

A 会 場

メスバウアー効果

ホットアトム化学

トレーサー濃度の溶液化学

核反応・検出

天然・宇宙放射性核種

九大理 〇前田米蔵 高島良正 大橋 茂

序. 今まで純物質に対するMössbauer効果は数多く研究されているが、鉱物のMössbauer効果についての研究は比較的少なく研究の途上にある。そこで、純物質と鉱物との中間的なものがある鉱物のMössbauerスペクトルの解析に利用しやすいと考えられる。そこでわれわれは純物質のMössbauerスペクトルに対して不純物がどのように影響するかを調べると同時に、その中間的な役割を果たすものとして混晶について調べてみた。すなわちFePO₄·2H₂OとFeAsO₄·2H₂Oを両端とするいろいろなPO₄/AsO₄比を持つ混晶を作りこれを試料とした。

試料について。

表 1

試料	Fe 式量 × 100 (計)	Fe 式量 × 100 分析値	AsO ₄ 式量 × 100 (計)	AsO ₄ 式量 × 100 分析値
As-0	29.9	29.1	0.0	—
As-12	29.1	28.9	8.7	5.2
As-24	28.4	27.9	17.0	11.9
As-36	27.7	27.8	24.6	22.2
As-48	27.0	27.1	32.1	31.9
As-50	26.8	27.0	33.3	32.3
As-60	26.3	26.2	39.1	41.0
As-72	25.6	25.5	45.7	47.3
As-84	25.0	25.0	52.1	50.4
As-100	24.2	24.0	60.1	—

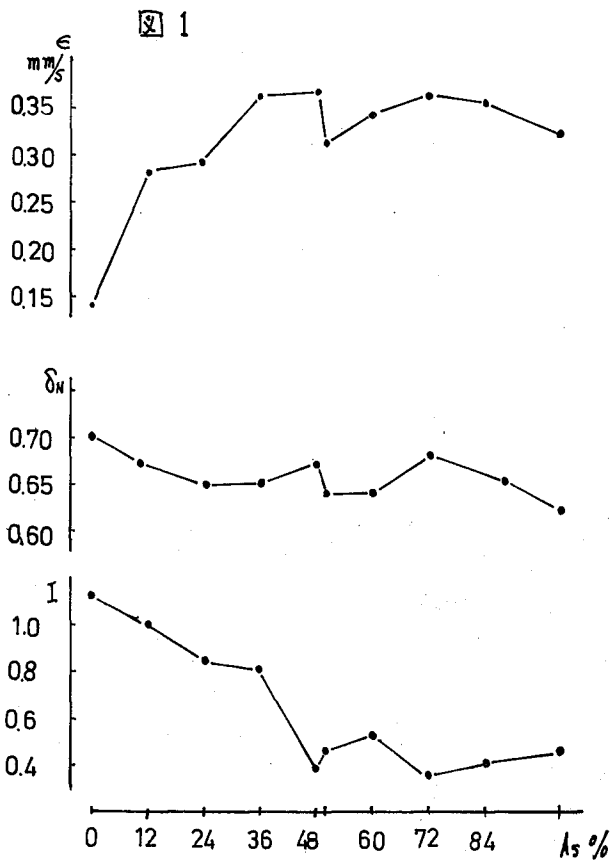
FeP(As)₃O₄·2H₂O系の混晶は1 M FeCl₃溶液と1 M H₃PO₄および1 M H₃AsO₄溶液をいろいろなPO₄/AsO₄比の割合になるように混合しその混合溶液を水浴上で2日間加熱して作った。各試料の組成は表1のとおりで実験値と合っており、目的の組成の混晶が出来たと考えられる。以上のようにして作ったFePO₄·2H₂Oは単斜晶系(β=89°24')に結晶しFeAsO₄·2H₂Oは斜方晶系に結晶する。粉末X線回折によるとAs-24では単斜晶系と斜方晶系が半々に存在し、As-36では斜方

晶系が圧倒的に多く存在し、それ以上では斜方晶系のみであることを確かめた。

実験装置. 日本化学会第20年会で発表した装置を用い室温で測定した。線源は銅板に約10 mCiの⁵⁷Coを電着したもので、アイソマーシフトはニトロアルシッドナトリウムを中心からのずれをm%で示した。

結果及び考察. (1)各試料の測定結果は図1に掲げた。

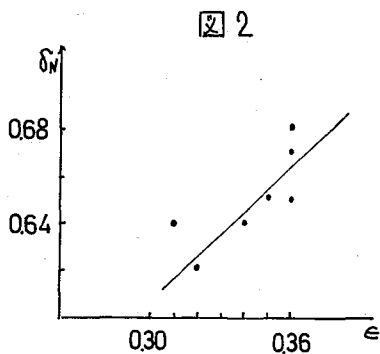
FePO₄·2H₂O, FeAsO₄·2H₂Oは鉄原子のまわりに酸素原子が6個配位している構造である。δ_r=0.62~0.70という値はイオン性の強い結合をしている化合物であると告げる。X線から求めた格子の大きさはAs-100(a₀=10.12, c₀=8.96)からAs-60(



$\delta_0 = 10.04$, $G = 8.92$) で急激に小さくなり、それ以下ではほとんど一定であること、および As 一価以上では同一晶系であることなどを考えると、格子の距離が減少するにつれてアイソマーシフトが増大しているのは、 S 電子密度を格子距離の変化からは説明できない。そこで図 2 に示す $\epsilon - \delta_0$ がほぼ比例していることから、電場勾配が大きくなったためにアイソマーシフトが大きくなった、と考えられる。直観的には 20% ぐらいの不純物によって急激なアイソマーシフトの増減がある。

(2). $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ では電場勾配が大きい。これに PO_4^{3-} を加えても核四極分裂はあまり変化しないが、電場勾配の小さい $FePO_4 \cdot 2H_2O$ に AsO_4^{3-} を加えると急に核四極分裂が大きくなる。

(3). Mössbauer 吸収強度は本来的



には recoil free fraction を求めなければならないが、今吸収ピークの面積によってそれを表わすと、混晶にする事によって吸収強度が減少している。つまり格子の結合力が弱くなっていると考えられる。

1A2

α-, γ-, ζ-アルミナ上に分散した微粒子酸化鉄のXスバウアー効果

東芝中研 吉岡亨 河野宏子 合志陽一

1. 我々は春の年会に於て、種々のアルミナ担体上に分散した酸化鉄微粒子が、担体の影響をうけ、その結果Xスバウアースペクトルは担体の種類に相当依存することを報告した。今回はこれらの現象をさらに詳しく調べることと、アルミナ自身の構造の解析、アルミナ触媒の作用の研究等にXスバウアー効果を応用することを目的として、α-, γ-, ζ-アルミナに、重量比にして0.1%から30%の酸化鉄を分散せしめた試料を作成し、これらのXスバウアースペクトルを観測した。

2. (a) αアルミナは市販品を1200°Cで焼いて得た。

(b) γアルミナは MacIverの方法に従い作製した。即ち塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加え、直ちに濾過して、得られたバイマイトを乾燥し、後24時間煏焼して得た。

(c) ζアルミナも MacIverの方法に依った。塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加えて一昼夜放置して得たバイヤライトを乾燥し、250°C 16時間、更に500°C 16時間の煏焼により作成した。

これらの種類のアルミナは、X線回折像を調べた結果殆んど文献値と一致した。

3. これらに酸化鉄を分散する方法は、よく知られているように、硝酸鉄溶液中に浸れたアルミナを水浴上で乾燥し、500°C 16時間の煏焼を行うという方法を用いた。

4. これらの試料のうち代表的なものを選んで図1、及び表1に示す。

図 (I)

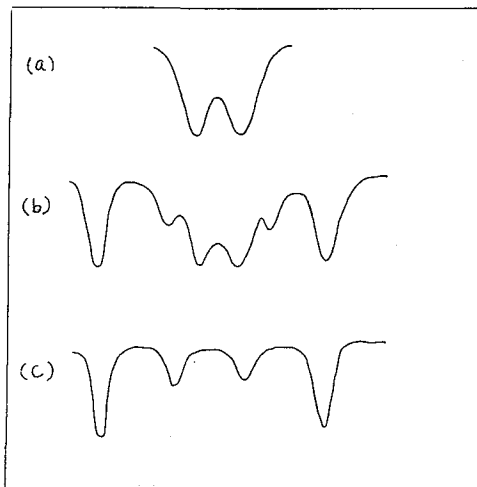


表 (I)

試料名	異性体レフト	四極子分裂	スペクトルの型
0.3% αアルミナ*	+0.58 (nm/sec)	0.71 (nm/sec)	(a)
3% "	+0.62	0.72	(b)
30% "	+0.39 **	0.42	(c)
0.3% γアルミナ*	+0.53	0.82	(a)
3% "	+0.59	0.99	(a)
30% "	+0.60	0.87	(a)
0.3% ζアルミナ*	+0.60	0.74	(a)
3% "	+0.58	0.88	(a)
30% "	+0.63	0.63	(a)

* 90% 濃縮 Fe⁵⁷ を使用

** Fe metal に対して。

異性体レフトは全てニトロプロシッドノーズを標準として示してある。線源はPd箔にCo⁵⁷をdopeしたものを用了。測定装置は100ケネル波高分析器を含むTime mode方式のXスバウアー

スペクトロメーターを用いた。

5. 図(1)(a)は Superparamagnetic を示すスペクトルで、一般に 200μ 以下の微粒子酸化鉄に於て測定される。同図(b)は、(a)の superpara と、後に述べる ferromagnetic なスペクトルの混在を示し、(c)は ferromagnetic なスペクトルを示している。本来ならば ferromagnetic に対応する吸収線は6本であるが、para の状態の分解能を上げるために線源のドップラー速度を低くしてあるために4本しか観測されていない。

6. (i) α アルミナ試料は濃度の大きくなるに従って、そのスペクトルは(a)→(b)→(c)と変化した。濃度の小さい時は微粒子酸化鉄に相当するスペクトル(a)を示し、濃度が上ると通常の酸化鉄と同じスペクトル(c)を示すことは、最初低濃度のときは、表面に微粒子として分散していた酸化鉄が、濃度が上るにつれて大きい粒子に成長してゆくものと推定される。この間の事情は、シリカゲル上に分散した酸化鉄の振舞と同じことであろうと思われる。

(ii) γ アルミナ試料と ϵ アルミナ試料とは殆んど一致したスペクトルを示した。即ち濃度(酸化鉄)が0%から30%まで変わっても終始スペクトル(a)を示した。しかし濃度が上るにつれて、(a)スペクトル(a)の分裂線の左右非対称が顕著になつてゆき、回線中はより鋭くなつてゆく。といった傾向が見られ、また(ii) γ アルミナ試料は ϵ アルミナ試料にくらべて一般に線中はひろがっている。ことが確認された。このうち特に(i)は、今までに認められていない新しい現象で、この現象の機構の解明を心がけている。

(iii) 及び(iv)の現象は、一応説明可能であるが、定量的な説明を行うには至っていない。

7. これらの諸現象から、 γ 、及び ϵ アルミナ上に分散した酸化鉄は、アルミナの中に拡散していつていると考へた方が妥当で、このことを裏付けるために、 γ アルミナと鉄の共沈化合物についての実験を進めている。

The Mössbauer Effect of Small α - Fe_2O_3 Particles Dispersed on α -, γ -, ϵ -Alumina
Tohru Yoshioka, Hiroko Kouno, Yohichi Gohshi
(Central Research Laboratory Tokyo-Shibaura Electric Co.)

1 A 3 シリカゲル上に分散した酸化鉄微粒子とその還元状態のメスバウアー効果

(お茶大理)

立花太郎 大矢とし江

(東芝中研)

吉岡 亨 肥塚淳次 河野宏子 合志陽一

1. 目的 メスバウアー効果を表面研究へ応用するため、我々は担体上に分散した酸化鉄について研究を行ってきた¹⁾。そして担体がアルミナの場合には酸化鉄の電子状態に担体が大きく影響すること、担体がシリカゲルの場合には担体上で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の微粒子ができることがわかった。微粒子になるとbulkとは異なる性質が現われるので、シリカゲル上に分散した酸化鉄の表面で起る現象を解釈するためには、まず微粒子の物性を調べる必要になった。

酸化鉄微粒子に対するメスバウアー効果を用いた研究は既にShinjo²⁾やKündig³⁾によって行われており、興味ある事実が発表されている。両者が一致して確認している点は、(a) superparamagnetismによる内部磁場の消失 (b)内部磁場の減少 (c)四極子分裂の増大の3点である。Kündigのデータを見るとさらに(d)核異性体シフトの増大も認められる。

(a)は粒子の体積が小さくなると不対電子spinのrelaxation time τ が原子核のLarmor precessionの周期より短くなる⁴⁾ために生じる現象であるが、(b)、(c)、(d)についてはまだ説明が与えられていない。また(b)はsuperparamagnetismによって内部磁場の消失が起こるよりでの長い範囲での話であるが、粒子がどのくらい小さくなるとこの現象が見られるのかまだ確かめられていない。そこで我々はまず、シリカゲル上に分散した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子について(b)の起こり始める粒径を決定すること、我々の試料についても(c)、(d)の事実を確認することを目的として実験を行った。次に、還元鉄微粒子についても(a)、(b)、(c)、(d)のような現象が見られるかどうかを調べたいと考え、シリカゲル上の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を水素気流中で還元した。

2. 方法 シリカゲル上に分散した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の調製法は既に発表した¹⁾。メスバウアースペクトロメーターは前報と同じ装置を用い、粒径の大きい試料についてはX線回折線のbroadeningからその粒径を決定した。

内部磁場の変化は、6本の吸収線のうち、中央の2本の吸収線の間隔から求めた。室温における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では、電場勾配 V_{zz} と内部磁場 H との方向が平行であるので、3番目と4番目の吸収線の間隔は

$$\Delta_{34} = \beta n (g_0 + g_1) H$$

となり、内部磁場に比例する。 βn はnuclear magneton, g_0 及び g_1 はそれぞれ基底状態及び励起状態におけるgyromagnetic ratioである。同様に Δ_{16} も内部磁場に比例するのであるが、中央の2本を100 channel一杯に広げて測定した方が精密な値が得られる。

3. 結果と考察 種々の割合で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む試料についてメスバウアースペクトルを測定したところ、 Fe_2O_3 含有量9%以下ではsuperparamagnetic, 20%以上ではferromagnetic, 10%では両者の混在したスペクトルが得られた。不対電子spinのrelaxation time τ は粒子

の体積と温度との関数であるから、室温で superparamagnetic なもので、温度を下れば ferromagnetic になると予想される。そこで Fe_2O_3 含有量 5% 及び 7% の試料を 77°K まで冷やしてメスバウアースペクトルを測定したが、吸収線はやはり 2 本しか現われなかった。

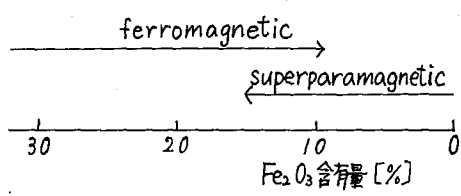


図 1. Fe_2O_3 含有量と磁性

このことは、これらの試料の粒径がかなり小さいことを示している。

1) 内部磁場 Fe_2O_3 含有量 10% 以上の試料及び bulk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について室温で内部磁場を比較した。bulk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の内部磁場を 1 とした値を

表 1 内部磁場の变化

表 1 に示す。内部磁場は Fe_2O_3 含有量が少くなるにつれて小さくなること、及び内部磁場の減少が粒径 570 Å ですでに始まることわかる。電子状態を反映する内部磁場がこのように変化するのだから、核異性体シフトも当然変化するものと期待されるが、我々の

試料	Fe_2O_3 含有量 [%]	粒径 [Å]	内部磁場 相対値
bulk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			1
⑨⑦	30.0	570	0.996
⑨⑥	20.0		0.974
⑨⑤	10.0	490	0.969

現在の spectrometer では 6 本の吸収を示すスペクトルの核異性体シフトのずれを正確に決定することは難しい。

2) 四極子分裂及び核異性体シフト Fe_2O_3 含有量 10% から 0.3% の試料について室温で比較したが、この範囲内ではとららも有意な変化は認められなかった。しかし、四極子分裂は bulk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の約 1.8 倍になっているので、これに対する理論的説明を考えている。

3) 還元状態のスペクトル まず Blyholder⁵⁾ の方法に従って試料の還元を行い、メスバウアースペクトルを測定すると、既に発表¹⁾した activated state と同じものが得られた。従ってこの還元法ではまだ 2 価及び 3 価の鉄が残っていることがわかった。そこで予め activated state にした後、これに水素ガスを流すと新しいスペクトルが得られた。

- 1) 立花, 大矢, 吉岡, 河野, 谷志, 日本化学会第 20 年会講演予稿集 II, p. 210 (1967).
- 2) T. Nakamura, T. Shinjo, Y. Endoh, N. Yamamoto, M. Shiga and Y. Nakamura, Phys. Letters, 12, 178 (1964).
- 3) W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris and

- R.H. Lindquist, Phys. Rev., 142, 327 (1966).
- 4) M.L. Néel, Ann. Geophys., 5, 99 (1949).
- 5) G. Blyholder and L.D. Neff, J. Phys. Chem., 66, 1464 (1962).

1A4 コバルト化合物の ^{57}Co -EC 崩壊のメスバウアー効果
(核子線英鳴の化学への応用・第14報)

お茶の水大理・理研*

○佐野 博敏・荒谷 美智*

固相におけるホットアトム化学の研究をおこなう場合、従来多く用いられてきた化学分析法では、生成核種の分布が試料固相内および溶解や分析の操作中に二次的な変化をうけ、核反応後の放置時間や放置温度ならびに溶解の際の温度などによって、初期リテンションの値がほとんど完全に左右されることが知られている。このため、固相内でのホットアトム効果の研究において、初期状態を実験的に観測し考察しようとすることはほとんど無意味に近いといえよう。

しかしながら、メスバウアー効果の発見により、これが利用できる場合においては、その親核種から生成した核種についてかなり初期の状況が、ある程度観測できるようになった。たとえば、 CoO 内にふくまれる Co-57 から EC 崩壊で生成した Fe-57 は +2 価および +3 価の酸化状態に分布していることがみとめられ、このことは親の化学種と異質である +3 価の Fe-57 が、生成後 10^{-7} 秒程度の寿命をもつ「準安定」化学種として CoO 内に存在するものと説明された。^{1,2)} 最近になって、Delayed coincidence 法によるメスバウアースペクトルの研究により、さらにこの +3 価の Fe-57 は 10^{-7} 秒よりはやく生成したものであり、 10^{-7} 秒に比較してかなり長い寿命をもつ「安定」なものであることが知られてきた。³⁾

いままでわれわれは、コバルトに配位している配位子の分極率が小さい場合には、+2 価の Fe-57 のほかにかなりの量の +3 価の Fe-57 の存在がみとめられるのに対し、分極率の大きい配位子あるいは中心金属原子に対して電子移動を容易にする配位子が配位した場合には、+2 価のほかに Fe-57 はほとんどみとめられなくなることを報告してきた。これらのことは、EC 崩壊（およびそれともなう崩壊）において、かなり初期 ($\leq 10^{-7}$ 秒) の間に配位子などによる化学的影響をうけることを暗示している。今回は、これまでの上記の推論をさらにたしかめるために、ピリジンと配位子とする化合物 $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ などについてメスバウアースペクトルをしらべた。

すでに、鉄のピリジン化合物については、鉄-ピリジンの間の結合が本質的にはいわゆる「イオン結合的」であるけれども、ピリジン環上の置換基の影響がみとめられることから、⁴⁾ 中心金属原子へのピリジン配位子の影響が当然期待される。実験方法としては、 Co-57 でラベルした $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ などと合成してこれらを線源とし、ステンレスターゲットはくを吸収体として、種々の温度で 14.4 keV の γ 線を線源-吸収体間の相対速度を変えて観測しメスバウアースペクトルを測定した。また、相当する $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ についても比較のためこれを吸収体として通常のメスバウアースペクトルをもとめた。

その結果、 $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ 内では Co-57 から生成した Fe-57 は +2 価の状態が存在していて、 $\text{Co}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や CoCl_2 および CoBr_2 などの場合と同様に、+3 価の Fe-57

はほとんどみとめられない。すなわち生成した Fe-57 は $\leq 10^{-7}$ 秒の間に $^{57}\text{Fe}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ となり、 $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ ホストの中に存在しているものと推定される。現在までにメスバウアー効果を利用して、+2価のコバルトの化合物固相内で Co-57 から生成した Fe-57 の酸化状態の分布を表1にまとめて示した。

また、 $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ にはポリマー構造をもつ青い色のものと、モノマー構造の青色のものとの二種類の異性体が存在するが、 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ については現在まで一種類のもの、すなわちポリマー構造のものしか存在が知られていない。しかしながら、Co-57 でラベルされたそれぞれの $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ 内に生成する Fe-57 は、ホストの構造にしろか、異なるスペクトルを示し、しかもそれぞれ単一のスペクトルを示すのみであり、構造上ホストコバルト化合物と同数の Fe-57 化学種が $\leq 10^{-7}$ 秒の間に形成されるものと考えられる。またこのような条件下では、いままで知られなかつたモノマー構造の $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ (青色の $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ に相当) が EC 崩壊により合成されていることがみとめられる。

表 1

Host compound	Distribution of Fe-57 in the oxidation states		Ref.
	+2	+3	
^{57}CoO	+	+	1,2
$^{57}\text{CoF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	+	5
$^{57}\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	+	6,7,8
$^{57}\text{CoCl}_2$	+	-	6,7
$^{57}\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	+	9
$^{57}\text{CoBr}_2$	+	-	9
$^{57}\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+	+	10
$^{57}\text{CoSO}_4$	+	+	10
$^{57}\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	+	9
$^{57}\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	+	-	11
$^{57}\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	-	12

文献

1. G. K. Wertheim, *Phys. Rev.* **124**, 764 ('61).
2. G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **42**, 3873 ('65).
3. W. Trittschäuser, P. P. Craig, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 1161 ('66).
4. 佐野, 富永, 竹田, 荒谷, 斎藤, 第14回錯塩化学討論会 ('64).
5. 佐野, 荒谷, 第2回応用スペクトロメトリ-東京討論会 ('65).
6. J. G. Mullen, *Phys. Rev.* **131**, 1410 ('63).
7. 佐野, 荒谷, 第9回放射化学討論会 ('65).
8. R. Ingalls, G. DePasquali, *Phys. Letters* **15**, 262 ('65).
9. 佐野, 荒谷, 第19回日本化学会年会 ('66).
10. R. Ingalls, C. J. Coston, G. DePasquali, H. G. Drickamer, J. J. Pinajian, *J. Chem. Phys.* **45**, 1057 ('66).
11. H. Sano, R. H. Herber, NYO-2472-47 ('67).
12. H. Sano, F. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1565 ('65).

Mössbauer-Effect Study of the EC Decay in Cobalt Compounds.
 (Application of the Nuclear γ -Ray Resonance in Chemistry. XIV)
 By Hirotoishi Sano and Michi Aratani

1 A 5

各種リン酸-水系における反跳³²Pの挙動

(京大原子炉)

○木曾義之・小林慎江・北岡祥伯

川本至造・高田実弥

緒言 各種リン酸(オルトリン酸, 亜リン酸, 次亜リン酸)のナトリウム塩, カリウム塩などの中性子照射による反跳生成物について報告は多数あるが, これらの報告は可成異つた結果を示している。その理由の主なものとして, 各々照射条件が異なり, 生成物が非常に多く分離が非常に困難であることがあげられる。上述のリン酸塩の照射において, 結晶水の有無および数が反跳生成物の種類や収率に非常に影響することも報告されている。ナトリウム塩のような金属塩を照射すると, 熱により, リン酸の縮合反応が起り, ピロリン酸やトリリン酸のような生成物が可成り生ずるが, 結晶水が増加するにしたがつて, 縮合生成物の収率は減少する¹⁾。水で希釈度を高めて照射したとき, 熱による縮合生成物は生じないと思われる。本実験の目的は水で希釈したときのリンの酸化状態をあらわにし, 有機リン化合物の反跳生成物に及ぼす水およびベンゼンの希釈度による効果を調べるために必要な基礎的知見を得るためである。

実験方法

オルトリン酸(H_3PO_4 , \bar{P}), 亜リン酸(H_3PO_3 , \bar{P}), 次亜リン酸(H_3PO_2 , \bar{P})の市販品を蒸留水で, 1000倍までの範囲に希釈し, それぞれ希釈度の異つた溶液の0.9mlを石英管に封入して, KUR(1000kW)の傾斜照射孔(熱中性子束 $2 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot sec$)で10~20時間照射し, 一週間の冷却後, ペーパークロマトグラフ, 濾紙電気泳動法によって分離し, その分離帯の放射能強度をラジオクロマトスキャンナーで測定した。またオートラジオグラフ液を用いて微量反跳生成物の検出も行った。ペーパークロマトグラフ法: ペーパー(東洋濾紙No.50)に試料0~5 μ まつけ, プロパノール, アンモニア水-水(6:3:1)の混合液を展開剤として使用した。電気泳動法: 支持電解質液としては酢酸アンモン, 塩酸およびアンモニア水を適当に混合して, PHを種々調整した。そのときのイオン強度は0.1になるように努めた。

実験結果および考察

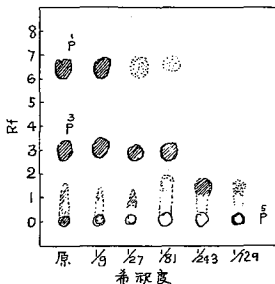


Fig. 2 H_3PO_2 の水希釈効果を示すオートラジオグラム(20hr照射)

Fig.1は希釈度の異つたリン酸水溶液を傾斜孔で10時間照射したときの試料より得られた電気泳動状態のオートラジオグラムの一例である。図中の R_m は H_3PO_2 (\bar{P})の泳動度を基準にしたときの他種のリン酸の泳動度の比を示す。オルトリン酸の水希釈照射では希釈度に関係なくオルトリン酸が主放射能生成物であるが, 亜リン酸および次亜リン酸のように酸化状態の低い酸では, 希釈度の増加とともに, 高い酸化状態の酸が生成する。これは基本の酸の他に, 他のリン酸の生成も, わずかであるがその生成がみられる。

これらのリン酸の正確な同定は困難であるが、図中下段に示すような $\overset{5}{P}$ - $\overset{3}{P}$, $\overset{3}{P}$ - $\overset{5}{P}$, $\overset{5}{P}$ - $\overset{3}{P}$ - $\overset{5}{P}$ の結合の種々異つた種々のリン酸が生成が検出できた。図2は次亜リン酸の水希釈度の種々異つた照射水溶液から得られたペーパークロマトグラムのオートラジオグラムの一側である。このようにして得られたクロマトグラムの放射能強度を測定して図3にあつた分布図を作成した。図3の左側の分布図は照射時間が10時間、右側は20時間の照射試料より得られたもので、照射時間の増加にしたがつて、複雑な分布を示した。図中のT (Tail)の記号はRfが0~2の範囲に生ずる通常のテーリングと異つた一種のテーリング状態の収率(%)を示す。この分布曲線は亜リン酸、次亜リン酸の10時間照射のときには、示されていないが、一般に山が生じる。(この場合には希釈度が不充分のため山が生じていない)照射時間の増加にしたがつてこの山の高さや、希釈軸に對する分布状態が変化する。20時間照射のとき、Rfが0.15の位置に存在するリン酸が生じた。TとRf=0.15, 0.25に存在するリン酸のイオン種は、図1に示すRm3~6近傍に存在するリン酸種と考へられる。いずれにしても、 $\overset{1}{P}$, $\overset{3}{P}$, $\overset{5}{P}$ 以外のリン酸種の生成率が最大となる希釈範囲が存在し、その範囲は、照射時間と関係があることが分つた。またT線と関係がある可能性も考へられる。

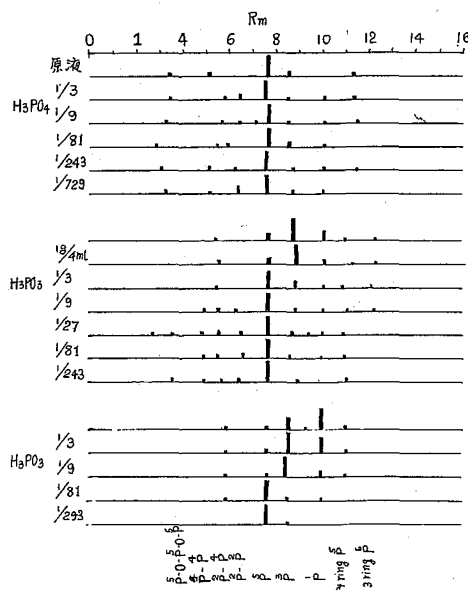


Fig. 1 濾紙電気泳動法による分離図
 電解液: 0.1M 酢酸アンモニウム PH 4 加電圧 500V/30cm
 泳動時間 60分、温度 20°C。試料 照射時間 10hr。
 (2×10^{14} n/cm² sec)

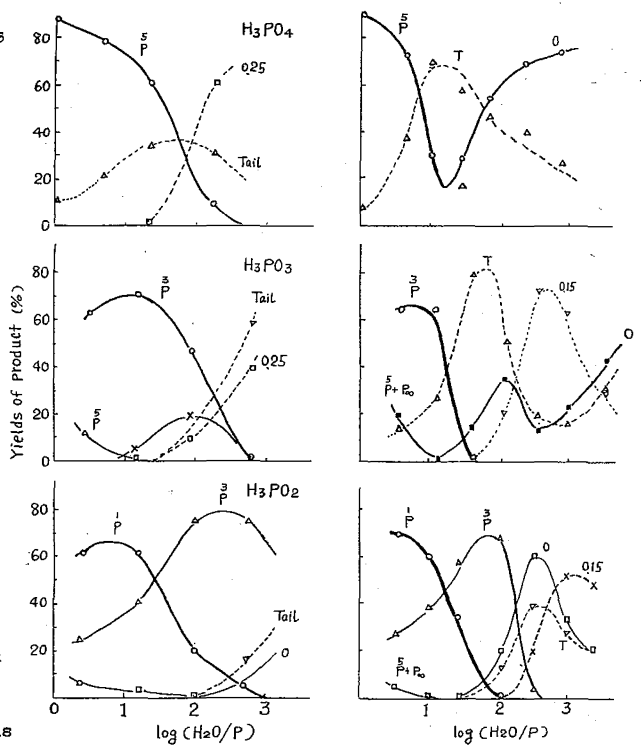


Fig. 3 各種リン酸の水希釈による反照リンの生成物の分布
 照射時間 図左: 10hr, 図右: 20hr. (2×10^{14} n/cm² sec)

Recoil Behavior of ³²P in Diluted Solutions of Phosphorus Oxyacids
 Y.Kiso, M.Kobayashi, Y.Kitaoka
 K.Kawamoto and J.Takada

1 A 6

有機リン化合物のホットアトム化学 (III)

有機リン酸化化合物-水およびベンゼン系における反跳³²Pの挙動

(京大原子炉)

木曾義之・小林慎江・北岡祥伯
川本圭造・高田実弥

緒言 我々はさきに一連のフェニール・リン化合物のベンゼン溶液照射を行い、各種反生成物の収率が希釈度にいちじるしく影響されることから、(m, s) 反応で生じたホット原子が、P-O, P-H, P-C あるいは P-P 結合を行うのに適した希釈度の存在することと報告した。¹⁾ 本研究においては、フェニールリン酸化化合物の水およびベンゼン溶液を原子炉内照射し、³²P(m, s)P反跳によつて生成したラベル付反跳生成物の分離、同定定量を行い、溶媒の種類とその希釈度の差が反跳生成物の種類ならぬに収率に、どのように影響するかを検討した。両溶媒による結果を比較することにより、溶媒分子が減速剤としてあるいは反応剤としてどの程度ホット原子と作用するかについて知見が得られるものと考えられる。

