

(東北大理) ○加藤 豊明 北爪 英一 鈴木 信男

1 緒言

ケイ酸塩試料は化学分析が最も難しいものの一つで、とくに、微量元素の存在度に関しては分析方法や実験者の差異によって、まちまちの結果が得られることが多い。ニッケルは微量親鉄元素として地球化学的に重要な元素で、従来、フレーン法、X線ケイ光法、比色法などで定量されてきた。放射化分析には $^{64}\text{Ni}(n, \gamma)^{65}\text{Ni}$ 、 $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ 、 $^{64}\text{Ni}(p, n)^{64}\text{Cu}$ 、 $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ などの核反応が利用できるが、原子炉法では一般に ^{24}Na 、 ^{56}Mn 、 ^{60}Co などの強い放射能が誘導され複雑な分離を必要とする。光量子放射化分析ではこのような難点はなく、また、残留核の核データ、感度、妨害を考慮しても $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ を利用するのが望ましく $^{57}\text{Ni}(T_{1/2} = 36 \text{ hr})$ からの1378, 1918 keVなどの γ 線を計測すれば正確な定量法となると考えられる。ニッケル含有量の多い超塩基性岩石($\text{Ni} > 0.2\%$)では1918 keVピークにより非破壊定量も可能であるが、一般に簡単な化学分離の後に、1378 keVピークを計測する方が鋭敏で正確である。本法の正確さ、汎用性を検討する目的で、USGSのケイ酸塩標準岩石8種とJG-1およびJB-1、NBSのケイ酸塩標準ガラスSRM-614およびSRM-616の計12種の試料を選び、30 MeV制動放射による光量子放射化分析を行ない、結果を他の分析法による文献値と比較した。

2 実験

標準岩石はそれぞれ約400 mgをアルミニウム箔に包装して9 mm ϕ に成型した。比較試料は100 $\mu\text{g Ni}$ を含む溶液を9 mm ϕ 口紙にしみこませ、乾燥して用い、岩石試料の両側に並べて同時に放射化した。ガラス(13 mm $\phi \times 3 \text{ mm}$)の場合にも同様に両側に比較試料(100 $\mu\text{g Ni}$, 13 mm ϕ)を配置して同時に照射した。照射は東北大理研の電子ライナックにより、30 MeV電子ビームを厚さ2 mmの白金板で制動放射 γ 線に換え、それぞれ2時間行なった。線量率は $6 \times 10^6 \text{ R/min}$ である。照射後、担体Ni 10 mgを加え、岩石は炭酸ナトリウムによる融解、ガラスではフッ化水素酸-過塩素酸処理によってそれぞれ溶解し、アンモニアアルカリ性として生じた水酸化物を口別し、口液からニッケル-ジメチルグリオキシム錯塩を沈殿させた。沈殿を硝酸に溶解して硫化銅スカベンジングを行なった後再びジメチルグリオキシム錯塩とし、口別、乾燥、秤量してから γ 線スペクトルの測定を行なった。化学収率は50~70%であった。なお、比較試料も担体と共に溶解し、ジメチルグリオキシム錯体として秤量し、 γ 線スペクトルを測定した。測定には、33 cm $^3 \text{ Ge(Li)}$ 検出器と4096チャンネル波高分析装置を用い、1378 keVピークの面積を求め、試料の両側に配置した比較試料からの平均比放射能を用いてニッケル含有量を算出した。

ニッケル量を1~100 μg にわたって変化させ、上記の照射と分離を施して、ニッケル量と ^{57}Ni 生成量との間に良い比例性が成立することを確かめた。

かとうとよあき・きたづめえいいち・すずきのぶお

3 結果および考察

12種の試料について、それぞれ2分析した結果を文献値と共に一括表示した。2分析値はそれぞれ5%以内の良好一致を示しており本法の再現性は満足できる。また、本結果と文献値と比べると多くはその範囲内において平均値に近い値が多いが、G-1, GSP-1などではやや高い値が得られている。NBS・SRM-614 ガラスではほぼ正確に1 ppmであったがSRM-616 ガラスでは0.22 ppmが得られた。これは、ニッケルドーパ濃度が0.02 ppmとされているのに対して1桁高い値である。別に、(p,n)反応を利用した放射化学分析法で0.27 ppmが報告されており⁴⁾このオファが正しいものと考えられる。

定量感度としては、本実験条件で、分離後18時間(0.5 $T_{1/2}$)計数して1378 keVのピーク面積として100カウントを与えるニッケル量をもって下限とすれば0.05 $\mu\text{g Ni}$ となる。また、30 MeV制動放射のエネルギー領域では近傍の核より ^{57}Ni を生じる妨害反応は起らず、本法は正確で妨害の少ない微量ニッケルの定量法としてケイ酸塩マトリックス以外の広範な試料にも適用できよう。

ケイ酸塩標準岩石およびガラスの中のニッケルの定量結果

試料 ppm	G-1	W-1	G-2	GSP-1	AGV-1	BCR-1
	本法 ^{*1}	8.7 ± 0.1 8.6 ± 0.1	87 ± 1 94 ± 1	6.5 ± 0.2 6.9 ± 0.1	20.6 ± 0.3 17.0 ± 0.4	26.8 ± 0.4 28.6 ± 0.5
文献値 ^{*2}	1 ~ 14 ¹⁾ (1 ~ 2)	60 ~ 82 ¹⁾ (78)	2 ~ 14 ²⁾ (6.4)	3 ~ 25 ²⁾ (10.7)	11 ~ 27 ²⁾ (17.8)	8 ~ 30 ²⁾ (15.0)

試料 ppm	PCC-1	DTS-1	JG-1	JB-1	NBS SRM-614	NBS SRM-616
	本法 ^{*1}	2360 ± 120 2510 ± 120	2360 ± 80 2640 ± 80	11.2 ± 0.5 11.8 ± 0.5	156 ± 3 176 ± 4	0.99 ± 0.04 1.00 ± 0.04
文献値 ^{*2}	1750 ~ 3400 ²⁾ (2430)	1770 ~ 3300 ²⁾ (2330)	6.1, 7.0 ³⁾	137, 148 ³⁾	1.0 ± 0.2 ⁴⁾	0.27 ± 0.05 ⁴⁾

*1 2分析結果、誤差範囲は計数に併なう統計誤差および比較に基づく。

*2 定量値の存在範囲、()内は平均値または recommended value.

1) M. Fleisher, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 65 (1969).

2) F. J. Flanagan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 81 (1969).

3) A. Ando, H. Kurasawa, T. Omori and E. Takeda, *Geochem. J.*, **5**, 151 (1971).

4) D. L. Swindle and E. A. Schweikert, *Anal. Chem.*, **45**, 2111 (1973).

(都立大理、立大原研[※]) ○寺井 稔 戸村健児[※] 太田直一

1. 第17回放射化学討論会で戸村らは、 ^{19}F (n, γ) ^{20}F 反応を利用した骨中のフッ素の放射化分析法について検討し報告した。この方法では、 ^{23}Na (n, α) ^{20}F 反応による妨害を補正する必要があった。今回は、種々の炭酸塩堆積物にこの方法を適用してみた結果について報告する。

2. 実験

使用した試料は、鹿児島県の与論島および沖永良部島の海岸段丘を形成している石灰岩（この石灰岩段丘は数万年前～数十万年前くらいの間に堆積されたと考えられる比較的新しいサンゴ礁性の堆積物からなっている。）、現在のサンゴ礁から採取した生息中のサンゴおよび有孔虫の石灰質の殻、与論島の古生層の石灰岩、糸父山塊に発達している古生層の石灰岩と同所に形成されている鐘乳洞中に二次的に生成したさまざまな形の炭酸塩の生成物、有孔虫や貝殻の化石などであり、総試料数は200個ほどである。

分析法は骨の場合と同ようにおこなった。すなわち、0.1～0.5gの試料をポリエチレンの袋に入れて密封し、これを立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉の回転試料室No. 1（熱中性子束 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）で15秒間照射し、照射後15秒から30秒までの15秒間の放射能の強さをGe (Li) 検出器とGeos製波高分析器で測定した。1627KeVを中心としたピークの計数の和を求め、同じようにして測定した標準試料についての計数の和との比からフッ素含量を求めた。なお、標準試料としては CaCO_3 粉末中に0.01～0.1%の CaF_2 を加えたものを使用した。

3. 結果

石灰岩中のフッ素の放射化分析の結果の一部を表1に示した。その他の炭酸塩堆積物の結果を表2に示した。表中のナトリウムの含有量は原子吸光法で定量したものである。妨害すると考えられていたナトリウムは、このていどの含有量ではほとんど影響がないことがわかった。

4. 考察

15秒間の計数時間にたいしてLive Timeが10秒前後とかなり少ないことが目立つが、これはおそらく試料中に存在するアルミニウムやマンガンなどのため全体としての放射能が強くなるためと考えられる。このことは赤色土の測定が同条件では不可能だったことから推察される。

石灰岩中のフッ素の放射化分析の場合には、ナトリウム、アルミニウム、マンガンなどの含有量が比較的少ないのでほとんど妨害を考えなくてもよいことがわかった。しかし、古い地質時代の石灰岩では、ナトリウムは減少するので問題ないがマンガンは濃縮される傾向が

あり、アルミニウムの混入する可能性もあるので注意する必要がある。

その他の炭酸塩難積物中のフッ素含有量をみると、

1) サンゴの石灰質殻（アラレ石型）では0.11~0.13%と石灰岩の約10倍量存在することがわかった。

2) 有孔虫の石灰質殻（方解石型）では0.025%でいどて石灰岩よりいくぶん多量に存在することがわかった。

これは、フッ素が炭酸カルシウムと共沈する場合方解石^型のものよりアラレ石型のものに入りやすいということと符号して興味深い。

3) 鍾乳洞内のいろいろな炭酸塩の生成物はほとんどフッ素の存在を認めなかった。これは再結晶作用によって生成された二次生成物（ほとんど方解石型）であるためと考えられる。

石灰岩などのようにナトリウムなど妨害物質の少ない試料にたいしては、放射化分析は非常に有効であることがわかった。

表 1 石

試料番号	重量 (g)	全計数 (bg)	LiveTime	比放射能 (c/15s/g)	含有量 (ppmF)	Na含有量 (ppm)
1	0.5045	205 (145)	10.20	175	78	200
2	0.5057	328(264)	9.86	191	86	460
3	0.5118	277(118)	10.77	432	190	—
4	0.5056	101(52)	10.94	133	60	67
5	0.5028	128(84)	10.74	122	55	460

表 2

coral	1.3±0.12(mg)	Nummulites	250(ppm)	soil	----
coral	1.1±0.46(mg)	Cave Products	0		

(立教大原研) 戸村健児

大気汚染の調査研究では、従来、環境大気中の浮遊粒子状物質に関する成分元素の分析は不なり進んでいるが、これら元素の発生源については、まだ解明されていない点が非常に多い。例えば、燃焼によって大気中に放出されることの多い化石燃料およびそれらの燃焼残渣中の元素分析については、分析法もほとんど確立されていない。本研究は環境庁の協力で多くの研究機関から分析者が参加し、燃料分析研究会を組織し、石炭、原油、重油ならびにこれら燃焼残渣中の主として無機元素を種々の方法で定量、比較することを目的とした調査研究の一環として行われたものである。この種の試みは、すでに、米国環境保護庁によっても行われ、最近その結果が報告された¹⁾。これを見ると、分析者ならびに分析法間のデータの不一致は非常に大きく、燃料の分析法自体を開発しなおさなければならぬ時に来ていることがわかる。本報告では、非破壊放射化分析法で各種化石燃料ならびに灰を分析した結果について述べる。

〔分析試料〕

液体のものはよく混合し、硬質のガラスびんに別け採り保存したものを分析に供した。常温で固化する石油類は60°Cに加熱し、よく混合したものをガラスびんに保存し、固状のものをステンレス薬さじで採り出し分析した。固体試料はポリウレタンコーティングしたボールを入れ、ボールミルで3時間混合したものを200メッシュ篩でふるい別けたものを分析試料とした。

〔分析法〕

液状試料は5mlをポリエチレン棒びんに採り、秤量後キャップをしめ照射した。照射後新しい棒びんに移して計数する。固体試料は0.3~1.0gを秤量し、ポリエチレン袋に入れ、熱シールして照射する。

標準試料は、Na, Cl, V, Zn, Se, Br, Sb, Auについてはこれら元素のμg量の水溶液を別々の濾紙片に浸み込ませ、乾燥したものをポリエチレン袋に封入したものを利用した。Sについては2ml CS₂と3ml トルエンの混合液を利用した。その他の元素については国際標準岩石W-1, G-2, AGV-1を用い、従来の文献値の平均を元素の含有量とした。

照射はTRIGRA Mark IIの回転試料棚(5×10¹⁴n/cm²/分)で行ない、Mg, Al, S, Ca, Ti, Vの定量は1~3分間照射、2~6分放置し、clock timeで5分間計数した。また、Na, Cl, Mnは約2時間後までに5分~1,000秒間計数を行なった。

測定器は、有効体積約50mlのGe(Li)検出器(分解能: 2.1KeV, 計数効率: 3×3in. NaI(TL)の10%)と4KPHA(50MHz ADC)を用いた。ピークの両端から5チャンネル幅の平均からバックグラウンドのカウント数を計算し、ピークの全カウント数より差し引き正味のカウント数を計算し、live timeで割り計数率を求め、標準試

とむらけんじ

料との比較により定量を行った。なお、上記以外の長寿命核種を用いる元素の定量には、約20時間の断続照射を行ない、1週間後に3,000~5,000桁間計数を行なった。

定量に用いた核種ならびにエネルギー(カッコ内: KeV)は ^{24}Na (1368.7), ^{27}Mg (1014.1), ^{28}Al (1778.9), ^{37}S (3102.4), ^{38}Cl (1642.0), ^{49}Ca (3083.0), ^{46}Sc (889.3), ^{51}Ti (320.1), ^{52}V (1434.4), ^{51}Cr (320.1), ^{56}Mn (846.8), ^{59}Fe (1099.3), ^{60}Co (1193.2), ^{65}Zn (115.5), ^{75}Se (136.0), ^{82}Br (176.5), ^{124}Sb (564.0), ^{198}Au (411.8)である。

[結果]

燃料分析に先立ち、非破壊放射化分析法の信頼性をチェックするため、慶大工学部の橋本芳一氏が調成された大気共通試料AS-1を繰返し分析した。表1には他の分析者の結果も併せて記載した。表1の結果から著者らのMg, Br, Auの分析値については検討の余地があるが、他の元素についてはほぼ信頼のおける結果が得られることが期待される。

表1 非破壊放射化分析によるAS-1の分析結果(ppm)

元素名 分析機関	Na	Mg	Al	Cl	Sc	V	Br	Au
	12100±6500	16700±4200	50900±300	32200±2900	12.0±0.2	220±4	1100±6	0.37±0.01
立大原研	15300±1770	13100±720	55300±300	32100±3300	12.6±0.1	237±6	1790±11	0.56±0.03
	13300±1960	17500±1100	61300±400	36800±3900	12.7±0.2	259±8	1192±9	0.40±0.01
	14100±1340	16100±6800	59300±300	34100±3300	10.6±0.2	249±5	1030±10	0.32±0.02
大教研	84900 ~15900	4000 ~1800	51400 ~59900	31200 ~35600	8.2 ~9.1	270 ~310	340 ~350	
原 研	12400(±5%)		38000(±10%)		11.6(±6%)	200(±15%)	350(±3%)	0.09(±0.01)

表2 化石燃料ならびに燃焼残渣の分析結果(ppm)

試料名 元素名	カ7ジ原油	A重油	重油ス(L)	石炭(混合燃料)	カ7ジ原油	A重油	重油ス(L)	石炭
Na	<4.2	0.43±0.34	9600±260	1690±270	Cl 0.18±0.03	0.047±0.015	5.05±0.49	12.1±0.8
Mg	<2.3	<2.8	1560±1320	2010±1330	Mn 0.16±0.01	0.077±0.006	33.5±0.7	676±0.9
Al	2.0±0.2	2.8±0.2	324±6	18100±90	Fe 1.09±1.2	2.4±0.8	3130±170	4560±80
S	23100±4500	9250±1970	14000±10000	<14000	Co 0.10±0.004	0.021±0.003	325±1	4.63±0.10
Cl	11.2±3.2	1.7±0.5	390±67	<270	Zn 0.80±0.10	0.22±0.07	163±14	435±34
Ca	<5	<2	2110±570	8880±2290	Se 5.87±0.42	0.64±0.05	4.7±0.4	5.5±0.5
Sc	0.00072±0.00011	0.00055 ±0.00018	0.0609 ±0.0032	4.6±0.07	Br 1.13±0.07	0.13±0.06	43.7±8.0	1.69±3.2
Ti	10±10	0.9±0.3	<60	1060±400	Sb 0.045±0.001	0.031±0.001	0.30±0.07	0.27±0.03
V	45.8±0.7	0.12±0.01	413±86	60.3±12.6	Au 0.021±0.002	0.010±0.002	0.32±0.01	0.0014 ±0.0006

表2は化石燃料ならびに燃焼残渣についての結果の一部である。他の分析法の結果と比較すると放射化分析間の変動は他の分析法と放射化法の間のへだたりよりも小さかった。燃料自体の分析値よりも残渣の分析値の方が分析者間の変動は小さかった。

1) D. J. von Lehmden et al. Anal. Chem. 46, 239 (1974)

(東大理) 〇蒲生俊敬 菅野 等 浜口 博

〔緒言〕

海水の放射化分析法による水銀の定量においては、①海水中の水銀含量が極微量であること($< 1 \text{ ppb}$)、②ナトリウム・臭素などの生成放射能の人体に対する危険性、などの問題がある。このため、海水中の水銀を中性子放射化法により分析した例はいくつかあるが、いずれも海水に何らかの前処理(共沈・抽出・イオン交換など)を加え、海水の主成分より水銀を分離・濃縮したのちに放射化を行なっている。しかしこのような方法では、分離・濃縮の過程での試薬および容器などからの汚染の危険が付きまとい、かつ目的とする水銀が完全に分離されるという保障がない。これは他の水銀分析法としてのジチゾン光度法や原子吸光法についても言えることで、このために分析値の正確さに関しては、常にあるあいまいさが残る。

放射化分析法の利点を生かすためには、まず海水そのものに中性子照射を加え、存在する水銀の絶対量を放射性同位体として固定し、しかるのちおもむろに分離操作にかかるといえる。われわれの分析法の主眼もここにある。すなわち、 ^{203}Hg に比較して ^{197}Hg の方が高感度で測定できること、および ^{197}Hg の低エネルギー線測定に伴う困難も Ge(Li) 検出器の使用で解決できることに注目し、海水の前処理なしで水銀の定量を行なう方法を確立した。

〔中性子照射〕

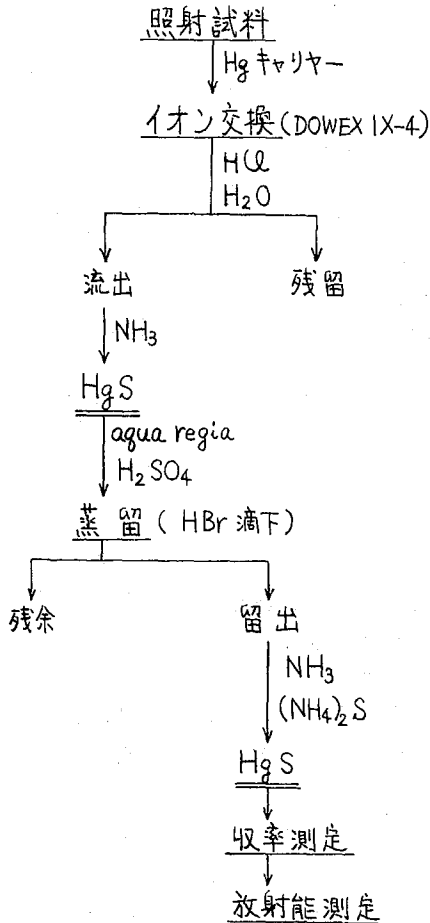
硫酸により pH 約 0.6 に調整された海水約 1 ml を石英アンフルに測りとり、真空デシケーター内に静置し、真空ポンプで減圧して 2~3 日かけて乾固させる。直ちにアンフルの口を封じ、原子炉(東海原研 JRR-3 ……熱中性子束 $3 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ にて 23 時間連続照射、立教原研 TRI GA-II ……熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ にて 12~28 時間断続照射)へ送る。比較標準試料(約 0.05 ml でこれは液体のままアンフルに封入)も同一条件で照射する。アンフルおよび使用する駒込ピペット等は、王水(超特級試薬)かつ再蒸留水による十分な洗浄後、バーナーによって熱処理を加え、完全に水銀の汚染を除去してある。

〔水銀の化学分離〕

4~5 日の冷却期間ののち、水銀の分離(図 1 参照)を開始する。アンフル開封と同時に水銀のキャリアを加え、試料を約 0.5 N 塩酸溶液とする。これを陰イオン交換樹脂(DOWEX 1X-4、50~100 メッシュ)カラムに通す。水銀は樹脂に保持されるが、主たる妨害放射能核種の ^{24}Na 、 ^{82}Br 等は流出除去される。樹脂を 0.5 N、0.1 N 塩酸水溶液かつ蒸留水にて順次洗浄したのち、0.1 M チオ尿素(0.01 N 塩酸溶液)をカラムに通すと水銀が溶離する。流出液にアンモニア水を加え、 HgS の沈殿を作りこれを濾別する。

がもうとしたか・かんのひとし・はまぐちひろし

〈図1〉水銀の化学分離



〈表1〉水銀の定量結果

試料	定量値 (ppb)
A	0.72 ± 0.07
B	0.51 ± 0.08 0.63 ± 0.10
C	検出不能

(試料は、相模中研の菅原健先生を通して手に入れたものである。)

HgSを王水に溶解し、硫酸を加え、臭化水素水を滴下しつつバーナーで加熱して水銀の蒸留を行なう。留出液はアンモニア水にて中和、硫化アンモニウム溶液(無色)を加えて、再びHgSとして沈別する。この時点で、放射化学的に純粋な水銀が得られる。キャリアーの回収率(約80%)測定後、放射能測定を行なう。

比較標準試料については、アンフルを閉封してキャリアーを加えた後、直ちにHgSとして沈別し、収率測定後、同じく放射能測定にかける。

〔放射能測定〕

Ge(Li)検出器(active volume 54.5cc)および4096チャンネル波高分析器を用い、¹⁹⁷Hgによるγ線スペクトル(エネルギー69, 78 keV)を測定する。試料と比較標準との検出器に対するジオメトリーは同一にする。

²⁰³Hgのγ線(279 keV)を使うこともできるが、感度よく分析値を得るという目的には¹⁹⁷Hgの方が適している。ただし、Ge(Li)検出器の遮蔽体である鉛によるX線が、75および86 keV付近に強いピークを示すので、¹⁹⁷Hgによるピークとこれらとを分けることに難点がある。検出器の内側を銅板で囲うことにより、ある程度は改善しつつある。

〔結果と考察〕

現在のところいくつかの海水試料を分析した結果では、検出不能～0.7 ppb位の水銀値を得ており(〈表1〉参照)、検出限界はほぼ0.1 ppbである。今後はさらにデータの集積をはかり、かつ感度向上へ努力を振りむきたい。後者のための一つの対策として、ローバックGe(Li)検出器の使用ということがあり、この場合にははかばか検出限界を低められると考える。

汚染をうけている水試料、あるいは液体に限らず広く環境物質の水銀定量にも本法は応用可能であり、十分な正確さと感度とを与えるものである。

1 緒言

キレート樹脂(市販のChelex 100樹脂)は、重金属元素や希土類元素などを、ハロゲン元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属などより選択的に吸着するため、特に水試料中の微量重金属元素の中性子放射化分析、原子吸光分析、その他の定量法のための前分離剤としてよく利用されている。演者らは、キレート樹脂を水試料(河川水、地下水、温泉水など)中の微量金属元素の中性子放射化分析用の前分離濃縮剤として用いるだけでなく、そのまま中性子照射用の支持剤として用い、さらにこの樹脂の性質を利用して、炭酸ナトリウム水溶液で希土類元素を、硝酸で他の重金属元素をそれぞれ溶離し、族分離したのち、Ge(Li)半導体検出器を用いるγ線スペクトロメトリーによって、多元素を同時定量する方法について検討した。

2 分析方法

2-1 照射前の処理

キレート樹脂(市販のChelex 100樹脂・ナトリウム型)1~2gを用いて、イオン交換カラムを作成し、2N硝酸、2Nアンモニア水でくり返し洗浄して精製し、最後に、0.1Nアンモニア水でアンモニウム型に変換して水試料処理用カラムとする。水試料(0.5~1ℓ)は、採水後直ちに0.45μmメンブランフィルターを通して濾過し、pHがほぼ中性であることを確かめて、3ml/min以下の流速で先に準備したカラムを通し、微量金属元素を吸着させる。その後、カラムは0.1N酢酸アンモニウム水溶液で洗浄し、樹脂中のナトリウムを除去する。樹脂はイオン交換水を用いてポリエチレン袋中に移し、80°Cで、10~15時間乾燥させた後、封入して照射用カプセル中におさめる。なお、同時にフランク用樹脂試料、定量用標準試料も作成し同じカプセル中におさめる。

2-2 中性子照射

中性子照射は、日本原子力研究所、東海研究所内、JRR-3原子炉で、熱中性子束、 $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ 、1時間気送管照射を行なった。

2-3 照射後の処理

照射した樹脂は、 ^{38}Cl の崩壊を待って、2時間ほど冷却したのち、開封し、1g程度の未照射樹脂をつめたカラムの上に、イオン交換水を用いて流しこみ、カラムを作成する。このカラムに0.1N硝酸カリウム溶液80mlを通し、 ^{24}Na 、 ^{82}Br などを除去する。その後カラムを保温しながら、熱した1M炭酸ナトリウム水溶液100mlを流し、希土類元素を溶離させる。さらに、カラムをイオン交換水で洗浄したのち、2N硝酸を通して、マンガン、銅、亜鉛などの重金属元素を溶離する。

このようにして分取した各溶離液は、それぞれ、26ccまたは41cc Ge(Li)半導体検出器を1024チャンネルまたは4096チャンネル波高分析器と接続して、γ線スペクトル

ひろせあきお・こぼりけん・いしだいでう

を測定し、標準試料のそれと比較して希土類元素及びその他の重金属元素の同時定量を行った。

3 結果及び考察

3-1 分別溶離法

Chelex 100樹脂 1g に希土類元素(ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、イッテルビウム)を吸着させ、1M炭酸ナトリウム水溶液 100ml で溶離した際の回収率をトレーサー実験で求めたところ、いずれも99%以上であった。この結果にもとづいて、サマリウムを吸着させたChelex 100樹脂を中性子照射したのち、1M炭酸ナトリウム溶液で溶離する実験を行なったところ、回収率は大きく低下することが認められた。このため、炭酸ナトリウム溶液を熱し、保温しつつ溶離する方法を検討した結果、98%以上の回収率を得た。なお、この過程では、マンガン、銅、亜鉛などは全く溶離せず、この方法は、これらの重金属元素と希土類元素とを簡便に族分離する方法としてきわめて有効な方法であることが確かめられた。

3-2 水試料中の重金属元素及び希土類元素の同時定量

以上のような方法を用いて、河川水、地下水、温泉水、海水などの中の重金属元素及び希土類元素の分析を試みた。その結果の一部をTable I に示す。

一般に、希土類元素を定量する際には、100keV程度の低エネルギーを持つγ線ピークを用いて定量するが、その際、マンガン、銅、亜鉛などが共存すると、これらの元素からの高エネルギーのγ線の妨害が非常に大きくなる。本法では、希土類元素とこれら重金属元素が簡単な溶離操作によって完全に分離でき、それぞれγ線スペクトロメトリーによりより正確な定量ができるという大きな特徴がある。

Table I 河川水の中の重金属元素及び希土類元素の分析結果

Sample No.	Mn ($\mu\text{g/l}$)	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Zn ($\mu\text{g/l}$)	La (ng/l)	Sm (ng/l)	Eu (ng/l)	Dy (ng/l)
*							
1-1	10.1	0.13	3.3	7.4	9.9	0.45	3.9
1-2	10.1	0.18	3.9	9.3	11.6	0.54	4.0
1-3	9.0	0.18	3.7	8.3	7.5	0.55	3.6
1-4	9.2	0.18	5.9	10.8	9.5	0.39	5.3
**							
2-1	1.3	0.38	4.8	21	3.9	0.54	2.2
2-2	1.3	0.32	4.6	19	4.1	0.48	2.1

*, ** Sample No.1は矢作川で採水, No.2は樫野川で採水.

