

(九大理) ○柴田誠一・高島良正

(東大物性研) 源生礼亮・本田雅集

宇宙線生成核種 ^{53}Mn は、特徴ある半減期 (3.7×10^6 年) をもつことから、宇宙化学的に非常に興味ある核種である。この ^{53}Mn を人工的に純粋に調製することを目的として、これ近行ってきた $^{52}\text{Cr}(d, n)^{53}\text{Mn}$ 、 $^{51}\text{V}(^3\text{He}, n)^{53}\text{Mn}$ に引き続いて、濃縮同位体 ^{50}Cr (87%) を用いた $^{50}\text{Cr}(\alpha, n)^{53}\text{Fe} \xrightarrow[8.5 \text{ min}]{\beta^+} ^{53}\text{Mn}$ 、 $(\alpha, p)^{53}\text{Mn}$ により実験を行った。

ターゲット

濃縮同位体 ^{50}Cr は、酸化クロム (Cr_2O_3) であり、たので、 (d, n) 反応で用いた濃縮同位体 ^{52}Cr と同様に、電着法によりターゲットを製作した。酸化クロム (クロムとして 150 mg) を約 5 倍量の硝酸ナトリウムを用いて白金るっぽ中で融解し、これを水にとかし水溶液とする。これを陽イオン交換カラム (Dowex 50 WX 8, 100~200 mesh) に通し、 Na^+ を除く。得られた流出液を蒸発乾固し、そして再び水にとかし全量を $\sim 1.5 \text{ ml}$ とする。この溶液に濃硫酸を 1 滴加えて電着用溶液とする。

電着の際の電流密度は 150 mA/cm^2 であり、今回はその電流を約 3 時間流すことにより、ターゲットホルダーである銅板上に、クロム 50 mg (30 mg/cm^2) を電着できた。

照射

照射は理研のサイクロトロンを用いて行い、照射条件は次の通りである。

Bomb. Date	Ed	Target Thickness	Total Dose
Apr. 3 '75	15 MeV	30 mg/cm ²	94 mC

マンガンの分離・精製

クロムターゲットからのマンガンの分離・精製のフローシートを、図 1 に示す。分離は、副生成物の ^{54}Mn をトレーサーとし、ターゲット中に不純物として含まれるマンガンエキソキャリアーとして行った。精製したマンガンフラクションについて、 ^{55}Mn を中性子放射化分析法により定量し、また質量分析法により $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比を求め、両者の結果より ^{53}Mn の量を求めた。

結果及び考察

中性子放射化法及び質量分析法により得られた結果を次に示す。

Ed	^{55}Mn	$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$	^{53}Mn	^{54}Mn
15 MeV	$0.94 \pm 0.03 \mu\text{g}$	$2.23 \pm 0.06 \times 10^{-3}$	$8.2 \pm 0.3 \text{ dpm}$	$26.1 \pm 6.1 \text{ dpm}$

しほたせい いち・たかしまよしまさ・げんしほうれいすけ・ほんだまよしたけ

化学分離の際の収率は～50%であった。この場合の副生成物⁵⁴Mnは、ほとんど全て⁵²Cr(α, pn)⁵⁴Mn(Q値:-12.8 MeV)反応により生成したものと考えられる。

⁵³Mnの比放射能という点では、これ進行してきた⁵²Cr(d, n)⁵³Mn反応によつても、かなり良好な結果が得られていたが、⁵⁴Mn/⁵³Mnの放射能比に関しては、⁵²Cr(d, n):～5000
⁵¹V(³He, n):～6000と、純粋な⁵³Mnの調製という点からは、必ずしも満足できるものではなかつた。しかし、今回の⁵⁰Cr(α, n), (α, p)反応では、これらと比較して～3と非常に良い結果が得られた。これらの関係をまとめ次の表に示す。

Method	Energy	⁵³ Mn produced	Activity ratio	Specific activity
⁵² Cr(d, n) enriched ⁵² Cr	10 MeV	80 dpm/165mc	～5000	95 dpm/μg Mn
⁵¹ V(³ He, n) natural V	20	7 / 753	～6000	1
⁵⁰ Cr(α, n), (α, p) enriched ⁵⁰ Cr	15	8 / 94	～3	8

Iron Meteorite		～0.3 dpm/g Fe	1-0	～1

⁵³Mnの調製法としては他に⁵³Cr(p, n), ⁵⁶Fe(p, α)等も考えられるが、⁵⁴Mn/⁵³Mnの放射能比という点に注目した場合、いずれも～1000に達すると考えられる。それ故、⁵³Mnの人工的調製法としては、⁵⁰Cr(α, n), (α, p)反応が非常に優れていると結論することができる。

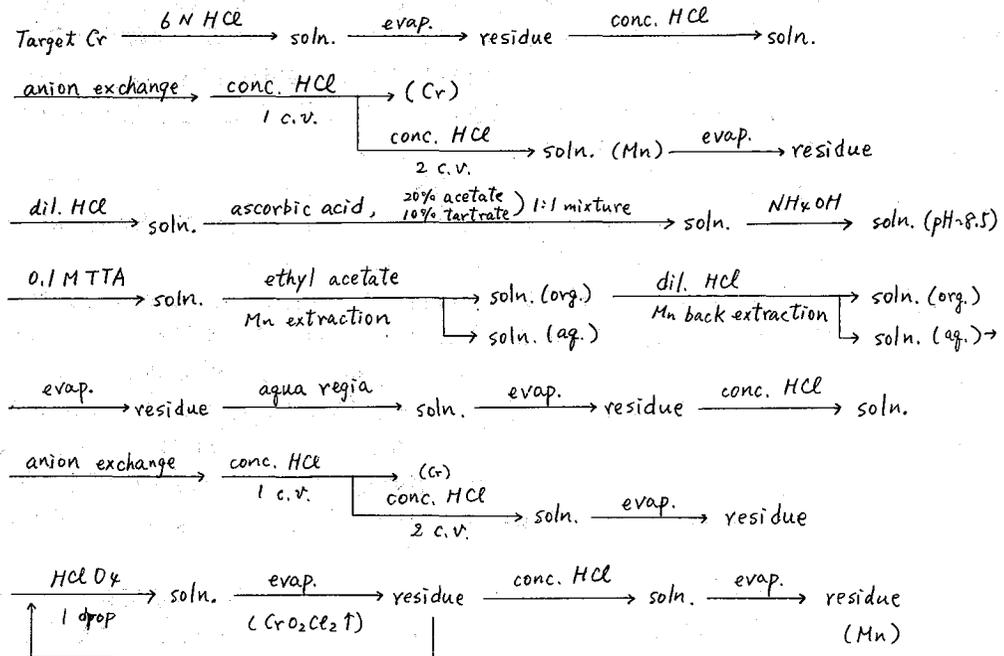


図1. 化学分離のフローシート

(東大物性研) 〇仁藤 修 源生礼亮 本田雅健

Allendeいん石中の高温鉱物に見出された酸素の同位体比異常は異常に ^{16}O に富んだ成分が混入したものと一応説明されているが、そのような成分の成因や機構については全くわかっていない。炭素質コンドライトに見出されるこのような高温鉱物は、熱い太陽系の冷却過程で最初に析出したものが保存されていると考えられており、広く同位体比に変動を及ぼす機構を解明することは原始太陽系を論ずる上で重要である。酸素について、マグネシウムの同位体比にも異常があるかも知れないと言われていた。事実0.5%を越える変動は見出せなかったことを昨年報告したが¹⁾、その後試料によっては0.4%に及ぶ変動があることが報告された^{2),3)}。マグネシウムの同位体比異常については、酸素とは相関関係がないとされ、また ^{26}Al (半減期 7.4×10^5 年)の壊変生成物によるものとする解釈もある。初期の太陽宇宙線による核反応を考えたとき、マグネシウムの同位体比に変動を与える核反応としては50MeV程度までの陽子、targetとしてはアルミニウム、ケイ素等が考えられる。安定(長半減期)同位体を生成する核反応の励起関数を求めることは希ガス等について一部行なわれているのみで、一般にほとんど行なわれておらず、マグネシウムについてもデータはない。

本実験は陽子照射したアルミニウム標的等中に生成したマグネシウムを化学分離し、質量分析計を用いて ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg 比を測定することによって各反応の励起関数を求め、マグネシウム同位体比に変動を及ぼす核反応条件について基礎的検討を加え、合わせて放射能測定により ^{22}Na , ^{24}Na , ^{26}Al 等の励起関数についても検討を加えることを目的とするものである。現在、下記のような予備実験を行なった段階である。

陽子照射 0.06cm厚のアルミ板(99.99%) 20枚、エネルギーモニターとしてニッケル箔(10 μ) 5枚をstackとし、東大核研シンクロサイクロトロンで2時間、52MeV陽子による照射実験を行なった。(I:~0.5 μ A; total proton:~ 2.6×10^{16})

放射能測定 非破壊法によって標的中の生成放射能を求めた。Nuclear Diodes製 Ge(Li)検出器(相対効率8%)および堀場製作所製 Ge(Li)検出器(同7%)、1024chPHA(ND-2200)および4096chPHA(NAIG D-162)を用いてガンマ線を測定した。

結果 放射能測定によって得られた $^{27}\text{Al}(p, \alpha p n)^{22}\text{Na}$ および $^{27}\text{Al}(p, 3p n)^{24}\text{Na}$ の励起関数をFig. 1.2に示す。後者においては二次中性子による $^{27}\text{Al}(n, \alpha)$ 反応により副成した ^{24}Na が加わっている。求めた断面積の絶対値に対する誤差は±約15%と見積られる。陽子エネルギー25MeV以下の照射標的中には ^{22}Na が生成していないので、 ^{24}Na の減衰を待って ^{26}Al の測定も行なった。

マグネシウムの分離法 照射したアルミ板のビームの当たった部分のみを切断し、塩酸に溶解、アンモニア水でpH4~6にしてアセチルアセトニ-クロロホルム溶液で数回アルミニウムを抽出する。水相を乾固し残った塩を熱分解、のち王水で処理し、さらに1NHCl

にとうおさむ・げんしょうれいすけ・ほんだまさたけ

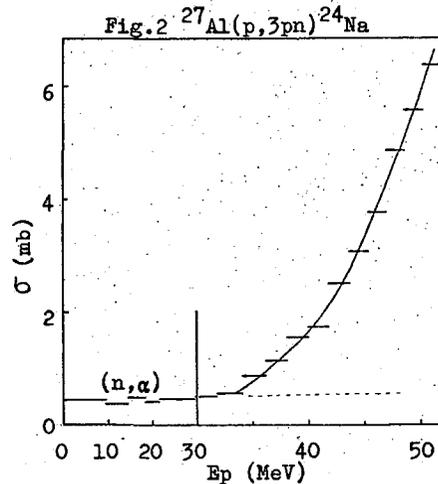
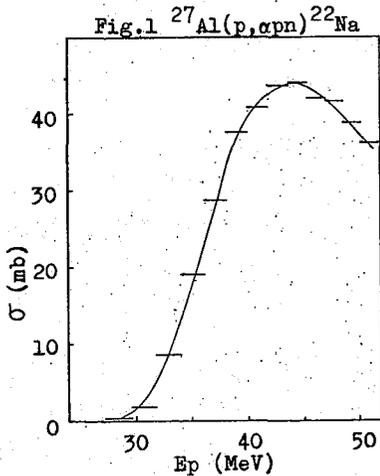
溶液にして陽イオン交換樹脂(ダイヤイオンSK#1, 100~200 mesh)に通しマグネシウムを溶離分離する。マグネシウムの定量は原子吸光法, 同位体希釈法, 放射化分析法を適宜用いて行ない, アルミニウムについては放射化分析法で定量した。

同位体比測定法 マグネシウムの同位体比は表面電離法による質量分析計を用いて測定することができるが, 0.1 μ g以下のマグネシウムでもシリカゲルとともに試料フィラメントに塗布することによって十分測定が可能である。フィラメントにはセシウムを用い, AEI社製MS-5型質量分析計(R=30cm)で二次電子増倍管を用いて測定した。なお同位体希釈分析用 spikeとして enriched ^{26}Mg (=99.42%)を用いた。

考察 今回の照射条件では生成したマグネシウムは最大1ngと見積られるが, アルミ板中に含まれるマグネシウムの量から考えて反応によって加わった量を同位体比の変動として測定するには不十分であり, 質量分析によるデータは得られていない。現在MARZgradeのアルミ板(0.051cm厚, Mg 0.32ppm)を用い, 東大医科研のサイフロトンを用いて陽子照射(26MeV, 最大100 μ A)を行なうことを計画している。これによって十分質量分析法で測定し得る量のマグネシウムが生成でき, 特に $^{27}\text{Al}(p,\alpha)^{24}\text{Mg}$ についての知見が得られるものと思われる。

Table 1. Proton induced reaction in ^{27}Al

Reaction	Q-value (MeV)
$^{27}\text{Al}(p, pn)^{26}\text{Al}$	-13.1
$(p, 2p)^{26}\text{Mg}$	-8.3
$(p, p2n)^{25}\text{Al}$	-24.4
$(p, 2pn)^{25}\text{Mg}$	-19.4
$(p, \alpha)^{24}\text{Mg}$	+1.6
$(p, 2p2n)^{24}\text{Mg}$	-26.7
$(p, 3pn)^{24}\text{Na}$	-31.4
$(p, \alpha pn)^{22}\text{Na}$	-22.5



- 文献 1) 仁藤修, 源生礼亮, 本田雅健, 柳田昭平; 放射化学討論会 (1974, 仙台)
 2) C.M.Gray and W.Compston, Nature, 251, 495 (1974)
 3) T.Lee and D.A.Papanastassiou, Geophysical Research Letters, 1, 225 (1974)

(東大物性研*、立教大理**) 源生礼亮*、西泉邦彦**、本田雅健*

はじめに、長半減期核種 ^{59}Ni は、いん石中に宇宙線により生ずる放射性核種として測定されている。その半減期は、1951年に報告された 11.8×10^4 年という値が採用されている。この値は、 $^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{59}\text{Ni}$ の核反応断面積の測定値を用い、 $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ をモニター反応とし、その両者の生成放射能より求めるといういわば間接的方法により測定されたものである。本実験では ^{59}Ni の質量分析と放射能測定により直接的に半減期を求めることを試みた。また同じ化学分離法により測定した $^{59}\text{Co}(p,n)^{59}\text{Ni}$ の核反応断面積の測定についても同時に検討を行った。

1. ターゲット. 照射試料はJohnson Matthey社の高純度Co棒(5mm ϕ ×58mm)をダイヤモンド・カッターにより厚さ0.5mmの短冊形に切断したものをアルミホルダー上に4枚並べ固定した。Co試料中のNi不純物の量は原子吸光により求めた(3.3ppm)。

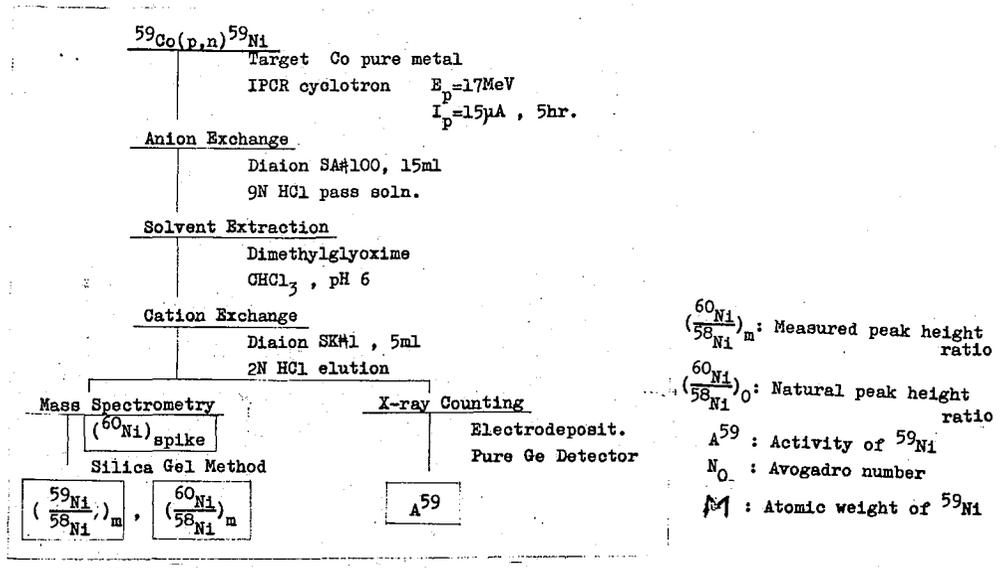
2. 陽子照射. 理研サイクロトロンに於いて、エネルギー17MeV、平均イオン流15 μ Aの陽子照射を4時間行つた。積算照射量はファラデー・カップにより求め0.218 Coulomb (1.36×10^{17} proton)と得られた。

3. 化学分離. Coターゲットの特に照射を強く受けた^{部分}540mgを供試した。濃塩酸10ml、温度50 $^{\circ}$ Cで2時間放置し、表面約20%を洗い落した後、新たに王水10mlを加え、Co金属をとかし、これを塩酸酸性に変え陰イオン交換(ダイサイオンSA100, 15ml volume)を行つた。9N HClの流出液1カラム分を蒸発乾固した後、ジメチルグリオキシム- CHCl_3 抽出を行い、1N HClで逆抽出した液を蒸発乾固、2N HClで陽イオン交換(SK1, 5ml)を行い、溶出液1~2.5カラム分を蒸発乾固後、稀塩酸にとかし、水で稀釈し10mlとした。

4. 放射能測定. 試料溶液にNiキャリアー1mgを加え、乾燥後硫酸ヒドラジン0.5%、硫酸アンモニウム2%、酒石酸アンモニウム0.25%の混合溶液2mlで溶解し、アンモニアでpH8にした後、10mm ϕ の円筒状の容器に移し、50mAの電流を2時間流し、陰極の銅板上に電着した。X線の測定にはORTEC社の60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Be window Pure Geを用いた。標準試料はNew England Nuclear社の ^{59}Ni 密封線源を用いたが、更に ^{54}Mn 、 ^{57}Co 等の標準試料の計数効率を外挿して信頼度をあげる予定である。

5. 質量分析. 試料溶液に一定量の ^{60}Ni スパイクを加え、蒸発乾固し、過塩素酸と硝酸を加えて乾固し有機物を分解した後、2N HClを加え塩酸酸性に変え蒸発乾固したものを質量分析試料とした。質量分析は固体表面電離質量分析計(AEI MS5, $r=30\text{cm}$, 90°)を用いた。コレクターには二次電子増倍管を用いた。シリカゲルは四塩化ケイ素を蒸留したものを水に懸濁させ加水分解して生じたゲルを洗滌して用いた。この際 CaF^+ ($m/e=59$)の妨害を完全に除く必要があった。

げんしょうれいすけ、にしいずみくにひこ、ほんだまさたけ。



$$T_{1/2} = 0.693 \cdot \frac{(\frac{^{59}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}})_m}{(\frac{^{60}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}})_m - (\frac{^{60}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}})_0} \cdot (\text{spike}) \cdot \frac{N_0}{M} \cdot \frac{1}{A^{59}}$$

6. 半減期測定

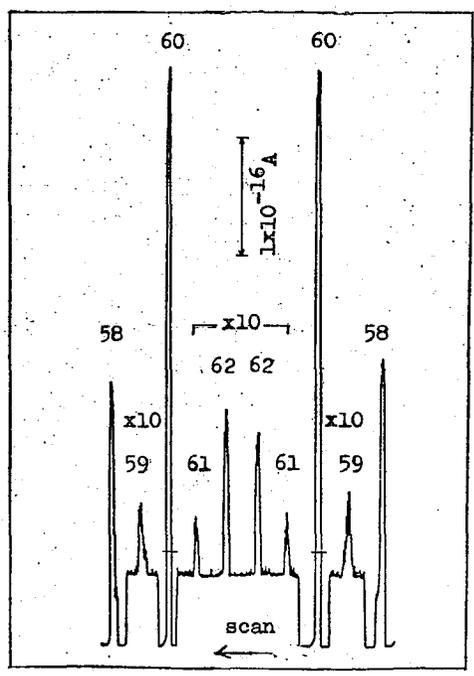
得られた質量スペクトルの例を図1に示した。 ^{58}Ni と ^{60}Ni に対し、 ^{59}Ni 、 ^{61}Ni 、 ^{62}Ni は10倍に拡大している。 ^{60}Ni のピークのうち天然の同位体組成によるものの割合を横線を示した。これより上に加えた ^{60}Ni のスパイクに対応する。

^{59}Ni は ^{60}Ni スパイクのほぼ1/90のピークとして検出された。

式(1)に従い、半減期が算出されるが、放射能の絶対測定を検討した上で最終的な値を報告したい。

ref. (1). A.R. Broshi et al.,
Phys. Rev. 81, 391 (1951)

図1. $^{59}\text{Co}(p,n)^{59}\text{Ni}$ により生成した ^{59}Ni および ^{60}Ni スパイク(0.5 μg)を含むNi試料の質量スペクトル。



1N04

^{119}In の (γ , p) 反応による製造と壊変特性

(阪大理) 。三藤安佐枝 福島昭三 室 吉成

(阪大医技種大) 森川 薫

(京大原子炉) 岩田志郎 笹島和久

工 序

質量数奇数の In 同位体には、殆んど例外なく $P_{1/2}$ および $G_{9/2}$ 状態の核異性体の存在が知られており、その諸性質は甚だ興味ある系統性を示す。特に In が $Z=49$ であり、核構造論ではいわゆる単一粒子模型の検討に好都合であることがしばしば指摘されている。現在までに $A=109, 111, 113, 115, 117$ の In 同位体の壊変図式はほぼ明らかにされているが、 $A=119$ 以上の核種については製造の困難さもあって壊変特性は未だ明らかではない。 ^{119m}In についても 1945 年に存在が報告されて以来、壊変に関する報告がいくつかあるが^{(1), (2)}、 γ 線測定でさえも相互に矛盾があり、 β 線の測定や IT が $M4$ 転移であるとの実験的証明も不十分である。これら $A=119$ 以上の核種は (β , αn) や (n , β) では製造が困難であり、核分裂でも副生成物に比較して収率が非常に低く不利である。本研究では、収率の良いこと、妨害核種の少ないことなどの長で有利な光核反応を選り、 ^{120}Sn (β , p) 反応によって ^{119m}In (18 min) および ^{119g}In (2 min) を製造し、放射化学的方法を用いて壊変特性を明らかにした。

II 実験

(1) 照射・輸送装置: 目的核種が短寿命であるので、何回もくりかえして確實・迅速に照射・測定をするための工夫をした。京大原子炉ライゲックにおいて、ターゲット・カプセルを確實に照射位置に送り、照射後 170 m はなれた化学分離・測定の実室まで 25 sec で急送できるようにした。

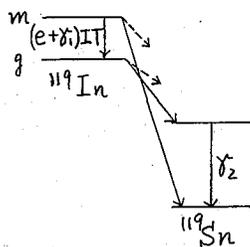
(2) 製造: ターゲットは濃縮 ^{120}Sn (98.4%) を使い、化学分離の必要なときは硫化物粉末、それ以外の場合は金属粒とし、先に ^{120}Sn 約 100 mg を高純度 Al 箔 (99.997%) に包み、Al 製カプセル (1.0 cm ϕ , 3 cm 長さ) に詰めた。照射は $E_{el}=30 \text{ MeV}$, $I_{el}=10 \mu\text{A}$ で ^{119m}In 用には 30 min, ^{119g}In 用には 3 min 行った。この条件での飽和収率は ^{119m}In が $0.02 - 0.2 \mu\text{Ci}/\mu\text{A} \cdot \text{mg}^{120}\text{Sn}$, ^{119g}In はその約 $1/2$ であった。

(3) 化学分離: Al 箔包みの ^{120}Sn 硫化物を熱 HCl にとかし、 H_2O_2 で酸化し、La 担体を加えて $\text{In}^* - \text{La} - (\text{OH})_3$ とし、まず大量の Sn を除去する。その後、酒石酸存在下でオキシン・フロロホルムによる In^* の抽出を行い、乾燥させて無担体 In 線源を得た。所要時間は約 18 分、 In^* の最終収率は約 60%、 Sn^* の除染係数は約 10^3 であった。

(4) 測定と解析: β 線測定はさきに開発した 12 チャンネル・マグネティック β 線スペクトロメーター⁽³⁾で行った。化学分離した線源を用い、1-3 MeV の領域を測定した。 γ 線は、金属粒ターゲットそのまま、または化学分離した線源について、46 cc Ge(Li) 検出器、1000 チャンネル PHA、磁気テープ記憶装置を用いて迅速に測定した。0.1-1.5 MeV の γ 線スペクトルを最高 6.5 hr にわたって測定した。 γ 線ピークは計算機を用いてガウス・指数関数型で近似し、ピーク位置および強度を求めた。

みとうあさき・ふくしましょうぞう・むろよしなり・もりかわかある・いわたしろう・さ・じまかずひさ

内部転換係数 α については、 ^{119}In の場合 β 衰変に較べITの分岐度が小さいので、内部転換電子を直接測定すること⁴⁾は不利である。ここでは γ 線強度比だけを使って α を求めた。



N : 原子核の数
 γ : γ /sec
 P : 分岐度
 λ : 壊変定数 とすると
 m と g が平衡に達した後は
 $\gamma_2 = P_{\gamma_2} \frac{P_{IT} \lambda_m \lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m} \cdot N m$
 $\gamma_1 = \frac{P_{IT} \lambda_m}{(1 + \alpha)} \cdot N m$

と表わすことができ、両式より

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{P_{\gamma_2} \lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m} (1 + \alpha)$$

となる。従って実験より λ_m , λ_g , P_{γ_2} , γ_2/γ_1 を求めれば α を決定することができる。

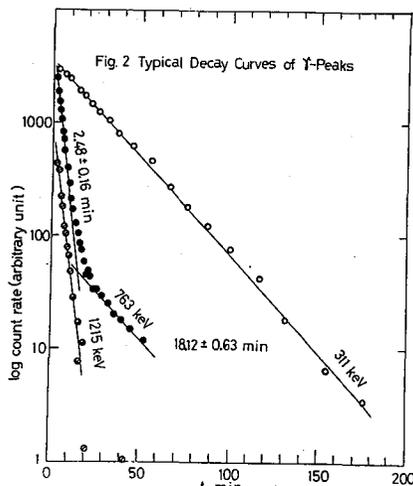
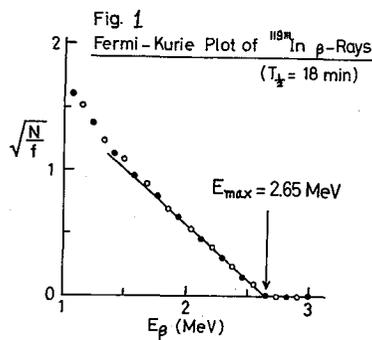
III 結果と考察

(1) E_{β}^{max} : 第1図に示した ^{119m}In の β 線のフェルミ・プロットより β 線の最大エネルギーとして2.65 MeVを得た。この値は原子質量の系統性から推定される値とよく一致する。

(2) 半減期: ^{119}In の異性体対に帰属する γ 線の強度は第2図の例の様な時間変化を示す。最小自乗法による解析結果は ^{119m}In は $18.12 \pm 0.63 \text{ min}$ 、 ^{119g}In は $2.48 \pm 0.16 \text{ min}$ となつた。

(3) γ 線: 化学分離の有無と半減期測定とを併用して ^{119}In に帰属する γ 線を決定した。
 ^{119m}In 0.311, 0.901, 0.924, 1.067, 1.092, 1.164, 1.190, 1.250, 1.330 MeV
 ^{119g}In 0.763, 1.215, MeV これらを文献(1), (2)と比較検討して報告する。

(4) 内部転換係数: (2)の λ , (3)の P_{γ_2} を前述の式に代入して $\alpha = 1.28$ の値が得られた。この値は ^{119m}In のITがM4転移であるとしたときの理論値(1.54)⁵⁾と非常に近く、他の In 同位体と同様 $P_{1/2} \rightarrow 9/2$ のM4転移が ^{119}In にも存在するとの系統的理論と矛盾しない。



- 1) E. Jacobs and D. DeFrenn, Z. Physik 257 (1972) 402
- 2) S. Raman et al., Nucl. Phys. A206 (1973) 343
- 3) S. Fukushima et al., Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 26 (1975) 37
- 4) J. McDonald et al., Nucl. Phys. A224 (1974) 13
- 5) R. S. Hager and E. C. Seltzer, Atomic and Nuclear Data Reprints, 1 (1973) 1

(原 研) ○関根俊明・馬場 宏・天野 恕

1. 目的 前回の放射化学討論会では ^{64}Ni の二重中性子捕獲断面積について報告したが、今回は ^{164}Dy の場合について報告する。 ^{164}Dy が中性子を捕獲して生成した核 ^{166}Dy には1.26分の半減期を持つ準安定状態があるが、この準安定状態での熱中性子捕獲断面積は今まで求められていない。このような準安定状態と基底状態での熱中性子捕獲断面積が知られているのは ^{58}Co 、 ^{60}Co 、 ^{104}Ru である。これらの断面積値はいずれも準安定状態の方が基底状態よりも10倍以上大きい。無論、熱中性子捕獲断面積は複合核のエネルギーが共鳴エネルギーの近傍にあるか否かで大きく左右されるので、多くのデータから統計的処理を行なって考察する必要があるが、測定可能と思われる核種は多くはない。 ^{164}Dy は残されている唯一の核種と思われる。

2. 方法 ^{164}Dy の二重中性子捕獲によって生成する ^{166}Dy の量は次式で与えられる。

$$\frac{\lambda_4 N_4}{\phi^2 N_1} = \frac{\sigma_{12} \sigma_{24}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_4)} \left[\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_4 t}) - \lambda_4 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \right] + \sigma_{34} \left\{ \frac{\sigma_{13}}{\lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_4)} \left[\lambda_3 (1 - e^{-\lambda_4 t}) - \lambda_4 (1 - e^{-\lambda_3 t}) \right] \right. \\ \left. + \sigma_{12} \left\{ \frac{\lambda_4}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_4)} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_4 t}) + \frac{\lambda_2 \lambda_4}{\lambda_3 (\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_4)} (e^{-\lambda_3 t} - e^{-\lambda_4 t}) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\lambda_3} (1 - e^{-\lambda_4 t}) \right\} \right\} \quad (1)$$

ここで添字1, 2, 3, 4はそれぞれ ^{164}Dy 、 ^{165m}Dy 、 ^{165g}Dy 、 ^{166}Dy に対応する。そして、 λ は崩壊定数、 t は照射時間、 N は時間 t における原子核の数、 ϕ は熱中性子流、 σ は ^{165m}Dy のIT変換の割合を表す。また、 σ_{12} 、 σ_{13} 、 σ_{24} 、 σ_{34} はそれぞれ $^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165m}\text{Dy}$ 、 $^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165g}\text{Dy}$ 、 $^{165m}\text{Dy}(n, \gamma)^{166}\text{Dy}$ 、 $^{165g}\text{Dy}(n, \gamma)^{166}\text{Dy}$ 反応の断面積である。求める断面積 σ_{23} 、 σ_{24} は照射時間 t に対する $(\lambda_4 N_4)/(\phi^2 N_1)$ の変化から決定される。

3. 実験 0.099 mg のジスプロシウムを含む DyCl_3 溶液100 μl を薄いポリエチレン・フィルム上にのせ、デシケーター中で乾燥して得た直径約2 mmの塩化ジスプロシウム結晶をスコッチ・テープで固定してターゲットとした。中性子照射はJRR-3原子炉の気送管HP-1で3~60分間行なった。照射試料は化学的処理を行なうことなく、ORTEC社製の低エネルギー光子用Ge(Li)検出器で γ 線スペクトルを測定した。まず、2.35時間の半減期の ^{165g}Dy を測定してから、その減衰を待ち ^{166}Dy の測定を行なった。熱中性子束モニターとしては金箔を用い、標準線源で較正されたGe(Li)検出器で γ 線スペクトルを測定して ^{198}Au の生成量を得た。照射孔のカドミウム比は0.02 mm厚さの金箔を用いたとき9.2であった。

4. 結果 ^{197}Au の熱中性子捕獲断面積を $98.8 \text{ b}^{(1)}$ 、 ^{165g}Dy の94.7 keV γ 線の強度を 3.6% ⁽²⁾として計算した $^{164}\text{Dy}(n, \gamma)^{165m+g}\text{Dy}$ 反応の断面積は $2790 \pm 70 \text{ b}$ で、文献1の値 $2700 \pm 75 \text{ b}$ と良く一致した。 ^{166}Dy の生成量は82.5 keVの γ 線のピーク面積から決定したが、その γ 線強度は別に調製した ^{166}Dy 試料について γ 線と共に β 線測ることにより $13.0 \pm 0.2\%$ と決定された。この値は文献3の値12%より若干大きい。

せきねとしあき・ばばひろし・あまのひろし

(1) 式の計算に用いた核データは次のようなものである。

$$T_{1/2}(^{165m}\text{Dy}) = 1.26 \text{ m}^{3)}, \quad T_{1/2}(^{165g}\text{Dy}) = 2.35 \text{ h}^{1)}, \quad T_{1/2}(^{166}\text{Dy}) = 81.5 \text{ h}^{3)},$$

$$\epsilon = 97.5\%^{3)}, \quad \sigma_{12} = 1700 \text{ b}^{1)}, \quad \sigma_{13} = 1000 \text{ b}^{1)}$$

さて、(1) 式は

$$\frac{\lambda_4 N_4}{\phi^2 N_1} = \sigma_{24} A(t) + \sigma_{34} B(t)$$

のように書けるが、更に

$$\frac{\lambda_4 N_4}{\phi^2 N_1} \cdot \frac{1}{A(t)} = \sigma_{24} + \sigma_{34} \frac{B(t)}{A(t)}$$

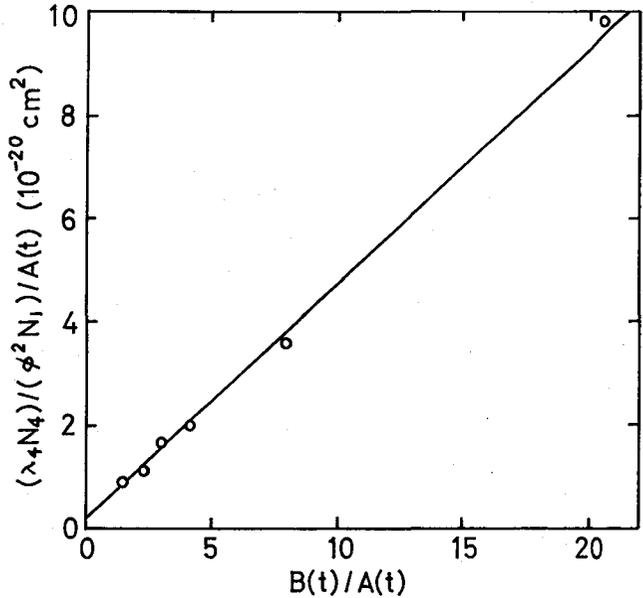
と変形して、左辺の量を $B(t)/A(t)$ についてプロットすれば下図のような直線関係が得られる。この直線から得られた断面積は

$$\sigma_{24} = 2100 \pm 300 \text{ b}$$

$$\sigma_{34} = 4400 \pm 300 \text{ b}$$

である。ここで得られた σ_{34} の値は文献 1 の値 $3900 \pm 300 \text{ b}$ と良く一致していると言える。

^{165}Dy の熱中性子捕獲断面積は準安定状態の方が基底状態よりも小さかったが、他の三核種と比較してこれについて考察する予定である。



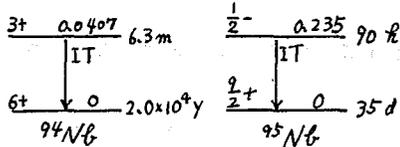
1) S.F. Mughabghah and D.I. Garber, BNL-325 3rd ed. Vol. 1 (1973).

2) A. Buyrn, Nucl. Data Sheets 11, 189 (1974).

3) C.M. Lederer, J.M. Hollander and I. Perlman, Table of Isotopes, 6th ed. (John Wiley, New York 1968).