実験

精製した試料 (Phenylphosphonic acid, Phenylphosphonous acid, Monophenylphosphate, Diphenylphosphite, Triphenylphosphite) の飽和水溶液とその $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$, $\frac{1}{64}$ の濃度の溶液を調製し、またベンゼン可溶性のものについては、同様に飽和溶液と希釈した溶液を調製した。夫約 0.3 ml を石英管に封入して KUR の傾斜照射孔 (出力 1000 kW, 熱中性子束 2×10^{14} n/cm²sec) 10~20 時間照射した。Monophenylphosphate については重水溶液の照射も行った。冷却後、 $\sim 5 \mu\text{l}$ を採取してペーパークロマトグラフ法ならびに濾紙電気泳動による分離の試料とし、展開後分離帯の決定とその放射能強度の測定をオートラジオグラフ法とオートラジオキマナーによつて行った。器壁に附着した放射能は臭素水で酸化して取出し、溶媒を溶解して放射能との比を求めた。

結果

図 1 は phenylphosphonous acid の水溶液を照射 (20 時間) し、ペーパークロマトグラフ法によつて分離したもののオートラジオグラムであり、各分離帯長の Rf と相対的放射能強度との関係を図 2 に示すような分布図で示した。一般に飽和溶液では溶媒が水、ベンゼン

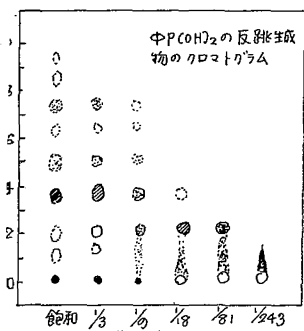


Fig. 1 C₆H₅P(OH)₂ の分離

のいずれの場合でも、反跳生成物の種類が多い。しかし希釈を進めていくとその数は減少してくる。水の場合には希釈とともにまず H₃PO₃ (R_f = 0.33) の収率が増加するが、さらに希釈すると減少し、代つて R_f = 0.22 の成分がでると同時に H₃PO₄ (R_f = 0) の収率が上昇する。さらに希釈をすすめると R_f = 0.02 しかけてテーリンの現象が起る。これは図 1 によく表わされている。終局的にはこのテーリンも徐々に減少し、R_f = 0 の成分になっていく。一方ベンゼンで希釈した場合には飽和溶液では H₃PO₃, H₃PO₂ などの無機リン酸も生成するが、希釈とともに次第に減少し、R_f = 0.8 以上の有機成分が増加する。しかしさらに希釈すると、

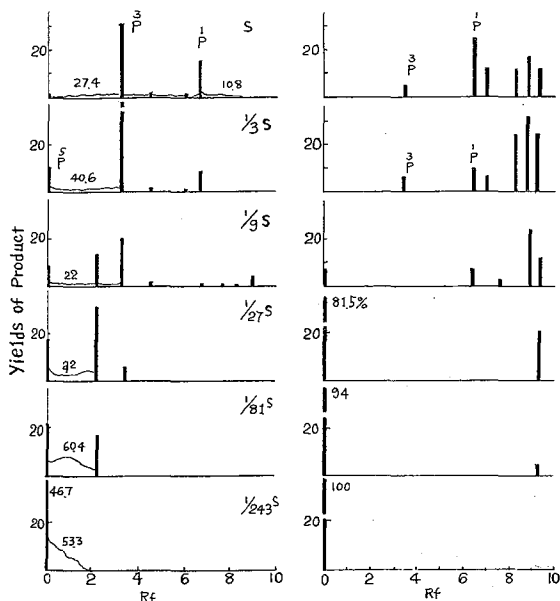


Fig. 2 $C_6H_5O=P(O)(OH)_2$ (水) と $C_6H_5P=O(OH)_2$ (ベンゼン) の希釈効果を示す反跳生成物の分布 左: 水希釈, 右: ベンゼン希釈 S: 飽和溶液 照射時間: 20 時間

Rf = 0 の成分の増加が目立ち、終局的にはこの成分のみになる。図2のような分布図から、収率-溶媒の希釈度の関係を示す分布図の一例が図3である。図中下段の水溶媒での分布はクロマトグラフ的にテーリング現象の分布にあたるが、この現象の起る希釈度の範囲は、ベンゼン溶媒での Φ_3P の生成曲線と一致することを示している。図中の上段の Rf が 0.4, 0.7, 0.8 はいずれも、P-C, P-H, P-O 結合を有する化合物の生成物を示す。一方水溶媒における Rf = 0.2, 0.4 は P-C 結合を有する種がどうか不明であるが、前報の H_3PO_2 の水希釈のとき生じた T の分布とこのフェニル亜リン酸の水希釈のとき生じた T の分布が、よく一致することから、T が生ずる希釈範囲では、非常に種々の種

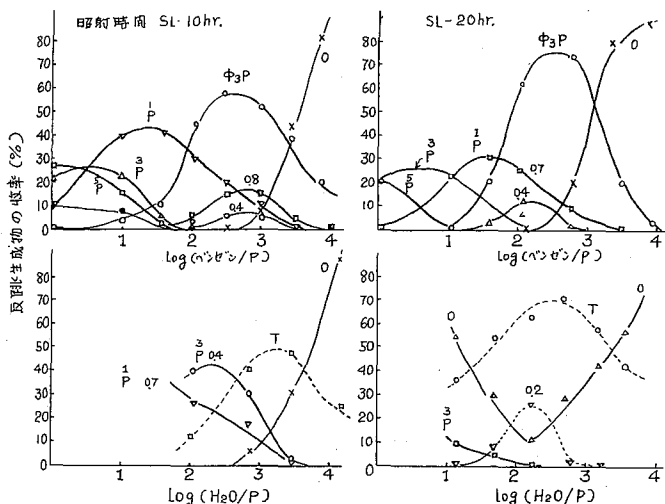


Fig. 3 $C_6H_5P(OH)_2$ のベンゼンおよび水による希釈効果

が生ずるに適したホット ^{32}P が存在すると思われる。この領域では媒体が水のとぎには、前報で述べた複雑なリン酸の生成が起り、一方ベンゼン媒体中では、ベンゼンと結合、すなわち P-C 結合が優勢に起る範囲とよく一致する。希釈度がさらに高いところでは、両媒体とも、同じ Rf = 0 の分布を示すが、水媒体では、 H_3PO_4 、一方ベンゼン媒体中では、単体リンとしてベンゼン中に存在すると考える。

1) 日本化学会第20年会講演要旨集(五) P.150 (1967).

1 A 7 六炭糖類-リン酸化合物の(γ , δ)反応による反跳生成物

(京大原子炉)

木曾義之・小林慎江・北岡祥伯
川本圭造・高田実弥

緒言 これまで研究してきた有機リン化合物との関連において、生体内の解糖過程に重要な役割を果す単糖類のリン酸エステルの(γ , δ)反応によって生ずる反跳生成物について検討した。原子炉内照射した化合物はグルコース-1-ホスフェート(K塩, G-1-P(K)), グルコース-6-ホスフェート(Ba塩, K塩, Na塩, G-6-P), ガラクトース-6-ホスフェート(Ba塩, G-6-P(Ba)), フラクトース-1-ホスフェート(Ba塩, F-6-P(Ba塩)), フラクトース-6-ホスフェート(Na塩, F-6-P(Na)), フラクトース-1,6-ジホスフェート(Ba塩, F-1,6-P(Ba))でこれらヘキソース類の構造の相違, リン酸基のつく位置の相違, 塩の相違などが, 無機リン酸の生成やその他の反跳生成物に及ぼす効果について検討した。

実験および結果

KURの圧気輸送管(熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)で30~60分間照射し、一週間冷却後、パーパークロマトグラフ法および濾紙電気泳動法で分離し、各分離帯の放射能はオートラジオグラフィとスキャナーで検出した。既知物質を各PHの異なる電解質(酢酸アンモニウム)で濡らした濾紙上で泳動させ、放射能を測定してその泳動帯の位置を確認して場合標準試料の泳動度-PH曲線を図1に示した。原子炉内照射した糖類の泳動度の代表例を図2-3に示した。PH=5.0で泳動させて得られたクロマトグラムをスキャンしてえた放射能強度を図4に示した。他にPH=3.0でも同じようにして測定したが、図は省略する。別にパーパークロマトグラフ法によっても分離したが、照射物質が水に難溶性の場合には、得られたクロマトグラム上の放射能が、ほとんどが原素にヒビまり、良好な分離は出来なかった。したがって反跳生成物の分離、確認は主として泳動度とU-PH曲線の変曲点の位置により行った。

結論

アルドヘキソースとケトヘキソースでは、化学反応性では還元性に大きな差が認められるが、反跳の結果生成した無機リン酸の酸化状態についてそれほど大きな差は認められず、いずれの場合にも、主として H_3PO_3 と H_3PO_4 が生成した。 H_3PO_2 についての生成は認められるが、非常に少量である。その他、P-O-PやP-P結合をもった物質についても少量生成したと思われる。 ^{32}P で標識化した親有機化合物のリテンションは大体数%程度の少量で、その他に、泳動度(U)-PH曲線より推察してターゲット物質に反跳 ^{32}P が結合して生じたと思われる物質の生成も認められた。リン酸基が1位に付くか、6位に付くかによってグルコースやガラクトースの場合にはその還元性に差があるが、1位にあるものでは、 H_3PO_4 が H_3PO_3 より多く生成し、6位ではその反対のことが云える。フラクトースでは位置に関係なく、一般に H_3PO_3 の生成が H_3PO_4 より多い。Ba塩, K塩, Na塩についての差はほとんどなく、Na塩の場合には、 H_3PO_2 の生成が少し他の塩に比較して多く生成した。また塩をはずした遊離のリン酸エステルをそのまま照射したり、水を加えて照射したが、

H₃PO₃ や H₃PO₂ が塩の場合よりも多く生成する。しかし初期に云われていたように水やアミンモヤが存在すると還元性のリン酸を生成するということは必ずしも一致しないことは前報で述べた通りである。以上ままとめるとリンの反跳では、ほとんどの化学結合が切れて後、再結合することによって種々の化合物を生成するのであるが、このときにほとんどの³²Pの放射能が無機リン酸の形で見出されることは、反跳を起こす際には、化合物の構造や位置には関係がないこと、酸素と非常に反応しやすいことが分る。しかし微量ではあるが、標識化されたターゲット物質や反跳リンを含んだ物質が生成することは、酸素以外にも³²Pがトラップされることを示している。さらに照射時にさいして、遊離のリン酸エステルに比較して塩を照射した場合には、p-o-pの結合やもっと高分子のリン酸が生成することが多いことは、照射時の温度や共存する元素の種類についても注意する必要がある。

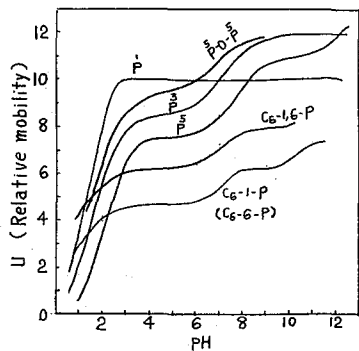


Fig. 1 標準リン化合物のU-PH曲線

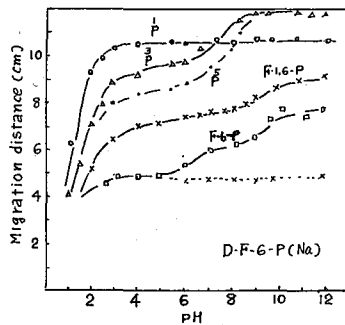


Fig. 2 照射フタクトス⁶-リン酸塩のU-PH曲線 (Pn-1hr照射)

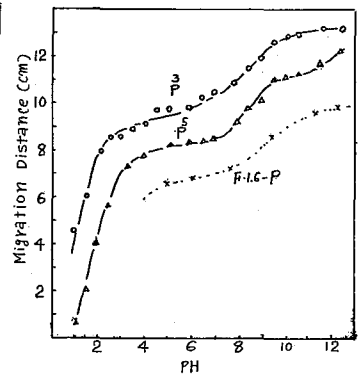


Fig. 3 F-1,6-リン酸塩の反跳生成物のU-PH曲線 (Pn-1hr照射)

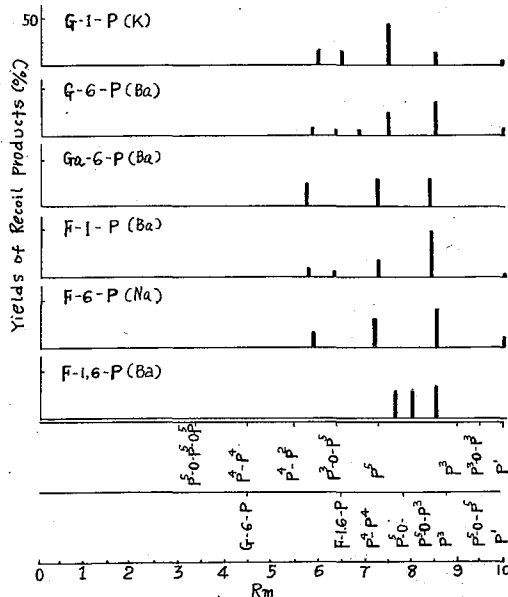


Fig. 4 各種ヘキソス-リン酸塩の流動分布図

Recoil Products in Neutron-Irradiated Phosphoric Esters of Hexoses

Y. Kiso, M. Kobayashi, Y. Kitaoka, K. Kawamoto and J. Takada

九大・理

○浅田宏之, 氏本菊次郎, 高島良正, 大橋茂

リン-イオウ系化合物は、高速中性子で³²S(n,p)³²P(I), 熱中性子で³¹P(n,γ)³²P(II)の核反応で放射性リンを生じる。このときの反跳エネルギーの相違が、ホットアトム反応に及ぼす影響の有無を明らかにしようと試みた。試料としてモノチオリン酸ナトリウムの中性塩と酸性塩の無水物および水合物を用い、放射性リン原子の化学状態に対する固体中の環境の相違が及ぼす効果を検討した。

【実験】 a) 試料: 文献に従って4種のモノチオリン酸塩—Na₂PO₃S, Na₂PO₃S·12H₂O, NaHPO₃S, Na₂HPO₃S·6H₂O³⁾を合成して照射試料とした。 b) 照射: 試料0.1gをポリエチレンカプセルに密封し、京大原子炉Pn-Iにてドライアイス温度で30分間照射した。³²S(n,p)³²P反応を検討する時には、カプセルを厚さ0.5mmのカドミウム板で二重に包んで同一条件で照射した。 c) 分離: 照射試料を0°Cの水に溶解し、2mgP/mlの濃度とする。この1-2mlを陰イオン交換樹脂(Dowex IX 8, 100~200 mesh)のカラムにつけ、gradient elution法により分離した。酢酸アンモニウム溶液を溶離液に用い、mixing bottleに0.2M溶液300ml, reservoirに0.6M溶液の組み合わせで600ml、次にreservoirを1.0M溶液に取り変えて350ml, さらに2.5M溶液に変えて350ml溶離を行った。溶出液は5mlずつに分取し、各フラクションより2mlを試料皿にとって乾燥後放射能を測定した。

【結果】 異った核反応(I), (II)で生じる放射性リンの割合を表1に示す。カドミウム板で包んだ時は主として(n,p)反応、そうでない時は主として(n,γ)反応が起っている。照射試料をイオン交換分離した結果の例を図1に示す。図1において、A: 次亜リン酸(\dot{P}), B: オルトリン酸(\ddot{P}), C: 亜リン酸($\overset{\cdot}{P}$), D: 次リン酸($\dot{P}-\dot{P}$), E: モノチオリン酸($\dot{P}S$), F: 二亜リン酸($\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$), G: ニリン酸($\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$), H: イソ次リン酸($\dot{P}-O-\dot{P}$)であり、I, J, K, Lは未知の化学種である。4種の照射試料について、(n,p)反応と(n,γ)反応で生じる放射性リンを含む化学種の割合を表2に示す。この結果からみられる事実を次に挙げる。(1) (n,p)反応と(n,γ)反応では、反跳化学種の分布にほとんど差がみられない。(2) \dot{P} , \ddot{P} は水合物において多く生成し、これらの和は無水物の場合と比べて約2倍である。(3) P-O-P結合をもつ化学種の割合は無水物において多い。(4) \dot{P} と $\overset{\cdot}{P}$ の和は分子中の水素原子の数とともに増加する。(5) \dot{P} の生成量は(n,γ)反応で多く、 $\overset{\cdot}{P}$ の生成量は(n,p)反応で多い。(6) P-O-P結合をもつ化学種についてみると $\dot{P}-O-\dot{P}$, $\overset{\cdot}{P}-O-\overset{\cdot}{P}$ は(n,p)反応で、 $\dot{P}-O-\overset{\cdot}{P}$ は(n,γ)反応でより多く生成される。しかし、これらの総和は両者においてほとんど等しい。以上の事実のうちで

表1. 異種の核反応で生じる放射性リンの割合

主核反応	³¹ P(n,γ) ³² P	³² S(n,p) ³² P	備考
(n,p)反応	35.7%	62.3%	0.5mmカドミウム板で二重に包んで照射
(n,γ)反応	94.3	5.7	カドミウム板なし

(1)は反跳リン原子の化学状態を定める重要な因子はterminal hot zoneにおける反応であるという説を支持する。(2)(3)は結晶水の固体中での希

積剤としての作用を示すものである。(4)についてはLindner, Harbottleも指摘している事実⁵⁾と一致する。 \dot{P} , $\overset{3}{P}$, $\overset{32}{P}$ のみから求めた平均酸化数の比較および(5), (6)より(n,p)反応による反跳生成物は、(n,r)反応の場合より酸化された状態をとり易いといえる。すなわち、反跳エネルギーが大きいために、反跳を受ける時周囲の原子による電子のほぎとりがひどく、逆に熱領域での反応に入るときには酸素やイオウから電子が激しく供給され、これらと結合し易くなると思われる。

(文献) 1) S. Akerfeld; Acta Chem. Scand, 14 1980 (1960). 2) E. Steger and K. Martin; Z. anorg. allg. Chem. 323 108 (1963). 3) M. Schmidt and R. R. Wägerle; Naturwiss. 50 662 (1963). 4) A. Adams and I. G. Campbell; Trans. Faraday Soc. 59 2001 (1963). 5) L. Lindner and G. Harbottle; Chemical effects of nuclear transformation, 1, 485, (1961)

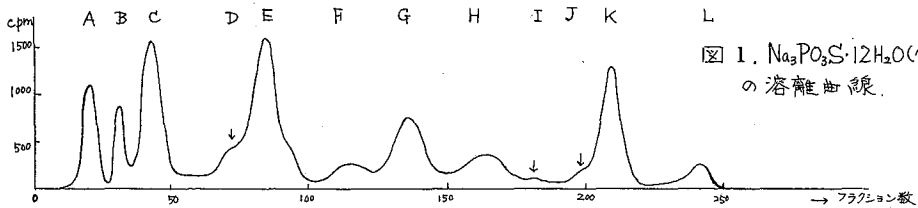


図1. $Na_3PO_3 \cdot 12H_2O$ (n,r)反応の分離曲線。

表2. (n,p)反応および(n,r)反応で生じる放射性リンを含む化学種の割合

反跳生成物	(n,p) 反応				(n,r) 反応			
	無水物		水和物		無水物		水和物	
	Na_3PO_3S	Na_2HPO_3S	$Na_2HPO_3S \cdot 6H_2O$	$Na_2HPO_3S \cdot 12H_2O$	Na_3PO_3S	Na_2HPO_3S	$Na_2HPO_3S \cdot 6H_2O$	$Na_2HPO_3S \cdot 12H_2O$
A: \dot{P}	4.3 %	5.8 %	11.6 %	8.6 %	5.5 %	8.4 %	13.9 %	9.9 %
C: $\overset{3}{P}$	6.0	4.5	13.7	22.5	6.7	4.4	14.4	22.3
B: $\overset{32}{P}$	6.2	4.3	3.9	4.4	3.0	1.4	1.9	4.5
A+B+C	16.5	14.6	29.2	35.5	15.2	14.2	30.2	36.7
A, B, Cの平均酸化数	3.4	2.8	2.5	2.8	2.5	2.0	2.2	2.7
E: $\overset{32}{P}S$	26.3	21.7	21.7	29.8	30.5	19.7	19.3	27.3
D: $\overset{32}{P}-\overset{32}{P}$	4.4	5.4	2.1				1.5	
F: $\overset{32}{P}-O-\overset{32}{P}$	5.8	7.1	4.0	3.0	3.5	4.2	5.6	2.7
G: $\overset{32}{P}-O-\overset{32}{P}$	10.4	10.9	9.8	8.3	10.0	10.4	8.6	8.2
H: $\overset{32}{P}-O-\overset{32}{P}$	14.8	10.5	8.3	5.2	18.0	14.8	12.8	5.9
F+G+H	31.0	28.5	22.1	16.5	31.5	29.4	27.0	16.8
I: unknown		6.9				4.6		
J: unknown		3.9	2.1				2.4	
K: unknown	13.2	13.1	14.5	11.1	13.6	23.9	16.2	11.9
L: unknown						4.2	1.4	1.2
Total	91.4	94.1	92.7	92.9	90.8	96.0	98.0	93.9

Radiochemical studies of phosphorus-sulfur compounds by (n, p) reaction IV, sodium monothiophosphates - 2.

Hiroyuki Asada, Kikujiro Ujimoto, Yoshimasa Takashima, Shigeru Ohashi.

東北大理

塩川孝信, 八木益男, 鍛冶東海, 合田明弘

目的 校外場の影響によって γ - γ 角度相関に変化がみられることが知られている。そこで化学形の違いによる角度相関の変化および原子炉で照射したものをそのまま測定した場合と照射物を再結晶して測定した場合の両者の差などから反跳化学的知見を得ることを目的として実験をおこなった。

対象とした核種は¹⁶⁶Hoと^{152,154}Euである。化学形としては酸化物、塩化物、水酸化物、アセチルアセトン塩などである。

実験 ホルミウムの場合には高純度の酸化物、塩化物、水酸化物、アセチルアセトン塩などとして日本原子力研究所のJRR-1では1時間、JRR-2では20分照射して測定に供した。ユーロピウムの場合には日本同位元素協会より購入して同様な化合物を合成して測定に供した。

測定試料は内径2mmのアクリル製容器に封じて測定した。

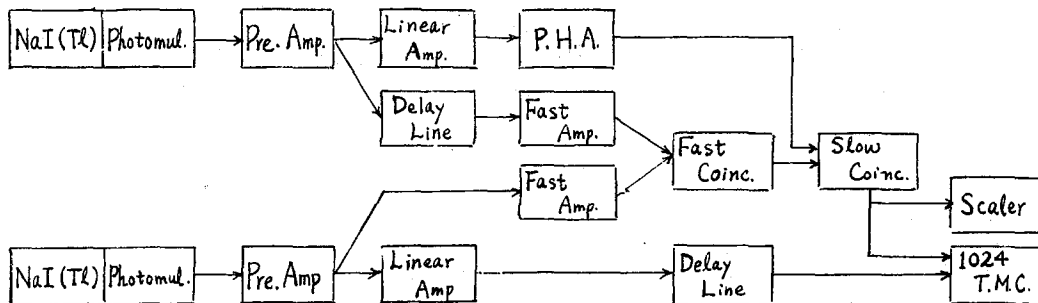


図1 測定装置のブロックダイアグラム

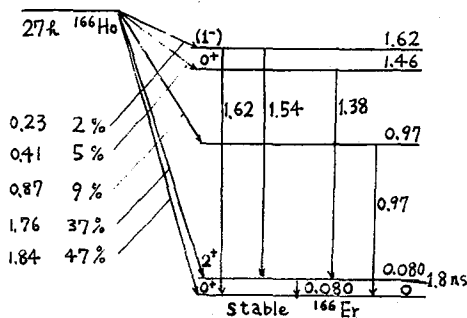


図2 ¹⁶⁶Hoの壊変図

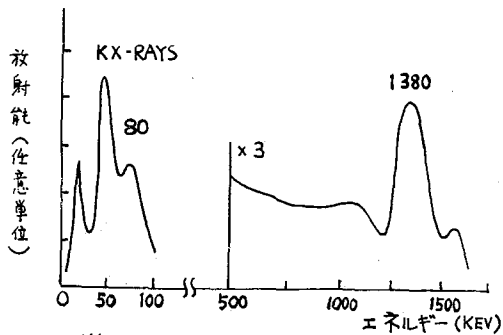


図3 ¹⁶⁶Hoのガンマ線スペクトル

γ線の検出は1.38 MeV および1.40 MeV に対しては $1\frac{1}{2}'' \times 2''$, 80 KeV および122 KeV に対しては $1\frac{1}{2}'' \times 2''$ の NaI(Tl) のクリスタルを用い、大阪電波製の速いコインシデンス回路とTMC製の1024区分解高分析器を使用して測定をおこなった。

測定点は90°から180°まで22.5°間隔で5点測定し各点での1回の測定時間は200秒で合計の測定時間は200分~600分であった。

コインシデンス測定はホルミウム-166の場合は1.38 MeVのγ線をゲートとして80 KeVのγ線を測定し、ユーロピウム-166の場合は1.40 MeVのγ線をゲートとして122 KeVのγ線を測定した。なお2では50 nsであった。測定ダイアグラムを図1に示した。

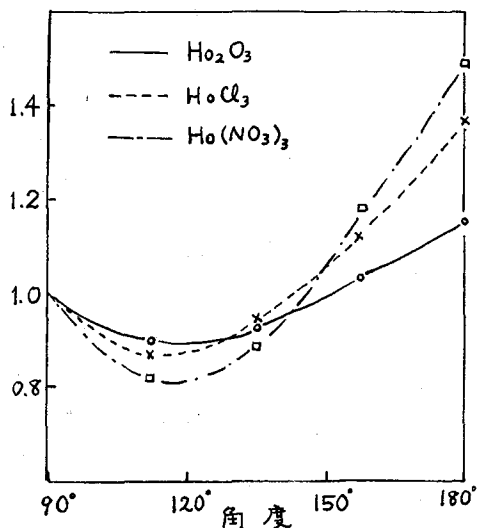


図4 ^{166}Ho の γ - γ 角度相関

結果 ホルミウム-166 の場合をとりあげる。

ホルミウム-166 の壊変図の概略を図2に示した。γ線の低エネルギー部分および高エネルギー部分のスペクトルを図3に示した。照射後そのまま測定した無機化合物の結果を図4に示したが、この図から化学形によって差があることがわかった。

Angular Correlations Applied to Hot Atom Chemistry (I). Perturbed angular Correlations in ^{166}Ho Compounds.

