 収率はほとんどの場合 pH の低下とともに増加した。とくに流動法の場合は増加が著しい。3) 同一 pH 領域で比較すると, 各錯体間の収率は $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} > \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} > \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ の順となり, これはこれらのイオンの分光化学系列と同様の傾向である。4) 照射位置による収率の差がほとんど認められなかったが, これは $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ などに見られた結果と異なる。

比放射能については, 1) いずれの照射条件の場合も比放射能における違いは殆どなかった, ただしサーマルコラムにおけるバッチ法の場合や, 小さい値が得られた。2) 比放射能は pH の減少とともに低下し, pH 2 ~ 6.5 での各錯体間の比放射能の大きさの順序は $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} \gg \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} \approx \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ の順であった。

その他, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ への NH_4^+ イオンの添加は収率に必ずしも増加がみとめられた。大きい粒度の樹脂をもちいると収率は低下した, ただし $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ の場合は大して差が生じなかった。ガンマ線の前照射はいずれの場合にも収率ならびに比放射能の低下をもたらしている。

Table 1. Separable yield and specific activity of enriched fraction for various pH of eluent and irradiation conditions. (The mesh size of resin is 120~150 mesh and the eluent used is HNO_3 , except otherwise noted.)

Resin form	Ph of eluent	Yield (%) and specific activity* ($\mu\text{c}/\text{mg}$)		
		Static method at r.s.r. (irrd. for 20 min.)	Static method at t.c. (irrd. for 2 hrs.)	Dynamic method at t.c. (irrd. for 2 hrs.)
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	6.5**	70.7	50.4	86.6
	6.5** (40~50 mesh)	43.4	36.0	55.0
	4.0	76.7	51.5	74.6
	6.5** (pre- γ , $4.5 \times 10^6 \text{r}$)		13.6	
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	6.5**	7.9, 7.6	7.3	3.8
	3.0	8.5	10.3	13.9
	2.5	16.9	10.7	47.7
	2.0	52.1	49.9	97.7, 90.2
	2.0 (40~50 mesh)	34.5	34.4	61.0
	2.0 (pre- γ , $4.4 \times 10^6 \text{r}$)		39.4	
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	3.0	6.1, 5.2, 5.3	6.8, 5.3	5.9
	2.0	7.4, 7.0	7.7, 6.0	8.6
	2.0 (40~50 mesh)	6.5, 5.9	9.6	9.9
	1.0	11.0	10.4	16.5
	"0"†	46.8	46.9	89.9
	5.3 (0.01 M NH_4NO_3)	4.9, 3.9	7.7	8.7
	5.0 (0.1 M NH_4NO_3)	7.0	12.4	17.5
	2.0 (0.01 M NH_4NO_3 + HNO_3)	5.9	5.6	11.9
	2.0 (pre- γ , $4.8 \times 10^6 \text{r}$)		6.4	

*The values of specific activity are shown in the table by square brackets.

** H_2O

† 1 N HNO_3

(東大理) 齊藤 信房 ○富永 健

目的: 演者らはさきに多数のコバルト, クロムなどの錯塩のホットアトム化学に関する研究を行いその反応の過程において種々の化学的因子の果たす役割を明らかにした¹⁾。また, ホットアトム反応は放射線化学的反応の一部と考えられるからその機構を説明するためにはこれら錯塩の放射線に対する安定性などについての系統的な知見が必要とされる。このような目的から, 種々のコバルトアンミン錯塩のガンマ線分解について既に報告を行ったが^{2, 3)} 本報ではトリスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩およびヘキサアンミンコバルト(III)錯塩などのガンマ線分解を研究しその $G(\text{Co}^{2+})$ 値に対する外圍陰イオンの効果, 結晶水や配位子の影響, 線量率の影響などについて検討を試みた。

実験方法: 放射線照射の試料として用いたのは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{pn})_3]\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ など) などのコバルト(III)錯塩である。

ガンマ線照射は理化学研究所の ^{60}Co 照射装置を用い線量率約 $1.6 \times 10^5 \text{ r/hr}$ と約 $6 \times 10^5 \text{ r/hr}$ の位置で照射を行った。上記錯塩の結晶をすべて室温, 空気存在下で照射した。照射後, 各錯塩を水溶液とし, 溶液中の Co(II) と β -ニトロ- α -ナフトラト錯体としてクロロホルム中に抽出分離し分光光度測定を行った。なお, 分離操作中のターゲット錯塩の光分解による誤差を防ぐために操作はすべて遮光して行われた。照射線量に対して $\log[1 - \text{Co(II)}/\text{Total Co}]$ をプロットしてこの曲線から各錯塩について $G(\text{Co}^{2+})$ 値を算出した。

ガンマ線照射した錯塩から上記の方法で分離される Co(II) の比率は経時変化を示すので試料の一部は室温で一定期間保存したものを溶解・分離を行って照射直後に分離される Co(II) の比率と比較した。

結果: 得られた $G(\text{Co}^{2+})$ 値と試料の外圍陰イオン, 結晶水, 配位子などの化学的因子と関係から主にガンマ線の線量率の影響について検討した。

(1) 外圍陰イオンの影響

トリスエチレンジアミンコバルト(III)錯塩のガンマ線照射による $G(\text{Co}^{2+})$ 値を外圍陰イオンの種類によって変化しその大きさは, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} < [\text{Co}(\text{en})_3](\text{NCS})_3 < [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot (3\text{H}_2\text{O}) < [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \leq [\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3 < [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の順である。これはヘキサアンミン錯塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ (および既報のニトロアンミン錯塩) において $G(\text{Co}^{2+})$ 値に対する陰イオン(X)の影響が $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{NO}_3$ の順に大きくなる傾向と一致している。²⁾

(2) 結晶水の影響

固相のホットアトム反応の際には H_2O が特異的役割を果たすことが知られている。アコアンミンコバルト(III)錯塩のガンマ線分解の場合には配位子中の H_2O の数が増加するに伴い $[Co(NH_3)_6]X_3 < [Co(NH_3)_5H_2O]X_3 < [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$ の順で $G(Co^{2+})$ 値が増大し放射線に対する安定性が減少することと既に報告した。³⁾ 本報では H_2O が配位せずに結晶水として含まれる場合の影響を研究したがその結果から之は結晶水のある $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ は無水塩 $[Co(en)_3]Cl_3$ よりも大きい $G(Co^{2+})$ 値を示し、結晶水の影響により $G(Co^{2+})$ 値が増加する場合のあることが認められた。

(3) 配位子の影響

$[Co(NH_3)_6]X_3$ と $[Co(en)_3]X_3$ と同一外圏陰イオンを含む塩について $G(Co^{2+})$ 値を比較すると一般にあまり大きな差はみとめられぬが硝酸塩 ($X=NO_3$) はエチレンジアミン錯塩の方がかなり小さい。配位子として pn (プロピレンジアミン) などを含む場合についても検討を試みた。

(4) ガンマ線の線量率の影響

ガンマ線照射の線量率は 1.6×10^5 r/hr から 6×10^5 r/hr に増加すると $G(Co^{2+})$ 値が増加するもの(たとえば $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$) と $G(Co^{2+})$ 値にはほとんど影響のないもの(たとえば $[Co(en)_3]Br_3 \cdot 3H_2O$) がある。前者では照射後 $Co(II)$ の分離される比率は放置にともなって著しく減少するが後者では経時変化はかわめてわすかである。このような逆反応による経時変化のため $G(Co^{2+})$ 値が線量率により変化するものと考えられる。

(5) 中性子照射との比較

$[Co(NH_3)_6]X_3$ 錯塩の場合と同様⁴⁾ $[Co(en)_3]X_3$ 錯塩の場合もガンマ線照射による $G(Co^{2+})$ 値と中性子照射に伴うホットアトム反応で Co^{2+} として分離される ^{60}Co の比率⁵⁾ との間には平行関係はみとめられなかった。これは Co^{2+} を生成する両者の過程がかなり異なっていることを示唆するが、ホットアトム反応を利用して ^{60}Co の濃縮を行おう目的には $G(Co^{2+})$ 値が小さく $^{60}Co^{2+}$ の抽出率の大きい塩をえらぶことが有利となる。

文 献

- 1) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1539 (1962); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 365 (1962); *ibid.* **36**, 230, 232 (1963), etc.
- 2) N. Saito and T. Tominaga : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 505 (1965).
- 3) 斎藤・富永, 日本化学会第18年会講演 1965年4月(大阪).
- 4) 斎藤・富永・佐野, 第6回日本アイソトープ会議報文集 p. 72 (1965).
- 5) N. Saito, T. Tominaga and H. Sano : *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, in press (1965).

(東大大理) ○池田長生, 奔藤健治

目的 反跳効果により金属錯塩, とくにコバルト錯塩のリガントが, 錯基外の原子によって置換される現象はすくなく知られている。しかし中心金属との置換に関しては報告がすくなく少ない。筆者らはここに $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ に中性子と照射するとき, 生成する ^{51}Cr の数パーセントが $[\text{Cr}^+(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の形で見出されることを報告した。本実験においては $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (試料 A) をターゲットとして用い, $[\text{Cr}^+(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の生成反応についてさらに検討し, また $[\text{Cr}^+(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の熱安定性を示して, その機構を考察することを目的とする。

方法 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶粉末を東大 TRIGA 型原子炉 (中性子束: $3 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で 6 時間, あるいは原研 JRR-2 原子炉 (中性子束: $1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で 5 分間照射した。照射すみの試料について, つぎの方法で $[\text{Cr}^+(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, CrO_4^{2-} および Cr^{3+} の放射化学収率を求めた。

あらかじめ 5 ml の非放射性 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 溶液, および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, K_2CrO_4 , CrCl_3 , CoCl_2 溶液を担体, あるいは保持担体として加えた水溶液 70 ml に, 照射すみのターゲット物質を溶解する。生成した ^{51}Cr の全放射能を求めるために, そのうちの 10 ml をとり, 水酸化ナトリウムと過酸化水素で処理して, 全クロムを CrO_4^{2-} の形にする。溶液を陽イオン交換樹脂に通し, コバルトを除去する。通過液を 5 ml に濃縮し, 井戸型シンチレーションカウンタで放射能を測定する (計数値: A_1 cpm)。

試料溶液の別の 50 ml に濃硝酸 80 ml を加え, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ を沈殿させる。沈殿を水に溶解し, 保持担体を加えて再沈殿を 3 回繰り返す。沈殿を水に溶解する。前述と同様に CrO_4^{2-} に酸化し, 陽イオン交換樹脂層に通して ^{60}Co を除去し, 通過液の放射能を測定する (計数値: A_2 cpm)。放射能の測定後, 溶液を 50 ml に希釈し, 波長 370 m μ における吸光度を測定する (吸光度: d_2)。一方, 最初に加えた $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 担体溶液を別に 1 ml 取り, 同様に CrO_4^{2-} の形に酸化し, 50 ml に希釈し, 吸光度を測定する (吸光度: d_1)。

試料溶液の残りの 10 ml をその陽イオン交換樹脂に通し, 通過液について前述と同様に放射能の測定を行う (計数値: A_3 cpm)。

各部分の ^{51}Cr の放射化学収率は次式により求められる。

$$\begin{aligned} [\text{Cr}^+(\text{NH}_3)_6]^{3+} \text{ 部} &: \eta = \frac{5A_2 d_1}{7A_1 d_2} \times 100 \% \\ \text{CrO}_4^{2-} \text{ 部} &: \xi = \frac{A_3}{A_1} \times 100 \% \\ \text{Cr}^{3+} \text{ 部} &: \zeta = 100 - (\eta + \xi) \% \end{aligned}$$

結果 照射済みの試料はドライアイス中に保存するときは $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学収率にかなりの長期間変化はみられず、また氷中に放置するとき、Table 1 に示すように5日ぐらいいまでは変化しないが、その後ゆるやかな上昇を示す。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ と K_2CrO_4 とは乳鉢中で機械的に混合したものの(試料B, CoとCrの原子比 2:3)についても同様の実験を行い、 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 部分の放射化学収率と比較した。単なる機械的な混合の場合にも比較的多くの $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の生成がみられる。

Table 1. Effect of storage condition

Condition	Sample A (%)	Sample B (%)
In dry ice	1.5 ± 0.2	0.6 ± 0.2
in ice for 5 d	1.4 ± 0.2	0.6 ± 0.2
" 15 d	2.2 ± 0.3	1.0 ± 0.3
" 20 d	2.3 ± 0.3	1.3 ± 0.4

試料Aにおける ^{51}Cr の化学状態の分布は Table 2 に示す通りである。これは照射直後の値であるが、 $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の放射化学収率は熱アニリングの効果が大きく、60~80°C の加熱によって、短時間内に急激に変化し、かつそのアニリング曲線は Fig. 1 に示すような異常な形を示す。一方 $\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$ 部分の放射化学収率は、この程度の温度および加熱時間ではほとんど変化を示さない。したがって $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 部分の熱アニリングにおいては、 Cr^{*3+} (annealable) $\xrightarrow{k_1}$ $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\xrightarrow{k_2}$ Cr^{*3+} の変化が一つの可能な過程と考えられる。

Table 2. Distribution of ^{51}Cr in each fraction

Fraction	Radiochemical yield (%)
$[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1.6 ± 0.2
$\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$	10.3 ± 0.3
Cr^{*3+}	88.1 ± 0.3

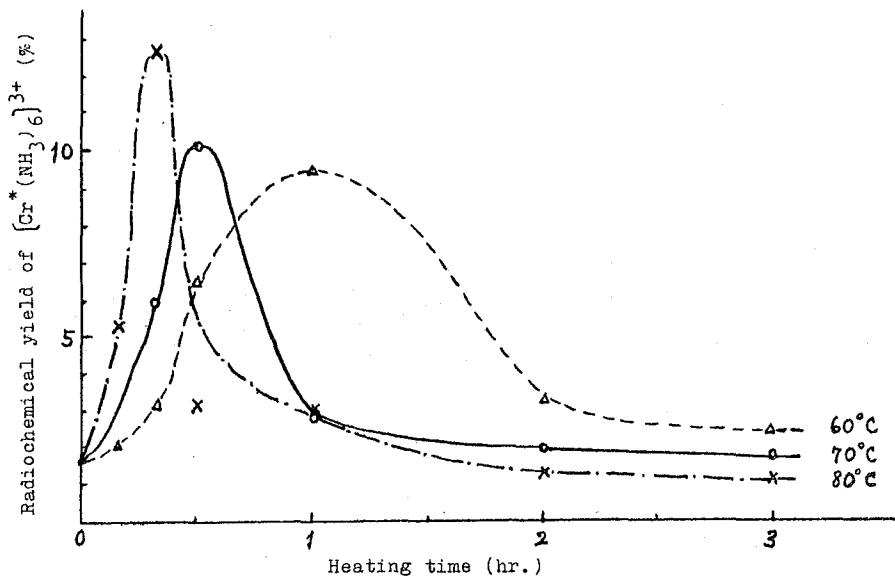


Fig. 1. Annealing curves for $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

1B10 トリス-0-フェナントロリンルテニウム(II)塩のホットアトム化学
(第1報)

(立教大理) 奥野久輝 石森達二郎 山寺秀雄 佐々木喬

○佐々木研一

目的: 錯体の光学異性体におけるホットアトム効果の研究がコバルト錯体に関してZuber¹⁾によってなされている。本報告では、光学異性体を持つトリス-0-フェナントロリンルテニウム(II)過塩素酸塩を用いて、原子炉により(n, γ)反応を行ない、放射化核種(^{103}Ru)がターゲット錯体とその対掌体ならびにその他の化学種にどのように分布するかを観測した。

実験: 照射試料となる錯体(d-,あるいはl-Ru(phen)₃(ClO₄)₂·H₂O)は塩化ルテニウムと0-フェナントロリンから合成、ヨウ化物が水から2回再結晶し、酒石酸アンチモニルカリウムで光学活性体に分割し、その過塩素酸塩を水から2回再結晶した。試料は立教大原研TRIGA-II型原子炉回転試料槽で照射し、一定期間室温に放置した後、ターゲットの対掌体担体と共にニトロベンゼンに溶解し、1M塩酸-3.5%過塩素酸ナトリウム溶液を用いてルテニウムイオン種を水相に抽出する。ニトロベンゼン相には主として錯体が残っているが、これに水とトリ-n-オクチルアミン塩酸塩四塩化炭素溶液を加えて逆抽出により錯体塩化物を水溶液として得る。この水溶液から酒石酸アンチモニルカリウム(DあるいはL)により各光学活性体に分割、保持担体を加えて分割を繰り返す。放射能測定は井戸型シンチレーションカウンターにより、 ^{103}Ru の光電ピークを含めてそれ以上の積分計数によった。

結果: 照射は中性子束 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{sec.}$ にて2時間おこない、4日、20日程度放置したもののについて、次の結果をえた。

ターゲット 錯体		d		l	
放置時間*		4日	24日	4日	21日
分布率 (%)	d 錯体	17.5	15.0	4.5	3.2
	l 錯体	4.1	2.9	16.1	
	その他の錯化合物	26.1	29.4	32.9	
	分解したルテニウム体種	45.5	45.5	38.6	41.6
	逆抽出されなかったもの**	6.7	7.2	7.9	8.0

* 放置時間4日のものと、24、21日のものとは同時に照射したのではない。

** ニトロベンゼン相から錯体塩化物水溶液を得る際にニトロベンゼン相に残留する放射性化学種。

この結果から、ターゲット錯体のリテンションはその対掌体への分布よりも明らかに大きい。対掌体への分布も無視できない量がある。Zuber の報告では、 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ については対掌体の生成は無視し得る程度で、アニーリングによって主としてターゲット錯体のリテンションが増加するという。ルテニウム錯体の場合は対掌体への分布もかなりあり、これは反跳によって攪乱されて活性化する範囲、あるいはその程度はかなり大きいのではないかと考えられる。また表に示す“その他の錯化合物”のフロンクシオンにはかなりの放射能がみとめられるが、このことはアニーリングによる、ターゲット錯体、またはその対掌体への再合成の可能性が十分あることを意味している。

-
- 2) Zuber, A., Thesis, Columbia University, New York (1954) ; USAEC Report NYO-6142 BNL

フタロシアニン系錯塩における反跳反応模型

(日本原子力研究所) 吉原 賢二

フタロシアニン銅の α 型および β 型結晶では反跳反応後の初期リテンション、およびアニーリング反応にいちじるしい差が見出されることをすでに報告した¹⁾。また今春の年会においては、初期リテンションおよびアニーリング反応の解析結果について述べた²⁾。本報告においては、その基本となる反跳現象を結晶構造との関連において考察することをこころみた。

固体中の反跳反応を考える上にはまず反跳飛程の分布をしらべることが必要である。反跳飛程の計算のためにかかりに hot range と thermal range にわけた。Hot range では反跳原子が ~ 10 eVまで減速される range を考え、thermal range では10 eV以下熱平衡に達するまでの range を考えた。

Hot rangeの計算のさいには、弾性衝突によるエネルギー損失のみを考慮した。一層の空隙率と、1衝突あたりの平均エネルギー損失率を計算し、1層あたりの平均減速率を算出した。これによって何層通過すれば初期エネルギーの何分の1になるかということが見当をつけられる。

反跳原子の運動エネルギー10 eV以下では非弾性衝突が重要になり、弾性衝突のような単純な扱いは不可能である。しかし非弾性衝突の領域では弾性衝突の場合よりもっと急激にエネルギー損失が起ることが考えられ、わずかの回数の衝突でエネルギーを失うものと見られる。エネルギーを十分失ったのちでは、周囲の原子分子との熱平衡における拡散として取扱うことが可能である。反跳原子の周囲には Harbottle らが提唱した Hot-zone が形成され、瞬間的高温状態が出現するから、この環境での拡散を考察することによって thermal range の目安がつけられる。

$^{63}\text{Cu}(n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$ 反応のさいには最高7.915 MeVの γ 線が発生し、これによる反跳エネルギーは525 eVである。同様に20 MeVの γ 線による $^{65}\text{Cu}(\gamma, n) ^{64}\text{Cu}$ 反応の場合には、反跳エネルギーの最大値は約160 keVである。Monoclinicの β 型結晶中で(n, γ)反応のさいの hot range分布を計算するとa軸方向に72Å、b軸77Å、c軸72Åとなり、ac面に平行な断面は円形になるがab面に平行な断面は、b軸方向にやや長い楕円状になるものと考えられる。(r, n)反応の場合はこれより大きい hot range分布を生じる

tetragonalの α 型結晶では格子定数や、分子配列に諸説があるが、hot rangeは β 型結晶とそれほど大きな相違はないものと考えられる。

β 型結晶では hot range に比べて、thermal rangeは相当強く方向性を示すことが考えられる。フタロシアニン銅の電子顕微鏡写真では層状構造が観察されるが、格子間原子は、

層間を低い活性化エネルギーで拡散しうる。このときの活性化エネルギーは0.02 eV以下のものと考えられる。このような低い活性化エネルギーであるから、たとえば結晶内の(002)面のような通りやすい方向に対しては異常に長いrangeを示すことが考えられる。

α 型結晶では β 型結晶とthermal rangeがかなり違う可能性がある。

β 型結晶でCu原子がアニーリングを起しやすいのは格子間原子が分子内のCu原子と交換反応を起す傾向が強いためと見られる。格子間原子の安定点などについて、もっとも交換反応に有利なものを検討した。

hot rangeの終りころまたはthermal rangeのはじめころにhot processが起り、thermal rangeにおいてはthermal processが起るものと考えられる。しかしhot rangeにおいても冷却が進んだあとにthermal processが起る可能性は存在する。これらのprocessとrangeとの関係を検討した。

- 1) K. Yoshihara, H. Ebihara, Radiochim. Acta 2, 219 (1964)
- 2) 吉原, 海老原, 日化第18年会講演(1965)

(原研, KFK) ○石森富太郎 星三千男, H.Münzel

目的：核分裂反応における fission-yield Y と分裂片一つのもつ運動エネルギー E_K^T の間に理論的に直接関係はなさそうにみえる。そこで適当な分裂の機構と仮定して両者の実験値と満足させるような関係を採り出すことを試み、核分裂機構につきいくらかでも知見を得たいと考えた。

2 荷電球モデル：

1. 実験式

$E_K^T \sim -\log Y$ 図をみてみると $m_1/m_2 = 1.0, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ および 2.0 に相当する諸点はつぎの直線に近い：

$$E_K^T = 6.52[\log Y + 25.8] \quad \dots\dots\dots (1)$$

その他の点も直線との差をとり、 $f_1(m_1/m_2)$ と補正すれば

$$E_K^T = 6.52[\log Y + 25.8] + f_1 \quad \dots\dots\dots (2) \quad \text{となる。}$$

$E_C = 2 \cdot Z' / (r+r')$ と E_K^T の関係は

$$E_C + f_2 = 1.08 E_K^T + 158.6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに Z および Z' はそれぞれ r および r' はそれぞれ両球の荷電数、半径である。 f_2 は (m_1/m_2) の関数である補正項となる。

$$(2) \text{ および } (3) \text{ 式から } E_K^T = 0.481 E_C + 3.14 \{ \log Y + 1.47 \} + f_3 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに f_3 は補正項であるが、 (m_1/m_2) が 1.5 ~ 2.0 では、極めて小さい。 f_3 をよく書いておけば、 E_C は計算可能量であるので、式(4)を用い $\log Y$ から E_K^T と知ることが出来る。

2. 理論式

極めて短い中性子照射と考えると、ある特定モードの (n, f) と (n, γ) 反応の起る数の比は $\sigma_f \cdot Y / \sigma_\gamma$ としてよく、またこの比は両反応の速度定数の比 $k_f \cdot Y / k_\gamma$ とおける。

アレニウス式と応用をきるとして

$$\sigma_f / \sigma_\gamma \cdot Y = k_f / k_\gamma \cdot Y = (a \cdot e^{-\frac{\Delta E_f}{kT}}) / (a' e^{-\frac{\Delta E_\gamma}{kT}}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$a \div a'$ とし、 $\Delta E_\gamma = 0$ と仮定して

$$\sigma_f / \sigma_\gamma \cdot Y = e^{\frac{E_f}{kT}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

σ_f / σ_γ は実験値があり $\log(\sigma_f / \sigma_\gamma) = 0.759$ とする。 ΔE_f は不明であるが、つぎのように仮定する。

$$\Delta E_f = \alpha E_C - \{ E_K^T + \nu(E_{Bn} + E_{Kn}) + E_r \} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに α は定数、 ν は蒸発する中性子数、 E_{Bn} は中性子結合エネルギー、 E_{Kn} は中性子のもつ運動エネルギー、 E_r は線状に射れ失われるエネルギーである。

(7)の仮定を(6)式にいれると

$$E_k^T = \alpha E_c + \beta \{ \log Y + 0.759 \} \quad \dots\dots\dots (8)$$

以上の議論は仮定がいくつかはいるが(8)式は(4)の実験式によく似た型となり、さらに、 $m^H/m_L = 1.0, 1.1, 1.2 \dots\dots 2.0$ の諸点に E_k^T , Y の実測値, E_c の計算値をいれ、これらによく適合する α, β を求めると、 $\alpha = 0.574$, $\beta = 7.50$ 程度の値が得られ、(4)式の係数に近い。この α, β 値を用いると(8)式に Y, E_c をいれて E_k^T を実測値から5%偏差程度で計算できる。($m^H/m_L = 1.0, 1.1$ ではもっと大きい。)

3 シールド核種への応用

(3)または(8)式を用いると測定値の少ないシールド核種に対して E_k^T (または Y)を計算し得る。両者の実測値がしられているCs-136, Rb-86につき、その精度をためした。

4. α と β の意義

2節であきらかなように α^{-1} は荷電間距離の尺度, β^{-1} は反応温度の尺度と考えられよう。(4)式の補正項 f_3 をすべて α 値の変化と仮定してみるとよく言われるように、 m^H/m_L で1.0, ~1.1; 1.1~1.5および1.5以上の三領域でそれぞれ異なる三種の分裂モードが起っているのを支持するような α 値の変化がみられる。

(東大理) ○森川尚威 大橋國雄 齋藤智雄 島村 修

目的： 中性子照射下における有機化合物の反応の研究の一環として、安息香酸のリチウム塩の反応に着目し、反跳トリチウムによる標識された安息香酸-(フェニル- ^3H)の収量および芳香核内のトリチウムの分布を検討し既に報告した。今回は反跳法により固体の有機化合物を ^3H 標識する場合、一般に行われる炭酸リチウムとの混合物を照射する方法との差異を明らかにし、さらにフェニル酢酸リチウムの中性子照射において、標識されたフェニル酢酸-(ベンジル- ^3H)の芳香核および側鎖メチレンのトリチウムの分布を決定し、ついでこれと構造の類似するリチウムベンジレートについても全く同様な反応および殆んど類似の処理により芳香核と側鎖メチレンの分布を決定し、両者の特性の比較を行い反跳トリチウムの反応を研究する。

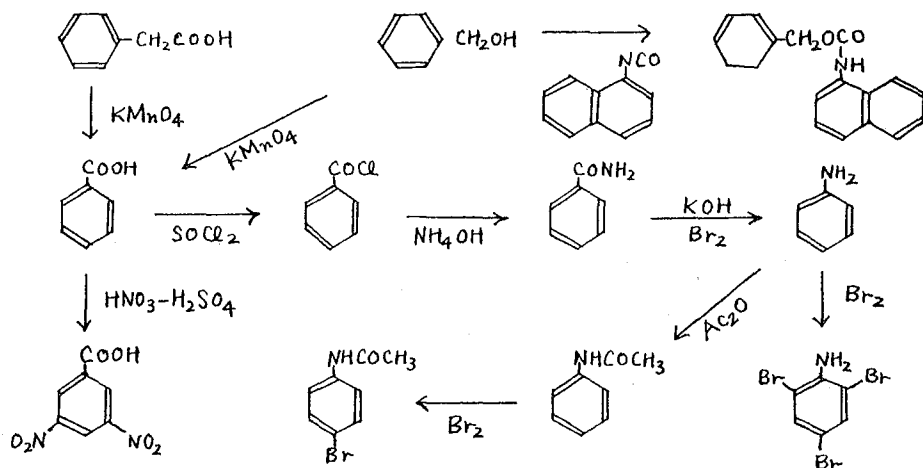
実験： 安息香酸リチウムは炭酸リチウムと僅かに過剰の安息香酸を中和させ、過剰の安息香酸を抽出除去したのち、再結晶を行って精製し、また炭酸リチウムと安息香酸との混合物についても安息香酸リチウムの場合と全く同様に当量混合物とした。またフェニル酢酸リチウムも安息香酸リチウムと同じように合成した。これらの試料はすべて酸およびリチウム塩として元素分析して純度を確認したものをを用いた。一方リチウムベンジレートはベンジルアルコールをかスクロマトグラフ法により、ほとんど純粋と認められるまで精製し、これに窒素中で全量リチウムを反応させ、濾過したのち過剰のベンジルアルコールを高真空中で除去し、固化したものを碎りて試料とした。これらほとんどは石英製のアンポルに 10^{-4} mmHgの真空下で封入し、前者はJRR-1で同一実験孔で同時に照射し、後者は別の日時によりJRR-1で 10^{16} n/cm 2 /sec.の中性子束で10時間照射した。

照射後の処理は酸のリチウム塩は水溶液とし、硫酸を加えて遊離の酸とし、エーテルで完全に抽出した。リチウムベンジレートは水で分解したのち、やはりエーテルで完全に抽出し、得られたベンジルアルコールは α -ナフテルウレタンに誘導し、結晶として精製した。すなわち、これらの出発物質に対してはその一部を放射化学的に純粋にし、比放射能を測定し、またトリチウムの分布は次図のような減衰あるいは誘導体の合成反応を行い、それぞれ化合物を放射化学的に純粋にして比放射能を測定し、その比放射能の差から分布量を決定した。なお純度を求めるためには二重希釈法も行なった。これらの各化合物の比放射能の測定には液体シンチレーション計数装置を用い、クエンチング効果および自然計数の補正を行なった。

反応による気体生成物についても安息香酸リチウムの場合についても、放射能測定器に気体比例計数管を装備したラジオカスクロマトグラフ装置を用い、カスクロマトグラム

より分離した物質を直ちに気体比例計数管により計数する方式により測定した。

図 化合物の滅成および誘導体合成の反応経路



結果： 安息香酸のリチウム塩と安息香酸と炭酸リチウムの混合物の照射に際しての差異は放射化学的収率および化学的収量に顕著に現われ、いずれもリチウム塩の場合が優れている。すなわち、放射化学的収率においてリチウム塩の方が約1.8倍、放射線分解が最も大きな因子と考えられる化学的収量においては、リチウム塩で約85%以上であり、一方混合物は約45%しか得られず、かなりの差異が認められた。またリチウム塩の放射線分解の少ないこと、放射化学的収率の多いことは、ラジオガスクロマトグラフ法においてトリチウムガスとC₂の化合物と推定される物質が僅かに検出されたにすぎなかったことから確認される。

フェニル酢酸の芳香核と側鎖メチレンのトリチウムの分布は芳香核の水素の1位置を単位とするとき、側鎖メチレンはその約1/2に近い値を示し、芳香核には安息香酸の場合と同じくほぼ均等に分布されている。

ベンジルアルコールの場合には側鎖メチレンのトリチウムの存在率がフェニル酢酸よりも僅かに多いが、芳香核内の分布は安息香酸、フェニル酢酸の場合と同様に大体均等に分布されている。また放射線分解はベンジルアルコールの方が多いと考えられる。

(九大理) の加茂睦和 高島良正 大橋茂

目的： 安価で操作維持の容易な Mössbauer スペクトル測定装置を製作し、各種の鉄化合物への適用を目的とする。本研究では特にグレアム塩—酸化鉄系のガラス状物質を試料に選ぶ、その中で酸化鉄が単にそのまゝの状態で分散しているのか、それともグレアム塩と鉄の間に化学結合をなしているか、また結合をなしているとしたらどのような様な構造を持っているのか、Mössbauer スペクトルの結果から推定するのを目的とした。

実験手法：

1) 測定装置の試作。 安価で簡易な測定装置の製作を目標にしたので、線源と試料の相対運動には回転円板方式を採用した。

相対運動速度を変化させるには、レバーを用い円板の線源に対する角度を連続的に変化させて行った。線源を回転する方法、試料を回転する方法を共に試みたが、線源を回転する方法は線源の強度が $5\text{mc}^{57}\text{Co}$ 程度では吸収が弱く正確な測定が出来ない。試料を回転する方法では、ミニクロノモーターの回転速度が、4, 6, 7.2, r.p.m. のものでは測定できるが 10 r.p.m. のものでは、円板の横ぶれのため吸収がはっきり現われなかった。

^{57}Co 線源は電着し、ア—リーングする方法と、 ^{57}Co を含む溶液を蒸発乾固しア—リーングする方法を試みたが、前者の場合により良い結果が得られた。

2) 試料の調製。 グレアム塩—酸化鉄系ガラス状物質の調製は、約 10g のグレアム塩に種々の量の酸化鉄 (Fe_2O_3 または Fe_3O_4) を P/Fe 比が 3, 5, 7, 10, 15, 20 とおきのように混合し、黒鉛るつぼに入れ、電気炉で約 1200°C 12 時間加熱溶融し、急冷して行った。尚、グレアム塩は、予め、リン酸—ナトリウムの加熱脱水によって調製したもので、鎖長約 $\frac{70}{120}$ のものを用いた。