(原 研) ○関根俊明・馬場 宏・天野 恕

1. 目的 熱中性子捕獲における核異性体生成断面積比は今まで安定核について測定されているが、 β 不安定核については知られていない。 β 不安定核の核異性体生成断面積比が安定核のそれに対して質的に異なるものではないが、 ^{93}Nb の二重中性子捕獲断面積の測定はこの核異性体生成断面積比に新たなデータを付け加えるものとして興味深い。左図



に示したように、 ^{93}Nb が中性子を1個捕獲して生成する核 ^{94}Nb にも準安定状態があるが、これから問題にするのは基底状態の捕獲断面積である。というのは、 ^{93}Nb から基底状態への断面積 σ_{00} に対して、準安定状態への断面積は 0.1μ と小さく、かつ半減期も

準安定状態の方が非常に短いので、 ^{95}Nb の生成に対する ^{94}Nb の準安定状態の寄与はその熱中性子捕獲断面積が余程大きくない限り小さいからである。

2. 実験 予備的な実験から、金属ニオブを原子炉照射したときに見られる放射能はほとんど不純物による ^{182}Ta 、 ^{187}W であったので、照射前または照射後にニオブの精製を行なった。ここでは照射前に精製を行なった場合について述べる。

Johnson Matthey社製specpureの金属ニオブ170mgを10mlの46% HF と0.5mlのconc. HNO_3 で溶解してから、4mlのconc. HCl, 1mlのconc. HNO_3 , 40mlの H_2O を加え、メチルイソブチルケトン40mlでの抽出を3回行なった。この時ニオブは水層に残るので16mlのconc. NH_4OH を加え水酸化ニオブを沈殿させた。口過してから口紙と共に磁製ろっぽ中で強熱して Nb_2O_5 とした。

こうして得た Nb_2O_5 のうち30.0mgをアルミニウム箔でつつみ、中性子束モニターであるCo-Al合金線、ニッケル箔と共にJRR-3原子炉で216時間照射した。照射後、数日してからニッケルろっぽ中でKOHによる融解を行なった。このとき黒色の析出物が見られたのでこれを口別した。口液の一部2.0mlをポリエチレン製の棒ビンにとり、 γ 線スペクトルを測定した。

相対計数効率10%のORTEC社製Ge(Li)検出器で γ 線スペクトルを測定して生成放射能を決定したが、その際の γ 線エネルギーと強度は ^{94}Nb については702 keV(100%)と871 keV(100%)、 ^{95g}Nb については765 keV(100%)¹⁾、 ^{95m}Nb については236 keV(25%)²⁾を用いた。

3. 結果 t 時間照射し、 t' 時間後に測定したときの ^{94}Nb 、 ^{95m}Nb 、 ^{95g}Nb のそれぞれの生成量は次式で与えられる。

$$\frac{\lambda_2 N_2}{N_1 \sigma_1 \phi} = (1 - e^{-\lambda_2 t}) e^{-\lambda_2 t'} \tag{1}$$

$$\frac{\lambda_3 N_3}{N_1 \sigma_1 \phi^2} = \frac{\sigma_{23}}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_3)} [\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_2 t}) - \lambda_3 (1 - e^{-\lambda_3 t})] e^{-\lambda_3 t'} \tag{2}$$

せぎねとしあき・ばばひろし・あまのひろし

$$\frac{\lambda_4 N_4}{N_1 \sigma_1 \phi^2} = \sigma_{23} \left[\frac{1}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} \{ \lambda_2(1 - e^{-\lambda_3 t}) - \lambda_3(1 - e^{-\lambda_2 t}) \} \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_3} (e^{-\lambda_3 t'} - e^{-\lambda_4 t'}) \right. \\ \left. + \frac{\lambda_4}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} \left\{ \frac{\lambda_2 - \lambda_3}{\lambda_4} + \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_4} e^{-\lambda_3 t} - \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_3}{\lambda_4} + \frac{\lambda_3}{\lambda_4 - \lambda_2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_4} \right) e^{-\lambda_4 t} \right\} e^{-\lambda_4 t'} \right] \\ \left. + \frac{\sigma_{24}}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_4)} \{ \lambda_2(1 - e^{-\lambda_4 t}) - \lambda_4(1 - e^{-\lambda_2 t}) \} e^{-\lambda_4 t'} \right] \quad (3)$$

ここで添字1, 2, 3, 4はそれぞれ ^{93}Nb , ^{94}Nb , ^{95m}Nb , ^{95g}Nb に対応する。そして、 λ は崩壊定数、 N は原子核の数、 ϕ は熱中性子束を表わす。 σ_1 , σ_{23} , σ_{24} はそれぞれ $^{93}\text{Nb}(n, \gamma)^{94}\text{Nb}$, $^{94}\text{Nb}(n, \gamma)^{95m}\text{Nb}$, $^{94}\text{Nb}(n, \gamma)^{95g}\text{Nb}$ 反応の断面積である。 $\sigma_{23} = \sigma_m$ は(1)式と(2)式とから決められ、 $\sigma_{24} = \sigma_g$ は(1), (3)式とから決定される。こうして得られた断面積値は

$$\sigma_m = 0.59 \pm 0.03 \text{ b}, \quad \sigma_g = 14.8 \pm 0.5 \text{ b}$$

であった。 $\sigma_m + \sigma_g = 15.4 \pm 0.6 \text{ b}$ は文献3の値 $13.6 \pm 1.5 \text{ b}$ と誤差の範囲で一致している。

得られた σ_m/σ_g 比について、HuizengaとVandenbosch⁴⁾の方法による計算を試みた。spin cut off parameter σ はGilbertとCameron⁵⁾による値 $\sigma = 42$ を用いた。双極子遷移によって放出される γ 線の数 N_γ を3から5と変えて計算した結果をTable 1に示す。これより複合核のスピン $J_c = \frac{1}{2}$, $N_\gamma = 4$ が最も良く実験値に合うことが知られた。

Table 1 Isomer ratio of $^{94}\text{Nb}(n, \gamma)^{95}\text{Nb}$ reaction

Experimental value	Theoretical value					
	$J_c = 11/2$			$J_c = 13/2$		
	$N_\gamma = 3$	$N_\gamma = 4$	$N_\gamma = 5$	$N_\gamma = 3$	$N_\gamma = 4$	$N_\gamma = 5$
0.040 ± 0.002	0	0.045	0.012	0	0	0

- 1) C.M. Lederer, J.M. Hollander and I. Perlman, *Table of Isotopes*, 6th ed. (John Wiley, New York, 1968).
- 2) Chr. Meixner, JÜL-811-RX(1971).
- 3) S.F. Mughabghab and D.I. Garber, *BNL-325 3rd ed. Vol. 1* (1993).
- 4) J.R. Huizenga and R. Vandenbosch, *Phys. Rev.* **15**, 1305 (1960).
- 5) A. Gilbert and A.G. Cameron, *Can. J. Phys.* **43**, 1446 (1965).

(原研) ○畑 健太郎 馬場 宏

才18回放射化学討論会において 軽い荷電粒子を入射粒子とする核反応の励起関数に認められる系統性についての予備的な報告を行なった。今回はその後の検討によって得られた結果を報告する。励起関数の最大断面積に関する系統性を表わす経験則は、より広範囲の核反応をカバーできるようにするため、次の様に変更された。最大断面積 σ_{max} は次式で与えられる。

$$\sigma_{max} = 10\pi r_0^2 A_T^{2/3} \frac{1}{1 + e^{\Delta B_p}} e^{-\lambda \{S[\Delta E_{eff} + S(Q)] + S(\Delta M) + S(E_c^{in} + Q - 4.5 - Z_{in})\}} \quad (1)$$

$$\Delta B_p = B_n(Z_R, A_R) - B_p(Z_R, A_R) - 0.4 E_c^p(Z_R - 1, A_R - 1) \quad (2)$$

$$\Delta E_{eff} = \alpha E_{cm} - E_0 \quad (3) \quad E_{cm} = E_{max} - S(-Q) \quad (4)$$

$$E_0 = 10.0 + S[E_c^{in} - S(-Q_0)] \quad (5) \quad \Delta E_{cm} = E_{cm} - E_0 \quad (6)$$

$$\alpha = \begin{cases} -0.460 \log_{10} \Delta E_{cm} + 1.25 & \Delta E_{cm} > 3.5 \\ 1.0 & \Delta E_{cm} \leq 3.5 \end{cases} \quad (7)$$

ここで $S(x)$: $x \geq 0$ の時 $S(x) = x$, $x < 0$ の時 $S(x) = 0$ とする階段関数
 ΔM : mass excess をその $Z = \text{const}$ の線に沿っての極小値から測った差
 r_0 : 核半径パラメーター に関する量
 λ : 定数 ($= \ln 2 / 2$)
 Q : 反応の Q -値
 Q_0 : 中性子 1 を放出する反応の Q -値
 B_p : 陽子の結合エネルギー B_n : 中性子の結合エネルギー
 E_c, E_c^{in} : それぞれ陽子および入射粒子の感ずるクーロン障壁
 E_{max} : 励起関数のピークの位置 (重心系)
 Z_R, Z_{in} : それぞれ残留核および入射粒子の原子番号
 A_R, A_T : それぞれ残留核およびターゲットの質量数

として定義される。以上の経験則による計算値と実測値との比較を図1に示す。なお中性子放出の数が少ない反応では、上記の fusion type の反応以外に transfer type のものの寄与が無視できない。後者については荷電粒子放出反応に属して論ずるが、図に示した結果は transfer reaction の寄与も含まれている。

はたけんたろう・ ばばひろし

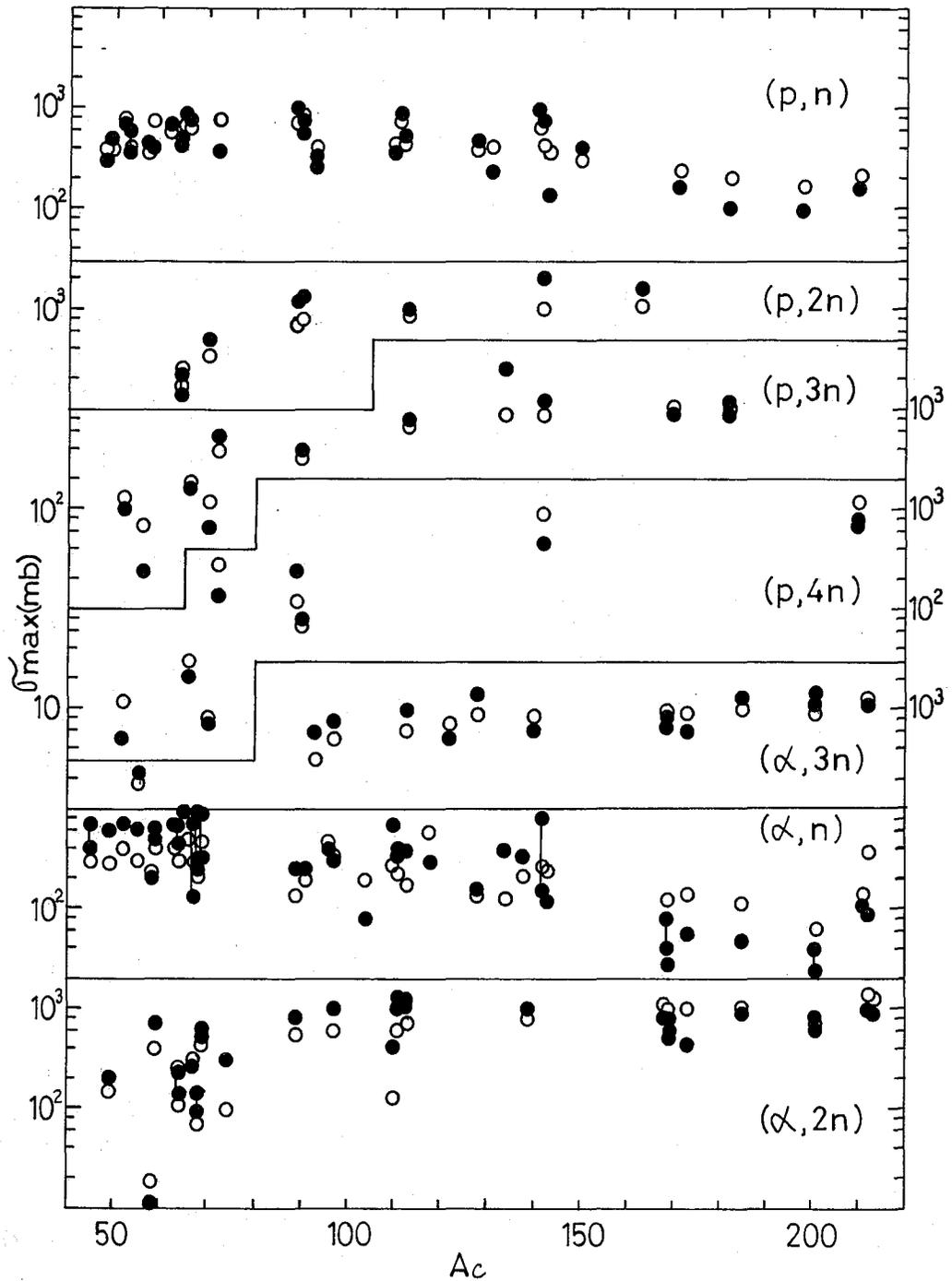


図1. (P, α n)および(α , α n)反応の最大断面積の計算値と実験値。横軸は複合核の質量数、たて軸は反応断面積(mb)。白丸は計算値、黒丸は実験値を表わしている。

(原研) 馬場 宏 畑 健太郎

〔序論〕 先の講演で示した (Z, XN) 型の反応の励起関数に対する経験式は、 p から ^{40}Ar までの種々の原子核を入射粒子とする核反応で求められた励起関数を基にして導かれたものである。現在利用し得るほとんどのデータに対して有効であるように組み上げられたこの経験式(重イオン反応に対しては、パラメータの値が 2, 3 異なるが関数関係は同じである)は、したがって、 (Z, XN) 型の反応に対してほぼ確定したものと考えられる。

本講演では、この経験式を拡張して荷電粒子の放出をも含む一般的経験式を求めんとするものである。残念なことに、現在迄にコンパイルされたデータは本経験式の拡張と実証の目的に対してまだ充分であるとは云えず、そのためすべての反応型に対して成り立つ一般式を確立するところ迄は到っていない。本講演でカバーする範囲は、多数の中性子以外に高々 1 個の荷電粒子を放出する反応型に限られる。

〔方法〕 放出粒子群の中に荷電粒子を 1 個混入させると、中性子だけの場合とは比較にならない程複雑になる。中性子のみを放出する反応の場合には、 (Z, N) 反応以外では fusion 型の反応 (knock-out reaction を含む) だけで大体説明が付き、一方 (Z, N) 反応では或る程度 transfer 型の反応を付け加えれば良いことが結論されている。これに対して、たとえば (p, pn) 反応の場合、fusion 型の反応として (p, pn) , (p, np) , (p, d) の 3 つの反応、transfer 型の反応として (p, d) 反応、最後に inelastic scattering + neutron evaporation の型である (p, pn) 反応の 5 種類の反応を考えなければならぬ。いろいろな実験を総合して考えるに、これらすべての反応型を一応考慮に入れる必要があると思われる。

事態を出来るだけ簡単にするために、本講演では放出粒子がたゞ 1 つの荷電粒子に限られている反応を対象として話を進める。荷電粒子 + 多重中性子放出の反応に対しては、上の (p, pn) 反応の場合のように、1 つ 1 つの反応型に分解して取扱えばよい訳である。

まず励起関数の極小値のエネルギー E_{max} については、中性子放出反応に対して与えた式中の ΔB_n の項に $(\Delta B_r + cE_c^r)$ を代入するだけでよい。ただし、 r は放出荷電粒子を表わし、 ΔB_r は粒子 r に対する結合エネルギーと中性子結合エネルギーに対する差、 E_c^r は r が放出される時のクーロン障壁、 c は比例定数である。

次に極大値の値 σ_{max} に対しては、まず前の講演の (1) 式中の $1/(1 + e^{-\frac{1}{2}\Delta B_p})$ という因子 (これは $T_n/(T_n + T_p)$ に相当する) を $e^{-\frac{1}{2}\Delta B_r}/(1 + e^{-\frac{1}{2}\Delta B_r})$ で置き換える。次に指数関数の肩にかかっている $S(\Delta M)$ を落して、放出粒子が p の場合のみ $S(\Delta p)$ の項を付け加えればよい。ただし Δp は $N = \text{const}$ の線に沿った mass excess の極小値からの高々 2 の差に関係する量で、 S は前の講演で定義された階段関数である。

〔結果〕 このように荷電粒子放出に対して拡張された fusion reaction についての経験式を (Z, r) 型の反応に適用してみると興味ある結果が得られる。まず、 (d, p) 反応に

ばばいし・はたけんたろう

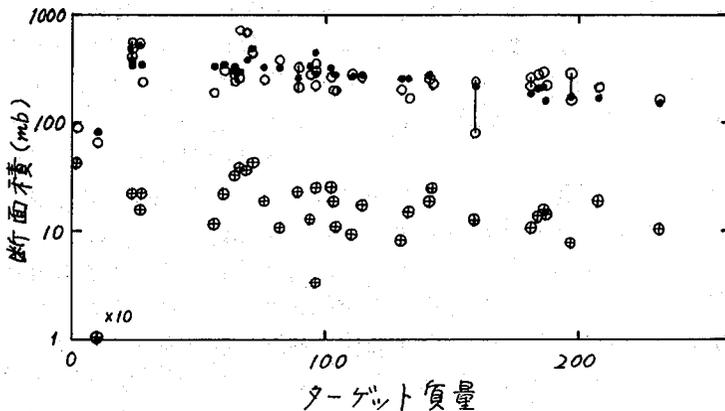
ついで、すべてのターゲット核に対して fusion reaction は全体の約5%程であるという結果が得られる。この結果は (d, p) 反応がいわゆるオープンハイマール・フィリップス反応と呼ばれる直接過程として理解されることと一致する。次に (³He, p) 反応の場合には、データが少ないが、軽い核で約50%の fusion reaction が認められるが、中重核では非常に小さい奇手しか認められない。(α, p) および (³He, α) 反応においては、全体を通じて約半分程度が fusion reaction であるということになる。これに対して (p, α) および (d, α) 反応では fusion reaction が大部分を占めているという結果になる。

fusion reaction だけで100%に充たない場合には、残りは transfer reaction であるということになる。現在のところ、入射粒子からターゲット核への核子移行反応については大体満足すべき結果が得られているが、逆のターゲット核からの核子引き抜き反応に関しては充分でない。その意味で、まだ確定的な式とは云えないが、一応前者の型の反応に対して、transfer reaction の奇手分は

$$\sigma_{trans}^t = 2\pi r_0 A_T^{1/2} \lambda e^{-\lambda(a_1 \Delta Br - a_2 Q_t)} e^{-a_3 S(\Delta E_c^t)} \quad (1)$$

の形に表わせる。ここで r_0 , λ , ΔBr , S 関数等は既に説明されている通りである。 a_1 , a_2 , a_3 は入射、放出双方の粒子に関係する定数である。さらに λ は入口チャンネルのド・ブロイ波の波長、 Q_t は transfer 反応の Q 値、 ΔE_c^t はその際のクーロン効果である。

前の講演の (1) 式に含まれていた $\pi r_0^2 A_T^{1/2}$ がターゲットの古典的断面積を与えているのに対して、上の式の $2\pi r_0 A_T^{1/2} \lambda$ は入射波と相互作用を起すへりの部分の面積を与えることと見なすことができる。この2つの式を比較することにより、fusion と transfer の反応の間の相互の関係が明確に理解される。なお、inelastic scattering に対する式は、本質的に上の (1) と同じである。オ1図に (d, p) 反応についての結果を図示する。



○は実測値、●は transfer reaction に対する計算値、
 ⊕は fusion reaction に対する計算値。
 (d, p) 反応の場合には殆んど transfer のみと考えて良いという結果になった。実測値と計算値は10~20%の誤差内で一致している。

オ1図 (d, p) 反応の断面積

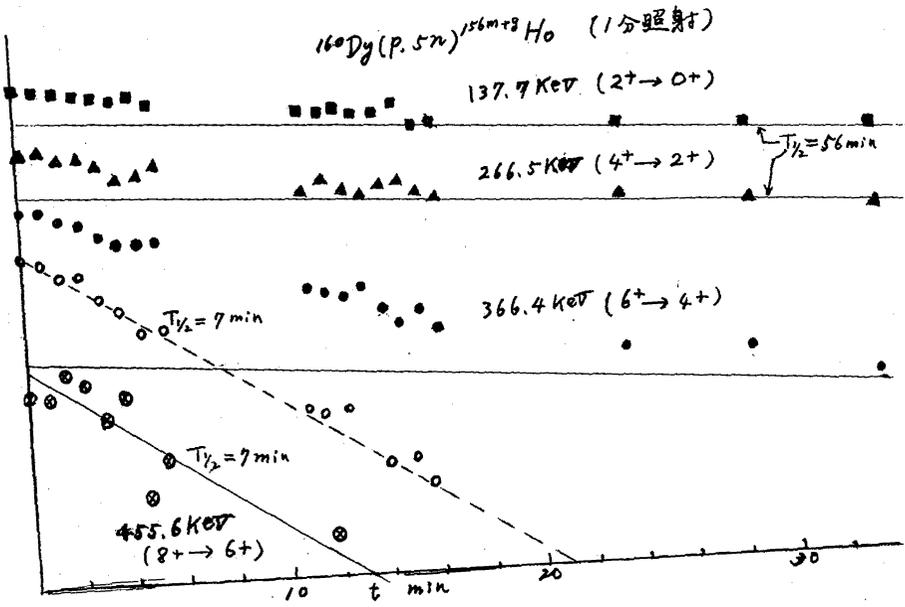
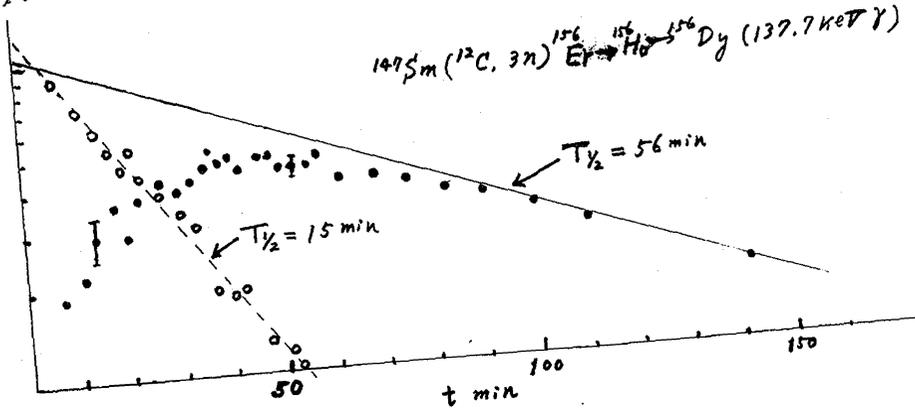
(京大原子炉) O 岩田志郎 (東大核研) 小村和久, 吉川宣治
(日本厚研) 田村 務 (カリフォルニア大) J. O. Rasmussen

1 才16回放射化学討論会(新潟)で「重イオン核反応による $^{156}\text{Er} \rightarrow ^{156}\text{Ho} \rightarrow ^{156}\text{Dy}$ および $^{157}\text{Er} \rightarrow ^{157}\text{Ho} \rightarrow ^{157}\text{Dy}$ の壊変過程と核構造の研究」として一部を報告した。すなわち、 ^{156}Dy の Level Structure として、Ground-, β -, γ -Rotational Band が存在することを報告したが、その際、 ^{156m}Ho および ^{156g}Ho の半減期、スピン等はいくつかの不明確な点があった。この系は $^{156}\text{Er} \rightarrow ^{156}\text{Ho} \rightarrow ^{156}\text{Dy}$ というように中性子数が88から89, 90へと、いれゆる球形核から変形核への転移に相当する壊変過程をとることで、興味ある事実が含まれている可能性があるが、一方、そのためにある程度複雑な壊変様式を示すことが予想される。前回の報告は米国エール大学の重イオン加速器を用いて行った実験であったが、今回は理研サイクロトロンによる $^{149}\text{Sm} (^{12}\text{C}, 3n)$ ^{156}Er 反応および、東大核研のFMサイクロトロンによる $^{160}\text{Dy} (p, 5n)$ ^{156}Ho 反応により、それぞれ ^{156}Er および ^{156m}Ho , ^{156g}Ho を製造し、イオン交換分離による無担体分離を行って壊変過程の研究を行った結果を報告する。

2 98%に濃縮された ^{149}Sm のSIを理研のサイクロトロンの65 MeV ^{12}C で衝突し、 $^{149}\text{Sm} (^{12}\text{C}, 3n)$ 反応で ^{156}Er を生成してそのDecayをGe(Li)検出器で解析した。 ^{156}Er はEC壊変のみで γ 線を放出しないので、 $^{156}\text{Er} \rightarrow ^{156}\text{Ho} \rightarrow ^{156}\text{Dy}$ の壊変過程のGrowth-Decay Analysis により ^{156}Er の半減期を決定、 $15 \pm 2 \text{ min}$ という値を得た。しかし $^{156}\text{Ho} \rightarrow ^{156}\text{Dy}$ の壊変様式から ^{156}Ho のスピンは5以上であることが推測されるにもかかわらず、 ^{156}Er は偶-偶核であるからスピンは0である筈であり、したがって ^{156}Er からEC壊変のみで5以上という高いスピン状態に転移する筈がなく、 ^{156}Ho に低スピン値のアイソマーの存在を考へざるを得ない。問題はこのアイソマーの寿命であって、もしこのアイソマーの寿命が15分程度であれば ^{156}Er の半減期として15 min を Assign することはできない。そこで、東大核研のFMサイクロトロンを用いて、70%濃縮の ^{160}Dy SIターゲットとして55 MeV proton で1分間照射及び1.5時間照射を行い、 $^{160}\text{Dy} (p, 5n)$ 反応により生成する ^{156m}Ho および ^{156g}Ho の半減期を解析し、同時にGe(Li)-Ge(Li)による γ - γ 同時計数測定、アントラセン-Ge(Li)による β - γ 同時計数、Si(Li)検出器による β 線スペクトル等の測定から、低スピン ^{156m}Ho の半減期が56 min で、高スピン(スピン5)の ^{156g}Ho が短寿命であって、その間のIT転移が放射平衡になっているとの結論に達した。ところが、 $^{160}\text{Dy} (p, 5n)$ 反応で生成した ^{156}Ho につき、 $^{156}\text{Er} \rightarrow ^{156}\text{Ho} \rightarrow ^{156}\text{Dy}$ では認められなかった ^{156}Dy のGround Rotational Bandの $8+ \rightarrow 6+$ に相当する455.6 KeVの γ 線の半減期 $7 \pm 2 \text{ min}$ Decay していることが発見された。このことは、 ^{156}Ho には更にもう一つ高スピン状態のアイソマーがあることを意味する。以上の結果の一部を図

いわたしよう、こむかすひえ、よしかわりのける、なむらつとむ、ジエーオー、ラスムッセン

指示表。



京大原研 西 明太, 藤原一郎, 今西信嗣, 森山裕夫

最近, ^{238}Pu は, 宇宙開発の際の電源として使用するのみならず, 心臓病患者のペースメーカーの電源として利用され始めた。 ^{238}Pu は主として, 使用済燃料から回収した ^{237}Np の炉内中性子照射で製造するが, この際, 高速中性子による $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236}\text{Np}(\beta)^{236}\text{Pu}$ 過程により, ^{236}Pu も同時に生ずる。 ^{238}Pu をペースメーカー用電源として使用する際には, 人体に対する放射線障害を極力さけるために, この ^{236}Pu の量をできるだけ小さくする必要がある。 ^{237}Np の速中性子照射による ^{236}Pu の生成断面積は, 14 MeV 近傍でのみ報告されている¹⁾。ここでは, 9.6 および 14.2 MeV での値を得たので報告する。

実験:

1. ターゲット作成

ネアツニウムは, ORNL から購入したものを使用した。このものは, 購入後照射直前で, ^{236}Pu (半減期 2.85 y) の放射能と ^{237}Np (半減期 2.14×10^6 y) のアルファ放射能の比は 3×10^{-3} であった。まず, 化学分離操作でネアツニウムを精製し, $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ アルファ放射能比が 7×10^{-8} 以下のものをターゲットとして使用した。この値は, 実際の中性子照射で得られた $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ アルファ放射能比の約 10 倍程度あるいはそれ以下であった。

2. 照射

9.6 MeV 中性子は, バンデ・グラフ装置で加速した 2.8 MeV ^3He イオンによる $^9\text{Be}(^3\text{He}, n)^{11}\text{C}$ 反応で発生させ, 一方 14.2 MeV 中性子は, コックロフト・ワルトン装置を用いて, $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$ 反応で発生させた。

$^9\text{Be}(^3\text{He}, n)^{11}\text{C}$ 反応で生ずる中性子のスペクトルは複雑で, $^{237}\text{Np}(n, 2n)$ 反応のしきい値 [$Q = -6.619$ MeV] を越えた中性子群として, 9.6 MeV のほかに約 7.6 MeV のエネルギーを持つ中性子がある。そのほかの中性子束は, $^{197}\text{Au}(n, 2n)^{196}\text{Au}$ [$Q = -8.08$ MeV], $^{203}\text{Tl}(n, 2n)^{202}\text{Tl}$ [$Q = -7.72$ MeV] および $^{238}\text{U}(n, 2n)^{237}\text{U}$ [$Q = -6.1436$ MeV] 反応を用いて, いわゆる“しきい値検出器法”で求めた。14.2 MeV 中性子束も上記反応を用いて求めた。

Al 箔上に厚さ 30~80 mg/cm² の配化ネアツニウムをマウントし, これを上記中性子束モニター付きで 48~70 時間中性子照射した。

3. 放射能測定

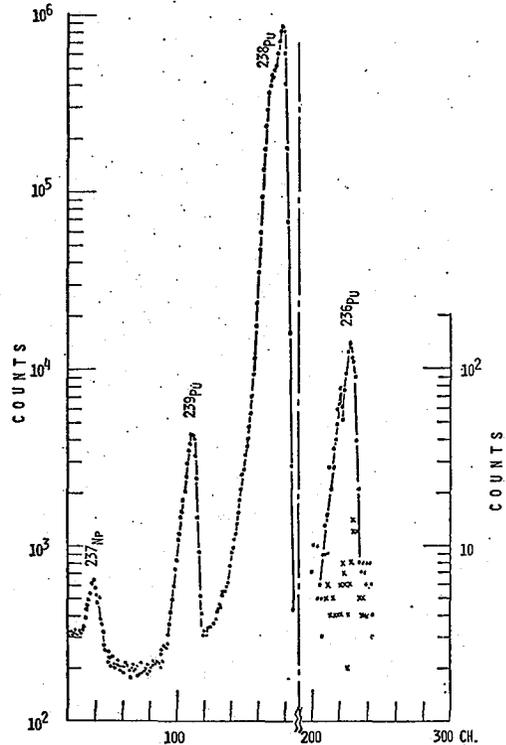
照射後, ネアツニウム・ターゲットを数週間放置し, ^{236}Pu (半減期 22.5 h) をほとんど完全に崩壊させた。この試料では, ^{236}Pu のアルファ放射能を直接測定することができないので, まず王水に溶かした試料の一滴を白金板上に蒸発乾固し, このもののア

トシとまた, ふじわらいちろう, いまにしのぶ, くりやまひろたけ

ルファ・スペクトルをシリコン表面障壁型
 固体検出器で測定し、 $^{238}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ のアル
 ファ放射能を求めた。ネプツニウム・タ
 ーゲットに ^{238}Pu が少なく、 ^{238}Pu の測定
 ができないときは、照射後 ^{239}Pu をトレ
 ーサとして入れ、 $^{239}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ アルファ放
 射能を求めた。次に残りの試料全量から
 フォトリウムを精製し、 $^{236}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$ また
 は $^{236}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ アルファ放射能を求めた。
 この精製アルトリウムの照射前後のアル
 ファ・スペクトルの一例を図に示す。
 $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ のアルファ放射能は上記の2つの
 比から求めた。

モーター反応で生ずる $6.18\text{d } ^{196}\text{Au}$ 、
 $12.0\text{d } ^{202}\text{Tl}$ および $6.75\text{d } ^{237}\text{U}$
 からのγ線は照射後ただちに測定し、中性
 子束を求めた。

Fig.1. 精製アルトリウムの照射前後のアル
 ファ・スペクトル。○ 照射後
 × 照射前



結果を検討。

1. 9.6MeV の $(n, 2n)$ 断面積

得られた中性子束および $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ アルファ放射能を基として、 ^{236}Pu の生成断
 面積を求め、 0.16 ± 0.02 b を得た。 ^{236}Np 崩壊の (EC/β^-) 比 1.08 を
 用いた²⁾、 $22.5\text{h } ^{236}\text{Np}$ アイソマーへの $(n, 2n)$ 断面積は、 $0.34 \pm 0.$
 05 b となった。また、熱核中性子束で照射した場合、 ^{236}Np の長寿命アイソマーの ^{236}Pu
 に対する割合は 0.68 ± 0.08 と報告されている³⁾ ので、この値をそのまま用い
 ると、 $^{237}\text{Np}(n, 2n)$ の断面積は 0.45 b となる。

2. 14.2MeV の $(n, 2n)$ 断面積

14.2MeV の ^{236}Pu 生成断面積、 $22.5\text{h } ^{236}\text{Np}$ 生成断面積、および $(n,$
 $2n)$ 断面積も同様にして求め、それぞれ 0.17 ± 0.02 b、 $0.36 \pm 0.$
 05 b、および 0.51 b を得た。

- 1) J.L.Parkin and R.F.Coleman, J. Nucl. Energy, 14,69(1961);
 J.H.Landrum, R.J.Nagle, and M.Lindner, Phys. Rev.C8,1938(1973)
- 2) M.R.Schmorak, Nucl. Data Sheets, B6,623(1970)
- 3) W.A.Myers, M.Lindner, and R.S.Newbury, J. Inorg. Nucl. Chem. 37,637(1975)

^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu 熱中性子核分裂における ^{135}Xe 核異性体生成断面積

京大原研 西 朋太、藤原一郎、今西信嗣、森山裕文

既に報告したように¹⁾核分裂生成物の核異性体生成断面積から核分裂片の初期状態角運動量を導出すことができた。この角運動量が、核分裂する親核のもつ角運動量に依存するか否かを決めたため、 ^{233}U 、 ^{235}U および ^{239}Pu 熱中性子誘起核分裂で生ずる ^{135}Xe ($^{135}\text{Xe}^m$: $\frac{11}{2}^-$, $^{135}\text{Xe}^g$: $\frac{3}{2}^+$) について実験を行なった。Table 1 に示したように、 ^{239}Pu の熱中性子捕獲により生ずる親核のもつ角運動量は、 ^{233}U および ^{235}U の場合に較べて、はなはだ小さい。

Table 1. The angular momentum of compound states

実験:

^{233}U , ^{235}U および ^{239}Pu
 100 μg を含む水溶液 0.1 ml を内径 6 mm のポリエチレン管内に入れ、ドライアイスで

	SPIN AND PARITY OF GROUND STATE	ANGULAR MOMENTUM OF COMPOUND STATE
^{233}U	5/2 +	2 or 3
^{235}U	7/2 -	3 or 4
^{239}Pu	1/2 +	0 or 1

固化した後、京大原子炉 Pn-2 で 30 秒間照射した。照射後ただちに、10% NaOH + 1% NaI を含むガラス繊維層、1% AgNO₃ を含むガラス繊維層、脱脂綿層、活性化炭素層を組み込んだ外径 6 mm ポリエチレン管の下部に試料を挿入し、ポリエチレン管上部を真空ポンプに接続して、内部の空気を排除する。試料容器を温水に浸し、試料を溶化すると揮発性の核分裂生成物は溶液から放出される。Xe はガラス繊維層を通過した後、活性化炭素層に捕集される。ポリエチレン管中の他の吸収剤は他の核分裂生成物特に親核の I を完全に吸収分離するためのものである。試料照射後、約 1 分間で Xe を捕集分離できる。NaI (TL) モニターで Xe の活性化炭素層への到着の確認を行ない、Xe の到着と同時に、活性化炭素層を燃焼分離した。ただちに、38 cm³ Ge (Li) 固体検出器 - 4 kPHA で Xe 同位体から発生するガンマ線のスペクトルを観測した。

結果:

すでに核分裂収率が測定された ^{138}Xe の値²⁾ を基準にして、 ^{135}Xe の独立収率を求めた。また親核の流れに基く補正に必要な ^{135}I の累積収率は文献値³⁾ を用いた。Table 2

Table 2. Independent or cumulative* yields (%) and isomer yield ratios

	$^{138}\text{Xe}^*$	$^{135}\text{I}^*$	$\text{Xe}^m(\frac{11}{2}^-)$	$\text{Xe}^g(\frac{3}{2}^+)$	high/low
^{233}U - 135 chain	5.82	5.35	1.01 ± 0.05	0.65 ± 0.06	1.56 ± 0.10
^{235}U - 135 chain	5.80	6.30	0.15 ± 0.02	0.09 ± 0.01	1.71 ± 0.17
^{239}Pu - 135 chain	5.36	6.22	0.85 ± 0.05	0.49 ± 0.05	1.73 ± 0.12

に示した、ふじわら いちろう、いまにし のぶつぐ、もりやま ひろゆき

に今回の実験で得た ^{135}Xe の核分裂収率とその比および用いた ^{135}I と ^{138}Xe の累積収率の文献値も示す。

初期角運動量:

ある励起エネルギー E を持つ分裂片初期状態の角運動量分布 $P(J)$ は $P(J) \propto (2J+1) \exp[-J(J+1)/2B^2]$

で与えられる。⁴⁾ パラメーター B の値は、核分裂片がもつと推定される励起エネルギー⁵⁾ と中性子とガンマ線の競合双出により生成する核異性体の生成断面積比から計算した。この結果を Fig. 1 に示す。この B の値から分裂片初期状態の平均角運動量 J は上式を用いて求まる。この結果を Table 3 に示す。Table 1 と比較して判るとおり、分裂片初期状態の平均角運動量は、複合後の持つ角運動量に依存しないことが考えられる。

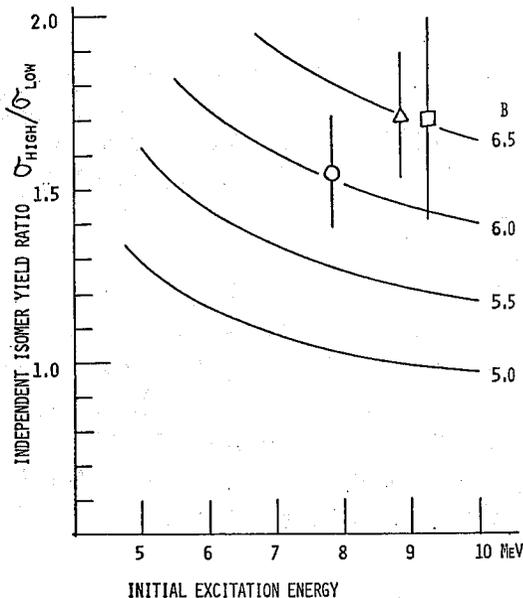


Fig. 1. Calculated independent isomer-yield ratio as a function of initial excitation energy for several values of the parameter B. Experimental data are plotted on initial excitation energies deduced from the multiplicity of neutron emission. \circ ^{233}U ; \square ^{235}U ; \triangle ^{239}Pu .