Takanobu SHIOKAWA, Masuo YAGI, Harumi KAJI and akihiro GODA

青争大 放射化学研 長谷川 国彦

目的 液体および気体などのLET効果(放射線エネルギー付与)の相異による放射線収量に関する報告は、数多くなされている。しかし、固体特に、無機塩類に関する報告は、極めて少なくその知見にも乏しい。

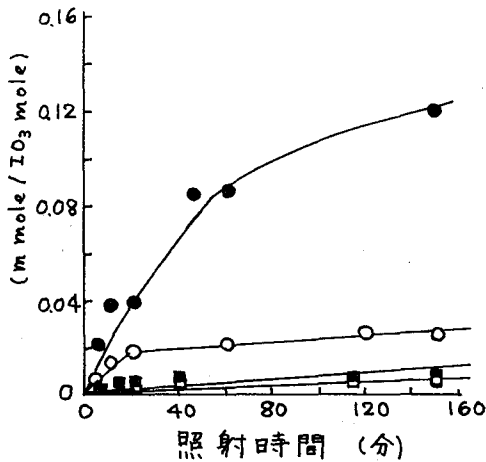
これらのことから、比較的不安定な化合物であるヨウ素酸塩(LiIO_3 , KIO_3 , NH_4IO_3)を用いて、原子炉中でえられる熱中性子を照射したさい生ずる反跳粒子および反跳トリチウムと、14 MeVの高速中性子でえられる反跳プロトンによるヨウ素酸塩の化学的挙動を解明することを目的とした。また、 ^{60}Co のガンマ線による効果とあわせて検討し、これらのLET効果についても述べる。

方法 試料の調製: 無水ヨウ素酸リチウムおよび無水ヨウ素酸アンモニウムの試料の調製は、つぎのようになされた。まず、Dowex-50(50~100メッシュ)の陽イオン交換カラムに、水に溶解したヨウ素酸カリウムの水溶液を流しこみ、溶離されたヨウ素酸の水溶液に、水酸化リチウムを加えて蒸発乾固したのを、60~70°Cの範囲の温度にて真空蒸発し、無水ヨウ素酸リチウムを合成した。また、無水ヨウ素酸アンモニウムは、これらのヨウ素酸の水溶液にアンモニア水を加え、上記の場合と同様な処理をおこなった。試料とした。ヨウ素酸カリウムは市販特級品をそのまま使用した。

試料の照射: 試料の照射に用いた熱中性子は、KURの圧気輸送管 No.1 ($4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$) および No.3 ($5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$) を用い、試料を石英アンブルに空気存在と脱気したものを、照射時間、最大2時間30分以内の時間を種々変化しておこなった。そのときの n は約 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ (n/cm}^2)$ である。また、ガンマ線照射は、10 KCi および 5 KCi の ^{60}Co の線源を用い、 $1.69 \times 10^{15} \sim 3.38 \times 10^{15} \text{ ev. g}^{-1}$ の線量率で、 $10^6 \sim 10^8 \text{ R}$ の照射をおこなった。吸収線量は、それぞれの試料の電子密度を補正しておいた。高速中性子は、東芝、NT-20型中性子発生装置を用いておこなった。

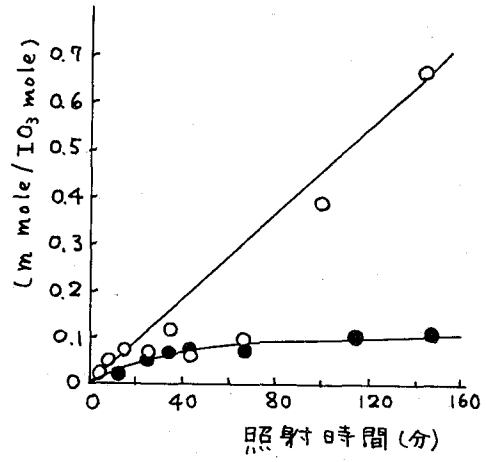
分離: ヨウ素酸塩の分解生成物である(I_2 , I^- , IO_3^- , IO_2^- , IO^-)の分離は、四塩化炭素を用いる抽出法による比色定量でおこなった。まず、照射した試料を、四塩化炭素で I_2 フラクションをとり除き、その後、水に溶解し、 I^- フラクションは、Fresenius法による亜硝酸を添加して I_2 として分離させ迅速に分離した。また、 IO_3^- フラクションは、ヨウ化カリウム溶液と塩酸溶液による四塩化炭素抽出法により、分光光度計で 516 m μ における吸収波長で比色定量し、その量を求めた。

結果 図1, 2は、KUR原子炉中における、 LiIO_3 , KIO_3 , および NH_4IO_3 の分解結果である。これらの図より、 NH_4IO_3 の分解生成物が、 LiIO_3 , KIO_3 に比べ



LiIO₃; ● : I⁻, ○ : I₂
 KIO₃; ■ : I⁻, □ : I₂

図1. LiIO₃, KIO₃ の分解



● : I⁻, ○ : I₂

図2. NH₄IO₃ の分解

て非常に大なることは、ガンマ線による分解と、H(n,n)Hおよび¹⁶O(n,n)¹⁶Oなどによる効果として、説明される。また、I₂フラクションのオがI⁻フラクションより大きいのは注目される。

また、⁶Liの核分裂反跳粒子による1モル当りの吸収線量(Dr)は、

$$Dr(\text{e.v. mole}^{-1}) = \phi h \cdot t \cdot \sigma_{\text{eff}} \cdot NA \cdot E_r \cdot \Omega_r \cdot f \cdot c \quad (1)$$

から求めた。ここで、 ϕh :熱中粒子, t :照射時間(秒), σ_{eff} :有効断面積, NA :アボガドロ数, E_r :放出エネルギー, Ω_r :反跳粒子が結晶中に吸収される断片, f :自己吸収係数, c :⁶Liの原子百分率, である。(1)式により、反跳粒子の吸収線量を求めると、反跳粒子(9.4 eV/A°)による分解は、ガンマ線(~0.06 eV/A°)に比べて約3倍程度の値をえら。これらのことに基づいて、ヨウ素酸塩の反跳粒子による分解機構と、ガンマ線による分解機構とを併せて考察をおこなう。

(理 研) 齋藤信房・○安部文敏

反跳原子の化学形を決定する因子は、反跳をひき起こす核過程の特性、反跳原子自体の性質および反跳の起きる周囲の物理的、化学的状態の三つに要約される。そこで一連の系についてこれら三つの因子と反跳原子の化学形との関係を追求することは反跳化学の研究におけるもっとも基本的な手法の一つと云える。われわれはこの見地からハロゲン酸素酸塩における中性子誘導核反応の化学効果を系統的に研究して来たが(1, 2), 本報においては前報(3)にひきつづきヨウ素酸およびヨウ素酸塩を中性子で照射するさいに(n, γ)反応の結果生成する ^{129}I の酸化状態と陽イオンの種類、結晶水の有無などの関係を調べた結果を報告する。臭素酸塩について同様の研究をすでに報告したが(1), ヨウ素酸塩は化学的安定性が臭素酸塩より一般に高いため、多種の塩について実験を行うことができた。したがって一歩進めた考察を行うことができた。

実 験 方 法

試料をドライアイスと共にJRR-1の気送管中で1分間中性子照射した。ヨウ素酸塩は少量のヨウ化カリウムまたは過ヨウ素酸ナトリウムを担体として含む水に溶解した。ヨウ素酸は大過剰の水酸化ナトリウムの水溶液に溶解し、希硝酸で中和したのち担体を加えた。放射性の陽イオンをイオン交換法によって除去したのち、ヨウ化銀または過ヨウ素酸カリウムを沈殿させることにより、ヨウ素イオンまたは過ヨウ素酸イオンをヨウ素酸イオンから分離した。 ^{129}I の放射能は井戸型NaIシンチレーションカウンターで測定した。

結 果 と 考 察

得られたリテンション値を表Iに示す。すべての塩において過ヨウ素酸イオンのフラクションに見出される ^{129}I は全体の1%以下であった。したがってリテンション値以外の ^{129}I はほとんど全てが低酸化状態にあると見なしてよい。

無水アルカリ塩では Cs 塩が特に高いリテンション値を示す事が注目される。ヨウ素酸アルカリの結晶構造についてはまだいく分不明確な点が残されているが、Na塩では孤立した三角錐形の IO_3^- イオンが存在するのに対し、重アルカリ塩では $\text{O}-\text{I}-\text{O}$ 結合が三次元的につながったペロフスカイト型の構造をとることが知られている。Na塩と Cs 塩のリテンション値のちがいはこの結晶構造の差を反映しているものと考えられる。Naの1水塩や2個以上の金属の塩については結晶構造はほとんど知られていないが、ペロフスカイト型の構造をとることは考えられない。そこでNa塩を基準として陽イオンの効果を考える。無水塩では遷移金属 Cu , Zn の塩がNa塩よりやや高く、アルカリ土類金属 Mg , Ca の塩がその中間と考えられるが、いずれにしても差は小さく誤差範囲を大きくはこえない。一方水塩では、結晶水の分子数とヨウ素酸イオンの数の比 m/m' が1の系列に見られるように、遷移金属の塩はアルカリ塩よりかなり高いリテンション値を示す。こ

表 I 中性子照射したヨウ素酸およびヨウ素酸塩, $M(\text{IO}_3)_n \cdot m \text{H}_2\text{O}$ における ^{129}I のリテンション値

$\frac{m}{n}$	0	0.5	1	2	2.5
H	57 ± 1 %				
Li	61 ± 1 %				
Na	59 ± 2 %		37 ± 1 %		
K	60 ± 1 %				
Cs	66 ± 1 %				
Tl	67 ± 1 %				
Mg	61 ± 1 %			41 ± 1 %	
Ca	63 ± 2 %	51 ± 1 %			51 ± 2 %
Co			49 ± 1 %		
Ni			46 ± 1 %		
Cu	63 ± 1 %		46 ± 1 %		
Zn	64 ± 1 %				
Nd		40 ± 2 %			

これらの傾向は先に臭素酸塩について報告したものの(1)とよく一致している。Tl 塩は Cs 塩に近い値を示し、臭素酸塩の場合のように異常に低い値を示すことはなかった。つぎに同じ金属の塩について結晶水の効果を見ると、いずれの金属塩の場合にも水和塩が無水塩に比していちじるしく低いリテンション値を示すことがわかる。また興味あることには、カルシウム塩において見られるように結晶水の数はリテンション値にほとんど影響を与えないようである。

現在理研に新設された160 cmサイクロトロンを用いて同様の実験を行っているが、炉照射の場合とほとんど同じ結果が得られており、上に述べた結果は中性子束やγ線の線量に依存しない十分な一般性のあるものと考えられる。

- 1) N. Saito, F. Ambe, H. Sano, *Nature* 206 505 (1965), *Radiochim. Acta*, in press.
- 2) N. Saito, F. Ambe, H. Sano, *Nature* 205 688 (1965).
- 3) 斎藤・安部, 日化第19年会, 1966. 4. (日吉).

理 研

斎藤 信房 ○ 安部 静子

^{129m}Te および ^{127m}Te の核異性体転移の化学効果を、固体のテルル化合物および溶液について研究した。テルルの核異性体転移の化学効果の研究は今までいくつか報告されているが、ほとんどがテルル酸の溶液についての研究である。 ^{129m}Te , ^{127m}Te の内部転換係数は、それぞれ 250, 470 で非常に大きく、内部転換とそれにつづいておこるオーグメント効果により、テルルは電荷の高い状態を通過する。そこで4種のテルル化合物からITにより6種のテルルが生成するかどうかをハロゲン錯体などについて調べた。また逆に、6種のテルル化合物からITによりどれだけ4種のテルルが生成するかを、固体のテルル酸およびテルル酸の5M HBr, HCl, HF, NH_4I , NH_4Br , NH_4Cl , NH_4F , H_2O 溶液について調べた。

実 験

標識化合物の調製 ^{129m}Te と ^{127m}Te は、濃縮安定同位体 ^{128}Te と ^{126}Te の金属をJR R-2 で中性子照射して製造した。マルチチャンネル波高分析器で、不純物のないことを確かめた。これらの核種を用いて、表1および2の標識化合物を合成した。純度はすべての化合物について99%以上であった。これらの標識化合物を真空下でアンフルに封入し、放射平衡が成立するまで、すなわち ^{129m}Te は24時間、 ^{127m}Te は4日間液体窒素中に放置した。表3のテルル酸溶液は水中に放置した。

分離 放置を終えた化合物は、 Te(IV) あるいは Te(VI) の担体を含む4M塩酸にとかし、陰イオン交換樹脂を用いて Te(VI) と Te(IV) を分離した。

測定 ^{127}Te は417 keV, ^{129}Te は455 keV の γ 線を測定した。出発物質とことなる酸化状態のフラクシオンは、娘核種の半減期で減衰した。出発化合物のフラクシオンは放射平衡が回復してから測定した。

結果と検討

Te(IV) 化合物 (i) ハロゲン錯体 表1に示したように、核異性体転移により、 Te(IV) のハロゲン錯体から Te(VI) は生成しないことがわかった。これは Te(VI) のハロゲン錯体が安定には存在しないためと考えられる。 ^{125}Sb のハロゲン錯体の β 壊変の化学効果の場合には、 ^{125}Sb は Sb(V) と Sb(III) の両方に分布する。(1, 2) これはアンチモンの場合、ハロゲン錯体が Sb(V) , Sb(III) のいずれの価数でも存在することと対応している。(ii) TeO_2 , H_2TeO_3 , これらの化合物の場合にも Te(VI) の生成は認められなかった。

テルル酸溶液 HI の溶液では、 Te(VI) が I⁻ により定量的に還元されるためITの効果を見ることはできない。 NH_4I , HBr の溶液では、この実験の条件下で Te(VI) の80~70% はハライドイオンにより化学的に還元され、残り30%~20%はITの結果、全部 Te(IV) になった。 NH_4Br , HCl, NH_4Cl , HF の溶液では、ほとんどすべ

このTe(VI)がITによりTe(IV)の状態になった。NH₄FおよびH₂Oの溶液中では30~40%のTe(VI)がITの後もTe(VI)の状態にとどまった。ハライドイオンを含む溶液におけるITでTe(VI)がほとんど残らないのは、核変換によりテルルの電子状態が急激に変化することにより、テルルと酸素の結合がたちぎられ、共存するハライドイオンにより還元され、ハロゲン錯体として溶液中に安定に存在するものと考えられる。

表 1

^{127m}Teおよび^{129m}Teの核異性体転位により生成する¹²⁷Teと¹²⁹Teの酸化状態

試料	¹²⁷ Te(IV)	¹²⁷ Te(VI)	¹²⁹ Te(IV)	¹²⁹ Te(VI)
KTeF ₅	≥ 99.9	≤ 0.1	≥ 99.9	≤ 0.1
K ₂ TeCl ₆	≥ 99.9	≤ 0.1	≥ 99.9	≤ 0.1
K ₂ TeBr ₆	≥ 99.9	≤ 0.1	≥ 99.9	≤ 0.1
NH ₄ TeF ₅	≥ 99.9	≤ 0.1	≥ 99.9	≤ 0.1
(NH ₄) ₂ TeCl ₆	≥ 99.9	≤ 0.1	≥ 99.9	≤ 0.1
(NH ₄) ₂ TeBr ₆	≥ 99.9	≤ 0.1	≥ 99.9	≤ 0.1
TeO ₂	≥ 99.9	≤ 0.1		
H ₂ TeO ₃	≥ 99.9	≤ 0.1		

文献

- (1) T. Andersen, A.B. Knutsen, J. Inorg. Nucl. Chem., 23 191 (1961)
 (2) 前藤, 安部 未発表データ

表 2

Na ₂ H ₄ TeO ₆	24.4 ± 0.5	75.6 ± 0.5
H ₆ TeO ₆	41.3 ± 0.6	58.7 ± 0.6

表 3

5M HBr	100 ± 5	0 ± 5	100 ± 2	0 ± 2
5M HCl	102 ± 3	0 ± 3	95 ± 5	5 ± 5
5M HF	97 ± 3	3 ± 3	96 ± 3	4 ± 3
5M NH ₄ I	100 ± 5	0 ± 5	100 ± 4	0 ± 4
5M NH ₄ Br	102 ± 3	0 ± 3	101 ± 1	0 ± 1
5M NH ₄ Cl	96 ± 5	4 ± 5	101 ± 2	0 ± 2
5M NH ₄ F	66 ± 4	39 ± 4	61 ± 1	39 ± 1
H ₂ O	65 ± 3	35 ± 3	63 ± 4	37 ± 4

Chemical Effects of the Spontaneous Decay in Inorganic Compounds. (Part 1)

(IPCR) Nobufusa Saito and Shizuko Ambe

東北大学 理

塩川孝信, 八木益男, 〇佐々木貞吉

〔目的〕

過マンガン酸塩の ^{55}Mn (n, γ) ^{56}Mn 反応で生成する ^{56}Mn のホットアトム化学において、リテンション値についての研究は比較的多くなされているが、還元された化学種に関しては知見に乏しい。わが国は Harbottle¹⁾らは中性子照射した KMnO_4 についての ^{56}Mn の化学種として、 Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^- を見出し、 Mn^{2+} の収率が大きいこと注目した。本研究では種々の過マンガン酸塩、特に表1表に示すような5種のアルカリ金属過マンガン酸塩の中性子照射によって生成する ^{56}Mn 反跳原子の各化学種の収率に関してえられた実験結果を報告する。

〔実験方法〕

a) 試料：照射試料は過マンガン酸銀とアルカリ金属塩とから合成した高純度の固体結晶を用いた。これらを石英アンポルまたは硬質ガラスアンポルに 1×10^{-4} mm Hgのもとで減圧封入した。

b) 中性子照射：照射はJRR-1または京大原子炉の気送管により数分間行なった。また比較のため、14 MeV中性子のパラフィン減速によってえられる熱中性子での照射実験も試みた。低温照射に際しては、ドライアイスまたは液体空気を用いた。照射後、試料はドライアイス-アセトン中に保存した。

c) 分析法：試料の溶解には再留水またはドライアイス-アセトン温度における精製アセトンを用いた。化学種の分離は二酸化マンガンの吸着法およびガラス繊維口紙を用いた電気泳動法により行なった。電解液としては、 0.5×10^{-2} M/l KN_3 溶液を用い、展開は2時間、印加電圧は24V/cmとした。

d) 測定： ^{56}Mn を吸着した二酸化マンガンは $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ で還元した後、測定した。一方、泳動口紙は0.5 cm中に切って測定試料とした。測定は $\text{NaI}(\text{Tl})$ に接続したマルチチャンネル波高分析器により0.85 MeVの光電ピークを計数して行なった。

〔結果〕

吸着法および電気泳動法による $^{56}\text{MnO}_4^-$ の収率は実験誤差内で一致した。

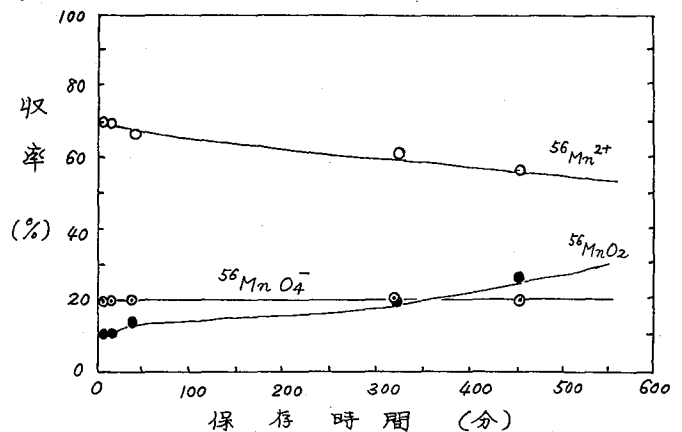


表1 水溶液中における収率の経時変化(室温)

a) 溶解後の経時変化: 試料溶解後, 化学種の収率は前頁才1図に示すように, 保存時間と共に変化した。 $^{56}\text{Mn}^{2+}$ の収率が減少し $^{56}\text{MnO}_2$ が増加しているが, これは $^{56}\text{Mn}^{2+}$ と MnO_4^- の反応の結果 $^{56}\text{MnO}_2$ が生成したためと考えられる。従って試料は溶解後, 数分以内に分離する必要があった。

b) 低温照射→低温溶解: 低温処理の結果は才1表に示した。各化学種の収率と化合物との間には顕著な相関関係は認められないが ^{56}Mn の約90%は $^{56}\text{Mn}^{2+}$ であることがわかった。また RbMnO_4 を液体空気温度で中性子照射したときのリテンション値として2.0%がえられたことから, 初期収率はこれ以下であろう。

c) 原子炉温度照射→室温溶解: 室温処理の結果は才2表に示した。アルカリ金属の塩基性度の減少と共に $^{56}\text{MnO}_4^-$ の収率は増加することが認められた。また低温処理の結果と比較すると, $^{56}\text{Mn}^{2+}$ の減少が $^{56}\text{MnO}_4^-$ の増加をもたらすことがわかる。以上のことから, $^{56}\text{Mn}^{2+}$ の生成は, ^{56}Mn を含む反跳フラグメントの結晶中における電子捕獲と密接な関連があり, さらにこれらフラグメントの一部は照射温度の上昇により $^{56}\text{MnO}_4^-$ を結ぶ前駆体になっているものと考えられる。

才1表. 低温照射→低温溶解における各化学種の収率(%)

照射試料	$^{56}\text{Mn}^{2+}$	$^{56}\text{MnO}_2$	$^{56}\text{MnO}_4^-$
LiMnO ₄	87.1	9.1	3.8
NaMnO ₄	89.5	5.4	5.1
KMnO ₄	83.9	7.6	8.5
RbMnO ₄	89.4	4.8	5.8
CsMnO ₄	97.7	0	2.3

才2表. 原子炉温度照射→室温溶解における各化学種の収率(%)

照射試料	$^{56}\text{Mn}^{2+}$	$^{56}\text{MnO}_2$	$^{56}\text{MnO}_4^-$
LiMnO ₄	79.2	13.8	7.0
NaMnO ₄	68.4	21.4	10.2
KMnO ₄	69.8	10.9	19.3
RbMnO ₄	68.7	11.2	20.1
CsMnO ₄	50.6	15.2	34.2

1) D.G. apers and G. Harbottle, Radiochim. Acta, 1, 188 (1963).

京大原子炉

○田中愛子, 岩田志郎

フタロシアニン金属錯塩のホットアトム効果については種々の研究がなされており、特に銅錯塩に関してはその結晶形とRetentionの関係が吉原氏らによって詳細に調べられている。また、亜鉛錯塩の同位元素効果についてはApersらの研究がある。演者らは昨年の放射化学討論会において、原子炉温度照射下における α 型及び β 型フタロシアニン銅の ^{64}Cu と ^{66}Cu に関する同位効果につき報告したが、その後さらにドライアイス冷却下における同位元素効果と、フタロシアニン亜鉛の同位元素効果の実験を行なった。その結果を報告する。

実験: フタロシアニン金属錯塩には結晶構造の違う α 型と β 型(金属によっては他の型もあるようである)とがありそれぞれ格子間隔が異なっており、 α 型の方が β 型より大きい。これらのそれぞれの製造法はすでによく知られているが、 α 型はフタロシアニン金属錯塩を濃硫酸で溶解後水中で再結晶させることにより得られ、 β 型は α 型を真空中で昇華させることにより得られる。これらのフタロシアニン金属錯塩粉末をKURの圧気輸送管($\phi_{th} 5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)及び水圧輸送管($\phi_{th} 2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)で照射後、濃硫酸に溶解して、ガラスフィルターで濾し、濾液を冷水で冷却してフタロシアニン銅またはフタロシアニン亜鉛を再結晶させ、これを集めて測定試料とし、 ^{64}Cu と ^{66}Cu の系及び ^{69m}Zn と ^{65}Zn の系については $3 \times 3 \text{ NaI}$ による γ スペクトルより、また ^{69m}Zn と ^{69g}Zn の系についてはGM counterによる β 線測定を行ない、上記の分離操作をしない試料のそれらと比較して、それぞれのRetentionの比を求めた。

結果: A核種とB核種のRetentionの比は下記の関係より、分離操作をした(分離)試料中のA核種とB核種の比の値と、分離しない(非分離)試料中のA核種とB核種の比の値との比として与えられる。

$$\frac{A \text{ 核種の Retention}}{B \text{ 核種の Retention}} = \frac{A \text{ 核種 (分離)}}{A \text{ 核種 (非分離)}} \div \frac{B \text{ 核種 (分離)}}{B \text{ 核種 (非分離)}} = \frac{\left(\frac{A \text{ 核種}}{B \text{ 核種}} \right)_{\text{分離}}}{\left(\frac{A \text{ 核種}}{B \text{ 核種}} \right)_{\text{非分離}}}$$

これらの結果を下表に示す。

表 I. 原子炉温度照射下における α フタロシアニン銅のRetention Ratio

No.	1	2	3	4	5
$\left(\frac{^{64}\text{Cu}}{^{66}\text{Cu}} \right)_{\text{分離}}$	3.04	3.04	3.13	3.25	2.86
$\left(\frac{^{64}\text{Cu}}{^{66}\text{Cu}} \right)_{\text{非分離}}$	3.05	3.05	3.09	3.11	2.89
Retention比	1.00	1.00	1.01	1.04	0.99

表2. 原子炉温度照射下におけるβフタロシアニン銅の Retention Ratio

No.	1	2	3	4	5
$\left(\frac{64\text{Cu}}{64\text{Cu}}\right)$ 分離	3.43	3.38	3.03	3.16	3.38
$\left(\frac{66\text{Cu}}{64\text{Cu}}\right)$ 非分離	3.03	3.13	2.80	2.96	2.96
Retention比	1.13	1.08	1.08	1.06	1.14

表3. ドライアイス冷却照射下におけるαフタロシアニン銅の Retention Ratio

No.	1	2	3	4	5
$\left(\frac{64\text{Cu}}{64\text{Cu}}\right)$ 分離	3.06	3.33	3.08	3.09	3.16
$\left(\frac{66\text{Cu}}{64\text{Cu}}\right)$ 非分離	2.91	3.12	3.00	3.00	3.04
Retention比	1.10	1.07	1.02	1.03	1.03

表4. ドライアイス冷却照射下におけるβフタロシアニン銅の Retention Ratio

No.	1	2	3	4	5
$\left(\frac{64\text{Cu}}{64\text{Cu}}\right)$ 分離	3.23	3.29	3.33	3.18	3.39
$\left(\frac{66\text{Cu}}{64\text{Cu}}\right)$ 非分離	3.02	3.07	3.12	3.12	3.27
Retention比	1.07	1.07	1.06	1.02	1.04

表5. 原子炉温度およびドライアイス冷却照射下におけるαフタロシアニン亜鉛の Retention Ratio (1)原子炉温度 (2)ドライアイス冷却

No.	(1)			(2)		
	1	2	3	1	2	3
$\left(\frac{69\text{Zn}}{69\text{Zn}}\right)$ 分離	62.21	54.44	65.61	77.49	79.50	81.83
$\left(\frac{67\text{Zn}}{69\text{Zn}}\right)$ 非分離	29.63	29.63	29.63	32.26	32.26	32.26
Retention比	2.10	1.84	2.22	2.40	2.46	2.54

なお、 64Cu の Retentionは原子炉温度照射下でα型の場合11.0%、β型で36.5%、ドライアイス冷却照射下でα型が11.6%、β型が35.6%であった。また 69mZn の Retentionは原子炉温度照射下でα型が20.5%、β型が20.0%、ドライアイス冷却照射下でα型が28.0%、β型が31.4%であった。

考察：上表に見られるように銅錯塩の場合、原子炉温度照射下ではβ型に同位元素効果として有意の値が得られたが、ドライアイス冷却下ではα、βとも有意の値は得られなかった。 69Zn と 69mZn の系についてはβ測定であるので精度が問題であり目下検討中である。

日本原子力業, 東芝中研*

○長尾博之 大井昇*

核分裂片と有機物との反応に関する研究は、反応化学の基礎現象の解明および、短寿命核分裂生成物の分離法の開発という莫大の興味を持たれているが、最近原子炉安全性という観点から原子炉内でのヨウ化メチルの生成機構の解明という点で、原子炉工学の分野でも興味を持たれている。われわれは、このウラン-有機化合物系二者の組合せから、興味ある核分裂生成物の有機化合物が得られ、かつ短寿命の核分裂生成物の迅速分離法を開発しうる可能性があるかと考へて本実験を行なった。このために、先ず始めとして、硝酸ウラニルと、これを溶解しうる有機溶媒に注目し、その溶液を原子炉で照射した後、蒸留によって核分裂生成物を分離することを試みた。また有機化合物と核分裂片との反応の過程についても若干の考察を行なった。

実 験

ウラン化合物としては、20mg ~ 1g の硝酸ウラニル・6水塩を使用した。有機溶媒としては、先ずアセトンを選んで基礎実験を行なった後、他の多くの有機溶媒を試みた。硝酸ウラニルの所定量を、2ml のアセトンに溶解したものを、ポリエチレン樽ビンに密封し、TRR-1 原子炉の照射ラックおよび気送管 ($\sim 3 \times 10^{11}$ n/cm²·sec) によって、100kW x 1hr ~ 4hr の照射を行なった。照射終了時より一定の冷却時間の後、セミンク口蒸留装置によって、硝酸ウラニルよりアセトンを分離した。この蒸留アセトン局に移行してきた放射能を、Ge(Li) および NaI(Tl) 検出器によって測定し、多量波高分析器によって、そのエネルギースペクトルを得た。アセトン局に移行した放射性の化学種の同定は、ラジオガスクロマトグラフィーによって行なった。

結 果

硝酸ウラニルのアセトン溶液 (50mg/2ml) を 100kW x 1hr 照射し、5 時間冷却した後蒸留したアセトン局と、蒸留残渣のガンマスペクトルを Ge(Li) 検出器で測定した結果を Fig. 1 に示した。固より蒸留アセトン局の放射能は、ヨウ素の同位体およびその娘核のセシウム同位体のみによることがわかる。硝酸ウラニルの濃度、照射時間、冷却時間等を種々変化した場合には、蒸留アセトン局中のヨウ素同位体の相対的な量は変化した。他元素が混入することはなかった。また核分裂生成ヨウ素のうち、有機局へ移行したものは、各種の条件によって変化した。最高 44% に達した。

蒸留局中の放射性ヨウ素の化学種は、ラジオガスクロマトグラフィーで測定したが、有機物がアセトンの場合には、ヨウ化メチルが検出された。有機物としては、アセトン以外に

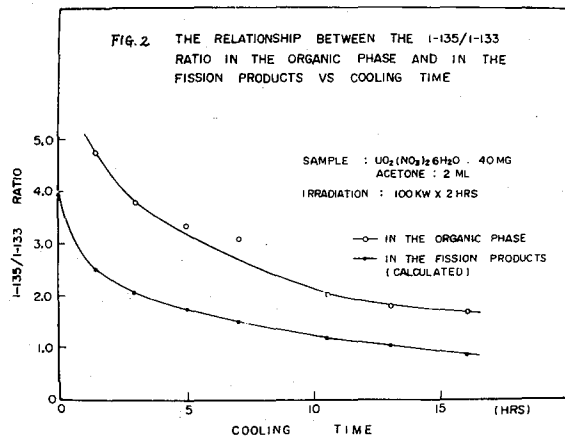
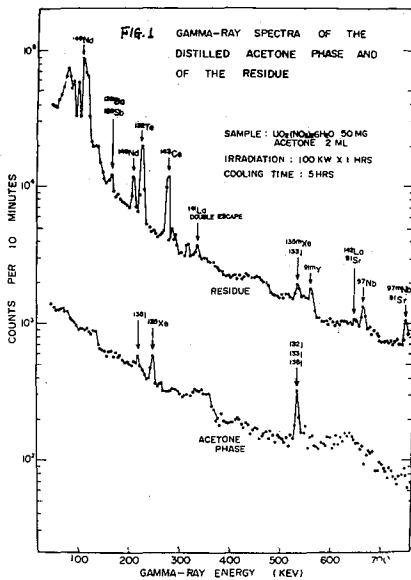
アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテル、エチルアセテート、ジオキサン、ニトロメタン等について検討したが、エチルアセテート以外の場合には、生成化学種として、ヨウ化メチルのみが検出された。エチルアセテートの場合には、ヨウ化

メチルの他に、相当量のヨウ化エチルを検出された。

次に有機層へ移行したヨウ素中の $I-135/I-133$ の比を、ガンマスペクトルおよび、半減期から決定した。この値が冷却時間と共に変化する様相を示したのが Fig. 2 である。図には ^{235}U の核分裂によって生成するヨウ素中の $I-135/I-133$ 比を計算して同時に示した。図より、有機層へ移ったヨウ素には $I-135$ が濃縮されていることがわかる。このことから、 $I-133$ と $I-135$ の独立核分裂収率の大きな違いを考慮に入れると、ヨウ素標識化合物の生成過程として、 β 崩壊によってできたヨウ素によるよりも、核分裂片として直接できたヨウ素による過程の方が、より高い効率で起こるという事実の存在がわかる。これは Paiss* の結果とも一致するものである。

なおアセトン以外の有機溶媒によって試みた場合には、有機層への放射性ヨウ素の移行率は、ほぼ20%~40%の間にあった。

* Y. Paiss and S. Amiel ; J. Am. Chem. Soc., 86 2332 (1964)



IRRADIATION OF U-ORGANIC COMPOUND MIXTURES IN THE REACTOR (I)

BY HIROYUKI NAGAO AND NOBORU OI

NAIG Nuclear Research Laboratory and Central Research Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd

2 A 16 液相メタノールにおける反跳トリチウムの化学的効果

東北大理 宮敵大⁺ 塩川孝信 佐藤敏郎⁺ 伊澤郡藏

気相系において ${}^3\text{He}(\alpha, p){}^3\text{H}$ 反応による反跳トリチウムの化学的効果に関する研究は数多くの例があり詳細な検討がなされている。一方、液相系では一般に ${}^6\text{Li}(\alpha, d){}^3\text{H}$ 反応によって検討が進められているが、この核反応に用いられるリチウム塩は有機溶媒などに不溶性のため不均一相系となる。本20年会で報告した所、不均一系では炭酸リチウム結晶中に止まった反跳トリチウムが無視しえない量存在し気相均一系と異り現象はより複雑となる。本研究では液体均一相系および不均一相系での反跳トリチウムの再結合機構に関する比較検討のため、メタノールと塩化リチウム均一系、炭酸リチウムとの不均一系における反跳トリチウムの化学的効果を検討し合わせて全トリチウムの収率分布を明らかにすることを試みた。

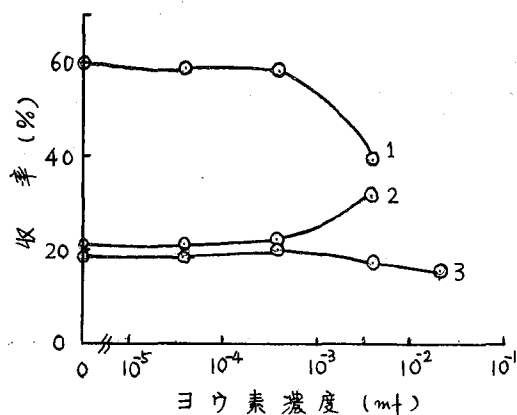
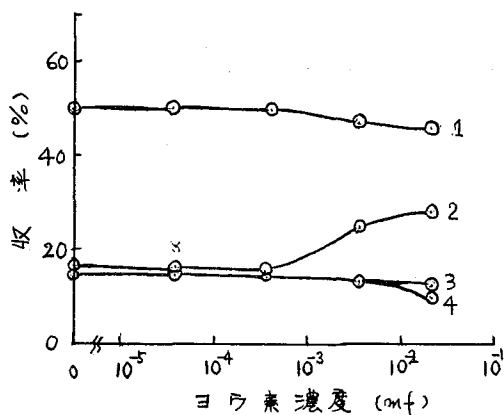
照射に用いたリチウム塩は特級品をそのまま使用し、炭酸リチウムは珪酸の乳鉢を充分物細して使用した。メタノールは Baxendale らの方法にしたがってアルシヒド、水の除去を行なった。試料の 0.2 ml を石英アンフル又は石英フシカフルアンフルに真空封入し、JRR-2 の気送管で1分間の熱中性子照射をした。試料は照射後、真空蒸留により気体生成物、液体生成物とリチウム塩とに分離した。気体生成物はラジオメータトラフィーにより水素、メタンの放射能の測定を行なった。液体生成物は主として親分子のメタノールと活性水素であるのでメタノールを約10倍の水とともに還留後、蒸留により分離し結果誘導体 *p*-メチルニトロベンゾエイトとし再結晶により精製後液体シンチレーションカウンターで放射能の測定をした。又水の留分より活性水素の放射能を求めた。他の液体生成物はラジオメータトラフィーで分離した。炭酸リチウムは酸を分解後中和し、塩化リチウムは水溶液とし、蒸留により精製し水の留分から放射能を測定した。各生成物の収率は試料と同時に照射した金線により熱中性子線束を測定し、用いたリチウム塩量とから全トリチウム量を算出した。