比較対照のための試料として、 FeP , $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})(\text{PO}_3)_5$ なども帯法によって調製した。

3) Mössbauer スペクトルの測定。 各試料は微粉末とし、回転円板に固着させ、常温で測定した。14.4 KeV の γ 線の測定は自作の薄い NaI (Tl) 検出器を神戸工業製 γ 線スペクトロメーターに連結して行った。それぞれ Doppler 速度に対して、統計 5000 カウント程度測定した。その結果をスペクトルとしてグラフに書き表わし、isomer shift と quadrupole splitting の値を読みとった。それらの値はステンレス鋼の値を 0 とし基準にしている。

実験結果

試作した測定装置を用いてステンレス鋼を試料とし、Mössbauer 吸収測定を行った所、

最高約 15% の吸収を示し、半値幅 0.78 mm/sec でかなりシャープな吸収スペクトルが得られた。ステンレス鋼のように強い吸収をもつ試料に対しては、± 0.02 mm/sec の範囲内の誤差で測定が可能である。この装置を用い、グレアム塩-酸化鉄、その他リニと鉄を含む化合物について測定した結果は表の通りになる。

Fe₂O₃ - グレアム塩系

P/Fe	δ (mm/sec)	ε (mm/sec) (1/4 e ² gQ)
5	0.46	0.17
7	0.47	0.17
10	0.49	0.18
15	0.38	0.21
20	0.46	0.26

Fe₃O₄ - グレアム塩系

P/Fe	δ (mm/sec)	Fe ^{II}	
		δ (mm/sec)	ε (mm/sec)
3	0.35	1.27	1.38
5	0.37	1.62	1.58
7	0.62	1.44	1.29
10	0.44	1.49	1.49
15	0.48	1.60	1.60

	δ (mm/sec)	ε (mm/sec)
FeP	0.52	0.22
FePO ₄ ·4H ₂ O	0.43	0.15
Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ·9H ₂ O	0.49	~0
Fe ₂ (OH)(PO ₃) ₅	0.51	0
Fe ₂ O ₃	0.47	0.12
Fe ₃ O ₄	0.46 0.87	~0 ~0

考察: (NaPO₃)_n - Fe₂O₃ 系試料では δ の値は大體一定で、酸化鉄そのものの δ 値 0.47 mm/sec に近いので、鉄-リニ酸塩間に新しい結合が生じたかどうかは判らな。しかし ε の値は酸化鉄の場合より大きくなり、鉄核の周りの電場勾配の増大を示している。しかもその値は P/Fe 値が大きくなるに従って増大する傾向にある。(NaPO₃)_n-Fe₃O₄ 系試料は空气中で調製すると Fe₃O₄ 中の二価鉄はみな酸化され (NaPO₃)_n-Fe₂O₃ 系試料と全く同様のスペクトルを示すので窒素気流中で調製した。そのようにして作った試料のスペクトルには明らかに 0.5 mm/sec 附近にある三価の鉄のピークと、大きく分裂した二価の鉄のピークの両方がみられる。しかしこの場合には鉄が二価鉄と三価鉄のピークに分れて現れるため、それぞれの吸収強度が低く、測定誤差も大きくなるので P/Fe 比に対する ε の変化が規則的ではない。しかし、すでに行われている Fe₃O₄ の結果によれば Fe₃O₄ 中の三価鉄は δ = 0.46 (mm/sec)、二価鉄は δ = 0.87 (mm/sec)、ε = ~0 であるから、リニ酸塩ガラス中の鉄は単なる Fe₃O₄ の分散でなく、リニ酸塩と結合していることを意味している。典型的なイオニ性二価の二価鉄の δ 値は 0.4 mm/sec で、このガラス状物質中の鉄の結合もそれに近いのでイオニ性であることがわかる。また含まれている鉄の量に対して、吸収強度が弱いことは、その結合が弱いことを示している。このような弱い吸収は鉄と酸素の結合からなる化合物にしばしばみられる。P/Fe 比の変化に伴う ε の変化はグレアム塩中に酸化鉄が入り込んで、新しい結合を作る時、塩の鎖の切断が起り鎖長の違ったものが出来ている差と考える。長鎖長の分子はもつた系のような構造をとり、鉄核の周りの電場勾配に影響を及ぼすものと推測される。

(東大理) ○ 富永 健・大江 洋一・斎藤 信房

(お茶水大理) 佐野 博敏

目的: Mössbauer 効果, すなわち原子核によるガンマ線の無反跳共鳴吸収は, その応用によって種々の化合物の原子価状態, 構造, 化学結合の性質などに関する知見が得られる。ため最近化学の分野において注目を集めている。 著者らは既に鉄化合物の放射線分解および光分解による化学変化¹⁾ はらびに鉄ピリジン錯体における置換基の影響²⁾ と Mössbauer 効果を用いて研究しその結果を報告したが, 本報ではグラファイトと塩化オ=鉄, およびグラファイトと塩化オ=鉄・塩化アルミニウムのつくる分子化合物中の鉄の原子価状態を明らかにするためその Mössbauer スペクトルの研究を行った。

グラファイトは炭素原子のつくる平面の層間に種々の物質をとり入れて層間化合物(分子化合物)を生成することが知られている。 塩化オ=鉄とグラファイトの化合物 $C_n FeCl_3$ は上下のグラファイト層の π 電子が $FeCl_3$ の方に流れこむ (electron transfer) ことにより生成するといわれ $C_n^+ \cdot Cl^- \cdot FeCl_2 \cdot 3FeCl_3$ なる式があげられているがこの鉄について Mössbauer スペクトルを測定すれば鉄の核外電子の密度が推定できるはずである。 また, $AlCl_3$ は単独では層間化合物をつくらぬが $FeCl_3$ が共存すればそれを acceptor として $C_n^+ \cdot Cl^- \cdot FeCl_2 \cdot 3AlCl_3$ なる化合物を生成するといわれている。 これについても Mössbauer 効果の観測によって鉄の原子価状態が明らかになるものと期待される。

実験方法: (1) グラファイト化合物の合成および分析³⁻⁵⁾

a. グラファイト・塩化オ=鉄化合物。 天然グラファイト約 1g, 無水 $FeCl_3$ 約 3g とコック付のパイロック管中で $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mmHg に減圧した後密封し蓄気炉で $230^\circ C$ に保ちながら 4 時間加熱すると生成する。 熱い 1M HCl で処理して未反応の $FeCl_3$ を完全に除去し乾燥する。 鉄を重量分析し, 塩素を放射能分析し定量した結果 $Fe : Cl = 1 : 2.96$ となりこの化合物は $C_{17} FeCl_3$ の組成と有する。

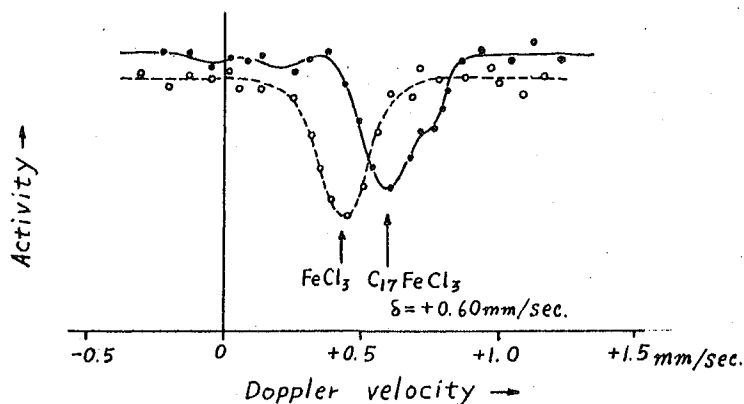
b. グラファイト・塩化鉄・塩化アルミニウム化合物。 グラファイト 3g, 無水 $FeCl_3$ 0.3g, 無水 $AlCl_3$ 1g. を用いて上記と全く同様の方法により合成した。 分析結果によると $Fe : Al : Cl = 1 : 3.09 : 12.2$ でありこの化合物の組成は $C_{226} \cdot FeCl_3 \cdot 3AlCl_3$ である。

(2) Mössbauer スペクトルの測定。

鉄の Mössbauer スペクトルの測定には ^{57}Fe ($^{57}Co \xrightarrow{EC} ^{57}Fe$) の α -励起状態から基底状態への遷移エネルギー 14.4 KeV の γ 線が用いられる。 線源には ^{57}Co を Cu 板に電着し水素気流中で約 $800^\circ C$ において長時間拡散したものを上記のグラファイト化合物粉末と吸収体として室温で測定した。 Mössbauer スペクトルは線検出器に固定した吸収体に

対して線源に駆動装置（同期電動機に連結した無段変速器、電磁クラッチ、齒車機構を変速し油圧で動力を伝達）で一定の Doppler 速度をあたえ、γ線の吸収を速度の函数として測定することにより得られる。

結果： $C_{17}FeCl_3$ および無水の $FeCl_3$ の Mössbauer スペクトルを図に示す。



$C_{17}FeCl_3$ は異性体シフト (isomer shift) $\delta = +0.60 \text{ mm/sec.}$ の一本の吸収線を示すがこの値は無水 $FeCl_3$ の異性体シフトに比べていくらか大きい。これは、グラファイト中の鉄は $FeCl_3$ にかかり近い原子価状態にあるが $FeCl_3$ の上下のグラファイト層から Fe^{3+} の d 軌道へいくらか電子が流れこみそのための d 電子の s 電子に対するしゃへい効果が増し鉄原子核上の全電子密度は減少して異性体シフト δ が増加していると考えれば説明できる。従ってこの Mössbauer スペクトルの測定結果はグラファイトから $FeCl_3$ への electron transfer により $FeCl_3$ ・グラファイト化合物が生成するとする従来の考え方と矛盾しない。

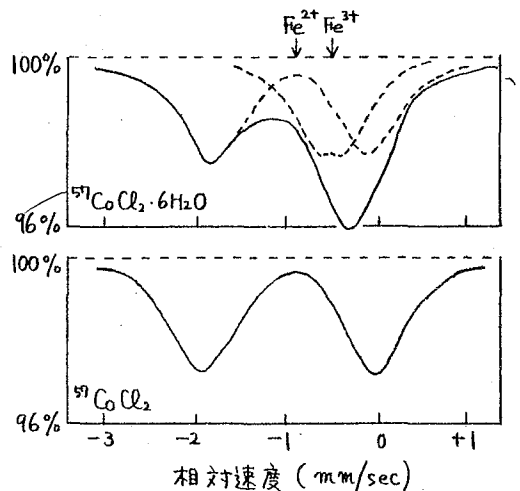
文 献

- 1) N. Saito, H. Sano, T. Tominaga and F. Ambe: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 681 (1965).
- 2) 佐野・富永・竹田・荒谷・斎藤, 第14回錯塩化学討論会, 1964年11月(福岡).
- 3) W. Rudorff and H. Schulz: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **245**, 121 (1940).
- 4) R. C. Croft: *J. Appl. Chem.*, **2**, 557 (1952).
- 5) M. L. Dzurus and G. R. Hennig: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1051 (1957).

(お茶の水大理) 佐野博敏・荒谷美智 大矢とし江

目的: いわゆるメスバウアー効果として知られる核γ線共鳴吸収スペクトルの観測は一般に核の第一励起準位におけるその核種の化学的状態を直接知るのに有効であり、従来のホットアトム化学の研究における間接的な方法では得られない知見をあたえたと考えられる。たとえば、 ^{57}Co はEC崩壊により ^{57}Fe の第一励起準位に達し、さらにγ線を放出して ^{57}Fe の第一励起準位になり、ついで14.4 KeVのγ線を放出し基底 ^{57}Fe 核になる。この14.4 KeVのγ線は核γ線共鳴吸収スペクトルの観測に利用できるので、 ^{57}Co からのEC崩壊および崩壊(ならびに内部転換電子放出とオーゴエ効果)のいわゆるホットアトム過程をしらべることができる。すでにこの目的のために二酸化コバルト(II)¹⁾、トリアセチルアセトンコバルト(III)²⁾、マイクロペンタジエニルコバルト(III)塩³⁾について、生成する鉄の酸化状態が報告され、いずれもFe(II)およびFe(III)の存在が知られている。われわれは、さらにこのほかのコバルト(II)化合物について研究をすすめた。

方法: 通常のメスバウアー効果測定の場合は、一定の線源に対して種々異なる化学的状態の吸収体を試料とするが、いまの場合は一定の吸収体としてステンレススチール箔を用い、線源として ^{57}Co でラベルしたものを試料とした。線源からは、14.4 KeVのγ線のほかに、 ^{57}Fe の第一励起準位から第一励起準位へ移るときに124 KeVのγ線も放出されているが、これを適当な厚さのNaIでとりのぞき、14.4 KeVを能率よくとり出し、線源と吸収体における ^{57}Co の化学的状態のちがひによる核の準位の差に相当するエネルギーをドップラー効果、すなわち両者間の巨視的な定速相対運動による運動エネルギーというかたちであたえ、速度スキャンによってγ線のエネルギーに対する共鳴吸収のスペクトルを観測する。このようにして得られたスペクトル線の位置および形状から線源の化学的状態が推定できる。標準線源として ^{57}Co を銅箔に電着、拡散したものをを用い、このときの吸収の位置を0 (mm/sec)とし、他の線源における吸収の位置δ (mm/sec)を異性体シフトという。分裂がある場合にはその中点をδとし、分裂の間隔2εを四極子分裂という。



結果： ^{57}Co でラベルされたニュー酸コバルト(II) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を線源とした場合、スペクトルは2E、 δ とも大きい値を示した。この値はニュー酸オキニウムに相当する値であり、 $^{57}\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 内で生成する ^{57}Fe はほとんど Fe(II) の状態であることがわかる。このことは従来のニュー酸コバルト(III)錯化合物のホットアトム効果⁴⁾や放射線分解⁵⁾において、リテンシヨンの値の大きいことや $G(\text{Co}^{2+})$ の大きいことと関連して、ニュー酸イオンが金属イオンに対して還元的作用することと一致している。またニュー酸オキニウムの放射線分解や光分解におけるメスバウアースペクトルの研究⁶⁾において、ニュー酸オキニウムの生成がみられたことや、トリスオキニウム鉄(II)錯塩の $G(\text{Fe}^{2+})$ が大きいこと⁷⁾とも一致している。これに対し、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ でラベルしたものは、 $^{57}\text{Fe(II)}$ と $^{57}\text{Fe(III)}$ の混在したものに相当するスペクトルが得られた(図参照)。この場合は従来の他の研究者による報告と同様ホットアトム過程においてすくなくとも2価と3価の ^{57}Fe の生成がみとめられる。これは金属イオンの周囲に存在する水分子や塩素イオンからの電子の移動が容易ではなく、 ^{57}Fe 核の第一励起準位の寿命の程度($\sim 10^{-11}$ sec)の間には ^{57}Fe の一部は3価の状態にあるものと考えられる。これに反し、 CoCl_2 無水物では $^{57}\text{Fe(II)}$ のみ生成していることがスペクトルにより示された(図参照)。このことは金属イオンの周囲に水分子がなくなったことにより、塩素イオンからの電子の移動が容易になることを意味する。また2Eが $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ におけるよりもや大きくなっていることは、水分子の双極子が Fe^{2+} の周囲に配向し、 Fe^{2+} の非対称な一個のd電子による電荷のかたよりを小さくするかにではあるが緩和している作用が水分子の除去によって消失するものと考えられる。 $^{57}\text{CoCl}_2$ 無水物では $^{57}\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合と同様に、 10^{-11} secの間に、すでにホットアトム過程ではじめに生じた ^{57}Fe の3価の状態(またはそれ以上の酸化状態)は陰イオンにより還元されたものと推測できる。

文献

- 1) G.K. Wertheim, Phys. Rev., 124, 764 (1961)
- 2) G.K. Wertheim, W.R. Kingston, R.H. Herber, J. Phys. Chem., 31, 687 (1962)
- 3) G.K. Wertheim, R.H. Herber, J. Phys. Chem., 35, 2106 (1963)
- 4) 齊藤, 佐野, 富永, Chem. and Ind., 1964, 1622
- 5) 佐野, 松原, 齊藤, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 333 (1965)
- 6) 佐野, 富永, 安部, 齊藤, 第8回放射化学討論会(1964年4月, 東京)
- 7) 佐野, 袋井, 日本化学会第17年会(1964年4月, 東京)

(原子力事業) 下島 光, 兵頭宏通, 松島容義

原子炉でつくられる放射性核種によるメスバウアー効果の研究の手始めとして、従来もっともよく知られている鉄化合物のメスバウアー効果の測定を行なった。256チャンネルタイムアナライザーを主体とする測定装置を組立て、その性能を調べ、標準的な鉄化合物についてメスバウアースペクトルをとって、従来得られている結果とどの真が一致し、どの真が一致しないかを調べるのを本研究の目的とした。

鉄化合物試料としては、ステンレススチール薄板、 Fe^{2+} 塩、 Fe^{3+} 塩、 $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ 塩、 $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ 塩、およびフェロセンをえらんだ。¹⁾

線源は ^{57}Co (ステンレスバックিং) を使い、Fig. 1 に示すように、40c/s 正弦波でラウド・スピーカーで動かし、14.4 keV の γ 線を NaI(Tl) (2吋厚) シンチレーションカウンターあるいはプロポーションナルカウンターで検出し、TMC 256チャンネルタイムアナライザーでメスバウアー吸収曲線を測定した。プロポーションナルカウンターは、計数効率が小さい欠点があるが、分解能がよく、かつ高いエネルギーの γ 線のバックグラウンドが小さい利点がある。

得られたメスバウアー吸収スペクトルの一例を Fig. 2 に示す。(1) 式で示めされる異性体シフト δ から、いろいろな化学結合状態における試料中の Fe の原子価と4s電子の遷移の程度を決め、四重極分裂の大きさを花めらる。

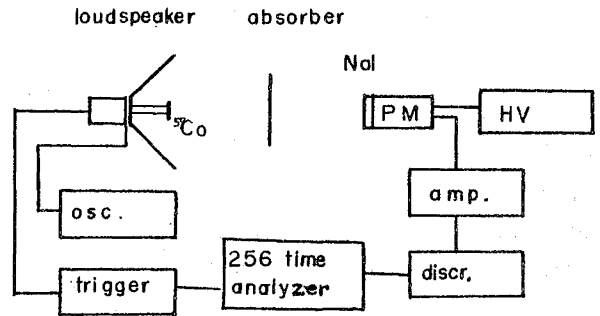


Fig. 1

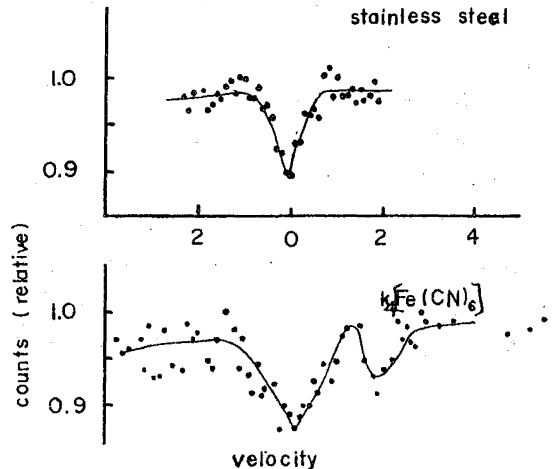


Fig. 2

$$\delta = E_a^0 - E_s^0 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 [\langle R_e \rangle^2 - \langle R_g \rangle^2] [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_g(0)|^2] \quad (1)$$

- 1). L. M. Epstein J. Chem. Phys. 36 2731 ('62)
 2). L. R. Walker, et al Phys. Rev. Letter 6 98 ('61)

(東大教養) 松浦二郎, 栗村芳実

目的: 昨年の本討論会でトリポリリン酸ナトリウム塩 ($Na_3P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, 及び $Na_5P_5O_{15}$) の ^{60}Co γ 線による分解について報告した。大気中トリポリリン酸 (P) 酸塩の分解に関する放射線化学収率はかなり大きく, G値では ≈ 20 と推定されたが, 同じ塩の希薄水溶液における分解に関する放射線効果は, 定性的結果では非常に小さいことが知れた。このためオルトリン酸塩, ピロリン酸塩, トリポリリン酸塩の希薄溶液中における放射線分解及び同位体 (^{32}P) 交換の効果を検討した。

実験: リン酸一水素ナトリウム塩の加熱により ^{32}P を含むピロリン酸ナトリウム 10 水塩と, 同様にトリポリリン酸ナトリウム 6 水塩のラベル化合物を調製^{*1}した。ただしこの放射能は mCi/mol 程度にした。縮合リン酸イオン種の分離は, 陰イオン交換樹脂による溶離クロマトグラフィーにより, 各分離フラクションのリン酸含有量は, モリブデン青による比色, ^{32}P 含量は液浸型 GM 計数器により測定した。

結果: 希薄溶液における縮合リン酸, オルトリン酸の交換反応はラベルしたリン酸イオン種の放射能の変化から求められるが, 溶液状態では縮合リン酸の加水解離が起り易く交換反応の速度, 交換限度を定めることは容易でない。pH があまり低くないアルカリ側では, 縮合リン酸の加水解離はわずかであるが, 同位体交換反応も同様にならずかであるため, 正確な効果についての知識をうるには, 慎重を要することが知れた。さらに外部からの放射線が, 同位体交換反応を誘起する効果の決定には, 微妙な検討が必要であることがわかった。従って現在までにえられた結果としては, 10^6 r (レントゲン)/ml の γ 線線量のオーダーで, 試みされたリン酸塩濃度比の範囲では 10^{-3} / 日以上の ^{32}P の交換を検出していない。ただしこれは常温における希薄溶液, 固相混合物について観察されたものである。われわれの研究結果が現在では, 数値で明示できる段階に達していないが, リン酸の縮合, 解離がラジカルな中間体を経て反応が行われる可能性が少いといえる。この結果は, リン酸の ^{32}P ホットアトム効果の場合と対称的であって, ホットアトム効果における熱的, 振動励起過程の重要性を間接的に支持するものである。すなわち, オルトリン酸, ピロリン酸, トリポリリン酸の固相, 希薄溶液相における放射線分解効果は一般に非常に小さく, イオン化放射線により生成するイオン, ラジカルな中間体は再結合などにより失われ, 解離, 縮合, 同位体交換などの化学的な変化は起りにくいことが指摘される。

*1 O. T. Quimby: J. Phys. Chem. 58, 603 ~ 618

(阪大理) ○福島昭三 飯沢克幸 久米三四郎

前おき：この研究では $R^{141}(p, n) Nd^{141}$ と $R^{141}(p, 2n) Nd^{140}$ の競合が $(p, 2n)$ 反応の *threshold energy* E_{th} 付近ではどうなるかを詳細に測定し、統計論的取扱いでその反応機構についての知見を得るのが最終目的である。また、この議論にとって基本的に重要な、 $R^{141}(p, 2n)$ 反応の E_{th} 値に関しては今までの文献に報告がないので、先ずこれを放射化学的に直接測定することを試みた。従来、核反応の発熱量 (Q -value) の直接測定法は、もっぱら放出粒子のスペクトル解析に基づくため、放出粒子が二ヶ以上になると解析が困難で、例えば $2n$ -放出反応の Q を実測した例は殆どない。我々は *Cyclotron* よりの *proton beam* を *magnetic analyzer* を通して非常に明確なエネルギー値を持った *beam* として取出し、これで標的物質を照射し、生じた放射性核種を定量分析して、いわゆる励起函数を詳細に測定し、これより、 $(p, 2n)$ 反応の E_{th} の値や (p, n) 、 $(p, 2n)$ 反応の競合を議論する。

実験：東大原子核研究所の *F-H cyclotron* 及び *beam analyzer* を用いた。*analyzer* の磁場は *proton* 共鳴法により測定し、磁場と E_p との関係は Pb^{210} の α 線 (5.303 MeV) を用いて校正してある。その *proton beam* のエネルギー中は約 0.2% 程度と推定される。尚上記 E_p の校正を確かめる意味で $Cu^{63}(p, 2n) Zn^{62}$ 反応の E_{th} を同様の方法で測定した。この反応の E_{th} は非常に精密な値が知られているからである ($E_{th} = 13.522 \pm 0.014$ MeV 実験室系)。

$R^{141} + P$ 反応については、アルミ箔上に R_2O_3 微粉を薄膜状 (約 $2mg/cm^2$) に電着したものを *target* とした。生じた $Nd^{140, 141}$ は Pb^{19} 等の混入をさけるため H_2BO_3 及び NaF *hold-back carrier* を用いてシュ-酸塩として補集し、 Nd^{141} (2.4 年, E.C.) については NaI *scint. spectrometer* によって Pb の α 線を測定して壊変曲線の解析をし、 Nd^{140} (3.3 d, E.C.) $\rightarrow R^{140}$ (3.4 m β^+) は主として低 *background* GM 計数装置で R^{140} の β^+ を測定し、その壊変曲線の解析より、それぞれの定量を行った。 Nd^{140}/Nd^{141} の比は上記 Nd^{141} 定量操作を Nd^{140} と Nd^{141} が同程度存在する試料について行うことにより測定出来る。

比較のため測定した $Cu^{63}(p, 2n) Zn^{62}$ 反応のためには市販 Cu 箔 (約 $9mg/cm^2$) を *target* とした。生じる Zn^{62} (9.3 年, β^+) $\rightarrow Cu^{62}$ (9.8 m, β^+) は共存する Zn^{65} (38 m, β^+) の減衰を待った後、アニオン交換樹脂-塩酸系で Cu 及び Co 等より単離し、更に再び生じた娘の Cu^{62} を単離し、 NaI *scint. spectrometer* で半減期 9.8 min の成分を測定して定量した。

それぞれの収率よりそれぞれの相対的励起函数を計算した。尚、実測断面積は、各 *target* 厚みの中での E_p の幅がりと、反応断面積のエネルギー変化を考慮して補正した。

結果と考察：Fig. 1 及び 2 に Cu^{63} 及び R^{141} の $(p, 2n)$ 反応の E_{th} 付近の σ_{2n} 対 E_p の

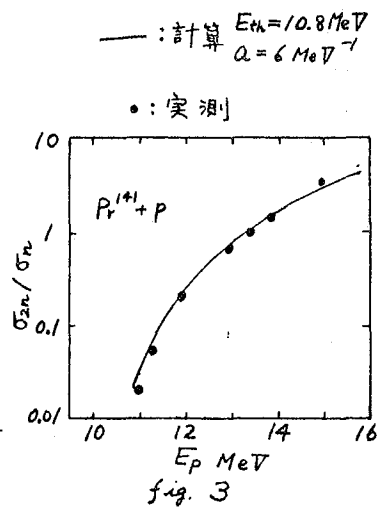
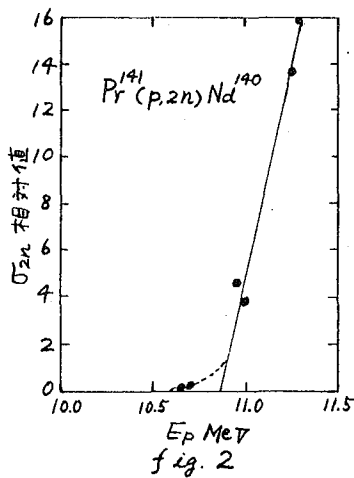
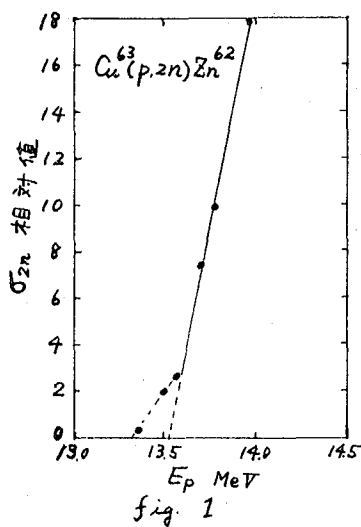
リニアプロットを示す。共に最低エネルギー部分で勾配の非常にゆるやかな部分が認められる。単純な統計論的計算によればこの附近は一直線となるべきであり、この実測値のずれは、はなはだ暗示に富んでいる。

第一の可能性は γ 線放出反応が、2 γ 目の n 放出反応と競合していることを示すものである。これを統計論的に計算するためには二三の大きな仮定を設ける必要があり、その具体的内容については紙面の都合上省略する。

第二の可能性は2 γ の n が結合状態を保ちつゝ、放出されること、すなわちいわゆる *dineutron* の存在を示すものである。これは非常に興味ある想像であるがこの議論を展開するには更に多くの実験事実が必要である。

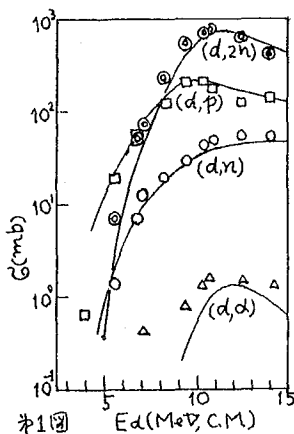
Fig 3 には測定された全エネルギー領域について $P^{141} + P$ 反応の σ_{2n}/σ_n の実測値と統計論による計算値とを示した。level density parameter a として約 6 MeV^{-1} 等の非常に小さい値を与えると両者は良好な一致を示す。

最後に $P^{141}(p, 2n)Nd^{140}$ 反応の E_{th} としては $10.6 < E_{th} < 10.9$ (MeV、実験室系) の値を得た。



(阪大理・京大理・東北大金研・京大工研) ○音在清輝 久米三四郎
 小山睦夫 三辻利一 西朋太 藤原一郎

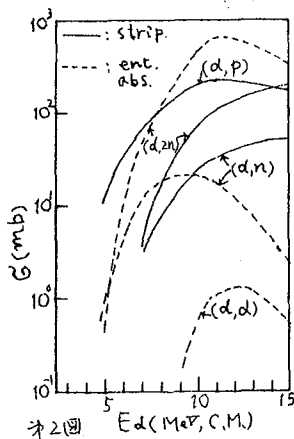
目的: 重陽子と原子核との相互作用ではストリップング過程が重要な役割を演ずることはよく知られているが、この過程と全吸収過程との相対的貢献に関しては定量的な知識が未だえられていない。この知識をうる目的で $C_e^{142} + d$ 反応の励起関数を放射化法によって 14.2 MeV の重陽子エネルギーまで測定し、第1図の奥のような結果をえたことについてはさきに本討論会で報告した。今回はこの実験結果の解析について報告する。



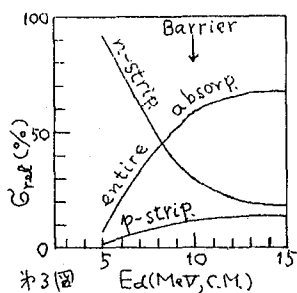
第1図

解析: まず複合核模型に基づく統計論と比較することによって (d,2n) と (d,d) 反応は複合核過程でも大体説明できようだが、(d,p) 反応については全面的に、(d,n) 反応については高エネルギー部で共に複合核過程では説明できないことを知った。この難題はストリップング過程に帰すべきものとして Peaslee 理論に当てはめたところ、適当なパラメータの組合せによって充分適合させることはできるが、その同じパラメータの組によつては、主として全吸収過程で進むと思われる (d,2n) 反応はごく一部しか説明できないことがわかつた。これは Peaslee 理論が全吸収過程を過小評価していることを示している。そこで新しく

“全吸収パラメータ” ρ を導入し全吸収過程の貢献を増すことによりこの理論を修正することを試みた。すなわち重陽子中の一つの核子が核表面にあるとき相手核子が核表面から ρ の距離内にあれば相手核子は核から逃せず核に吸収され、したがつてストリップング過程とならず



第2図



第3図

に全吸収過程となると仮定した。この修正理論は第1図の線で示したように $r_0 = 1.6 \text{ fm}$, $\rho = 2.2 \text{ fm}$, $\xi_n = \xi_p = 1.0$, $\alpha = 5 \text{ MeV}^{-1}$ というパラメータの組で実験値とのよい一致を示した。

結果: この解析が正しいとして各反応別にストリップングと全吸収の両過程の貢献を図示すれば第2図のようになり、全体としての n-ストリップング、p-ストリップングおよび全吸収の三過程の貢献を % で示すと第3図のようになる。

目的：および核化学の立場は核および核構成機構の本質を極め、それらの間の反応を究明するにあり。筆者の研究によれば、この種の問題の根底は実は、量子力学を中心とする従来の諸論の限界外である。殊に核力、β崩壊については核子結合に關する湯川理論は根本的背理であつて、修正の余地がない。従つて核化学が、かゝる理論を手掛かりにして細論を目論むことは到底不可能であることを知らねばならない。

筆者はかねてより、根本論として化学的(固弁証法的)潛態論を提唱し、物質構成並に変遷に關する諸分野を、この立場より論じて来たが、今回は元素毎に安定同位体と各種環変を起す不安定同位体を論じ、理論と實際の一致を考察しようとする。