Table 3. Mean angular momenta of ^{135}Xe product

	B	J k
^{233}U	6.0 ± 0.3	6.9 ± 0.4
^{235}U	6.5 ± 0.6	7.6 ± 0.7
^{239}Pu	6.5 ± 0.4	7.6 ± 0.5

1) 放射化学討論会講演稿集 16, 38 (1972); 17, 20 (1973)

- 2) K. Wolsberg, Phys. Rev. 137B, 929 (1965);
B. Ehrenberg and S. Amiel, Phys. Rev. C6, 618 (1972)
- 3) H. O. Denschlag, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1873 (1969);
M. Qaim and H. O. Denschlag, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1767 (1970)
- 4) H. Warhanek and R. Vandenbosch, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 669 (1964)
- 5) K. S. Thind et al., 2nd IAEA symposium on physics and chemistry of fission, Vienna, 1969, p. 845

1N12

^{239}Pu 熱中性子核分裂における $^{128}, ^{130}, ^{132}\text{Sb}$ と $^{131}, ^{133}\text{Te}$ の核異性体生成断面積
 京大原研. 西 朋太, 藤原 一郎, 今西信嗣, 塚田幸吉, 森山裕夫

既報¹⁾のよう¹⁾に ^{233}U および ^{235}U 熱中性子誘起核分裂に関する Sb , Te 核異性体独立収率の測定から得られた核分裂片初期状態角運動量と核効果が見られた。 ^{239}Pu の場合もこの効果を観測されるかどうか、また複合核の角運動量が初期状態角運動量に及ぼす影響を調べたため、 ^{239}Pu についても同様の実験を行った。

実験:

^{239}Pu 100 μg を含むターゲットを京大原子炉 Pn-2 で30秒間照射した。照射後たんに、 Sn , Sb , Te および Sr 相炸を加えた。 Sn の分離は、3M $\cdot \text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液からイソアロピル・エーテルで抽出し、 SnS_2 の形で測定試料とした。 Sb の分離は、 Zn 粉末で Sb を SbH_3 として揮発させ、6M $\cdot \text{HCl} \cdot \text{Br}_2$ 溶液に捕集し、ポリエチレン管に封入し、測定試料とした。 Te の分離は、ドランツ・亜硫酸還元法によった。それ以外の試料は、38 cm^3 GeLi 固体検出器— KPHA で γ 線スペクトルを観測した。核分裂全数は ^{92}Sr 測定で求めた。

結果:

得られた前報率に各崩壊の母娘関係を利用して、おのれの核異性体への照射中および照射後化学分離までの親核からの流れを正して、核異性体独立収率を求めた。得られた $^{128}\text{Sb}^{\text{m}}$, $^{130}\text{Sb}^{\text{m}}$, $^{132}\text{Sb}^{\text{m}}$, $^{131}\text{Te}^{\text{m}}$ および $^{133}\text{Te}^{\text{m}}$ の核異性体独立収率を Table 1 に示す。この表には、 ^{92}Sr , $^{128}, ^{130}, ^{131}, ^{132}\text{Sn}$, $^{131}, ^{133}\text{Sb}$ の累積収率も同時に示してある。

Table 1. Independent or cumulative* fission yield(%) and isomer-yield ratios

chain	^{92}Sr	Sn	Sb^{m}	Sb^{g}	$\text{Sb}^{\text{g}}/\text{Sb}^{\text{m}}$
128	3.1*	0.64 \pm 0.04*	0.061 \pm 0.006	0.066 \pm 0.006	1.08 \pm 0.14
130		1.08 \pm 0.05*	0.54 \pm 0.04	0.62 \pm 0.05	1.14 \pm 0.12
132		0.34*	1.22 \pm 0.16	0.53 \pm 0.05	0.43 \pm 0.05

chain	^{92}Sr	Sn	Sb	Te^{m}	Te^{g}	$\text{Te}^{\text{m}}/\text{Te}^{\text{g}}$
131	3.1*	0.69 \pm 0.05*	1.85 \pm 0.09	0.91 \pm 0.05	0.43 \pm 0.02	2.10 \pm 0.15
133			1.21 \pm 0.06	2.66 \pm 0.1	1.65 \pm 0.1	1.61 \pm 0.11

に示した。ふじわらにちろろ、いよにしのぶづく、ほんたこうさち、もりやまひろたけ

初期状態角運動量:

前報²⁾と同様の方法で、核分裂片初期状態の平均角運動量 J を求めた。Fig. 1はこのようにして得られた平均角運動量 J を \hbar 単位に核分裂片の中性子数 (放出中性子数も修正したもの) に対し、プロットした図である。²³³U、²³⁵U核分裂に關し、既に得られている値も同時にプロットしてある。

検討:

Fig. 1から判るように、²³⁹Puの場合も、²³³U、²³⁵U核分裂の場合と同様、初期角運動量は、核分裂片の中性子数が魔法数 $N=82$ に近づくにつれて漸減する傾向にある。このことは、中性子数が魔法数に近づく程核は球形に近づくためと考えられる。すなわち、核分裂片初期状態の角運動量は、この核の変形度と相関があると考えられる。

さらに、²³⁹Pu核分裂の場合、その複合核角運動量は、0または1で、²³³U (2または3) ²³⁵U (3または4) に較べ小さいが、得られた初期角運動量は、いずれもほとんど同じである。このことは、角運動量のせりとりは、主として、くびり運動とか回転運動のような集団運動で行なわれ、核分裂片の固有初速によらないことを物語っている。

今回の実験では、複合核の J の角運動量は小さいが、荷電粒子誘起核分裂では、複合核角運動量が大きくなるので、この場合にも上記のことが成り立つかどうか興味ある問題といえる。またその場合には、軌道角運動量が大きに変化するわけであるが、その定量的把握は、核分裂のソリトン併の状態を知る1つの手掛りとなりうると思われる。

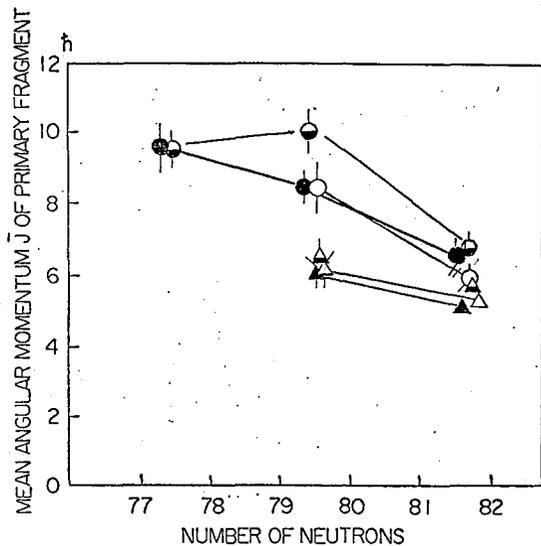


Fig. 1. Mean angular momenta J in \hbar of primary products are plotted versus mean numbers of neutrons in primary products. Indications: open circles: ²³³U-Sb; closed circles: ²³⁵U-Sb; semi-open circles: ²³⁹Pu-Sb; open triangles: ²³³U-Te; closed triangles: ²³⁵U-Te; semi-open triangles: ²³⁹Pu-Te.

- 1) 放射化学討論会講演予稿集, 16, 32 (1972); 17, 20 (1973)
- 2) 放射化学討論会講演予稿集, 19, 前講演予稿 (1975)

(奈良教育大)〇三辻利一 平賀章三 (京大原子炉)武内孝之
(大阪教大)中村 浩 (神戸商船大)北野耕平

1 考古遺物が何時頃、何処で製作されたかを推定するのは、様式論による主観的判断に基づいて行われる。そのため、場合によっては、十人十色の判断が下り、それに基づく史的推論も種々様々なものとなる。この欠点を補うため、より客観的な判定が出来るように、考古学領域に自然科学的手法を取り入れようとする試みが行われて来た。放射化分析法もその一つである。これまで、土器、石器、ガラス製品、コイン、顔料等の考古遺物の放射化分析が試みられたが、産地分析に完全に成功した例は数少ない。この研究は、土器の生産地を推定し、その結果に基づいて、古代文化の交流、交易を考える上に役立てようとの考えから始められたものである。土器の中でも、とくに、須恵器が選ばれた理由は、轆轤・弥生式土器などは、家庭の主婦などの手によって作られたもので、その産地は無数に分布しているため、産地分析が困難である。一方、須恵器は4・5世紀頃、大陸から帰化した秀れた技術をもった技術者たち(工人)によって、特定の場所で集中的に製作され、かつ、日本各地間、あるいは、日本と朝鮮間に流通したと考えられる等、産地分析上、極めて興味ある点があるからである。しかしながら、須恵器の産地分析を実際行う上には、原産地窯跡に出土する、いいかえれば、原産地窯が明確に判っている須恵器の元素組成についての基礎データが十分に蓄積される必要がある。今回の実験の目的は、(1)、須恵器1個体の元素組成の均質性、(2)、一つの窯で産出する須恵器の元素組成にどの程度の均質性があるか、(3)、産地が異れば、どの程度、元素組成が変動するか、(4)、窯の特性を示す指標元素が存在するか、等の産地分析上の基本点について何らかの知見を得ることにある。この目的のために、須恵器の一大生産地であった大阪陶色の窯が選ばれた。ここには、約1500の窯跡があり、都市用炭土、その殆んどを完全に採掘し、豊富に試料が入り込めるからである。また、産地分析の1例として、奈良平城宮跡出土の須恵器(奈良には窯跡は殆んどなく、平城宮跡出土の須恵器は、殆んど、地方の窯で製作され、祖拠として持込まれたと考えられている)の分析を試みた。さらに、当時の朝鮮産土器についても若干、分析し、その合わせて報告する。

2 タングステン、カーバイト製の乳鉢で粉細した試料は適量秤取したのち、ポリエチレン袋に封入し、京大原子炉圧気輸送管 No1, No2 (ともく、中性子束 $\sim 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) で、10分おき、1時間照射。冷却後、Ge(Li)検出器および、2Kチャンネル波高分析器でγ線スペクトルを観測した。標準試料は、主として、JB-1であり、単一標準法による放射化分析法を採用した。データ処理は電子計算機による。データ解析プログラムは、まづ、スペクトル上のピークを見出したのち、それらピークの位置、高さ、半値幅を計算する。こうして決定されたピーク位置がよび、面積から、γ線のエネルギーがよび強度を計算する。そのγ線のエネルギー値を、あらかじめ記憶させてある各種に代表的

みつじとしかず・ひらがしろうぞう・たけうちたかゆき・なかもらひろし
きたのこうへい

γ線のエネルギーの一覧表に照らし合わせることで、スペクトル中に存在する可能性のある核種を決定する。こうして決定された核種から、試料中に含まれている可能性のある元素の量を計算するため、照射時間、冷却時間、測定時間、測定時の波高分析器の不感時間の割合等の実験条件の補正、および、γ線の絶対強度、同位体存在比、実効断面積、原子量といった物理量を代入して計算した。こうして求められた値と標準試料のその値とを比較することで、試料中に存在する元素の量および、濃度が求められる。

標準試料JB-1を用いて分析した結果、分析定量可能元素は、10分間照射では、Mn, Na, K, Dy, Ba; 1時間照射では、Fe, Sc, Co, Th, Rb, Cs, La, Eu, Sm, Ceであった。以下、比較的完全な形で出土した蓋付壺1個体のいくつかの部分と切りとり分析した1例を次に示す。

(大阪陶器 KM-114号窯跡出土)

	全部-1	底部	蓋	蓋つまみ	[PPM]
Mn	133	144	147	137	
Na	6940	7170	5910	5790	
K	31900	29800	30100	31300	
Fe	27000	29000	20800	27200	
Sc	12.7	13.3	9.6	12.1	
Co	5.8	6.8	4.4	6.8	
La	39	40	30	40	

一個体では、元素分布の比較的均質度がよいことがわかった。以下、同一窯跡出土の数箇の須恵器の分析値の1例を示す。

(大阪陶器 KM-128号窯跡出土)

	1	2	3	4	5	6	平均	[PPM]
Mn	124	127	121	136	122	131	127	
Na	2440	2330	6670	6580	1880	5470	4230	
K	19500	21500	21100	18800	18900	14900	19100	

(北九州天観寺山窯跡出土)

	1	2	3	4	5	6	平均	[PPM]
Mn	167	194	189	191	163	176	180	
Na	8170	8260	6880	6500	7380	5730	7120	
K	15400	14300	14500	12400	15300	18100	15000	

この例からも判るよう、Mnの定量値は同一窯、かつ同一では、比較的変動は少なく、窯の指標元素として使えるのではなかと考えられた。その他、比較的作動期間の短かい窯、長い窯、異なる時期に作動しては同一地域の窯、同時期に作動しては異なる地域の窯、等、窯の性質と元素組成の変動との関係についても検討した。これらの結果から、各成分元素間の相関関係を調べれば、窯の特性元素組成がわかり、産地分析の可能性は十分あることがわかった。産地分析の一例としては、平城窯跡出土の須恵器は、その形態、製作技法、色調などから、3群に分類されている。本法で、比較的精度の良い分析値が得られるMn、Na、Scを用いて、それらの相関関係を調べた結果、3群の産地は別地、すくなくとも、別の窯で製作されたことが裏付けられた。よって、そのうちのI群は、Mn量より、大阪陶器が有力な産地であることが推定された。

(都ア研) O永塚澄子 右崎良之

目的 東京都における上水道は多摩川、荒川、利根川および相模川などにその水源を求めてゐるが、これら水源流域の河川水中の微量元素の存在量を明らかにすることは、その化学的挙動の考察や、環境保全などの面からも重要と考えられる。

筆者らはすでに多摩川については、その分布を明らかにしたが、東京都の上水道の大部分を依存している利根川についてはまだあまり検討されていないので、今回利根川上流の奥利根流域の一次的な人為汚染のない大小20ヶ所近くの河川と、渡良瀬川の一部について検討を行なった。

実験 河川水は奥利根水系では1974年10月、渡良瀬川では1975年2月に採取したもので、河川水のpHは奥利根水系では5.2~5.8、渡良瀬川では4.8~5.4であった。中性子放射化分析法のための試水の前処理は既報(RADIOISOTOPES, Vol. 23, No. 12)の蒸発乾固、 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 PbS 共沈法により行なった。中性子照射は立教大学核研のTRIGA Mark IIのFリング(熱中性子束 $\sim 2 \times 10^{12} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)を使用し、測定は $Ge(Li)$ 検出器に接続した1K、4Kの波高分析器を利用した。

結果 $Fe(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 PbS 共沈法によるAs, Sb, Seの分析結果は、いづれも良い一致を示した。特にSbでは蒸発残渣試料ではAsと同様に一部損失の恐れがあると考えられていたが、 PbS 共沈法ともほぼ一致していた。また試水を採取直後に懸濁物を濾過した後、酸を添加したものと、採取後酸を添加した後、濾過した試料について比較を行なったが、Na, Ca, Mg, As, Sb, Seなどは変化が認められなかったが、Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Se, 希土類元素などは、濾過する前に酸を添加した試料でいづれも高い値を示した。利根川の分析結果の例を下の表に示した。これは各共沈法による結果であるが、渡良瀬川

利根川の分析結果

Element sample	Al	V	As	Cu	Eu	Fe	La	Lu	Sb	Sc	Se	(ppt) Sm	W
To-1	22	0.17	0.7	0.4	ND	32	0.05	0.006	0.07	0.003	0.02	0.01	0.05
To-2	18	0.26	1.0	0.2	ND	58	0.02	0.002	0.08	0.004	0.03	0.01	0.06
To-3	19	0.49	0.6	0.3	ND	27	0.07	0.005	0.06	0.003	0.01	0.02	0.03
To-4	14	0.22	1.3	0.4	0.004	55	0.04	ND	0.14	0.002	0.04	0.01	ND
To-5	89	0.02	0.6	0.5	0.002	—	0.07	—	0.06	—	—	0.02	0.01
To-6	44	0.02	0.4	0.6	0.003	16	0.03	0.003	0.05	0.002	0.02	0.01	ND
To-7	43	0.14	0.2	0.2	ND	39	ND	ND	0.01	0.004	0.02	0.17	0.06
To-8	35	0.02	0.5	0.7	ND	133	0.05	ND	0.06	0.004	0.02	0.01	ND
To-9	83	0.16	0.3	0.4	ND	ND	0.04	ND	0.04	0.002	0.02	0.02	ND
To-10	63	1.61	1.0	0.7	0.015	11	0.03	0.007	0.10	0.002	0.02	0.02	ND
To-11	711	1.58	0.3	—	0.010	34	0.12	0.004	—	0.008	0.03	0.08	0.35
To-12	207	0.42	0.4	0.6	0.004	73	0.04	ND	0.04	0.006	0.01	0.02	0.03
To-13	24	0.45	0.6	0.7	0.005	7	0.02	ND	0.06	0.002	0.03	0.004	0.15
To-14	34	0.82	1.1	0.3	0.002	11	0.02	ND	0.11	0.003	0.04	0.005	0.04
To-15	38	0.73	0.8	0.4	ND	19	0.03	ND	—	0.004	0.02	0.008	0.02
To-16	54	1.93	0.7	0.3	0.001	20	0.02	0.006	0.05	0.005	0.02	0.007	0.02
To-17	57	1.72	0.7	1.1	ND	22	0.05	ND	—	0.004	—	0.01	0.02
To-18	18	0.29	1.7	0.5	0.002	169	0.10	ND	0.15	0.005	0.04	0.03	0.01
To-19	40	1.47	1.1	0.8	0.001	94	0.03	ND	—	0.005	0.05	0.001	0.02

では蒸発残渣、 $Fe(OH)_3$ 、 PbS 共沈試料から25元素の定量が可能であった。利根川のこれら微量元素の濃度は多摩川の各元素濃度とほぼ同程度で、バックグラウンドレベルと推定された。(しかし渡良瀬川では鉱山排水の流入地帯ではその影響が観察された。

右崎 良之、永塚 澄子、に び び よ し ゆ き

MEMO

名工試 〇甲田善生 河島達郎
京教大 山本俊夫

1. ルテニウムの放射化分析は、貴金属やいん石中のルテニウムについて行なわれた例が少数あるだけで、一般試料の分析例はほとんど見当たらない。演者は17回本討論会で、無機薬品や海藻灰などの試料を、三角フラスコ中で酸化剤とともに加熱してルテニウムを揮発させ、これをポリエチレンフィルムに固着させて原子炉で放射化し、 NaI(Tl) 検出器で定量する新方法を報告したが、今回は試料の前処理を加えるなどして分析試料の適用範囲を広げると共に、これまでの試料フィルムを再照射して、井戸型の Ge(Li) 検出器¹⁾を用いて定量をやり直し、両分析値の比較検討を行った。

2. 試料の前処理法としては、酸性溶液中で酸化剤を作用させると沈殿を生じて RuO_4 の発生を妨げような無機薬品は NaOH にとかして Cl_2 を通じてルテニウムを予め濃縮分離したり、鉄共沈によつてルテニウムを分離捕集する方法などを試みた。

試料フィルムの再照射は、前回の照射によって生じた ^{103}Ru を始めとする放射能のほとんどが消失する1年以上の期間をあき、同じく京大原子炉気送管($10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$)で60分間照射した。各ポリエチレンフィルム試料は井戸型の Ge(Li) 半導体検出器で γ 線を波高分析し、497 KeVのピーク面積とその減衰を測定した。別にこの定量法と同じ条件で ^{106}Ru をトレーサとして用いて反応を行ない、トレーサの収率から定量値を補正した。

3. ポリエチレンは不純物が少なく、そのようなフィルムとして1試料に50 mg程度しか必要としないので、担体からの放射能の妨害が少なく、微量のルテニウムの定量には適当であった。しかし、 NaI(Tl) 検出器では497と511 KeVのピークの分離ができないので、B.G.ならびに511 KeVのピークを生じる少量の ^{65}Zn の定量を行って差引く必要があったが、 Ge(Li) 検出器では両ピークの分離が完全なので、そのような差引の必要はなくなった。また、 Ge(Li) 検出器は感度が NaI(Tl) より1桁ほどすぐれているので、より微量のルテニウムまで定量することができた。

しかし、本分析法はルテニウムの分離分析法であるため、定量値を得たものについては NaI(Tl) 検出器の分解能が劣ることは結果にほとんど影響を及ぼさず、両定量値は比較的よい一致を示した。

定量結果を概観すると、白金族元素の薬品にルテニウムが多いのは予想通りであるが、この外、Ga, Inや希土類の一部など3個の陽イオンを作る元素の試薬にやや多量のルテニウムが検出された。一般にppb程度のルテニウムを含むものが多いが、試薬の純度が上がると含量が下る傾向も見られた。天然物では浅草のりの灰から Ge(Li) 検出器で2 ppbの定量値を得たが、他の海藻灰や海底土は検出限界を下回った。これらの結果を次ページの表にまとめて示す。

文献 1) 甲田, 河島: *Radioisotopes*, 23, 467 (1974).

こうたよしを かわしまたつろう やまもととしを

原子番号	元素	化学式	品質(級)	Ru含有量(ppb)	
				Ge(Li)	NaI(TL)
3	Li	LiNO ₃	1	1	<5
4	Be	BeSO ₄ ·4H ₂ O	1	1	<5
5	B	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	特	1	<5
11	Na	Na ₂ SO ₄	特	1	<5
12	Mg	MgSO ₄ ·7H ₂ O	特	2	<5
20	Ca	CaCl ₂ ·2H ₂ O	特	2	<5
21	Sc	Sc(NO ₃) ₃	99.9%	52,000	53,000
23	V	V ₂ O ₅	特	<1	—
24	Cr	CrO ₃	1	1	<5
25	Mn	KMnO ₄	特	<1	<5
26	Fe	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	特	1	<5
31	Ga	Ga(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	99.99%	508	470
37	Rb	Rb ₂ SO ₄	99%	1	<5
39	Y	Y ₂ O ₃	99.9%	1	<5
40	Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	特	1	<5
42	Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1	17	16
45	Rh	Rh(NO ₃) ₃	>99.5%	198	220
46	Pd	Pd(NO ₃) ₂		151	160
47	Ag	AgNO ₃	特	3	<5
49	In	In ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	99.9%	22	20
56	Ba	Ba(NO ₃) ₂	特	2	<5
57	La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	保証	2	<5
59	Pr	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	6	5
63	Eu	EuCl ₃ ·6H ₂ O	1	2	—
65	Tb	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1	38	37
67	Ho	Ho ₂ O ₃	99.9%	5	<5
69	Tm	Tm ₂ O ₃	99.9%	60	—
70	Yb	Yb(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	1	16	14
74	W	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ·14H ₂ O	特	<1	<5
75	Re	Re metal	99.99%	5	<10
77	Ir	K ₂ IrCl ₆	1	2,108	—
78	Pt	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	特	250	275
79	Au	HAuCl ₄ ·HCl	特	3	<5
80	Hg	Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	特	<3	<30
81	Tl	TlNO ₃	保証	1	<5
90	Th	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O		1	<5
92	U	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	特	6	5
		浅草のり灰	船橋産	2	<5

(京大原子炉) ○加藤和哉 岩田志郎

1 水銀の放射化分析で使用される標準試料として最も簡単なものは、口紙に一定量の水銀化合物水溶液 (HgCl_2 が水に対する溶解度が高いのでよく使用される) を添加して乾燥させたもので、これを分析試料と同一照射容器に封入して放射化する。ところが放射化の過程で口紙に添加した水銀の一部が揮散し、その結果、分析値の精度が悪くなるのみならず、分析試料を汚染させるおそれがある。そこでこれを防止する一つの方法として、キレート剤による水銀の固定法を検討した。

2 直径 20mm の定量口紙に HgCl_2 標準溶液 ($\text{Hg } 1.0 \text{ mg/ml}$) をデジタルピペットで 20 μl 添加し、その上に、各種キレート試薬の 1 wt% アルコール溶液を約 50 μl 添加し乾燥させたものを、ポリエチレンカプセル (8 $\phi \times 38 \text{ mm}$) に封入し、KUR の圧気輸送管 (Pn-3 , 熱中性子束 $2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) で 30 分間照射後、 ^{197}Hg の放出する 0.077 MeV γ 線及び X 線 ($\text{Au } 0.068 \text{ MeV}$) の光電ピークの種分値を 30 cc Ge(Li) 検出器及び 1024 チャンネル波高分析器で測定した。

また、熱による水銀の揮散度を原子炉内温度にほぼ等しい 100°C で 30 分、60 分及び 90 分加熱後、口紙上の水銀の減少量を蛍光 X 線分析装置で測定した。

3 中性子照射時における水銀の揮散度の判定は放射化された ^{197}Hg につき、口紙及びカプセルの両者を測定することにより行われた。その結果、(i) HgCl_2 のみでは、30 分の照射により数% ~ 20% の ^{197}Hg がカプセルの方に移った。 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ でも同程度の揮散があることがわかった。(ii) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を添加すると、口紙上には Hg_2S が形成され、揮散は全く認められなかった。(iii) 種々の有機キレート剤を添加した場合、クワエロン、8-ヒドロキノリンのような N あるいは O で Hg に配位するようなキレート化合物は水銀の固定に有効でなく、ゲエチルゲチオカルバミン酸 (DDTC), キサントゲン酸のような硫黄を含むキレート剤が有効であることがわかった。(iv) 水銀の揮散を完全に防止するのに必要なキレート剤の水銀に対するモル比はキレート剤によって異なるが、DDTC については 2/1 以上である。(v) 水銀の揮散の主要原因は原子炉内の熱によるものと推定し、水銀キレート化合物を 100°C で熱処理したものを蛍光 X 線分析法で調べたところ、放射化で明らかに揮散が認められたものは熱的にも不安定であった。また、 HgCl_2 のみをドライアイス温度で照射したところ、水銀の揮散が抑制されたことから、水銀の揮散の主要原因が水銀化合物の熱分解であることが推論される。

以上の結果を表 1 から までを示す。

かとうかずみ、いわたしろう

表1 水銀イオン化合物の中性子放射化分析における水銀の回収率

(Recovery of Mercury on Filter Paper from Ionic Mercury)
(Compounds in Neutron Activation Analysis)

Compounds	Amount of Hg	Solvent	Irradiation Period(Pn-3)	Recovery on Filt. Paper(%)
HgCl ₂	20 μg	H ₂ O	30 min	74.3
Hg(CH ₃ COO) ₂	30	H ₂ O	30	90.1
Hg(SCN) ₂	30	MeOH	30	96.5

(NH₂)₂Sを添加してHgS処理した場合はすべて回収率が100%に上った。

表2 キレート水銀化合物の中性子放射化分析及び熱処理蛍光X線分析における水銀の回収率 (Recovery of Mercury on Filter Paper from Chelate Mercury Compounds in Neutron Activation Analysis and Fluorescent Xray Analysis after Heat Activation)

Chelating Reagents (Group)	Recovery in Neutron Activation (30min)	Recovery in Heat Activation (100°C, 30')
Cupferron (1)	44.3 (%)	70 (%)
EDTA (1)	53.1	97.1
8-Hydroxyquinoline (1)	72.1	82
Thiourea (2)	100	100
Dithizone (2)	97.4	99
Rubianic acid (2)	98.3	100
Mercaptobenzothiazole (2)	99.2	100
DDTC (3)	100	100
Xanthoganic acid (3)	100	100
Pyridine-thiocarbamic acid (3)	98.8	99.2

Group(1)は N-C-O のキレート基を持つもの、(2)は S=C-N のキレート基を持つもの
(3)は N-C^S または O-C^S のキレート基を持つもの。

表2から、Group(1)の水銀キレート化合物は熱又は放射線に対して不安定で、その結果水銀の著しい揮散が起ると考えられる。(2)と(3)の場合は、化学量論的に完全なキレート化合物を形成するときは安定であることを示している。しかし、キレート剤と水銀の比が化学量比を満足していないときは、表3に見られるように相互に著しい差が認められる。

表3. キレート剤モル比の相違による水銀の回収率の変化

(Recovery of Mercury Related To Molar Ratio of Chelate Reagents)

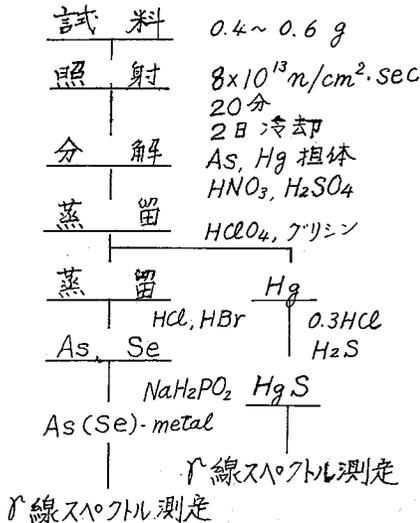
Chelate Reagent/Hg	Recovery from DDTC-Hg	Recovery from Thiourea-Hg
1	95.4 (%)	100 (%)
2	98.0	80
3	100	70
4	100	60

(財) 日本分析センター) ○坂東昭次

(日本原子力研究所) 今橋 強

近年、環境問題に関連して微量元素の迅速で、且つ精度と正確さにすぐれた高感度の分析法が特に要求されている。放射化分析法は高感度であることと、極微量元素を対象とする場合に試薬からの汚染、いわゆるブランクについて無視し得るなど大きな利点を持っている。これらの観点から National Bureau of Standard (NBS) の生物標準試料 Orchard Leaves, SRM-1571 および Bovine Liver, SRM-1577 について放射化分析法を用い、ヒ素、水銀の定量を行なった。放射化分析の内、非破壊法は多くの元素を迅速に分析する手段としては有効であるが、γ線スペクトルにおいて生成放射性核種相互の妨害を受け易いなどいくつかの問題点がある。われわれは主として非破壊法による定量が困難で、環境的に重要な元素であるヒ素、水銀を選び、蒸留分離を用いて定量した。なお、セレンについてもヒ素と同様に分離されることがわかったので同時に定量した。

1. 実験方法



1-1 試料および標準試料 Orchard Leaves 試料は電気定温乾燥器で90°C, 24時間乾燥したものを、また Bovine Liver 試料はそのまま、0.4~0.6 gをはかり、5mmφ, 長さ約40mmの石英管に封入し照射試料とした。なお、Bovine Liverについては別に105°Cにおける乾燥減量を求め、これと後で分析結果に補正し乾燥試料の値とした。標準試料はAs₂O₃, HgO, H₂SeO₃を用い、おのおの王水、硝酸、水に溶解した。水を稀釈して0.5 mg/mlの溶液を調製した。~0.1 mlをそれぞれ3mmφの石英アンフルに封入した。

1-2 中性子照射 試料および標準試料は同一のポリエチレン製照射容器に納め、JRR-2気送管($8 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)で20分、あるいはJRR-3気送管($2 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)で60分間の照射を行なった。対象核種は⁷⁵As (n, γ) ⁷⁶As, ¹⁹⁶Hg (n, γ) ¹⁹⁷Hg, ⁷⁴Se (n, γ) ⁷⁵Seの核反応を利用した。

1-3 分析操作 照射した試料は石英管を用封して試料分解びんに移し、担体を加えたのち混酸を加えて加熱分解した。分析法はSjöstrand¹⁾の蒸留法を用いた。分析操作の概略を図に示す。標準試料は照射後石英管を用封し、このなかから0.02 mlをマイクロピペットで正確にはかり、担体を加えたのちそれぞれを洗脱分離した。分離精製した試料および標準試料は放射能を3"×3"φ NaI(Tl), またはGe(Li) 40cc. 検出器

はんどうしょうじ・いまはしつよし

接続の4000チャンネル波高分析器を用いて測定したのち、化学収率を補正し、相互のγ線スペクトルにおける放射能計数値を比較して定量を行なった。⁷⁵Seは約15日間経過してから⁷⁶Asの崩壊後測定した。

2. 実験結果

同一の試料についてくり返し分析を行なった結果を表に示す。

Orchard Leaves (SRM-1571)

試料	採取量(mg)	化学収率(%)	放射能 (cpm)	測定時間 (sec)	定量値 μg ppm	NBS値	
As	Sample I	466.9	77	3513±96	1×10 ³	6.9 14.9	14±2
	II	467.3	85	3580±91			
	III	466.6	76	3528±98			
	Standard	1.0×10 ⁻⁴	99	253±22	5×10 ³	7.0 15.0	
Hg	Sample I	466.9	100	231±28	2×10 ³	0.038 0.08	0.155 ±0.015
	II	467.3	74	334±36			
	III	466.6	61	382±40			
	Standard	1.0×10 ⁻⁴	100	622±27	2×10 ³	0.063 0.13 0.11	
Se	Sample I	466.9	77	644±103	5×10 ⁴	0.048 0.10	(0.08)
	II	467.3	85	934±126	9.63×10 ⁴		
	III	466.6	76	629±101	5×10 ⁴		
	Standard	1.0×10 ⁻⁴	99	2664±78	1×10 ⁴	0.047 0.10 0.09	

Bovine Liver (SRM-1577)

試料	採取量(mg)	化学収率(%)	放射能 (cpm)	測定時間 (sec)	定量値 μg ppm*	NBS値	
As	Sample I	600.0	100	1650±61	5×10 ³	0.031 0.057	(0.055)
	II	600.0	100	1871±64			
	Standard	1.0×10 ⁻⁴	97	5145±165	2×10 ³	0.037 0.066	
	Sample I'	608.1	82	1370±62	5×10 ³	0.030 0.053	
	II''	600.0	88	1626±60			
Standard	1.0×10 ⁻⁴	98	4422±84	2×10 ³	0.030 0.054 0.038 ±0.006		
Hg	Sample I	600.0	83	5048±364	5×10 ³	0.0055 0.010*	0.016 ±0.002
	II	600.0	76	7313±493			
	Standard	1.0×10 ⁻⁴	100	90775±1600	1×10 ³	0.0080 0.014	
	Sample I'	608.1	78	7626±440	1×10 ⁴	0.0083 0.015	
	II'	600.0	87	7548±403			
Standard	1.0×10 ⁻⁴	97	91541±659	1×10 ³	0.0082 0.015 0.014 ±0.002		
Se	Sample I	412.9	82	1235±57	5×10 ⁴	0.46 1.26**	1.1±0.1
	II	414.1	73	1371±66			
	Standard	1.0×10 ⁻⁴	99	5341±109	2×10 ⁴	0.51 1.39 1.3	

* 乾燥減量7.56%を補正した値

** 乾燥減量11.0%を補正した値

1) Bernt Sjöstrand : Anal. Chem., 36, 814 (1964)

原子炉内速中性子による反跳陽子を利用した放射化分析

—炭化水素中のC/Hの測定

○戸村健児^{*}、泉水義大^{**}、中村和也^{***}(立教大^{*}、原研^{**}、一般教育^{***}、理学)

水素を主成分として含む試料を原子炉内で照射すると、炉内速中性子により水素原子は反跳され、軽元素に対して核反応を起こさせるに足るエネルギーを持つ。例えば、炭化水素を原子炉内で照射すると主として $^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$ 反応で半減期10分の陽電子放出核種が生成される。このような反応機構を利用して有機化合物の元素分析が非破壊的にできるのではないかと考え検討を行なった。

[実 験]

[試料] 液状の炭化水素試料は、東京化成工業社製の紫外吸収スペクトル用高純度試薬をそのまま使用した。固形パラフィンとは比重0.90、融点 $37.8 \sim 64.5^\circ\text{C}$ のもの真空蒸留し精製した。純水は脱イオン水を石英蒸留器で1回蒸留した。

[照射] 立大原研のTRIGA-II型炉の炉心内にあるF24実験孔の2段目と3段目(それぞれの速中性子束は5.8および $7.2 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2/\text{秒}$)で5または10分照射した。液体試料は内径14 mm、高さ8 cmのポリエチレン棒ビンに約6 cc挿入し、キャップをして照射し、固体試料は薄手のポリエチレン袋に入れ、ヒモを結び一定の高さになるよう調整し照射した。

[測定] 照射した液体試料はホールピペットで5 ccを分取し、アルミニウム製キャセルに移し、Ge(Li)検出器上に固定し、ドライアイスもしくは氷で冷しながら測定する。固体試料(パラフィン球)はセロテープで検出器上のプラスチックシヤーレに固定した。比較のために、アルミキャセル中の融解パラフィンの中に照射試料を落とし、よく混合後、急冷し、球状によるジオメトリの差をなくす測定も行った。

放射線測定器はキャンベラ社製Ge(Li)検出器(分解能: 1.98 KeV , 計数効率: 11.8%)と同社製Model 8100, 4000チャンネル波高分析器とを接続使用した。

[結果ならびに考察]

[核種の同定] ベンゼン、イソオクタン、固形パラフィン等炭素と水素とのみから成る化合物について、 511 KeV ピークの半減期を測定したところ、いずれも半減期10分の成分だけしか認められず、共存不純物核種(^{28}Al , ^{38}Cl , ^{44}Ar , ^{80}Br)の電子捕縛生成の寄与は無視できた。水ならびにC, H, Oから成る有機物では10分と110分の半減期の2成分に分解された。これは、 $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$, $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応が関与しているためと思われる。

[炭化水素中に生成する ^{13}N の比放射能と水素・炭素比との関係] ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、トルエン、*o*-キシレン、*n*-オクタン、*iso*オクタン、シクロヘキセン等一連の炭化水素試料について、 511 KeV ピークの比放射能(1g炭素あたりの ^{13}N の計数率)と水素炭素の原子比(H/C)の関係プロットした(図1)。

とむらけんじ, せんすいよしひろ, なかむらかずや

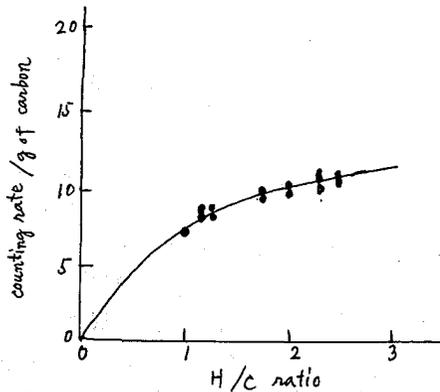


図1 Relation between specific activities and H/C ratio.

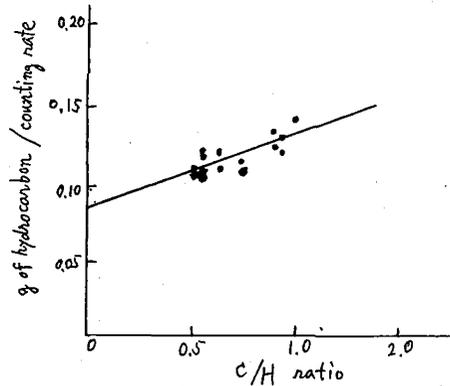


図2 Relation between the reciprocal of specific activities and the C/H ratio.