得られた収率分布を炭酸リチウムとの不均一系、塩化リチウムとの均一系につきそれぞれ図1、図2に示す。

反跳トリチウムとメタノールとの反応生成物は主として水素、メタン、親分子のメタノールと、水と容易に交換するトリチウムであり、その他ホルムアルシヒド、エチレングリコールと、ヨウ素添加系でのヨウ化メチル等の生成物はいずれも1~2%程度であり無視しうる量であった。気相成分の収率は添加したヨウ素濃度の増加にしたがって減少する傾向にあり、均一系の方が不均一系に比べて収率が大きい。液相成分中では親分子の収率も均一系が不均一系に比しわずかに高いがいずれもヨウ素濃度とともに減少しその傾向は類似している。メタノールの水酸基に付いた活性水素は炭素と結合したトリチウムとは逆にヨウ素濃度の増加にしたがい両系とも増加した。しかし活性水素はヨウ素によって熱領域の

反跳トリチウムがスクランジされて生成するヨウ化水素と交換反応を起すので活性水素の収率は高エネルギー反応に起因するものではないと考ふる。不均一系において炭酸リチウム中に止まった反跳トリチウムの収率は親分子とほぼ同等の収率を示すがこれはトルエンに抽出されないことから高沸炭化合物ではない、水と容易に交換可能な活性水素の化学形でとり込まれている。収率はヨウ素濃度の増加にしたがって減少する。均一系では真空蒸留により塩化リチウムとともに残留するトリチウムは認められない。

炭酸リチウム中で反跳トリチウムの飛程は短かく結晶中に全トリチウムの約15%が取込まれていることが明らかとなり反応に有効なトリチウム量は均一、不均一系では差がある。さらに不均一系では反跳の初期に炭酸リチウムとの衝突により均一系に比べて反跳エネルギーの減衰が早く起り、エネルギー分布が低エネルギー部分に先寄ることが考えられる。しかし得られた結果から塩化リチウム均一系の方が炭酸リチウム不均一系に比して収率は高いが、その収率のヨウ素濃度に対する傾向は非常に類似しており、均一、不均一系の反跳トリチウムの反応には有効なトリチウム量の違いによる収率に差が生じることが再結合機構には大きな差はないと推察される。



第1図 炭酸リチウム・メタノール・ヨウ素系におけるトリチウムの分布

第2図 塩化リチウム・メタノール・ヨウ素系におけるトリチウムの分布

1 氣體生成物

3 メタノール

2 活性水素

4 残留トリチウム

*東北大理, **宮教大 *塩川孝信, **佐藤敏郎, ○近藤健次郎

1. 目的: 著者等は先に臭化エチル-ベンゼン溶液系において(n,r)反応およびそれに伴う⁸²mBrの核異性体転移によって生成する⁸²Brの化学的効果について考察を加えてきた。これまで全有機収率および主生成物である親分子の収率について考察が進められてきたが、さらに詳細にその再結合機構を検討するため個々の有機放射性生成物の収率について検討することが必要と考えられる。今回は同一系で引きつづき親分子以外の放射性生成物の収率について検討した。

2. 実験: 臭化エチル, ベンゼンは常法に従って十分精製したものを用了。臭素は市販特級のものをそのまま使用した。臭化エチル, ベンゼン, および臭素の混合溶液の0.2mlを石英アンフルに封入し照射試料とした。照射はJRR-1の気送管にて1分向を行った。照射後遮光下で試料は密閉系で密封され、臭素の還元が行われた。有機, 無機層に分離し⁸²Brに相当するγ線を測定し, 全有機収率(Y%)を求めた。一方有機層の一部を等分して, その1つには放射性生成物として考えられる種々のキャリアを添加し, ガスクロマトグラフにかけ, それぞれのピークに対応する部分を分離, 捕集し放射能測定を行った。親分子収率(P%), 他の放射性生成物の収率(Q%)を次式に従って求めた。他の2つは標準試料とし

$$P(\%) = \frac{A_p \times S_o}{A_r \times S_p} \times Y$$

$$Q(\%) = \frac{A_a}{A_p} \times P$$

捕集した親分子フラクションと併に臭素の定量放射能測定を行った。S_r, S_pは標準試料, A_aは捕集した親分子フラクション中の臭素濃度, A_s, A_p, A_aは標準試料, 親分子フラクション及び捕集した放射性生成物のフラクションの放射能である。

3. 結果, および考察: 図1に臭化エチル(0.67mf), ベンゼン(0.33mf)の組成における各放射性生成物の収率の臭素濃度依存性を示した。0.1mf以上の高い臭素濃度範囲で見られるそれぞれの収率曲線の直線部分を臭素濃度0mfに外挿することによって, 切片から各生成物の高エネルギー反応収率を求めた。熱エネルギー反応収率は残りの部分として求められた。ただし臭化ベンゼンの場合は臭素濃度0.05mfにおける値を高エネルギー反応収率とした。このようにして臭化エチル, ベンゼンの各組成に対して得られた各放射性生成物の熱, および高エネルギー反応収率を図2, 3に示した。熱エネルギー反応による全有機収率は図2に示すように本実験で求めた各放射性生成物の収率の和とほぼ等しいことが示された(点線)。

しかし高エネルギー反応による全有機収率は図3に示される

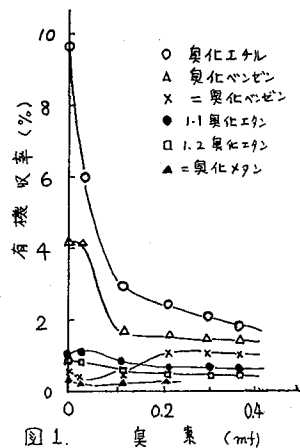


図1. 臭素 (mf)

臭化エチル(0.67mf), ベンゼン(0.33mf)における臭素濃度依存性

ように高エネルギー反応による各生成物の和のみでは説明されず、残りの部分は本研究では同定出来なかつた高沸点フラクションの収率によることが明らかになった(点線)。またベンゼン添加によって図3にみられるようにこれら高沸点化合物の収率の急激な増加が認められたが、これは熱および高エネルギー反応による親分子収率の急激な減少と対応しており、これらの間に相関係のあることを示している。これらの関係は左図に示すよう

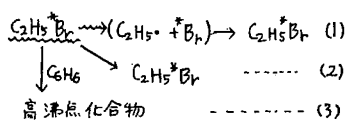


図4 親分子および高沸点化合物の生成

に及跳臭素原子が減速する過程で活性状態の $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ を形成し、一つは解離して次に再結合を行って熱エネルギー反応による親分子収率を与え(1)、一方は周囲の分子との相互作用によって安定化し、高エネルギー反応による親分子収率を与える(2)が、これらにベンゼンが添加

されることによってベンゼン分子と反応し高沸点化合物を生成するものと考えられる(3)。これら(1),(2),(3)の競争反応がそれぞれ収率に寄与しているものと考えられる。

以上のように(1)および(2)による熱および高エネルギー反応による親分子収率は図2,3で判るように0.2mf程度のベンゼン濃度ではゆるやかな収率の減がみとめられた。これは前述のような及跳臭素原子の減速過程における励起状態の $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ の形成を経過せず、結局において数個のラジカルを含むケージ内における再結合反応(高エネルギー反応による親分子収率)および、ケージから拡散しエチルラジカルとの再結合反応によって熱エネルギー反応による親分子収率を与えるものと考えられる。また熱エネルギー反応による親分子収率の0.2mf以上のベンゼン濃度での変化は疎緩のようにフェルラジカルの寄与によるものとして説明された。一方高エネルギー反応による臭化ベンゼン、二臭化ベンゼンの収率についても同様に少量の臭化エチルの添加によって収率の減少が見られた。また他の生成物の熱および高エネルギー反応による収率についてはベンゼンは単に希釈剤として働いている。

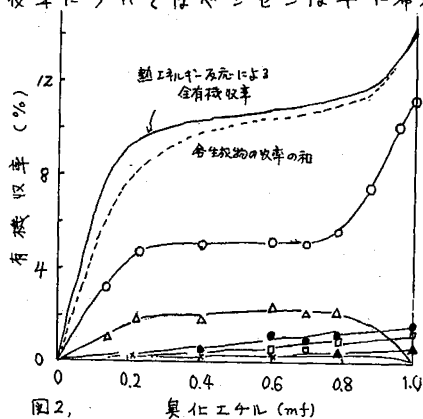


図2 熱エネルギー反応による各生成物の収率 (符号は図1の場合と同じ)

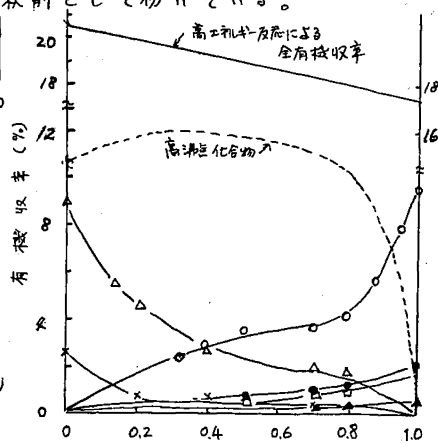


図3 高エネルギー反応による各生成物の収率

Effect of Benzene on the Reaction of Recoil Bromine atoms with Ethylbromide.

Takanobu SHIOKAWA, Toshiro SATO and Kenjiro KONDO

熊大工

○ 岸川 俊明

四宮 知郎

ベンゼンと臭化アンチモンとが安定な結晶性分子化合物 [C₆H₆·2SbBr₃] を作ることは良く知られている。一般にこの種のドナー・アクセプター結晶は分子結晶格子を構成するもので、混合物がクラスターを作るのとは異なる。従つてこの分子化合物を原子炉照射すると (n, γ) 反応によつて生じるホット臭素およびホットアンチモン原子が最終的に安定化する化学状態は、有機形も相当存することが期待される。

分子化合物の成分分子がホットアトムの安定化におよぼす効果を検討するため、上記の分子化合物および p-ジブロムベンゼン-臭化アンチモン混晶について有機収率を、照射時間および照射温度、アニーリング温度の関数として求め比較した。

[実 験]

試 料 分子化合物は熱ベンゼンに精製した臭化アンチモンを加え、冷却して共存するベンゼンを除いて得た。混晶は溶融法により得た。

中性子照射 20-50mgの試料をポリエチレン容器に封入し、気送ラビットに入れて気送管 (Pn) 温度またはドライアイス (DI) 温度で照射した。照射は京大原子炉の圧気送管 No. 3 (出力 1000 kW, 熱中性子束 5×10^{12} n/cm²-sec) で 10-300 秒間照射した。照射後 ^{82m}Br (I.T.) ⁸²Br および ^{122m}Sb (I.T.) ¹²²Sb 反応を十分にするため、試料を DI 温度または室温 (Rm) で 65-90 分間放置した。

抽 出 試料をベンゼンおよび 0.5 M Na₂SO₃ 水溶液で振り、これに濃塩酸を加え有機層、無機層に分離した。有機層は塩化カルシウムで脱水し測定試料とした。

放射能測定 NaI(Tl) 結晶検出器と TMC 400 チャネル数高分析器を用いた。⁸²Br (T_{1/2}: 35.9 時間, γ: 0.55-1.9 MeV) の放射能強度は ¹²²Sb の γ 線の影響のない 0.77 MeV により求めた。¹²²Sb (T_{1/2}: 2.80 日, γ: 0.56 MeV) の放射能強度は ⁸²Br (0.55 MeV) と重なるので、別に照射した臭素の標準試料によりこれを差引いて求めた。¹²⁴Sb (T_{1/2}: 60 日, γ: 0.60 MeV) の生成が認められたが無視できた。

[結果 と 考 察]

1) 分子化合物について得られた結果を Fig. 1. に示す。照射時間が 60 秒以上の場合には ⁸²Br の有機収率 (OY_{Br}), ¹²²Sb の有機収率 (OY_{Sb}) 共に照射時間に関係なくほぼ一定であった。60 秒未満の照射では OY_{Br} は照射時間が短いほど高い収率を示した。OY_{Sb} は逆に低い収率を示した。このことから 60-300 秒程度の照射では原子炉中の中性子束, γ 線などの要素はホットアトム反応にあまり影響しないと思われる。

2) DI 温度または Pn 温度で照射し、照射後のアニーリングを少なくするため直ちに DI 中に放置したのち分離した場合 (DI → DI, Pn → DI) は、OY_{Br}, OY_{Sb} 共に Pn 温度照射の方が DI 温度照射の場合より高い収率を示した。同様に DI 温度または Pn 温度で照射し室温で放置し

た場合 (DI→Rm, Pn→Rm) には, OY_{Br} , OY_{Sb} は共にほぼ一定となった。このことは, 照射温度が有機収率に大きく影響し, 低温照射の場合はアニール温度に独立であるが高温照射の場合はアニールの影響を受けることを示している。

3) p-C₆H₄Br₂-SbBr₃系の混晶をDI温度またはPn温度で照射し, 直ちにDI中に放置したのち分離した場合 (DI→DI, Pn→DI) の有機収率をFig. 2 に示す。分子化合物の組成 (ベンゼン環:臭化アンチモン=1:2) に内挿した点での有機収率はそれぞれ $OY_{Br}^{DI} \approx 3.8\%$, $OY_{Br}^{Pn} \approx 9.3\%$, $OY_{Sb}^{DI} \approx 0.0\%$ および $OY_{Sb}^{Pn} \approx 1.0\%$ であった。はじめ試料中に存在した有機結合臭素は全臭素の25%であり, p-ジブロムベンゼンのみ照射した場合の有機収率は $OY_{Br}^{DI} = 75\%$, $OY_{Br}^{Pn} = 87\%$ であった。従って臭化アンチモンがホット臭素原子の安定化に参与しないとするは, 有機収率はそれぞれ18.7%, 21.7%となるはずである。これらの値と実験値との差が臭化アンチモンが参与することによつてベンゼン環へ結合しはかつた臭素を考慮することができる。

以上の結果から, この種のホット原子化学の実験結果を解釈するには, ${}^a A(n, r) {}^{a+1} A$, ${}^a A(n, r) {}^{(a+1)m} A$ および ${}^{(a+1)m} A(I.T) {}^{a+1} A$ の三種の核変換を経たものについては, 照射温度およびアニール温度についての十分なデータが必要である。

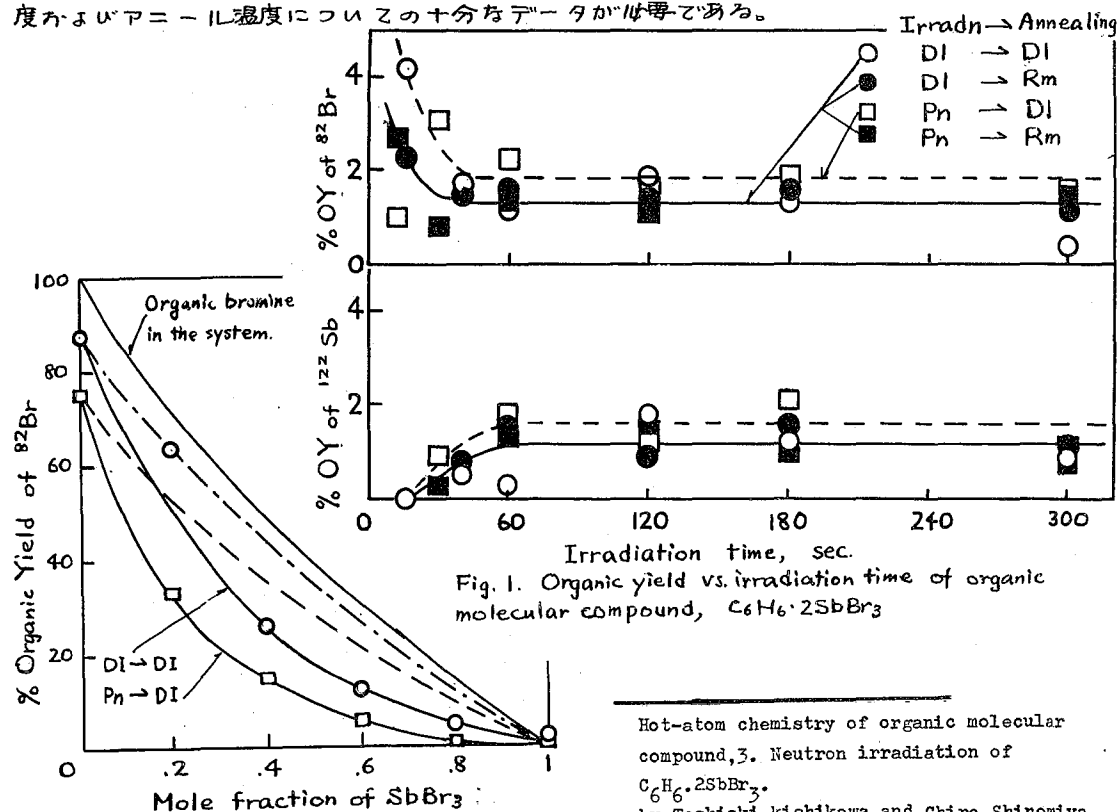


Fig. 1. Organic yield vs. irradiation time of organic molecular compound, $C_6H_6 \cdot 2SbBr_3$

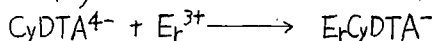
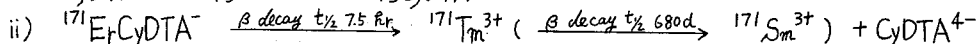
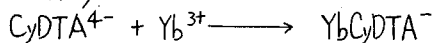
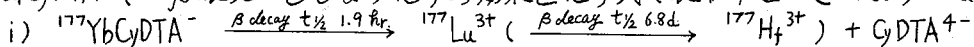
Fig. 2. Organic Yield of ^{82}Br in p-C₆H₄Br₂-SbBr₃

Hot-atom chemistry of organic molecular compound, 3. Neutron irradiation of $C_6H_6 \cdot 2SbBr_3$.
by Toshiaki Kishikawa and Chiro Shinomiya.

阪府放中研 ○朝野武美、岡田 聰、谷口節男、釘 実夫

目的 希土類金属キレート化合物の中心金属のβ壊変にともなう中心金属-配位子間の結合解裂の研究をおこなった。これまでの実験結果によると、β壊変により生じた娘原子キレート化合物は水溶液中ですみやかに中和され二次励起中間体になり、こゝで一分子的あるいは水素イオン攻撃を受けて結合解裂をおこすものと推論された¹⁾。また二次励起中間体は還元剤(チオ硫酸ナトリウム)の作用により一部失活することが推論された²⁾。

本報では結合解裂に導く二次励起中間体についてさらに知見を得るために、グリセリン添加による反応液の粘度変化が結合解裂におよぼす効果、反応液の温度効果および相効果(氷結効果)をしらべたので報告する。もちいたキレート化合物は $^{177}\text{YbCyDTA}$ および $^{171}\text{ErCyDTA}$ で、β壊変にともなう化学的効果を化学式で表わすとつぎのようになる。



非放射性 Yb^{3+} および Er^{3+} イオンは $^{177}\text{Lu}^{3+}$ または $^{171}\text{Tm}^{3+}$ と配位子との再結合を防ぐためのスクベンヂャーである。

実験 酸化イッテルビウム(^{176}Yb : 96 atom%)または酸化エルビウム(^{170}Er : 96 atom%)を熱中性子照射し ^{177}Yb または ^{171}Er を製造した。照射物は硝酸塩にかえ、その70%が金属キレート化合物を作るように Na_2CyDTA 溶液を加え、過剰の遊離金属イオンをDowex 50陽イオン交換樹脂で除いた。こうして得られた ^{177}Yb または ^{171}Er を含む完全なキレート化合物溶液に、非放射性 Yb^{3+} または Er^{3+} イオン溶液を加え、さらに粘度効果をしらべるために重量%にして0~45%グリセリン溶液とし、また温度効果または相効果をしらべるために50 vol %エタノール溶液とし、反応温度を27°C、-20°C(いづれも液状)および-78°C(ガラス状)にして反応を開始した。反応液はすべてpH 6.5 0.01M酢酸アンモニヤ溶液とした。

反応開始時に存在していた放射性原子の大半が崩壊してから、Dowex 50陽イオン交換樹脂で錯イオン側と遊離金属イオン側を分離し、遊離金属イオン側へ移った放射能の絶対測定をおこない、熱交換反応による移動放射能の補正をして結合切断率を求めた。

結果および考察 結合解裂におよぼす粘度の影響を図. 1 に示す。Yb系およびEr系について、純水溶液系ではそれぞれ70%および50%の結合解裂がみられるが、グリセリン添加により粘度を大きくすると切断率は小さくなり、0.04 poise ではそれぞれ56%および42%になった。つぎに温度効果および相効果についてしらべた結果を表. 1. に示す。溶液状態においては切断率に対する温度依存性が認められ、反応液(50 vol %エタノール溶液)

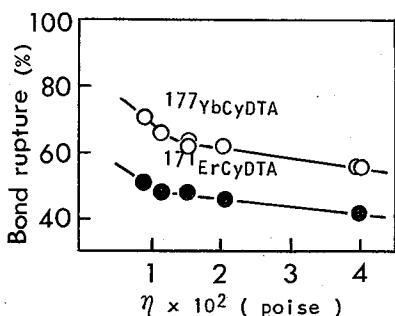


Fig. 1. Variation of percentage bond rupture with viscosity.

phase	ethanol soln. (50%)			
	aq. soln.	27°C	-20°C	-78°C
temp.	27°C	27°C	-20°C	-78°C
$^{177}\text{YbCyDTA}$	70 %	64 %	58 %	56 %
$^{171}\text{ErCyDTA}$	50 %	—	—	43 %

Tab. 1. Temperature and phase effects of percentage bond rupture.

の融点附近では、室温下の値の約10%の低下がみられた。さらに温度を下げガラス状態中の切断率をしらべたが、液相におけるような温度依存性がみられず、反応液の融点附近の液相の値とほぼ同程度であった。なおEr系についてのみしらべたところ、スクヤベンヂャーを加えずに反応させ、反応終了時にスクヤベンヂャーを加えて分離しても遊離金属イオン中にほとんど ^{171}Tm が認められず、結合切断率は1.5%であった。

以上の結果より、 β 壊変によって生じた二次励起中間体は、励起解消のさい結合解裂を起し遊離金属イオンおよび配位子になるが、スクヤベンヂャーが存在しなければ、すぐに再結合を起し、スクヤベンヂャーが存在すれば、配位子はスクヤベンヂャーに捕獲されるものと考えられる。粘度や温度を変えると切断率が変わるのは、イオンの移動速度の変化によるものであろう。またガラス状態中でもなお多量の結合解裂が認められるのは、 β 壊変効果による結合解裂により生じた遊離の娘金属イオンは、ガラス中においても容易に配位子を離れるものと考えられる。そして融解のさいスクヤベンヂャーが配位子と反応するのであろう。

文献 1) 才九回放射化学討論会要旨集 (1965)

2) 才四回理工学における同位元素研究発表会要旨集 (1967)

Title : Chemical Effects of β -decay of Lanthanide Atoms in Lanthanide Chelate Compounds.

Author : T. Asano S. Okada S. Taniguchi J. Tsurugi

¹⁴⁴Ce(III)-DTPA 錯体のβ⁻壊変に伴う化学的効果(その3)

東北大理 塩川 孝信 ○ 大森 魏

I. 目的 ¹⁴⁴Ce(III)-DTPA 錯体(DTPA:ジエチレントリアミン五酢酸, H₅Y)よりβ⁻壊変して生じた¹⁴⁴Prの化学的挙動を速度論的に解明する目的で, これまで同位体交換反応機構¹⁾およびセリウム(IV)-DTPA 錯体の分解機構²⁾が明らかにされた。今回はさらに¹⁴⁴Ce³⁺からβ⁻壊変して生じた¹⁴⁴Pr³⁺の置換反応速度および¹⁴⁴PrY²⁻収率の温度効果を検討した。これらの結果を基にして¹⁴⁴Prの化学的挙動を定量的に説明するために,¹⁴⁴Prの壊変定数も考慮した鎖列機構を考え, Bateman 方程式を導入することを試みた。

II. 実験 反応溶液から一定量とり, 陽イオン交換樹脂柱(Dowex 50W-X8, 50~100メッシュ, Na型)に通してキレート部分と陽イオン部分を分離し, キレート部分のγ放射能を測定することにより¹⁴⁴PrY²⁻収率を求めた。

III. 結果および考察 ¹⁴⁴Ceが化学的平衡に達した後に,¹⁴⁴PrY²⁻収率をpHの関数として求めた結果を図1および2に示す。これらの結果を定量的に説明するために¹⁴⁴Prの安定化鎖列機構を次式のように考える。

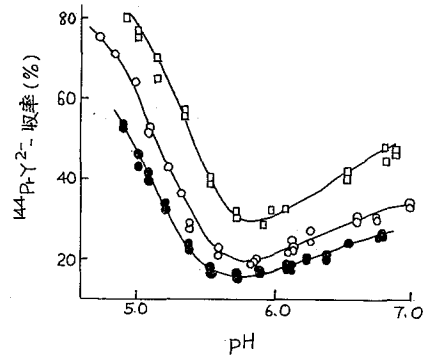
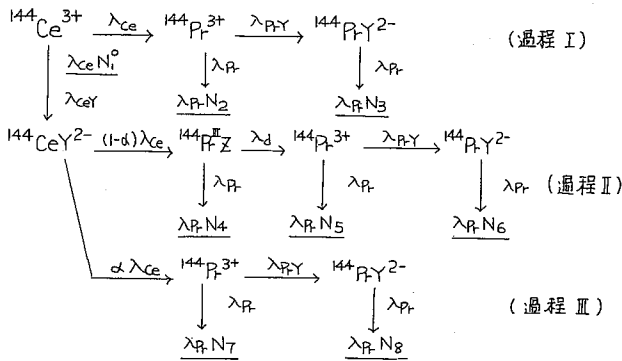


図1. ¹⁴⁴PrY²⁻収率とpHの関係

25°C ; μ = 0.3

$[CeY^{2-}]$ $[Ce^{3+}]$
□: $2.50 \times 10^{-4} M$; $1.00 \times 10^{-4} M$
○: $1.00 \times 10^{-4} M$; $1.00 \times 10^{-4} M$
●: $1.00 \times 10^{-4} M$; $1.50 \times 10^{-4} M$

実線は(1)-(4)式を用いて得た計算値。

ここで N₁⁰ は最初に存在していた¹⁴⁴Ceの原子数, N_n (n=2~8) は各フラクシヨンにおける¹⁴⁴Prの原子数, λ_{Ce}, λ_{Pr} はそれぞれ¹⁴⁴Ceおよび¹⁴⁴Prの壊変定数, λ_{CeY} は¹⁴⁴Ce³⁺とセリウム(III)-DTPA錯体の同位体交換反応速度定数, λ_{PrY} は¹⁴⁴Pr³⁺とセリウム(III)-DTPA錯体の置換反応速度定数, λ_d は中間錯体(¹⁴⁴PrZ)の分解速度定数, αは結合切断率であり, ¹⁴⁴CeY²⁻よりβ⁻壊変して中間錯体を経ずに直接¹⁴⁴Pr³⁺になる割合を表わしている。鎖列機構導入に際しては取扱いを簡単にするために, i) β壊変によって生じた¹⁴⁴Pr(IV)は速やかに還元される。ii) +5価以上の高電荷イオンは, 直接¹⁴⁴Pr³⁺に

1) 塩川, 大森, 才9回放射化学討論会, 広島 (1965).
2) 塩川, 大森, 才10回放射化学討論会, 東海, (1966).

なる、iii) 中間錯体 (^{144}PrY) は分離の際に陽イオン交換樹脂に吸着しないと仮定する。したがって ^{144}Pr の化学種のうち、 $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率を与えるものは $\lambda_{\text{Pr}N_3}$, $\lambda_{\text{Pr}N_4}$, $\lambda_{\text{Pr}N_6}$ および $\lambda_{\text{Pr}N_8}$ のフラクションのみである。

反応時間が十分経過し、 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ と $^{144}\text{CeY}^{2-}$ が化学的平衡にある場合には、Bateman 方程式の解として各フラクションはそれぞれ次式のように表わすことができる。

$$\lambda_{\text{Pr}N_3} = \frac{\lambda_{\text{PrY}}}{\lambda_{\text{Pr}} + \lambda_{\text{PrY}}} \cdot \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeY}^{2-}]} \cdot \frac{[^{144}\text{PrY}^{2-}]_e}{[^{144}\text{Pr}^{3+}]_e + [^{144}\text{PrY}^{2-}]_e} \quad (1)$$

$$\lambda_{\text{Pr}N_4} = \frac{(1-\alpha)\lambda_{\text{Pr}}}{\lambda_{\text{Pr}} + \lambda_{\text{d}}} \cdot \frac{[\text{CeY}^{2-}]}{[\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeY}^{2-}]} \quad (2)$$

$$\lambda_{\text{Pr}N_6} = \frac{(1-\alpha)\lambda_{\text{PrY}}\lambda_{\text{d}}}{(\lambda_{\text{Pr}} + \lambda_{\text{PrY}})(\lambda_{\text{Pr}} + \lambda_{\text{d}})} \cdot \frac{[\text{CeY}^{2-}]}{[\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeY}^{2-}]} \cdot \frac{[^{144}\text{PrY}^{2-}]_e}{[^{144}\text{Pr}^{3+}]_e + [^{144}\text{PrY}^{2-}]_e} \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{Pr}N_8} = \frac{\alpha\lambda_{\text{PrY}}}{\lambda_{\text{Pr}} + \lambda_{\text{PrY}}} \cdot \frac{[\text{CeY}^{2-}]}{[\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeY}^{2-}]} \cdot \frac{[^{144}\text{PrY}^{2-}]_e}{[^{144}\text{Pr}^{3+}]_e + [^{144}\text{PrY}^{2-}]_e} \quad (4)$$

したがって $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率は、(1)~(4)式の和として表わされる。ここで λ_{Pr} , λ_{PrY} は既知であるから、 $^{144}\text{PrY}^{2-}$ -収率に実験値を代入することにより、 λ_{d} および α を求めることができる。

図1の実線は、 $\lambda_{\text{Pr}} = 0.0396 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_{\text{PrY}} = \{10^{8.89}([\text{CeY}^{2-}]/[\text{Ce}^{3+}] + 10^{8.35})[\text{H}^+]^2 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_{\text{d}} = 10^{4.7}[\text{H}^+] \text{ min}^{-1}$ および $\alpha = 0.25$ とし、(1)~(4)式より計算した値であり実験値とよく一致している。図3は $^{144}\text{Pr}^{3+}$ とセリウム(III)-DTPA 錯体との置換反応速度を計算した結果を実験値と比較したものである。

^{144}Ce の β 壊変に伴う化学的効果のうち最も重要な要因は、 ^{144}Pr の熱力学的不安定性である。 $^{144}\text{Ce(III)-DTPA}$ 錯体の β 壊変によって生じた $^{144}\text{Pr(IV)Y}^-$ は、分子内電子授受反応によって中間錯体をつくり、これが酸触媒解離によって $^{144}\text{Pr}^{3+}$ を生ずる。得られた λ_{d} の値はこの機構の妥当性を示している。しかし ^{144}Ce の β 壊変においては、"Shaking-off" および δ 線の内部転換に伴うオージェ効果によって、高電荷を帯びたプラセオジウムイオンが全体の約30%できると推定される。結合切断率 ($\alpha = 0.25$) は、このような高電荷イオン生成に伴う効果として、直接 $^{144}\text{Pr}^{3+}$ になることを示唆している。

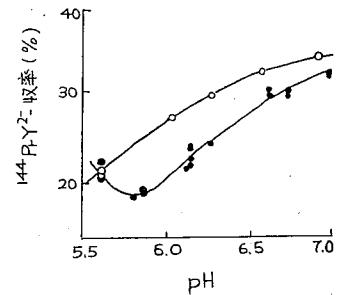


図2. 5°Cにおける $^{144}\text{PrY}^{2-}$ 収率曲線
 $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{CeY}^{2-}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$
 ○ : 5°C ; ● : 25°C

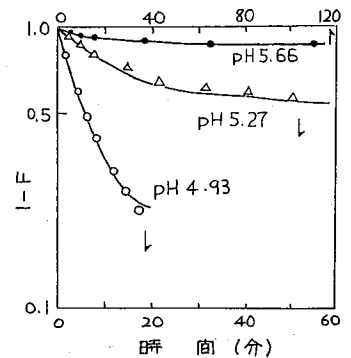


図3. $^{144}\text{Pr}^{3+}$ と Ce(III)-DTPA の置換反応における (I-F) と t の関係
 $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{CeY}^{2-}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$; 25°C
 実線は計算値。

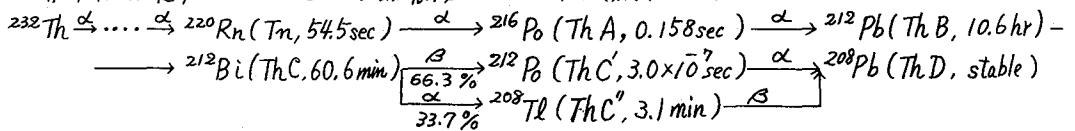
Chemical Effects associated with β^- -Decay of $^{144}\text{Ce(III)-DTPA}$ Complex.

