

# 講演発表

第2日 10月22日(土)

---



第2日 10月22日(土)

---

A会場	核化学	2A01~2A19
B会場	放射化分析 環境放射能	2B01~2B19
C会場	メスbauer効果 放射能測定	2C01~2C18

# $^{236}\text{Pu}$ の半減期 (続報)

(金沢大理) 中西 孝

$^{236}\text{Pu}$  は  $^{242}\text{Pu}$  とともに環境  $\text{Pu}$  の放射化学分析用のトレーサとして有用な  $\alpha$  放射核種である。 $^{236}\text{Pu}$  の半減期は比較的短いので、トレーサ溶液の放射能濃度 ( $\text{Bq g}^{-1}$ ) を時々標定するのが望ましく、またその標定から実際の使用 ( $^{236}\text{Pu}$  を添加した試料から分離された  $\text{Pu}$  を測定する) までの間の減衰の補正を要する。 $^{236}\text{Pu}$  の半減期としては、1957年に Hoffman らが報告した  $2.851 \pm 0.008$  年 ( $1041.3 \pm 2.9$  日) の値があり使用されて来ている。Hoffman らの報告を詳細に検討すると、 $^{236}\text{Pu}$  の半減期を再測定するのがよいと考えられ、我々は  $^{236}\text{Pu}$  を  $^{237}\text{Np}$  と一緒に電着した線源を調製して  $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$   $\alpha$  放射能比 ( $\alpha$  線スペクトロメトリーにより測定) の減衰から  $^{236}\text{Pu}$  の半減期を求めたく第22回放射化学討論会 (1978) で報告した。

このたび、 $^{236}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$  および  $^{236}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$  の  $\alpha$  放射能比の減衰測定により  $^{236}\text{Pu}$  の半減期の値を新たに得ることができたので報告する。

## 実験

本研究で使用した  $^{236}\text{Pu}$  は、 $^{237}\text{Np}(\gamma, n)^{236}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{236}\text{Pu}$  の経路で製造され、精製されたものである。この  $^{236}\text{Pu}$  を  $^{239,240}\text{Pu}$  または  $^{242}\text{Pu}$  と混合したものを調製し、それぞれを  $^{236}\text{Pu}$  の半減期測定用の貯蔵溶液とした。これらの貯蔵溶液から時々その一部を分取し、陰イオン交換樹脂カラムで  $\text{Pu}$  の精製を行い、電着してすぐに  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行った (図1)。 $\alpha$  線スペクトルの例を図2に示す。各電着線源の  $\alpha$  放射能は  $0.2 \sim 2 \text{ Bq}$  で、各  $\alpha$  線スペクトロメトリーの時間は5日間以下とした。今回の実験においては、各精製・電着の後直ちに  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行っているので、 $^{236}\text{Pu}$  の娘核種の生長に対する補正は一切必要とされない。 $^{236}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$   $\alpha$  放射能比の減衰を2200日間、 $^{236}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$   $\alpha$  放射能比の減衰を1516日間、それぞれ追跡し、各減衰データから  $^{236}\text{Pu}$  の半減期を算出した。

## 結果と考察

本研究の測定結果を表1に示す。 $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$   $\alpha$  放射能比の減衰を追跡し、その減衰データに基づいて我

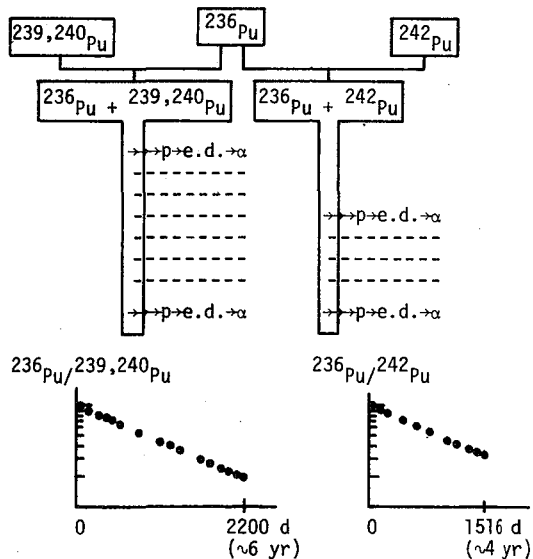


図1.  $^{236}\text{Pu}$  の半減期の測定手順。pは  $\text{Pu}$  の精製、e.d.は電着、 $\alpha$ は  $\alpha$  線スペクトロメトリーを示す。

なかにし たかし

々が以前に報告した $^{236}\text{Pu}$ の半減期は $1126 \pm 16$ 日であったが、今回得られた値は、Hoffmanらの値よりわずかに長いだけのものである。我々の以前の測定と今回の測定との著しい違いは、以前の $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$   $\alpha$ 放射能比測定における $\alpha$ 線ピーク解析のやり方が正しくなかったことによるものと考えられる。すなわち、一旦調製された $^{236}\text{Pu} + ^{237}\text{Np}$ 混合電着線源について $^{236}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$   $\alpha$ 放射能比の減衰を追跡する以前の我々の方法において、 $^{236}\text{Pu}$ から生長する核種( $^{232}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ )の $^{236}\text{Pu}$ の $\alpha$ 線ピーク

への寄与の補正を $\alpha$ 線スペクトル上で行うやり方が正しくなかったのであろう。今回の測定においては、そのような核種の補正の問題は全く無い。一方、Hoffmanらは $^{236}\text{Pu}$ の核種の補正を計算により行ったが、その補正を最近の $^{232}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ などの半減期の値を用いてやり直すと、 $^{236}\text{Pu}$ の半減期は1036日となる。しかし、Hoffmanらの実験において、 $^{236}\text{Pu}$ 線源からの $\alpha$ 反跳による核種の損失などについての考慮がなされておらず、そのために短か目の半減期を与えることになったのではないかと推定される。

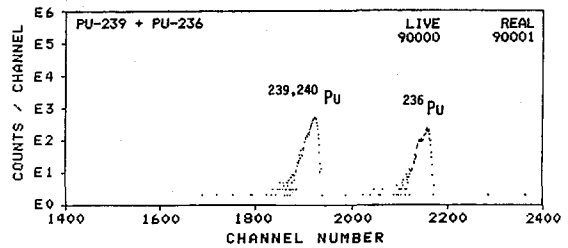
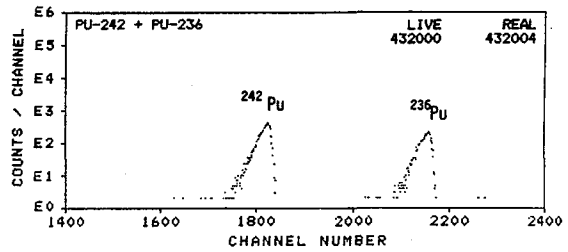


図2.  $\alpha$ 線スペクトルの例。

表1.  $^{236}\text{Pu}$ の半減期。

Authors	Method	Decay period (d)	Half-life (d)
Hoffman <i>et al.</i> (1957)	Direct decay of $^{236}\text{Pu}$ in $2\pi$ flow proportional counter	~1100	$1041.3 \pm 2.9$
Present work (1983)	(a) Decay of $^{236}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ $\alpha$ -activity ratio by $\alpha$ -spectrometry	2200	$1044.1 \pm 3.5$
	(b) Decay of $^{236}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ $\alpha$ -activity ratio by $\alpha$ -spectrometry	1516	$1056.2 \pm 6.4$
	Weighted average of (a)&(b)		$1046.9 \pm 3.1$

(阪大理) 三藤安佐枝, ○福島 昭三

§1. はじめに 奇核Inの同位体にはすべて $\gamma$ と $\beta$ の核異性体対があり、その間のM4 $\gamma$ 転移と $\beta$ 壊変とがそれぞれの核でも競争的に起る。そこで壊変特性をホモローク間で比較することの面白さが古くから指摘されている。その中で、<sup>117</sup>Inは製造の容易さ、程良いT<sub>1/2</sub>の長さなどの利便から、<sup>119</sup>In, <sup>121</sup>Inなど一連の壊変特性決定に当って「対照基準核」の地位を与えられている。

文献上、<sup>117</sup>Inの壊変図の主要部分は、McGinnis (1955)<sup>1)</sup>の提案以来大きな改訂を受けていない。近年追加される実験研究は、ことごとく $\beta$ 線に關するものばかりで、基本的には重要な $\beta$ 線(特に<sup>117</sup>In基底状態への $\beta_1$ -decay)に關するデータは専らMcGinnisの測定値に依拠している。(例えばBaedeker<sup>2)</sup>)。しかるに、このMcGinnisの報告をよく検討すると、<sup>117</sup>InのT<sub>1/2</sub>は66 min(その後の実験では~40 minが定説)とするなど、用いた試料の純度を疑わせる状況がある。われわれはまず、McGinnisの $\beta$ 線測定を検証追試するため、KURのmagnetic  $\beta$ -spectrometerを用いて予備測定を行ったところ、「試料中のCd\*不純物を入念に除去すると、E $\beta$  > 1.5 MeVの部分には、E $\beta$ <sup>max</sup> = 1.73 MeVのもの1成分だけ」と、McGinnisの結果(E $\beta_1$ <sup>max</sup> = 1.77 MeV, E $\beta_2$ <sup>max</sup> = 1.61 MeV, I $\beta_2$ /I $\beta_1$  = 1/2.4)と対立する結果を得て、見過すことができず、壊変図の確立を目ざして一連の実験を行った。3)

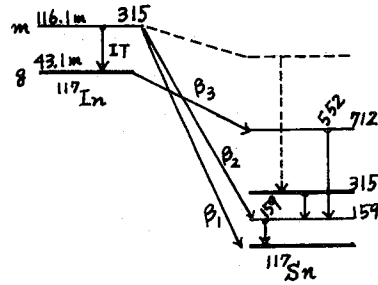


Fig. 1. Main Feature of <sup>117</sup>In Decay Scheme

§2. 実験経過 今までに 1) <sup>117</sup>In 純粋試料の調製法, 2) g-isomerのm-isomerからの分離法, 3) 両isomerのT<sub>1/2</sub>の精密測定, 4) 微弱線を含む $\gamma$ 線の帰属確認と強度比の決定, 5) 放射化学的方法によりm-, g-各isomerから<sup>117m</sup>Snの生成確率の決定, 6)  $\beta$ 線用SSD PHYLGEによる $\beta$ 線(singles for  $\beta$ )  $\gamma$ -gated coincidence) 測定(最大エネルギーおよび $\beta$ 相対強度の決定)を行い、壊変図の組立に必要データが集積された。ここで最重要課題は、1.5 MeV以上のE $\beta$ <sup>max</sup>を持つ $\beta$ -decayの分枝数およびその相対強度である。今回は、これらに關連して連関した $\beta$ 線測定技術上ないしはデータ解釈上の問題を中心に報告する。

§3.  $\beta$ 線測定に關する問題点 1) magnetic  $\beta$ -spectrometerによる上記の結果論は、試料の純度と重大な關係があり、<sup>117</sup>Inの親核種たる<sup>117</sup>Cdが混入すると、E $\beta$  > 1.8 MeVの領域にも $\beta$ 線が検出されること、および<sup>117</sup>In  $\beta$ 線のsingles spectrumの1.5~1.8 MeV領域にend-pointを持つ $\beta$ 線は1成分のみ検出できずという確実な事実とがあった。しかるに、その後、SSD- $\beta$ 線検出器を用いてsingles spectrumを測定して見ると、Fig. 2(a)の如く、1.8~2.4 MeVの間にも

みとうあまを、ふくしま、しょうぞう

必ず“tailing”が現れた。試料の純度を徹底的に再検討した。問題は発見されず、もし“tailing”が $^{117m}\text{In}$ に帰属するなら $Q\beta$ -値の余りにも重大な改訂を意味する。しかし、最終的にこれらは、pulse-pile-upによる“ghost tail”であると判明し、pile-up rejection法の採用により消失した(Fig. 2(b))。2)  $^{117m}\text{In}$ の $\beta$ -decayの1成分と2成分の $E_{\beta}$ のlevelに落ちるのかを決定するため、主要 $\gamma$ 線と $\beta$  coincidenceの測定を行った結果は、解釈が容易でなかった。すなわち、singles spect. a Fermi-Kurie plot (Fig. 3(b))は $E_{\beta}^{\text{max}} = 1726.4 \text{ keV}$ 、一方、159 keV  $\gamma$ と強くcoincidenceする成分のF-K plot (同(a))は $E_{\beta}^{\text{max}} = 1601 \text{ keV}$ と一致せず、しかも両者の差に見合う $\gamma$ 線は検出されず。この困難の原因は、F-K plotの解析を「単純に高エネルギー成分から、逐次分離しよう」とする手順にある。Fig. 3(b)は本来2成分だが、右端の「僅かな傾斜の変化」が測定臭の「バウワキ」に隠されるために、認められずのと解釈される。要するに、この状況下では、前提モデル抜きで純粋な解析は不可能である。すなわち、159 keV  $\gamma$ とcoincidenceする $\beta$ 線は $E_{\beta}^{\text{max}} = 1601 \text{ keV}$ とすべきで、2成分は(1601 + 159) keV  $Q\beta$ と持ち、両成分の合成F-K plotは(両者共存領域で)両者の加重平均に相当する見かけの $E_{\beta}^{\text{max}}$ とすべきと解釈される。逆にこの見かけの $E_{\beta}^{\text{max}}$ から両成分の強度比が求まる。

§4. 今後の見通し 以上の各種測定結果を総合すれば衰変図が完成できるが、異種の測定値を組合せる際の誤差論は単純な問題ではない。今後、誤差についての検討を深め、主として各分枝確率の合理的な推定を進める。

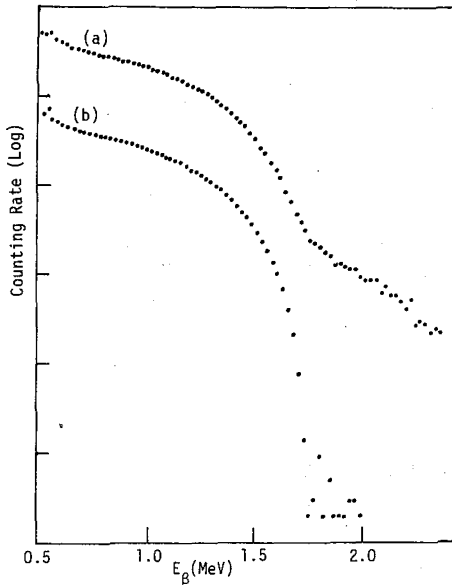


Fig. 2. High Energy Edge of  $^{117}\text{In}(m+g)$  Spectrum with PHYGE  
 (a) Singles spectrum (counting rate 8 kcps with ordinary circuitry)  
 (b) Singles spectrum with pile-up rejection

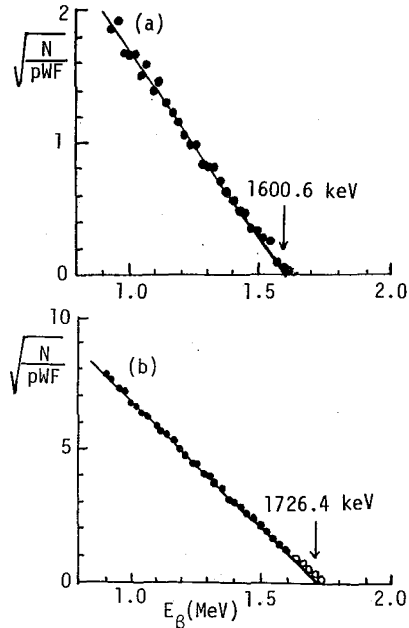


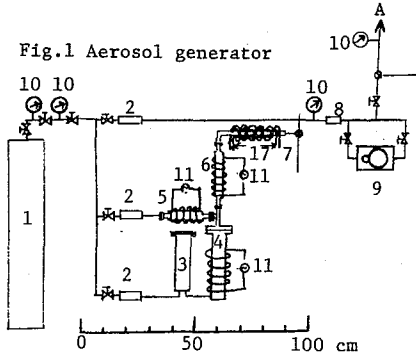
Fig. 3. Fermi-Kurie Plots of  $^{117}\text{In}(m+g)$   $\beta$ -rays  
 (a) 159 keV  $\gamma$  gated coinc. spectrum  
 (b) Singles spectrum

1) C.L. McGinnis, *Phys. Rev.* **93** (1955) 2) P.A. Baedeker et al., *Nucl. Phys.* **A158**, 607 (1970)  
 3) 福島, 三藤, 放射化学討論会 ('76, '80, '82)

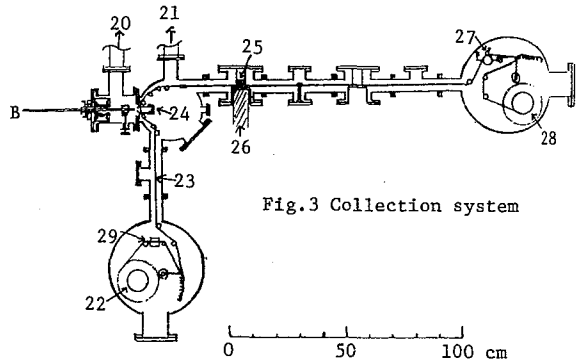
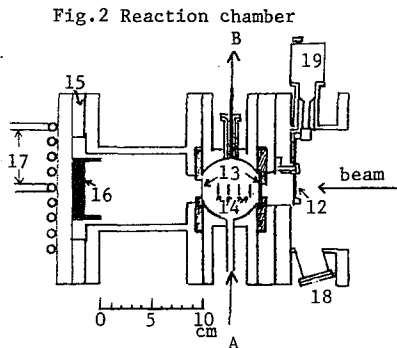
(理研サイクロ, 都立大理)<sup>\*</sup> 工藤久昭, 野村亨, 末木啓介<sup>\*</sup>  
 間柄正明<sup>\*</sup>

$^{212}\text{Po}$  には半減期が45秒の主に $\alpha$ 崩壊する核異性体があり, スピン, パリティは, (16+)と assignされている。しかしこの準位からの $\beta$ 崩壊(Isomeric Transition, IT)の分岐比は上限値のみが知られている。(1.5%) 本実験では $^{209}\text{Bi}(\alpha, p)$ によって生成した $^{212}\text{mPo}$ を自作のヘリウム・ジェット輸送系を用いて測定室まで輸送し, isomerからの $\alpha$ 線とground( $T_{1/2}=0.3\mu\text{s}$ )からの $\alpha$ 線を測定することによって, このITの分岐比を求めた。また $^{211}\text{mPo}$ ( $T_{1/2}=25\text{sec}$ , ( $^{252}\text{f}+$ ))のITの分岐比も上限値しかわかっていないので( $<0.2\%$ )同様に測定したので合わせて報告する。

[実験] 1. He-jet輸送系の作製: 作製したヘリウム・ジェット輸送系の構成を図に示す。まずエアロゾル発生装置(図1)において核反応生成物の運搬をするエアロゾルを発生させ, ヘリウムガスにリアクションチャンバー(図2)へ導入する。リアクションチャンバーは $10\mu\text{m}$ のTi箔でサイクロトロンとの真空を遮断し, チェンバー内をヘリウムガスで大気圧にしておく。ターゲットから出た核反応生成物をヘリウムで熱化した後,  $1\text{mm}\phi$ のテフロン細管でコレクションチャンバー(図3)に送り出す。コレクションチャンバー内は, 排気速度 $17000\text{ l/min}$ のメカニカルブースターポンプにて約 $5\times 10^{-3}\text{ torr}$ の真空にし, リアクションチャンバーとの圧力差による



- |                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| 1 He gas            | 16 Graphite beam stopper |
| 2 Rotameter         | 17 Water cooling         |
| 3 Reservoir         | 18 Viewer                |
| 4 Nebulizer         | 19 Vacuum sealed rotator |
| 5 Nucleator         | 20 to Roots pump         |
| 6 Reheater          | 21 Diffusion pump        |
| 7 Condenser         | 22 Feed reel             |
| 8 Check valve       | 23 Collection tape       |
| 9 Compressor        | 24 Heater                |
| 10 Pressure gauge   | 25 Si(Au) detector       |
| 11 Heater           | 26 Ge(Li) detector       |
| 12 Energy degrader  | 27 Pulse motor           |
| 13 Vacuum seal foil | 28 Take-up reel          |
| 14 Targets          | 29 Photo-senser          |
| 15 Insulator        |                          |



くどう ひさあき, のむら とおる, すえき けいすけ, まがら まさあき



ヘリウムガスおよびエアロゾルをコレクシヨンチャンバー内へ導入する。選ばれたエアロゾルを磁気テープに付着させパルスモーター及びサーボモーターにより検出器位置まで移動させる。

2. 測定 a).  $^{212m}\text{Po}$ :  $1\mu\text{m}$ のAu箔に $^{209}\text{Bi}$   $\sim 500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を真空蒸着し、その数枚をターゲットとした。照射は硬質サイクロトロンにて $\alpha$ 粒子を20~35 MeVに加速し、ビーム強度 $\sim 1\mu\text{A}$ で行った。 $\alpha$ 線測定用として $300\text{mm}^2$ のSi(Au)検出器、 $\gamma$ 線用として $80\text{cm}^3$  Ge(Li)検出器を用い、 $\alpha$ - $\gamma$ 同時計測を行い、event-by-eventで直接磁気テープに記録した。

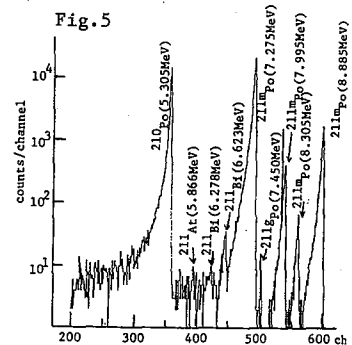
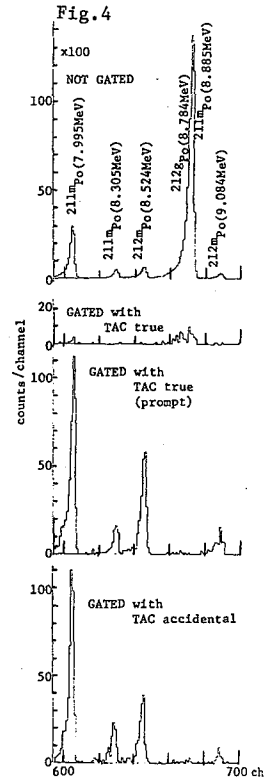
b).  $^{211m}\text{Po}$ :  $1\mu\text{m}$ のAu箔に $^{208}\text{Pb}$   $\sim 500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を真空蒸着したものをターゲットとした。 $^{211m}\text{Po}$ 生成の核反応および $\alpha$ 粒子のエネルギーは、 $^{208}\text{Pb}(\alpha, n)^{211m}\text{Po}$ ,  $E_\alpha = 20\sim 24\text{MeV}$ であり、この場合には生成物の $\alpha$ 線のsingle spectraをSi(Au)検出器で測定した。

[結果] 1).  $^{212m}\text{Po}$ :  $^{212g}\text{Po}$  (300ns)の $\alpha$ 線のエネルギーは $8.784\text{MeV}$ であるが、 $^{209}\text{Bi}(\alpha, pn)^{211m}\text{Po}$ ,  $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At} \xrightarrow{E_C} ^{211m}\text{Po}$ で生成する $^{211m}\text{Po}$ は7%のabundanceで $^{208}\text{Pb}$ のgroundに崩壊する $8.885\text{MeV}$ の $\alpha$ 線を放出するので $\alpha$ - $\gamma$ 同時計測を行った。結果の一部を図4に示す。TACは $\alpha$ 線のsignalをstart pulseとし、 $\gamma$ 線のsignalをstop pulseとした。得られたITの分岐比は $0.07 \pm 0.02\%$ である。

従って、 $\gamma$ 崩壊の部分半減期は $18 \pm 5\text{ns}$ となる。

2).  $^{211m}\text{Po}$ :  $^{211g}\text{Po}$ の半減期が $0.516\text{sec}$ であるので、 $\alpha$ 線のスペクトルは、6秒間測定を8回連続して行い、最初のスペクトルを除いた残りをすべて合計して $^{211m}\text{Po}$ からのITによるものとした。結果を図5に示す。 $^{211}\text{Bi}$  ( $\alpha, p$ )反応の生成物の奇手は無視できるが、Pbターゲット中のBi不純物から生成したと思われる $^{211}\text{At}$ からの奇手はかなり大きかったので、今後の検討が必要である。得られたITの分岐比は約 $0.01\%$ であり部分半減期は約70nsとなる。

内部転換で補正したWeisskopf評価で考えると、 $^{212m}\text{Po}$ ,  $^{211m}\text{Po}$ ともにE4遷移にconsistentでRef. 1の計算結果に合っている。



Ref. 1. N. Auerbach and L. Talmi, Phys. Lett. 10 (1964) 297

(東北大・金研) ○三頭聡明・牧雅一・鈴木進

$^{232}\text{Th}$ の壊変はその $\gamma$ 線の直接測定が難しく、主に $\alpha$ 線と内部転換電子の測定によって研究されてきた。その結果を要約すると以下のようになる。

1. 娘核 $^{228}\text{Ra}$ の第1励起レベル(+2)は $59 \pm 1 \text{ keV}$ に第2励起レベルは $\sim 185 \text{ keV}$ にある。
2.  $\alpha$ 崩壊の分岐比は基底状態へ( $\alpha_0$ )77%, +2レベルへ( $\alpha_1$ )23%, +4レベルへ( $\alpha_2$ )の2%である。

これらの知見に基づき内部転換を考慮して $\gamma$ 線強度を計算すると、 $59 \text{ keV}$   $\gamma$ 線( $E2, +2 \rightarrow +0$ )が0.19%,  $126 \text{ keV}$   $\gamma$ 線( $E2, +4 \rightarrow +2$ )が0.05%となる。この強度が正しいとし、娘核の分離を行いその強い $\gamma$ 線の妨害を除くと、この2本の $\gamma$ 線はwell型Ge検出器で充分観測できると考えられる。天然トリウム中の $^{232}\text{Th}$ と $^{230}\text{Th}$ の比を測定するには、主に $\alpha$ 線スペクトル法が用いられているが、 $^{230}\text{Th}$ の $\gamma$ 線については正確なGe検出器による測定報告があり、well型検出器によれば $\gamma$ 線スペクトルによる方法も可能になると考えられる。

演者等は、上記の考えより、H.P.Ge well型検出器(PGT社、IGW SN-1187, 有効体積 $80 \text{ cm}^3$ , well size  $17 \text{ mm} \phi \times 30 \text{ mm}$ )を用いて $^{232}\text{Th}$ の $\gamma$ 線の直接測定を試みた。

### 1. Th sampleとその精製

$^{232}\text{Th}$ 含有量の異なる3種類の天然トリウム $100 \sim 300 \text{ mg}$   $8 \text{ M HNO}_3$ 溶液とし、陰イオン交換法でThを精製分離した。精製Thは $\text{ThF}_4$ の沈澱とし、 $15 \text{ mm}$   $\phi$ のポリエチレン試験管に入れて測定試料とした。

### 2. $^{232}\text{Th}$ の $\gamma$ 線の同定

図-1に精製したThの $\gamma$ 線スペクトルを示した。図-1は、 $^{232}\text{Th}$ の娘核種の成長が早く $^{232}\text{Th}$ の $\gamma$ 線の測定を著しく妨害するので、約 $200 \text{ mg}$ のTh-I\* (表-1参照)試料について、2000秒毎に精製を繰返し、20000秒積算したスペクトルである。 $59 \text{ keV}$ と $126 \text{ keV}$ の $\gamma$ 線は全く見られず、 $63.81 \text{ keV}$ と $140.88 \text{ keV}$ に新しい2本の $\gamma$ 線が観測された。3種類のTh試料は、表-1に示したように $^{232}\text{Th}$ の含有量が異なる。そこで $^{232}\text{Th}$ の $216 \text{ keV}$ の $\gamma$ 線と新しい2本の $\gamma$ 線の強度比( $I_{216}/I_{63}$ ,  $I_{216}/I_{141}$ )と $^{230}\text{Th}$ 含有率との相関を調べた。結果は表-1に示したように良い相関が認められるので、新しい2本の $\gamma$ 線は $^{232}\text{Th}$ の壊変 $\gamma$ 線であり、 $^{228}\text{Ra}$ の回転レベル間のE2遷移によると考えることができる。

### 3. well型検出器でのsum効果と計数効率

well型検出器では、4 $\pi$ に近いジオメトリで測定するのでカスケード $\gamma$ 線のsum効果が大きい。内部転換がある時の母核の測定では、単に $\gamma$ - $\gamma$ sum効果だけでなく $\gamma$ -KXと $\gamma$ -LXのsum効果も無視できない。これらの効果を考慮した実測の $63 \text{ keV}$

みつがしう としあき・まき まさかず・すずき すずむ

と 141 keV の  $\gamma$  線の ピーク 計数率 ( $I_{63}, I_{141}$ ) は次式で与えられる。

$$I_{63} = A_{232} \cdot \epsilon_{63} \left[ \alpha_1 \frac{1}{1+C_{t,63}} + \alpha_2 \frac{1}{1+C_{t,63}} \left( 1 - \frac{1}{1+C_{t,141}} t_{141} - \frac{C_{K,141}}{1+C_{t,141}} \omega_K t_K - \frac{C_{L,141}}{1+C_{t,141}} \omega_L t_L \right) \right] \quad (1)$$

$$I_{141} = A_{232} \cdot \alpha_2 \cdot \epsilon_{141} \cdot \frac{1}{1+C_{t,141}} \left( 1 - \frac{1}{1+C_{t,63}} t_{63} - \frac{C_{L,63}}{1+C_{t,63}} \omega_L t_L \right) \quad (2)$$

ここで  $A_{232}$  は  $^{232}\text{Th}$  の壊変率,  $\alpha_i$  は  $\alpha$ -decay の分岐比,  $C_t, C_K, C_L$  は内部転換係数,  $\omega_K$  は  $K, L$  殻の平均の蛍光収率,  $\epsilon_{63}, \epsilon_{141}$  はピーク計数効率,  $t$  は  $\gamma$  線・X 線の全計数効率である。

表-1. Th 試料中の  $^{228}\text{Th}$  含量と  $\gamma$  線の強度比

試料名	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (1)	$I_{216}/I_{63}$	$I_{216}/I_{141}$
Th-I*	0.53 ± 0.03	0.41 ± 0.05	5.0 ± 0.6
Th-I	0.75 ± 0.02	0.62 ± 0.06	7.7 ± 0.6
Th-II	0.89 ± 0.02	0.70 ± 0.08	8.3 ± 0.7

- (1)  $^{228}\text{Th}$  と  $^{232}\text{Th}$  の壊変率の比  
 (2) Th-I 試料より  $^{228}\text{Ra}$  を 1981 年 12 月に分離。

今回の Th 測定試料の場合、試料量と体積が大きく、形状と密度が完全に調整できなかったため、計数効率に試料ごとに異なっていると考えられる。そのため、各測定試料を 40 日以上保存し、その後  $^{228}\text{Th}$  の娘核種  $\gamma$  線について (1), (2) 式と同様の取扱いで sum 効果を補正し  $E_{\gamma}$  vs  $E_{\beta}$  の関係を求めた。

#### 4. $^{232}\text{Th}$ の $\gamma$ 線強度と $\alpha$ 線 の分岐比

(1), (2) 式を用いて  $\alpha_1, \alpha_2$  を求めるとそれぞれ  $23 \pm 2\%$ ,  $0.066 \pm 0.007\%$  となる。 $\alpha_1$  は文献値と一致するが、 $\alpha_2$  は文献値の約  $1/3$  である。63 keV  $\gamma$  線の強度は  $0.0024 \pm 0.0003$  (photons/disintegration) であり、 $\gamma$  線エネルギーが誤っていたとして内部転換係数を過大評価していたと考え、従来の評価データと一致する。しかし、

141 keV  $\gamma$  線の強度は  $0.00018 \pm 0.00002$  であり、当初の予測より約  $1/3$  に小さい。

筆者等は当初、文献にある  $\alpha_2$  が正しいとして、141 keV  $\gamma$  線と Ra L X 線の sum ピークを検出し、直接 141 keV  $\gamma$  線と 63 keV  $\gamma$  線がカスケードであることを確認しようと考えた。しかし、141 keV  $\gamma$  線の強度が小さく、娘核の Bi KX-KX sum ピークに妨害されて、その意図は成功しなかった。

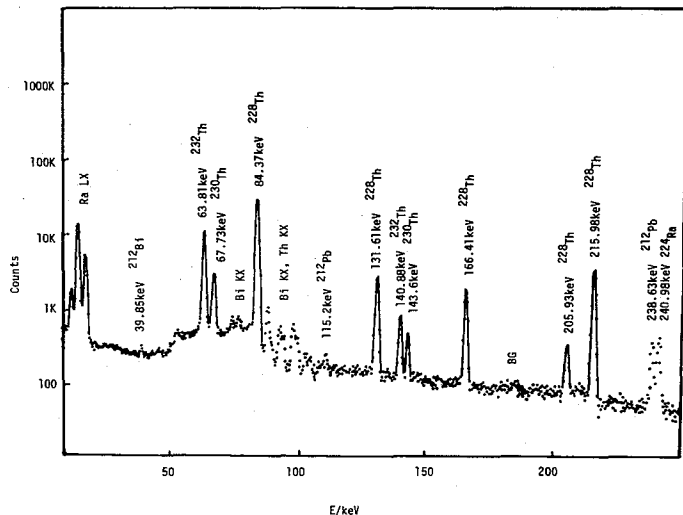


図-1 精製した天然トリウム (Th-I\*) の  $\gamma$  線スペクトル

各種金属マトリックス中における<sup>125</sup>Iの最外殻電子の  
内部転換強度の変化

都立大理 東北大サイクロ<sup>A</sup> 三浦太一, 初川雄一, 遠藤和豊,  
東北大理<sup>B</sup> 理研<sup>C</sup> 中原弘道, 藤田 学<sup>A</sup> 田中英二<sup>B</sup>, 橋爪 朗<sup>B</sup>  
東大核研<sup>D</sup> 川上宏金<sup>D</sup>

〔緒言〕 化学結合状態が放射線変に影響を与えることは、古くから知られており<sup>1)</sup> <sup>7</sup>Be等のEC変換における変換定数の変化、<sup>99m</sup>Tc <sup>119m</sup>Sn <sup>125m</sup>Te等の核異性体転換における変換定数の変化や内部転換電子強度の変化等について研究されてきた。さらにBocquetら<sup>2)</sup>は、<sup>119m</sup>Snにおいて、化合物の違いによる内部転換電子強度の変化にメスバウアー分光学的異性体シフトを組み合せ、メスバウアー分光学上非常に重要なパラメーターである $\Delta R$ を得、初めてその符号を決定した。つまり、低エネルギーのM1遷移においては、内部転換係数( $\alpha$ )は原子核位置における軌道電子の電子密度 $|\psi_0|^2$ に比例し、さらにs電子内部転換が支配的に起こること、化学結合状態は最外殻電子の電子密度にのみ反映することより、内殻電子と最外殻電子の内部転換の相対強度を測定することにより電子密度の変化に対する知見を得、さらに異性体シフト( $\delta$ )の式

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \cdot \Delta |\psi_0|^2$$

と組み合わせ<sup>3)</sup>て $\Delta R$ を求めることができる。当研究室においては、<sup>119</sup>Sbをプローブとし、東北大学のISOLを用いてイオン注入法で線源を作成する事により<sup>119</sup>Snにおける核位置での電子密度及び $\Delta R$ を精度よく求め前回の討論会で報告した。<sup>2)</sup>本研究は<sup>125</sup>Iをプローブとし、Snと等電子配置をとるTeについて核位置での電子密度及び $\Delta R$ を求めることを目的とし、今回は各種の金属に<sup>125</sup>Iをイオン注入した試料について内部転換電子とメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

〔実験〕 ①線源の作成 線源は東北大学サイクロトロンのラジオアイソトープセンターのISOLをoff-lineで用い、<sup>125</sup>Iを1価陽イオン加速電圧20kVで、Sn・Cu・Zn foilにイオン注入して作成した。プローブとなる<sup>125</sup>IはキャリアフリーNaI水溶液の形で購入し、1mgのNaI担体を加え水溶液から乾固したものをステンレス製のルツボに入れ同位体分離装置のイオン源とした。ビームの形及び総合分離効率は担体として加えた<sup>127</sup>Iでモニターし分離効率は2~4%であった。イオン注入した<sup>125</sup>Iのdose rate: イオン注入原子数及び放射能は、各々 $\sim 3 \times 10^8$  atom/cm<sup>2</sup>sec  $\sim 3 \times 10^3$  atom/cm<sup>2</sup>  $\sim 100 \mu$  Ciであった。またイオン源に入れた<sup>125</sup>Iの放射能はSn・Cuの場合10mCi Znの場合5mCiであった。

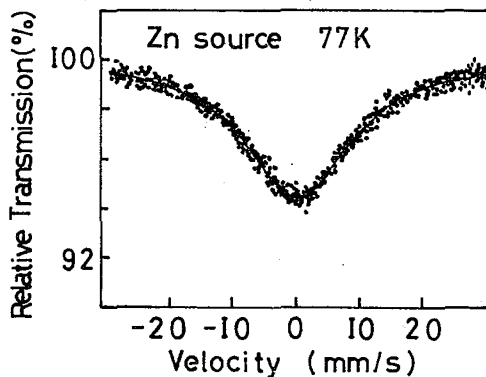


図1 メスバウアースペクトル

みづら たいち・はつかわ ゆういち・えんじう かずとよ  
なかはら ひろみち・おじあか まなぶ・たなか えいじ・ほしづめ あきら  
かわかみ ひろかね

②メスバラアースペクトル及び内部転換電子の測定  $^{125}\text{I}$  をイオン注入した試料を線源とし、95.67%濃縮  $^{125}\text{Te}$  を用いて作製した  $\text{ZnTe}$  (原子数比 1:1) 粉末 ( $20\text{mg}/\text{cm}^2$ ) を吸収体として、線源吸収体とも  $77\text{K}$  に冷却し、P.Ge で  $35.5\text{keV}$   $\gamma$  線を測定することによりメスバラアースペクトルを測定した。さらに同一の試料を用い、東大核研の空芯型  $\beta$  線スペクトロメータ ( $P=75\text{cm}$ ) で内部転換電子を  $L$  殻からの殻まで測定した。検出器は小型のガスフロー比例計数管 (フローガス  $\text{CH}_4$   $66\text{Torr}$ ) を用い single step で測定した。空芯の分解能設定は  $\Delta P/P = 0.05\%$  とした。

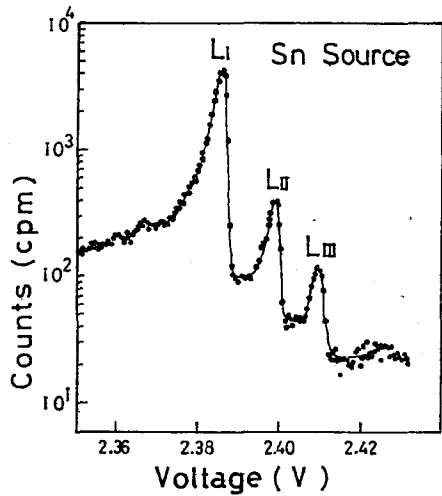


図2 L殻内部転換電子スペクトル

[結果] 図1に亜鉛にイオン注入した  $^{125}\text{I}$  のメスバラアースペクトルを示す。線中幅広いが  $\delta = -0.037\text{mm/s}$  のシングルピークが観測され、 $^{125}\text{I}$  が亜鉛の格子位置に置換されていると思われる。銅の場合は  $\delta = -0.159\text{mm/s}$  に同様なシングルピークが見られたが、スズの場合は四極子分裂が見られ現在解析中である。図2にスズにイオン注入した線源の  $L$  殻内部転換電子スペクトルを示す。運動量分解能は約0.13%であった。 $L_I$  のピークのすそは shake off の影響だと思われる小さなピークが存在するがこれについては現在解析中である。図3にスズと銅にイオン注入した線源の  $N, O$  殻内部転換電子スペクトルを示す。運動量分解能は  $N$  殻で約0.12%、 $O$  殻で約0.10%でありこの差は shake off の影響によるものと思われる。後方散乱のため低エネルギー側のすそが一致しないが、 $N_{II}$  ピークの強度を規格化し  $O_I$  の強度を比較すると明らかに差が見られる。表1に示したようにこの差は誤差の範囲を越えていないが、スズの異性体シフトに文献値を用いると  $d_{55}/d_{45}$  の値と I.S の値は傾向が一致している。ところが線源の I.S の値が近寄っており、また  $d_{45}$  を計算するためには  $N_{III}$  のピークを正しく見積る必要があるためまだ  $\Delta P/R$  を計算するにはいたっていない。今後  $N_{III}$  のピークを正しく求め  $d_{55}/d_{45}$  の値の精度を上げ  $\Delta P/R$  の値を報告する予定である。

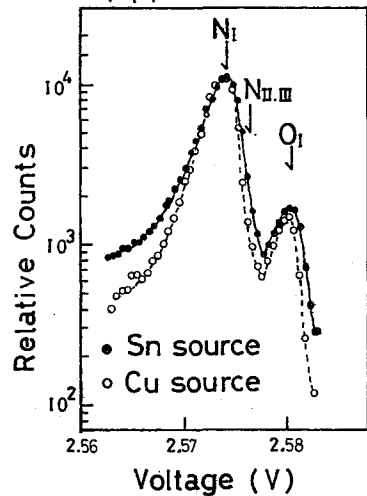


図3  $N, O$  殻内部転換電子スペクトル

Source	$d_{55}/d_{45}$	Isomer Shift (mm/s)
Sn	$0.135 \pm 0.008$	$0.18 \pm 0.04^{*3)}$
Zn	$0.128 \pm 0.009$	$-0.037 \pm 0.103$
Cu	$0.114 \pm 0.003$	$-0.159 \pm 0.074$

表1 \*線源  $\text{Cu(I)}$  吸収体  $\text{ZnTe}$  の I.S を  $0\text{mm/s}$  とする。

- 文献 1) J.P. Bocquet et al., Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 809  
 2) 村松 他 第26回放射化学討論会 講演予稿集 (1982) P.199  
 3) 佐野博敏 メスバラアース分光学 講談社 (1972) P.177

(都立大・理) (東北大・理)<sup>\*</sup> 初川雄一 三浦太一 中原敏道  
(東北大・サイクロトロン)<sup>\*\*</sup> 田中英二 藤田学<sup>\*\*</sup>

近年、固体物理、特に半導体の分野において有力な実験手段としてイオン注入法が注目され、その技術は非常に進歩している。当研究室では、内部転位電子の精密測定を行なっているが、実験に用いるβ線スペクトルメータ用線源の作成のためイオン注入法を用いている。しかし、イオン注入で用いられる加速エネルギー領域での重イオンの飛程と加速エネルギーとの関係は、まだ十分にわかっていない。先の本討論会で、三浦<sup>\*</sup>らによつてSn中の<sup>119</sup>Sbと、Sn中の<sup>125</sup>Iの平均飛程について報告されたが、今回は、Sn中の<sup>119</sup>Sbの平均飛程について、Sn層の厚さの測定精度を高めたのに加えて、理化学研究所リニアックにより、<sup>40</sup>Arのラウフォード散乱を用いて蒸着層の厚さの均一性を求め、これを飛程の誤差として考慮に加えた。また、その理論と実験値との比較を行なうため、入射粒子の原子番号をさまざまに変え、ホスト物質のをも変えてみるという事で、Cu中の<sup>125</sup>Iの平均飛程についても実験を行なったのでこれもあわせて報告する。

### 〔実験〕

#### <sup>119</sup>Sbの平均飛程

10 μmのNi foil上に、種々の厚さ(数 μg/cm<sup>2</sup> ~ 十数 μg/cm<sup>2</sup>)にSnを、真空蒸着してこれを阻止物質とし、ここにSn層側から10 ~ 60 kVの加速電圧で、<sup>119</sup>Sbをイオン注入した。なお同一の加速電圧に於て、6 ~ 10枚程度のターゲットにイオン注入を行なった。

<sup>119</sup>Sbをイオン注入した阻止物質は、まず、P、Geで23.87 keVのγ線を測定して、(A<sub>tot</sub>)。次にこれを1NのNaOH溶液に浸して、Sn層を溶かした後、Sn層を透過してNi foilに残留している放射能を測定して、(A<sub>res</sub>)

若くはSnの定量は、オキシニ抽出吸光度法を用い、オキシニ-Sn錯体をクロロホルム相に抽出し、385 mmにて比色定量を行なった。求められたSnの量をNi foilの面積で除して、これをスズ蒸着層の厚さとした。

今、Sn中の<sup>119</sup>Sbの分布を正規分布と仮定すると、Sn層の厚さを横軸に、透過率 [A<sub>res</sub> / A<sub>tot</sub> (%)] を縦軸にとり、これを正規確率プロットすると、これから、平均飛程とその分散を求める事ができる。〔Fig 1〕

さらに、加速電圧を変化させ、それぞれこのエネルギーでの平均飛程を求める事より、飛程-エネルギー曲線が得られた。〔Fig 2〕

#### <sup>125</sup>Iの平均飛程

10 μmのNi foil上に種々の厚さにCuを真空蒸着し、これを阻止物質として、これに<sup>125</sup>Iをイオン注入した後、35.5 keVのγ線を測定して、全放射能(A<sub>tot</sub>)を求め、これを1NのAgNO<sub>3</sub>溶液に浸して、Cu層のみを溶かす。

はっかわゆういち、みうらたいち、なかはらひさみち、たなかえいじ、ふじおかまほる

そして、Cu層を透過してNi foil中に残留している<sup>125</sup>Iの放射能(Ares)を測定して、<sup>125</sup>Iの透過率[Ares/Atot(%)]を求めた。

又、溶かしたCuの定量は、ジエチルジチオカルバミン酸抽出吸光度法を用いて行ない、平均飛程とその分散を求め、さらに加速電圧を変化させて、飛程-エネルギー曲線を求めた。

なお本実験のイオン注入は、東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンターの同位体分離装置を用いて行なった。

ラカフォード散乱による蒸着層の厚さの均一性の確認

蒸着層の厚さの均一性を、理研のリニアックによる42 MeV <sup>40</sup>Ar (φ=3mm)のラカフォード散乱により調べた。

ターゲットフォイルをビーム方向前30°にセットして、前方37°に表面障壁型半導体検出器を置き、これより散乱されるAr粒子のエネルギースペクトルを測定した。(Fig. 3)

同一のターゲットフォイル中の数ヶ所を照射して蒸着層(Sm, Cu)からの散乱によるピークの強度比より相対的な厚さを求めた。

まとめ

本実験で求めた<sup>119</sup>SbのSm中での飛程-エネルギー曲線と、トーマス・フェルミのポテンシャルで計算を行なったLSS理論値との比較をFig. 2に示す。実験値は低エネルギー値で理論値より低くなっている事がわかる。

又、蒸着層の均一性およびCu中の<sup>125</sup>Iの飛程については討論会にて報告する予定である。

参考文献

\* 三浦, 村松, 中原, 田中, 藤岡, 第25回放射化学討論会要旨集 P14(1981)