参考文献: 広瀬、小堀、石井, 日化 1974 900

広瀬、小堀、石井, 才34回分析化学討論会講演要旨集 51 (1973)

抽出・分離法を用いる組織的放射化分析

(APDC および DDC 試薬の適用)

(甲南大理) 日下 譲[○]辻 治雄, 佐川直史, 藁科宗博, 古谷史郎,

玉利祐三(大阪府公衛研) 大森佐与子, (神戸市環保研) 今井佐金吾

緒言: 前報¹⁾において、APDC (Ammonium Pyrrolidine dithiocarbamate) をキレート試薬とする CHCl_3 抽出法を諸種の環境試料(生体試料および大気浮遊粒子状物質)の放射化分析における属分離に適用して、有効であることを報告した。すなわち、本法により、生体必須元素および環境汚染元素として重要な一群の遷移元素が、他の妨害強放射能(^{24}Na , ^{42}K , ^{39}Cl , ^{82}Br および ^{32}P) より分離されて精度よく分析できる。特に Mn が、他の遷移元素群と異なっており、pH 4 以上の塩基性側で抽出されることは、植物試料などのように、 ^{56}Mn の生成放射能強度の大きい試料の放射化分析に有利なことである。今回は、APDC 試薬による遷移元素抽出・分離における pH と抽出率の関係をさらに詳細に検討し、同種のキレート生成反応基をもつ DDC (Diethyl-dithiocarbamate) と比較し、これらの方を、NBS 標準試料 (Orchard Leaves, Bovine Liver) および大気浮遊粒子状物質の放射化分析に適用した。

実験: 1) 諸種金属イオンの抽出挙動— Cr^{3+} , Cr^{5+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} および Sb^{5+} の各イオンについて、APDC- CHCl_3 および DDC- CHCl_3 の各抽出系における pH-抽出率の関係をトレーサー法 (Cu については原子吸光分析により回収率を測定した) により測定した。すなわち、各イオンごとに pH 0~9 の範囲内の諸種の pH で抽出操作を行なって、抽出曲線を作成し、キレート試薬相互の有効性を比較した。

2) 放射化分析—分析試料、中性子照射時間、放射化学分離操作および測定器など全て前報と同じ。

結果: APDC- CHCl_3 および DDC- CHCl_3 各抽出系における諸種金属イオンの抽出曲線を図.1 および 2 に示す。APDC 法では、 Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} および Cu^{2+} が pH 2 以上でほぼ定量的に抽出される。Mn²⁺ のみは pH 5 以上で定量的に抽出され、pH 2~3 での抽出は少量に止まる。Sb および Cr は、その酸化状態により抽出挙動を異にするので、放射化分析における試料の湿式灰化時にこれらの元素が如何なる酸化状態にあるかの検討が必要となる。一方 DDC 法は APDC 法に比して、Mn がより低い pH 域で抽出できる。したがって Mn を他の遷移元素より選択的に分離することが困難となる。このようにして放射化分析の際、強力な放射能を有する Mn を他の遷移元素群より迅速に分離するには、APDC 法が有効であることが明確になった。

諸種環境試料の放射化分析において、1 時間照射試料に APDC- CHCl_3 抽出・分離法を適用し、γ線スペクトロメトリーして、各属に検出された核種およびその分配を表.1 に示す。また、5 時間照射試料を約 1 週間冷却した後、本法により属分離した結果、表.1 に示した長寿命核種に加えて、pH 3 抽出分に $^{58}\text{Ni} \rightarrow ^{58}\text{Co}$ および ^{110m}Ag が、pH 7 抽出分には ^{54}Mn が、また水層には $^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$, ^{86}Rb , ^{131}Ba および ^{134}Cs が検出できた。本法の適用により、1 時間照射法では、表.1 に示した 22 元素のうち、Na, K, Cd を除く 19 元素が定

くさかゆずる、つじはるお、さがただし、わらしなむねひろ、ふるやしろう、たまりゆうごう、おおもりさよこ、いまいさきんご

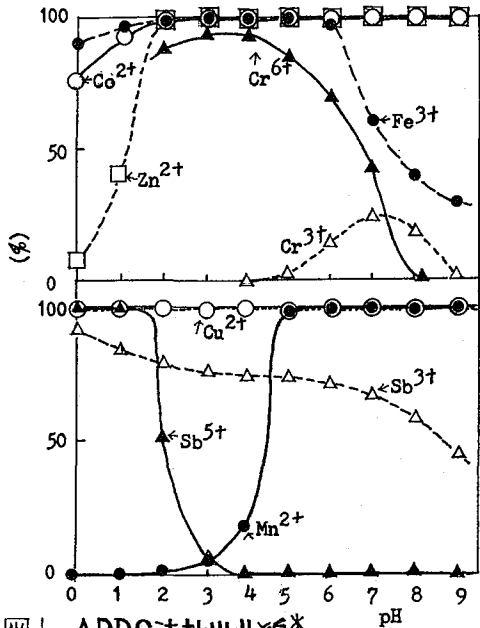


図1 APDC法抽出曲線*

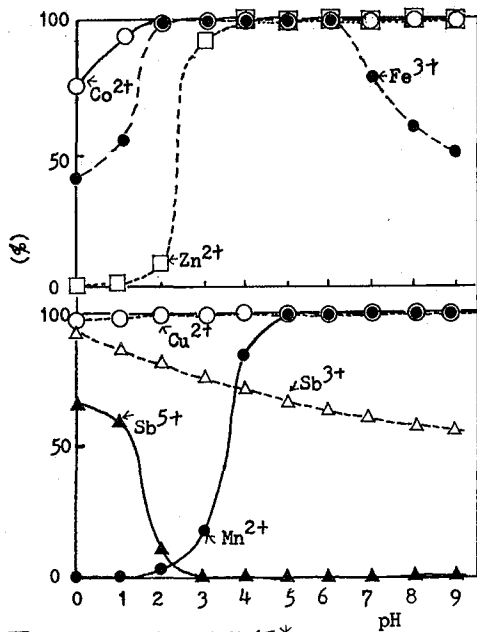


図2 DDC法抽出曲線*

* 金属付量: 50 μg, 溶液量: 50 ml
 1回目抽出: 1%キレート試薬 5 ml, CHCl₃ 10 ml
 2回目抽出: 1%キレート試薬 1 ml, CHCl₃ 10 ml

量でき、5時間照射法では長寿命核種を用いて13元素を定量することができた。これらの結果を合せて報告する。

表1 APDC抽出層分離法における検出核種とその分配(%) (1時間照射法)

核種	留出分	pH 3 抽出分	pH 7 抽出分	水層
³⁸ Cl	~100 *			
⁸² Br	~100 *			
⁵⁹ Fe		100 **		
⁶⁰ Co		100 **		
⁶⁴ Cu		100 *		
⁶⁵ Zn		100 **		
^{69m} Zn		100 *		
⁷² Ga		100 *		
⁷⁶ As		< 5 *		> 95 **
⁹⁹ Mo- ^{99m} Tc		100 **		
¹¹⁵ Cd		100 ***		
¹¹⁵ Cd- ^{115m} In		100 **		
^{116m} In		100 *		
¹²² Sb		< 68 *		> 32 ***
¹²⁴ Sb		**		
¹⁸⁷ W		100 *		
¹⁹⁸ Au		100 **		
⁵⁶ Mn	< 0.5	< 1	> 97 *	
²⁴ Na				100 *
⁴² K				100 *
⁴⁶ Sc				100 ***
⁵¹ Cr				100 ***
^{87m} Sr				100 *
¹⁴⁰ La				100 *
^{152m} Bu				100 **

* : 分離直後に検出

** : 分離後1~3日経過して検出

*** : 分離後10日以上経過して検出

文献: 1) 日下 譲他、第17回放射化学討論会要旨集 p 78 (1973年東京)

(甲南大・理)日下 謙 辻 治雄 佐川直史 古谷史郎 王利祐三
(大阪府公衛研)三浦武夫 大森佐与子

緒言: As, Cd, Hg, Pbなどのような生体にとって有害な諸元素は、生体組織のうち毛髪、つめ、骨などの硬組織に濃縮固定される傾向がある。したがって、これら硬組織中の微量諸元素を分析することは、環境科学および裁判化学などの諸分野で最近とみに重要視されてきた。半導体検出器を用いる非破壊多元素放射化分析法はこれらの分野で最も有用な方法であり、この種の研究は世界的にもかなり発展してきた。

本研究は、Mnなどの環境汚染による生体影響を明らかにすることを目的とし、その基礎研究として、比較的汚染の少ない地区住民の毛髪約60検体を分析試料とし、非破壊多元素放射化分析を試みた。短時間照射および長時間照射により約20種の元素が定量でき、これら元素の正常人毛髪試料における分布および元素間の相関性を相関係数により検討した。

実験方法: 毛髪試料は非汚染地区の主として農業従事者およびその家族ら(年齢中10~60才)の毛髪(頭頂部、側頭部、後頭部など2, 3ヶ所の毛髪を毛根近くより抜髪し、合せて同一人試料とした。)を用いた。これらの毛髪を0.01%非イオン界面活性剤-純水-アセトン-エタノールの順で洗浄後、風乾させた。短時間照射においては、毛髪試料の0.05~0.2gを精秤しポリエチレン袋に入れ、立教大学原子力研究所TRIGA II型炉F・24(熱中性子束: 1.7×10^{12} n/cm²/sec)で1試料づつ3分間照射を行ない、2分間冷却後、4096 ch波高分析器付属50 cc Ge(Li)検出器で計測した。長時間照射においては、短時間照射で使用した毛髪を低温灰化装置(I.P.C. 1101B型, RF Power 200 w, O₂ flow 100 ml/min, 0.3 mm Hg)にて石英管中で24時間灰化し、灰化試料をポリエチレン袋に移し、全試料同時に1日5時間、3日間断続照射を行なった。適当な冷却時間(1日~20日)後、4096 ch波高分析器付属40 cc Ge(Li)検出器で計測した。

結果: 短時間照射法によって検出できた核種は、¹²⁹I(442.7 KeV), ⁸⁰Br(665.7), ²⁷Mg(844.0), ⁵⁶Mn(846.9), ⁶⁶Cu(1039.0), ²⁴Na(1368.4), ⁵²V(1434.4), ³⁸Cl(1642.0), ²⁸Al(1778.9), ⁴⁹Ca(3083), ³⁷S(3102.4)である。長時間照射法では、⁵¹Cr(320.0), ¹⁹⁸Au(411.8), ^{69m}Zn(438.7), ¹⁴⁰La(486.8), ⁷⁶As(559.2), ¹²²Sb(564.0), ^{110m}Ag(657.8), ¹³⁴Cs(795.8), ⁴⁶Sc(889.4), ⁵⁹Fe(1098.6), ⁶⁵Zn(1154), ⁶⁰Co(1173.1, 1332.4), ⁴²K(1524.7), ¹²⁴Sb(1690.7)などである。

現在までにえられた分析結果を表1に示す。さらに、濃度分布ヒストグラムの典型例としてCu, Mn, S, Brを図1に示す。

元素含有量に影響する諸因子として、現在までに明らかにされたものを下記に示す。

パーマメントウェーブ: Br, Mg, Caは増加し、Clは減少する。

性別: Al, Clは男性に多い。

くさかゆづる・つじはるお・さがわただし・ふるやしろう・たまりゆうぞう・みうらたけお・おおもりさよこ

年令: Na, V, Clは若年(20才以下)に多い。

表1 分析値(ppm単位)

元素	検体数	極小値	極大値	中央値	平均値
I	60	0.054	8.13	0.415	0.635
Br	59	1.52	425	17.7	39.0
Mg	61	11.4	310	55.1	81.5
Mn	61	0.102	32.4	1.21	2.15
Cu	61	1.8	68.5	10.2	11.4
Na	59	7.36	481	32.1	65.7
V	45	0.0037	0.0928	0.0242	0.0297
Cl	61	16.5	3100	1080	1230
Al	61	0.19	44.1	7.88	8.78
Ca	61	116	3360	476	770
S	61	11700	54800	43900	42300

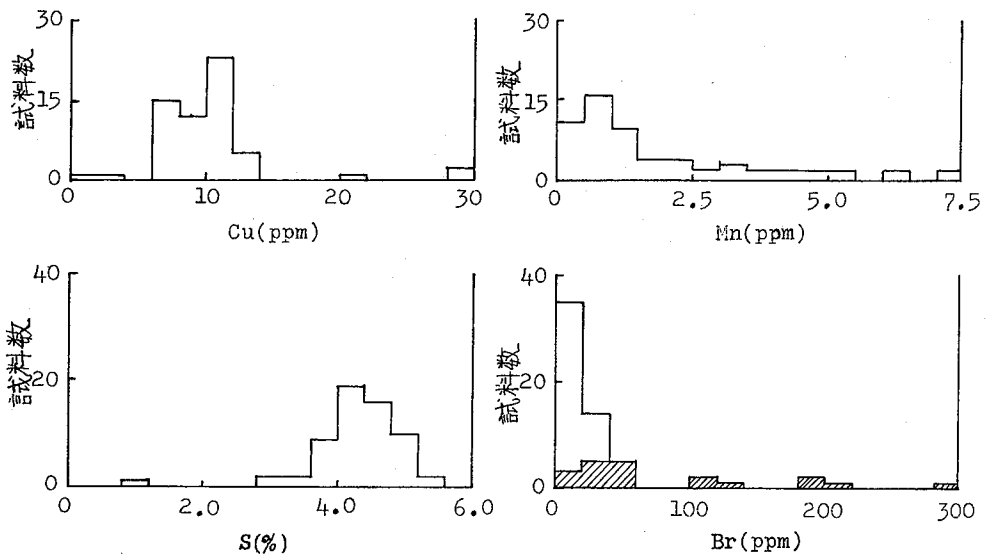
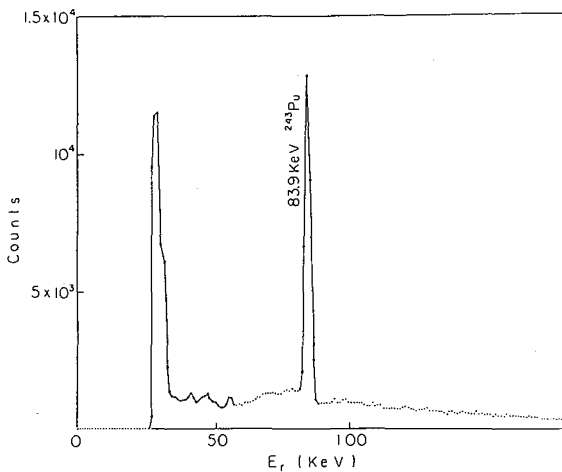


図-1 濃度分布ヒストグラム
 ※斜線部はパーマントウエーブ

京大原研 西朋太, 藤原一郎, 今西信嗣, 森山裕丈

1, プルトニウムの同位元素組成は一般には質量分析によつて定められる。しかし軽照射によつて製造されたプルトニウム中には ^{242}Pu の含有量は非常に僅かであり、質量分析による定量もそう容易ではない。またプルトニウムの質量分析を行えるような設備は現在のところ限られた場所で少数存在するのみで測定に恵まれる現状にある。一方プルトニウムは ^{241}Pu 以外は α 放射体で α 線スペクトルを測定して、同位元素の存在量をきめることもできるが、 ^{242}Pu の場合は ^{239}Pu , ^{240}Pu のような主成分よりも α 線のエネルギーが低いので、存在量が桁違いに小さい場合は妨害を受けて測定が困難となる。ところが ^{242}Pu に熱中性子を照射すれば $^{242}\text{Pu}(n, \gamma)^{243}\text{Pu}$ 反応で ^{243}Pu が生じこれは 4.89 hr の半減期の β 放射体で、原子炉の中性子を利用する放射代法によれば極めて微量の ^{242}Pu も容易に検出定量できるものと考えられる。そこでその定量を試みた結果について報告する。

2. 試料としては天然ウランを J-MTR で照射し、化学分離して製造したプルトニウムを用いた。照射試料は塩化プルトニウムをアルミ箔上に乾燥させたものを用いた。照射は KUR の気送管で 1 時間の照射を行った。中性子束のモニターとして金属亜鉛 (天然同位元素組成) の小片と、微量の天然ウランを同時に照射した。照射後試料は塩酸に溶解し、 Ce^{3+} と Ba^{2+} の担体に加え、ヒドロキシアミン塩酸塩を加えて Pu を IV 価に還元し、弗化セリウムに共沈させ、硝酸塩酸に溶解し、アノン交換樹脂に濃塩酸溶液から吸着させ、(1.5M HCl - 10M HCl) で Pu を III 価として溶出させた。この精製を再度くり返した後、Pu は $\text{Ce}(\text{OH})_3$ に共沈させて回収し、測定試料とした。測定は 38 cc Ge(Li) 検出器と 4K PHA を用いて ^{242}Pu の 83.9 keV の γ 線を測定した。その γ 線のスペクトルを Fig. 1 に示す。Pu の測定試料には核分裂生成物による汚染はほとんど見られなかったが、化学分離を 1 回だけ止めると ^{95}Nb の汚染が認められ、これは弗化物沈殿の過程で除去されている。また Ba 担体は通常の化学分離法で回収して、 ^{140}Ba を測定し最初の Pu の量を ^{239}Pu の核分裂数からもとめた。測定試料の化学収率は、測定後再び原子炉で照射して、 ^{140}Ba を測定してもとめた。それらの結果を Table 1 に示す。



にしとまた、ふじわらいちろう、いまにしのぶ、もりやまひろたけ

表1 ^{242}Pu 放射化分析の結果

実験	試料のPu量(μg)	化学収率	試料中の ^{242}Pu 量(μg)	$^{242}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$
1	10.69	0.448	3.53×10^{-3}	7.37×10^{-4}
2	15.03	0.475	5.29×10^{-3}	7.41×10^{-4}
				平均 $7.39 \pm 0.02 \times 10^{-4}$

3. ^{242}Pu の含有量既知の標準試料を持たないので、モニターによって中性子束を測定し、生成断面積を用いて、生成放射エネルギーから ^{242}Pu の存在量をきとめる方法をとった。中性子束のモニターとしては熱中性子放射化断面積と共鳴積分値のよく知られているものから、共鳴積分値の小さなものとして ^{64}Zn を、共鳴積分値の大きいものとして ^{238}U を採用した。天然同位元素組成のZnの金属箔約20mgと、天然ウランの酸化物約1gを薄膜状にしたものを中性子束モニターとして用いた。使用した核データと得られた中性子束を表2に示す。

表2 使用した核データ及び中性子束

核種	σ_{th} (b)	I_c (b)
^{64}Zn	0.82	1.43
^{238}U	2.72	278
^{239}Pu (核分裂)	800	2270
^{242}Pu	20	1150

熱中性子束 $\phi_{th} = 1.44 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$
 共鳴中性子束 $\phi_{epi} = 4.36 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$

^{239}Pu 以外は中性子捕獲断面積。
 ^{239}Pu の核分裂で質量140の連鎖の収率を5.6%とした。

^{242}Pu は熱中性子の捕獲断面積が $\sigma_{th} = 20\text{b}$ であるのに対し共鳴積分 $I_c = 1150\text{b}$ で共鳴中性子の影響の方が大きくなって、測定した条件では34.8bに相当する。従って共鳴中性子束の値の正確さが結果をかなり左右することになる。放射化の実効断面積は54.8bでかなり大きくなり、 ^{242}Pu の 10^{-9}g の検出定量が容易で、さらに 10^{-11}g 程度までの検出が同じ方法で可能なものと考えられる。しかし ^{242}Pu の σ_{th} や I_c の絶対値にはかなりの誤差があつて、あまり信頼が持てないと考えられるので、それらから来る誤差として10%程度の誤差を考えた方が良いかも知れない。もちろん ^{242}Pu の標準試料を使用すればこのような問題は全く無くなって、上記の程度の量の検出定量が正確に行える。

高温ガス炉用耐熱合金の開発に伴い、ニッケル基合金中のコバルトの定量が必要となった。ニッケル基合金中のコバルトはふつう吸光光度法 (JIS G 1281-1973, 定量下限 0.1% Co) で定量されている。コバルトの $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 反応による中性子放射化分析は広く微量コバルトの定量に利用されているが、ニッケルが多量存在すると $^{60}\text{Ni}(n, p)^{60}\text{Co}$ 反応で ^{60}Co を生じ、コバルトの定量を妨害する。そのためにニッケルおよびニッケル基合金中のコバルトの中性子放射化分析の例は少ない。このニッケルの妨害を考慮して、原子炉中性子放射化を用いたニッケル基合金中のコバルトの定量を試みた。定量は非破壊法とコバルトをジエチルジケオカルバミン酸塩 (DDTC) 抽出分離したあと放射能を測定する破壊法とで行なり、両方法の結果はよい一致を示した。

分析方法

中性子照射は JRR-2, 3 の気送管 (熱中性子束 $1 \sim 7 \times 10^{13}$, 速中性子 $\sim 1 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{sec}$) で 20 分あるいは 60 分間行った。γ線スペクトルは非破壊法では Ge(Li) 検出器 (48 cm³) と 4096 チャンネル表高分析器を、破壊法では NaI(Tl) 検出器 (3" x 3") と 400 チャンネル表高分析器で測定した。

非破壊法: 試料 (50 ~ 500 mg) と Al-0.1% Co 線を用いた 4 個の標準コバルト (Co 1 ~ 100 μg) を同一カプセル内で照射し、約 5 日間放置後、γ線スペクトルを測定する。

破壊法: ポリエチレン管に封入した試料 (10 ~ 20 mg) と 4 個の標準コバルト溶液 (Co 0.1 ~ 10 μg / 0.1 ml) を同一カプセルで照射し、約 10 日間放置する。試料を塩酸、硝酸、水の混合物で溶解し、クエン酸アンモニウム溶液を加え、アンモニウム pH を 5 ~ 6 に調節する。NaDDTC 溶液を加え、水と量を約 100 ml とし、ベンゼン 10.0 ml と振り混ぜ、コバルトの DDTC 錯体を抽出する。有機相をリアン化カリウム溶液と塩化水銀 (II) 溶液とで洗浄したあと、γ線スペクトルを測定する。水に 10 ml に希釈した標準コバルト溶液から検量線を作る。1.05 ~ 1.25 MeV のピーク面積からコバルトを定量する。

検討および結果

$^{60}\text{Ni}(n, p)^{60}\text{Co}$ 反応の影響

ニッケルはこの反応のほか比較的大きな断面積で $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ 反応で ^{58}Co を生ずる。この ^{58}Co と ^{60}Co の生成放射能比を測定し、ニッケル中のコバルト濃度に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。Fig. 1 の 0.8 ppm Co の測定値と直線との差の最大値を $^{60}\text{Ni}(n, p)^{60}\text{Co}$ 反応によるものと仮定すると、それは 10 ppm Co からの ^{60}Co の 8% に相当する。ニッケル中の 10 ppm 以上のコバルトの定量ではこの反応による差は 10% 以下と考えられる。

たむらのり

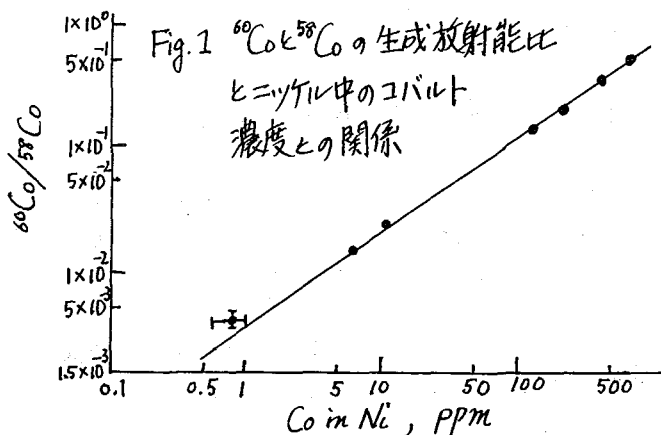


Table I 合成試料溶液中のコバルトの定量

Co, ppm	Ni, g	Co定量値, ppm
0	0.89 (金属)	0.96 ^b
5.0	0.20	6.1, 5.6
10.0	0.050	11.0, 11.0
100	0.010	97.6, 102

^a 7N HNO₃ 0.1~0.5 ml に溶解したもの
^b イオン交換分離・DDTC抽出光度法: 0.8 ppm

分離法の検討

Co DDTC錯体は pH 5~10 でベンゼンに抽出される。Ni, Fe, Cu なども抽出されるが KCN 溶液、塩化水銀(II) 溶液で逆抽出される。ニッケル基合金 10~20 mg を添加し、⁶⁰Co トレーサで調べた回収率は 97.5 ± 1.8% であった。0.2 mmol の F⁻, PO₄³⁻, 20 mmol の Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ は妨害しない。Ce³⁺, Hf⁴⁺, Nb⁵⁺, Sb³⁺, Sc³⁺, Ta⁵⁺, Zr⁴⁺, Zr⁴⁺ は 0.01% 以下、Fe³⁺ は 0.05%, Se⁴⁺ は 9.1% がコバルトとともに有機相に残る。

分析結果

Table II にニッケル基合金中のコバルトを定量した結果を示す。非破壊法での 40 ppm Co はその測定される条件が悪い (マトリックスからの放射能, ⁵¹Cr 2 ml, ⁶⁰Co: < 1 μCi) にもかかわらず、破壊法の値とよく一致し、バラッキも許される範囲にある。Table II の F 法核反応を考慮すると、破壊法、非破壊法とともに 10 ppm 以上のコバルトが定量できることがわかった。

Table II ニッケル基合金中のコバルトの定量

試料	Co 定量値, %		他法に	
	非破壊法	破壊法	53 定量値	
JAERI R1	0.058	平均値 0.060, 0.062,	平均値 a	
	0.059	0.059 0.061, 0.062	0.062	0.063
JAERI R2	0.023	0.025, 0.024,	a	
	0.023	0.023 0.025, 0.024	0.024	0.025
JAERI R3	0.013	0.014, 0.015,	a	
	0.013	0.013 0.015, 0.015	0.015	0.042
JAERI R4	0.42	0.39, 0.39,	a	
	0.40	0.41 0.38, 0.39	0.39	0.391
JAERI R5	0.15	0.13, 0.14,	a	
	0.15	0.15 0.14, 0.14	0.14	0.136
JAERI R6	0.010	0.011, 0.012,	a	
	0.0098	0.010 0.012, 0.012	0.012	0.011
NBS 1204	0.045	0.049, 0.049,	a	
	0.044	0.045 0.048	0.049	—
A	0.0039	0.0040	b	
	0.0040	0.0042	b	
C	0.0039	0.0039 0.0039	0.0041	0.004
	0.0050	0.0050	b	
F	0.0048	0.0048	b	
	0.0051	0.0048	b	
	0.0046	0.0049 0.0049	0.0049	0.005

a 日本原子力研究所, 核燃料・炉材料等分析委員会平均値
b 化学分析値, 野村ほか, 分化 22 年会講要旨集 2A10 (P7)

(青山学院大理工) 木村幹 ○枝村ふみ子 平尾良光

I. 原子炉熱中性子による放射化分析法をロジウムおよびパラジウムの有機錯体に適用し両金属の定量を試みた。錯体としては、近年研究の進んでいるアセチルアセトンおよびジアセチルアセトンのイオウ誘導体を配位子とする錯体を中心に、検討を行った。図1に主な配位子を示す。

ジチオアセチルアセトン (DTAAと略す) トリチオジアセチルアセトン (TTDAAと略す) 1,8-ナフタリンジチオール (NDTと略す)

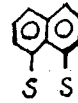
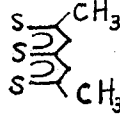
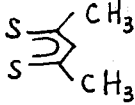


図1 配位子

この種の含イオウ錯体中の金属の分析はふつう錯体を酸により湿式分解後吸光光度分析する方法が用いられるが、完全分解に比較的長時間を要し、かつその後の定量操作も必ずしも簡単でない。従って非破壊で精度よく分析できれば直接的であり、新しい錯体の組成式決定に役立つと考えられる。また一部の錯体は塩素を含むが、この定量も金属と同時に放射化分析でき、なお出発物質の塩化物混入の有無も明らかにできると考えられる。ロジウム、パラジウムの非破壊分析法としては蛍光X線分析法、蛍光分光分析法などが挙げられ、いくつかの報告がある。一方放射化分析についても隕石中の極微量のこれらの金属の定量についての報告などがあり、またMeinkeらにより低束中性子によるmgレベルの定量も報告されている。しかし純粋な無機化合物への適用は例がない。

II. 実験

錯体の合成: ロジウム、パラジウムのDTAA錯体はMartinらの方法により、またTTDAA錯体は古橋らのニッケル等に対する方法をロジウムおよびパラジウムに適用してそれぞれ調製した。パラジウムのNDT錯体は杉本・古橋らの方法により、ロジウムの錯体はこれにならって次のような方法で合成した。なお試料の一部は古橋らの合成したものを用いた。ロジウムNDT錯体の合成法: 塩化ロジウム(III)をエタノールに溶解し、その溶液にモル比で約3.5倍のNDTのエタノール溶液を加えると茶褐色の物質として生成する。一夜放置し、生成した錯体を吸引ろ過し、加温したエタノールで洗浄後、真空デシケータ中で乾燥した。一般にこの種の含イオウ錯体に対してよい溶媒が見つからず、従って再結晶あるいは溶解後の液の分取といった操作はきわめて困難である。

錯体の一般分析: ロジウムは塩化ギスズ法、パラジウムはパラニトロソジメチルアニリン法でそれぞれ吸光光度定量を行なった。標準は放射化分析の場合と同様specpure試薬を用いた。炭素および水素は一般燃焼法、イオウは酸素フラスコで燃焼後バリウム滴定

きむらかん・えだむらふみこ・ひらおよしみつ

法で定量した。

中性子放射化分析：表1にロジウムおよびパラジウムの着目した核種の核データ，中性子放射化による生成放射能等を示す。中性子照射には立教大学原子力研究所のTRI GA II型炉の回転試料棚を用い，未知試料と標準試料を一組として照射した。放射能測定は、Ge(Li)半導体検出器-4096チャンネル波高分析器を用いるγ線測定による。

元素	安定核種	存在度(%)	放射性核種	放射化断面積 (barn)	半減期	全放射能 (dps)	γ線 (MeV)	(%)	(dps)
Pd	^{108}Pd	26.7	^{109}Pd	12 ± 3	3.6h	5.0×10^5	0.129	0.013	6.5×10^4
	^{108}Pd	26.7	^{109m}Pd	0.2	4.69m	7.5×10^4	0.188	58	4.4×10^4
	^{110}Pd	13.5	^{111}Pd	0.3 ± 0.1	22m	1.7×10^4	0.38	5	8.5×10^2
Rh	^{103}Rh	100	^{104}Rh	140 ± 30	44s	4.1×10^8	0.556	2	8.0×10^6
			^{104m}Rh	12 ± 2	4.4m	3.5×10^7	0.551	4.7	1.7×10^6

Pd, Rh-各1mg 照射時間-1時間 中性子束密度- 5×10^{11} $\gamma/\text{cm}^2/\text{sec}$ (回転試料棚)

照射試料の作製：ロジウム錯体は約1mg，パラジウム錯体は約2mgをそれぞれポリエチレン製の小カプセルに精秤し，ビニルアセテート系の樹脂で固定しポリエチレンの袋に封じた。標準試料はロジウム金属約0.6mg，パラジウム金属約0.9mgを秤取し，なお塩素を同時に定量する時は更に塩化カリウム約0.3mgを添加，秤量し，未知試料と同様に作製した。

照射：照射時間は5分間とした。測定：照射終了後直ちにポリエチレンの袋を取りかえ速やかに測定を開始した。測定時間は1分，標準試料と交互に測定した。塩素の測定は金属の測定が終了して後測定時間5分又は10分で行なった。解析：表1の計算結果の通りロジウムでは ^{104}Rh からの0.556 MeV，パラジウムでは ^{109m}Pd からの0.188 MeVにおけるピークがそれぞれ解析に用いられることがわかった。ピーク位置におけるバックグラウンド値はピークの前後の値を取った。

Ⅲ. 結果 測定結果の一例としてロジウムの場合のピーク面積値の減衰曲線を図2に示した。 ^{104m}Rh の半減期に従って減衰している。この面積値の統計誤差は2%以内であった。分析の結果の一部を表2に示す。

試料		M	C	H	S
		Pd(DTAA) ₂	計算値 28.90	32.51	3.79
	実測値 28.1 (28.70%)	31.59	3.73	35.93	
Rh(DTAA) ₃	計算値	20.73	36.25	4.23	38.79
	実測値	21.7	35.63	4.56	38.11
Rh(NDT) ₂	計算値	21.29	49.66	2.48	26.57
	実測値	21.3	49.54	2.46	26.74

(*)*: 吸光光度法

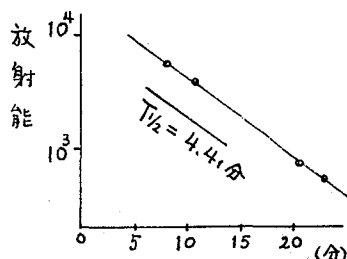


図2 Rh放射能の減衰

表中，パラジウムのDTAA錯体は金属1に対し配位子2個，ロジウムのDTAA錯体では3個ついていることが知られており，その理論値と5%内で一致している。ロジウムのNDT錯体は新化合物で，解析の結果は1:2の錯体と考えられる。

目的 光通信用高純度ソーダガラス中の超微量成分の定量を、非破壊放射化分析およびサブストイキオメトリー放射化分析により行なった。その結果について述べる。

実験方法

試料 ガラスとしては、高純度ソーダガラス(組成 SiO_2 72wt%, Na_2O 22wt%, CaO 6wt%)およびNBSの標準ガラス(微量成分濃度 0.02, 1, 50 ppm)を使用した。

中性子照射 短半減期核種を定量する場合には、JRR-3 ($f=3 \times 10^{13}$ n/cm²sec)で5分間照射し、長半減期核種については、290時間照射した。また、定量元素の既知量を標準試料として、分析試料と同一のポリエチレン、または石英管に封入した。

装置 γ線スペクトロメトリーは、Ge(Li)半導体検出器-4096ch波高分析装置を用いて行ない、濃度決定は常法に従った。

短半減期核種(Mn, Cu, Sb)および長半減期核種(16元素)の定量 高純度ソーダガラスにおいては、²⁴Naの妨害が大きいので、短半減期核種の定量は分離法によらねばならない。通常の方法により検討した結果、不純物としてMn, Cu, Sbが検出され、これら3元素の定量は、つぎの操作により行なった。一方、長半減期核種は、²⁴Naの減衰後、γ線スペクトロメトリーを行なうことにより、定量可能である。照射試料を15~25日間冷却した後、通常の方法により、定量した。

Mn, Cu, Sbの定量操作 中性子放射化した高純度ソーダガラスは(1:10)硝酸で15分間洗浄し、表面汚染を除く。Cu, Sb, Mnの担体の一定量を加え、60%過塩素酸-フッ化水素酸により溶解し、蒸発乾固を行なう。残渣を12N-塩酸に溶解し、試料をHAP(Hydrated Antimony Pentoxide)カラムに加える。全溶液(20ml)を15分間で溶出し、溶出液を蒸発乾固する。1N-硫酸10mlを加え、過剰のジチゾン-四塩化炭素でCuを抽出する。

Cu part 有機層は、硫酸-硝酸により湿式乾化し、0.1N-硫酸溶液とした後、ジチゾン-四塩化炭素によりサブストイキオメトリックに抽出する。

Sb part 過剰のジチゾン-四塩化炭素で抽出した残りの水相に、ヨウ化カリウム130mgを加え、煮沸、冷却する。アスコルビン酸と水40mlを加えpH=3に調整する。クペロン-クロロホルム($3 \times 10^{-3}M$)によりサブストイキオメトリックに抽出する。

Mn part クペロン-クロロホルムで抽出した残りの水相について、10%酒石酸3mlと塩酸とドロキシシラミン10mgを加え、pH=8.5にする。TTA-酢酸エチルによりサブストイキオメトリックに抽出し、pH=8.5の緩衝溶液で洗浄の後、有機層の放射能を測定する。

結果および考察

Table-1には、高純度ソーダガラス中のMn, Cu, Sbの定量結果を示す。Mn, Cu, Sbそれぞれ0.7, 0.5, 13 ppmの値を得た。これらの結果は、サブストイキオメトリックな抽出が優れた方法であることを示している。

こばやしけんじ・くどうきよし・しげまつとしを・いそひろし

なお、ガラスの溶解に関しては、過塩素酸-フッ化水素酸(1:3)を少量ずつ、くり返し加える方法が最良であり、これによれば約100mgのガラスを1時間で溶解できた。また、HAPによる²⁴Naの除去について検討したが、²⁴Naの完全な除去は困難であり、⁶⁴Cuの定量には²⁴Naのγ線(E_γ=511keV)が妨害となる。本法ではHAPを前処理操作として用いたが、溶出時間15分に対し、²⁴Naの収率は2%以下、Mn, Cu, Sbの収率は98%以上と良好な結果を得た。

Table-2には、高純度ソーダガラス中の8元素(Co, Cr, Fe, Zn, Eu, Sc, Ir, Ag)の定量結果を示す。光の吸収損失に著しい影響をおよぼす遷移金属元素(Co, Cr, Fe)の他に、5つの元素(Zn, Eu, Sc, Ir, Ag)の定量ができた。さらに、Single comparator method*による結果をTable-3に示す。

Table-4は、NBS標準ガラス中の希土類元素(Sc, Yb, Tb, Eu)およびCo, Cr, Feの定量結果であり、いずれもNBSによる認定値と、かなり良い一致を示した。

以上の結果から、HAP-サブストイキオメトリーによる放射化分析法およびγ線スペクトロメトリーによる非破壊放射化分析法が、高純度ソーダガラス中の微量成分の定量法として有用であることが示された。

Table-2
Determination of trace elements in soda glass by the relative method

Element	Co	Cr	Fe	Zn	Eu	Sc	Ir	Ag
Concentration (ppm)	0.01	0.64	5.00	1.65	0.04	0.01	0.002	0.46

Table-3
Determination of trace elements in soda glass by the single comparator method

Element	Sb	Ta	W	Rb	Tb	Cs	Zr	Hf
Concentration (ppm)	17.0	0.02	6.31	0.03	0.02	0.01	9.63	0.91

Table-1
Determination of manganese, copper and antimony in soda glass

Sample number	Concentration (ppm)
Mn	0.693
Cu-1	0.480
Cu-2	0.520
Sb-1	12.9 ₃
Sb-2	12.7 ₃