Takanobu SHIOKAWA and Takashi OMORI

甲南大理 ○日下讓, 赤金喜久雄 橋本恵一

1. 目的

酸化トリウムより放射性沈積物を採取し, その塩酸溶液より ^{208}Tl (ThC') を溶媒抽出またはイオン交換法により迅速分離する。酸化および還元処理したのち, 無担体分離することにより, 極微量濃度 (約 10^{17} mol/l) における +3価および +1価の Tl の化学的挙動を研究し, それらの結果にもとづいて, ^{212}Bi (ThC) の α 壊変によりできる ^{208}Tl の塩酸溶液における原子価状態, とくにその塩酸濃度との関係を検討した。



2. 実験

約 50 g の酸化トリウムの上に 400 V に負荷電した白金極 (直径 = 2.5 cm) をおき, 20 時間以上放置して放射性沈積物を集めた。その白金極を濃塩酸 5 ml で処理し, 溶液を氷浴上で蒸発乾固する。これに適當な濃度の塩酸を加えて試料溶液にした。

溶媒抽出法においては, 試料溶液 5 ml (エーテル飽和) にイソプロピルエーテルまたはジエチルエーテル 5 ml (塩酸飽和) を加え, 1~2 分振盪器にかけて抽出を行なう。振盪器をとめた時刻をゼロ時として計時する。直ちにエーテル相の 4 ml をピペットでとり, その γ 放射能を 1.75 x マインテ井戸型 NaI 計数管で測定する。えうれた ^{208}Tl の放射能減衰曲線よりゼロ時の値を求めた。

酸化処理として試料溶液 5 ml に 6% Br_2 (6% KBr) 水溶液 0.3 ml または硫酸第 2 セリウム飽和水溶液 1 ml を加え, 上記と同様に操作して Tl (III) の抽出挙動をしるべた。

還元処理として試料溶液 5 ml に SO_2 ガスを 5 分間通気するがまたは Na_2SO_3 0.2 g を加え, 上記と同様に操作して Tl (I) の抽出挙動をしるべた。

イオン交換法においては, 無担体放射性沈積物または Tl (I), Bi および Pb 担体各 100 μ を含む 1 N 塩酸溶液 5 ml を陰イオン交換樹脂カラム (Amberlite CG-400, 100~200 mesh, 11 mm ϕ x 75 mm h, 塩酸処理) に加え, 1 N HCl で Tl (I) を, 8 N HCl で Pb を, そして 2 N H_2SO_4 で Bi を溶離する。(滴下速度 = 1 ml/分)。

酸化処理として Cl_2 ガスを試料溶液に飽和させて Tl (III) の吸着挙動を, そして還元処理としては Na_2SO_3 を加えて Tl (I) の吸着挙動をしるべた。

なお無担体のときには放射能測定法により, そして担体を加えたときにはジテゾン抽出比色法により検討した。

3. 結果および考察

各種塩酸濃度における無担体 ^{208}Tl のイソプロピルエーテルに対する抽出挙動を Fig. 1

に示した。Br₂水処理してえられた²⁰⁸Tl(III)は0.1~8.0 N HCl濃度により定量的に抽出された。やえに他の条件下の抽出率をBr₂水処理時の値を100%として相対的に求めた。

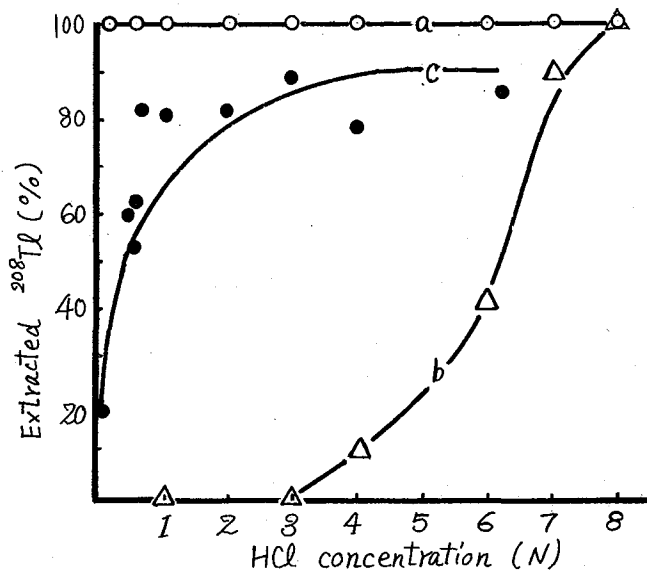


Fig. 1 Iso-propylether extraction for ²⁰⁸Tl

a: Br₂ treatment, b: SO₂ treatment, c: N₂ treatment

なお、こゝろ a, b, および c は Fig. 1 中のそれぞれの値に対応する。この式を用いて各種塩酸濃度における Tl(I) の存在比を求めた結果を Fig. 2 に示した。このように比較的塩

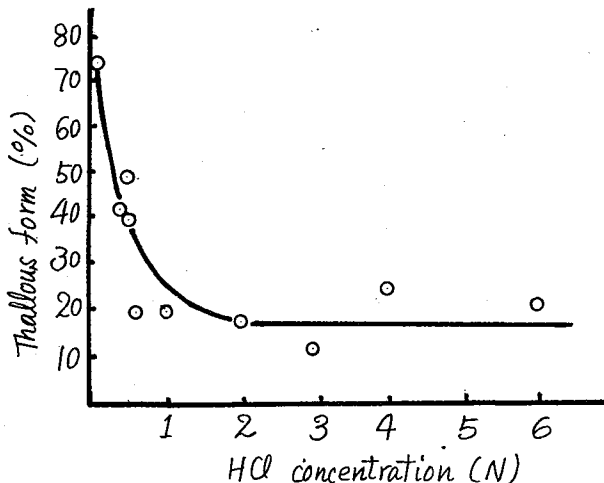


Fig. 2 Thallous form of Tl-208 in HCl acidic solution

こゝろは 1 N HCl 酸性において²⁰⁸Tl の約半量が +1, 及び他は +3 であることも示している。

同様の結果はジエチルエーテルにフいてもえられた。図に明らかなように、極微量濃度(約 10¹⁷ mol/l のオーダーと思われる)におけるタリウムは塩酸濃度が 3 N 以上において +1 価も抽出がみとめられる。

試料溶液に N₂ ガスを通じて 15 分以上放置した溶液(図中 c で示す)中の Tl(I) および Tl(III) の存在比は次式によって求められる。

$$Tl(I) + Tl(III) = a = 100$$

$$(b/100) \cdot Tl(I) + Tl(III) = c$$

両式より

$$Tl(I) = (100 - c) / (1 - b/100)$$

濃度の塩酸溶液において Tl(I) の存在比が増加することが認められた。

イオン交換法による Tl(I), Pb および Bi の分離の状況は無担体の極微量濃度と担体添加時と全く同じであった。さらに 1 N HCl により Tl(I) は溶解するが、Tl(III) は溶解しない。

無担体放射性沈積物のとき、1 N HCl 溶解液に Na₂SO₃ を加えるると²⁰⁸Tl の溶解量が倍増する。この

ネプツニウムの修酸錯体

阪大工 品川 睦明
 熊大理 大 吉 價美子
 熊大工 大 吉 昭

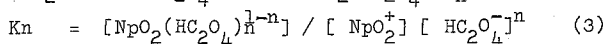
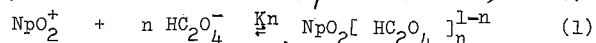
トレーサー量の試料を用いて、ネプツニウムの水溶液中における挙動、とくに修酸錯体の生成に關する研究に電気泳動法を適用した。ウランの中性子照射によって得られる²³⁹Npの修酸溶液中に存在するイオン種を分離し、修酸濃度の関数としてこれらのイオン種の相對量を表わすことにより、修酸錯体の生成反応も推定し、その生成定数を算定した。

実験 JRR-2で20分照射し、3時間冷却したUO₂を硝酸に溶解したのち、過剰の硝酸を除去し、0.05Mの塩酸に溶解して0.025MのUO₂⁺⁺を含む溶液を調製した。この溶液の0.5mlを試料とし、東洋ろ紙No.514(4cm×26cm)を媒体として、食塩、塩酸(pH 1.5)―乳酸(pH 2.1)系、平均電位勾配45.5V/cmで8分間展開し、UO₂⁺⁺およびF.P.からネプツニウムを分離し、ガススペクトロメトリーにより純粋であることを確認した。このネプツニウムを修酸―過塩素酸系および修酸ナトリウム―過塩素酸ナトリウム系の溶液に加え、3日間放置後、0.1M過塩素酸または0.1M過塩素ナトリウム溶液を支持電解質とし、東洋ろ紙No.50(2×26cm)、20V/cm～40V/cmで5～8分間電気泳動を行い、存在しているイオン種を分離し、放射能測定により相對量を求めた。

結果 1. 修酸濃度が0の溶液中のネプツニウムのイオン種は見掛けの易動度が0であるイオン種2%と0.013 cm²/V·min.のイオン種98%からなり、後者はUO₂⁺⁺の易動度0.023 cm²/V·min.との比較からNpO₂⁺と推定された。

2 pH=1, μ=0.1の修酸溶液中のイオン種は、陰イオン、中性種、陽イオンの3種からなり、これらの相對量の変化は[HC₂O₄⁻]が4×10⁻⁴～4×10⁻³M/l.および2×10⁻³～4×10⁻²M/l.の濃度領域に見出され、pH=5.6, μ=0.1の修酸溶液中のイオン種は陰イオンおよび陽イオン種からなり、これらの相互変化は[C₂O₄²⁻]が2×10⁻³～8×10⁻³M/l.の領域に見出された。

3 ネプツニウムイオンをNpO₂⁺とすれば修酸錯体の生成は次の反応によって示される。

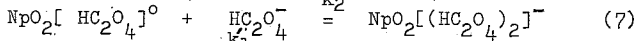
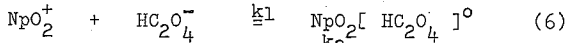


$$\log [\text{NpO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_n^{1-n}] / [\text{NpO}_2^+] = \log K_n + n \log [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (4) \quad \text{同様にして,}$$

$$\log [\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{1-2n}] / [\text{NpO}_2^+] = \log K_n' + n \log [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (5).$$

(4), (5)式の左辺は分離されたイオン種の相對量の比の対数として、右辺のオ2項は、溶液の水素イオン濃度、修酸の全濃度および解離定数から計算される。これらの数値を用いて(4), (5)式をプロットしたものがFig. 1およびFig. 2であり、勾配nは1または1に近い値であることが判った。このことから(1)の反応は(6)および(7)式で示されるような段

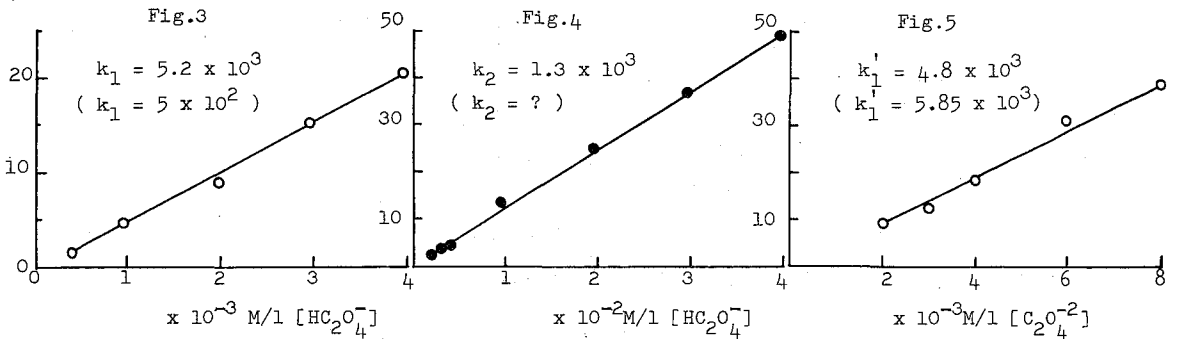
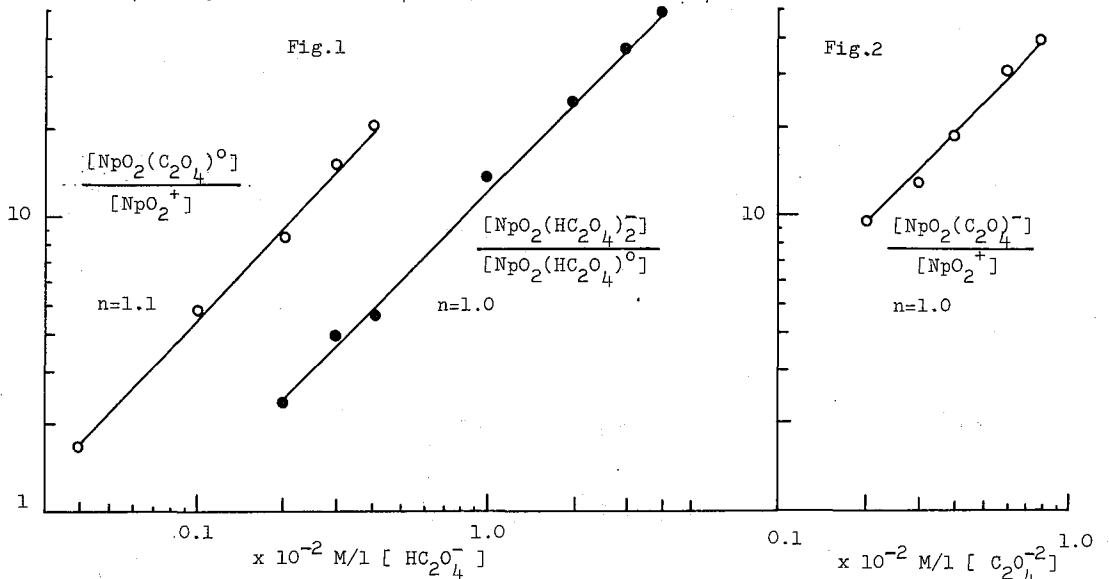
階的錯生成反応であり、(2)は(8)式で示される反応であることが判った。



修酸錯体の生成定数であり、(9)~(11)をプロットした Fig. 3~5 の直線の勾配から求められた。

$$[\text{NpO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)]^\circ / [\text{NpO}_2^+] = k_1 [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (9), \quad [\text{NpO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2]^- / [\text{NpO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)]^\circ =$$

$$k_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (10), \quad [\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^- / [\text{NpO}_2^+] = k_1' [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (11).$$



求められた生成定数は文献値【Fig. 3~5中()内に示した】と若干の差異が認められ、さらに検討を必要とし、また K_2 を求め得なかつたのは $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ の濃度範囲の選択が適切を欠いたためであると考えられる。
 (1) Yu. A. ZOLOTOV, et al.; J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 691 (1963).
 (2) D. M. Gruen, J.J. Katz; J. Amer. Chem. Soc., 75, 3772 (1953).

Oxalate Complexes of Neptunium(V)

Mutsuaki Shinagawa, Emiko Ohyoshi and Akira Ohyoshi

原研

吾勝常勲

Amberlite CG-50 — 含硝酸酢酸系における分配もとりあげ、Ce(III), Eu(III) をスタンディンとして、実験条件を定めたのち、同系における Pu(III), Am(III), Cm(III) の挙動を調べた。Am-Cm の分離係数が約3であることが明らかとなった。

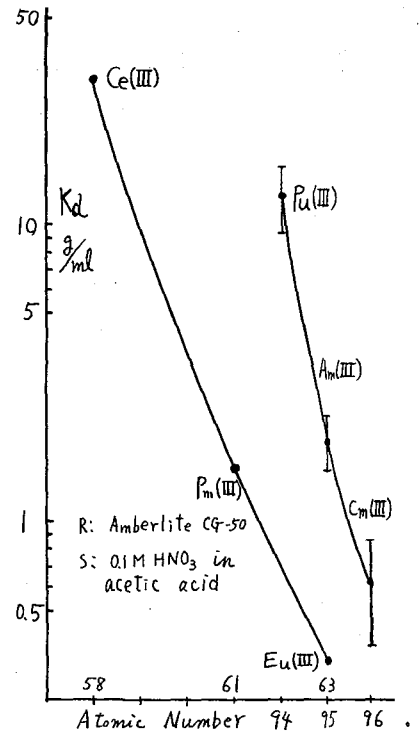
実験法 1) 酢酸は還元フラスコ内で五酸化リンにて十分脱水したのち、蒸留精製した。この溶媒中の水量をカル・フッシャー法で定量すると、0.03 モルであった。2) この酢酸に計算量の濃硝酸(65%)をとかして、振り合せ溶液とした。したがって例えば、0.1 モル硝酸-酢酸溶液には 0.2 モルの水が含まれる。3) トレーサーの調製は少量の濃硝酸にとかし、上記酢酸を加えて溶存させた。Ce(III) は過酸化水素で還元した。Pu(III) は 0.1 モル硝酸-酢酸溶液にヒドロキシルアミンを加えて2日放置した。4) 両相間の分配比, K_d はすべてバッチ法により、次の式から求められる。

$$K_d = \frac{A_i - A_f}{A_f} \cdot f$$

A_i, A_f はそれぞれ振り合せ前後の溶液中の放射能強度。 f は乾燥樹脂 g/ml 当りの係数である。セリウムはステンレス板上に焼きつけ、3時間以上放置したのち、放射能測定した。

スタンディンによる実験条件の設定 1) 振り合せ時間 Ce(III), Eu(III) を用いて、振とう時間に対して、平衡になる K_d をしらべると 15 時間以上で一定になることがわかった。2) 水の影響 硝酸濃度を 0.1 モルに保ち、水を 0.2 ~ 1.2 モルに変化させた酢酸溶液を用いて、Ce(III), Eu(III) の挙動をしらべた。この範囲では含水量の増加とともに K_d は大きくなるが、分離係数は殆んど変わらない。3) 硝酸の影響 含水量を 1.9 モルに保ち、0.1 ~ 1.0 モルの硝酸を含む酢酸溶液を用いて、Ce(III), Eu(III) の挙動をしらべた。硝酸濃度の増加とともに、 K_d および分離係数は共に小さくなる。

結果 スタンディンによる実験条件を考慮して、溶液の組成を 0.1 モル硝酸-酢酸に定め、Ce(III), Pu(III), Eu(III)



Comparison of K_d values of Ce(III), Pu(III), Eu(III) and Am(III) and Cm(III)

および Pu(III), Am(III), Cm(III) の Kd 値を原子番号に対して、それぞれプロットして図に示した。Pu, Am, Cm については 6 回の実験から、標準偏差を求めた。

1) アクチニドとランタニドの分離 図に見られる通り、調べられた諸元素のうち Pu-Ce, Am-Pm および Cm-Eu はほぼ近い値を示す。したがって上述の各組の分離には適していない。しかし、若い F P 中のランタニド核種の大部分は La, Ce などであるから、これらから、例えば Cm を分離することなどには有効であろう。2) アクチニド元素相互の分離 図から Pu(III) を Am, Cm から分離できる可能性を示す。さらに超キリウム元素は Cm よりも低い Kd をもつであろうから、Pu(III) からの分離はさらに容易になるであろう。3) 原子番号差 1 当りの分離係数を計算すると、つぎのようになる。

アクチニド元素	ランタニド元素
$(Kd(Pu) / Kd(Am))$ 5.2	$(Kd(Ce) / Kd(Pm))^{1/3}$ 2.8
$(Kd(Pu) / Kd(Cm))^{1/2}$ 4.1	$(Kd(Ce) / Kd(Eu))^{1/2}$ 2.5
$(Kd(Am) / Kd(Cm))$ 3.0	$(Kd(Pm) / Kd(Eu))^{1/2}$ 2.0

この表からランタニドよりもアクチニド元素の方が分離係数が大きい。また両系列とも原子番号の大きくなるにしたがって、係数が小さくなる傾向を示している。4) 次の表は他の文献で得られた方法および分離係数を示す。これらの表を比較すると、本法で得られた分離係数の方がいくぶん秀れていることがわかった。

Tompkins, etc. J. Am. Chem. Soc. 69, 2769 (1947)

(Dowex 50)	PH	$(Kd(Pm) / Kd(Eu))^{1/2}$
クエン酸	3.05	1.2
アセチルアセトン	7.2	1.38
乳酸	3.4	1.31
樟酸	7.7	1.15

F. Mol'nar, etc. Radiochimica 8, No. 2, 183-189 (1966)

(Anionite IRC-400) - 65% CH ₃ OH	
N	Ca(NO ₃) ₂
	Kd(Eu)/Kd(Gd)
2.0	1.51
3.0	1.63
4.0	1.72

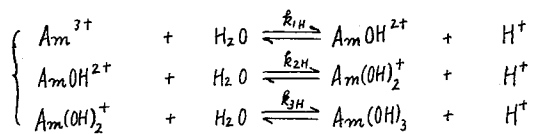
(東北大・金研) 鈴木 進 ○原 光雄

目的: アメリカシウムは水溶液中で +3, +5 および +6 価の酸化状態で安定に存在しうる。そのうち Am(III) はランタニド(III) とよく性質が類似していることからそれらと関連づけられた多くの研究がなされている。しかし低酸性度の水溶液中で問題となる加水分解挙動については不明の点が多い。一方低濃度の Am(III) の溶液から Am(V) あるいは Am(VI) を得るには種々の方法が考えられるが過硫酸アンモニウムで酸化する方法や硫酸アンモニウム溶液中で定電位電解する方法が有効である。従って硫酸系での Am(III), Am(V) および Am(VI) の挙動は興味深い。演者らは Am(III) の加水分解挙動を解明するには沱紙電気泳動法が最も適しているという観点から過塩素酸系でそれを検討するとともに硫酸系における Am(III) の硫酸錯体について検討した。

実験: (1) 加水分解 HClO_4 と NH_4ClO_4 でイオン強度を 0.1 とし、種々の pH の電解液で電気泳動を行った。Am(III) の試料は Am-241 を電解液と同じ組成の溶液とし電解液でしめた沱紙 ($40\text{cm} \times 2\text{cm}$) の中央に約 $5\mu\text{l}$ つけ二枚のガラス板ではさんだ。電位勾配は $100\text{V}/32\text{cm}$, 通電は 60 分とした。通電後沱紙を乾燥し NaI(Tl) フラット型シンチレーションカウンターを内蔵したクロマト用分析器を用い、2.5 mm 間隔で放射能を測定した。放射能の分布は左右対称なピークを示しその位置より易動度を求めた。なお易動度は陰極方向を正とした。

(2) 硫酸錯体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HClO_4 および NH_4ClO_4 で pH を 1.2, イオン強度を 0.1 にし種々の硫酸イオン濃度の電解液を用いて (1) と同様な操作を行った。硫酸イオン濃度は予備実験で求めた HSO_4^- イオンの酸解離定数 $K_A = 1.3 \times 10^{-2}$ を用いて算出した。

結果および考察: (1) 加水分解 オート図に易動度と pH との関係を示す。沱紙につけた Am(III) は沱紙上の電解液と次のような平衡にあってある大きさのゾーンを形成しており、電場を加えた場合にもそれらの平衡が保たれたまま沱紙上をゾーンとして移動すると仮定する。



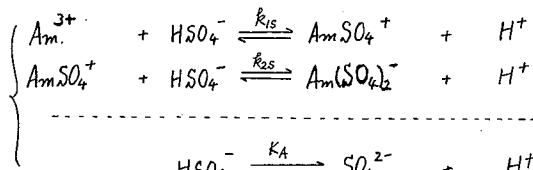
ここで k_{iH} は平衡定数である。Am³⁺, AmOH²⁺, Am(OH)₂⁺ および Am(OH)₃ の易動度をそれぞれ u_{0H} , u_{1H} , u_{2H} および u_{3H} (= 0) とし、ゾーンの易動度を U_H とすると、

$$U_H = \frac{u_{0H} [\text{Am}^{3+}] + u_{1H} [\text{AmOH}^{2+}] + u_{2H} [\text{Am(OH)}_2^+]}{[\text{Am(III)}]_{\text{total}}} = \frac{u_{0H} + u_{1H} k_{1H}/[\text{H}^+] + u_{2H} k_{1H} k_{2H}/[\text{H}^+]^2}{1 + k_{1H}/[\text{H}^+] + k_{1H} k_{2H}/[\text{H}^+]^2 + k_{1H} k_{2H} k_{3H}/[\text{H}^+]^3}$$

Am³⁺, AmOH²⁺ および Am(OH)₂⁺ のイオン半径がほとんど等しいと考え、 $u_{0H} : u_{1H} : u_{2H} =$

3 : 2 : 1 と仮定して実測値に最も合うような平衡定数を前式の連立方程式を解いて算出した。得られた $\log k_{1H} = -3.4$, $\log k_{2H} = -0.9$ および $\log k_{3H} = -2.9$ を使って計算した U_H を $\star 1$ 図に実線で示した。

(2) 硫酸錯体 易動度 U_s と $\log [SO_4^{2-}]$ との関係が $\star 2$ 図に示す。 $pH = 1.2$ では加水分解の影響は無視できるので硫酸溶液における平衡系は、



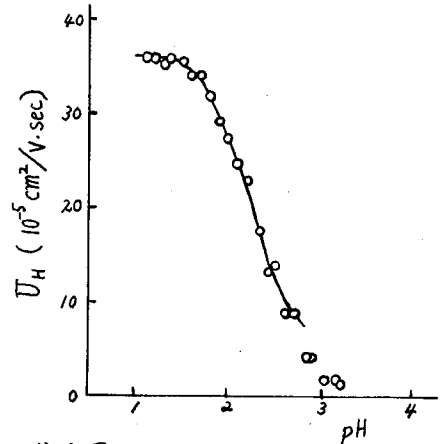
ここで k_{1s} は平衡定数, K_A は酸解離定数を表わす。ゾーンの易動度 U_s は加水分解の場合と同様に次のように表わされる。

$$U_s = \frac{u_{0s} + \sum_{i=1}^3 (u_{is} k_{1s} k_{2s} \dots k_{is} / K_A^i) [SO_4^{2-}]^i}{1 + \sum_{i=1}^3 (k_{1s} k_{2s} \dots k_{is} / K_A^i) [SO_4^{2-}]^i}$$

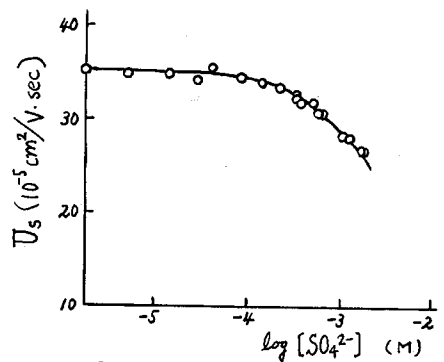
ここで u_{0s} , u_{is} は Am^{3+} , $Am(SO_4)_i^{(3-2i)}$ の易動度を表わす。二次錯化を無視しうる硫酸イオン濃度範囲では二次以上の項は無視できるので上式は次のように変形される。

$$\log \frac{u_{0s} - U_s}{U_s - u_{1s}} = \log [SO_4^{2-}] + \log \frac{k_{1s}}{K_A}$$

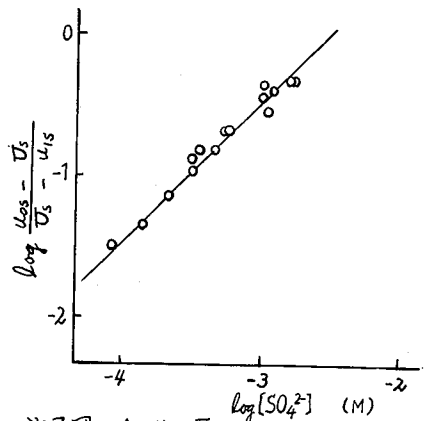
$\log (u_{0s} - U_s) / (U_s - u_{1s})$ vs. $\log [SO_4^{2-}]$ をプロットすると $u_{1s} = 10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のとき勾配 1 の直線によく乗る ($\star 3$ 図)。($u_{0s} - U_s$) / ($U_s - u_{1s}$) = 1 に外挿して $\log k_{1s}/K_A = 2.55$ を得、 $K_A = 1.3 \times 10^{-2}$ を使って $k_{1s} = 5$ を得た。これを使って計算した U_s を $\star 2$ 図に実線で示した。



$\star 1$ 図 U_H vs. pH
 $\mu = 0.1$



$\star 2$ 図 U_s vs. $\log [SO_4^{2-}]$
 $pH = 1.2, \mu = 0.1$



$\star 3$ 図 $\log \frac{u_{0s} - U_s}{U_s - u_{1s}}$ vs. $\log [SO_4^{2-}]$
 $u_{1s} = 10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$

広島大理

○山本勇麓・熊丸尚宏・鎌田俊彦

目的

Ru-106 (CF) の溶存状態の検索は Fission Product に関連して重要と考えられる。その手段としては濾紙電気泳動および薄層クロマトグラフ法が有効であり従来からいくつか報告されて来たが、これらの分離線の同定については十分な検討がなされていない。

演者らは第9回放射化学討論会において Ru-106 (CF) の濾紙電気泳動について、特に酸化数の異なる陰イオン型の同定を試み報告した。今回は三塩化ルテニウムを用い、その酸化状態を3価に整えて、平衡時における 0.05~3N 塩酸溶液中での溶存状態を調べた。