本研究の要旨：核構成の立場よりすれば、元素毎に同位体的分類を行うことのみが必しも有意義ではない。例えば酸素を質量数に応じて¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O, ¹⁹O, ²⁰O, ²¹Oとすれば、これは核構成上における中性子数の影響問題の考察に帰着する。筆者の理論によれば、各核は主対角線上に、その構成因子たる陽子、中性子を夫々代表する小行列を排列する固弁証法的行列で代表せられる。主対角線上の小行列のみ表示すれば、酸素では次記の如くなる：

$$^{16}\text{O} : [p, \alpha, \alpha, \alpha, p], \quad ^{17}\text{O} : [p, n, \alpha, \alpha, \alpha, p], \quad ^{18}\text{O} : [\alpha, \alpha, \alpha, \alpha],$$

$$^{19}\text{O} : [\alpha, \alpha, n, \alpha, \alpha], \quad ^{20}\text{O} : [\alpha, \alpha, N(r), \alpha, \alpha], \quad ^{21}\text{O} : [\alpha, N(r), \alpha, \alpha, n, \alpha],$$

但しαはFig.Iに示した⁴He核の行列であり、N(r); r=1, 2, 3...はFig.IIに示す反平行中性子対の行列、

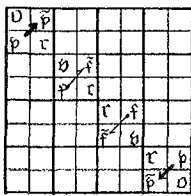


Fig. I

n, pは中性子、陽子のそれである。且中性子及び陽子が夫々固有の16行16列の固弁証法的行列で代表せられることは云うまでもない。Fig.IIIは其等の略式表示である。かくして各種核のスピン、磁気モーメントを論ずれば實際値とよい一致を示す。

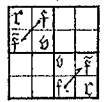


Fig. II

一般に原子番号偶なる元素の最安定同位体核は

$$[\alpha, \alpha, \dots, \alpha, N(1), \alpha, N(2), \alpha, \dots, \alpha, N(r), \alpha, \dots, \alpha] \quad (1)$$

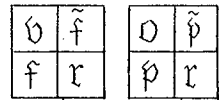


Fig. III

の型であるべく、同様に原子番号奇なる元素においては

$$[p, N(1), \alpha, \dots, \alpha, N(2), \alpha, N(3), \alpha, \dots, \alpha, N(s), \alpha, \dots, \alpha] \quad (2)$$

の型である筈のことが云える。少数の例外を除けば各元素における同位体存在比(%)はこれを裏書きし、例外もその理由が発見出来る。又大きな核程、r及びsが大きくなることも理論上当然の要求であり、原子番号偶の元素の最安定同位体が着数増大方向に相次ぐ奇の元素のそれよりも存在比が原則的に大なる可きことも理解できる。

さてこの核表示によれば、(1), (2)型的安定範圍を超える多中性子核がβ崩壊を、同範圍以下の寡中性子核が電子捕獲を起すことは

$$\begin{bmatrix} \alpha & r \\ f & \alpha \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha & \alpha \\ \alpha & \alpha \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \alpha & r \\ \alpha & \alpha \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha & \alpha \\ \alpha & \alpha \end{bmatrix}$$

なる核分解反応すなわ

り、 $n + \nu \rightleftharpoons p + e^-$ なる反応の可逆平衡に基いて当然であることが分る。こゝに $\begin{bmatrix} \bar{\nu} & \bar{e} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ 及び $\begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ は夫々中性子、中性微子、陽子及び電子を代表する行列を主対角線上の小行列の並列で略式に示したものである。因みに電子、中性微子を代表する16行16列の図弁証法的行列をFig. IVに示しておく。之に反し、 β^+ 崩壊が $p \rightarrow n + e^+ + \nu$ の如き過程と解釋するのは全く不当であることを示さねばならない。元来、 β^+ 崩壊は人工核過程において1.02MeV若しくは電子の質量の2倍以上のエネルギーを要求すると云われるが、これは β^+ 崩壊なる過程が、

Fig. V 実は $\begin{bmatrix} \bar{\nu} & \bar{e} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \bar{\nu} & \bar{e} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ なる反応によることを意味する。反応式中左辺最初の項なる $\begin{bmatrix} \bar{\nu} & \bar{e} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ は中性中間子の1種として筆者がかねてその存在予報をしたものであるが、或は $\begin{bmatrix} \bar{\nu} & \bar{e} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ 又は $2 \begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ と記す方が適当であろう。後者は中性電子 \bar{e} の2個を意味する。而して、中性電子も又筆者が存在予報を行ったものである。又反応式の最後の項 $\begin{bmatrix} \bar{e} & \bar{\nu} \\ \bar{p} & \bar{n} \end{bmatrix}$ はFig. Vに示す陽電子の代表行列を更に略式に表現したものである。陽電子は不安定であるから上記の反応は実際には右辺に向つて一方的に進行するのが通常であろう。

次に α 崩壊の問題である。大きな核例えば ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 及び ^{208}Pb 等においてもスピン $I=0$ 且磁気モーメントを持たないにせられることは、此等が何れも(1)型の核構造を有するからである云々。此で大きな核が自然に α 放出を行わないで、 α 崩壊を起すことは重要な事実であり、この構造様式の有力なる支持とも云ふよう。参考のため、 ^{238}U 核を代表する図弁証法的行列として目下推定し得る形のものFig. VIに示しておく。

上記によつて察知し得る如く、筆者の理論の1特色は行列がすべて潜態自然のさ中であつて自閉的に出現するものを代表するものであるから、換言すれば存在が環境と独立でないことをも表現する。この事は崩壊現象が確率的である事実の裏面にあつて、極めて重要である。

結果：筆者の理論中、核に関する見解が、多くの裏で実験的事実とよく一致することを確かめ得た。殊に核問題が化学的考察に基礎付けられることを見た。

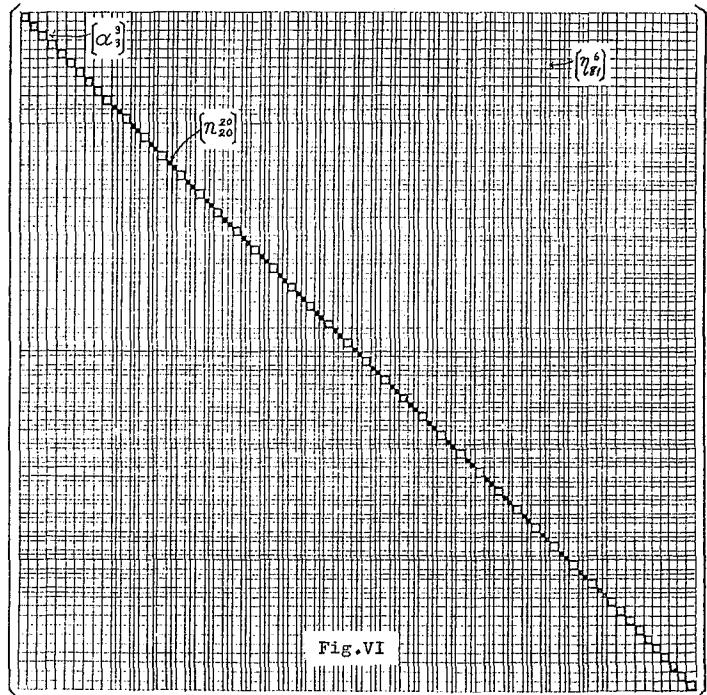


Fig. VI

U (n th, f) 反応における ^{126}Sb の核分裂収率

(日本原子力研究所) ○物井 澄子, 鈴木 敏夫

熱中性子核分裂反応において、質量数 110~130 では、鎖列中で最も生成の確率の高い原子番号、すなわち Z_p の実測値の報告例がすくない。この領域の核種として ^{126}Sb (親核種の ^{126}Sn が半減期 10^5 年で、しゃへいされた核種に等しい取り扱いができる) を選び、その独立収率の測定により、質量数 126 の鎖列での Z_p 値を求めて理論値との比較を試みた。また、 Sb が 51 番元素であるために、プロトン数が Z_p 値に影響するか否かを調べるといふ点でも興味がある。ここでは ^{235}U と ^{238}U の熱中性子核分裂について、 ^{126}Sb の独立収率を求めするために次の実験をおこなった。

ターゲットは精製した U_3O_8 (^{235}U の存在比: 0.678%) 及び $^{233}\text{U}_3\text{O}_8$ を用いた。照射は原研の JRR-2 で 130 時間おこなった。熱中性子束は Co モニターをターゲットと共に照射して求めた。また速中性子の寄与を差し引く目的で、1 mm の Cd 箔で包んだターゲットも、モニターと共に照射した。

照射したターゲットから硫化物沈澱法と、陰イオン交換法とを組合せて^{1), 2)} Sb を分離した。すなわち、溶解したターゲットに Sb(III) の担体と、 Sn , Zr などの保持担体と硝酸を加えて Sb_2S_3 を沈澱させ、これを NaOH に溶解して CuS 沈澱でスカベンジをし、再び酸性にして沈澱させた Sb_2S_3 を約 3 N-HCl に溶かして、 Te(IV) を加えて SO_2 で Te 金属を析出させた。こうして得た Sb 部分にはまだ Ru と Mo が含まれており、それらは陰イオン交換樹脂を用いて除去した。 NaBrO_3 と濃 HCl で試料と樹脂を処理してから試料を樹脂に吸着させ、濃 HCl , 0.1 N-HCl, 1.1 N- HNO_3 の順で流して Ru と Mo を溶離した。 Sb は NaOH で溶離し、約 2 N-HCl 溶液として Fe 金属を加え、 Sb 金属を析出させてこれを γ 線測定用の試料とした。この試料は、分離直後から 3 ヶ月後まで γ 線スペクトルの測定をしたが、 Sb の同位体以外の核種に帰せられる γ 線は認められなかった。

^{126}Sb の定量は、 γ 線スペクトルの測定によっておこなおうと試みた。測定は $3'' \times 3'' \text{NaI}$ (Tl) クリスタル及び $5'' \times 4''$ 井戸型 NaI (Tl) クリスタルと 256 チャンネル波高分析器、それに Li ドリフト型 Ge 検出器と 1024 チャンネル波高分析器を用いておこなった。 $3'' \times 3'' \text{NaI}$ (Tl) クリスタルについては β - γ 同時計数法で絶対測定をしたいくつかの核種を用い、 Ge 検出器については IAEA 製の標準線源を用いて、 γ 線エネルギーと計数効率の関係を測定した。この計数効率を用いて、 ^{126}Sb に同定される γ 線の強度を求めた。

試料中には、 ^{126}Sb (12.5 日) の他に、 ^{127}Sb (3.7 日)、 ^{124}Sb (60 日) 及び ^{125}Sb (2.7 年) が含まれており、 ^{126}Sb は最も存在比の高いときでも全体の約 3% の放射能強度しかない。Nuclear Data Sheet には ^{126}Sb の γ 線として、0.415 (100), 0.665 (100), 0.695 (100) MeV

(カッコ内は分岐率)が記載されているが、これらのエネルギーの部分には上記の4核種の γ 線が含まれているので、その崩壊を追って4成分に分解して、 ^{126}Sb による γ 線の強度を求めた。これらの他に、12.5日の半減期を示す0.82, 0.86, 0.99, 1.1, 1.4, 1.7 MeVの γ 線と、1.4, 1.8, 2.5, 2.8, 3.2 MeVのサムピークが認められた。これらのことから明らかなようにこれまで報告³⁾された ^{126}Sb の崩壊図式はかなり不確定なものと考えられるが、ここでは一応 Nuclear Data Sheet の分岐率の値を用いて、 ^{126}Sb の絶対測定をおこなうこととした。

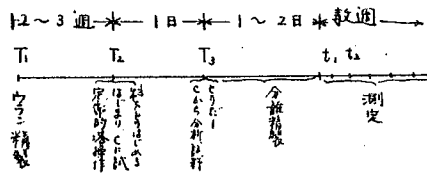
その結果、 ^{235}U 及び ^{233}U の熱中性子核分裂における ^{126}Sb の収率はそれぞれ $5 \times 10^{-4}\%$ と $10^{-3}\%$ であった。核分裂生成物の ^{126}Sn から、あるいは ^{126}Te の(n, p)反応により、純粋で無担体の ^{126}Sb を製造して、その崩壊数と γ 線強度との関係を求めれば、データは更に改善される。また19分の半減期を持つ $^{126\text{m}}\text{Sb}$ は、Nuclear Data Sheetでは99%が核異性体転移とされているが、この点を確かめ、もしその β 崩壊の比率が無視できないならば、 $^{126\text{m}}\text{Sb}$ の核分裂収率をも測定する必要があるだろう。これらは将来の問題として採りあげる予定である。

- 1) W. J. Maeck : Radiochemistry of Antimony.
- 2) K. A. Kraus, F. Nelson : A/CONE/8/P/837 (1955).
- 3) B. J. Dropesky, C. J. Orth : Bull. Am. Phys. Soc. 8, 377, U13 (1963)

(原研) ○石森富太郎, 上野 馨, 木村 幹, 吾勝永子, 小林義成, 吾勝常熟,
小野麗子, 星三子男, 落羽美枝

1 結論 J A E R I 再処理試験装置がこのほど完成し, その試運転が非照射天然ウラン硝酸溶液を用いて行われた。ここでは150Kg ウラン以上のウランの精製がほぼ40時間程度で行われ, また処女運転であるので装置の放射能汚染は無視される。本運転では多量の核分裂生成物の集まるべきオパールカラムより出て来る水溶液にはウラン-238の核トリアム-234のほかウラン-238の自発核分裂生成物が集まる。こゝに着目し標題の研究を行い, その半減期ならびに含量分布を測定した。

2 放射化学的測定結果による半減期の算出ならびに含量分布の考察 図1に概念図で示したような工程が再処理プラントで行われる。精製されたウラン原液がA中に入れられ, Bでウラニウム核分裂生成物が分離され, 水槽に集められ分析用に試料を採取される。



T₂において, ある核分裂生成物の増変数は次式で示される。

$$\frac{d}{(1-e^{-\lambda(t_2-t_1)})} = y\lambda_0 N_0 + y_{th} \cdot N_{induced} \quad \dots(1)$$

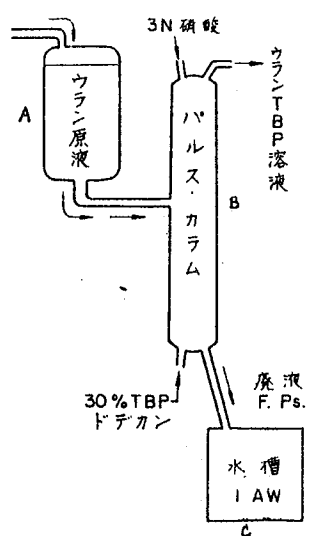


図1

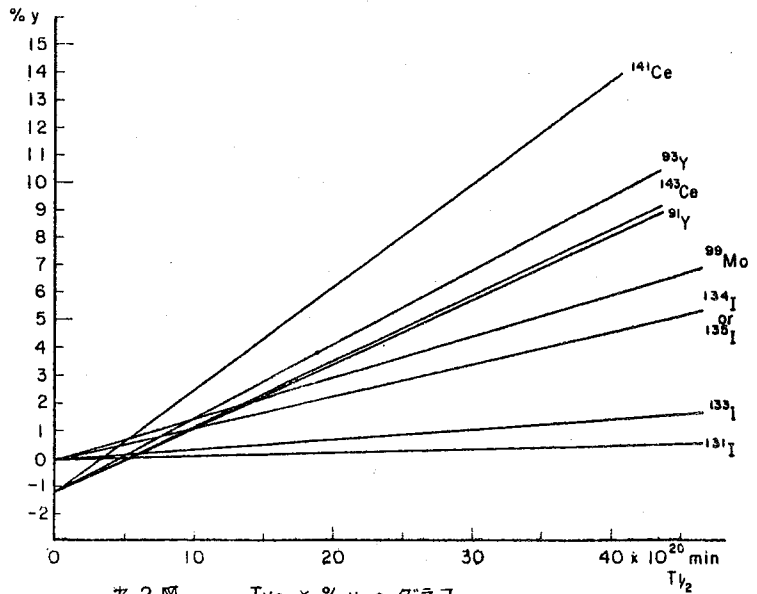


図2 T_{1/2} と %y のグラフ

こゝに、 y はウラン-238の自発核分裂における分裂生成物の質量収率。

y_{th} はウラン-235の (λ_{th}, f) における分裂生成物の質量収率

λ_0 はウラン-238自発核分裂の壊変定数

λ は当該分裂生成物の壊変定数

N_0 はA中におけるウラン-238の原子数

$N_{induced}$ は $\lambda_0 N_0 / \text{Time unit}$ の自発核分裂のうち (α, λ) 反応で誘起されるウラン-235の熱中性子分裂数

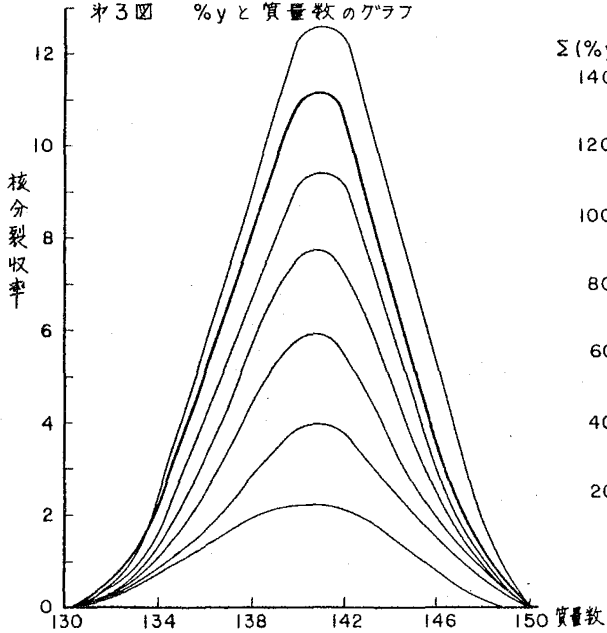
プランAは極めて能率のわるいAHR型サブクリティカルアセンブリとみなせる。(したがって $(N_{induced} / \lambda_0 N_0)$ を実験諸条件から高速炉物理研究室で実験計算してもらった。したがってこの比は以後定数 γ と考へてよい。

A: 自発核分裂の半減期の算出 (1)式中 λ_0 を $T_0 \lambda_0 = 0.693$ を用い T_2 に置きかえ

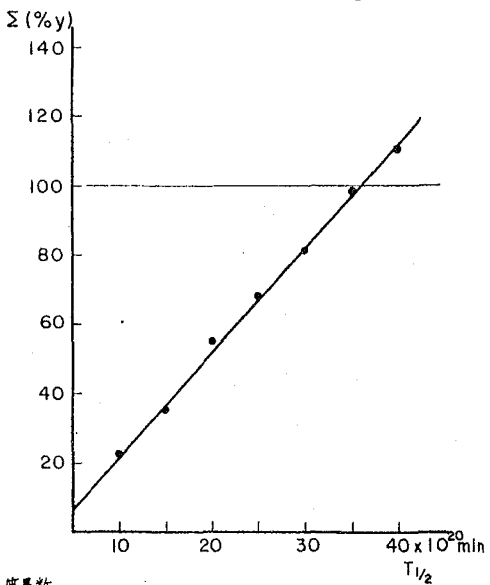
$$\frac{\lambda T}{(1 - e^{-\lambda(T_2 - T_1)})} = 0.693 N_0 \{ \gamma + y_{th} r \} \quad \dots \dots \dots (2)$$

となる。(2)式で $\lambda, T_1, T_2, N_0, y_{th}$ および γ は既知または測定可能な量であり、その値とその2.に述べるように同位体希釈、絶対化、復元などを組合せた放射化学分析により求めると、(2)式は T, y 平面で核種毎に一本の直線となつて示される。(才2図) さらにP.K. Kurodaのモリブデン-99, ヨウ素-131, 3, 4などの実験結果は才2図において、それぞれ原点を通る直線となる。才2図の各直線と一定の T 値で切つたときの y 値と質量数(軽分裂体の y 値に対しては \sqrt{A} を用い、相手の重分裂体の y 値とする) $-y$ 値平面にプロットしなおすと才3図に示すようにいわゆる質量収率曲線的な曲線が得られる。この曲線でかこまれる面積は才2図からも明らかのように T 値を大きくとるほど大きくなるが、

才3図 %yと質量数のグラフ

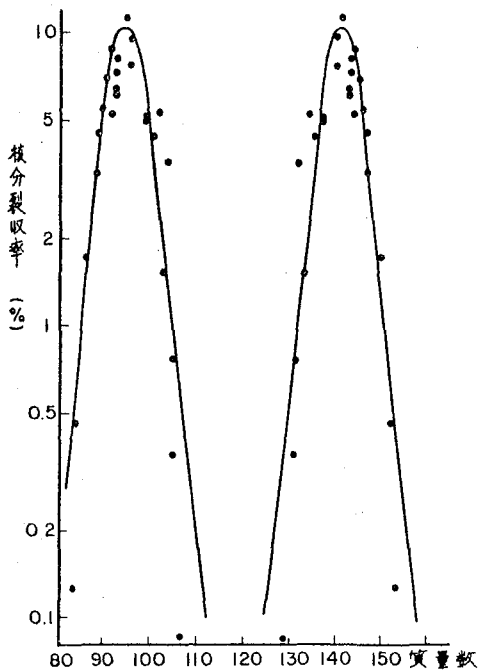


才4図 $\Sigma(\%y)$ と $T_{1/2}$ のグラフ

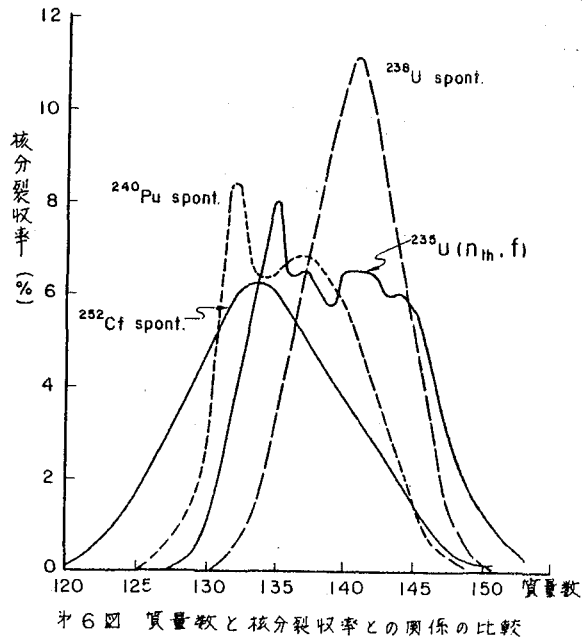


η の定義で明らかになように重(もしくは軽)分裂片について真の質量収率曲線の面積は 1.00 (% η ならば 100) であるべきである。したがって第4図に示したように $\Sigma \eta \sim T$ 面で $\Sigma \eta = 1.00$ を通る点があるのは当然である。本抄録執筆時、誤差計算が手でないので正確なことは言えませんが、ウラン-238の自発核分裂半減期は 35×10^{20} 分で恐らく標準偏差は $\pm(20 \sim 30)$ となる。この値は Segre の値 44×10^{20} 分よりせいぜいが実験の困難さを考えれば極めて良い一致をいえる。また $T = 35 \times 10^{20}$ 分をこの場合の質量収率曲線も定まるのは当然であり、これを片対数表として軽重両ピーク全域にわたり、相互に "mirror point" を補ったものを第5図に示す。この図では $M=136$ と $\eta=6.20\%$ として換算した質量分析によるフリプトニ、キセノンの値を加えてある。

B: 数種類の核分裂における質量数-核分裂収率曲線の比較 第6図は $^{235}\text{U}(\eta_{th}, f)$, ^{252}Cf spont.f., ^{240}Pu spont.f. ならびに上で得た ^{238}U spont.f. の重分裂片に対する核分裂収率を表示したものである。こゝに $^{235}\text{U}(\eta_{th}, f)$, ^{240}Pu spont.f. に対する曲線は少くとも2つのピークが重なった型をしているのに対し、 ^{252}Cf spont.f. に対するものは、いわゆる "Asymmetric abnormal 型" におき ^{238}U spont.f. に対するものは "Asymmetric normal 型" におき分存をさせる。



第5図 ^{238}U 自発核分裂収率と質量数の関係



第6図 質量数と核分裂収率との関係の比較

(原研) 石森富太郎, 上野 謙, 木村 幹, 音勝永子, 小林美威
音勝常規, 小野慶子, 星三子男, 薄羽美枝

3 自発核分裂生成物の放射化学分析 調整槽内で溶解されたウランは才1回に示したタンク中に貯蔵される。この溶液の性質を才1表に示す。調整槽中で作られたウラン溶液をタンクへ移す時に別孔よりジルコウム, イットリウム, 銀およびセリウムの担体の一定量(各元素ともほぼ1g)を加え, よく攪拌して担体がタンク中で均一に混合し合うようにする。この溶液は才1回に示したように10ℓ/hrの流速でパルスカウンタに入り, TBP

才1表

タンク中のウラン溶液

ウラン	280g U/l
硝酸	2.00 N
全溶液量	565 ℓ
密度(20°C)	1.893g/cm ³
硫酸セシウム	1.0g Cs
硝酸銀	1.0g Ag
硝酸ジルコウム	1.0g Zr
硝酸イットリウム	0.8g Y

溶液と接触しほとんど完全にウランを抽出分離し, 上から流れて来た3N硝酸の洗液と一緒に16ℓ/hrの流速でC槽(1AW)へ廃液として送られる。約3N硝酸溶液で約80mg/lの鉄を含んでいるこの廃液を送廃水管の途中よりドラム缶に取る。廃液量がほぼ50ℓとなったときポリエチレン製大型容器に移し, 多量の飽和氷酸化ナトリウム溶液を加えてpH≈8とし鉄の水酸化物と一緒に廃液中に含まれている目的とする放射性核種を共沈させる。

300ℓの廃液をこのように処理した後, 放射性核種を含むジルコウム, イットリウム, 銀およびセリウムの諸元素は才2表に示す方法に

したがって分離精製し, その後放射能を測定し, 最後にイットリウムおよびセリウムは酸化物に変えて回収率の測定をした。

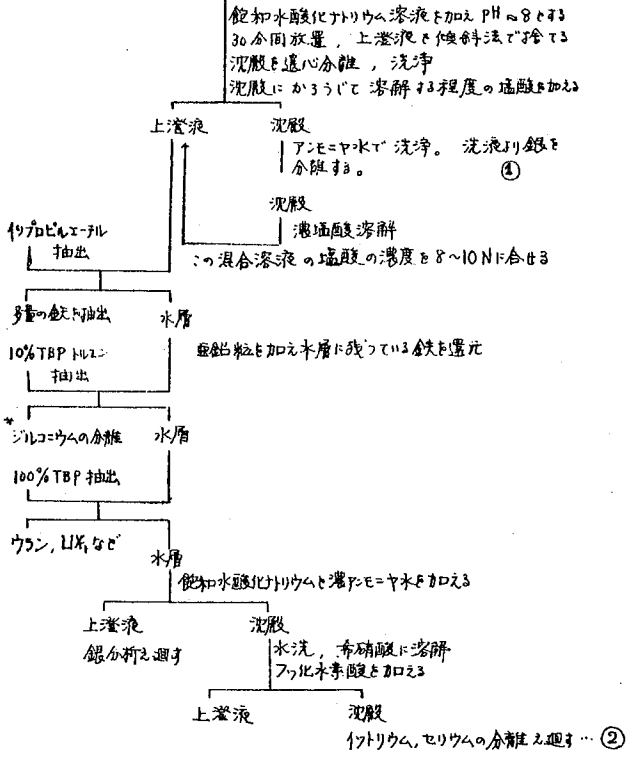
4 回収率測定と減衰の復元 前述した分離法で分離精製したこれらの沈殿は直径3cmの皿紙上に均一になるように取り除き線スペクトルの測定をした。銀およびイットリウムの沈殿には適当なフォトピーフが測定できなかったため, 銀はそのまゝの形で, イットリウムは120°C乾燥後, 直径2.4cmのステンレス皿に均一に入れ, β線の測定をした。β線の減衰の測定結果より, イットリウム91, 93の両核種のT_{1/2}の存在量を求めた。セリウムの沈殿は才7回に示す線スペクトルを測るため, 0.142および0.295 MeVにおけるフォトピーフの減衰を測定してセリウム141, 143の内核種のT_{1/2}の存在量を求めた。なお銀の沈殿中の銀111, 113の核種は確認できなかった程度で, 核分裂によって生成される割合が非常に小さい事がわかった。またジルコウムは廃液より分離することができなかった。

上記のようにして求めた値より, これらの核分裂生成物がドラム缶内に貯蔵されている間の減衰を補正し, 先に求めた回収率で割ってウラン-238と平衡にあるときの単位時間あたりの計数(cpm)を算出した。イットリウム91およびセリウム141の両核種は, ウラン溶液の放置期間がほぼ2週間とウラニウムの平衡が完成しているから, 測定値と飽和係数で割りウラニウムと平衡時の値を求めたことその上に述べたことよりである。

5 絶対測定 以上のようにしてウラン-238の自発核分裂により生じた放射性核種の検出および放射能測定もあつたが、さらにこれらの測定値を単位時間当りの増変数(dpm)に換算するためにはつきの実験をした。すなわち原子炉で照射した酸化ウランより放射性ネプツウム(Np-239)を除き、表2に述べた分離法にしたがつて放射性セリウムおよびイットリウムを分離し、この溶液にそれぞれ約100mgの担体を加えた。これらの溶液の一部を正確に膜上に秤取し4πフローカウンターによる絶対測定へ廻した。また残液の一部を正確に秤取し、放射性イットリウム溶液には140mgのイットリウムを放射性セリウム溶液には80mgのセリウムを加え、それぞれ水酸化物の沈殿を作り茶述したようにして沈殿の放射能を測定し、最後に焼却してイットリウムおよびセリウムの回収率を求めた。この放射能測定結果と4πフローカウンターより得た測定値の関係を調べ、イットリウム91, 93およびセリウム141, 143に対する測定効率を計算した。この効率と亦に求めておいたウラン-238と平衡にあるときのイットリウム91, 93およびセリウム141, 143の放射能測定値の両方より、これらの核種の単位時間における増変数(dpm)を算出した。

表2

ジルコニウム、イットリウム、銀およびセリウムの分離定量
再処理プラントより出た廃液 (50L)



* 10% TBP 層中のジルコニウムは希フッ化水素酸で抽出し、そのバリウム塩として沈殿を作ることを試みたが、ジルコニウムの沈殿を作ることにはできなかった。

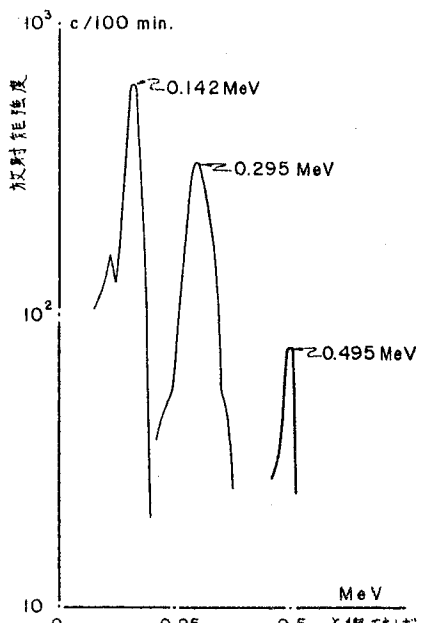
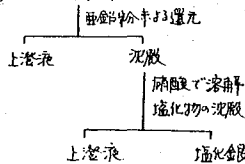


図7 セリウム-141, 143のγ線スペクトル

A. 銀の分離

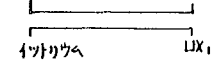
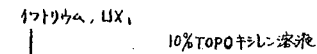
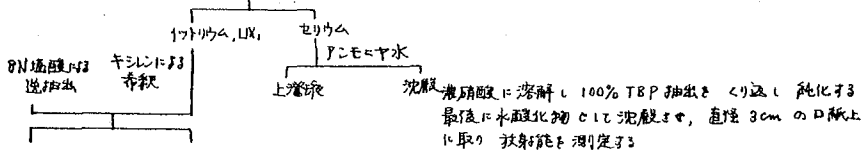
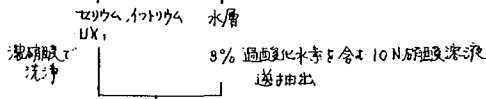
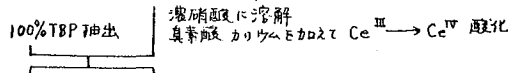
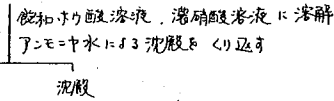
① のアンモニウム性溶液



この精製を3回くり返し最後に直径3cmの口瓶上に取り放射能を測定する

B. イットリウムおよびセリウムの分離

② のフッ化物沈殿



8N塩酸に溶解し 10% TOPO キシレン 溶液で LIX抽出後、最後に水酸化物として沈殿させ、最初にはセリウムの沈殿と同様に3cmの口瓶上に取り放射能の測定、その後乾燥させ、直径2.5cmの皿に取り放射能を測定する

6 謝辞 この実験を遂行するにあたり、協力いただいた 再処理試験室 青地副主任 研究員および各研究員の方々、貯蔵タフ内におりる諸起核分裂の割合と計算して下さい。高速炉物理研究所、伊田室長ら並びに研究員の方々、並びに放射能測定に協力して下さい。保健安全管理部の黒田、笠井、若谷の各研究員に厚くお礼と申しあげます。