Table-4 Elemental abundances of NBS glass (SRM-617, -616, -615, -613) (ppm)

glass	Sc	Tb	Yb	Eu	Co	Cr	Fe
SRM-617 -616 0.02 ppm	0.025	0.017	0.013	0.018	0.032	—	11.1
C.V.	0.025±0.002	—	—	—	—	—	(11±2)
SRM-615 1 ppm	(0.87)	0.54	0.84	0.92	0.68	0.85	—
C.V.	(0.99±0.04)	—	—	(0.99±0.04)	0.71±0.05	(0.99)	13.5±1
SRM-613 50 ppm	52.3	44.3	36.9	38.9	34.8	38.0	—
C.V.	—	(42)	—	36	(35.5±1.2)	(38.5)	51±2

c.v.: certified value of NBS

* F. Girardi et al Anal. Chem 37, 1085 (1965)

高純度材料中の超微量成分の放射化分析 (第4報)
 サブストイキオメトリーによる白金の定量
 電マ茨城通研 ○重松 俊男 工藤 列 小林 健二
 磯 廣

目的

超高純度の通信用ガラス繊維を、溶融、線引きにより作成する場合、尾ルツボが用いられる。そのとき混入する尾の量を知ること、光学ガラス繊維を製造する上で非常に重要である。対象のガラス試料の組成は表1に示すとうりであり、通常のソーダガラスとは異なり、 GeO_2 、 Li_2CO_3 を含んでいる。

尾の放射化分析には、 $^{199}\text{Re} \xrightarrow{t_{1/2}=33\text{m}} ^{199}\text{Au}$ で生成する ^{199}Au ($T_{1/2}=3.15\text{d}$, $E_{\gamma}=159\text{KeV}$) を γ -線ソフトロメトリーにより非破壊で定量する方法と、分離により ^{197}Re ($T_{1/2}=18\text{h}$, $E_{\gamma}=77\text{KeV}$) を定量する方法がある。著者らは、初め、前者による方法を検討した。

しかし、この場合には、主成分であるCaの、 (n, γ) 反応によって生ずる ^{45}Sc [$^{46}\text{Ca}(n, \gamma)^{46}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{45}\text{Sc}$ ($T_{1/2}=343\text{d}$, $E_{\gamma}=159.8\text{KeV}$)] の妨害により尾の定量が困難であることがわかった。本報では、著者らがすでに検討しているジチゾンによる尾のサブストイキオメトリーについて検討し、上述ガラス試料中の尾の定量を行なったので報告する。

実験

方法の検討

アルカリ溶融：ガラスの融点をさげ、加工性を良くした、Ge-Li添加ソーダガラスは、硫-フッ酸、過塩素酸-フッ酸では完全に溶解できない。そのため、炭酸ソーダを用いてアルカリ溶融による検討を行なった。

0.1-0.2gのガラスは、約5倍量の炭酸ソーダで、尾ルツボを用い、10分間強熱することにより完全に溶融する。溶融生成物中の尾は、温水処理によっては溶出されず(溶出率2-5%)、ルツボの難溶性成分中に残る。しかし、6N塩酸での溶出処理によって、80%以上の尾が回収できる。一方、照射試料中の ^{24}Na 、 ^{76}Ge の大部分は最初の温水処理によって水相部分に分離され、塩酸処理による尾部分への汚染は2%程度であった。

過剰試薬による抽出：尾 100 μg を、過剰のジチゾンで、2N塩酸溶液から抽出した。この場合、Pb, Hg 100 μg , Au 400 μg , Cu 1mg, Ni 10mg が共存しても尾は定量的に抽出される。

サブストイキオメトリーによる抽出： $1.02 \times 10^{-6}\text{M}$ のジチゾンと尾溶液(24.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$)を用いて、反応比の検討を行なった。担体量の変化に対する抽出の再現性の結果を図1に示す。図より、尾濃度 98.4 μg - 787 μg までは一塵比で反応していることがわかる。なお、図の屈曲点より、ジチゾンと尾の反応比が2:1であることが知られた。

表1 ガラスの組成

原料	重量百分率
SiO_2	58 (%)
GeO_2	14
Na_2CO_3	16
CaCO_3	6
Li_2CO_3	6

しげまつ としお くどう きよし こばやし けんじ いそ ひろし

さらに、塩酸濃度の依存性について検討したが、1.0-23Nの塩酸濃度においてサブストイキオメトリックな抽出の可能なことを見出した。

共存金属イオンの影響に関し、Mn, Co, Sb, Ni, Fe, Ag, Cu, Au, Hg, Pdについて検討した。その結果、100 μ gのPbが存在する場合、Mn, Co, Sb, Niでは1mg, Fe, Cu, Agは100 μ g, Au, Hg, Pdでは1 μ gが存在しても妨害にならばいことがわかった。

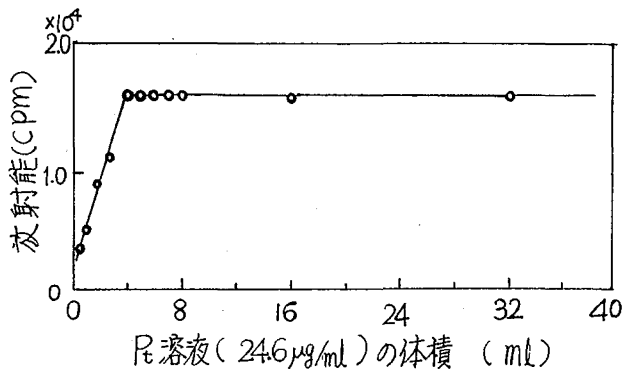


図1 反応比の検討結果

定量操作

以上の検討をもとに、Pbの定量法としてつぎの操作を確立した。
 2×10^6 MのPb担体溶液をNiルツボにとり、蒸発乾固する。照射試料をルツボに入れ、試料の約5倍量の炭酸ソーダを加え静かに溶融する。充分溶融を行なった後、蒸留水を加え、内容物を温浸、可溶成分を溶出する。残渣を6N塩酸で溶出し、得られた塩酸溶液を赤外線ランプで蒸発乾固する。さらに王水で2回蒸発乾固した後、2N塩酸5mlの溶液にする。塩化オースズの35%、6N塩酸溶液を1ml加え、Pbを2価に還元する。2-5倍過剰のジチゾン-四塩化炭素溶液を加えPbを抽出する。有機相は2N塩酸、0.1Nアンモニア水でそれぞれ2回洗浄した後、静かに蒸発乾固する。濃硫酸-硝酸でジチゾンを分解、王水で処理した後最後に2N塩酸溶液にする。塩化オースズ溶液で再びPbを2価に還元した後、 1×10^6 Mのジチゾンでサブストイキオメトリックに抽出する。

結果および考察

ガラス試料中のPbの定量を上記操作により行なった。試料はJRR-3, またはJRR-4 ($\phi = 3 \times 10^3$ cm², sec) で、10-20分照射した。標準試料としては99.999%の白金線数10 μ gを直接用いた。定量結果の一例を表2に示す。一般に、Pbルツボでの溶融により作成した通信用ガラス繊維では、1-10ppmのPbが混入するといわれている。得られた結果(10.80ppm)はこのことを裏書きしており、Pbの定量法としてすぐれていることが示された。

表2. ガラス(試料A*)中のPbの測定結果

	重量		放射能		含有量 (μ g)	濃度 (ppm)
	試料 (mg)	標準試料 (μ g)	試料 (cpm)	標準試料 (cpm)		
1-1	157.0	1.05	240.0	149.0	1.69	10.7
1-2	"	"	235.0	148.0	1.66	10.6
2-1	109.6	1.90	179.0	282.3	1.19	10.9
2-2	"	"	180.0	282.3	1.21	11.0
平均					10.80 \pm 0.16	

(* 溶融温度 1400 $^{\circ}$ C, 溶融時間 30 min.)

制動放射線によるバックグラウンド

(東北大理, 九大工) 塩川孝信, 銀治東海, 森田 右, 石井慶造,
俵 博之

緒言

加速荷電粒子を用いたのクローン励起によるイオン化の反応断面積が大きいのを利用しての微量分析への応用が近年盛んになってきた。昨年のオ17回本討論会に於て我々は Van de Graaff を用いての 3.5 MeV と 4 MeV の陽子と ^3He を用いた際の主として検出感度などを中心とした基礎検討を発表した。CPXE法 (Charged Particle X-ray Excitation 法) のもう一つの特徴は電子衝撃などに依りてはるかに制動放射線によるバックグラウンドが小さい事である。しかしCPXE法を用いて、測定X線のエネルギー領域が制動放射線と重なる領域の元素の検出感度をより高くするには制動放射線によるバックグラウンドを可能なかぎり少くする事である。しかし実際の分析に於ては測定物質を制動放射線発生の一因ともなるランカンのバックグランド物質につけて測定することが多い。バックグランド物質としては不純物の少ない軽元素で機械的に丈夫で熱伝導のよいものがよく、一般に高純度の薄い炭素膜がもっともよいとされている。しかしバックグランドを使用するに際しては制動放射線によるバックグラウンドをある程度避けることができる。そこで制動放射線によるバックグラウンドを詳細に検討する必要があり、以下の実験をおこなった。

実験

本研究に用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す。加速器としては東北大学の 5 MV の Van de Graaff を用い、照射粒子としては 1, 2, 3, 3.5, 4 MeV の陽子と ^3He を用いた。ビームは直径 3 mm のグラフィットスリットをとおしてX線反応箱に入れられた。X線反応箱は真鍮製で 5 mm のアクリライトで内張りをして用いた。ターゲットはビーム方向に 45 度に設置されており、ターゲットから発生するX線は 10 μm のマイラー窓, 2.2 cm の空気層, 25 μm の Be 窓をとおして Si(Li) 検出器 (分解能: 205 eV at 6.4 KeV) で検出し、4 K の多重液高分析器に接続して測定した。なお照射の際には pile up を防ぐ為にビーム電流を数 10 nA にして実験をおこなった。

結果

実際に微量分析をおこなった 3.5 MeV と 4 MeV の陽子と ^3He を照射した際のスペクトルを Fig. 2 に示す。~3 KeV 以下でおこっているのは吸収の峰である。Fig. 2 からわかることは陽子より ^3He で照射した方がバックグラウンドが小さく、また 4 MeV より 3 MeV で照射した方がバックグラウンドが小さいことである。この場合の制動放射線としては

- ① 2次電子による制動放射線
- ② 入射粒子による制動放射線

しおがわたかのぶ, がじはるみ, もりたすすむ, はりけいぞう, たねらひるゆき

が考えられ、制動放射線の最大値 (MeV) E は次式で与えられる。

$$E = \frac{4mM}{(M+m)^2} E_i \approx \frac{4m}{M} E_i$$

[m : 電子の質量, M : 入射粒子の質量, E_i : 入射粒子のエネルギー (MeV)]

上式から入射粒子の質量が大きく、入射粒子のエネルギーが小さい程、制動放射線の寄与が小さいことが証明される。また Fig. 2 のエネルギーの高い方を詳細に解析してみると入射粒子による制動放射線の寄与とあることが認められた。従って観測されたバックグラウンドは二次電子と入射粒子による制動放射線からなっていることがわかった。

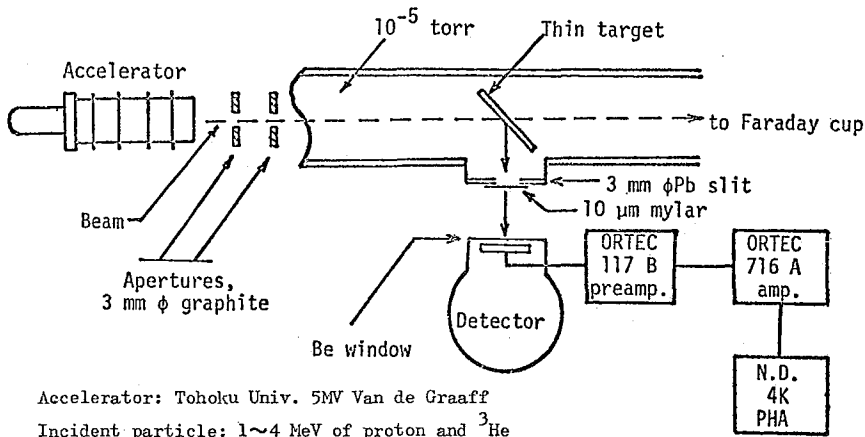


Fig.1 Experimental arrangement for charged particle X-ray excitation

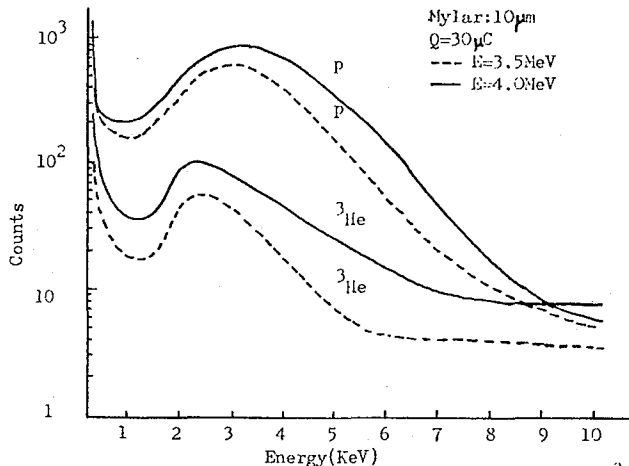


Fig.2 Comparative background spectra from p and ^3He

東北大 理 ○塩川考信, 吉原賢二, 大森 龜, 鍛冶東海,
伊澤郡藏, 平賀正文, 柴田有子, 中島幹雄

序論 陽子等の荷電粒子を照射されたターゲット原子の内殻電子はクーロン励起により放出され空孔が生じる。引続く光子放射による励起解消を行ないターゲット元素に特有な特性X線を発生する。荷電粒子による特性X線発生断面積はX線や電子による特性X線発生断面積に比べて大きく、制動放射線によるバックグラウンドが低い利点があり、これを利用した微量元素の分析定量が可能である。近年高分解能のSi(Li)半導体検出器の導入と共に荷電粒子励起X線を利用した微量元素分析が進展し生体試料、公害物質等種々の試料の分析が行なわれている。我々はすでに17回放射化学討論会及び本討論会において東北大5MV Van De Graff を用いた3.5 MeV, 4 MeVの陽子及び ^3He を用いた研究結果を報告した。本報ではMeV程度の陽子に比べてX線発生断面積は低く感度は劣るが容易に安定ビームが得られ且つ、制動放射線などによるバックグラウンドが極めて低い200 KeV 陽子ビームを用いて荷電粒子励起X線測定による分析法の基礎検討を行なった。

装置 本研究に用いた装置の概略図を図1に示す。Cockroft-Walton型加速器による200 KeVに加速された陽子はグラフィートのコリメーターにより $\phi 5\text{ mm}$ のビームとして反応箱に入り試料を照射する。発生したX線はビーム直交方向の $\phi 3\text{ mm}$ の鉛コリメーター、 $10\mu\text{m}$ のマイラー膜を通り $25\mu\text{m}$ のBe窓のSi(Li)検出器で測定される。反応箱は二次電子、散乱フロンによるX線の発生を抑制するためAcadacを塗った3mm厚のアクリル板で内張した。X線の測定に用いたSi(Li)検出器はORTEC製の分解能205eV(5.9 KeV)である。ビーム電流値は試料自体を電氣的に絶縁しファラデーカップとしCurrent Digitizerを用いて測定した。

バックグランド 試料のうちで自己支持性のない例えば液体試料等はバックグランド上に乾燥して陽子照射をしなければならぬ。MeV程度の高エネルギー陽子では $4\sim 10\mu\text{m}$ マイラー膜を用いて"thin target"を作成したが、200 KeV陽子ではその飛程がマイラー膜中でも約 $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($1\mu\text{m}$ 以下)と非常に短かく"thin target"を用いられない。本実験では熱伝導性、電導性、高純度が得られ易い低原子番号元素であることを考慮してアルミニウム鉛に酢酸ビニール皮膜を塗ってバックグランドとした。液体試料はマイクロピペットを用いてこの上に $\phi 3\text{ mm}$ の大きさに蒸発乾固し、ビームスポットで試料全体を包んだ。バックグランドによるバックグラウンドは非常に低く無視しうるものであった。また陽子ビーム強度は $2\mu\text{A}$ までは液体を乾固した試料でも分析に用いられることが認められた。

X線発生断面積 200 KeV陽子を用いた場合のイオン化断面積をGarciaの理論によるBinary Encounter ApproximationでK, L, M-X線について求め図2に示した。通常

しおがわたかのぶ, よしはらけんじ, おおもりたがし, かじはるみ, いざねぐんぞう, ひらがたまゆき, しばたゆうこ, なさじまみきお

荷電粒子励起X線分析に用いられるMeV程度の陽子に比べてイオン化断面積は約2桁低く、原子番号が高くなるに従がい断面積は急激に小さくなる。本装置により分析に用いるX線のエネルギーの低限界はマイラー膜とBe窓の吸収から、高限界はX線発生断面積が小さいため1.2~8.0 KeVの範囲のX線に限られる。このために例えばZn, Ga, Ge等の測定が困難であり、MeV程度の陽子の様に全元素同時分析にはやや困難が予想される。

分析例 上記の基礎検討に基づき実際分析を次のように試みた。本学金研で作成したNi, Cu合金の組成分析を行なった。X線エネルギーはNi K α 7.47 KeV, Cu K α 8.04 KeV いずれも高いためX線発生断面積が小さく測定限界の元素を含む合金であり、本装置の評価の目安となると考えられる。試料は厚さ1mmの合金を研磨洗浄して測定した。標準試料はNiSO₄, CuSO₄, の混合水溶液を前記バック材上に滴下乾固した。検量線を用いて求めた合金の組成は図3に示したように良く一致した。ここで用いた標準試料量は数 μ gであり、別に求めたFeの検出限界は14 ng であり本分析法は微量の試料を感度良く分析し得ることに特長が認められた。

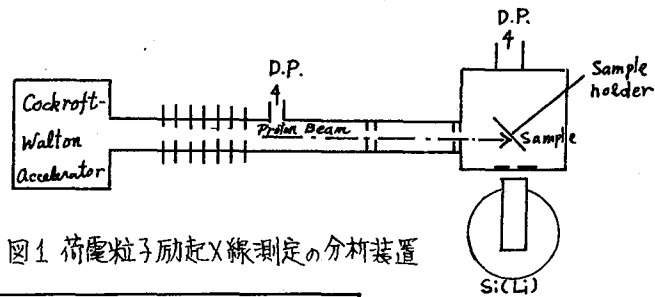


図1 荷電粒子励起X線測定の実験装置

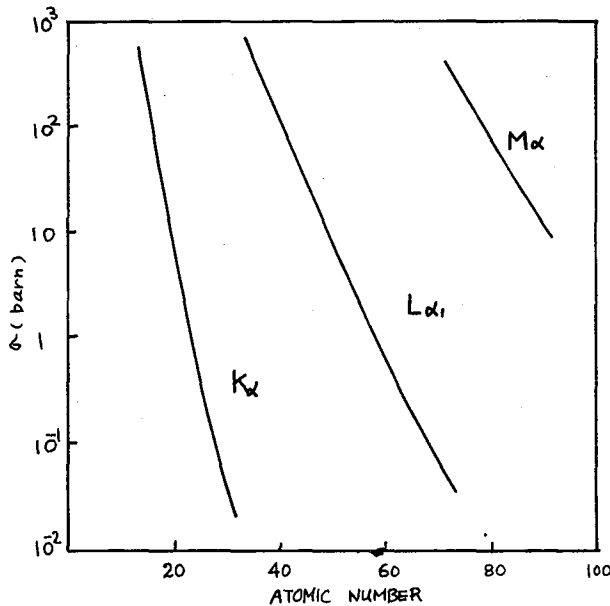


図2. 200KeV陽子によるイオン化断面積

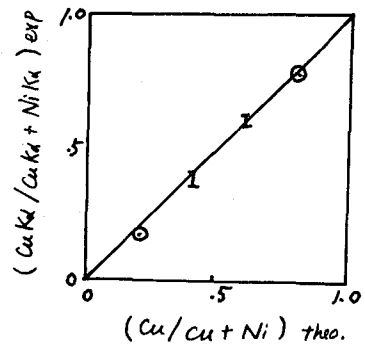


図3. Cu, Ni合金の分析

4Q03

荷電粒子励起X線分析の基礎的検討(II)

プロトンとα粒子の比較

(京大原子炉) ○岩田志郎, 笠島和久

(広島工大) 高 邦博

荷電粒子励起X線分析はエネルギー分散形X線検出器の分解能の向上とあいまって、近年高感度の元素分析法としてのみならず、重イオン衝突の際の原子衝突過程の解明という学問的な興味もあって、広く研究されているが、元素分析という実用上の観点から、いくつかの検討すべき問題がある。

すなわち、実用上の問題として、特殊な粒子を加速する加速器を使用することは経済的に不利である。また、その加速器の規模も余り大きくなると一般的に使用に支障がともなうおそれがある。そこで、現在比較的広く使用されている加速器、たとえばコッククロフト-ウォルトン型加速器や、バンデグラフ型加速器で、従来よく加速していた粒子、プロトン、デューテロン、アルファ粒子などを比較的 low エネルギー (数 MeV 以下) で加速してターゲットに当て、発生するX線を測定するのが常道になる。そこで、このような観点から低エネルギーのプロトンとα粒子につき、京都大学工学部放射線実験室のコッククロフト-ウォルトン装置および、重イオン加速用バンデグラフ加速器を用いて実験を行い、いくつかの問題について技術的な検討をした。

1. 加速粒子のエネルギーについて、

理論的な比較には原子の各shellのイオン化断面積を比較するのが普通であるが、実用上比較的厚いターゲットが使用されるので、寧ろ Thick Target Yield で比較する方が有効である。各種ターゲットの Thick Target Yield 曲線は縦軸を Yield (I_M)、横軸を荷電粒子のエネルギー (E) とした場合、log-log グラフ上でK-X線に対してほぼ直線になるが、LおよびM-X線に対しては高エネルギー側で log-log 直線より Yield が減少する方向にずれる。いずれにしても、 I_M と E の関係は次のように表わされる。

$$I_M = aE^b [1 + f(E)] \approx aE^b$$

ここで a および b は入射荷電粒子とターゲット物質に關係した定数であり、 $f(E)$ は入射エネルギーに關係した補正項である (a に対して 10~30%)

各種ターゲット物質からのX線について、入射粒子の違いによる b の値の変化を表1表に示す。

この表からわかるようにK-X線で測定しようとする元素(軽元素)については、同一入射エネルギーではプロ

表1表 b の値

X-rays	Particles			
	p	d	$^3\text{He}^+$	$^4\text{He}^+$
Al-K	4.6	4.6	4.5	4.5
Ti-K	6.7	5.9		
Cu-K	8.0	6.1		4.8
Cu-L	3.0	2.9	3.0	3.0
Ag-L	5.1	4.9	6.3	6.9
W-M	3.6	3.8	5.5	5.5

いわにしろ、 ささじまがずひて、しまくにひろ

トンの方が α 粒子にくらべて感度が高くなるが、検出器の効率の関係でLまたはMX線で測定する必要のある。中ないし重元素については α 粒子の方が感度が高くなる。しかし、核子当りのエネルギーを一定(100 KeV/amu)にすると、Al-KX線の場合、 $(I_{\alpha})_p / (I_{\alpha})_{\alpha}$ は $\sim 1/3$ となり α 粒子の方が有利である。

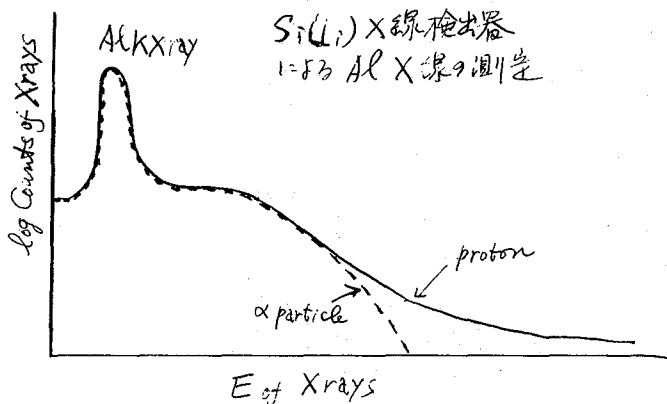
2. 制動放射によるバックグラウンドについて、

荷電粒子励起X線分析に限らず、一般に蛍光X線分析のS/N比を決定する重要な因子は制動放射連続X線である。荷電粒子励起X線分析の場合、制動放射線の発生原因として、下記の二つの過程が考えられる。すなわち、その1つは入射荷電粒子がターゲット中でクーロン場の相互作用を受けて放出する制動放射線であり、他の1つは入射荷電粒子がターゲット原子から反跳する電子による制動放射線である。前者については、ターゲット内荷電粒子の電荷および入射荷電粒子の速度に比例する。後者については、反跳電子のエネルギーの最大値は $E_{e,max} \approx \frac{4me}{M} E_{inc}$, (m_e は電子質量, M は入射粒子質量:

E_{inc} は入射粒子エネルギー)で表わされる。 E_{inc} 1 MeVの α 粒子では $E_{e,max}$ として 0.55 KeVとなり、これによる制動放射は全く問題にならない。プロトンでも 2.2 KeVで同様に問題にならない。Lに比べて入射荷電粒子からの制動放射線のみが問題になる。

そこで、厚 $50\mu m$ のAlターゲットに、プロトンと α 粒子のエネルギーを核子当り 0.4 MeVに揃えて測定し、Al-KX線にともなって発生する制動放射線のスペクトルを比較した結果、下図に見られるように、両者のX線エネルギースペクトルは低エネルギー側ではよく一致したが、プロトンの場合、高エネルギー側にTailingがあることが認められる。

この原因についてはよくわかっていないが、恐らく、プロトンの方がターゲット中の飛程が長く、その結果、ターゲット中に微量に存在する不純物からのX線のバックグラウンドに影響しているものと考えられる。



1) K. Shima et al., Japanese Journal of Applied Physics, 9 (1970) 1297

(阪大工, 立教大原研*) ○西沢嘉寿成 森田芳亮 泉水義大*
松浦辰男* 品川睦明

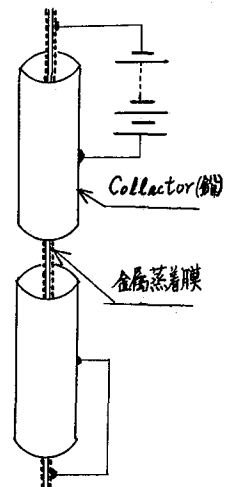
1. 前回の放射化学討論会において, $^{115}\text{In}(n, \gamma)^{116\text{m}}\text{In}$ 反応の際に反跳片である $^{116\text{m}}\text{In}$ の持つ運動エネルギーと荷電数について測定し報告した。そこでもふれたように, 反跳運動エネルギーは反跳片が飛び得る距離を計測すればよいのであって, 比較的簡単に測定できるが, 荷電数を正確に求めるためには電場と磁場の併用が必要であり, 原子炉中中性子を用いる以上非常に面倒な実験方法を取らなければならない。

このように正確な荷電数の測定はさて, 正荷電反跳片と中性反跳片との比を求めるための実験が1952年に *Yosim* 等により, 1963年に *Thompson* 等により行なわれた。これらは一種の対電極真空管を原子炉中中性子で照射し, 固体表面で (n, γ) 反応をして飛び出した反跳片を金属表面で受け, その金属片の Activity をそれぞれシンチレーション計数器及び一種の G.M. 計数器で測定したものである。結果として, (n, γ) 反跳によりほぼ半数の反跳片が正に荷電していることが報告されている。さらに *Davis* 等は, 金属固体及び酸化物固体について, 正荷電反跳片と中性反跳片の比に差がないところから, (n, γ) 反応の場合には, 最初γ線の反跳によって固体表面から離れ, 反跳片と固体表面に空間的な距離ができてから, 内部転換によりイオン化が始まるという結論を報告している。これらの実験は各細部にかたがて非常に精密に行なわれているにもかかわらず, 時代的にも放射線計測法などに必ずしも正確とは云い難い点がある。

固体中で起こる (n, γ) 反応が与える化学効果を, 反跳の結果としての運動エネルギー及び反跳片の荷電数にまでさかのぼって追求する以上, さらに多くのデータと詳しい結果が期待される。エネルギー分解能の良い Ge(Li) 検出器が使用できる段階で前記のような研究に再検討を加えるために以下のような実験を行なった。

2. 図のように中心線附近に試料金属を持つ2個の円筒状 Collector がある。一方の Collector (図の上方) に正電圧をかけ, 正に荷電した反跳片が中心方向に追いやられて, Collector に到達しないようにする。他方の Collector は中心と同電圧で, 運動エネルギーを持った反跳片はすべて到着する。結果は両 Collector の Activity の比を求めることにより, 荷電反跳片と中性反跳片の比を求めることで得られる。

試料として, 金属インジウム及び金を用いた。約1mm外径の石英管にインジウム及び金を 8×10^{-5} Torr. 以下で真空蒸着して得たもので図の中心線附近に置かれる。Collector は 0.5mm 厚の鉛板を円筒状に巻いて作る。鉛板は比較的純度の高いものを, 表面を機械的に研磨して清浄化をはかった。一方の Collector には乾電池で約400Vの電圧をかけ



にしごわかずしげ・もりたよしみつ・せんすいよしひろ・まつうらたつお・しながわむつあき

た。この電圧は (n, γ) 反応のうちで最大の γ 線の反跳でも充分追いつき得るものと考えられる。このような電極構造のものをガラス管に約 10^{-5} Torr. の真空度で封じた。

この真空管を立教大原子炉 (TRIGA) の F-24 照射孔でインジウムの場合 10 分間、金の場合 20 分間照射した。ちなみにこの照射孔での熱中性子束密度は $1.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{sec}$ である。照射後真空管を解体し、Collector だけを取り出し放射線源として調整した。

さらにこの Collector は充分時間放置し、Collector の鉛による放射線及び附着した試料の放射線が減衰したところで、再び放射化分析し、鉛中の不純物の影響、試料作製中の不手際による Contamination などを調べた。

3. インジウムについては、 ^{116m}In ($T_{1/2} = 54 \text{ min.}$) の 1.097 MeV 及び 1.273 MeV の γ 線について Ge(Li) 検出器で測定し、Collector についた量を求めた。その結果を表 1. に示す。

表 1. 反跳インジウムの収量 (Arbitrary Units)

	中性反跳片	荷電反跳片	荷電片/中性片
1.097 MeV	$1,405 \pm 51$	$1,879 \pm 76$	1.3
1.273 MeV	$1,749 \pm 48$	$2,297 \pm 76$	1.3

表 1. の値はそれぞれ再放射化によって得られた ^{116m}In の Activity を Back ground とし、差し引いたものである。すなわち、再放射化によって得られた Activity は真空管製作中に Collector 金属を試料金属で汚染させたものとして処理した。(しかしこのような扱いをするのは問題があって、再放射化による ^{116m}In の検出にはもっと注意を向けなければならぬ。後述する) $^{116m}\text{In}(n, \gamma)^{116m}\text{In}$ 反跳によって金属表面から飛び出す原子は、電気的に中性であるものと比較して、荷電しているものの方がわずかに多いことが明らかにになった。

金についての測定結果は、 $^{199}\text{Au}(n, \gamma)^{199}\text{Au}$ 反応で、インジウムの場合と同じ表わし方をすると、中性反跳片: $1,889 \pm 47$, 荷電反跳片: $2,217 \pm 91$, 荷電片/中性片: 1.2, ということであつた。インジウムの場合と大差のない結果が得られた。

再放射化によって、インジウムの場合には ^{116m}In , 金の場合には ^{199}Au の γ 線ピークが検出された。これは明らかに反跳によって Collector に附着したものでない。さらにこれらは、全くランダムな出方をするわけではなく、前表とほぼ同じような傾向をわっている。仮に表のように荷電片/中性片という値を求めると ^{116m}In を 1.1 とつた。これらのことから、再放射化による、それらの Activity は単なる Contamination ではないことは明らかである。電圧・原子炉 γ 線・中性子線・原子炉温度などの系で、金属が細片となって飛び出し、Collector に到着することは充分考えられる。 γ 線による効果などを中心にして検討を加えている。

参考文献

- 1) S. Yosim and T.H. Davies, *J. Phys. Chem.*, **56**, 599 (1952)
- 2) J.L. Thompson and W.W. Miller, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2477 (1963)
- 3) 品川 睦明, 西沢 嘉寿成, オーク回放射化学討論会講演要旨集, P.12

理研 ○ 荒谷美智・斎藤信房

放射性壊変による自己および“近傍”原子のイオン化に関する研究の一部として、 ^3H の壊変にともなうイオン化について、高感度質量分析計を用いて研究した。後述する理由により、 ^3H 線源（およびイオン源）としては、ケタン板中に固定された固体状のものを用いた。大きさは $10\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、活度は $100\text{mCi}/\text{cm}^2$ 、相対放射能は 96mCi である。

^3H の壊変にともなうイオン化の問題としては、i) 反跳 ^3He イオンの生成、ii) β 線による近傍原子のイオン化が考えられる。近傍原子は、ii) の場合 i) ケタン、ロ) 未壊変の ^3H 、ハ) 水素同位体 (^1H , 以後 H とする)、ニ) 中核した ^3He 、である。ただしケタンは、 β 線との直接衝突をえられる運動エネルギーが格子エネルギーに比して無視できるため、除外してよい。観測されるイオンの質量スペクトルは、i) と ii) との重ね合せと考えられ、すくなくともいずれか一方については詳細に検討する必要がある。以上のようを視察から、まず、上記線源による水素およびヘリウム相対的イオン化効率、主ピークのガス圧依存性^{1), 2)}、特殊なピークの加速電圧依存性およびガス圧依存性について測定を行なった。