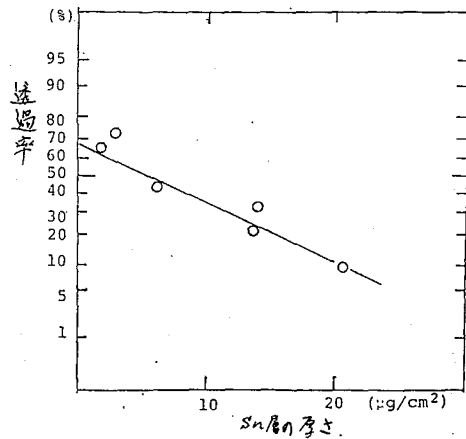


Fig. 1. 加速エネルギー 20keVの<sup>119</sup>SbのSn中での正規確率プロット。

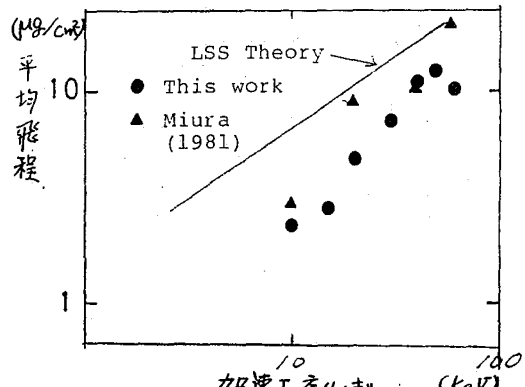


Fig. 2. Sn中の<sup>119</sup>Sbの飛程-エネルギー曲線。

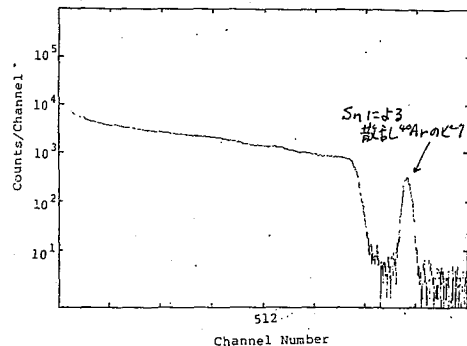


Fig. 3. 2.3 μg/cm²のSn蒸着層の<sup>40</sup>Arのラカフォード散乱スペクトル。

(理研・小松電子金属\*)の永井尚生、荒谷美智、林 茂樹、  
野崎 正、矢野倉 実、河野 功、久保井 収\*、八剣吉文\*

### [序]

従来困難であった、固体表面薄層中の水素の分析法として、重イオンを用いたラザフォード散乱法が有効であることは、すでに報告した<sup>1)</sup>。この分析法に関し、測定方法の改良による、感度及び精度の向上、重水素をトレーサーとして用いた実験、水素の深度分布の測定、H・C・N・Oの同時定量等について検討した。

### [実験]

重イオンは、理研リニアックにより加速されたAr<sup>4+</sup>(~43 MeV)を用い、~50mAの強度で通常10~20分程度の測定を行なった。試料は、グロー放電によりSi基板に積層したa-Si:H等を用いた。図1に測定系を示す。2台のSSDを直径1mの散乱槽に置き、前方の検出器には、Al吸収板(~10 $\mu$ m)が挿入可能であり、H・D等の反跳粒子の検出を行ない、後方の検出器は、反跳Siの計数によりビーム量のモニターを行なった。

### [結果及び考察]

図2に、10 $\mu$ m Al吸収板を挿入した場合(下)と挿入しない場合(上)のスペクトルを示す。適当な厚みの吸収板を用いれば、飛程の違いにより、Si・Ar等の重い粒子は吸収され、H・C・N・O等の軽い粒子のみ検出することが可能である。その結果、

- (1) バックグラウンドが減少し、統計誤差が小さくなる(1/3)ので感度・精度が良くなる。
- (2) 水素以外のC・N・O等の検出が可能となる。——ラザフォード散乱では、質量に応じた反跳エネルギーを持つので、本来検出可能ではあるが、吸収板を用い

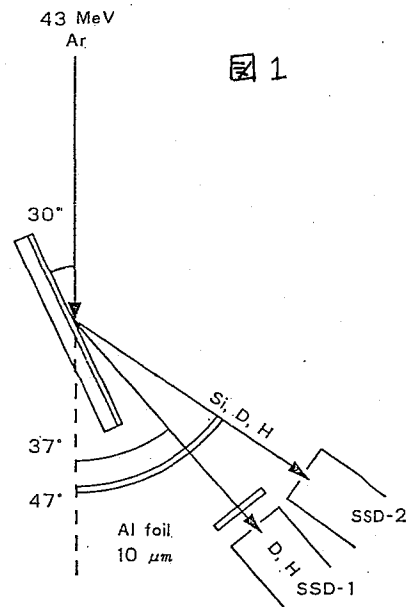


図1

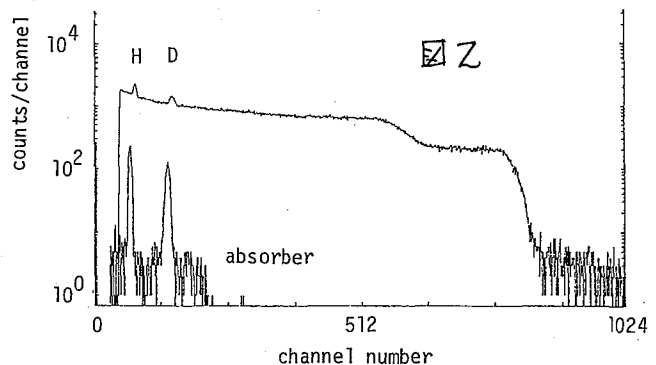
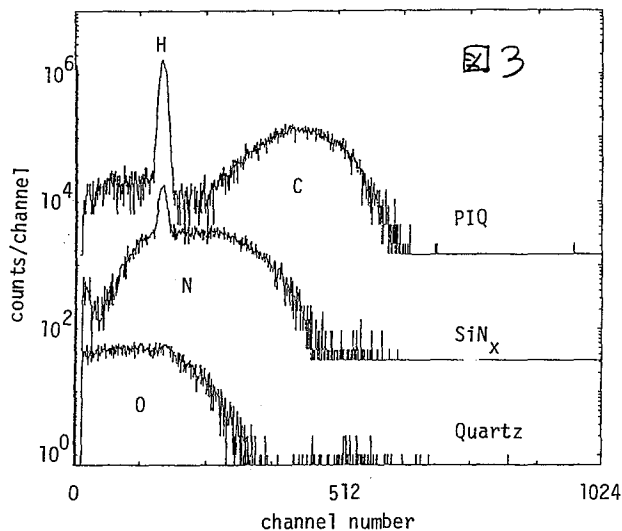


図2

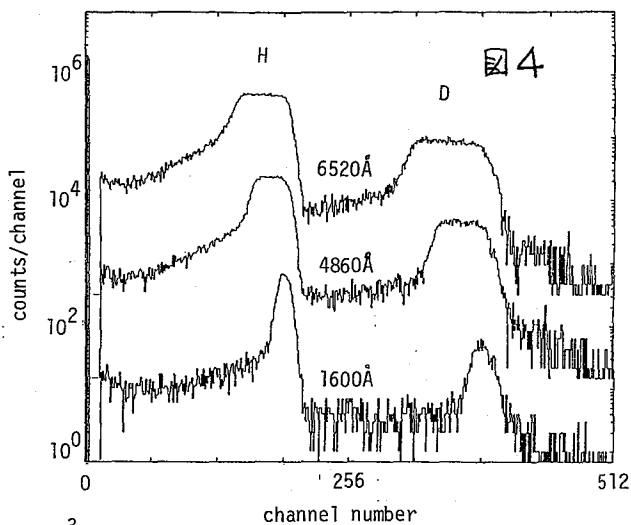
ながいひさお、あらたにみち、はやししげき、のぎきただし、やのくらみのる、  
こうのいさお、くばいあさむ、やつるぎよしふみ



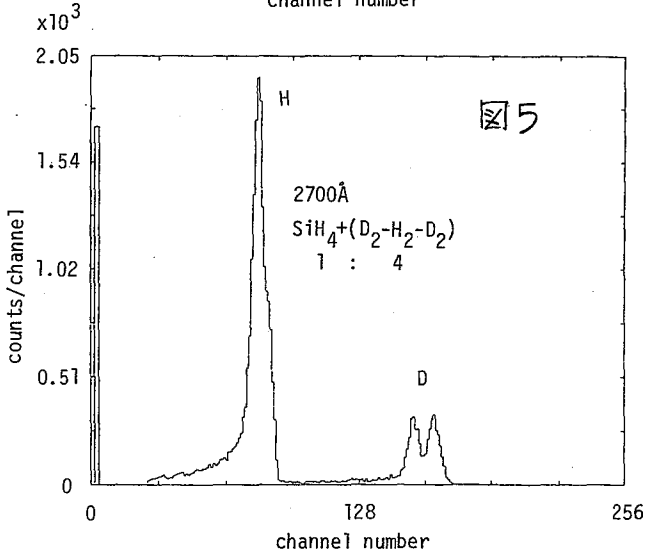
ない場合、バックグラウンドが高いので、検出が困難であった。図3に、C(PIQ:ポリイミド系樹脂)、N(SiNx)、O(Quartz)についての測定結果を示す。これらの元素は、水素との同時定量は可能であるが、CNOが同時に存在する場合、 $\sim 200 \text{ \AA}$ 以上の厚みの試料では、互いに重なり合うため定量は困難である。そこで、 $\Delta E-E$ 検出器を用い、Mozの弁別を行ない、H・C・N・Oの同時定量を行なうことを検討中である。



(3) (2)と同様の原理により、重水素の検出が可能であるので、重水素をトレーサーとして用い、水素の関与する反応の生成機構の研究に有効である。——図4に、H・Dを含む様々な厚みの試料の測定例を示す。現在のArイオン(43 MeV)により測定可能な厚みは、 $\alpha\text{-Si:H(D)}$ の場合、 $\sim 1.2 \mu\text{m}$ と見積られる。



(4) 水素の深度分布測定が可能である。——重イオンは、試料中でエネルギー損失を起こし、それに伴いHの反跳エネルギーが変化するので、深度分布が測定できる。図5に、重水素を用いて、深さ方向の分解能を測定した例を示す。この試料は、それぞれ900Åの厚みの $\alpha\text{-Si:D}$ 、 $\alpha\text{-Si:H}$ 、 $\alpha\text{-Si:D}$ を三重に積層させたものである。この結果により、現在の測定方法による水素の $\alpha\text{-Si:H}$ 中の深度分布の分解能は、500~900Åと見積られた。



1) 永井他、第26回放射化学討論会(1982)

(理研) 永井尚生, 荒谷美智, 林茂樹, 〇野崎 正  
矢野倉実, 河野 功  
(小松電子金属) 久保井 收, 八釵吉文

## 1. はじめに

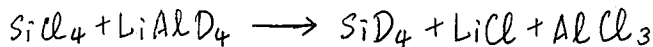
光電変換素子や撮像素子として有用なアモルファスシリコンは、モノシランなどの気体ケイ素化合物を用いてグロー放電により作られる。



ここで用いられる水素ガスはキャリアーガスと呼ばれているが、モノシランと水素ガスの混合気体のプラズマからアモルファスシリコン膜が生成する反応機構についてはまだ知られていない。そこで、重水素をトレーサーとして用い、 $\text{SiD}_4$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$  を原料気体としてグロー放電により得た膜についてHとDの比を測定し、原料気体の流量、組成、放電電力なども変化させて、その間の関係からアモルファスシリコン膜中の水素の起源を知ることにより上記反応の機構を解明することを目的とした。

## 2. 実験

原料および試料は小松電子金属において作製した。 $\text{SiD}_4$ はエチルエーテル中での反応により合成した。



アモルファスシリコン膜は通常法も含めて次の四つの方法で積層させた。

[図4での記号]

- |     |   |            |   |
|-----|---|------------|---|
| (1) | $\text{SiD}_4 + \text{D}_2 \longrightarrow$ | a-Si:D     | ○ |
| (2) | $\text{SiD}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow$ | a-Si:(D+H) | ● |
| (3) | $\text{SiH}_4 + \text{D}_2 \longrightarrow$ | a-Si:(H+D) | ● |
| (4) | $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow$ | a-Si:H     | ● |

モノシランとキャリアーガスの比は通常法では1:4であるが、本実験では1:0~1:24の間で変化させた。放電電力は通常法における値の1/3から2倍の間で変化させた。これらの種々の条件で得られた膜の厚さは、原料気体の流量、組成、放電電力、積層時間により異なり、30nm ~ 700nmの間で種々の厚さの試料が得られた。これらのアモルファスシリコン膜についてHおよびDの定量をおこなった。

測定は、理化学研究所重イオン線型加速器からの最高143 MeVのアルゴンイオンビームを1μm多目的散乱槽に導いてRutherford前方反跳法によりおこなった。アルゴンイオンによって前方30°に反跳されるHとDイオンのみを一つの検出器で計数し、49°に反跳されるSiイオンをもう一つの検出器で計数した。(前ページ参照)

ながいひさお あらたにみち はやしげき のぎきたし やのくらみのる  
二つのいさお くばいおさむ やつるぎよしふみ

### 3. 結果と考察

前方計の検出器で得られたHとDのスペクトルの一例を図1に示す。図2にはHとDのピーク面積からRutherford散乱の理論式を用いて算出したH(○)とD(△)および全水素(●)の原子%を生成時の放電電力に対して示す。これは $SiH_4 + D_2$ で得られるa-Si膜では、Dも電力上昇と共に膜にとり込まれ、水素ガスがキャリアガスとしてのみふるまうものでないことを示唆している。図3に放電電力に対する膜中H同位体分率の変化を示す。

膜中の同位体分率は高電力では反応ガスのそれに近づき、もとの分子がプラズマ中で形態をとどめないことを示唆すると考えられる。

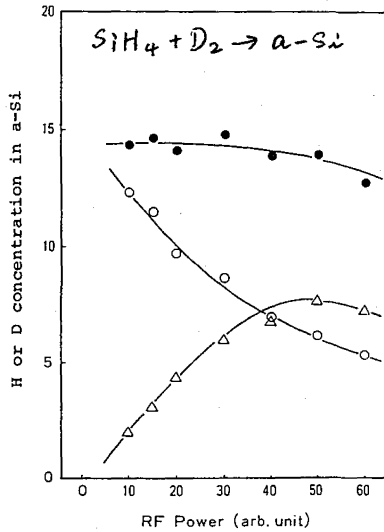


図2 膜中H, Dの電力による影響

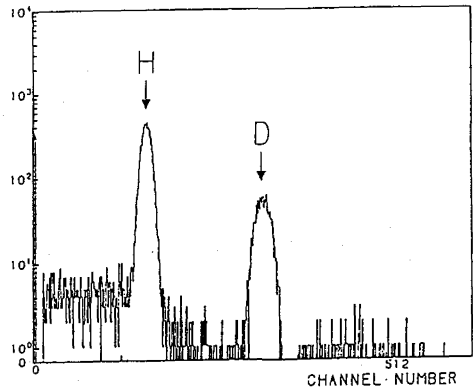


図1 Rutherford前方反跳スペクトル

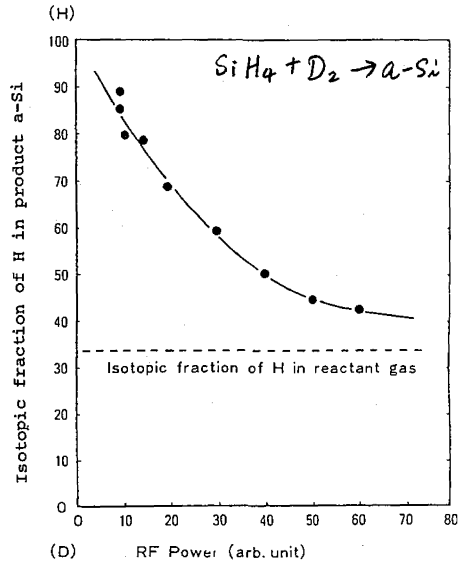


図3 膜中H分率の電力による影響

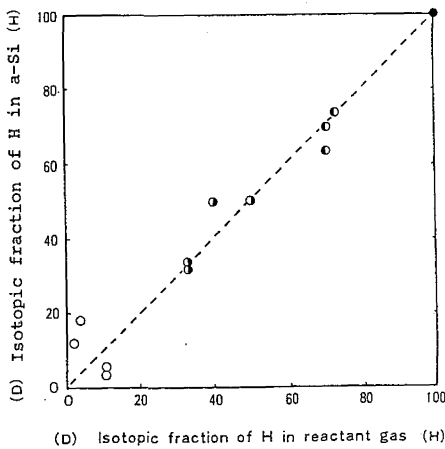


図4 反応ガス中と膜中のH, D分率

図4に(1)~(4)のすべての方法で作った膜についてHとDの同位体分率を、その膜の生成時における反応ガス中のHとDの同位体分率に対して示す。これらが45度の線上にくることは、出発物質の分子に無関係に、生成する膜中の水素が、グロー放電プラズマ中の水素を全由してくることを意味し、水素ガスはキャリアガスであると同時に反応に関与するものである、と結論される。この結果がモノシランだけでなく、ジシランについても成り立つかどうか、 $Si_2H_6 + D_2 \rightarrow a-Si$ について現在検討をすすめている。

(理研) 〇林茂樹, 永井尚生, 荒谷美智, 野崎正, 矢野倉史, 河野功 (小松電子金属) 久保井収, 八羽吉文

〔序〕

固体あるいは薄膜中の水素の量を知ることは、金属材料、半導体材料、原子炉材料等、さまざまな分野で要求される。特に位置分解能の高い表面分析法によって、その固体の構成原子の微視的な位置による材料の性質の変化を調べることが出来る。ここでは、水素の深さ方向の分布を精度よく測定できる共鳴原子核反応  $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$  を用いた。この反応の共鳴エネルギーは、実験室系において 6.385 MeV で、その共鳴幅は、6.4 keV と非常に狭く、例えば Silicon 中では、その幅は約 50 Å に対応する。この反応によって放出される  $\gamma$  線は、4.44 MeV と高く、妨害となるような  $\gamma$  線は非常に少ない。この共鳴エネルギーより高い <sup>15</sup>N 入射粒子は、Target 中でエネルギーを失い共鳴点のところでのみ  $\gamma$  線を放出するので、その点での水素の量が分かり、深度分布が測定できる。水素量が、あらかじめ分かっている標準物質との比較により、試料の水素量の絶対値を決定した。又、この方法によって得られた全水素量を、Rutherford 前方反跳法によって得られた結果との比較検討も合わせて行った。

〔実験〕

実験は理研重イオンリニアックの大散乱槽で行った。(図1) Target 上流に薄い Carbon foil を置き、その散乱粒子を SSD で測定することによって、入射 <sup>15</sup>N ビームの強度を求めた。Target 中心から約 2 cm のところに BGO (Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) シンチレーター (2"φ × 2") を 2 個置き  $\gamma$  線検出器とした。BGO は NaI (Tl) に比べて、高エネルギー領域において、 $\gamma$  線の検出効率が、はるかに大きい。Target の角度をかえて、各角度での  $\gamma$  線を測定することによって、試料中の水素の深度分布が得られる。

〔結果〕

図2に、Target として amorphous silicon (a-Si) を使った時の、代表的な  $\gamma$  線スペクトルを示す。Target 角度は 12° で、<sup>15</sup>N ビームのエネルギー 6.69 MeV から計算して、表面から約 300 Å の点における水素を示す。こういった  $\gamma$  線スペクトルの強度から水素の深度分布が得られる。

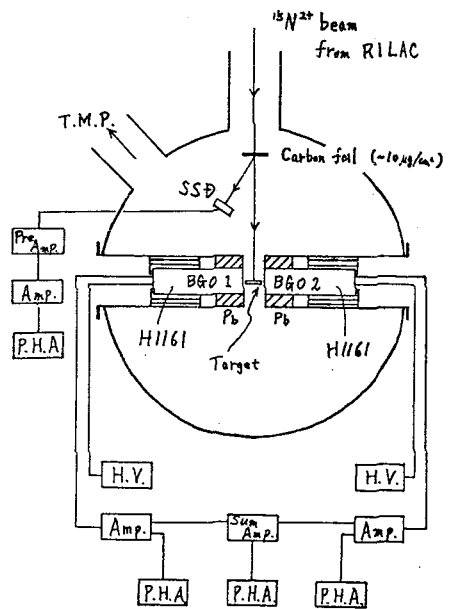


図 1.

はやししげき, ながいひさお, あじたにみさ, のぎきただし, やのくじみのる, こうのりさお, くぼりおさむ, やつるぎよしのみ

図3は、1220A厚の  $\alpha$ -Si の水素分布で、その厚さは再現している。その深度分布が全水素量を求めると、約16.1 at%となり、Rutherford前方反跳によって得られた値—15.9 at%—と一致している。ここでは標準物質として、Muscovite Micaを用いたが、より精度を上げるため、正確に水素量の分かっている標準物質を使いたい。

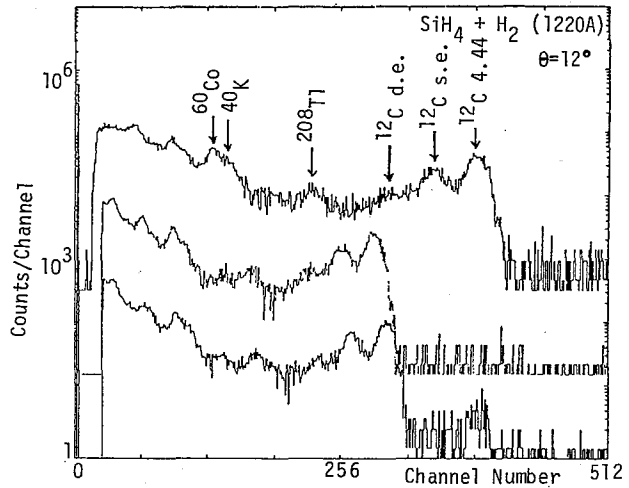


図 2.

又、水素の深度分布に加えて、重水素の分析にも  $^{14}N$  反応が用いられることを付け加えておく。図4は、重シラン ( $SiD_4$ ) を重水素中でグロー放電させて作られた  $\alpha$ -Si を、Target とした時の放出される  $\gamma$  線スペクトルである。図がも明かなように、より高いエネルギー領域に、 $^{20}D(^{14}N, p\gamma)^{16}N$  ( $\beta$ -decay, 7.13 sec) と、 $^{20}D(^{14}N, n\gamma)^{16}O$  反応によって、 $^{16}O$  の 6.13, 7.12 MeV の  $\gamma$  線が検出されている。この2つの核反応は共に直接反応が主であり着しい共鳴反応ではないので、深度分布の測定には適用できないが、重水素の定量には割合簡便な方法である。

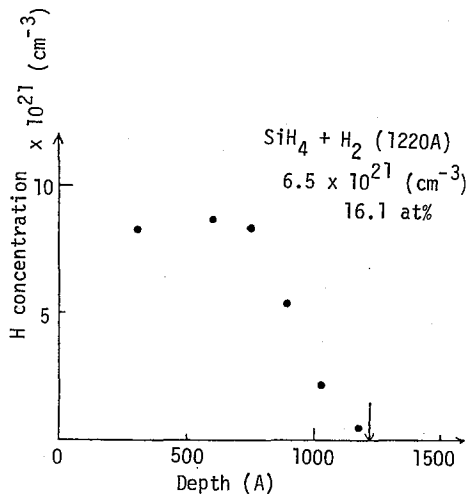


図 3.

反応断面積は共にかなり大きく、重水素の定量法として、おそく検出限界が最も低くなり注目し値する方法となるであろう。又、放出される  $\gamma$  線のエネルギーが、 $^{12}C$  の 4.44 MeV より大きいことから、水素の存在が重水素の定量の妨害にならず、水素・重水素 両者同時に測定できるという長所も持っている。

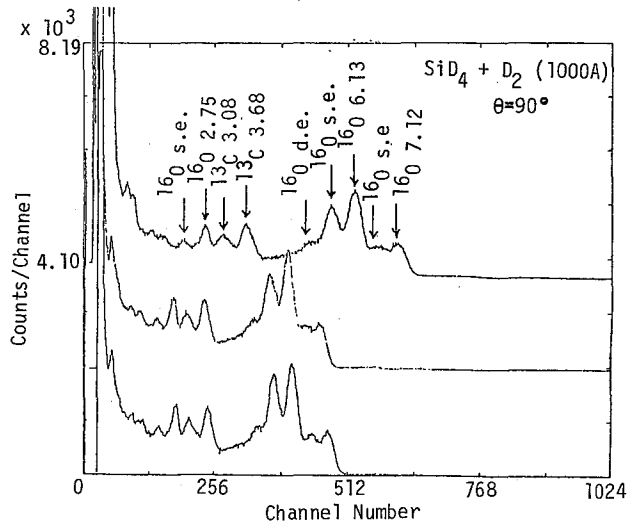


図 4.

負パイ中間子原子からのX線の測定—研究目的と実験条件の検討

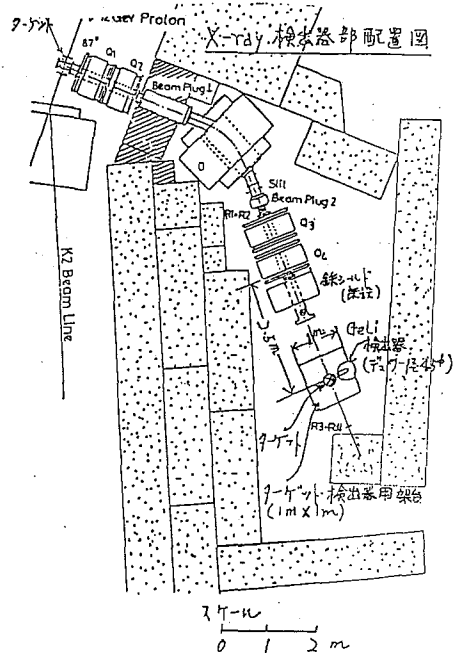
(京大原子炉、京大原研、東北大理、阪大理、理研、東大原総研、筑波大理工)の岩田志郎・藤原一郎・今西信嗣・古谷俊直・吉原賢二・鍛冶東海・関根勉・八本功・村野宣史、岡本隆文、篠原厚・林茂樹・伊藤泰男、島邦博)

研究目的：低エネルギー (<300 MeV) の負中間子が運動エネルギーを失った状態で原子に捕えられ、中間子原子の軌道をカスケードダウンして1s軌道に転移するまでに放射されるX線を計測することにより、中間子原子X線の収率、ライン巾、エネルギーシフト、ライフタイム等の基本的な情報を得、これら物理量の、物質の化学状態による影響の検討を行って、それら情報の、物理化学、核化学、化学分析、分子化学等の化学的研究への利用、その他工学的及び医学的応用の可能性を探ることを目的としている。負中間子原子(メソニックアトム)のうち、ミュオンオニウム原子からのX線については諸外国の高エネルギー加速器での実験データがかなり集積され、化学効果について論議されているが、パイオニウム原子からのX線についてはビーム中でのπμのクロスコンタミネーションの評価はともなう実験的困難さ、パイ中間子の受ける強い核力の影響によるライン巾の変化やエネルギーシフト等の問題があり、研究例が少ない。そこで、KEKのπμコースでパイオニックX線の測定についての実験条件の検討を行うことになった。

実験条件の検討：KEKのπμコースは第1図に見られるように、12 GeV 陽子シンクロトロン(K2ビームライン)の、πコンバーターターゲットにより発生された250 MeV のパイ中間子を導いているビームコースで、東大理学部山崎、中井グループにより1979年度に整備された設備である。このビームコースの特徴は、πが諸外国の中間子発生用加速器設備にくらべて、μのコンタミネーションの少ない良質のビーム状態で得られることであり、パイオニックX線の固体効果、化学効果等の研究に好都合であることがわかった。

このビームコースにおけるπ-ビームの強度、ビームの広がり、エネルギー分布等を種々のコンバータを用いて測定した結果を表1表に示す。

いぬえ(ろう)。

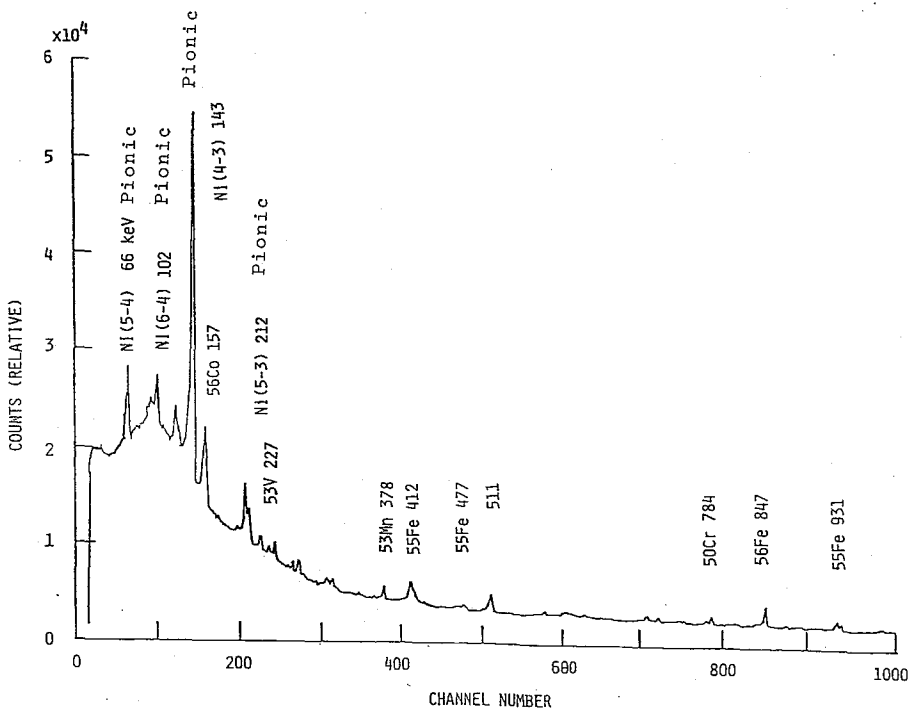


第1図：KEKπμビームコース X線測定部配置図

第1表: コンバータの性状と $\pi^-$ ビームプロフィールの関係

コンバータ	ビームの広がり	$\pi^-$ の全強度/秒	ターゲット位置での ストップパイオン数/秒 ( $4 \times 4 \times 0.5 \text{ cm}^2 \text{ Al}$ )
Al (1 cm 厚)	$\sim 4 \times 4 \text{ cm}^2$	$4.4 \times 10^5$	$2.2 \times 10^4$
Al (3 cm 厚)	"	$1.6 \times 10^6$	$5.0 \times 10^4$
Cu (1 cm 厚)	"	$1.2 \times 10^6$	$5.4 \times 10^4$

ちなみに、諸外国の主要メソンファクトリ加速器における $\pi^-$ 強度を示すと、LAMPF (米国);  $6 \times 10^9$ /秒、SIN (スイス);  $1.3 \times 10^8$ /秒、TRIUMF (カナダ);  $\sim 10^8$ /秒であって、これらにくらべて2オーダー程強度は低い。このビームを用いて、アルミニウム、ニッケルその他のターゲットでパイオニックX線を測定した結果、第2図に見られるように、十分な強度のパイオニックX線が観測された。



第2図: 30cc Ge(Li) 検出器による $\text{Ni}_3\text{B}_2$ ターゲットからのパイオニックX線及びガンマ線スペクトル

1) T.A. Shibata et al., KEK Preprint 80-8 August 1980, Nucl. Instrum. Meth., 179 (1981) 67

2A11

MnO<sub>2</sub>, MnO の pionic X線  
(東北大理, 京大原研\*, 京大原子炉\*)。銀谷東海, 吉永賢二,  
廣根勉, 村野宣史, 八本功, 今西信嗣\*, 岩田志郎\*\*

(目的)

$\mu^-$  粒子ビームを用いる種々の物質への捕獲についての実験がかなりなされてきていて、当初はほぼゆる Fermi-Teller の規則<sup>1)</sup>により実験をうまく説明できるかどうか、検討の対象であった。

しかし現在では、物質の化学状態、結合状態などによって負の素粒子の物質への捕獲の機構が変化する場合のあることが認められており、かならずしも Fermi-Teller の規則が適合しない。

このようなことから、Fermi-Teller の規則の改良モデルや、化学結合を考慮したモデルも提出されてきているが十分なものではなからぬ。

我々は高エネルギー物理学研究所で得られる  $\pi^-$  粒子ビームを利用して、存在比が 100% の Mn 元素について、Mn 金属、MnO、MnO<sub>2</sub> の化学状態の Mn 原子が  $\pi^-$  粒子を捕獲し、 $\pi^-$  原子を作る過程を研究した。

このとき発生する  $\pi^-$  原子 X線を測定の対象に選び、Mn の酸化数によって、 $\pi^-$  粒子の捕獲がどう変化するかを検討した。

(実験)

実験の全般的なことは「2A10」で述べられているので、ここでは概略のみを記す。高エネルギー物理学研究所の 12 GeV プロトンシンクロトロンを用いて、125 MeV/c の  $\pi^-$  粒子を  $\pi^-$  ムコースに導き、測定対象ターゲットで丁度 stop するように  $\pi^-$  粒子ビームの上流にカーボン degrader を設置し、 $\pi^-$  粒子をターゲットに入射した。これより発生する  $\pi^-$  原子 X線は、 $\gamma$ -X 高純度 Ge 検出器と Ge(Li) 検出器を用いて測定した。

$\pi^-$  原子 X線を発生させるターゲットは面積が 5 cm × 5 cm で厚さが 0.5 cm/ミクロン film を窓にもつアクリル製 holder に試料を密封してターゲットとした。

(結果)

図 1 に示すように、 $\pi^-$  粒子の遷移は主量子数と副量子数にしたがう。これから発生する  $\pi^-$  原子 X線の強度比を、観測される主要な各遷移について測定した。

Mn/MnO の I(n-3)/I(4-3) シリーズを図 2.(a) に、I(n-4)/I(5-4) シリーズを図 2.(b) に示した。この図からわかるように、I(n-3)/I(4-3)、I(n-4)/I(5-4) の両シリーズとも Mn/MnO の値は 1 より大きく、 $\mu^-$  粒子の実験データの解釈の結果みはなし傾向と一致する。

Mn/MnO<sub>2</sub> の I(n-3)/I(4-3) シリーズを図 3.(a)、I(n-4)/I(5-4) シリーズを図 3.(b) に示した。I(n-4)/I(5-4) シリーズでは、Mn/MnO<sub>2</sub> の値は 1 よりおちるのみ、よりはらげんじ、せきぬつとむ、むらのよしのみ、やもとひさを、りまにしのぶつぐ、りわたしるう



り大きいが, cascade downした  $I(n-3)/I(4-3)$  では, この傾向が見られなくなっている。

$MnO/MnO_2$  の  $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズを 図4.(a) と,  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズを 図4.(b) に示した。 $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズでは  $MnO/MnO_2$  の値はより大きく cascade downした  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズでは, 図4.(b) に示されているように, おそらくに高遷移になる程  $I(n-3)/I(4-3)$  の値が小さく,  $I(n-4)/I(5-4)$  と  $I(n-3)/I(4-3)$  の間ぞ, かなり規則的と population が変化している。これらの結果は大変興味あるもので, その解釈の詳細は目下検討中である。

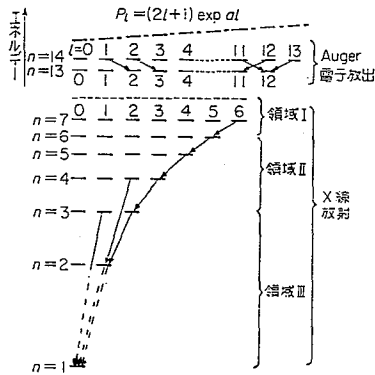


図1.  $\pi$ -電子生成のレベルスキーム

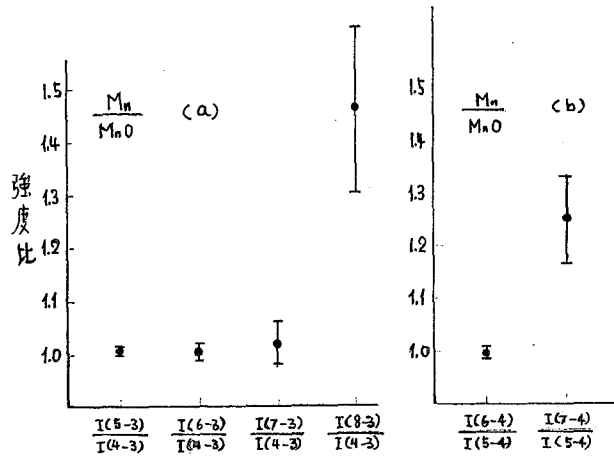


図2.  $Mn/MnO_2$  と  $I(n-3)/I(4-3)$  および  $I(n-4)/I(5-4)$  との関係

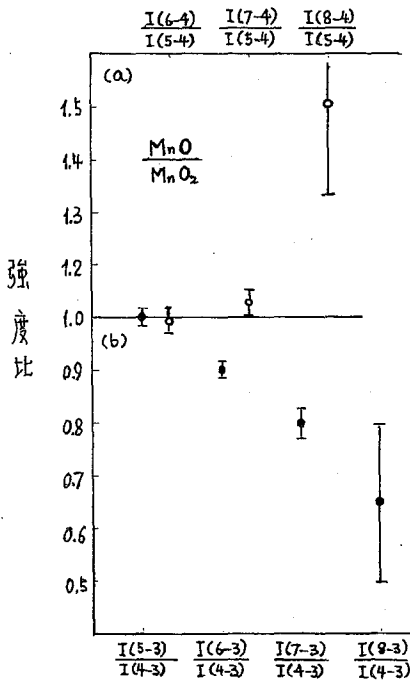


図4.  $MnO/MnO_2$  の  $\pi$ -電子X線強度比の関係

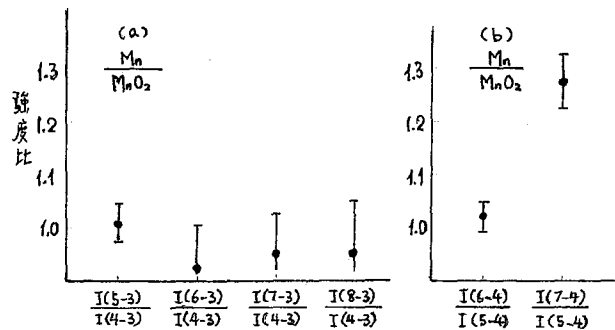


図3.  $Mn/MnO_2$  と  $I(n-3)/I(4-3)$  および  $I(n-4)/I(5-4)$  との関係

1) E. Fermi, E. Teller: Phys. Rev. 72, 299 (1947).

2A12

$As_2O_5, As_2O_3$  の pionic X線  
(東北大理, 京大専研\*, 京大原子炉\*\*) ○吉原賢二, 銀沼東海,  
関根勉, 今西信嗣\*, 岩田志郎\*\*

(目的)

頁の  $\mu^-$  粒子の捕獲量が電子の約273倍重なる  $\pi^-$  粒子が化合物 ( $As_2O_5, As_2O_3, As$ ) に捕獲される際に存在比が100%のAs原子の酸化数と  $\pi^-$  粒子の捕獲のしやすさとの関係を検討すべく実験をおこなった。

$\mu^-$  粒子の実験はなかりあるが、この様な観点からの  $\pi^-$  粒子についてはまったくおこなわれていない。

しかし、 $\mu^-$  粒子の捕獲の実験で信頼性のあるデータを検討してみると、筆者らは次のような結論を得ている。即ち「一つの元素が複数の酸化数をもつ場合、大きい酸化数状態よりも、小さい酸化数の状態の原子に  $\mu^-$  粒子が多く捕獲される。」

たとえば、 $NaNO_3$  と  $NaNO_2$  において、 $N(III)/N(V) > 1$ ,  $Na_2SO_4$  と  $Na_2SO_3$  の化合物において、 $S(IV)/S(VI) > 1$  の結論を得ている。以上のことから本報では、 $\pi^-$  粒子の化合物への捕獲の場合にも、 $\mu^-$  粒子の場合のようなことがあてはまるか否か  $As, As_2O_3, As_2O_5$  について実験をおこなった。

(実験)

実験の全般的なことは「2A10」で述べられていたので、ここでは概略のみを記す。高エネルギー物理学研究所の12 GeVのアプロトシクロトロンを用い、 $\pi^-$  粒子を発生させるターゲットとして、ビームに対して45°に厚さ3cmのCu, 3cmのAl, 1cmのAlの11枚の板を置く。

発生する125 MeV/cの  $\pi^-$  粒子を  $\pi^-$  ユースに導き、 $\pi^-$  粒子原子X線を測定しようとするターゲットに丁度 stop するよう  $\pi^-$  粒子ビームの上流にカーボノ degrader を置き、 $\gamma$ -X高純度Ge検出器とGe(Li)検出器を用いて  $\pi^-$  原子X線を測定した。 $\pi^-$  原子X線を発生させるターゲットは面積が5cm x 5cmで、厚さが0.5cmでマイラー film を窓にモウアクリル製 holder に封料を密封してターゲットとした。

(結果)

$As/As_2O_3$  の  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズを図1.(a)に、 $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズを図1.(b)に示した。 $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズは  $As/As_2O_3$  の値は傾向としてより大きいと言えるが、cascade down した  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズでは、この傾向はみえない。

$As/As_2O_5$  の  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズを図2.(a)に、 $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズを図2.(b)に示す。 $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズでは  $As/As_2O_5$  の値は、より大きい。cascade down した  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズでは、この傾向はみえない。

よしはらりんじ、かじはるみ、せきぬつとむ、いまはりのぶつぐ、いねをしろ

$As_2O_3/As_2O_5$  の  $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズを 図3.(a) に、 $I(n-3)/I(4-3)$  を 図3.(b) に示した。  $MnO/MnO_2$  の場合と同様、 $I(n-4)/I(5-4)$  シリーズでは  $As_2O_3/As_2O_5$  の値は大きく、cascade down (すなわち  $I(n-3)/I(4-3)$  シリーズでは、高遷移では  $I(n-3)/I(4-3)$  の値が小さく、 $I(n-4)/I(5-4)$  と  $I(n-3)/I(4-3)$  の間では全く逆の傾向を示している。この解釈は目下検討中である。

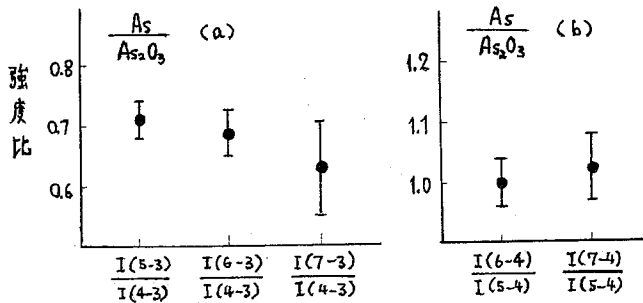


図1.  $As/As_2O_3$  と  $I(n-3)/I(4-3)$  および  $I(n-4)/I(5-4)$  との関係

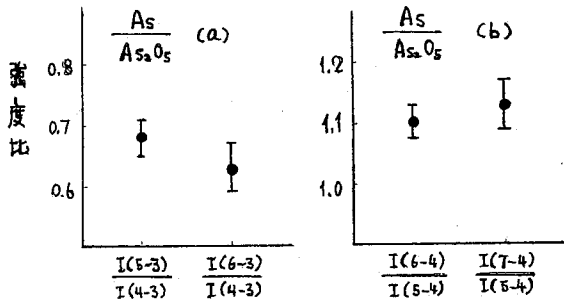


図2.  $As/As_2O_5$  と  $I(n-3)/I(4-3)$  および  $I(n-4)/I(5-4)$  との関係

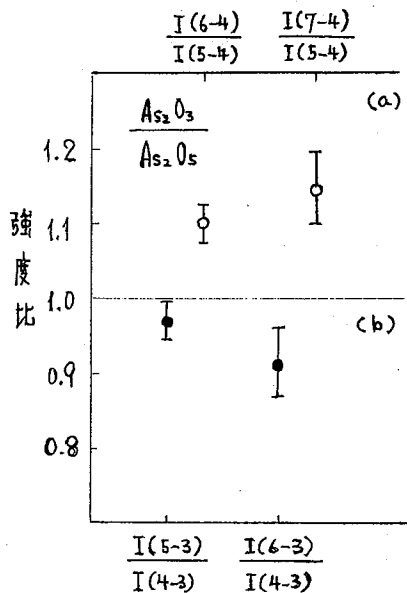


図3.  $As_2O_3/As_2O_5$  と  $\pi$ -電子X線強度比の関係

(京大原研・阪大理・東大理・京大原子炉)

○今西信嗣, 藤原一郎, 古谷俊直, 福村卓也, 大橋成介,  
岩崎又衛, 篠原 尊, 横山明彦, 銀治東海, 岩田志郎

負電荷を有する中間子は、物質中に入射すると運動エネルギーを失ない、やがては分子または原子の中間子軌道に捕獲される。結合電子の性質がこの $\pi$ - $\pi$ 捕獲過程にどう影響しているかは、中間子原子研究の未解決の大きな問題点の一つである。当然予想されるように軽元素からなる分子の場合、結合電子の影響が最も大きいと考えられ、しかも、分子軌道計算が量子力学的に最も正確に行ないうる。そこで、二元素で多くの異なる分子構造をもつほう化ベリリウム ( $\text{Be}_k\text{B}_m$ ) を試料として選らび、パイ中間子の Be と B への  $\pi$ - $\pi$ 捕獲比を測定し、同じ元素組成比の混合物についての値と系統的に比較した。

実験は、高エネルギー物理学研究所 12 GeV 陽子シンク ロトロン  $\pi$   $\mu$  チャンネルで行ない、パイ中間子原子 X 線は、低エネルギー光子用高純度ゲルマニウム検出器を用いて測定した。試料は、 $\text{Be}_4\text{B}$ ,  $\text{Be}_2\text{B}$ ,  $\text{BeB}_2$  と  $\text{BeB}_6$ , および、それぞれと同一の元素組成比を有する混合物である。 $\pi$ - $\pi$ 捕獲比の構成素材の粒度依存性を調べるため、一部 B の粒度の異なる試料も作成した。化合物混合物ともアクリル中に 0.2 mm のマイラー板の窓をつけた  $4 \times 8 \text{ cm}^2$  の容器に厚さ  $0.65 \text{ g/cm}^2$  の試料を入れたものをターゲットとして用いた。

第 1 図は、パイ中間子原子 X 線スペクトルの一例で、 $\text{BeB}_2$  化合物および元素組成比  $\text{Be} : \text{B} = 1 : 2$  の混合物の場合である。Be の  $42.4 \text{ keV}$   $2-1$  遷移と B の  $65.0 \text{ keV}$   $2-1$  遷移ピークは核による強い相互作用を受けて広がっている。(それぞれ  $1.0 \text{ keV}$  と  $1.9 \text{ keV}$  FWHM) 他にバックグラウンドとして試料容器、プラスチック・シンチレータ、試料の表面酸化物および水分からくる C および O によるピーク、また Be と B のミュオン原子 X 線ピークがある。この図からも明らかのように、Be と B の X 線強度比は化合物と混合物とで大きな差がある。