(日本原子研究所) 梅沢34一

緒論 核分裂における核電荷分布に関する現在までの知識¹⁾によれば、 ^{148}Pm の部分独立収率(fractional independent yield), $Y_A(Z)$, は ^{235}U の熱中性子による核分裂では 1×10^{-4} , ^{233}U では 1×10^{-3} 程度の値であることが予想される。他方 ^{148}Pm には半減期5.4dの基底状態(1-)のほか43dの核異性体(6-)が存在するので、核分裂における独立収率を求めることができれば、核異性体比より統計理論によってその核分裂片の平均固有スピンを推定でき、 $^{131,133}\text{Te}$ や $^{91,93}\text{Se}$ について報告されている結果と比較することができると考え、 ^{233}U および ^{235}U の熱中性子による核分裂における ^{148}Pm , ^{149}Pm の独立収率を測定することを試みた。これについては今までにCook²⁾が ^{235}U の核分裂における ^{148}Pm の部分独立収率に 1×10^{-4} 以下という上限値を報告しているだけである。 ^{148}Pm はしゃへいされた核種であるので核分裂収率はすなわち独立収率である。しかし $^{147}\text{Pm}(n, \gamma)$ 反応の断面積³⁾が大きいのでこの反応で二次的に生成する ^{148}Pm を精度よく補正する必要がある。本実験ではU試料とNd試料とを同一条件で照射することによってこの二次的な生成を実験的に補正した。

実験 (1) ターゲットおよび照射 ^{235}U はHCl系の陰イオン交換で精製し、銅箔くに電着した。 ^{235}U は存在比0.67%のものをエーテル抽出で精製した U_3O_8 を銅箔くに包んだ。NdはJohnson Mattheyのspecpureの Nd_2O_3 をアセトン中で銅箔くに電着した。(ほかに中性子束モーターとしてCo, Fe, Niを共に照射した。照射はJRR-2の実験孔VT-5の最下部でおこなった。この位置の中性子束は $1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, Cd比は230である。照射時間は100時間前後であった。

(2) 化学分離 U試料は銅箔くと共にNdとCsの担体各1mgを小さく HNO_3 に溶解した。12N HCl溶液にして陰イオン交換樹脂柱を通してCu, U, その他を除く。次にH型陽イオン交換樹脂柱でCsと希土類元素を分離し、更に NH_4 型陽イオン交換樹脂柱でPmとNdを他の希土類元素より分離した。このとき最初は0.5Mの α -ヒドロキシイソ酢酸溶液とそのアンモニウム塩溶液を7:3の比で混合した液で溶離し、Pmの溶離が終了ら溶離液を0.25Mのクエン酸とクエン酸オニアンモニウム溶液を7:3の比で混合した液にかえてNdを溶離した。分離されたPmとNdは各々この相互分離の操作をくりかえして精製した。Nd試料も同様に分離した。

(3) 測定 ^{148}Pm は内径6mmのポリエチレンビンに入れ、Nd 0.5mgをくわえ水酸化物としてビンの底に沈殿させた。 β 線をさえずるために厚さ6mmのAl吸収板をつけた5"×4"ウエル型NaIと256チャンネル波高分析器によって、1.26 MeV以上の γ 線を計数した。この測定条件での計数効率⁴⁾は ^{148}Pm 反応をつくり、 $4\pi\beta$ 計数で絶対測定した ^{148}Pm 試料によって決定した。その他の核種は3"×3" NaIで測定した。 ^{137}Cs と ^{60}Co の絶対値はIAEAの標準線源(精度: $^{137}\text{Cs} \pm 2\%$, $^{60}\text{Co} \pm 1\%$)と比較して求めた。 ^{147}Nd は相対値のみが測定できればよい。

結果および考察 UとNdの試料を同じ条件で照射すれば¹⁴⁸Pmの生成は第1図に示すようになると思われる。図に実線で示した反応は無視できるので、U試料中に¹⁴⁷Pmを全て生成した¹⁴⁸Pmの¹⁴⁷Ndに対する比は、Nd試料中に生成した¹⁴⁸Pmと¹⁴⁷Ndの比に等しい。それ故この分は(1)式によって実験的に補正できる。

$$[P]_U = [P_{f+n}]_U - [P]_{Nd} \frac{[N]_U}{[N]_{Nd}} \quad (1)$$

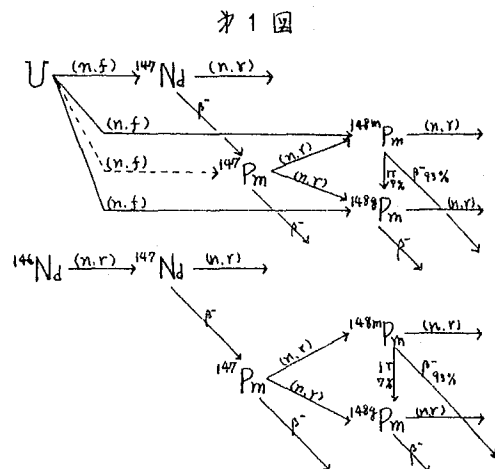
たゞしP, Nは¹⁴⁸Pmと¹⁴⁷Ndの生成量, 添字f, nは核分裂と(n,r)反応を, []の外の添字は試料を示す。実験結果は第1表に示した。Pmの放射能測定の誤差は5%, 化学分離では1%以内であるが, 核データの不確実性を考慮して¹⁴⁸Pmの定量精度は±10%と考えられる。¹³⁷Csについては±3%である。生成した^{148m}Pm, ^{148g}Pmの全量は¹⁴⁷Pmを全て生成した量と実験誤差の範囲内で一致する。

Nd試料中に第1図に示した反応以外で¹⁴⁸Pmが生成する可能性としては, Nd中に不純物として存在する¹⁵¹Eu, ¹⁴⁸Sm, ¹⁴⁷Pmにおける(n,d), (n,p), (n,r)反応, および照射中に¹⁴⁸Ndより生成する¹⁴⁹Pmの(n,2n)反応が考えられるが, いづれも問題にはならないことを確かめた。したがってこの実験では¹⁴⁸Pmの核分裂収率を決定することはできなかった。しかし核分裂による生成はここで測定された量の10%以下であるとすれば, ¹⁴⁸Pmの部分独立収率の上限值は第2表に示したようになる。この値は現在までにまとめられている核電荷分布の体系によって計算した値より著しく小さく, (2)式の核電荷分布関数⁴⁾に最小値を入れた場合にくらべても, ²³⁵Uで1/10以下, ²³³Uで1/100以下であることになる。

$$Y_A(Z) = \frac{1}{\sqrt{c\pi}} \exp\left[-\frac{(Z-Z_p)^2}{c}\right] \quad (2)$$

rel. c=0.94±0.15

現在の核電荷分布の知識はほとんどすべて質量分布の山にあたる核分裂片についての測定で得られているものであるから, 谷または裾にあたる質量領域の核分裂片にはあてはまらないことも考えられる。このことはArmbrusterとMeister⁶⁾の磁気分光器による研究結果からもある程度考えられることである。



第1表

	²³³ U		²³⁵ U	
	$[P_{f+n}]_U$	$[P]_{Nd} \frac{[N]_U}{[N]_{Nd}}$	$[P_{f+n}]_U$	$[P]_{Nd} \frac{[N]_U}{[N]_{Nd}}$
^{148m} Pm	3.2×10^8 atom	3.1×10^8 atom	2.2×10^8 atom	2.4×10^8 atom
^{148g} Pm	3.6×10^8 atom	4.0×10^8 atom	3.2×10^8 atom	3.2×10^8 atom
¹³⁷ Cs	9.65×10^{13} atom		1.304×10^{14} atom	

第2表

	$Y_{148}(Pm)_{obs.}$	$Y_{148}(Pm)_{calc.}$	Z-Zp	ECD ⁵⁾ Wahl ⁶⁾
		c=0.99	c=0.94	
²³³ U	$\leq 4.1 \times 10^{-6}$	4.5×10^{-4}	1.3×10^{-3}	2.3 2.4
²³⁵ U	$\leq 1.6 \times 10^{-6}$	1.5×10^{-5}	7.5×10^{-5}	2.8 2.9

1) E.K.Hyde, The Nuclear Properties of the Heavy Elements III, Fission Phenomena, p.141-156, Prentice-Hall (1964).
 2) G.B.Cook, cited in A.C.Pappas, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Z, p.3-14 (1956).
 3) R.P.Schuman & J.R.Berreth, Nucl. Sci. Eng., 12, 519-522 (1962). 4) A.C.Wahl et al., Phys. Rev. 126, 1112-1127 (1962).
 5) Glendenin, Coryell, & Edwards, Paper 52 in "Radiochemical Studies: The Fission Products" NNES, McGraw-Hill (1951).
 6) P.Armbruster and H.Meister, Z. für Physik, 120, 274 (1962).

カルシウム, コバルト, クロムターゲットの検討

(日本原子力研究所) ○高橋智子 山林尚道 中村治人 天野 恕

(n, γ) 反応でラジオアイソトープを製造する場合にはできるだけ放射化学的不純物の生成が少ないようなターゲットを選ばなければならない。このため放射化分析によつてあらかじめ製造用ターゲットの放射化学的不純物を調べる必要がある。本実験においては Ca-45, Co-60, Cr-51 の製造のため, 炭酸カルシウム, 金属コバルトおよび金属クロムのターゲットを検討した。これらは高純度のものが容易に入手でき, 安定で, 照射後の処理も容易である。

特級炭酸カルシウム, 直径 1 mm の金属コバルト線, 粉末状の金属クロムを JRR-2 の気送管で 20 分照射し, 半減期が数日以下の不純物を検討した。また垂直実験孔で炭酸カルシウムは 260 時間, コバルト, クロムは 130 時間照射して長寿命不純物を検討した。

放射化学的不純物の同定, 定量には化学分離によるくわしい検討が必要であつた。まず各ターゲットについて定性分析で用いられる分属操作により化学分離をおこなつた。この結果検出された核種および特に不純物として混入する可能性のある核種についてさらにくわしく検討した。

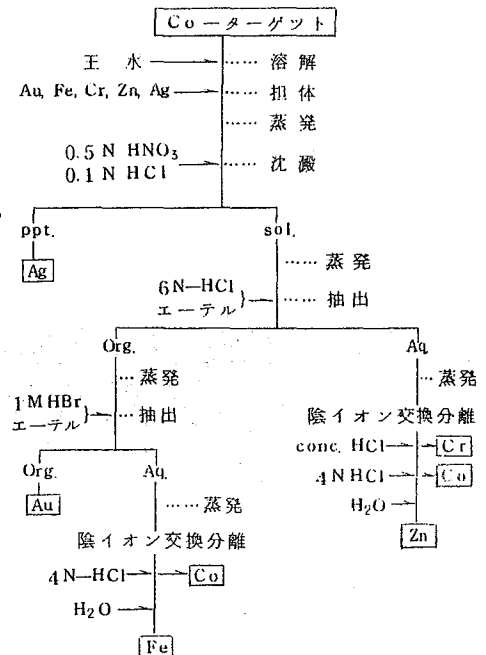
Ca-45 中の不純物として問題となるのは Sr-89 と微量の塩素の存在に帰因する S-35, P-32 である。カルシウムとストロンチウムの分離には陽イオン交換法により 1.5 N-NH₄OAc を溶離液として用いた。S-35 は硫酸バリウムとして沈澱し, P-32 は水酸化ランタンと共沈して分離した。

コバルト中の不純物検討のくわしい化学分離操作は図に示す通りである。

クロム中の鉄, コバルト, 亜鉛は陰イオン交換法で, アンチモンは硫化水素による沈澱法で検討した。また水酸化クロムを沈澱させた濾液およびこの沈澱を酸化してクロム酸イオンにした後ランタンを担体として水酸化物の沈澱を作りその放射能を測定した。

以上の化学分離における化学収率は重量法, 比色法, 滴定法を用いて求めた。

図 コバルトターゲットの化学分離



化学分離した各フラクションは濃縮して、一部をガラスの試料皿に入れて乾固し、ガスフローGM計数管でβ線の減衰を、GM計数管でβ線エネルギーを測定した。

残りの溶液は2 ml としてポリエチレン棒びんに入れ、3"φ×3" NaI crystal を検出器とするTMC256チャンネル波高分析器でγ線スペクトルを測定した。

確認された元素の定量には標準試料を照射し、そのγ線スペクトルのピークの面積を対応する試料のそれと比較しておこなった。

各ターゲット物質の放射化分析の結果は表1, 2に示した。

Cr-51 については照射直後に短寿命不純物として、

Na-24, Cu-64, Mn-56 が確認されたがこれらはCr-51 の出荷時を照射後7日として、まったく問題にならない程度の微量のものであった。前に記したようないろいろな方法によっても長寿命不純物を検出することはできなかつた。化学分離のさいのCr-51 の除染率は 2×10^4 以上であつたので通常考えられる不純物の検出限界としては 10^{-6} あるいはそれ以下のものと推定される。

Ca-45 ではCa-47 が同時に生成するので、この核種の消滅をまつてCa-45 の放射化学的純度を99.9% 以上にあげるためには約10日以上冷却期間が必要である。

Co-60 では、ターゲット物質の(n, α) 反応でMn-56 が生成する可能性があるが短寿命であるため今の場合には不純物としては無視できる。Fe-59 は主としてターゲット物質の(n, p) 反応により生成したものである。不純物の鉄から(n, γ) 反応でFe-59 の生成する割合はきわめて小さく、無視できる程度であることが鉄の比色定量によつてわかつた。また速中性子束の低いところでは当然のことながらFe-59 の生成は少なくなることを認めた。Co-60 の放射化学的純度は99.9% を十分上回るものであつた。

表1 Ca-45中の放射化学的不純物

元素	放射性核種	放射能比*
Ca	Ca-45	1
	Ca-47	1.65×10^{-3}
Sb	Sb-122	2.81×10^{-4}
	Sb-124	1.28×10^{-4}
Sc	Sc-46	8.86×10^{-7}
Zn	Zn-65	3.23×10^{-5}
Sr	Sr-85	3.68×10^{-4}
	Sr-89	2.14×10^{-6}
Cl	S-35	2.36×10^{-5}

* 熱中性子束 $7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$
5 サイクル照射1週間後の値

表2 Co-60中の放射化学的不純物

元素	放射性核種	放射能比**
Co	Co-60	1
Cr	Cr-51	8.85×10^{-8}
Zn	Zn-65	5.82×10^{-8}
Au	Au-198	1.0×10^{-4}
Ag	Ag-110m	6.84×10^{-8}
Fe	Fe-59	9.89×10^{-7}

** 熱中性子束 $1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$
1 サイクル照射1週間後の値

(日本原子力研究所) ○山林尚道 中村治人 天野 怒

目的：Auを高中性子束の原子炉で長時間照射した場合 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反応により Au-198 が生じるが、この核種は $^{198}\text{Au}(n, \gamma)^{199}\text{Au}$ 反応に対して 2.6×10^4 barn という高い放射化断面積をもっているため、さらに中性子を吸収して Au-199 ($T_{1/2} = 3.14$ d) を生成する。Au-199 は Au-198 の放射化学的不純物となり、実験に無視できない影響を与えることが考えられるのでこれをあらかじめ検討しておくことが必要である。そこで JRR-2, 3 原子炉を用い、照射時間、中性子束、中性子のエネルギー分布などを変化させた場合の Au-199 の生成量、 $^{199}\text{Au}/^{198}\text{Au}$ の比を求め、実験値と計算値が一致するかどうかを検討した。同時に NaI(Tl) Crystal, ゲルマニウム検出器, シリコン検出器などを用いた Au-198 中の Au-199 の測定法を確立することを通じ、高エネルギー γ 線放出核種中の低エネルギー γ 線放出核種の含有量の測定法を確立することを目的とした。

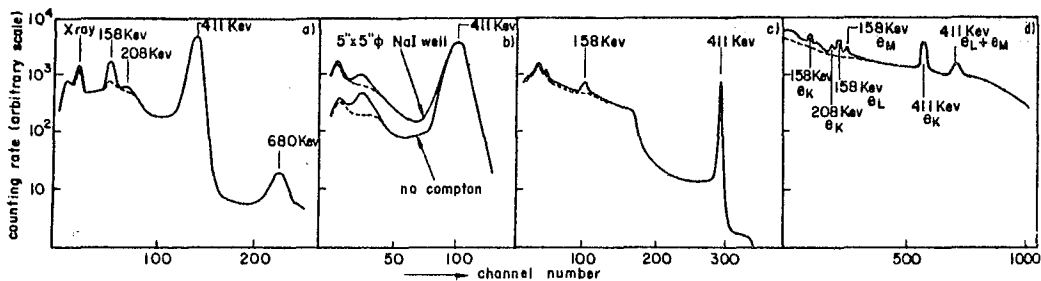
試料および照射：Au-198 の標準試料は田中貴金属製純金箔を JRR-3 の気送管で 5 分間照射 ($\phi = 1.9 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) して γ 線スペクトロメトリにより純粋であることをたしかめた。この程度の照射では $^{199}\text{Au}/^{198}\text{Au}$ の比は計算によると 10^{-4} 以下であり Au-199 影響は無視できる。あらかじめ絶対測定をおこない校正された井戸型電離箱でその放射能絶対値を求めた。

Au-199 の標準試料は 21.9 mg の Pt ($0.5 \text{ mm} \phi$) を JRR-2 で 100 時間照射 ($\phi = 1.8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) し $^{198}\text{Pt}(n, \gamma)^{199}\text{Pt} \xrightarrow{\beta^-} ^{199}\text{Au}$ の反応で生成した Au-199 を化学分離して調製した。Pt 照射後王水で溶解し、2.5 M HBr 溶液とし、エチルエーテルで Au-199 を無担体で抽出し 1 N HCl 溶液とした。この調製試料が Au-199 として純粋であることは γ 線スペクトルおよび β 線測定による半減期の追跡 (12 半減期以上にわたって 3.14 d の半減期を示した) から確認した。Au-199 の放射能絶対値は $4\pi\beta\text{-}\gamma$ 絶対測定によつて求めた。

中性子束は同時に照射した Co 箔の放射能によつて求めた。

測定条件の検討：Au-198, Au-199 の放射能測定には、1) NaI(Tl) ($3'' \times 3'' \phi$)

Crystal, 2) NaI(Tl) ($5'' \times 5'' \phi$) Well type Crystal, 3) NaI(Tl) ($5'' \times 5'' \phi$) Well type Crystal を用いての no Compton 測定装置, 4) リチウムドリフト型ゲルマニウム半導体検出器 ($2 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ mm}$ 厚) を用いての γ 線スペクトルの測定, および 5) リチウムドリフト型シリコン半導体検出器 ($1 \text{ cm} \phi \times 2 \text{ mm}$ 厚) で Conversion election の測定をおこなった。検出器での γ 線スペクトルおよび Conversion election スペクトルの測定結果をオ1図に示す。これらの放射線測定器のうちつねに最も安定した状態で使用できた NaI(Tl) ($3'' \times 3'' \phi$) Crystal を主として使用した。



第1図、各検出器での¹⁹⁸Au+¹⁹⁹Auのγ線スペクトルおよびConversion electron スペクトル。a) NaI(Tl) 3"×3" crystal b) NaI(Tl) 5"×5" Crystal c) ゲルマニウム半導体検出器 d) シリコン半導体検出器、

Compound spectrum of ¹⁹⁸Au+¹⁹⁹Au, ----- spectrum of ¹⁹⁸Au only.

NaI(Tl) (3"×3" φ) Crystal を用い TMC-256 Multi-channel pulse height analyzer を使用した場合の測定条件の検討をおこなった。測定試料は調製が容易なことを考慮し、実用的な測定条件を定め、2 ml の溶液としてポリエチレン棒瓶 (1.5 cm φ×8 cm) に入れることを検討した。試料の液量が±0.5 ml 変化しても Au-198 のγ線スペクトルの形にはほとんど変化は認められなかつた。測定試料の強弱によつてもγ線スペクトルは変化するが 0.02~0.8 μc の範囲で測定するならばこの影響は実際上きけられるので、試料の強さは約 0.2 μc になるようにして測定した。また測定位置は Crystal から 5 mm 離し 1.5 mm のアクリリ枚上で測定した。

結果：Au-198 中の Au-199 の量は照射時間 (t), 中性子束 (φ), Au-197 の放射化断面積 (σ₀), Au-198 の放射化断面積 (σ_T) 崩壊定数 (λ₁), Au-199 の崩壊定数 (λ₂) とすると、

$$\frac{\text{Activity of } ^{199}\text{Au}}{\text{Activity of } ^{198}\text{Au}} = \frac{\phi \sigma_1 \cdot \left\{ (1 - e^{-\lambda_2 t}) - \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - (\lambda_1 + \phi \sigma_1)} (e^{-(\lambda_1 + \phi \sigma_1)t} - e^{-\lambda_2 t}) \right\}}{\lambda_1 \cdot \left\{ 1 - e^{-(\lambda_1 + \phi \sigma_1)t} \right\}}$$

で表わされる。才1表に最も安定した条件で測定しうる NaI(Tl) 3"×3" φ Crystal によつた場合の実験値と計算値の一例をあげた。Au-199 の生成は速中性子束には影響をうけず、熱中性子束のみによるものであり本実験で得られた ¹⁹⁸Au(n, γ)¹⁹⁹Au 反応の σ₁ は 2.6×10⁴ barn となり文献値と 10% 以内でよく一致した。3×10¹³ n/cm².sec の中性子束のとき 130 時間照射すれば ¹⁹⁹Au/¹⁹⁸Au=0.124 の割合で Au-199 が含まれることになる。

才1表 各照射条件での¹⁹⁸Au中の¹⁹⁹Au

原子炉	照射条件			¹⁹⁹ Au/ ¹⁹⁸ Au (照射直後)	
	照射孔	照射時間	Flux *	測定値	計算値**
JRR-2	In Core	122 時間	7.4 × 10 ¹³	(30.5 ± 0.1) × 10 ⁻²	0.326
"	VT-4	130 "	1.9 × 10 ¹³	(7.4 ± 0.1) × 10 ⁻²	0.0821
JRR-3	VR-2-17	78.5 "	8.8 × 10 ¹¹	(0.2 ± 0.1) × 10 ⁻²	0.00245
"	VR-2-4 in Cd	"	4.8 × 10 ¹¹	(0.1 ± 0.1) × 10 ⁻²	0.00137
"	VG-2-5	"	1.3 × 10 ¹²	(0.2 ± 0.1) × 10 ⁻²	0.00361

* ⁵⁹Co(n, γ)⁶⁰Co 反応の σ = 36 barn として求めた値。

** Co モーターによつて求めた Flux により計算した値。

(日本原子力研究所) ○中村治人, 山林尚道, 高橋智子
久保田益充, 四方英治, 天野 恕

目的: J R R - 3 はラジオアイソトープの製造を主な目的として作られた原子炉であるが, 種々のラジオアイソトープを製造するさい, 照射孔および照射位置を選択するためにはあらかじめ中性子束分布を測定しておく必要がある。とくに (n, p) 反応のように速中性子を利用する反応を使う場合, 炉内の速中性子束の照射位置による変化は大きいので, くわしく測定しておく必要がある。本実験では炉内中性子による代表的核反応を用い, 放射化学法を利用して J R R - 3 の中性子束の分布を測定した。これによつてターゲットの量, 照射位置や照射量をきめるための基礎資料を得ることを目的とした。

実験: 照射孔は炉心内(VR) 炉心外(VG) の垂直実験孔, 気送管(水平貫通孔HP), 時間照射孔(炉心外水平照射孔HR), および R I トレインについておこなつた。制御棒の位置は炉心内に中性子束分布ができるだけ均一化される標準位置に設定した。照射は原則として出力 10MW の条件で 2 時間とした。中性子束測定に利用した核反応, ターゲットの化学形, 採用した核反応断面積は才 1 表に示す。このうち Co, Au は熱中性子束モニターであり, Al, S, Ni, Fe は速中性子束モニターとして使用した。KCl のターゲットも使用したが, これは S-35 製造用に重要であり, かつ熱中性子に対して (n, p) 反応, 速中性子に対して (n, α) 反応を同時に起すという特徴があるからである。また Au, Co ターゲットについて厚さ 1mm の Cd で包み Cd 比の測定もおこなつた。

Au-198, Co-60, Na-24 の生成量の測定; あらかじめ $4 \times \beta - r$ 同時計数法により絶対測定を行つた標準溶液で校正した井戸型電離箱を用いて測定した。ただし放射能強度の弱いものの測定にはこの測定器を基準にして校正した $1\frac{3}{4} \phi \times 2''$ の井戸型 NaI(Tl) 結晶を検出器とする r 線スペク

才 1 表 R I ターゲットおよび核反応断面積

トロメーターを用いた。

P-32, S-35 の測

定: $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応

により P-32 を測定す

る場合はイオウをガラ

ス試料皿中で昇華し去

り, さらに P-33 の影

響を除くため 110mg/cm^2

の厚さの Al 板を通して

G M 計数管で測定した。

核 反 応	σ_{ath}	$E_{\text{t}}(\text{MeV})$	$E_{\text{eff}}(\text{MeV})$	化 学 形	名 柄 純 度
$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	$20 + 16 \text{ b}^*$	—	—	Co	電着箔 $\sim 10\text{mg/cm}^2$
$^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$	96b	—	—	Au	田中箔 10mg/cm^2
$^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$	0.40b	—	—	KCl	関東特級
$^{31}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$	61mb**	1.0**	6.1**	"	"
$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	0.56mb	3.26	8.8	Al	横沢 Na 3ppm
$^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$	60mb	0.96	3.9	S	関東特級
$^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$	106mb	-0.62	4.1	Ni	J.M.
$^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$	48mb			Fe	横沢

* BNL-325

** CRO-1003

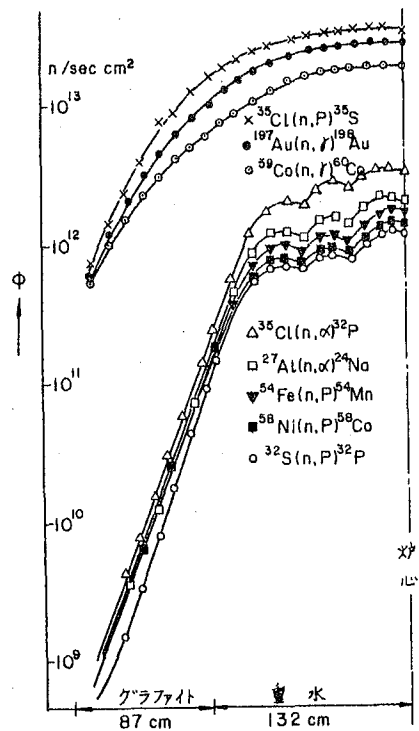
KCl を中性子照射して生成する P-32, S-35 の測定は KCl を水に溶解したのちに La^{3+} , SO_4^{2-} 担体を加え $La(OH)_3$ 沈澱とともに P-32 を共沈して P-32 測定試料を作り, 残液より $BaSO_4$ 沈澱を落して S-35 測定試料を作り GM 計数管で測定した。これらの実験にはあらかじめ 4π 絶対測定法により計数効率を求めた 2π gas flow Counter (PR gas 使用) を使い放射能濃度を測定した溶液を使つて同じ化学操作をおこなひ, 各試料を GM 管で測定した場合の計数効率を求めた。

Mn-54 の生成量の測定; あらかじめ陰イオン交換分離法により Fe より分離したのちに IAEA の Mn-54 標準線源を基準にして γ 線スペクトロメーターにより測定した。

Co-58 の生成量の測定; Mn-54 の標準線源を用いて Mn-54 の 0.84 MeV の光電ピークの計数効率より Co-58 の 0.81 MeV の光電ピークの計数効率を求め, γ 線スペクトロメーターにより測定した。

結果: 代表的照射孔の最も中性子束の高い位置での各モニターによる測定結果を才 2 表に示す。また水平貫通孔 HP-1 気送管内の中性子束分布を才 1 図に示す。これらの結果において Au-198 と Co-60 による測定値の差はおもに速中中性子束によるものと考えられ, Cd 比の値を使つて求めた Au-198 による熱中中性子束の値は測定誤差 (約 $\pm 10\%$) 内において Co-60 による測定値と一致する。速中中性子束の各モニターによる測定結果の値の違いは主にしきい値の差によるものと考えられる。炉心内部においては Cd 比および速中中性子束と熱中中性子束の比はほぼ一定であり, 反射体部分に入ると Cd 比は急激に増加し熱中中性子束に対する速中中性子束の比は急激に減少する。炉心内部では特に垂直方向においてはその絶対値は変化しても速中中性子束と熱中中性子束の比率は測定誤差範囲内で全く一致する。しかし水平方向においては速中中性子束成分に多少の変化がある。これは主に燃料体の配置に依存するものと考えられる。

才 1 図 HP-1 照射孔内の中性子束分布



才 2 表 各照射孔の最高中性子束 ($n/cm^2 \cdot sec$) と Au^{198} の Cd 比

照射孔	$^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au$	$^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$	$^{35}Cl(n,p)^{35}S$	$^{35}Cl(n,\alpha)^{32}P$	$^{32}S(n,p)^{32}P$	$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$	$^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$	$^{54}Fe(n,p)^{54}Mn$	R _{Cd} Au
VR-1	2.3×10^{13}	1.7×10^{13}	5.1×10^{13}	1.4×10^{12}	6.0×10^{11}	5.1×10^{11}	6.4×10^{11}	—	3.8
VG-7	1.9×10^{12}	1.7×10^{12}	4.3×10^{12}	3.1×10^9	1.1×10^9	1.2×10^9	2.2×10^9	—	1.4×10^2
HP-1	3.0×10^{13}	1.9×10^{13}	3.5×10^{13}	3.0×10^{12}	1.2×10^{12}	1.3×10^{12}	1.7×10^{12}	1.6×10^{12}	3.5
HR-1	2.3×10^{12}	1.8×10^{12}	—	—	1.6×10^{10}	1.8×10^{10}	—	—	7.5
R1トレイン	3.6×10^{11}	3.5×10^{11}	—	—	8.7×10^7	—	—	—	—

Threshold 法による KUR 圧送管中の高速中性子束および中性子エネルギースペクトル測定

(京大原子炉) ○岩田志郎 赤星光彦 西川佐太郎 木曾義之
田中俊子 笹島和久 脇朝子 松下録治
小高久男

目的: KUR (京大原子炉) の圧気輸送管および水圧輸送管中の高速中性子束およびそのエネルギースペクトルを調べる目的でこの実験を行なった。

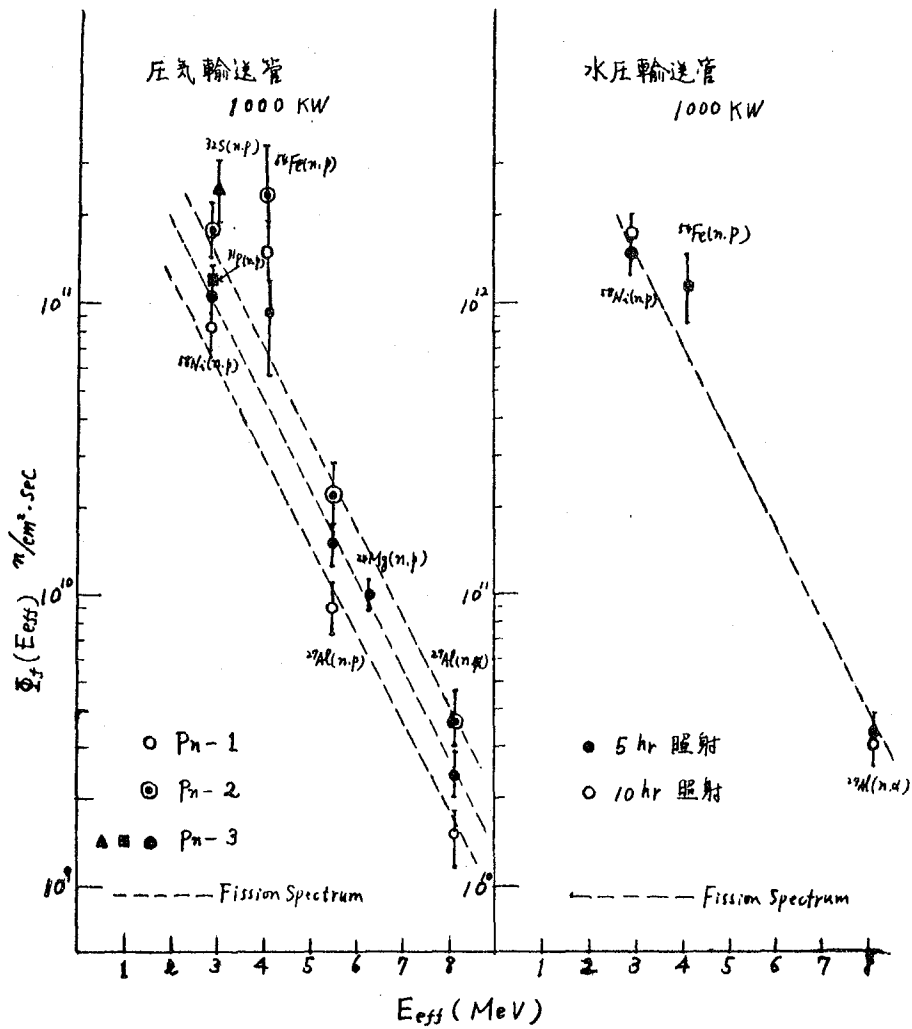
実験: 放射化法により $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$, $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$, $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$, $^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$, $^{31}\text{P}(n, p)^{31}\text{Si}$, $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$, $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ 等の Threshold Reaction で、3本の圧気輸送管、1本の水圧輸送管中の 2 MeV 以上の高速中性子の Flux およびエネルギースペクトルを測定した。