試料気体として水素では H_2 、ヘリウムでは ^4He を用いた。これらはロおよびニ)の代用である。 ^3H の気体状物質を金属製装置に直接導入することには種々の問題がある^{3)~5)}ため、また、 ^3He と ^4He との同位体効果は、ニ)での問題の性質から見て副次的と考えられるためである。試料の圧力の範囲は $6 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-7}\text{Torr}$ である。

装置は、これまで用いてきたものであり、とくに変えた部分はないが、測定方法上の必要から、電離真空計専用の記録計をとりつけた。まず、 ^3H 線源をイオン源部にヒリつけて、全装置内を到達真空度まで排気し、次に、排気を一時的に停止し、装置内に試料気体を大量に導入し、ふたたび排気をはじめ、徐々に圧力が測定値に近づくようにする。ニードルバルブの調整により長時間、装置内のガス圧が一定に保たれることを確認してから、質量スペクトルを測定する。

H_2 では $\sim 10^{-5}\text{Torr}$ で、コイル電流値がそれぞれ $M/e 2$, $M/e 1$, $M/e 1/3$ に対応する位置にピークがえられた。 $\sim 10^{-7}\text{Torr}$ では $M/e 2$, $M/e 1/3$ が消失し、 $M/e 1$ のみとなる。 $M/e 2$ と $M/e 1/3$ のピークは、 $\sim 10^{-5} \sim 10^{-6}\text{Torr}$ の範囲で、ガス圧に対して一次の関係で増減することが示された。以上のことから、 $M/e 2$ は H_2^+ 、 $M/e 1/3$ は $\text{H}_3^{+*} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$ により生じた H^+ であると帰属される。 $M/e 3$ の位置には、安定した顕著なピークは見られない。したがって、ニ)で生じる H_3^{+*} の寿命は、装置のジオメトリと測定条件から 2.3×10^{-8} 秒と 4.3×10^{-7} 秒の間であることが計算される。 $M/e 1/3$ ピークが消失するガス圧の限界は $3.6 \times 10^{-6}\text{Torr}$ であり、平均分子間距離 2000\AA に相当している。一方、線源表面上におけるそれは 7.5\AA であることが計算される。これから、 H_3^{+*} は線源表面上で生成されたものと考えられる。 $M/e 2$ ピークでの消失限界圧は $1.8 \times 10^{-6}\text{Torr}$ であり、気相での平均分子間距離 26000\AA 、線源表面上でのそれ 11\AA に相当することが計算される。

あらたにみち・さいとうのぶふさ

M/e 1は H^+ であるが、他のピークと挙動が、
 二つ異なるため、その加速電圧依存性をしらべた。
 測定結果を右に示した。白丸が実測値、黒丸が、
 補正值であるが、補正の必要はあまりないようである。
 通常、測定は5KVでおこなっているが、
 4.5KVとの差はないといえる。しかしかえれば、
 ひき出されるイオンは、4.5KV以上ではすべて、
 ひき出されているということであり、このピークが、
 他のピークと二つ違った挙動を示すのは、加速電圧の
 不足によるものではないことが、示された。加速電圧
 4.5KVにおける電場の強さは、 H^+ が10A移動するの
 に 2×10^{-15} 秒かかる程度である。加速電圧が不足
 であれば、生成したイオンは中初により減少する。
 3KVでは45%、2KVでは70%が観測されなくなる。
 一方、このピークのガス圧依存性は下に示す通りである。
 この関係は圧力に対して1/3次の関係であり、他のピークが
 一次の関係であるのに対して、極めて特徴的である。
 このことから、このピークが導入した H_2 によるもの
 ではなく、Hをふくむ3原子分子によるものであることが
 示される。 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Torrでえられたガス圧依存性の
 関係が、より低圧の状態でも成り立つとすれば、
 このピークは 10^{-9} Torrでようやく消失することになる。

He^+ は $\sim 10^{-5}$ TorrでM/e 4, M/e 1, および
 M/e 1/2の位置にピークがえられた。M/e 4と
 M/e 1/2のピークは、圧力に対して一次の関係で減少し、
 3×10^{-6} Torrではいずれも消失している。これらは
 He^+ および He_2^+ (He_2^{+*} 主由)と帰属される。M/e 1の
 ピークは、圧力を低くした場合、他のいかなるピーク
 (H_2 を導入した場合もふくめて)とも二つなって、
 反対に増大する。 H_2 とこの二つのピークは、
 M/e 1ピークは、導入した H_2 とは直接関係ない3原子分子
 と関連して、 10^{-9} Torrまでは、わずかも出現するから、
 He にも関係なく出現している部分がこのピークにも
 ふくまれていると考えられる。しかしながら、増大する
 部分は、 He イオンの中初しきい確率が、低圧で増大する
 と解釈できる。 3He との関連で検討を試みた。

- 1) 末広・荒谷・斎藤, 日本質量分析学会第22回年会, 要P.24 (1974年5月) 東京
- 2) 末広・荒谷・斎藤, 第11回理工学における同位元素研究発表会, 要P.7 (1974年6月) 東京
- 3) 塩川, 私信
- 4) 島村・戸沼・坂本・河野, 理研報告, 48, 69 (1972)
- 5) 坂本, 理研報告, 48, 76 (1972)

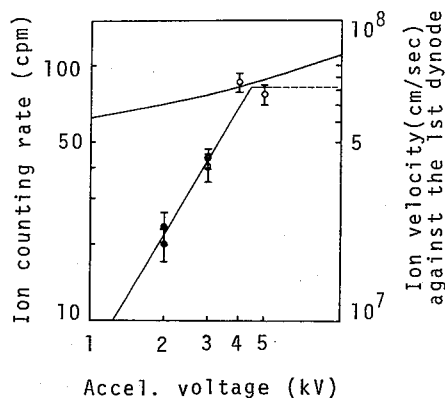


Fig. 1. Change in the H^+ ion counting rate observed (O), and corrected (●) vs. accel. voltage

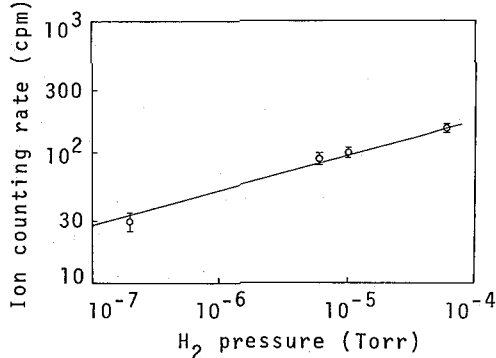


Fig. 2. Change in the H^+ ion counting rate vs. H_2 pressure

静大理. 放射化研 ○長谷川 園彦・菅沼 英夫

緒言 光化学および放射線化学などの分野において、シュウ酸塩の固相および水相系における研究がなされている。

ここでおもに、原子炉内で⁶Liの中性子捕獲にともなう反跳α粒子および反跳³Hによるシュウ酸リチウム中のシュウ酸イオンの放射線分解収率を調べた。得られた分解収率と⁶⁰Coγ線による分解収率とも比較し、LET効果の検討を行なった。

また他のシュウ酸塩(シュウ酸、シュウ酸カリウム、シュウ酸アンモニウム)とその水化物についても同様な検討をあわせて行なった。

実験方法 **中性子照射** 照射に用いた試料(H2C2O4, Li2C2O4, K2C2O4 および (NH4)2C2O4)はそれぞれ市販特級品をそのまま用いて行なった。中性子照射はKURのNo.2およびNo.3の圧気輸送管(原子炉出力: 5 MW)を用いて原子炉温度で行なった。

分解生成物の定量 放射線によるシュウ酸イオンの放射線分解生成物は、H2, CO, CO2 ガスおよびCO3^{2-} イオンであるが、それぞれのガスを定量することなく、未分解のシュウ酸イオンとCO3^{2-} イオンの定量を行なった。未分解のシュウ酸イオンの定量は、銅-ベンジジン法¹⁾(1.25M塩酸ベンジジンと3.75M酢酸銅の混合溶液)により247~250 nmの吸収波長で光度定量を行なった。また生成した炭酸イオンについては、0.01 N HCl 溶液による中和滴定からその量を求めた。これら得られた定量値からシュウ酸塩の放射線分解収率を求めた。なおこれらの定量には赤外線スペクトル法でも検討した。

吸収線量の算出 ⁶Li(n, α)³H反応の反跳粒子のシュウ酸に吸収される線量の算出は²⁾, $D \text{ (e.v. mol}^{-1}\text{)} = \phi_{th} \cdot t \cdot \sigma_{eff} \cdot NA \cdot E_r \cdot Q \cdot f \cdot C$ によった。また、¹⁴N(n, p)¹⁴C反応の反跳プロトン、高速中性子および捕獲γ線のそれぞれの吸収線量も算出した。

結果 (1) 図1に見られるように種々のシュウ酸塩についてシュウ酸イオンの分解量と原子炉内における照射時間との関係を示した。図から明らかのように上に凸なる分解曲線として示される。

また、特に注目されるのは、シュウ酸アンモニウム塩を照射した場合、分解量はシュウ酸リチウムに比べて大であった。このことは、原子炉内での

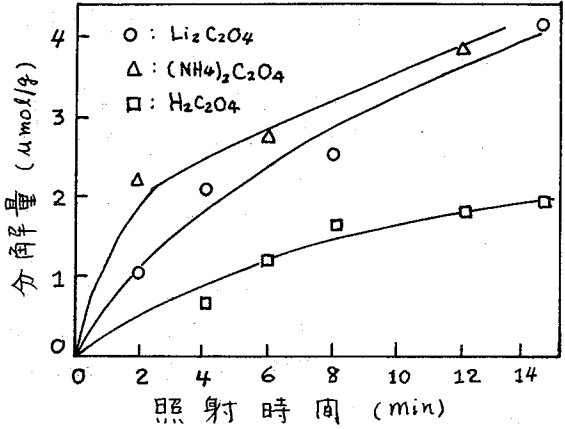


図1 原子炉内におけるシュウ酸塩の分解

水素および酸素原子に対する高速中性子の非弾性衝突および弾性衝突によるものと $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反応の反跳プロトンによる効果であり、また、 NH_4 塩に見られるように NH_4^+ イオンの放射線分解に対する異常性とも考えられる。シュウ酸と金属イオンとの結合エネルギーとの関係についても考察を行なう。

^{60}Co γ線がシュウ酸リチウムを照射して得られた放射線分解収率よりも、 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 反応の反跳粒子によるそれは0.4で約4倍程度LETが大であった。

放射線で生成した CO_3^{2-} イオンは、それぞれのシュウ酸の分解量に対応する値が得られた。

シュウ酸-水化物については、無水シュウ酸の場合よりも大きな分解量が得られた。これは、結合している水分子の放射線で生成したラジカルなどの影響であろう。

(2) シュウ酸リチウム中に、あらかじめ炭酸リチウムを種々の濃度(全重量として、2~20%)を変化し、添加した系におけるそれぞれの分解量と中性子照射時間との関係を図2に示した。図から明らかなように、炭酸リチウムの濃度が増加するに従ってシュウ酸イオンの分解量が顕著に減少する結果を得た。このことは、放射線あるいは反跳粒子によるシュウ酸の最終放射線分解過程は、



のように推定できるが、分解生成物である炭酸イオンの添加によってシュウ酸の分解が阻止される結果を得た。

(3) シュウ酸リチウムを4分間中性子照射したものについて、等温アーリング曲線から、時間60分以後は一定の分解量を得たことについて考察を加える。

- 1) Z. D. Draganic, Anal. Chim. Acta, 28, 392 (1963).
- 2) G. E. Boyd, T. G. Ward, Jr., J. Phys. Chem., 68, 3813 (1964).

はせがわくにひこ・すがぬまひでお

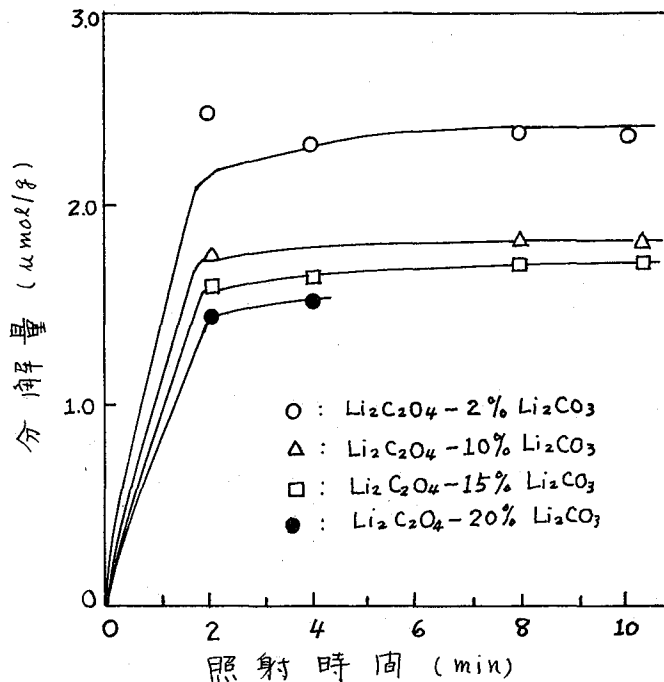


図2 原子炉内におけるシュウ酸リチウム-炭酸リチウム系の分解

反跳インプラネーションによるテクネチウム・フタロシアニンの合成

(Kernforschungszentrum Karlsruhe) ○吉原賢二 G.K. Wolf
F. Baumgärtner

1. 反跳インプラネーションはイオン・インプラネーションと同様にある物質系(固相)に外部から運動エネルギーを持った粒子を打込んでその物質系内で化学反応を起させる方法であり、イオン加速装置によらず核反応のさいの反跳エネルギーを利用する。Source material と reactant との単純な混合粉末系においても実行でき、標識化合物の合成に利用できる。本研究では従来確認されていなかった化合物であるテクネチウム・フタロシアニンの合成にこの方法を適用して成功をおさめたので報告する。

2. 方法としてはモリブデン金属粉末と銅フタロシアニンを混合し、真空下でサイクロトロン約40MeVの重陽子を衝撃する。このさい $Mo(d, xn)^*Tc$ 反応によって生成した *Tc は銅フタロシアニン粉末中に入りこんで反応をおこさないテクネチウム・フタロシアニンを生成するものと期待される。Mo粉末は平均直径1.1 μ の高純度製品、銅フタロシアニンも平均直径約0.3 μ 以下の精製品を使用した。

3. サイクロトロン照射後の混合物系の化学処理はFig. 1およびFig. 2に示すようにおこなった。Fig. 1は昇華法を主体とする分離法で、これによりフタロシアニンの性質を示すTcの化学種が得られたことが明らかになった。すなわち、(1)昇華した銅フタロシアニンは明らかにTcの放射能を含み、(2)この成分はさうに濃硫酸に溶解し、(3)濃硫酸溶液は水にうすめてフタロシアニン錯体を沈殿させるさいにTcの放射能が共沈することからみとめられる。フタロシアニン銅中のTcのこの成分は(1), (2), (3)の過程を通じてフタロシアニン錯体とまったく同一の行動を示す。(1)の昇華物から出発して(3)に至る過程でTcの収率は98%をこえる。この実験事実はテクネチウム・フタロシアニンが生成したと考える以外に説

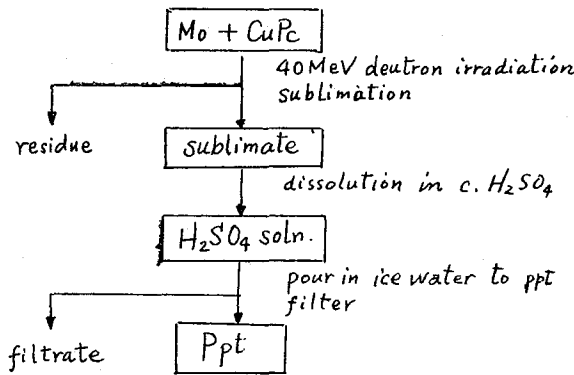


Fig. 1. Chemical procedures to separate Tc-phthalocyanine (sublimation)

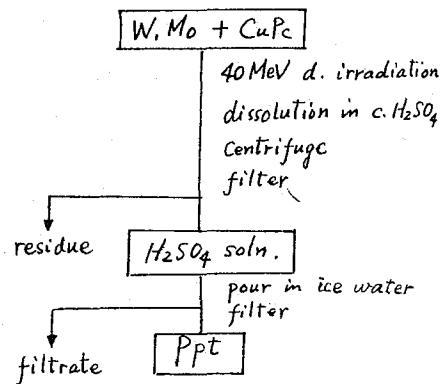


Fig. 2. Chemical procedures to separate Re and Tc-phthalocyanine (wet method)

よしはらけんじ・G.K. Wolf・F. Baumgärtner

明不可能である。

Fig. 2 に示す分離法はフタロシアニン銅中の Tc の捕集効率を求めるときに必要であると同時に、昇華法では避けられないアニーリングによる收率変化をささえるために必要なのである。この方法により得られた結果を Table 1 に示す。表中 Catcher yield とあるのが捕集効率を示すが、30% 近い値が得られている。Complex yield とあるのが錯体となってフタロシアニン銅中に存在するテクネチウムのパーセンテージで、この値はアニーリングによって増加することがわかる。昇華操作を省くとなすとも Complex yield の増加がみられるが、これも昇華のさいのアニーリングによるものと思われる。

Table 1. Yields of Tc- & Re-phthalocyanines by recoil implantation

Nuclide	Mixture	Procedure	Catcher yield (%)	Complex yield (%)	Overall yield (%)
⁹⁵ Tc	Mo + CuPc	H ₂ SO ₄ dissolution	27.8 ± 1.3	15.1 ± 0.7	4.2
"	"	Sublimation 320° & H ₂ SO ₄ dissolution	(27.8)	(29.1)	8.1 ± 0.5
"	"	annealing (320°, 1hr)	(27.8)	72.3 ± 2.5	20.1
¹⁸⁷ Re	WO ₃ + CuPc	H ₂ SO ₄ dissolution	42.6 ± 1.7	27.0 ± 1.1	11.5
¹⁸⁷ Re	W + CuPc	"	7.9 ± 1.0	34.6 ± 1.0	2.7

この方法はテクネチウム・フタロシアニンの合成に有効であるばかりでなく、同系統の化合物レニウム・フタロシアニンの合成にも適用される。このさいにはターゲットとしてタンゲステン金属粉末あるいは WO₃ 粉末と銅フタロシアニンの混合物を用い、サイクロトロンの重陽子により W(d, xn)*Re の反応を起し、*Re をフタロシアニン錯体中に飛ばしこませる。この場合にもレニウム・フタロシアニンが合成され、Table 1 に示すような收率が得られる。微細な WO₃ の方がやや粗大な W の場合よりも高い捕集効率を与えることがわかる。

レニウム・フタロシアニンはいかんも原子価状態のレニウム化合物から出発しても Re(IV) フタロシアニンが得られることが報告されており、これはレニウムの結合半径とフタロシアニンの中心スペースとの関係と考えられる。レニウムと同族元素のテクネチウムについても Tc(IV) フタロシアニンが最も安定であることが、結合半径とフタロシアニンの中心スペースとの関係から推論され、本研究で生成したテクネチウム・フタロシアニンは Tc(IV) フタロシアニンと考えるのが妥当である。

またテクネチウム・フタロシアニン生成のさいにいわゆる同位体効果が存在するかどうかを調べたのが Table 2 である。⁹⁴Tc と ⁹⁶Tc はほとんど同一の値となるが ⁹⁵Tc はやや低い値となりあまりには同位体効果があることがわかる。^{99m}Tc は Mo(d, xn)*Tc 反応のほか Mo(d, pxn)*Mo → Tc の過程の寄与も考えられ、ずっと小さい値を示している。

Table 2. Complex yields for various Tc isotopes in Mo + CuPc

Nuclide	Complex yield (%)
⁹⁴ Tc (293m)	9.9 ± 0.4
⁹⁵ Tc (20.0h)	8.8 ± 0.4
⁹⁶ Tc (4.3d)	9.8 ± 0.4
^{99m} Tc (6.0h)	4.1 ± 0.7

(熊本大・工) 岸川俊明

1,2-ジブロモエチレン (DBE) は原子状臭素との間に速やかな同位体交換反応が起きることから、原子状臭素のスカベンジャーとして使用されている。^{1,2)} しかし、この故に、DBE 溶液における臭素ホットアトムデータに関して再現性に乏しいことも指摘されている。³⁾

本研究ではブロモベンゼン溶液において ^{82m}Br (I.T.) ^{82}Br 過程により生成した ^{82}Br 原子の化学的挙動をDBEの存在下で示す。中性子照射した臭化アンチモン(III)を ^{82m}Br の線源分子とした。

[実験] 臭化アンチモン(III)は市販品を再結晶法により精製して使用した。ブロモベンゼンは市販品を常法により精製して使用した。1,2-ジブロモエチレンは市販品(半井化学)をそのまま使用した。中性子照射はKURの気送管(熱中性子束 $2.34 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{-s}$)により2分照射とした。照射した臭化アンチモン(III) [^{82m}Br]をあらかじめ準備しておいた反応系に添加したのち所定の時間室温で保存(暗所)した。(I.T.)反応の完了後、抽出法により有機生成物を分離し、その一部を分取ガスクロマトグラフ法により各生成物に分離した。 ^{82}Br 放射能の測定にはNaI(TL)検出器またはGe(Li)検出器つき波高分析器を用いた。

[結果]

中性子照射した臭化アンチモン(III)をDBEに溶解したのち、経時抽出した際の有機収率の変化を図1に示す。見かけの収率に対して、照射終了から反応系の調製(所要時間 Δt)までに壊変した(I.T.) ^{82g}Br および炉内で生成した(n,r) ^{82g}Br の収率への寄与を補正した有機収率値は、しばしば100%以上の値と存在することが観察された。これは反応系調製までに ^{81}Br -(n,r) ^{82g}Br および ^{81}Br -(n,r+I.T.) ^{82g}Br 過程が臭化アンチモン(III)結晶中に進行し、結晶内において原子状臭素 [^{82g}Br] として保存されたものか、結晶の溶解の際に高速同位体交換反応によりDBE [^{82g}Br] として固定され、これが有機層に抽出されたためと考えられる。

DBEのブロモベンゼンおよびベンゼン溶液における全有機収率と Δt との関係を図2に示す。図中の数字は相対希釈度(DBE)を示す。いずれの系においてもDBEによる原子状臭素 [^{82}Br] の同位体交換はDBEの比較的高濃度の場合において観察された。

きしかわとしあき

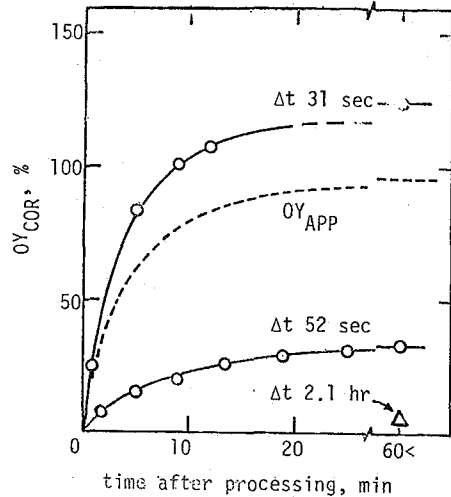


図1 DBE 溶液での有機収率

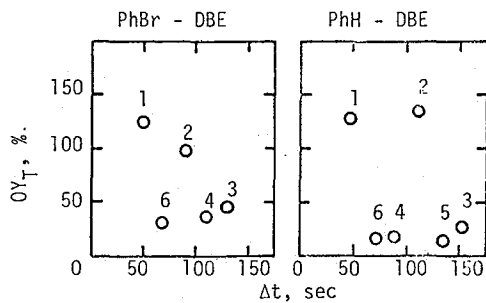


図2 反応系調製と全有機収率との関係
 $MF(DBE) \approx C_0 \cdot 3^{-(N-1)}$

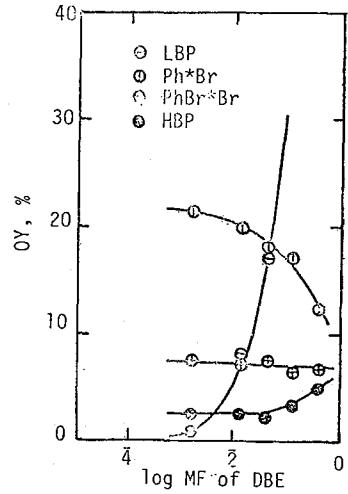


図3 DBE スカベンジャー曲線

ブロモベンゼン - DBE 系における ^{82m}Br (I.T.) ^{82}Br 過程による有機生成物の分布を DBE モル分率の関数として図3に示す。DBE 高濃度領域における全有機収率の 70~75% は低沸炭化合物であり、主として DBE フラクションに見出された。またその収率は DBE モル分率の減少につれて急激に減少する傾向を示した。また、この低沸炭化合物収率の減少に対応してブロモベンゼン [^{82}Br] 収率の増加が観察されたが、このブロモベンゼン [^{82}Br] の o-, m- および p- 異性体の収率の和には DBE 濃度依存性は認められなかった。さらに DBE 濃度の傾向とともに高沸炭生成物収率が増加するという結果が得られた。

これらの結果をハロゲンベンゼン - DBE 系およびブロモベンゼン - 添加物 - DBE 系と併せて考察する。

- 1) W.H. Hamill et al. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2813 (1950)
- 2) S. Goldhaber and J.E. Willard, ibid., 74, 318 (1952)
- 3) M. Milman et al., J. Chem. Soc., 1310 (1957)

ダイラジカルはC-H結合に挿入することかできるがC-C結合には挿入しないとされている。我々は $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ 反応によって生成する ^{35}S 反跳原子もダイラジカルであることに着目し、核反応によって生成する反跳 ^{35}S 原子のベンゾチアゾール($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$; 以下>Hと略す)および2-メチルベンゾチアゾール($\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$; 以下>CH₃と略す)へのC-HおよびC-C結合への挿入反応について報告してきた。結果の概略は次の通りである。

(1): >H塩酸塩水溶液として熱中性子照射を行うと>S-Hの収量は濃度が高くなるに従って増加するが、>CH₃塩酸塩水溶液の場合には>S-CH₃の生成は濃度の変化による影響とある濃度範囲内ではうけぬ。

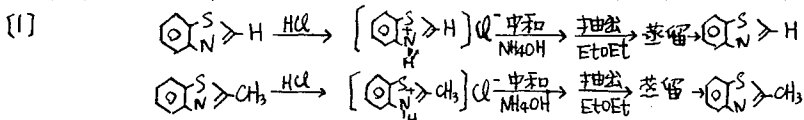
(2): (1)の系にスカベンジャーとして一酸化窒素又は酸素を加えると>Hからの>S-Hの生成は減少するが>CH₃の場合には大きな変化は認められなかった。

(3)および(2)の結果より>H塩酸塩水溶液の場合、濃度の変化することによりthermal反応の寄与が認められ、低濃度の所でthermal反応が減少し、hot反応の寄与が大きくなるように思われ更にスカベンジャーを加えて系について調べると ^{35}S 反跳原子の>H結合へのhot反応による挿入はモル比0.015~0.287の範囲では収量は0.2%であった。また>CH₃の結合への挿入はモル比0.013~0.266の範囲で0.3%の収量を示した。このことから>Hおよび>CH₃結合への ^{35}S 反跳原子のhot反応による挿入には差違がないと結論した。

(3): >Hおよび>CH₃の塩酸塩の系について照射終了後、固体および液体状態でannealing処理を行ったところ>H塩酸塩水溶液の場合にスカベンジャーの有無に拘らず>S-Hの収量が増加するよう現象がみられ、特にスカベンジャーの存在によりその効果は顕著にあらわれ、>H塩酸塩固体および>CH₃塩酸塩固体水溶液ではこの効果は認められなかった。この結果から>H塩酸水溶液ではスカベンジャーの存在によりannealing効果が高められることからスカベンジャーがhot反応により生成した中間体を他のラジカルから保護するため、annealing処理によって、この中間体が>S-Hとなると推察した。

今回は>Hおよび>CH₃の ^{35}S 反跳原子の挿入反応について水溶液の代わりに有機溶媒を用いた結果について報告する。

[実験法] ベンゾチアゾールおよび2-メチルベンゾチアゾールの精製は以下の通り行った。



[2] 溶媒としてベンゼンを用い、これは真空蒸留を行った。

[3] 塩基源としてm-ジクロルベンゼンを用いて脱水処理した。

[4] 試料の中性子照射および分離精製は従来通りである。

[結果]

表I 塩酸塩とH₂Oの放射化学的収率

照射試料	>H 塩酸塩						>CH ₃ 塩酸塩				
モル比*	1.000	0.015	0.117	0.287	0.015	0.117	1.000	0.013	0.107	0.266	0.107
NO (mmHg)							12	12	8		
>SH	2.8 (1.5)	0.6 (0.9)	1.0 (2.7)	3.3 (3.3)	0.2 (2.0)	0.2 (2.0)					
>SCH ₃							0.3 (0.3)	0.1	0.3 (0.4)	0.3	0.3

表II 有機溶媒を用いたH₂Oの放射化学的収率

照射試料	>H + O_2 + O					>CH ₃ + O_2 + O				
モル比*	1.000	0.060	0.497	0.497	0.497	1.000	0.050	0.355	0.574	0.355
NO (mmHg)						14	50	52		
>SH	2.3 (2.0)	3.7 (3.3)	4.8 (3.3)	1.2 (0.8)	0.9 (1.2)					
>SCH ₃						0.7	0.5	0.3	0.3	0.2

照射条件: 照射 JRR-2およびJRR-3.
 $n = 7.4 \times 7 \times 10^{13}$, $3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$

* >Hは>CH₃モル
 * >H又は>CH₃のモル + H₂Oは O のモル : ()内は95°C~100°C, 12hr annealing した結果

>CH₃ベンゼン溶液のモル比0.050~0.574の範囲内では³⁵S反跳原子の>CH₃への挿入は>CH₃塩酸塩水溶液と同様の結果となり、スカベンジャーを加えても収率が変化が認められないことから、>CH₃への³⁵S反跳原子の挿入は0.050~0.574のモル比の間ではhot反応による挿入だけであると思われる。また>Hベンゼン溶液からの>SHの生成は>H塩酸塩溶液と比較するとモル比0.060~0.497の範囲内では濃度により影響をうける。更にこの系にスカベンジャーを加えると>SHの生成はおさえられ収率は1%台となる。この結果は>H塩酸塩水溶液でのスカベンジャーを加えても収率0.2%と大至の差が生じている。このことは溶媒として用いたH₂Oおよびベンゼンのそれぞれ水の反応系に於いて試料との何らかの相互作用による相違と思われるがこの相違については現在のところ明確な知見は得られていないが、モテレーターとして考えられる水分子が実際にはモテレーターとして作用するのでは無く中間体の生成を助長しているように思われる。次にベンゼン溶媒系についてもannealing効果の検討を行い、塩酸塩水溶液系のような現象が認められるか否かが検討した。>CH₃系については元の塩酸塩水溶液の結果からも>Hの場合のようない中間体からの>SCH₃の生成は無いと予想され得るのでこの試料についてはannealing効果を行わなかった。>Hベンゼン系について塩酸塩水溶液と同様にannealing処理を行った結果収率の変化は認められなかった。このことからannealing現象はH₂O分子が存在しているときに効果があり、スカベンジャーの有無は物らず>H, H₂O系に³⁵S反跳原子が中間体を形成し、これが加熱によって>SHとなるか更に中間体がhot反応によるものであるか否かを確認するためにスカベンジャーを加えて行った結果はスカベンジャーの存在しなくても>SHの収率が増加することから確認でき、更にベンゼン系ではこのようない中間体の生成はないことからこれらの推論を支持されるように思われる。

核異性体転移にもなる化学的効果— $H^{80m}Br-CH_4$ および $H^{82m}Br-CH_4$ 系における添加物効果
(東北大理核理研) の八木益男 近藤健次郎

1. ^{82m}Br は内部転換率100%の一核異性体転移をおこなうのについて、 ^{80m}Br は中間に7.4 nsの半減期をもつ二核異性体転移をおこなう。その化学的効果はA過程: 内部転換(100%) + 37 KeV γ線放出(39%), B過程: 内部転換(100%) + 内部転換(61%) の二つの過程に分けることができる。換言すればこれより $H^{80m}Br-CH_4$, $H^{82m}Br-CH_4$ 系においておこる有機生成物はすべて熱イオン反応のみによってもたらされること。また両系の間には顕著な同位体効果が存在することも報告し、この同位体効果はB過程における中間段階イオンクラスターが形成されるためであろうと推定した。そこで今回イオンクラスター形成の際、大きな因子となる双曲子能率の異なる種々の添加物効果を主として $H^{82m}Br-CH_4$ 系について検討し、 $H^{80m}Br-CH_4$ 系における結果と比較することを試みた。

2. $H^{80m}Br$ は60 MeV制動放射線照射したPdBr₂の熱分解による ^{80m}Br から合成し、精製したあとを使用した。 $H^{82m}Br$ はHBrを東京原子炉施設管No.3で1分間照射し、精製後直ちに使用した。燃料圧は圧力計を通じ660 mm Hgとし、添加物濃度はHBr/CH₄ = 0.1に保ち0.3 mf. になるように添加した。生成物の分離および収率測定はCO, CO₂, O₂添加系ではフェロシアン化カリウム-ガスクロマトグラフ法で、また他の系では従来の抽出-ガスクロマトグラフ法でおこなった。