第 2 図は、このようにして観測された原子当りの X 線強度比を元素組成比に付し、プロットしたものである。混合物については、Be/B 強度比は元素組成比にほぼ一定で、しかも正則から予想される値 1.2 にほぼ等しい。また粒度による違いも観測されなかった。ところが化合物の場合、Be/B 強度比は元素組成比とともに大巾に変わる。この変化は、結合電子がパイ中間子の  $\pi$ - $\pi$ 捕獲過程に強く影響していることを示している。

今回得られたデータを直接比較できるデータは今のところない。ミュオンの場合、価電子数の異なる酸化物についての  $\pi$ - $\pi$ 捕獲比の測定、また BN について結晶構造依存性を調らべたデータがあるが、これらはいずれも化合物についてのみの測定であり、周期律依存性をも含むため、化合物状態による効果が一般的には定まらない。 $\pi$ - $\pi$ 捕獲比を混合物と化合物で比較したものに、パイオンの場合、いまにしのぶつぐ、ふじはらいちろう、ふるせとしなみ、ふくおらたく也、あおはししげゆき、いしざきまを之、しのはらあつし、よこせまあきこ、かじはるや、いぬえしろう

CdTe と ZnSe 金属間化合物, それに  
 シオンの場合, NOがあるが, いずれ  
 も単独の化合物にとどまっている。今回  
 のほう化ベリリウムについてのデータは  
 7-ロン捕獲過程にみられる混合物と化  
 合物の差と分子構造依存性を同時に測定  
 した最初のものである。

7-ロン捕獲過程に分子構造依存性を  
 考慮した厳密な意味での理論計算は, 今  
 のところまだない。しかし, 水素を含む  
 化合物については, 半経験的な"巨大分  
 子"模型計算がなされており, またこの  
 模型が Schneuwly ら<sup>1)</sup> によって他の  
 分子へも拡張された。光図は, この模  
 型をもとづいて, 今回得られたデータを  
 解析して求めた結合イオン性パラメータ  
 を示す。

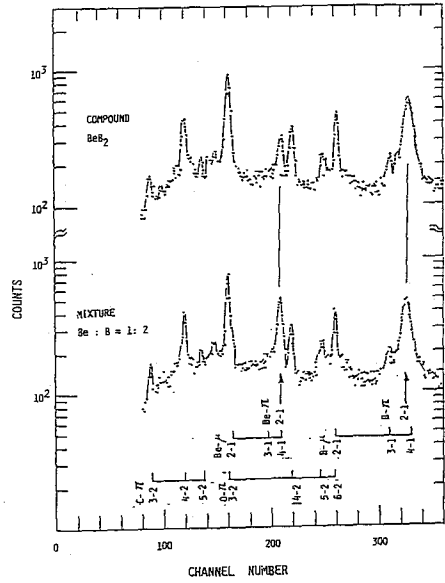


Fig. 1 Spectra of pionic X-rays

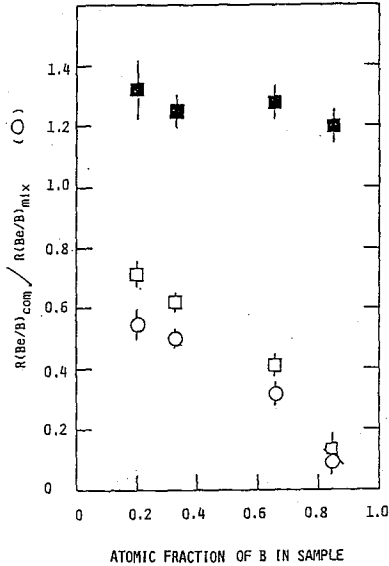


Fig. 2 Intensity ratios of X-rays

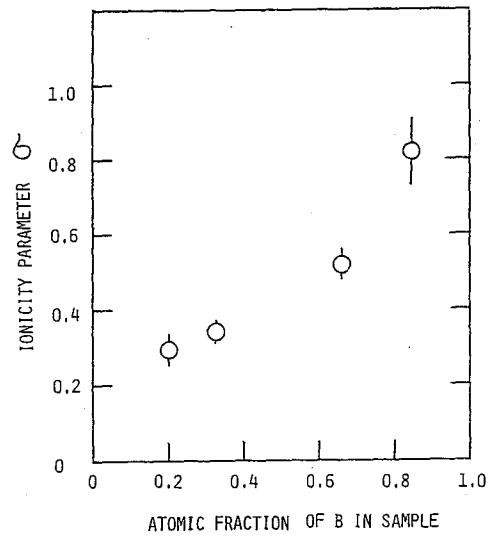


Fig. 3 Ionicities of bonding electron

1) H. Schneuwly et al. Nucl. Phys. A312, 419 (1978)

(ほう化クロム)

(京大薬研, 阪大理, 東北大理, 京大薬研)

今西信嗣, 藤原一郎, 古谷俊彦, 福村卓也, 大橋成介,  
岩崎又衛, 篠原厚, 横山明彦, 鍛冶栄海, 岩田太郎

負電荷を有するパイ中間子が、分子または原子の中間子軌道に $\pi$ -ロン捕獲される過程に、分子構造とわかち結合電子がどのような影響をおよぼすかについて一連の研究を行なっている。前報<sup>1)</sup>のほう化ベリリウムについての $\pi^-$ では $\pi$ -ロン捕獲過程にみられる混合物と化合物の差と分子構造依存性が、初めて同時に観測された。本報では、ほう化クロムについての結果を報告する。

実験は、高エネルギー物理学研究所12 GeV 陽子シンクロトロン $\pi$ μ4チャンネルで行ない、負パイ中間子のクロムとほう素への $\pi$ -ロン捕獲比ならびにクロムのパイ中間子X線の強度比を測定した。クロムのパイ中間子X線の測定は、GeLiまたは高純度ゲルマニウム検出器で行なり、一方、ほう素へのパイ中間子の捕獲率は高エネルギー $\beta$ 線テレスコープを用いて、 $\pi^-$ が $^{10}\text{B}$ に吸収された後生成する $^8\text{Li}$  ( $T_{1/2} = 0.842\text{ s}$ )からの $\beta$ 線 ( $E_{\text{max}} = 12.5\text{ MeV}$ )を検出して求めた。これはほう素のパイ中間子X線のエネルギーが65 keVと低く、試料の自己吸収が著しく強いため、X線測定が不正確なためである。試料は、 $\text{Cr}_2\text{B}$ 、 $\text{CrB}$ と $\text{CrB}_2$ および、それぞれと同一の元素組成を有する混合物で、いずれも0.2mm厚マイラ板窓をつけた $4 \times 8\text{ cm}^2$ 開孔のアルミニウム製容器に、 $1.79\text{ g/cm}^2$ つめたものをターゲットとして用いた。混合物粒度依存性を調べるため、粒度の異なる試料も作成した。

図1は、パイ中間子原子X線スペクトルの一例で、 $\text{CrB}_2$ の場合である。他の試料についてのスペクトルもほぼ同様の形状でクロムの各系列X線が良く観測されている。クロムでは(3-2)遷移がすでに核吸収の影響をうけ、エネルギー値がずれたかたちになっている。主量子数 $n \geq 4$ の単位では核吸収の影響はほとんどない。

図2は、 $n=3, 4, 5$ 系列について各遷移X線強度 $I$ と主量子数変化値 $\Delta n$ に対してプロットしたものである。いずれの試料もほぼ同様に系統的な変化はみられ、 $n=3$ では $I \propto \Delta n^{-2.4}$ 、 $n=4$ では $I \propto \Delta n^{-1.3}$ の依存性があり、また各主系列からは $n=4$ に最も強く遷移している。

図3は、高エネルギー $\beta$ 線テレスコープで測定した $\beta$ 線の崩壊曲線の一例で、化合物 $\text{CrB}_2$ と混合物 $\text{Cr}$ と $\text{B}$ (元素組成比1:2)と比較したものである。これは、12 GeV陽子シンクロトロンの違い取り出しビームの構造が0.53秒間ビームオン、2.05秒間ビームオフの繰り返しであることを利用し、 $^8\text{Li}$ からの $\beta$ 線を検出したもので、図で0.842 sの崩壊成分がよく観測されている。測定開始直後の短かい成分は $^9\text{Li}$  ( $T_{1/2} = 0.178\text{ s}$ )によるものである。

いかにしのおつぐ、ふじわらいうろろ、ふじやとしらあ、ふくたらたせや、おおけししげゆき、  
いあさききたえ、しのはらあつし、よこせまきひに、かじはるめ、いわたしろう

第4回は、このようにして観測されたBとCrへのγ-光子捕獲比R(B/Cr) (相対値)を元素組成比に對し、プロットしたものである。混合物についての捕獲比は、元素組成によらず一定であるが、化合物については混合物についての値より著しく小さく、またほう素含有率なるにつれ、やや漸増してゐる。

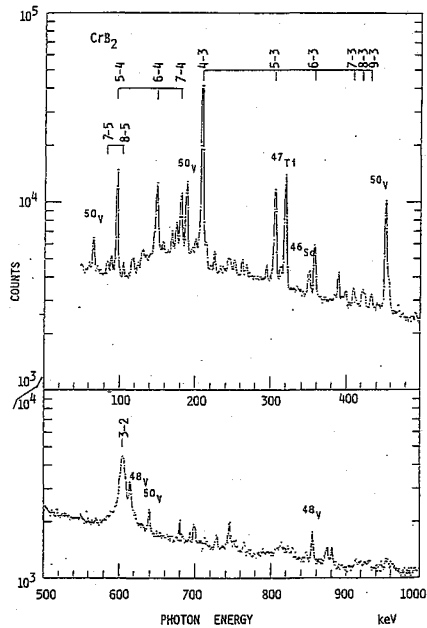


Fig.1 Pionic X-ray spectrum

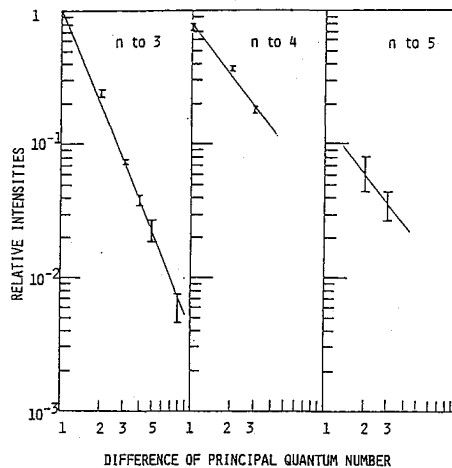


Fig.2 Relative X-ray intensities

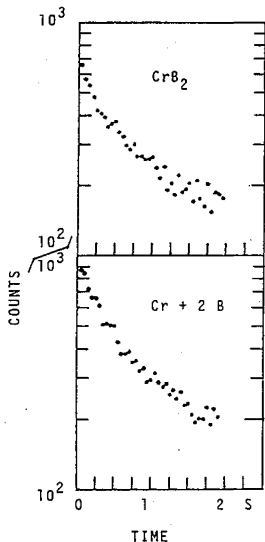


Fig.3 Decays of  $\beta$ -rays

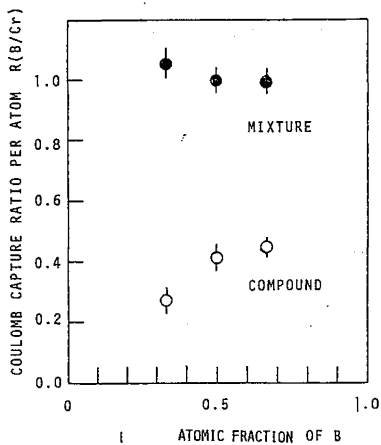


Fig.4 Coulomb capture ratios

1) 今西ら, 第27回放射化学討論会. 要旨集. 2A13

(阪大理) ○篠原 厚・横山 明彦・斎藤 直・馬場 宏

負中間子( $\mu^-$ ,  $\pi^-$ 等)が原子にクーロン捕獲されて生成する中間子原子では、カスケードの終段階に近づくとき原子核に非常に接近し、通常の原子に比べ、核との電磁相互作用が非常に大きくなる(E2の場合、 $\propto Z^3 m^2$ )。また、静的相互作用による効果(超微細構造)の他に、遷移エネルギーが核準位のそれに匹敵する程度になると、核励起等を起こす動的相互作用が現われる。このような現象は、特に $\mu^-$ 原子において、変形核の回転レベルの励起や、重核領域での $2p-1s$ の無輻射遷移による中性子放出や即発核分裂として観測され、かなり研究も進んでいる。

これに対し $\pi^-$ 原子では、相互作用が強くなる低い $n$ (主量子数)状態では、強い相互作用により $\pi^-$ 粒子が核に吸収され、その影響が少ない高い $n$ 状態では、相互作用が急激に小さくなる(E2の場合、 $\propto \pi^6$ )ため、このような核励起現象は一般には観測されない。しかしながら、 $\pi^-$ 遷移と非常に近いエネルギーの核レベルが存在し、その遷移の多重度が共通であるという条件が満たされるならば、観測にかかる程度起こる可能性がある。このような条件は「電子遷移による核励起(NEET)」と同じであるが、確率はかなり大きくなると思われる。ここでは、KEKの $\pi\mu$ チャネルにおいて、可能性のある数核種について、その観測を試みたので報告する。

〔原理〕  $\pi^-$ 遷移による核励起過程の原理を図1に示す。ここで、合成系の全角運動量 $F$ とパリティが等しければ、 $\pi^-$ 粒子と核との相互作用 $H(\pi N)$ を含む新たな固有状態 $|e\rangle$ ,  $|e'\rangle$ が現われる。これらは摂動法により $|NInl; FM\rangle$ と $|N'I'n'l'; FM\rangle$ の線型結合で表わされ、その混合角 $\theta$ は、両状態のエネルギーを $E(\Phi)$ ,  $E(\Phi')$ とすると、 $\tan \theta = E' / [E(\Phi) - E(\Phi')]$ で求められる。ここで相互作用エネルギー $E'$ は、 $\pi^-$ 粒子の核内への浸透による項を無視すると、EL遷移に対し、次のように表わされる。(記号は慣習に従う。)

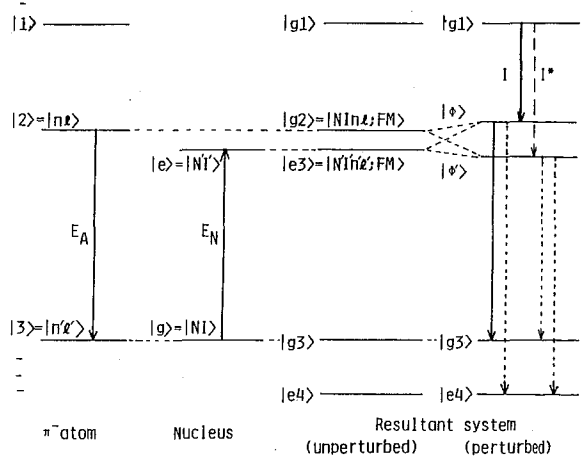


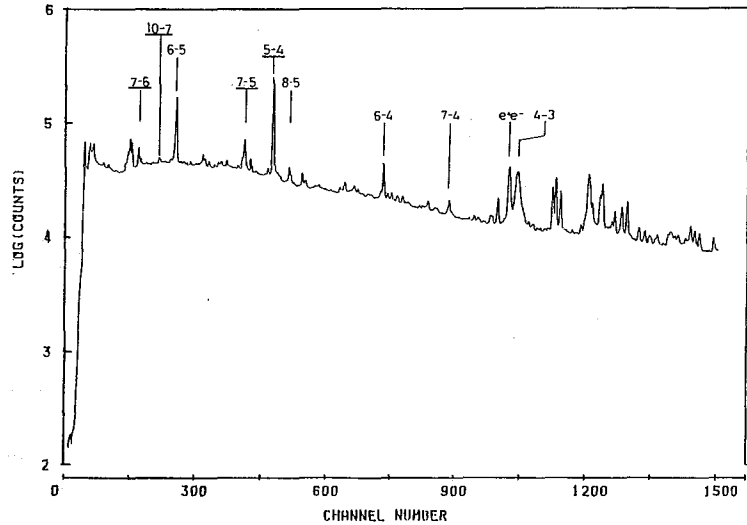
図1.  $\pi^-$ 遷移による核励起の原理

$$E' = -(-1)^{I'+L'+F} \left( \frac{4\pi}{4L+1} \right)^{1/2} \left[ (2I+1)(2L+1)(2L'+1) \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} I' & L' & F \\ l & I & L \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times B(EL; I \rightarrow I')^{1/2} \langle n'l' | e^{-L'+1} | nl \rangle.$$

しのはら あつし・よこやま あきひこ・さいとう ただし・ばば ひろし



図2.  $\pi^-I$ のX線スペクトル。数字は各X線の起因する主量子数 ( $n \rightarrow n'$ ) を示す。下線付きのラインは、核励起過程によりサテライトが現われるX線。



また、 $|2\rangle$ ,  $|2'\rangle$ の生成(上のレベルからそれぞれ  $\cos^2\theta$ ,  $\sin^2\theta$  の確率で遷移する)当りに核励起が起こる確率をPとすると、 $\theta$ が小さい場合

$$P \approx (1 + \Gamma'/\Gamma) \cdot [E'/(E_A - E_N)]^2$$

となる。ここで $\Gamma$ 及び $\Gamma'$ は、それぞれ $|nl\rangle$ 及び $|n'l'\rangle$ のレベル幅である。  
 [実験及び結果]  $\pi^-$ 原子では、核は $\pi^-$ 粒子と反応するため、それからは核励起の情報には得られない。そのため図1の破線で示したような異常X線(サテライト)を観測することにより核励起の検出を試みた。今回は可能性のある核種として、 $^{127}I$ ,  $^{75}As$ ,  $^{209}Bi$ ,  $^{109}Ag$ を選び $\pi^-$ X線スペクトルを測定した。このスペクトル中、サテライトが検出されれば、主ピークとの強度比 $I^*/I = \tan^2\theta$ より $E'$ やPが得られる。測定は $\pi^-AX$ グループの標準セッティングで、各単体粉末試料について、表1に示した条件で行なった。一例として図2に $\pi^-I$ のX線スペクトルを示す。図中の下線付きのX線の横にサテライトが現われる。サテライトの解析には、主ピークの形状が大きく影響するため、ローレンツ関数を検出器の応答関数でたたみ込んだX線用の関数形を使った。解析は進行中であるが、 $\pi^-I$ に関しては多くの $\pi^-$ 線による妨害や、統計不足により、有意な結果は

表1. 測定条件

Sample	I	As	Bi	Ag
Target thickness (g cm <sup>-2</sup> )	2.80	1.77	2.42	2.75
Counting duration (hour)	39	24	13	6
Stopped $\pi^-$ events ( $\times 10^6 \pi^-$ )	819	492	380	145

得られていない。一方、Pの理論的推定値は、 $B(E2)$ は文献値、 $\langle n'l' | e r^{-(l+1)} | nl \rangle$  は水素原子の波動関数を利用した計算値から求められ、表2にまとめたようになる。これによると、検出はかなり困難なように思われるため、現在、これら理論的推定値やX線の強度分布等を含めた詳細な解析を検討中である。

表2. 核励起確率の理論的推定値

Nuclide	Transitions		$ E_A - E_N $ (keV)	$ E' $ (eV)	P
	$\pi^-$ -atom ( $E_A$ (keV))	Nucleus ( $E_N$ (keV))			
$^{127}I$	7h + 5g (204.96)	5/2+ + 3/2+ (202.84)	2.12	16.0	$1.1 \times 10^{-4}$
$^{75}As$	4f + 3p (199.58)	3/2- + 1/2- (198.60)	0.93	16.9	$6.6 \times 10^{-4}$
$^{209}Bi$	6i + 4f (~190.2)	9/2- + 7/2- (896.6)	3.58	127	$2.5 \times 10^{-3}$
$^{109}Ag$	4f + 3p (~411.9)	1/2- + 5/2- (415.3)	3.42	134	$3.1 \times 10^{-3}$

(阪大理) 篠原 厚・横山明彦・宇安修子・斎藤 直  
馬場 宏

自由 $\pi$ 中間子は弱い相互作用によって自然崩壊する( $\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$ )が、中間子原子を形成した $\pi$ は、内殻軌道へとカスケード遷移し、原子核と接触すると、強い相互作用により核内陽子に捕獲されて消滅する。その際、運動量保存のために第2の核子も関与し( $\pi + p + N \rightarrow n + N$ )、 $\pi$ 中間子の静止質量エネルギー(140 MeV)は2核子に運動エネルギーとして与えられる。これらの2核子は、核外へ飛び出す前に、他の核内核子と衝突する確率が高い。その場合には前平衡過程を経て、捕獲原子核全体の励起に至る。原子核の $\pi$ 捕獲と、その結果生じる核励起と脱励起については、広汎な研究で明らかにされてきた。 $\pi$ 捕獲による $\pi$ の核分裂の発見[1]は、高励起状態の核分裂研究の途を開くものと期待されたが、上記の各過程の明確な分離が困難なために、陽子による研究を凌ぐに至らず、すぐに廃れた。1975年にJINR[2]とSIN[3]で、 $\pi$ 捕獲原子核が高いスピン核も生成することが発見された。この実験結果は、それまでの $\pi$ 捕獲理論では説明されず、新たな考察や実験を要求するものであった。 $\pi$ 捕獲後の重核の平衡励起状態に限れば、核分裂が最適の研究手段と考えられるので、われわれは $^{209}\text{Bi}$ の $\pi$ 捕獲核分裂を固体飛跡検出器を用いて研究した。

〔実験〕  $\pi$ 中間子の照射は、KEKの $\pi$ μチャンネルで $\pi$ X線測定用セッティングを用いて、83-5と83-8サイクルの2回行なった。83-5サイクルでは、Au及びBiについて、固体飛跡検出器(マイカ、ポリカーボネート等)のテストも兼ねて、予備的実験を行なった。次に、その結果の検討から、Biについて図1に示すようなマイカ飛跡検出器を用いたスタックを作成した。この時、Bi中の正確なstopped  $\pi^-$ 数を求めるため $\pi$ Bi原子からのX線を測定すること及び、 $\pi$ 捕獲核反応生成物の測定のために、厚いBi粉末試料を挿入した。83-8サイクルでは、このスタックについて26時間の照射及び、X線測定を行ない、その後直ちに $\gamma$ 線測定を行なった。図2にそのX線スペクトルを示す。Bi中のstopped  $\pi^-$ 数は、主な $\pi$ BiのX線強度と $\pi$ 捕獲当りのX線収率から求め、予備実験でのstopped  $\pi^-$ 数は、その値から実験条件の違いを考慮して推定した。照射済マイカは硝酸でBiを除いた後、46% HFに浸し、32°Cで約4時間エッチングした後計数した。

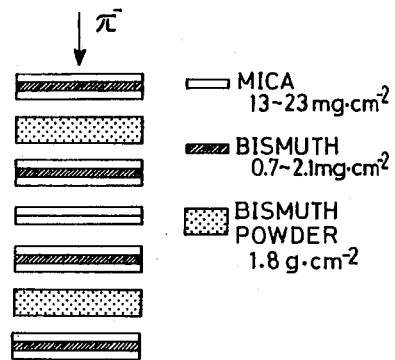
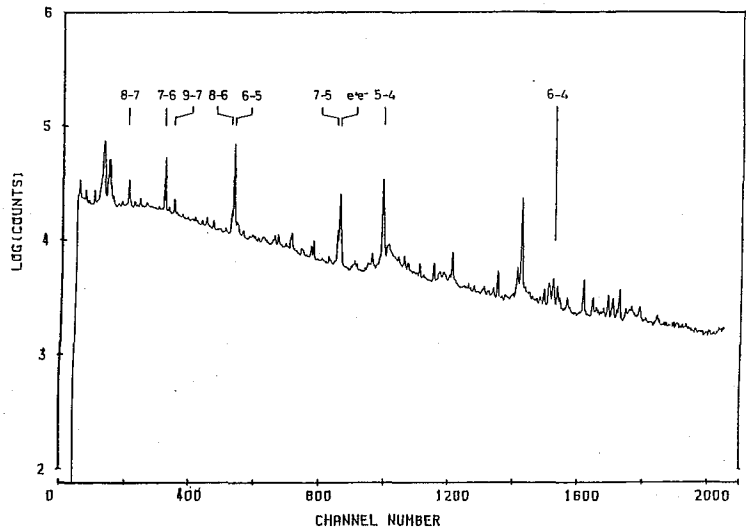


図1. 照射用スタック

しのほら あつし・よこやま あきひこ・もりやす しゅうこ・さいとう ただし  
はば ひろし

図2. stopped  $\pi^-$  事象と同時計数した  $^{210}\text{Bi}$  の X線スペクトル。数字は各 X線の起因する主量子数 ( $n \rightarrow n'$ ) を示す。



〔結果〕 現在までに得られている予備実験の結果を表1に示す。 $\pi^-$ 捕獲当りの核分裂確率  $W_f$  は、それらから予備的値として、

$$W_f = (4.0 \pm 1.4) \times 10^{-3}$$

となった。この値は、表2から分かるように、Batusov等の値とよく一致する。また、現在解析中のデータを加えることにより、より確かな値が得られると思われる。表3に本実験で検出された  $\pi^-$  捕獲核反応生成核種を示した。講演では、ここで得られた  $W_f \approx I_f/I_T$  の値から核分裂時の平均励起エネルギーを求め、一方、表3に与えた核種について測定した  $\pi^-$  捕獲当りの収率のデータから  $\pi^-$  捕獲後の核の脱励起過程について考察を行なう。

〔参考文献〕

(1) S.G.Al-Salam, Phys. Rev., **84**, 254 (1951).  
 (2) V.S.Buttsev et al., JETP Lett., **21**, 182 (1975).  
 (3) P.Ebersold et al., Phys. Lett., **58B**, 428 (1975).  
 (4) N.A.Perfilov et al., Sov. J. JETP, **1**, 439 (1955).  
 (5) Yu. A. Batusov et al., Sov. J. Nucl. Phys., **23**, 621 (1976).  
 (6) D.Chultem et al., Nucl. Phys., **A247**, 452 (1975).

表1. 実験結果

Mica detector	No. of tracks	Fission events	No. of stopped $\pi^-$	$W_f$
#1	709 $\pm$ 82	443 $\pm$ 56	1.7 $\times 10^5$	(2.6 $\pm$ 0.3) $\times 10^{-3}$
#2	2325 $\pm$ 91	4470 $\pm$ 280	8.4 $\times 10^5$	(5.3 $\pm$ 0.3) $\times 10^{-3}$

表2.  $\pi^-$ 捕獲当りの核分裂確率

Author	$W_f$
Perfilov et al. (4)	$\sim 0.02$
Batusov et al. (5)	(3.7 $\pm$ 0.8) $\times 10^{-3}$ *)
Present work	(4.0 $\pm$ 1.4) $\times 10^{-3}$

\*) From  $^{209}\text{Bi}/^{235}\text{U} = (6.8 \pm 1.1) \times 10^{-3}$  using  $^{235}\text{U} = 0.54 \pm 0.12$  (Chultem et al. (6))

表3.  $\gamma$ 線測定で観測された生成核種

Reaction products	A
$(\pi^-, xn) ^A\text{Pb}$	207 - 197, 204m, 202m
$(\pi^-, pxn) ^A\text{Tl}$	203 - 196, 198m, 196m
$(\pi^-, 2pxn) ^A\text{Hg}$	(203, 202, 200, 198)
$(\pi^-, 3pxn) ^A\text{Au}$	(200, 200m, 199, 198)

有機化合物による負ミューオンの捕獲  
(東大理) ○酒井陽一, 富永健, 石田勝彦, 永嶺謙忠

**1. 緒言.** 負ミューオン( $\mu^-$ )は物質中にうちこまれたとき、媒質との相互作用により減速され、ついに原子核のクーロン引力にとらえられる。この状態を $\mu$ 中間子原子と呼ぶ。物質が2種以上の原子からなる場合(たとえば化合物)に、 $\mu$ がいつかいる過程で、いつかいる割合でそれぞれの原子に捕獲されるかは興味ある問題である。 $\mu$ 中間子原子中の $\mu^-$ は、 $\mu^-$ 自身の壊変( $\lambda_0 = 1/2.2 \mu s$ )、あるいはクーロン引力による原子核中への吸収( $\lambda_a$ )、の2つの過程により崩壊するが、 $\lambda_a$ は原子番号に依存するので、 $\mu^-$ は元素により特性的な寿命をもつことになる。演者は、この $\mu^-$ の寿命の差異を利用した lifetime法により、上記の観点から混合物、有機化合物などを対象として研究を行ってきた<sup>1-3)</sup>。本報では、炭素、塩素、イオウ、水素を含む比較的構造の単純な有機化合物による $\mu^-$ の捕獲について報告する。また化合物にとらえられた $\mu^-$ の分子内、および分子間の移動についても検討したので報告する。

**2. 実験.** 本実験では、高エネルギー物理学研究所内の東京大学理学部中間子科学実験施設の $\mu$ 2ポートからのパルス状 $\mu^-$ ビームを利用した。試料中に停止した $\mu^-$ の壊変で放出される電子をプラスチックシンチレーションカウンターにより検出し、マルチストップTDCにより時間分析し、 $\mu^-$ 壊変曲線(時間スペクトル)を得た。時間スペクトルを計算機により処理し、それぞれの原子の成分の $z=0$ における計数値を求めた。試料は市販の試薬60~70gを銅容器(5×5×2cm, 0.09g/cm<sup>2</sup>厚み)に入れターゲットとした。

**3. 結果と考察.** 本実験において、有機化合物 $C_xH_yCl_z$ ,  $C_xH_yS_z$ について、それぞれ得られた $\mu^-$ 原子捕獲比 $\mu^-[\frac{C}{Cl}]$ および $\mu^-[\frac{S}{Cl}]$ を表1に示す。化合物 $A_mB_n$ における負中間子の原子捕獲は、原子番号と原子数に比例するという Fermi-Teller 則(Z則)、 $\mu^-[\frac{A}{B}] = mZ_A/nZ_B$ がある<sup>4)</sup>。Z則を本実験の $C_xH_yCl_z$ 系の結果に適用したとき、H原子を含まない化合物では比較的予知値に近いが、Hを

表1.  $C_xH_yCl_z$ ,  $C_xH_yS_z$  における  $\mu^-$ 原子捕獲比

化合物	$\mu^-[\frac{C}{Cl}]$	化合物	$\mu^-[\frac{S}{Cl}]$
(1) $CCl_4$	0.10 ± 0.01	(11) $C_2H_3Cl_3$	0.35 ± 0.01
(2) $C_2Cl_6$	0.15 ± 0.01	(12) $C_6H_6Cl_6$	0.44 ± 0.01
(3) $C_2Cl_4$	0.23 ± 0.01	(13) $C_6H_2Cl_4$	0.58 ± 0.01
(4) $C_4Cl_6$	0.28 ± 0.01	(14) $C_6H_3Cl_3$	0.83 ± 0.01
(5) $C_5Cl_6$	0.32 ± 0.01		
(6) $C_6Cl_6$	0.40 ± 0.01	(21) $CS_2$	$\mu^-[\frac{S}{Cl}]$ 0.26 ± 0.02
(7) $CHCl_3$	0.18 ± 0.01	(22) $C_2H_6S_2$ (SH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SH)	0.53 ± 0.05
(8) $C_3HCl_7$	0.18 ± 0.01	(23) $C_3H_6S_3$	0.60 ± 0.08
(9) $CH_2Cl_2$	0.30 ± 0.01	(24) $C_2H_6S_2$ (CH <sub>3</sub> -S-S-CH <sub>3</sub> )	0.63 ± 0.05
(10) $C_2HCl_3$	0.32 ± 0.01	(25) $C_2H_6S$	0.95 ± 0.06

さがいよろいち。とみほがたけし。いしだがつひこ。たがみねかねた

含むものは  $\mu[\frac{C}{Cl}]$  が正の方向にずれることが認められた。この結果を図1に示す。縦軸は実験値のズレによる予測値からのずれの割合、横軸は化合物  $C_xH_yCl_z$  の原子比  $H/C$  ( $\frac{y}{x}$ ) である。Hの割合が大きくなるにつれて、ずれが大きくなる傾向が見られるが、これは Ponomarev が  $\pi$ -原子捕獲の機構について提唱した巨大中向子分子モデル<sup>5)</sup>の観点から説明できる。すなわち、Hに捕獲されるべき  $\mu$  が、分子内で C-H 結合を通じて移動し隣接の C 原子に捕獲される過程が存在し、そのため図1に示す関係が得られたと考えられる。この過程の存在は  $C_xH_yS_z$  化合物系において、 $C_2H_6S_2$  の2つの構造異性体の捕獲比  $\mu[\frac{C}{S}]$  を比較することによって示される。 $CH_3-S-S-CH_3$  (24) の6個の水素は全て C に結合しているが、 $SH-CH_2-CH_2-SH$  (22) では、4個は C に、2個は S に結合している。上述の中向子分子過程が存在しているならば、 $\mu[\frac{C}{S}]_{(24)} > \mu[\frac{C}{S}]_{(22)}$  が期待されるが、表1に示されているように、実験結果はその存在を支持すると思われる。

次に分子間に  $\mu$  の移動過程が存在するかどうかをしらべるため、 $CCl_4$  と  $C_6H_{12}$  の混合系について、同種の実験を行い  $\mu[\frac{C}{Cl}]$  を求めた。 $CCl_4$  のモル分率を  $f$  とし、上記のような  $\mu$  の分子内移動過程を仮定すると Fermi-Teller 則から、次の関係式が得られる。

$$\mu[\frac{C}{Cl}] = \frac{12(1-f) + 6f + 6 \times 6(1-f)}{4 \times 17f} = 0.71(\frac{1}{f}) - 0.62$$

これは  $C_6H_{12}$  の H にとりえられた  $\mu$  が Cl には全く移動しないと仮定したことに相当する。図2に、混合系について得られた  $\mu[\frac{C}{Cl}]$  を  $\frac{1}{f}$  に対してプロットした結果を示す。勾配、切片とも上式の値とよく一致しており、したがって分子間の  $\mu$  の移動の過程はほとんどないと考えられる。

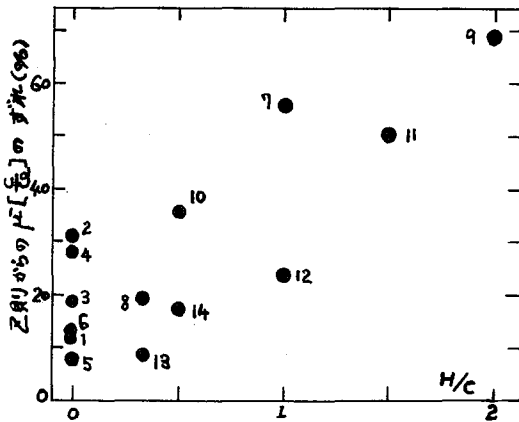


図1  $C_xH_yCl_z$  におけるズレからの  $\mu[\frac{C}{Cl}]$  のずれと  $H/C$  の関係。(図中の番号は表1に示す化合物に対応する)

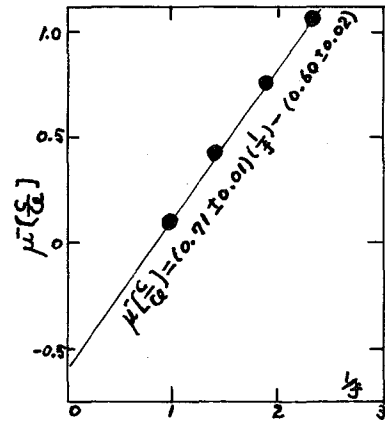


図2  $CCl_4-C_6H_{12}$  混合系における  $\mu[\frac{C}{Cl}]$  と  $\frac{1}{f}$  の関係。

- 1). 酒井, 富永, 石田, 永嶺, 日化中46回秋季年会で講演 (1982, 新潟)
- 2). 酒井, 富永, 石田, 永嶺, 日化中47回春季年会で講演 (1983, 京都)
- 3). Y. Sakai, T. Tominaga, K. Ishida, K. Nagamine, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, in press
- 4). E. Fermi, E. Teller, *Phys. Rev.*, **72**, 399 (1947)
- 5). L. I. Ponomarev, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **23**, 395 (1973)

(高工研) ○近藤健次郎, 平山英夫, 伴秀一, 田井野光彦,  
石井晴美.

§ 緒言 : 高エネルギー加速器施設において重コンクリート等で遮蔽されたビームライン, ターゲット室等は加速器運転時に高エネルギーハドロンを伴う強放射線場に曝らされる。加速器稼働時間の増加に伴い, トンネル内の加速器機器, シールド壁等が放射化され, 加速器停止時の保守作業における作業者の被曝が大なる問題となっている。強度に放射化された電磁石等の加速器機器類からの照射線量は局所的な遮蔽あるいは定期的な交換などによってある程度コントロールが可能である。一方トンネル内シールド壁は上記加速器部品等と比較し放射化の程度は低い。が, 広範囲にわたっており, 実際の遮蔽が難しく, また遮蔽壁は一度建設されると種々の問題から撤去, 改修が非常に困難である。従ってその残留放射能は運転時間とともに蓄積しシールド壁からの線量率が相当なレベルに達することが指摘されている。

本報告では以上のような観点から通常用いられているコンクリート素材(磁鉄鉱, 黄鉄鉱, 砂利, セメント)及び放射化の程度がケイ大理石について KEK-12 GeV 陽子シンクロトロン加速器の遅いビーム取出し施設において照射し, その生成放射能並びに照射線量率の経時変化をもとに, 高エネルギー加速器施設に適切なトンネル内シールド材について検討した。

§ 実験 : イ) 試料---- 照射試料の磁鉄鉱及び黄鉄鉱, 大理石はそれぞれ岡山県にある同知鉱業(株)の金平, 柘原鉱業所産のものを, セメントは小野田セメント(ポルトランドセメント)を, また砂利は利根川流域で採取したものを用いた。セメント以外は粉砕し, 40~80メッシュのものにアクリルケース(25 mm. diameter, 2mm. thick)に入れ照射試料とした。 ロ) 照射---- 上記試料は KEK-12 GeV 陽子シンクロトロン遅いビーム取出し施設(EP2)において, 12 GeV 一次陽子ビーム及び二次粒子線で照射した。一次陽子照射の場合は上記試料を stack し 5 分間照射した。陽子束は同時に照射した Al 箔中に  $^{27}\text{Al}(p, 3pn)^{24}\text{Na}$  反応 ( $\sigma = 7.8 \text{ mb}$ ) で生成した  $^{24}\text{Na}$  の生成量から求め, その値は  $5.49 \times 10^{11}$  protons/sec. であった。ビームサイズは SWIC (segment wire ionization chamber) でモニターし約 3.5 mm (直径)であった。一方二次粒子線照射では EP2-A ビームラインの中間子発生用ターゲット (Pt: 1 cm, diameter, 4 cm. long) の後方, ビーム軸に対して約 30° の角度の床の上に上記照射試料を置いて 201.5 時間照射した。ハドロン束は同時に照射した Al disc 中に生成した  $^{24}\text{Na}$  の生成量から  $1.01 \times 10^7$  protons/cm<sup>2</sup>/sec ( $E \geq 30 \text{ MeV}$ ) であった。 ハ) 測定---- 照射試料はアクリルケースに入れたまま Ge(Li)-PHA で測定した。各試料の生成放射能は同時に照射したアクリルケースの生成放射能を差し引いて求めた。測定は一次陽子ビーム照射試料については約 5 時間後, また二次粒子線照射では約 40 時間後に測定を開始した。

§ 結果及び考察 : 照射した各試料のγ線スペクトルから beam stop から数十時間では照射線量率に対する各生成核種からの寄与の中で  $^{24}\text{Na}$  によるものかほとんどがけんじょう, ちやまひであ, ばんしゅうい, たりのみつひこ, しいはるみ,

大きく、特に砂利、セメントで顕著であった。磁鉄鉱、黄鉄鉱では $^{24}\text{Na}$ の他に $^{52m}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ 等からの線量率への寄与がかなりの割合を占めている。さらにこれら比較的短寿命核種が減衰した後には $^{44m}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Sc}$ ,  $^{48}\text{V}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Mn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  etc.の数多くの生成核種が照射線量率に寄与してゐることが明らかとなった。一方大理石ではγアルマジック復量数を持つ $^{40}\text{Ca}$ が主成分で、予想されているように最も生成放射能が少なく、主な生成核種は $^7\text{Be}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{22}\text{Na}$ であった。それぞれの照射試料について各生成核種に対する saturated activity  $A_i$  ( $\text{Ci/g/(P/S)}$ ) を求め、これをもとに照射した試料からの照射線量率 ( $P: \text{R/h/g/(P/S)}$ ) を次式で求めた。

$$P = \sum_i \Gamma_i A_i (1 - e^{-\lambda_i T_{irr}}) e^{-\lambda_i T_w}$$

ここで  $\Gamma_i: \text{R/h} \cdot \text{Ci}^{-1} \text{ at } 1\text{cm}$  for the  $i$ th nuclide,  $\lambda_i: \text{decay const. of the } i$ th radioactive nuclide,  $T_{irr}: \text{irradiation time}$ ,  $T_w: \text{cooling time}$

計算結果の一例を図1に示した。照射線量率は図から明らかなように磁鉄鉱>黄鉄鉱>砂利>セメント>大理石の順であった。cooling timeが約 $10^3$ hrでは大理石からの線量率は磁鉄鉱の $\sim 1/100$ , 砂利の $\sim 1/10$ であった。また磁鉄鉱の方が黄鉄鉱よりも約10%線量率が高い。さらにこれら各素材について得られた値をもとに実際のコンクリート(重コンクリート, 普通コンクリート, 大理石コンクリート)について照射線量率の経時変化を比較したが、その減衰はコンクリート骨材のそれと同様の傾向を示した。しかし大理石コンクリートでは用いたセメントからの線量率の寄与が大きく、この主な原因としてセメント中のNaの熱中性子捕獲反応による $^{24}\text{Na}$ の生成によることが明らかになった。高エネルギー加速器施設では遮蔽効果を上げるため密度の大きい重コンクリートが一般に用いられるが上記のように残留放射能が大まかという欠点がある。そこで残留放射能の少ない大理石コンクリートでトンネル内側を蔽うことを考え、黄鉄鉱, 大理石の各コンクリートが一体となったコンクリートの製作を試みた。試作した(黄鉄鉱+大理石)コンクリートは他のコンクリートと同様 $200 \text{ kg/cm}^2$ 以上の圧縮強度を持ちモルタルコンクリートとして使用出来ることが判った。放射化された黄鉄鉱からの遮蔽を考えた大理石コンクリートの厚さは $10\sim 15 \text{ cm}$ が適当で、このような対策を講ずることにより、保守作業時にふける作業者のシールド壁等からの放射線による曝露量を減らすことが出来ると思える。

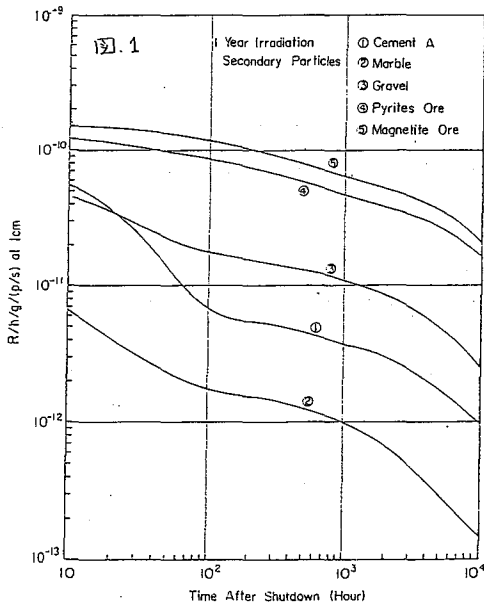


図1. 二次粒子線で1年間照射した各コンクリート素材の照射線量率の変化。

【緒言】 高エネルギー加速器周辺の空気中では、一次あるいは二次高エネルギー粒子による核反応によって生成した放射性核種が、放射性エアロゾルあるいはガスとして存在している。核破砕反応などで生成した核種の多くは高い運動エネルギーをもち周囲の気体分子とのホットアトム反応を経てエアロゾル化していると考えられているが、それに至るまでの過程や、大きな粒子に対する付着などのような物理化学的性質は、ほとんど明らかになっていない。また、近平人間の生活環境における放射能、放射線に關する知見が強く要求されてきており、特に呼吸により体内に吸入した放射性エアロゾルによる内部被曝評価法に關しては、放射性エアロゾルの粒径分布自体の知見が不可欠となっている。

今回は、前回の発表に引き続いて、高エネルギー物理学研究所(KEK)の、12 GeV PS (Proton Synchrotron) EP-2 (Slow extracted proton beam line) 周辺空気中の  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  のエアロゾル粒径分布、空気中濃度、非放射性エアロゾル粒径分布について報告する。

【実験】 サンプルング EP-2 の中間子発生用 Pt ターゲット後方約 3.5 m, ビームライン中心から上方 45 cm の位置に空気採取口 (50 mm 中, ポリエチレン管) を設け、6.4 m<sup>3</sup>/min のポンプを使って EP-2 内の空気を測定ステーションに導き、測定後再び EP-2 内の別の場所に戻した。測定ステーションにおける各測定装置の配置図を Fig. 1 に示した。

空気中放射能濃度測定 放射性エアロゾルとして存在する核種は、メンブランフィルター (ポアサイズ 0.45  $\mu\text{m}$ , 47 mm 中)

上に吸引によって捕集した。(Fig. 1 の F<sub>1</sub>) 放射性エアロゾルの捕集効率には、0.99 以上であった。

粒径分布の測定 平行平板型の拡散箱 (Diffusion Battery, DB) を用いて通気拡散法により、Fig. 1 の F<sub>1</sub> および F<sub>2</sub> に捕集された放射性エアロゾルの数濃度 (放射能) の比  $A/A_0$  ( $A_0, A$  はそれぞれ F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> に捕集された放射能) と試料空気の流量  $Q$  の關係から、次のような原理および方法により粒径分布を求めた。  $A/A_0, Q$  および拡散係数  $D$  の關係は、DeMarcus と Thomas によって次式で与えられている。

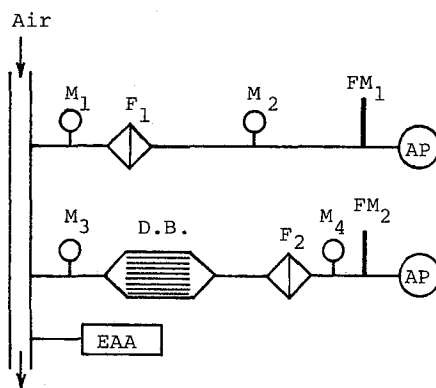


Fig. 1 Schematic diagram of measurements  
FM: flow meter, F: membrane filter  
D.B.: diffusion battery, M: manometer  
EAA: electrical aerosol analyzer  
AP: air pump

こんどう けんじろう むらまつ ひさひさ かんべ ゆきお



$$A/A_0 = 0.9149 e^{-3.770V} + 0.0592 e^{-44.66V} + 0.026 e^{-302} \quad \text{----- (1)}$$

ここで、

$$v = \frac{nDb1}{aq}$$

- n ; channel number (20 channel)
- D ; diffusion coefficient [ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
- b ; height of the channel (20 cm)
- l ; length of the channel (57 cm)
- 2a ; distance between the walls (0.5 mm)
- q ; flow rate [ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ ]

拡散係数と粒子半径の関係

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \left( 1 + A \frac{L}{r} + Q \frac{L}{r} e^{-Br/L} \right)$$

- k ; Boltzmann's const.
- T ; absolute temperature [K]
- $\eta$  ; viscosity coefficient of air
- r ; aerosol radius
- L ; mean free path of aerosols
- A = 1.246 , B = 0.87 , Q = 0.42

(1)式は単分散エアロゾルについて成立するが、多分散エアロゾルの場合には、個数粒度分布関数を導入することによって、その分布を解析的に知ることもできる。実験では、通気流量を1 l/min. から 50 l/min. の間で変化させ、流量と  $A/A_0$  との関係を探り、これとあらかじめ粒度分布を対数正規分布と仮定し分散を変えて描いたグラフとの比較より、最もよく合う分布をもって粒度分布とした。(Fuchs法)

【結果】EP-2内空気中の放射能濃度は、加速器運転時において相当変動が見られたが、今回測定した $^{24}\text{Na}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{39}\text{Cl}$ の濃度の間では2000:100:1に近い割合で一定しているようであった。平均的な空気中濃度は、 $^{24}\text{Na}$ ;  $1.5 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ,  $^7\text{Be}$ ;  $7.5 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ,  $^{39}\text{Cl}$ ;  $7.5 \times 10^{-10} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ であった。粒度分布の測定結果のうち、 $^{24}\text{Na}$ について図2を示した。破線は平均粒径が $0.25 \times 10^{-5} \text{cm}$ で単分散を仮定した時の計算値を示している。計算値と実測値は必ずしも良い一致を示していないが、 $^{24}\text{Na}$ の場合には平均粒径がおおよそ250Åで分散の小さい分布をしていると予想される。 $^7\text{Be}$ の場合には約200Åの平均粒径をもつエアロゾルとして存在していると予想された。EAAを用いた非放射性エアロゾルの粒度分布測定では、 $\sim 0.01 \mu\text{m}$ のピークを持つ分布をしていることがわかった。このような分布をもつ非放射性エアロゾルと、核破砕反応などで生成した反応性に富んだ $^7\text{Be}$ ,  $^{24}\text{Na}$ 原子がどのような相互作用を経て、最終的に200~250Åのエアロゾルに成長してゆくのかは今後の興味ある課題である。

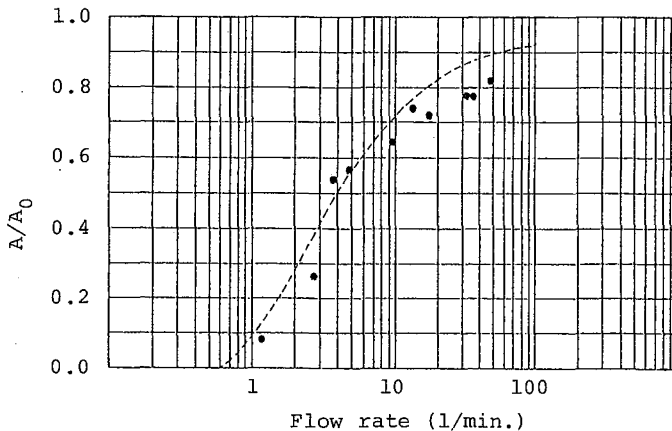


Fig. 2  
Measured penetration fraction of  $^{24}\text{Na}$ -radioactivity as a function of flow rate.