すなわち、Al foil (99.99%以上), Fe foil (99.8%), Ni foil (99.9%), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgO (以上試薬特級) をそのままおよび Cd Box で Cover したものを、圧気輸送管のキャプセルに入れ、1000 KW で 20分~30分照射後化学分離等の処理を行なってからγ線シンチレーションスペクトルおよび $4\pi\beta$ 同時計数法により絶対放射能を求め、高速中性子の Effective Flux を測定した。

また水圧輸送管試料としては、Al foil, Fe foil, Ni foil をそのままおよび Cd Box で Cover して 1000 KW で 5時間および 10時間照射後、圧気輸送管試料と同様の処理を施した後、放射能の絶対測定を行なった。

結果: 図に示すような中性子束を得た。この結果から 2 MeV 以上の中性子エネルギー分布は Fission Spectrum をしていることが示される。

また、Flux の Fluctuation は燃料配置の変更等としても $\pm 10\%$ 程度であることがわかった。



(東芝中研) 大井 昇 高柳誠一 杉田 徹 小林哲二

目的： LiドリフトGe detectorの出現は， γ -スペクトロスコーピーの歴史での大きな転機といわれる。このdetectorを放射化学の分野で実際に使用した例として5日，10日および30日冷却した全核分裂生成物， ^{95}Zr ， ^{95}Nb ， ^{140}La ， ^{147}Nd の γ -エネルギースペクトルを測定し，NaI-光電子倍增管を使用した場合と比較した。

実験： Detector，当研究所で試作した7 mm ϕ のLiドリフトGe detectorを使用した。Liをドリフトした真性領域の厚さは ~ 1.5 mm，トランジスタ用容器に気密封じしてあるため真空系を必要としない。このdetectorをFig. 1のような冷却装置にマウントしdetectorを ~ 90 Kに保持しつつ測定を行なった。Detectorからのパルスはlow noise charge sensitive preamplifier，Linear Amplifierを通し256チャンネルパルスハイトアナライザーによって測定した。

全核分裂生成物は， UO_2 ペレットをJRR-2で20分，130時間またはTTR-1で2時間照射したのち5日，10日および30日冷却して測定した。 ^{147}Nd は Nd_2O_3 をJRR-2で130時間照射したものの， ^{95}Zr および ^{95}Nb はAmershamから輸入した混合物を陰イオン交換樹脂に通し分離して使用した。

結果： (1) まず ^{57}Co ， ^{137}Cs ， ^{60}Co を用いて分解能の γ -線エネルギーによる変化をしらべ，結果をFig. 2に示す。 $1' \times 1'$ のNaI(Tl)光電子倍增管を使用した場合と比較した。

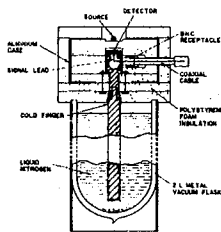
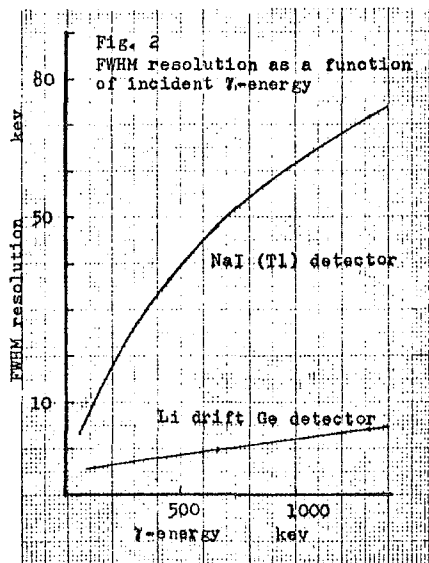


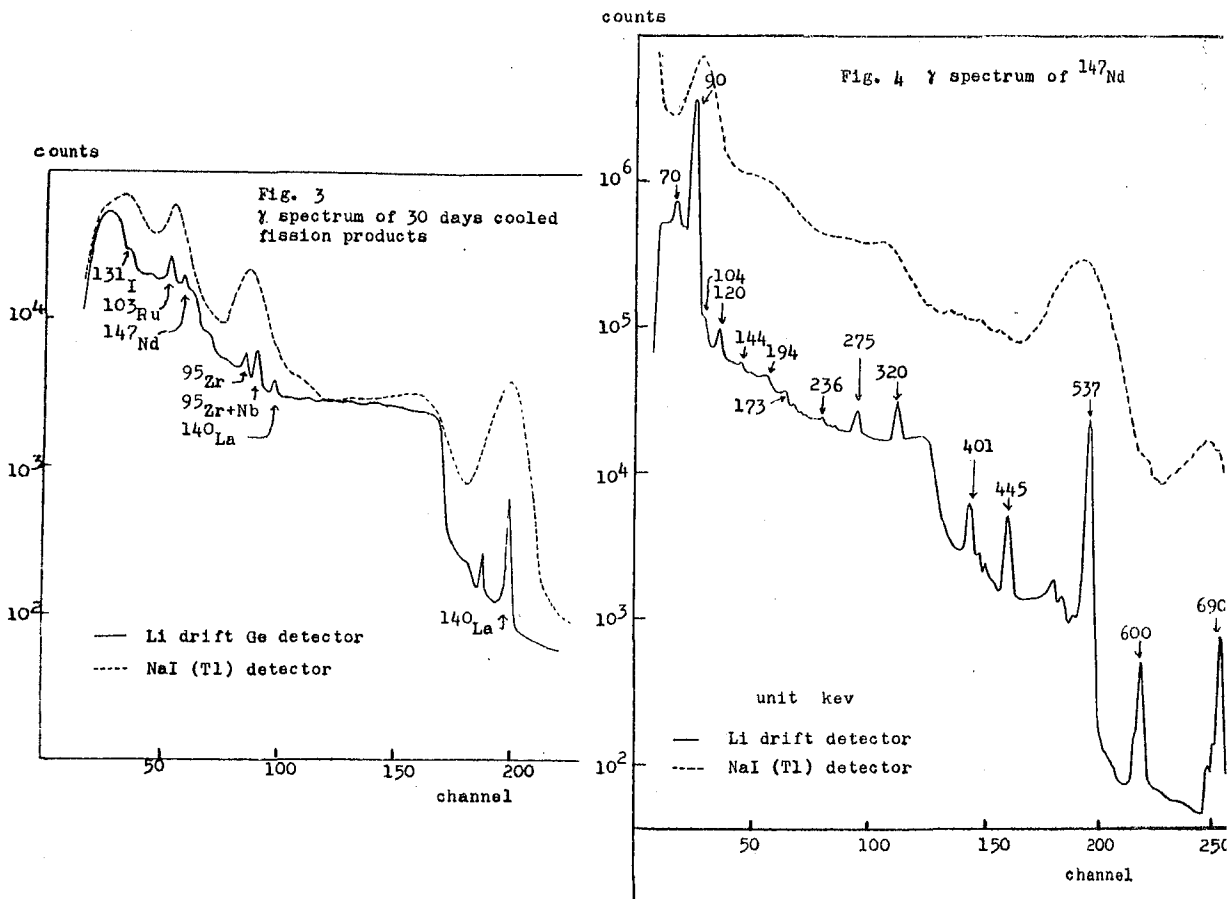
Fig. 1
Cross section of insulated detector mount



^{137}Cs の 661 keV の光電ピークの分解能は 9.4 keV (さらに extra low noise preamp を使用した場合 4.2 keV) で NaI ($1' \times 1'$) の場合の 50 ~ 60 keV に比べてはるかによいことがわかった。

(2) 1ヶ月冷却した全核分裂生成物の γ -エネルギースペクトル (<150 keV~) を Fig. 3 に示す。同じサンプルを NaI で測定した結果を点線で示してある。これによると 720-770 keV の ^{95}Zr - ^{95}Nb の 3本のピークが 724 keV (Zr) と 768 keV (Nb) + 757 keV (Zr) の 2本に分離でき、また NaI の場合に認め得なかった 815 keV (^{140}La)、532 keV (^{147}Nd)、360 keV (^{131}I) がはっきりとみとめられる。

(3) ^{147}Nd の γ -エネルギースペクトルを Fig. 4 に示す。NaI では 90 keV、320 keV、537 keV、690 keV の 4本のピークがみとめられるが、Li-drift Ge detector では上記の他 12本のピークがはっきりとみとめられる。



(東北大・原子カ研) 矢島聖使[†], ○亀本雄一郎, 柴是行, 半田宗男,
山岸滋, 福田健, 高橋良寿, 谷藤隆昭

目的: セラミックス燃料中の核分裂生成物の挙動は, 高燃焼度, 高燃焼温度をめぐり原子炉燃料開発上重要な研究課題である。特にキセノン, クリプトンなどの核分裂ガスの燃料中の拡散は, 内圧上昇, 中性子吸収などに関連して重要であり, 多くの研究がなされている。しかし拡散定数一つをとりあげても, 測定値に多くのバラつきがあり, その原因としては燃料体自身の影響(燃料体の成分比, 形状, pore, 不純物の量など)のほか, 単なる濃度拡散として解釈する以外にも問題がある。核分裂ガスの拡散機構, trapping 機構の解明が最も大切な事柄と考えられる。これらの研究およびセラミックス燃料の照射下における物理的, 化学的な変化の研究にはインパイルループによる研究が必要である。演者らはJRR-3原子炉に核分裂ガス拡散ループを設置し, UO_2 -黒鉛燃料から高温照射下に拡散してくる核分裂ガスについて研究してきた。以下に本ループの装置の概要について報告する。

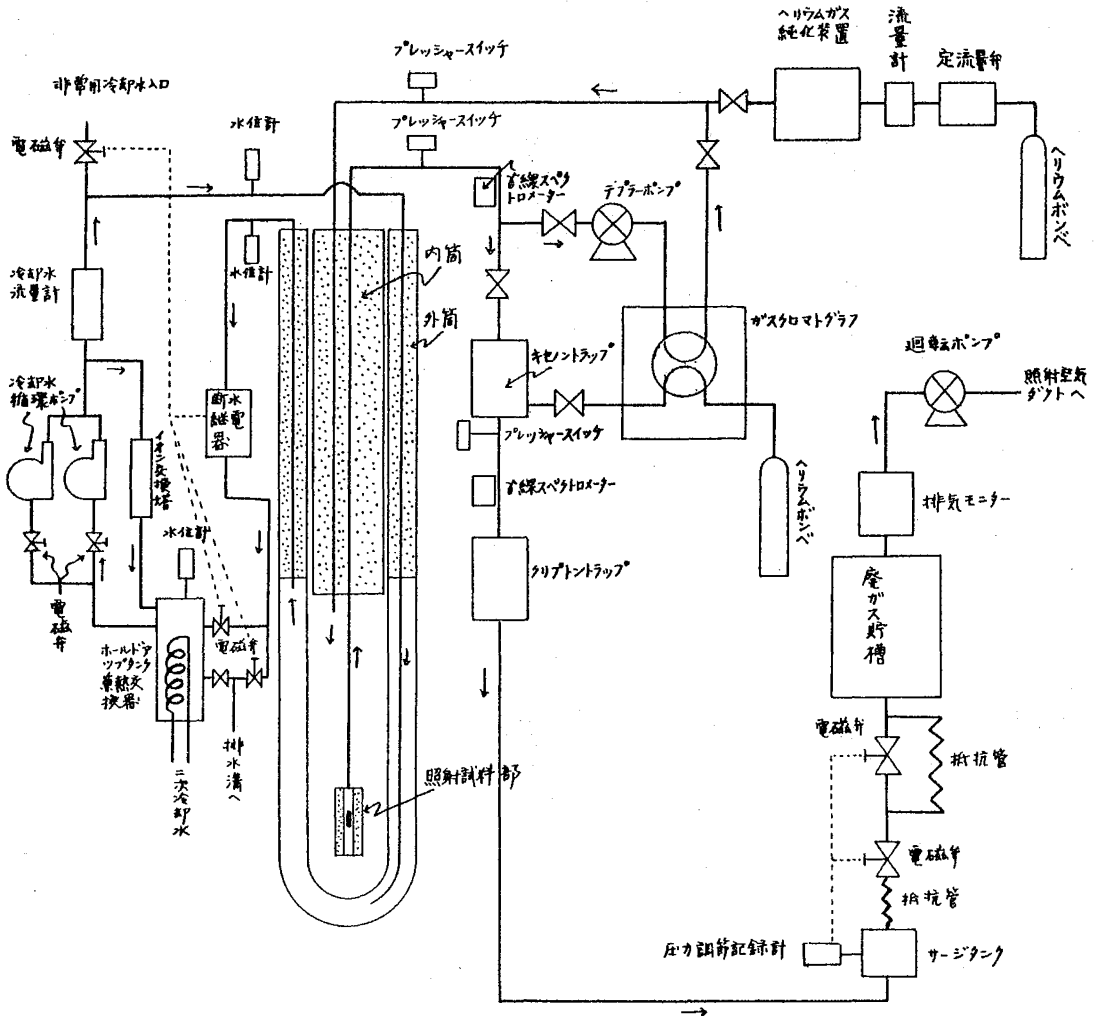
概要: 本装置は大別してプラグおよび炉外装置より構成されている。プラグはJRR-3, VC-3実験孔に挿入され, 熱中性子束最大 $\sim 6 \times 10^{12}$ n/cm²/sec, 最高温度1000°Cの条件下で照射実験が行なえるように設計されている。炉外装置としてはヘリウムガス純化装置, 核分裂キセノンおよびクリプトンのトラップ, γ線測定装置, ガスクロマトグラフ, 冷却水循環装置, 各種計測制御装置および操作盤が主なものであり, JRR-3 ループテスト室(地階)に配置されている。

流路系統の概略を図に示した。ポンプより供給されたヘリウムガスは定流量弁により定流量化され, 減圧下(500~600 mmHg), 60 ml/min の一定流速で流れる。このヘリウムガスの流速が長時間運転中一定に保たれるように, サージタンクの圧力により開閉する抵抗管(毛管)を設けた。定流量化されたヘリウムガスは純化装置により精製されたのちプラグに送られる。照射試料部先端に設けた小孔より試験部に入ったヘリウムガスは照射試料表面をスweepし, 試料より拡散する核分裂ガスおよび反応ガスを炉外にはこぶ。核分裂生成物のうちヨウ素は試料に直接して設けたインターナルトラップに捕集され, プラグ外に導かれるものは核分裂キセノンとクリプトンおよび反応ガスだけとなる。キセノンおよびクリプトンの放射能をγ線スペクトロメーターにより測定した後, ガスの流れをキセノントラップに導く。トラップを出たガス中のクリプトンは別のγ線スペクトロメーターにより測定される。その後クリプトントラップをへて廃ガス貯槽に導かれる。すなわち, キセノンおよびクリプトンの各核種の定量とその放出率の変化の連続測定が行なえる。一方反応ガスはガス流路系の切換によりガスクロマトグラフに導かれ, 連続

的に定量することが可能である。

プラグは一次冷却水の循環により冷却され、さらにその熱はホールドアップタンク兼熱交換器により二次冷却水に伝達される。この一次冷却水中には $^{16}O(\alpha, p)^{16}N$ 反応で生ずる $N-16$ の放射能が検出されるので、この放射能をγ線スペクトロメーターにより測定し、試料部の中性子束を常時計算しようとした。

結果：本ループは核分裂ガスおよび発生ガスの挙動の研究のために、多目的な実験を遂行できるように種々な工夫がなされており、6年半の歳月を経て完成した。模擬試料を使用しての性能テスト、数回にわたる UO_2 -黒鉛試料を用いた長期連続運転の結果初期の目的を充分満たすものであった。



(東北大・原研) 矢島聖使[†], 亀本雄一郎, 柴見行, 半田宗男
山岸滋, 福田健, 高橋良寿, 谷藤隆昭

概要: JRR-3のVC-3実験孔に設置した核分裂ガス拡散ループにおいては, 照射試料部の中性子束を連続的にまた出来るだけすみやかに知る必要がある。我々はループの外筒中を流れる一次冷却水中の¹⁶Oが速中子により, (n, p)反応を起して生じる¹⁶Nの量と, 炉外においてγ線スペクトロメーターで測定することによって, 照射試料部の中性子束を直読している。一次冷却水流路を模式的に図1に示す。

原理: 外筒中で毎秒生成する¹⁶Nの量: N^* (atoms/sec) は, 第(1)式で与えられる。

$$N^* = \frac{V_T}{M} \cdot A_v \cdot \sigma \cdot \bar{\phi}_F \quad \text{-----(1)}$$

- ここで
- σ : ¹⁶O(n, p)¹⁶N 反応断面積 cm²
 - $\bar{\phi}_F$: 外筒中の平均速中性子束 %cm².sec
 - V_T : 外筒中の冷却水量 l
 - M : 水1モルの質量 g
 - A_v : アボガドロ数

従って, 外筒出口における一次冷却水中の¹⁶Nの濃度: ρ_0 (atoms/l) は, 第(2)~(4)式で与えられる。

$$\rho_0 = \frac{N^*}{F} \cdot f \quad \text{-----(2)}$$

$$= V_T \cdot A_v \cdot \sigma \cdot f \cdot \bar{\phi}_F / M \cdot F \quad \text{-----(3)}$$

$$= V_T \cdot A_v \cdot \sigma \cdot f \cdot K \bar{\phi}_F / M \cdot F \quad \text{-----(4)}$$

- ここで
- F : 一次冷却水流量 l/sec
 - $\bar{\phi}_F$: 照射試料部における熱中性子束 %cm².sec
 - K : $= \bar{\phi}_F / \bar{\phi}_F$
 - f : 補正係数 (後述)

また, 炉外の測定位置における¹⁶Nの濃度: ρ (atoms/l) は, 第(5)式で与えられる。

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{-\lambda V_e} \quad \text{-----(5)}$$

- ここで V_e : 外筒出口から, 炉外測定位置までの一次冷却水容量 l
 λ : ¹⁶Nの壊変定数 sec⁻¹

ここで, σ , V_T , M , A_v , F , V_e および λ は, 既知の一定値であるので

$$B = F \cdot M / V_T \cdot A_v \cdot \sigma \cdot e^{-\lambda V_e} \quad \text{-----(6)}$$

とおけば, 第(4), (6)および(7)式より

$$\bar{\phi}_F = \rho \cdot \rho / f \cdot K \quad \text{-----(7)}$$

と表わせる。すなわち, ¹⁶Nが外筒内で壊変する割合

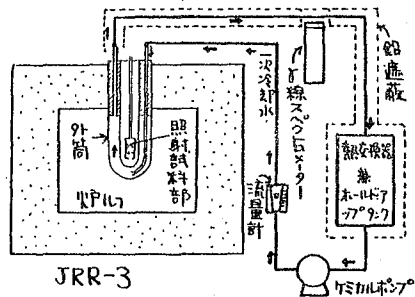


図1 一次冷却水流路(模式図)

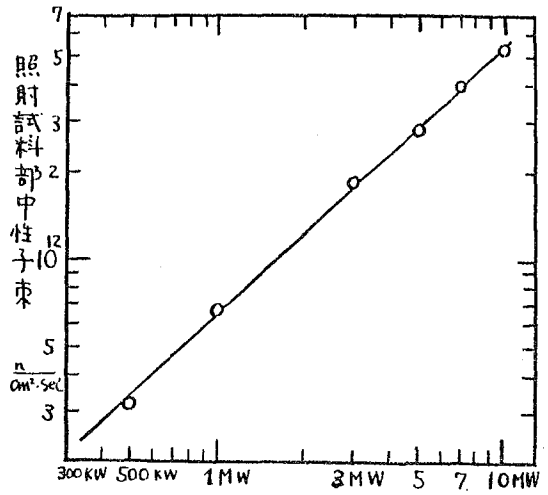


図2 照射試料部中中性子束と熱出力の関係

(これは、一次冷却水の、流量とピストンフローからのずれ等によって定まる。) および外筒に沿って鉛直方向の中性子束分布の形によって定まる係数である。JRR-3においては炉心の垂直方向の中性子束分布の形、および中性子エネルギーの分布の形は、熱出力の変化に対して一定であり、また制御棒パターンが変化してもあまり変らぬとすれば、 β 、および K は、我々のレポートにおいては、ほぼ一定と考えられる。ゆえに、 $1/f \cdot K = \alpha$ として、一度、 α を実験的に求めておけば、以後、 β を測定することによって、 β を直接的に求める事が出来る。

実験：試料照射部の位置にコバルト線(0.3mm中)を吊りし、熱出力500kWで3時間、原子炉の運転を行ない、同時に一次冷却水中に生じた ^{16}N の量を炉外の定位置において、レートメータ型のシングルチャンネルγ線スペクトロメータで測定した。この測定値と、コバルト線中に生成した ^{60}Co の量から算出した β の値($=3.2 \times 10^{-10}$ n/cm²sec)とから、 α を決定した。なお、この時、外筒に沿って垂直方向の熱中性子束分布をも測定した。我々ほすでに、ダミープラグを用いて、今回とは異なった制御棒パターンの下で、熱中性子束分布を測定しているが、分布の形は、今回も大差ない結果を得た。得られた α を用いて ^{16}N の量から測定した照射試料部の熱中性子束と、原子炉の熱出力との関係も、図2に示す。

利点と向題点： 1. FPガスのキャリアガス中に、アルゴンモ一定量混入せしめて放射化した量を、FPガスと同時に測定するやり方とは違って、中性子束測定系が別系統であり、γ線測定に当り、FPガスの妨害を受けることがない。 2. ^{16}N のγ線エネルギーは6.1 MeVであるので、測定に当り、一次冷却水中の放射化された不純物の妨害を受けることがない。 3. 中性子変化に対する応答が速い。(V_r+V_c≒15ℓ, F=43ℓ/minの場合、約30秒後)。 4. ^{16}N の半減期は7.4秒である。一方、一次冷却水の1循に要する時間は約25分であるので、残存 ^{16}N の影響を受けることなく連続測定が可能である。しかし以上の利点に対して、1. 一次冷却水流量を精度よく一定に保つ必要があること。 2. 制御棒パターンが大きく変化した場合は誤差を生じること。などの向題点がある。現在、一次冷却水中に、バナジウムモ一定量、安定な化学形で添加し、熱中生子による放射化を利用して、直接に熱中生子束を測定することを検討中である。

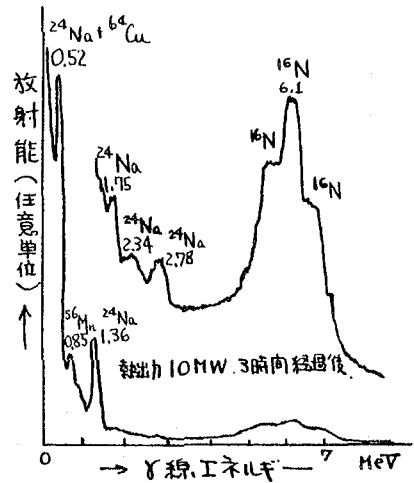


図3 一次冷却水のγ線スペクトル

1) R. M. Carroll, Nucleonics Vol. 20, No. 2, 44 (1962)

核分裂ガス拡散ルーブ (III)

放出されるFPガスのγ線スペクトル

(東北大[†], 原研) 矢島聖侯[†], 尾本雄一郎, 柴 是行, 半田宗男,
○山岸 滋, 福田 健, 高橋良寿, 谷藤隆昭

目的: (I)に記した装置を用いて, 高温照射下で UO_2 -黒鉛(1:19)試料より拡散してくるFPガスの核種の同定を行ない, あわせて試料の両側に設置した internal trap ($\alpha-Al_2O_3$, 銀×ウキレフ銅) の性能チェックを行なう。

実験のための結果: 試料を高温に加熱し, 原子炉運転時(10MW)に, 水酸化カリウム, 塩素酸マグネシウム, 銅網(-250°C) およびウラン塩酸くず(~750°C)により酸化したヘリウムガスを 60ml/min の流速で流し, 試料より拡散してくるFPガスを連続的にスリープ炉外に導いた。炉外にて, スリープエセルガス管の流出口の外側に設置した NaI(Tl) シンチレータ(1 $\frac{1}{4}$ "x2")を用いた TMC 製 400 チャンネル高分辨率計を用い, スリープエセルでくるFPガスのγ線スペクトルを測定した。そのスペクトルを図1に示す。次に, スリープエセルで来たガス中にどのような核種が存在するかを調べたため, 流路より数ml のガスを採取した。採

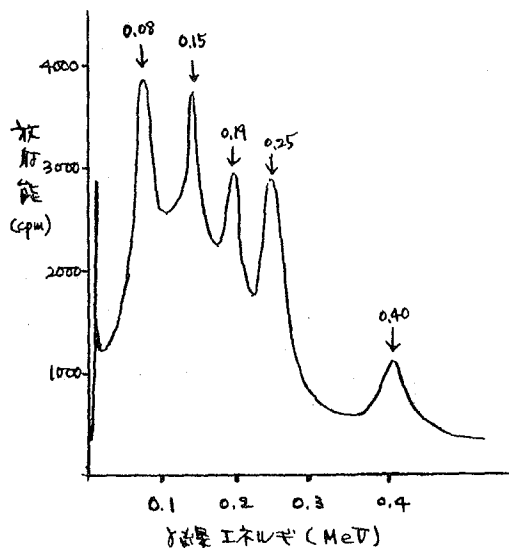


図1. スリープガスのγ線スペクトル

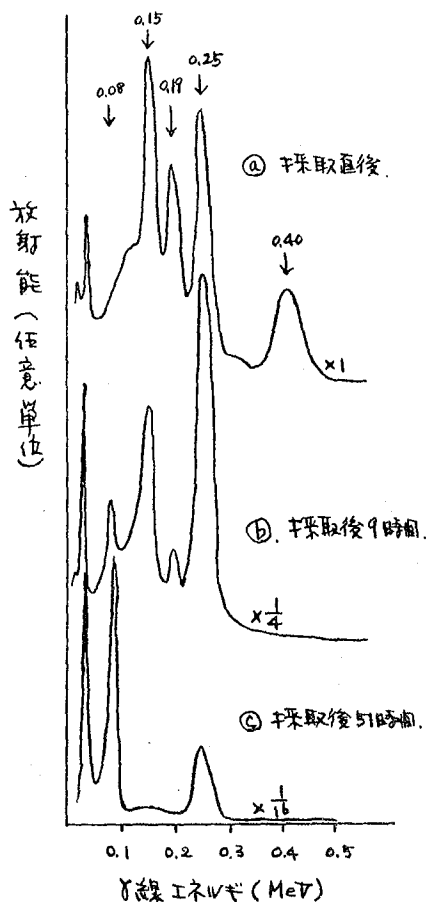


図2. 採取ガスのγ線スペクトル

取ガスを水酸化カリウム水溶液で洗い、その洗液のγ線スペクトルを測定した。このアルカリ洗液には放射能は全く認められなかった。これより、スローペースガス中には、核分裂ハロゲンが存在しないことがわかり、internal trapの能力は充分であることがわかった。一方、洗われたガス中のγ線スペクトルは $3'' \times 3''$ NaI(Tl)シンチレータで測定し、各ピークの減衰時間を探り、測定した。得られたスペクトルは図2に示す。

次に、各ピークの壊変曲線を図3に示す。これらの曲線より半減期を求め、各ピークを同定した結果を表1に示す。

考察：採取ガスの測定の際、シンチレータの測定試料の近くに鉛を置く場合、0.08 MeVのピークが非常に高くなるということが認められた。これは、0.075 MeV以上のγ線が鉛により吸収され、その際鉛のK-X線(～0.075 MeV)放射による

ものと考えられた。このため、図1の0.08 MeVのピークが図2-①に比べ非常に高いことは、測定部分の近くに鉛を置いていることによることがわかった。したがって、0.08 MeVのγ線により ^{133}Xe を正しく測定するためには、測定部分の周りのしゃついを鉛で囲むもの(鉄板)に変更する必要があることがわかった。

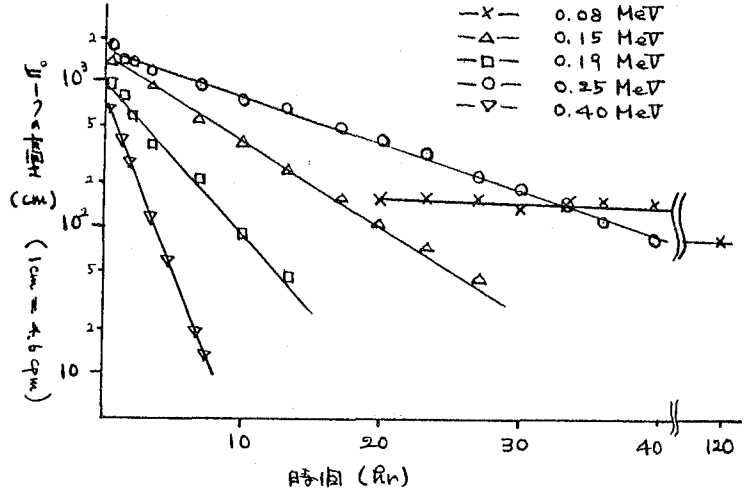


図3. 各ピークの壊変曲線

表1. 核種の同定

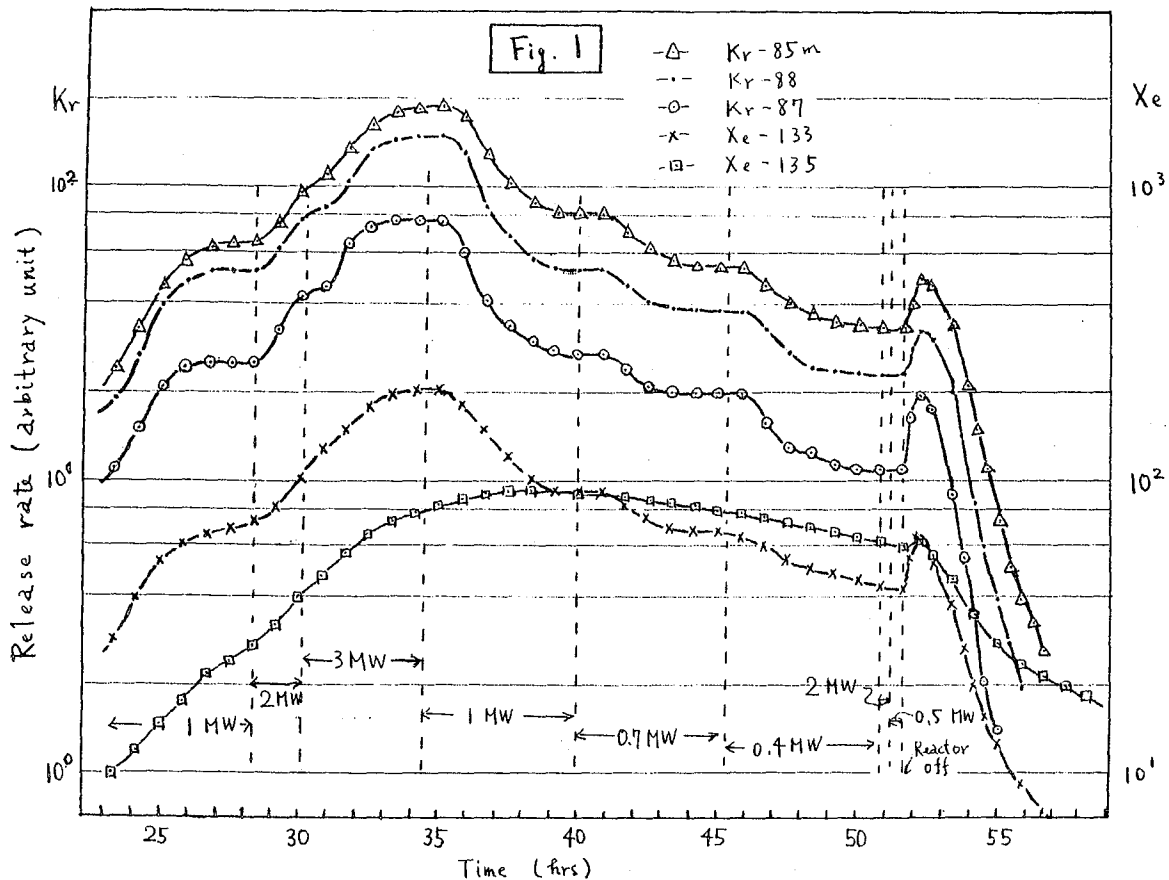
γ線エネルギー (MeV)	半減期 (測定値)	核種
0.08	5 d	^{133}Xe (5.27d)
0.15	5.2 hr	^{85m}Kr (4.4hr)
0.19	2.8 hr	^{88}Kr (2.07hr)
0.25	9.7 hr	^{135}Xe (9.13hr)
0.40	75 min	^{87}Kr (78min)