3. 表には $H^{82m}Br-CH_4$ 系における添加物効果を示した。

$H^{82m}Br-CH_4$ 系における添加物効果 ($H^{82m}Br/CH_4 = 0.1$)

添加物 (0.3 mf)	イオン化電圧 (eV)	双曲子能率 (μ)	有機収率 (%)	CH ₃ ^{82m} Br (%)	CH ₂ ^{82m} Br (%)	その他 (%)	CH ₂ ^{82m} Br/ CH ₃ ^{82m} Br
—	—	—	4.50	0.80	3.70	—	4.62
CO ₂	14.4	0	4.10	0.70	3.25	0.15	4.64
O ₂	12.5	0	4.05	0.85	3.00	0.20	3.52
Kr*	13.9	0	4.51	0.80	3.71	—	4.63
CO	14.1	0.912	2.60	0.95	1.65	—	1.73
HCl	13.8	1.08	4.03	0.65	1.83	1.55	2.81

* Kr: 0.25 mf での値

数から明らかになるように双曲子能率をもたないCO₂, O₂, Kr 添加系では添加物効果は殆んど認められなかったが、双曲子能率をもつCO, HCl では顕著な添加物効果を示した。これは双曲子能率をもつ添加物が周囲に存在する場合、CH₄^{82m}Br⁺と添加物とがイオンクラスターを形成し、CH₄^{82m}Br⁺とHBrとの反応の機会が著しく妨げられるためと考えられる。この結果をもとにして $H^{80m}Br-CH_4$ 系における同様結果と比較し、考察した。

やぎますお・こんどうけんじろう

MEMO

(原研) ○佐伯正克・立川園造

〔緒言〕 反跳原子の反応時のエネルギー領域に対する知見を得る方法の一つは、一次励起生成物の分解を調べることである。演者らは先K反跳⁸⁰Brとc-C₃H₆およびc-C₃H₅Brの反応で生ずる励起c-C₃H₅Brの分解過程について報告した。今回はc-C₄H₈およびc-C₅H₁₀の反応についての結果を報告する。

〔実験〕 臭素源には主にCBr₄を用いた。反応体の蒸気圧以上の圧力での実験には、C₂H₆を一定の割合で加えた。分離定量はラジオガスクロマトグラフィーで行った。生成物の同定は市販の臭化物による、沸点と保持時間の両の直線関係によった。さらに不飽和化合物はI₂スカベンジャー系の試料に、照射後Br₂を加えることにより、ラジオガスクロマトグラムのピークが消滅することを確認した。その他の方法は従来の方法に従った。

〔結果〕 (1) c-C₄H₈系：主生成物はBr₂以外のスカベンジャー系ではc-C₄H₇Br, CH₂CHBr, CH₃Br, iso-C₄H₇Brおよびtrans-C₄H₇Brであり、その他にC₂H₅Br, iso-C₃H₇Brおよびn-C₃H₇Brなどを生ずる。Br₂スカベンジャー系では上記生成物のうちCH₂CHBrとtrans-C₄H₇Brは検出されないが、CH₂Br, CH₂Br₂およびCHBr₃などの多臭化物を生ずる。

スカベンジャーを添加しない系での収率と添加した系での収率を比較すると表のようになり、2つのグループに大別されること分かる。オーのグループはスカベンジャーを十分加えても、無添加の場合の収率の40%以上であり、高エネルギー反応で生じていると考えられる。このグループにはCH₂CHBr, trans-C₄H₇Br, iso-C₄H₇Brおよびc-C₄H₇Brが属し、CH₂CHBr以外は反応系の圧力とともに収率が增加する。CH₂CHBrは高圧側でわずかに収率の減少が認められるが顕著ではない。H₂S+O₂スカベンジャー系でのCH₂CHBrおよびc-C₄H₇Brの圧力効果を図に示す。

オニのグループに属する生成物はCH₃Br, C₂H₅Br, iso-C₃H₇Brおよびn-C₃H₇Brである。絶対収率が小さく、全圧力領域では一定の収率を示すことから、高エネルギー反応以外の過程で生じていると推定される。これらの

表 スカベンジャーを添加しない系の収率と
添加した系の収率の比較
(全圧：600 mmHg)

生成物	free	H ₂ S	H ₂ S+O ₂	I ₂
CH ₂ CHBr	1.00	0.55	0.41	0.40
t-C ₄ H ₇ Br	1.00	0.46	0.52	0.30
i-C ₄ H ₇ Br	1.00	0.53	0.39	0.50
c-C ₄ H ₇ Br	1.00	0.45	0.36	0.42
CH ₃ Br	1.00	0.36	0.16	0.16
C ₂ H ₅ Br	1.00	0.17	0.10	--
i-C ₃ H ₇ Br	1.00	0.26	0.26	--
n-C ₃ H ₇ Br	1.00	0.23	0.08	0.09

生成物のBr₂スカベンジャー系でのBr₂濃度依存性は非常に顕著である。さらにCH₂Br, CH₂Brも同様に著しいスカベンジャー効果を示すとともに、照射時間を長くとるとこの生成物に対応する質量ピークを生ずる。

(2) c-C₅H₁₀系：H₂S+O₂スカベンジャーとした系での主生成物はCH₂CHBr, CH₂CHCH₂Brおよびc-C₅H₉Brであり、その他に少量のC₂H₅Brなどを生ずる。C₂H₆を一定の割合で加えた反応系で、圧力に対する生成物の収

さえき・まさかつ・たちかわ・えんぞう

率の変化を調べた結果、 $c-C_5H_9Br$ は圧力とともに収率が增加するが、 CH_2CHBr および CH_2CHCH_2Br は全圧力範囲でほぼ一定の収率を示した。

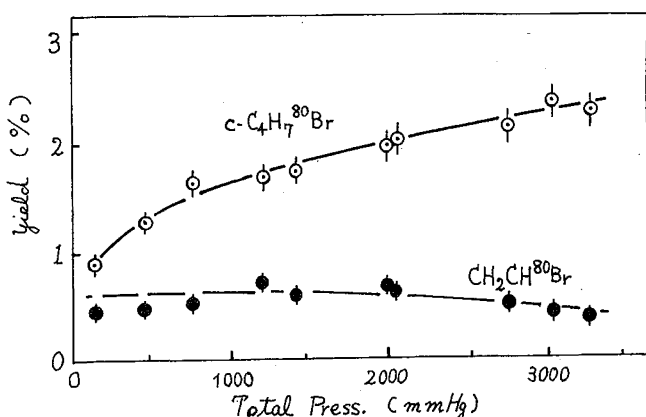
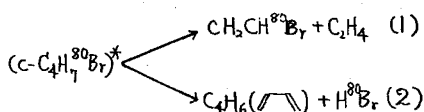


図 $c-C_4H_8 + ^{80}Br$ 系における $c-C_4H_7^{80}Br$ および $CH_2CH^{80}Br$ の圧力効果

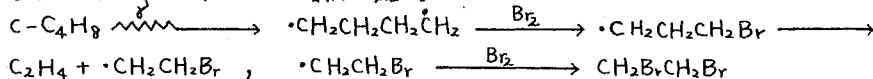
〔考察〕 $c-C_4H_8$ およびその誘導体の光および熱分解では C_4 環の崩壊が起ると分かっている。
 $c-C_4H_7Cl$ の熱分解については、 HCl の脱離反応も起ると報告されている。これらの事実から、一次励起生成物 ($c-C_4H_7^{80}Br$)^{*} は次の2つの過程のいずれかまたは両方で分解すると考えられる。



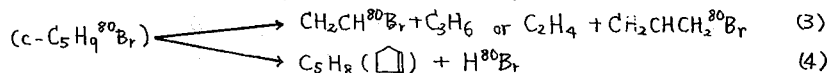
一方反脚⁸⁰Brと $c-C_3H_6$ および $c-C_3H_5Br$ の反応で生ずる ($c-C_3H_5^{80}Br$)^{*} の励起エネルギーとこれまでに報告されている結果をもとに考察すると、生成物の励起エネルギーと反応に参与する結合の結合エネルギーとの間、ある種の相関関係が認められる。この結果から $c-C_4H_8$ 系での一次生成物の励起エネルギーは約5 eVと推定される。この値と分解過程(1)のみと仮定しての計算結果と、実験結果は一致しない。 $c-C_4H_7Br$ は低圧側でかなり顕著な圧力効果を示すが、 CH_2CHBr の収率はこれに対応する変化を示さず、高圧側でわずかに収率の低下を示す。

したがって、一次励起生成物の励起エネルギーは約5 eVを中心に広いひろがりを持っており、反応(1)および(2)の過程で競争的に分解していると予想され、低圧側での $c-C_4H_7Br$ の圧力効果はおもに反応(2)によるものと考えられる。

表のオニのグループに属する生成物は反応体 $c-C_4H_8$ の放射線分解に起因し、 Br_2 スカベンジャー系の CH_2BrCH_2Br の生成は次の機構で説明される。



$c-C_5H_{10}$ の熱および光分解の主過程は H_2 の脱離反応であるが、 C_2 および C_3 の分解も無視しえない程度に起ると分かっている。一方 $c-C_5H_9Br$ は熱分解して HBr を脱離することが報告されている。これらの事実と実験結果とから ($c-C_5H_9^{80}Br$)^{*} の分解過程は、($c-C_4H_7^{80}Br$)^{*} の場合と同様に次の二つの過程の競争反応であると結論できる。



さらに生成物の数が少ないのは、 $c-C_5H_{10}$ が $c-C_4H_8$ より放射線分解による崩壊は崩壊を起し難い事実と一致している。

(原研・東海) 立川 園造 ○ 荒殿 伏幸

反跳トリチウムの有機化合物との反応は主として、気相で研究された。主反応は水素引抜き反応、水素置換反応である。凝縮相では一次反応過程は気相の場合と同じであるが、衝突頻度が高いため、最終生成物の分布は多少変化する。他方無機化合物との反応の研究例は非常に少ない。軽水炉、重水炉のトリチウム問題に関連し、1次冷却水中で生成したトリチウムの化学的挙動を理解するため、反跳トリチウムと水との反応を調べた。

先に Kambara¹⁾らは、1M LiCl, または LiNO₃ 溶液の中性子照射により HT/HTO = 0.10 ± 0.01 を得ている。この値は、高エネルギー反応のみでなく、熱ラジカル再結合反応による生成結果をも含んでいる。今回、両反応過程により生ずる生成量を調べる目的で、軽水、重水-アセトン混合系を調べるとともに、軽水-重水系での同位体効果を調べた。

[実験] 内容積 ~ 15 ml の石英アンフルに、0.07M LiNO₃ 溶液 1~10 ml を封入し、JRR-4 で 1~60 分間中性子照射する。(熱中性子束: 2×10^{13} n/cm².sec, γ線量率: 10^8 r/hr) 照射後、気体生成物をテフラーンポンプで捕集し、ラジオガスクロマトグラフィードにより、分離定量する。液体生成物は、蒸留、再結晶法を用いて精製したのち、液体シンチレーションカウンターで放射能測定する。

ラジオガスクロマトグラフ: 生成物の分離は、内径 4mm, 長さ 6m のアルミナカラムを用いて空温で行う。放射能測定は、内容積 15 ml のステンレス製ガスフローカウンターにより Ar (あるいは He) - C₃H₈ 混合ガスを計数ガスとして行う。

パーセント収率: 二種類の放射能測定法の効率の違いの補正定数を求めるため、液体シンチレーションカウンターで 8.8×10^3 counts/mg の放射能をもつトリチウム水 7.5~20 mg を、110°C に加熱した黒鉛ウールで還元し、生じた HT の放射能をラジオガスクロマトグラフで測定した。図に示すパーセント収率は、個々のアンフルの全トリチウム放射能に対する生成物のパーセント収率である。

[結果と考察] 軽水、重水からの HT/(HT+HTO), DT/(DT+DTO) は、それぞれ 0.12 ± 0.01 , 0.13 ± 0.01 である。これらの値は原子炉による中性子照射時間、さらには、原子炉照射後のγ線照射 ($< 3 \times 10^8$ r) による効果を示さない。したがって、照射中または照射後の水の放射線分解の寄与は無視できるものと考えられる。このことは同一条件下で軽水の放射線分解により生ずる H₂ の生成が時間照射まで直線的に増加し、OH ラジカル攻撃による過反応の影響はないことと一致する。

軽水、重水-アセトン系 図1に軽水-アセトンからの生成物の収率を示す。图中 X印は、T* + アセトンの反応により生ずる labile-T 化合物の収率を示し、labile-T/CH₃COCH₃ を絶えず一定と仮定して求めたものである。熱水素原子はアセトンから容易に水素を引き抜き ($k_{H+CH_3COCH_3} \sim 4 \times 10^5$ M⁻¹.sec⁻¹), 放射線化学ではしばしば熱水素原子のラジカルスカベンジャーとして用いられる。したがって図1で HT の急激な増加は T + CH₃COCH₃ → HT +

たちかわえんどう・あらとのやすゆき

CH₃COCH₂・ 反応によるものであり、T + H₂O → HTO + H・ 反応による HTO の生成と競争的に起る。したがって HT 収率曲線部の直線部分の外そうにより、H₂O 中では 32-12 = 20% の T は、熱反応により最終的に HTO を生ずるものと結論される。一方軽水からの HT の収率は 10⁻³ mol/l の I₂ の添加により 0.11 ± 0.01 に減少する。これらの結果から軽水中における HT, HTO の生成過程として

	熱エネルギー-反応	高エネルギー-反応	全収率
HT	> 1%	< 11%	12%
HTO	20%	66%	88%

と推定することが出来る。

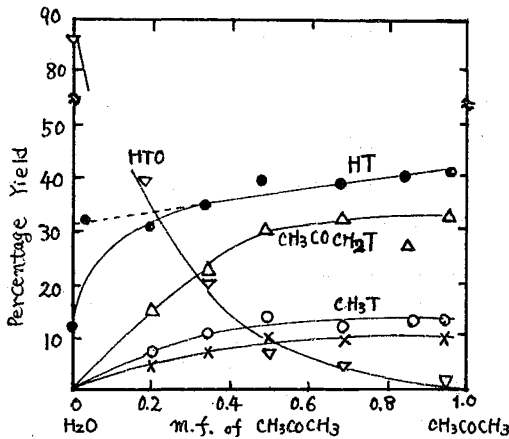


図1. H₂O-CH₃COCH₃系での生成物の分布

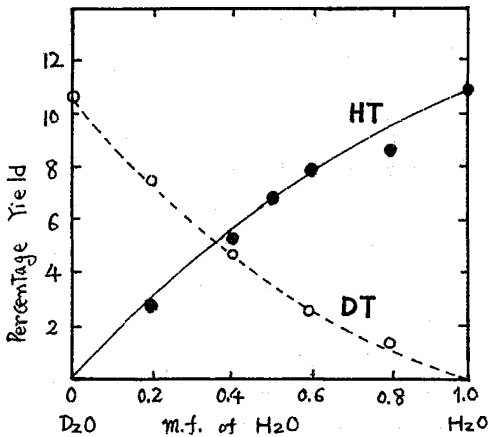


図2. 1.2 × 10⁻³ mol/l の I₂ を含む H₂O-D₂O 混合系からの HT, DT の収率

一方、重水-アセトン系からの CH₃COCH₂T 収率と、軽水-アセトン系からのそれとを比較から、軽水-重水間のモデルター同位体効果は約 1.4 と推定される。したがって、軽水、重水からの HT, DT の収率がほとんど等しいことは、心とつには、反応性同位体効果とモデルター同位体効果が相殺しているためとも考えられる。

図2の結果は、軽水-重水混合系からの、HT, DT の収率を示す。曲線から、見かけ上軽水よりも重水のほうが、低いモデルター効果を有すると結論される。実際には、H₂O-HDO-D₂O の3成分の混合系であり、単に、軽水、重水のエネルギー損失効率として比較することはできないと思われる。しかし、収率曲線はなめらかな変化を示しており、定性的には H₂O-D₂O 衝突によるエネルギー損失効率は HDO-HDO 衝突効率とほぼ同じであると考えられる。いずれにしろ、混合系からの HT/DT の収率比は、そのまま O-H, O-D の反応性同位体効果を示すものであり、平均 1.8 ± 0.2 となる。

文献

- 1) T. Kambara, R.M. White and F.S. Rowland, J. Inorg. Nucl. Chem., 21 210 (1961).

溶液および凍結状態におけるホットアトム化学(第6報)中性子照射したトリスアセチルアセトナトコバルト(III)のベンゼン溶液中における⁶⁰Co反跳化学種の酸化状態

(東大理) ○ 富永 健・西 保夫・本橋 英子

われわれは金属錯体の有機溶媒溶液中における反跳化学種の反応についての系統的な研究から、照射した溶液中にも照射した固体を溶解した溶液中にも、反跳化学種のサーマルな反応は金属塩などのスカベンジャーの添加によって抑制されるが、不安定な金属錯体(照射錯体と共通の配位子を含む)を添加すると逆に促進されることを見出した。¹⁻³⁾ トリスアセチルアセトナトコバルト(III), $\text{Co}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液中における⁶⁰Co反跳化学種のこのような挙動は、(1) 配位子不足の反跳化学種 [$^{60}\text{Co}(\text{acac})_{3-n}$] と遊離のアセチルアセトンとの再結合、(2) 金属塩(スカベンジャー)による遊離のアセチルアセトンの捕捉、および(3) 不安定な金属アセチルアセトナト錯体から [$^{60}\text{Co}(\text{acac})_{3-n}$] への配位子移動の3種の反応の組合せによって説明できることをすでに報告したが、³⁾ 反応のしくみを完全に理解するためには反跳化学種 [$^{60}\text{Co}(\text{acac})_{3-n}$] の酸化状態を明らかにする必要がある。最近、ベンゼン溶液中における $^{60}\text{Co}(\text{II})(\text{acac})_2 \xrightarrow{(\text{acac})^-} ^{60}\text{Co}(\text{III})(\text{acac})_3$ 反応には空気中の酸素が不可欠であることがわかり、さらに照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液中におけるリテンションの経時変化に対する酸素の効果と研究した結果、反跳化学種の酸化状態について興味ある知見を得たので報告する。⁴⁾

実験 (1) $\text{Co}(\text{acac})_2$ の $\text{Co}(\text{acac})_3$ への転化。
⁶⁰Coで標識した $^{60}\text{Co}(\text{acac})_2$ の 0.015M ベンゼン溶液にアセチルアセトン、 $\text{Mg}(\text{acac})_2$ あるいは $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの添加物を加え、空気中またはアルゴン雰囲気中でガラス容器に封入し 40, 50, 60°C に保ったのち、溶媒抽出法¹⁾ によって分離し $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ の収率(転化率)を放射能測定または吸収スペクトル測定によって求めた。(2) 照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液中でのリテンション変化。立大原子炉 RSR #1 (熱中性子束 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) でドライアイス温度で5分間照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ をベンゼンまたは $\text{Mg}(\text{acac})_2$ を含むベンゼンに溶解し、空気中またはアルゴン雰囲気中でガラス容器に封入し 50°C に保ったのち溶媒抽出法¹⁾ で分離して ⁶⁰Co リテンションを求めた。

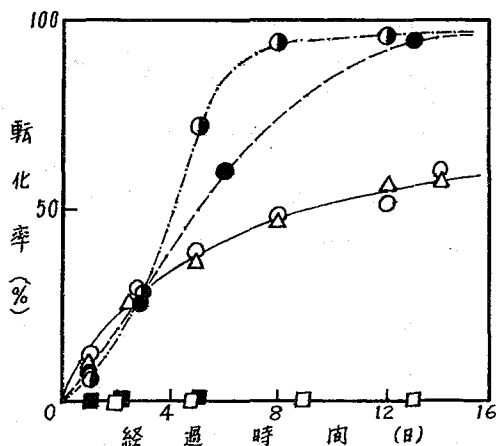


図1. 添加物を含む 0.015M ベンゼン溶液中における $^{60}\text{Co}(\text{acac})_2$ の $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ への転化
 ○ 無添加
 △ $8 \times 10^{-3} \text{M Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 ● $8 \times 10^{-3} \text{M Mg}(\text{acac})_2$
 ● $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ アセチルアセトン } 空気(酸素)中
 □ 無添加
 ■ $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ アセチルアセトン } アルゴン雰囲気
 (温度: 50°C)

とみながたけし・にしやすお・もとほしえいこ

結果および考察 (1) バンゼン溶液中における $\text{Co}(\text{acac})_2$ の $\text{Co}(\text{acac})_3$ への転化。図1に示すように、この反応は雰囲気および溶液中の添加物によって著しい影響を受ける。空気中では、添加物がなくても $^{60}\text{Co}(\text{acac})_2$ の約60%が $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ に変化するが、 $\text{Mg}(\text{acac})_2$ やアセチルアセトンを追加すると転化率はほとんど100%に近くなる。 $\text{Co}(\text{acac})_2$ よりも不安定な $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加しても影響はない。アルゴン雰囲気中では、アセチルアセトンを添加して50°Cで長時間おいてもまったく $\text{Co}(\text{acac})_3$ の生成はみとめられない。この反応のしくみについては、なお詳細な検討が必要であるが、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の生成が $\text{Mg}(\text{acac})_2$ のような不安定なアセチルアセトナト錯体の添加で促進されること、空気(酸素)が存在しないと $\text{Co}(\text{acac})_3$ はまったく生成しないことは明らかである。

(2) 照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ のバンゼン溶液中における ^{60}Co 反跳化学種の酸化状態。図2には、照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ のバンゼン溶液中でのリテンション経時変化に対する空気中の酸素と溶液の添加物の効果を示す。 ^{60}Co リテンション ($^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ の放射化学的収率) はバンゼンに溶解後の溶液中の経過時間とともに増加し plateau に近づくが、リテンション増加はアルゴン雰囲気中よりも空気(酸素)中の方が顕著である。⁵⁾ また、アルゴン中でも空気中でも $\text{Mg}(\text{acac})_2$ の添加はリテンション増加を促進する。照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ のバンゼン溶液中に存在すると思われる配位子不足の反跳化学種 $[\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_{3-n}]^{(n-1)+}$ や $[\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_{3-n}]^{n+}$ ($n=1,2,3$) が acac^- との再結合や $\text{Mg}(\text{acac})_2$ からの配位子移動反応によって $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ を生成する最終の段階では、それぞれ $[\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_2]^+$ や $[\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_2]^+$ を経由することが考えられる。上記(1)の結果が示すように、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ が $\text{Co}(\text{acac})_2$ から生成するのは酸素の存在下に限られるので、アルゴン中における ^{60}Co リテンション曲線は、 $^{60}\text{Co}(\text{IV})$ 反跳化学種から $[\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_2]^+$ を経由する $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ の生成を示し、空気中とアルゴン中の ^{60}Co リテンション曲線の差は、 $^{60}\text{Co}(\text{IV})$ 反跳化学種から $[\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_2] \xrightarrow{\text{O}_2} [\text{Co}(\text{IV})(\text{acac})_3]^- \xrightarrow{\text{O}_2} ^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$ を経て生成するものに相当する。これらの結果からバンゼン溶液中の ^{60}Co 反跳化学種の少なくとも50%は $^{60}\text{Co}(\text{IV})$ の状態と思われる。

文献 1) T. Tominaga, T. Sakai, K. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 3036 (1971).

2) T. Tominaga, Y. Nishi, Radiochem. Radioanal. Lett., **8**, 151 (1971); **11**, 289 (1972).

3) T. Tominaga, Y. Nishi, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3213 (1972).

4) T. Tominaga, Y. Nishi, E. Motohashi, Radiochem. Radioanal. Lett., **18**, 15 (1974).

5) 照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ の固相での熱アニーリングは酸素によって抑制される (Nathら)。

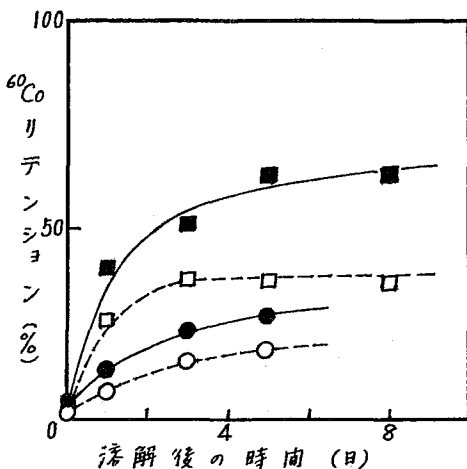


図2. 照射した $\text{Co}(\text{acac})_3$ (固体) の 0.2M バンゼン溶液中における ^{60}Co リテンションの経時変化

—□— 無添加 } 空気(酸素)中
 —■— $3 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Mg}(\text{acac})_2$ }
 —○— 無添加 } アルゴン雰囲気
 —●— $3 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Mg}(\text{acac})_2$ } (50°C)

京大原研 西 明太 藤原一郎 今西信嗣 ○森山裕丈

緒言) 昨年の討論会で、濃縮ウランを硝酸ウラニール稀薄水溶液として原子炉で照射した時に生成する核分裂生成物のうちTeの化学形態について報告した。その結果から核分裂で直接生成するTeの核種は Te^{6+} の化学形態をとっているものと推測されたが、その後の一連の実験により Te^{6+} の化学形態をとるものは水溶液照射での放射線効果によるものであり、核分裂で直接生成するTeは一旦は Te^{4+} の化学形態をとることが判明したのでそれを報告する。なお、その際の放射線効果による酸化のG値が求められた。

実験) 実験方法は前報¹⁾とほとんど同様であるが、試料水溶液にTe担体を加え、 ^{235}U (90%)の濃度を変えた。全核分裂数はそれを回収して求めた。

結果) 前報¹⁾の結果から、核分裂で直接生成するTeはほとんど Te^{6+} の化学形態をとることが推測されたが、①直接 Te^{6+} になるのか、②放射線効果等の酸化によるのかを区別できない。これを明らかにするため、酸化・還元を無視するのに一応充分と思われる量(1mg)の Te^{4+} 、 Te^{6+} の担体を試料に加えて照射した結果、表1に示すように Te^{6+} よりも Te^{4+} の形

Table.1. Independent Yields of Te^{6+} , Te^{4+} in Thermal-Neutron Induced Fission of ^{235}U .

	^{131m}Te	^{131g}Te	^{132}Te	^{133m}Te	^{133g}Te	^{134}Te
Te^{6+}	0.02	0.12	0.39	0.22	0.73	0.42
Te^{4+}	0.25	0.37	0.66	1.78	1.38	6.66

態を多くとることが判った。この結果と前報の結果とから、核分裂生成物が照射中に放射線効果による酸化を受けていることが確認された。前報の実験では無担体のためほとんど全部が Te^{6+} の化学形態をとることになったと思われ、放射線効果による還元は無視できることが別に確認された。

照射中は炉内の放射線により試料水溶液全体に平均して生成するラジカルと共に、核分裂片の飛跡中に局在して高濃度に生成するラジカルがあり、それらのうちの酸化性の強いもの(例えばOHラジカル)によって Te^{4+} 核分裂片が Te^{6+} に酸化されるのであろう。前者による酸化速度は炉内の放射線量のみ按比例、後者による酸化速度は核分裂数及び被酸化物濃度に比例すると考えられ、それらの酸化速度を求めるためにトレーサー入りの担体を試料水溶液に加えて実験をくり返した。

この実験で、かなりの量のTe担体がポリエチレン容器に付着(付着物は硫酸で溶かし

て Te^{4+} であることが推測されている。この付着がどんな機構で起こるかは不明であるが、照射を行わない場合は起こらないことからある種の放射線効果であることがわかる)した(表2)が、核分裂で直接生成された Te (例えば ^{134}Te)はほとんど付着せずに回収された(表3)。

Table.2. Distribution of Te-carrier at EOB.

Run	^{235}U	(A)Te-carrier	(B) Te_{liq}^{6+}	(C) Te_{liq}^{4+}	$\frac{(B)+(C)}{(A)}$
1	0. (M)	6.33×10^{-6} (M)	5.93×10^{-8} (M)	7.83×10^{-7} (M)	13.3 (%)
2	0.	6.33×10^{-6}	7.42×10^{-7}	1.16×10^{-6}	19.5
3	3.91×10^{-7}	6.33×10^{-6}	1.81×10^{-7}	1.09×10^{-7}	20.1
4	3.08×10^{-7}	6.33×10^{-6}	1.22×10^{-7}	5.45×10^{-6}	10.5
5	1.77×10^{-7}	6.33×10^{-6}	1.13×10^{-8}	1.19×10^{-7}	20.6
6	8.33×10^{-8}	6.33×10^{-6}	8.42×10^{-8}	6.56×10^{-7}	11.7
7	2.50×10^{-8}	6.33×10^{-6}	7.15×10^{-8}	5.21×10^{-7}	9.4

Table.3. Distribution of ^{134}Te at EOB.