(東大理) ○富沢 威, 富永 健

1. はじめに

黒曜石は、火山活動によって噴出したマグマが急冷して生じた天然ガラスである。黒曜石は日本の代表的な石器石材のひとつであり、先史時代の遺跡からは多数の黒曜石製石器が出土している。その産出する地域が限られている黒曜石は、文化の伝播や交易ルートの情報を得る上で、考古学的には重要な資料である。元素含有量に基づいて黒曜石の産地を推定することができれば、考古学の分野では有用な手法となる。黒曜石の産地推定に関する従来の研究では、主成分元素についての研究が主で微量元素に関するものは少ないが、主成分元素の含有量に基づく産地の推定は、一般に困難であることが知られている。

本報では、微量元素に着目し黒曜石の産地推定に関する予備的研究として、非破壊放射化分析で主成分元素および微量元素を定量し、産地の異なる黒曜石間元素含有量がどのように変動するかを検討した。主成分元素はAl, Na, Fe, Ca, Mnなど、微量元素はSc, Co, 希土類元素など、二十数元素の定量を行なった。分析に用いた試料は、中国・九州地方の黒曜石の原産地である隠岐島(島根県)の久見と下西、腰岳(佐賀県)、姫島(大分県)、上場(鹿児島県)の原石と、官尾遺跡(島根県隠岐島)、タテテヨウ遺跡(島根県松江市)から出土した黒曜石製石器である。

またLEPSの手法を用いて黒曜石のウラン濃度を精度よく定量することができたので、その結果もあわせて報告する。

2. 実験

短寿命核種は 試料各50mgをポリエチレン袋に封入し、立教大学原子炉RSR#1孔で5分間照射し、5分冷却後、Ge(Li)半導体検出器・4096チャンネル波高分析器により5分間γ線スペクトルの測定を行なった。長寿命核種は 試料各50mgをポリエチレン袋に封入し、立教大学原子炉F-21孔で18時間照射し、7日間冷却後3000秒、1ヶ月冷却後20000秒 Ge(Li)半導体検出器・1024チャンネル波高分析器でγ線スペクトルの測定を行なった。標準試料としては、JB-1, JG-1, G-2, AGV-1などを用いた。定量値の算出は、ピーク面積にflux補正, 不感時間補正, 半減期補正, 重量補正を行ない、標準試料との相対定量法により求めた。短寿命核種はAl, Mnなど、長寿命核種はFe, Sc, 希土類元素などを定量した。

ウランの定量は次の通りである。各50mgをポリエチレン袋に封入した照射試料5試料を標準試料とともにカドミウム筒に入れ、立教大学原子炉RSR#1孔で10分間照射し、10分間冷却後 Pure Ge半導体検出器・LEPSにより順次10分間づつγ線スペクトルの測定を行なった。ウラン濃度の定量には、半減期23.54分の<sup>239</sup>Uからの74.7 KeVのγ線ピークを用いた。

とみざわ たけし・とみなが たけし

### 3. 結果と考察

#### (1) 微量元素含有量と産地の関係

大部分の試料の主成分元素含有量は、日本の各地で産出する黒曜石の平均的な値と類似しているが、姫島の試料は高いMn含有量を示すという特徴がある。

中性子放射化分析により得られた黒曜石の微量元素含有量は、産地のちがいにより差異が見出された。中性子放射化分析で精度よく定量できるScや希土類元素などは、産地の識別を行なうのにも有効であることがみとめられた。図1は、黒曜石の産地を比較的好く識別できる例として、La-Smの散布図を示す。この散布図では、隠岐島の久見の黒曜石は狭い範囲に分布し、これは黒曜石の産地の特徴を反映しているものと推察される。また図2には、Fe-Scの散布図を示す。

多元素の含有量に基づいて産地推定を行なう統計的手法にクラスター分析があるが、その結果についても報告する予定である。

#### (2) ウラン含有量の定量

LEPSを用いたウランの定量法は、迅速かつ非破壊分析であって、感度、選択性、信頼度などが、他の分析法に比してすぐれている。図3に、LEPSで測定した黒曜石のウラン含有量の分布を示す。黒曜石の産地とウラン含有量の関係を見ると、九州地方の姫島、上場、腰岳のウラン含有量は概して低濃度であり、中国地方の隠岐島の久見、下西のそれは高濃度であることがわかる。

黒曜石の成因に関連すると思われるこのような元素含有量の相違は、黒曜石の産地の識別を行なう際に有効な指標となる可能性がある。

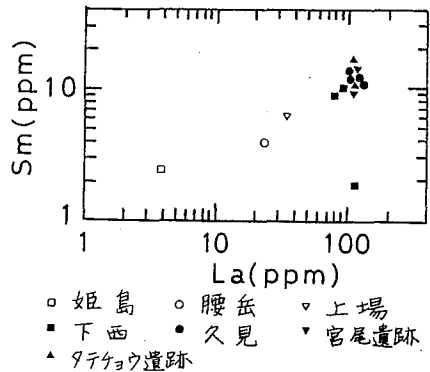


図1 La-Sm散布図

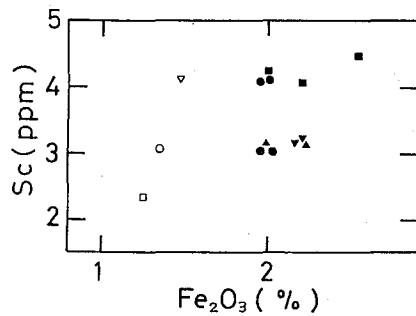


図2 Fe-Sc散布図

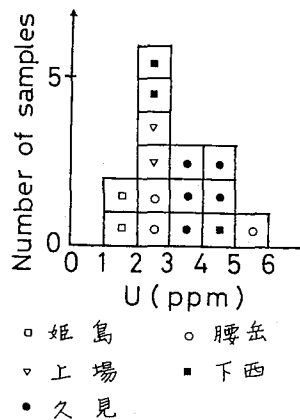


図3 ウラン含有量

(奈良教育大, 京大原子炉) ○三辻利一, 平賀章三,  
和布満兼司, 中野孝広

1. 和歌山県紀ノ川南部を中バとシク地域の5~6世紀の遺跡から, 形式的には朝鮮系とみられる陶質土器がしばしば発掘される。これらの陶質土器は果して朝鮮からの搬入品であるのか, それとも, 朝鮮から来た陶工が和歌山へ来て作ったのか, これまでのところ確認されてない。分析化学的手法による古代土器の産地推定法の開発を専念して来た筆者らは, 今回, 和歌山市の鳴神V遺跡, 音浦遺跡から出土した陶質土器を蛍光X線分析法, および, 放射化分析法によって分析し, その産地を推定する機会を得たので, その結果を報告する。

2. 資料は和歌山県教育委員会, 大阪府教育委員会, および, 神戸商船大, 北野科平教授から提供された。資料表面を研磨して付着汚物を除去したのち, 100~200メッシュ程度に粉砕した。粉末試料はエネルギー分散型蛍光X線分析法でK, Ca, Fe, Rb, Srを定量するとともに, 京大原子炉にて放射化分析し, Sc, Laその他の希土類元素を定量した。データは岩石標準試料による規格化値で示された。

3. 日本における須恵器窯業生産は大阪陶器を中心として5世紀頃開始されるといわれる。地方窯の生産開始はそれぞれ1~2世紀に遅れるのが普通である。したがって, 5世紀代といわれる鳴神V遺跡, 音浦遺跡と同時代には, すでに, 大阪陶器では須恵器窯業生産を始めている。そのため, 鳴神V, 音浦両遺跡出土陶質土器の産地としては, 朝鮮産か大阪陶器産を考慮しなければならない。まず, 大阪陶器の窯跡出土須恵器のRb-Sr分布図を図1を示す。中央に引かれた新座標軸は全国の窯跡出土須恵器のRb, Srの平均値である。一方, 朝鮮産陶質土器のRb-Sr分布図を図2を示す。朝鮮半島における陶質土器の窯跡の発掘は遅れているので, 10ヶ所の遺跡出土陶質土器をもって朝鮮産陶質土器とした。いずれも, 朝鮮産陶質土器であることには間違いない。図1, 2を比較すると, Sr因子によって朝鮮産か, 大阪陶器産かを識別することができる。次に, 鳴神V遺跡, 音浦遺跡から出土した陶質土器のRb-Sr分布図を図3を示す。鳴神V遺跡の3点と音浦遺跡の1点の陶質土器は完全に朝鮮領域に入っており, 朝鮮産と推定される。このうちの2点は器形からも朝鮮産と推定されているものである。よって, 大阪陶器領域と朝鮮領域の重複する領域に入る1点は図1, 2を比較すれば, 大阪陶器産よりも朝鮮産に近いと推定される。これらの結果は放射化分析による希土類元素の含有量からも詳細に検討した。

みつじ としかず, ひらが しょうごう, めうら けんじ, なかの ゆきひろ

图1 大阪同色黨跡群出土須臾器，Rb-Sr分布图

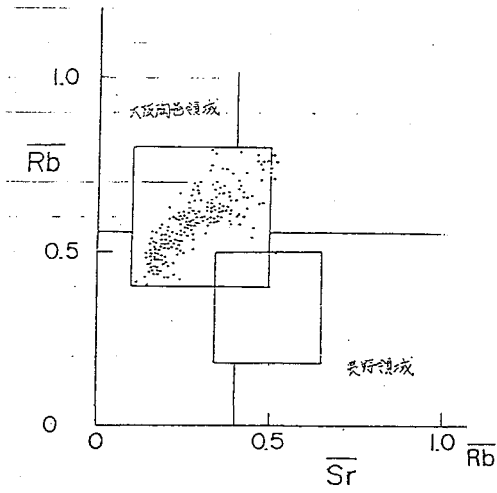


图2 韓国・道跡出土同色黨，Rb-Sr分布图

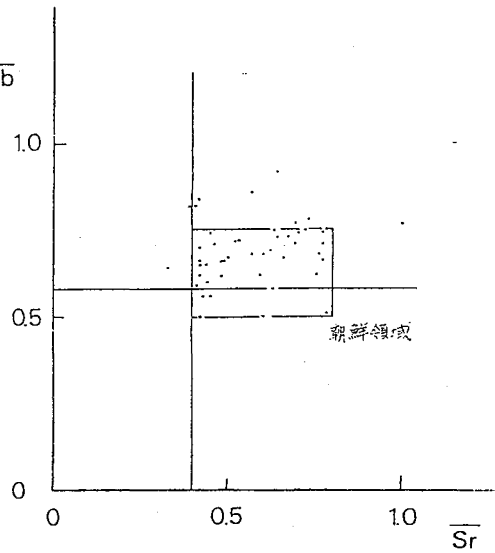
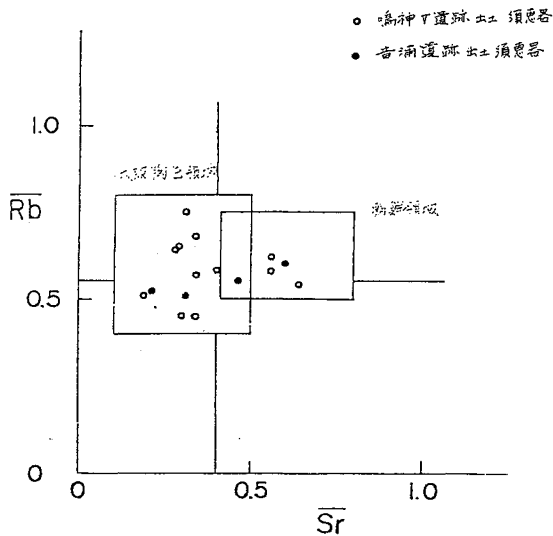


图3 和歌山県内道跡出土須臾器，Rb-Sr分布图



放射化分析による微量元素集積植物と土壌組成  
の関係 - 蛇紋岩地帯と花崗岩地帯の比較  
(京大原子炉) 〇小山 睦夫・高田実弥

## 1. はじめに

京都府 謙御加悦町の大江山一帯は、かなり大きな規模で酸性岩である花崗岩と超塩基性で重金属に富む蛇紋岩が相い接している山塊より成る (Fig. 1)。LEがって気候は両地帯でさほど変らず、植物相と土壌組成の関係を調べるのに恰好の場であると思われる。このフィールドは、京都大学農学部久馬ら<sup>1)</sup>によって、1977年~1979年に対象として採り上げられ、植物中および土壌中の諸元素の分布がケイ光X線分析法によって調べられたことがある。我々は、1982年10月中旬に花崗岩地帯で植物60試料、土壌4試料、蛇紋岩地帯で植物40試料、土壌・岩石8試料を集めた。両地帯においては、植物の構成のパーセンテージは変わるが、いづれの地帯でも大部分の植物について共通する種を発見することは可能であった。

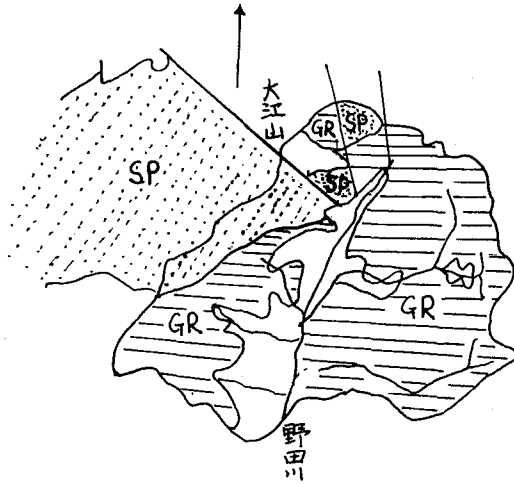


Fig. 1. Geological Map around Mt. Ooe.

## 2. 処理と分析法

採取した植物葉は、1) 両日中に脱塩水を浸ませたガーゼで表面を拭いた後等を取り去り、蒸留水をふりかけて洗浄後60°Cで48時間乾燥させた。土壌は風乾後100μソシエのフィルを通過したものを60°Cで48時間乾燥させた。放射化分析は従来通りの方法で行なった。

## 3. 結果と考察

Table 1に植物葉の分析結果の一部と蛇紋岩地帯と花崗岩地帯の対比において示す。この結果から諸元素の植物中濃度と土壌の質の関係について次の様な分類が可能であると考へる。

- i) 土壌の質および植物種に関係なくほぼ一定の濃度をとる元素。K, Caのような元素で、土壌や植物種が変わっても変化の程度は高々2~3倍である。
  - ii) 植物種によらず、相対濃度が蛇紋岩地帯で大きいもの。典型例はNaで見られ、ほとんどの植物で、花崗岩より蛇紋岩地帯の方が数~十倍程度大きい。ただし絶対濃度は植物種に依存しているように見受けられる。
  - iii) 土壌の質によってや>影響をこうむるが、植物種固有の性質によって特定の元素の濃度が大きく変化しているもの。リョウブ、シラキのCo, ムラサキシキブのCr, イヌツゲのZn, Cd, ミシガシラのLaをはじめとする希土類元素等である。
- これら以外に、希土類元素の植物中での分布別や、ハード、ソフトのイオンの概念を植物に拡張する試みについて論じる予定である。

文献1)久馬一剛ら,昭和54年度科研費補助金(一般研究B)成果報告書

こやま むつお, ほか じつや

Table 1. Comparison of Contents of Elements in Plant Leaves Grown on Serpentine and Granite Soil Region in Mt. Ooe, Kyoto Pref.

S. No.	Name of Plant	Soil	Na ppm	K %	Ca %	Sc ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Zn ppm	Cd ppm	La ppm
79	Inutsuge	Serp.	324	0.877	2.000	0.0289	0.722	nyd	154	0.301	nd	1800	19.8	0.270
17	"	Gran.	65.4	0.918	0.850	0.0217	0.376	2030	84.2	0.093	nd	618	3.28	0.111
87	Haiinugaya	Serp.	927	0.938	0.500	0.0177	0.377	nyd	78.8	0.078	4.25	11.8	nd	0.205
23	"	Gran.	64.9	1.39	1.06	0.0046	0.138	nd	65.6	0.031	3.88	13.2	nd	0.149
83	Murasakisikibu	Serp.	708	1.15	1.53	0.140	1.28	nyd	436	0.465	nd	53.6	nd	0.556
27	"	Gran.	721	1.53	1.18	0.345	3.08	nd	992	0.586	3.64	17.8	nd	0.554
71	Ryobu	Serp.	3290	1.24	1.23	0.0306	nd	1240	169	24.4	10.4	245	2.09	0.171
12	"	Gran.	295	1.11	0.737	0.0183	0.358	946	120	11.4	nd	153	1.06	0.316
65	Siraki	Serp.	1150	1.69	1.58	0.322	nd	493	101	35.2	20.5	15.5	1.93	0.266
25	"	Gran.	574	1.70	3.22	0.0622	1.70	708	479	17.2	123	8.4	nd	5.29
96	Akamegashiwa	Serp.	1970	1.39	1.53	0.0655	3.04	nyd	276	0.411	28.5	11.6	nd	0.196
24	"	Gran.	754	1.48	1.30	0.131	1.43	170	456	0.411	3.98	23.3	nd	0.518
74	Urihadakaede	Serp.	705	0.983	1.17	0.0243	0.511	nyd	176	0.0133	nd	66.3	nd	0.175
47	"	Gran.	264	1.16	1.42	0.0685	0.418	223	246	0.111	nd	21.3	nd	1.24
81	Hisakaki	Serp.	917	0.761	1.22	0.0756	nd	nyd	75.1	0.0626	3.87	9.24	nd	0.548
9	"	Gran.	120	0.882	0.827	0.0357	0.226	645	60.9	0.0253	nd	8.90	nd	0.538
89	Yamatsutsuji	Serp.	777	1.92	0.967	0.0404	0.801	nyd	210	0.200	nd	253	9.8	0.165
42	"	Gran.	174	0.732	1.52	0.0322	0.395	1520	122	0.0782	5.36	16.8	nd	0.467
8	Sasebi	Gran.	28.6	0.894	0.824	0.0490	0.197	356	40.5	0.0235	4.49	24.2	nd	nd
94	Shishigashira	Serp.	168	nd	0.630	0.0268	1.77	nyd	104	0.309	23.3	18.5	nd	132
19	"	Gran.	146	1.84	0.594	0.0200	1.77	140	108	0.219	9.46	24.3	nd	93.6
91	Zenmai	Serp.	1650	1.70	0.639	0.0604	0.857	nyd	299	0.314	10.9	23.3	nd	0.259
58	"	Gran.	746	1.48	0.643	0.0840	0.938	1370	144	0.191	nd	21.7	nd	0.828
61	Kuri	Serp.	3120	1.52	0.599	0.0084	0.333	390	94.5	0.663	3.5	37.1	nd	2.77
14	"	Gran.	303	0.604	0.694	0.0104	0.190	1030	65.1	0.0510	1.9	24.7	nd	0.558

nd: not determinable.

nyd: not yet determined.

Serp.: Serpentine, 蛇紋岩

Gran.: Granite, 花崗岩

(名大理)

○中村雅彦・古川路明

## 1. はじめに

大気粉塵の重金属による公害問題としては、安中市周辺の東邦亜鉛精練所からのCd汚染が有名である。安中公害ほど、大規模でなくとも、大気粉塵による汚染は、もっと身近にでも考えられる。私たちは、汚染の有無、あるいは、粉塵の内容を検知するやり方として、「環境中松葉の元素濃度分析からの考察」を思いつき、汚染の可能性のある場所を選んで、実際に、その方法をためしてみた。松葉を試料として選んだ理由は、カ一に、マツが日本中いたる所に生育する植物で、その葉は、一年中採集可能なこと、カ二に、松葉の表面は、ねばねばして、粉じんが吸着しやすいことによる。

## 2. 実験

採集：'82年1月、'82年7月、'83年1月の3回に分けて、東海市A製鋼前を中心に、表1の(注)1.に記した地点以外にも、数ヶ所から、松葉を採集した。カ1回採集では、大気粉塵以外に、海からの影響も考えるため、静岡県浜岡町の海岸沿いからの松葉の採集を行なった。カ2回・カ3回採集では、松葉は、一年葉と二年葉とに分けて採集し(それぞれ、一年葉をB、二年葉をCとする)、根元の土も同時に採集した。さらに、カ2回においては、春先から採集時にかけて、ビニール袋をかぶせ、大気粉塵の降下による影響を排除した一年葉(Aとする)も同時に採集した。また、カ3回においては、葉と同時に、根・枝も採集した。

照射ならびに測定：採集した試料は、そのまま、ポリ袋につめ、立教大学厚研のTR1 GeAⅡ原子炉で中核子照射し、同施設および名大RIセンターで、Ge(Li)半導体検出器・マルチチャネル波高分析器を用いて、 $\gamma$ 線測定をした。

なお、測定元素中、表には、アルカリ金属、カ一遷移金属、As, Sb, Smの分析値のみを示してある。

## 3. 結果および考察

表1には、カ2回・カ3回採集の松葉の分析結果を示す。図1では、特にCrとFeに注目して、両者の濃度の相関を示した。この図から、明らかなように、二年葉(C)の分析値は、1C・2C, 4C, 6C・8Cの3つの群に大別でき、これから、A製鋼からの距離との相関が認められる。さらに、A製鋼前「袋がけ」した一年葉1Aと、「袋がけ」しなかった1Bとの大きな濃度差を考え合わせると、東海市内は、A製鋼から排出される粉じん中のCrとFeにより、大気が、相当汚染されていると結論できる。Cr, Feほど、はっきりしたものでないが、Mn, Co, Zn, As, Sbも同様な傾向を示すので、粉じんの中身は、Fe, Crを中心とした重金属および、As, Sbなどと考えられる。(Naも、同様な傾向を示すが、カ1回に、浜岡で採集した試料の分析値と類似することから、Naの場合は、海塩起源と考えられる。)

さらに、松葉にみられる上記元素の濃度の異常は、すべて、粉塵が、松葉表面に、

○なかむらまさひこ ふるかわみちあき



表1. オ2回・オ3回採集の松葉の分析結果(単位はppm)

試料名	Na	K(%)	Rb	Cs(ppb)	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	As(ppb)	Sb(ppb)	Sc(ppb)	Sm(ppb)
1A(7)	2(1)	0.418(.027)	8.8(.4)	10(3)	0.0(.1)	71(1)	4(4)	479(23)	12.8(.3)	N.D.	15(6)	0(1)	N.D.
1B(7)	31(2)	0.366(.024)	4.6(.4)	19(4)	4.5(.1)	210(1)	184(9)	675(28)	25.0(.5)	32(28)	32(10)	5(1)	5(2)
1C(7)	156(2)	0.277(.010)	4.0(.3)	12(13)	18.9(.1)	300(16)	589(7)	993(15)	47.1(.7)	147(22)	129(8)	22(1)	13(1)
2B(7)	258(12)	0.257(.018)	2.5(.3)	38(9)	25.3(.3)	443(2)	1290(30)	1520(50)	88.1(1.8)	602(74)	472(28)	40(2)	28(4)
2C(7)	21(1)	0.303(.020)	2.7(.2)	11(3)	4.2(.1)	34(1)	177(7)	125(11)	13.6(.3)	61(27)	28(9)	10(1)	4(2)
4B(7)	158(2)	0.235(.009)	0.9(.3)	8(14)	24.2(.2)	113(3)	846(8)	600(12)	45.9(.8)	409(27)	284(12)	39(1)	21(1)
4C(7)	171(8)	0.283(.020)	1.3(.3)	30(5)	23.9(.3)	84(1)	1060(20)	301(18)	39.2(.9)	602(69)	237(24)	49(2)	29(4)
6A(7)	13(1)	0.339(.022)	4.8(.2)	16(2)	0.3(.1)	56(1)	50(4)	119(9)	9.2(.2)	25(21)	N.D.	9(1)	5(2)
6B(7)	37(1)	0.278(.011)	2.0(.2)	14(7)	1.7(.1)	385(21)	132(3)	183(6)	17.8(.7)	150(19)	33(4)	48(1)	12(1)
6C(7)	53(3)	0.177(.013)	1.4(.2)	27(6)	2.9(.2)	229(3)	282(9)	382(18)	25.2(.7)	242(42)	93(14)	93(2)	41(3)
8A(7)	193(3)	0.276(.011)	2.2(.2)	27(9)	4.0(.1)	250(21)	305(4)	241(7)	35.5(.9)	176(26)	67(6)	60(1)	31(2)
8B(7)	1(1)	0.252(.017)	14.8(.5)	320(8)	N.D.	31(1)	8(3)	33(7)	4.4(.1)	N.D.	11(5)	4(1)	2(2)
8C(7)	9(1)	0.275(.018)	12.3(.4)	265(7)	0.3(.1)	122(2)	15(3)	52(9)	6.2(.2)	N.D.	21(8)	21(1)	9(2)
8A(7)	9(1)	0.269(.023)	6.1(.2)	112(8)	0.4(.1)	235(15)	30(2)	189(6)	18.1(.8)	30(16)	37(7)	77(1)	43(1)
8B(7)	13(1)	0.140(.011)	2.3(.3)	49(7)	0.3(.2)	309(4)	44(6)	179(16)	16.2(1.1)	45(36)	28(11)	147(4)	148(4)
8C(7)	23(1)	0.186(.016)	4.5(.2)	85(11)	0.5(.1)	388(24)	43(3)	462(4)	34.4(2.1)	21(22)	55(7)	157(1)	129(2)
8A(7)	1(1)	0.444(.035)	18.9(.5)	247(10)	0.1(.1)	18(1)	3(2)	22(6)	5.9(.2)	19(15)	13(5)	2(1)	N.D.
8B(7)	6(1)	0.382(.030)	9.1(.3)	103(6)	0.2(.1)	36(1)	10(2)	8(4)	5.2(.2)	19(15)	9(5)	7(1)	3(1)
8C(7)	4(1)	0.254(.025)	2.9(.2)	25(6)	0.2(.1)	60(1)	20(2)	40(3)	13.8(.4)	39(17)	30(4)	18(1)	5(1)
8C(7)	5(1)	0.190(.016)	2.2(.2)	33(7)	0.4(.1)	96(1)	32(4)	55(8)	16.9(.5)	15(25)	33(8)	26(1)	15(1)
8C(7)	6(1)	0.234(.030)	2.6(.2)	22(7)	0.4(.1)	88(1)	34(2)	60(8)	29.2(.6)	43(24)	40(5)	38(1)	13(1)

- (注) 1. 試料名中のアルファベットの前の数字は、採集地点を示す。  
 1-東海市A製鋼東50m 2-東海市A製鋼南30m 4-東海市A製鋼南南東2Km  
 6-名古屋市内東山公園内 8-名古屋市内大橋内  
 アルファベットは、A-「袋かけ」した一年葉 B-「袋かけ」しなかった一年葉 C-二年葉であることを示す。  
 さらに、(7)は、82年7月採集(オ2回)、(1)は、83年1月採集(オ3回)であることを示す。  
 (注) 2. 分析値の( )内の数字は、測定時における統計誤差(標準偏差に基づく)を示す。  
 (注) 3. 分析値に書かれたN. D. は、検出限界以下であったことを示す。

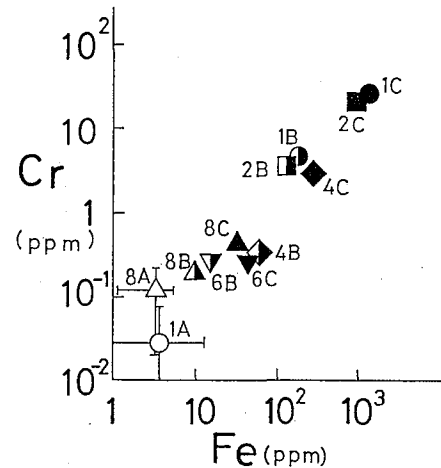
降りつもったことによるものかについて考えてみた。表1の「袋かけ」した一年葉(A)とおしを比較すると、Cr, Fe, As, Sbは、1Aと6A・8Aとの間に差がみられないことから、ほとんどは、松葉表面への粉じんの降下によると考えられる。これに対して、Coは、1Aが、6A・8Aに比較して、明らかに高い濃度を示すので、松葉表面から以外に、粉塵が降下した土からの濃縮の割合が高いと思われる。

Rb, Csは、一年葉(A)・(B)の場合に、むしろ名古屋市内において高い濃度を示すが、汚染の影響がもっともはっきりするはずの二年葉(C)では、地域差がみられないことから、汚染ではなく、その他の要因によるものと思われる。

Sc, Smおよび、表には記さなかったLa, Euは、採集地6で、高い分析値を示す。しかし、表以外の採集地では、希土類元素における異常は認められなかったため、この採集地特有のものと思われる。

以上のように、松葉の元素分析は、大気粉塵による汚染の検知に役立つと思われる。

図1. CrとFeの濃度の相関図



(注). 図中の値は、すべてオ2回採集(82年7月)の松葉の分析値である。

## 1ニトロソ2ナフトール艾葉によるコバルトの捕集

(放医研) ○河村 正一, 竹下 洋, 黒滝 克巳  
柴田 貞夫, 古瀬 雅子

抽出クロマトグラフィーは、選択性が優れている、溶離液に鉍酸を使うことができ後の分離操作が容易である、自動分析が可能であるなどの特長をもつ反面、保持体の溶媒・保持容量が小さい欠点がある。このため、試料量に制限があり環境試料のような大量の試料の処理には適さない。したがって保持容量の大きい保持体の開発が要望される。著者らは艾葉が疎水性であることから保持体としての使用の可能性を調べている。今回は1ニトロソ2ナフトール、0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルを艾葉に付加し、これらの吸着体を用いて主として $^{60}\text{Co}$ に対する吸着特性を調べた。

実験

Artemisiae folium (艾葉) の精製 艾葉20gに、アセトンと3M塩酸の等容量混合物を500mlの割合に加え、室温で一晩放置し、濾過、水洗、アセトンで洗い風乾した。

1ニトロソ2ナフトールまたは0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテル付加艾葉の調製 1ニトロソ2ナフトールまたは0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルを、トルエンに溶解し艾葉に均一に付加できるように配慮しながら風乾して調製した。

吸着率の測定法 放射性核種を含む溶液30mlに、上記の「1ニトロソ2ナフトール付加艾葉」または「0ニトロソレゾルシン付加艾葉」それぞれ1gを加え一定時間振り混ぜて、溶液10mlの放射能を井戸型シンチレーション計数装置で測定し、はじめの溶液の放射能から吸着率を計算によって求めた。

結果

1ニトロソ2ナフトール付加艾葉、0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテル付加艾葉の調製の検討 1ニトロソ2ナフトールおよび0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルをトルエンに溶解した溶液に、艾葉を加えて前記の調製法に従って、これらの試薬が艾葉に付加できるかどうか調べた。その結果、肉眼でみる限り、これらの試薬は均一に付加できていることが分かった。

0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルの検討

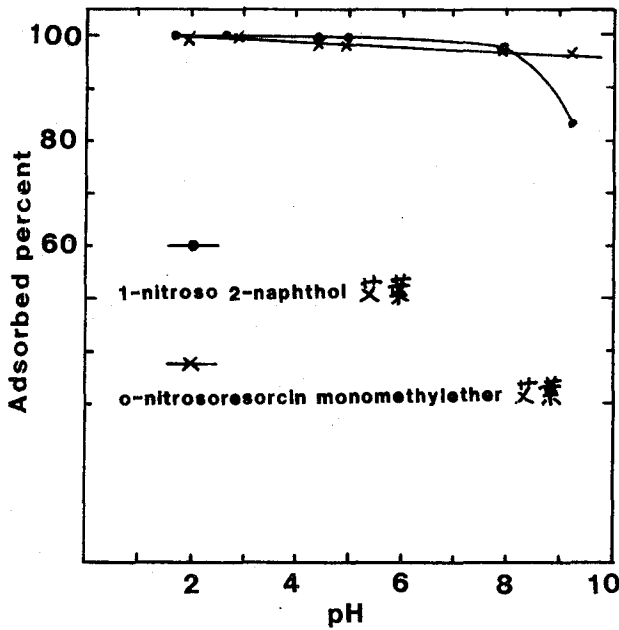
はじめは、1ニトロソ2ナフトールについて検討を行っていたが、予備調査の結果、コバルトの比色分析に用いられている0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルも、本実験の目的に有効であることが分かった。したがって、比較のため追加して行った。

吸着の速さの検討 前記の2種類の付加艾葉を、 $^{60}\text{Co}$ を含む海水に加えてバツチ法で振とう時間を変えて吸着率を調べた。海水100mlに対し $\text{Co}$ 担体1mgに加え海水のpH 1.8, 5.3, 8.2に調整して吸着率を測定した。その結果、1時間の振とうではほぼ100%近く吸着し吸着平衡に達することが分かった。

かわむら しょういち・たけした ひろし・くろたき かつみ。  
しばた さだお・ふるせ まさこ。

海水の PH とコバルト吸着率の関係 海水 100 ml にコバルト担体を 1 mg の割合に加え、種々の PH の溶液を調製し、1ニトロソ2ナフトール艾葉または、0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテル艾葉を加え、2時間振とうしコバルトの吸着率を測定し検討した。その結果、図のように、PH 値が高くなって両者の吸着率はあまり変わらないが、PH 8 を越えたところで 1ニトロソ2ナフトールに対する吸着率が低下することが分かった。

コバルト担体量と吸着率の関係 海水 100 ml に、コバルト担体を 1, 10, 20 mg の割合に加えた溶液に、それぞれ 1ニトロソ2ナフトール艾葉または、0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテル艾葉を加え、振とうしてコバルトの吸着率を調べた。その結果、コバルト担体 1 mg の吸着率は、両者ともほとんど 100 % であった。しかしコバルト担体 10 mg の吸着率は 1 mg の吸着率よりやや低かった。しかし、コバルト担体 20 mg では吸着率はかなり低下し、溶液の PH との間で関連が認められた。



他の核種の吸着

コバルト捕集のときと同じ条件で、他の核種の吸着率を調べた。その結果、2つの付加艾葉に対し  $^{59}\text{Fe}$  はほとんど定量的に吸着した。しかし、 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  はほとんど吸着されなかつた。本実験に用いた 0ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルは、感度が良く選択性の優れたコバルトの分析法(比色用有機試薬)として開発されたものである。関連の報告を左に記す。

鳥居 鉄也：日化誌, 76 328 (1955)  
 同上 76 333 (1955)  
 同上 76 675 (1955)  
 同上 76 680 (1955)  
 同上 76 707 (1955)

鳥居 鉄也, 飯村 富士郎：日化誌 76, 825 (1955)

# フローシステム共沈浮選による水中の Co-60 の 分離濃縮

(名大工・RI総合センター)

○平出正孝・桜井賢一・水池 敦

## 1. 緒 言

近年原子力産業の発展に伴い、各種水試料に含まれる超微量放射性核種の定量に大きな関心が集っている。Co-60 はその代表的核種の一つであるが、液体シンチレーションカウンターでβ線を効率よく測定する場合でも、50~100 l、あるいはそれ以上の試料を用いて Co-60 を濃縮し、かつ他の放射性核種から良好に分離する必要がある。このような大量試料の処理には、共沈、イオン交換、液液抽出などの従来法は操作性が悪く、極めて長時間を要するため、迅速容易な新しい分離濃縮方法の提案が強く望まれている。そこで演者らは、試料を流しながらその流路の中で共沈捕集及びその沈殿の浮選分離を行うフローシステム共沈浮選法を開発し、本法が Co-60 の有力な放射化学分離法になり得る見通しを得たので報告する。

## 2. 実験方法

図1に共沈浮選装置を示す。試料水 100 l に 12M 塩酸 500 ml, コバルト担体溶液 (1 mg/ml) 10 ml, インジウム溶液 (100 mg/ml) 20 ml, 1-ニトロソ-2-ナフトール・エタノール溶液 (5 mg/ml) 400 ml を添加し、十分に混合した。浮選セルに窒素を送気しながらエタノール 10 ml とイオン交換水 2 l を加え、送気速度を  $0.5 \sim 1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  に調節した。ポンプとマグネチックスターラーを作動させ、試料を  $0.5 \text{ l/min}$  で流し、1M アンモニア水を  $35 \text{ ml/min}$ , オレイン酸ナトリウム・硫酸ドデシルナトリウム (1:3) の 70% エタノール溶液 ( $0.8 \text{ mg/ml}$ ) を  $10 \text{ ml/min}$  で注入した。1分後ニオコックを閉じて反応容器内の溶液を浮選セルに導入し、沈殿を気泡で浮選分離した。液面の沈殿及び泡まっは、ガラス管を通してポリエチレンびんに吸引回収した。試料をすべて浮選セルに導入したのちポンプ及びマグネチックスターラーを止め、水を吹き付けてポリエチレンバンドに付着した沈殿も回収した。6M 塩酸 100 ml を添加して水

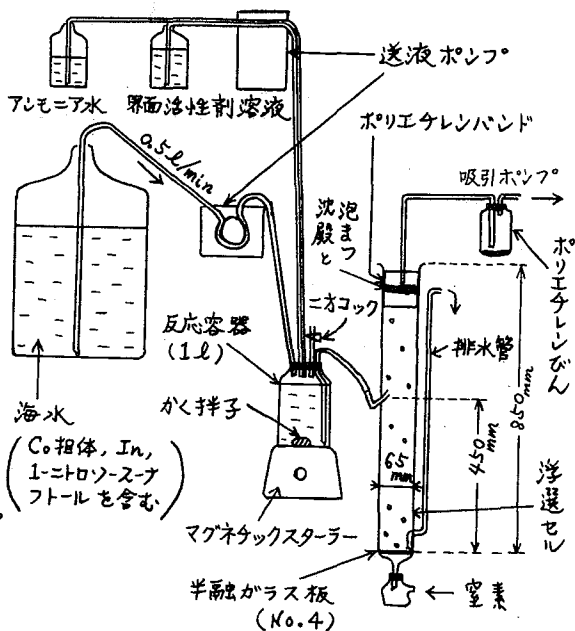


図1 フローシステム共沈浮選装置

○ひらいでまたか・さくらいけんいし・みずいけあつし

酸化インジウム沈殿を溶解したのち、クロロホルム 150 ml にコバルトの 1-ニトロソ-2-ナフトール錯体を抽出した。クロロホルムを蒸発除去後、磁裂るつぼ中で有機物を乾式灰化し、残留物を 8M 塩酸 5 ml に溶解した。トリ-*n*-オクタールアミン・トルエン溶液 (5 vol%) 10 ml を加えてコバルトを抽出後、有機相を 20 ml バイアルに移し、PPO と DMPPOP のトルエン溶液 10 ml を加えて Co-60 のβ線を液体シンチレーションカウンター (Aloka 671 型) で測定した。

### 3. 結果及び考察

まずコバルトを pH 9~9.5 で水酸化アルミニウムや水酸化鉄(III) 沈殿に共沈させ、浮遊することを検討したが、回収率及び操作性が共に優れた条件は見いだせなかった。そこでコバルトを 1-ニトロソ-2-ナフトール錯体とし、この難溶性微粒子を水酸化物の綿状沈殿で捕集、次いで浮遊することにした。表 1 に、有機試薬と水酸化物沈殿の併用効果を示す。なお、有機試薬のみではコバルト回収率は 25% にすぎなかった。人工海水 10~100 l を、フローシステム共沈浮遊で処理した結果を、表 2 に示す。

共沈浮遊後、コバルトの錯体は塩酸溶液からクロロホルムに完全に抽出され、インジウム及び水酸化インジウムに共沈した放射性核種から分離できた。なおコバルト錯体は暗赤色でβ線測定の際色クエンチングが著しいため湿式及び乾式灰化を検討したが、乾式灰化の方が確実で、かつ簡単迅速であった。8M 塩酸溶液からコバルトはトリ-*n*-オクタールアミンによりトルエンに定量的に抽出された。最終溶液は青色を呈していたがこの吸収スペクトルと PPO・DMPPOP の発光スペクトルとはほとんど重ならなかった。

本法によれば 100 l の試料が約 6 h (共沈浮遊 3.5 h, 抽出 0.5 h, クロロホルム蒸発 1 h, 灰化 1 h) で処理でき、低  $C_i$  ( $10^{-15} C_i$ )/l の Co-60 が定量し得る。

表 1 1-ニトロソ-2-ナフトールと水酸化物沈殿によるコバルトの捕集

水酸化物沈殿	1-ニトロソ-2-ナフトール添加量, mg	Co 担体回収率, %
In(OH) <sub>3</sub> (In 100 mg)	0	20
	100	92, 93
Al(OH) <sub>3</sub> * (Al 100 mg)	0	25, 50
	100	92, 93

人工海水 5 l, Co 0.5 mg, pH 9, 試料 0.5 l/min (\* 0.2~0.3 l/min)

表 2 フローシステム共沈浮遊によるコバルトの回収率

人工海水*, l	Co 担体回収率, %
100	97, 99
50	96
20	93, 94
10	92, 95

試料 0.5 l/min, \* 試料 1 l につき Co 0.1 mg, In 20 mg, 有機試薬 20 mg 添加

# アフリル繊維(ニ酸化マンガン)による 海水中の放射能核種の捕集

(日本分析化学会) 野中信博 磯口英雄 坂東昭次 鳥居鉄也  
(原子力環境整備センター) 清水茂行 倉林美穂

## 1. 緒言

海水中に存在する放射能核種を分析する場合、水酸化物・硫化物共沈法、ニ酸化マンガン吸着法、イオン交換樹脂によるイオン交換法などを用いて、あらかじめ濃縮したのちGe半導体検出器で測定を行なうか、目的核種を更に分離精製しβ線検出器で行なう方法が採用されている。

ここでは、海水中に存在する微量の $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ 等の放射能核種の迅速捕集法として、ニ酸化マンガン系アフリル繊維に付加した捕集材を作成し、吸着特性等を検討した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 アフリル繊維(ニ酸化マンガン)の作成方法

アフリル繊維100gに6M水酸化ナトリウム溶液300mlを加えて加熱する。繊維の色が赤/オレンジ色に変色後、取り出し水洗する。これを再0.5M過マンガン酸カリウム溶液に4日間浸し、繊維の色が黒色を示したのち取り出し過剰の過マンガン酸カリウムを純水で洗浄し60°C~70°Cで乾燥した。

### 2.2 トレーサー添加海水の調製

使用したトレーサーの種類を表-1に示した。なおこれらのトレーサー溶液を希釈調製後海水に加え、海水(千葉県勝浦市で採水)は、メンブランフィルター(0.45 $\mu\text{m}$ )で濾過したものを使用し、トレーサー溶液を添加後pHを8.0 $\pm$ 0.5に調整した。また捕集実験は、トレーサー添加直後に行ない担体の添加は行なわなかった。

表-1 使用核種

$^{54}\text{Mn}$ : $\text{MnCl}_2$ (0.5M HCl)	無担体
$^{59}\text{Fe}$ : $\text{FeCl}_3$ (0.5M HCl)	11mCi/mg Fe
$^{60}\text{Co}$ : $\text{CoCl}_2$ (0.1M HCl)	136mCi/mg Co
$^{65}\text{Zn}$ : $\text{ZnCl}_2$ (0.5M HCl)	2.8mCi/mg Zn
$^{85}\text{Sr}$ : $\text{SrCl}_2$ (0.5M HCl)	7.4mCi/mg Sr
$^{106}\text{Ru}$ : 塩化物 (4 M HCl)	7.7mCi/mg Ru
$^{137}\text{Cs}$ : $\text{CsCl}$ (0.5M HCl)	9.0mCi/mg Cs
$^{144}\text{Ce}$ : $\text{CeCl}_3$ (1 M HCl)	250mCi/mg Ce

### 2.3 攪拌時間と捕集率

トレーサー溶液を添加した海水200mlに、捕集材1gを加えて攪拌時間(2, 5, 10, 20分)を変化させ捕集率を求めた。なお放射能測定は、44 $\phi$ ×51mm井型NaI(Tl)検出器をAloka社製ユニバーサルステータ(モデルTDC-501)に接続して測定した。