図1で明らかなように比放射能とH/C比との関係は直線ではないが、両者の間にはなんらかの関係はあり、放射化分析でH/Cの測定が可能であることを示している。

次に ^{13}N が生成する反応機構を考慮しながら図1の実験の理論的考察を試みた。

速中性子により反跳された陽子の粒子束 ϕ_p ($\text{p/cm}^2/\text{sec}$)は、

$$\phi_p = k_1 \sigma_{n,H} \times N_H \times \phi_n \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_{n,H}$: 中性子と水素の反応断面積, N_H : 水素の原子数, ϕ_n : 速中性子束, k_1 : 定数。

$^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$ 反応で生成する ^{13}N の放射能 $A_{^{13}\text{N}}$ は、

$$A_{^{13}\text{N}} = N_C \times \phi_p \times \sigma_{p,C} \times (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

ここで、 N_C : 炭素の原子数, $\sigma_{p,C}$: 反跳陽子と炭素の反応断面積, λ : ^{13}N の崩壊定数, t : 照射時間。

$$(1), (2) \text{式より} \quad A_{^{13}\text{N}} = \text{const}_1 \times N_C \times \sigma_{p,C} \times \sigma_{n,H} \times N_H \times \phi_n \quad (3)$$

ただし $\text{const}_1 = k_1 (1 - e^{-\lambda t})$ 。さて、反跳陽子は試料中の炭素原子と反応を起す一方、水素原子とも衝突し、両者が競合すると考えられるので、 ^{13}N を生成する確率は、

$$(\sigma_{p,C} N_C) / (\sigma_{p,C} N_C + \sigma_{p,H} N_H) \quad (4) \quad \text{で表わされる。従って(3)式は、}$$

$$A_{^{13}\text{N}} = \text{const}_1 \times \frac{\sigma_{p,C} N_C}{\sigma_{p,C} N_C + \sigma_{p,H} N_H} \times \sigma_{n,H} \times N_H \times \phi_n \quad (5)$$

となり、比放射能は、次のように表わされる。 $A_{^{13}\text{N}}/N_C = \text{const}_1 \times \frac{N_H/N_C \times \sigma_{n,H} \times \phi_n}{1 + (\sigma_{p,H}/\sigma_{p,C})(N_H/N_C)} \quad (6)$

図1中の実線は、定数を適当に入れて得られた理論曲線で、実測値がこの線にほぼ並ぶことは上述の反応機構が正しいことの裏付けだと思われる。

〔分析への応用〕 図1では炭素1g当りの ^{13}N の量をプロットしたが、未知試料では炭素の重量は不明である。そこで試料1g当りの ^{13}N の放射能の逆数をC/Hに対しプロットした。図2に示すように各点はかなりの分散を示すも、ほぼ直線上に乗り、分析への応用の可能性を示している。粒径の異なるパラフィンに照射した結果5~12mm径の範囲で自己しずへいは認められなかった。含酸素有機物についても検討を行った。

バンデグラフ加速器を用いるジルコニウム中の微量ハフニウムの熱中性子放射化分析

(名大工)石井大道 ○和田裕樹 小林啓一 小堀 健

広瀬昭夫

1. ジルコニウム中の微量ハフニウムの中性子放射化分析法としては、すでに、原子炉熱中性子法、高速中性子法、 ^{252}Cf 中性子源を利用する方法などがあり、これらの方法には、短寿命の $^{179\text{m}}\text{Hf}$ を利用する方法と、長寿命の ^{179}Hf を利用する方法の2つがある。

演者は、バンデグラフ加速器からのBe-D速中性子を、パラフィンで減速して得られる熱中性子を利用して、短寿命生成核種 $^{179\text{m}}\text{Hf}$ (n, γ) $^{179\text{m}}\text{Hf}$ ($T_{1/2} = 19.0\text{sec}$, γ 線エネルギー: 0.217MeV)によるジルコニウム金属およびジルカロイ中の微量ハフニウムの迅速非破壊分析法を検討した。加速器の中性子束の変動を補正するため、 $^{179\text{m}}\text{Hf}$ と同じ半衰期を有し、 γ 線エネルギーの異なる ^{45}Sc (n, γ) $^{46\text{m}}\text{Sc}$ ($T_{1/2} = 19.5\text{sec}$, γ 線エネルギー: 0.142MeV)を内部標準として、

用いた。本法では、ハフニウムが、熱中性子に対して、大きな放射化感度を有し、また、短時間照射のため、ジルコニウムや他の共存元素が、ほとんど放射化されない。

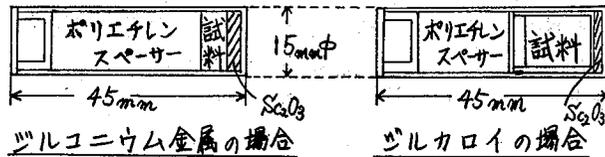


図1. ラビットケースの断面図

2. (1) 装置 照射は、High Voltage 2MV Van de Graaffで、行ない、 γ 線スペクトルの測定は、1.2インチ径×2インチNaI(Tl)井戸型シンチレーターを、接続した日立RAH 403型400チャンネル波高分析器で行なった。また、Be-D速中性子を減速するため、使用したパラフィンの厚さは、約3cmである。

(2) 操作 内部標準として、一定量の Sc_2O_3 粉末と、試料をラビットケース(15mm中×45mm)に入れて、図1のように、ジオメトリが一定になるようにし、これを、照射用試料とした。この試料を、気送管を通して、照射位置に送り、1分間照射したのち、再び気送管を通して、NaI(Tl)井戸型シンチレーターに

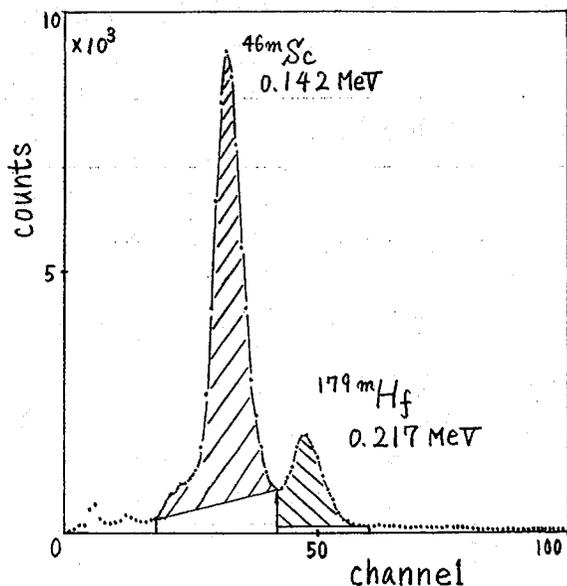


図2. γ 線スペクトル

いしだいどう・わだひろき・こばやしけいいち・こぼりけん・ひろせあきお

送る。冷却時間を3秒とし、1分間計数して、 γ 線スペクトルを測定した。得られた γ 線スペクトルの例を、図2.に示した。これは、 Sc_2O_3 2.30mgと、ジルカロイ標準試料 NBS NO. 360a 4.01gによるものである。 ^{179m}Hf の0.217MeV γ 線ピークと、 ^{46}Sc の0.142MeV γ 線ピークの面積は、それぞれ、図2.の斜線の部分とした。この時の実験条件は、重水素イオン加速電圧が2MVで、ターゲット電流が、340 μA であった。

(3) 検量線の作成 あらかじめ、酸化ハフニウム1.05~10.7mg (Hf: 0.89~9.08mg)

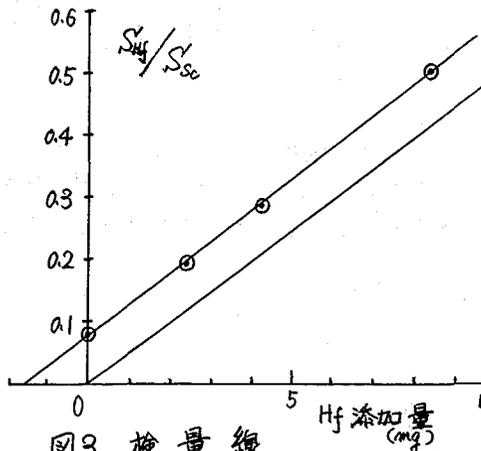


図3. 検量線

および Sc_2O_3 6.40mgを用いて、検量線を作成し、ジルコニウム金属(91.5mg使用)のHf含有量を求めた。その定量値は、2.65%であった。このジルコニウム金属0~31.7mg (Hf: 0~2.841mg)と、ジルカロイ標準試料 NBS NO. 360 4.00gと、添加し、放射化し、ジルカロイ中の微量ハフニウムの定量用検量線を作成した。図3.に、得られた検量線を示した。NBS NO. 360は、この検量線を外挿して、定量した。また、この検量線を、原点を通る直線に、平行移動させ、他のジルカロイの定量用検量線とした。なお、内部標準の Sc_2O_3 は、2.30mgで、ジルカロイの各試料に対して、同一のものを、くり返し使用した。

3. 図3の検量線を用いて、ジルカロイ標準試料を、定量した。その結果を、表1.に示した。表1.の定量結果は、他の分析法による結果とよく一致している。スカンジウムと、内部標準に用いることにより、その検量線は、中性子束の変動、照射時間、冷却時間の变化に影響されず、また、波高分析器のDead timeの変動にも、影響されない。

本法により、短時間(1試料に、数分間)で、簡易に、精度よく、ジルコニウム金属および、ジルカロイ中の微量ハフニウムを、非破壊分析することが、出来た。

表1. 定量結果

ジルカロイ標準試料	Hf含量(ppm)	他法による定量値(ppm)
NBS NO. 360	38.5 ± 0.6	34.8 ^{a)} ± 2.0 *
NBS NO. 360a	112 ± 1.5	120 ^{a)} ± 4 *
JAERI-Z-1	71.2 ± 1.5	71 ^{b)} , 68 ^{a)} **

* T.E.Gills *S. J. Radioanal. Chem.* **19**, 235 (1974)

** 岡田 *S. 分析化学*, **23**, 764 (1974)

a) Activation Analysis

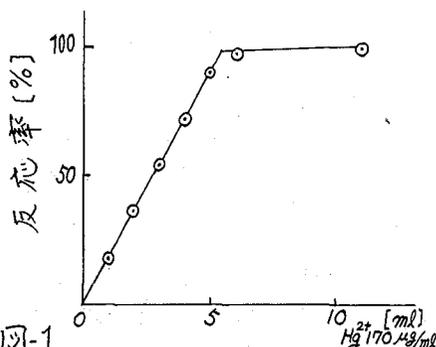
b) Certified Value based on emission spectrographic values

目的

演者らは高純度光学ガラス繊維、原料中の微量不純物の定量を、主として不足当量放射化分析法により行なって来たが、今回はインジウム, 銅, ニッケルの定量を置換不足当量法(replacement substoichiometry)^{1), 2)}により、検討したので報告する。

置換不足当量法の検討ニッケルジエチルジチオカルバメートの水銀による置換

⁶⁵Niトレースと酒石酸ナトリウムを含む pH 9.2 の溶液に過剰のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え、四塩化炭素で抽出、有機層を pH 9.2 のホウ酸緩衝溶液で洗浄、ニッケルジエチルジチオカルバメート四塩化炭素溶液を得る。この一定量を採取し、不足当量の水銀(II)溶液(pH 9.2)を加え、交換反応を行なった。図-1に、ニッケルジエチルジチオカルバメートと水銀との不足当量置換の結果を示す。用いたニッケル量(281 μ g; 4.8×10^{-6} M)と屈曲点に相当する水銀(II)の量(5.7ml; 4.8×10^{-6} M)から、ニッケルジエチルジチオカルバメートと水銀とは、1:1で反応することがわかる。

インジウムジチゾネートの水銀による置換

インジウムジチゾネートと水銀の置換不足当量法については、すでに報告があり^{1), 3)}、ここでは、それに従った。すなわち ^{114m}Inを含むインジウム溶液に酒石酸ナトリウムを加え、pHを6~8に調整する。過剰のジチゾン四塩化炭素溶液でインジウムを抽出したのち、有機層を pH 9.2 のホウ酸緩衝溶液で繰り返し洗浄し、過剰のジチゾン除去する。得られたインジウムジチゾネート四塩化炭素溶液の一定量を採取し、pH 7の水銀(II)溶液で交換反応を行なった。水銀とインジウムとは定量的に置換され、その反応比は3:2である。

銅ジチゾネートの水銀による置換

⁶⁴Cuを含む銅担体溶液を過剰のジチゾン四塩化炭素溶液で抽出し、過剰のジチゾン除去した銅ジチゾネート四塩化炭素溶液について、不足当量の水銀(II) (0.1N-H₂SO₄酸性溶液)による交換反応を行なった。図-2に結果を示す。銅ジチゾネート(267 μ g; 4.2×10^{-6} M)は、水銀(II) (4.8ml; 4.1×10^{-6} M)と1:1の反応比で交換されていることがわかる。

高純度酸化マグネシウム中のインジウム, 銅, ニッケルの定量

高純度酸化マグネシウムをインジウム, 銅, ニッケルの標準試料とともに、原子炉JRR-4で20分間照射した。照射試料の一定量(約0.5g)を精秤後、インジウム(260 μ g)、

こばやしけんじ・くどうきよし・しげまつとしを

銅 (200 μg), ニッケル (300 μg) の担体を加え、希硝酸に溶解する。酒石酸ナトリウムを加え、アンモニア水で pH を 1~2 に調整し、過剰のジチゾン四塩化炭素溶液で抽出する。

銅抽出部

有機層は、0.1N-HCl, 0.1M-KCN を含む pH 2.7 の溶液で洗浄後 pH 9.2 の緩衝溶液で過剰のジチゾンを除き、銅ジチゾネート四塩化炭素溶液を得る。

0.1N-H₂SO₄, 水銀(II) 340 μg を加え、3分間振とうし、水相の放射能を測定する。

インジウム、ニッケル抽出部

過剰のジチゾン四塩化炭素で抽出した残りの水

相に、アンモニア水を加え、pH を 8.5 とした後、過剰のジチゾン四塩化炭素溶液でインジウムとニッケルを抽出する。得られた有機層に 0.1N-H₂SO₄ を加え、インジウムとニッケルを水相にふりもどす。水相に酒石酸ナトリウムを加え、アンモニア水で pH を 8 とし、不足量のジチゾン四塩化炭素溶液でインジウムが完全に抽出されるまで、抽出をくり返す。

有機層 (インジウム抽出部) は、pH 9.2 緩衝溶液および 2% KCN, 4% Na₂S₂O₃ を含む pH 8 の緩衝溶液で洗浄したのち、水銀(II) 溶液 (170 μg , pH 8) で交換反応を行なう。

水相 (ニッケル抽出部) については、ふたたびジチゾン四塩化炭素での抽出、0.1N-H₂SO₄ での逆抽出を行なった後、ニッケルを過剰のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムで四塩化炭素層に抽出する。有機層を pH 9.2 のホウ酸緩衝溶液で洗浄後、有機層を水銀(II) 85~170 μg (pH 9.2) で交換抽出する。

標準試料についても、同様の不足量置換を行ない、得られた放射能値の比からそれぞれの元素の濃度を算出した。

表-1 に、酸化マグネシウム中のインジウム、銅、ニッケルの定量結果を示す。インジウム、銅、ニッケルそれぞれ 4ppb, 1.3ppm, 2.5ppm の値を得た。本試料中の銅について濃若らば、すでに 1.4ppm の値を得ており、今回の結果は、それとよく一致した。

文献

- 1) I. Obrusnik, A. Adamek, Talanta, 15, 433 (1968)
- 2) T. Braun, L. Ladanyi, M. Marathy, I. Osgyani, J. Radioanal. Chem, 2, 263 (1969)
- 3) I. Obrusnik, Talanta, 16, 563 (1969)

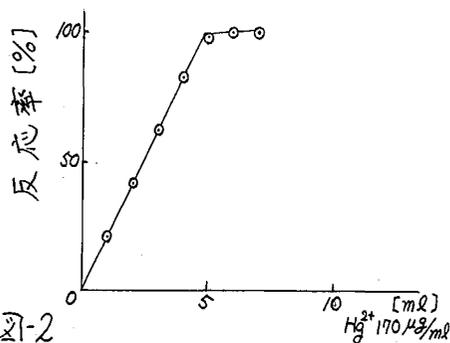


図-2

銅ジチゾネートの不足量の水銀(II)による置換

表-1 高純度酸化マグネシウム中のインジウム、銅、ニッケルの定量結果

試料	濃度 (ppm)
In	0.004
Cu-1	1.3
Cu-2	1.2
Ni-1	2.6
Ni-2	2.3

(茨城電通研) ○重松 俊男 工藤 冽 小林 健二

目的

中性子放射化分析法により、クロムを定量する場合、 β 線スペクトロメトリにより非破壊で ^{51}Cr を定量する方法が、しばしば用いられる。しかし、この方法は、 ^{51}Cr の β 線エネルギーが320 KeVと比較的低いため、マトリックスの影響を受けやすく、感度が悪くなる欠点がある。そこで、演者らは、不足当量放射化分析法によるクロムの定量法の検討を行なった。クロムの不足当量法には、TPA-DQ(塩化テトラフェニルアルソニウム)、TNOA(トリ-n-オクタールアミン)などのイオン交換系の試薬による方法がある。²²⁾それらの試薬による検討も行なったが、一般的に良く知られた試薬である、NaDDC(ジエチレンジケオカルバミン酸ナトリウム)を用いて、キレート系の不足当量法が可能なることを見いだしたので、ここでは、これについて報告する。

実験試薬

NaDDC水溶液: 約1.1gのNaDDC(市販特級品)を水に溶解し、100mlにする。試薬の濃度は、 ^{64}Cu による不足当量法で定めた。

Cr(IV)トレーサ溶液: 純度が99.99%の標準試薬重クロム酸カリウム溶液に ^{51}Cr トレーサを加え、さらに、10%硫酸第2セリウム⁶の6N硫酸酸性溶液1mlを加え、静かに加熱し酸化を行なった。その後、蒸留水で希釈し、1.0mgCr/ml溶液とした。

装置

- ・井戸型NaI(Tl)検出器-シングルチャンネル β 線計数装置
- ・2 π ガスフロー-低バックグラウンド計数装置
- ・Ge(Li)検出器-4096チャンネルPHA

不足当量法の検討

不足当量抽出の再現性: 種々の量のトレーサ溶液を採り、それぞれに、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加え、pH5.6に調整する。 $5.8 \times 10^{-5}\text{M}$ のNaDDCを加え、MIBKを5ml加え、2分抽出する。得られた、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。トレーサ溶液の0.6ml付近で当量点に達し、それ以後は、水相中にクロム担体量が増加しても、一定量のクロムが抽出されていることがわかる。なお、同一のクロム溶液での繰り返し抽出においても、再現性のある結果が得られた。

不足当量抽出のpH依存性: $5.8 \times 10^{-5}\text{M}$ のNaDDCを用いて、不足当量抽出のpH依存性について検討した。その結果を図2に示す。図より、抽出の一定pH領域として、 $5.3 \leq \text{pH} \leq 6.3$ を得た。

共存元素の効果: 前述の濃度のNaDDCを使用して、クロム抽出におよぼす共存元素の影響について検討した。クロム1mgに、2価の銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、4価

しげまつ としお くどう きよし こばやし けんじ

の白金(各100 μg)を加えて検討した。その結果, NaDDCを加えたところ, 銅, ニッケルの妨害がみられた。しかし, これら不純物は, KCNをマスキング剤として加えることにより除去できた。
不足当量 放射化分析法による炭酸カルシウム中のクロムの定量

以上の検討の結果, クロムが不足当量のNaDDC抽出により定量可能なことが見い出されたので, 光学ガラス繊維の原料として用いられている炭酸カルシウム中のクロムの定量に応用した。

照射は, JRR-3(熱中性子束, 3×10^{13} $\text{cm}^{-2}/\text{sec}$)で290時間行った。照射試料を精粹した後, クロム担体を加え, 硫酸で溶解する。蒸留水を加え, 静かに加熱して硫酸カルシウムを完全に溶解した後, 10%硫酸セリウムの6N硫酸溶液0.5mlを加え, 加熱してクロムを6価に酸化する。酢酸酢酸ナトリウム緩衝液を加えた後, 稀アンモニア水でpH5.6に調整する。5.8 $\times 10^5$ MのNaDDCを加えたのち, 5mlのMIBKを加え, 2分抽出する。有機相をpH5.6緩衝液で洗浄したのち, 放射能測定に決する。

得られた結果を表1に示す。平均値は, 0.22 ± 0.01 ppmであり, 再現性の良い結果を得ている。

考察

3価クロムは, 水相中で安定な水合物を形成し, 溶媒抽出は一般に困難な場合が多い。したがって, クロムの不足当量法を考えると, 6価クロムが対象になる。TNOA, TPAは, ジクロメイトイオン($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)とイオン交換系の反応を行なうが, 共存イオンの影響を受けやすい。NaDDCは, クロメイトイオン(CrO_4^{2-})を定量的に3価クロムに還元する。還元された3価クロムは, 水和する前に残りのNaDDCと化学量論的に反応するものと考えられる。

参考文献

- 1) N.K. Baishya, R.D. Heslop, *Anal. Chim. Acta*, 51 (1970) 69
- 2) W. Zmijewska, *J. Radioanal. Chem.* 10 (1972) 187

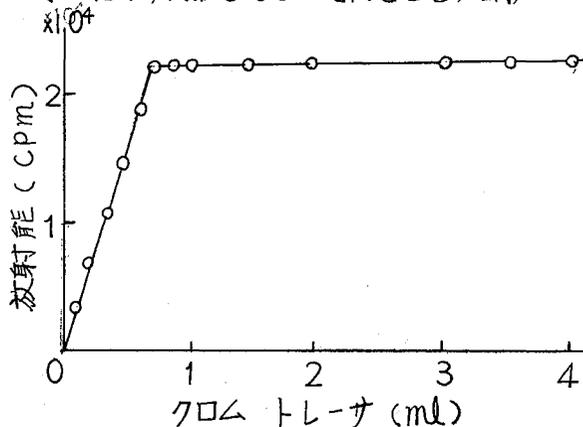


図1 再現性の検討

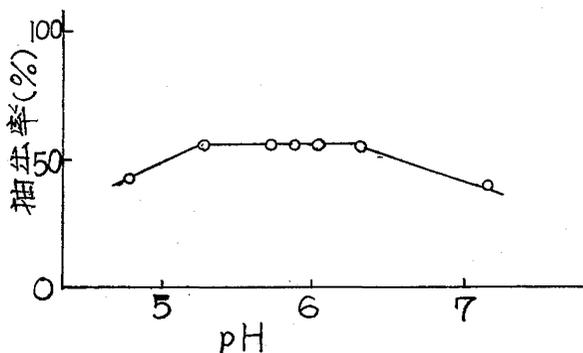


図2 抽出のpH依存性

表1 炭酸カルシウム中のクロムの定量結果

	試料重量	標準試料重量	含有量	濃度
1-1	0.266g	0.205 μg	0.059 μg	0.22 ppm
1-2	" "	" "	0.054 "	0.20 "
2-2	0.159g	" "	0.045 "	0.23 "

JMTR 照射天然ウラン中に生成した Am Cm
及び Eu の同位元素組成

(京大原研) 西 明太 藤原 一郎 今西 信嗣
森山 裕太 ◯ 虎田 真一郎 藤波 直人

1) 緒言: 既に, JMTR 照射天然ウラン中に, 中性子多段吸収によって生成した超ウラン元素のうち, Rn の各同位体生成量を測定し, これらの生成比から中性子スペクトルを推定した。¹⁾ 今回は同じ試料から Am, Cm を化学分離し, α線測定により Am 同位体, Cm 同位体の生成比を定めた。一方 ²³⁸U からの超プルトニウム元素の Build up path に従って, 中性子吸収とβ崩壊の連鎖を計算してこれら同位体の生成量を求め, 実験値と比較した。

また, 核分裂生成物のうち希土類元素フラクシオンのγ線を測定し, これらの核種の生成比を求め, これについても計算による生成比と比較して, 先に推定した中性子スペクトルが妥当であるか; 検定を行った。

2) 実験: Am Cm 希土類を含むフラクシオンについて, Dowex 50×2 を用い 20% エタノール-HCl で溶離してランタノイドとアクチノイドを分離, 次に Dowex 50×8 を用いて, α-オキシイソ酪酸で Am Cm を相互分離した。

Am フラクシオンのα線測定より ²⁴¹Am に対し ²⁴³Am 及び ²⁴²Cm と分離後 ^{242m}Am から生長した ²⁴²Cm の比を定め, ²⁴¹Am ^{242m}Am ²⁴³Am の存在比を照射終了時に逆算して求めた。

Cm フラクシオンのα線測定から ²⁴²Cm に対し ²⁴⁴Cm の存在比を求めた。

既に試料溶解原液のαスペクトルから ²³⁸U に対する ²⁴¹Am ²⁴²Cm の生成比が得られているのでこれを標準として ^{242m}Am ²⁴³Am ²⁴⁴Cm の ²³⁸U に対する生成比を得た。(図1)

一方, 化学分離した希土類フラクシオンについてγ線測定を行ない ¹⁴⁴Ce, ¹⁵²Eu, ¹⁵⁴Eu, ¹⁵⁵Eu を認め, 検出器の効率とγ線の分岐比を考慮して試料中の存在量を定めた。また ¹⁴⁴Ce については, 照射試料を単に溶解したのみの原液の一部のγ線測定を行なうことにより, U に対する生成量を決定した。従って試料 U に対して ¹⁴⁴Ce ¹⁵²Eu ¹⁵⁴Eu ¹⁵⁵Eu の生成比が定められた。(表1)

表1 希土類元素生成比

	¹⁵² Eu	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	¹⁴⁴ Ce
実験結果 (Natural U = 1)	1.6 × 10 ⁻⁶	3.5 × 10 ⁻⁶	1.6 × 10 ⁻⁶	1.0 × 10 ⁻⁴
計算結果 (Natural U = 1)	0.001 × 10 ⁻⁶	0.54 × 10 ⁻⁶	1.0 × 10 ⁻⁶	1.0 × 10 ⁻⁴
差	1.6 × 10 ⁻⁶	3.1 × 10 ⁻⁶	0.6 × 10 ⁻⁶	
Eu 天然同位体 17ppm からの生成	1.6 × 10 ⁻⁶	2.8 × 10 ⁻⁶	0.5 × 10 ⁻⁶	

にしともた, ふじわら いちろう, いまにしのぶつぐ
もりやま ひろたけ, とらた しんいちろう, ふじなみ なおと

3) 考察: Build up path に従った計算を行なうためには中性子スペクトルや温度を知っている必要がある。

しかしこれらは全く不明であるため ^{235}U の燃焼量を再現するように Φ_{th}/Φ_{epi} をパラメータとして Φ_{th} を推定して各超プラトニウム元素 & 以下に述べる稀土類元素生成の計算に用いた。Am, Cm 同位体の生成量の計算を行なった結果、実験結果と一致するのは $\Phi_{th}/\Phi_{epi} \approx 10$ $\Phi_{th} \approx 9 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ であるという昨年度の結果を再確認した。(図1)

一方、核分裂による稀土類元素の生成には、 ^{238}U の速中性子核分裂の影響が無視できないため、 ^{238}U の (n, 2n) 反応を経て生成する ^{239}Pu の量を再現するように速中性子束 Φ_f を推定した。 $\Phi_f \approx 1.6 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ という値は先の Φ_{th} Φ_{epi} とともに中性子スペクトルとして不合理ではない。

これらの中性子スペクトルをもとに ^{235}U , ^{239}Pu の核分裂断面積と核分裂収率を用いて計算を行なった。

^{144}Ce の生成については、実測値と計算値のよい一致をみた。

同じ中性子束を用いて、Eu 同位体の生成計算を行なったが、計算値はいずれも実測値より小さく、特に ^{152}Eu ^{154}Eu については著しい。計算に用いたデータ、測定の不確かさを考慮しても説明し難い。この実測値と計算値の差は試料中に含まれていた Eu の中性子捕獲反応の結果生じたものと考え、天然同位体組成の Eu が、約 17 ppm 含まれていたとすれば、この差に相当する Eu 同位体が生成して、実験値とよく一致した。(表1)

参考文献

- 1) 放射化学討論会講演予稿集(1974)

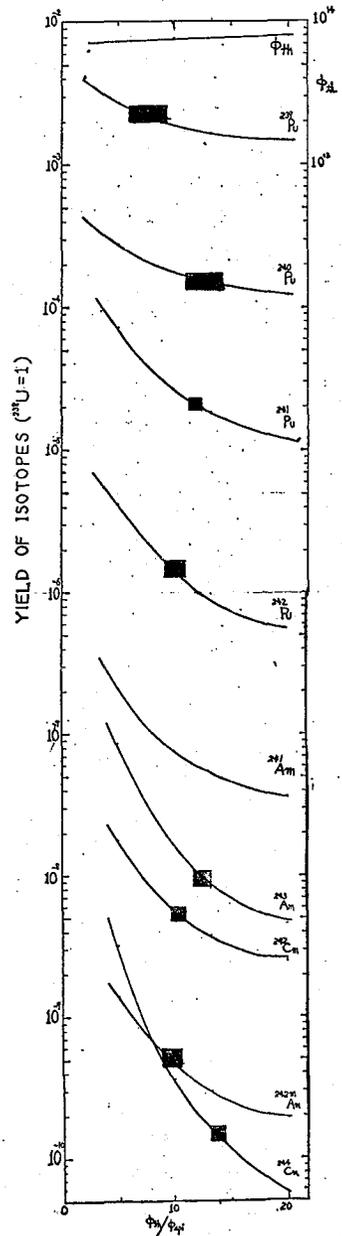


図1 超ウラン元素生成比

(原研) ○白田幸和 市川進一 梅沢弘一 岡下宏

〔緒言〕

従来、我々は、使用済核燃料からウランを定量的に分離する方法として、塩酸系イオン交換により、4M塩酸でPuとNpと共に溶離した後、0.1M塩酸でUを溶離する方法を用いてきた。この方法ではPuは樹脂中の還元雰囲気を利用してPu(III)に還元されつつ溶離されるのであるが、それでも約0.1%程度がUフラクションに混入する結果であった。Puをより効果的に溶離するにはヨウ化水素酸を用いてPu(III)として溶離するのが望ましい。そこで、ヨウ化水素酸を含む塩酸溶液におけるウランの陰イオン交換挙動を詳細に調べ、これをもとにtrans Pu, Pu, Np, Uの順に相互分離する溶離方法を検討した。

〔実験方法〕

イオン交換樹脂はBIORAD AG-MP1 (100~200 mesh)を用いた。水で膨潤させたECI型樹脂を内径4mmφのパイレックスガラスカラムに高さ8cmになるよう充填した(容積1ml)。前処理として5M硝酸5mlを流し、水洗いした後さらに濃塩酸5mlを流した。

Uトレーサーとして、 U_3O_8 粉末(〜500mg)を原研のLINACで照射し、(γ, n)反応で ^{237}U を生成せしめ、これを塩酸溶液として陰イオン交換法を用い、さらに7M硝酸溶液から20%TBP- CCl_4 溶液に抽出して精製した。Uトレーサーは6M塩酸溶液(〜2mg U/0.05ml)として保存した。放射化学的純度はGe(Li)検出器を用いたγ線スペクトロメリーにより確かめた。

この溶液0.05mlをトリカラムに4-3した後、濃塩酸3mlで洗った。次に種々濃度のヨウ化水素酸を含む塩酸溶液を3ml流した。塩酸濃度は4, 6, 8, 10Mの4段階とし、これらの各々についてヨウ化水素酸濃度は、0, 0.1, 0.5, 1Mとした。1晩放置して同じ溶液をさらに3ml流した後、4M塩酸6mlと0.1M塩酸6mlを順次流して、これら各フラクションに溶離されるウランの割合を調べた。試料はポリエチレン棒状瓶にとり、井戸型シンチレーションカウンタにより計数して測定したが、特に少ない割合のものについてはγ線スペクトロメリーでその放射能が主に ^{237}U であることを確認した。

〔結果と考察〕

表1にヨウ化水素酸を含む塩酸溶液の最初の3ml(左上欄)および1晩放置後の3ml(右下欄)に溶離されるウランの割合を示す。ヨウ化水素酸の濃度が高くなるとウランはかなりの割合で溶離され、その割合は塩酸濃度が低い程大きい。これらの場合には、3日引続いて流された4M塩酸6ml中にも、相当の割合でウランが溶出した。4M塩酸においては、U(VI)のKd値は十分大きい、U(IV)のKd値は小さいので、ここに溶出するウランは、樹脂中において I^- によりU(IV)に還元されたものと考えられる。ヨウ化水素酸を含めない場合には、4M塩酸によってもウランは無視できる程度しか溶離されない。しかし、樹脂カラムに硝酸による前処理を行わないでよくと、4-6M塩酸の場合には1晩

うすだしげがず・いちかわしんいち・うめざわひろかず・おかしにひろし

放置後に0.5-1%程度のUが溶出した。これは樹脂中の還元性物質によるものと思われる。

ヨウ化水素酸を含む塩酸溶液およびその後の4M塩酸のフラクシオンに溶離されたUをU(IV)、0.1M塩酸で溶離された部分をU(VI)として求めた、樹脂カラムにおけるU(IV)/U(VI)比を塩酸中のヨウ化水素酸の濃度として図1に示す。直線の傾斜からみると、U(IV)/U(VI)比はどの塩酸濃度でもヨウ化水素酸濃度の1.5乗に比例している。

〔分離法の検討〕

表1より、0.1Mヨウ化水素酸が存在しても、8M以上の塩酸濃度であればUはEとえ還元されてもカラムに保持され、ここではPuのみを溶離することができる。そのため、次にヨウ化水素酸で部分的に還元されたU(IV)とU(VI)に酸化した後、4M塩酸でNpを溶離し最後にUを溶離するか、あるいは先にUを硝酸で溶離した後Npを溶離すれば、NpとUが順次系統的に分離できる。

後者について、2~7M硝酸を流してみたところ、硝酸濃度が低い程Uは溶離される(95~98%)が、同時にtailingがひどくなり、定量的な分離は困難であった。

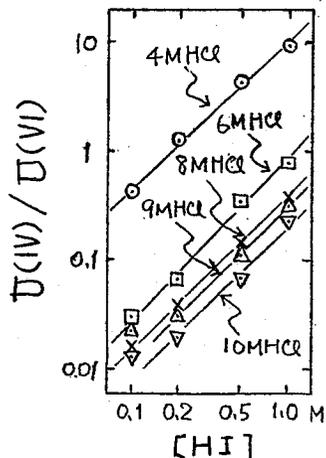
前者については、まず4M塩酸に0.1~0.5Mの硝酸を混入させてみたが、硝酸低濃の場合とまったく同程度このNp-フラクシオンもれてしまい何ら効果はなかった。そこで、0.1M硝酸を含む4~12M塩酸を流したところ、8M以上であればこの部分でのUの溶離はなかったが、この後すぐ4M塩酸を流すとやはりUは溶出された。ところが、ここで1晩放置すると、次の4M塩酸を流してもUはカラムに保持されることになった。すなわち樹脂中での硝酸によるU(IV)の酸化反応はかなりゆっくり進むと思われる。これはカラムに吸着されたヨウ化水素酸の分解生成物I₂の分解(脱色)状況を観察することで確認できた。しかし酸濃度が9M以上になると、カラム上部に気泡を生じることがあり、特に濃塩酸の場合は事実上溶離不能となる。8M塩酸の場合でもカラムを1晩放置すると、カラム全体に気泡が生じたが、あとの操作にはほとんど支障はなかった。

Zr-Nbを溶離するためのテトラフルオロウ酸のUの溶離への影響、Npの溶離等に問題がないことを確認した。さらに分取モニターとしての銅の溶離およびこの条件での実際の試料の分離を検討中である。

表1

[HCl] \ [HI]	4M	6	8	10
0M	0.018% / 0.013%	0.021% / 0.024%	0.002% / 0.002%	0.002% / 0%
0.1	0.029 / 0.43	0.05 / 0.69	0.003% / 0.0045	0 / 0
0.5	7.1 / 48.5	0.15 / 3.5	0.0025 / 0.36	0 / 0.001
1.0	24.4 / 46.8	0.26 / 7.3	0.006 / 0.94	0.002 / 0

図-1



JPDR-1 使用済燃料中の Np-237 の分析

(原研) 市川進一, 梅沢弘一, 岡下 宏

〔はじめに〕

原子炉の使用済燃料中には、核分裂生成物のほかに、ウランの中性子逐次捕獲反応によって、多くの超ウラン元素が生成する。従来我々は、プルトニウム、アメリシウム、キュリウム各核種の生成量を測定し、それらと燃焼率あるいはプルトニウム生成量との間の関係を調べてきた¹⁾。しかし、ネプツニウムについては、まだ検討していなかった。ネプツニウムを分析し、その生成量ならびに燃焼率との関係を調べることにより、超ウラン元素の生成過程をよりくわしく知ることができれば、原子炉特性の解明、あるいは核燃料管理などに有用な知見を手えうであろう。このような目的で、原研動力試験炉 JPDR-1 炉心の A-20 燃料集合体から採取された試料中に生成したネプツニウム-237 の放射化学分析法を検討し、生成量を測定した。本報では、分離定量方法について述べると共に、²³⁷Np 生成量と燃焼率あるいはプルトニウム生成量との間の関係を考察する。

〔Np 分析法の検討〕

対象とした燃料試料は、濃硝酸に、分取比モニタとして添加した既知量の銅とともに溶解されている。この試料中の Np の分離に従来われわれの用いてきたイオン交換法²⁾を適用すると、Np の分析値が著しくばらつく結果を得た。そのため、一定量の ²³⁹Np を試料に加え、同位体希釈分析を試みるとともに、²³⁹Np の β 放射能を追跡して分離過程における挙動をしらべた。

²³⁹Np の一定量を試料溶解液 (0.5 ml) に加え次のような REDOX 処理をおこなった。溶液を蒸発乾固し、硝酸を加えて再び蒸発乾固した後、0.5 ml 6M 塩酸に溶解し、0.05 M 塩酸ヒドロキシルアミンを 3 ml 加え、1 時間放置した。この溶液をほとんど乾固するまで蒸発させ、9M HCl-0.1M HNO₃ 5 ml に溶解しイオン交換カラムに加えた。樹脂はダイセイオン S A # 100, 100-200 \times μ シェ, RCl 型, カラムサイズは 8 mm 径 \times 13 cm (5 ml) のものを用いた。続いて、9M HCl-0.1M HNO₃ 15 ml, 9M HCl-0.1M HNO₃-0.01M HF 15 ml, 12M HCl 9 ml を順次流した後、4M HCl 12 ml, 一晩放置後さらに 4M HCl 12 ml 流して Pu, Np, Cu をまとめて溶離した。この 4M HCl 溶離液を蒸発乾固し、直ちに 7.5M HNO₃ 2 ml にヒかし、7.5M HNO₃ を浸した陰イオン交換カラム (4 mm ϕ \times 10.3 cm) に流した。ついで 7.5M HNO₃ を 36 ml 流したのち、濃塩酸 6 ml で樹脂を Cl 型にかえ、これから 9M HCl-0.1M HI で Pu を溶離し、つぎに 4M HCl 25 ml で Np を溶離した。さらに、ほぼ同じ過程をくりかえして、Pu を完全に除いた。なお ²³⁹Np の回収率は、 β 計数により、²³⁹Np の定量は α 計数による。

同一試料につき独立におこなった結果を比較すると、同位体希釈分析結果は良く一致するが、Np の収率は 10% 以下であり、まわめてはらついていた。 β 放射能でみると、²³⁹Np の大部分は銅、Pu および Np を陰イオン交換分離する過程で、銅と共に 7.5M 硝酸により溶離さ

いらかわしんいら・うめざわひろかず・あかしたひろし

れていた。別に、 ^{237}Np 0.2 μg に ^{239}Np を添加したものと、無担体 ^{239}Np のみのものについて試みたところどちらの場合でもすべて本来の Np 部分に分離された。

銅を含む試料の場合のみ Np の大部分が銅と共に流出したことから、銅が存在すると、7.5M硝酸溶解時に大部分の Np が (IV) 価ではなくなってしまうものと思われる。これを防ぐには、適当な還元剤の存在下で硝酸に溶解すれば良いと考えて、還元剤の有無、銅の有無のそれぞれの場合について ^{239}Np を加えた ^{237}Np 0.2 μg を用いてテストした。結果を表1に示す。この結果から、銅の存在が Np の酸化状態を IV 価にしろえる妨害となることが明らかである。しかし、この効果は、ヒドロキシルアミンの添加で防止することができる。

	RUN	1	2	3	4
条件	銅 1.6mg	有	無	有	無
	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.15 mM	有	有	無	無
溶剤液		溶出率%			
	7.5M HNO_3 6ml	<0.5	≈80	<0.5	<0.5
	7.5M HNO_3 30ml	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	Conc HCl 6ml	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	4M HCl 25ml	>99	≈20	>99	>99

表-1

この点を改善した操作によって、燃料試料から分離定量した ^{237}Np の値は、 ^{237}Np を用いた同位体希釈分析の値と良く一致した。(表-2)

試料名	種別	結果 Np dps
Run-1	IDM	2.323
Run-2	IDM	2.365
Run-3		2.407
Run-4		2.432
Run-5	IDM	3.404
Run-6	IDM	3.422
Run-7		3.291
Run-8		3.366

表-2

〔JPD R-1 燃料中の ^{237}Np 生成量〕

燃料集合体 A-20 の中心の燃料棒から採取した10ヶの試料について ^{237}Np 生成量を測定した。全ウラン原子数に対する ^{237}Np 原子数の比を、燃焼率ならびに Pu/U に対して両対数グラフにプロットした。(図1,2)

燃焼率(核分裂数/初期ウラン原子数%)は、本質的には、 ^{235}U の核分裂がどの程度あつたかである。すなわち、熱中性子束には比例する。一方、 Np は、初期には含有されず、大部分 ^{236}U (n, f) ^{237}U 及び ^{238}U ($n, 2n$) ^{239}U とそれに続く崩壊の結果生成する。同燃焼率であっても、炉心上部にあたる場所から採取された試料と、下半部から採取された試料との間では、 Np/U 比に系統的な差がみられる。一方 Pu/U 比と Np/U 比のプロットでは、一本の線となる。このことは、 Np の生成反応の特性が Pu のそれに似ていることを意味している。

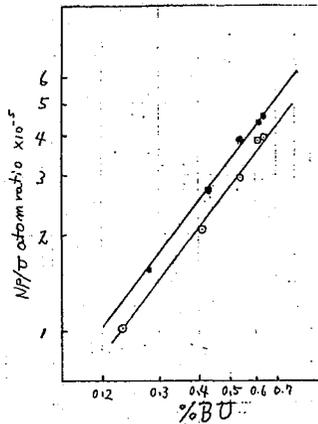


図-1

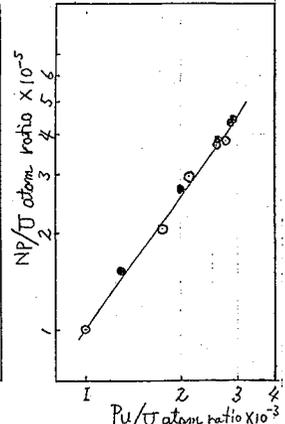


図-2

〔文献〕

- 1) 梅沢他, 中8回放射化学討論会要旨集, P.64 (1974年仙台).
- 2) Natsume, H., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 9, 737 (1972).