その結果、陽イオン型4種、中性型1種および陰イオン型3種の存在を認めた。これらはルテニウム(III)のクロロアコ-遊次錯体の平衡混合物によるものと考えられる。分離線の化学種を同定するため、イオン交換カラムを通した後に濾紙電気泳動を行ない、またその吸収スペクトルを測定して検討した。ここでは陽イオン型と中性型について報告する。

実験

試料は市販の三塩化ルテニウムに Ru-106 をトレーサーとして加えた塩酸溶液を水銀上で還流し、ルテニウムの酸化状態をIII価に整え、そのまま水銀上で貯蔵した。ルテニウム(III)のクロロ錯体の配位子交換速度は極めて遅いことが認められ、実験に際しては3週間以上熟成して平衡状態に達したものをを用いた。

濾紙電気泳動は手製の多槽式四塩化炭素冷却型に東洋濾紙 No 50 (巾 1cm) をセットし、電解液は 0.1M-酢酸-酢酸ナトリウム (1:1) 緩衝溶液を使用した。通電条件は電位勾配 600V/30cm, 通電時間は60分とした。通電後、濾紙を乾燥し、これに Fuji X線フィルムを密着させてラジオオートグラムをとり、分離線を検出した。

結果と考察

試料溶液の塩酸濃度を種々変化して電気泳動させた。その結果は図1に示したように、いくつかの鋭い分離線が認められる。塩酸濃度が増加するにつれて、陽イオン型の錯体の泳動帯数および存在比は減少し、3N-塩酸溶液においてはほとんど存在しなくなる。逆に陰イオン型の錯体の割合は増加するが、分離線が接近する。このように各化学種の分離線は塩酸濃度と相関的に変動するのであるが、特に陽イオン型の分離線が明瞭にえられる酸性度における各化学種の同定を試みた。このさい、原長を第1泳動帯、陰極方向へ向ってそれぞれ第2, 第3および第

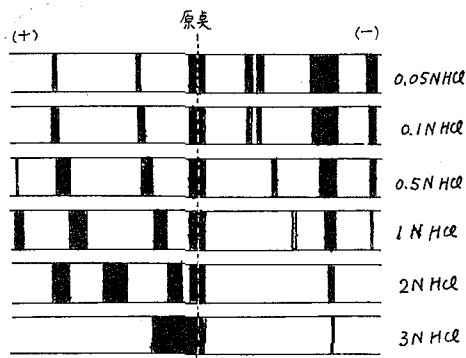


図1 Ru(III)の電気泳動パターン

4泳動帯と名付ける。

1) 帯1泳動帯

陰陽イオン交換樹脂カラムで処理した^(溶液と)試料溶液を平行して泳動させた結果、前者では原臭における1本のみ分離線がえられ、原臭では中性の化学種であると推定された。さらにイオン交換樹脂を通した溶出液の紫外吸収スペクトルからその化学形は $[RuCl_3(H_2O)_3]^0$ と同定された。

2) 帯2泳動帯

試料を陽イオン交換クロマト処理してえられた溶離液と試料溶液を同時に加電圧300Vで泳動させて比較した結果、帯2泳動帯は $[RuCl_2(H_2O)_4]^+$ に帰属させることができた。さらに溶離液の初留、中留、後留分について電圧を高くして同様に泳動させると帯2泳動帯は2本の泳動帯に分裂することが認められた。また同時に各留分の吸収スペクトルを追跡した結果、これらの2本の分離線はシストランスの異性体であることが推定された。

3) 帯3泳動帯および帯4泳動帯

蒸留してえられた RuO_4 をオースム塩 3 個に還元し、オースム共存下で過塩素酸溶液として泳動させた結果、帯4泳動帯は $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ と同定された。

さらに、うすい塩酸酸性で同様の処理を行ない帯3泳動帯が $[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$ であることを推定した。

これより、それぞれの化学種は原臭が $[RuCl_3(H_2O)_3]$ 、陽イオン型は例えば0.05N-塩酸溶液について分離線は陰極方向に $[RuCl_2(H_2O)_4]^+$ のシスおよびトランス異性体、 $[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$ ならびに $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ 、また陰イオン型は0.5N-塩酸溶液について陽極方向に $[RuCl_4(H_2O)_2]^-$ 、 $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[RuCl_6]^{3-}$ が対応するものと同定または推定された。

つぎに、 β 線放射能測定によりヒストグラムを作成し、各化学種の存在率を求めた結果、0.1N-塩酸溶液では Ru^{3+} 8%、 $RuCl^{2+}$ 56%、 $RuCl_2^+$ 8%、 $RuCl_3$ 23%、 $RuCl_4^-$ 3%、 $RuCl_5^{2-}$ 2%であった。

Separation and Identification of the Various Species for
Ruthenium(III) Solution by Paper Electrophoresis with
Radioautography

Yuroku YAMAMOTO, Takahiro KUMAMARU and Toshihiko KAMADA

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University)

(東京理大・理)

○関根達也 長谷川佑子

水溶液中に溶存するトレーサー量の放射性金属イオンは、多くの実験操作において通常量の金属イオンと同様に行動し、濃度のいかんにかかわらず同じ化学形で溶存していると考えられている。しかしながら、例えばその金属イオンが溶液中で重合したり、難溶性の沈殿を形成したりする条件下では、トレーサー濃度と通常濃度では行動が著しく異ってくる。本報告では、このような条件下における金属の溶存状態の研究方法を比較検討し、さらにいくつかの結果を概説し考察することにする。

〔研究法〕低濃度イオンの溶存状態を定量的に考察するのに適する研究方法は、次の3つと思われる。以下金属イオン M^{m+} とリガンド L^l- の n 次錯形成定数を $\beta_n = [ML_n^{m-nl}][M]^{m+1} \times [L^l]^{-n}$ 、 $[M]_{total}$ を金属の全濃度とする。なお本報告ではラジコロイド的な行動にはふれない。

○溶解度法；ある沈殿 ML_x の溶解度積を $K_{sp} = [M^{m+}][L^l]^x$ とすると (M_xL_y の場合も同様に計算できるが省略) 次の式によってイオンの溶存状態を知ることができる。

$$[M]_{total} = K_{sp}[L^l]^{-x} (1 + \beta_1[L^l] + \beta_2[L^l]^2 + \dots + \beta_n[L^l]^n) \quad (1)$$

この方法は難溶性の沈殿を作るすべての系に用いるが、沈殿にいくつかの晶相が存在しかつ相互の転移速度が遅いなどの理由によって、再現性に問題のある場合が多い。

○イオン交換法；この方法によって微量溶存イオンの存在状態を測定するのは次式による。

$$D = K_{do} (1 + K_{d1} K_{do}^{-1} \beta_1 [L^l] + \dots + K_{dm-1} K_{do}^{-1} \beta_{m-1} [L^l]^{m-1}) / (1 + \beta_1 [L^l] + \dots + \beta_n [L^l]^n) \quad (2)$$

ここで $D = [M]_{resin, total} / [M]_{total}$ 、 $K_{dn} = [ML_n^{m-nl}]_{resin} / [ML_n^{m-nl}]$ である。この方法は金属イオンの濃度が溶解度積以下でも適用可能であるが、 β_n の他に K_{dm} をも未知数として求めなければならぬ、またイオン交換吸着以外の不規則な吸着が起りやすいなどの理由から解析が困難だったり、再現性がわるかったりすることがある。

○溶媒抽出法；この方法には金属キレート抽出法と中性付加錯体抽出法がある。 $D = [M]_{org} / [M]_{aq}$ キレート剤を HA、 $[L^l] = 0$ の条件を "0" で表わすと、前者による解析は

$$D_0 [H^+]^m [HA]_{org,0}^{-m} / D [H^+]^m [HA]_{aq}^{-m} = 1 + \beta_1 [L^l] + \dots + \beta_n [L^l]^n \quad (3)$$

またもし、水相中に無電荷の錯体 ML_x が生成しそれが抽出可能であるなら後者により、

$$D = K_0 \beta_m [L^l]^m / (1 + \beta_1 [L^l] + \dots + \beta_n [L^l]^n) \quad (4) \quad K_0 = [ML_x]_{org} / [ML_x]_{aq} \quad (5)$$

前者で研究する場合には、しばしば水相中に目的とする錯体の他に、少量ながら水相に分配されてくるキレート剤による錯体 MA_n^{m-n} が生じるので解析が困難になる。いっぽう、後者では適当な抽出条件がいつもみつかるとは限らない。

〔研究例〕現在までにこのような条件下におけるトレーサー濃度の金属イオンの溶存状態に関する定性的な研究は数多くあるが、定量的な解析を行った例は多くなく、特に加水分解に関する定量的な研究例は数少ない。以下溶媒抽出法を用いて行ったいくつかの研究

究例をあげる。

○ 水酸イオン系 多くの金属が難溶性の水酸化物を作ることが知られ、また溶液中の加水分解の過程には複雑な重合ヒドロキソ錯体が形成することが報告されている。しかしながらトレーサー濃度においてはこれらの金属イオンは、すべて単量体のヒドロキソ錯体を作りながら加水分解して行くと考えられる。表に研究例をあげる。

○ シュウ酸・硫酸イオン系 これらのイオンは、希土類元素やアルカリ土類元素と難溶性の沈殿を作るが、トレーサー濃度においてはその全部が溶存しており、さらに陰イオンの濃度によって何種類かの錯体を生成する。表に研究例をあげる。

○ 溶存状態と関連が少い抽出 ある種の系においては水相に溶存している金属の化学種と有機相に抽出されている化学種との間に直接的な関連が少い場合がある。たとえば Be^{2+} はサオシアン塩、過塩素酸溶液から TBP によって抽出されるが、この場合 Be^{2+} と SCN^- の錯形成は極めて弱く、また ClO_4^- との錯形成は殆どないと考えられる。このような場合でも、トレーサー濃度の金属イオンの溶存状態に関する推定が可能である。

表 通常濃度とトレーサー濃度の金属の溶存状態の実例

陰イオン	金属の酸化状態	通常濃度での行動	トレーサー濃度での溶存化学種
OH^-	Zn(II)	Zn(OH)_2 水に難溶 両性的 $\text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$ など生成	Zn^{2+} , Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3^- , Zn(OH)_4^{2-}
	V(V)	V_2O_5 〃 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ など生成	VO_2^+ , HVO_3 , $\text{VO}_3^- \dots$
	Sb(III)	Sb_2O_3 〃	Sb(OH)_2^+ , $\text{Sb(OH)}_3 \dots$
	Te(IV)	TeO_2 〃	H_3TeO_3^+ , H_2TeO_3 , $\text{HTeO}_3^- \dots$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3価ランタニド	$\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 難溶 $(\text{e}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3)$ の $K_{sp} 2.5 \times 10^{-29}$	M^{3+} , MC_2O_4^+ , $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$
	Ba(II)	BaC_2O_4 〃 BaC_2O_4 の $K_{sp} 1.5 \times 10^{-8}$	Ba^{2+} , BaC_2O_4 , $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$
SO_4^{2-}	Ca(II)	CaSO_4 難溶 CaSO_4 の $K_{sp} 2.4 \times 10^{-5}$	Ca^{2+} , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}$
	Ba(II)	BaSO_4 〃 BaSO_4 の $K_{sp} 1.5 \times 10^{-9}$	Ba^{2+} , BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

〔考察〕 トレーサー濃度の金属の溶存状態は、実験条件とその行動との関係を総合的に解析すれば推定可能である。しかしながら、“沈殿を形成しないからイオンとして溶存する。” “陰イオン交換樹脂によく吸着されるから、錯陰イオンとして溶存する。” “pHが増大しても金属キレート MAM の抽出が $[\text{H}^+]^m$ に比例して増大しないのは加水分解による。” “中性分子として抽出されるから、水相中でも無電荷の中性錯体として溶存する。” といった判断は、広く結果を総合的に判断しない限り、一般に正しいとは限らない。このように、金属イオンが二相間に平衡的に存在する場合には、その平衡に関係するすべての化学種を考えにいれて注意深く解析した時に初めて、トレーサー濃度の金属イオンの溶存状態に関する結論が可能と思われる。

Chemical Species of Metal Ions at Tracer Concentration in various Aqueous Solutions.

By Tatsuya Sekine and Yuko Hasegawa

(Dept. of Chemistry, Tokyo College of Science.)

原研 ○ 市川富士夫 佐藤 忠

^{115m}Cd , ^{115g}Cd および ^{109}Cd をトレーサーとして, 高速遠沈と吸着法により極低濃度におけるカドミウムのラジオコロイド生成について研究した結果を報告する

^{115g}Cd ($T_{1/2} = 5.3\text{h}$) は $^{238}\text{U}(p, nf)$ による核分裂生成物から分離, ^{115m}Cd ($T_{1/2} = 4.3\text{d}$) は $\text{Cd}(n, \gamma)$, ^{109}Cd ($T_{1/2} = 1.3\text{y}$) は Ag のサイクロトロンによる照射で製造したものを輸入して精製してもちいた。トレーサーおよび Cd のキャリアーは全て硝酸塩としてもちいた。使用した水は非沸騰式石英蒸溜器で再蒸溜し, さらに 24000rpm で1時間遠沈したのち減圧で脱炭酸してもちいた。 NH_4OH および HCl はデシケーター中で isopiestic distillation で精製した。 NaOH は飽和溶液を遠沈した後脱炭酸遠沈水で希釈した。pH調整および sampling 等の操作は全て CO_2 および dust free のアクリル製ボックス内でおこなった。

ポリエチレン製遠沈管に Cd のトレーサー, キャリヤー, 共存塩溶液, pH調整用 HCl , NaOH または NH_4OH を加え, 蒸溜水で全量を 5ml にして 24000rpm で1時間 25°C の恒温で遠沈し, 上澄 1ml を採取してその γ 放射能を測定し対照と比較した。また同一溶液を遠沈せずに放置したものと比較した。

得られた結果ならびにそれに関する考察は次のとおりである。

- (1) carrier free の Cd を 60000G で1時間遠沈すると, pH6 付近から遠沈率が增加し始め pH9 で90% 沈降する。しかし, さらに pH が上がると遠沈率は減少し pH12 を越すと再び増加する。(図1の実線) NaOH 濃度が 1M を越すと遠沈率は急激に低下する。一方, ポリエチレン製遠沈管への吸着は pH6 付近より始まり pH9 を極大として遠沈曲線と相似形をとるが pH12 以上での吸着増加は認められない。(図1の点線) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の溶解度積としては, 10^{-14} という値が報告されている。carrier free の Cd の濃度を 10^{-12}M とすると pH13 で溶解度積に達することになり遠沈曲線の右側の立ち上がりはこの値にはほぼ対応する。したがって, pH9 付近での遠沈・吸着両曲線の極大は溶解度積達成以前に起こる現象と考えられる。
- (2) Cd の濃度を変えて同様な遠沈曲線をつくり, 各 pH における遠沈率と Cd 濃度との関係を調べると表1の如くなる。

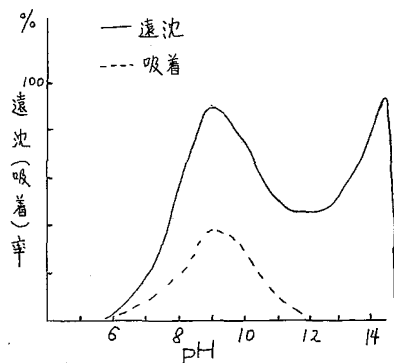


図1 carrier free Cd の遠沈・吸着曲線

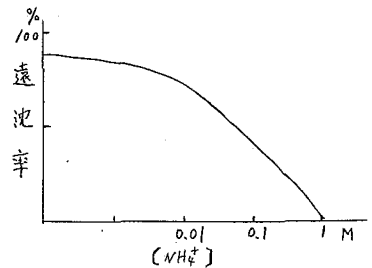
表1からわかるように、pH 6~9ではCd濃度の増加と共に遠沈率が僅かに減る傾向にあるが、pH 10, 11では遠沈率は一度減少してから再び増加している。これはCdの濃度増加によりpHのより低いところで溶解度積に達したものとして説明出来る。

pH \ [Cd] ₀ (M)	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶
6	5	5	5	0
7	35	15	20	10
8	65	55	60	50
9	90	70	70	60
10	85	55	60	80
11	70	50	45	100

(3) pH 10において carrier free のCdの遠沈率におよぼす NH₄NO₃濃度の影響は図2の如く NH₄NO₃濃度の増加は遠沈率を減少させる。これはCdのアミン錯体の生成が吸着を妨げるものと考えられる。

表1 Cd濃度を変えた時の各pHにおける遠沈率(%)

(4) pH 10において共存イオンとして Na⁺ および Ca⁺⁺の濃度を増加させると、いずれの場合にも carrier free Cdの遠沈率を低下させるが、さらに濃度を高めると再び遠沈率が増加する。遠沈率を極小にする濃度はCa⁺⁺の方が小さい。



(5) 以上の結果から図1の遠沈曲線中pH 5~9の範囲ではCd²⁺の吸着が起り、pH 9~12ではCdの加水分解により吸着が減少し、さらにpH 12以上ではCd(OH)₂の沈降が生ずるものと推定される。

図2 carrier free Cdの遠沈率におよぼす [NH₄⁺]濃度の影響

(6) Dyrssen らが3M NaClO₄中で求めたCd²⁺から[Cd(OH)]⁺までの逐次安定度定数に基づいて溶液中のCdの溶存状態を計算すると、pH 9まではCd²⁺が大部分を占め、pH 10で[Cd(OH)]⁺、pH 11でCd(OH)₂が増加する。この結果は上記の推論を裏付けるものである。

Studies on the chemical state of radioisotopes in extremely dilute solutions.

(IV) Radiocolloid formation of cadmium

Fujio Ichikawa and Tadashi Sato

パルス中性子による極短寿命核種の検出

日本原子力事業 KK. ○谷 章、松田泰彦、黒沢文夫、河井直幸

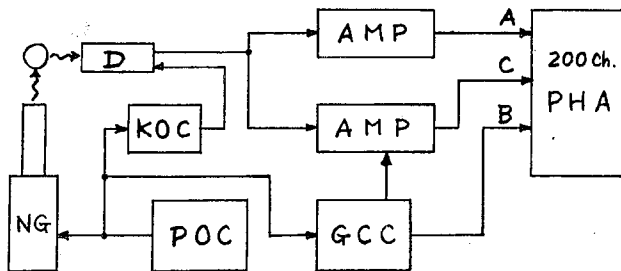
目的：数μ秒ないし数秒の半減期をもつ既知の放射性核種は、百数十種を越えるが、それらに附随するγ線のエネルギースペクトルは得られぬものが少ない。短寿命核種のγ線のエネルギースペクトルを観測するには、パルス状放射線源を利用するのが有利である。しかしパルス法はかなり面倒な電子回路を必要とし、また検出器の過負荷に避けがたい欠点もある。従って数μ秒ないし数秒の半減期をもつ放射性核種からのγ線エネルギースペクトルを測定し、可能ならば放射化分析への応用を検討する目的で、比較的簡単なゲート回路を試作し、14MeVパルス中性子源を用いて、ナトリウムと鉛の短寿命核種のγ線エネルギースペクトルを測定したので報告する。

実験：

中性子源：14MeVパルス中性子発生装置，中性子束密度 10^{10} n/sec.，パルス中 20~200 μsec. 可変，パルス週期 0.01~81.9 sec. 可変，

測定器：検出器：2"×2" NaI および 2 cc. Ge(Li)；ノックアウト回路：パルス電圧 -150V~-200V，パルス中可変；ゲート制御回路：*1 遅延時間 1 μsec~1 sec. 可変，*2 遅延時間 0.1 μsec~1 sec. 可変，計測時間中 0.1 μsec~1 sec. 可変；200チャンネル波高分析器

装置構成：構成は図1に示す。制御装置からのトリガパルスで、パルス中性子の発生、ゲート制御回路の作動、検出器の過負荷回避を制御する。検出回路、同時計数回路、チャンネルグループ選別回路からの波高分析器への入力をそれぞれ A, C, B で示す。A 入力は、A, C 同時計数の場合波高分析器の 1~100 チャンネルに、A, C, B 同時計数の場合 101~199 チャンネルに記録される。NaI 検出器の場合には、中性子衝撃時の光電子増倍管の過負荷をノックアウト回路で避ける。



- NG 中性子発生装置
- POC 制御装置
- GCC ゲート制御回路系
- KOC ノックアウト回路
- D 検出器
- AMP 増幅器系
- PHA 波高分析装置

図 1

測定手順：1) パルス中性子で衝撃、パルス中(PL), 2) 第1遅延時間(W₁), 3) 第1計測、時間(C₁), 波高分析器1~100チャンネルに記憶, 4) 第2遅延時間(W₂), 5) 第2計測、時間(C₂), 時間はC₁と同じ、記憶は101~199チャンネル, 6) 1)に戻る。繰返し週期(PP),

試料：炭酸ナトリウム, 鉛ブロック

結果：ガンマ線スペクトルの例を図2, 3, 4に示す。鉛については図2で、半減期約4ミリ秒、0.985 MeVの γ 放射能と、半減期800ミリ秒で1.06 MeV, 0.57 MeVの γ 放射能とが認められる。これはそれぞれ²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pbに起因し、適当な測定条件を選ぶと、両者を分けることができる。(例えば図3) ナトリウムについては、半減期20ミリ秒をもつ0.47 MeVの γ 放射能が認められる。これは²⁴Naに起因するものである。

考察：測定条件として、中性子衝撃中(PL)、第1遅延時間(W₁)、計測時間(C)を半減期と同程度とするのが最適である。長い寿命の妨害核種がある場合、その減衰を考慮して妨害核種の半減期の数倍程度の繰返し週期(PP)を選ばばよい。余り長い寿命の妨害核種については、計測時間中の壊変数が小さいので考慮しないが、第2計測のバックグラウンドとみなすかしてよい。この実験では、中性子衝撃中の上限が200 μ sec.で、ミリ秒程度の半減期の測定にはやや不利な条件であった。中性子衝撃中を上げれば、計数率も増すので、放射能分析の実用化に有利である。

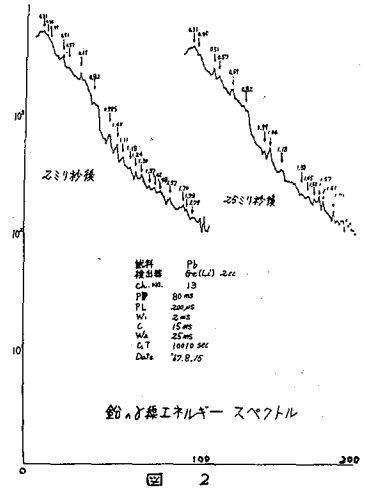


図 2

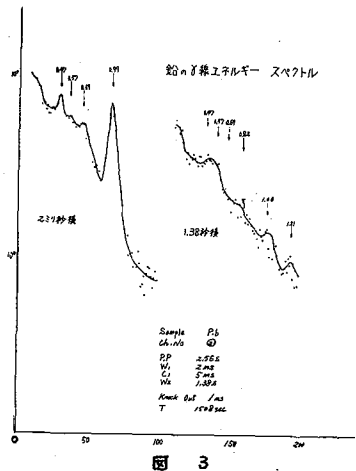


図 3

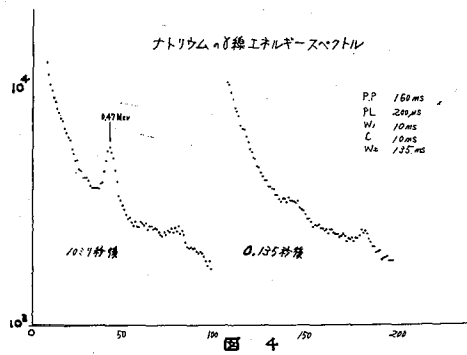


図 4

Detection of Short Lived Gamma-activities using a Pulsed Neutron Source.
By Akira Tani, Yasuhiko Matsuda, Fumio Kurosawa and Naoyuki Kawai
(NAIG Nuclear Research Laboratory.)

阪大理
京大原子炉

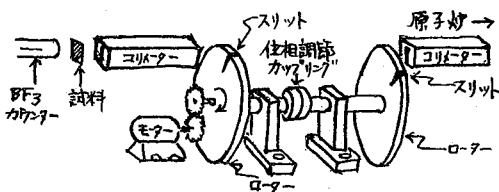
○ 久米三四郎, 岡村日出夫
岩田志郎, 河合武, 海老沢徹, 橋本哲夫

1. 研究の目的 熱中性子による (n, γ) 反応では、生成する複合核のスピンは単一であり、また残余核の角運動量の変化は、ガンマ線のカスケード過程だけで起るという特長を持っているために、核異性体断面積比の統計論的解析法の妥当性を検証するのに適している。これまでにも多くの実験データが解析されてきているが、一つには一般に実験値の正確度が悪いこと、他方解析に用いるパラメーターの選択基準が確立していないことのために、極端に云えば、どんな実験値であっても、適当にパラメーターを変えれば、説明できるという状況である。統計論的解析における任意性をできるだけ少なくしてその有効性を再検討しようというのがわれわれの目的である。そのために、スピン値の異なる二つの共鳴状態について、異性体断面積比を測定することを計画した。もし統計論が正しければガンマ線のカスケード過程に関するパラメーターを共通にし、スピンを変えるだけで、両共鳴状態に対する核異性体断面積比が説明できるはずである。さらに捕獲ガンマ線スペクトルも測定してそれぞれ同じパラメーターで説明できることを、パラメーターの信頼性もより確実に示さなければならない。

2. ターゲットの選択 ターゲット核としては、下記の条件を満足するものを選んだ。① 京都大学原子炉実験所の中性子モノプロメーターの特性の範囲内で分別できる共鳴状態が二つ以上あること。② それぞれの共鳴状態のスピンが、他の実験で確定していること。③ (n, γ) 反応でスピン既知で、かつ測定可能な放射性的異性体対が生成すること。これまでのところでは、 ^{121}Sb だけが右表に示すようにこれらの条件を充している。

中性子共鳴状態		生成核の異性体	
エネルギー	スピン	半減期	スピン
6.24 eV	3	4.1 min	8
15.5 eV	2	2.8 d	2

3. 中性子モノプロメーター 機械的なモノプロメーターを使用した。次図はその概念図である。



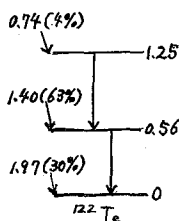
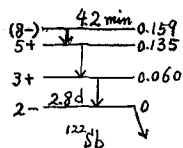
一定の距離をへだてて二つのローターが同一回転軸にとりつけられていて、それぞれローターのスリットの位相差と、回転速度を定めること、一定の中性子が束状にとり出される。実際には5mへだたてた二枚のローターの間に

更に二枚のローターがあって、単色性を良くし、また中性子の強度を増すために、ローターには108本のスリットがあり、コリメーターも数本設けられている。中性子のエネルギーの中心値は、インジウム、金およびアンチモンの共鳴吸収測定で校正した。ローターの位相差を 2.4° と定めて、 46 および 72 rpsの回転速度で、それぞれ6.2および15.5 eVの中性子が得られる。エネルギーの分解能は、15mの飛行時間法で測定し、半値中にして約40%と云う結果を得た。中性子の強度はBF₃計数管で測定し、6.2 eVで $7 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ と推

定した。ビーム強度の変動は、1 MW 運転時で最大3%程度である。

4. ターゲット 共鳴エネルギーに差があるために、アンチモンの他の同位体¹²³Sbの存在は妨害となる下、天然組成の金属を使用した。99.99%で厚み1mm、巾5または20mmのインゴットをターゲットとした。

5. 放射能測定 ¹²²Sbの壊変図式は次図のものを採用した。2.8d 異性体については、560keV



ガンマ線を井戸型または7.5×7.5cmのNaIで測定した。30時間照射のターゲット中に生じた放射能を測定し、ガンマ線スペクトルと半減期を2.8d 異性体と確認した。計数効率を²²Na標準線源を用いて決定した。生成量は約7×10⁻⁵μCiである。4.2min 異性体は、X線と60および75 KeVのガンマ線をX線用NaIで測定した。アンチモン試料中の吸収を補正した。4.2min 異性体は短寿命であり、かつ生成断面積が小さいために検出が困難であったので、照射(15min)一測定(4min)のサイクルを100回くり返し、計数値を蓄積した。しかし、現在の中性子強度では、ガンマ線スペクトルで確認できるほどの放射能は得られなかった。一応全蓄積計数値(バックグラウンドの約100分の1)をもって、4.2min 異性体の生成放射能とした。

6. 結果 下表に測定放射能から算出した異性体断面積比を示した。比較のために、サーマル

照射装置	中性子エネルギー	中性子強度	$\sigma_{4.2min}/\sigma_{2.8d}$
モ170x7-	6.2 eV 15.5 eV	$\sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$	$(1.5 \pm 0.8) \times 10^{-2}$ $(1.5 \pm 1.0) \times 10^{-2}$
サーマルカラム (グラファイト)	熱中性子	$8 \times 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
気送管	熱→速中性子	$4 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$

ルカラムおよび気送管中での照射から得た結果を示した。モ170x7-の結果につけた誤差は統計誤差であり、他は3回くり返し実験の誤差である。二つの共鳴状態に対する結果は、現在のところ、誤差が大きいためその差を論じることはできない。はっきりとした結論を得るには、4.2min 異性体の生成放射能の確認が必要で、5 MWに出力上昇した後の再実験に期待している。

上表のいづれの値も、Keisch(1963)が炉内中性子で得た値、 6.6×10^{-2} よりかなり低い。この差はおそらく彼の採用した壊変図式が更新されたためであろう。捕獲ガンマ線スペクトルの測定および統計論との比較は目下進行中である。

京大工研

○西 朋太, 中原弘道, 岡本弘信

- 1 目的 さきに音症らは重陽子反応の励起関数の測定を ^{142}Ce , ^{130}Te , ^{96}Zr , ^{70}Ge について行ない, その結果をストリッピング過程と複合核過程の両方を考慮して解析した。前三者の計算では $r_0 = 1.6\text{fm}$, $r_1 = 2.2\text{fm}$, $\xi_n = \xi_p = 1.0$ なるパラメターの組合せを用いて, すべて実験値によく一致する結果を得た。しかし ^{70}Ge については $r_1 = 0.5\text{fm}$, $\xi_p = 0.4$ とすることによって実験値を再現することができた。この研究でパラメターの組合せの可能性を求める目的で, 先づ ^{64}Zn について放射化法により励起関数を測定した。
- 2 ターゲット 天然同体比の亜鉛金属箔 (75mg/cm^2) を, エネルギー減衰用のアルミニウム箔とスタックにして照射した。
- 3 照射 京都大学化学研究所原子核研究施設のサイクロトロン (105cm) の RI コースで照射した。重陽子の公称エネルギーは 14.4MeV であるが, その日々の変動を知るために, アルミニウム箔を用いる吸収法によってエネルギーとその広がりとを求めた。入射エネルギーの日々の変動は約 0.2MeV であり, その広がりも約 0.1MeV であった。
4. 生成放射性核種とその放射能の測定法 表一に目的反応によって生成する核種にその測定法を示す。

表一

反応	半減期	測定した放射線	計数効率測定法
$^{64}\text{Zn}(d,p)^{65}\text{Zn}$	243d	1.114 MeV γ 線 ($3' \times 3''$ NaI)	標準 ^{65}Zn , ^{22}Na 試料と比較立体補正
" $(d,n)^{65}\text{Ga}$	15m	消滅 511 keV γ 線 "	"
" $(d,\alpha)^{62}\text{Cu}$	9.9m	" "	"