### 2.4 流速と捕集率

ガラス製カラム(15mm $\phi$ ×200mm)に捕集材1gを充填し、これにトレーサー溶液を添加した海水200mlを流し、流速を変化させ通過液の放射能を測定し捕集率をのなかのぶひう ひぐらひでお ばんどうしゅうじ とりいてつや  
しみずしりゆき くらげやしめずみ

求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 アクリル繊維 (= 酸化マンガン) の特性

1). マンガンの付着量: 実験に用いた捕集材を塩酸で溶解し、マンガンを定量した結果、 $123\text{mg/g}$ 繊維付着していることが明らかとなった。

2). 吸着(交換)容量: ポリエチレン製カラム ( $9\text{mm}^2$ ) に捕集材を充てんし、コバルト担体と  $^{60}\text{Co}$  溶液を加えた純水または海水を流して吸着量を求めるに結果、 $0.20 \sim 0.27\text{meg/g}$ 繊維であった。

#### 3.2 攪拌時間と捕集率

結果を図-1に示した。  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  は攪拌時間10分で捕集率は一定となりその捕集率は95%以上であった。一方、 $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  はそれぞれ87%, 30%と低い値を示したが攪拌時間の増加とともに捕集率も増加する傾向を示した。 $^{106}\text{Ru}$ の捕集率が低い理由としては、実験に用いた $^{106}\text{Ru}$ が塩化物であったに因ると考えられ、硝酸形にして実験した前、捕集率は70%に増加した。

#### 3.3 pHと捕集率

純水に  $^{60}\text{Co}$  溶液を加え、酢酸ナトリウムと塩酸でpHを1~4.3と変化させて捕集率を調べた結果、 $\log K_d$ とpHの関係は1:1となった。

#### 3.4 流速と捕集率

結果を図-2に示した。バッチ法で高い捕集率を示した4核種ともに、約 $100\text{ml/分}$ で90%以上の高い捕集率を示した。更に $^{54}\text{Mn}$ では $235\text{ml/分}$ でも90%の高い捕集率を示した。 $^{59}\text{Fe}$ では、 $125\text{ml/分}$ で70%の捕集率となった。これらの事から、速い流速での捕集が可能となれば大量の海水の処理を比較的短い時間で終えることができる。

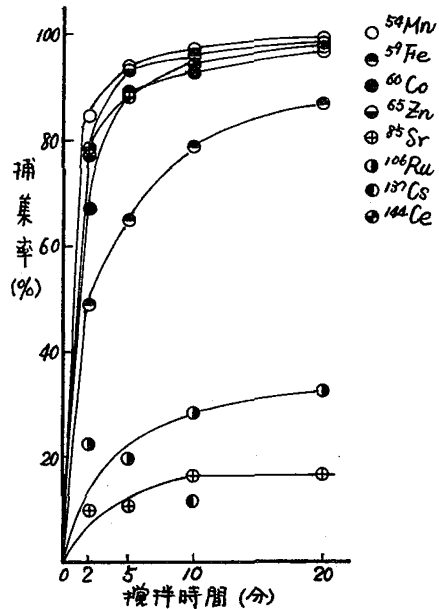


図-1 攪拌時間と捕集率

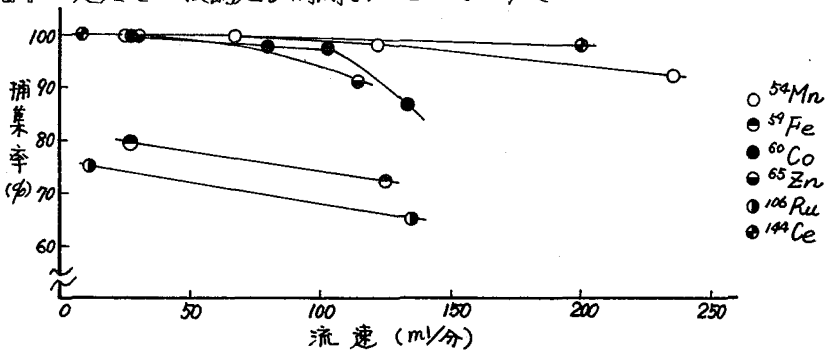


図-2 流速と捕集率

## 揮発性放射性ルテニウムの捕集

(名工試) 甲田善生

揮発性ルテニウムはそのほとんどが四酸化ルテニウムから成るが、このものは無機物としては異常に沸点が低く、ルテニウムの分離精製、定量などに用いられる外、硝酸溶液を用いる核燃料再処理の各段階で発生し、放射性汚染の原因になることが知られている。最近では放射性廃棄物の最終処理段階としてのガラス固化の過程で大量に発生するので、これの捕集が特に問題とされている。捕集法としては、加熱された酸化鉄やアルミナが用いられたが、シリカゲルを用いるようになって加熱温度が低下している。

四酸化ルテニウムは古くから知られたありふれた化合物であるが、ルテニウム化合物の一般として複雑な性質を持つことと、不安定なことからこのものの性質は充分には知られていない。演者は最近、この化合物の正確な沸点を初めて実測<sup>1)</sup>することができたが、今回はこのものがある種の有機化合物と反応しやすい点を利用し、簡易な方法で反応捕集することを試みた。

## 〔実験〕

これまでのルテニウムの捕集実験は工業的な予備試験を兼ねるためか、実験室には大型のもので、小規模の研究室では追試も難しい。演者はこれを小型化し、卓上で容易に実験できるものに改良した。捕集剤としてはポリエチレンも用いるが、反応速度がやや遅いので分析用に限られる。反応性が高い点ではゴム類が顕著であるので、主としてこれを用いた。ルテニウムのトレーサーとしては、測定と廃棄が容易な点から $^{103}\text{Ru}$ を用いた。

$^{103}\text{Ru}$ を含むルテニウム化合物は反応容器中で硫酸酸性で酸化剤で酸化され、四酸化ルテニウムになって一定流速の空気流に運ばれて、内径 $8 \times 200$  mmのゴム管につめた捕集剤と反応し、捕集される。一定時間後、捕集管をとり出し、規定の長さで切断して測定試料とし、井戸型の $63 \text{ cm}^3 \text{ Ge(Li)}$ 半導体検出器とPHAを用い、 $497 \text{ KeV}$ のピーク面積を測定し、これから捕集曲線を作った。

## 〔結果〕

四酸化ルテニウムは沸点の低さにあらわれているように無機物としては特異な性質を持ち、水より四塩化炭素などの極性の小さい有機溶剤に溶けやすい。このことは極性の小さい有機物と反応しやすいことにつながるようである。また不飽和結合にも付加しやすいので、これらを兼ね備えたゴム類とは極めて反応しやすい。

天然ゴムの実験用ピール管(アメゴム)を $1 \sim 2$  mm角に切断し、上記反応管につめて、 $50 \sim 100 \text{ ml/min}$ の空気流速で、室温で反応させたものでは、担体を特に加えないと極めてよく捕集され、図1に示すようにそのほとんどが最初の $1 \sim 2$  cmの層に集り、その後長さの方向に指数函数的な減少を示し、 $10 \text{ cm}$ の層では $10^{-5}$ 以下に下る。空気流の速さを大きくすると、この捕集曲線の傾きがゆるやかになる。この結果は黒色の天然ゴムを用いた場合も全く同一で、反応がゴムの混入物によるのではなく、ゴムの実質との間に行なわれていることを表している。

こ う だ よ し お



ゴム粒の大きさは、酸化鉄やシリカゲル粒子の大きさにならったもので、空気の流速も同様であるが、この捕集曲線は加温下に行なわれた無機性捕集剤のそれと全く類似の傾向を示すものであった。

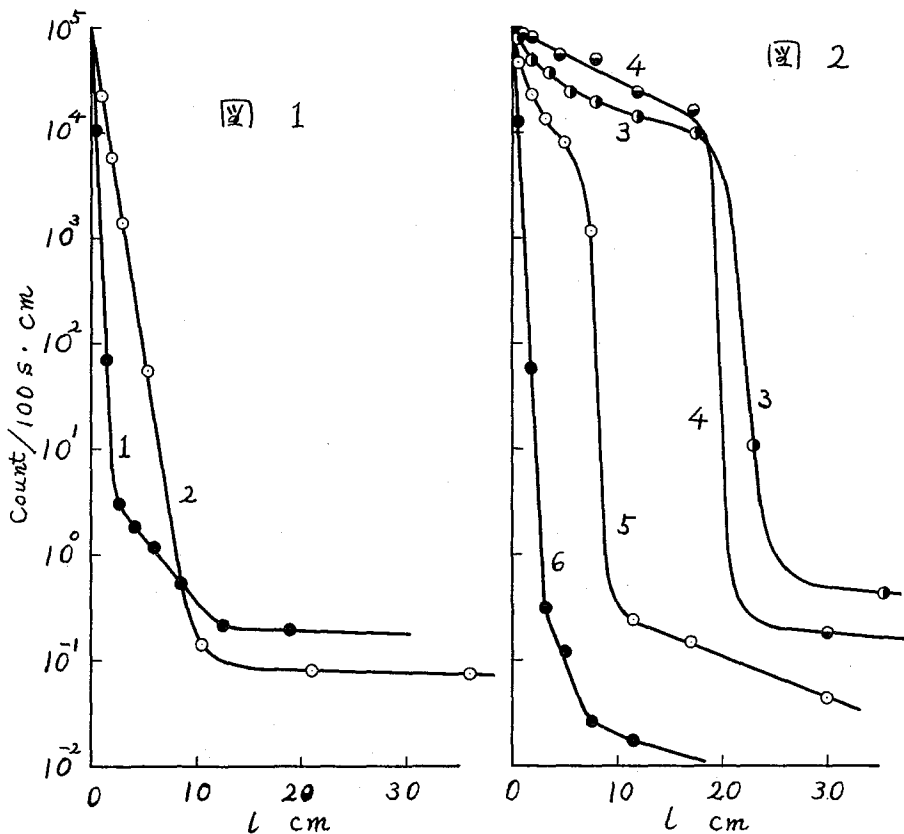
$^{103}\text{Ru}$  に担体を加えると、図2のように捕集曲線はなだらかなものになってしまう、20 cm の層でやっと捕集される程度は下る(曲線3)。この原因は反応生成物である水和二酸化ルテニウムが表面を覆うためと考えられたので、ゴムに流動パラフィンを吸収させたものを捕集剤に用いたが、表面の場所を拡げる効果はあまり現れなかった(4)。天然ゴムの代りに合成ゴムであるクロロプレンを捕集剤に用いると、担体を含んでもかなり良く反応捕集される結果が得られた(5)。

さらに粒状活性炭を類似の大きさにして捕集したものは、きわめて良好な捕集曲線が得られた(6)。但し、文献<sup>2)</sup>によれば活性炭による捕集は反応捕集でなく、四酸化ルテニウムの吸着であるため、多量に吸着させると爆発的に分解燃焼するとされている。

ゴム類は四酸化ルテニウムの反応捕集剤としては活性なものであるので、実験室的な揮発性放射性ルテニウムによる汚染防止のためには、実験装置の末端の開口部に適当な長さのゴム管をつけて置くだけで目的を達することができる。

〔文 献〕

- 1) 甲田善生：日化47春年会予稿集，3V 35 (1983)。
- 2) W.E. Gill & D.E. Wischardt：HW-32175。



## 〔目的〕

環境中でのトリチウムの挙動を推測する手段として、顕著な放出源のない我が国では、なるべく多種多様な環境試料についてトリチウムの分布状態を調べ、それらの微妙な差から推論しなければならない。このためには、極低レベル濃度を精度よく測定する必要がある。これまで、環境水中トリチウム濃度を測定するのに、電解濃縮法を用いたり、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターを使用した数10 pCi/l までの報告例はあるが、両者を組み合わせ、更に低レベルのトリチウム濃度を精度よく求めようとした例はほとんどない。そこで、本研究は、バックグラウンドレベルに近いが、または変化が微小な系に、両法を組み合わせた分析法を適用することを目的とし、今回、その分析法の確立と、2、3の環境試料への適用を試みたので、その結果について報告する。

## 〔実験〕

## 1. 電解濃縮装置

1) 電解用ガラスセルは、容積濃縮比で最大20まで可能な容積を持っている。電解中に極板の部分が水面より露出しないような構造、即ち常に定電流で電解が行える構造とした(図.1)。

2) 電極は、両極ともニッケルが使用されることもあるが、本研究では、電解分離係数β値の高い鉄を陰極に採用した。電極表面積は $42.25\text{cm}^2$ 、極板間隔は $0.2\text{cm}$ とし、電流密度は $100\text{mA}/\text{cm}^2$ となるように電解電流を $7\text{A}$ にした。

3) 電解は、日本高密度研究所製の安定化定電流電源を用いて、蒸発損失を少なくするために、恒温水循環装置を用いて $2.0^\circ\text{C}$ に保たれた冷水浴中で、8本のセルを直列に連結して行った(図.1)。

## 2. 電解の手順

1) 今回環境試料として用いた海水試料は、まず塩分を除くため完全蒸留を行った。蒸留は、試料に硝酸銀溶液を滴下し、白濁が見られなくなるまでくり返した。

2) 電解用ガラスセルに、過酸化ナトリウムを入れ、蒸留ずみの試料水を加え電解液とする。この溶液が、約0.8%の水酸化ナトリウム溶液となるように過酸化ナトリウムを加えた。この後上記の装置で、電解液が

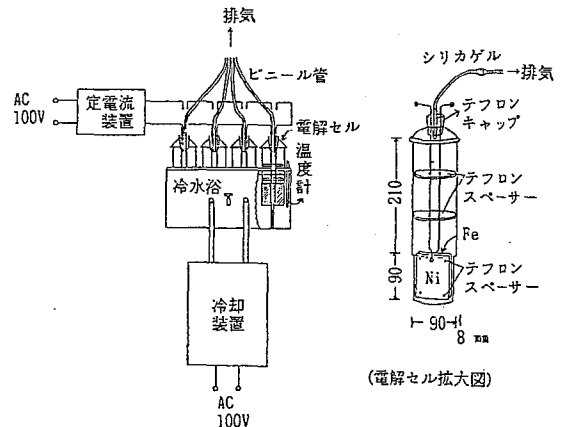


図. 1 電解濃縮装置

かじとしお・とむしまのりゆき・なかむらやすのり・まつだわたる・たかしまよしまさ

約1/10量になるまで連続電解した。8本のセルのうち2本は、対照セルとして、バックグラウンド水に既知濃度のトリチウム水を加えた。

3) 電解終了後、無水塩化鉛を適量加え中和して完全蒸留を行い、放射能測定試料を調製した。測定は、100 ml のテフロンバイアルに試料水40 ml とアクアゾルII 60 ml を加え、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(アロカLSC-LB1)で行った。対照セルの電解前後のトリチウム濃度比、容積比より濃縮係数を求め、海水試料のトリチウム濃度の計算に用いた。

[結果および考察]

電解前後の水の容積を  $V_1, V_2$ , トリチウム濃度を  $T_1, T_2$ , トリチウムの電解分離係数を  $\beta$  とすると、 $V_2/V_1 = (T_2/V_2 / T_1/V_1)^\beta$  が成立する。以後、容積濃縮比(=  $V_2/V_1$ ) を  $N$ , トリチウム濃縮比(=  $T_2/T_1$ ) を  $Z$ , トリチウム残留率(=  $T_2 V_2 / T_1 V_1$ ) を  $R$  で表すことにする。この時①式は、 $N = R^\beta$  となる。実際には、水蒸気と飛沫水滴の排出による水分子の損失があるので、 $\beta$  は  $\beta_e$  で示す実効分離係数としてしか求まらない。実際の試料水の測定に先立ち、トリチウムスタンダード水を用いて行ったセル間の変動チェック時の各パラメーター値を表.1に示した。セル間の  $N, Z, R$  の変動率は約2%と小さいが、 $\beta_e$  値に対する変動率は約11%とやや大きかった。 $\beta$  の変動に及ぼす因子としては、電極の種類と表面状態、電解温度、電流密度等が考えられるが、とりわけ鉄陰極の場合は、酸化による腐食を受け易いため、電解前の化学研磨には特に慎重を期さなければならぬ。

表. 1 トリチウムの電解濃縮パラメーター

N	Z	R	$\beta_e$
9.46 ± 0.17	8.02 ± 0.18	0.848 ± 0.016	13.8 ± 1.5

こうして求めた北太平洋西部低緯度海域におけるトリチウムの垂直分布を、図2に示した。混合層下に見られるトリチウム濃度ピーク前後の微小な変化の様子がよくわかる。

本実験での検出限界を理論式から求めたところ、相対誤差を50%として、1.76 pCi/l という値を得た。これは約0.54 TU に相当する。このように本実験法は、大容量電解濃縮法のため、時間を要する欠点はあるが、環境中の極微量トリチウムの測定、とりわけ1 TU 以下の微小な変化に充分適用できるものであると言える。

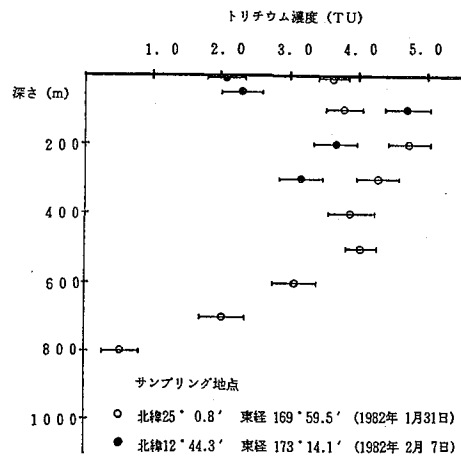


図. 2 太平洋におけるトリチウムの垂直分布

(九 大 理) 百島則幸・〇中村恭典・高島良正

## (序論)

トリチウムは、天然においては<sup>3</sup>Hなどと同様に宇宙線と大気との相互作用によって生成されるが、1960年代に盛んに行われた核実験により大量に環境中へ放出された。現在では核実験起源によるトリチウムレベルはかなり低くなってきているが、原子力施設からの放出も無視できなくなってきており、核融合開発が進むにつれて大量のトリチウムが環境中へ放出されるおそれもある。また放出されたトリチウムによる人体への影響も考慮しなければならないので、現在の環境中におけるトリチウムレベルを知っておく必要がある。

本研究では、全国29ヶ所の表面海水を初めとして、各種環境試料中のトリチウム濃度の測定を行ったので報告する。

## (実験)

## 1. 試料採取

日本における現在の天然水中のトリチウムレベルを調べるために1982年10月から11月にかけて図1に示すように、表面海水29ヶ所、湖水7ヶ所、河川水5ヶ所において採水を行った。降水中のトリチウム濃度を調べるために九大構内において採水を、また福岡市内を流れる代表的な河川である室見川において河川水および植物の採取を1982年5月から行っている。また原子力施設周辺のモニタリングとして玄海原子力発電所周辺1km以内の3ヶ所において海水、松葉、土壌の採取を1983年6月から行っている。

## 2. 環境試料の処理

## 1) 天然水試料(海水、河川水、湖水、降水)

は不溶物を濾別したあと、完全に乾固するまで蒸留を行い、測定試料とした。

2) 生物試料(松葉、ミゾソバ)は、真空凍結乾燥により含有水分として貯蔵しているトリチウムを分離、回収した後、乾燥試料を燃焼装置<sup>1)</sup>で燃焼後、組織結合水素を水として回収した。回収した水は、完全蒸留を行ない、測定試料とした。

3) 土壌試料についても真空凍結乾燥により吸着水を回収したあと、燃焼により含まれる有機成分の水素を水として回収した。回収した水は完全蒸留を行い、測定試料とした。

もしまのりゆき・なかむらやすのり・たかしまよしまさ

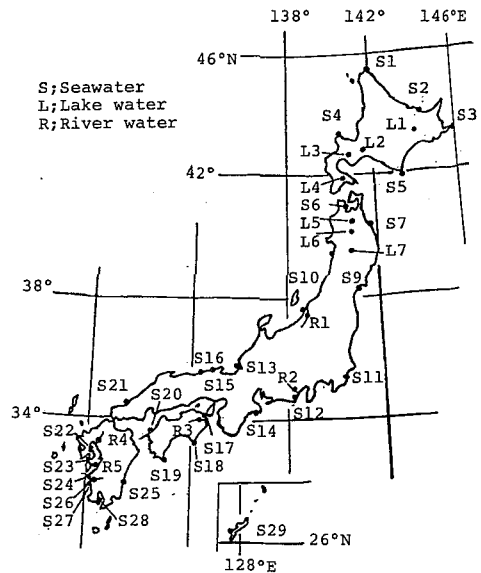


Fig.1. Sampling point

### 3. 測定

測定試料は、試料水40mlとアクアゾールII 60mlを100mlのテフロンバイアルに入れて調製した。測定には低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC-LB1)を使用し、測定試料を装置中で十分冷却後、測定を行った。(結果と考察)

表1に図1に示した各ポイントにおけるトリチウム濃度をまとめている。海水、湖水、河川水の平均トリチウム濃度はそれぞれ、20.1pCi/l, 99.3pCi/l, 51.5pCi/lであった。また図2に示している九大構内における降水中の平均のトリチウム濃度は35pCi/l程度であり、高い方から並べると湖水、河川水、降水、海水の順となる。

これは現在の日本における天然水中のトリチウムレベルの一般的な傾向であるといえる。また河川水や湖水のトリチウムレベルが降水のトリチウムレベルより高いのは、河川水や湖水には、過去の核実験の頃の高いトリチウム濃度の雨を含む地下水が、かなり混入してきているためと思われる。

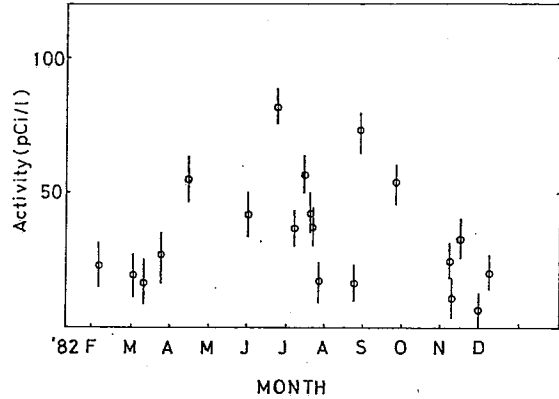


Fig.2 Tritium concentrations in rain

Table.1. Tritium concentrations in natural water in Japan

Location	Tritium concentration (pCi/l)	Location	Tritium concentration (pCi/l)
S-1	25.5±8.2	S-22	26.3±8.1
S-2	22.2±6.4	S-23	13.5±7.3
S-3	25.5±7.8	S-24	16.9±7.9
S-4	19.1±6.5	S-25	22.1±6.9
S-5	21.0±7.4	S-26	17.9±7.0
S-6	21.2±5.7	S-27	19.0±6.9
S-7	15.1±7.9	S-28	18.5±7.2
S-8	15.9±8.4	S-29	26.9±8.3
S-9	21.2±7.5	L-1	106.7±8.4
S-10	18.6±6.1	L-2	88.9±7.9
S-11	17.0±7.3	L-3	144.4±8.2
S-12	18.0±6.6	L-4	57.4±7.8
S-13	16.9±6.4	L-5	87.3±9.0
S-14	22.9±8.5	L-6	105.3±8.8
S-15	21.5±7.0	L-7	105.1±7.8
S-16	25.0±7.7	R-1	70.4±8.1
S-17	18.9±7.1	R-2	43.1±8.2
S-18	19.0±7.8	R-3	43.8±8.1
S-19	20.5±7.7	R-4	56.0±8.6
S-20	22.1±7.7	R-5	44.4±7.0
S-21	19.0±7.1		

\* S;Seawater L;Lake water R;River water

文献 1) 百島・中村・高島 第26回放射化学討論会予稿集 p136 (1982)

(九大工)〇岡井富雄, (九大理)高島良正, 山口尚也

原子力利用の進展に伴って、原子力施設から環境に放出される<sup>3</sup>Hの量は増大しつつある。また、現在研究開発中の核融合炉が実現すれば、関連施設から放出される<sup>3</sup>Hは膨大な量になるとが予想される。従って、放射線防護上の立場から環境汚染物質としての<sup>3</sup>Hの重要性が近年指摘され始めた。これらの施設から大気中に放出されるトリチウムの主な化学形は、HTO, HTそしてCH<sub>3</sub>Tであると考えられる。HTOについては、地球上の水循環の研究の為にかなり以前から測定されている。HTについても、燃料再処理工場の操業と関連して最近測定され始めた。しかし、CH<sub>3</sub>Tについては、我が国ではほとんど測定されていないように思う。我々は大気中のHTO, HT, およびCH<sub>3</sub>T濃度の分別捕集、測定法について実験を行い、環境における若干の測定結果を得たので報告する。

## 〔捕集、測定方法〕

装置のブローック図をFig. 1に示す。本装置によるトリチウム化合物の捕集は以下の通りである。まず、空気中のダスト成分をフィルターで除去した後、HTOカラム(モレキュラシーブ4A 400gを充填)で水分を捕集する。次に、低トリチウム水(九大、島原火山観測所の深井戸水)を電気分解して作った水素をキャリアとして添加し、HTカラム(パラジウム触媒150gを充填)に導く。パラジウム触媒は、マイアミ大学のÖstlundらと同じ方法でモレキュラシーブ4Aにパラジウムをコーティングしたものを使用した。HTカラムに導びかれた水素はパラジウムで酸化され水となり、モレキュラシーブ4Aに捕集される。また、電気分解の際に発生するミストがHTカラムに混入しないように、HTカラムの前段にドライイングカラム(モレキュラシーブ4A 150gを充填)をもうけた。水分と水素を除去した空気にメタンをキャリアとして添加し、400°Cに加熱した白金触媒(0.5%Pt・アルミナペレット150gを充填)で酸化後、水の形でCH<sub>3</sub>Tカラム(モレキュラシーブ4A 100gを充填)に捕集する。この操作中、水素及びメタンをキャリアとして添加したのは、空気中に含まれる水素及びメタンの量が極めて微量であるので、このままでは試料水として十分な量が捕集できないからである。キャリアガスの添加量は、サンプリング終了時のHTカラムとCH<sub>3</sub>Tカラムの水分捕集量がおおよそ9gになるように調整した。サンプリング流速は1~2 l/minである。各カラムに捕集した水はマントルヒータで400°Cに加熱し、乾燥した窒素ガスを流してコールドトラップで回収した。HTOカラムから回収した水は全量を蒸留して40ccをシンチレータ60ccと混ぜ、HTカラムとCH<sub>3</sub>Tカラムから回収した水は8ccをシンチレータ12ccと混ぜて、カロカルの低バックグラウンドシンチレーションカウンター(LB-1)で測定した。

おかいとみお、たがしまよしまさ、やまぐちなおや

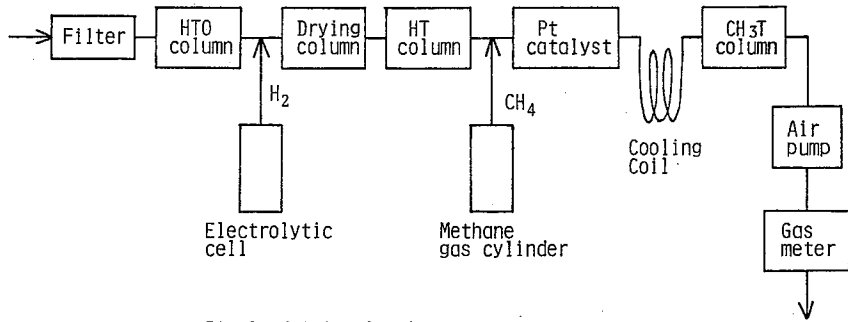


Fig.1 Tritium Sampler

[結果]

パラジウム触媒による水素の酸化、捕集効率、触媒80gを用いた場合水素13ℓ(水分量10.5gに相当)まで99.9%以上であった。また、白金触媒によるメタンの酸化効率は、触媒100gを用いた場合メタン8ℓ(水分量13gに相当)まで99.5%以上であった。空気サンプリング時における水素とメタンの総添加量は、おのおの11.2ℓと5.6ℓであるので、大気中のHT及びCH<sub>3</sub>Tは本装置でほぼ100%捕集できることがわかった。

昭和57年12月から九州大学構内で測定した大気中トリチウム濃度の結果を各月で平均してFig.2に示す。一年分のデータが得られていないので、はっきりとは言えないが大気中のHTO濃度は0.5~3.1 pCi/m<sup>3</sup>で、夏場の多湿期には高く、冬場の乾燥期には低い値になっている。この値は大気水分中トリチウム濃度に換算すると、70~200 pCi/ℓである。大気中のHT濃度は1.2~1.8 pCi/m<sup>3</sup>と大きな変動はなく、季節変動も見られなかった。

大気中のCH<sub>3</sub>T濃度は0.28~0.45 pCi/m<sup>3</sup>であり、HT濃度の1/4~1/5であった。HTと同様にCH<sub>3</sub>Tについても季節変動は見られなかった。

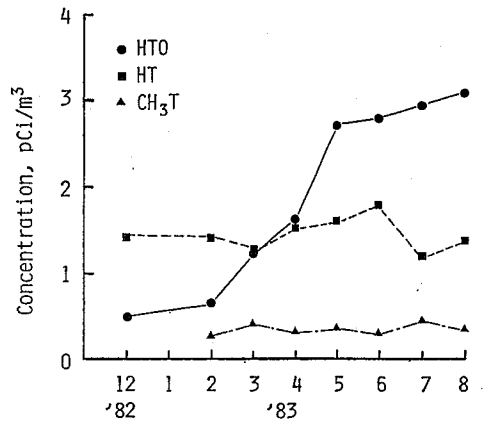


Fig.2 Tritium concentration in air

(放医研) ○阿部道子, 阿部史朗, 幸 操

緒言 千葉における大気浮遊塵中<sup>7</sup>Be濃度変動の様相および主な気象要素との関係については、第25、26回の本討論会において発表した。

今回は、比較的類似した起源を有するすなわち大気中<sup>7</sup>Beと大気オゾンの大部分が、成層圏において生成されることから、千葉における大気浮遊塵中<sup>7</sup>Be濃度変化と大気オゾン濃度の変化を対比させ、両者間にどのような関係が存在するかを考察した。

方法 大気浮遊塵の採取は、放射線医学総合研究所第1研究棟屋上(35°37'N, 140°06'E, 地表からの高さ約18m)にて、流量率約1000 lpmで、グラスファイバーフィルタを用いて行われた。サンプリング時間は24時間を主とした。集塵濾試料はプラスチックシャーレにうつし、(re(Li)半導体検出器付ガンマ線スペクトロメータにより、計測を行った。各月の<sup>7</sup>Be濃度の値は、その月の日ごとの値を積算して求めた。

大気オゾンのデータは、館野(36°03'N, 140°08'E)でのオゾン全量観測値を使用した。オゾン全量の測定は、1日毎または1日に数回測定されているので、各日の代表値として、それらの平均値を使用した。月の値を表わすものとしては、その月の毎日の値の積算値を使用した。

結果および考察 1981年1月より1982年12月までの2年間に於ける千葉の大気浮遊塵中<sup>7</sup>Be濃度と館野における大気オゾンの月変化をFig. 1に示す。

Fig. 1から明らかなように、千葉における大気浮遊塵中<sup>7</sup>Be濃度の月変動は、顕著な季節変化がみられる。すなわち春(3月および4月)のピーク他に、秋のピーク(10月)が、また夏(7月および8月)に極小が出現している。ここで秋のピークに目をむけると、1981年では、秋のピークは春のピークにくらべ低めであるが、1982年では、秋のピークは春のピークと同程度かあるいはやや高め傾向にある。各ピークの横中についても各年、季節ごとに違っている。これらのことは生成、気象現象などによるモジュレーションの違いを示唆する。

他方大気オゾンの季節変化は、すでに周知の通り、3月および4月に極大、10月と11月に極小の様相がみられる。

ここで注目すべきことは、春のピークについては、<sup>7</sup>Beも大気オゾンも同じ傾向を示すが、秋においては<sup>7</sup>Beがピークを示すのに対し、大気オゾンは極小を示す。また細かく見ると、1月には<sup>7</sup>Beが低い値を示すのに対し、大気オゾンは高い値を示している。つまり秋と1月においては、<sup>7</sup>Beと大気オゾンは全く逆の傾向にあるということである。

大気オゾンと放射性フォールアウトの関係について、三宅ら<sup>1)</sup>は特に<sup>90</sup>Srについて、日本および世界の国(カナダ、インド、イギリス、アメリカ合衆国)における数年間の季節変動に関し、比較を行っている。ここで<sup>90</sup>Srフォールアウトは4月お

あべみちこ, あべしろう, ゆきみさお



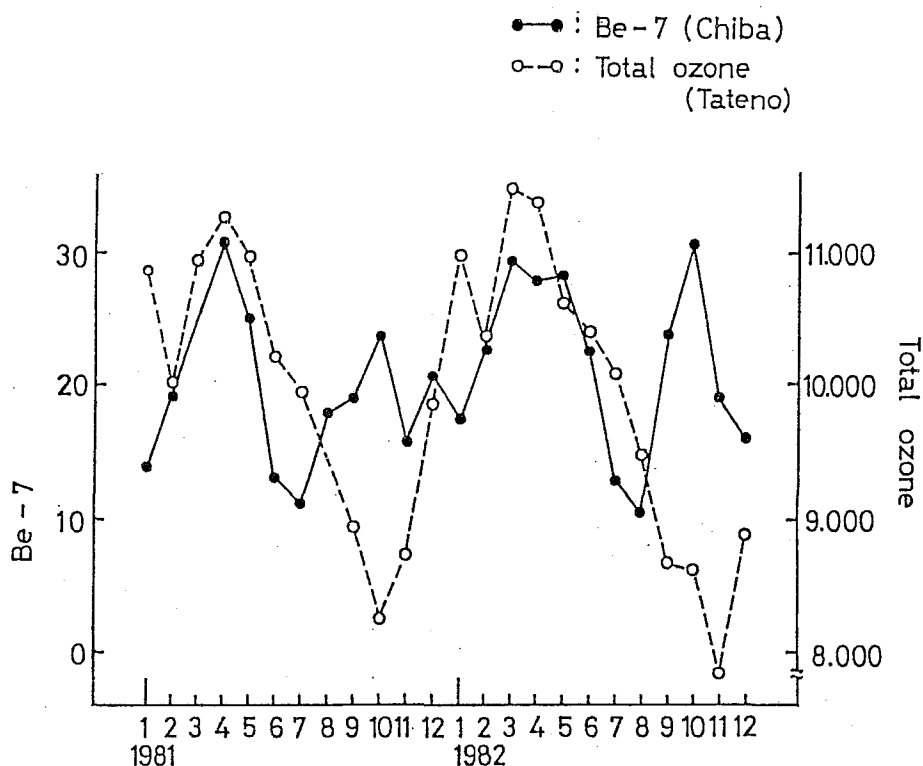


Fig.1. Atmospheric  $^7\text{Be}$  concentration and total ozone

よび5月に極大が、8月から9月に極小が多く出現しているのに対し、大気オゾンの季節変化は前に述べた傾向であり、成層圏における大気オゾンの収支には、季節変化をともなうオゾンの成層圏からの速い除去を考慮すべことが指摘されている。この論文では、大気オゾンと放射能ちりの成層圏からの流出の速さは比例すべきであるという考えが基礎になっている。

先に見たように、道家ら<sup>2)</sup>が述べている $^7\text{Be}$ の秋のピークは我々のデータによっても確認される。 $^7\text{Be}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、大気オゾンとも、その大部分は成層圏に起源を有しているから、成層圏から対流圏の流出の速さおよびその行動が同じであれば、同じ季節変化を示してよいはずである。また本研究の $^7\text{Be}$ データ、また三宅らの $^{90}\text{Sr}$ データには、オゾンの1月付近の小ピークに相当するものは見当たらない。

同じ成層圏内の各核種の存在から、このような季節的変動に違いが生ずるということは、それら核種の生成状態(オゾンは太陽輻射、 $^7\text{Be}$ は宇宙線強度、 $^{90}\text{Sr}$ は局地的な入力)の違い、初期の分布の違いなども考え合わせて考察する必要が生ずる。

月間値による季節変動の様子が $^7\text{Be}$ と大気オゾンとで異なる部分に注目し、日毎の値について検討した。ただし、この際、相似になる部分も、比較のために異なる部分と並べて見た。

1) Miyake, Y. et al.; *Pap. Met. Geophys.*, 18(4), 311 (1967)

2) 道家忠義ら; *放射線*, 4(1), 17 (1977)

(気象研究所) 〇 杉村 行勇, 右瀬 勝己

大気浮遊塵および降水中のウラン・トリウム系列元素のうち、短寿命のものについては、たとえば $^{210}\text{Pb}$ - $^{210}\text{Bi}$ - $^{210}\text{Po}$ の間で平衡が成立していることはよく知られている。しかし、長寿命元素についての研究例は少ない。東京および茨城における試料について研究結果を報告する。降水は1ヶ月分の全量、浮遊塵は大気塵塵器による試料を1ヶ月分、

また分級試料は $<1.6\mu\text{m}$ から $>18\mu\text{m}$ までの5段階に分けたものを1ヶ月分それぞれまとめて分析に使用した。分析は陰イオン交換分離後電着、 $\alpha$ -線高分析装置によって行った。

表1に示すように、空気中のトリウム濃度は年平均値 $100\sim 200\text{pg m}^{-3}$ である。 $^{230}\text{Th}$ は、 $13\sim 25\text{aCi m}^{-3}$ であり、 $^{232}\text{Th}$ に対し約3倍過剰に存在する。また $^{228}\text{Th}$ は $^{232}\text{Th}$ に対し約5倍過剰に存在する。降水中の $^{228}\text{Th}$ も $^{232}\text{Th}$ に対し過剰である。1981~82年における

Table 1. Thorium isotopes in the air

Year	$^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$	Total Th
	aCi m <sup>-3</sup>			pg m <sup>-3</sup>
1979	24.5 ± 10.4	24.5 ± 11.9	-	221 ± 94
1980	11.0 ± 5.9	13.2 ± 10.8	-	99 ± 53
1981	12.5 ± 4.9	14.1 ± 6.5	58.6 ± 49.5	112 ± 44
1982	12.0 ± 7.3	15.1 ± 8.2	59.7 ± 52.4	108 ± 66

Table 2. Thorium isotopes in fallout

Year	$^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}$	
	pCi m <sup>-2</sup> y			ng l <sup>-1</sup>	fci l <sup>-1</sup>
1977	9.2	8.5	-	56	6.2
1978	8.4	7.5	-	71	7.9
1979	14.0	12.8	-	80	8.9
1980	12.7	15.9	-	73	8.1
1981	7.4	7.0	18.5	54	6.0
1982	6.6	7.7	27.5	45	5.0

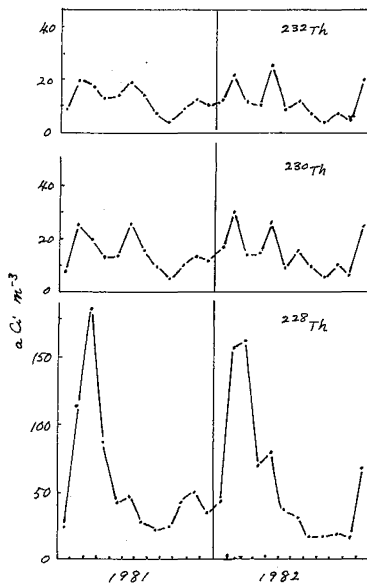


Fig. 1. Thorium isotopes in the air

すぎむらゆきお・ひろせかつみ

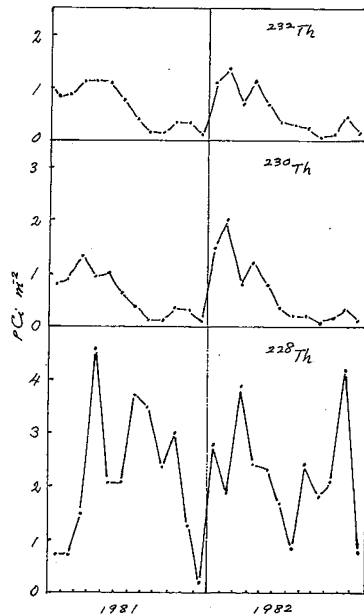


Fig 2 Thorium isotopes in Fallout

る。大気降水中のトリウム同位体濃度の月変化を図1, 2に示す。大気浮遊塵中の $^{232}\text{Th}$ は、2月~5月にかけて大過剰になることが明らかである。降水に伴ってみると、 $^{232}\text{Th}$ と $^{230}\text{Th}$ の降水量の変動はほぼ等しいが、 $^{232}\text{Th}$ についてはこれらと異なることがわかる。

大気中のウラン濃度は平均 $13 \sim 23 \text{ pg m}^{-3}$ であり、表3に示すように $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射性比は、 $^{234}\text{U}$ がやや過剰にあることを示している。

同位体分別の原因の1つとして、浮遊塵中の粒径別存在比の方が $^{234}\text{U}$ が考えられる。1981年11月から1982年12月までの調査結果の一部を図3に示す。

ウラン、トリウムともに、春に濃度が高く夏から秋に低い。この主要な原因は、春季小粒径部分に含まれるこれらの元素の割合が増加することによる。

年平均の粒径分布を図4に示す。これで明らかになるように、 $^{232}\text{Th}$ と $^{238}\text{U}$ との粒径分布は異なっており、 $^{232}\text{Th}$ は、30%以上が大粒径部分(I)に存在することに對し、ウランは約20%しかない。

興味あることは $^{238}\text{Th}$ の粒径分布が、これらのどれとも異なり、最も小さい粒径分布部分に53%集中していることである。この原因としては、大気浮遊塵の大きさ供給源となっているアジア大陸内陸乾燥地帯における土壌表層での同位体分別作用が考えられる。

Table 3 Uranium isotopes in the air

Year	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Total U
	aCi m <sup>-3</sup>	activity ratio	
1979	7.9 ± 5.2	1.10 ± 0.22	23.7 ± 15.4
1980	4.3 ± 3.0	1.09 ± 0.20	12.8 ± 8.9
1981	5.9 ± 3.2	1.07 ± 0.16	17.6 ± 9.5
1982	4.8 ± 2.9	1.07 ± 0.17	14.3 ± 8.8

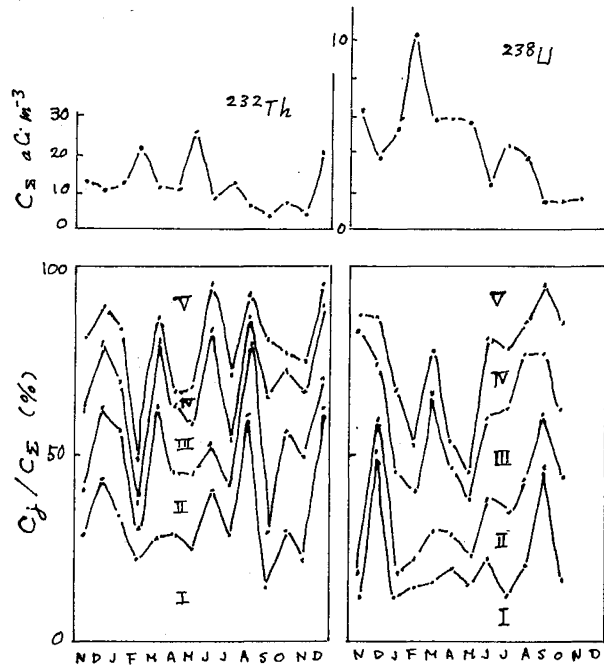


Fig. 3. Size distribution of Th and U in airborne dust.

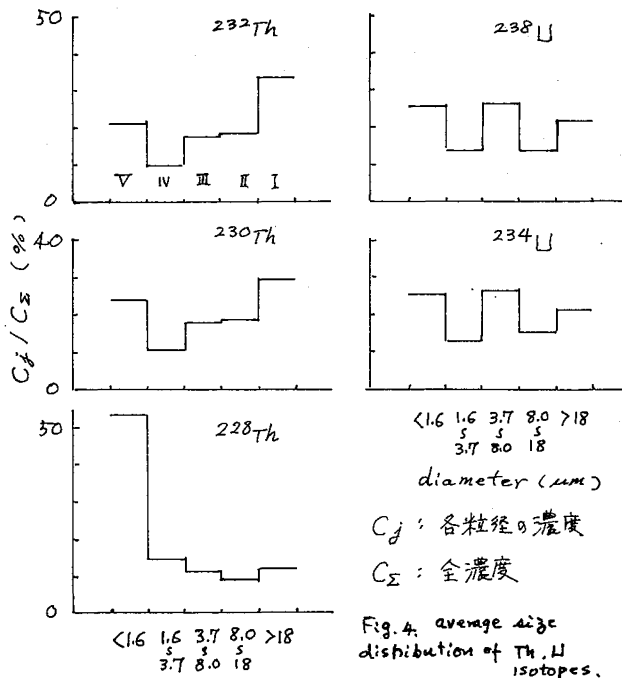


Fig. 4. average size distribution of Th, U isotopes.