Zn(II) - ZnCyDTA水溶液系における同位体交換反応の
速度論的研究
(東京教育大・理) 池田 長生 ○島崎 善広

目的: CyDTA (トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸) は多くの金属とEDTAよりも安定な錯体を形成する。金属イオンとそのEDTA錯体間の同位体交換反応が数多く報告されているのに対してCyDTA錯体の同位体交換反応はまだ研究例が少ない。本研究では ^{65}Zn をトレーサーとして、Zn(II) - ZnCyDTAの同位体交換反応を酸性およびアルカリ性の両領域について研究し、その反応機構について検討した。

実験: ^{65}Zn を用いてZn(II)側を標識し、酸性、アルカリ性領域共にほぼ同一の操作に従った。以下、操作の概略を記す。

(酸性側) 濃度既知のZn(II) - ZnCyDTA混合溶液(塩化カリウムでイオン強度1.0とし、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液でpHを調整したもの)を20℃に保ち、これに $^{65}\text{Zn(II)}$ のトレーサー溶液を加えた瞬間から一定時間毎に一定量を採取し、反応停止液に加える。反応停止液はホウ酸-ホウ砂緩衝溶液(pH~8)とオキシシ-アルコール溶液の一定量がなる。ここで亜鉛イオンはオキシシ塩として沈殿し、濾液にはZnCyDTAだけが残る。濾液の一定量を取り、錯体側に移った ^{65}Zn の放射能を測定した。測定は井戸型シンチレーションカウンターを用い、全放射能を測定した。

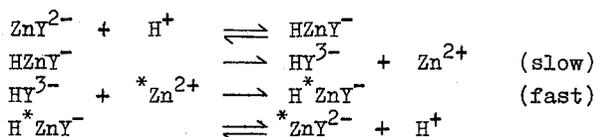
(アルカリ性側) 酸性側と同様に濃度既知のZn(II) - ZnCyDTA混合溶液(塩化ナトリウムでイオン強度1.0とし、水酸化ナトリウムでpHを調整し、緩衝剤としてグリシン0.01Mを加えたもの)を25℃に保ち、これに $^{65}\text{Zn(II)}$ の水酸化ナトリウム溶液を加え、交換反応を開始した。反応停止液はホウ酸溶液(0.1~0.2M)とオキシシ-アルコール溶液の一定量がなる。空気中の二酸化炭素による反応溶液のpH変化をふせぐため、試料採取時以外は反応フラスコを封ロウした。また、実験中数回にわたりpHを測定し、変化のないことを確かめた。
結果: この交換反応系はMcKayの式に従う。

$$\log(1-F) = -\frac{a+b}{2.303ab} R t$$

ここでFは交換率、Rは交換速度(mol/l.min)、tは時間(min)、a、bは交換化学種の濃度である。交換反応は弱酸性領域pH5~6で水素イオン濃度に1次[Fig.1]、錯体濃度に1次であり、亜鉛イオン濃度に無関係であった。実験速度式は $R = k[\text{ZnCyDTA}][\text{H}^+]$ で表わせる。この結果は筆者が以前報告した、Co(II) - CoCyDTAの同位体交換反応(pH3.5~5.5)の結果と同じであった。交換反応が亜鉛イオン濃度に無関係であることについて、MARGERUM⁽¹⁾はCyDTAに二つの金属が結合した活性複合体は、CyDTAのシクロヘキサン環と正反対向きになったイミノ基のアセテートグループによる立体障害のため、あり得ないと報告した。その後、GLENTWORTH⁽²⁾はCe(III) - CeCyDTAの同位体交換反応において、金属イオンによる直接攻撃が中性付近で存在することを報告した。しかし、本研究ではその事実は認められなかった。ここで、MARGERUM⁽¹⁾による錯体の解離が律速段階であるという報告に基づけば、実験速度式から水素イオン1分子が関与する錯体の解離機構が考えられ、

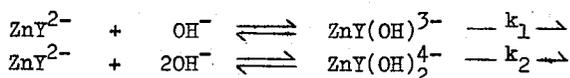
いけだながお、しまぎよしひろ

Zn₂CyDTAの酸解離定数から実験したpH領域において錯体のほとんどがZnY²⁻(YはCyDTA)の形で存在するので、次の反応機構が考えられる。

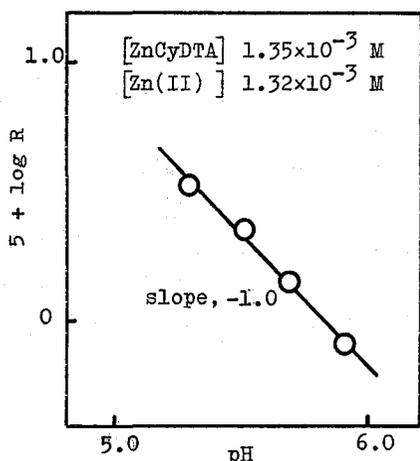


なお、速度定数は20℃、 $\mu=1.0$ 、酢酸イオン濃度0.07Mにおいて 4.5×10^3 (1/mol.min)で、解離の活性化エネルギーは10(Kcal/mol)であった。

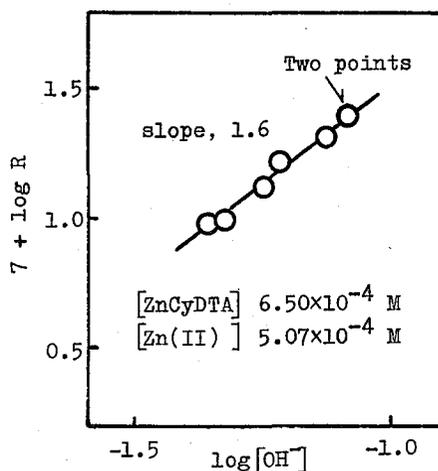
次に、アルカリ性側(pH 12~13)で交換速度は水酸イオン濃度に1.6次[Fig.2]、錯体濃度に1次、亜鉛イオン濃度に無関係であり、実測速度式は $R = k [\text{ZnCyDTA}][\text{OH}^-]^{1.6}$ であった。水酸イオン濃度の反応次数から、二つの交換反応プロセスが平行して存在することが予想される。



水酸イオンの配位した錯体の解離を律速段階とすれば、交換反応速度はそれぞれの平衡定数を含んだ速度定数を k_1, k_2 とすることにより、 $R = k_1 [\text{ZnY}^{2-}][\text{OH}^-] + k_2 [\text{ZnY}^{2-}][\text{OH}^-]^2$ で表わすことができる。 k_1, k_2 の値は、25℃、 $\mu=1.0$ 、グリシン0.01Mにおいて、 $k_1=0.0155$ (1/mol.min)、 $k_2=0.373$ (1/mol².min)であった。交換速度の実測値と得られた k_1, k_2 による計算値とはよく一致した。イオン強度の増加は酸性側では交換速度を減少させ、反対にアルカリ性側では増加させることがわかった。これは、活性複合体を形成する両化学種の電荷が酸性側では異符号、アルカリ性側では同符号であり、塩効果による影響と考えられる。また、緩衝剤として加えてある酢酸イオンおよびグリシンの濃度の増加は共に交換速度の増加に寄与し、斎藤⁽³⁾の報告に基づく錯体に結合した配位水の影響がこの場合も予想される。



(Fig.1)



(Fig.2)

- (1) D. W. MARGERUM and T. J. BYDALEK, Inorg. Chem. 2, 683 (1963)
- (2) P. GLENTWORTH et al. J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 967 (1968)
- (3) K. SAITO and M. TSUCHIMOTO, J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 71 (1961)

緒言

陽子または重イオンの衝撃によってターゲット原子の内殻電子が放出されると、内殻に出来た空席へ外殻の電子が遷移するに伴ってターゲット原子の特性X線が発生する。この特性X線発生断面積が大きいため、X線のスペクトルを解析することによって試料中の微量元素の分析が可能であり、我々は以下の結果を得た¹⁾。本法は特性X線を測定する他方法に較べて剝動放射線によるバックグラウンドが小さく、数mgの試料があれば分析可能で、かつ一回の測定で同時分析が可能で試料をうすい膜にマウントするだけで、他方法で必要とされるような試料の前処理が殆んど必要なく不純物の混入および分析元素の損失の心配がない。今回はマトリックスの微量成分元素の分析を検討した。

実験

加速器としては東北大学の5MVのVan de Graaffを用い、照射粒子としては3.55 MeVの陽子を用いた。ビームの大きさは直径3mmにコリナートして照射した。試料を支えるチャンネルは真空鍍製でバックグラウンドX線をおさえる為に5mmのAcrylate内張りをしたものを用いた。検出器としては1milのBeの窓の直径4mmのORTEC製Si(Li)半導体検出器を用いた(FWHM 205 eV at 6.4 KeV)。なお測定に際しては適宜AlとNiを吸収体として用いた。

マトリックス中の微量成分元素の分析として生化学実験で純度が問題とされた赤血塩(和光純薬工業製一級)を選びその中に不純物として含れる微量成分元素、特に母体元素Feと原子番号の近いCuの検出に重点をおいた。ターゲットは試料の赤血塩を再溜水にとかし、10 μ mのMylar foil上にマウントして作った。測定方法としてはAlの吸収体を用いてFeのKX線をおさえ、かつNi箔を吸収体としてCuより重い元素のX線を切りおとしてCuの検出をおこなった。

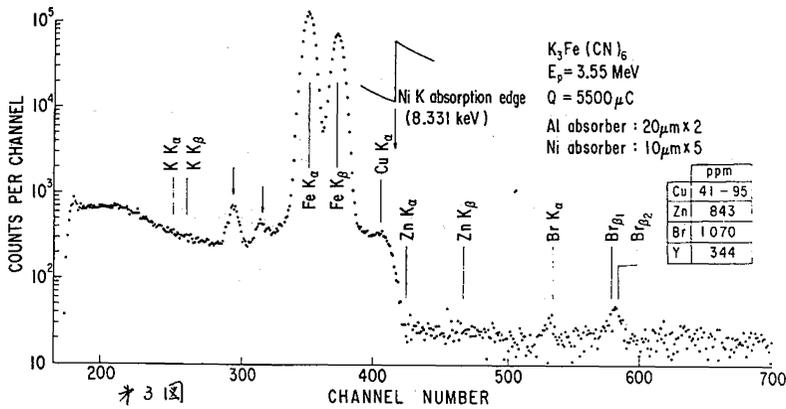
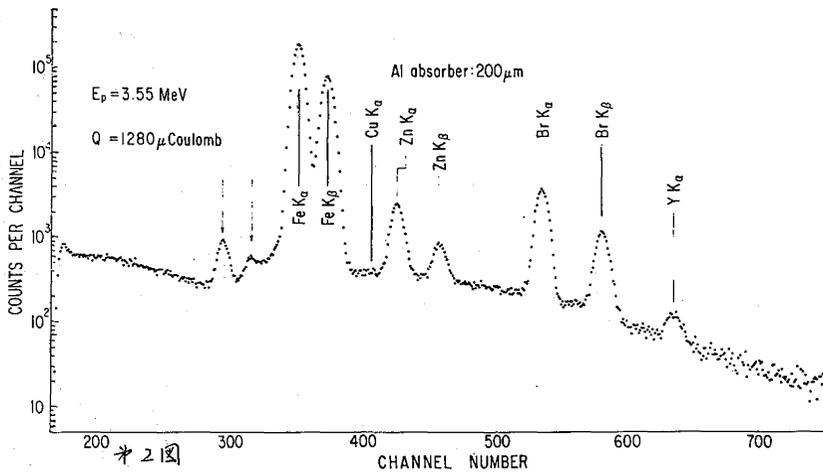
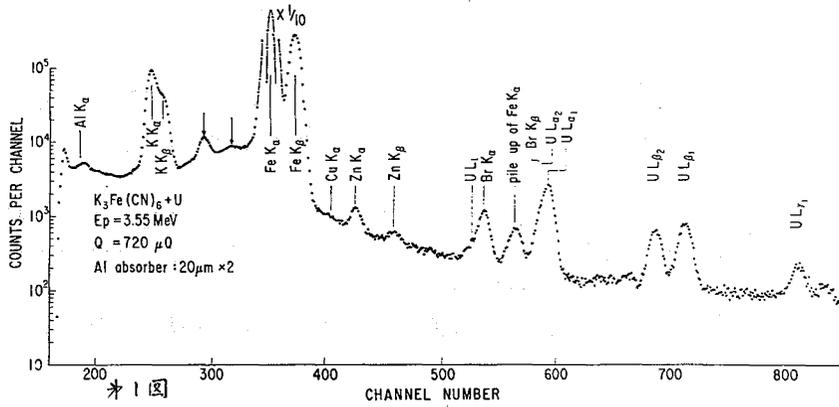
結果

最初、アルミ吸収体をつかってK、FeのKX線をおさえて重い元素を検出することを試みた[第1図はAl箔(20 μ m)2枚、第2図は10枚のときスペクトルである]。次に第3図はNi箔を吸収体にして、Niの吸収体で重い元素のX線を切りおとした場合のスペクトルで、このようにしてCu、Zr、Yの不純元素が定量できた。Niの吸収端は図に示したように8.331 KeVのとこにある、このすると、重元素のX線は、遂に、おさえられて、Cu X線 peak がはきり現れる。CuのK α とNiのK X線吸収端のエネルギー差は200 eVで、われわれの測定のEnergy Resolutionは~205 eVであること、またContinuous BackgroundからNi吸収体を用いることが妥当であることがわかる。

Reference:

- 1) K. ISHII, S. MORITA, H. TAWARA, T. C. CHU, H. KAJI & T. SHIOKAWA. *Nuclear Instruments and Methods* 126 (1975) 75-80

しゆてつよし・がじはるみ・しおかわたがうじゅ・しんけさう・もりたまむ・
たわらむらゆき



2N06

荷電粒子励起X線測定による微量分析(6)

生体標本中の微量成分元素の分析

東北大理 塩川孝信, 朱鉄吉, 銀沼東海, 石井慶造, 森田右,
九大工 俵博之, 東北大抗酸菌研 松沢大樹

緒言

加速器として Van de Graaff を用いて、主として陽子 ^3He を用いた荷電粒子励起X線測定による微量分析を感度およびターゲットの調製等を主として検討してきた。

本報告はCPXEの特長である分析試料としてのターゲットとしては微量で分析できる実をとらえて、家兔、ぬずみの肝臓、腎臓の元素分析、また腫瘍の特定元素の吸収性を検討するため以下の実験をおこなった。

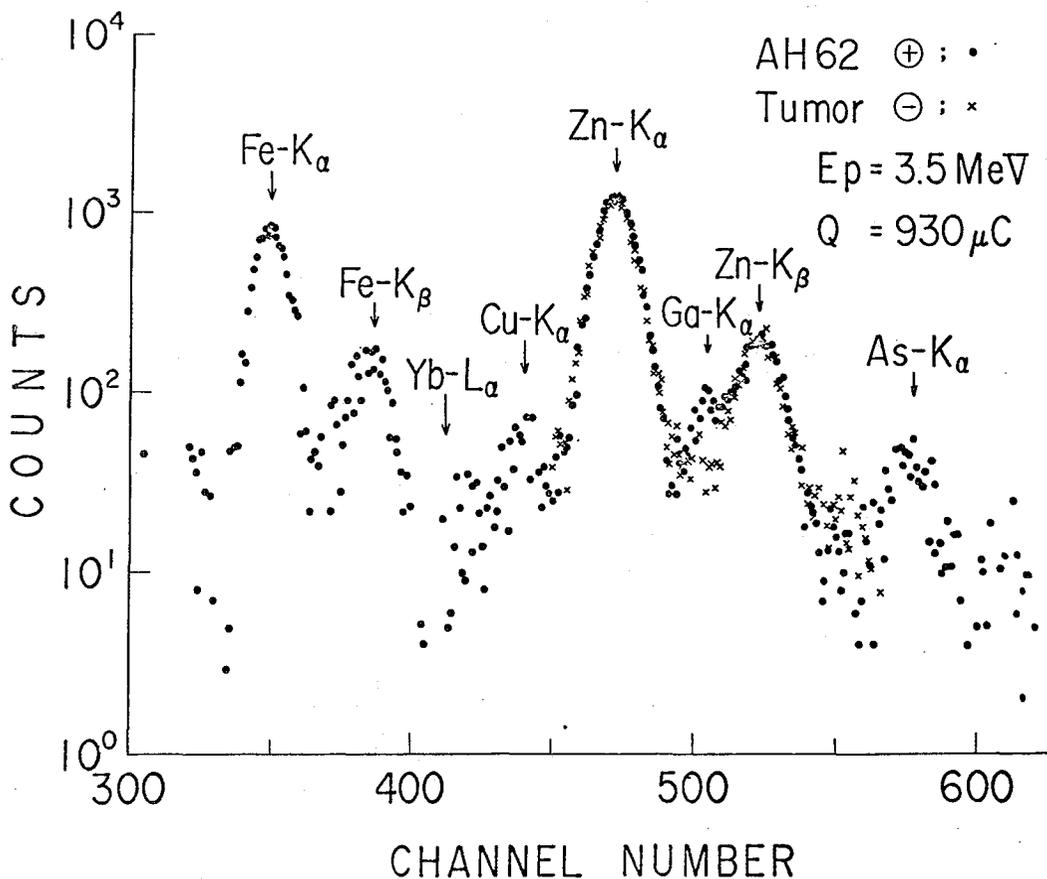


Fig.1. X-ray spectrum of tumor of mouse AH62.

しおがわたすのぶ, しゆてつよし, がいはるみ, いしはけはぞう, もりたすすま,
たわらみろゆき, まっざわたしじゆ,

実験

加速器としては東北大学の5 MVのVan de Graaffを用い、加速粒子として3.5 MeVの陽子を用いた。発生する特注X線をSi(Li)半導体検出器(FWHM 20 eV at 6.4 KeV)で測定した。

家兔(重さ3.5 Kg)の臓器の分析の際は、殺す48時間前に2 mgのGa, 30分前に2 mgのYbを注射した。抽出した臓器は冷凍して薄片に切り、10 μmのマイラーバックキング紙に張りつけてターゲットとし、ビームが当たったところの元素分析をおこなった。

ぬずみの場合には試料をよくすりつぶし、1ターゲット当り1.92 μgのウランを加えて4 μmのマイラーバックキング紙にマウントしてターゲットとし補正法によって定量した。

結果

得られた結果の1例としてFig. 1.にぬずみの腫瘍のスペクトルを示した。また家兔の腫瘍, 肝臓, 腎臓の分析結果をTable 1に示した。ぬずみの場合の結果をTable 2に示した。Table 2の中の+記号はGa, Ybを注射した試料である。-記号はGa, Ybを注射しない試料である。Table 2からわかる様にGaは肝臓, 腫瘍に集まることかわかる。

Table 1. Trace element content of organs of rabbit.

	Tumor (μg/cm ²)	Liver (μg/cm ²)	Kidney (μg/cm ²)
P	17.6	21.8	23.44
S	10.0	39.1	16.48
K	19.0	31.2	15.53
Fe	0.65	1.3	1.0
Cu	0.23	0.27	0.19
Zn	0.63	2.0	0.97
Ga	0.26	0.14	0.37
Yb	0.03	~0	0.07

Table 2. Trace element content of liver and tumor of mouse.

Sample	Net Weight of Sample (g)	Fe (μg/g)	Cu (μg/g)	Zn (μg/g)	Se (μg/g)	Br (μg/g)	Ga (μg/g)	Yb (μg/g)	Y (μg/g)	Zr (μg/g)	As (μg/g)
AH62 Liver +	2.4	17.41	0.99	19.69		11.99	0.25		2.25		
AH62 Liver -	3.0	17.34	0.97	14.22		7.88			2.38	1.93	
AH62F Liver +	2.40	15.50	1.29	15.72	0.32	9.73	0.87	0.39	3.04	1.72	
AH62F Liver -	1.64	51.55	2.78	26.41		13.15			2.71	1.53	
AH62 Tumor +	1.68	3.49	0.52	13.75		5.87	0.32		2.31		1.53
AH62 Tumor -	2.76	12.76	0.32	5.12		4.91			1.53	1.12	
AH62F Tumor +	1.72	14.76	1.88	15.64		23.58	0.51	1.55	6.07	1.09	
AH62F Tumor -	1.49	23.76	0.88	25.12		9.32			3.08		3.47

- 1) K. Ishii, S. Morita, H. Tawara, T.C. Chu, H. Kaji and T. Shiokawa, Nucl. Instr. Methods 126, 75 (1975)

(青山学院大理工)[○]木村 幹 小林伸二 平尾良光

1. 序論 水溶液中の微量元素の水酸化鉄による共沈は、放射化学分離、放射化分析の予備濃縮などの手段としてきわめて普通に用いられてきている。温泉水中の微量の第IVB族元素およびトリウムの定量を目的として、その前段階の濃縮のために水酸化鉄による共沈法をとったところ、試料によっては生成した鉄沈殿の沈降速度がきわめて遅く、かつ遠心分離によって集めた沈殿について上記の目的とする元素の捕集率が悪いことが認められた。

この研究では、まず水酸化鉄によるハフニウムおよびトリウムの共沈率を再検討し、ついでその結果を基礎として温泉水中で共沈率が低下する原因をつきとめ、常に高い共沈率を得るための条件を定めた。

2. 実験 共沈率(%)の測定は、放射性同位体 ^{181}Hf 、 ^{234}Th をそれぞれ用い、トレーサー法によった。 ^{181}Hf は酸化ハフニウムを立教大学原子力研究所TRIGA II型炉で照射して得た。 ^{234}Th は硝酸ウランルより分離、精製して用いた。

標準操作は、塩化鉄(III)を含む7mlの水(イオン交換水、温泉水、または特定濃度のイオンを含む水)にトレーサー溶液を加え、アンモニア水または塩酸でpHを調節し全容を10mlにする。これを一定時間、25°Cでかきまぜたのち、4000rpmで5分間遠心分離を行ない上澄み液を傾しゃ分離し、沈殿を10mlの水で洗浄、再び遠心分離する。上澄み液は先の上澄み液に合する。 ^{181}Hf の場合は、沈殿を塩酸に溶解して3mlとし、上澄み液は3ml分取するかあるいは蒸発濃縮して3mlとしてNaI(Tl)けい光体つきβ線計数装置によりそれぞれの計数率を測定し、共沈率を求める。 ^{234}Th の場合は、沈殿、上澄み液ともそれぞれ塩酸酸性溶液とし、イソプロピルエーテルで鉄を抽出除去してのち、小時計皿上に蒸発乾固して、GM管つきβ線計数装置で計数率を測定し、共沈率を求める。

3. 結果 a. イオン交換水に鉄、およびハフニウムまたはトリウムを加えpHを調節した場合の共沈率は、pH 5.5以上、担体の鉄の濃度13 mg/l以上でハフニウム、トリウムとも速やかに95%以上の値となる。このうち担体の鉄イオン濃度の影響を表1に示す。

b. イオン交換水中で95%以上の共沈率を得るための条件が定まったので、温泉水にこれを応用する実験を行なった。温泉水とし

表1 鉄イオン濃度の影響(a)

条件: イオン交換水, pH 7.0, 25°, 30分		
Fe(III)濃度 ($\times 10^{-3}\text{g/l}$)	Hfの共沈率 ($7.0 \times 10^{-4}\text{g/l}$)	Thの共沈率 ($1.2 \times 10^{-12}\text{g/l}$)
1.28	80.7	19.0
2.56	87.9	56.1
6.40	93.0	89.8
12.8	97.8	94.2
25.6	97.1	95.8
64.0	97.7	97.4

きむらかん・こばやししんじ・ひらおよしみつ

ては、那須温泉大丸の湯および湯元鹿の湯を選んだ。両者とも総塩分濃度の高い温泉である。表2に鉄イオン濃度の影響を調べた結果の一部を示す。

表2からわかるように、イオン交換水中で95%以上の共沈率が得られる最低の鉄イオン濃度13mg/lでは低い共沈率しか得られない。またくり返し実験の結果、13mg/lで共沈率にかなりのばらつきが認められた。このようなばらつきはイオン交換水の場合には認められなかったもので、沈殿生成の条件のわずかの差異が共沈率に微妙に影響することを示す。

c. そこで共存イオンの影響を調べた。大丸の湯、鹿の湯とも、酸性みょうばん泉である。鹿の湯に含まれている硫酸アルミニウム等濃度(2.64mM/l)の硫酸アルミニウム溶液について共沈率を調べたところ、1.28×10⁻³g/lの鉄(III)イオン濃度で、ハフニウム97%、トリウム98%の共沈率を得た。硫酸アルミニウム共存下ではアルミニウムの水酸化物の生成により、むしろ共沈率は高くなることはあっても低下することはない。

同様にして共存イオンの影響を順次調べ、メタケイ酸イオンの存在で影響のあることが明らかとなった。表3に鹿の湯と等濃度(SiO₃²⁻=3.72mM/l)の場合についての結果を示す。

表4にはハフニウムの場合にメタケイ酸塩濃度を変えて共沈率の変化を調べた結果を示す。

これらの実験結果より、温泉水についてハフニウム、トリウムの共沈率を低下させる主要な原因はメタケイ酸塩の存在と推定した。またこのことに対する対策として、鉄(III)イオン担体の濃度をメタケイ酸イオン濃度の1/3(モル比)以上にすることにより実際上共沈率の低下を防ぎ得る。

第IVB族の他の元素については特に検討は行っていないが、ジルコニウムについて温泉水直接の実験で、同様の共沈率の低下、鉄の増量による共沈率の回復が認められ、上記の結論があてはまることがわかった。

表2 鉄イオン濃度の影響 (b)

条件: 温泉水, pH 7.0, 25°, 30分ぶりませ

Fe(III)濃度 (×10 ⁻³ g/l)	鹿の湯 + Hf Hfの共沈率	大丸の湯 + Th Thの共沈率
1.28	5.3	23.9
5.12	14.6	43.0
6.40	37.4	78.4
12.8	60.8	80.1
64.0	91.8	98.2
102.4	92.1	97.1

表3 メタケイ酸塩存在下での共沈率

条件: SiO₃²⁻=0.198g/l, 鉄濃度変化
pH 7.0, 25°, 30分ぶりませ

Fe(III)濃度 (×10 ⁻³ g/l)	Hfの共沈率 %	Thの共沈率 %
1.28	—	16.5
6.4	0.30	—
12.8	0.30	17.1
25.6	0.90	68.6
38.4	—	92.7
48.0	88.0	—
51.2	95.3	—

表4 メタケイ酸塩存在下
でのHfの共沈率

Fe(III)=12.8×10⁻³g/l

SiO ₃ ²⁻ 濃度(g/l)	共沈率
0.0198	96.2
0.0396	97.4
0.0594	92.2
0.0792	83.1
0.1188	41.9
0.1584	6.6
0.198	0.80

(名大・工)○堀内一郎・石井大道

1 緒言

短寿命娘核種の半減期測定のため、イオン交換樹脂に親核種を吸着させておき、親核種の分布係数が大で娘核種の分布係数が ∞ となるような液性で娘核種を高速溶離する方法は、E. C. Campbell らによつて報告されている⁽¹⁾。そこでは、流速を一定にしておき、溶出液量を冷却時間に相当するものとして解析しよい結果を得ている。筆者らは、放射能測定位置を固定し、流速をかえて娘核種を連続溶離させた時得られる計数値の対数が、流速の逆数に比例し、その傾きより半減期を求められることをみいだした。本法では、特別な装置を用いる必要がなく、実験操作は通常のカラムクロマトグラフィーと同様である。カラムの出口に直結した検出用セルは、GM管の検出効率を高めるため、テフロン細管(内径 0.3 mm 外径 0.6 mm)をうずまき状に巻いたものを用い、可能なかぎりGM管の窓に近づけた。分析核種としては、 ^{238}U からイオン交換法によつて分離した ^{234}Th (24.1 d , β^- , 0.19 MeV)を用い、その娘核種 ^{234}Pa (1.18 m , β^- , 2.31 MeV)の半減期を求め、文献値とよく一致した。通常の冷却時間によつて半減期を求める方法に比して、低計数値の統計誤差が著しく低められること、親核種からの分離から測定までが迅速になされること、実験操作が簡便であることなどがその長所である。

2 放射能測定における検出用セル容積の影響

本法では、冷却時間に流速の逆数が比例するからその比例定数 λ とセル容積 V_c との関係について考察する。今、溶離過程における定常状態を考えると、親核種吸着帯における娘核種の放射能濃度は $e^{-\lambda t}$ で減衰する。 v は流速、 λ は壊変定数である。セル内で測定される単位時間あたりの計数値 C_v は図1の斜線部の面積であり、これを V_c で割つたものを $e^{-\lambda t}$ とおくことができる。よつて、吸着帯からセル入口までの相当する容積を V_0 とすれば、次式がなりたつ。

$$\frac{C_v}{V_c} = \frac{C_0 v}{\lambda V_c} e^{-\frac{\lambda V_0}{v}} (1 - e^{-\frac{\lambda V_c}{v}}) = C_0 e^{-\frac{\lambda V_0}{v}}$$

上式より明らかのように、セル内での濃度勾配の大きさは、誤差の原因となるから、 V_0/v を小さくすることが必要である。高流速においては、この影響を無視しうる。

3 V_0/v に関する補正

流速をかえて行なう一連の溶離実験中に親核種吸着帯の移動が無視できない程度にかこり、 V_0 が変化し、計数値に正の誤差を与えるが、この補正は、次のようにして行なつた。

ほりうちいろう・いしいだいてう

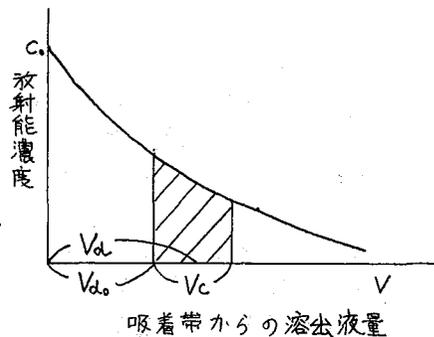
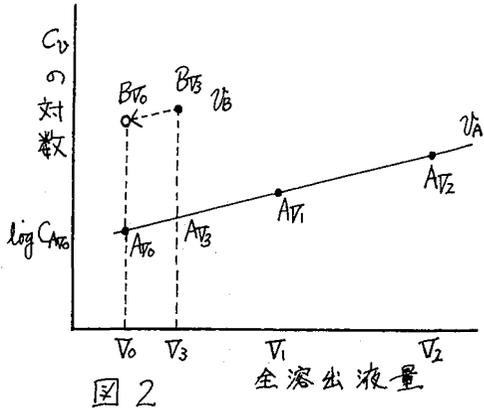


図1

流速 \$v\$ における測定を適当な間隔をおいて数回行ない相当する全溶出液量に対し、図2のようにプロットする。この点をそれぞれ、\$A_{V_0}, A_{V_1}, \dots\$ であらわす。全溶出液量 \$V_1\$ の時に行なった、流速 \$v\$ における測定値 \$B_{V_1}\$ を全溶出液量が \$V_0\$ の時に得られるであろう値 \$K\$ 補正しようとする場合、グラフより \$A_{V_3}\$ を読みとり、\$B_{V_1}\$ から \$A_{V_0}, A_{V_3}\$ と同じ傾きで平行移動させれば、補正值 \$B_{V_0}\$ が得られる。よて、



$$\log C_{B_{V_0}} = \log C_{B_{V_1}} + \frac{V_1}{V_0} \log \frac{C_{A_{V_0}}}{C_{A_{V_3}}}$$

となる。本実験では、カラム体積の100倍溶出液が流れた時に、約9%測定値が増加したから、上記の補正によりばらつきは約1%に減少できた。

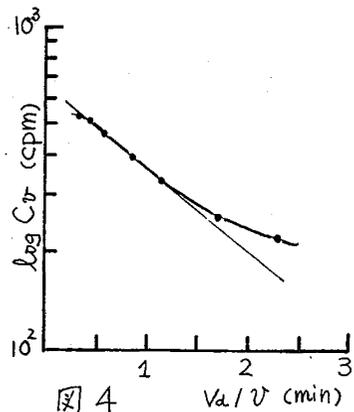
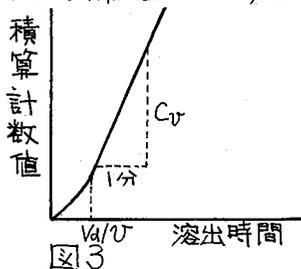
4 実験

陽イオン交換樹脂 (Dowex 50W X-8 200~400 mesh) を0.5mm内径のテフロン管に2~3cm つめ、親核種²³⁴Th (~10⁵ dpm) を0.5N塩酸酸性で吸着させた。1N塩酸中Th, Paの分布係数はそれぞれ、>10³, ≈0なので、この液性で娘核種を連続溶離し、検出用セルに導びき放射能測定を行なった。時間を横軸にと、グラフに、その積算計数値をプロットし、その傾きから流速における単位時間あたりの計数値 \$C_v\$ を求めた。溶離液圧送用のマイクロフューザーにより、流速を4~32 μl/min の範囲で変え、以上の実験を繰り返した。

5 結果

流速にかかり得られたグラフは図3のようになり \$C_v\$ は図中に示す通りである。図4は \$V_0\$ に対して \$\log C_v\$ をプロットしたもので、高流速側でより直線性を示した。最高流速のやや低い値は、生成した娘核種の樹脂から液相への平衡移動が低流速の時と比べ、速やかに進まなくなつたためと考えられる。表1にセル容積が異なる時の測定結果を示したが、相対誤差3%で文献値(1.18m)とよ一致をみた。

Exp No.	\$V_0\$	\$V_c\$	\$T_{1/2}\$
1	2.4	9.9	1.12
2	1.3	5.9	1.14
3	9.0	3.2	1.20



ref.