Run	(A)Produced ^{134}Te	(B) $^{134}Te_{liq}^{6+}$	(C) $^{134}Te_{liq}^{4+}$	$\frac{(B)+(C)}{(A)}$
3	4.76×10^{-15} (M)	7.27×10^{-16} (M)	4.41×10^{-15} (M)	108. (%)
4	3.71×10^{-15}	7.62×10^{-16}	2.93×10^{-15}	99.4
5	2.12×10^{-15}	1.59×10^{-16}	1.98×10^{-15}	101.
6	1.01×10^{-16}	9.07×10^{-17}	8.60×10^{-16}	94.4
7	3.01×10^{-16}	2.67×10^{-17}	2.54×10^{-16}	93.3

担体が付着して防害とな。Tのため、不正確さは避けられないが、表2の実験結果から炉内の放射線による酸化のG値が、線量(10^8 R/h)を使って、

$$(8.21 \pm 1.43) \times 10^{-2} \text{ (Te/100eV)}$$

と求められた。酸化性の強いOHラジカルのG値が約2であることを考えればかなり小さな値であるが、これは Te^{6+} への酸化が1個以上のラジカルを必要とする反応だからであろう。

二のように表2から求めた酸化速度を ^{134}Te の実験結果(表3)に利用して核分裂で直接生成する Te の同位体はほとんど Te^{4+} であることが確認された。(崩壊やIT、そして(U, Zr)反応の際にはやはり Te^{4+} になることが知られておりこの結果はそれらと矛盾しない。これらの考察をより正確にするためには、付着等の防害を無くす必要があるが、吸着の機構を解明することがより根本的である。

参考文献

- 1) 放射化学討論会講演要旨集(1973)

4Q15

昇華法による有機金属錯体のホットアトム化学(オ6報) アセチルアセトン錯体の熱中性子照射による原子価状態の変化

金沢大・理

○天野良平・阪上正信

Co, Crなどのアセチルアセトン錯体の固相ホットアトム化学の研究は、多数報告されているが、分離法に湿式法を利用しているため、溶解中の反応は、無視できないと思われる。そのため、我々は真空昇華分離法により、研究を行った。特に今回は、Ⅱ価およびⅢ価(Co(Ⅱ), Co(Ⅲ), Mn(Ⅱ), Mn(Ⅲ), Fe(Ⅲ), Cr(Ⅲ))の錯体の、昇華性の違いに注目しながら、熱中性子照射による効果を検討した。

<実験と結果>

(1). Co(Ⅱ)(acac)₂ および Co(Ⅲ)(acac)₃ : 錯体の合成は、従来行われている方法(Inorg. Syn., 2, 10 (1946), 5, 188 (1957)) により合成し、錯体の精製は真空昇華法(180°C, 10⁻² Torr, 1~2hr)で行った。精製したCo(Ⅱ)(acac)₂ とCo(Ⅲ)(acac)₃ を機械的に混合し、上記条件で昇華を行うと、Co(Ⅱ)(acac)₂ とCo(Ⅲ)(acac)₃ が昇華により分離できることがわかった。(図1参照)

つぎにそれぞれ精製試料Co(Ⅲ)(acac)₃ とCo(Ⅱ)(acac)₂ の~100mgを、それぞれにKUR, Pm-2で5分間照射し、その一部につき、それぞれそれぞれの細い昇華管に入れ、それをまとめて同一条件で同時に、真空昇華(180°C, 2hr)を行った。それぞれ細い昇華管の放射能をNaI(Tl)で測定する。結果は図2AおよびBのようになった。

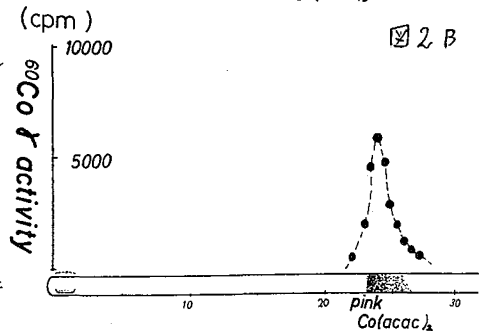
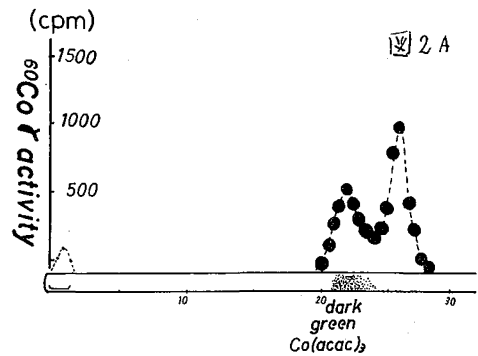
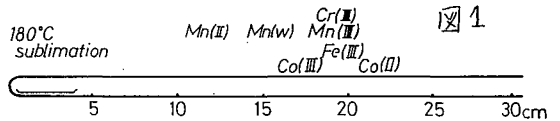
A. Co(Ⅲ)(acac)₃ の場合 : 放射能分布からわかるように、GreenのCo(Ⅲ)(acac)₃が沈着しているfractionよりも、低温側に、Carrier freeの⁶⁰Coのfractionがあることがわかった。このfractionはCo(Ⅱ)(acac)₂の沈着位置とほぼ同じ位置であった。なおボトム残渣は認められぬが、放射能は~5%ほど存在する。Co(Ⅲ)(acac)₃としてのリテンション値は約35~40%である。

B. Co(Ⅱ)(acac)₂ の場合 : 放射能の大部分は、pink Co(Ⅱ)(acac)₂のfractionと同じところにある。リテンション値は、ほとんど100%である。

以上のことより、熱中性子照射により、Co(Ⅲ)(acac)₃からは⁶⁰Co(Ⅱ)(acac)₂が生成するが、Co(Ⅱ)(acac)₂からは⁶⁰Co(Ⅲ)(acac)₃は生成しないというホットアトム化学反応によって興味ある知見を得た。

Co(Ⅲ)(acac)₃についてはドライアイス冷照射の実験も行ったが同様であった。

(2). Fe(Ⅲ)(acac)₃ : 錯体の合成は、従来行われている方法により合成し、真空昇華精製を



あまのりょうへい、さかのうえまじのぶ

行い、照射用試料とする。熱中性子照射、分離、測定はCoと同様にして行つた。 $Fe(III)(acac)_3$ は $180^\circ C, 2hr, \sim 10^{-3} torr$ で、ほとんど分解し行いから、その放射能分布より、リテンション値を求めると、2.6%と低い値を示した。

(3). $Cr(III)(acac)_3$: 錯体の合成は、文献(Inorg. Syn., 5, 130 (1957))により合成し、真空昇華精製、熱中性子照射、分離、測定はCoと同様に行つた。 $Cr(III)(acac)_3$ も、 $180^\circ C, 2hr, \sim 10^{-3} torr$ でほとんど熱分解し行いから、放射能分布から、リテンション値を求めると、13.6%となつた。

$Fe(III)(acac)_3, Cr(III)(acac)_3$ には、残渣ポート以外に $^{59}Fe, ^{51}Cr$ の濃縮した部分は得られなかった。

(4). $Mn(II)(acac)_2$ および $Mn(III)(acac)_3$: 市販のドータイト試薬をつぎのようにして精製するとともに中性子照射を行つた。

$Mn(II)(acac)_2$ の昇華精製 : 市販試料の昇華精製($180^\circ C, 2hr, \sim 10^{-3} torr$)行つると、図1に示す位置にlight yellowの $Mn(II)(acac)_2$ が沈着した。ポート中には茶色の残渣が、かたまり存在した。一度昇華精製した試料を、さらに再昇華すると、昇華物のほかに、かたまりの残渣がポートにある。このことから、 $Mn(II)(acac)_2$ は $180^\circ C, \sim 10^{-3} torr$ で熱分解($\sim 20\%$)することがわかつた。

$Mn(III)(acac)_3$ の昇華精製 : 市販の黒色の $Mn(III)(acac)_3$ を昇華精製すると、黒色(図1の $Mn(III)$)の沈着以外に、白色の昇華物(図1 $Mn(II)$) 10~20%, 黄色の $Mn(III)(acac)_3$ の昇華物(図1の $Mn(III)$) 1~2%が図1に示すような位置に沈着した。さらに、得られた黒色の $Mn(III)(acac)_3$ の昇華物を再昇華すると、同じように残渣(20~40%), 黄色の昇華物(1~2%), 白色の昇華物(10~20%) 黒色の昇華物(50~70%)となつた。このように $Mn(III)(acac)_3$ は熱反応、熱分解を起しやすいことがわかつた。

なお、白色の昇華物の化学形はまだわかつていない。

熱中性子照射、昇華分離、比放射能の測定 : Coの場合と同様の条件で、照射、分離を行う。目で見た昇華物・ポートの状態は、上記の試料昇華精製の場合と同様であつた。

$Mn(III)(acac)_3$ については、4つの部分について、再放射化を行ひ、比放射能を求めた。その結果、 $Mn(III)(acac)_3$ の黄色の部分(図1)が他の部分の3倍の比放射能であることがわかつた。このことから、熱中性子照射により、 $Mn(III)(acac)_3$ から $^{56}Mn(II)(acac)_2$ が安定核種の $Mn(II)(acac)_2$ に比しより多く生成することがわかつた。 $Mn(II)(acac)_2$ の照射のさいは、 $Mn(II)(acac)_2$ 昇華部分とポートにしかみとめられなかった。

以上の結果をまとめると、Mnについては昇華精製のさいの熱分解や原子価変化など問題があつた次のようになる。

(A). Ⅲ価のアセチルアセトン錯体は、リテンション値が低い値をとる。Coでは反跳化学種がⅡ価アセチルアセトン錯体と存在するためでないかと思われる。

(B). Ⅱ価アセチルアセトン錯体は、高いリテンション値を示し、Ⅲ価のアセチルアセトン錯体を、生じた反跳原子は、つからない。

Metal	Cr		Mn		Fe		Co	
Valence	Ⅱ	Ⅲ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅱ	Ⅲ
Preparation	X	○	○	○		○	○	○
Sublimation	X	○	○	○		○	○	○
n-irradiation		○	○	○		○	○	○
sublimation		↓	↓	↓		↓	↓	↓
sublimate		↓	↓	↓		↓	↓	↓
residue		↓	↓	↓		↓	↓	↓

図3

金沢大・理

天野良平・丹尾宏樹・代田悦章・〇阪上正信

固体照射試料についてホットアトム化学的研究を行うために化学種の分離操作を行う場合、通常よく用いられてきた溶解液系分離法のかわりに、昇華性化合物を用いて真空昇華分離法を適用すると、つぎのような点で好都合である。

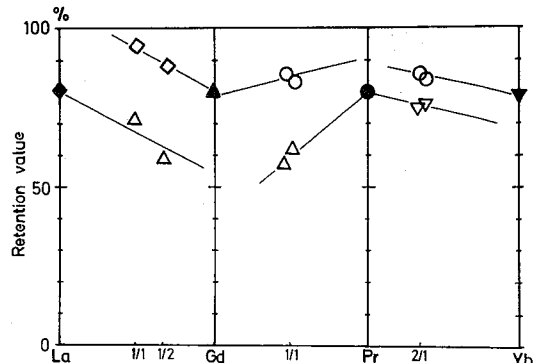
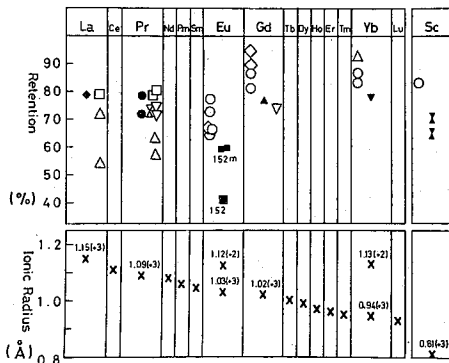
(1)、分離操作中に同位体交換反応や類似元素間の交換反応がおこる可能性が、溶液系で化学分離を行う場合に比較して少い。

(2)、熱安定性のよい化合物であれば、昇華加熱のさいアニーリングには留意せねばならないものの、熱分解のおそれは少く、一斉溶解系での化学的分解を避けることができる。もちろん、得られたリテンション値(照射化合物のある種の放射能に対する昇華物中の当該放射能の割合、当研究の場合には δ スペクトルのピーク放射能で測定)や濃縮係数(昇華残渣と昇華物の比放射能の比、安定核種量は再放射能で測定)などについては、照射中および昇華分離までの放射線や熱(局部的なものも含む)による分解やアニーリングなどの再結合反応を含むとはいえず、これらの点に配慮しつつ、放射能測定条件にも注意し、上記の長所を生かせばホットアトムの挙動に関する知見を深めることができると考える。

ここでは当研究室の従来のこのような研究をつぎの3つの場合に発展させた成果を報告する。用いた化合物はいずれも希土類元素のジピバロイルメタン(DPM)錯体であり、その合成精製は昨年の放射化学討論会(2B2)に報告した方法による。中性子照射は、KUR、炉-2を用い、照射後の昇華分離は、170~180°C、 $\sim 10^{-3}$ torr、2hrで行い、昇華物と残渣の放射能測定は、30cc Ge(Li)を用い、リテンション値評価のさいは、熱荷効果同一条件に注意して行なった。

【1】、2種希土類を含む複合錯体での各種リテンション値の単独錯体の場合との比較:

1:1の1:2の割合で2種希土類を含む混合溶液からDPM錯体を合成し、精製し、2種希土類錯体の分離しない部分を中性子照射し、リテンション値を求め、単独錯体の場合と比較した。その結果は下図の示すごとく、各生成核種のリテンション値は、単独錯体

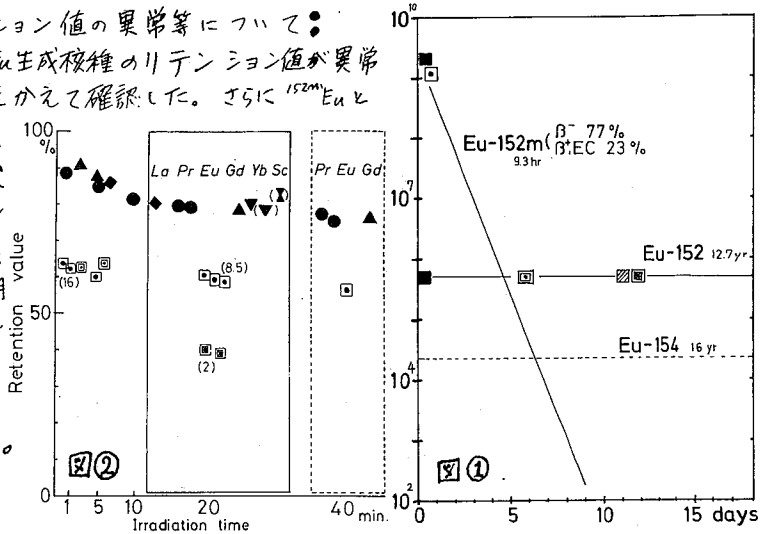


あまのりょうへい、におひろき、しつたよしあき、さかのうえまのふ

に比し系統的に変化することをみとめた。可溶性イオン半径の小さい核種は、よりイオン半径の大きい希土類元素との複合錯体の場合リテンション値が上り、他方この場合イオン半径の大きい核種のリテンション値は、下がる。このことは反跳原子が照射中、いわばホットゾーンにおける再結合過程で、イオン半径の大小に左右されるDPM錯体生成定数の差異に応じて、未核反応元素を含めて競争的に、交換反応がおこるためと考えることができる。

(2) ^{152m}Eu , ^{152}Eu のリテンション値の異常等について

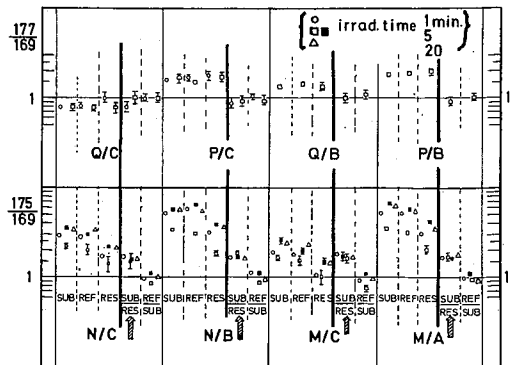
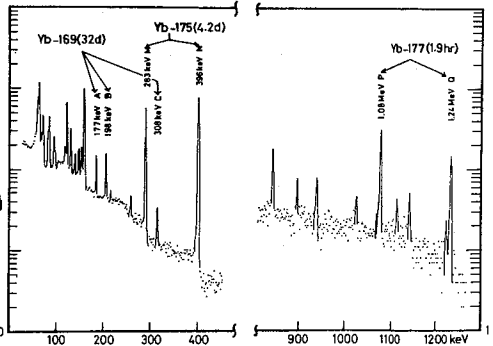
前回も報告したように、Eu生成核種のリテンション値が異常に少ないことを照射時間をかえて確認した。さらに ^{152m}Eu と ^{152}Eu の差異について検討した。右図①に示すように、(i)照射直後に昇華分離(■)、 ^{152m}Eu のリテンション値測定(□)、さらにその昇華物と残渣長期冷却後 ^{152}Eu のピークが明瞭になってから ^{152}Eu のリテンション値測定(○)、(ii)照射試料をそのまま冷却後昇華(□)、 ^{152}Eu のリテンション値測定(○)がある。その結果を、図②に示す。() の数値は濃縮係数である。



これらについては、未昇華照射試料の冷却中の ^{152m}Eu の衰変 (β^- 77%, β^+ EC 23%) による放射線効果存じにも配慮した考察を要する。

(3) Yb 錯体照射のさいの同位体効果の有無

通常の同位体組成の Yb を照射すると、 ^{177}Yb ($T_{1/2}=1.9\text{hr}$)、 ^{175}Yb ($T_{1/2}=4.2\text{d}$)、 ^{169}Yb ($T_{1/2}=31\text{d}$) の放射生同位体を生じ右図のような γ -スペクトルから、その相対値を評価することができる。Yb(dpm)₃ を中性子照射後(照射時間比較)、真空昇華分離操作を行った昇華物(SUB)および昇華残渣(RES.)、未分離試料(REF.) についての γ -スペクトロメトリーにより、各同位体リテンション値の相対的比較を行い、(幾何交効率のちがひによる誤差を避けるため同一スペクトルにおけるピーク比の比較を行う)、ホットアトム化学的同位体効果があるかどうかを検討した。その結果を右図に示すが、 $^{175}\text{Yb}/^{169}\text{Yb}$ については、あきらかに ^{175}Yb の方がリテンション値が低くなるという興味ある傾向が見られる。



(横文字は測定ピークに対応する)(γ -スペクトル参照)

(大・理) ○福田隆之 中村照正 大橋 茂

〔緒言〕

リンオキソ酸塩についてのホットアトム化学は数多くの報告があるが、リンオキソ酸のそれは報告が少ない。これらの酸と塩の反応生成物の分布の違いを研究することは、その反応機構を考えるうえで興味のあることである。リンオキソ酸塩を原子炉内で熱中性子を照射したとき生成する各種反跳リンオキソ酸の分布を調べると $O_3P-O-P-O_2$ 及び PO_3 の構造を持つ鎖状リンオキソ酸ポリマーが大きな割合で生成していることがわかる。鎖状リンオキソ酸ポリマーの生成機構として脱水縮合反応が考えられるが、今回の脱水縮合反応が最も起りやすいと考えられるオルトリン酸 (H_3PO_4) 結晶について実験を行なった。

〔実験〕

H_3PO_4 結晶の合成は 85% H_3PO_4 の加熱濃縮によつて行なひ¹⁾、X線回折法・比色法によつて同定した。中性子照射は試料結晶を京大原子炉(左気輸送管)で、ドライアイス温度下で6分間熱中性子を照射した。分析はこの照射試料をキャリアー溶液 (β , β , β , $\beta-\beta$, $\beta-O-\beta$, $\beta-O-\beta$, $\beta-O-\beta$, $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n=4-5$)) に溶解し、陰イオン交換クロマトグラフィーによつて各反応生成物を分離した。このとき樹脂は Bi. Rad AG 1-X8, 100~200 mesh, Cl^- form で、カラムは $\phi 1.5cm \times 70cm$ のものを用いた。また溶離剤としては $NaCl$ (EDTA) を用い、Gradient Elution を行なった。溶出液の各フラクションについては放射能測定と比色法により各反応生成物の同定と分布の決定を行なった。

〔結果と考察〕

各反応生成物の分布を次ページの表に示す。

通常の熱脱水縮合反応においては、オルトリン酸およびそのアルカリ金属塩 $M_{3-n}H_nPO_4$ (M = アルカリ金属イオン, $n=0\sim3$) において分子内の $P-OH$ 結合の数 ($=n$) の増加とともに生成物中のリン1原子当りの $P-O-P$ 結合数 ($=R$) の値は増加する。反応生成物中の鎖状リンオキソ酸ポリマー (縮合度3以上) の分布においても n の値の増加とともにポリマーの生成率は増加し、大きな R 値を示すようになるが、最大の n の値を持つオルトリン酸 (H_3PO_4) では予想に反してこれらのポリマーの生成率が低下している。これは反跳鎖状リンオキソ酸ポリマーの生成機構が通常の熱脱水縮合とは異なる要因を含んでいることを示している。

従つてこの特徴的な反応機構の解明のために $M_{3-n}H_nPO_4$ 型の一連の化合物における個々の反跳リンオキソ酸ポリマーの生成率の相違に着目して検討を試みた。反跳原子によるポリマーの生成機構としては次のことが考えられる。 ^{32}P 原子が周囲の構成原子との間の衝突によつて運動エネルギーを失っていく過程において結晶の乱れが生ずる。この結晶の乱れの程度は、一回の衝突あたりの反跳原子からのエネルギー伝達の効率が大きい

程大きく、したがってポリマーの生成が容易になると期待される。逆にエネルギー伝達の効率が悪い系においてはポリマーの生成は抑制されるであろう。M₂H₂PO₄ 結晶においては中心のリン原子の回りに四面体を構成する酸素原子が配位し、さらにその外側に金属イオンが配位している。反跳原子が金属イオンと衝突する場合、³²P O_x (x=0~4) の形をとっているであろうから、質量数の大きい金属イオンにおいて反跳リンオキソ酸ポリマーの生成率が大きくなると期待される。もう一つのポリマー生成の機構としては、周囲の原子との衝突によって減速された³²P反跳原子が結晶を構成する2個のPO₄ unitの中間の位置に来たときにポリマーが生成する“貫入機構”が考えられる。この機構においてはアルカリ金属イオンの相違は反跳リンオキソ酸ポリマーの生成にあまり影響を与えないであろう。

反跳リンオキソ酸ポリマーの分布をみると、テトラおよびペンタリン酸の生成率は金属イオンの種類によって著しく変化し質量数の大きいK, Rb, Cs, において大きな生成率を示している。これは比較的大きく乱れた結晶の中で反跳ポリマーが生成していることを示している。これに反してトリリン酸の生成率はアルカリ金属の種類に関係なくほぼ20%前後の値を示す。M₂HPO₄ (M=Na, K), M₃PO₄ (M=K) においてもほぼ同じ値を示す。²⁾ この事実は、トリリン酸の生成について貫入機構が大きな役割を果たしていることを示していると思われる。このように今回の一連のオルトリリン酸およびそのアルカリ金属塩の実験結果から、反跳リンオキソ酸ポリマーの生成機構において金属イオンが大きな役割を果たしていると思われる。

	H ₃ PO ₄	Li ₂ H ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	KH ₂ PO ₄	RbH ₂ PO ₄	CsH ₂ PO ₄
¹ P	0.1	0.9	9.7	9.5	7.6	4.0
⁵ P	32.1	5.3	7.9	8.0	8.6	17.4
³ P	8.9	0.5	4.8	1.3	1.9	1.8
⁴ p- ⁴ p, ³ p- ⁴ p, ³ p- ³ p	3.7	0.7	5.9	0.4	0.4	0.5
⁵ p- ³ p	10.9	6.4	8.6	11.3	4.9	11.0
⁵ p- ⁵ p	24.7	24.7	20.4	13.9	19.4	13.3
⁴ p- ³ p- ⁴ p	0.5	0.6	2.2	-	-	-
⁵ P ₃	14.4	43.4	29.4	24.5	23.5	28.6
⁵ P ₄	2.8	12.5	6.7	22.4	23.4	17.7
⁵ P ₅	0.6	3.1	1.0	7.1	8.2	4.6
⁵ P ₆	0.6	0.9	0.5	1.4	1.9	1.0
⁵ P ₂₇	0.1	0.4	0.7	0.2	0.6	0.2
P _{3m}	0.1	0.5	0.1	0.1	0.4	0.2

文献 1) "Inorganic Syntheses" Vol. 1 p.101

2) T. Nakamura et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 32 3191 (1970)

ふくだ・たかゆき なかむら・てるまさ おおはし・しげる

(東教大) 池田長生 [○]中島茂

1. 目的 クロム酸塩と他の物質との混晶系におけるホットアトム化学の研究は、従来から行なわれているが混合物系においては、ほとんど研究されていない。そこで我々は、クロム酸カリウムと、酸化的に働らくと思われる硝酸カリウム還元的に働らくと思われる塩化アンモニウム、そして中間的なものとして塩化カリウムをそれぞれに混合し、中性子照射によって生成する反跳 ^{51}Cr のリテンションを調べた。これらの混合物中で実際に還元的に働らいたアンモニウム塩についてその還元機構を追求するため、粒度、熱およびγ線アニーリング等の結果を検討した。

2. 方法と結果 粒度 200~250 mesh の K_2CrO_4 と KNO_3 の結晶をいろいろな混合比で機械的に十分混合し、I.R.用のプレスで加圧 (50Kg/cm^2) してペレットを作り、その一部を採り照射試料とした。試料は立教原研 TRIG A-II 型炉 (炉温) または原研東海研の JRR-2 (ドライアイス温度) の気送管で中性子照射し、照射後はドライアイス中に保存し、約一週間後に陽イオン交換法により分離し、 $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ のリテンションを求めた。同様な実験を K_2CrO_4 - KCl 、 K_2CrO_4 - NH_4Cl 混合系に対して行なった。結果を図1に示す。 KNO_3 および KCl を混合した場合は、実験誤差範囲内でリテンションは一定値を示したが、 NH_4Cl 混合系においては、明らかに混合の効果があらわれ NH_4Cl のモル%の増加とともにリテンションは、直線的に減少した。なお JRR-2 照射において相対的にリテンションが低いのはドライアイス温度照射のためと思われる。以上の結果からアンモニウム塩を混合すると反跳 ^{51}Cr が還元される事がわかった。このような効果は混晶においては、すでに見いだされているが、混合物系においては初めてである。

そこでこのアンモニウム塩の還元作用がどのような機構によるものかを調べるために、同様な効果を示す事がわかっている $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ について、粒度の違いによる効果およびγ線によるアニーリングの効果について調べた。

粒度についての結果を図2に示す。粒度がある一定値より小さくなると急激に還元作用が増加する事がわかった。この事は、粒度が小さいほど同重量に対する表面積が大きくなり、相互作用が多くなるためと思われる。

つぎに、中性子照射前後の熱アニーリングについて調べた。 K_2CrO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合物の中性子照射前の 110°C で2時間の熱アニーリングの結果は、熱アニーリングをしなかったものと同じリテンション値を示し、還元作用の増減はみられなかった。また中性子照射後の等時熱アニーリングの結果を図3に示す。混合物系では、初期リテンションが低いだけでアニーリングの状態は、純 K_2CrO_4 と同程度である事がわかる。つまり熱によりアンモニウム塩の還元作用が増す事はない。

1) *Radiochimica Acta* 2-2 93 (1963)

いけだながお・なかじましげる

最後にγ線アニーリングによるアンモニウム塩の還元作用の変化を調べた。300~350 mesh の K_2CrO_4 と $(NH_4)_2SO_4$ の混合物試料を原研東海研の $60^\circ C_0$ γ線 ($3.2 \times 10^6 R/hr$) によって2.6時間(原子炉照射中のγ線相当量)室温で照射し、約一週間後にTRIGA A-II型炉で中性子照射した。その後の操作は前と同様である。結果はγ線アニーリングを行なった試料のリテンション値は37%、γ線アニーリングをしないで直接中性子照射したものは48%であった。この結果は中性子照射前のγ線アニーリングによってアンモニウム塩の還元作用が増加する事を示している。そこで中性子照射後の試料についてγ線アニーリングを行なってみたが、還元作用の増減は見られなかった。これらの結果は、中性子照射中のγ線がアンモニウム塩の還元作用に影響し、しかも一度リテンションとなった ^{51}Cr を還元しない事を示している。なお、アンモニウム塩の効果が水に溶解後のものでない事を調べるために、 K_2CrO_4 および $(NH_4)_2SO_4$ を各々別々に中性子照射し、それをいっしょに溶かし ^{51}Cr のリテンション値を調べてみた。結果は、アンモニウム塩の還元作用はみられず、アンモニウム塩の作用は、中性子照射中のものである事がわかった。以上の結果をもとにして、アンモニウム塩の還元機構を考察する。

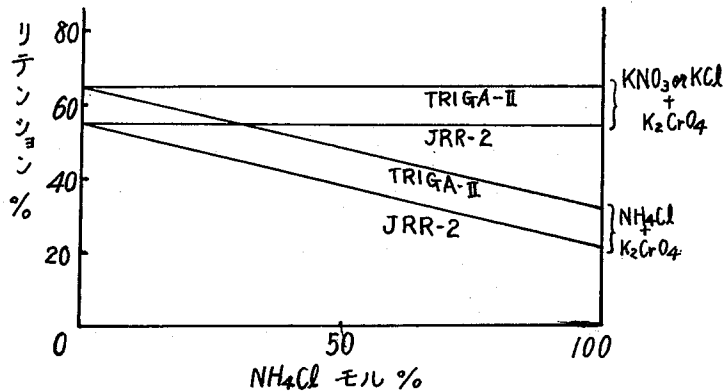


図1. 混合物系のリテンション

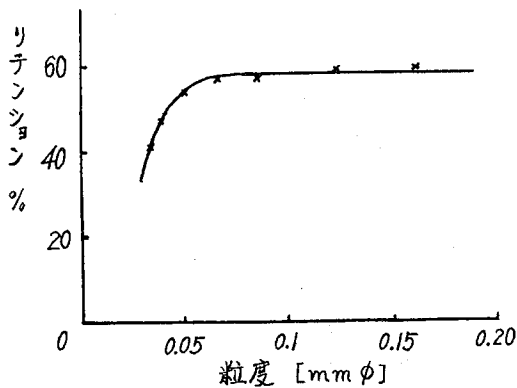


図2. 粒度効果

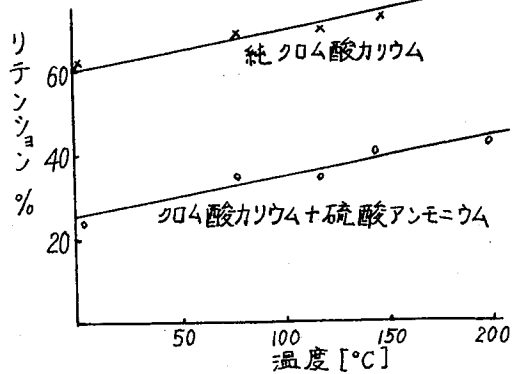


図3. 等時熱アニーリング

(名大理)〇佐々木研一 古川路明 山寺秀雄

目的 ルテニウムの m, δ 反応のホットアトム効果における初期過程, とくに結合切断と初期の再結合の過程を調べるために, これまでトリス-1,10-フェナントロリンルテニウム(II)過塩素酸塩の Λ 異性体を溶液状態で原子炉照射し, 生成した放射性ルテニウムが Λ 異性体及び Δ 異性体として見出される確率を求めてきた¹⁾。今回は固相における同様の過程を調べるために, 同じ Λ 異性体を固相内で分散させることによって, 錯体同志の相互作用をなくし, 又は反跳に關与する錯体の環境を変え, それらの影響を検討した。

実験 1. 試料作成: ルテニウム錯体は従来の方法で合成し, 光学分割した。照射する固体試料は, 分類すると次の4種になる。group 1): 蔗糖又はぶどう糖 20g に対し 50mg のルテニウム錯体過塩素酸塩を混合し, 蔗糖の場合はさらに 1~4cc の水を加え, 熔融し冷却, 飴状に固化させた。group 2): ポリビニルアルコール又はポリアクリルアミドの約 10% 水溶液 50cc に対し 100mg の錯体過塩素酸塩を加え, 加熱溶解し, 60°C で乾燥した。なお, group 1), 2) の試料について, 400 倍の顕微鏡下では錯体の微結晶の存在はみとめられなかった。group 3): SP-, 又は CM-セファデック S(NH₄型) 1.7g に対し 100mg の錯体を吸着させ 60°C で乾燥した。group 4): トリス-1,10-フェナントロリン鉄(II)塩又はトリス-1,10-フェナントロリンニッケル(II)塩(以上常法により合成)とルテニウム錯体を混合した溶液に過塩素酸を加えて析出させた沈殿を, 弱い過塩素酸, エーテルで洗滌, 風乾した。2. 照射: group 1), 2) は京大原子炉(KUR)の傾斜照射孔 ($\phi_h = 10^{12} \sim 10^{13} \text{ n}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$, 水温約 40°C) で 25 分間照射した。group 3), 4) は KUR の気送管 NO.3 ($\phi_h = 2.3 \times 10^{13} \text{ n}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$) でドライアイスと共に 4 分間照射した。3. 化学分離と放射能測定: 照射済み試料からのルテニウム錯体分離は次の操作によった。group 1), 2) の試料は, ルテニウムの Δ 錯体をキャリアーとして含む氷溶液に溶解し, そこからルテニウム錯体をニトロベンゼンに抽出し分離した。group 3) の試料は, Δ 錯体をキャリアーとして含む希硫酸でカラム管に流し込み, 希硫酸で錯体を溶離した。group 4) の試料は, ルテニウムの Δ 錯体をキャリアーとして含むニトロベンゼンに溶解し, 分解生成物除去のため塩基性アルミナのカラムを通した。通過液から錯体を水に抽出し(TOA・HCl 使用), 鉄錯体は過酸化水素水, 水酸化ナトリウム溶液を加え, ニッケル錯体は炭酸水素ナトリウム, シクロヘキサン-1,2-ジオンジオキシムを加えてそれぞれ分解し除去した。この水溶液からルテニウム錯体をニトロベンゼンに抽出した。各試料のこれ以降の精製, 光学分割, 及び放射能測定などは, 溶液系について報告した方法と同様である。

結果 それぞれの試料について得られた結果の一部をまとめると表のようになる。まず group 1)~3) について明らかなることは, 錯体への ¹⁰³Ru の分布率は, Λ 形に対する方が圧倒的に大きいことと, それらが希釈剤の種類や, 錯体濃度の影響をあまり顕著には受けない

ささきけんいち ふるかみちあき やまてらひでお

か、たことである。これらの系は、いずれも形は異なるが、ルテニウム錯体をほぼ均一に無定形固体中に分散・希釈したものである。錯体濃度も6%より低いから、錯体間の相互作用はほとんどないと考えられる。従って、ラベルされた錯体の立体配置は、周囲にある錯体の立体配置の影響を受けたのではなく、放射化の起きた錯体そのものがはじめの立体配置を保存したに他ならない。なお、溶解をとともなう化学分析の過程での再結合反応はこの場合無視できると思われる。理由は、再結合反応をわざわざ促進するように、1,10-フェナントロリンを加えたニトロベンゼンに結晶の照射済み試料を溶解した場合、Λ形とΔ形のラベル付錯体の増加量が1:1に近かったこと、及びルテニウム錯体の溶液系の照射で、1,10-フェナントロリンを共存させたときもラベル付きのΛとΔ錯体が1:1の増加を示したことから、Λ形とΔ形の比が一方的にΛ形に偏っている上の結果に関しては、溶解にとともなう再結合反応の寄与は非常に小さいだろうと考えられたからである。従って、これらのように無定形固体中にルテニウム錯体を分散させた系で¹⁰²Ru(n.γ)¹⁰³Ruの反応を起こした場合、放射化したルテニウムの約1.9~2.7%が、一旦は錯体の化学結合を部分的に切断することはあっても、最終的には錯体はもとにもどり、その大部分が立体配置までも保存したと解釈される。溶液系で得た結果(Λ形:1.1~1.6%, Δ形:0.05~0.1%)と比較すると、この確率は明らかに無定形固体中での方が高い。従って溶液相と固相では、錯体と周囲との相互作用の差が存在し、固相の方が放射化にあずかった錯体を安定に保つのに有利に作用しているということが出来る。

group 4)はルテニウム錯体を、中心金属の異なる錯体の結晶性固体中に分散したものである。試料の粉末X線回折パターンは結晶性があることを示していた。実験結果は代表的なもののみ表にしたが、すべての結果をまとめると、Λ形に対する¹⁰³Ruの分布率は3%前後、Δ形に対しては0.1~0.7%であった。Δ形への分布率は、マトリックスがラセミ体類似の構造のしめる割合が高くなるにつれて高い値となった。しかし、ほとんどラセミ体類似の構造の中でも、¹⁰³Ruでラベルされた錯体はよくΛ形の立体配置を保存した。これはΛ形のラベル付き錯体のかなりのものが、無定形固体中での場合のように、はじめの錯体分子そのものを保存したことを示唆するが、group 4)の試料では無定形固体中での場合とちがって錯体同志の相互作用の寄与が存在する。

group	medium (solid)	concentration of the Λ-complex (% by weight)	¹⁰³ Ru distribution (%)	
			Λ-form	Δ-form
1)	sucrose	2	2.5	0.06
2)	polyvinyl alcohol (n=500)	2	1.8	0.09
	polyvinyl alcohol (n=2000)	2	2.1	0.10
	polyacrylamide	0.3	2.3	0.11
3)	SP-sephadex (NH ₄ type)	6 (7% by eq.)	2.6	0.05
	CM-sephadex (NH ₄ type)	6 (3% by eq.)	2.3	0.06
4)	Λ-[Ni(phen) ₃](ClO ₄) ₂	~10	3.4	0.10
	rac-[Ni(phen) ₃](ClO ₄) ₂	~10	3.2	0.61
	none (pure Ru-complex)	100	2.9	0.14

1) 山寺, 古川, 佐々木. 第14回放射化学討論会, 千葉 (1970)

(宮教大、東北大理)* ○玉木洋一、大森純*、塩川孝信*

緒言 蛍光X線分析において高分解能結晶分光器を用いた状態分析の結果によれば、対象原子の結合状態によってX線エネルギーのシフト、強度比の相対的な変化、非図表線の出現など、微少ではあるが特性X線に種々の影響が現れることが知られている。一方EC壊変、内部転換などの核壊変に伴い放出されるX線についても同じような Chemical shift が予測されるが、このような Chemical shift の観点から壊変後のX線を測定した例はまだ報告されていない。そこで本報告では核種として ^{51}Cr を用い、Si(Li)検出器によって測定を行い、化合物の違いによるK α とK β の強度比の変化について基礎的な検討を行った。

実験 測定試料である ^{51}Cr 標識化合物として、Cr-金属、CrCl $_2$ 、CrCl $_3$ 、Cr $_2$ O $_3$ 、K $_2$ Cr $_2$ O $_7$ 、K $_2$ CrO $_4$ 、CrO $_3$ の7種類を常法により合成し、精製した。このうちCrCl $_2$ はCr $_2$ O $_3$ の不純物が混入しているため、X線測定後Cr $_2$ O $_3$ の成分について補正を行った。各々の化合物は6 μm のマイラフィルムにはさんで測定試料とした。測定は1milのベリリウム窓をもつ4mm ϕ のSi(Li)検出器を用い、4096チャンネル波高分析器によってX線スペクトルを求めた。壊変後の特性X線であるバナジウムからのX線エネルギーはE $_{K\alpha_1}$ =4.952 keV、E $_{K\beta_1}$ =5.427 keVであり、検出器の分解能からこの二つのピークは完全には分離せず、K α 、K β の計数値は ^{57}Co による14.4 keV X線スペクトルを標準としてStripping methodによって求めた。Si(Li)検出器の計数効率 ϵ は ^{241}Am 、 ^{57}Co 標準線源を用いて求めた。

結果 Si(Li)検出器による測定においては、K α /K β の値が変化する要因としては上におげた対象原子の結合状態の違いの他に、測定試料の厚さによる自己吸収、化合物を構成している元素の違いによるK α 、K β -X線の相対的な吸収係数の違い、マイラフィルム、空気層、ベリリウム窓による吸収などがある。このため結合状態の違いによるK α /K β の値の変化を求めるためにはこれらを補正する必要がある。補正の計算が正しい事を検証するため、空気層の長さ、試料の厚さ、比放射能の違いによるK α /K β の値の変化を測定した。一例として図1にクロム金属に関する自己吸収によるK α /K β の値の変化を示す。この図から明らかなように、補正後のK α /K β の値は試料の厚さに無関係に一定であり、計算に用いた吸収係数 $\mu^{(eff)}$ が適当であり真のK α /K β の値を求めることができることを示している。また空気層の厚さの違いによる変化も計算値と良く一致し、比放射能の違いによるK α /K β の値の変化はみられなかった。このことから化合物の違いによるK α /K β の値の変化を知る事ができる。補正後のK α /K β の値は文献値より少し小さい値を得た。

図2に酸化数と補正後のK α /K β の関係を示す。実験値の誤差は $\pm 2\%$ 以下であり、酸化数による違いは有意の差がある。 ^{51}Cr はEC壊変が100%であり、このうち90%は ^{51}V の基底状態へ、9%は317.8 keV準位へそれぞれ壊変する。317.8 keV準位からの励起

たまきよういち・おもしろたかし・しおかわたかのぶ

解消による e_k/γ は 0.0015 であり、K 殻の空孔生成は全て EC 壊変によるものと考えてよい。他方、酸化数によって $K\alpha/K\beta$ の値が異なるという実験結果は壊変後の γ はその酸化状態が X 線放出の段階ではマトリックスであるクロムの酸化状態に左右される事を示している。つまり EC 壊変による γ の酸化状態はクロムの酸化状態から大きく変化していないと考えられる。

またクロム金属を除き酸化数の増加と共に $K\alpha/K\beta$ の値が減少する傾向がみられる。この現象は定性的には酸化数の増加によるクロムイオンの収縮が対殻の電子ほど大きく影響を受け、L 殻からの遷移より M 殻からの遷移の方が相対的に多くなったためであると解釈できるが、さらに詳しい解析が必要である。クロム金属については有効電荷を考慮すれば説明できると思われる。

以上述べたように、本研究では比較的簡単な方法で $K\alpha/K\beta$ の値を求めることにより、その化学状態を知る手がかりが得られる事が明らかにされたが、さらに多くの化学種について引き続き検討中である。

Reference

- 1) 原子力工業, 20(4), 63 (1974).
- ibid, 20(5), 63 (1974).