(筑波大 化)関李紀・高橋俊之 木村悦子 池田長生

**目的** 最近、原子力平和利用の進展に伴い、原子力施設から長半減期放射性核種である<sup>129</sup>Iの放出量の増加が予想される。ヨウ素は食物連鎖を通して人体に摂取されると、甲状腺に蓄積されることから、放射線被曝線量評価の観点から注目される。一方、環境中で土壌は、降下した<sup>129</sup>Iを捕捉し、食物連鎖への媒体の役割を果たすと考えられ、土壌中の<sup>129</sup>Iを定量することは重要である。土壌中の<sup>129</sup>Iを定量する場合、非破壊測定は不可能であり、高感度な中性子放射化学分析を用いても、照射前に土壌からヨウ素を分離濃縮することが必要である。また、照射後、放射化された微量不純物から放射性ヨウ素のみを分離する必要がある。この前処理と後処理については、いくつかの報告例があるが、通常の化学操作で簡便に行うことのできるものは少ない。そこで今回は、簡易化を目的とし、前処理を酸分解、蒸留、蒸発濃縮によって行い、ヨウ素を活性炭に吸着させ、照射した後、イオン交換と溶媒抽出で分離する方法を検討したので、その結果について報告する。

### 方法

- 1) 照射前の化学分離 操作手順をFig.1に示す。土壌試料10~50gをとり、0.4Nクロム酸混液で加熱し、有機物を完全に分解した。土壌中のヨウ素の化学形は $\text{IO}_3^-$ に統一される。分解後、室温まで冷却し、30%亜リン酸を60ml加えてヨウ素の化学形をIとした。次に、100°Cで蒸留し、留分を約100ml捕集した。留分のpHをおよそ6に調節してから加熱し、約10mlまで蒸発濃縮した。pH調節には、熱中性子に対する核反応断面積の小さい水酸化リチウムを使用した。この後、濃縮後のpHを塩酸で1としてから活性炭のカラムに通し、Iを吸着させた。活性炭(和光純薬製クロマト用)は、あらかじめ、水酸化カリウムと塩酸で加熱処理しておいた。吸着させた後、活性炭を乾燥し、石英管に封入して、照射用試料とした。
- 2) 照射 日本原子力研究所のJRR-4号炉のTパイプ(熱中性子束 $8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )で3時間、照射した。
- 3) 照射後の化学分離 操作手順をFig.2に示す。照射した活性炭を石英管から取り出し、Iと $\text{BF}_4^-$ 及び還元剤を含む水酸化ナトリウム溶液の中で、放射性的Iを溶出した。溶出液には $^{82}\text{Br}$ が検出されたので、これを除去するために、陰イオン交換を行った。溶液を陰イオン交換樹脂( $\text{NO}_3^-$ 形)を充てんしたカラムに通した後、まず、 $\text{BF}_4^-$ を硝酸ナトリウムで溶離した。 $\text{BF}_4^-$ の流出後、次亜塩素酸ナトリウム溶液を流して $\text{IO}_3^-$ に酸化し、ヨウ素を溶離した。 $\text{IO}_3^-$ 形のヨウ素の流出液を分液ロートに入れ、塩酸ヒドロキシルアミンで $\text{I}_2$ とした後、四塩化炭素層に抽出した。抽出を繰り返した後、亜硫酸水でIとし、水層に逆抽出した。逆抽出後の水相6mlから5mlを採取し、ポリエチレン製の試料管に入れて測定した。γ線スペクトロメトリーは、<sup>130</sup>Iと<sup>126</sup>Iについて行い、それぞれのピーク解析から<sup>129</sup>Iと<sup>127</sup>Iを定量した。

せきりき・たがはしとしゆき・きむらえつこ・いけたながお

結果及び考察 前処理では、酸分解、蒸留、蒸発濃縮を通して、化学的収率は80~90%であった。操作に費される時間は、酸分解と蒸留に約2時間半、蒸発濃縮に約2時間半であった。また、照射用担体として活性炭を用いることにより、石英管からの取り出しが容易となった。後処理では、全操作を通しての化学的収率はトレーサー実験の結果、約80%であった。陰イオンと溶媒抽出により、最終的に放射性ヨウ素のみを分離することができた。

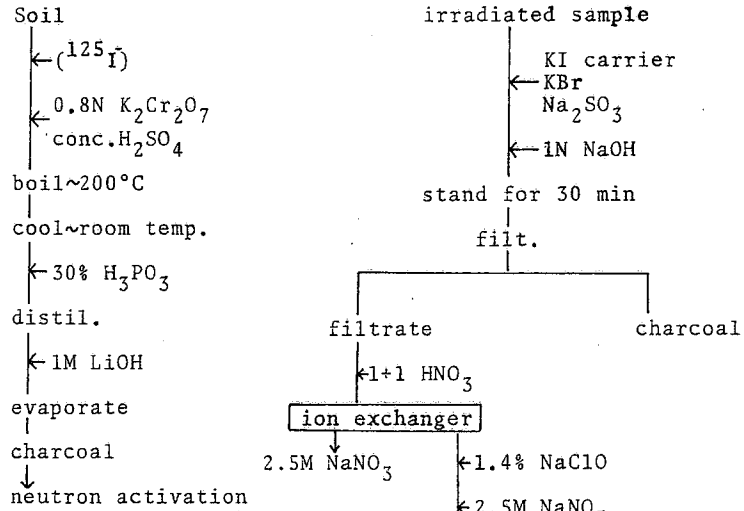


Fig.1 Chemical procedure  
(pre irradiation)

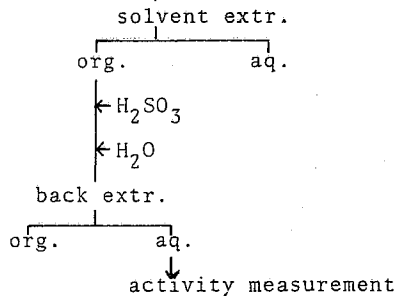


Fig.2 Chemical procedure  
(post irradiation)

(放医研) 平野 茂樹, 松葉 満江, 小柳 卓

緒言. 海洋環境における放射性元素の存在形態, 分布および移行については近年多くの報告が見られ, それらによれば天然の安定同位体と同じ様に挙動するものも少なくないものがあることが知られて来た。また, 一つの元素が海洋環境中で二つ以上の異なる化学形で存在する場合には各々の濃度の変化が同じ化学形の放射性同位体の挙動に影響する事が報告されている。例えば, 放射性ヨウ素の海産生物による濃縮については海水中の存在形(主に $I^-$ と $IO_3^-$ )の違いによっても, また更に, 対応する安定ヨウ素の濃度によっても濃縮係数の値が大きく変化することが報告されている<sup>1,2)</sup>。同様の実験結果が陸上植物による放射性ヨウ素の蓄積についても報告されている<sup>3)</sup>。

天然の安定ヨウ素は海洋環境においては微量元素に分類されているが, 海産生物特に海藻中の濃度は非常に高い, として日本人は必要量のヨウ素の大部分を海産物から摂取している。従って, 海洋環境中の放射性ヨウ素(<sup>129,131</sup>I)の挙動を解明する必要はあるが, その為には共存する安定ヨウ素の化学形およびその濃度, 海域の違いによる分布の差異等の知識が是非とも必要となって来る。この要求を満す為には我々は海水中の安定ヨウ素の化学形別の定量法について検討を加えて来たが新しい知見を得るべく報告する。

実験方法. 天然の海水中でヨウ素は $IO_3^-$  および $I^-$  イオンの形で存在し, このほかには有機態のヨウ素も存在が知られているが, これは濃度が低いので今回は検討の対象としなかつた。 $I^-$  と $IO_3^-$  の定量法のうち $I^-$  は中性または弱アルカリ性の水溶液中でチニールイオンにより $I_2$  に酸化した後生成した $I_2$  をトルエンに抽出して定量するが, この時予の放射性ヨウ素(化学形は $I^-$ )をスパイフすると同位体稀釈効果により放射能比で求めた抽出分配比と試料溶液中の安定ヨウ素の濃度の間に一定の関係があることがわかり, この関係を利用することにより $I^-$  イオン濃度を測定することができる<sup>4)</sup>。この分配比-濃度の関係はチニールイオンによる $I^-$  イオンの酸化の場合だけでなく, 酸性溶液中で各種アルコールと $I^-$  イオンを反応させてアルキルヨウ素を生成し, これをトルエンで抽出した際の抽出分配比と $I^-$  イオン濃度の間にも同様の関係のある事がわかった。この $I^-$  イオンとアルコールの反応はほとんどすべての種類のアルコールの間で起り, 例えばグリコールやグリセリン等の多価アルコールやベンジルアルコール等の芳香族アルコールとも反応することがわかった。この反応を進行させる酸の種類も酢酸や硼酸のような弱酸から塩酸, 硝酸あるいは硫酸といった強酸でもよいことがわかった。

ヨウ素のアルキル化反応は酸性溶液中で進行するが, 酸性の水溶液中では $I^-$  と $IO_3^-$  イオンの間でヨウ素の交換反応が迅速に起こる為には $I^-$  と $IO_3^-$  の分別定量には便のないが, 適当な方法で化学形を揃えることにより全ヨウ素の定量法として利用できる。通常の水溶液中では $I^-$  と $IO_3^-$  イオンが準平衡状態で存在しているが

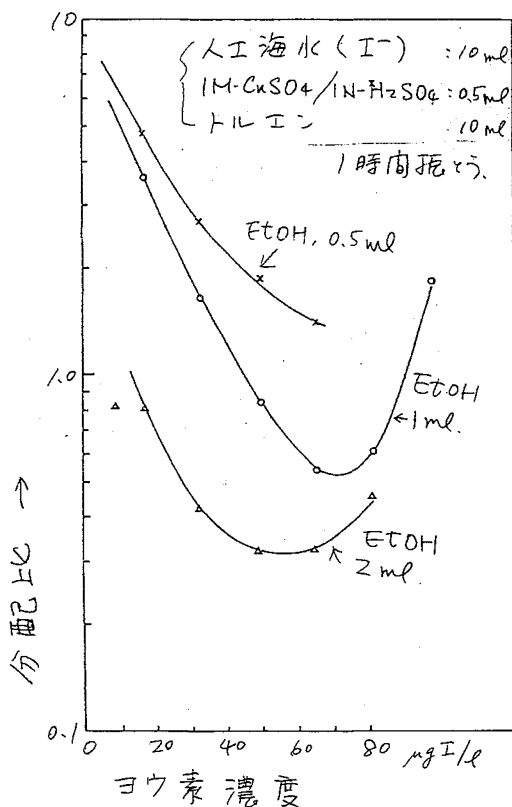
このしげき, まつは(み)え, こやなき たく。

ヨウ素の定量の目的にはいずれも一つの化学形に統一しなければならずないが、後の分析操作に伴う反応を阻害させない方法としては金属亜鉛末により  $\text{IO}_3^-$  を  $\text{I}^-$  に還元するか、臭素化、 $\text{Br}_2$  で  $\text{I}^-$  を  $\text{IO}_3^-$  に酸化する方法を用いた。還元あるいは酸化反応が終了した後、亜鉛末は分別することにより、また  $\text{Br}_2$  は煮沸することにより反応系から除去することができ、多少溶液の性質を変えることがあつた。

実験操作. 銅イオンによる  $\text{I}^-$  イオンの酸化、あるいはアルコール酸による  $\text{I}^-$  イオンのアルキル化反応を行った後、トルエンで生成した  $\text{I}_2$  を取り出し、アルキルヨウ素を抽出し、その分配比から  $\text{I}^-$  イオンの濃度を測定しようとするこの方法では、求める分配比は反応が一定の条件下で平衡に達した時のみではない。一定の条件下で反応が完了する前にその反応を止める、その時点における分配比と  $\text{I}^-$  イオンの濃度の間に見られる関係からその検量線を作成してあり、その曲線を用いて未知試料について得られた分配比から  $\text{I}^-$  イオンの量を求める方法である。

から定量操作の条件、特に反応を開始させる試薬を添加してから反応を止めるまでの時間を厳密に揃える事が精度の良い測定値を得るための条件となる。

考察. 右図に分配比-濃度曲線の一例を示す。これは  $1\text{M-CuSO}_4$  in  $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$  0.5ml で 10ml の人工海水 (ヨウ素量の  $\text{I}^-$  を含む) にアセチルヨウ素を生成させた場合の曲線である。添加するエチルアルコールの量を変えることにより分配比-濃度曲線のパターンを変えることができる。また抽出時間を変えることによっても曲線のパターンを変えることができる。従って、アルコールの量や抽出時間を変えることにより適当な形の分配比-濃度曲線を求めることができる。



引用文献:

- 1) S. Hirano, et al. RADIOISOTOPES, 32, 319 (1983)
- 2) S. Hirano, et al. " " 32, 353 (1983)
- 3) Y. Muramatsu, et al. J. Radiation Res. in Press
- 4) S. Hirano, et al. RADIOISOTOPES, 32, 125 (1983)

## 御母衣地下設置の極低バックグラウンド放射能測定設備とその環境放射能

御母衣地下放射能研究グループ (代表者 金沢大理・阪上 正信)  
金沢大理、名大工、金沢大工、福井衛研、滋賀医大

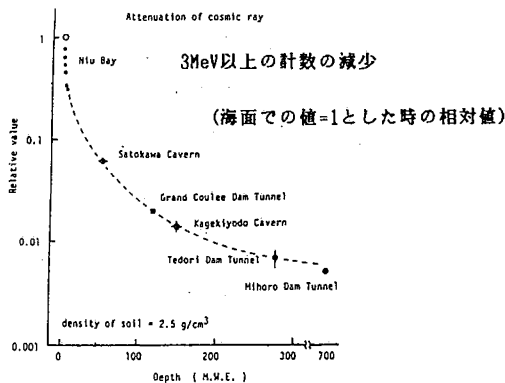
極く微弱な放射能の測定は、宇宙化学、年代測定を含む地球化学、その他環境放射能等の諸研究に不可欠である。そのための低バックグラウンドを確保するには、 $\mu$ 中間子を主体とする宇宙線シャワー高エネルギー成分をも有効に減少し得る測定設備を地下深部に設置することが望ましい。

このような測定設備の設置箇所として、宇宙線の高エネルギー成分が地上の約1/170に減少することが現地測定(1981.7)で確認された御母衣地下発電所トンネル(～700 mwe)は国際的にも遜色のない箇所と考えられる。

昭和55年度より文部省科研費試験研究に申請していた地下設置低バックグラウンド放射能測定設備の補助金が、昭和57年度後期より2年間継続で交付されることになり、御母衣地下発電所の側孔トンネル(図1 a, b)内に図2に示すような設備を設置し、その有効性と利用についての基礎的な研究を開始した。

本設備は、放射線検出器と関連機器およびそれらを取り囲む重遮蔽材を収納するための気密性で断熱材内張りの鉄製コンテナ、および地下トンネル内に高濃度で存在するラドン同位体とその娘核種を除去することを目的とする空気浄化装置 [PREフィルター FA-610, HEPAフィルター 7C10-aD, 活性炭フィルター T-2.5P-RNと3相200V送風機 0.75KW] を組合わせたものである。これらの設備は、図1示す約1.2 kmの斜トンネルを通じ昭和58年5月に搬入し、図1bの平面図中(\*)で示す箇所に設置した。これまで、以下に示すような種々の測定手段により、この設備内外と周辺的环境放射能、およびそれに関連する諸要因についての知見を得つゝあるが、それらについて一括して報告する。

1. NaI(Tl)検出器による $\gamma$ -Spectrometry (3"  $\phi$  x 3", 3"  $\phi$  球型), 4"  $\phi$  x 4" 多チャンネルサーベ。
2. Ge検出器による $\gamma$ -Spectrometry.
3. 電離箱によるラドンの測定.
4. CR-39による $\alpha$ 粒子トラックの測定.
5. ZnSシンチレーターによる捕集エアロゾル粒子の $\alpha$ 線測定.
6. NaI(Tl)検出器による捕集エアロゾル粒子の $\gamma$ 線測定.
7. 空気中のエアロゾル粒子の濃度測定.
8. コナテナー内に設置した低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (Aloka-LB1)の性能試験 (地上との比較等).
9. トルエン吸収-液シン法によるラドンの測定.
10. 水トラップによるラドンの娘核種の捕集と液シン測定.
11. 鉛遮蔽下でのNaI(Tl)検出器のバックグラウンドの測定.



みばろ ちかほうしゃのうけんきゅうグループ (さかのうえ まさのぶ)



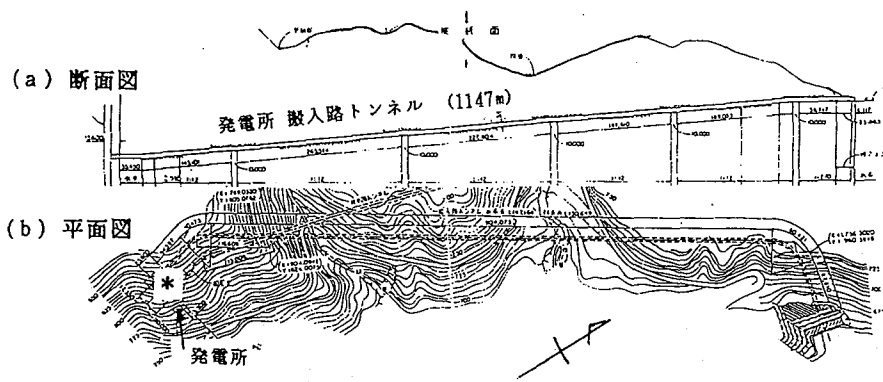


図 1. 御母衣地下発電所・搬入トンネルと低バックグラウンド放射能測定装置設置箇所 (\*)

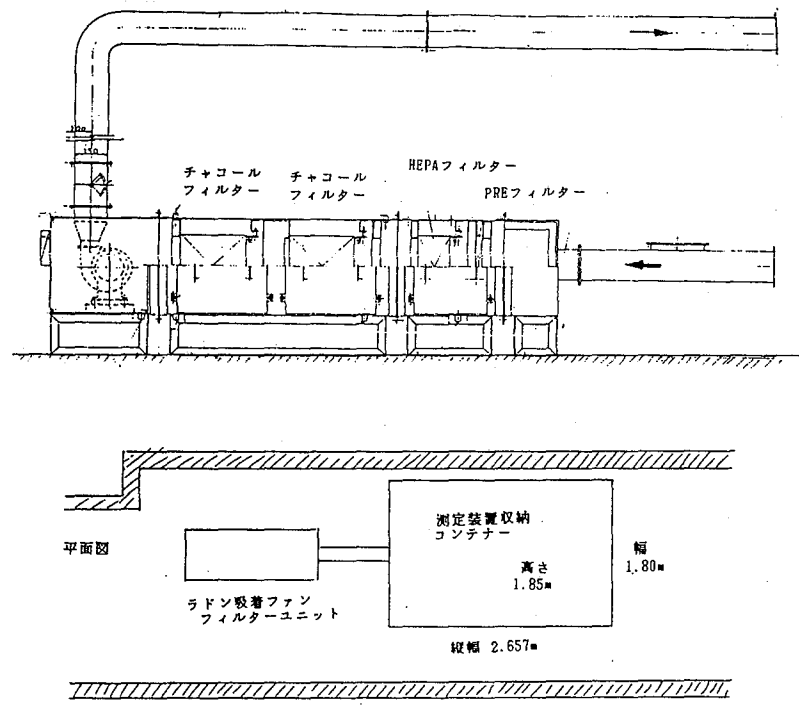


図 2. 低バックグラウンド放射能測定室の配置とラドン吸着装置

(静大・理) 波多江一八郎・村田泉美・菅沼英夫

1. 緒言

地震発生時の地下変動に伴ない、地下水中のラドン含有量に変動が見られることが、ダイラタンシー理論からも予想され、いくつかの観測結果も報告されている。本研究施設では、静岡県下各地の地下水について、月単位でラドン濃度を測定する他、静大構内の深井戸について1日置きにラドン濃度を測定している。この測定にはIM泉如計を使用しているが、現在の方法では、採水後、放射平衡に達してから測定するため、採水から測定までの時間要することと、採水量が少ないため、ラドン濃度の低い試料については、測定がきわめて困難になるなどの問題がある。

この問題を解決するため、本研究では、電離槽中に直接試料を導入せず、他の容器中で試料水をフローさせながらバフリングし、駆出したラドンを電離槽中へ導くことにより、短い時間間隔の任意の時刻に測定可能な方法を検討した。

2. 実験

i) 装置及び測定法

Fig. I のようにIM泉如計を、容積3000mlの円筒状の容器に連結する。試料水は連続的にフローし、バフリングされて、駆出したラドンを含む空気は電離槽中に流入するようになっている。基礎的検討の結果、本法によりフロー開始から一定時間後に、検電器の読み(箔の降下速度)が一定となることがわかった。またこの放射能がほとんど $^{218}\text{Po}$ のものである

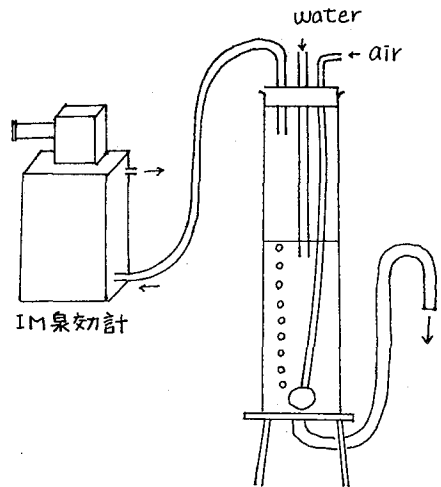


Fig. I

ることも判明した。従来の測定は、放射平衡に達した後のものであった。

(Fig. II参考)

この装置において①バフリング速度 (Bubbling rate: B) ②流水速度 (Flowing rate: F) ③水量 (Water volume: W) 一排水口の高さを変えることによて

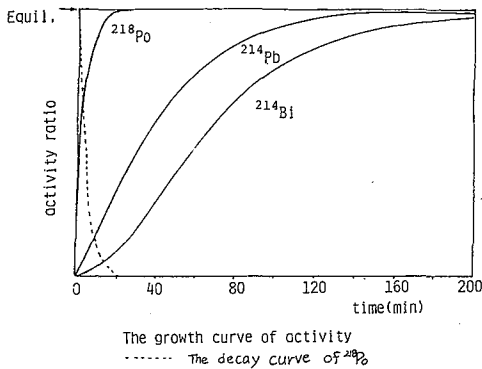


Fig. II

はたえ いつはろう むらた いずみ すがぬま ひでお

変化させる。一 のろつ の条件  
を 変える ことによつて、最適の  
測定条件を求めた。

### ii) 測定と結果

はじめに水量  $W$  を一定値 2310  
ml に保ち、バフリング速度  $B$  が  
5720 ml/min ~ 2770 ml/min 間の 8  
点について、流水速度  $F$  をそれ  
ぞれ 200 ml/min ~ 2500 ml/min の  
間を変化させて測定した。(Fig. III)

このグラフを横軸にバフリン  
グ速度  $B$  を取って書き直したグ  
ラフが Fig. IV である。

Fig. IV より、バフリング速度  $B$  が、  
3000 ml/min ~ 5000 ml/min の値をとる時  
放射能は、追い出し効果と空気による  
希釈効果とが釣りあって、ほぼ一定の  
値となることがわかる。

次に、Fig. IV から得られた、放射能  
が安定した値をとるバフリング速度値  
の間から、3360 ml/min を選んでこれを  
一定に保ち、水量  $W$  を 940 ml、1550 ml  
2310 ml、2730 ml、と変化させ、各々  
について流水速度  $F$  を 200 ml/min  
~ 2500 ml/min の間を変化させて  
測定した。(Fig. V)

### 3. 考察

Fig. V では、水量  $W$  を小さく  
すれば、放射能も全体的に低く  
なることが予想されたが、予想  
に反して逆転していることがわ  
かった。これは後の実験から装  
置の性質上、水量  $W$  を小さくす  
ると、バフリング速度  $B$  が逆に  
大きくなるためであることがわ  
かった。

また、Fig. IV に示された放射  
能がほぼ一定となる所で、試料水からどれだけのラドンが追い出されているか(駆  
出率)を知るためには、ラドンの希釈度が、バフリング速度  $B$  を変えても同一とな  
ることが必要であり、この方法については只今検討中である。

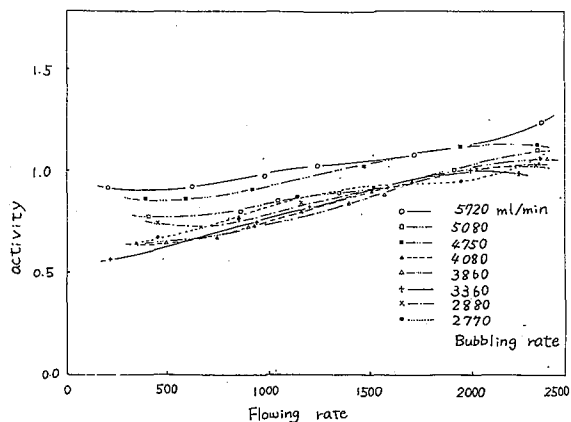


Fig. III

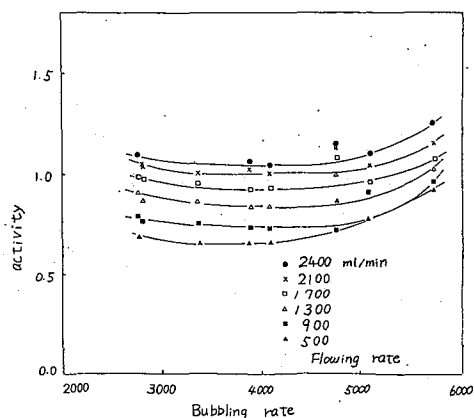


Fig. IV

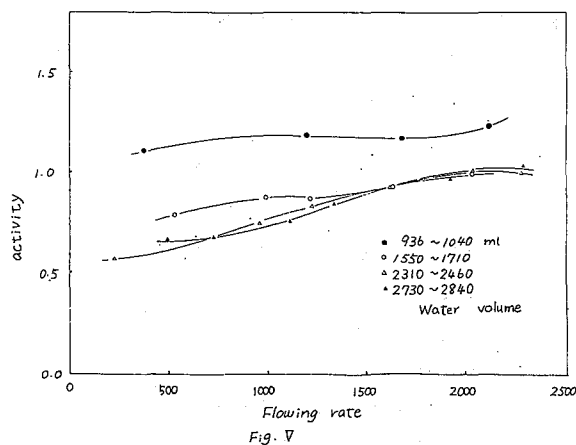


Fig. V

(都立大 理) ○吉川 英樹, 矢永 誠人, 堀内 公子  
遠藤 和豊, 中原 弘道  
(北里大 衛) 村上 悠紀雄

### 〈緒言〉

天然に存在する放射性核種のうち、地球化学、環境科学的に注目されている<sup>222</sup>Rn(ラドン)とその同位体である<sup>220</sup>Rn(トロン)は地熱水、温泉水、噴気等に多く含まれている。演者らはこれまでに、地熱水、温泉水中のラドンの測定に関し、ラドンに対して大きな溶解度を持つトルエンを用いた液体シンチレーターで抽出し、測定してきたが、<sup>1)</sup>ラドン及びトロンの挙動をよりよく理解するには、温泉ガス中でのこれらの濃度を測定する事が望ましい。そこで今回、温泉ガス中のラドン濃度の測定に気-液系でのトルエン抽出-液体シンチレーション測定法を用いる事を検討し、現地での測定を試みた。

またトロンを液体シンチレーターで測定する場合、従来その娘核種である<sup>212</sup>Pb以下の放射能について、試料を研究室に持ち帰り測定してきたが、放射能強度が弱まり、試料数及び測定回数に制約をうけていた。そこで現地で半減期55.6秒のトロンを直ちに測定する目的でポータブル液体シンチレーションカウンターを試作し、<sup>2)</sup>その特性を調べたのちに、現地での測定を試みた。ガスの採取と測定は、噴気孔ガスのトロン含有量が多いという報告<sup>3)</sup>のある東北地方の黒湯温泉、玉川温泉で行なった。

### 〈実験〉

表1に実験に用いたポータブル液体シンチレーションカウンター仕様を示した。ゲインスクリミネータは200〜400, 300〜600, 400〜800, ゲインは×20と設定し、積分計数法を用いてラドンが定量できる事を予め実験した。この設定で実験室でのバックグラウンド計数率が106 cpm 現地(玉川温泉)で120 cpmだった。

ガスの採取はfig.1のように噴気孔の上にローンを逆にし、2口の注射筒に接続させたサンプリング装置を用いた。すばやくガスのみ100 ml採取し、さらにトルエン系液体シンチレーター(PP0 4g/l, PoPOP 0.1g/l) 22mlを用い注射筒中で30秒間振とうし抽出(Orig.1)した後、ポータブル液体シンチレーションカウンターで

表1 ポータブル型液体シンチレーションカウンタ仕様

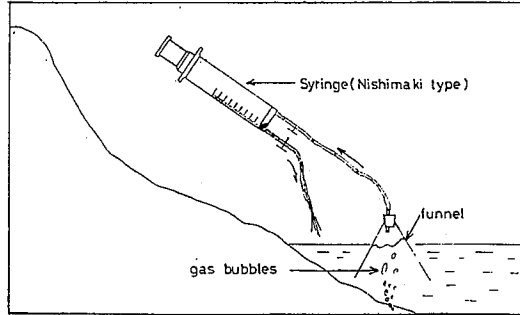
検出部	フォトマルチプライヤ R331-05(HTV製)
波高分析器	独立 3チャンネル
チャンネル数	各チャンネル独立に任意に設定可能
ローレベル設定	3チャンネルに共通、任意に設定可能
アップレベル設定	(10回転ヘリポートによる)
外部用出力	スイッチ切換で任意のチャンネルを外部へ出力できます(TTL正論理)
リニアアンプ	
ゲイン	粗調整: ×10×20×30 ×50 微調整: トリマ半固定
外部用出力	正ユニポーラ, 最大5V
外形寸法	D290×W100×H120 mm
重量	約2.5kg
計測記録部	
プリセット回数	自動計測の場合の最大繰返し回数を設定
計測間隔設定タイム	(サンプリングインターバル設定タイム)
プリセットタイム	9999秒迄 1秒ステップで設定可能
表示及び出力	手動時はスケラ表示 自動計測時にはデジタルプリンタ
外形寸法	360 <sup>D</sup> ×160 <sup>W</sup> ×220 <sup>H</sup> mm
重量	約9.5kg
電源	充電型電池及びAC100Vの2電源方式
電池寿命	完全充電後約8時間
充電時間	約10時間

よしかわ ひでき . やなが まこと . ほりうち きみこ  
えんどう かずとよ . なかはら ひろみち . むらかみ ゆきお

測定した。試料採取終了より測定開始まで約120秒かかり、測定時間20秒、測定間隔10秒で測定した。

Fig. 1 Gas Collection from a Spring

抽出後残りのガスは冷却後に温度、体積を測定し、2回目の抽出(Org.2)を行った。Org.1のトロンとラドンの放射能を現地で測定した後、再びOrg.1とOrg.2の両者について、実験室にてラドンの放射能を測定した。( $R_m$ )<sub>org.1</sub>, ( $R_m$ )<sub>org.2</sub>)



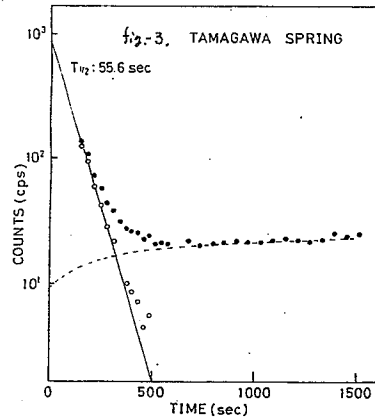
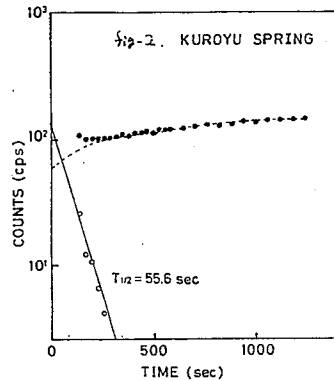
〈結果と考察〉

トロンを検出するには試料採取、抽出を手早く行う必要があり、分配の補正の為の温度、体積を同時に測定する事は困難である。そこで抽出を2回行った。2回目の抽出は温度、体積を測定し、トルエンの空気への分配率( $K_2$ )を求め、再度測定したOrg.1とOrg.2の比で現地での分配を次のように補正した。

$$(R_m)_{\text{sample}} = (R_m)_{\text{org.1}} \left[ 1 + \frac{(R_m)_{\text{org.2}} (1 + K_2)}{(R_m)_{\text{org.1}}} \right]$$

以上の補正を行い、黒湯温泉、玉川温泉での測定結果をグラフ化したのがfig.2, 3である。黒丸が実測値であり、これにBatemanの式より求めたラドンの生成曲線(破線)をフィットさせ、曲線と実測値との差が白丸であり、トロンの半減期55.6秒によって減衰する放射性成分(実線)を検出できた。この2本の曲線よりガス採取直後のラドン、トロン量を求めた。黒湯温泉で $^{222}R_m = 21.4 \pm 0.8$  mU/l,  $^{220}R_m / ^{222}R_m = 1.0$  玉川温泉では $^{222}R_m = 3.3 \pm 0.3$  mU/l,  $^{220}R_m / ^{222}R_m = 5.0$  だった。

以上のように従来用いられてきた液体シンチレーション測定法を気-液系でラドンの定量に適用できる事、また現地でトロンの半減期によって減衰する放射性成分を分離し検出する事がポータブル液体シンチレーションカウンターを用いて、簡単に初めてできた。



〔文献〕

- 1) 平沢 他 才26回放射化学討論会 講演予稿集 98 (1981)
- 2) 佐藤 他 地震研究所彙報 55 299 (1980)
- 3) 鎌田 日本化学雑誌 82 1143 (1961)

(九大理・都立大理\*)の西田哲明 高島良正 片田元己\*

メスバウァー核種である $^{57}\text{Fe}$ や $^{119}\text{Sn}$ をプローブ(probe)として固体内に導入することにより、化学結合の種類や強さ、対称性、内部磁場、結晶化の程度等の多くの情報が得られる。メスバウァー分光法はとりわけ、X線回折や中性子線回折等による構造解析が困難とされる無定形物質の局所的な構造や、更に放射線照射等により生じる欠陥構造や酸化還元反応等を研究する上でも極めて有効な方法である。本研究ではアルカリ濃度の変化に伴い、中心原子であるゲルマニウムの配位数が $4 \rightarrow 6 \rightarrow 4$ と変化する<sup>1)</sup>ことが知られているゲルマン酸塩ガラスの構造に関する知見を得る目的で実験を行った。

## 〔実験〕

試薬特級の $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ の必要量を精秤後、良く混合し白金るつぼを用いて電気炉中で $1200^\circ\text{C}$ 、2時間の溶融の後、急冷により無色透明のガラス試料を調製した。これらのガラス試料は一般式 $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2 \cdot 2\text{SnO}_2$ で示され、 $x$ の値が10, 15, 20, 25, 30の計5種類について実験を行った。またX線回折の測定により、これらのガラス試料は全て無定形であることを確認した。メスバウァースペクトルの測定は室温で行ない、異性体シフトの値は $\text{BaSnO}_3$ を基準物質として算出し、速度校正には金属鉄を用いた。

## 〔結果と考察〕

メスバウァースペクトルはいずれの場合にも見かけ上シングルピークから成り、図1に示す様に異性体シフトはほぼゼロに近い値を示していることから、ゲルマン酸塩ガラス中でのスズは八面体対称(6配位)を有する4価のイオンとして存在していることがわかる。従ってスズは $\text{GeO}_4$ 四面体や $\text{GeO}_6$ 八面体( $\text{Ge}$ と $\text{O}$ 間の結合はいずれも共有結合)から成る3次元網目構造の空隙に $\text{K}^+$ と同様網目修飾イオンとして存在していることが推測される。

図2にはアルカリ濃度の変化に伴う異性体シフトの変化が示されているが、図から15~16モル%以上のアルカリ濃度領域で異性体シフトが増大していることがわかる。この異性体シフトの増大はスズの原子核の位置におけるs-電子密度の増大を意味しており、ホウ酸塩ガラス<sup>2)</sup>やホウケイ酸塩ガラス<sup>3)</sup>の場合に観測された非架橋酸素( $-\text{O}^-$ )の生成に伴う鉄の異性体シフトの減少(s-電子密度の増大)と類似した結果と言える。尚、図2に示す値は吸収をダブルレットとして解析した場合に得られたものであ

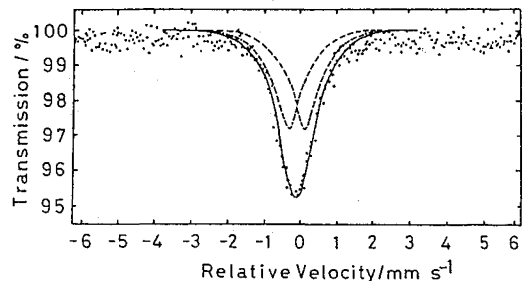


図1. ゲルマン酸塩ガラス(10 $\text{K}_2\text{O} \cdot 90\text{GeO}_2 \cdot 2\text{SnO}_2$ )のメスバウァースペクトル

にじだてつあさ たかしまよしまさ かただもとみ

るが、これをシングルピークとして解析しても全く同じ値が得られた。

一方、4価のスズイオン ( $4d^{10}$ ) の四極分裂の値は同一イオンの周囲の対称性を表しているが、図3からアルカリ濃度が16モル%以上になるとゲルマン酸塩ガラス中のスズイオンの対称性が急激に向上していることがわかる。この四極分裂の減少は上述のホウ酸塩ガラス<sup>2)</sup> やホウケイ酸塩ガラス<sup>3)</sup> 中の非架橋酸素の生成の際にも同様に観測されている。

吸収の半値幅はシングルピークとして解析した場合と、あるいは図1の破線で示す様にダブルレットとして解析した場合のいずれにおいても、16~17モル%以上のアルカリ濃度領域ではアルカリ濃度の増加に伴って急激、かつ大幅に増大することがわかる(図4)。この半値幅の増大はスズイオンを中心とする  $SnO_6$  八面体中のスズと酸素間の結合距離や結合角にかなりのばらつきが生じ、アルカリ濃度が高くなる程その程度が大きくなることを示している。ところで、ホウ酸塩ガラス<sup>2)</sup> やホウケイ酸塩ガラス<sup>3)</sup> 中の鉄イオン ( $Fe^{3+}$ ) によるメスバウアー・スペクトルの半値幅は非架橋酸素の生成の際には逆に減少することが、既に報告されているが、この違いは網目構成イオンとして存在する鉄イオンと網目修飾イオンとして存在するスズイオンの存在状態の差に基づくものと思われる。

以上の結果から、ゲルマン酸塩ガラス中ではアルカリ濃度の増加に伴い、 $GeO_4 \rightarrow GeO_6 \rightarrow GeO_4$  の変化がアルカリ濃度20~30モル%付近をピークとして生じると同時に、アルカリ濃度がおおよそ16モル%以上になるとガラス中(おそらく  $GeO_4$  四面体中) に非架橋酸素が生成されると結論される。

#### 参考文献

- 1) K. Kamiya and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 60 (1979).
- 2) T. Nishida and Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 37 (1980).
- 3) T. Nishida, T. Hirai, and Y. Takashima, *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 94 (1981).

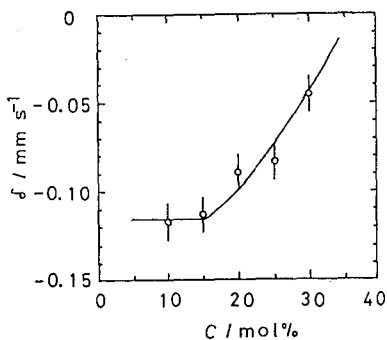


図2. アルカリ( $K_2O$ )濃度に対する異性体シフト( $\delta$ )の変化

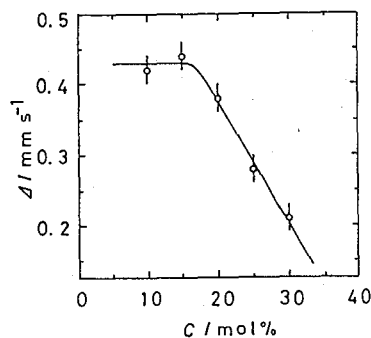


図3. アルカリ( $K_2O$ )濃度に対する四極分裂( $\Delta$ )の変化

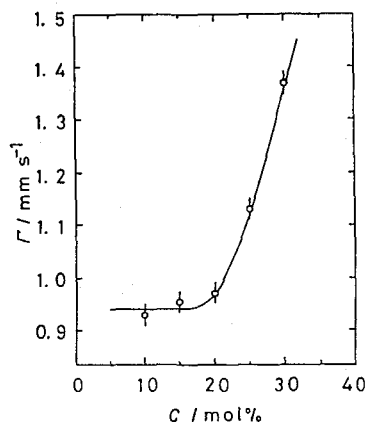


図4. アルカリ( $K_2O$ )濃度に対する半値幅( $\Gamma$ )の変化

メスbauer-分光法は通常の手法では困難とされる無定形物質の局所的な構造を知る上で極めて有効な方法であることがこれまでの著者等による一連の研究でも明らかになっている。すなわちメスbauer-核種である $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ 等をプローブとしてガラス等の無定形物質に導入することにより、これらの核種と結合している原子やイオンとの化学結合の種類やその強さ、更にはメスbauer-核を中心とする多面体の対称性や荷電分布に関する情報を得ることが可能である。ガラスの結晶化については、DTAやDSCを用いて幾つかの研究がなされており、ガラス転移点以上の温度領域での結晶化反応においては結晶核の生成が重要な役割を果たしていることが報告されている。本研究では、メスbauer-分光法をホウ酸塩ガラスの結晶化反応に適用し、結晶化の速度や機構に関する知見を得る目的で実験を行った。

〔実験〕 一般式 $x\text{R}_2\text{O} \cdot (100-x) \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示されるホウ酸塩ガラス( $x = 15, 20, 23, 30$ ;  $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )は各試薬の必要量を精秤後、良く混合し、電気炉中で $1000^\circ\text{C}$ 、3時間溶融後、急冷により調製を行った。これらのガラス試料は全て褐色で、透明であり、X線回折の測定の結果、無定形であることが確認された。

〔結果と考察〕 メスbauer-スペクトルの測定の結果、これらのガラス試料中では鉄は3価であり、四面体対称を有することから鉄がホウ素と置換して $\text{FeO}_4$ 四面体を形成し、網目構成イオン(network former)として存在することが推定される。また異性体ソフト(IS)と四極分裂(QS)の値はアルカリ濃度が一定の場合には、アルカリ金属イオンの種類に関係なくほぼ一定であることからホウ酸塩ガラスの基本的構造そのものはアルカリ金属イオンの種類とは無関係にほぼ一定であることがわかる。

これらのガラス試料を前回報告した、ホウケイ酸塩ガラスのアニーリング実験と同一条件による等温アニーリングの結果、ISには若干の増大が観測されたが、系統的な変化は全くみられなかった。これに対してQSや線幅(半値幅)はアニーリングにより連続的な減少を示すことがわかった。図1に示すQSの減少はアニーリング温度と時間の関数であり、温度が高い程、短時間でQSは減少し、

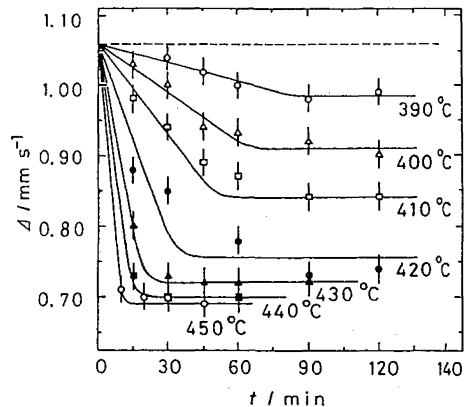


図1.ホウ酸塩カリウムガラス( $x=20$ )の等温アニーリングによる四極分裂(Q.S.)の変化

にしだてつあき・のなかとしあき・たかしまよしまさ



各アニーリング温度に応じて一定の値に落ちつくことがわかる。このQSの減少に1次の速度式

$$k_t = \ln(\Delta_0/\Delta) \quad \dots (1)$$

を導入した。各温度における速度定数 $k_t$ は、アニーリング前後のQSの値( $\Delta_0$ ,  $\Delta$ )の比の自然対数をアニーリング時間 $t$ に対してプロットし得られた各温度のカーブの傾きから求めた。得られた1次の速度定数 $k_t$ は、アニーリングにより、鉄( $Fe^{3+}$ )をとりまく4個の酸素が、より対称性の高い位置に移動する際速度を反映していることになる。そこで $k_t$ の値を各アニーリング温度(絶対温度)の逆数に対してプロットを行うと図2の様になり傾きの異なる2本の直線が得られる。それぞれの直線の傾きはアレニウス式

$$\ln(k_1/k_2) = -E/R(1/T_1 - 1/T_2) \quad \dots (2)$$

により、反応の活性化エネルギー $E$ に対応しており、図2の場合にはガラス転移点(2本の直線が交差している温度)以上の温度領域では四極分裂と線幅の変化より $26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ という値が、またガラス転移点以下では $72 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ という値がそれぞれ得られた。

ケイ酸塩ガラスでみられたアルカリ金属イオンの種類の違いやアルカリ濃度の違いによる活性化エネルギー $E$ の変動はホウ酸塩ガラスでもみられ、QSの減少から得られた活性化エネルギー $E$ は $Na^+$ ,  $K^+$ を含むホウ酸塩ガラスでは、イオン半径の小さいアルカリ金属イオン( $Na^+$ )を含むホウ酸塩ガラスの方が $E$ の値は大きくなっている。また同一アルカリ金属イオンを含むホウ酸塩ガラスのアルカリ濃度を変化させた実験より、アルカリ濃度が高い程 $E$ の値が大きくなること明らかになった。これらの結果はホウケイ酸塩ガラスで得られた結果<sup>1)</sup>と非常によく一致を得た。

以上の結果から、ホウ酸塩ガラスにおいても結晶化はアルカリ金属イオンの拡散により開始され、イオン半径の小さいアルカリ金属イオン程酸素原子との結合が強い為に $E$ が大きくなり、一方アルカリ濃度の増加に伴う $E$ の増大は非架橋酸素の生成によるアルカリ金属イオン-酸素間の静電引力の増大に起因すると結論される。線幅の減少からも同様の結論が得られることから、メスバウアー分光法はガラスの結晶化を研究する上でも極めて有効な方法であると言える。

#### 参考文献

- (1) T.Nishida, T.Hirai, and Y.Takashima, Phys. Chem. Glasses, in press

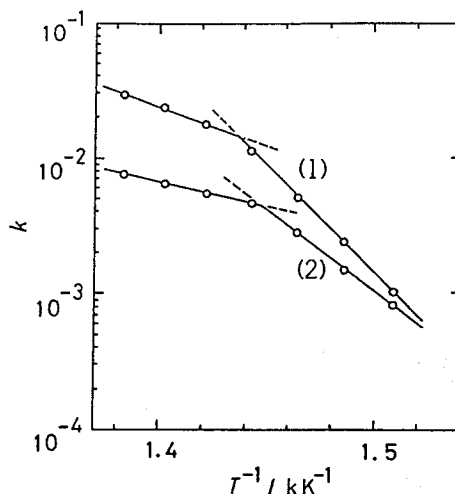


図2.四極分裂(1)線幅(2)の変化量から得られる結晶化反応のアレニウスプロット

(九大理) 前田米蔵<sup>○</sup> 小川展弘 高島良正

1  $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリンは分子構造の中にそれぞれ直径4.5Å、7Å、8.5Åの空洞を有し、その中に他の分子を包接する。この空洞内に球状のゲスト分子を包接すると、低温ではゲスト分子は格子点で回転運動はしないが、温度が高くなるにつれてゲスト分子は空洞内で回転運動をはじめめる。ゲスト分子であるフェロセン(及びフェロセン誘導体)が回転運動をするとフェロセン中の鉄のまわりの電場勾配の主軸が変動する。その変動の周期がメスbauer核種の寿命より非常に長ければメスbauerスペクトルは四極分裂を示すが、短くなってくると四極分裂の緩和現象が観測されるようになる。

今回、分子内内孔の大きさの異なる $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリンにフェロセン及びフェロセン誘導体を包接させ、ゲスト分子の大きさとシクロデキストリンの内孔の大きさとの関係に注目し、ゲスト分子の回転運動の性質をメスbauer分光法を用いて調べた。

2  $\alpha$ -シクロデキストリン内孔中ではゲスト分子は等方性回転運動をする。<sup>1)</sup>(Fig. 1) それに対し $\beta$ 、 $\gamma$ -シクロデキストリン内孔中ではゲストのサイトに2サイトあり、その一方のサイトにあるゲスト分子が異方性回転運動をすることがわかった。(Fig. 2, 3)  $\alpha$ -シクロデキストリンの内孔の径から考えて、 $\alpha$ -シクロデキストリン包接体の場合、図4上に示すように分子間のcavityに包接されており、内孔の大きい $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリン包接体では、図4下のよう分子内に包接されていると考えられる。

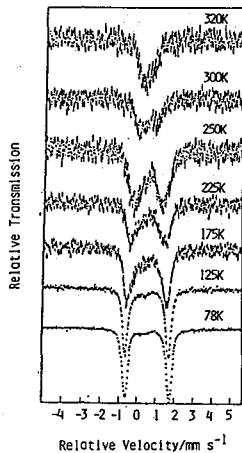


Fig. 1 Mössbauer spectra of  $\alpha$ -CyD Ethylferrocene at various temperatures.