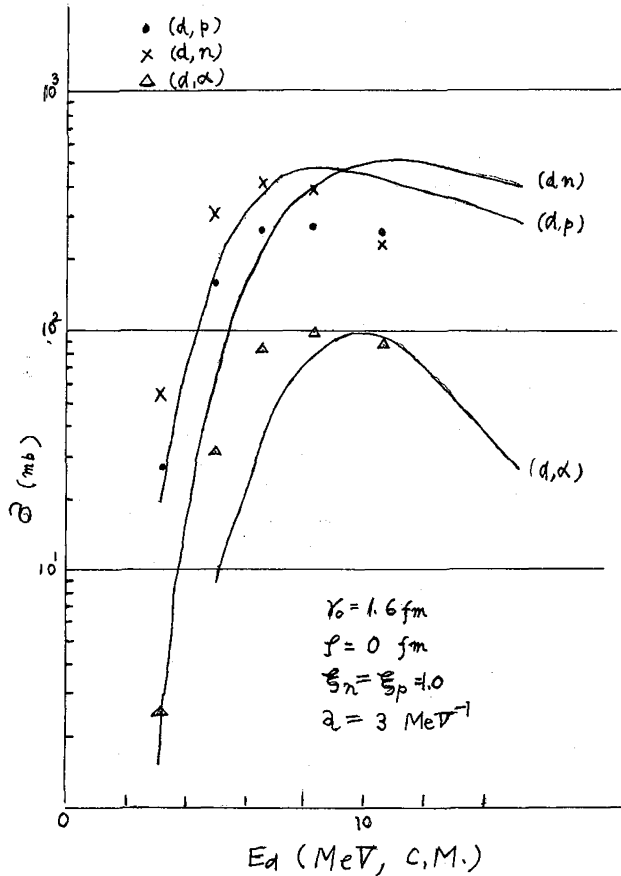
また共存する天然存在比の亜鉛の同位体から生成する放射性核種のうち認められたものを次表に挙げる。

表二

核種	半減期	壊変様式	核種	半減期	壊変様式
^{64}Ga	2.6m	β^+	^{69m}Zn	14h	IT
^{66}Ga	9.5h	β^+, ϵ	^{71m}Zn	3.9h	β^-
^{67}Ga	78h	ϵ	^{64}Cu	12.9h	$\epsilon, \beta^+, \beta^-$
^{68}Ga	68m	β^+, ϵ	^{66}Cu	5.1m	β^-

照射した亜鉛箔をそのまま400チャンネルPHAで測定し, その511 keV 消滅放射線の光電ピーク面積の減衰を解析してそれぞれの放射能を算出した。また ^{65}Zr については照射後約10日後に 1.114 MeV の光電ピークの面積を測定した。

5 実験結果 才一図に重陽子エネルギーが11 MeV以下のときの ^{64}Zn に対する各反応の励起関数を示す。図中に音柱らの方法で計算した結果を実線で示す。この計算には $r_0 = 1.6 \text{ fm}$, $f = 0 \text{ fm}$, $\xi_n = \xi_p = 1.0$ のパラメターの組合せを用いた。



才一図 $^{64}\text{Zn} + d$ 反応の励起関数

6 結果の考察 パラメターの f は相当小さな値をとる方がよく実験結果と一致するようである。この点は ^{70}Ge の場合と同様の傾向である。またクーロン障壁エネルギー以下の重陽子エネルギーでは、中性子放出反応の断面積の計算値を上回る傾向が他の核種に比しても著しい。なお実験結果の精細な解析も進行中であり、また種々のパラメターセットを取ることに伴う計算値との一致についても引き続き検討中である。

Excitation Function for the deuteron induced reactions on ^{64}Zn
 T. Nishi, H. Nakahara, H. Okamoto

京大原子炉

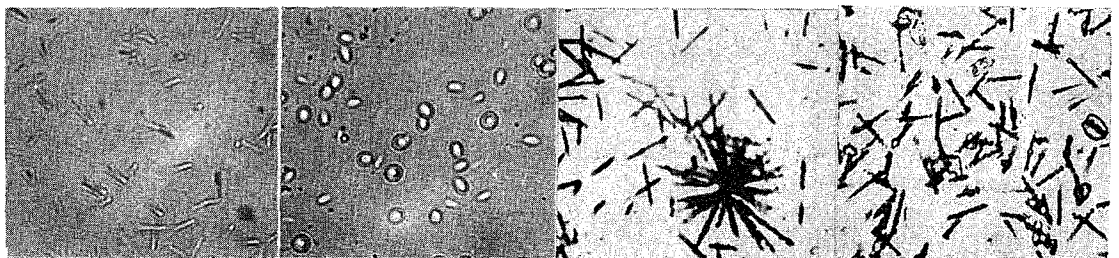
岩田志郎

○橋本拍夫

目的：核分裂の際に放出されるフィッションプロダクトはLETが非常に大きいゆえ、衝突した物質表面上に物理的变化をひき起す。黒鉛や絶縁物への衝突は、その痕跡を保存するため、電子顕微鏡観察が可能である。しかし電子顕微鏡観察は操作がめんどうなうえ、電子線による加熱のため痕跡が消えてしまう欠点がある。Walker, Price等はエッチングを行なうことにより痕跡が抜けられ、通常の光学顕微鏡でも観察出来ることを発見し、この観察方法は、核物理、核化学、年代測定、宇宙線の研究、生体細胞分離等広範囲に利用されている。演者等は核化学への利用のため、下記の五種の物質におけるフィッショントラック観察のためのエッチング条件を検討し、得られた条件をもとに原子炉熱中性子束の評価を試みた。

実験方法：使用した物質は、市販の雲母、顕微鏡用カバーガラス、ポリカーボネート(市販名：パナライト)、硝酸セルロース(セルロイド)、マイラーの五種である。各物質に硝酸ウラニル(天然の同位体比を持つウラン)水溶液をおき、風乾後中性子照射用試料とした。照射は主としてAm-Be(4Ci)中性子源を使用し、極少量のウラニルを含む試料はKUR原子炉の気送管にを行った。照射後原子炉照射の場合は一昼夜以上放置し短寿命核種を減衰させたあと、エッチング処理を行なった。エッチング溶液として雲母およびガラスに対してはフッ化水素酸、ポリカーボネート、硝酸セルロース、マイラーに対しては苛性ソーダを用いた。エッチングの後試料をよく水洗し、ロ紙にて水分を吸収させたあと風乾し通常の光学顕微鏡にて痕跡の観察を行なった。

結果：雲母における痕跡観察のための好条件として、48% HF 溶液を用い、温度46℃にて100~120秒間エッチングすることであった。得られた結果を写真①に示す。痕跡はほぼ数μmの長さの線状に観察される。ガラスの場合、48% HF を用い室温にて10秒間エッチングすれば写真②に示すような数μmの内状の痕跡が得られる。雲母やガラスのような無機物質においては、ウラン、トリウム等の核分裂可能な核種の混入は避けられない。それゆ



①

②

③

④

え精密な観察を必要とする場合には、最初から混入している核分裂可能核種の補正が必要となり、大変複雑になる。この点に拘り有機物質よりなるポリマー物質を使用すれば、核分裂可能核種の混入を考慮する必要がないので、簡便である。この観点から、ポリカーボネートは写真③に示すように、良好な飛跡を与える。これは6N-NaOH溶液を用い、46°Cに230分間エッチングして得たものである。ポリカーボネート上の飛跡は十数μmである。硝酸セルロースは、放射線作用に原因すると思われる表面の分解が著しく、6N NaOHでエッチングした場合あまり良好なトラックは観察されなかった。つぎにマイラーでは写真④に示すような飛跡が得られた。エッチングの条件は6N-NaOHで46°Cに230分間である。以上の結果、ポリカーボネートにおける飛跡が比較的良かったので、これを用いて、ウラン量と、飛跡の数とから熱中性子束の評価を試みた。均一な分布を有する飛跡を得ること、ウラン量を知りうること、原子炉内で照射すること等を考慮して、ウランをアルミ板上へ電着させた。すなわちアルミ板を混合酸で前処理したあと、0.2M 硝酸アンモニウム溶液中で、電流密度 86 mA/cm² に21時間電着を行ない、風乾後αカウンタを行なった電着ウラン量を知った。得られた電着板とポリカーボネートをセロテープではり合わせ照射試料とした。中性子照射後上記の条件で処理し、顕微鏡写真より単位面積あたりの飛跡を数え、次式により熱中性子束を計算した。

$$F = \frac{P \cdot S \cdot M}{W \cdot N \cdot \theta \cdot \alpha \cdot t}$$

ここで F: 熱中性子束 (n/cm²/sec) , P: 単位面積当りの飛跡数 (cm⁻²) ,
 S: 電着面積 (cm²) , M: ウランの原子量 , W: 電着させたウラン量 (g)
 N: アボガドロ数 , θ: ウラン235の同位体存在比 , α: 核分裂断面積 (cm²)
 t: 試料照射時間 (Sec)

この方法で KUR 原子炉のボス気送管の熱中性子束を算出したとこ 3.4 × 10¹² (n/cm²/sec) を得た。これは金の放射化により得られた値、5 × 10¹² (n/cm²/sec) に近似しており、この方法による中性子束の評価が可能であることを示唆している。

金沢大・理 O 阪上正信, 中西孝, 高木友雄

粒子線の衝撃を受けた固体が *radiation damage* を受け、その飛跡を保存することは後記文献に見るごとく 1958 年頃より報告されている。飛跡を保存する物質は雲母、ガラス、ポリカーボネート、硝酸セルロース等の絶縁体やある種の金属で、最初電子顕微鏡による観察で飛跡が発見され、その後飛跡の検出物質を化学的にエッチングすることにより光学顕微鏡下でも観察されるようになった。この研究の場合、飛跡を観察するための固体物質、それと粒子を放出する線源との相対的な関係、エッチングのための溶液およびその条件（濃度、温度、時間）、さらに顕微鏡下で飛跡を観測する際の照明法（明視野、暗視野、位相差）が重要であり、今までの諸研究も各実験者ごとに種々の方法・条件を用いており、実際に各実験室でこの粒子飛跡観測法を実用化するためには各条件を自ら検討しなくてはならない現状である。なお最近雲母による α -反跳飛跡検出の報告（文献 No. 28, 29）があり、この検証も今後の発展も考える上で重要である。以前より α 放射体の研究を行ってきた著者らはウランの中性子照射によるフィッシュントラックの観測法に関して若干の検討を行うとともに、 α -反跳飛跡検出の研究を始めた。

フィッシュントラックの検討

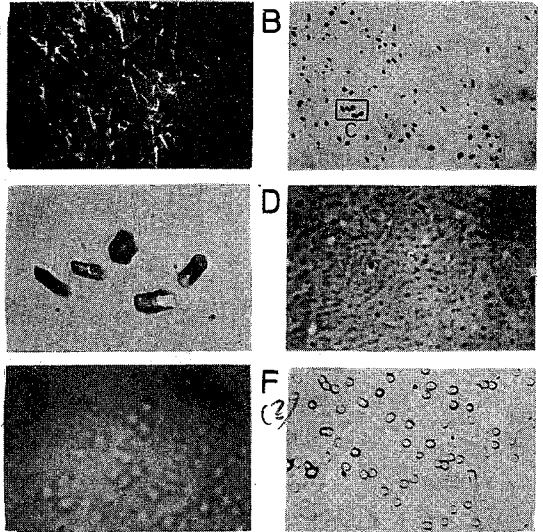
まづウランを点状に蒸発付着させた雲母を中性子照射し、雲母中のフィッシュントラックを明視野顕微鏡で観察した（写真 A）。つぎに岐阜県土岐産のウラニナイトを含む鉍石の薄片を作り、それに白雲母、ガラス板等を密着し、 $Am-Be$ 中性子源 (0.3 Ci) 及び原子炉中性子で照射した。照射後雲母、ガラス板をフッ酸溶液でエッチングする。フッ酸濃度は雲母には 46%、ガラス板には 11.5% のものを用いエッチングの時間を変え、明視野及び暗視野法で顕微鏡観察した。80 分間エッチングした雲母にみられる飛跡の形態を写真 B, C に示すが、短時間のエッチングでは針状のものが角柱状に見える。なお同じ薄片試料を用い原子核乾板法を試み比較した。

α -反跳飛跡の検討

同一原子が短時間に何回も α 壊変をしますので α -反跳飛跡検証に適すると思われる $RdTh$ および $RdAc$ を下記の放射化学的方法で調製した。まづ痕諸核種とはほぼ放射平衡にある $MsTh$ 溶液を鉄共沈により 0.5M シェウ酸溶液とし Dowex I シェウ酸形カラムに通し Ra, Ac, Pb 同位体をシェウ酸溶液で流去後カラムに捕捉されている $RdTh$ を 8M 塩酸で溶離し、さらに陽イオン交換樹脂を用い 3M 塩酸溶液より $RdTh$ を捕捉し 0.5M シェウ酸溶液で溶離精製後シェウ酸を分解して純粋な $RdTh$ を得る。 $RdAc$ は痕諸核種を含む ^{231}Pa より前記同様の方法で分離・精製する。こうして得た $RdTh$ あるいは $RdAc$ 溶液を雲母やガラス板上に滴下蒸発し相当時間放置後フッ酸溶液でエッチングする。明視野、暗視野、位相差顕微鏡で観察する（写真 D, E）。しかし $RdTh$ 等を滴下蒸発するときの検出器表面への着き方が不均一であり、さらにガラス板

は過度のエッチで飛跡が消滅してしまふ易い。そこで細葉用のフリットガラス粉末(m.p.=600°C)にRdTh等の溶液を染ませ電気炉で溶解して種々濃度のα放射体入りガラスを作り相当時間放置後、ブランクと対照しながらエッチしてα反跳飛跡と思われるものの有無を観察する。さらにα反跳飛跡である事を裏づけるためにアニーリングの実験を行った。しかし一様組織のガラスの製造やエッチングの影響等についてなお検討の必要があり、飛跡の確認にはまだ問題がある(写真F)。

(写真) A: Mica (U) F.T. (暗視野)
 B, C: 薄片に密着した Mica (U) F.T. (明視野)
 D: Mica (RdTh) α R.T. (?) (位) E: ガラス板 (RdTh) α R.T. (?) (位)
 F: RdTh 入りガラス α R.T. (?) (位)
 スケール [A, C, D, E, F : 0.01 mm. B : 0.1 mm.]



関連文献の総括:

A. Fleischer, Price, Walker - Group		B. Others		1958 Young. (英)		1959		1960		1961		1962		1964		1965		1966		1967		No.	
1962	Wa. Pr. : B. Am. Phys. Soc. 2, 52	Mica (U) FT	Em	1																			30
	Pr. Wa. : Natur 196, 782	Mica (U) FT	Em	2																			31
	" : Phy. Rev. Lett. 2, 217	Mica (U) FT	Ch	3																			32
	" : J. Appl. Phys. 33, 2625	Mica (U) FT	Em	4																			33
	" : " 3400	Mica (U) FT	Em	5																			34
	" : " 3407	Mica (U) FT	Ch	6																			35
	" : Phy. Lett. 3, 113	Mica (U) HTT	Ch	7																			36
1963	" : Appl. Phys. Lett. 2, 23	Mica (U) FT	Ch	8																			37
	" : J. Geophys. R. 68, 4847	Mica (U) FT	Ch	9																			38
	Fl. Pr. : J. Appl. Phys. 32, 2903	Glass (RdTh) FT	Ch	10																			39
1964	" : J. Geophys. R. 69, 331	Tektite (RdTh) FT	Ch	11																			40
	" : Geochim. 28, 755	Tektite (RdTh) FT	Ch	12																			41
	" : " 1905	Tektite (RdTh) FT	Ch	13																			42
	Fl. Pr. 41 : Sci. 142, 249	Polycarbonate (RdTh) FT	Ch	14																			43
	Fl. Pr. 42 : " 349	Mica (U) FT	Ch	15																			44
	Fl. Pr. Wa. 41 : J. Phys. Rev. 132, 1443	Mica (U) FT	Ch	16																			45
1965	Fl. Pr. Wa. : J. Appl. Phys. 36, 3445	Mica (U) FT	Ch	17																			46
	Fl. Pr. Wa. 41 : Natur 205, 1138	Mica (U) FT	Ch	18																			47
	" : Sci. 148, 72	Mica (U) FT	Ch	19																			48
	Fl. Pr. Wa. : " 629	Mica (U) FT	Ch	20																			49
	Fl. Pr. Wa. : " 149, 383	Mica (U) FT	Ch	21																			50
	" : Ann. Rev. N. S. 15, 1	Mica (U) FT	Ch	22																			51
	Fl. Pr. Wa. : J. Geophys. R. 70, 2103	Mica (U) FT	Ch	23																			52
1966	Fl. : Rev. Sci. Instr. 37, 11738	Polycarbonate (RdTh) FT	Ch	24																			53
1967	Fl. Pr. Wa. : J. Geophys. R. 72, 331	Mica (U) FT	Ch	25																			54
	" : " 355	Mica (U) FT	Ch	26																			55
	Fl. Pr. Wa. : Sci. 152, 1871	Mica (U) FT	Ch	27																			56
	Huang, Wa. : " 1103	Mica (U) FT	Ch	28																			57
	" : Wa. Wa. : IAEA SM 20/72	Mica (U) FT	Ch	29																			58
	(Wa. (R.M. Walker), Pr (P.B. Price), Fl (R.I. Fleischer))	Em (Electron tracks)	Ch (Chemical Etch)																				59
	Mica (M. Maureville)																						60

" Studies on the observation of particle tracks (Fission Tr., Recoil Tr.) in solid detectors"

東大核研 坂本 浩

天然に存在の知られている奇核 (p, n 共奇数) は、軽い4つを除けば、 ^{40}K (0.0119%), ^{50}V (0.24%), ^{138}La (0.089%), ^{176}Lu (2.59%), およ ^{180}Ta (0.0123%) であり、これらは β -unstable のはずである¹⁾。 ^{180}Ta を除く他の核種の壊変モードはよく知られているが、 ^{40}K の他は核データの報告値に大きな差異が目立つ。そこで、一連の兩測定を試みた。本報では、特に半減期の不確かな ^{176}Lu と、壊変が未確認である ^{180}Ta の結果を述べる。 ^{176}Lu については、半減期の正しい値が得られた機会に、これを稀土類鉱物等の岩石の年代測定に利用し、かつそれを放射能測定のみで行う方法を提案する。

^{176}Lu の測定: (i) 測定方法. ^{176}Lu は、 β 壊変を行い、引続き單純に cascade の転移 (310 \rightarrow 202 \rightarrow 88.4 keV) が伴われる。この事から、 ^{176}Lu に最も特有で、補正が少なくて、簡單に測定法として、sum peak 法による絶対測定を行った。即ち、310 keV と 202 keV の光電子ピーク、およびこれらの sum peak の計数率を、 N_1 , N_2 , N_s とすると、壊変速度 N は $N = N_s \left(\frac{N_1}{N_s} + \frac{1}{f_1} \right) \left(\frac{N_2}{N_s} + \frac{1}{f_2} \right)$ と表わされる。ここで、 f_1, f_2 は photofraction である。(ii) 測定試料. 市販特級 Lu_2O_3 (Johnson Matthey およ U 和光純薬) の 1.0766g を 5mm 中に丸め point source の形に、また 1.667g を精製 HgO の 60g に混ぜ $0.3\text{cm} \times 8.0\text{cm} \times 8.0\text{cm}$ の plate source の形にした。バックの測定には同形の HgO を用いた。 Lu_2O_3 の純度は、蛍光分析の結果に基づき、 γ 線スペクトルを詳細に検討して確認した。(iii) 測定装置. 讀者が最近開発した核研鋸山微弱放射能測定装置²⁾によった。検出器は、低バック用 $3" \times 3"$ 円柱型 $\text{NaI}(\text{Te})$ また point source 用に $1\frac{1}{2}" \times 2"$ 井戸型 $\text{NaI}(\text{Te})$ を用いた。(iv) 測定結果. Lu の γ 線スペクトルおよび ^{176}Lu の直立作角で得たスペクトルから、310 keV, 202 keV およ ^{176}Lu 510 keV ($\equiv 310 + 202$) の応答関数を作成し、 ^{176}Lu の sum spect. を peeling off して各 N_i を求めた。 f_i は、これらの応答関数から推定した。結果を表 1 に示す。右誤差は、計数の統計、応答関数の不確かさ、 f_i の誤差を考慮して求めた。半減期は、 ^{176}Lu の存在比 2.59% を用いて算出した。以上の結果から、 ^{176}Lu の半減期は $(4.97 \pm 0.29) \times 10^{10}$ y と結論された。

表 1 ^{176}Lu の測定結果

実験番号	線源	吸収体	NaI(Te)	比放射能 $10^3 \text{dpm/gLu}_2\text{O}_3$	半減期 $\times 10^{10}$ y	立作角
1	point	有	井戸	2.04 ± 0.16	5.11 ± 0.40	井戸
2	point	無	井戸	2.06 ± 0.15	5.06 ± 0.38	井戸
3	point	有	円柱 A	2.14 ± 0.09	4.85 ± 0.21	1.3 cm
4	point	有	円柱 A	2.10 ± 0.13	4.95 ± 0.31	0.4 cm
5	plate	無	円柱 A	2.09 ± 0.08	4.96 ± 0.20	結晶 A, B 間 1 cm に挿入
6	point	有	円柱 B	2.25 ± 0.11	4.62 ± 0.23	1.3 cm
7	plate	無	円柱 B	1.97 ± 0.06	5.26 ± 0.16	結晶 A, B 間 1 cm に挿入
平均				2.10 ± 0.12	4.97 ± 0.29	

(註) 吸収体は 88.4 keV の IC (99%) の γ 線の影響をよするため、1.8mm 厚銅管。

確からず、 f_i の誤差を考慮して求めた。半減期は、 ^{176}Lu の存在比 2.59% を用いて算出した。以上の結果から、 ^{176}Lu の半減期は $(4.97 \pm 0.29) \times 10^{10}$ y と結論された。(v) 年代測定への応用. ^{176}Lu の半減期が上のよう決定されたことから、この定数を用い、 Lu を含む岩石中の $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ 比を測って該岩石の年代測定が

可能である。この際、本研究で用いた線装置で、 $0.00/\text{mg-Lu}_2\text{O}_3/\text{g-sample}$ の測定が可能である ($7.8 \times 10^{13} - {}^{176}\text{Lu atoms/g-sample}$) から、普通の稀土鉱物中の ${}^{176}\text{Lu}$ の定量が十分可能である。 ${}^{176}\text{Lu}$ の定量には放射化法を用いる。中性子放射化した通常の Hf と試料から抽出の Hf では、 ${}^{180}\text{Hf}$ または ${}^{181}\text{Hf}$ の比放射能は radiogenic ${}^{176}\text{Lu}$ 分だけ異なるはずである。たとえば、Gadorinite (Lu_2O_3 0.191%, HfO_2 $3.12 \times 10^{-4}\%$) では、 ${}^{176}\text{Lu}/\text{Lu} = 44.9\%$ 、普通の Hf では ${}^{176}\text{Lu}/\text{Lu} = 5.15\%$ である。Hf 全量は放射化分析で求め、radiogenic ${}^{176}\text{Lu}$ を得る。

${}^{180}\text{Ta}$ の測定: ${}^{180}\text{Ta}$ は、両隣りの偶核に比べて、 $0.81\text{ MeV} (\text{Qec})$, $0.52\text{ MeV} (\text{Q}\beta)$ の高い質量をもつ。systematics から ${}^{180}\text{Ta}$ の spin-parity は 8^+ と推定される。従って、 ${}^{180}\text{Ta}$ は ${}^{180}\text{Hf}$ の $641\text{ keV } 6^+$ 、および ${}^{180}\text{W}$ の $336\text{ keV } 4^+$ の準位への転移が考えられる。本研究では、特に前者に伴う $332-216\text{ keV cascade}$ を、高感度線装置を用いて探索し、天然の ${}^{180}\text{Ta}$ が放射能性であることを確かめようとした。(i) 測定試料. 金属 Ta (99.9%) の $100\text{g} \pm 50\%$ Hf に溶解、上澄の過剰 Hf を除去後、 BaSO_4 scavenge を 3 回行い、 LiOH 酸アンモニアで pH4 とし、Ta をアンモニア酸塩として沈殿させた。沈殿は、 $\text{C.H}_2\text{SO}_4$ 、続いて C.HNO_3 で分解後、Ta を水酸化物とし、最後に Ta_2O_5 とした。得られた Ta_2O_5 の $60\text{g} \pm \text{Lu}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ と同形の plate source にした。(ii) 測定方法. ${}^{176}\text{Lu}$ と同じ装置で、 $3 \times 3 \times 3 \text{ NaI}$ の 2.5ft に対置し、その間隙 1 cm の間に plate source を挿入した。測定は single, 500 min , coincidence, 5100 min (gate $270 \sim 370\text{ keV}$), 1000 min (gate $155 \sim 260\text{ keV}$) を行った。バックには H_2O plate を用い、右同時測定も測定し、エネルギーと計数効率の校正には、 Lu_2O_3 plate および ${}^{22}\text{Na}$ standard によった。(iii) 測定結果. single spect. では、問題の 332 keV と 215 keV に、coinc. spect. では、^(修正) 215 keV と 332 keV に、かなり顕著な過剰の計数が得られた。しかし、いずれも分解能に比し、非常に広く分布し、また他のエネルギー領域にも若干の計数が認められ、精製の不十分を示した。それでも、期待の ${}^{180}\text{Ta}$ の壊変に伴う γ 線の存在は有意と考えられ、不純物の存在、計数の統計を考慮して、前者の coinc. data から半減期を算出した。同位体存在比 0.0123% を用いて得られた結果は、 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{13}$ である。なお、 β 分岐では $234-102\text{ keV cascade}$ が期待されるが、後者の coinc. spect. の 102 keV 領域に僅かの計数が認められた。しかし、不純物存在のため、これが ${}^{180}\text{Ta}$ によるかどうかの判定は出来なかった。

文献: 1) C.F. von Weizsäcker, Z. Physik, 96 (1935) 431; J. Mattauich, ibid., 91 (1934) 361, Naturwiss., 25 (1937) 738 2) P. Shapiro and R.W. Higgs, RSI, 28 (1957) 939 3) 田中, 坂本, 高木, 東大核研報告 TCH-1 (1967); Nucl. Instr. Methods, to be published

東大核研

田中重男, 坂本浩, 高木仁三郎

過去数10万年～数千万年において地球にやっ来て来た宇宙線に強度変化があったかどうかについては殆んど知られていない。その変化を知ろうという試みは若干なされて来たが、いずれも色々な難臭があり満足な結果を得るに至っていない。深海底泥中の Al^{26}/Be^{10} 比を測定する方法によれば、宇宙線の強度変化について最も確実な情報が得られるであろうことは、以前から指摘されて来たが、技術的な困難からこれまで行なわれなかった。

宇宙線と地球の上層大気との核反応によって生ずる放射性核種は雨水等に伴って地上に落下し、あるものは海水中を沈降して海底に濃縮される。 Al^{26} (半減期74万年) と Be^{10} (半減期250万年) はその化学的性質の類似性から考えて、海水中における沈降の挙動が等しいと期待される。今海底の表面から下の深さにおける Al^{26} と Be^{10} の比を $R(x)$ とすれば、

$$R(x) = R(0) e^{-(\lambda_A - \lambda_B)x} \quad \left[\begin{array}{l} \lambda_A, Al^{26} \text{ の壊変定数}, \lambda_B, Be^{10} \text{ の壊変定数} \\ x, 深さにおける海底泥の堆積年代 \end{array} \right]$$

Al と Be の海水中における挙動が等しい限り、上式は堆積速度や、宇宙線の強度変化によらず成立するので、 $R(x)$ の変化を測定すれば、海底泥の堆積年代が求められる。この年代の値と Al^{26} (または Be^{10}) の海底の垂直方向の分布の変化から、これ等の核種の生成率の変化を知れば、その原因となった宇宙線の強度変化を知ることが出来る。深海底泥の堆積速度は $1\text{mm} \sim 10\text{mm} / 10^3\text{yr}$ 程度であるから $1 \sim 2\text{m}$ の長さによつて深海底泥試料が得られれば、過去数10～数百万年にわたる情報が得られる。

〔実験〕

1) 試料 現在までに北西太平洋において得られた2種類の海底泥試料を入手して実験を行つて来た。1つは長さ約2mの柱状試料で(JEDS3' と呼ぶ、全重量約1kg), 2つはその深さ方向に8つの部分に分割した。他は島嶼附近の海底をドリッジして得たもの(2試料あり I4 および I5 と呼ぶ、重量はそれぞれ約500gr) である。

2) 化学操作 海底泥試料は乾燥後、HF処理および Na_2CO_3 熔融により完全に溶解し、 Al と Be を分離精製した。 Al は主としてアルミニウム明ばんの再結晶を繰返して精製し、 Be はアセチルアセトンによる溶媒抽出を繰返して精製した。

3) 測定 精製された Al は Al_2O_3 とし、直径7mm × 厚さ0.4cm (重量約20gr) のペレットに加圧成型し、 Al^{26} の β^+ 放射能による消滅 γ 線を低バックグラウンド γ 線検出器により同時計数した。 Be は塩酸溶液から白金内板上に蒸発させ、 BeO に変えて小型GMカウンターにより β 線の測定を行つた。

〔結果および考察〕

現在までに Al^{26} と Be^{10} の放射能強度につき予備的に測定値を得ている。その値を最近、Lal 等により報告された値と共に表に示してある。

表から明らかのように、Lal 等によって測定された Al^{26}/Be^{10} 比は宇宙線と大気との反応から予想される値をはるかに上まわっている。Lal 等は宇宙塵が太陽からの陽子束により照射されて $Mg^{26}(p,n)Al^{26}$ により Al^{26} が生成し、これが地球にとらえられたとすることによりこの高い Al^{26} の放射能が説明できるとした。しかしこの場合、高い陽子束を仮定する必要がある。彼等の説には検討すべき点も多い。実際、我々の予備的な測定の結果はむしろ宇宙線と大気との反応により予想される Al^{26}/Be^{10} 比に近く、Lal 等の値とは大きく隔りがある。

今回の報告では、主として海底泥の表層附近における Al^{26}/Be^{10} 比を中心として、 Al^{26} 、 Be^{10} の成因等について考察する。

表 深海底泥中の Al^{26} および Be^{10} の放射能および Al^{26}/Be^{10} 比

試料名	Al^{26} dpm/Kg dry sediment	Be^{10} dpm/Kg dry sediment	Al^{26}/Be^{10}
Lal ¹⁾	0.6~1	4.5~5	$(1\sim2) \times 10^{-1}$
Lal-E ₃ ²⁾	0.14 (0.10)	5 (5.0)	3×10^{-2} (2.0×10^{-1})
I ₄ + I ₅ ³⁾	≥ 0.2	—	—
JEDS 3' ⁴⁾	~ 0.3	4~5	$(5\sim6) \times 10^{-2}$
Cosmic Ray Spallation ⁵⁾	—	—	2×10^{-2}

1) D. Lal & V. S. Venkatavaradan, Science 151 1381 (1966)

2) Lal の試料のうち、最も Al^{26} の放射能の高かったものを、我々の測定器で測定し直した値。

3) 前述の I₄、I₅ をまとめて測定した値

4) 前述の JEDS 3' の 8 片のうち上層部に対応する 4 片をまとめて測定した値

5) D. Lal の計算による。

(J. Oceanographical Soc. Jap. 20th. Anniv. Vol. 600 (1962))