(東北大[†], 原研) 矢島聖俊[†] 逸木雄一郎[†] 柴是行 半田宗男 山岸滋
 福田健 高橋良寿 谷藤隆昭

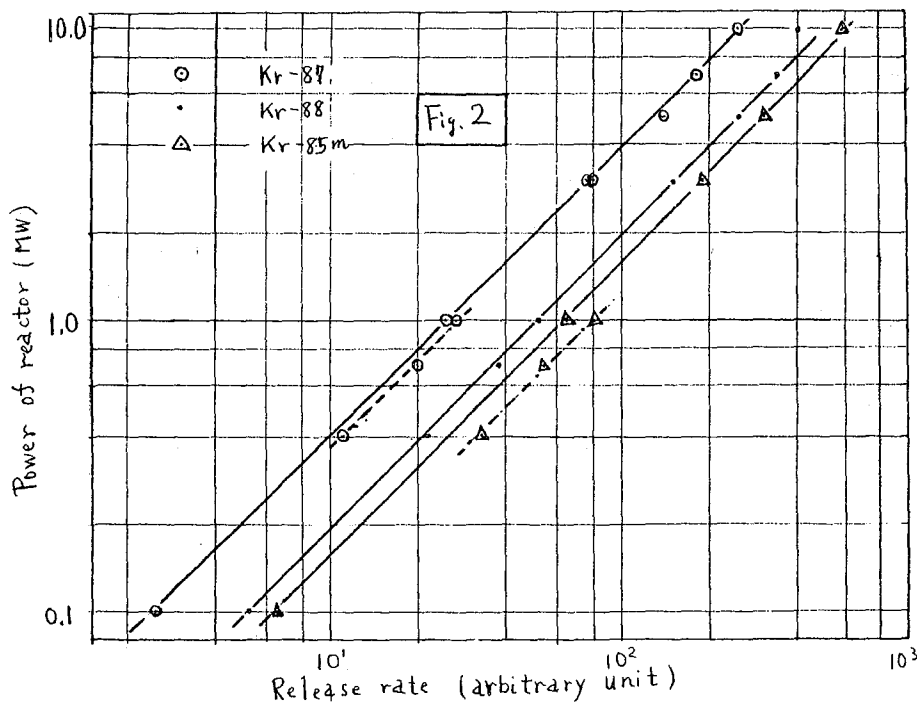
(目的) 演着らは二酸化ウラン-黒鉛系燃料からの核分裂生成物の放出の機構を究明するため、ここ数年間 post-irradiation 実験を行ってきた。その結果①ウランから黒鉛に反跳した核分裂ガスは核分裂片により黒鉛中につくられ欠陥に捕捉されること、②欠陥に捕捉された核分裂ガスは欠陥の annealing によりその束縛を離れ、外部に放出されること、③黒鉛中の核分裂生成物の濃度の増大とともに核分裂ガスの放出率が減少すること等を明らかにした。これらの知見に基づき、in-pile 実験を考えると、fission rate (単位時間、単位体積中に起こる核分裂の個数) の増大とともに核分裂ガスの放出率が減少する可能性が生ずる。二酸化ウランの場合、Carrollらは fission rate $\sim 10^{12} f/cm^3 \cdot sec$ において、核分裂ガスの放出率は fission rate に反比例することを見出した。黒鉛に関して、この可能性を検討するために本実験が行われた。

(実験) fission rate を変える方法には、U-235 の濃縮度、ウランと黒鉛の混合比、あるいは中性子束を変える方法がある。本実験では試料の中性子束のみを変える方法を採用した。試料には二酸化ウラン 1g と天然黒鉛 19g との混合粉末ペレットを用いた。装置は JRR-R-3 に設置された核分裂ガス拡散ループを使用した (本討論会講演番号 2B31 参照)。試料の温度を 1000°C に保つた状態で、原子炉の出力を 0.1, 0.4, 0.7, 1, 3, 5, 7 および 10 MW に変えることにより fission rate を変化させた。試料より放出された核分裂ガスは精製ヘリウムガスで活性炭ベッドに運ばれた。途中に置かれた TMC 400 ケヤネル と線スベフトロメータにより核分裂ガスの放射能はヘリウムガス導管の外側から測定された。

(結果) 放出されてから 1 時間後の核分裂ガスの線スベフトロルには 80^{*}, 150, 190, 250, および 400 KeV に顕著なピークがあり、それぞれ Xe-133^{*}, Kr-85m, Kr-88, Xe-135, および Kr-87 であることが明らかにされた (*80 KeV のピークはむしろ鉛からの K_X 線が大部分である。本討論会講演番号 2B33 参照)。各ピークを対象にしたキセノンおよびクリプトンの測定結果の一部を図 1 に示す。クリプトンの曲線には出力に対応したプラトーがある。一方、Xe-135 の曲線にはプラトーは観察されない。これは Xe-135 およびその親核種である I-135 の半減期が比較的長いので、production rate と release rate とが平衡に達していないことを示す。クリプトンについて保坪時間 5 時間における release rate と炉の出力との関係を図 2 に示す。炉の出力と中性子束とがついて fission rate とは比例することは明らかにされている (本討論会講演番号 2B32 参照)。図 2 に示されるように、クリプトンの release rate は炉の出力に比例している。すなわち、二酸化ウラン-黒鉛系燃料からの核分裂ガスの 1000°C における放出率は fission rate に無関係に一定値を待つ。



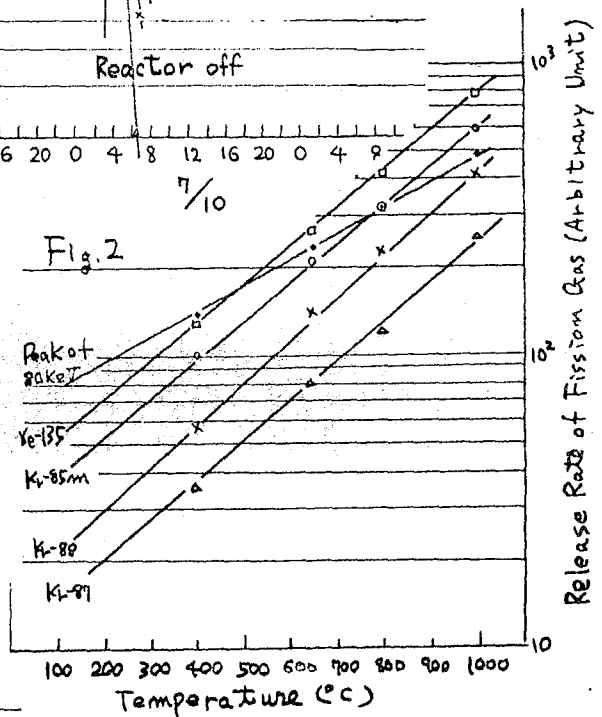
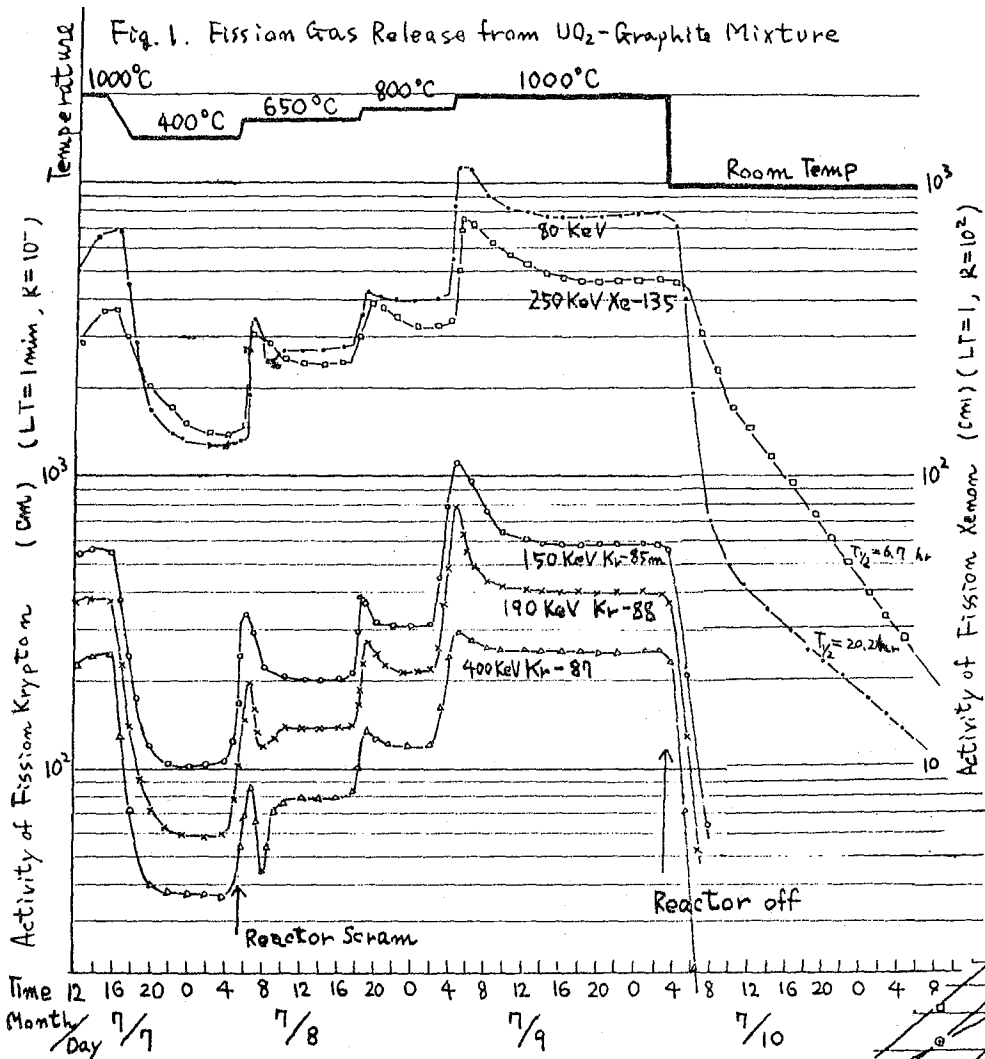
このことは、10 MWにおける核燃料の fission rate $\sim 10^{10}$ f/cm².sec および 1000°C の条件では、核分裂片による黒鉛中の欠陥は annealing されることを示す。文献 1) R.M. Carroll and O. Sisman, Nucl. Sci. Eng., 21, 147 (1965)



(東北大[†]・原研) 矢島聖使[†] 池本雄一郎 柴 是行 ○半田宗男
山岸 滋 福田 健 高橋良寿 谷藤隆昭

目的：中性子照射下で、二酸化ウラン-黒鉛混合試料(重量比で1対19)からの核分裂ガスの放出率に与える温度の影響について研究する。

実験および結果：JRR-3, VC-3実験炉およびループテスト室に設置した核分裂ガス拡散ループを用いた。(講演番号B31参照) 実験を始める前に、試料を真空中で、1000°Cに5時間加熱し、試料表面に吸着されている不純物ガスの脱ガスと、試料のannealingを行なった。JRR-3を10MWの熱出力で運転して、試料の温度を400, 650, 800および1000°Cに変えて、試料から拡散した核分裂ガスの放射能をT.M.C.400 channel Y-ray spectrometerで測定した。(講演番号B33参照) 得られた核分裂ガスの放出曲線を図1に示す。図1に示したように、核分裂ガスの放出率は試料温度の上昇にしたがって増大した。核分裂キセノン-135の放出率が一定になるまでの時間は、キセノン-135の半減期から予想されるよりも長い。これはキセノン-135の親核種のヨウ素-135の半減期が核分裂フロンプトンの親核種(Br-85 3.0 min, Br-87 55 sec, Br-88 15 sec)に比較して、67 hrと長いことに起因する。試料の温度を400→650°C, 650→800°C, および800→1000°Cに変化させるとき、核分裂ガスの放出率が一時増大した。すなわちHeating Burstが観察された。これに反して、試料の温度を1000→400°Cに下げたとき、核分裂ガスの放出率は徐々に減少し、Cooling Burstはみられなかった。原子炉の停止と同時に、試料の加熱を中止すると、核分裂ガスの放出率は急激に減少し、その後それぞれの親核種の半減期にしたがって減少した。これは、試料が冷却したとき、ヘリウム・スリープガスによって炉外に運びだされる核分裂ガスは照射試料部後部に設けられたinternal trap (α -Al₂O₃ および銀メッキした銅網)に捕獲された核分裂ヨウ素および臭素の壊変によって生成したもので、その量はinternal trapに捕獲された核分裂ヨウ素および臭素の量に比例するためである。internal trapに捕獲された核分裂ハロゲンの壊変によって生成した核分裂ガスの量を、原子炉の停止時までに外挿すれば、平衡放出時の核分裂ハロゲンの壊変で生成した核分裂ガスの量を知ることができる。この核分裂ハロゲンの壊変で生成した核分裂ガスの量を、平衡放出時の核分裂ガスの量から減じた量が、試料から拡散によって放出された核分裂ガスにあたる。この方法を用いれば、各温度における核分裂ガスおよび核分裂ハロゲンの放出率を測定することが出来る。図2に核分裂ガスの放出量と温度と目盛った結果を示す。図2に示したように核分裂ガスの放出量の対数値は温度と直線的な関係があつた。Carrollらは単結晶の二酸化ウランから核分裂ガスの放出について研究した。そして600°C以下の温度では、核分裂及跳が重要な要素であると報告



している。文献参照 しかし二酸化ウラン-黒鉛混合物からの核分裂ガスの放出において、核分裂反応が重要な役割を演ずるのは、 600°C よりおけるかに低温であることがわかった。これは低温における核分裂ガスの放出率が二酸化ウランに比較して、二酸化ウラン-黒鉛混合物の方がおけるかに大きいためである。

文献 ORNL - 3050 3102

(東京中研) ○ 大井 昇 大和田 紀男

(日本原子力学会) 高木 仁三郎

目的 われわれは原子炉照射したUO₂単結晶中の不揮発性核分裂生成物の拡散定数を *out-diffusion* 法によって求め報告してきた。今回は前報 (I, II 才八回放射化討論会 III 第17 日本化学年会 IV 40年原子力学会年会) 以後の経過について今迄得られた実験結果を総括する。

実験 UO₂単結晶 (5~10 mg/個) と JRR-2 で 20分~100時間照射後通常期間冷却したのち、一定時間ヘリウム、アルゴンまたは真空中で加熱し (100~2500°C) 加熱前後の単結晶の放射能の変化と256チャンネルパルスハイトアナライザで分析した。不揮発性核種の場合ガス状核種と異なりUO₂表面での核分裂生成物の移動速度が拡散の律速になる所がある。そこで \sqrt{t} (加熱時間) と核分裂生成物の放射率 (B) の直線性を検討およびUO₂の微粉末 (0.05~5 μ) と使用し核分裂生成物の蒸発定数を求める方法により蒸発速度が律速とならない場合とより次式により拡散定数 D と算出した。

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-Dn^2\pi^2 t/a^2}$$

結果 (1) 現在までに蓄積したデータから最少二乗法を用いて計算した拡散定数の値を Table-1 に示す。²³²U と ²³⁵U の個々の値は Li-dLiF Ge detector による γ -スペクトロスコピーによった。

(2) アルゴン雰囲気での拡散定数はヘリウム雰囲気と同一であった。真空中で Ta foil 上で加熱実験を行なった結果はほぼヘリウム雰囲気の場合と同様の結果が得られたが加熱体の良好な温度分布が得られず結果はかなりバラツキにわたった。

(3) Zener の理論によると金属中での拡散のエントロピーは小さい正の数になり、大きい負の数の場合には拡散が短絡の *pass* を通して行なわれるとしている。この理論をUO₂中の拡散に適用し D₀ の値および活性化エネルギーと格子間距離から計算した *atomic frequency* の値を用い拡散のエントロピーを計算した。

その結果例えは Xe の場合 -1.9 e.u. Te の場合 -0.44 e.u. の値が得られたがかなり大きい負の値 (例 Ru -18 e.u.) を得られたはつきりした結論は出ない。

Table - 1 Diffusion constants of fission products in UO_2 single crystals

$$D = D_0 \exp (- Q/RT)$$

Nuclides	D_0 (cm ² /sec)	Q (cal/g.atom)
¹⁴⁴ Ce	1.2×10^{-4}	50,000
¹⁰⁶ Ru	5.5×10^{-7}	27,000
⁹⁵ Zr ⁹⁵ Nb	2.4×10^{-2}	92,000
⁹⁵ Zr	3.0	130,000
⁹⁵ Nb	7×10^{-4}	75,000
⁹⁰ Sr	1.0×10^{-6}	27,000
¹⁴⁰ La	2.2×10^{-6}	35,000
⁹⁹ Mo	3.9×10^{-4}	54,000
¹³² Te	6.6×10^{-3}	70,000
¹³¹⁻² I	1.5×10^{-3}	59,000
¹³³ Xe	3.0×10^{-3}	63,000

(原研) ○市坂純雄 川崎美知子

熱陰極放電管によって放射性希ガスイオンを固体中に固定する方法については昨年の第8回放射化学討論会に於いてすでに報告済みである^{*}。さらにそのようにして固定された希ガスの固体中における飛程分布の測定を行うことは安定性の検討のために必要であるのみならず、放射線損傷、スパッター現象の考察、あるいはトレーサ実験のターゲットの調製のためにも重要である。

しかしながらこのようなKeVまたはKeV以下の極めて微弱なエネルギー粒子のわずかな飛程の測定は通常のstacked-foilの方法では明らかに不可能であり、Davies等^{**}によってアルミニウム板あるいはタンガステン板を用いて、順次に電気化学的に酸化保護被膜を生成し、その酸化保護被膜を溶解除去する二段階のpeeling法が提唱されている。

本研究においては電解銅の板とターゲットとして熱陰極放電管によりXe-133を固定し、140°C~200°Cの間の比較的低温で酸化し、生成した亜酸化銅の被膜を塩化アンモニウムの溶液によって除去し飛程の測定を行った。

〔実験および結果〕

ターゲット試料として電解銅の板(純度99.99%)と酸洗液で十分に洗滌したのち、正焼酸中で15分間電解研磨を行って鏡面に近い表面まで研磨したものを、また使用直前に6N-NH₄Cl溶液中に浸漬して酸化被膜を除去したのち、水、アルコールの順に洗滌し乾燥して用いた。

140°Cから200°Cの間の各温度において生成する酸化被膜の厚さは放射化学的方法によって測定を行った。温度と時間と厚さとの関係を図1のグラフに示す。

この結果を用いて熱陰極放電管の加速電極の電圧を変化させて銅板中にXe-133を固定した場合の飛程分布の測定を行った。すなわち、酸化と酸化被膜の除去の操作を繰返し、その度毎に残存放射能をGM計数装置で測定を行った。その結果を図2に示す。

以上本実験により得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

- 1) 電解銅板を用いてKeVまたはそれ以下の極めて微弱なエネルギー粒子の飛程分布を充分敏感に測定することができた。
- 2) 熱陰極放電管による場合はisotope separator等による場合と異り、加速電圧が約4KV以上に増大すると不純物気体等によるsputterが増大してXe-133のembedmentは不安定となる。

3) 図1により銅の酸化は連続的に進行するので酸化により放出される放射性希ガスの放射能を測定記録することにより飛程分布を連続的に測定することが可能である。

4) 酸化は粒果あるいは不純物の部分より不均一に進行することがわかっているのでもオトラテイグラフ等による検討が必要である。

* 市坂純雄, 他, 第8回放射化学討論会予稿集, P. 58

** J. A. Davies, et. al., Can. J. Chem. 38, 1526 (1960).

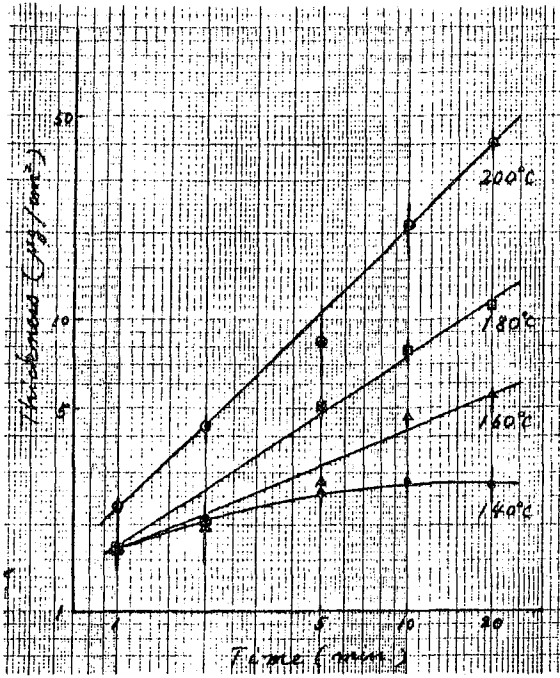


図1. 電解銅板に生成する酸化銅被膜の厚さ.

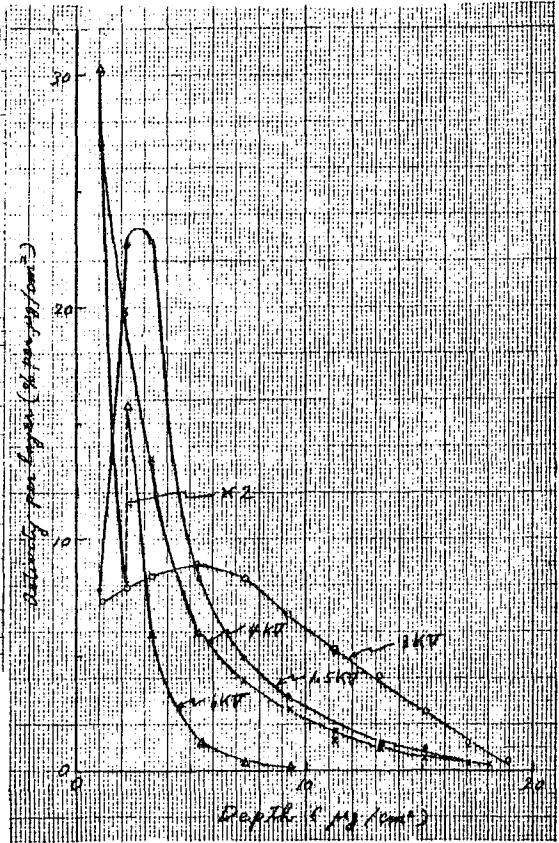


図2. 熱陰極放電管により銅板中に1μmまで入り込んだXe-133の深度分布.

(理化学研究所) 野崎正 ○田中洋子

(目的) F-18 標識化合物の合成には、無水 HF^{*}を経由するのが唯一の手段であり、有利な手段であると思われる場合が多い。そこで、無水 HF^{*}を容易に、純粋に、高効率に、手早く (F-18 の半減期は 110min)、なるべく高比放射能に得られる方法を確立する。

(方法の概観) (1) F-18 の製造法 すでに化学会 18 年会で原子炉およびサイクロトロンを用いる F-18 の製造のときの効率や、後の化学処理に対する適合性等について報告した。この研究では、一般的に有利な製造法である Li₂O または Li₂CO₃ を原子炉照射したときと、MgO または BaO をサイクロトロン α 粒子または He で照射した場合と対象とする。

(2) 化学処理法 いろいろの方法を検討した結果以下の手順がよいと考えている。

照射試料 (無担体 F-18 を含む) $\xrightarrow{\text{硫酸溶解}}$ 担体 SiF₆⁻ 付加 $\xrightarrow{\text{水蒸気蒸留}}$ H₂SiF₆^{*}

陰イオン交換樹脂 $\xrightarrow[\text{(連続的に留出液を通す)}]{\text{エタノール、エーテル、洗滌}}$ $\xrightarrow[\text{乾燥}]{\text{熱風}}$ SiF₆^{-*} (吸着状態)

無水 HF (-10°~0°C) $\xrightarrow{\text{蒸留}}$ \nearrow HF^{*}
に加える

無水 HF (気体) を通じて溶出 \nearrow HF^{*}

(無水 HF の沸点は 19.7°C)

また、リチウム塩を照射した場合以下の手順も用いられる。

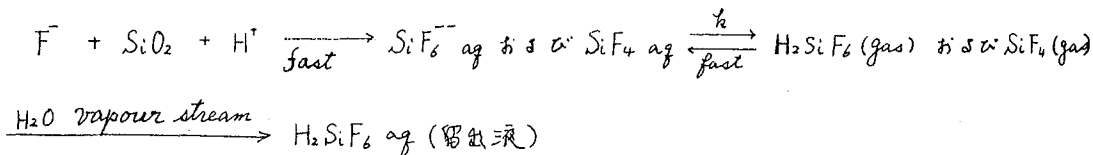
照射試料 $\xrightarrow{\text{酢酸に溶解}}$ $\xrightarrow{\text{アセトンで希釈}}$ $\xrightarrow{\text{セルロースに吸着}}$ LiF^{*} (無担体で吸着)

アセトンで洗滌 $\xrightarrow{\text{熱風乾燥}}$ $\xrightarrow{\text{無水 HF で脱着}}$ 無水 HF^{*}

いずれの方法もガラスとポリエチレンの器具だけでよい。前の方の手法の方が技術的に容易で、微小な条件の変化の影響も受けにくいと思われる。

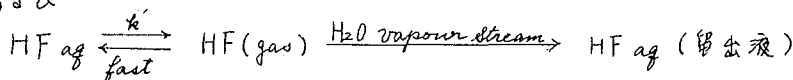
(実験手続、結果) まず、H₂SiF₆^{*} の蒸留速度や担体量の影響を調べた。反応速度はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ベリリウム等の少量の共存してもほとんど変化しない。温度は高い程速いが、硫酸が留出してくるので 150°C 程度が適当と考えられる。反応速度はフッ素量に対して一次であり、水蒸気を通ずる速度にほぼ比例する。すなわち、一定温度では留出したフッ素の全フッ素に対する割合は留出した水の量によってほぼ定まる。

50mg以下のフッ素をガラス容器から蒸留するときにはF⁻であつてもSiF₆²⁻であつても、また粉末酸化ケイ素の存在の有無にも反応速度は影響されない。また、無担体のF-18の蒸留も同様に一次反応で速度定数もあまり違はず、全金属容器を用いてもガラス容器のときと同様である。そこで、この機構で反応が進むと考えられる。



(kは液相、気相間の分配係数)

および



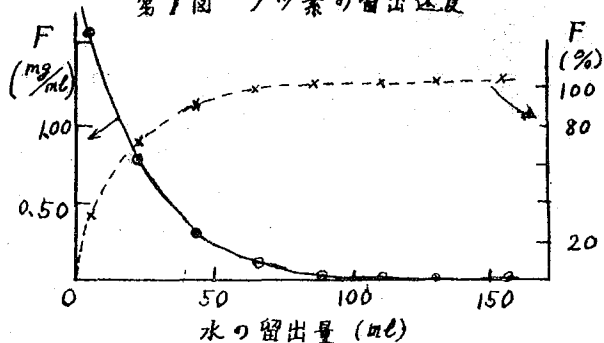
中1回からわかるように、50mlの水にまづ79.5%のフッ素が留出するがこれは15分間で行なえる。

イオン交換樹脂による吸着は、SiF₆²⁻を担体として加えた時はきわめて容易である。無担体蒸留のときは吸着されにくい。中2回に樹脂への吸着分布を示す。(Dowex 3, 100~200 mesh, 乾燥状態で1g, カラム直径8mm, 流速約3~4 ml/min., 担体量8mg) 洗滌は1分程度で済み、hair-drierを用いて熱風乾燥するのも容易である。

無水HFによるF-18の溶出は同位体交換速度さえ遅ければ無水フッ化水素の沸騰と、水とフッ化水素の混合物の蒸留曲線とから考えて純粋な無水HFが得られる筈である。幸いこの交換は速い。実際に前記の樹脂をホリエチレン試験管に入れ、約1gの無水フッ化水素を加えて約35℃の湯につけて、水冷した他の試験管へフッ化水素を蒸留移動(trap-to-trap distillation)すると、F-18はほとんど完全に溶出される。樹脂に気体のフッ化水素を通じて溶出する方法がさらに優れていると思われる。

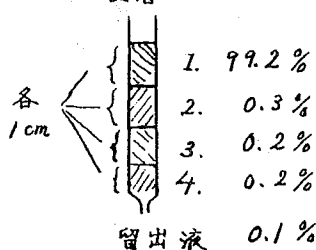
全操作時間は遠隔操作が必要でないと約45分、得られた無水フッ化水素中のF-18の放射能は照射直後の50%以上である。この方法は、KHF₂を得て熱分解する方法より明らかに優れている。

第1図 フッ素の留出速度



第2図

SiF₆²⁻の陰イオン交換樹脂への吸着

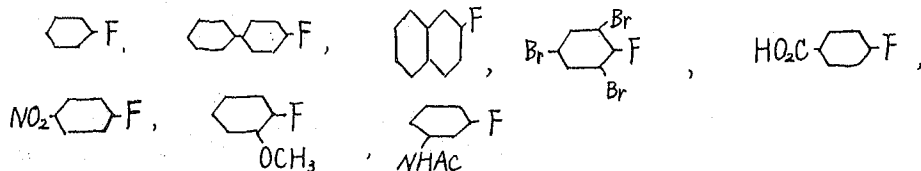


(理化学研究所) ○野崎正 田中博子

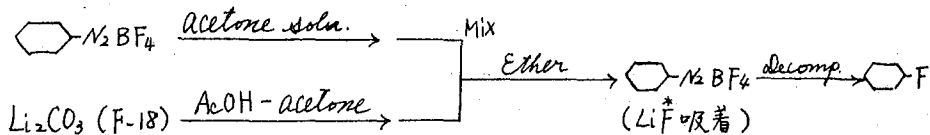
(目的) F-18 標識芳香族化合物の有利な合成法の原理については、すでに第 6 回日本アイソトープ会議で報告した。しかし、いろいろな置換基を有する芳香族化合物に適用する場合には条件の選定等についてまだ問題が残された。そこでなるべく多くの場合に通用できる、F-18 標識化合物の有利な合成法を誰にでもできるように形で報告する。なお、この原理が適用しがたい化合物にも用いられる他の新しい方法を考察導入した。

(条件の探定) (1) F-18 の製造 Li_2O または Li_2CO_3 を原子炉照射したとき、および Li_2O をサイクロトロンのみまたは ^3He で照射した場合を対象とする。

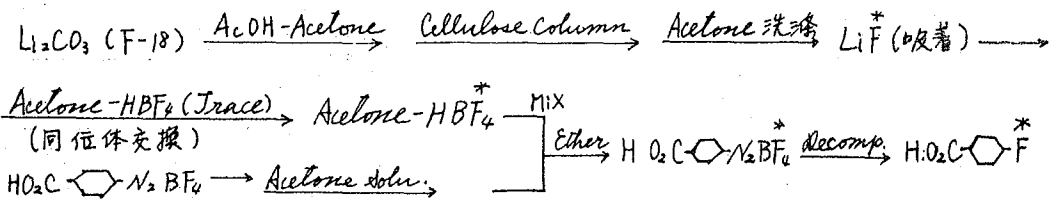
(2) 目的の化合物 置換基の性質を種々変化させてつぎの 8 化合物を代表として与えた。



(3) F-18 の導入法 化合物はすべて Schiemann 反応を用いて合成する順路を採用した。Diazonium fluoroborate を固体として合成しておき、それと少量のアセトンに溶解し、照射試料の酢酸-アセトン溶液と混ぜてそこにエーテルを加えると F-18 を吸着した Diazonium fluoroborate が沈殿する。それを熱分解して目的標識化合物を得た。



この共通法は、しかし、 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})-\text{N}_2\text{BF}_4$ と $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4$ のときには使用できない。(前者のときは黄色の爆発性物質が、後者のときは酸カリウム塩と思われる物質が沈殿する)。そこでそのときはつぎの方法を用いる。



下の方法はエーテルより複雑でありF-18の収率も劣るが、適用範囲が広い。

〔実験方法、結果〕 *Diagonium Fluoborate* のうち水に難溶性のものは水中でアミンをジアゾ化し、ホウフッ酸を加えて沈殿として得た。水に易溶性のものはアミンを酢酸中で亜硝酸アミルによりジアゾ化し、エーテルを加えて沈殿させた。使用する前に、アセトニトリルにアセトニトリル溶液とし、エーテルを加えて沈殿させることにより精製した。

照射した Li_2CO_3 50mg に AcOH 3ml に溶解した。溶解を容易にするために EtOH 5ml を加えた場合もあるが結果にはほとんど影響がない。そこへアセトニトリル 20ml を加えた。

Diagonium Fluoborate の Li_2CO_3 をアセトニトリル 30ml に溶解し、(溶解度が不足する物質のときはほとんど飽和するだけの量を用いた) それを上記の液と混ぜ、かき混ぜながらエーテル 80ml を急激に加えて、生じた沈殿をろ過した。沈殿をアセトニトリル 20ml に溶解し、石油ベンゼン 20ml を加えてふたたび *Diagonium Fluoborate* を沈殿させ、ろ過し、*Schiemann* 分解して目的物を得、精製した。2度目の沈殿操作は省略してもよい場合もあるが、一般には行わず、た方が分解のときのF-18の収率がよくなる。

操作の各部分における化学収率と放射能は c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC を含有する場合を例として表に示す。操作は1時間以内に完了する。他の5種の物質でも類似の結果となった。

c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC の段階ではF-18は単独であり、同位体交換ではない。これは、そのアセ