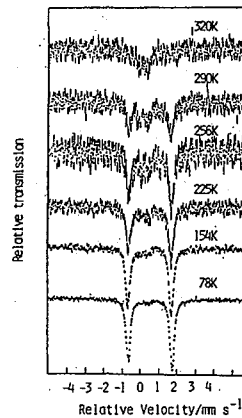


Fig. 2 Mössbauer spectra of  $\beta$ -CyD Ethylferrocene at various temperatures.

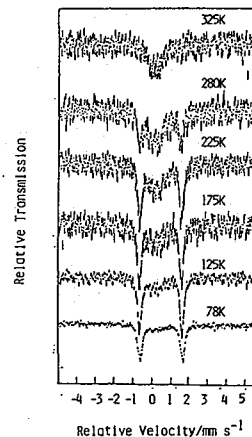


Fig. 3 Mössbauer spectra of  $\gamma$ -CyD Acetylferrocene at various temperatures.

まえだよねどう おがわのぶひろ たかしまよしまさ

低温では $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -シクロデキストリン中のゲストはいづれも大きな四極分裂を有する。 $\alpha$ -シクロデキストリン包接体では、温度が高くなるにつれて吸収帯が1だいにブロードになりシングルピークを示す。 $\beta$ 、 $\gamma$ -シクロデキストリン包接体では外側のピークを一部残したまま内側に新たなピークを示す。さらに高温になると外側のピークも消失し、すべてのサイトで回転が起こるようになる。

またどの場合も回転運動が起こると異性体シフトが異常に減少している。これは回転が起こることによりS電子密度の増大が生じて

いることを示すものである。これは結合様式の変化を示唆するものであり今後の検討を要する。

これまでに測定したデータを表1にまとめた。この表から、ホストのCavityに対してゲスト分子が大きすぎると回転せず、逆にゲスト分子が小さすぎると回転はするが他のものに比べ回転をはじめる温度が高く、回転しにくいことがわかった。つまりゲスト分子が回転するためにはゲストがホストの内孔に対して大きすぎても小さすぎてもダメであると言える。 $\alpha$ -シクロデキストリン包接体の場合、回転の活性化エネルギーは $\alpha$ -CyD-ホルミルフェロセンで14.3 KJ/mol、 $\alpha$ -CyD-メチルフェロセンで5.53 KJ/mol、 $\alpha$ -CyD-エチルフェロセンで6.0 KJ/mol となった。

3. メスバウアーパラメーター(面積強度、異性体シフト)から有効反跳質量と格子温度が求められる。これまでのところ有効反跳質量はほとんどゲストの種類に依存しており、メスバウアー共鳴吸収において有効反跳質量に影響を与えるのはゲスト分子の配

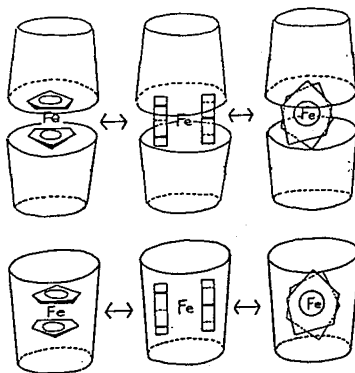


Fig. 4 Schematic representation of the ferrocene molecule in a cavity.

位圏までであることがこの場合には立証された。また格子温度に関しては $\alpha$ の方が $\beta$ よりも多少大きい傾向がある。今後これらのデータを集めることにより包接化合物の格子力学的な性質を探ることは興味深い問題である。

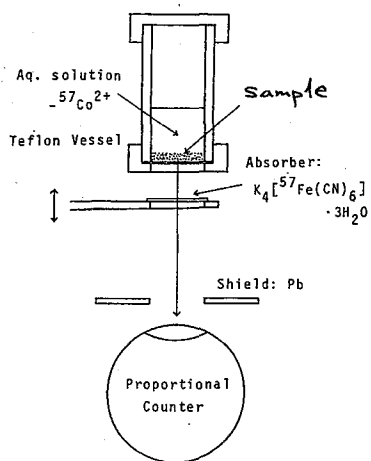
Table. 1

GUEST MOLECULE.	HOST MOLECULE		
	$\alpha$ -CyD diameter 4.5Å depth 6.7Å	$\beta$ -CyD diameter 7.0Å depth 7.0Å	$\gamma$ -CyD diameter 8.5Å depth 7.0Å
FERROCENE DERIVATES			
FERROCENE	ROTATE (0.59)	2 SITE (1.03)	
METHYLFERROCENE	ROTATE (0.65)	(0.97)	
FOLMYLFERROCENE	ROTATE (0.63)	2 SITE (0.95)	2 SITE ROTATE (0.49)
ETHYLFERROCENE	ROTATE (0.65)	2 SITE ROTATE (0.80)	
HYDROXYMETHYL-FERROCENE	NOT INCLUDE	NOT ROTATE (0.91)	
ACETHYLFERROCENE	NOT INCLUDE	NOT ROTATE (0.87)	2 SITE ROTATE (0.41)
DIETHYLFERROCENE			2 SITE ROTATE
DIACETHYLFERROCENE			2 SITE ROTATE (0.24)

1) 前田米蔵, 田知徳, 大塩寛紀, 高島良正, 日本化学会誌, 1983, 195.

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に水溶液から吸着した<sup>57</sup>Co<sup>2+</sup>のin situ  
 発光メスバウアースペクトル

(理 研) O安部文敏・安部静子・岡田卓也・関沢 尚

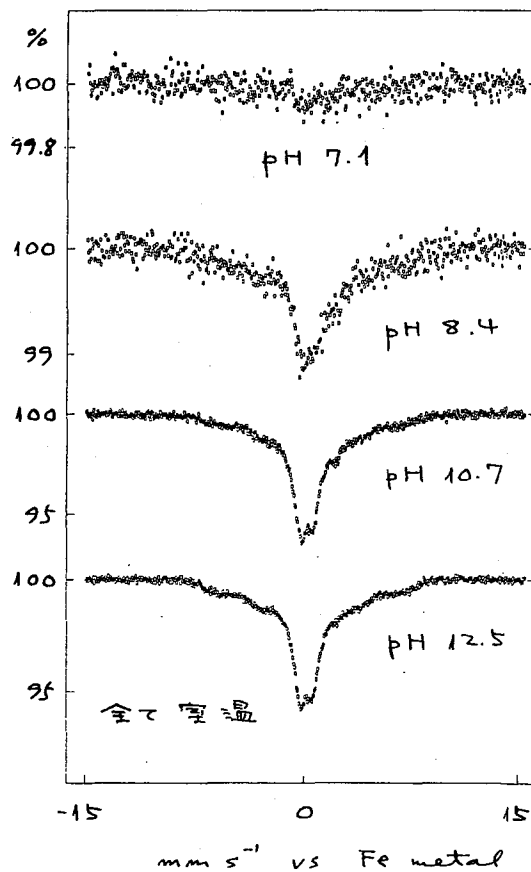


in situ メスバウアースペクトルの測定

市販の黒担体<sup>57</sup>Coのdil.  
 HCl溶液を0.1M NaClの溶  
 液とし、dil. NaOHを加えてpH  
 を5.5に調整しNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の  
 粉末を加え十分攪拌した。操  
 作はすべてテフロン容器中で行  
 い、粉末が器壁に落ちないよう  
 から上図のような配置で、そ  
 のとき発光メスバウアースペク  
 トルを測定した。吸収体とし  
 てはK<sub>4</sub>[<sup>57</sup>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O  
 (<sup>57</sup>Fe 2mg/cm<sup>2</sup>)を用い、Ra-  
 ngerの700 seriesで測定した。  
 測定後dil. NaOHでpH  
 を順次上げて測定をくり返  
 した。d-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではpH  
 5.5付近から測定可能な  
 の<sup>57</sup>Coが吸着するのに対し、  
 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではpH 5.5で  
 は全く吸収が観測されず、  
 pH 7.1でやっと右図に示

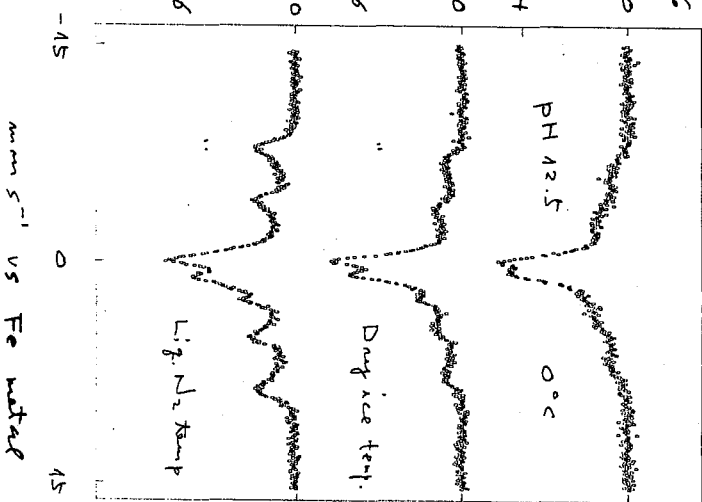
るような吸着が観測された。また、pH 12.5では、ほとんど全ての<sup>57</sup>Coが吸着した。

われわれは磁性体表面に吸着した黒担体RIの発  
 光メスバウアースペクトルからその化学状態、さ  
 らに表面の酸化の様子を明らかにする一連の研究  
 を進めておりコランダム型反磁性体-<sup>119</sup>Sb<sup>3+</sup>、同  
 -<sup>57</sup>Co<sup>2+</sup>などの系について報告してきた。特に最  
 近は溶液存在下でのin situ測定を行うこと  
 により、吸着種に対する、pH・温度な  
 どの効果を調べる方法に重点を置いており、  
 本講演ではフェリ磁性体に吸着した<sup>57</sup>Co<sup>2+</sup>  
 についての結果を報告する。えられた結果はd-  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-<sup>57</sup>Co<sup>2+</sup>についてのin situ測定  
 の<sup>3)</sup>と比較検討する。



土壌中には $\text{Fe}^{2+}$ の吸収が... %  
 見られた。PH 8.4 以上で... は  
 同様に示す。土壌中の吸収  
 が... 認められた。図が... 明らか  
 には... 各々の土壌には para-  
 magnetic な  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{Fe}^{2+}$   
 中の... 重った中央の  
 $\text{e}^{-}$  と hyperfine magnetic  
 field を感じている。  $\text{Fe}^{2+}$  は  
 100  
 96  
 100  
 96  
 この結果は... 見られた。  
 この結果は paramagnetic な  
 成分が... 見られる。 PH の影響  
 の大き... d-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合  
 には... 示している。

PH 12.5 の材料では、  
 Dry ice, Lig. N<sub>2</sub> 希釈  
 して測定した結果を右表



の図に示す。このPHで... は 99% 以上が... N:Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は吸  
 着している。 Dry ice, Lig. N<sub>2</sub> 温度には... を凍結して  
 溶液部分を... 除去した問題は... 図に見られる。土  
 壌中の... は... 実際の酸化は... 見られた。  
 magnetic な成分の分離が... 大きく存在する。 "dry ice", paramagnetic  
 成分と magnetic な成分の割合は... 明確に... 存在は...  
 認められた。 この... は... N:Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の表面に  
 magnetic field を感じている site を感じている。... は... 可能性  
 が... 示唆されている。 ... は... 場合... 大抵  
 は... 高層の... 磁気構造の差 (d-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 ... : ... 型。 高層磁気構造。 magnetic sites - 一種; N:Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 ... 型。 ... 磁気構造。 ... ) の図に  
 ... 示す。

- 1) J. Phys. Chem. 1982, 86, 4726.
- 2) Natl Intern. Colloq. on Mag. Films and Surfaces,  
 Yokohama, 1982.
- 3) 1983 日化学年會 (コトブキ祭典の session).  
 TAME, 1983, Adma. Adn. 榮光予定

(理研) ○安部静子・安部文敏・野崎正

鉄は植物にとって必須の微量元素の一つであり、しかもその含量は他の微量元素にくらべて比較的多い。植物において鉄がどのような化学状態にあり、またどのような働きをしているか不明な点が多い。メスバウアー効果は非破壊状態分析法であり、植物中の鉄の状態や機能の解明に有用である。我々は種々の植物に  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  を同時に与えて二重標識したのち、鉄の分布やその化学状態を調べているが、ここでは大豆種子中の鉄が、その成長過程および発芽過程においてどのように変化するかをメスバウアー効果を用いて調べた。

## 【実験】

濾紙上で大豆種子を発芽させ、これをメスバウアー効果測定用濃縮安定同位体  $^{57}\text{Fe}$  (90.6%) 3mg を EDTA 錯体として含む硝酸型培養液を用いて、根粒菌非共生状態で生育させた。開花結実後、まだ熟していない緑の種子をさやごと枝についたままの状態、未成熟の種子をとりだし液体窒素でクエンチしたもの、成熟した種子、発芽

途中の種子などについてメスバウアー効果を測定した。線源として  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  を用い、Kr のプロポーションナルカウンターによりメスバウアー  $\delta$  14.4 keV を測定した。

## 【結果と検討】

枝についたまま未成熟の種子を室温で測定した *in vivo* メスバウアー スペクトルを図 1 a に示す。この状態において極めて小さいながら明らかに吸収が観測された。この未成熟の種子をさやからとりだし、液体窒素で直ちにクエンチしたのち、液体窒素温度で測定すると、図 1 b のように 3 価と 2 価の鉄による吸収が得られた。鉄を基準としたこれらの異性体シフト (IS) および四極分裂はそれぞれ IS 0.52 QS

0.70, IS 1.2, QS 3.2  $\text{mms}^{-1}$  である。成熟後採取し数ヶ月放置した黄色の種子の液体窒素温度

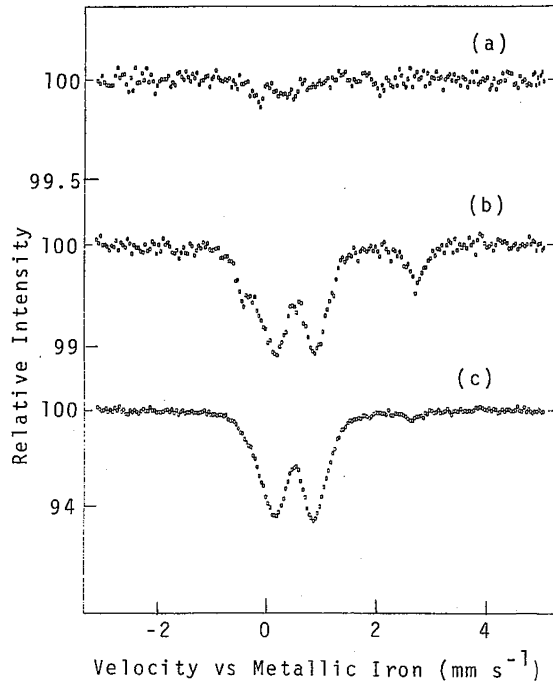


図 1. メスバウアー スペクトル

- |   |
|---|
| (a) immature green seed, <i>in vivo</i> , 297 K |
| (b) frozen immature green seed, 78 K            |
| (c) mature yellow seed, 78 K                    |

あんべ しずこ・あんべ ふみとし・のさき ただし

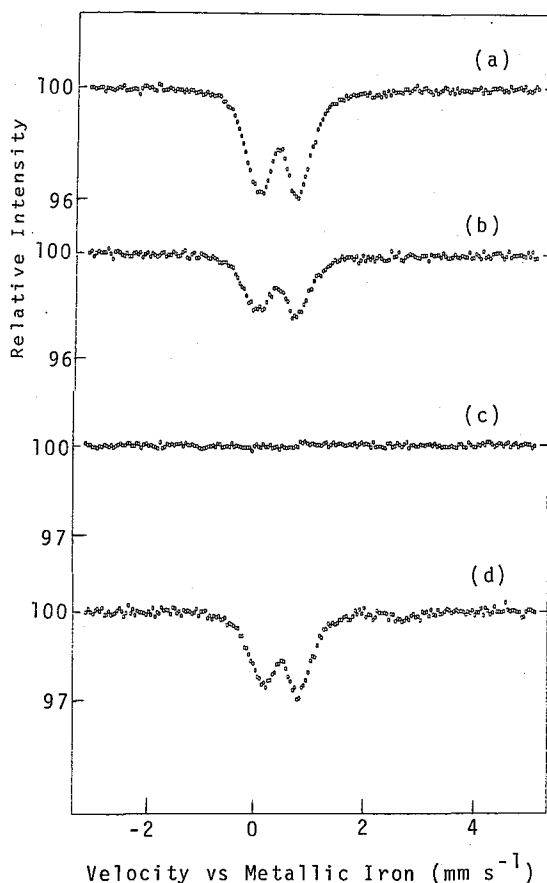


図 2. メスバウアー スペクトル

- (a) mature yellow seed, 297 K
- (b) imbibing mature yellow seed, 297 K
- (c) sprouting mature yellow seed, 297 K
- (d) sprouting mature yellow seed, 78 K

して種子の中に貯えられている。小麦種子中の鉄は、メスバウアー効果により、*monoferric phytate*として存在していると考えられているが、大豆種子中のメスバウアーパラメータは *diferric phytate*に近い。これらの結果について検討

表 I メスバウアーパラメータ ( $mm s^{-1}$ )

samples	temperature of measurement	Fe(III)		Fe(II)	
		IS	QS	IS	QS
immature green seed, in vivo	room temperature	+			
frozen immature green seed	liquid nitrogen	0.52	0.70	1.2	3.2
mature yellow seed	liquid nitrogen	0.52	0.70	1.2	2.9
mature yellow seed	room temperature	0.33	0.67		
imbibing mature yellow seed	room temperature	0.33	0.67		
sprouting mature yellow seed	room temperature	unrecognizable			
sprouting mature yellow seed	liquid nitrogen	0.53	0.60		+

でのスペクトルを図1Cに示す。未成熟の種子にくらべ2価の割合が減少していることがわかる。この黄色の成熟種子は、未成熟種子と異なり図2aに示すように、室温でもはっきりとした吸収が得られる。この成熟した種子をしめらせた濾紙上に吸水させながら1日間室温で測定したスペクトルを図2bに示す。吸水前にくらべて吸収強度が弱くなっている。さらに湿った濾紙上において測定を続けると発芽が始まるが、図2cに示すように室温での吸収スペクトルは殆んど見られなくなる。これを液体窒素温度で測定すると図2dに示すように3価および極くわずかの2価の鉄による吸収がみられる。これらのメスバウアーパラメータを表Iに示す。

未成熟の種子や発芽過程にある種子において、鉄を含む物質は、溶液に近い状態にあるため、無反跳分率が小さく室温では吸収が観測されないものと考えられる。

金属イオンはフィチン酸塩と

する。

メスバウアー分光法によるポンタシアノニトロシル鉄(II)酸  
ナトリウムの光化学反応の研究  
(東大理) ○大林千絵・松尾基之・葉袋佳寿・富永 健

1. <序> ポンタシアノニトロシル鉄(II)酸ナトリウム  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、結晶を低温で光照射することにより、低温でのみ安定な光励起種を生じることが知られているが、この光励起種の化学状態・光反応の機構は未だ解明されていない。<sup>1,2,3</sup>メスバウアー分光法は、固相におけるメスバウアー原子の電子状態・配位状態等の情報を非破壊的に与えるので、固相光化学反応の追跡の有用な研究手段の一つである。本研究では、この光化学反応の反応機構の解明を目的とし、<sup>57</sup>Feメスバウアー分光法・赤外吸収法により、反応生成物のキャラクタリゼーションを行い、反応過程を追跡した。また、光反応に対する、配位子・対陽イオンの影響についても検討した。

2. <実験>  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、市販の特級試薬を水から再結晶し、単結晶とした。得られた単結晶は、約0.3mmの厚さに研磨し測定に供した。その他の試料は文献記載の方法に基づいて合成した。これら試料を、 $\text{Ar}^+ \text{-}\pi$  514.5nm 及び超高压水銀燈(400~500nm)を用い、液体窒素中で光照射した。メスバウアースペクトルは液体窒素温度で測定し、得られたスペクトルをローレンツ曲線の線型結合として最小二乗法により解析した。赤外吸収スペクトルも、同様に液体窒素温度で測定した。

3. <結果及び考察>  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単結晶(ab)面のメスバウアースペクトルを図1aに示す。図1bは $\text{Ar}^+ \text{-}\pi$ 照射後のスペクトルである。低温で安定な光励起種の吸収の異性体シフト・四極分裂は出発物質より大きく、光励起種の鉄核のまわりのs電子密度が減少し、配位子の対称性がより乱れた状態となっていることを示す。光照射により生じた吸収は、試料温度を上昇させると消滅して出発物質に戻り、再照射により同じ光励起種が観測され、この反応は可逆的に起こる。種々の照射条件について、試料の物理的状態・光源を変え、また配位子・対陽イオンを変えた化合物を用いてこの反応を追跡した。

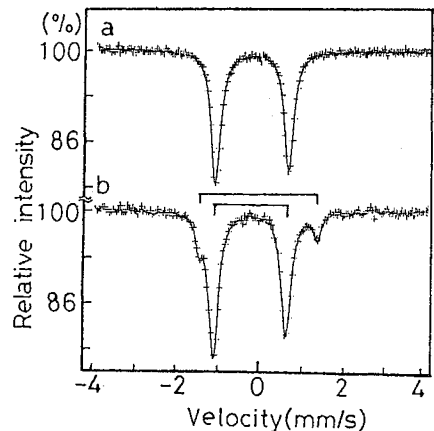


図1.  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の  
メスバウアースペクトル  
a. 照射前(77K)  
b. 照射後  
( $\text{Ar}^+ \text{-}\pi$  514.5nm, 200W, 2hr, 77K)  
よしたか・とみなが たけし

a. 試料の物理的状態 単結晶試料では、光励起種の収率は試料面に依らず、最大20%程度( $\text{Ar}^+ \text{-}\pi$  514.5nm)とほぼのに対し、粉末結晶試料では同一の照射条件で約5%となり、分子配向との関連性が認められた。

b. 光源 超高压水銀燈(400~500nm)におおばやし ちえ・まつお もとゆき・みない



よる照射では、Ar<sup>+</sup>レーザーで照射した場合に比べて収率は極めて小さく、光の偏光性・可干渉性と、光励起種の生成量に相関があることを見出された。これはaの結果と矛盾しない。c. 配位子・対陽イオンの影響 ニトロシル基を置換したNa<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>)]·H<sub>2</sub>Oについて同じ条件で光照射を行ったが、光励起種は観測されず、反応の進行にニトロシル基が関与していることが示された。Naを、Li・K・Rbで置換した場合は、同じ光反応が起きることがわかった。

この反応をKBr法による赤外吸収法で追跡すると、照射により、1835cm<sup>-1</sup>・1665cm<sup>-1</sup>に鋭い吸収が観測される(図2)。1665cm<sup>-1</sup>の吸収は約100K、1835cm<sup>-1</sup>の吸収は約190Kで消滅し、異なる温度依存性を示す。これらは2種の光励起種に対応すると考えられる。ニトロシル基の窒素を<sup>15</sup>Nで置換したところ、1835cm<sup>-1</sup>の吸収は明瞭な同位体シフトを示し、ニトロシル基のNO伸縮振動と帰属された。この吸収は出発物質のニトロシル基のNO伸縮振動(約1940cm<sup>-1</sup>)に比べて低波数側へシフトしており、NO分子のNO伸縮振動(1878cm<sup>-1</sup>)に近い。(線幅も二原子分子に似て鋭い)これは、光照射によりd → π遷移がおこり、結合電子がニトロシル基の反結合性軌道にはいるため、Fe-NO及びN-O結合がともに弱くなり、たためであり、ニトロシル基が鉄から遠ざかった状態に対応する。このことは、X線ポーララ分光で観測された四極分裂の変化と一致する。なお、温度上昇により、1835cm<sup>-1</sup>の吸収の強度の減少を150~200Kで観測すると、反応速度に温度依存性がみられた。微分法により190Kでの反応次数を推定すると、約1.5次となった。溶液相での光反応との関係についても検討するため、凍結溶液系での光反応についても研究を進めている。

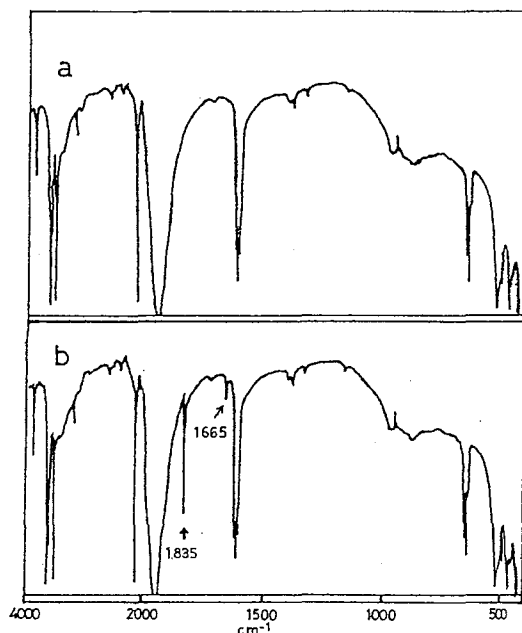


図2. Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·2H<sub>2</sub>O の赤外吸収スペクトル  
a. 照射前(77K)  
b. 照射後  
(Ar<sup>+</sup>レーザー514.5nm, 出力1W, 2hr, 77K)

#### <文献>

- 1) U. Hauser, V. Oestreich and H.D. Rohrweck, Z. Physik, A280, 17(1977)
- 2) U. Hauser, V. Oestreich and H.D. Rohrweck, ibid., A280, 125(1977)
- 3) U. Hauser, V. Oestreich and H.D. Rohrweck, ibid., A284, 9(1978)
- 4) T. Tominaga and H. Sato, Radiochem. Radioanal. Lett., 33, 53(1978)
- 5) H. Sato and T. Tominaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 1402(1979)

マトリックス単離した化学種のメスバウアー分光法による研究  
 (第3報)マトリックス単離したトリス(ヘキサフルオロアセチル  
 ルアセトナト)鉄(Ⅲ)錯体の光化学反応  
 (東大理)○山田康洋・葉袋佳孝・富永 健

1. 低温のマトリックス中に化合物を単離、捕捉するマトリックス単離法は、不安定な化学種の分光学的研究や、低温における反応の研究に重要な手法である。マトリックス単離した化学種のメスバウアースペクトルから、単原子、単分子の電子状態、構造や反応、マトリックス中での分散状態を知ることができる。演者らは、低温における無機化合物の光化学反応や、不安定化合物の合成を目的として、マトリックス単離した化学種のメスバウアー測定装置を試作し<sup>1)</sup>、窒素マトリックス中における、トリス(アセチルアセトナト)鉄(Ⅲ)錯体、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、の熱および光励起による、拡散、凝集などの分散状態の変化についてすでに報告した<sup>2)</sup>。本報では、トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)鉄(Ⅲ)錯体、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$ 、の光化学反応の機構を解明する目的で、この錯体を低温マトリックス中に単離し、光照射による化学状態の変化をメスバウアー分光法により研究した。

2.  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  は  $d\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (90%濃縮) から、常法により合成した。図1.にメスバウアースペクトル測定系の一部を示す。紫外、可視光照射およびメスバウアー測定のために、窓材はルミラーを用いた。室温で気化した  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  をマトリックスガスと混合し、閉サイクル極低温小型冷凍機により20Kに冷却したアルミニウム板上に捕集し、マトリックス単離試料を得た。この試料に、超高压水銀燈を用い光照射を行なった。透過法によりメスバウアースペクトルを測定し、ローレンツ関数の線型結合として解析した。

3.  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  のメスバウアースペクトルは、常磁性鉄(Ⅲ)化合物の常磁性線のため、微結晶では常磁性成分のみであるが、マトリックス中に分散し、鉄-鉄間距離が大きくなると、磁気分裂成分が観測される。22Kのエタノールマトリックス中に単離した  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  (モル比は、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:250$ ) と、これに310~390nmの光を6~141時間照射した試料のメスバウアースペクトルを図2に示す。磁気分裂が明らかに観測され、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  がエタノールマトリックス中に十分分散されていることがわかる。照射時間が長くなるにつれて、生成した高スピン  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\delta = 1.25 \text{ mm/sec}$ ,  $\Delta E_Q = 2.75 \text{ mm/sec}$ ) の吸収強度が増し、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  の磁気分裂成分は減少する。 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  には345nmに  $e_g \leftarrow \pi$  遷移 (CTM) による吸収帯があり、これを励起す

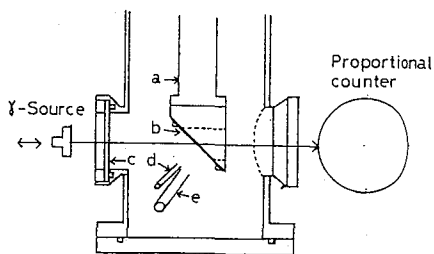


図1.メスバウアースペクトル測定系

- a. クライオスタート冷却部
- b. アルミニウム板(マトリックス生成面)
- c. 光照射および測定用窓
- d. マトリックスガス導入ノズル
- e.  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  導入ノズル

やまだやすひろ・みないよしたか・とみながたけし

ることにより  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  が光還元されたと考えられる。

一方、エタノールマトリックス中の  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  (22 K,  $\text{Fe}(\text{hfac})_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 400$ ) (図3 a) に 380~480 nm の光を20時間照射し、450nm の  $\pi^* \leftarrow t_{2g}$  遷移 (CTTL) による吸収帯を光励起した場合には、メスバウアースペクトルに変化は見られず、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  は光還元されない (図3 b)。この試料を 345nm でさらに光照射すると、高スピン  $\text{Fe}^{2+}$  による吸収が現われる (図3 c)。これによつて、CTTL帯はこの光反応に関与せず、CTTM帯の励起により反応が誘起されることが明らかとなった。

窒素マトリックス中に単離した  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  (22 K,  $\text{Fe}(\text{hfac})_3 : \text{N}_2 = 1 : 1500$ ) では 345nm で照射した場合にも高スピン  $\text{Fe}^{2+}$  の生成は、みとめられず、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  が凝集したとみられるスペクトルが得られた。光励起により供給されたエネルギーは、還元反応に用いられず、熱的にマトリックス中に散逸し、 $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  が拡散・凝集したと考えられる。

以上のことから、エタノールが光還元に重要な役割を果していることが示された。この結果は、溶液中での  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  の光還元が、 $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  などの溶媒中<sup>3)</sup>で起こらず、アルコール共存下でのみ起こることと一致している。溶液中での光還元と同様に低温の固体エタノールマトリックス中でも、この錯体の光による還元反応が起きていることが明らかになった。

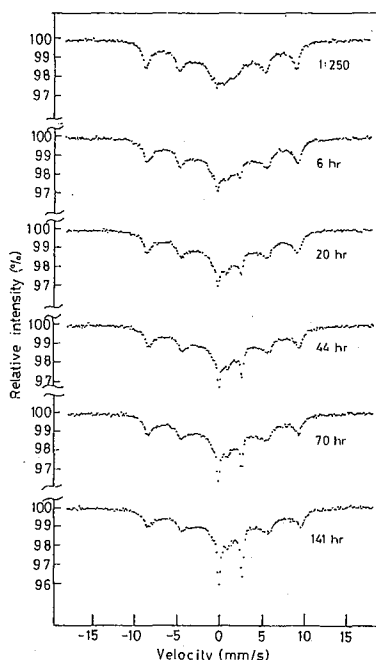


図2. エタノールマトリックス中の  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  のメスバウアースペクトル (22~26 K /  $\text{Fe}(\text{hfac})_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 250$ ) 右下に示すのは光照射 (345nm) 時間

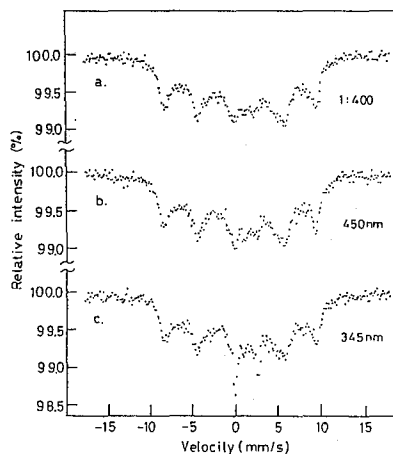


図3. エタノールマトリックス中の  $\text{Fe}(\text{hfac})_3$  のメスバウアースペクトル (22 K /  $\text{Fe}(\text{hfac})_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 400$ ) 450nm (b) および 345nm (c) の光照射をそれぞれ20時間行なったスペクトル

- 1) 山田, 佐藤, 富永 第26回放射化学討論会 (1982年10月 新潟)
- 2) 山田, 葉袋, 富永 日本化学会第47春季年会 (1983年4月 京都)
- 3) H.D. Gafney, R.L. Lintvedt, and I.S. Jaworinsky, *Inorg. Chem.* **9**, 1728 (1970)

1. <序> 内部転換電子散乱メスbauer一分光法 (CEMS) は、固体表面のメスbauer原子の化学状態を選択的に観測するのに適しており、わずかに腐食反応が進んだ表面層における反応生成物を分析する有用な手段となる。本研究は、円筒鏡型電子分光器を用いることにより、散乱電子のエネルギーを選別してメスbauerスペクトルを測定し、一般の比例計数管で得られる数千Åよりも、さらに薄い表面層についての情報を得るとともに、表面層の断層分析を行なうことを目的とする。硫化水素による鉄の腐食反応の機構は、まだ十分明らかにされていない。我々はこれまでに、硫化水素水及び硫化水素ガスによる鉄板表面の腐食の初期過程について、化学状態の時間変化を追跡した。<sup>1)</sup> 本報では、円筒鏡型電子分光器を用いることにより、腐食生成物の断層分析を種々の反応時間について行ない、生成物の深さ方向の分布、生成比等に関する検討を行なったので報告する。

2. <実験> a. 試料 厚さ20μmの銅箔上に、<sup>57</sup>Fe 90.6%濃縮鉄を約10000Åの厚さに電着した。直径6mmの円板状の試料を用いた。硫化水素との反応は、室温で飽和硫化水素水中に一定時間浸す方法を取り、反応終了後たおちに水洗及びエタノール洗浄を行ない、乾燥し、空気酸化されないように迅速に電子分光器内にセットし、測定に供した。

b. 測定 メスbauer測定装置はAustin Science社製S-600型メスbauerスペクトロメーターを使用し、散乱電子のエネルギー選別には、自作の円筒鏡型電子分光器<sup>2)</sup>を用いた。電子の検出にはセラトロンを用い、アノード電圧は3.6kVとし、壁からの2次電子を除去するため、セラトロンコーンの直前に-750Vの阻止電圧をかけた。7.3keVの電子に対するエネルギー分解能は、約8%とした。比例計数管による散乱電子の検出には、Austin Science社製BSD-2400型プロポーショナルカウンターを用いた。線源は30mCiの<sup>57</sup>Co/Rhを用いた。スペクトルの解析は、個々のピークの形をローレンツ型として、コンピューターによるcurve fittingを行なった。

### 3. <結果及び考察>

#### a. 反応時間1分～15分のスペクトル

鉄箔を飽和硫化水素水に浸すと、数秒で光沢を失い、数十秒で表面が黒変し、その後は時間とともに硫化が進んでゆく。反応時間1分～15分の試料では、反応生成物として、メスbauerスペクトル上でダブルレットを示す $Fe^{(2+\delta)+}S_{(1+x)}^{2-}$ が得られ、時間の経過とともに、ダブルレットの相対強度が増大した。この生成物は、反応の初期過程で速度論的に生成したもので、時間経過とともに異性体シフト、四極分裂の値が系統的に減少することが調べられている。<sup>1)</sup> 図1に、反応時間15分の試料のメスbauerスペクトルを示す。この反応時間はダブルレット生成物の量が最大になる時間で、さらに反応が進むと生成物はシングルレットを示す $Fe_9S_8$  (Mackinawite)

まつお もとゆき , とみなが たけし

が主成分となる。吸収法 (a) でバルクの試料を見ると、硫化物は7%しか生成していないが、散乱法 (b) で表面3000 Åを見ると、すでに26%が硫化されていることが示された。電子分光器により表面層を断層分析すると (c, d)、高エネルギーの電子を選別するほどダブレット生成物の相対面積が増大し、最表面層100 Å程度 (d) では、すでに57%が  $Fe^{(2+\delta)+} S_{(1+x)}^{2-}$  になっていることが確かめられた。メスバウアーパラメーターは、a~dでほぼ同じ値を示し、深層と表面層で硫化物の生成量は異っても、化学形は同一のものであることが推定された。

**b. 反応時間20分~30分のスペクトル**

この反応時間帯では、生成物はダブレットを示す  $Fe^{(2+\delta)+} S_{(1+x)}^{2-}$  と  $Fe_9 S_8$  の両者が見られるが、電子分光器により断層分析が可能で、表面100~600 Åでは反応はほとんど終了しており、さき深層まで腐食されていた。また、生成物の一部は鉄箔から剝離するので、硫化物剝離後の金属光沢を持つ試料についても測定を行なった。この試料について、ドップラー速度領域を狭めて、中心付近を拡大したメスバウアースペクトルを図2に示す。金属光沢を示す試料も、表面には硫化物層が存在し、層の厚さは600 Å以上に及んでいることがわかった。また、最表面層では、ダブレットを示す生成物が主成分となっていることがわかった。

**c. 剝離生成物のスペクトル**

反応時間が長くなると、鉄箔表面から硫化生成物の剝離が起こる。そこで、30時間反応後の試料表面から剝離した黒色粉末のメスバウアー吸収スペクトルを測定した。主成分は  $Fe_9 S_8$  (Mackinawite) であったが、内部磁場308 kOeの磁気分裂ピークも見られ、 $Fe_3 S_4$  (Greigite) と推定された。

**<文献>**

- 1) M. Matsuo, T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett., 52, 163 ('82)
- 2) H. Sato, M. Matsuo, M. Takeda, N. Morikawa, T. Tominaga, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 34, 709 ('83)

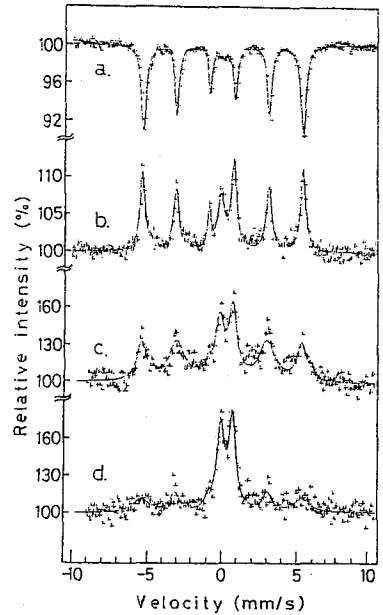


図1. 反応時間15分の硫化生成物のスペクトル  
a. 吸収法, b. 散乱法(比例計数管)  
c. 6.6 keVの電子を選別した } 散乱法  
d. 7.3 keVの電子を選別した } (電子分光器)

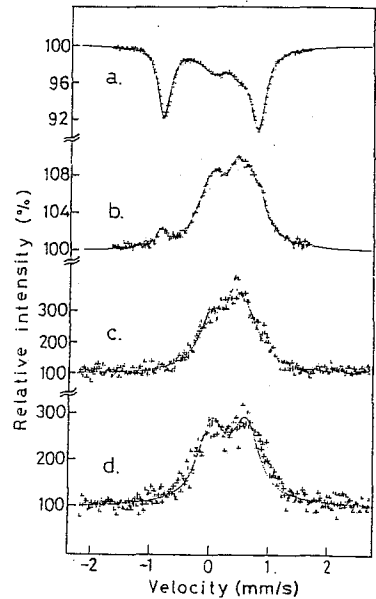


図2. 反応時間20分の生成物剝離後のスペクトル  
a. 吸収法, b. 散乱法(比例計数管)  
c. 6.6 keVの電子を選別した } 散乱法  
d. 7.3 keVの電子を選別した } (電子分光器)

都立大・理 初川 雄一 三浦 太一 遠藤 和豊  
鶴見大\* 中原 弘道 石井 淑夫\*

### 摘要

メスバウアー分光法による表面および表面層の研究は、ここ数年来、飛程の短い散乱電子の観測を主体として広く行なわれてきた。

また、ESRやCDスペクトルの観測により単分子膜の表面物性とくに二次元磁性体の性質が研究されている。

発光メスバウアー法は、試料中の目的アローブとなる $^{57}\text{Fe}$ の状態が極微量でも観測できる特徴をもち、単分子膜を構成する分子中に分散させることにより表面物性に関する知見が得られることが期待される。

本実験では、メスバウアー-スペクトルの観測の可能性を検討するために、 $^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルト(II)の累積膜を調製し、発光メスバウアー-スペクトルを観測した。また対応するバルク(結晶状態)の $^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルト(II)の発光メスバウアー-スペクトルを併せて観測し、比較検討を行なったので報告する。

### 実験と結果

まず、発光スペクトルを解析するために、ステアリン酸鉄(II)およびステアリン酸鉄(III)のメスバウアー-吸収スペクトルを観測してメスバウアー-パラメータを求めた。

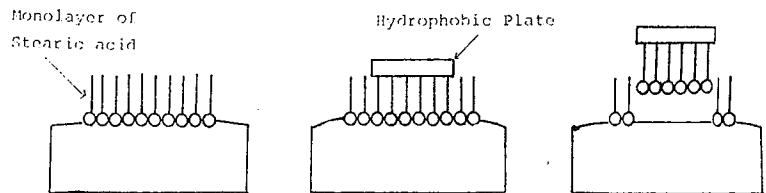
(ステアリン酸鉄(II)の合成) ステアリン酸のEtOH溶液(1g/100ml)を1NのNaOHで滴定し中和させて、ステアリン酸ナトリウムを作る。これに同量の $\text{FeCl}_2$ 溶液を加えて、30分程かく拌した後、ろ別、洗浄、乾燥させる。なお、このような操作はすべて窒素気流中で行ない、合成は $50^\circ\text{C}$ に保温して行なった。

(ステアリン酸鉄(III)) 市販(東京化成工業K.K製)のものを用いた。

次にバルク(結晶状態)と膜状態の $^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルト(II)を調製し発光メスバウアー-スペクトルを観測した。

( $^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルトの合成)

ステアリン酸鉄(II)と同様にして、ステアリン酸ナトリウムを作りこれに同量の塩化コバルト( $^{57}\text{Co}$ を2mCi含む)を加えてできた沈殿をろ別、洗浄、乾燥させる。合成は、 $50^\circ\text{C}$  保温中に行なった。



Procedure of Horizontal Lifting Method

Fig.1

はつかわやういち、みうらたいち、えんとうかすとよ、なかはらみらみち、  
いといよしお

(水平付着法による $^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルト(II) 累積膜の調製)

シャーレに水をはり、ここに無担体 $^{57}\text{CoCl}_2$  3mCiを加え、1N HClと1N NaOHでpH=8に調節し、水平にタルク粉末を均一に散布する。

この上にステアリン酸ベンゼン溶液(10mg/ml)をBlodgettのピペットで100 $\mu\text{l}$ 滴下すると、タルクの層をかきながらステアリン酸の単分子膜ができる。この時親水基のカルボキシル基は解離しており、ここにコバルトイオンが配位して、 $^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルト(II)ができる。

表面を、水処理したガラス板を、膜でおおわれた水面に近づけ、その一端から静かに膜面にふれると、単分子膜がガラス板に付着してくる。ガラス板をゆっくり水面からひき離すとガラス板に単分子膜が移しとられる(Fig-1)

放射能強度が弱いため、この操作をくり返して行って10分子層のX膜の累積膜を作った。又、同一条件で展開した単分子膜の面積から、ステアリン酸1分子の占有面積として、20.5 $\text{\AA}^2$ が得られた。この結果から単分子膜が生成している事を確認した。

$^{57}\text{Co}$ -標識ステアリン酸コバルト(II)のバルク状態のX線での蛍光スペクトルをFig-2に示す。

Q.f.の大きな高スピン型 $\text{Fe(II)}$ と高スピン型 $\text{Fe(IV)}$ に帰属される共鳴線が観測された。

Fig-3には、累積膜のメスボウアースペクトルを示した。バルクの状態と比べてみると、高スピン $\text{Fe(II)}$ に対応するQ.f.はほぼ同じであるが非対称強度が大きい。また膜状態では、 $\text{Fe(IV)}$ の相対強度が大きくなっている事が観測された。さらに測定ゲートを増し、スペクトルの解析を行なう予定である。

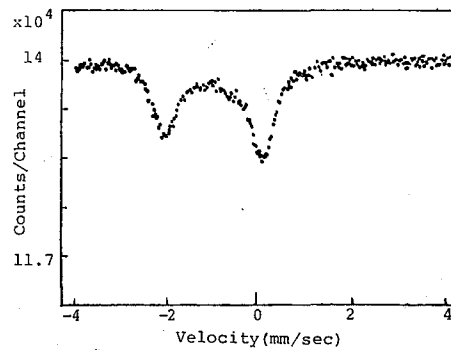


Fig.2 Mössbauer spectrum of polycrystalline  $^{57}\text{Co}$ -labelled stearatocobalt(II) at 78K

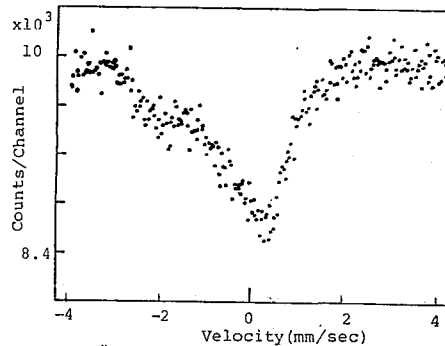


Fig.3 Mössbauer spectrum of built-up films  $^{57}\text{Co}$ -labelled stearatocobalt(II) at 78K

(都立大理) 〇生田 茂・本山 泉・佐野博敏

§1. ヌスバウアーパラメータの一つである四極子分裂(QS)は、鉄原子の位置における電場勾配の主軸成分に比例する値であり、鉄の3d軌道における電子の分布を反映する重要な情報源であるが、その系統的解釈は十分とはいえない。

筆者らは、核の年会において、ab initio (coreless) MOを用いて、フェロセンの水素原子と噴次塩素原子と置換して行った際に、 $Cl_0$ と $Cl_{10}$ フェロセンで観測される大きなQSの値の定量的な解釈について報告した。塩素置換により鉄原子と $C_p$ 環との距離が伸びることにより、 $C_p$ 環から鉄原子の $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ 軌道への電子の流れ込みが減り、大きなQSが生ずることを示し、比較的大きな鉄- $C_p$ 環距離の伸びが起こっていることを示した。