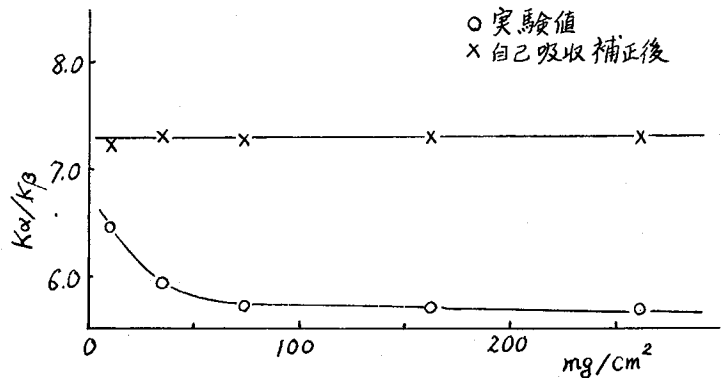


図1 自己吸収による $K\alpha/K\beta$ の値の変化

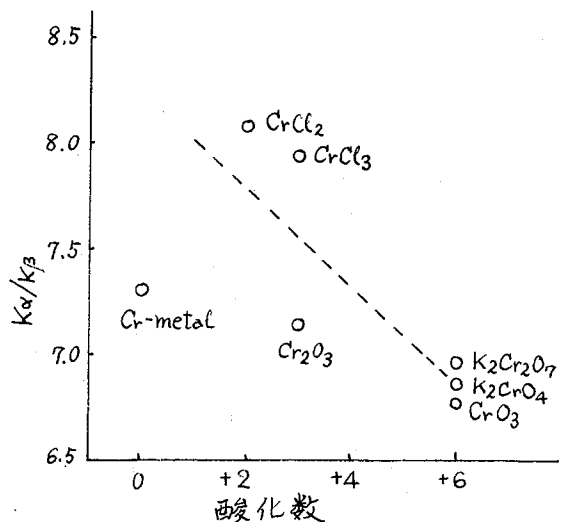


図2 $K\alpha/K\beta$ の値の酸化数依存性

これまでわかれわれは¹¹⁹Sbあるいは^{119m}Tcで標識したアンチモン・テルル化合物について¹¹⁹Snのメスバウアー発光スペクトルを測定し、¹¹⁹SbのEC壊変の結果固体マトリックス中に生成する¹¹⁹Snの酸化状態や格子中の位置を調べて来た。¹⁾ 今回は直接陽子照射したSnSbおよびSnTeを線源としてメスバウアー効果の測定を行い、陽子反応+EC壊変の結果生成する¹¹⁹Sn原子の状態を調べた。また合わせて照射試料の吸収スペクトルを測定し陽子照射の放射線効果を調べた。

照射試料SnSb, SnTeの合成には、メスバウアー効果の測定のための共線的自己吸収を小さくするため濃縮同位体¹²⁰Sn(¹²⁰Sn 98.39%, ¹¹⁹Sn 0.39%)を用いた。ORNより輸入した¹²⁰SnO₂をKCNで還元して金属スズとし、アルゴン気流中で計算量のアンチモンまたはテルルと溶融して¹²⁰SnSb, ¹²⁰SnTeとした。これらの試料はデバイ・シエラー・パターン、メスバウアー吸収スペクトルおよび化学分析によりチェックした。これらを粉末とし、IPCR 160 cm サイクロトロンで加速した16 MeV陽子で照射した。陽子電流は約5 μ A, 照射時間は約6 h, したがって積算電流は約100 mCである。試料を支持するアルミ板はウラ側から水で直冷したが、照射中の試料の温度は当然室温よりかなり高かったものと推定される。しかし試料の外観、デバイ・シエラー・パターンおよびのちに述べるようにメスバウアー吸収スペクトルの照射による変化は認められなかった。照射した試料は室温に十数時間放置したのち、液体窒素温度でメスバウアー発光スペクトルを測定した。吸収体としてはBaSnO₃(0.9 mg ¹¹⁹Sn/cm²)(78K)を用いた。そのとき照射した試料を逆に吸収体としてBa¹¹⁹SnO₃標準線源を用いて吸収スペクトルの測定を行った。えられたスペクトルからロレット近似の最小二乗法により各吸収線のメスバウアーパラメータを決定した。

えられたスペクトルの代表例を図1に示す。またこれらのスペクトルの各線の異性体シフトを表Iに示す。濃縮同位体¹²⁰Snを使用しているので、えられた発光スペクトルは

$^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb} \xrightarrow{\text{EC}} ^{119}\text{Sn}^*$ で生成する¹¹⁹Sn*(第一励起準位)を示している。一方、吸収スペクトルは核反応とは無関係に試料中にわずかに含まれる¹¹⁹Snが陽子による放射線効果を受けた結果を示していることになる。

図1の左上に示すように陽子照射SnSbの発光スペクトルは一本線からなり、その異性体シフト2.40 mm/secから、表IIに示す¹¹⁹Snの異性体シフトのシステムタイプ

表 I 陽子照射したSnSb, SnTeの発光・吸収スペクトルの異性体シフト(標準: BaSnO₃(78K), 単位: mm/sec)

SnSb	発光	2.40 ± 0.05
	吸収	2.81 ± 0.05
SnTe	発光	(2.29 ± 0.05 3.47 ± 0.05)
	吸収	3.52 ± 0.05

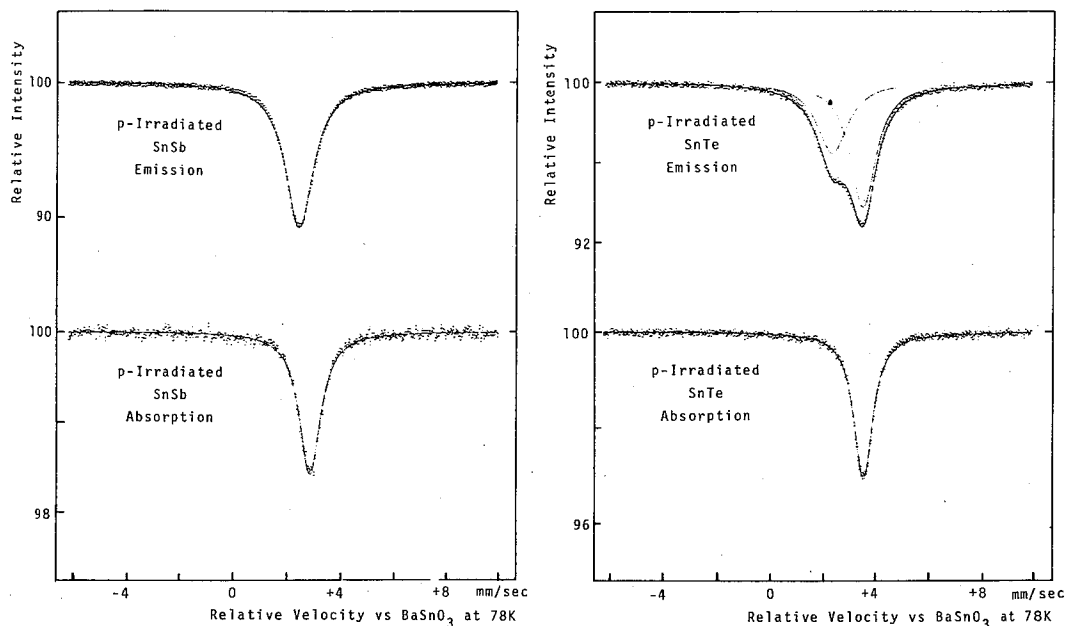


図 1. 陽子照射した SnSb, SnTe の発光・吸収スペクトル

ス(吸収体スペクトルおよび ^{119}Sb 、 $^{119\text{m}}\text{Te}$ 標識線源の発光スペクトルより導出したもの²⁾)にもとずき SnSb の Sb サイトにある $^{119}\text{Sn}^*$ を表すものと同定される。同様に SnTe の発光スペクトル(図1右上)に見られる異性体シフト 2.29, 3.47 mm/sec の二つのピークは夫々 SnTe の Te サイト, Sn サイトにある $^{119}\text{Sn}^*$ を示すものと考えられる。

$^{119}\text{Sb} \xrightarrow{\text{EC}} ^{119}\text{Sn}^*$ の過程に伴う反跳エネルギーは固体中での原子の移動に必要なエネルギーよりはるかに小さいので、 $^{119}\text{Sn}^*$ の固体中での位置はその親の ^{119}Sb のそれと同じと考えられる。上記の $^{119}\text{Sn}^*$ の分布は (p, 2n) 反応で生成する ^{119}Sb の位置をそのまゝ表わしてはいると考えてよい。マクロに Sb を含む SnSb においては全ての ^{119}Sb が Sb サイトにあるのに対して、Sb を含まない SnTe においては ^{119}Sb が Sn, Te の両サイトに分布したことは興味ある結果と云えよう。一方吸収スペクトルにおいては SnSb, SnTe いずれの場合も図1の左右下に見られるように非照射試料との差は認められず、この実験の条件下では陽子照射の放射線効果は検出限界以下と推論される。

表 II Sn-Sb-Te 系における ^{119}Sn の異性体シフトのシステムティクス²⁾

最近隣原子	異性体シフト ^a
Sn	2.2 - 2.4
Sb	2.6 - 2.8
Te	3.0 - 3.5

^a mm/sec vs BaSnO₃ (78K)

1) F. Ambler 他: Chem. Phys. Lett., 11, 522 (1972); Phys. Lett. 43A, 399 (1973); J. Chem. Phys. 50, 3773 (1974); Radioclin. Acta., in press; Bull. Chem. Soc. Japan, in press. 2) 日化第30秋季年会特別討論会(1973); 第17回放射化学討論会(1973); to be published.

塩化鉄(III)・グラファイト層間化合物の結合の性質については、電氣的測定からグラファイトπ電子の塩化鉄への移動による $C_n^+Cl^-FeCl_2 \cdot 3FeCl_3$ なる化学種の存在が推定されて以来¹⁾ いろいろな議論が行われているがまだ定説がなかった。演者は1965年にこの問題の解明に始めてメスbauer分光法を応用し、層間化合物中の塩化鉄の異性体シフトが純粋な無水塩化鉄(III)よりもやゝ大きいことを見出した。²⁾ この結果はグラファイトのπ電子が塩化鉄に流れてゐるといふ考え方と矛盾しない。これを確かめるため、演者はさらに塩化鉄(III)・塩化アルミニウム・グラファイト層間化合物のメスbauerスペクトルの測定を試みたが、当時の装置の測定精度ではこの化合物の結合性について十分な結論を得ることができなかった。塩化鉄・グラファイト層間化合物のメスbauerスペクトルについてはその後別の研究グループからも同様の結果が報告されているが、³⁾ 塩化鉄・塩化アルミニウム・グラファイト層間化合物についてはまだ不明の点が多い。最近、高性能の測定装置が使用可能となつたので、再びこの系をとりあげ種々の $FeCl_3/AlCl_3$ 比のグラファイト層間化合物のメスbauerスペクトルを測定し、興味ある結果を得た。⁴⁾

実験 塩化鉄・グラファイト化合物の合成は、無水塩化鉄(III)とグラファイトの混合物を封管中で250-350°Cに加熱し、未反応の塩化鉄は熱い2M HClで洗って除去する。金属は分解して酸化物として定量し、塩率は放射能分析で定量した。得られた化合物の $FeCl_3$ 含量は49-60%の C_nFeCl_3 の $n=9-14$ に相当する。塩化鉄・塩化アルミニウム・グラファイト化合物の製法もほぼ同様で無水塩化物とグラファイトの混合物を210-300°Cに加熱する。 $FeCl_3/AlCl_3$ 比 0.3-4 の化合物 ($FeCl_3$ 含量は7-49%) が得られた。日立AA-40型および島津MEG-1A型メスbauerスペクトロメーターを用いて298°Kおよび80°Kでスペクトルを測定した。

結果および考察 (1) 塩化鉄(III)・グラファイト層間化合物のスペクトル。図1aに示すように $C_{10}FeCl_3$ の298°Kにおけるスペクトルは単一ピーク ($S=0.48mm/sec$) で、純無水塩化鉄(III) ($S=0.42mm/sec$) よりも異性体シフトはやゝ大きい。これは従来報告された結果^{2,3)} と一致しており、上記の式¹⁾ に仮定したように層間化合物中の塩化鉄分子の1/2だけでなく、塩化鉄全部のd軌道にグラファイトのπ電子が移動していることを示すものと考えられる (Freemanによれば、塩化鉄(III)・チツ化ホウ素層間化合物では、グラファイトとは逆に電子受体のチツ化ホウ素へ塩化鉄から電子が移動すると考えられるが、異性体シフトも純無水塩化鉄より小さくなる)。80°Kでの $C_{10}FeCl_3$ の異性体シフトは純無水塩化鉄(III)と一致する。塩化鉄(III)・グラファイト化合物のスペクトルは、 $FeCl_3$ 含量や合成時の加熱温度が異っても変化しないし、真空中300°C14時間加熱してもほとんど変わらない。しかし、真空中400°C14時間加熱するとFe(II)のスペクトルがあらわれる。(2) 塩化鉄(III)・塩化アルミニウム・グラファイト層間化合物のスペクトル。塩化鉄

とみながたけし・さかいたくむて・きむらとむこ

塩化アルミニウム・グラファイト化合物のスペクトルは $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ 比の減少とともに変化し、 $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ が 4 (図 1b) では塩化鉄・グラファイト化合物とほとんど変わらないが、この比が 1 になると (図 1c)、 FeCl_3 のピークの他に新しい doublet ($\delta=1.09$, $\Delta E_Q=0.61$ mm/sec) があらわれる。 $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3=0.5$ (図 1d) では、 FeCl_3 はほとんど消滅し、内側の doublet ($\delta=1.10$, $\Delta E_Q=0.69$) の他に外側のオ 2 の doublet ($\delta=1.10$, $\Delta E_Q=1.67$) があらわれる。比が 0.3 になると (図 1e)、ほとんど同じ強度の 2 組の doublets ($\delta=1.10$, $\Delta E_Q=0.70$; $\delta=1.10$, $\Delta E_Q=1.68$) がみとめられる。また 80°K のスペクトルでは、 FeCl_3 ピークの強度がこれらの doublets に比べて増加する傾向がみられる。

これらの新しくあらわれた 2 組の doublets は 2 種の高スピン Fe(II) の状態に対応し、内側の doublet のパラメーターは無水塩化鉄(II)に近い。従って、 $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ 比が 0.3~0.5 の塩化鉄(III)・塩化アルミニウム・グラファイト化合物中の塩化鉄はほとんど高スピン Fe(II) の状態にあると考えられる。これらの結果から、この化合物の結合性などについて検討を試みた。

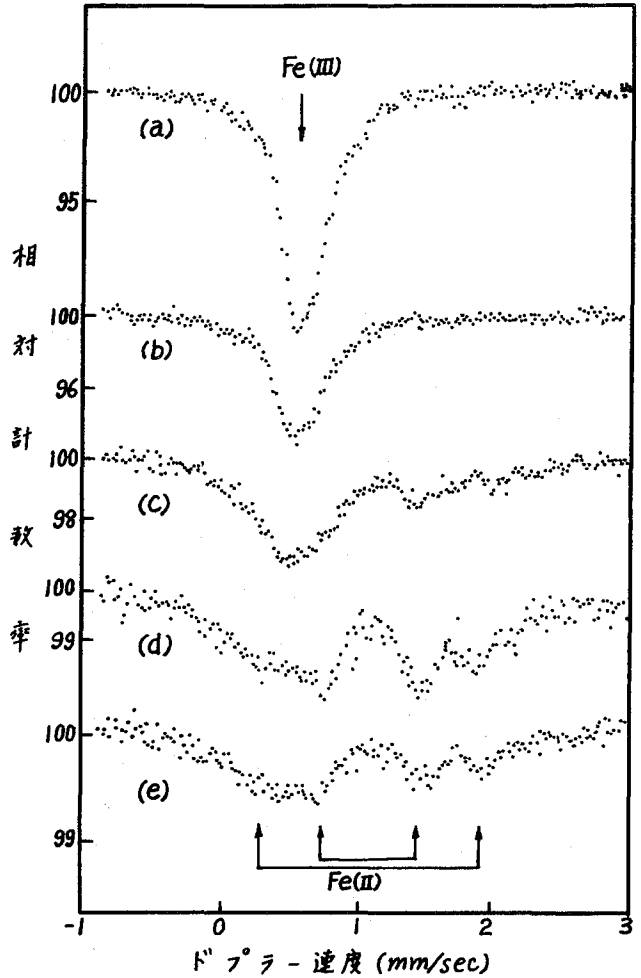


図 1. (a) 塩化鉄(III)・グラファイト化合物、および (b)~(e) 塩化鉄(III)・塩化アルミニウム・グラファイト化合物のメスバウアー・スペクトル (298°K).

(b) $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3 = 4$ (c) $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3 = 1$
 (d) $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3 = 0.5$ (e) $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3 = 0.3$

文献 1) M. L. DZURUS, G. R. Hennig, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1051 (1957).

2) N. Saito, T. Tominaga, M. Takeda, Y. Ohe, F. Ambe, H. Sano, Proc. 7th Japan Conf. Radioisotopes, 231 (1967); 斎藤・富永・大江・佐野, 第9回放射化学討論会講演要旨集 p.128 (1965).

3) B. V. Liengme, et al., Phys. Lett., **A 25**, 127 (1967), Carbon, **6**, 681 (1968); A. G. Freeman, Chem. Comm., 1968, 193; K. Ohashi, I. Tsujikawa, J. Phys. Soc. Japan, **36**, 422 (1974). など.

4) T. Tominaga, T. Sakai, T. Kimura, Chem. Lett., **1974**, 853.

混合原子価化合物 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ およびその同形化合物の Xスバ
ウアー分光法および NMR による研究
(東大理) ○酒井祐彦 富永 健

混合原子価化合物とは、同一の原子が原子価の異なる状態で分子中に存在する化合物のことである。著者は、以前より混合原子価化合物として知られているフッ化鉄、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ について、Xスバウアー分光法を用いて研究を進めてきた。今回、この $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と同形の化合物として知られている、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を合成し、Xスバウアー分光法及び、NMRスペクトロメトリーにより測定を行なった結果、ある程度分子構造に関する知見が得られたため、ここに報告をする。

【実験】

$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) は、Brauerらの方法を参考にして合成した。^{1), 2)} $\text{Fe}_2\text{ZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ については、Weinlandらの方法を参考にして以下のように合成した。³⁾ $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ については、2倍に希釈して加熱したフッ化水素酸に、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を溶解し、この鉄と当量の ZnCO_3 を加えて溶解し、水浴上で加熱濃縮をした後、一昼夜放冷し、析出した結晶を口退水洗し風乾した。 $\text{Al}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ についても、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いて、鉄の化合物と同様にして合成した。 $\text{Al}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ については、以下のようにして合成を行なった。2倍に希釈したフッ化水素酸に鉄粉を加えて水浴上で加熱し溶解させ、常に還元剤の雰囲気において、 Fe^{2+} のフッ化水素酸溶液を調製する。残渣を口退する前にさらに鉄粉を加えて溶液中に存在する3価の鉄をすべて還元し、口退後、口液に手早く鉄と当量の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を投入する。溶液を水浴上で30分間加熱した後、溶液を放冷すると、黄緑色の結晶が析出する。これを口退して水洗し風乾した。得られたこれら4つの試料について、X線粉末パターンを測定した。また、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び、 $\text{Fe}_2\text{ZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の試料について、Xスバウアー分光法により、室温、ドライアイス—イタローン温度、液体窒素温度で測定を行なった。使用した装置は、島津のMEG-2型及び、日立のAA-40型Xスバウアー分光ロメーターである。また、 $\text{AlZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加えたこれら4つの試料について、粉末固体で、 ^{19}F と ^1H のNMRスペクトルを、室温及び -160°C において測定を行なった。使用した装置は、バリヤンのVF-16型広幅NMR分光ロメーターである。

【結果と考察】

X線粉末パターンの結果から、4つの試料はほとんど同形のパターンを示すことがわかった。さらに、Brauerらの結果と比較して正方晶系として格子定数を計算した結果、4つの試料の値は、ほとんどBrauerらの $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の格子定数の値に一致することがわかった。これにより、4つの試料は、同一の正方晶系に属する結晶であることが結論された。

図に、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び、 $\text{Fe}_2\text{ZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の、室温でのXスバウアースペクトルを示す。 $\text{Al}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の、 Fe^{II} のピークは、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の Fe^{II} に相当するピークに、非常に良く一致することがわかった。また、ドライアイス温度、液体窒素温度にかける $\text{AlFeF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のXスバウアーパラメーターは、各々の温度での、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の Fe^{II}

さかいたくひこ・とみながたけし

のメスバウマーパラメーターに、良く一致することがわかった。一方、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の室温におけるメスバウマースペクトルは、図から見られるように、線幅の広い、非対称のピークを示している。このスペクトルは、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルの、 Fe^{II} に相当するピークを差し引いた残りの、 Fe^{II} に相当するスペクトルにかなり良く一致することがわかった。これらのメスバウマースペクトルの結果は、3種の化合物が同形であることを矛盾しない。また、 $\text{FeZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルは、ピークの線幅が広いわりには裾の方はあまり広がっていないこと、また2つのピークの間の極小の部分が浅いこと、さらに非対称のピークであることなどから、 Fe の3価に相当するピークは、2種類以上の状態のスペクトルが重なっている可能性が考えられる。

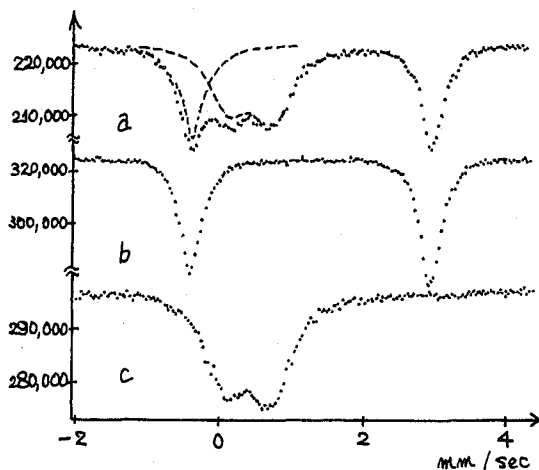


図 メスバウマースペクトル
 a. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 b. $\text{Al}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 c. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ } (室温)
 純鉄基準

一方、 ^{19}F 、 ^1H のNMRの結果は、表に示すようである。常磁性化合物のNMRの場合、常磁性原子の電子のスピンの緩和の速さが問題になるが、一般的には、 Fe の3価は、スピンの緩和時間が遅いため、 Fe^{II} に配位している ^{19}F は、 Fe^{II} の作る局所磁場の変化のために広がってしまつてスペクトルは検出されにくいことが考えられる。一方、 Fe の2価は、スピンの緩和時間が速いため、 Fe^{II} に配位している ^{19}F は、 Fe^{II} の作る平均の局所磁場を感じるため、一般の位置よりもシフトした位置にそのシグナルが検出されるはずである。また、 Al^{III} 、 Zn^{II} は反磁性であるため、これに配位している ^{19}F は検出されるはずである。よつから、 $\text{FeZnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ で ^{19}F のシグナルが得られたことから、 Zn^{II} に F は配位していないことがわかり、しかも、これらの化合物はすべて同形であることから、 $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は、

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6][\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5(\text{OH}_2)]$ のような構造をしていることが推定される。

表 ^{19}F 、 ^1H のNMRスペクトルの結果

	室温		-160°C	
	^{19}F	^1H	^{19}F	^1H
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	X	○	X	○
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	X	○	X	○
$\text{Al}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	○	○	○	○
$\text{Al}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	○	○	○	○

文献 1) G. Brauer and M. Eichner, Z. anorg. allg. Chemie 296, 13, (1958)
 2) 酒井・富永, 第17回放射化学討論会講演要旨集 P131, (1973)
 3) R. Weiland and O. Köppen, Z. anorg. Chem. 22, 266, (1899)

固体化合物の熱分解過程はTGA, DTA, UV, IRなど物理化学的測定により推定できる。特に鉄化合物において固体内における化学変化が鉄原子の原子価や構造の変化を伴う場合には、メスバウアー分光法には著しい変化が生ずる。従来 Co, Ni などのトリスジピリジル錯体の熱分解反応の研究は知られているが¹⁾、トリスジピリジル鉄(II)塩化物の熱分解過程の研究は行なわれていない。われわれはこの化合物の熱分解過程の知見を得るためTGA, IR, メスバウアー分光法を用いて研究した。

【実験】トリスジピリジル鉄(II)塩化物 $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の製法は硫酸第一鉄とジピリジル(モル比で1:3)を水溶液中で混合し、塩化ナトリウム濃厚溶液を加える。生成した沈殿をエタノールおよび水で再結晶し、 P_2O_5 デシケーター中に保存した。この試料の窒素気流中における熱分解過程を熱天秤で測定し、各段階の生成物を島津MEG-2型メスバウアー分光ロメーターを用いて室温、195°K, 78°Kのスペクトルを測定した。またIRの測定には日立EPI-L型回折格子型赤外分光光度計を用いた。

【結果と考察】トリスジピリジル鉄(II)塩化物の窒素気流中でのTGA曲線を図1に示す。

1)各段階I, II, III, IV, の生成物

I, II, IIIにおける減量, 元素分析の結果を表1に示す。Iは $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, IIは $\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$, IIIは $\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$ と一致する。次にI, II, IIIの生成物のメスバウアー分光法(図2)と各温度における異性体シフト, 四極子分裂の値[表2]を示す。Iはデシケーター中で5水塩として存在し低スピン錯体である。IIは高スピン錯体でありパラメーターは $\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$ の文献値²⁾とよく一致する。IIIは $\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$ と推定され高スピン錯体で、その構造は四面体モノマー構造か八面体ポリマー構造と考えられる。一般に四面体錯体の異性体シフトは、同一配位子から成る八面体錯体より0.2 mm/sec程度小さいと言われているが³⁾、IIIの異性体シフトはIIに比べてそれほど小さくない。

また図3に示すように $\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$

表1 熱分解による生成物

の遠赤外スペクトルの変化は、熱分解の際の $\text{Fe}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ (八面体モノマー) $\rightarrow \text{Fe}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ (八面体ポリマー)の遠赤外スペクトル変化に類似してい

	推定される生成物	色	減量(%)	元素分析値 (%)			
				C	H	N	
I	$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	暗赤	—	Found	52.5	4.65	12.4
				Calcd.	52.6	5.00	12.3
II	$\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$	暗紫	Found	35.7	54.7	3.69	12.7
			Calcd.	35.9	54.7	3.67	12.8
III	$\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$	橙	Found	58.9	42.5	2.83	9.88
			Calcd.	58.7	42.5	2.85	9.90

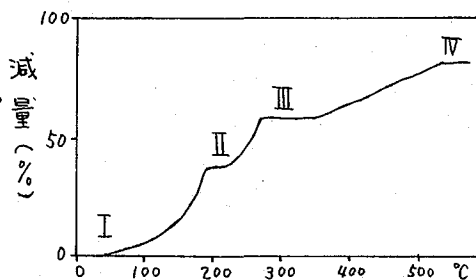


図1 TGA曲線

(昇温速度 2°C/min)

る。これらのことから $\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$ の構造は塩素で架橋した八面体ポリマー構造である可能性が考えられる。IV のメスバウアースペクトルは $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 4$) と一致した。

表2 各温度のパラメーター

化合物	温度	δ	ΔE_Q
$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I)	R.T.	0.33	0.28
	195°K	0.36	0.31
	78°K	0.39	0.34
$\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$ (II)	R.T.	1.01	2.98
	195°K	1.04	3.29
	78°K	1.11	3.40
$\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$ (III)	R.T.	0.93	3.68
	195°K	1.00	3.65
	78°K	1.08	3.71

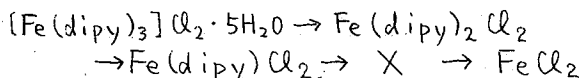
2) 反応各段階の中間過程における生成物

I→II: $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$ の反応過程では TGA において無水塩に相当するものは得られず熱分解は 140°C 付近ですみやかに進行するものと思われる(図4-a)。

II→III: $\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$ においては温度上昇に伴い徐々に変化して、II と III の混合物のみがみとめられ、その他の化合物の存在しないことがメスバウアースペクトルより明らかになった(図4-b)。

III→IV: $\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$ においては(図4-c) のようなスペクトルが観測された。このスペクトルには III および IV の水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 以外に新しい doublet (X) がみとめられ、X のパラメーターは室温で $\delta = 1.04$, $\Delta E_Q = 1.09$; 195°K で $\delta = 1.07$, $\Delta E_Q = 1.44$; 78°K で $\delta = 1.20$, $\Delta E_Q = 1.78$ (mm/sec) である。X は III, IV, および IV の水和物とは異なると思われるが、真空中で III→IV の熱分解を行っても、III や IV (および水和物) を全く含まぬ純粋な状態でとり出すことは困難である。(なお $[\text{Co}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の真空中の熱分解では $\text{Co}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{dipy})_0.5\text{Cl}_2$ などの生成が報告されている²⁾)

以上のことから $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱分解は次のように進むと推定される。



[文献] 1) R.H. Lee, E. Griswold, and J. Kleinberg, *Inorg. Chem.* **3**, 1278 (1964) 2) E. König, S. Hütner, E. Steichele, and K. Madeja, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1543 (1967); *ibid* **23a**, 632 (1968) 3) C.D. Burbidge, D.M.L. Goodgame, *J. Chem. Soc. (A)* 694 (1967)