トニトリルをシリカゲルに通すとF-18がほとんど完全に c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC から除去されることによりわかる。しかし、最終生成物の放射能はあらかも同位体交換が完全に起こっていたとしたときと大差ない。これは *Schiemann* 反応がイオン機構であることと示すと考えられる。

Li_2CO_3 を上記のように酢酸-アセトニトリル溶液として *Cellulose Column* に通すとF-18は大変吸着され易く、リチウムと分離できた。このF-18は水や微量のホウフッ酸を含む有機溶媒で簡単に溶出された。これを用いると上記の共沈法が通用できる c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC がうまく得られる。

<i>Diagonium Fluoborate</i>	融点 (°C)	アセトニトリル中の溶解度 (3/10 20.3°C)	<i>Schiemann</i> 反応の化学収率 (%)
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	107~108	39.9	60
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	117~118	54.4	69
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	108	27.2	35
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	244	32.4	49
<chem>O=C(O)c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	99~100	49.1	65
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	141~142	20.5	33
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	95~96 (125° decompose)	27.4	62
<chem>NC(=O)c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	96	19.0	39

原液	化学収率 (%)	1 mol 当りの放射能 *
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem> , Li_2CO_3	100	100
1回沈殿 <chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	68	119
2回沈殿 (")	63	126
<chem>c1ccc(cc1)N=[N+]([O-])C(F)(OC)OC</chem>	39	$103 \times \frac{1}{4}$

* 時間経過による減衰は補正済み

2B40 海洋生物中の $Zn-65$ と Zn の濃縮率

(原研・東大) ○ 亀田和久 加藤 清 岡本利夫 松山義夫 清水 誠

(講演中止)

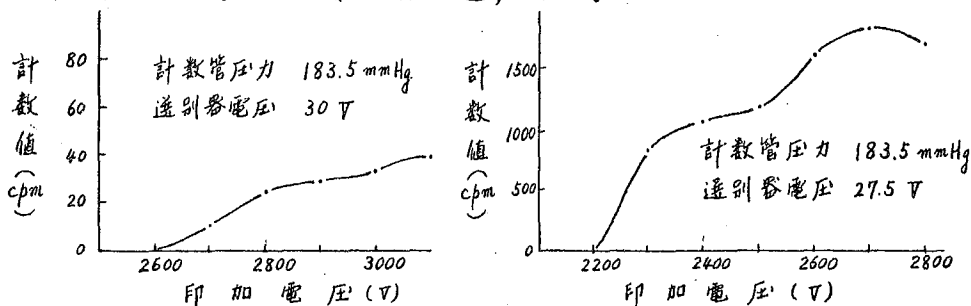
(広島大理) 福宜田久男 ○平賀一弘 田中春彦 村上謙一

目的：微量のトリチウム水を含む水溶液から無機含水塩結晶を析出させ、その結晶水中におけるトリチウムの濃度を母液のそれと比較し、同位体効果を調べる。また数種の結晶水を含むものについては、その脱水の難易、結合の強弱と同位体効果の大小とを比較検討する。

実験：試料としては、数種の結晶水を含み、種々の研究データの豊富な硫酸銅結晶を最初に選んだ。結晶の生成には試料中に母液を含有しないように溶液の温度を徐々に降下させて、大きな単結晶を得るようにした。この結晶を加熱脱水して得た水と母液の水とそれぞれ一定の割合に希釈したのち、Whiteらの方法に従ってアルミニウムカーバイド Al_4C_3 と反応させて、メタンを発生させ、これを気体計数管に封入して、その比例領域においてβ線を計数し、比較した。〔D. F. White: Nature, 166, 629 (1950).〕

結果：気体計数管の特性を調べるために、先ずトリチウム水を含まない水を用い、外部線源 (^{90}Sr) によって電極電圧—計数特性の傾向を調べたところ、封入気体の圧力が約200 mm Hg のとき、良好なプラトーが得られた。しかしこのプラトー特性は不安定で寿命は短いことがわかった。

そこで気体の圧力を200 mm Hg 付近の一定値に保って、母液および全結晶水中のトリチウムによる計数曲線を求めたところ、最初の数回の測定においては、プラトーを与える印加電圧の領域はかなり変動するが、プラトーから得られる計数値はほぼ一定であることがわかった。その代表的な曲線は次図の通りである。



母液および全結晶水について計数曲線を比較すると、両者のトリチウムの濃度には大差がないものと考えられる。いずれのトリチウムの濃度が大きいかは現段階では判定が困難である。ただし現在までに得られた良好な計数曲線を比較すると、結晶水においてやや希釈されているように思われる。

目下メタン発生の反応条件、計数管の排気などについて、なお工夫をこらし、改良を加えている。

(九大理) ○十時 旋 黒木 徹 松浦 良平

(I) 序論と目的:

界面活性剤はその名が示す如く界面において特異的な現象を呈する。液体表面や固体表面への吸着もその一例である。界面活性剤の固体表面、特に金属表面への吸着に関する研究は、J. H. Schulman⁽¹⁾, H. Eyring⁽²⁾, E. Rice⁽³⁾, 等がかなりの数にのぼるが、こゝろが未だ不明の点が多い。そこで著者らは更に詳しい知見を得るために、界面活性剤溶液—金属間の界面反応の研究をラジオトレーサー法を用いて行った。界面活性剤としては陰イオン系の一様である、ヘキサデシル硫酸ナトリウム (S^{35} でラベルした物)を用い、金属としては銅板を選り、吸着速度、平衡吸着量、吸着分子の同位体交換反応などを測定した。

(II) 実験:

(a) 界面活性剤:

S^{35} (β^- , 0.169 MeV, 半減期 87.1 days)を含むヘキサデシル硫酸ナトリウム $C_{16}H_{33}O_2SO_3Na$ (略して SHS) を合成した。合成当時の specific activity は $\approx 5 \text{ mc}/\mu\text{mole}$ 。SHS のミセル臨界濃度 (CMC) は $0.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ である。実験に用いた活性剤溶液の濃度範囲は $10^{-5} \text{ M} \sim 10^{-2} \text{ M}$ である。

(b) 金属面:

市販の電鍍用銅板 (厚さ 2mm, 純度 99.9% 以上) を 2.5 cm 平方に切断したものをを用いた。サントペーパー、トリポリ研磨剤、熱エタノール 5 時間洗浄、の順で処理を行ない、仕上げに次第直ちに実験にヒリかけた。酸化防止処理は何も行な、こゝろ。比表面積は、 S^{35} でラベルしたミリステン酸をベンゼン溶液から吸着させた結果、2.5~3 程度と決定された。

(c) 実験温度:

45°C で行った。かなり高温なのは、SHS の Kraft 点が 35°C 前後であることを考慮したためである。Kraft 点とは活性剤の溶解度が急激に上昇する温度のことである。

(d) 測定方法:

金属表面に吸着した放射性界面活性剤分子を G.M 管により測定した。G. Arnianson⁽⁴⁾ によれば表面吸着量 Γ は次式で与えられる。

$$\Gamma = \frac{A_s}{SA} = \frac{A_s}{S_0 \eta A} \quad (\%/\text{cm}^2)$$

$$\text{但し } \eta = \frac{\int_0^R 2\pi r \eta_r dr}{\int_0^R 2\pi r dr}$$

ここで

- A_s : 表面のカウント数
- A : 表面積
- S : 比放射能
- η : カウンターの計数効率

(III) 結果:

(a) 吸着速度:

$10^{-4} M$ の溶液からの吸着速度は非常に速く、20分でほぼ吸着平衡に達し、次いで数時間後には第2段階の吸着が起こりはじめ、吸着量は急激に増大する。これは表面に腐蝕が起こっているためで、従って第一段階の吸着が真の意味の吸着と考えられる。因みに白金面を用いて同様の実験を行なうと、みても、15時間経っても吸着量はほとんどである。反応速度は一次反応として説明される。即ち、

$$\log(P_{\infty} - P) = -0.4343 Kt + \log P_{\infty} \quad (\text{但し } K: \text{速度定数})$$

(b) 吸着等温線:

$10^{-5} \sim 10^{-2} M$ の濃度範囲で30分間吸着させ、平衡吸着量を測定した。ca. $6 \times 10^{-4} M$ の濃度で単分子層吸着に到達する。活性剤分子は銅と反応して $(C_{16}H_{33}O_2)_2Cu$ の形で表面に吸着していると思われる。そこで1つの吸着サイトに2つの活性剤分子が吸着しているモデルに対して次の吸着等温式を得る。

$$\frac{C^2}{\theta} = C^2 + K \quad \text{ここで} \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta: \text{surface coverage} \\ C: \text{溶液の平衡濃度} \\ K: \text{定数} \end{array} \right.$$

$\frac{C^2}{\theta}$ と C^2 のプロットは直線を示した。

(c) 吸着分子と溶液中の分子との同位体交換反応:

放射性 SHS^* が吸着して、吸着平衡に達した金属表面を、同一の濃度をもった非放射性の SHS の溶液に入れ替えると、溶液中への脱着の他に、金属表面吸着分子と溶液中の分子との間に交換反応が起こって、表面の放射能は減少する。また、この交換反応は温度依存性が著しい。例えば、 $45^{\circ}C$ では10分間で全体の35%位しか交換しないが、 $55^{\circ}C$ では5分間で完全に交換してしまふ。この温度変化から交換の活性化エネルギーなど熱的な議論が可能となり、交換反応が固体表面に吸着した分子の吸着状態を知る一つの手段となることが判った。

[参考文献]

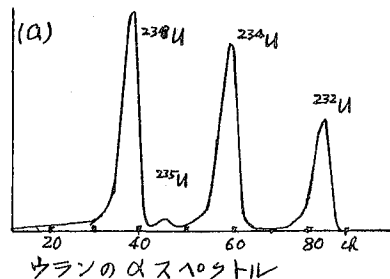
- (1) G.A. Walstenchelme and J.H. Schulman, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 488, (1950)
- (2) A. Flava and H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **60**, 890, (1956)
- (3) D.C. Walker and H.E. Ries, *J. Colloid Sci.* **17**, 789, (1962)
- (4) G. Aniansson, *J. Phys. & Colloid Chem.* **55**, 1286, (1951)

(金沢大理) 阪上 正信 ○小村和久

天然 α 放射体の定量による年代決定で ^{230}Th ($T_{1/2}$) および ^{231}Pa に注目したとき、親核種のウラン (^{234}U , ^{238}U) との比が問題である。前二者には ^{234}Th (UX_1) および ^{233}Pa を化学操作の全收率補正のトレーサーとして用い、放射化学定量が可能であるが、ウランの定量値は簡便なトレーサーがなく、比色法あるいは蛍光法によっているため、化学的方法と放射化学的方法という全く独立な方法による絶対定量値の比により年代を求めるとき、いろいろの点で疑点や不都合の生ずることが多い。このような欠点を除くにはウランの化学的收率を放射化学的に求めることが望まれ、これにより地球化学的に興味深い $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の測定と同時に両核種の存在量も知ることが可能になる。ウランのトレーサーとしては ^{238}U の ($n, 2n$) または (γ, n) 反応で生成する β 放射体 ^{237}U ($T_{1/2}$ 6.7日) も考えられるが、この核種は反跳効果等を利用してもとくに比放射能の高いものを得ることは現在のところ困難なので(橋本, 阪上; 日化18年会 26325)天然物試料のウランのトレーサーとして使用される段階に到っていない。これに反し ^{232}U は ^{231}Pa (n, γ) ^{232}Pa (β^- , $T_{1/2}$ 1.32日) ^{232}U により無担体で得ることができ、また α 線エネルギーが 5.32 MeV (68%) 5.26 MeV (32%) であることから α スペクトルにより容易に ^{234}U , ^{238}U と区別して定量でき $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の測定に何ら妨害にならない。(図A参照) それ故、われわれは本邦ではじめてこの核種の無担体調製を行った。

I U-232 の調製

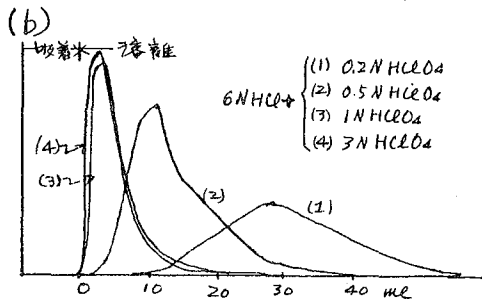
^{231}Pa 数 mg を石英ガラス片に付け、アルミ箔で包み、石英管に封入し、標研2号炉(中性子束 $3.2 \sim 4.0 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で2サイクル(230時間)照射した。 ^{231}Pa の放射化断面積は約 200バーンあり、かなりの ^{232}U が生成する。照射した試料は約2ヶ月間冷却後、溶媒抽出とイオン交換法により分離を行った。照射試料をボリエチレン製試験管に入れ、8N-HCl-0.1N-HF により溶出、5% vol% TIOA-キシレン溶液によりウランを抽出、8N-HCl-0.5N-HF で2回洗浄、0.1N-HCl で逐抽出、これを蒸発乾燥後、8N-HCl-0.1N-HF 溶液とし、Dowex IX 8 CE形陰イオン交換樹脂に通し ^{231}Pa , ^{230}Th およびそれぞれの娘核種を十分除去した後、0.1N-HCl でウランを溶離した。分離操作の各段階で γ スペクトルをとり純度を調べた。 γ スペクトル的には溶媒抽出のみで ^{232}U の分離はほぼ完全である。なお ^{232}U (n, γ) ^{233}U (n, f) による核分裂生成物は、そのフラクシオンにもみとめられず、 ^{232}U の α 環変生成物である ^{228}Th (R_{ATh} $T_{1/2}$ 1.9年) とその娘核種が ^{232}U 中に



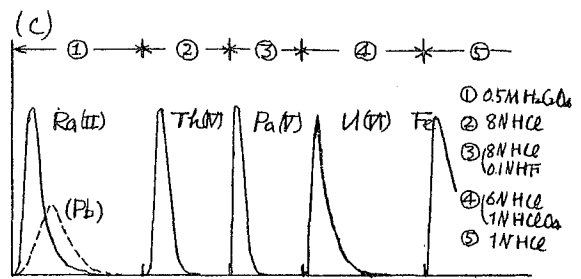
生長し、調整後日がたつと α および γ 計数、 γ スペクトルが著しく変化する。とくに ^{228}Th は α 線エネルギーが ^{232}U のそれに近接しており(5.42 MeV)、ウランのトレーサーとして分離後、長時間放置したものをそのまま用いることは避けねばならない。

Ⅱ天然 α 放射体の逐次分析法

すでに日化17年会(2E06)および第8回放射討論会(1B6)で報告した炭酸抽出とイオン交換の組み合わせによる天然 α 放射体の逐次分析法をさらに改良し、水酸化鉄による捕集した諸核種を1本のカラムで溶離率を逐次変化させることにより分離する方法を試みた。さらにDowex 1X8 レキウ酸樹脂に ^{224}Ra (TRX)とその母核種、 ^{224}Th 、 ^{228}Fe をトレーサーとして用い、 Ra(Pb) 、 Th 、 Fe の分離を研究したが、今回はさらに ^{233}Pa および ^{237}U を分離法のトレーサーとして用い、レキウ酸樹脂陰イオン交換樹脂によるこれら元素の吸着、 Pa の溶離、さらにウランと鉄の分離に重点を置いて検討した。バツケ法およびカラム法で得た知見をもとに、① 0.5M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ② 8N-HCl ③ 8N-HCl-0.1NHF により、 Ra(Pb) 、 Th 、 Pa を逐次溶離し得るが、カラムに残るウランと鉄はCl形樹脂に対する挙動がきわめて類似しており、分離が困難である一方、微量のウランを先に溶離するのが望ましいので種々の方法を試みた。文献には鉄を先に溶離する方法として硝酸、硝酸-アルコール、酢酸、硫酸等の使用があり、ウランを先に溶離する可能性があるものとしてEDTA、KCN等の使用が考えられ、それぞれ検討したが、硝酸系をのぞいて、樹脂の形がCl形から他の形に変化するさいのCl⁻濃度の低下から鉄とウランが同時に流れ出るため利用できず、硝酸系にレズも鉄を十分除去しきれないうちウランが脱落することがわかり、実用性に少ない。そこで樹脂をCl形のままウランを先に溶離する手段として、ある程度、塩酸濃度を下げるとともに他の陰イオンを添加する方法を考え、6N塩酸に過塩素酸の添加を試みた。過塩素酸濃度を0.2, 0.5, 1, 3Nにした時のウランの溶出曲線を図(b)に示す。この結果6N-HCl-1N-HClO₄混合溶液がウランと鉄の分離に最適であることがわかり、これを用いて1本のカラムによって水酸化鉄で捕集した Ra(Pb) 、 Th 、 Pa および U を、図(c)のように逐次分離することに成功した。



HCl-HClO₄ 混合液によるウランの溶離 (Dowex 1X8, カラム φ 6mm 長 6cm)



1本のカラムによる Ra(Pb) 、 Th 、 Pa 、 U 、 Fe の分離 (Dowex 1X8)

この方法を用いて人形峠南部鉛体のウラン鉱石、土波産炭質物および沖繩産の頁化石の分析を行ったが、前記 ^{232}U の適用とあわせて、一段と良好な結果を得ることに成功した。これらの分析結果は昭和40年度地化討論会(課題討論a8)で報告する。

(岡山大・温研) 梅本春次

現在迄に各種の試料について ^{234}U : ^{238}U (放射能比) (γ) が測定されてお
り、循環水ではこの比が1より大きいのが普通である。したがって堆積性の岩石・鉱物の堆積当時は、含まれているウランの γ は1より大きい値を示し、時間と共に ^{234}U の半減期に従って減少して1に近づくと考えられる。この考え方によってこの種の岩石・鉱物の年代測定を行う試みがあるが、堆積当時の γ の値が重要な鍵となるにも拘わらず、現在では推定値を利用する以外に方法がない。しかも推定の材料となるべき各種試料の測定値は不足している。

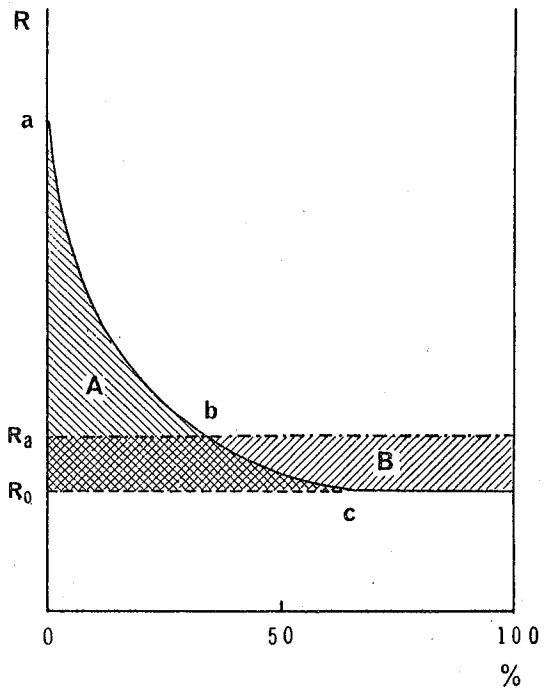
この不明確さを克服するために、非常に労力のかゝる方法ながら、次に述べる様な考え方をもとにして新しい方法を考案した。

^{234}U と ^{238}U の分別の主な原因は反跳と考えられている。ウランを含む鉱物が形成される時に存在した ^{234}U は結晶格子に入っており、 ^{238}U から出来た ^{234}U は反跳のため結晶格子から外れていて、其の後 annealing が行われなかったと仮定すれば、ウランを含む鉱物から適当な溶液で連続的に抽出を行った結果は図に示した様な曲線が得られると考える事が出来る(曲線の曲率は場合によって異なる)。但し

$$R = \frac{\gamma_{\text{sample}}}{\gamma_{\text{standard}}}$$

 γ_{sample} : 抽出液中の γ γ_{standard} : ^{234}U : ^{238}U が放射平衡にある試料の γ R_a : 試料全体についての R R_0 : 抽出の末期に得られる R

R_0 は抽出時に結晶格子に入っている ^{234}U と ^{238}U の放射能比を示すと考える事が出来る。又 $R_a - R_0$ は結晶格子から外れている ^{234}U によって与えられると考える。



結晶生成時の R を $R_{0.0}$ とし、抽出時迄に時間 t だけ経過したとすれば、

$$R_0 = R_{0.0} e^{-\lambda t} \quad (1)$$

$$R_a - R_0 = 1 - e^{-\lambda t}$$

$$e^{-\lambda t} = 1 - (R_a - R_0)$$

$$t = \frac{-1}{\lambda} \ln \{1 - (R_a - R_0)\} \quad (2)$$

但し λ は ^{234}U の壊変定数

となり、実験的に R_a と R_0 (又は $R_a - R_0$) を求めると (2) 式より t 、この t を (1) 式に入れて $R_{0.0}$ を求める事が出来る。即ち鉱物生成時の ^{234}U と ^{238}U の放射能比と鉱物の年齢を決める事が出来る。

実験的に R_a を求める事は至極容易であるが、 R_0 を求める事に問題がある。抽出液を決める事が一番目の問題であつて、鉱物を容易に溶かす液でも困るし又抽出率の悪い溶液では非能率となる。次の問題は試料を如何に微細に粉碎しても、結晶格子から外れていると考えられる ^{234}U を完全に抽出する事は不可能である。

次の問題は実験的に探し出すより外に方法がない。次の問題は次の様な方法を取る事が考えられる。 $R_a - R_0$ を求める代りに図中の $\triangle aR_0c$ を求める事とし、分別抽出を行う。Aの部分の面積とBの部分の面積は等しいから、b点を適当に算出してAの部分の面積を求め、実験的に求めたb点の補正を行う。

以上の考え方を基礎にして人形峠産ウラン鉱 50g を毎回 200 ml の 0.05 N 硝酸で抽出し、数 10 回の抽出を行った結果、極めて若い年齢が得られた。

(原研) ○ 脇田宏 野口正安

目的: 貝殻中のウラン・イオニウム比を用いた年代測定の可能性を検討する目的で、貝殻中のウランおよびイオニウム(それと平衡にあるラドン)の放射能強度を直接測ることにより、ウラン・イオニウムを定量した。

実験: 1) イオニウムの定量。ウランの存在量から推定して、 10dpm/g 程度のイオニウムを直接測定することは、不可能であるため平衡にあるラドンの量を測定した。貝殻試料約 10g を塩酸に溶解し、キエリーびんに封入し、ラドンの成長を待つ。次に、液体窒素を用いたラドン濃縮装置で、ラドンを捕集し、 ZnS(Ag) を内面に塗布したシンチレーションチェンバー(アクリル樹脂製、内容積 45cc)に封入、シンチレーションカウンターで放射能強度を測定した。このチェンバーは、あらかじめ、標準ラドンにて校正され、計数効率 95% 、自然計数 3cpm 前後であった。検出限界は $5 \times 10^{-15}\text{g Ra}$ と推定された。

2) ウランの定量。ラドンの定量に用いたと同じ試料中のウランを水酸化アルミニウムの沈澱と共に集め、 8N 塩酸酸性として、陰イオン交換樹脂(Dowex 1-X8)に通し、 1N 塩酸で溶離したウランを、アクリル板上にて蒸発乾燥させた。この表面に ZnS(Ag) を塗布して、シンチレーションカウンターで放射能強度を測定した。

結果: イオニウムの定量に関しては、この方法を用いて非常に効率よく、安定に測定することができた。測定の結果として、年代測定の可能性を左右する貝殻の生成時におけるイオニウムおよびラジウム含有量は、現代の貝殻中のラジウム含有量($1 \sim 4 \times 10^{-14}\text{g Ra/g}$)から推定され、これらによる影響は1万年以上の貝殻試料に関しては、無視できようと思われる。ウランの定量に関して、従来、 10^4g Ra/g 程度の放射能強度を測定するのは、非常に難しかったが、この方法を用いると、比較的簡単に測定することができた。尚、ウランの放射能分析によって得られた値は、同一試料の異なる部分によって、大きくかわり、これはウランの偏在に起因すると思われる。従ってラドンを測定したと同じ試料について、ウランの測定を行う必要がある。

(東大核研) 田中重男, 坂本 浩, 梶本道子

目的: 過去 $10^6 \sim 10^7$ 年の間, 宇宙線が μ と ν およびそれらの平衡成分 (光子, e^+ , π , ν) のみとなるような地下の一定の深さ (25 ~ 50 m. w. e.) に滞っていたと思われれる Si-rich の岩石に注目し, $Si^{28} + \mu^- \rightarrow Al^{26} + 2n + \gamma$ などによって生成する Al^{26} [7.4×10^5 年, 1.16 MeV- β^+ (95%), 1.83 MeV- γ 他] を取り出す。この Al^{26} 量から宇宙線中の μ 中子成分の過去 $10^6 \sim 10^7$ 年に亘る積分強度を求めようとするを旨とする。

しかし, a) まず, Al^{26} と地殻岩石中に見出した例がない。b) 結果の解析には必要な μ 中子と核との相互作用が定量的に殆んど判っていない。c) 理想的に $10^6 \sim 10^7$ 年の間地表より一定の深度に滞っていたと云う確證ある岩石を探ることが困難である。d) 後述の推定にみられるように極めて大量の試料を処理して目的核種を抽出測定しなくてはならない。e) 極めて微弱な放射能しか期待されないので, 処理中のコンタミおよび測定上の困難さがある。a) については露頭の岩石試料 (後述試料の No. 1) について Al を分離し, 核子成分に起因するものをも含めて Al^{26} を検出する。これによって実際 25 ~ 50 m. w. e. の試料の処理に対する目安を得る。今回は, 研究計画の全体とこの地表試料についての実験に関して報告する。b) については将来, 加速器の実験を積重ねて行く別の計画を待たなければならぬが, 本研究の付随実験として宇宙線自身を用いて, 1, 2 の傍証的データとを定める計画を考えている。c) については後述するが, 不確定さは残る上で深さの異なるいくつかの試料の Al^{26} の量を比較することは計画している。結果によっては逆に地層変動などを知らず掛りになるかも知れない。

試料岩石: 地質学者の推薦する 2, 3 の候補の内から次の久田見砂岩 (仮称) を選んだ。所在地: 岐阜県加茂郡八百津町久田見。この砂岩は浸蝕の少ないと思われれる瀬戸層群に属し, 古生代 ($1 \sim 2 \times 10^8$ 年前) に堆積形成され, 中新世 ($\sim 10^7$ 年前) に瀬戸層群として固定されたと考えられている。現在この久田見地区は標高 500 m 余の台地であり, この台地は鮮新世 ($4 \sim 10 \times 10^6$ 年前) には河口近くの河床であって, その後の間氷期の海退により周辺部が削られ現在の旅足川・荒川が形成されるに至った。実際台地には各所に礫層がみられ河床であった證據も残している。多分過去には 20 ~ 30 m の礫層が砂岩層の上に存在し, 河の手上りの後に比較的速かに風化その他により削り取られ, 底部のいくらかが残されたままになっているのであろう。

実際の採取は旅足川岸りの露岩の位置で, 露頭の 2 地塊 (試料 No. 1 および 2) および深さ約 7 m の 1 地塊 (試料 No. 3) からそれぞれ約 200 kg の原石について行った。採取した砂岩は久田見地帯一帯を形成している紅色, 緑色あるいは赤色の砂岩と異なり, これらの岩

層の一部が地層変動の際に発生した熱により再結晶を行ってまじりと思われる石英脈に存在するものである。しかし化学的成成分に大差はないが試料 No. 1 についての分析結果は次の通りである。

SiO₂ : 96.49 Al₂O₃ : 1.40 Fe₂O₃ : 0.46 CaO : 0.25 MgO : 0.20
Na₂O : 0.013 K₂O : 0.33 TiO₂ : 0.09 MnO : 0.01 P₂O₅ : 0.008 Ig. Loss 0.69

試料の前処理。粉砕：試料の石英は推定先符有の厚さ ~ 10 cm 位の層状となり、その間に粘土分を吸んでゐる。この粘土（および表土）を洗い落とし、~ 10 cm 角位に割った後 Impact Crusher, Hammer Mill, Crushing Roll, Atomizer の順にふるい分けながら細粉化し、48 mesh 以下とした。粉砕残りの鉄分は磁選によって除去した。

化学操作：試料粉末を 50% 弗化水素酸に溶かし蒸発乾固して弗化珪素の大部分を飛ばす。さらに硫酸を加えて 3~4 回蒸発乾固する。これにより残留弗化水素酸および弗化珪素を完全に除去すると同時にアルミニウムの弗化物を硫酸塩に変える。残渣も塩酸処理して塩化物にして後温水にて抽出する。不溶分は繰返し処理して殆んど全部を溶解するに至る。次にアルミニウムが微酸性で水酸化物として沈澱し強アルカリ性でアルミン酸イオンとなって溶ける性質を利用して、他の元素との分離精製を行う。最後にアンモニウム明ばんの分別結晶を行い、水酸化物に変えてから焼いて酸化アルミニウムとして測定試料とする。実験室の都合で今回は試料 60 kg を処理し約 60% の収率で酸化アルミニウムを得た。

放射能測定：Al²⁶ の消滅放射線と 2ヶの 3" X 3" NaI(TL)を用い、180° 同時計数法を利用する。地下 5m の測定室に Pbシールドを行い、目下テスト中であるが No. 1 試料についての結果は報告出来る見込みである。

結果の予測：実際の程度の Al²⁶ が期待出来るか我々の不十分な知識から推定してみた。詳細は文献(1)。μ 中子束として地下 25 m.w.e. で 0.27 μ/cm².min を用いる。反応断面積 (σ) に関しては該当するデータがない。今、B. F. Stearn の地下宇宙線の実験(中核子)²⁾、および L. Winberg の 50 MeV μ⁻ で炭素を照射した放射化学的実験から推定し、適当な仮定を入れ μ⁻ による Al²⁶ の生成断面積として σ ~ 3 X 10⁻³⁰ cm²/nucleon とする。従って生成速度 (R) は R = 5 X 10⁻⁴ atoms/min. kg of Si. これが飽和に到れば、2.8 X 10⁸ atoms/kg of Si で 5 X 10⁻⁴ dpm/kg of Si に相当する。平衡成分の中では光子と π 中子が問題になる。詳細は不明の夾が多いが、少なくとも各々以上の μ⁻ と同程度の奇数と成すと考えられる。結局我々の試料岩石を 100 kg 処理したとして、0.1 ~ 0.01 dpm を予想出来る。今回実験の地表試料ではこれより数桁と上廻る量の筈である。

- Ref. 1) 田中, 坂平, 植本; 核研報告 TCA-19 (1964)
2) B. F. Stearn; Tech. Report No. 10 Washington Univ. (1956)
3) L. Winberg; Phys. Rev., 95 205 (1954)



(早大 理工研) 黒澤龍平

目的: ²³⁰Thは種々の意味と意味のある核種である。即ちウラン鉱物、特に二次的に生成したウラン鉱物は、ウランとトリウム^(U)の化学的性質の顕著な差から、²³⁰Thと²³⁴Thの間の放射平衡が失われていることが多い。このような不平衡の程度から、適当な条件や仮定をたえることにより、不平衡を生じてからの経過時間を求めることができる。又ICRPの報告による²³⁰ThはPuと同様の取扱を受け許容量が極めて低い。^(UとThの移行係数は同じ)しかし空気の粉塵中のウラン濃度が母体となった原鉱のものより著るしく高くなるとしても、粉塵の總量から見た²³⁰Thの比放射能は²³⁰Thの比放射能を超えることはないと考えられるので、ICRPの値し書により(MPC)_aは天然ウランの半程度とすべきであるが、ウラン鉱の粗製錬の過程では、²³⁰Thの比放射能は相當高くなり、低い(MPC)_aによる影響が生じ放射線管理上重要な核種となる。

以上のように年代決定の意味と放射線物質の管理手法の検討のため、表題のような研究を行った。

経過時間の決定: 適当な仮定、たとえば²³⁸Uと²³⁴Uが天然の存在比でトリウムと分離比A×100%で分離され鉱物が生成されたとすると、²³⁰ThのUに対する増変比R_Tは簡単な計算によって

$$R_T = (1 - e^{-\lambda_1 t}) + A e^{-\lambda_1 t} \quad (\lambda_1 \text{は} ^{230}\text{Th} \text{の増変定数, } t \text{は時間})$$