(1) E. C. Campbell, F. Nelson, J. Inorg. Nucl. Chem., 3 (1956) 233

オキシソ-5-スルホン酸-陰イオン交換樹脂を用いた不足当量法による亜鉛・カドミウムの定量。

(群馬大・工) 赤岩英夫・川本博・中田典子。

演者が、1974年分会年会で報告したオキシソ-5-スルホン酸を陰イオン交換体に吸着させたキレート樹脂(仮称: Chelating agent loaded-resin)の特徴は、スルホン基が陰イオン交換されているため、キレート形成による金属イオンの吸着が可能なことであった。このためキレート樹脂による吸着挙動はオキシソ抽出と同様の傾向を示し、各種微量金属元素の選択的予備濃縮ができ、たとえば、天然水中の上記元素を放射能分析する際の前処理に有効である。また合成キレート樹脂に比較して、調整がきわめて簡単であるとともに、キレート形成基による交換容量を任意に調節できる。この特徴は金属元素の不足当量イオン交換法に適用でき、新しい分析法の開発を可能にする。そこで今回は亜鉛およびカドミウムを対象に検討した。

不足当量イオン交換法の原理: 標準試料中の目的金属元素の担体量およびトレーサーの放射能をそれぞれMおよびAとし、分析試料中の目的元素の量およびトレーサーの放射能をそれぞれmおよびaとする。同一条件で不足当量イオン交換させたのちのキレート樹脂の放射能として、標準試料および分析試料について、それぞれArおよびarが得られたとすれば、

$$m = M / (1 - Ar/ar)$$

が成立する。のちに述べる条件で検討した亜鉛についての実験結果は下記のとおりであった。

担体量・M (μg)	500	500	500	500
分析量(添加量: μg)	50	100	200	300
定量値 (μg)	46	89	164	269

キレート樹脂の調整: ダイセイオン SA#100 (Q形, 100~200メッシュ) 1g をオキシソ-5-スルホン酸を含む外部溶液50ml (pH≒7.5) に3時間攪拌浸せしめたのち濾過した。濾液の吸光度を測定して樹脂へのオキシソ-5-スルホン酸の吸着状況を検討した結果、0.02 mol/l以下のキレート剤は完全に吸着されることがわかった。そこで、以下の実験では0.002 mol/lのオキシソ-5-スルホン酸溶液を用いてキレート樹脂を調整したのち、乾燥した。

吸着pH: さきに報告した金属元素の最適pHは、水銀(II)-pH > 2.5, 銅(II)-pH > 3.0, 亜鉛(II)-pH > 3.2, カドミウム-pH > 4.5であったことから、亜鉛の不足当量イオン交換pHは4.7とし、pH調整には酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を使用した。

(Fig. 1)

不足当量イオン交換: pH 4.7の外部溶液100mlにキレート樹脂100mgを加えた。外部溶液には亜鉛の担体およびトレーサーとして⁶⁵Znが加えてある。この混合溶液をマグネチックスターラーを用いて、所定時間攪拌して、目的元素を不足当量イオン交換させたのち、

あかいわみでお・かわちとひろし・なかたのりこ

樹脂相中の放射能をウェル型シンチレーションカウンター〔NaI(Tl) 3"×3"〕で測定した。これらの条件でオキシソーブスルホン酸の樹脂相からの離脱は起らなかった。不足当量イオン交換達成時間を検討した結果、亜鉛は2時間以上の攪拌で十分だったが、カドミウムは6時間以上を必要とした。後者の場合はpH条件が不適当なためと考えられる。

亜鉛の不足当量イオン交換：上記の条件で亜鉛の不足当量交換は、亜鉛500μg以上で起こることがわかった。

亜鉛の担体量(μg)	計数値(count/5min.)
100	8530 ± 80
200	8420 ± 90
300	9630 ± 100
400	10470 ± 100
500	10840 ± 100
600	11110 ± 100
700	11200 ± 100
800	11180 ± 100

この結果より、亜鉛の不足当量法による定量が可能である。ただし、天然水を対象とする場合、銅(II)あるいは鉄(III)が妨害するため、微量亜鉛の予備濃縮とこれら妨害元素を除去する必要がある。

カドミウムについては^{115m}Cdをトレーサーとして検討中であるので、その結果とともに報告する。

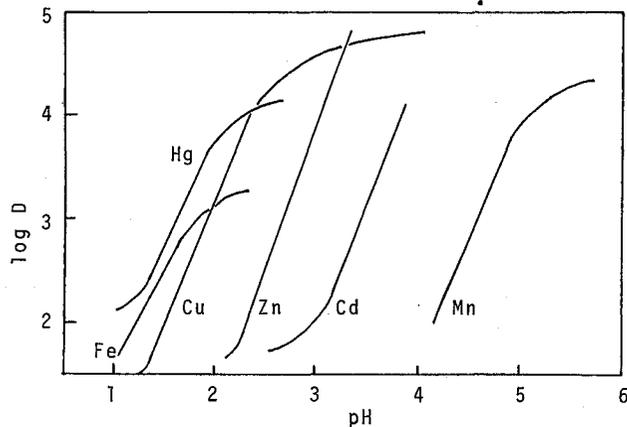


Fig. 1 Adsorption of metal ions on resin-A

1) 赤岩・川本・中田・大関：日本分析化学会第23年会講演要旨集，P. 324 (1974)

(放医研) 鎌田 博, 湯川雅枝, 渡部輝久

1. 緒言

私たちは環境放射能による人体の被曝線量を推定するための基礎資料として、環境中の放射能水準の測定を行ってきた。放射性降下物のレベルが低くなってきている現在、環境中の放射能を測定し、その分布を知るためには大量のサンプリング及び適当な濃縮が必要となる。1972年から1975年にかけて、茨城県(表日本)、福井県(裏日本)を対象地区として長期間にわたってあつめた雨水・塵中の放射性核種を分析測定し、その中の濃度分布の様相を把握すべく実験をすため、低レベル放射性降下物の長期間大量採集方法等について検討し、若干の知見を得たので報告する。

2. 方法

雨水及び塵の採集は次のように行なった。図1に示すような採集装置を建物の屋上や広場の中心などの屋外に設置し、半日から1斗間、雨水及び塵をあつめた。ステンレスポットにはあらかじめ純水をはって置き、ポット底面が乾かないようにした。ポット中一定水位まで貯水した場合には自動的に下記のイオン交換樹脂槽に注水するようになっている。採集終了後、雨水はポット下にしつらえた10ℓのイオン交換樹脂槽にシャワー状にして注ぎ、添存状態にある放射性核種を吸着濃縮し、ポット中にのこった塵、枯葉等は別にあつめて灰化し放射化学分析測定の試料とした。なお、イオン交換樹脂槽を通過した水に

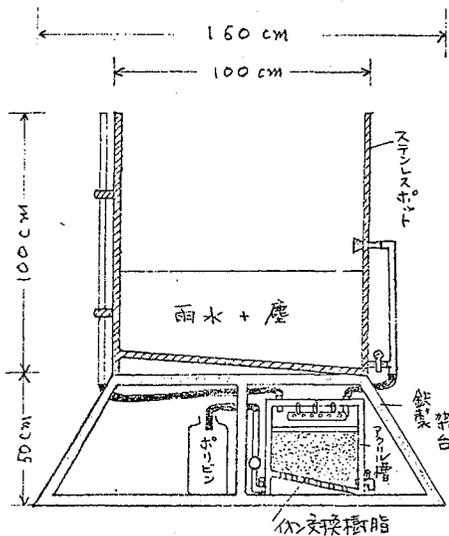


図1. 雨水・塵採集装置

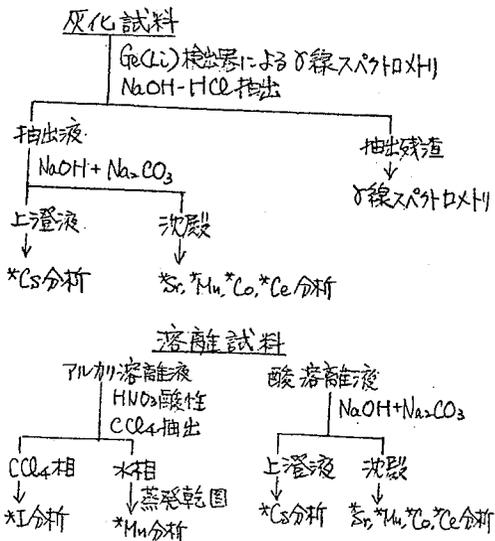


図2. 分析スキム

かまじ ひろし, ゆかわ まさえ, わたべ ていひさ

いは比抵抗を測ることによりほとんどアイオンは樹脂に吸着されていることを確認した。イオン交換樹脂に吸着したものに於いては、樹脂を比重差により稀水中で陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に分離した後、それぞれ、2N-HCl, 1N-NaOHで溶離し、核種分析を行なった。灰化試料はGe(Li)半導体検出器によるγ線スペクトロメトリ後、核種分析を行なった。分析の対象とした核種はSr, Cs, I, Mu, Co等である。図2に簡単な分析スキムを示した。

3. 結果と考察

試料採取は1972年9月～1973年1月, 1973年2月～1974年3月, 1974年4月～1975年3月の三期間にわたり、福井県福井市、敦賀市および茨城県東海村の地方についておこなわれた。

検出された核種は⁷Be, ⁹⁰Sr, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹²⁵Sb, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ceであった。結果の一部を表1に示す。

各核種とも、雨水よりも塵中によく存在する傾向を示したが、⁷Beはほとんど溶存状態に存在すると思われる。塵中には検出されなかった。逆に¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹²⁵Sbは雨水中にはほとんど検出されず、塵とともに存在することがわかった。又、裏日本と表日本では裏日本の方が放射性降下物が多いことが知られているが、今回の実験により、雨水・塵中の¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ceに関しては福井県の方が茨城県の約3倍の放射能値を示すことがわかった。

塵中の¹³⁷CsについてはGe(Li)半導体検出器によるγ線スペクトロメトリと平行して、NaOH-HCl抽出による化学分離を行ない、抽出残渣についてもγ線スペクトロメトリを行なった。その結果、¹³⁷Csは塵中にかぎり強固に結合しているらしく抽出後もかなりの量が残渣に残存していることがわかった。したがって⁹⁰Srの定量に関してこの点に注意する必要がある。

表1 雨水・塵中の放射性核種濃度

(採集期間: 1973年2月～1974年3月)

採集地区	福井市		敦賀市		東海村	
	雨水	塵	雨水	塵	雨水	塵
¹³⁷ Cs (pCi/g)	21	1100	25	658	6	1009
¹⁴⁴ Ce "	N.D.	1422	N.D.	1638	N.D.	470
¹²⁵ Sb "	N.D.	144	N.D.	164	N.D.	N.D.
⁹⁵ Zr "	N.D.	19	N.D.	19	N.D.	N.D.
⁹⁵ Nb "	N.D.	43	N.D.	39	N.D.	N.D.

N.D.: 検出限界以下

この実験では長期間にわたって雨水・塵をおこなったため、ポット中での枯葉等による腐敗や砂塵等の舞い込みなどが放射性降下物の存在状態にも影響することが考えられる。又、放射性降下物の降下量が低くなってきている今日では、枯葉や砂塵とともにポット中に混入する放射性核種が測定結果に大きな影響を及ぼすこともみとめられた。

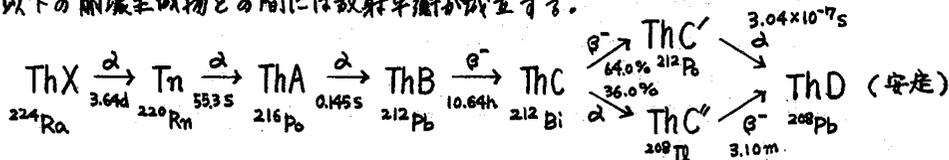
(都立大理) 〇本間義夫、堀内公子、白井悦子、海野美恵子、村上悠紀雄

〔目的〕 鈹泉などに存在する半減期56秒のトリウムを液体シンチレーションカウンター(LSC)を用いて定量する方法をつくる。

〔経過〕 トリウムについては、トルエンにて抽出しLSCにて測定する方法をすでに報告してきたが、この場合²²²Rnの同位体である²²⁰Rnも当然抽出される筈である。このことは若干のものについてすでにその崩壊曲線を作成している際、早期に著しい減衰のあることとみとめていた。(したがって採水直後(ごまき抜け経過後)から測定して、この減衰をたしかめることができるならば、目的を達しうることになる。対象として強放射能泉として知られている三朝と増富をえらんで実験をおこなった。

トリウムの測定については、その短半減期の故に測定法がたずかしく、高圧をかけ電線上に集めたり、あるいはIM象動計またはKY式ローリッソエン酸電器などを用いて測定している例があるが、その測定例は半減期の長い²²²Rnに比べて極端に少ない実情である。

〔方法〕 まず、Tmをトルエンにて抽出すると次の崩壊系列に仕ながいThBを生じ、これ以下の崩壊生成物との間には放射平衡が成立する。



即ち、鈹泉水1ℓにトルエン20mlを加えて直ちによく振り、トルエン層を測定用バイアルに移し、PP6(4g/ℓ)、POPOP(0.1g/ℓ)を加えてLSCで測定する。得られた崩壊曲線の一例を下(Fig.1)に示したが10日以上測定し、²²²Rnの崩壊曲線のみとめ得るようになった後解析によりThBの10.5hの崩壊曲線を得た。実際には左の式よりt=0のRn

$$A = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (A_1 \text{ (cpm)}, \lambda_1), \text{ と } Tm (A_2 \text{ (cpm)}, \lambda_2) \text{ を求めた。} \\
 A e^{-\lambda_2 t} = A_1 e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} + A_2 \quad Tm \text{ は } y \text{ 軸の截片より、} Rn \text{ は直線の傾きより求める。}$$

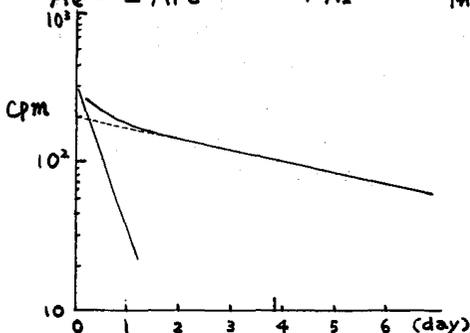


Fig.1 Rn+Tm の崩壊曲線

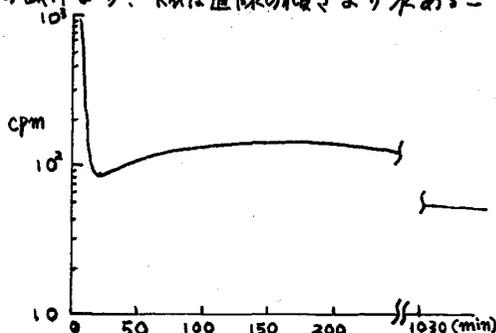


Fig.2 Tm の崩壊とThBの生成

〇ほんまよしお、ほりうちきみこ、しらいえつこ、うんのみえこ、むらかみゆきお

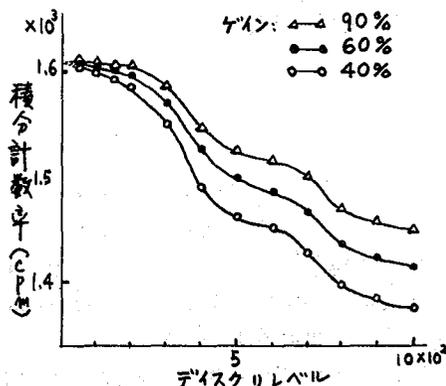


Fig. 3 積分計数率曲線

Fig. 3 積分計数率曲線
 の計数率をLSCのウィンド巾(バイアス)としてとらえ、その0バイアスへの補正によりFig. 3の0へ積分することに相当し事実上絶対測定値を取り得る。言い換えれば積分計数法により計数効率の校正が標準線源なしでも行えるのである。またTmの水、空気、トルエン間の分配についてはRaのデータを用い、測定値に対しTmの1.43 × 10¹³として抽出率、温度と分配率の変化、崩壊の補正なども行なってTmの値を求めた。

【結果と考察】 Rmは現地で採取して上述の積分計数法で求め、その崩壊曲線よりTmを求め、Tmを算出した。Tmも正確にはBunneyの式に必要なデータを出せるだけ正確にはかたが必要がある。この方法の難点はLSCが長時間値で使用出来る状況でなくてはならないことである。参考のため同時に採取した水中のRaの定量値を示した。平衡にある²²²RnよりRaを求めた。この中にはTmの親核種である²²⁶Raと²²⁸Raが混在しているがこれよりのTmの定量は現在の方法では難しいかとの可能性はある。また化学行動の複雑なPoについてこの考察を考へなければならぬ。これらについて述べる。

泉名	水温℃	PH	Tm (× 10 ¹² c.p.m./l)	Rm (× 10 ¹⁰ c.p.m./l)	Ra (× 10 ¹² c.p.m./l)
鷹の湯	38.5	6.55	221.76 ± 1.93	62.60 ± 0.50	6.55 ± 0.95
山田五共同湯	42.0	6.42	426.33 ± 2.42	147.18 ± 0.69	9.08 ± 0.96
ひすいの湯	67.5	6.42	80.23 ± 1.12	15.20 ± 0.24	40.00 ± 1.20
大橋中の湯	48.2	6.65	85.72 ± 1.38	16.23 ± 0.19	20.30 ± 0.90
伊胎印宅	47.0	7.00	34.71 ± 1.65	14.56 ± 0.13	12.30 ± 1.90
一陽荘 A	46.0	6.70	129.35 ± 1.62	64.46 ± 0.30	23.70 ± 2.00
一陽荘 B	48.0	6.42	61.67 ± 1.39	8.76 ± 0.20	8.86 ± 0.90
温研熱気室	48.0	7.38	199.21 ± 0.73	41.54 ± 0.21	2.61 ± 0.46
不老閣	33.0	6.00	18.39 ± 0.32	20.30 ± 0.10	

文献 1) 本間、村と日化28回春季年会1013(1973), 村上、野口、日化17年会2E07(1961)

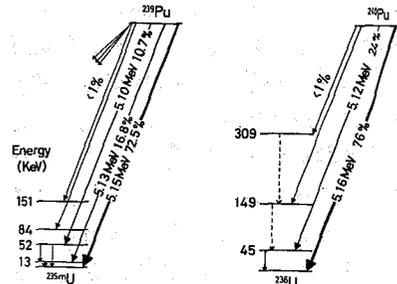
2) Steyn, J. Proc. Phys. Soc., 64A 865(1955); K. F. Flynn, L. E. Glendenin, Phys. Rev., 116 744(1959); Horrocks, D. L., Studier, M. H. Anal. Chem. 33 615(1961)

(全米大 理) ○久松俊一 阪上正信

原子力利用に伴い環境中に放出されるPu同位体は質量数238から242までに及び、その存在量は汚染の由来と長期に渡る線量評価に重要である。これらの分別定量には質量分析器を用いる。しかしこの方法では半減期の短い同位体には感度の面で不利であり、現実的な環境問題としては放射能が問題である。そこで絶対定量も比較的手軽に行え長時間測定によって感度を上げることが可能な放射化学的方法による分別定量を試みた。

1. α 放射体 (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu); これらは ^{238}Pu トレーサーを用いた放射化学的 α スペクトロメトリーが有効である⁽¹⁾。その際 ^{239}Pu と ^{240}Pu の α 線はエネルギーが近接しており (Fig. 1) 現行のSi(Aw)半導体検出器では分解が非常に困難であるため、 ^{239}Pu + ^{240}Pu として一括して定量されていた。しかし内部転換電子に伴うULX線放出可能エネルギーレベルへの α 分岐比の差に着目すれば (^{239}Pu : 5.10 MeV 10.7%, ^{240}Pu : 5.12 MeV 24%) Low Energy Photon Spectrometer (LEPS) によるX線スペクトロメトリーとSi(Aw)半導体検出器による α スペクトロメトリーを組み合わせてこれらの核種の分別定量が可能である。

a) ^{239}Pu ・ ^{240}Pu 分別定量の基礎的検討: Pu同位体比が大きく異なるReactor Grade Pu (RG-Pu) と Standard Grade Pu (SG-Pu) を ^{24}Am の化学分離除去後ステンレス板上に電着(2.7 cm²)、 α とX線測定を別々に行なった。その結果 (Fig. 2 Tab. 1) X線の放出割合に約5倍程度の差がみられ ^{239}Pu 、



Decay Schemes of ^{239}Pu and ^{240}Pu

Fig. 1

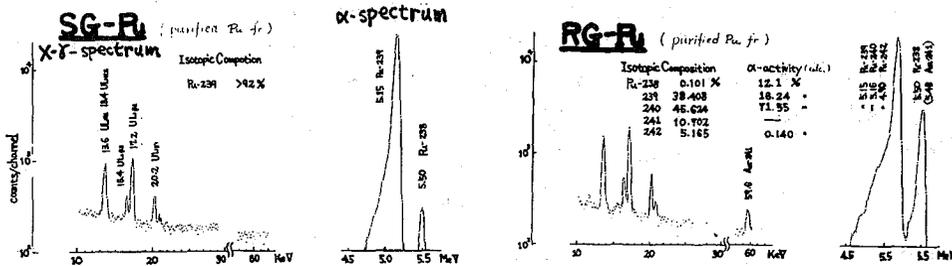


Fig. 2

	α -Ray (cpm)		Total ULX-Ray (cpm) (B)	(B)/(A)
	Pu-239+240+242 (A)	Pu-238+Am-241		
SG-Pu	37.96 \pm 0.12	0.496 \pm 0.014	2.59 \pm 0.06	0.0682 \pm 0.0016
RG-Pu	37.16 \pm 0.12	5.725 \pm 0.046	5.20 \pm 0.07	0.1399 \pm 0.0020

Tab. 1

ひさまつしゅんいち・さかのうえまのぶ

^{240}Pu の分別定量が可能であることが示された。更に同面積に電着したビキニの灰、ビキニ環礁周辺の海底堆積物の5分融したPuについて測定を行い先の結果から($^{240}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$) activity が各々約0.4、0.6であることが示された。

②応用：測定に時間を要するので α 、X線を同時に測定するFig.3に示す様な測定システムを組み立てた。Puはステンレスホイル上に0.7cm ϕ で電着する。電着面は α 線検出器の方を向いているため、ステンレスホイルのX、 γ 線の透過率が問題となる。これを ^{241}Am を使用して検討し(Fig.4)放射能が低い場合は薄いステンレスホイル(エッチング利用)によりX線測定効率を上げその結果を補正する。このシステムを用い、RG-Pu、SG-Puを測定し($^{240}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$) activity に対する(X線/ α 線)の校正曲線を作製し、IAEAが配布した標準海草試料(AG-I-1 $^{239+240}\text{Pu}$ 27.0 ± 0.5 pCi/g ^{238}Pu 3.8 ± 0.1 pCi/g) について($^{240}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$) activity = 0.29 ± 0.03 という値を得た。更に標準海底土試量(SD-B-1)、ビキニ環礁周辺の海底堆積物について測定している。

2. β 放射体(^{241}Pu)；直接の β 線測定は放出される β 線のエネルギーが低く、 β 線測定器のバックグラウンドも高いため微量測定は不可能であり、最良種の α 放射体である ^{241}Am の成長量測定によって行う。 ^{241}Am の成長曲線をFig.5に示す。この ^{241}Am の定量については次の3つの方法が考えられた。

- a) α スペクトロメトリーによる定量：これは成長した ^{241}Am をPuから化学分離後行うが ^{148}Gd 、 ^{234}Am 等をトレーサーとして用いれば信頼性の高い値を得ることができる。
- b) γ スペクトロメトリーによる定量： ^{241}Am の α 崩壊当り36%の比率で放出される γ 線を測定する。a)の方法と比較して感度は落ちるが化学分離を要せず簡便に行える利点がある。これ5の方法で上記の試料について定量する。

参考文献

- ① 阪上正信 今井利夫 野村保 中谷光雄 福島和子 才14回放射化学討論会講演要旨集 1A2
- ② 阪上正信 日本原子力学会誌 Vol. 16, No. 7 pp 372~375 (1974)

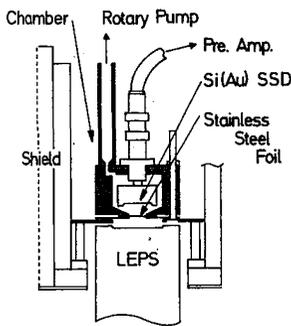


Fig. 3
Simultaneous Counting System

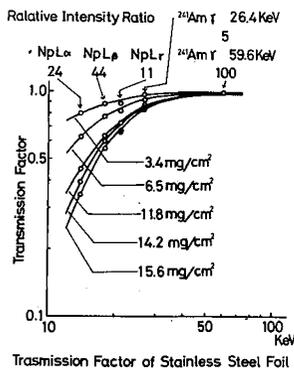


Fig. 4

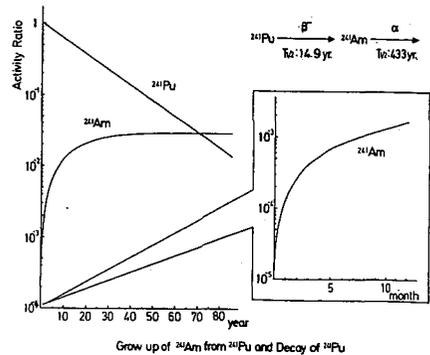


Fig. 5

ひさまつしゅんいち・さかのうえまのす

2N13

中 止

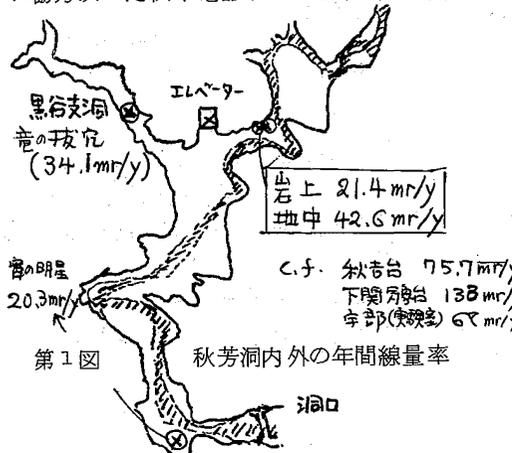
— 鐘乳石、石筍、洞穴真珠、さんごの ESR 年代測定 —

山口大工短電気^A、神戸商船大^B、池谷元伺^A、大久保隆^B、三木俊克^A

筆者らは、秋吉台(カルスト台地)や秋芳洞(鐘乳洞)に産する鐘乳石、石筍、洞穴真珠、石灰岩、フズリナ等に存在する照射損傷欠陥(CO₃^{•-}ラジカル)の濃度を ESR 及び熱蛍光から求め集積 Rad の単位で年代決定をすで行なつた。さらに、サンゴ等の海洋炭酸塩物質についても実験中である。本研究は、カルスト台地洞穴内自然放射能について調べ集積線量 Rad の単位で得た炭酸カルシウム系物質の年代を year に換算することを目的としている。

第1図に秋芳洞内外での TLD (松下 CaSO₄(Tm)) による自然放射能測定結果を示す。試料は洞穴内に置か又は~30cm 地下に埋め均4ヶ月放置後 TL で測定した。洞穴内では地上の1/3~1/4 に減っている。秋芳洞は地下90mにあるので宇宙線の寄与は著しく減つていゝと考ゑられるので洞穴内では ²³⁸U、²³²Th、⁴⁰K が土壤と同様に自然放射能の主要な原因と考ゑられる。ウラン系列の ²²⁶Ra、トリウム系列の ²²⁸Th、及び ⁴⁰K の含有量を、洞穴内の鐘乳石を砕いた粉100g を Ge(Li) 検出器にかけ 48hr 測定で現在測定中である。予備の結果によれば、これら放射性元素は100g中の秋芳洞鐘乳石には各々 14.5 ± 1.3pci、4.4 ± 0.7pci、0.21 ± 0.10pci あり岩手県竜泉洞鐘乳石には 10.3 ± 1.2pci、1.3 ± 0.7pci、0.04 ± 0.07pci 存在している。竜泉洞鐘乳石の比較的低い蓄積線量は年代的に新しいというよりも、低い ²³⁸U、²³²Th、⁴⁰K 濃度のためであるといえよう。

第1表に今まで得られた炭酸カルシウム系材料の年代(集積線量 Rad の単位)及びその成長速度を示す。年代は同一資料を ⁶⁰Co γ線照射し欠陥濃度の増加量を調べ、照射前の欠陥濃度がどの程度のγ線照射量に対応するかを求めたものである。従つて、あくまでも ⁶⁰Co γ線照射換算線量であり、γ線のエネルギー依存性、α、β粒子など LET 効果による欠陥生成効率などは一切無視している。²³⁸U、²³²Th、⁴⁰K 濃度が求まると、α粒子の energy の約 0.1~0.2 が欠陥生成に使われると考ゑ、年間線量を推定し、正しい年代を求めることができる。サンゴについても同様の実験を行つている。Ge(Li)での測定に協力頂いた神戸商船大 道嶋教授、三宅助教授、TLD測定に協力頂いた松下電器中研 山下氏に感謝する。



第1図 秋芳洞内外の年間線量率

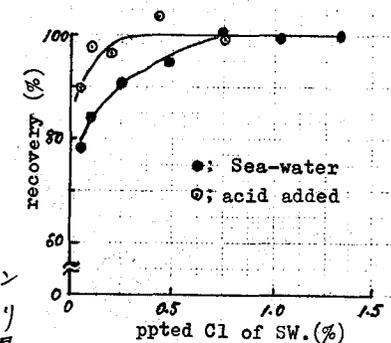
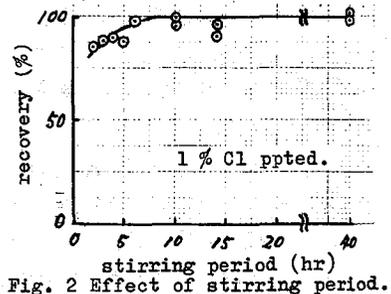
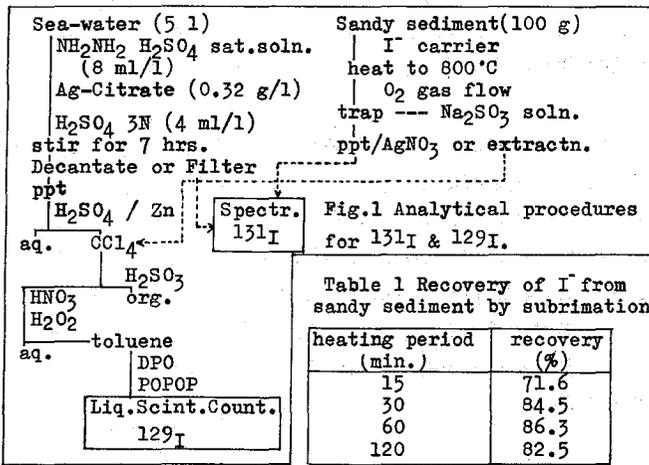
MATERIAL	PLACE	AGE(Rad)	Growth Rate (μm/R)
Cave Pearl	秋芳洞	2.5x10 ⁴	0.2
Stalagmite		1.5x10 ⁴	0.2
Petralona		7x10 ⁴	0.1
(Greece)		~7x10 ⁴	1.0
Stalactite			1.8
Akiyoshi		7x10 ⁴	0.18
Ryusen		3x10 ⁴	1.5
ガラシガマ		2x10 ³	0.8
			10.0

第1表 炭酸カルシウム材料の年代及び成長速度

いけや もとじ おおくぼ たかし みき としかつ

(勤務: 東海) ○大和愛司, 曾河直人, 野村保, 木下 睦

環境中の人工放射性核種は主に核実験に起因するものである。そのうち、 ^{239}Pu などの放射体、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs などの β 放射体は半減期が長く、影響の大きい核種としてこれまで多くの研究がなされてきた。近年、原子力平和利用の増大に伴い、これらの核種の他に特に放射性ヨウ素が注目されてきている。ヨウ素の同位体としては ^{131}I (β , 606 keV, $t_{1/2}$ 8.05 d) やよく知られているが、同時に生じる ^{129}I (β , 150 keV, $t_{1/2}$ 40 ka) (0.09 , F.Y.; 0.8% , $t_{1/2}$ 1.7×10^7 Y) はこれまで放射線のエネルギーが小さいなどから影響が小さいとされていた。しかしながら、 ^{129}I の半減期は桁違いに長く天然放射性核種にも匹敵するものである。したがって、環境への放出は十分にコントロールされ、かつその蓄積は常に監視されることを要求される。ここでは、環境におけるこれまでの核実験等による ^{129}I の蓄積を調査する目的で、特に海洋環境試料の分析法について検討した結果を報告する [方法] 海水および海底土等土壌の分析操作をFig. 1に示した。



[結果]

海水からの I と Cl の共沈には、溶解度の小さいクエン酸銀を用いた。攪拌時間を長く (~7時間) することにより定量的に共沈できる。一方、共沈する Cl 量に応じて、 I 量も変化する。さらに、硫酸を加えて微酸性にするとより効果的に I を共沈できた。(Fig. 3)。この場合、海水中の Cl の 0.25% 沈殿量の Ag を加えると、平均 95.9% の ^{131}I を回収できた。砂質の海底土からは暗赤熱に加熱して、 I を揮発させ Na_2SO_3 水にトラップした。回収率を Table 1 に示した。

やまとあじ, みやがわなあと, のむらたもつ, きのしたむつみ.