Al^{26}/Be^{10} Ratios in Deep Sea Sediments

Shigeo Tanaka, Koh Sakamoto, Jinzaburo Takagi

東大核研

○田中重男, 坂本浩, 高木仁三郎, 槌本道子

Al^{26} は 7.4×10^5 年の半減期で β^+ 崩壊をし, 同時に 1.83 MeV の γ 線を放出する。現在まで地球物質中に Al^{26} を発見したという報告はない (海底泥中の Al^{26} に関する D. Lal の研究については 3A34 で述べる)。宇宙線の μ 中間子と岩石中の Si^{28} との反応によってできる Al^{26} を探求し, その生成量より $Si^{28}(\mu^-, 2n)Al^{26}$ 反応に関する知識を得ると同時に, 過去 $\sim 10^6$ 年にわたる宇宙線の変動および地質の変動に関する手がかりを得ようとするのが本研究の目的であった。¹⁾ 才9回放射化学討論会において希望的な速報を発表して以来, 周到な化学操作と高感度な γ - γ 同時計数測定とによって徹底的にその存在を追求したが, われわれの試料岩石中に Al^{26} を確認することはできなかった。それらの実験の経過と得られた Al^{26} の上限値について報告する。

試料岩石 岐阜県加茂郡八百津町又田見の珪岩を合計約 100 kg 処理した。現在の地表および地下 8 m の試料についてそれぞれ 2 回独立な実験を行った。才1表に試料番号とその処理量ならびに得られた Al_2O_3 収量を示す。

才1表 処理岩石

試料番号	採石位置	処理岩石量	Al_2O_3 含量	Al_2O_3 収量	円板状測定試料の数
	地下 m.w.e.	Kg	%		
#1A	1	60.0	1.40	677	7
#1B	1	17.4	1.37	190	2
#2A	24	12.9	0.89	95	1
#2B	24	12.8	0.78	95	1

化学処理 試料岩石を粉砕して 24~100 mesh にし, 50% HF に溶解し, 乾固して Si を SiF_4 にして飛ばした。残渣を H_2SO_4 で fume し, HCl 処理をして温水に抽出した。精製にはアルミニウムの Amphoteric な性質を利用し, またアンモニウムアラムの分別結晶も含めて行った。1A の一部についてはさらにイオン交換樹脂法と $Fe(OH)_3$ および $BaSO_4$ によるスカベンジを組合せて再精製をほどこした。最終形として Al_2O_3 にし, 約 100g づつを $7cm\phi \times 2cm$ の cake に加圧成型して計数試料とした。

放射能測定 千葉県君津郡天羽町金谷の東大核研鑛山微弱放射能測定孔中に設置した極微ガンマ線同時計数測定装置を用いた。^{2,3)} 2本の 511 keV 消滅 γ 線の同時計数によって主に検出を試みたが, それと同時計数する 1.83 MeV γ をもあわせて追求した。2個の $3in\phi \times 3cm$ NaI(Tl) 結晶を 180° に対置させ, 測定試料を 2.8cm の結晶間隙に挿入して同時計数測定をした。結晶の分解能は Cs^{137} の 662 keV γ に対して 7.7% である。ゲイトを 465~555 keV にひらき, それとの同時計数スペクトルを観測した。この場合の同時計数バック

グラウンドは、470～560 keV の範囲で 0.016 cpm であった。また 100g の (7cm \times 2cm) 円板状試料中の positron の検出効率 は 1.6% である。バックグラウンド用 Spacer には 99.999% の高純度アルミニウム金属をイオン交換法と Fe(OH)₃ および BaSO₄ によるスカベンジシによって精製し、測定試料と同形の円板状 Al₂O₃ 試料にしたものを用いた。また検出効率較正用標準試料は IAEA-Na²² 標準溶液とやはり測定試料と同形の円板状 Al₂O₃-cake に出来るだけ均一にしみこませたものを用いた。測定試料とバックグラウンド試料は 2, 3 日毎に交互に測定し、試料交換のたびにエネルギーおよび検出効率の較正を行った。全測定にわたってエネルギーのずれは 1% 以内におさめた。また何らかの原因で検出効率の変動が較正の精度 10% を超えた場合の測定値は捨てた。

結果と考察 現在得られている測定結果をオス表に示す。値はすべて消滅 γ 線の同時計オス表 測定結果

測定試料	測定時間(分)	比放射能 $\frac{\text{dpm}}{10\text{kg SiO}_2}$	
1B-1	10,000	-0.07 \pm 0.19	} +0.01 ₄ \pm 0.16 (平均)
1B-2	10,000	+0.11 \pm 0.19	
2A	9,330	+0.04 \pm 0.12	} -0.00 ₅ \pm 0.08 (平均)
2B	10,000	-0.05 \pm 0.11	
BKG	15,700	—	

数より算出されたものである。なお同時計数スペクトルは極めて“きれい”で、他の放射性不純物によるピークは一切認められなかった。また実験の途上井1Aの7個の測定試料のうち2個に顕著な positron peak を認めしたが、その1個(1A-4)について化学的再精製をほどこして再測定を行ったところ positron peak が見掛け上約 1/3 に減少したので、これは Al²⁶ に由来するものではなかったと判定している。

既存の核物学的データを使って計算した推定値⁴⁾は地下 10 m.w.e. の試料に対して 2.3×10^{-2} dpm/10 kg SiO₂, 地下 25 m.w.e. 5×10^{-3} dpm/10 kg SiO₂ である。それぞれの結果はこれら推定値の範囲に入っているが、測定器の精度の限界内であるので存在の確証とはならない。また本結果より、試料採取地の現在の地表は過去 $\sim 10^6$ 年の大部分の期間 10 m.w.e. 程度以上の土被りをもっていらたと推定される。

現在井1Aの試料の測定を続行中であり、また leaching による試料岩石処理の際の Al²⁶ 濃縮の可能性についても検討を加えている。それらについても報告する。本研究の詳細については別に報告する⁵⁾。

- 文献 1) 田中, 坂本, 植本, 東大核研報告 INS-TCA-19(1964) 2) 田中, 坂本, 高木, 東大核研報告 INS-TCH-1(1967)
 3) 田中, 坂本, 高木, 東大核研報告 INS-Report-115(1967) 4) 長谷川, private communication
 5) 田中, 坂本, 高木, 植本, 東大核研報告 INS-TCH-3(1967)

CNRS · 東大理

橋山 祐之

○ 馬淵 久夫

従来 イン石中の *cosmonuclide* は 暗黙裏に銀河系の宇宙線によって生成したものと考えられ、そのように取扱われてきた。近年、宇宙線物理学では太陽からの粒子(俗に云う太陽宇宙線)が注目されてきたが、これがイン石中の *cosmonuclide* 生成に寄与している可能性がある。

太陽からの陽子は銀河系の陽子に較べてエネルギーが低く、大部分がイン石(例えばコンドライト)の表皮数センチメートルの所で止まってしまふ。この表皮部はイン石の大気突入時の *ablation* によって失われると考えられるので、太陽陽子の一次反応により生成する核種は検出不能であろう。しかしこの一次反応で放出された中性子はイン石内部に入り得るので、中性子による核反応生成物の中に太陽粒子の寄与が見える可能性がある。

演者は n, α 反応による生成が可成りあると思われ核種として(ターゲット核の断面積とイン石中での存在量から考えず) ^{59}Ni , ^{60}Co , ^{54}Cr , ^{56}Sc , ^{45}Ca , ^{44}Ca , ^{36}Cl , ^{32}P を取り上げ、過去のデータを解析した。

解析の一例として ^{54}Cr の場合と述べる。コンドライト中の ^{54}Cr は鉄の破砕反応と n, α 反応, $^{50}\text{Cr}(n, \alpha)$ および $^{52}\text{Cr}(n, 2n + p, p\alpha)$ の三種の核反応で生成する。各反応の見積りは下記のように行なう。

a) 鉄からの生成・・・イン鉄においては鉄の破砕反応と n, α 反応が ^{54}Cr 生成の主反応である。イン鉄の Cr 含有量は小さいので n, α 反応は無視できる。そこでコンドライト中の $\text{Fe} \rightarrow ^{54}\text{Cr}$ の生成率 P_{sp} (dpm/kg) は

$$P_{sp} = A_{\text{iron}} \times F \times C_{\text{Fe}}$$

A_{iron} はイン鉄中の ^{54}Cr の dpm/kg, F は鉄の破砕反応に寄与する宇宙線のコンドライトとイン鉄における flux 比, C_{Fe} はコンドライト中の鉄、コバルト、ニッケルの含有量。比較用のイン鉄として Aroos (Honda) と Bogou (Rowe 他) のデータを用いた。

b) $^{52}\text{Cr}(n, 2n + p, p\alpha)$ ^{54}Cr による生成・・・同じコンドライト中での $^{56}\text{Fe}(n, 2n + p, p\alpha)$ ^{54}Fe より計算する。

$$P_{2n} = A_{\text{Fe-56}} \times R_{52/56} \times 0.84$$

$A_{\text{Fe-56}}$ は同じ試料中で測定された ^{56}Fe の dpm/kg, $R_{52/56}$ は ^{52}Cr と ^{56}Fe の原子比, 0.84 は同一原子数の ^{52}Cr と ^{56}Fe からの ^{54}Cr , ^{54}Fe の生成率比の推定値。

c) $^{50}\text{Cr}(n, \alpha)$, ^{54}Cr による生成・・・ ^{54}Cr の実測値から a), b) と差引きで得られる。

$$P_{n, \alpha} = A_{\text{Cr-54}} - (P_{sp} + P_{2n})$$

表I コンドライト中のn, p反応

名称	含量(dpm/kg)	各核反応の寄与 (dpm/kg)			名称	含量(dpm/kg)	各核反応の寄与 (dpm/kg)		
		Fe, Si	n, p	n, 2n p, pn			Fe, Si	n, p	n, 2n
⁶⁰ Co					⁴⁶ Sc				
B	9 ± 1		1.5 ± 0.7		B	6.2 ± 0.6	5.8 ± 0.8	0.6 ± 0.3	0.1 ± 0.1
H(I)	1.5 ± 0.5		0.6 ± 0.3		H(I)	5.4 ± 0.7	2.8 ± 0.4	0.3 ± 0.2	0.0 ± 0.1
H(II)	14 ± 1.4		0.6 ± 0.3		H(II)	16 ± 4	2.8 ± 0.4	0.3 ± 0.2	0.0 ± 0.1
E	4.8 ± 1.2		1.6 ± 0.8		G(I)	18.5 ± 1.9	3.2 ± 0.6	0.3 ± 0.2	0.1 ± 0.1
G(I)	6.4 ± 1.4		0.8 ± 0.4		G(II)	6.5 ± 1.4	3.2 ± 0.6	0.3 ± 0.2	0.1 ± 0.1
⁵⁹ Ni					⁴⁵ Ca				
B	12 ± 3			3.6 ± 1.8	H(I)	15 ± 2	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.2	
H(I)	6 ± 6			1.4 ± 0.7	G(I)	46 ± 6	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.3	
H(II)	13 ± 4			1.4 ± 0.7	G(II)	4.3 ± 1.9	1.9 ± 1.0	0.1 ± 0.1	
P.R.	21 ± 3			3.6 ± 1.6	³⁶ Cl				
G(II)	10.5 ± 1.4			1.9 ± 1.0	B	7.5 ± 0.8	2.9 ± 0.4	3.2 ± 1.6	
⁵¹ Cr					E	7.8 ± 1.0	3.4 ± 0.4	2.7 ± 1.4	
B	110 ± 27	50 ± 23		5 ± 3	H(I)	7.0 ± 0.7	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.8	
H(I)	60 ± 20	24 ± 11		< 3	P.R.	3.0 ± 0.2	1.0 ± 0.3	1.8 ± 0.9	
G(I)	118 ± 36	28 ± 14		2 ± 1	H(II)	14 ± 2	0.6 ± 0.3	0.5 ± 0.3	12.5 ± 2.7
P.R.	44 ± 11	32 ± 17		2 ± 1	H(II)	20 ± 6	0.6 ± 0.3	0.5 ± 0.3	12.5 ± 2.7

略号 B: Bruderheim (Honda, Umemoto, Arnold 1961) H(I): Harleton (Honda, Arnold 1964)
 H(II): Harleton (Cressy 1964) E: Ehole (Honda, Arnold 1964) P.R.: Peace River (Cressy 1964)
 G(I): Granes (Mabuchi, Tobaike 1967) G(II): Granes (Nordemann, Tobaike 1965)

表II コンドライト中のn, p反応による中性子 flux (n/cm².sec)

核種	半減期	B	H (I) (II)	E	P.R.	G(I)	核種	半減期	B	H (I) (II)	P.R.	G (I) (II)
⁶⁰ Co	5.2年	0.7 ± 0.1	0.09 ± 0.06 1.4 ± 0.14	0.20 ± 0.07		0.54 ± 0.15	³² P	14.3日		2 ± 14 27 ± 28		
⁵⁹ Ni	1 × 10 ⁵ 年	0.26 ± 0.11	0.18 ± 0.29 0.47 ± 0.17		0.63 ± 0.11	0.28 ± 0.06	⁵¹ Cr	28.8日	33 ± 21	20 ± 14	18 ± 36	52 ± 23
⁴¹ Ca	1.1 × 10 ⁵ 年					0.9 ± 0.8	⁴⁶ Sc	85日	0 ± 6	14 ± 5 80 ± 24		12 ± 9 89 ± 12
³⁶ Cl	3.1 × 10 ⁵ 年	0.3 ± 0.4	0.9 ± 0.3	0.4 ± 0.4	0.1 ± 0.2		⁴⁵ Ca	164日		85 ± 17		270 ± 60

類似の方法で解析した前記8核種のn, p反応生成量を表Iに示す。このn, p反応生成量から計算される便宜的な中性子束 (n/cm².sec) を示したのが表IIである。計算には熱中性子捕獲断面積を用い、各放射性核種の飽和を仮定した。表IIにおいて短寿命核種 (⁴¹Ca, ⁴⁶Sc, ⁵¹Cr) に対する flux (f_s) は長寿命核種 (⁵⁹Ni, ⁶⁰Co, ³⁶Cl) に対する flux (f_L) の約100倍の大きさである。このf_sは太陽宇宙線の二次中性子によるものと考えられる。

f_sは地球の近傍でのflux, f_Lはコンドライトの軌道上での平均fluxと考えられるから、両者の比は軌道についての情報を与える。今長軸の半径a (単位AU), 離心率eの楕円軌道と考へ、太陽宇宙線のfluxが太陽からの距離rに反比例すると仮定すると

$$f_{Ls}/f_s = 1/ab = 1/a^2 \sqrt{1-e^2} : f_{Ls} \text{は } f_L \text{のうち太陽宇宙線の寄与部分}$$

これに近日点と太陽の距離が1AU以下なる条件を入れて $f_{Ls}/f_s \geq 1/a\sqrt{2a-1}$.

データ解析により $f_{Ls}/f_s = 0 \sim 0.01$ 。この数値を上式に入れると $a \geq 14$ となる。このような軌道を与える親物体としては彗星が最も有力である。

東大物性研 ○ 今村孝雄, 島正子, 本田雅健

イン石中の宇宙線による核破砕反応生成物に関する研究は、数年来数多くなされてあり、特に鉄イン石のような単純な物質についてはかなり詳細に知られている。本研究では、鉄イン石中の核破砕生成物の全ぼうを知るために、未知な Ti の核種について、その組成および含量、さらにできればその局所的な分布を知ることとを目的とする。

宇宙線による核破砕反応生成物を検出するためには、通常放射性核種に対しては、その放射能を検出して行うが、安定核種の場合は質量分析法による。また一部のものは、たとえば 3He , ${}^{36}Ar$, ${}^{45}Sc$, ${}^{53}Mn$ などは、放射化学分析法によっても検出されている。 Ti の安定核種の核破砕反応生成物を知るには、 Ti が5つの同位体をもつので、質量分析法によるのが最も適当と考えられる。

鉄イン石から Ti を抽出してこれを質量分析計で測定した場合、通常組成の Ti が核破砕反応生成物と重なってあらわれる。前者はイン鉄元素含まれていないものと、地上においてまたは化学操作の過程で汚染された Ti とよりなる。すでに予備実験において、放射化学分析法により ${}^{47}Ti$ (${}^{47}Ti(n,p){}^{46}Sc$ を利用する)含量を測定した結果、鉄イン石中の Ti 含量が極めて少ないこと、又化学操作に関してはブランクテストの結果、汚染を0.2 μg 以下におさえることができることがわかった。したがって Ti の各同位体共容易に検出できることが予測された。

<化学操作>

化学操作において使用する器具はすべてテフロン又は石英製のものをを用い、試薬は特級品を蒸溜精製して用いた。

試料の鉄イン石は1~2g程度を各2個ずつとり、一方は同位体組成を知るためにspikeを加えず、もう一方はその絶対値を知るためにspikeを加えて処理した。試料を硝酸にかしたのち、8N塩酸溶液にしてイソプロピルエーテル抽出でFeを除く。次に1.2N塩酸溶液でクペロンを加え、クロホルムで Ti を抽出する。さらに12N塩酸溶液とし、陰イオン交換を行って Ti を精製して質量分析用試料とした。

<質量分析>

A. E. I.社製 MS-5型固体試料用質量分析計で Ti の同位体比を測定した。表面電離法、トリアルフィラメント方式を採用し、イオン化フィラメントにRe、試料用フィラメントにTaリボンを用いた。試料は硫酸塩水溶液にして、両試料用フィラメントに塗布し乾燥して固着させた。同位体比測定には、2次電子増倍管を用いて行い、 ${}^{48}Ti$ を100として他の核種の同位体比を求めた。場合によっては若干の ${}^{48}Ca$ および ${}^{50}Cr$ の寄与がみられるが、それぞれ ${}^{44}Ca$ および ${}^{52}Cr$ のピークを利用して補正を行った。磁気走査により、低質量側から高質量へさらにその逆方向へとくり返し、1回の実験データを得るために、

10~20往復行った。各ピークの波高比に対し、2次電子増倍管による効率と \sqrt{M} の係数を用いて補正し、同位体比とした。

<結果>

試薬のTiの同位体比の測定結果を表1に示した。文献値とは1%以内で一致した。又使用した濃縮 ^{46}Ti の同位体比の測定値もあわせて示した。各々の比に対してつけた誤差は15~30回の走査における1往復毎の標準偏差で示してある。表2には実験例として、鉄イン石 Grant E から抽出したTiの同位体比の測定結果を示した。表3は、例として Grant E における核破砕反応により生成したTiの測定結果を示してある。計算に際しては ^{48}Ti を標準とし、核破砕反応生成 ^{48}Ti , $^{48}\text{Ti}(sp)$, は $^{47}\text{Ti}(sp)$ および $^{49}\text{Ti}(sp)$ の平均値と考えた。スパイクを加えて行った測定結果から得た $^{47}\text{Ti}(sp)/^{49}\text{Ti}(sp)$ 比はよい一致を示した。これらの値は同一試料に対して行われてきた他のデータとほぼ平行しているが、別表の文献にあるCr, Sc などへの内挿値とくらべれば僅かに低目であった。Grant E の他、Aroos, Carbo についても同様の測定を行った。

なお上の実験をもとにして、核破砕反応生成Tiが鉄イン石の合金相, kamacite と taenite の間でどのような分布をしているかについて実験を進めている。

表1 天然Ti, 濃縮 ^{46}Ti の同位体比

	46	47	48	49	50
試薬チタン	10.81±0.17	9.960±0.175	100	7.398±0.078	7.239±0.088
文献値	10.72	9.846	100	7.452	7.222
濃縮チタン	100	3.348±0.049	13.58±0.26	1.250±0.040	1.336±0.031

表2 鉄イン石 Grant E より抽出したTiの同位体比 (48=100)

試料(g)	濃縮 ^{46}Ti (μg)	通常 ^{46}Ti (μg)	46	47	49	50
1.7	—	—	12.43±0.26	11.96±0.10	11.01±0.13	7.14±0.10
0.858	0.187	0.10	1876±32	15.53±0.21	11.50±0.20	7.66±0.12

表3 宇宙線生成チタン含量 (Grant E) 単位 10^{-9}g/g

	46	47	49	50
	1.98±0.36	2.39±0.23	4.16±0.23	0.13±0.14

文献

M. Honda, J.R. Arnold: Handbuch der Physik, Vol. XLVI/2, 613(1967).

Masako Shima, M. Honda: Earth and Planetary Science Letters, 1, 65(1966).

鉄質イン石の年代について

東大物性研 〇鳥 正子・本田雅健

イン石の固化年代を求めることは、イン石、地球を含めた太陽系の形成を解明するために一つの定量的資料を与えるという意味で重要である。現在一応 4.5×10^9 年という値が与えられてはいるが、この値を決定的なものにするにはまだ問題が種々残されている。ここでは特に鉄質イン石について、 4.5×10^9 年という値が与えられた背景をもう一度ふりかえりながら、特に最も多くの問題をかかえている K-Ar 法について、直接決定的にこの方法のかかえている問題を解決する道に K-Ca 対に求め、K-Ca 法を適用する可能性について検討を加えた。

鉄質イン石の主として鉄-ニッケル相中の鉛の同位体比は、ウランの壊変により生成（たいていは radiogenic の鉛の汚染とほとんどどうけていまいと考えられるために、原始組成の鉛として重要視され、Patterson ('53), Starikら ('59, '60), Murthy ('64), Ostik ('66) により測定されてきた。そして、石質イン石の鉛と組合わせてイン石の固化年代を求めること、(Patterson '55 など)、ある鉄質イン石（特に Toluca）中の硫化鉄相の鉛と組合わせて鉄質イン石の固化年代を求めること、(Marshall, Hess '61 など) はもちろん、地球の年代を求める基礎的なデータとしても用いられてきた。しかし、鉄質イン石中の硫化鉄相の鉛の同位体比については、まだ問題が残されている。(Marshall, Hess '61, Marshall '62, Murthy '64 など)。

鉄質イン石の固化年代は、この外に、Re-Os 法により、Herr らにより ^{187}Re の半減期を 4.3×10^{10} 年として、 4.0×10^9 年という値が与えられているが、 ^{187}Re の半減期がまだ不確実なために、14ヶの鉄質イン石の鉄-ニッケル相とのものより抽出したレニウムとオスミウムより得た値であるにも拘らず、信頼度が低い。

最近、Wasserburg らは、鉄質イン石中から、ルビジウム、ストロンチウム比の異なる多数の珪酸塩 inclusion を分離し、Rb-Sr 法により年代を求めた。Weekeroo station に対して、 4.7×10^9 年 ('66)、Kodaikanal に対して 3.8×10^9 年 ('67) という値を与えている。 ^{87}Rb の壊変定数 $1.39 \times 10^{-11} \text{y}^{-1}$ を用いているが、これに関して不確定さが残されている。

K-Ar 法を適用して鉄質イン石の年代を求めるころみは、1958年 Stoenner と Zähringer により行われたが、鉄質イン石中に ^{40}Ar が異常に高いことが認められた。これは空気中のアルゴン (^{40}Ar 99.6%) の汚染、拡散であるとか、宇宙線の照射により核破砕反応で生成した ^{40}K に起因するなどの説明がなされてきた。その後、Fisher-派および Zähringer-派らの詳細な研究によって、上記の説明のみでは明らかに不十分であることが確実になった。すなわち、鉄質イン石中のカリウム含量は、イン石により、又1ヶのイン石の中の場所により、1ppb以下のものから数10ppmのものまで、4ヶ以上

にわたる分布をしている。このように大きなカリウム含量の変化にも拘らず、それぞれに相当する ^{40}Ar が検出され、年齢としては、やはり $(5\sim 16) \times 10^9$ 年という値が算出された。

^{40}Ar の異常に高い理由が ^{40}K の壊変にのみ起因するものであるか否かは、 ^{40}K は ^{40}Ar に壊変すると同時に、その約 89% は ^{40}Ca に壊変するから、 $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ca}$ 対をしらべることが出来れば确实になる。また ^{40}K の壊変に際して ^{40}Ar と ^{40}Ca になる分岐比の不確実性も ^{40}Ar には大きくきくが、 ^{40}Ca には最高 5% 程度しか影響をおよぼさない。しかし、それぞれの地球上における同位体比をしらべると、 ^{40}K は全カリウムの $\sim 10^{-4}$ しか存在しないのに ^{40}Ca は全カルシウムの $\sim 97\%$ をしめること、カルシウムは普遍的に存在する元素で、(例えば、cosmic abundance ではカリウムの約 10 倍) あることが ^{40}K の壊変で生成した ^{40}Ca の検出を困難にしている。これを成功させるためには、1、実験に適した試料をえらぶこと、(5×10^9 年以上の年代ならば、カリウムがカルシウムの 10 倍以上存在すれば、年代決定が可能である。) 2、微量のカルシウムを扱うのであるから、天然および実験室汚染と最少限におさえること。(1 ppm のカリウムを含む試料 1 g に対して、少なくとも 10^{-7} g Ca 以下におさえたい。) 3、微量のカルシウムの同位体比を正確に測定すること、が必要である。1 の問題については、カリウムの含量は前記の如くかなり詳しくしらべられているので、統計的にカリウムが多いと考えられている部分をつまめることは可能である。カルシウムの含量を正確に測定したデータはこれまでにほとんど知られていないが、1 ppm 以下ということは确实らしい。カリウムが多くカルシウムが少い試料を用いることが必要であるが共に放射化学分析法にたよるなければならぬ。2 の問題については、現在濃縮 ^{44}Ca を用いる希釈分析法(質量分析)により検討中である。溶液化学的方法による場合、 10^{-6} g 以下の加減を汚染と無視しうる程度に扱うことはなかなか困難である。3 については、 10^{-10} g のカルシウム ($\sim 10^{10}$ 個の ^{44}Ca) まで、表面電離法でシングルフィラメント方式により、約 $\pm 1\%$ の精度で測定できることが認められた。これは ^{42}Ca と ^{46}Ca にスパイクを加える double spike 法を用いることにより、さらに精度をあげることが期待できる。

カルシウムの場合も宇宙線生成物に対する補正が必要であるが、カリウムの少い試料に対しては宇宙線生成 ^{40}K が影響をおよぼすので、又カリウムの多い試料については原始カリウムの同位体比が地球上のカリウムの同位体比と同一か否かを再検討する意味で、あわせてカリウムの同位体比も測定しておく必要がある。

東大物性研

島正子・松田英毅・[○]本田雅健

イン石は一般に数種の化学種の混合物よりなっている。イン石中の微量成分, 放射能, 安定同位体についての研究を行うにあたり, 試料全体を対象とすることが多いが, 各成分(鉱物種)にわけて行うことができれば, 実験に適した物質とよりわけることにより研究領域を拡大することが可能となる。ここでは手はじめに標題の元素群などについて, 物質特に微量成分の分別を試み, その利用面を考察した。

化学種の分離の結果達成される微量成分の分別の度合は目的によってはかき厳格である。たとえば, ^{40}Ca (n, p) ^{40}K を利用して石質イン石中の核破砕反応生成物としての ^{40}K を求める目的のためには, 分離された Ca 鉱物(磷酸カルシウム又は硫酸カルシウム)中への K の混入又は存在は極端に少くねばならない。一方一応の分別が行われていれば, 十分目的を達する例も多い。たとえば, 既報の如く, 1ヶのイン石試料のみから, Rb-Sr 法による年代測定を行う目的のためには, Rb/Sr 比の異なる鉱物種を分離することができればよい。もっとも, この場合でも, 原始 Sr の組成をもつものを抽出するためには, Rb の汚染を少くねばならない。すでに一部行った方法をさらに広範囲に適用することと考え, 別表にあるようなデータを各種のイン石について得た。

化学種の分別法としては, 種々の鉱物学的方法が考えられるが, イン石のような組成の物質に対しては化学的な分別溶解法が有効である。しかし溶解法にありがちなリーチン効果などの影響を皆無にすることは可能かどうかには判定できないが, 実際の分別実験の結果からその限界を知ることも可能である。

表のようなデータから判断して核壊変, 核反応に因する問題点を考察すれば, 次のようなことが示唆できる。

1. Rb-Sr の分布と利用する固化年代の測定: 既報の通り固化年代を求めるためには好適といえるが, Ca 鉱物中より原始 Sr を抽出するためにはまだ Rb の存在が邪魔であるといえる。

2. U, Th-Pb の分布: U, Th についてはまだ十分程度の高いデータを得ていないが, 大略の分布状況は表の如くである。壊変生成物としての Pb および原始 Pb の分布にはかなりの差があることは確実といえるので, 将来 Pb 法による年代決定に寄与できるものと考えられる。 U, Th はなお数多の問題を提供する可能性がある。

3. ^{40}Ca などの核反応生成物としての ^{40}K ; 易溶性の Ca フラクション, 特にエンスタタイト ユンドライトと酢酸塩で処理したものは全体の K の 1% (か含まないので, 宇宙線照射の結果として有意の ^{40}K 濃縮を示すような K を抽出する可能性がある。これに類する問題は他にも種々考えられるはずである。

4. たとえば, 普通ユンドライト中には, 約 10^7 原子 $^{135}\text{Cs/g}$ 位の核破砕生成物が見

積られる。わずかに4 ppmのBa ほかから誘導される放射能であるから放射能測定で検出するわけにはゆきにくい。質量分析法によれば測定可能な量である。この際Csの大量の混入はさげなければならぬが、CsはHF部に、Baの大半はHCl可溶部に集るので測定を助けるものと考えられる。

5. イン石固体化前における高エネルギー放射線の効果はよく議論の対象となっている。現在のところは 10^{17} 核子/cm²以上はなかつたものとみられている。測定精度上の問題から、これ以上のことはわかっていないが、固化した鉱物種の分離により、さうに確実な情報を

Bruderheimコンドライトの実験例

溶媒	EDTA	Br ₂	HCl	HF
成分	磷酸カルシウム	硫化鉄 金属	正珪酸塩	斜珪酸塩 正珪酸塩
元素(含量)				
Li (1.6 ppm)	— %	1.3 %	85 %	13 %
Na (6950.)	1	—	1.2	97
K (910.)	0.6	—	0.6	99
Rb (28)	1.7	2.1	1.8	94
Cs (<0.01)	—	—	—	—
Ca (8600.)	7	8	1.	84
Sr (10.5)	2.3	3.3	1.	93
Ba (4.3)		67		33
La (0.6)		88		13
Sm (0.27)		85		15
Eu (0.090)		8		92
Gd (0.36)		87		13
Lu (0.036)		62		38
Ti (0.01)	≥60		~10	≤30
Th (0.04)	~10		~10	~80
Fe (22.0%)	4	47	35	14
P	60	30	4	1
AR		≤1		99

つかむことが可能である。たとえば、

今 $Fe \rightarrow ^{53}Mn$ なる反応により固化時に ^{53}Cr 含有化学種に ^{53}Mn がとりこまれていくとすれば、その中の壊変 ^{53}Cr を検出できれば定量的に議論が進められる。幸、正珪酸塩はHClで溶解され、全体の半量のMnが回収できる。一方CrはほとんどがHF可溶部に集まっているので正珪酸塩中のCr含量が十分低ければ、Crの質量分析によってこの問題を解くことができると思われる。

註: このほか90%以上のCr, ScなどはHF可溶部に濃縮している。Mnは例外的でHCl, HF 両部に二分されている。Euを除く他の希土はすべてEDTA部に濃縮しており、Tiと共にPの分布と平行している。HCl可溶部には1%又はそれ以下であり、これらの例からも分別溶解法による微量元素の分離は必ずしも定量的に行えるものと考えられる。しかし一般には1%以下の混入はさげられない場合が多いのではなはかともみられる。