となる。鉱物中に²³²Thが見出されればA=0として計算しtを求めることができる。

鉱物が生成された後、トリウム^(Th)一定の割合Y_Tで失われると仮定すると、²³⁴Uと²³⁸Uの平衡が乱れる。即ち²³⁰ThのUに対する増変比R_Tは $R_T = \frac{\lambda_T}{\lambda_U + \lambda_T} (\lambda_T \text{は} ^{230}\text{Th} \text{の増変定数})$ となり、²³⁴UのUに対する増変比R_Uは $R_U = \frac{\lambda_U}{(\lambda_U + \lambda_T)} \{ (1 - e^{-\lambda_U t}) + \frac{\lambda_U e^{-\lambda_U t}}{(\lambda_U - (\lambda_U + \lambda_T))} \} + e^{-\lambda_U t}$ (λ_U は²³⁴Uの増変定数) 但しY_T→A, λ_T→λ, さらに=は R_U ≡ $\frac{\lambda_T}{(\lambda_U + \lambda_T)} (1 - e^{-\lambda_U t}) + e^{-\lambda_U t}$ となる。この場合の²³⁰ThのUに対する増変比R_T'は $R_T' = \frac{\lambda_T}{(\lambda_U + \lambda_T)} \left[\frac{\lambda_U}{(\lambda_U + \lambda_T)} - (e^{-\lambda_U t} - e^{-\lambda_1 t}) \frac{\lambda_U}{(\lambda_U + (\lambda_U - \lambda_U))} - \frac{(\lambda_U + \lambda_T) \lambda_U}{\lambda_T (\lambda_U + (\lambda_U - \lambda_U))} \right]$ さらには R_T' ≡ $\frac{\lambda_T \lambda_U}{\lambda_U (\lambda_U + \lambda_T)} \{ 1 + (e^{-\lambda_U t} - e^{-\lambda_1 t}) \frac{(\lambda_U + \lambda_T)}{\lambda_U} \}$ となる。R_T'は極めて小さい。

本題と直接関係はないが、トリウム試薬中の²³²Thの²³⁰Thに対する増変比によって試薬分離後の時間を決定することができる。増変比R_{ai}は $R_{ai} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\} + e^{-\lambda_4 t}$ ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ は²³²Th, ²³⁰Th, ²³⁴Th, ²³⁸Thの増変定数) となる。

²³⁰Thと²³⁴Thの比: 同一鉱物試料中の²³⁰Thと²³⁴Thの比から、前項の計算式によって、年代の決定ができる。しかし分離係が正確に行わなければならず、両者の分離効率、測定効率等を求める必要がある。もし同一分離試料で²³⁰Thと²³⁴Thの両者が求められれば、分離法に対する考え方も簡単にわかるばかりでなく、分離操作が短縮される。^(UとTh)Uの測定の代りに²³⁰Thを利用することは考えた。²³⁰Thの半減期は24.1日なのでたとえ前項の仮定のように一定の割合でトリウムが失はれていても、試料採取後適当な時間放置すれば容易に²³⁴Uと平衡するものと考えられる。

^{230}Th は 63 keV, 93 keV の α 線と β 線にもとづくウランの KX 線等を放射している。一方 ^{232}Th は β 線 (68 keV が 28% あり 0% ~ 48% の β 線は実際には 0.6% 以下) のみ放射している。常に同一条件で適当なエネルギー範囲の放射能を測定し Back Ground と carrier の放射能を引き去ることができれば、比較的容易に ^{230}Th を定量することができ、 α 線と β 線に対する使用検出器の測定効率比さえわかれば分離効率には関係なく $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 即ち $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ が求められる。

測定法：天然トリウムを carrier に使うためのエネルギー識別性のある α 検出器が必要である。検出器として CsI シンチレータとシリコン半導体検出器を使った。現在グリッド入り電離室を準備中である。CsI シンチレータは 38mmφ 0.5mm 厚である。しかし光電子増倍管の先端面の感度が場所により異なるため、エネルギー分解能は比較的良く 8% 程度であった。シリコン半導体検出器は東芝製 M-8813A を使用した。この検出器は dead layer が厚く空気層を含めて約 1MeV 相当のエネルギー吸収があるため コリメータを必要とする。コリメータを附した時の 7.7 MeV の α 線に対する分解能は半値中で 1% 程度であった。 ^{230}Th に対しては約 4% であるが、carrier のトリウムの自己吸収の影響が 3% 程度を占めているものと思はれる。グリッド入り電離室は 2 重グリッドであるが、単一のグリッドとして使う予定である。

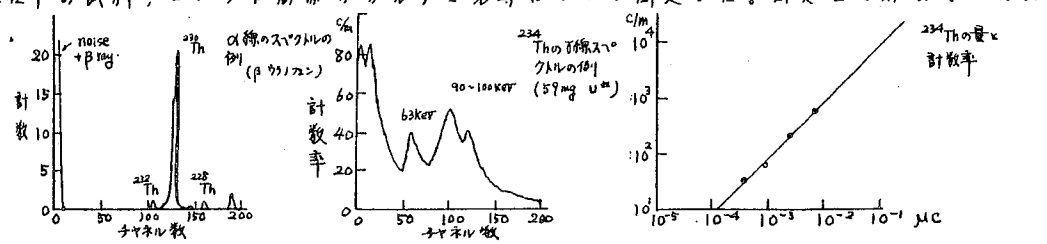
^{230}Th は 1/2"φ × 1" の NaI シンチレータで測定した。積算した範囲は 50 ~ 110 keV 相当の部分である。使用した幾何条件で天然ウラン 1mg と平衡している ^{230}Th の計数率は 3.8×10^2 cpm でウラン量に比例して計数率が増加することがわかった。

液高分析器は TMC 400 チャンネルのものを使った。 α 線の測定時間は 1000 分である。

分離法：昨年の発表と同様天然トリウムを carrier として分離を進めた。分離の効率には carrier の重量比から、 ^{232}Th と ^{230}Th のピークの比から求めることができる。即ち ^{230}Th のピークの計数を ^{232}Th のピークの計数を除して、加えた ^{232}Th の curie 数を乗ずれば試料中の ^{230}Th の curie 数が求められる。なお carrier 中の $^{232}\text{Th} : ^{230}\text{Th} : ^{238}\text{U}$ は 1.00 : 0.22 : 0.56 であった。(分離後の 10 年経過していることに注意)

試料を硫酸で処理し、硫酸トリウム (標準) 溶液を加え (トリウム 1.7mg 前後)、硫酸酸性溶液からヨウ素酸カリで沈澱を作り、溶解後ヨウ素を除去、8M HCl 溶液にして陰イオン交換樹脂 (Dowex 1X4) に通し、更に 2M HCl 溶液とレ陽イオン交換樹脂 (Dowex 8) に通しトリウムを吸着させ、それを 0.5M シュウ酸で溶解させた。試料を稀硫酸溶液から銀又はステンレス板に電着させ測定した。

結果：原子燃料公社東郷鉱山で採取した β ウラノプテン、燐灰ウランゼン形峠粗製錬工場の各過程中の試料、コロラド高原のカルノ石等に於いて測定した。測定値は講演時に発表する。



(気象研究所) 三宅泰雄 猿橋勝子 杉村行勇 葛城幸雄[○] 金沢照子

1964年10月16日午後4時(日本時間)および1965年5月14日午前11時(日本時間)に夕クラマカン砂漠でおこなわれた中共核実験からのフォールアウトの放射化学的性質について研究した。

才一回目の核実験の日本への影響は、2日後の10月18日夕刻からあらわれはじめ、19日午前9時までの自然落下塵の放射能は急増し、 120 mc/km^2 が観測された。また、才二回目の核実験の影響は、6日後の5月20日から21日までの降雨にあらわれはじめ、 344 mc/km^2 (降雨72mm)が観測された。

われわれは、陽イオン交換法により上記の落下塵および雨水の放射化学分析をおこなった。ただし、アルカリ土類元素およびCs-137は発煙硝酸法、I-131は硝酸銀による沈殿法により分析した。

才一表 才一回核実験による放射性塵の分析結果
(1964年10月21日現在; 爆発後5日[○]の値に換算)

Nuclides	fission and induced product	fission product
Np-239	64.0 %	
U-237	2.5	
Mo-99, Te-132	8.3	24.8 %
Ru-103, 106		
Ru-Rh-105		
Sr-89, 90	5.1	15.2
Ba-140		
Y-91, La-140	10.7	32.0
Ce-141, 144		
Nd-147, Pm-147		
Zr-95, 97	1.0	3.0
Nb-95, 96		
その他	8.4	25.0

才ニ表 才ニ回核実験による雨水中の放射性物質の分析結果
(1965年5月21日現在:爆発後7日の値に換算)

Nuclides	fission and induced product	fission product
Np-239	31.2 %	
U-237	1.0	
Mo-99, Te-132	13.7	20.2 %
Ru-103, 106		
Ru-Rh-105		
Sr-89, 90	14.3	21.1
Ba-140		
Cs-137	0.3	0.4
Y-91, La-140	28.3	41.7
Ce-141, 144		
Nd-147, Pm-147		
Zr-95, 97	2.9	4.3
Nb-95, 96		
I-131	5.7	8.4
その他	2.6	3.8

放射性降下物中からウランの部分だけと分離し、アルファ線測定をおこなった結果、U-234, 235, 236, 238等が検出された。また、Sr-89, Ru-103, I-131, Te-132, Ba-140等の雨水中の濃度の割合は、U-235の熱中性子による核分裂収率の割合とほぼ一致し、中共の核爆発がプルトニウム型ではなくウラン型の原爆であったことがたしかめられた。

最も興味あることは、中共のふたつ核実験から多量のNp-239と若干量のU-237の存在がみとめられたことである。これは、中共の核爆発実験が単なるU-235の核分裂だけではなく、水爆の予備実験と加味した原爆の爆発をおこなった可能性もあることをしめしている。

(気象研究所) 三宅泰雄 ○葛城幸雄

1959年7月から1963年末までに日本の7地卓で集められた雨水中のCs-137/Sr-90の比を次の表に示す。

地 卓	Cs-137/Sr-90	測定値範囲
東京 (気象研究所)	2.8	1.0 ~ 6.0
東京 (東京管区气象台)	2.8	1.2 ~ 6.3
札幌	2.3	1.2 ~ 4.2
仙台	2.7	1.3 ~ 4.5
秋田	2.9	1.4 ~ 5.7
大阪	2.0	1.2 ~ 6.0
福岡	2.4	1.1 ~ 5.1
平均	2.7 ± 0.3	

上の表でみられるように、測定値の範囲は1.0~6.3の広い範囲にわたっている。しかしこれらの7地卓のCs-137およびSr-90の積算量の比は比較的良い一致を認め、これらの地卓の平均は2.7である。

1961年核実験再開後の東京におけるCs-137/Sr-90を、1957~1958年核実験の場合と比較すると次のようになる。

	Cs-137/Sr-90		Cs-137/Sr-90
1957年4月~12月	3.2		
1958年	2.2	1962年	2.7
1959年	2.9	1963年	2.7
1960年	2.6	1964年	1.9
1961年1月~7月	1.8		

国連科学委員会1964年報告によれば、1961年核実験再開以前にはCs-137/Sr-90比は1.7であったのに対して核実験再開後は1.4に減少したことが報告されている。しかし東京の雨水の場合この傾向はみられない。一般に核実験中にはこの比が高く、又偏差も大きいが時間と共に比が低くなる傾向がみられた。

日本の7地卓の値は、伊沢、坪田、永井の値と良い一致を認め、平均2.8、測定値範囲1.0~6.7)。しかしながら日本の値は、イギリス、アメリカ、カナダの値(平均1.6~

1.7) より高い。

$Cs-137$, $Sr-90$ の化学分析による誤差は10%以内, 測定による誤差は数%であるので, 日本とその他の諸国との間の $Cs-137/Sr-90$ 比の差の原因としては次のようなことが考えられる。

核分裂生成物は, 次の表に示すように核分裂物質の種類によって変化する。

	U-235	U-235	U-238	Th-232	Pu-239
	thermal	fast	fast	fast	fast
Sr-90	5.77	4.38	3.2	6.8	2.23
Cs-137	6.15	6.18	6.2	6.3	6.8
$Cs-137/Sr-90$	1.07	1.41	1.94	0.93	3.05

この核爆発の形によって収率が異なることか先づ $Cs-137/Sr-90$ 比の変動する原因として考えられる。又 $Sr-90$, $Cs-137$ の親核種の $Kr-90$, $Xe-137$ の半減期は各々33秒と3.9分と異なっている。この半減期の違いにより, 成層圏では $Cs-137$ が $Sr-90$ に比較して多くなることと考えられる。これに反して局地降下物ではこの比は低くなるであらう。

U-238の核分裂生成物中の $Cs-137/Sr-90$ 比は94が正しいものとするれば, 成層圏内では当然より大きくなるものと思われる。

放射性粒子が成層圏から対流圏に入った場合, 約1ヶ月位の滞留時間では尘埃や雨によって捕集される。日本では放射性物質の90%以上が雨によって捕集される。(したがって捕集される過程で, Cs と Sr の化学的性質の違いによって fractionation が起ることが考えられる。

又放射性物質が成層圏から対流圏に入る場所と, 採取地奥との相対的な位置の違いによっても $Cs-137/Sr-90$ 比が変わってくるであらう。

以上のようない見地から, 日本の $Cs-137/Sr-90$ 比が高く, しかも広い範囲にわたっていることはむしろ当然と考えられる。

(東大物性研・理研)* ○堀江絹子 中川英毅 本田雅徳 島 誠*

固体試料中の微弱 γ 線測定のため NaI(Tl) 結晶を用い、 γ - γ 逆同時計数法による測定を試みた。また微量の V^{49} , Cr^{51} , Mn^{54} , Fe^{57} , Ni^{59} 等の軌道電子捕獲による X 線を 4 π 型比例計数管で測定する方法を検討した。

1. γ 線測定

全吸収型 γ 線検出器を微弱 γ 線測定に利用することを試みた。2個の NaI(Tl) 結晶による γ - γ 逆同時計数法を用い計数効率を低下させることと自然計数の影響を小さくして 10 dpm 程度の測定を行うことを試みた。

2"ウエル型 NaI(Tl) 結晶(RCA 6342A), 1.5" NaI(Tl) 結晶(東芝 76%) を用い、逆同時計数用に 5"ウエル型 NaI(Tl) 結晶(3" ϕ Dumont KM-2370, ウエルの大きさは 2.4" ϕ \times 3.3") を用いた。各結晶は材質よりの放射能を少なくするためステンレスケース、石英窓を用いた。検出器部分は 10cm 厚の鉛レド内に置いた。

逆同時計数を行わない場合に比して Mn^{54} , Cr^{51} のようなものについてはコンプトン領域を一定程度におさえること、及び自然計数を若干減少することが可能であった。

概して β - γ , γ - γ 同時計測法と比較してや、レベルの高い試料及び複雑な組成のスペクトルを有する試料に対して有効な方法と認められた。

2. X 線測定

Mn^{54} , Fe^{57} , Ni^{59} など低原子番号の核種の軌道電子捕獲による X 線, 5~7 keV を測定する目的で 4 π 型比例計数管を試作した。材質よりの放射能による影響を除くため、アクリル樹脂製, 純銅製, 無酸素銅製のものを製作した。前者は内径 5cm, 長さ 10cm 円筒状, 後者は内径 6cm, 長さ 10cm の ϕ 円を 2 個組合せたもので銅製計数管は加圧可能とした。試料は陰極となる金蒸着マイラー(1mg/cm²) の間に固定した。(試料面積は最大 8cm \times 3cm)。保護計数管として円筒型ガスフロー GM 管(有効内径 1.5cm ϕ ; 長さ 50cm) の中に入れて逆同時計数と鉛 10cm 厚のレド内で測定した。

大面積の試料について計数効率を高めるため加圧(1~3 kg/cm²) をかけた。

分解能は 20% 以下で標準 Mn^{54} に対して 5% 程度の計数効率を示した。

(都立大理) 村松 三 男

(日本無線医理学研) 徳 永 昇、小谷野 明

緒言: 著者らはさきに、光電子増倍管と plastic scintillator sheet を組合せた端面型計数装置によりトリチウムの放射能を簡便、かつ迅速に計数する法を従来した(第7回放射化学討論会, 第6回日本アイソトープ会議)。この法は試料の状態や、その物理的ないし化学的性質に無関係に、トリチウム標識試料の放射能が測定できるのみならず、さらに、固体や液体の表面に存在するトリチウム標識薄膜の計数、トリチウムによる固体表面放射能汚染のモニター、生物学的薄片試料の測定、あるいは dip counter としてトリチウム標識液体 ($^3\text{H}_2\text{O}$ など) 測定用等、従来のはじめの気相計数法や液体シンチレーションでは測定できなかった、あるいはしにくかつた対象物でも簡単に測定できる長所が期待される。

しかしながら、従来の法では、光電子増倍管の熱雑音と、その温度依存性が小さいような印加電圧を使用せねばならず、このために、検知係数が下る犠牲において S/N 比が高くなるように、印加電圧と window width を微妙に調節しなければならなかつた。また、高速度では光電子増倍管の熱雑音も、その温度依存性も急速に増大するので、実際問題として、 10°C 以下の一定温度に保たねばならなかつた。

これらの欠点をのぞき、いかなる温度でも使用でき、window width や印加電圧の組合せねどに関係なく信頼すべき測定能を簡単に得るための装置として、optical scintillae を prism で2つに合けたのち、光電子増倍管で電子パルスに変えたのち、同時計数法で測定する法を考案し、その装置を試作した。

実験方法: 装置の概略を Fig. 1 に示す。

scintillator sheet には Pilot Scintillator B (主成分, p,p' diphenylstilbene)、プリズムはアクリル系樹脂、光電子増倍管は EMI 9536SA を用い、これらの接続部は全部シリコン油で optically couple してある。トリチウム標識試料はアルミニウム板上に薄膜状、あるいは点状としてひろげた stearic- $9,10-^3\text{H}$, ^3H acid (村松その他, Radioisotopes, *L*, 100 (1961)) の純粋試料を用いた。

A, B の photomultipliers からのパルスは、Aloka TDC-310 型液体シンチレーション用同時計数スペクトロメーターにみちびかれ、計数された。

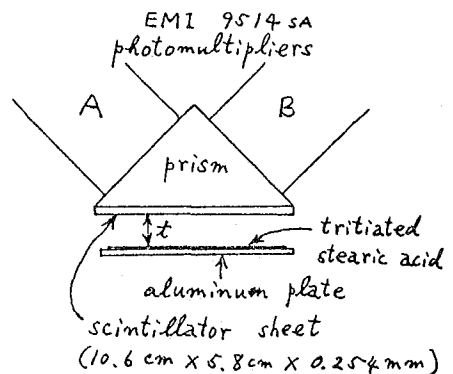


Fig. 1. Schematic diagram of scintillation probe

実験結果:

1. Background Fig. 2 は background の電圧、および温度依存性を、

- (A). 光電子増倍管 A のみをはたらかせたとき (鋭線)
- (B). 合上 B のみをはたらかせたとき (点線)
- (C). A, B の両方をはたらかせ、同時計数を行ったとき (実線)

の3つの場合について示したものである。(A), (B) の場合にくらべ、(C) では background がいちごるしく少ない上に、その温度依存性もほとんどないことがわかる。

2. 計数特性 上の場合に対応して (A), (B), (C) 3つの場合について計数特性をしらべたところ、

(A) (B) の場合にくらべて、(C) は検知係数が40%位減少するにすぎない。この減少は上記 background の減少 (プラトー部で $1/250$) にくらべるとはるかに少ないから、S/N 比 (検知係数/background) は、従来法にくらべ約150倍に増加したことになる。

温度をかえて特性曲線をとつたところ、 $-10 \sim +30^\circ\text{C}$ の範囲でほとんど変化がなかった。このことは、本法が温度に左右されず信頼できる計数値を与えることを示すものである。また、Fig. 2 に見られたように、高い印加電圧でも background もその温度依存性も小さいので、window width を ∞V まで、すなわち integral にとれる利点がある。したがって、検知係数も高い plateau 部が用いられるから、電圧依存性の点も向題がなくなる。

3. 試料の幾何学的位置の影響 Scintillator sheet とほぼ同じ面積にひろげた tritiated stearic acid の薄膜について、試料と sheet との間隔 t

(Fig. 1 参照) を変えて計数したところ、Fig. 3 の結果が得られた。この間の通線部からトリチウム β 線の空気中における吸収係数を求めると、 $12.5\text{ cm}^2/\text{mg}$ となり文献値とほぼ一致する。このときの最小のとき ($t = 0.2\text{ mm}$) の検知係数は約34%、background は約600 cpm (30°C) であった。

その他、点状試料を用いて、scintillator sheet 面との相対位置の関係を測定し、あるいは試料の量との関係も検討したので、これらの結果を報告する。

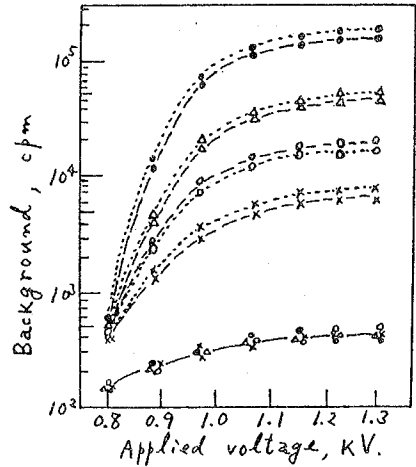


Fig. 2. Effect of temperature upon the background taken with $5 - \infty\text{V}$. window width X, -10°C ; O, 0°C ; Δ, $+10^\circ\text{C}$; and ●, $+20^\circ\text{C}$

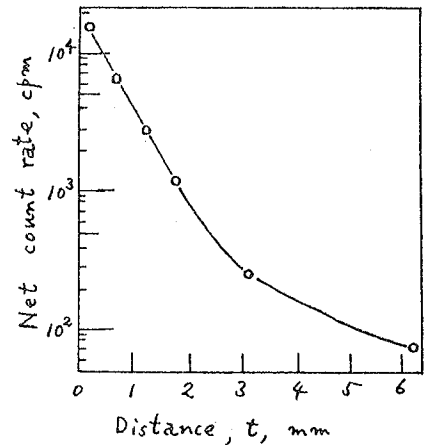


Fig. 3. Absorption curve of tritium β -rays in air at 30°C Voltage, 1,145 V; window width, $5 - \infty\text{V}$.

(広大理, **京大原子炉, *東京電気精機KK)

三浦 政治 ・長谷川明紀 福井 常則* 東村 武信**

ガラス状ポリリン酸塩は放射線照射を受けると容易に赤く着色することが見出されているが、その着色機構、着色中心に対する解状は確立していない。着色の電子スピン共鳴による研究からは PO_4 の主鎖の酸素がラジカルとなっているためによる着色であると推定される。その着色機構に対する知見を得るために、ポリリン酸ナトリウムのガラス状態と単結晶とを比較したところ単結晶ではγ線による効果は全く認められなかった。この相異を明らかにする目的でガラス状ポリリン酸ナトリウムの種々の重合度のものにγ線を照射して電子スピン共鳴(ESR)および可視、紫外吸収スペクトルによる観察を試みた。

〔実験〕

各種重合度のポリリン酸ナトリウムは $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ と $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ の割合を適当に選んだ混合物を $800^\circ C$ 6時間加熱し、光学的実験のためにその熔融物を $700^\circ C$ に温度を下げ、室温の白金板上に流して上からまた白金板で圧して厚み約 $0.8mm$ のガラス板を得た。ESR測定用試料としては $700^\circ C$ の熔融物をるつぼのまま水に入れ急冷したものを用了。これらのポリリン酸ナトリウムの重合度の決定は末端基の滴定によった。照射は $60^\circ C$ 線源からのγ線を室温照射し、測定には東京電気巻 T-5000型 $9255 Mo/sec$ X Band ESR, 日立 PERKIN-ELMER 139 形分光光電光度計を使用した。

〔実験結果および考察〕

各種重合度 ($\bar{n} = 48 \sim 86$) のポリリン酸ナトリウムにγ線を $4 \times 10^{17} r$ 照射し、約48時間後室温でESRを測定した。おのおのESRスペクトルは図1に示すような非対称な二つの吸

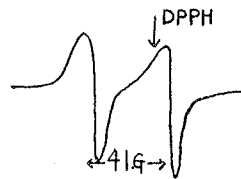


図1. ESRスペクトル

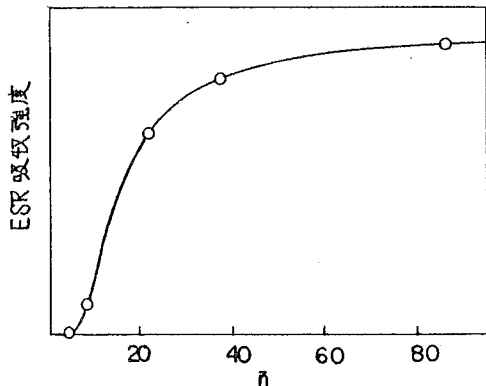


図2. 重合度(\bar{n})とESR吸収強度

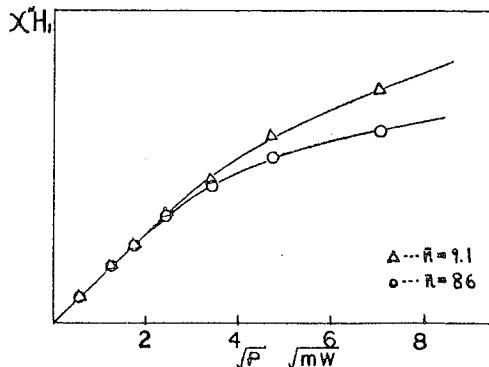


図3. power saturation

吸収を示すが β 値、結合定数には重合度の違いによる影響は認められなかった。しかしながら吸収強度は図2に見られるように、重合度に大きく依存し、重合度が小さくすると ESR 吸収強度は急激に減少している。 $\bar{n}=91, 86$ のものを選り 100mW のクライストロンからのマイクロ波出力を 3db から 244db まで変化させて power saturation の測定を行った図3。このプロットを inhomogeneous broadening の $\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{4} \omega^2 T_2^2} \right)^2$ より H_1^2 と $H_1^2 T_2^2$ のプロットにかえてその勾配より $T_1 \cdot T_2$ の値を得た。その結果 $\bar{n}=86$ の $T_1 T_2$ に対する $\bar{n}=91$ のそれの比は 1.8 対 1 と \bar{n} の重合度による相関が明らかになった。

厚さ約 0.8mm のポリリン酸ナトリウムガラス $\bar{n}=86, 97, 21$ のものは $2.0 \times 10^{16} r$, $\bar{n}=11, 9, 1, 4.8$ のものは $4.4 \times 10^{16} r$ の線を照射後可視紫外吸収スペクトルをとった。これらのガラスは照射前にも紫外部の吸収を示すが、 γ 線照射によりさらに別種の紫外部、可視部の吸収を生じた。これらの極大吸収波長と重合度との関係を示したのが図4である。これから重合度が低下すると急激に可視部の波長が減少し、紫外部の波長が増大するのが見られる。この $\bar{n}=20$ 以下での急激な変化は図2の ESR 強度のそれとよい対応が見られる。これらの変化と $T_1 T_2$ の理論的対応を考察する。

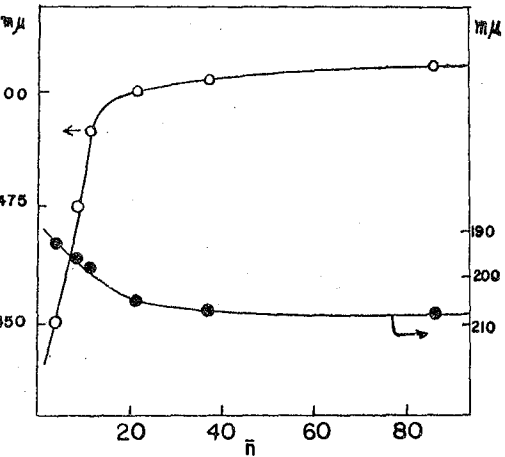


図4. 重合度と極大吸収波長

γ 線照射後水に溶かすと照射前より重合度が低下していることが認められるが、 γ 線照射後の着色がガラスを $250^\circ C$, 6分間加熱することにより thermal bleaching を起す。bleaching 後急冷して水に溶かし重合度を測定した。

以上の操作による重合度の変化を図5に示す。この bleaching の生ずる条件では主鎖の切断が生ずる程のほげしい熱運動が起っていることと bleaching により重合度の復帰が認められないことから、trapped electron が hole へもどる過程よりも、主鎖の切断によって生じたフリーラジカルが熱運動によって死滅する過程の方がより適当かと思われる。

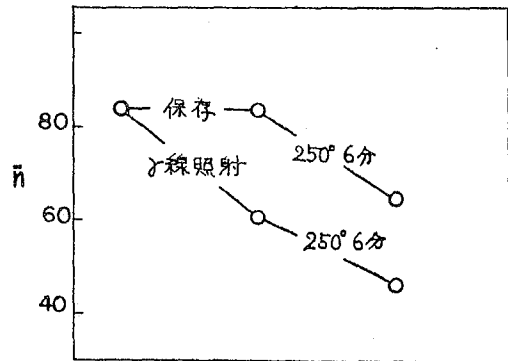


図5. Thermal bleaching と重合度

(東芝中研) 藤井勲, 武藤治史, 佐藤琢,
(日軽金総合研) 高田紘一, 山岡壮太郎,

まえがき

著者は、先に14MeV中性子放射化学分析装置と鉄中の酸素の非破壊迅速分析法について報告したが、ここではアルミニウム中の酸素の非破壊迅速法について報告する。この研究は先に報告した鉄中の酸素分析法に比較して matrix が変わったにすぎないが、この非破壊法の原理から考えて、matrix effect に十分対処する条件が見出されねばならぬ。すなわち、アルミニウムの酸素定量条件下での誘導放射能は鉄の場合の約10倍あること、また試料表面が酸化されやすく、適当な前処理法を見出す必要のあることなど鉄の場合には考慮しなくてもよい新たな問題があった。この研究を通じて、この非破壊法は実際に用いるに当り、matrix別の各論を研究する必要があるというのが著者の主な結論である。

実験

[装置] 東芝 NAT-200型放射化学分析装置; 加速電圧; max 200KV, ビーム電流; ~1.0mA, ターゲット(28.5mm ϕ ×0.3mmのステンレス鋼板上に4 μ ウムを蒸着させ、トリチウムを約10 μ Ci-吸着させたもの。日本原子力事業製), 中性子出力; ~2 \times 10¹⁰ neutrons/sec, 検出器; NaI(Tl)結晶5 \times 5 μ 井戸型, 3 μ 電子増倍管, 測定器; シングルチャンネル高分析器 L.Aの分解時間: 0.2 μ sec, 照射の制御; C-R neutron monitoring systemによる。

方法

1. 試料の前処理;
 - (i) NaOH-HCl によるエッチング, NaOH(5%)溶液で2分, HCl(1:1)で2分, 水洗, エタノール, クロホルム
 - (ii) 電解研磨
2. ディスクリミネータ・バルブ; 6.5MeV, スリット巾 4.0MeV.
3. 標準; サッカロースと黒鉛粉末を混合してペレットに成型したもの。

結果

	分析値
高純アルミ	D-1 14 P.P.M.
	D-6 18
	D-7 10
	D-8 9
	D-9 9
普通アルミ 60/B	28

[考察]

1. 測定系の分解時間

先きのべたように、鉄の場合に比較してアルミニウムの誘導放射能が大きいため分解時間の小さい測定器を用いる必要があった。2 μ secの分解時間をもつ測定器で同一試料について繰返し実験すると計数値が次第に増大してしまう。2 $\times 10^{10}$ neutrons/secの中性子出力の場合、0.2 μ secの測定器を用いれば連続5回まで ^{14}N (6.5~10.5 MeV)に相当するパルスの数は増大しなかった。

2. ディスクリミネータレベル

種々のディスクリミネータレベルにおける試料の decay Curveを求めて、24秒の半減期を与えし最低のディスクリミネータレベルを以て、この場合のディスクリミネータレベルとした。上限は10 MeVとして、prompt- γ および宇宙線による影響を軽減した。測定されたのは、6.5 MeV~10 MeVまでの γ 線である。

3. 適当な中性子出力

アルミニウム試料中の酸素量と誘導放射能(^{14}N)のリニヤーに在る範囲を定めるため、酸素量と中性子出力を変化させ、酸素の放射化をおこなった。その結果を下図に示す。この結果からみて、酸素の与える計数値が 10^4 countsを超えようば中性子出力をも

	~0.005% A	~0.3% B	~1% C	~3% D	~6% E
0.0163 mg/c ($i=60 \mu\text{A}$)	(5) 0.0028	(231) 0.115	(1999) 0.988	(6231) 2.97	(11730) 5.75
0.00565 mg/c ($i=180 \mu\text{A}$)	(38) 0.0068	(826) 0.105	(5568) 0.932	(16043) 2.65	(29779) 5.30
0.00177 mg/c ($i=400 \mu\text{A}$)	(92) 0.0057	(2160) 0.116	(19904) 0.941	(45426) 2.33	(90219) 4.07
0.000713 mg/c ($i=900 \mu\text{A}$)	(250) 0.0061	(5043) 0.109	(38706) 0.819	(56804) 1.16	(29902) 0.631

つて分析するのは、適当でないことがわかる。

4. 試料の前処理

分析に当り、旋盤で削ったまゝの試料(分析直前にクロ・ホルムで洗淨), NaOH-HCl によるエッチングをした試料, 電解研磨した試料などを用いると明らかなる差が現われた。こゝでは最低の分析値を与える前処理法を採用して分析値を求めた。

結言

14 MeV中性子放射化法によるアルミニウム中の酸素の定量は可能であり、十分実用に供しうることが確かめられた。こゝで用いられた方法の感度は ~ 2000 counts/mg of oxygen で、精度は、鉄の場合と同様に0.1%, 0.01%, 0.001% の order でそれぞれ $\pm 3\%$, $\pm 5\%$, $\pm 30\%$ であった。