MEMO

(九大理) 高島良正 ○藤崎三郎 村上是郎

(九電総研) 山下 博

〔目的〕 現在いろいろな環境試料中に存在する放射性核種で問題となるのは、主として核爆発実験によって生成した放射性降下物に起因するもので、存在量が pCi のオーダーで超微量のため、分析法は極めて困難な技術である。しかし原子力の安全開発ともからんで、そのような放射性核種の分析法確立に対する要請が強い。本研究ではそれら環境核種のうち、有害度、存在量等を勘案し次の 7 核種をなるべく同一試料から同時に分離分析する方法を考案するのを目的とした。

 ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce

対象とした環境試料は、海藻類、魚介類、土壤、陸性植物、淡水、海水などである。

現在までのところ、ある特定の試料中の特定の 1 核種だけを分析する方法は ^{90}Sr や ^{137}Cs について科学技術庁マニュアルが出ているが、種々の核種の同時分析法については規格化されて標準的方法はないので、上記の各試料につき、できるだけ同一の化学操作を適用し分析できる方法を考案するよう務めた。

〔方法〕

試料の前処理： 試料の前処理は大体従来とられている方法に従った。すなわち土壤は 110°C で乾燥した後、メノウ乳鉢で微粉末にする。海藻や魚介類等は水で洗浄した後 110°C で乾燥し、さらに $\sim 450^\circ\text{C}$ で 2 時間加熱し灰化する。[ただし 450°C まで昇温するのに 5 時間程度をかける。水試料は大型ロートで濾過して浮遊物を除き、もとの体積の $\frac{2}{3} \sim \frac{1}{2}$ まで蒸発濃縮した。

放射能測定： 環境核種からの放射線の測定は、すべて β 線計測による。 β 線測定は自作の 2π GM ロースフローカウンタを用いて行なった。このカウンタは逆同時計数回路をもち、無酸素銅(厚さ 2cm)と鉛(厚さ 10cm)により遮蔽されている。GM カウンターの窓すなわち試料の大きさは直径 4.7cm の円形で、バックグラウンドは 0.3 ~ 0.4 c.p.m で安定化している。化学分離して各核種試料はプラスチック製プランチェット上に濾紙を用いて均一に広げて測定した。測定時間は計数率に応じて 2 ~ 15 時間をとった。各核種に対する計数効率の測定は日本アイソトープ協会または工業技術院電子技術総合研究所で検定された壊変率既知の R.I. を用いて行なった。

化学分離： 各核種の化学分離はイオン交換法を基本とし、必要に応じて溶媒抽出法、沈殿法を用いた。試料の種類が変わっても分離法の基本的な部分は適用できるが、一部は試料の特性に応じて変える必要がある。すなわち 10 ~ 20g の植物灰、土壤等の試料は塩酸浸出法で、無機成分を含む塩酸溶液とし陰イオン交換カラムに吸着させ、次に溶離剤の HCl 濃度を順次変化させ各核種成分を流出させ分離する。この際土壤は多量の鉄を含むので塩酸浸出液から予めイソピロピルエーテル抽出で鉄を除去した後イオン交換分離にかける。水試料は 5 ~ 10 l という大量を使用するので、ある程度蒸発濃縮した後アンモニアア

にかしまよしまさ・ふじさきさぶろう・むらかみよしお・やましじひろし

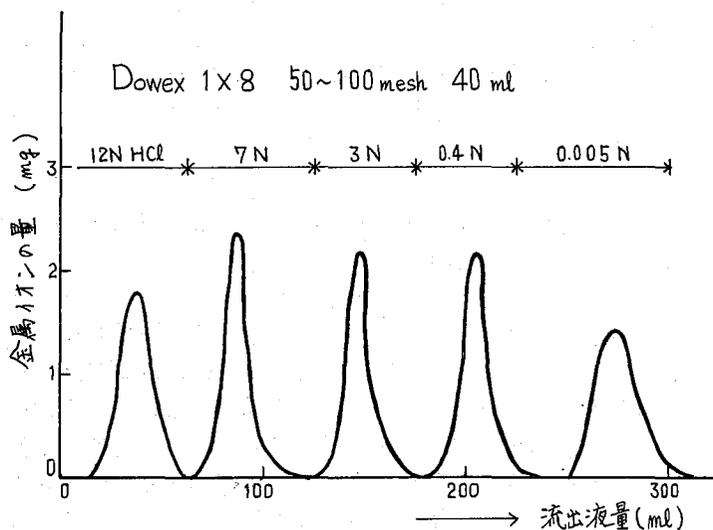
ルカリにし、硫化アンモン溶液を加えて、水酸化物と硫化物の混合沈殿を生成させ、これを塩酸に溶かしてイオン交換分離にかける。

〔結果と考察〕

陰イオン交換法による各核種を含むイオンの分離は図に示すように塩酸溶離液の濃度を12N, 7N, 3N, 0.4N, 0.005Nと変化させれば極めて満足すべき結果が得られた。

このうち Zr^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} は E.D.T.A 滴定により化学収率を求めることができるが、 Ce^{4+} のフラクションには他の不純物が多いため E.D.T.A 滴定では鋭敏な変色がみられなかった。そこで Ce^{4+} のフラクションはさらに化学処理を行ないセリウムを $Ce(IO_3)_4$ として沈殿分離し、化学収率と放射能測定を行なわなければならない。

Ce^{4+} のフラクションには Cs^+ や Sr^{2+} のようなアルカリやアルカリ土類金属が含まれるので、このフラクションを用いて ^{137}Cs と ^{90}Sr の分析を行なう。この時問題となるのは多量共存する Mg^{2+} , Ca^{2+} である。これらの不要物質を分離するには、これら金属イオンの E.D.T.A の錯形成能の差異を利用して陽イオン交換分離を行なう。陽イオン交換樹脂は Dowex 50X2 を用いた。 Cs^+ と Sr^{2+} の相互分離は 0.7N 酢酸アンモン溶離液を用いれば可能である。



このようなイオン交換分離法を基本にした化学操作を利用する分析法を用いれば、化学分析に熟達していなくても比較的正確な値を得ることができると期待される。同一試料についての繰返し実験でも誤差範囲内の一致がみられた。

上述の方法で行なった九州各地のいくつかの環境試料の分析結果についても言及する。

(九大理) 高島良正 ○百島則幸 大崎 進

目的 天然に存在する誘導放射性核種のうちトリチウムは過去の核実験で大気中へ放出されその存在量は増大した。しかし存在量はやはり低レベルである。(0~1000 T.R) この低レベルトリチウムをできるだけ短時間に、正確に測定する方法を考察し改良することを目的とした。

装置の概要 装置は九州大学放射性同位元素総合実験室に設置され、従来放射性炭素年代測定に利用されているものを利用した。なお、試料調製装置部を改造してトリチウム測定用ガスを製造した。センターカウンターは2Lでその周りは厚さ2cmの3回蒸留の水銀次に7Lのガードカウンター、さらに厚さ10cmの鉛で囲まれている。高電圧は大阪電波製HT-108型電源を用いている。計数はトリチウムのエネルギースペクトルより、UpperレベルとLowerレベルを決定しノイズおよび他核種による計数を除き、アンチコインシデンス計数回路を通して行なう。計数結果は自動的にプリントされてくる。

方法 トリチウム測定法としては試料調製部で発生させた水素ガスに消止ガスを混合し測定する方法を行なった。水素ガス発生には加熱した金属Mgあるいは金属Znとの反応を利用した。どちらの方法でも十分に水素を発生させることができトリチウムの放射能測定を行なった。反応は次の様である。



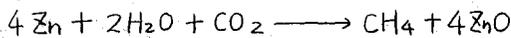
試料の水としては地下水、海水、雨水、河川水等が考えられるがいずれの試料水も石英製蒸留装置で完全蒸留を行なったのち実験に使用した。

一般に低レベルの放射線測定を効果的に行なうにはカウンターのバックグラウンドを小さくし、大量の試料をとることが望ましい。試料の量としては計数管の耐圧性、高圧に伴うガス漏れ、印加電圧で制限を受けるが、印加電圧より4.5mlの試料を用いることとした。反応管はステンレス製で長さ1.2m、内径2.5cm、容積0.6Lのものを用いた。使用した金属Mgはリボン状をある程度細断し50gを反応管に詰める。一方金属Znは無ヒ素亜鉛で粒状のものを使用した。反応後管内で融解しその後の実験のために処理が大変なことがあり、おもに金属Mgを使用した。一度金属Mgを50g詰めると3回の反応を行なうことができる。金属Mgは反応前に反応温度である580~590°Cに加熱して吸蔵、吸着しているガスを取り除いた。加熱は数時間行ない 5×10^{-5} mmHg以下の真空度にした。

発生した水素ガスは液体ナフ素で冷却した300mlのシリカゲルトラップに捕集した後、それを加熱してカウンターに押し込む方法をとった。反応完結に要する時間は約2時間であり反応収率は90~95%で十分な結果が得られた。消止ガスとしては精製したメタンとプロパンを用い検討した結果、プロパンはメタンに比べてプラトー電圧が低い利点はあるが水素ガスとの混合比が高くなるにしたがってプラトー幅が狭くなるのでメタンを消止ガスとして用いた。水素ガス170.0 cmHg, メタン30.0 cmHg, 合計圧力200.0 cmHg

たかしまよしまさ・ももしまのりゆき・おおさきすすむ

で12時間測定を行なった。この条件でのプラトー幅は200~300Vで使用電圧は、4300Vである。上に述べた方法で得られた水素ガスは精製が困難で、又保存ができない欠点をもつ。一方メタンはC-14年代測定ですでに極めてすぐれた計数用ガスであることが知られている。メタンをトリチウム測定に利用するには発生した水素ガスをルテニウム触媒で二酸化炭素と反応させる方法があるが、二酸化炭素と水素との反応の副産物である水の処理が問題となる。そのためサイクリックな反応が要求される。反応式は次の様になる。



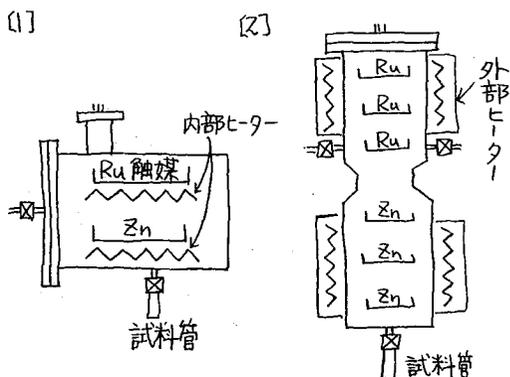
この方法については右図の様な反応装置を作り現在検討中である。

結果と考察 金属Mgと試料水との反応の結果得られた水素ガスのトリチウムの放射能の値を表1に示す。

表1

試料水	dpm/ml	T.R
川内 (地下水)	0.105 ± 0.087	14.6 ± 12.1
ダム水 (表層)	1.649 ± 0.105	229.0 ± 14.6
ダム水 (深層)	1.247 ± 0.093	173.2 ± 12.9
外津浦海水 (表層)	0.212 ± 0.074	29.4 ± 10.3
外津浦海水 (深層)	0.205 ± 0.082	28.5 ± 11.4
八田浦海水 (表層)	0.907 ± 0.086	134.7 ± 11.9
八田浦海水 (深層)	0.640 ± 0.100	88.9 ± 13.9
都井岬海水	0.264 ± 0.072	36.7 ± 10.0

表1の値をもとめるにあたっては、New England Nuclear社の標準トリチウム水を計数効率測定用に、又島原火山研究所の地下340mの地下水をバックグラウンド水とした。外津浦海水は表層と深層の値は誤差範囲で一致しているが、ダム水と八田浦海水では有意の違いが見られる。これは水の蒸発あるいは流入水の影響と思われる。金属Mgにより水素ガスを発生させる方法は十分に実際的であり応用のできる方法である。メタン合成法によるトリチウムの放射能測定法は、反応容器の耐熱性、温度管理が十分実行されれば可能であると思われる。



“多重付加金属塩-イオン交換樹脂”の作成と放射化学分析への利用(3)
 “フェロシアン化金属塩・金属オキシゲン塩-イオン交換樹脂”
 (放医研)

○今井 靖子 渡利一夫 伊沢正実

目的

これまで、イオン交換樹脂粒内部に、無機の難溶性金属塩(水酸化物、硫化物、フェロシアン化物、リン酸塩)を生成させた“金属塩-イオン交換樹脂”の作成について検討を加えてきた。そして、これらは金属塩の性質とともにイオン交換樹脂本来のイオン交換能力を保有しているため、これらの性質を組み合わせることにより、放射化学分析への利用が可能であることを報告した。

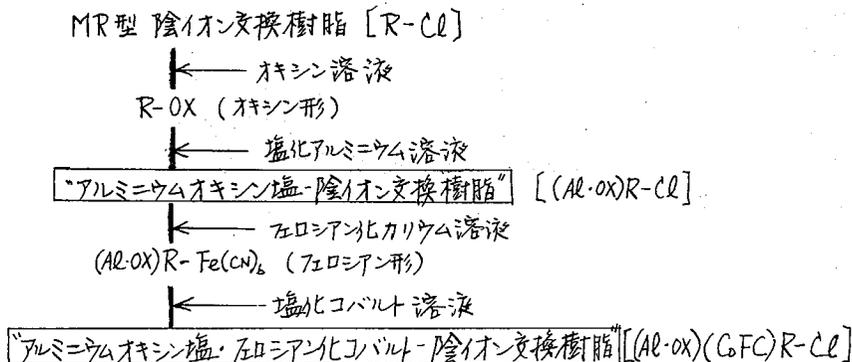
その後、この“金属塩-イオン交換樹脂”の保有するイオン交換能を用いれば、くり返し金属塩を生成させ得ることも見出した。たとえば、フェロシアン化ニッケルをくり返し生成させた“多重付加フェロシアン化ニッケル-陰イオン交換樹脂”や、フェロシアン化ニッケルとリン酸カルシウムを同時に生成させた“フェロシアン化ニッケル・リン酸カルシウム-陰イオン交換樹脂”で(前者を、“同種多重付加金属塩-イオン交換樹脂”、後者を、“異種多重付加金属塩-イオン交換樹脂”と称する)それぞれセシウム¹³⁷の吸着能力の増大、放射性セシウムと放射性ストロンチウム⁹⁰の同時吸着などの効果がしめされた。^{1),2)}

本実験では、放射化学分析の分野で果してきた有機の金属塩の効果に着目し、これまでの無機の金属塩に加えて有機の金属塩を生成させることができれば“金属塩-イオン交換樹脂”の交換効果もさらに増大するものと考へ、そのための基礎的な実験として、まずオキシゲン塩とフェロシアン化金属塩との組み合わせについて検討を加えた。

実験および結果

MR型陰イオン交換樹脂(Amberlite IRA-93, IRA-904, IRA-911など)を保衛体とし、ニッケル、コバルト、鉄などのフェロシアン化物と、アルミニウム、鉄、銅などのオキシゲン塩を組み合わせ“金属オキシゲン塩・フェロシアン化金属塩-イオン交換樹脂”の作成を検討した。

作成方法の1例を図に示す。



いまいきよこ・わたりかずお・いざわまきみ

すなわち、陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-93 (Cl 形) を 0.1% オキシソル溶液 (約 pH 5) でオキシソル形とする。これにアルミニウム溶液を加え、water bath 上で加温すると、“樹脂”は、淡黄色を呈し“アルミニウムオキシソル塩-イオン交換樹脂”ができる。この“アルミニウムオキシソル塩-イオン交換樹脂”の陰イオン交換能を 0.1M フェロシアン化カリウムでフェロシアン形にして、コバルト溶液を加えるとフェロシアン化コバルトが生成し“樹脂”は緑青色を呈する。

また、逆にフェロシアン化金属塩を先に生成させたのち、金属オキシソル塩を多重付加することもできる。

これら、金属オキシソル塩、フェロシアン化金属塩の多重付加のためには、それぞれの金属塩の安定性を考慮する必要があるが、本実験では、放射化学分析への利用を目的として、いろいろな組み合わせの作成法およびその性質などについて検討を加えた。

上に示した“アルミニウムオキシソル塩・フェロシアン化コバルト-陰イオン交換樹脂”について得られた結果を略記する。すなわちアルミニウムオキシソル塩の生成は“アルミニウムオキシソル塩-陰イオン交換樹脂”および“アルミニウムオキシソル塩・フェロシアン化コバルト-陰イオン交換樹脂”にクロロホルムを加えてその有機相の吸収スペクトルを測定した結果 390 mμ にアルミニウムオキシソル塩のピークを観測して確認された。

また、“アルミニウムオキシソル塩・フェロシアン化コバルト-陰イオン交換樹脂”をクロロホルムで処理すればアルミニウムオキシソル塩が溶解し、“フェロシアン化コバルト-陰イオン交換樹脂”になる。

放射性核種の吸着方法としては、これまでのように作成された“樹脂”を風乾して、バッチ法、カラム法によるものほかに、放射性核種が共存する水溶液中で“樹脂”を作成し、その際、共沈吸着させる方法が可能である。

これらの“樹脂”への放射性核種の吸着挙動は、それぞれの金属塩の性質と放射性核種の性質に応じた挙動をとることが示されたので、無機の金属塩と有機の金属塩の組み合わせは、これまでの無機の金属塩だけの多重付加の場合にくらべて、吸着法、イオン交換法、溶媒抽出法の組み合わせが可能であり、放射化学分析の手段としての利用が期待できる。

文献

- 1) K. Watani, K. Imai, M. Izawa : J. Nucl. Sci. Technol. 6, 522 (1969)
- 2) 渡利一夫 : 原子力学会誌 12, 718 (1970)

放医研 O河村正一, 黒滝克己, 柴田貞夫, 竹下洋

フェロシアン化金属塩は一般に濃塩溶液中に存在するRIの有効な吸着捕集剤の一つである。演者らはフェロシアン化ナトリウムに対し硝酸コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛などを加え液殿を作りその組成を調べた。その結果, それぞれ混合比率を変えるとナトリウムを含む吸着体と, ナトリウムを含まない吸着体が生成することが分かった。今回は出発物質である硝酸金属塩とフェロシアン化ナトリウムの混合比率と生成物の組成の関係, 主としてナトリウムを含む生成物のRIに対する吸着特性, セシウム吸着と吸着体からの金属の溶出比率などを調べた。

実 験

吸着体の調製: 0.1M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ に対して 0.1M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ をそれぞれ 10, 3, 2, 1, 0.1 の割合に混合して液殿を作った。液殿は予過または遠心し, 水洗, 風乾した。

吸着率の測定: 吸着体 0.1g に RI を含む溶液 (約 5 万 cpm/ml) 5 ml を加え一定時間振り混ぜた後, 遠心分離し上澄み液の放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し算出した。

吸着体のコバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛などと鉄の分離定量法: フェロシアン化コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛などの吸着体 1g に濃硫酸を加えて加熱分解した後, 塩酸を加えて蒸発乾固し塩酸溶液とした。塩酸溶液を Dowex 1X8 カラムに通し K.A. Kraus の方法に準じてコバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛などをそれぞれ鉄と分離した。コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, 鉄はそれぞれ 0.01M EDTA 標準液で滴定し定量した。

結 果

1. フェロシアン化ナトリウムに対する硝酸金属塩の混合比率と生成物の推定組成

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ に対し $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を種々の比率で混合して作った液殿を分解し金属イオンと鉄イオンを分離定量して組成を推定した。その結果を表

表1 混合比率と生成物の推定組成の関係

$\text{M}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	10	3	2	1	0.1
Co		$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$			$\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$
Ni					$\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$
Cu					$\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$
Zn					$\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

1に示す。 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ は $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ の混合比率がモル比にして 10 ~ 3 の場合に, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ は 0.1 の場合にそれぞれ生成した。 $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ は混合比率が 10 ~ 1 で,

$\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ は混合比率が 0.1 の場合にそれぞれ生成した。 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ は混合比率が 10 ~ 2 の間で, $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ は混合比率が 0.1 でそれぞれ生成した。 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ は混合比率が 3 で, $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ は混合比率が 0.1 でそれぞれ生成した。これらの結果から

かわむらしよういち・くろたきかつみ・しばたさだお・たけしたひろし

硝酸金属塩に対しフェロリアン化ナトリウムを10倍量加えるとナトリウムを組成に含む沈殿が生成することが分かった。これらの沈殿は非常に粒子が細かく濾紙で濾過すると濾れるので遠心分離によって分取した。遠心分離でも分離に手向(り)特に亜鉛、ニッケル塩は困難で、コバルト、銅の順序でやや分離しやすかった。

2. セシウムへの吸着体に対する吸着速度

この種の吸着体は一般にセシウムに対し強い吸着性を示すが、その組成の違いによる吸着速度の相違が考えられる。これらの一連の吸着体を0.01Mセシウム溶液中でバッチ法で、10分、30分、1時間振りまぜてセシウムの吸着率を測定し比較検討した。その結果を表2に示す。

表2 セシウムの吸着速度(バッチ法)

振り混ぜ時間 h	吸着率 (%)			
	$\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$	$\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$	$\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$	$\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
1/6	91	58	99	~100
1/2	95	60	~100	~100
1	96	59	~100	~100

この条件での実験では、 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ に対するセシウムの吸着速度が遅く吸着率も低かった。 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ に対するセシウムの吸着速度は比較的早く、最も早いのは $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ に於いてであった。これらの吸着体のうち、硝酸金属塩とフェロリアン化ナトリウムを主成分とする場合、混合比率によって2種類の吸着体が生成しセシウムに対する吸着速度が早いものも含まれている。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を主成分とした場合には $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ と $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ の2種類の吸着体が生成しセシウムに対する吸着速度はいずれも早かった。これらのことから混合比率を変えて生成した2種類の吸着体のセシウムに対する吸着速度が、ともに早かったのは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を主成分とした場合であった。

3. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を主成分とした場合の生成物 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ と $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ に対するセシウム吸着・吸着体からの溶出比率

表3 吸着セシウム/溶出銅orナトリウムの比率

外部溶液 CsCl (M)	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$
	Cs/Cu	Cs/Na
10^{-1}	~3	~8
10^{-2}	2	~6
10^{-3}	2	1

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を混合して作ることでできる $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及び $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ は比較的、沈殿の沈降が早く、沈殿と上澄み液が分離しやすいので作る場合、取扱が容易である。その上セシウムに対する吸着速度が早い

ので吸着体として有用であると考えられる。この両者に対するセシウムの吸着溶出比率を調べた。その結果を表3に示す。薄いCs溶液ではCsが2個 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ に吸着するとCuが1個の割合で溶出した。一方、 $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ にCsが吸着するとNaが1個の割合で溶出し、共にイオン交換とみなされる現象が認められた。濃いCs溶液中ではCsの吸着比率が高くなった。イオン交換のほか何らかの原因による吸着が加わっているようである。

中性子放射化法による極微量⁵³Mnの測定

— 月, イオン石試料への適用
 (立大理, 東大核研*, 東大物性研*) 西泉邦彦, 有村峯雄,
 本田雅健**

宇宙線生成核種として知られている⁵³Mnは宇宙存在度の高いFeと比較的低いエネルギー陽子との相互作用—Fe(p,x)⁵³Mn—あるいは二次中性子との反応—Fe(n,x)⁵³Mn—をさきやすく、かつ半減期(3.7×10⁶y)が長い事から宇宙科学の分野で²⁶Al, ¹⁰Beとともによく研究されている。その測定法としては放射能強度, 試料の状態等により(1)直接ECにもなるCr-KαX線を測定する。(2)質量分析法により共存する⁵⁵Mnあるいは⁵⁴Mnとの比を求める。(3)熱中性子による放射化法が考えられる。とくに後一長一短があるが特に少量の月試料, イオン石, 宇宙塵等中に存在する極微量⁵³Mnを測定するには感度精度共に中性子放射化法がすぐれている。実際に月試料で〜0.008~0.0002 dpm ⁵³Mn / 100 mg 試料, イオン石では〜0.04 dpm ⁵³Mn / 500 mg 試料の測定を行なっているが実験に時間がかかるという問題がある。

中性子放射化法: H.T. Millard, Jr. (1966) により提唱された方法で、原子炉の熱中性子による⁵³Mn (n, γ) ⁵⁴Mn (σ=80b) を利用する。放射化にともない中性子束 10¹⁸ n/cm² あたり dpm ⁵⁴Mn / dpm ⁵³Mn = 320~350 を得られるが同時に速中性子による⁵⁴Fe (n, p) ⁵⁴Mn, ⁵⁵Mn (n, 2n) ⁵⁴Mn (図-1) の妨害反応も存在する。したがってFeの除去を目的とした照射前化学処理と照射後の⁵⁴Mnの放射化学分離が必要である。例として月, イオン石試料等に用いている化学操作を図-2 に示した。

照射条件の検討: 本法は(n, p), (n, 2n) 反応をおさえ高中性子束の照射が決め手となるが、実際には12 MeV以上の速中性子による(n, 2n)反応が問題となる。これまでの実験より得た各種原子炉、照射孔の特性を表-1 に示した。実験目的と照射孔の関係とその限界を考える。(1) 加速器により生成した⁵³Mnの測定—比較射能が高く、⁵⁴Mnも共存するので線質よりも高線束が要求される。

JRR-2-VTで1サイクル(268時間)照射した場合⁵⁴Mn, ⁵³Mnの放射能比10⁴の試料でも実験可能となる。ただし速中性子が多い為1 dpm ⁵³Mn / mg Mnを(n, 2n)反応が20%の寄与となる。反対に(2)深い月コア試料の様に⁵³Mnの比較射能; 絶対量も少ない場合(2.2 × 10⁻⁴ dpm ⁵³Mn / 100 mg 試料)はCP-5 (Argonne) の様に線質, 線束共にすぐれた原子炉で長期間連続照射(100~120日間—2.4 × 10¹⁹ n/cm²) する必要がある。しかしながらコアの

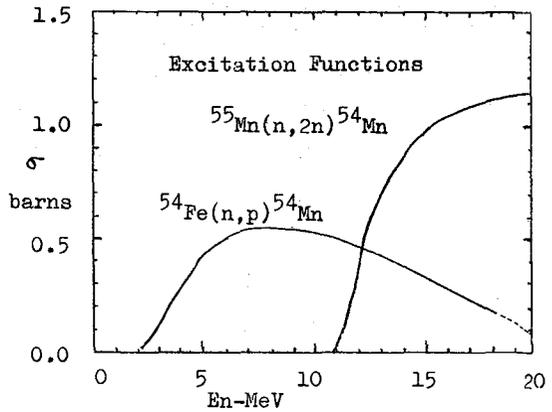


図-1

にいいずみにひこ, いまむらみねお, ほんだまさたけ

最深部や底土の測定はさらに良い線束を要求される。R. Bibron等はこの英EL-3を非常に興味のある実験を行なっているが、残念ながら国内においてこれに匹敵する照射孔は現在の所見出されていない。本法における測定限界を示していると考えられる。

放射能測定： ^{54}Mn ($T_{1/2}=312\text{d}$)の放射能測定としては834.8 KeVの γ 線測定と5.4 KeVのCr-K α X線測定が考えられるが、放射化により生成した ^{54}Mn (1~30 dpm)を計数誤差10%以下(20%)で測定する必要がある場合には高感度の測定器系が必要となる。著者は近年の半導体検出器の進歩によりGe(Li)検出器を用いた γ 線測定を行なっている。測定器系及び見た本法の検出限界である低レベル放射能測定に與し実際の材料について各種Ge(Li)検出器を使い、検出器の型、検出効率、B.G, 分解能等をもとにFigure of Meritの有用性について検討した。さらに ^{54}Mn のX線測定、液体シンチ—NaI(Tl)によるE.C.— γ 同時計数法についても比較検討する。

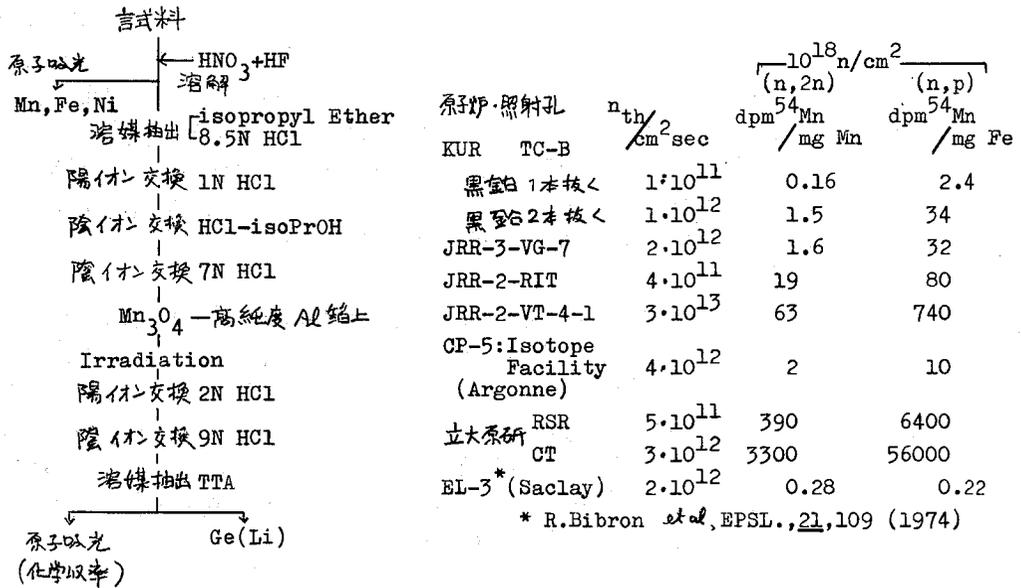


表-1

図-2

速中性子で照射したMo中の長半減期Nb放射能

東大物性研 牧野友子 堀江絹子 本田雅健

(1) 序論

天然に於ける長半減期核種 ^{92}Nb の放射能の存在が1974年J. D. Knightらによって報告され¹⁾、またその半減期に対し $\sim 2 \times 10^8$ 年が見積もられている²⁾が極めて不確定である。 $10^7 \sim 10^9$ 年の半減期をもつ核種は、宇宙化学的観点から考えると、原子核の生成から太陽系物質の形成までの時間と測る上で重要な核種である。しかしながら、この範囲の長半減期核種と考えると、 ^{40}K (1×10^9 年)、 ^{235}U (7×10^8 年)、 ^{146}Sm (1×10^8 年)、 ^{244}Pu (8×10^7 年)、 ^{205}Pb 及び ^{236}U ($\sim 2 \times 10^7$ 年)、 ^{247}Cm 及び ^{129}I (1.7×10^7 年) … となり、 10^7 年のオーダーの半減期を持つ核種は比較的多いが、 10^8 年と比べると ^{235}U のみであり、これも 10^9 年に近い。そこで ^{92}Nb がもしも、 $\sim 2 \times 10^8$ 年であれば年代的に有用な核種となり得る。

測定に必要な量の ^{92}Nb を調製するには、(1) $^{92}\text{Mo}(m, p)^{92}\text{Nb}$; (2) $^{89}\text{Y}(\alpha, n)^{92}\text{Nb}$; (3) $^{93}\text{Nb}(m, 2m)^{92}\text{Nb}$ 等の核反応を利用する方法があるが、(1)により本実験では原子炉内高速中性子を利用する可能性を吟味した。高速中性子束が必要であるが幸いJMTRでtotal $6.9 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ の熱中性子束で照射したMo金属を東北大金属材料研究所の鳴井氏から提供されこの試料中に速中性子原子核反応 $^{92}\text{Mo}(m, p)^{92}\text{Nb}$; $^{94}\text{Mo}(m, p)^{94}\text{Nb}$ (半減期: 2×10^4 年) で生じたcarrier freeのNbとMoより分離する実験を行ない、長寿命Nb放射能の検出法を検討した。

(2) MoとNbの分離

東北大金属材料研究所JMTRで中性子照射したMo金属^(5g)を用いた。照射により副生成した主な放射性核種は ^{60}Co , ^{182}Ta , ^{125}Sb , ^{46}Sc , ^{103}Ru であった。Mo金属を1:1 HNO₃に溶解し、陰イオン交換樹脂を通すことにより ^{60}Co を除いた。更にH₂Oを通すと吸着性の強いNbのみが樹脂に吸着され、 ^{182}Ta , ^{125}Sb , ^{46}Sc , ^{103}Ru は溶解した。Nbは0.2MHF-5MHNO₃により溶解し³⁾ 3-4 column volumeの溶解液を用いた。更に再び陰イオン交換樹脂を通すことにより放射性不純物を除き、放射能測定を行なう。(現在 $\frac{1}{100}$ のsampleで予備実験中である)

(3) 質量分析

Nb金属を1:1HF-1:1HNO₃に溶解し、0.1 μg をReのsingle filamentにシリカゲルと共に載せ、表面電離法により質量分析を行なった。使用した質量分析計は物性研の国産試料用AEI MS-5である。2.0A付近まではNb⁺, NbO⁺, NbO₂⁺が検出されるがhydrocarbonや他のbeamの散乱によるghostピークが多く見出されたため、付近にghostピークがなくなる2.0AからNbO₂⁺のピークを用いることにした。filamentに2.65A流した時 $\frac{m}{e} = 122 \sim 128$ の間をscanningしたか他のピークは見られなかった。[二次電子倍増管(Cu-Be17段)端子電圧:

ままのともこ ほりえきぬこ ほんだまたたけ

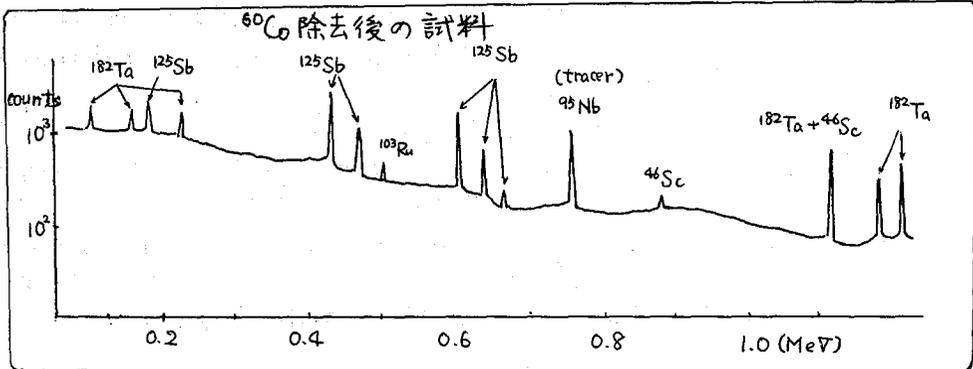
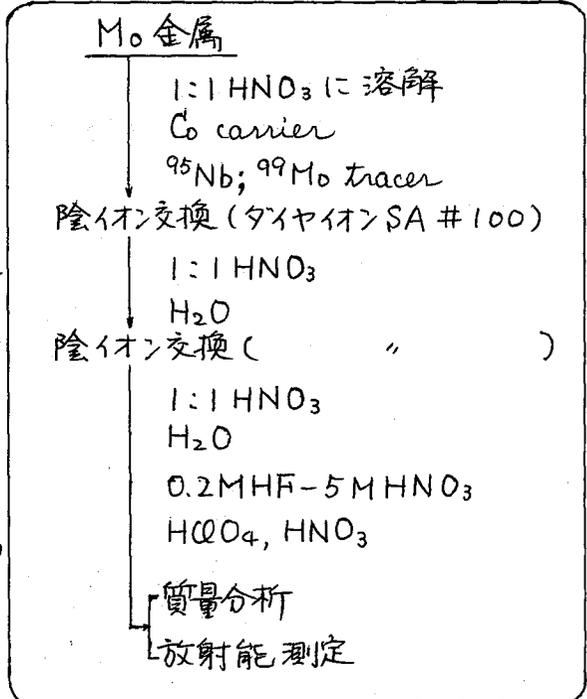
3.0 kV, 増倍係数: 約 10^6]

Nb の安定同位体は ^{93}Nb のみであるので今まで表面電離による質量分析はなされてきていない。今回、この方法により 10^{-9}g (10^{12} 原子) 程度まで測定が容易なことが見いだされた。 ^{92}Nb の半減期を 2×10^8 年と仮定すると $1\text{ dpm} \approx 10^{14}$ 原子となるので、質量分析による Nb の定量については見通しがたつたものといえる。

(4) 試料の調製及び放射能測定

原子炉中性子反応, $^{92}\text{Mo}(n, p)^{92}\text{Nb}$
 ^{92}Nb 及び $^{94}\text{Mo}(n, p)^{94}\text{Nb}$
 を用いる場合、 1g の天然の Mo 金属 ($^{92}\text{Mo}: 14.8\%$; $^{94}\text{Mo}: 9.1\%$) を total 速中性子束: $7 \times 10^{18}\text{ n/cm}^2$ (JMTR の水カウビント 1 cycle) で照射した場合、 ^{92}Nb は半減期が 10^8 年と仮定すると約 0.003 dpm , ^{94}Nb は約 20 dpm と見積もられている。

1g の ^{92}Mo enriched isotope (98.27%) を同様な条件で照射すると $[^{94}\text{Nb}/^{92}\text{Nb}]$ は $6 \times 10^3 \rightarrow 45$ となり、 ^{92}Nb は約 0.02 dpm と予想される。



- 1) J. D. Knight et. al, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1485 (1974)
- 2) J. D. Knight, Los Alamos Scientific Lab. report (1974)
- 3) 橋谷 博, 安達武雄, *分析化学* 24, 303 (1975)

低バックグラウンドβ線スペクトロメーターの製作

(名大理)・小田 康, 遠藤和豊, 佐々木研一, 古川路明

環境中のβ線放射性核種を測定するために低バックグラウンドβ線測定器を製作した。最少限の化学分離で測定できること、最大エネルギーによる核種の同定が可能である、おどの利点からスペクトロメーター方式をとった。検出器部の構成は田中ら⁽¹⁾によって考案された、disk type のがスフロー-G.M. 計数管とその後方におかれたトラスチックシンチレーターとの同時計数方式である。検出器部、電気回路部ともかなりの簡略化を計り、目的に充分な特性を得ることができた。

〔測定器〕

装置のブロックダイヤグラムをFig. 1に示す。

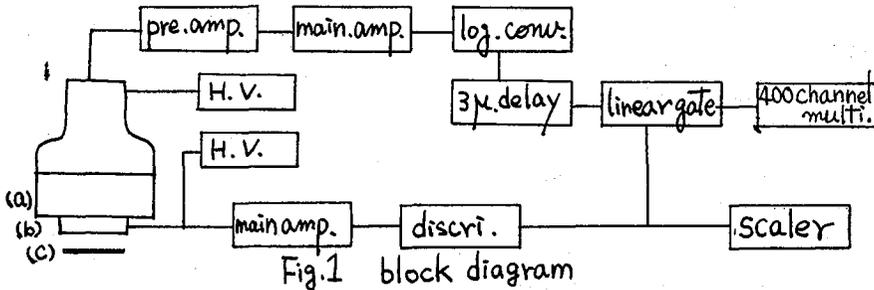


Fig. 1 block diagram

(b)はコインシデンス用のG.M.計数管でしんちゆう製である。内径34mm,厚さ8mmの円筒形で直径0.03mmのタンクステン線をシングルワイヤーとして陽極に用いている。G.M.計数管の上下面は片面をAl蒸着した厚さ1.8mg/cm²のマイラー箔を両面テープで接着した。有効面積は8cm²である。

(a)はβ線エネルギー分析用のトラスチックシンチレーターである。これは直径75mm,厚さ40mmの円筒形で、下部はG.M.計数管に、上部は光電子増倍管RCA8054に光学的に接続してある。

試料(c)はG.M.計数管の下部に位置し、G.M.計数管を透過しトラスチックシンチレーターに産したβ線のみが同時計数を起こし計数される。どちらか一方のみに産したβ線あるいはα線は同時計数を起こさないためバックグラウンドを減らすことができる。

電気回路部はlog converter, linear gate以外はすべて汎用I.C.を使用した。linear pulse回路にはLM318, LM306, digital pulse回路にはSN74121を使用している。

(a)(b)(c)の検出器部はいずれも10cm厚の鉛の遮蔽体内に置かれている。

〔特性〕

コインシデンス用のG.M.計数管については以下のようなものである。

フラットー; 幅810V~880Vの約70V, 傾き7~8%/100V

自然計数; ~70c.p.m (印加電圧850V, Qガス流速20cc/min)

おたやすし・えんどうかずとよ・ささきけんいち・ふるかわみちあき

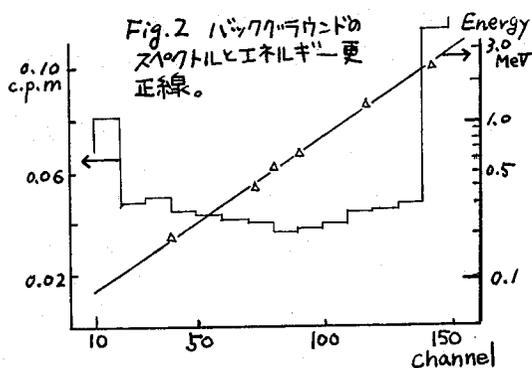
Fig. 2のエネルギー対数特性を得るために ^{114m}In (0.19 MeV), ^{113m}In (0.39 MeV), ^{85}Sr (0.51 MeV), ^{137m}Ba (0.66 MeV)の内部転換電子による線スペクトル, 及び ^{40}K ($E_{\beta\text{max}}=1.31\text{MeV}$) ^{90}Y ($E_{\beta\text{max}}=2.27\text{MeV}$)の β 線スペクトルを用いた。Fig. 2のバックグラウンドのスペクトルより、実際使用可能なエネルギー範囲は0.1 MeV ~ 3 MeVである。

70トマルの印加電圧/300VにおけるバックグラウンドはG.M.計数管とのイオンシテンスをとったとき、0.1 MeV ~ 3 MeVの全領域でも1 c.p.m.以下でTable 1に示した通りである。