さとうはるお・とみながたけし

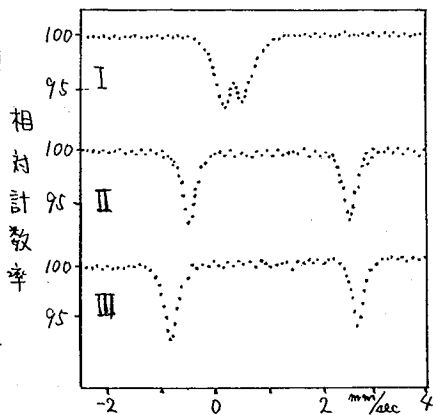


図2 メスバウアースペクトル (室温, 速度は純鉄基準)

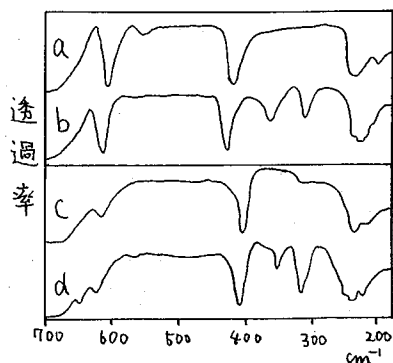


図3 IR スペクトル

a, $\text{Fe}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$ b, $\text{Fe}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$
c, $\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2$ d, $\text{Fe}(\text{dipy})\text{Cl}_2$

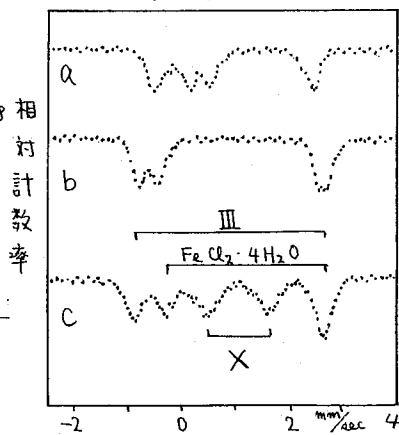


図4 メスバウアースペクトル (室温, 速度は純鉄基準)

(原研) ○白田重和 梅沢弘一 夏目晴夫

I. 緒言

微量プルトニウムの溶存状態を調べることは、これを確実に分離定量するために必要であり、またプルトニウムの溶存化学の面でも興味深い。本報では照射 UO_2 燃料を溶解した硝酸溶液中におけるプルトニウムの酸化状態の分布を、陰イオン交換クロマトグラフィーにより $Pu(III)$, (IV) , (VI) をそれぞれ分離して調べた。さらに、種々の濃度の硝酸溶液における微量 $Pu(IV)$ が、時間とともに他酸化状態へどのように変化するかを追跡した。

II. 実験方法

陰イオン交換クロマトグラフィーは次のようにおこなった。DOWEX 1-X8, -400 mesh を $4\text{mm}\phi \times 200\text{mm}$ のパイレックスガラスカラムに充填し、蒸留水と 7M 硝酸で洗い測定すべき試料溶液をチャージした。溶離液は 7M 硝酸とし流速はおよそ $1\text{ml}/\text{hr}$ であった。 $Pu(III)$ はカラムに吸着されずすぐ溶出する。 $Pu(VI)$ はその後数カラム容量で溶離される。一方 $Pu(IV)$ は分配係数が非常に大きいので $Pu(VI)$ を溶離した後 2M 塩酸溶液で溶離した。溶離された各酸化状態のフラクションを蒸発濃縮して塩酸溶液とし、塩酸を溶離液とした陰イオン交換によりプルトニウムを精製した。これを白金板あるいはステンレス試料皿上にマウントし、 α 放射能を PR ガスをを用いたガスフロー型比例計数管で測定した。また必要な場合は表面障壁型シリコン検出器により α 線スペクトルを測定し核種を確認した。

燃料溶液試料は JPDR-I 使用済燃料 ($3000\text{--}5000\text{MWD/T}$, $\sim 2\text{y}$ 冷却) から採取した試片 ($\sim 5\text{g}$) を濃硝酸 200ml で溶解し、これを約 1 年間放置して溶液である。主な α 放射性核種としては ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu のほか ^{241}Am , $^{242,244}\text{Cm}$, $^{234,235,238}\text{U}$ 等を含む。この溶液の 0.1ml をマイクロピペットでとり、上記の方法で各酸化状態への分布を調べた。

また ^{238}Pu を塩酸とドロキシアミンと希薄硝酸で酸化還元をくりかえした後、塩酸系イオン交換により精製した。さらに上述の硝酸系陰イオン交換分離をおこなった $Pu(IV)$ 部分をとった。この $^{238}\text{Pu}(IV)$ を、 $1, 4, 7, 14\text{M}$ 硝酸溶液 ($2 \times 10^{-7}\text{M Pu/l}$) として保存し、1 日、1 週間、1, 3, 5ヶ月の間かくて 0.1ml ずつサンプリングして同じ方法で各酸化状態への分布を調べた。

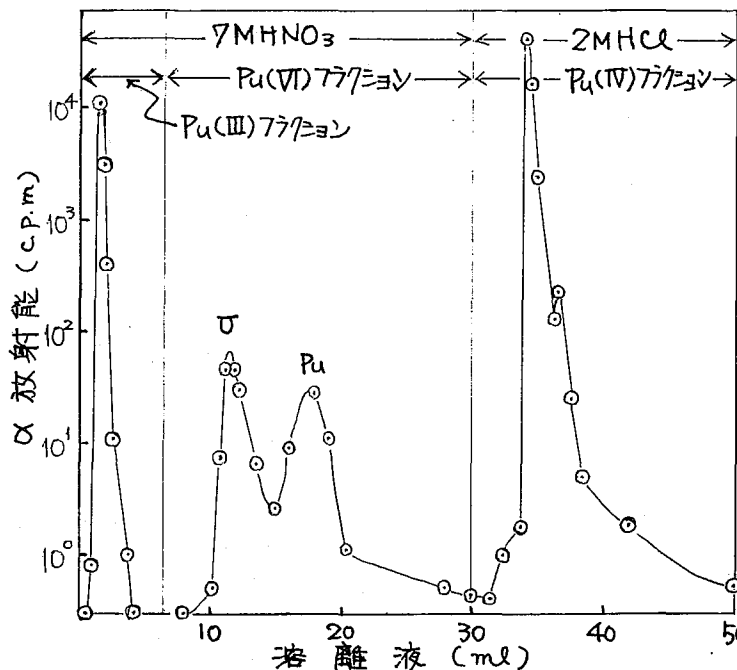
III. 結果および考察

燃料溶液を試料とした場合の α 放射能による陰イオン交換クロマトグラムを図 1 に示す。 $Pu(III)$ フラクションの α 放射能はアメリシウムとキュリウムによるものであり、プルトニウムはほとんど含まれなかった。これに対し $Pu(VI)$ フラクションの α 放射能には、ウランとプルトニウムが若干認められた。 $Pu(IV)$ フラクションには他の核種による α 放射能はほとんどなく、ここに全プルトニウムの 99% 以上が得られた。また $Pu(III)$ は 0.01% 以下、 $Pu(VI)$ は 1 から 1% であった。すなわち濃硝酸で溶解した照射 UO_2 燃料溶液中のプルトニウムは、ほとんど 4 価の形で安定に存在している。

うすだしげかず・うめざゆひろかず・むつめはるお

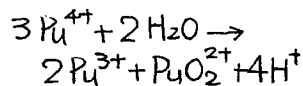
各種濃度の硝酸溶液として保存した²³⁸Pu(IV)は徐々に酸化され、2~3ヶ月ではほぼ平衡に達した(図-2)。平衡後のPu(VI)の生成量は1~0.002%であり、硝酸濃度が高い程少ない。しかしいずれの濃度の硝酸溶液においても、

図-1. 照射UO₂燃料溶液の陰イオン交換クロマトグラム



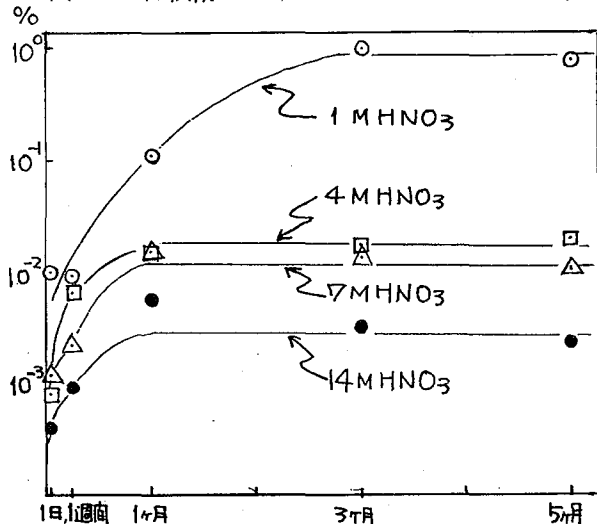
Pu(III)のフラクシオンにはプルトニウムはほとんど検出されなかった(≪0.01%)。

一般にPu(IV)の不均化反応は次のように進行する。



1 M硝酸溶液中における各酸化状態のプルトニウムの割合と酸化還元電位から計算すると、Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI)はそれぞれ3.1, 95.3, 1.6%となる。実験で得られたPu(VI)の割合はほぼこの計算結果に一致するが、他方Pu(III)が検出されなかったことは説明でき

図-2. 各種濃度の硝酸溶液におけるPu(VI)の生成



きない。またPu濃度が 2×10^{-7} Mと極く低いことから、このような不均化反応の進行は著しく遅いと思われる。

ほかプルトニウムの酸化状態を定める因子として亜硝酸の存在が考えられる。例えば1 M硝酸溶液で 5×10^{-4} M程度の亜硝酸が存在すれば、実測されたPu(VI)の割合を説明できる。しかしこの場合もPu(III)とPu(VI)と同程度生成するはずである。この実験ではPu(III)の分離に数時間要したため、樹脂カラム中でPu(III)が球やかにPu(IV)になり、捕えられてしま

のでないかとも考えられる。

1) Natsume, H. et al., J. Nucl. Sci. Technol., 9, 737 (1972)

4Q26

中止

MEMO

〈緒言〉

海水中の銀の地球化学的研究、銀イオンの殺菌性、飲料水の適否、人工降雨等に関連して水中の微量の銀の分析が行なわれている。極低濃度の銀の分析の最も大きな問題は試料容器、分析器具表面に対する銀の吸着による損失である。この問題の解決のために多くの研究が行なわれているが、その研究の方向は吸着の少ない材質の選抜、錯化剤の使用などに向けられ吸着の機構についての知見は得られていない。吸着のPH依存性、光による増加、材質による変化について互に矛盾した結果が報告されている。又、銀の容存状態についてもラジオコロイドの存在とその成因に関して研究が行なわれているが真コロイドの存在も報告するものと、銀の不純物粒子に対する吸着の結果、偽コロイドが生成することを扱ったレポートがある。我々は無担体 ^{111}Ag と ^{110m}Ag をトレーサーとして用い、ホウケイ酸ガラスとポリエチレンに対する銀の吸着と高速遠心法による沈降を調べ、微量の銀の容存状態と吸着の特異性を明らかにすることを試みた。

〔実験方法〕

トレーサー：無担体 ^{111}Ag —あらかじめ銀を除去した金属パラジウム1gをJRR-2でサーイクル中性子照射した。王水に溶解し10N HCl 溶液として100 ml ダイヤイオンS A-100 カラムを通過させ10N HCl 溶液で銀を溶離した。Dry up 後0.1N HNO₃ 溶液としてバイレックスガラス製のビンに保存した。 ^{110m}Ag —原研RI 製造部より取得したものを100 N HNO₃、 5×10^{-6} M Ag 溶液に希釈してバイレックスガラス製コルベツに入れ暗所に保存した。

高速遠心法：12 ml のポリエチレン遠沈管にトレーサー溶液 NaOH 溶液 水を加えて5 ml として24000 RPM (最大6万G) で1時間遠心分離した後、上澄液1 ml を取りその放射能をNaI シンチレーションカウンターで測定し遠沈前の放射能と比較した。

吸着実験：12 ml のポリエチレン製遠沈管あるいは5 ml のホウケイ酸ガラス製棒ビンにトレーサー溶液、NaOH 溶液 水を加えてカクハンする。一定時間放置上澄液1 ml を取り出し吸着前の放射能と比較した。残りの液についてそのPHを測定した。吸着に対する光の効果を調べるために暗室内でホウケイ酸ガラス製棒ビンにトレーサー溶液 NaOH 溶液 水を加えて5 ml にし、一方は暗室内に置き他方暗室より取り出し実験室の窓辺に置いた。一定時間経過後1 ml を取り出しその放射能と溶液のPHを測定した。

脱着実験：吸着実験に用いたポリエチレン遠沈管、ホウケイ酸ガラス棒ビンを水ですすいだ後、吸着している放射能を測定した。脱着液を満たして一定時間放置した。水ですすぎ残っている放射能を測定して脱着前の放射能との比を求めた。

まとうただし、いちかわふじお

〔結果〕

$5 \times 10^{-7} M$ の銀の溶液の遠心分離を1時間行なった結果と遠心分離を行なわないで同一時間放置したものの結果をPHの関数として図-1に示す。遠心分離を行ったものと行なわないものの間に溶液から除去される銀に差がなく、又無担体 ^{110}Ag についても同様であった。PH3~12において遠心分離の結果沈降する粒子はこれ等の溶液中に存在しない。このことはPourbaixの提出している水溶液中の銀の状態図から予想されるように $AgOH$ の大きな溶解度と銀の剛性の性質から考えて十分妥当であり銀は極低濃度においても Ag^+ 又は AgO イオンとして存在するものと思われる。

ホウケイ酸ガラス製棒ビンに $5 \times 10^{-7} M$ 銀溶液から吸着する銀の割合は2時間後でバラツキは大きい为数%に達する。2N HCl 17時間の脱着後も吸着した量の数%は残っている。2N HNO₃ 発煙硝酸クロム酸混液による洗浄によってもホウケイ酸ガラスに吸着した銀は十分除去出来ない。このことから考えてガラス上に吸着した銀は強い化学結合か、あるいは物理的現象によりガラス表面に固着されるものと思われる。ポリエチレン表面に対して銀はPHの増加と共に吸着率が増加する。吸着した銀は2N HClでガラスの場合より良く脱着され塩酸濃度を上げると更に良く脱着される。図-2にホウケイ酸ガラスに吸着する銀のPH4における光の効果を示す。PH3では光の効果は認められなかった。PH4において光によって銀の吸着が増加することはSteunpietの0.5PPbの銀の原子吸光分析による報告と一致するが、光を当てなければ10日以上にわたって吸着が0である彼の結果からはずれる。このことは我々が放射性同位元素を用いているためその放射線の影響が表われているのかどうか検討を進める予定である。

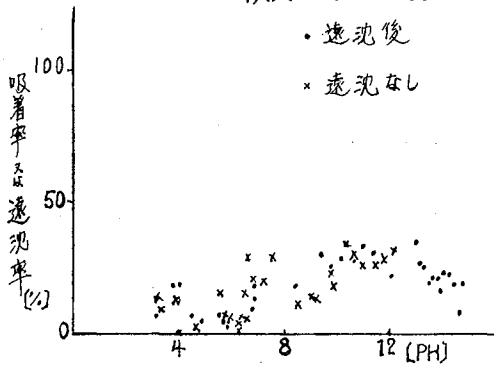


図-1

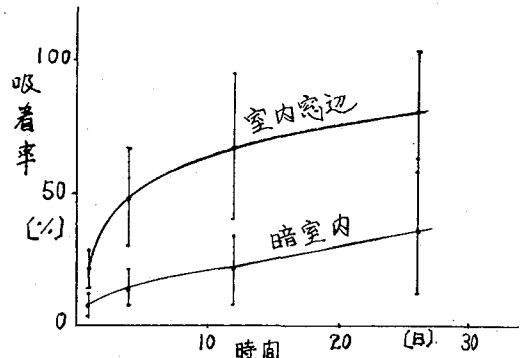


図-2

文献

- F. K. West, P. W. West, Anal. Chim. Acta, 37, (1967), 112-121
 G. K. Schweitzer, J. W. Nohis, J. Am. Chem. Soc., 74, (1952), 6186-6189
 M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, PERGAMON PRESS, LONDON (1966)
 A. W. Struempier, Anal. Chem., 45, (1973) 2251-2254

(静岡大・理) 渡辺江一郎 ○菅沼英夫 伊藤一明 加藤正則

(諸言) この水までにジチザン-四塩化炭素溶液を用いて pH 領域でのホロニウムの抽出について報告した。pH 2 以上では再現性が悪く、これはホロニウムの加水分解によるイオン種の変化、ラジオコロイドと思われるものの形成、また器壁への吸着等によるものと推定した。この水らについて次の点について検討した。1) pH を調整したホロニウム溶液を静置し、溶存するホロニウム量および抽出されるホロニウム量の時間変化を調べた。2) 一定時間経過し溶液内の諸反応が極めて遅くなった時点で、溶存しかつ抽出される錯体の、ホロニウムに対するジチザン残基の割合を検討した。

(方法) ²¹⁰Po は RCC 製のものを使用した。すべての試薬ならびに蒸留水中に存在する極微量の不純物に対しては細心の注意を払った。ホロニウム溶液の調整は講入したホロニウム溶液を 200 μl 分取し 200 ml の水で希釈した後、硝酸とアンモニアでもって pH の調整を行なった。それらの溶液はかっ色ビン中に貯えた。ジチザン-四塩化炭素溶液は調整後かっ色のビンに貯え、亜硫酸ガスで飽和した水溶液に入れて酸化を防いだ。使用に先立ってよく水洗し、適当な濃度に希釈した。抽出されたホロニウム錯体のホロニウムとジチザン残基との結合の割合は、ホロニウムの試料溶液調整後 2 ヶ月以上(溶液内の反応が極めて遅くなったと思われる。)経過してから次式による curve fitting 法を用いて求めた。

$$E^{-1} = A + B[HR]^{-m} \quad A, B: \text{定数} \quad E: \text{抽出率} \quad HR: \text{ジチザン} \\ m: \text{ホロニウム1原子に対する結合ジチザン残基数}$$

(結果) (1) ホロニウム溶存量の時間変化

各 pH に調整したホロニウム溶液を静置し、一定時間毎に溶液の上部から静かに 20 μl 分取し、その放射エネルギーの変化を調べた。その結果、pH 2.5 ~ 3 くらいまでは時間による変化はほとんどなかったが、pH 3 以上になると時間とともに変化がみられ、特に pH 6 以上では約 10³ min. くらいまでは急激に減少し、それ以後はゆっくりと放射エネルギーが減少した。(41) この放射エネルギーの減少の原因として器壁への吸着とラジオコロイド(沈殿)の生成によると思われる。

(2) ホロニウム抽出率の時間変化

(1) の実験と同様にして、時間を変えて pH 調整した溶液をジチザン-四塩化炭素溶液で抽出する。10 分後の抽出率は pH 4 以下では抽出率が 90% 以上であるが、しかしそれ以上の pH では pH の増加とと

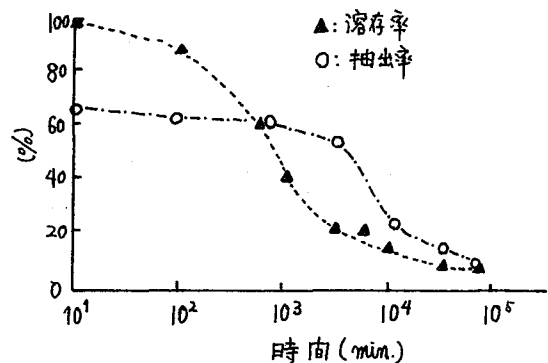


図1. pH 6.6 のホロニウムの溶存量と抽出率の時間変化

はたえいつはちろう すがぬまひであ いとうがずあま かとうまさのり

もに抽出率が下がり pH 6.6, pH 7.5 では約 65% であった。一般に時間の経過とともに抽出率は減少するが、その減少割合は pH の低い溶液では少ない。しかし pH 5 以上になると減少の割合は大きくなる。特に pH 6.6, pH 7.5 では約 2 ヶ月経過すると抽出率は約 10% くらいまで減少した。^(註)抽出率の減少の原因として溶存している(溶液中にある)イオン種が抽出されにくいイオン種へと変化したことが考えられる。

(3) ホロニウム の 沈殿

約 10^5 min. 静置した各 pH のホロニウム溶液とその溶液を激しく振り混ぜた後の放射能値を比較してみた。各 pH の溶液におけるその比率は図 2 のようになった。pH 1~2 の領域では沈殿(ラジオコロイド)の生成はなかったと思われる。pH 3~4 のあたりでは沈殿した放射能が多く、激しく振り混ぜた後では初期の量と同じくらいになった(器壁への吸着は少ない)。pH 6~7.5 の領域では比率は大きい、初期の量と比較すると少ない。このあたりでは器壁への吸着と沈殿の生成がいづれもかなりあると思われる。

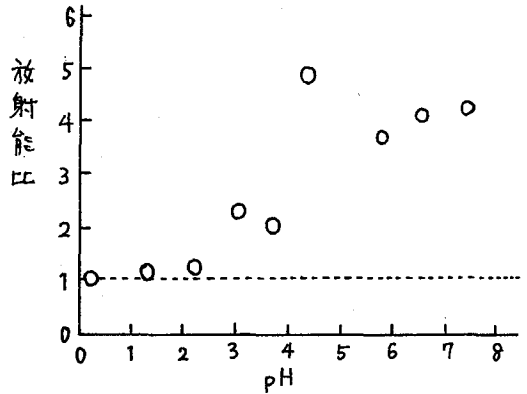


図 2. ホロニウムの沈殿

甲 抽出された錯体の組成

約 10^6 min. 静置したホロニウム溶液をジチゾン濃度を変えて抽出率の変化を調べて前式からホロニウムとジチゾン残基との結合の割合を求めた。pH 0.2 では濃度の低いジチゾンがホロニウム溶液の硝酸塩によって分解されてしまうので正しい値が求められなかった。pH 1.3~3 ではホロニウム 1 原子に対してジチゾン 2 (図 3), pH 4 くらいになると 1:1 の割合になる。さらに pH 6 くらいになるとホロニウム原子数に対してジチゾン残基の結合数がかかり減少してくる。この結果は以前に報告したと一致する。

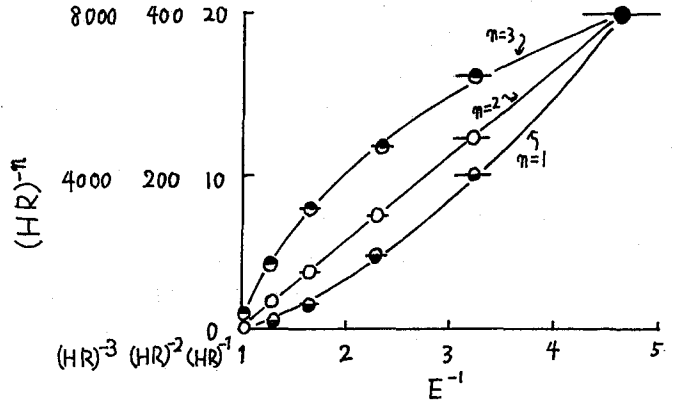


図 3 pH 3.1 でのホロニウムとジチゾンの結合比

さらにペーパークロマトグラフィーによるホロニウムのイオン種の分離の検討結果も若干報告したい。

パネル討論会「加速器による放射線化学・放射化学」

パルス放射線分解

(理 研) 荒井重義

1960年代の初期に開始されたパルス放射線分解は、短い歴史にもかかわらず、放射線化学の分野に、多くの興味深い知識をもたらした。その代表的なものは、水和電子に関する研究である。今日では、放射線化学に限らず、物理化学での問題を解決する有力な実験方法として、広い範囲で利用されている。限られた時間で、その全般的な現状を紹介することは困難であり、ここではその原理を簡単に説明し、ついで最近の技術的な進歩と、そのもたらした成果を紹介したい。同時にパルス放射線分解法を利用した研究に対する御批判、ならびに今後取り組むべき問題を御指摘いただければ幸いである。

〔原理〕 パルス放射線分解法の原理は、加速器を利用して、大線量の放射線を短時間内に物質に照射し、その結果比較的高濃度に生成する中間体を、適切な方法で直接観測することである。ただし中間体の観測法は、中間体の速い変化を正確に追う必要があり、一般にその光学的吸収を測定する場合が多い。

〔技術的な進歩〕 技術的な進歩は、中間体の観測法の改良と、パルスの時間中の短縮の二点に集約される。

- (1) 上述のように中間体の観測は、その光学的吸収を測定する場合が一般的であり、測定しやすい波長領域は250~1000nmである。しかし光源の輝度を強めることや、適当な detector を使うことで、近紫外領域や赤外領域に拡張されている。光学的吸収以外の観測法としては、発光、電導度などの測定が利用されている。また最近ポーラログラフを用いたものも報告されている。
- (2) パルスの時間中の短縮は、より速い現象の観測を可能にする。最近では 10^{-9} 秒程度のパルスは可成り一般的に用いられているが、この場合の光学的吸収の測定法は、従来の 10^{-6} 秒でのパルス放射線分解法で用いられていた技術の延長であり。現在使われている最も短いパルスは、 10^{-11} 秒であるが、この場合の実験装置は独特である。
- (3) とくに技術的な進歩に挙げる程ではないが、高圧反応容器の使用や、大線量の放射線パルスを発生する加速器、フェバトロンの開発など、気相の研究も進められている。また低温に試料を保持装置を併用することで、低温固体の研究も進められている。

〔今後の問題〕 今日までのパルス放射線分解法は、水和電子あるいは溶媒和電子などの負イオン種の研究に利用される場合が多かった。これはこれら負イオン種の光学的吸収による観測が容易であることに原因している。無論、放射線分解では、正イオン種、励起分子種なども重要な役割を果たしており、これらの研究も積極的に進められねばならない。

あらい しげよし

加速器の工業利用

東京大学 工学部
田畑米穂

加速器の工業利用は、プラスチックの改質から他の分野にも広がりつつある。次の3点からその重要性が認識されつつある。

- (1) 放射線による特長
- (2) 環境汚染問題(直接、間接)
- (3) エネルギーの有効利用

(1)の問題については、放射線の工業利用の最も重要な点であることは、久しく指摘されて来たところであり、現在でも変わらない。多くの工業化されている放射線プロセスは、殆どと云ってよい程、放射線作用の特長が生かされている。

(2)の問題については、ここ数年来、関心が高まりつつある。従来の化学工業プロセスでは大量の触媒、反応開始剤、溶媒、試薬などを用い、わずかの最終製品に対して、大量の廃棄物を出して来た。この点に着目して、開始剤不要の放射線により、なるべく少量または無溶媒等で反応を起させるなどして、出来るだけ環境を汚染する廃棄物を少なくするよう努力が拂われている。放射線によって、これらの点が大きく改善されることが認識されるようになって来た。直接的には有害廃棄物の放射線による無害化がある。

(3)については、加速器よりの電子線は、時間と場所と強度が自由にコントロール出来るため、そのエネルギーを有効に使うことが出来る。

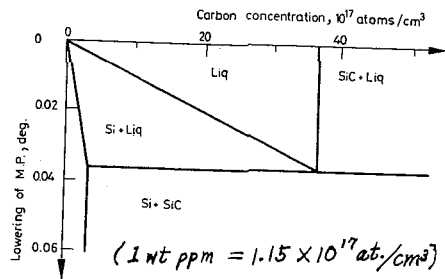
上記の観点に立って加速器の工業利用についての問題点や最近使われている加速器の具体例、近い将来使用されるであろう加速器の特性などについて述べる。

理研サイクロトロンによる荷電粒子放射化分析
 半導体ケイ素中のC, N, Oの存在量, 状態図, 物性への影響, 挙動
 (理研) 野崎 正
 (小松電子) 遠藤 是行

[分析対象の選定, 分析の目的] 高純度物質中の炭素, 窒素, 酸素の定量が, 荷電粒子放射化分析のもつとも有効な応用課題と判断した。マトリックスとして半導体ケイ素をとりあげた理由は, (1) 実用的重要性, 物理学や工業における意義が大である, (2) 不純物の物性への影響が顕著である, (3) よくコントロールされた条件下で定常的に生産されている種々の試料が入手できる, (4) 荷電粒子照射に適した物質である, 等である。研究目的は, はじめは, (1) 10 ppb 程度までの感度を有する分析手法の確立と, (2) 市販品中のこれ等3元素の濃度を知ることであつたが, 次第に, (3) C, Oの赤外吸収定量の校正曲線の信頼度の向上, (4) これ等3元素の極低濃度領域における状態図の作成, (5) 物性への影響の探索, (6) 半導体ケイ素の製造過程における挙動の追求, 等へと発展してきた。

[方法] 試料は, 種々の市販品を集めた他に, 小松電子金属において, 物理定数測定や不純物の挙動の追求を目的として種々選定した条件下で作製した。放射化反応としては, Cには $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{10}\text{C}$, Nには $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$, Oには $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ を用い, 生成核種を化学分離後測定した。赤外線吸収は, 種々条件や装置を検討したのち, 市販装置により主として常温で測定した。

[結果] (1) CとOは数 ppb, Nは1 ppb まで定量可能な手法が確立できた。(2) Nは常に数 ppb 以下しか存在せず, CとOの存在量を決定する主要因は, ケイ素を単結晶化するときの条件であることが示された。(3) 求めた3元素の状態図のうち, Cのものを下に示す。(4) 赤外吸収定量用の校正曲線の精度と信頼度を向上させ, 放射化分析と赤外吸収を併用することにより, C, Oの存在状態に関する知見が得られた。(下図からわかるように, Si中のCは, Substitutionally Dissolved ImpurityとSiC Precipitateとして共存する場合もあるが, 赤外吸収は前者にだけ感ずる。) (5) 2種の異なる化学分離法を照射したケイ素中の ^{11}C に適用すれば, SiC Precipitateの粒子状態に関する知見も得られることを, ^{11}C トレーサー実験によつて知つた。(6) SiC Precipitateが生成するにつれ, 半導体ケイ素の Breakdown Voltage が低下し, $V-I$ 特性が軟化するところを見出した。(7) Low-Z-fissionを用いる特殊トレーサー技術により, Be, C, N, F, Na, Pの融体ケイ素からの揮発等の挙動について知り得た。(8) 以上の結果, 半導体ケイ素の工業的製造過程におけるC, N, Oの挙動に関する知識をはるばるしく明確化することができた。



極低濃度C領域におけるC-Si系の状態図

のぞきただし
えんどうよしゆき

荷電粒子励起X線測定による微量分析

(京大原子炉) 岩田志郎

荷電粒子励起X線測定による微量分析は、荷電粒子の内殻電離断面積が大きいことと、エネルギー分散型X線検出器の最近の著しい進歩によって脚光を浴びている。また、特に重荷電粒子による励起X線の発生機構が、原子衝突過程の解明に新しい問題を投げかけており、重イオン照射による放射線化学の一つの出発点になる可能性をばらんでいる。本来、元素分析の手段としては、現象的に余り複雑な過程を経ない反応系の方が寧ろ望まれるため、現在、元素の微量分析に用いられているのは寧ろ、プロトン、アルファ粒子等の軽イオンであるが、重イオンで励起する場合、X線の発生収率が飛躍的に増大するので、今後、元素の微量分析の観点からも重要視されることが予想される。また、重イオンで励起された原子からのX線放出機構が原子の電子構造と密接な関係があることで、構造分析への応用の可能性も考えられる。

つぎに、プラクテカルな面から見て、荷電粒子X線測定による微量分析において、どのような問題があるかを考えてみると、次のような諸問題がある。

1. 荷電粒子の選択: 荷電粒子のうち、電子を用いるX線分析は既にX線マイクロアナライザー等に適用されており、電子線の収束、エネルギー選別等に高度の技術が用いられ、母体中に局在している特殊元素の分布の測定に卓効を發揮している。しかし、この方法は電子線自体の制動放射が大きいことからS/N比が悪く、定量分析にはやや難点がある。これに対してイオンを用いる場合は、粒子線自体から放出される制動放射が同収量のX線を放出するのに必要で電子線からの制動放射にくらべ少なくて、定量分析には適しており、イオン相互の比較では、単にX線収率という観点からは重イオン収率が高いが、重イオンになる程スパッタ現象によるターゲット物質の損耗が問題になる。
2. 粒子線のエネルギーの選択: 荷電粒子線のエネルギーが高くなる程、X線収率は高くなるが、核反応が起る程高くなる程核反応生成物からの放射壊変によるX線が混在してくるので解析が複雑になってくる。しかし、これをうまく選別すれば情報量が増すので、微量分析としては更に有効になるかも知れないが、これについては使用する検出器系の特性との関係が微妙である。また、荷電粒子の飛程はエネルギーとともに長くなるが、これについてはターゲット系との関係からの選択が必ずになる。
3. 検出器系の選択: 従来、X線照射による蛍光X線分析の場合、回折現象を利用するものが多かったが、近年Si(Li)検出器や高純度Ge検出器が発達して来て、エネルギー分散形測定系が使われるようになってきたが、それぞれ長短があり、研究目的に応じた検出器系の選択が必ずある。
4. ターゲット系の選択: 荷電粒子励起X線分析の最大の欠点は粒子のターゲット中での飛程が小さいことである。しかし、発生するX線の吸収もかなり大きいので、本来、X線分析は表面分析に適していると言える。しかし、技術的には均一なターゲット物質の薄層を作ることは難しく、ターゲット支持体からのX線発生も考慮する必要もある。

いかにしよう。