エネルギー分解能については ^{85}Sr の内部転換電子線のピークに対する半値幅で18%と得た。

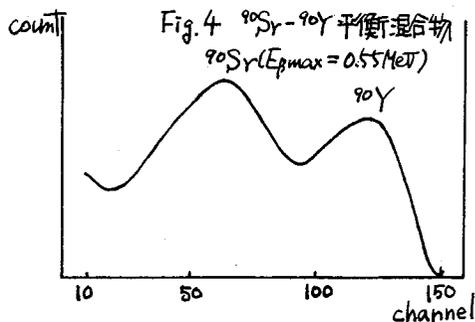
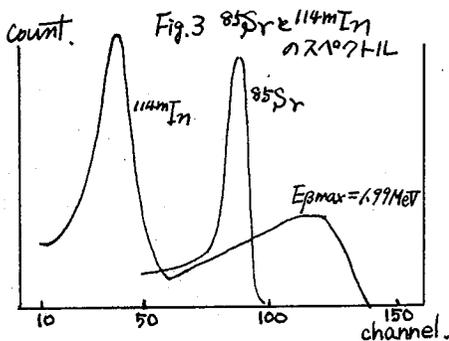
直径15mmの円形線源に対する計数効率 ^{40}K ($E_{\beta\text{max}}=1.31\text{MeV}$) ^{210}Bi ($E_{\beta\text{max}}=1.16\text{MeV}$)で25~26%であり、 β 線の最大エネルギーが低下するに従って減り、 ^{87}Rb ($E_{\beta\text{max}}=0.27\text{MeV}$)では~6%にまでおちる。このような低エネルギー領域の β 線に対する計数効率の悪化はおもにG.M.計数管の上下のマイラー鍍によるエネルギー吸収のためで、より薄い箔を使用することによってある程度の改良は産せられると思われる。

現在、本装置を用いて大気浮遊塵中の ^{90}Sr を測定中である。 ^{90}Sr - ^{90}Y 平衡混合物の β 線スペクトルはFig. 4の通りで、 ^{90}Y による計数まで加えると ^{90}Sr のみかけの計数効率は増大し51%となった。



Channel 範囲	バックグラウンド
10-30	0.13 c.p.m
10-50	0.22
10-70	0.31
10-90	0.38
10-110	0.46
10-130	0.55
10-150	0.71

Table 1.
10 channel からの
積算バックグラウンド。



(1) E. Tanaka, Nucl. Instr. and Meth. 13 (1961) 43,

(東大核研) ○井上照夫 今村峯雄 小村和久 藤田雄三
 柳田昭平 田中重男

長寿命放射性核種 Be-10 は地球大気中のチッ素・酸素などの高エネルギー宇宙線(主に陽子)による核破砕反応で生成され地表面に降下している。若し海洋深海域の堆積が長い間ゆくりと進んでいったとすれば、海底堆積物中には Be-10 が蓄積保存されていると考えられる。Be-10 の半減期は 1.5×10^6 年であるため $10^6 \sim 10^7$ 年までの海底堆積物の年代決定に用いられる核種として重要である。また堆積速度が一定でかつその値がわかっているならば、宇宙線の永年変化の研究に応用できると考えられていた。以上の目的のために今までいくつかの研究グループが Be-10 の測定法の確立のために努力した。しかし今までに測られた 10 本余りの海底堆積物コア中の Be-10 の比放射能の深度分布はほとんどのコアについて不規則なパターンを示し、堆積速度や宇宙線の永年変化を議論する方法としては確立してはいない。またこの不規則なパターンの原因を追究するにも、Be-10 の測定誤差が大きすぎるのと、同一コアに対する他の年代決定法および別種の測定結果との併用が難かしいこともあり、現在までその説明は出来なかった。最近 Amin 等 [1] が ^{10}Be 法および古地磁気法との比較をしたが、結論はあいまいのように思う。

われわれはサモア群島の南と北約 500 km (水深約 5 km) の地点で採取した長さ 3 m および 7 m の 2 本のコア試料について Be-10 の測定を行った。10~30 cm 毎に分割した試料をフッ化水素酸で完全に溶解し、アルミニウムの水酸化物と共に沈澱させ、アルミニウムを EDTA で mask しながらベリリウムをアセチルアセトンにより四塩化炭素系に抽出を繰返し精製した。Be-10 (β^- , 555 keV) の比放射能を低レベル光針計数管 [2] で測定した。Be-10 の確認をつぎの 4 種の方法で行った。(i) 吸収曲線の測定 (ii) Si(Li) 検出器によるエネルギーソフトルの測定 (iii) Lal-Schink 型計数管による測定 (iv) 精製操作のリサイクル。

Be-10 の比放射能の結果を表 1 に示す。まず SAM-N コアについて、Be-10 の深度分布は明らかに一様でなく特に 70-100 cm の深さのところが落ち込んでいる。これは過去の何らかの地球物理的現象で Be-10 がうすめられたのではないかと考えた。つぎの事実および補助実験の結果はこの考え方を裏づけるものであろう。(a) コアの性状 --- 70-100 cm の深さのところに固い砂の層がはっきり見える。(b) 古地磁気測定 --- 残留磁気にはばらつきが大きく、はっきりした反転は認められない。また 80 cm のところで磁気強度が急激に変化している [3]。(c) K, I_0 , Th の測定 --- 過剰の I_0 が認められない。K, Th 含量が Be-10 とゆるい正の相関を示す。(d) 火山ガラスの観察 --- 70-100 cm および 210-300 cm の深さに多く分布している。(e) 元素分析 (原子吸光法および放射化法) --- Hawkins と Natland [4] のサモア群島に関する地学的研究報告の中の元素分析と比較して、70-100 cm の部分の化学成分が類似している。特に Mn 含量につ

いのうてゐるお・いまむらみねお・こむらかすひき・ふじたゆうせう・
 やなぎたしょうへい・たなかしげお

いて対応がはつきりしている。以上のことから Be-10 の比放射能が サモア 群島もしくはそれに類似の近くの火山の爆発噴出物によつてうすめられたものと推論される。但しこのコアの場合、古地磁気年代がわかっていないので爆発年代は決められない。

SAM-S コアについては、古地磁気測定 [5] により Brunhes より Gauss まで平均して一定の堆積速度 ($2.4 \text{ mm}/10^3 \text{ y}$) で堆積していることがわかっている。しかしオノ表の結果より見ると、やはり深度分布に微細構造があるように見える。このコアについての詳細な報告は次回にゆずるが、火山ガラスの分布およびつきに報告する K, Io, Th の測定結果などからも、たとえ古地磁気測定で一定の堆積速度が求められていても、ある時期にはいろいろな地球物理的变化を受けていることを物語っている。

以上のように Be-10 の深度分布の測定は古地磁気測定およびその他の測定結果と組み合わせることにより、オノ表の火山活動や他の海面の変化の厂史を知るよい指標となろう。逆に Be-10 を用いて堆積速度や宇宙線の永年変化などを議論する場合は、この海面の乱れについて十分考慮を払わないと誤った結論に導く可能性が大きい。

オノ表 Be-10 比放射能の海面堆積物中の深度分布

試料-深さ (cm)	Be-10 比放射能 (dpm/mgBe)	試料-深さ (cm)	Be-10 比放射能 (dpm/mgBe)
SAM-N-24	2.70 ± 0.30	SAM-S-5	3.2 ± 0.6
SAM-N-58	0.51 ± 0.07	SAM-S-85	
SAM-N-73	0.22 ± 0.04	SAM-S-110	3.7 ± 0.7
SAM-N-100	0.24 ± 0.03	SAM-S-175	2.6 ± 0.5
SAM-N-154	0.80 ± 0.11	SAM-S-260	
SAM-N-215	0.32 ± 0.04	SAM-S-585	

文献

1. B.S. Amin, D. Lal and L.K. Somayajulu, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** (1975) 1187.
2. Y. Fujita, Y. Taguchi, M. Imamura, T. Inoue and S. Tanaka, オノ表18回放射化学討論会発表 (1974).
3. K. Kobayashi, private communication.
4. J.W. Hawkins, Jr. and J. H. Natland, *Earth Planet. Sci. Lett.* **24** (1975) 427.
5. K. Kobayashi, K. Kitazawa, T. Kanaya and T. Sakai, *ibid.* **18** (1971) 1045.

(東大核研) ○小村 和久 井上 照夫 今村 峯雄
藤田 雄三 柳田 昭平 田中 重男

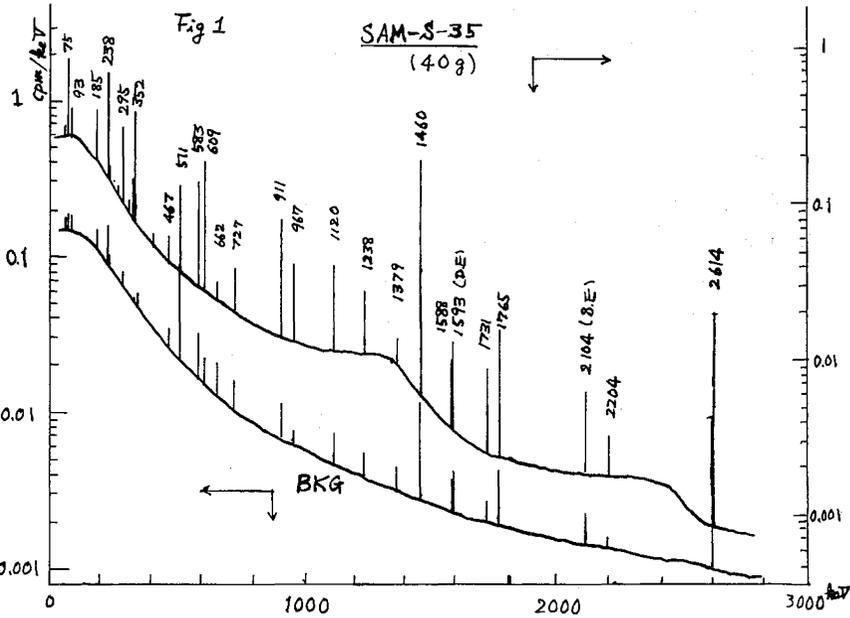
深海底土の堆積速度を求める方法としてI₀(²³⁰Th), ²³¹Pu, ¹⁴Cなど放射性核種の濃度を
利用する方法、年代の知られている地磁気反転を利用する方法あるいは¹⁸O/¹⁶O比による古
海水温度の変化を測定する方法などが試みられている。これらのうち容易で広く用いら
れているのはαスペクトロメトリによるI₀/Th法である。これは数gの試料でも十分測定
が可能である点で優れているが、それでも試料の溶解、化学分離、α線源の作成などの操
作を要し、手軽に測定するという訳にはいかない。このため、I₀/Th比を簡単に測定する方
法の1つとして、大量量のGe(Li)検出器によるγスペクトルの直接測定を試みた。

【コア試料】測定試料としてサモア諸島近くの約5000mの海底から採取した長さ3mの
柱状コア(SAM-N)および7mのコア(SAM-S)を用いた。後者については古地磁気測定
より平均の堆積速度として2.4mm/10³年の値が得られている*。これら柱状コアを10cm
30cm毎に分割し、X/少乳鉢をよくすりつぶした後、その10または40gをとり、直径35
mmまたは50mmの円盤状にプレスしてγ線測定用の線源とした。

【放射線検出器】東大RIセンタ所有のORTEC社製Ge(Li)検出器8100-1025型を使用
した。バッググラウンド計数率を下げるため鉛(10cm)、鉄(~4cm)水銀(1cm)および黄銅
系銅(1.4cm)で検出器部分を、鉛(5cm)でデューア部分を遮蔽した。これにより遮蔽なし
の場合の約1/10分の1程度にできた。(Fig. 1) 検出効率、KClまたは²³Na, ¹³⁷Csあるいは
UO₂(²³⁴U/²³⁸U=1), ThO₂等を均一に分散させたNaCl粉末とコア試料と同型(同量)にプレ
スして作成した

標準線源により
求めた。40Kの
1460keVγ線に
対する検出効率
は0.58%(50g, 40
g KCl)であった。

【I₀, Th, U, Kの
定量】I₀および
Thの含有量は、
これらの娘核種
と放射平衡にあ
るものと仮定し
て求めた。I₀は
²¹⁴Pbの295.352
keVγ線, ²¹⁴Biの



こむらかすひさ・いのうえてるお・いまむらみねお・ふじたゆうぞう
やなぎたしょうへい・たなかしげお

609, 1120 および 1760 keV の線より定量化することができ、TR は ^{232}Th の 238 keV, ^{208}Tl の 583, 2614 keV, ^{228}Ac の 911 keV の線より求めることができる。しかし検出効率や計数の統計誤差を考慮した場合、 I_0 は 352 keV, TR は 238 keV の線が最も定量化に適しているといえる。U は ^{238}U から 63 および 93 keV の線による定量化を試みたが自己吸収によるローグの低下、エネルギー分解能による他核種の妨害があるため必要な精度は得られなかった。K 含有量は ^{40}K の 1460 keV の線より求めることができる。TR が 5~10 ppm, U が 1~2 ppm, K が 1~2% 程度含まれている 40g の海底土コア試料の場合、2000~3000 分測定で、 I_0 , TR を $\pm 5\sim 10\%$, U を $\pm 30\%$, K を $\pm 5\%$ の精度で求めることが可能である。Fig. 1 に SAM-S-35 (40g) の X-フラクトルの例を示した。

【結果】 SAM-S-コアの測定結果を Fig. 2 (a), (b), (c) に示した。(a) は TR および K 含有量、(b) は I_0/TR 比の深度変化で、352 keV および 238 keV の線のプロファイルから求めたものである。太い実線は 125 cm における I_0/TR 比を差し引いて I_0/TR を求め、堆積速度を推定したものである。(c) はプレスした試料の厚さから計算した見掛けの密度である。

図から明らかのように、TR と K の含有量の変化のパターンは非常によく一致しており、35 cm まで急激に増加し、その後ほぼ一定となっている。これに対応する変化は (b) でもみられる。これは TR および K 含有量の小さい層の密度の大きな成分が比較的新しい時代に増加していることを示し、堆積物の供給源を推定する手がかりを与えるものと考えられる。TR 含有量の大きな変化にもかかわらず、 I_0/TR 比はトップを除いて殆ど変化を示しておらず、これから堆積速度 $1.1 \text{ mm}/10^3 \text{ 年}$ が得られる。

3 m のコア試料では、 I_0/TR 比の深度変化はほとんどなく、Excess I_0 量が多いことからコアのトップ部分は何らかの原因で欠けていることが考えられる。この場合も TR と K の相関がみられる。

他の元素とくに火山等と密接な元素について同様な変化を測定すれば堆積物の起源も明らかになるかもしれない。

$\text{Ga}(\text{Li})$ 検出器による直接測定は非常に簡単であり、より密接条件のよい、より大検出効率の検出器が利用できれば、X-フラクトルトリに匹敵する結果が得られるものと期待される。

* K. Kobayashi et al. E.P.S.L. 18 (1971) 1045.

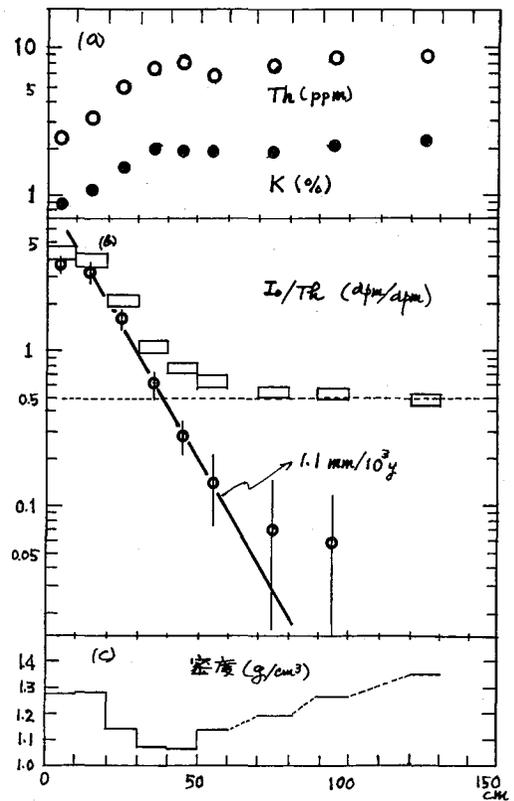


Fig. 2

(東大核研) ○今村峯雄 井上照夫 小村和久 藤田雄三
柳田昭平 田中重男 金子条太郎 大城幸光

演者らは深海底土を用いそこに含まれる ^{53}Mn ($T_{1/2} = 3.7 \times 10^6$ 年)の量から地表への宇宙塵の流入量を推定することを主目的として、質量分離と放射化学分析法を組み合わせた高感度の ^{53}Mn 測定法の開発を旨とし、一応の目処を得て昨年の放射化学討論会で報告した。引き続き、実際の海底土試料を用い ^{53}Mn の検出を試みており、その結果についてここで報告する。

試料 コア試料 KH 68-4₍₂₂₎の深さの異なる7つの試料で試みた。これは前の講演の(^{10}Be に関する)ものと同試料で、もともと ^{10}Be の測定のために化学分離したものから Mn を回収して用いた。引き続きサモア群島北部で採取した試料(KH 68-4-25)についても実験を進めている。

実験 マンガンの分離精製 — 低レベル用化学実験室を用いて、特に人工放射能の ^{53}Mn の汚染に留意した。ブランクによる放射能測定では ^{53}Mn に付随すると思われる ^{54}Mn は検出されず、汚染は問題外のレベルと推定される。試料をフッ化水素酸で分解後、 NaOH による Al , Be を分離した液殿から Mn を回収した。イソプロピルエーテルにより Fe を除去、

陽イオン交換(1N HCl)により Ti , Cu 等を除去、塩酸-イソプロピルアルコール系の陰イオン交換で Mn を精製した。質量分離に供する Mn の化学形は MnCl_2 が低沸点で都合がよい。塩酸溶液を蒸発し、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とし真空下、石英管中で 300°C 位に加熱して MnCl_2 とした。質量分離—

表1 質量分離器による ^{53}Mn の捕集と分離効率

試料	試料充量(消費分) (MnCl_2 , g)	^{55}Mn 捕集ポット 中の ^{55}Mn	^{53}Mn 捕集フォイル中 の ^{55}Mn	分離
<u>海底土試料</u>				
SAM-N-24	—	18.7 mg	54.4 μg	344
SAM-N-58	0.20 g	7.2	19.6	367
SAM-N-73	0.12	4.7	13.1	358
SAM-N-100	0.90	11.0	53.2	207
SAM-N-154	0.30	10.1	26.1	388
SAM-N-215	0.088	2.1	6.4	332
SAM-N-299	0.090	2.7	8.9	305
<u>ブランク</u>				
BL-1	—	16.8	45.0	372
BL-2	0.58	14.6	34.3	426
<u>標準</u>				
STD-1	} 0.50	5.1	16.6	309
STD-2		11.9	25.8	459

原子核研究所に

設置の deflection angle 60° , イオン軌道半径 90 cm の同位体分離器を用いた。試料

いまむらみねお・いのうえてるお・こむらかずひさ・ふじたゆうぞう
やなぎたしょうへい・たなかしげお・かねこくめたろう・おおしろゆきみつ

MnCl₂ 0.1~1g を充填し、500~580°C で Ar を流しながら加熱し 2mA~3mA のビーム強度を得た。オ1表に示されるように分離のイールドは charge 量の約 7%、⁵³/₅₅ の分離能 350 を得た。

放射化分析— ⁵³Mn ビームは L 字型の高純度アルミフィルム中に捕集した。この中の ⁵⁵Mn は短時間照射の非破壊放射化分析によった。(後の ⁵³Mn の放射化分析に全く影響しない程度の時間照射した。立教大学原子炉で約 30 秒の照射により ⁵⁶Mn を測定しマンガンを定量した。) ⁵³Mn の放射化分析に先だち Al フォイルから Mn を分離精製 (NaOH による Fe との共沈および陰イオン交換) し、高純度 Al フォイル上に硝酸塩でマウントし加熱して MnO₂ に変換し照射試料とした。

高感度の測定には、同時によく熱化した高中性子束を要するので、シカゴアルゴンヌの CP-5, isotope tray で連続 4ヶ月、 $4 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ の中性子束で照射した。同時に ⁵³Mn 標準, ⁵⁵Mn, ⁵⁴Fe 標準 (妨害反応の補正のため) を照射した。照射後陽イオン交換 (2NHCl), 陰イオン交換 (9NHCl), TTA 抽出, AgCl 沈殿でマンガンを精製した。 ⁵⁴Mn は solid type および

well type の Ge (Li) を

用いて測定した。

測定結果の一部をオ2表に示す。

結果 昨年の本討論会で
 濱若らは SAM-N-100 の ⁵³Mn の予備実験結果として $(1.1 \pm 1.6) \times 10^2 \text{ dpm/g Mn}$ という結果を得ている。しかし ¹⁰Be の測定からこの試料は火山灰などで非常に薄められており初期の目的の試料として適当でないことが示された。試料 SAM-N-24 は比較的高い ¹⁰Be 濃度を示し、堆積速度は

$2.5 \text{ mm}/10^3 \text{ 年}$ 程度と見積もられる。質量分離における ⁵³Mn のフィルムへの捕集率を 1.0 と仮定するとオ1表の結果から SAM-N-24 の ⁵³Mn 比放射能は $(2.5 \pm 3) \times 10^3 \text{ dpm/g Mn}$ となる。この試料の Mn 含量 0.70% と bulk density を 0.4 と仮定した値とから地球上への ⁵³Mn の流入量は $(0.18 \pm 0.21) \times 10^{-4} \text{ dpm/m}^2 \text{ y}$ となり、Picciotto の group の採用している ⁵³Mn の宇宙空間での照射の飽和係数を用いると宇宙塵の流入量は $(2.3 \pm 2.7) \times 10^4 \text{ ton/y}$ となる。

1) R. Bibron et al. Earth Planet. Sci. Lett. 21 109 (1974)

オ2表 中性子放射化分析の結果 (一部)

試料	SAM-N-24	⁵³ Mn 標準 (0.00925 dpm ⁵³ Mn)	⁵⁵ Mn 標準
照射試料中 Mn	54.4 μg	165 μg	2.73 mg
" Fe	0.14 ± 0.03 μg	—	—
化学収率	75.4 %	97.2 %	98.2 %
⁵⁴ Mn 測定値 *	3.55 ± 0.64 dpm	124 ± 5 dpm	147 ± 4 dpm
妨害反応	⁵⁵ Mn (n, 2n)	2.92 ± 0.09 dpm	9 dpm
	⁵⁴ Fe (n, p)	0.04 ± 0.01 dpm	
net ⁵⁴ Mn	0.59 ± 0.65 dpm	115 ± 5 dpm 12440 ± 500 dpm ⁵⁴ Mn / dpm ⁵³ Mn	53.7 ± 1.6 dpm ⁵⁴ Mn / mg Mn
⁵³ Mn	$(5 \pm 6) \times 10^5 \text{ dpm}$		

* 収率補正, 照射直後換算

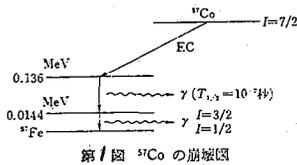
3N09 特別講演

放射線を利用した物性の研究

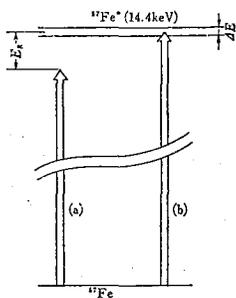
東京大学物性研究所

大野 和郎

放射線を利用した物性の研究のきわだった長所は感度が非常によいことである。しばしば用いられている半減期32日の ^{59}Mn を例にとると無担体の ^{59}Mn 1gは8300 Ciの放射能をもつ。従って1 μCi の ^{59}Mn は $\sim 10^{10}$ 個であって、1gの試料中にprobeとしてとかしこめば 10^{20} だけが ^{59}Mn とゆうことになる。1 μCi の ^{59}Mn は毎秒 3.7×10^4 個の836 keVの γ 線を出し、この γ 線が後述のように母体の情報を持って放出されているので数分の実験である物性に関する情報が得られる。この特長を生かした研究としては、Kondo効果(銅中にとけた1個のMn原子の示す磁性の温度依存性の研究(後述))、表面の研究、巨大分子中のactive centreの研究等がある。放射線を利用した物性の研究のもう一つの長所は γ 線が物質をよく透過することである。従って試料をこわさないで物性の測定ができる。(γ 線による材料の透視、人工スピネルと天然スピネルの e^2/q の相違) 又、 γ 線を測定に用いるので電気伝導のよい金属にとかしこめば、NMR, ESRのようにマイクロ波の表裏効果を併なうことなく測定が可能である。又、測定用のリード線も必要としないので超低温での測定には非常に便利である。又の特長は γ 線は原子核から放出されるのでX線に比べて、 ΔE が極めて小さく数十keVの γ 線を測定しているにも拘らず $\sim 10^2\text{eV}$ と云った小さなエネルギーの分解能がある(メスバウア効果)。測定の方法としては、1)メスバウア効果、2)整列核より放出される放射線の角度依存性、3) γ - γ 角度相関、4) β 線スペクトロスコピー、5)半減期の測定、6)Compton散乱、等がある。



第1図 ^{57}Co の崩壊図

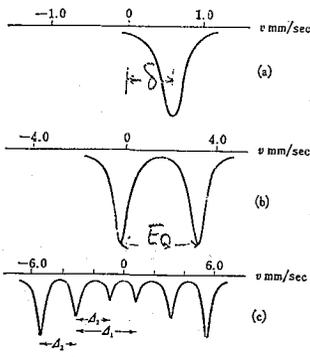


第2図 メスバウア効果

1) メスバウア効果

例を $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ にとって説明する。 ^{57}Co は γ 1図のように崩壊する。最後の14.4 keVの γ 線を ^{57}Fe に照射すると14.4 keVの γ 線を共鳴吸収するように思われるが、 γ 線が放出されると反動で ^{57}Fe 原子核が動き、そのエネルギー $E_R = 2 \times 10^3\text{eV}$ だけ放出 γ 線のエネルギーは低くなる。一方、14.4 keVの ^{57}Fe の励起状態の寿命は $\tau = 1.4 \times 10^{-7}\text{s}$ でこの状態は $\tau \Delta E = \sigma$ である $\Delta E = 4.6 \times 10^{-7}\text{eV}$ の「ぼやけ」をわっている。 $\Delta E \ll E_R$ なので γ 2図に示すように共鳴吸収は起こらない。所が ^{57}Co が固体の格子点をしめる場合は $E_n = \hbar \nu (\frac{1}{2} + n)$ で調和振動をしていると考えられる。Einstein模型では $\hbar \nu = k \Theta = 10^2\text{eV}$ であるので $\hbar \nu \gg E_R$ となり、低温では γ 線を放出しても反動で $\hbar \nu$ だけのエネルギーを ^{57}Co にあてることできない。したがって共鳴吸収が起こる。鉄のメスバウアスペクトルには γ 3図の3型がある。測定される量としては、a)アイソマーシフト、b)電気四重極分裂、c)Zeeman分裂、がある。

おのおの かずお

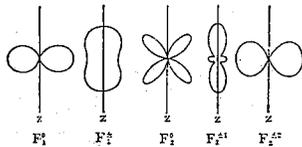


第3図

a)は原子核とそのまわりの電子とのクーロン力によるものでシフト δ は、
$$\delta = \frac{2}{5} Ze^2 (R_{25}^2 - R_{37}^2) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_b(0)|^2)$$
となる。典型的な化合物として $\delta(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1.40 \text{ mm/sec}$, $\delta(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.55 \text{ mm/sec}$, $\delta(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0.0 \text{ mm/sec}$, $\delta(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0.008 \text{ mm/sec}$ である。b) ^{57}Fe の14.4 keVの原子核は葉巻型をしているため(^{57}Fe の基底状態は形は丸い)まわりの電荷分布が球形からずれているとそれを感じてエネルギーが分裂ある。その大きさEQは $E_Q(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 3.60 \text{ mm/sec}$, $E_Q(\text{FeCl}_3) \approx 0 \text{ mm/sec}$ である。c) ^{57}Fe の原子核はまわりの電子のつくる内部磁界を感じ Zeeman分裂を起す。内部磁界の大きさHintは $\text{Hint}(\text{FeCO}_3) = +172 \text{ kOe}$, $\text{Hint}(\text{FeF}_3) = -622 \text{ kOe}$, $\text{Hint}(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6) = +193 \text{ kOe}$, $\text{Hint}(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0 \text{ kOe}$ である。これらの量のあるものは Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} に特長的な大きさを示し、化合物等のFeの価数の決定、同定等に用いられる。例としてはメスバウアスペクトルから Prussian Blue, Turnbull's Blue は Fe^{2+} と Fe^{3+} の化合物であることがわかった。又、鉄とかコバルト等強磁性金属の表面の磁性の有無は興味ある問題であるが ^{57}Co をこれら金属の表面に単層でメッキをし、メスバウア効果でこれを確かめる実験がある。

2) 放射線の角度依存性

テレビの室内アンテナは双極子型のもが多く、受信感度に指向性のあることはよく経験されることである。γ線も電磁波であるので同じ原理で指向性を示す。又方向を量子化の方向にとりその指向性を L^2 で表わると中4図のようになる。L=1は双極子放射、L=2は4極子放射でMはz方向のγ線の角運動量である。注目すべきはM=±1以外はz方向に感度のないことであってこれはL=3以上の場合も適用できる。



第4図 双極子放射, 四重極放射の角度分布

低温にして磁界中に原子核をおくと Zeeman 分裂をおこし $\mu_N H \approx kT$ 程度になると原子核の向きがそろってき、放出されるγ線は磁界方向をz軸として角度依存性を示す。Tと μ_N が既知ならば角度依存性からHを知ることができる。Kondo効果は磁性原子が母金属中で温度と共に磁性を失ってゆく現象である。原子によってつくられる内部磁界もその磁性に比例していると考えられるので Kondo 効果の研究にRIを使用しHintの測定ができる。例をAu中のMnにとると、Mnの濃度を薄めないで Mn-Mn 相互作用がきいて Kondo 効果がマスクされてしまう。1ppm以下のMnの濃度で実験を行う必要がある。 ^{57}Mn を用いれば理想的には 10^{14} ppm程度の実験が可能で Mn-Mn の相互作用は考慮に入れる必要がない。

3)は2)と同じ原理で低温にある必要のない利点があるが測定系は複雑になる。

4)γ線崩壊の時の内部転換電子の放出はその原子核が埋込まれている化合物に依存する。

5)寿命の長い核の崩壊の場合はその寿命がその原子核の埋込まれている化合物等に依存する。

6) Compton 散乱したγ線を一定の散乱角で測定するとそのエネルギーのひろがり散乱体の電子の運動量分布を反映している。円偏光したγ線の Compton 散乱で磁性をになっている電子の運動量分布がわかる。

系列をつくる天然放射性核種の親と娘の放射平衡が成立しているか否か、また非平衡状態のもの、対象としている系における時間的な変化の情報を与えてくれる。そのためこの非平衡は、地球化学において、時間的な変化を研究する際の手段として重要なものとなる。この非平衡状態を利用する研究は、放射能の発見後間もない今世紀のはじめに、すでに考えられ、実際に行なわれており、目新しいものではない。日本の地球化学者は、数十年前から温泉中のラジウム、ラドンなどの分析を行い、その分析値から温泉水の湧出機構の研究を行っている。しかしここでは話の焦点を長い時間変化にもつてゆき、長寿命の核種、 ^{234}U 、 ^{230}Th についての非平衡状態について、最近の研究結果を紹介しよう。

海洋に関連したこれらの核種の非平衡状態については、最近詳細なレビューが出されている(三宅・孫橋・杉村, 海洋学講座, 第6巻)ので、ここでは省略する。

i) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の非平衡について 1958年以前には、 ^{238}U から ^{234}U への壊変の途中に長い半減期のものが ^{234}Th (H.L. 24日) 以外にはないため、かなり特殊な環境の下でなければ、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の非平衡状態は実現しないであろうと考えられていた。1958年にソ連の地球化学者が、天然水において $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ が非平衡状態であることが多々ことを見出したのは、大きな出来事といえる。その後多くの研究者が天然におけるこの非平衡状態を研究し、海水中では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (壊変数の比) = 1.16 ± 0.01 、陸水ではほぼ 0.8 への値をとることが判明している。

天然水中でこのような非平衡状態ができる原因については、岩石中のウランが陸水中に溶出する際に、 ^{238}U の壊変で生成した ^{234}U がより優先的に水相にうつるためであると考へ、岩石のリーチングに関する室内実験がソ連において試みられている。その結果、岩石によっては $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 1.2 程度の抽出液を与える例も見出されている。この結果について、 ^{238}U の壊変で岩石中で生成した ^{234}U が、岩石中に元来ある ^{238}U と異なる化学的状態(原子価など)となつているためと想像され、天然における ^{234}U の選擇的溶出のおこる主要原因と一般に考えられてきた。これに對し、 ^{234}U の選擇的溶出の原因が單純な物理現象、すなわち陸水が接している固相の表面(数百Åの深さまで)で ^{238}U が壊変したとき、 α 線の反跳で生成核 ^{234}Th が水層に直接供給されるためであると考へる説がある。(Kigoshi 1971)。後者は、ウラン含有量の高い鉱物(ジルコン)の細粉を水中に入れて放置したとき、水層における ^{234}Th の時間的増加は、その鉱物の表面積とウラン含有量から計算された値と一致する実測値が得られること、および地下水について実際に ^{234}Th が ^{238}U に對する平衡量よりはるかに多量含まれている例があることで支持されている。しかしまた後者の説に疑問をもつ研究者もあり一般に認められているとはいえない。

後者の説に従えば、陸水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の値はかなり大きい値となる可能性が考へられ、またこのような陸水中のウランを吸着して生成した鉱物では、 ^{234}U を主成分とする

場合も起りうる。実際に地下水ではこの比が5以上となるものもあり、また ^{234}U (および ^{230}Th)を主成分として含む鉱物も発見されている (Sakanoue 1971)。

現在陸水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の値は、その陸水(表面および地下水)の特性の一つとして、その水のゆくえの追跡に利用されているが、過剰の ^{234}U が反跳によつて供給されたものであるなら、この比の値から地球化学的に意味のある情報を得る可能性がある。

ii) $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ の非平衡についで この場合には親と娘が異つた元素でしかも長寿命であるため、自然界のいたるところで非平衡状態が出現する。しかしその系が数十万年以上完全に閉じた状態をつづけていれば、過渡平衡状態となる。前に述べたように、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は1でない場合が水圏ではむしろ一般的であるため、対象とする系の初期条件としてこれを考慮する必要がある。そのため ^{230}Th (壊変率)の閉じた系での時間変化を示す式としては次のものを用いる必要がある。

$$^{230}\text{Th} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_4} (1 - \exp(\lambda_4 - \lambda_0)t) (^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}_0) + ^{238}\text{U}_0 (1 - \exp(\lambda_0 t)) + ^{230}\text{Th}_0 \exp(-\lambda_0 t) \quad \text{--- (1)}$$

ここで、核種名はその核種について現在測定される壊変率、 $^{238}\text{U}_0$ のようにゼロをつけたものは、その核種について七年前に測定したときの壊変率を示し、 λ_i は質量数230のそれぞれの核種の壊変定数である。

この ^{230}Th の時間変化を年代測定に用いるためには、右辺の $^{230}\text{Th}_0$ が知れている必要がある。海産土の場合には $^{230}\text{Th}_0$ が右辺の主な項となる。他方海水から生成した炭酸カルシウムの場合には、右辺の $^{230}\text{Th}_0$ を含む項は無視しうるほど小さくなる。

貝殻、さんごなどの炭酸カルシウム中の ^{230}Th による年代測定がうまくできれば、年代値としては重要なものが多いため、研究はかなり行なわれている。しかし、試料の炭酸カルシウムは長年月の保存期間中に二次的組成変化がおこりやすいため、(1)式をそのまま適用しても正しい年代値が得られるとはかぎらない。算出された年代値が正しいか否かの判別は、同時に ^{231}Pa を分析して、 $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ の非平衡からも年代値を出してチェックすることができる (Sakanoue et al. 1967)。Szabo, Rosholt (1969)は、系からウランのみが失われると考へて開放系モデルによる年代値の算出方法を提案している。しかしこのopen system modelは必ずしも正しい結果を与えないことをKaufman (1972)と共同研究者(1971)が示している。Lamontの研究者等は、1963年 (Broecker)以来二枚貝について ^{230}Th による年代測定を行うことが困難であることを強調している。さんごについての ^{230}Th 年代測定は、比較的よい結果を与えるが、C-14法との比較を行った際必ずしもより一致を示さず、手塚ら(1975)は不一致の原因をさんごへの ^{230}Th の外部からの二次的吸着によると考へ、この二次的に吸着された ^{230}Th の除去を試み、C-14年代とよく一致する年代を得ている。

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ の非平衡状態は火山岩についてもあり、これを利用して火山岩の年代測定を行う研究も行なわれ (Kigoshi, 1967) 実際に測定も行なわれている。

3N11
特別講演

ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY SURVEY IN THAILAND
(RADIATION MEASUREMENT DIVISION, OFFICE OF ATOMIC ENERGY
FOR PEACE, BANGKOK, THAILAND) NONGNOOCH RATIVANICH

ENVIRONMENTAL SAMPLES WERE ANALYZED FOR GROSS BETA-RADIOACTIVITY. THE RESULTS OF GROSS BETA-RADIOACTIVITY MEASUREMENT IN AIR, RAIN, FALLOUT, SOIL, GRASS, WATER IN THE VICINITY OF THE OFFICE OF ATOMIC ENERGY FOR PEACE, BANGKOK, THAILAND WERE PRESENTED. SAMPLES COLLECTED FROM THE NUCLEAR POWER REACTOR SITE AT THE EAST COAST OF THAILAND WERE ALSO ANALYZED. COMPARISON OF LEVELS OF RADIOACTIVITY IN RAIN, DUST AND DRY FALLOUT COLLECTED IN JAPAN AND THAILAND DURING THE 15TH NUCLEAR TEST OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA IS INCLUDED.