本討論会では、フェロセンのQS ( $2.4 \text{ mm s}^{-1}$ ) に較べて、約15%小さな値を示す(1,1'-ferrocenediyl)diphenylgermane と(1,1'-ferrocenediyl)phenylphosphine<sup>1)</sup>の電子状態と鉄位置における電場勾配をab initio (coreless) MOを用いて計算を行ない、これらの[17フェロセ]フェンのQSの定量的な解釈を試みた。鉄原子とGeやP原子の間に、直接的相対作用が存在するのかが、又、小さなQSの原因がこの相対作用によるものか否かが興味深い点である。

§2. BarthelatとDurandによるpseudo-potential法<sup>2)</sup>を用いてab initio (coreless) MO計算を行なった。用いた基底関数は次の通りである。

- ① Fe原子 --- (4s) Topiol からの3項展開の基底関数。(4p)  $Z_p = 0.2$ 。(3d) Tatewaki からの4項展開の基底関数に  $Z_d = 0.2$  のガウス関数を追加。
- ② C原子 --- (2s, 2p) Daudy が valence 用に作った4項展開の基底関数。
- ③ H原子 --- (1s) Pople からのSTO-4G。
- ④ GeとP原子 --- (s, p, d) それぞれ2項展開のdouble zetaの基底関数に1個のd軌道関数を追加。

(1,1'-ferrocenediyl)phenylphosphine については、鉄位置の電場勾配にP原子上のd軌道が寄与するのかが興味深い点であるので、P原子の基底としてd軌道を含む場合と含まない場合についてそれぞれ計算を行なった。

計算には、DaudyがHONDOプログラムにBarthelatとDurandのpseudo-potential法と組込んだPSHONDOプログラムに、生田がMONSTER GAUSSプログラムの電子property packageと組み込んだものを使用した。理化学研究所FACOM M380を用いて計算を行なった。

§3. ヌスバウアーパラメータ-QSは次式で定義される。

$$QS = \frac{1}{2} eQ V_{zz} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{\frac{1}{2}}$$
 ここでQは核の電荷四極子モーメント、 $V_{zz}$ は鉄位置における電場勾配の主軸成分の負符号の値( $-q_{zz}$ )であり、 $\eta$ は非対称性定数である。 $q_{zz}$ は核による部分( $q_{zz}^{NUC}$ )と電子による部分( $q_{zz}^{ELE}$ )から成る。

表1にab initio (coreless) MO法により計算したフェロセンの全エネ

11くた しける, もとやま いずみ, 3の としり



ルギー、鉄の  $e_g$ ,  $a_g$  軌道エネルギー、鉄の  $3d$  軌道における電子分布、各原子上の電子密度の値と、MICA 基底を用いた all-electron による結果と比較した。両者の値は比較的良く一致しており、今回用いた coreless MO が、フェロセンやその誘導体の電子状態の計算に有用であることが解る。表 1 の値は、これで行われている all-electron による計算値とも良く一致している。

表 2 に、(1,1'-ferrocenediyl) diphenylgermane と (1,1'-ferrocenediyl) phenylphosphine の電子状態と鉄位置における電場勾配の計算結果を示す。全エネルギー、鉄の  $3d$  軌道における電子の分布、各原子上の電子密度、核及び電子による鉄原子位置における電場勾配の主軸成分、非対称性定数  $\eta$  の値とフェロセン自身におけるそれらの値と比較してある。(1,1'-ferrocenediyl) phenylphosphine においては、P 原子の基底に  $d$  軌道を含む場合と含まない場合に於いての両者の結果を示してある。

いずれの化合物においても、鉄の  $3d$  軌道における電子分布はほとんど変化しない。従って、表に示されるように、いずれの化合物においても  $q_{zz}^{ELE}$  の値は、ほとんど変わらず、鉄の  $3d$  軌道における電子の分布によっては、これらの [1] フェロセン) フェンの小さな  $\Omega S$  の生成と説明することができな。又、(1,1'-ferrocenediyl) phenylphosphine においては、P 原子の基底に  $d$  軌道を含むか否かによ、ては、鉄の  $3d$  電子の分布は変化せず、Clemance が主張するような P 原子の  $d$  軌道の奇子は存在しない。

次に、鉄位置における電場勾配の核による成分 ( $q_{zz}^{NUC}$ ) に注目すると、(1,1'-ferrocenediyl) diphenylgermane ぞ、フェロセンの値より (絶対値で) 0.3 a.u. 小さい値が得られ、このことは、(1,1'-ferrocenediyl) diphenylgermane における小さな  $\Omega S$  の値は  $q_{zz}^{ELE}$  によるものではなく、 $q_{zz}^{NUC}$  によるものと考えられる。(1,1'-ferrocenediyl) phenylphosphine においても、同様に (絶対値として) 小さな  $q_{zz}^{NUC}$  が得られる。従って、これらの [1]-フェロセン) フェンにおける小さな  $\Omega S$  は、鉄と Ge や P 原子との直接的な相互作用による鉄の  $3d$  軌道における電子分布の変化によるものではなく、 $q_{zz}^{NUC}$  によるものと考えなければならな。

[表 1]	Ferrocene (All electron)		[表 2]	Ferrocene		(1,1'-ferrocenediyl) diphenylgermane		(1,1'-ferrocenediyl) phenylphosphine (A) without d on P atom (B) with d on P atom	
E <sub>F</sub>	-1644.4495	-81.1477	E <sub>F</sub>	-81.1477	-84.6464	-84.6464	-86.4948	-86.6835	
e(a <sub>1g</sub> )	-0.5815	-0.5751	p(dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	1.891	1.888	1.898	1.898	1.892	
e(e <sub>2g</sub> )	-0.4932	-0.4888	p(dxy)	1.891	1.896	1.901	1.899	1.899	
p(a <sub>1g</sub> )	1.929	1.947	p(dxz)	0.433	0.433	0.429	0.427	0.427	
p(e <sub>2g</sub> )	3.780	3.782	p(dyz)	0.433	0.460	0.426	0.429	0.429	
p(e <sub>1g</sub> )	0.942	0.866	p(d <sub>z<sup>2</sup></sub> )	1.947	1.954	1.963	1.960	1.960	
n(Fe)	24.744	6.734	n(Fe)	6.734	6.825	6.758	6.742	6.742	
n(C)	6.377	4.359	n(C)	4.359	4.38-4.39	4.38-4.50	4.38-4.39	4.38-4.39	
n(H)	0.748	0.767	n(H)	0.767	0.77-0.78	0.77-0.78	0.77-0.78	0.77-0.78	
			n(Ge)	-	3.272	-	-	-	
			n(P)	-	-	4.128	4.431	4.431	
References			$q_{zz}^{NUC}$	-0.97	-0.69	(-0.81)	(-0.81)	(-0.81)	
(1) Osborne et al., J. Organometal. Chem., 127, 345 (80), ibid., 128, 91 (80)			$q_{zz}^{ELE}$	-3.18	-3.12	-3.21	-3.20	-3.20	
(2) Barriolat & Durand, Mol. Phys., 23, 159 (77)			$q_{zz}^{TOT}$	-4.15	-3.81	(-4.01)	(-4.01)	(-4.01)	
(3) Clemance et al., J. Organometal. Chem., 243, 461 (83)			$\eta$	0	+0.12	+0.10	0.01	0.01	

(都立大・理) ○渡辺 務夫・遠藤 知豊・佐野 博敏

表面分析の有効な手段であるCEMS(Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy)の検出器として、薄膜プラスチックシンチレーターは優れた特徴を持つことを報告した<sup>\*)</sup>。しかしシンチレーターは同時に $\gamma$ 線・X線を検出する確率を持つため、膜厚を増すとバックグラウンドを大きくし、S/Nを低下させてしまう。

そこで これまではシンチレーターを薄くすることにより $\gamma$ 線の検出効率を小さくし、また同時に $\gamma$ 線によって生じた電子が全てのエネルギーを失なう前にシンチレーターから飛び出す確率をも大きくし、それらによるノイズのパルス波高を小さくし、これを波高弁別することにより S/Nの向上を試みて来た。

しかし パルスの波高は光学系により大きく変化し、ディスクリミネーターレベルの設定はきわめて困難であり、またシンチレーターを薄くすることは内部転換で生ずる電子の検出効率をも低下させてしまうなど不利な点も多い。

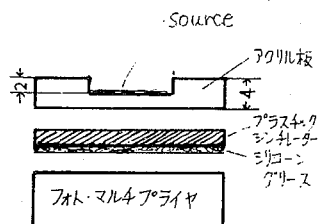


図1 線源、プラスチックシンチレーターなど

最近 パルス波形弁別法により $\alpha$ - $\beta$ ,  $n$ - $\gamma$ の粒子弁別の研究例が報告されているが<sup>\*)</sup>、 $e$ - $\gamma$ については全く報告されていない。そこで本研究ではプラスチックシンチレーターにおける $\gamma$ 線および内部転換電子による発光の減衰時間の違いを調べ、波形・特にパルス幅による弁別の可能性を検討し、薄膜プラスチックシンチレーターのS/N改善、さらには液体シンチレーター中に浸した試料のCEMSの表面分析による試料の腐食状態のin situ研究の基礎的検討に備えた。

・実験 線源としては図1に示したように4mm厚のアクリル板に深さ2mm、直径10mmの穴をあけ、これに $^{119m}\text{Sn}$ 数10 $\mu\text{Ci}$ を滴下し、風乾させたものを用いた。こうすることにより裏返すことにより任意に内部転換電子と $\gamma$ 線 または $\gamma$ 線のみをプラスチックシンチレーターに入射できるようにした。プラスチックシンチレーターはNE102型 直径50mm、厚さ2mmのものを用い、シリコーングリッドで直接、光電子増倍管(R878型 浜松ホトニクス社製)の光電面に接着した。図3に今回パルス波形(パルス幅)弁別に用いた回路のブロックダイヤグラムを示す。

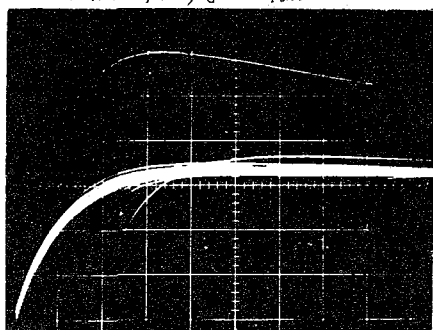
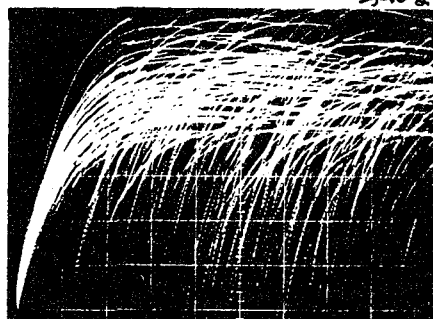


図2 PMTの出力パルス x=10 $\mu\text{Sec}/\text{div}$  y=0.1V/div

わたなべやすお・えんどうかずとよ・そのひろとし

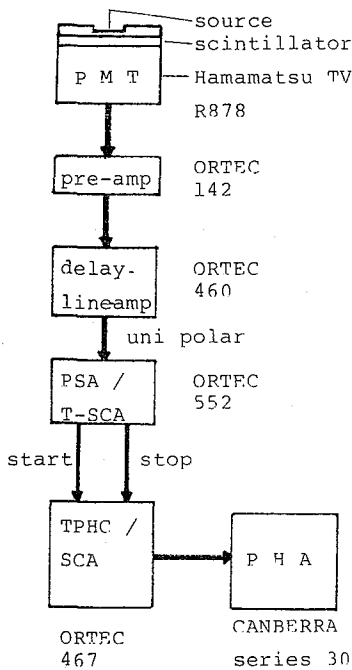
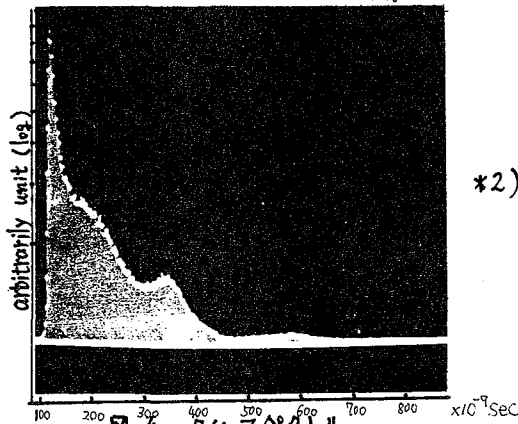
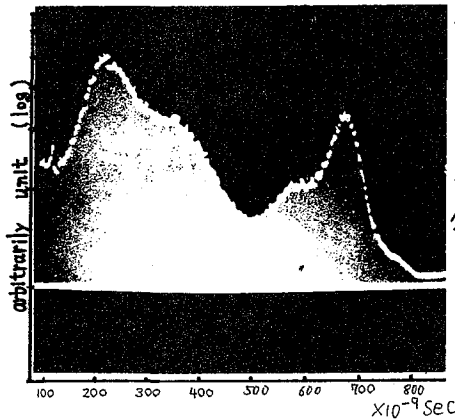


図3 パルス波形弁別回路のプロクダグラム



PMTのアノード出力を前置増幅器、遅延線路増幅器で増幅した後、525型 Pulse-Shape-Analyzerによりパルス幅を検出し、552型 Time-to-Amplitude Converter と PHA とにより時間スペクトルを測定した。

。結果 図2の上の写真は線源を下に向け遮蔽なしの状態にて内部転換電子と $\beta$ 線の両方、下の写真は線源を上に向けて測定した $\beta$ 線のみのものでそれぞれPMTの出力波形である。また図4にそれらの時間スペクトルを示す。

$^{119m}\text{Sn}$ による $\beta$ 線(24 keV, 65 keV)及び内部転換電子の2mm厚プラスチックシンチレータによるパルス波形を比較すると、約500 nsecを境に減衰時間に大きな違いが見られる。

内部転換電子と $\beta$ 線の両方を入射した場合に見られた約680 nsecを中心とするピーク(図4の上の写真)は、 $\beta$ 線のみの場合にはほとんど消失している(図4の下の写真)。従って、500 nsec から 800 nsec のパルス幅を持つものは内部転換電子によるものであると言える。

このような簡単な回路により、内部転換電子と $\beta$ 線とを弁別することができるとが示されたので、これをCEMSに適用すれば、バックグラウンドの低下と電子の検出効率の増加により、大きなS/Nの向上の可能性が示唆された。

\*1) M. Mizui, K. Endo, A. Kato, H. Sano: Radiochem. Radioanal. Letters, 54(4), 221(1982)

。水井, 遠藤, 渡辺, 佐野: 第26回放射化学討論会予稿集, 196(1982)

\*2) John. W. Mckiveen, W.J. McDowell: Nuclear Technology, 28, Jan(1976)

。山田知芳, 新村信雄, 窪田健雄: 核理研研究報告, 15(1), 84(1982)

α線とβ線励起による液体シンチレーターのエネルギー伝達および発光機構

(都立大理) ○早乙女 忠史, 遠藤 和豊, 堀内 公子  
吉川 英樹, 中原 弘道

〔序〕 液体シンチレーター法によるα線及びβ線の測定は、電着法や試料測定皿にマウントする場合に比べ簡単にでき、しかも計数効率が良いため広く利用されている。しかし、測定試料調製は化学試薬の使用のため、各種のクエンチング効果が含まれており測定される放射線の信号は多くの場合、低くなって観測される。我々はα線とβ線に対するクエンチング効果を検討するため、クエンチャー添加にともなうエネルギースペクトルの波高値、及びパルス波形の時間分布の変化を観測した。特に今回は化学クエンチングとともに、常磁性クエンチング効果について、酸素分子 ( $S=1$ ),  $Gd^{3+}$  ( $4f^7, S=7/2$ ),  $Yb^{3+}$  ( $4f^{13}, S=1/2$ ), などについて検討したので報告する。

〔実験, 測定〕 α放射体として、中性子照射した硝酸ピスマスより無担体分離した $^{210}Po$ の希塩酸溶液に、トルエン-HDEHP〔リン酸ジ(2-エチルヘキシル)〕(1:1)を加え $^{210}Po$ を抽出した。内部転換電子放射体として、 $^{139}Ce$ の希塩酸溶液から $^{139}Ce$ を先と同様に抽出した。試料には、乳化シンチレーター(Insta-Gel), 及びNE-213を用い、これらにα線源とβ線源(内部転換電子線源)を $100\mu l$ ずつ加えた。錯体は、 $Gd$ 及び $Yb$ のジピバロイルメタネート錯体を用い、またそれぞれの塩化物を用いた。

測定は、Insta-Gelに $^{210}Po$ を入れ、Arガス、空気、 $\Omega$ を吹き込んだもの、 $Gd, Yb$ の錯体にArガスを吹き込んだものについてのタイムスペクトルのピーク位置を見た。同じく、Insta-Gelに $^{210}Po$ と $^{139}Ce$ を入れ、 $GdCl_3, YbCl_3$ の濃度をそれぞれ変えてゆきタイムスペクトルのピーク位置を見た。さらにNE-213にArガス、空気、 $\Omega$ を吹き込みタイムスペクトルのピーク位置を見た。なお、本実験に用いた測定系のブロックダイアグラムを図1に示す。光電子増倍管はRCA-8575, リニアアンプ及びMCAはCANBERRA社製で、それ以外は全てORTEC社製放射線モジュールを使用した。

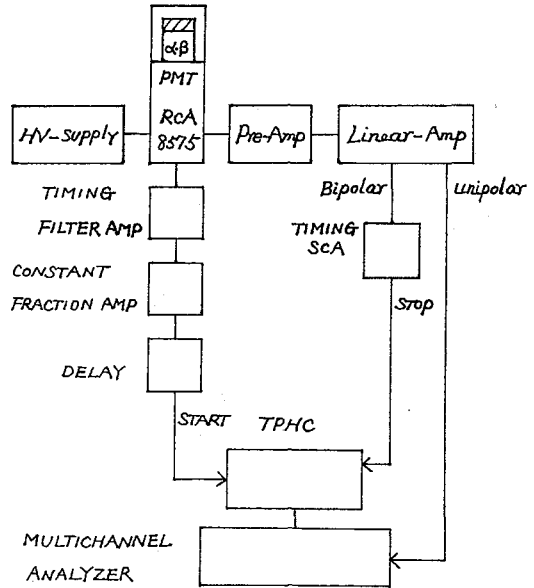


Fig 1 BLOCK DIAGRAM

〔結果〕 液体シンチレーター中で

さおとめ 天だふみ, えんどう ひずとよ, ほりうち きみこ  
よしみの ひぞき, なみはら ひろみち

のフエンチング作用の中で、化学フエンチング剤として知られている四塩化炭素の場合は、前報<sup>\*)</sup>と同様、線源の抽出法をトルエン:HDEHP(1:1)に変えても $\alpha$ 線と内部転換電子のフエンチング定数は同じであった。一方、波形弁別器による時間分布はフエンチマーの添加により影響を受けない。しかし、常磁性の酸素分子の場合、波形弁別の時間分布では、内部転換電子はほとんど変化せず、 $\alpha$ 線は低い方に变化した。これは、LETの大きい $\alpha$ 線によるスパー内の生成物およびその反応が電子の場合とは異なることを示している。スパー内でイオン(ラジカル)が電子と再結合する場合、両者のスピン配向は統計的量子率に従い、三重項状態が多くできる。この励起三重項分子が酸素分子により *spin conversion* を起こしたものと考えられる。さらに、*spin conversion quenching* を検討するために、常磁性の  $Gd^{3+}(4f^7)$ ,  $Yb^{3+}(4f^{13})$  をそれぞれ  $Gd(dpm)_3$ ,  $Yb(dpm)_3$  または  $GdCl_3$ ,  $YbCl_3$  の化学形で検討した。図2に示すように常磁性でも波形弁別の時間分布は、これら化合物の添加に対して変化が観測されなかった。*Spin conversion* が起こるためには、フエンチマー分子と励起溶媒分子の系を考えると、フエンチマー分子側は基底状態よりもスピン多重度が少くとも2だけ少ない状態に励起されなければならない。 $Gd^{3+}(4f^7)$  の場合では ( $^6P_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2} \approx 3.9\text{eV}$ )、 $Yb^{3+}(4f^{13})$  では、スピン交換が起ってもエネルギーは必要としない。 $Yb^{3+}$  添加により $\alpha$ 線の波形弁別は短い方にシフトが期待されたが、実験結果はこれを支持しない。これは、スピン交換が起こるためには励起溶媒分子とフエンチマー分子中の不対電子軌道の重なりが必要であることを示しているであろう。なお、本実験では測定装置にエネルギースペクトルに対する波形弁別出力の依存性があるため、フエンチングによる波高値の減少を補ってタイムスペクトルを測定した。

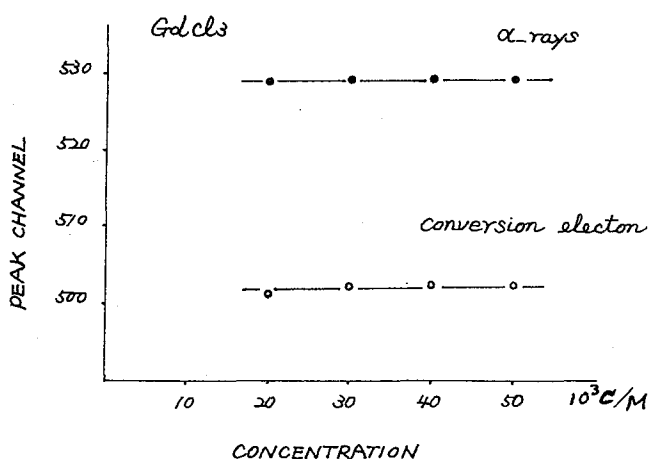


Fig.2. 濃度に対するタイムスペクトルのピークチャンネル数

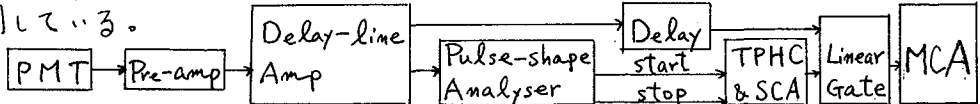
\*) 田中・他 第26回放射化学討論会要旨集(1982) P104

田中・他 第47回日本化厚会春季年会(1983) 3037

# 液体シンチレーション法によるα線分光 (筑波大化) 荘司 準

**序** 液体シンチレーション計測法は、試料調製の簡便さ、計数効率の高さなどの利点から、これまで軟β線試料、α線試料を中心として数多くの核種に対し広く応用されてきた。しかしこの方法によって個々の核種のα線スペクトルを分光測定した例は数少く、基礎的條件に関してMcDowellらの一連の報告、石河らの報文などはあるが、主としてエネルギー分解能の点からまだ革新的に実試料に容易に適用できる段階には至っていない。本研究ではMcDowellらの有機相系を用いる方法に従いつつ、実際に装置の試作、試料の調製、測定を通じて、この方法によるα線分解能の限界、ならびに実試料への応用面からの要求であるα線の他の粒子からの弁別の両面を追って、この方法の実用化に対する見通しを考えてみることを目的とした。

**実験** 1)測定装置: 集光装置はこの方法全体からみても重要な部分であるが、現段階ではこれまでの経験にもとづき、光電子増倍管(PMT)の前に白色反射塗料を吹きつけた球面形の反射面をおき、空間は粘性の大きなシリコンオイルを満す方式を採用している。試用したPMTは浜松ホトニクス社製のR878型とRCA社製の8575型が主なものである。通常のエネルギースペクトルにおける分解能の点では前者がやや優れていると思われるが、実用面で重要となってくる波形によるα線の弁別と言ふ点では後者の方がはるかに容易に使えることから、最近では後者を使うことにはほぼ統一している。α線によるパルスのみを波形から弁別するための回路系としては、いくつかの方式が考えられるが、本研究では現在までに試みたものの内、実際に弁別に有効なタイムスペクトルが得られた下記のような回路系を使用している。



2)試料調製: 用いた核種は二種のプルトニウムの同位体、 $^{236}\text{Pu}$ ( $T_{1/2}$ ; 2.85y,  $\alpha$ ; 5.77 MeV) および  $^{242}\text{Pu}$ ( $T_{1/2}$ ;  $3.8 \times 10^5$ y,  $\alpha$ ; 4.90 MeV) および  $^{242}\text{Pu}$  および  $^{225}\text{Ac}$  とその娘核種の系列 ( $^{225}\text{Ac} \xrightarrow{\alpha; 5.83, 5.71, 5.73} ^{221}\text{Fr} \xrightarrow{\alpha; 6.34, 6.12} ^{217}\text{At} \xrightarrow{\alpha; 7.07} ^{213}\text{Bi} \xrightarrow{\beta; 1.39\text{max}} ^{213}\text{Po} \xrightarrow{\alpha; 8.38} ^{209}\text{Pb} \xrightarrow{\beta; 0.675\text{max}} ^{209}\text{Bi}$ ) である。双方とも硝酸溶液を過塩素酸溶液に替え、シンチレータ-(2-(4- $\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ )-6- $\text{N}$ - $\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ )- $\text{N}$ - $\text{C}_2\text{H}_5$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ 、同略称PBB0) とナフタレンを含むHDEHP(リン酸ジ(2-エチルヘキシル)のトルエン溶液)で抽出し、有機相を測定に供した。

**結果** 図はすべてPMTとしてRCA-8575を用いた場合のものである。図1はタイムスペクトルによる波形弁別を行わない $^{236}\text{Pu} + ^{242}\text{Pu}$ の系の通常のエネルギースペクトルである。図2も同様通常のエネルギースペクトルであるが、この場合は $^{236}\text{Pu} + ^{242}\text{Pu}$ の他に $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ が共存し、全エネルギー領域に亘るβ線の著しい寄与が認められる。この場合のタイムスペクトル(パルス高の20%と80%のしょうじ)とし

時間差, 以下同様)を示したのが図3で,  $\alpha$ 線と $\beta$ 線による部分に重なりが見られ, 完全な波形弁別は不可能であった。この同様の試料にArガスを吹きこんで溶存酸素を除去してみると, タイムスペクトルは図4のようになり,  $\alpha$ 線に由来する

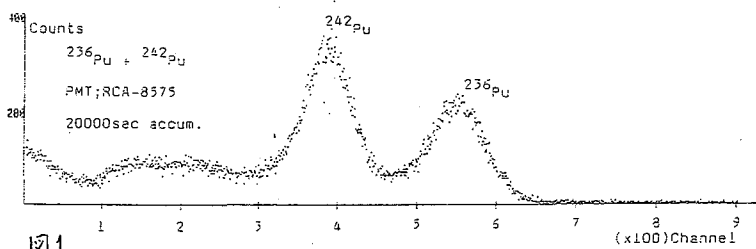


図1

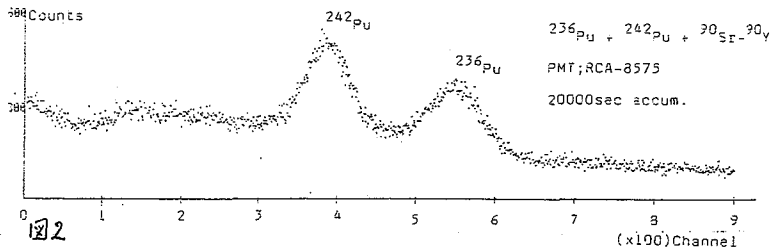


図2

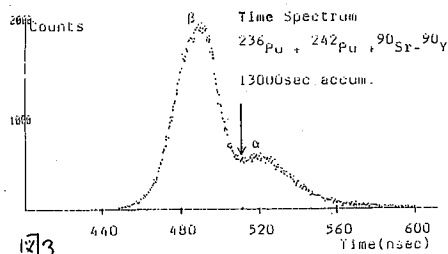


図3

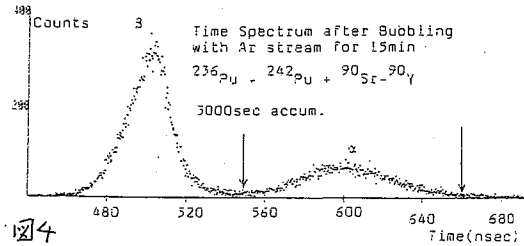


図4

部分がシフトして弁別が可能となった。この弁別を利用して得られたエネルギースペクトルが図5で,  $\beta$ 線による寄与は大幅に減っている。図5.6

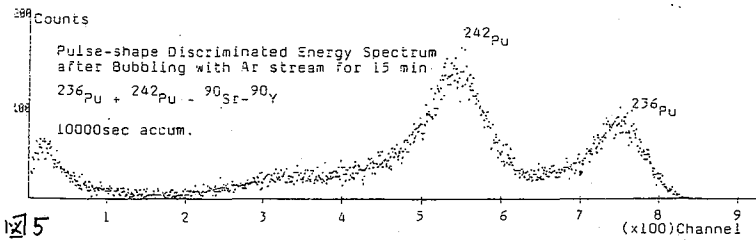


図5.6

は同様の操作を $^{225}\text{Ac}$ とその娘核種の系について行ってみた結果である。

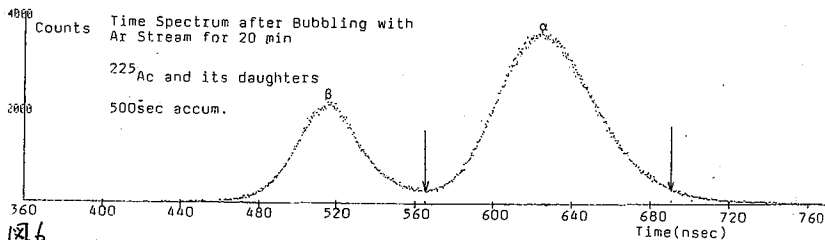


図6

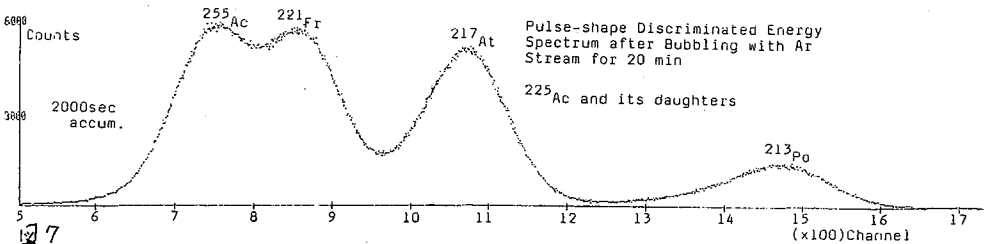


図7

環境試料中の $\alpha$ 放射体を分析する目的で、液体シンチレータを用いた $\alpha$ - $\beta$ (e)波形弁別( $\alpha$ - $\beta$  PSD)測定法について検討した。ここでは、測定装置およびPSD用のシンチレータの特性等について述べ、環境試料の分析への応用については次の講演において述べる。

(測定装置)

PSD測定法においては、シンチレータと共に光電子増倍管(PMT)がPSDの特性を左右する。使用したPMTは主として浜松ホトニクス社製のR329(Rise-time: 2.6 ns, Transit time spread: 0.9 ns)である。回路構成は図1に示すように、時間-波高変換回路(TAC)を用いたTACシステム、およびライズタイム-波高変換回路(RAC)を用いたRACシステムである。両システムの特徴は次の通りである。TACシステムでは、高速パルスを用いるためケーブルやコネクタに注意が必要であり、また、回路の調整(パルス波形整形、ウオーク調整など)がやや複雑である。RACシステムでは、スローパルスのみを用いるので、回路の調整はTACに比べて容易である。また、適用できるPMTも多く、通常のスペクトロメータとして使われるPMTを用いることもできる(そのさい、却加電圧は高いほどよい)。両システム共に、PSDの分解能はパルス(MMAの出力パルス)波形に大きく依存するため、波形整形の条件を任意に選ぶことのできるマルチモードアンプが望ましい。TACシステムでは、積分時定数: 才1微分時定数: 才2微分時定数 = 0.1 $\mu$ s : 0.1 $\mu$ s : 5 $\mu$ s なるバイポーラパルスと、RACシステムでは、積分時定数: 微分時定数 = 1 $\mu$ s : 0.1 $\mu$ s なるユニポーラパルスを用いた。しかし、これらの条件はPMT却加電圧やプリアンプの出力パルス波形によっても異なる。

両システムにおいて、性能の優劣はとくにみられなかったが、ここでは、調整の容易なものを、まさやす・きとう・かねあき・ひぐら・ひでお・きんむら・せいし

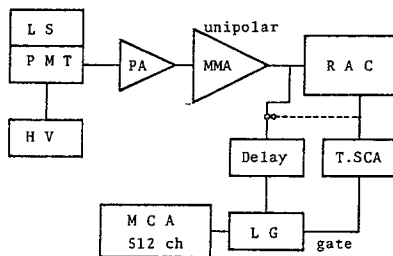
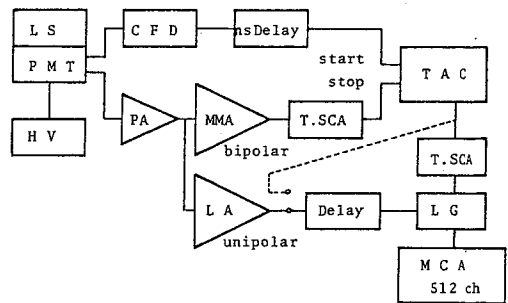


図1  $\alpha$ - $\beta$ (e)波形弁別測定法のブロックダイアグラム (上)TACシステム (F) RACシステム



RACシステムを主として用いる。

( $\alpha$ - $\beta$  PSDスペクトルとシンチレータカクテル)

図2はPSDライズタイムスペクトルの例である。 $^{241}\text{Am}$ を抽出しHDEHPをシンチレータ10mlに加え、さらに外部から $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線をあてて得られるものである。エネルギー範囲はおよそ100 keV $\sim$ 3 MeV  $\beta$ equiv.で、10%から90%波高のライズタイムに相当する。PSDスペクトルのFigure of Merit (FM)は $[\alpha\text{ピーク}-\beta\text{ピーク}]/[\alpha\text{FWHM}(\text{ch})+\beta\text{FWHM}(\text{ch})]$ で表わされるが、FM $\geq 2$ であれば $\alpha\beta$ 分解能はかなりよく、同図に示されるようにピーク計数値の $1/1000$ における谷幅(VW/1000)も充分に広くなる。

PSD用シンチレータとしてはNE 213が一般的に用いられるが、我々はいろいろな蛍光体と溶媒のカクテルを調合し、PSDスペクトルとエネルギースペクトルを調べた。その結果、次のような事がわかった。アフトラレン(5 $\sim$ 30%程度)はPSD分解能を向上させ、また、一般的に発光効率のよい蛍光体がPSD用としてすぐれている。

クエンチング特性については、 $\beta$ のPSDピークはあまり変化しないが、 $\alpha$ のPSDピークは低波高側へ大きくシフトする。そして、その割合はクエンチングの種類に依存する。 $\alpha$ 放射体の抽出剤として用いるHDEHPも弱いクエンチング剤であるので、添加量としては約20%以下が望ましい。なお、PSDおよびエネルギースペクトルとシンチレータ量との関係では、5 $\sim$ 20mlの範囲ではほとんど変化はみられなかった。

### (結論)

RACシステムを用いてPSD測定が簡単に、しかも高分解で行うことができる。一般的に用いられるトルエン(またはキシレン)ベースシンチレータにアフトラレンを溶解したシンチレータはPSDとしてすぐれた特性をもつ。PSDによる $\alpha$ 線測定は、 $\beta$ ( $\gamma$ )線E完全に除去できるため(BG計数率 $\sim$ 2 cph)、ごく微弱な $\alpha$ 放射線の測定に適し、かつ、絶対測定が容易に行える等の特長がある。

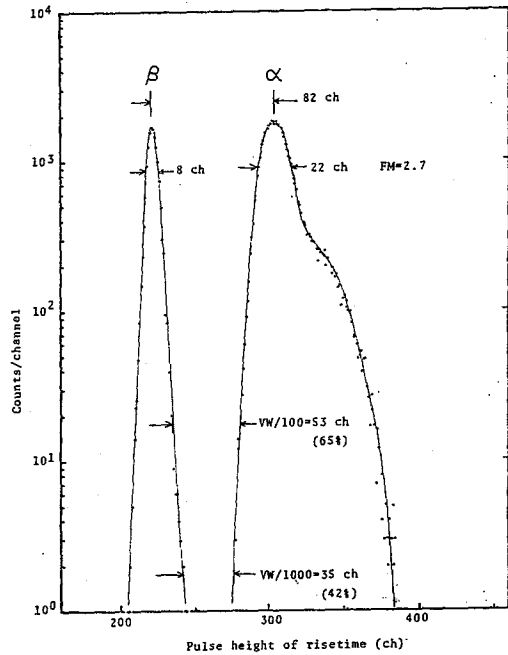


図2  $\alpha$ - $\beta$  PSD (ライズタイム) スペクトルの例 1.22 ns/ch

最近、環境中のα放射体(U系列核種など)による内部被ばくが問題となっている。液体シンチレーション測定法は他のα線測定法に比べ試料調製の安易さなど数多くの長所をもつた分析に適した方法であるが、バックグラウンド計数が高いため検出感度が悪く環境試料のような低レベル測定には不向きである。ここでは、(1)に述べたようにα-β PSD法により著しくバックグラウンドを減少させることができたので、その方法を用いた環境試料中のα放射体の分析方法、特に<sup>226</sup>Ra、<sup>239+240</sup>Pu について検討したので報告する。

1. <sup>226</sup>Ra の分析

- 実験 -

土壌標準試料としてピッチブレンド(NBL No.3-B)を、水標準試料として水道水に<sup>226</sup>Ra 標準溶液を約 200 pCi 添加したものを用了。

ラジウムを硫酸バリウムにより共沈捕集したのち、強リン酸分解した。強リン酸に水を加えて溶解し液体シンチタ(NE-213)と共に測定バイアル(20ml)に移した。溶存酸素除去のため、N<sub>2</sub>(あるいはAr)ガスで十分にバブリングしたのち密封し約2週間放置後測定した。

- 結果・考察 -

分析結果を表1に示す。添加値(あるいは保証値)と良く一致している。図1は試料のエネルギースペクトルである。PSD法を用いることにより、γ線等に起因するバックグラウンドおよび<sup>214</sup>Pb、<sup>214</sup>Bi のβ線が除去されα線(<sup>222</sup>Rn、<sup>218</sup>Po、<sup>214</sup>Po)のみが観測されている。<sup>222</sup>Rn+<sup>218</sup>Po のピーク面積と<sup>214</sup>Po のそれはほぼ2対1になるべきであるが、娘核種が1) 沈降し、水層に一部入り込む 2) バイアル内壁に吸着する等が考えられ、ここでは2対0.78程度になっている。したがって、全α線計測においては $\frac{2}{0.78}$ なる補正定数を乗じる必要がある。

表1 ラジウムの分析結果

試料	添加値 (pCi)	分析結果 (pCi)	添加値との比(%)
水 - 1	192	194 ± 2	101
2	192	190 ± 2	99
3	192	189 ± 2	99
4	192	190 ± 2	99
5	192	191 ± 2	99
土 - 1	702	693 ± 4	99
2	810	793 ± 6	98
3	732	726 ± 5	99
4	646	659 ± 5	102
5	799	773 ± 5	97

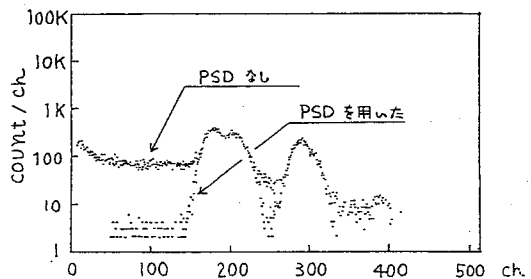


図1 ラジウム試料のスペクトル

さとうかねあき, ひぐちひでお, きたむらきよし, のぐちまさやす

## 2. $^{239+240}\text{Pu}$ の分析

### - 実験 -

土壤標準試料として福井県丹生湾より採取した海底土を用いた。分析法は科学技術庁編放射能測定シリーズ 12 "ポルトニウム分析法" に準じた。化学回収率補正用トレーサ  $^{236}\text{Pu}$  は  $^{239+240}\text{Pu}$  とスペクトル上で完全に分離することは困難なので添加しない。

ポルトニウムは陰イオン交換分離カラムによって精製した。カラムに吸着したポルトニウムは溶離後、最終的に  $1\text{M HNO}_3$  5ml 溶液として測定バイアルに移した。さらにミネラータ (NE-213 + HDEHP) を 15ml 加え、 $^{226}\text{Ra}$  分析と同様に  $\text{N}_2$  (あるいは  $\text{Ar}$ ) ガスで十分バブリングしたのち密封し、数分間振り混ぜ 2 層に完全に分離することを待って測定試料とした。

### - 結果・考察 -

分析結果を表 2 に示す。収率補正を行っていないので幾分かばらつきがみられる。図 2 は  $\alpha$ - $\beta$  PSD 法における時間スペクトル上の  $\alpha$  および  $\beta$  粒子によるピーク中心チャンネルと半値幅, FM 値と HDEHP の濃度の関係を示す。HDEHP はイソギンギクスペクトル, 時間スペクトルにおいすクエンチャーとして働くので少ない方が良いが、ここでは 10% とした。

$\beta$  粒子によるピーク位置が HDEHP 濃度によってほとんど変化しないのにくらべ、 $\alpha$  粒子によるピークは HDEHP 濃度が高くなるにつれて  $\beta$  粒子のピークに近付き  $\alpha$ - $\beta$  弁別が困難になっている。

### 3. バックグラウンド計数値と最低検出感度

この装置を用いた時の目的の  $\alpha$  線ピークの全計数ある濃度領域 (効率 100%) におけるバックグラウンド計数率は、(1) に述べたように、 $0.032 \pm 0.005$  cpm である。この値と、計数効率 100%、測定時間 10 時間、30% の誤差と最低検出感度算出の条件として与えると  $0.018$  pCi であった。

一方、市販の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ (Aloka 社製 LSC-LB1 形) では目的とする  $\alpha$  ピーク領域のバックグラウンド計数率は約 8 cpm であり、同条件での最低検出感度は  $0.22$  pCi であった。

表 2 ポルトニウムの分析結果

試料	供試料 (g)	分析結果 (pCi/kg)	$\alpha$ -スペクトラによる値との比 (%)
土-1	33.5	90 ± 5	83
2	31.0	96 ± 5	88
3	33.1	100 ± 5	92
4	33.7	82 ± 4	76
5	40.1	106 ± 5	97

$\alpha$ -スペクトラによる値:  $109 \pm 9$  pCi/kg

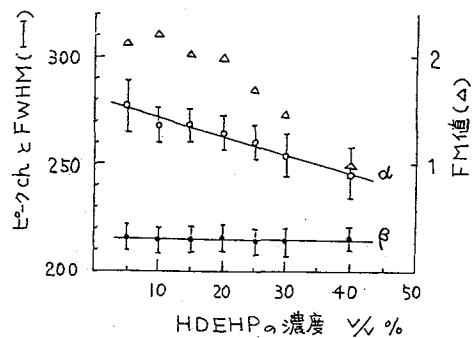


図 2 時間スペクトル上の  $\alpha$ ,  $\beta$  粒子によるピークチャンネルと半値幅 (FWHM  $\Delta$ ) および FM 値 ( $\circ$ ) と HDEHP 濃度の関係

液体シンチレーション測定におけるケミルミネッセンスの補正法

(慈恵医大) 滝上 誠, 林 健二, 名竹 寿夫

(原研RI研修所) 石河 寛昭

1. 緒言

液体シンチレーション測定の際、測定試料によってはケミルミネッセンスが発生し、放射能を決定する場合に大きな支障となる。ケミルミネッセンスは放射性試料、乳化シンチレータなどを構成する分子間での相互作用により発生し、その発生量が多くなると、液体シンチレーション測定装置の同時計数回路の分解時間内に偶発同時計数となって検出される。ケミルミネッセンスのパルス波高はかなり低いが<sup>3</sup>Hのスペクトルと重なるので、特にこの核種の定量の際に大きな誤差を伴うことが多い。ケミルミネッセンスは時間と共に減衰するので、通常、この減衰を行って測定を行うが、ケミルミネッセンスの発生が数時間から数日間に及ぶ場合もある。このため、本研究では、特別な電子回路を用いることなく、解析的手段によりケミルミネッセンスを除去し、正確な放射能値を求める方法を開発した。

2. 原理および実験

ケミルミネッセンス・スペクトルは<sup>3</sup>Hのシンチレーション・スペクトルと低パルス波高側において重なる(図1)。ウィンドウA, Bにおける測定条件を図のように設定すると、それぞれのウィンドウにおける計数率 $n_A, n_B$ は次式で表わされる。

$$n_A = T \cdot t_A + L \quad (1)$$

$$n_B = T \cdot t_B + L \cdot l_B \quad (2)$$

T: <sup>3</sup>H放射能 L: ケミルミネッセンス計数率

$t_A, t_B$ : ウィンドウA, Bの<sup>3</sup>H計数効率

$l_B$ : ウィンドウBにおけるケミルミネッセンス計数の増倍

(1)および(2)式からTおよびLは、それぞれ次式で与えられる。

$$T = \frac{n_A \cdot l_B - n_B}{t_A \cdot l_B - t_B} \quad (3)$$

$$L = \frac{n_A \cdot t_B - n_B \cdot t_A}{t_B - t_A \cdot l_B} \quad (4)$$

<sup>3</sup>Hの計数効率 $t_A$ および $t_B$ は測定試料のクエンチングに依存するので、外部標準法によるクエンチング補正曲線により決定する(図2)。

一方、ケミルミネッセンスのスペクトルは、図3に示すように、<sup>3</sup>Hのシンチレーションスペクトルと異なり、クエンチングが変化しても低波高側へ変位することなく、各ゲイスプリミ

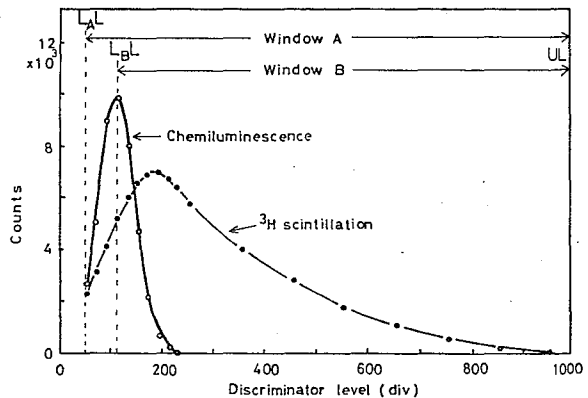


図1

トきうえまこと、はやし健二、名たけたか、いしかわひろあき

ネーター・レベルにおける計数値が変化する。すなわち、ウィンドウBにおけるケミルミネッセンス計数の割合  $\epsilon_B$  は、クエンチングに依存せず一定値となるので、放射性試料を含まないケミルミネッセンス試料を測定することにより容易に  $\epsilon_B$  を決定できる。 $\epsilon_B$  の値は図4に示すように  $10^1 \sim 10^5$  cpm のかなり広いケミルミネッセンス計数率の範囲において一定値を示す。なお、ケミルミネッセンスの計数率が極めて高くなると ( $> 10^5$  cpm), 同時計数回路の分解時間内に光電子増倍管に入射するケミルミネッセンスの光子数が増加するためにケミルミネッセンスの出力パルス波高が大きくなり、その結果、 $\epsilon_B$  の値が変化してくる。

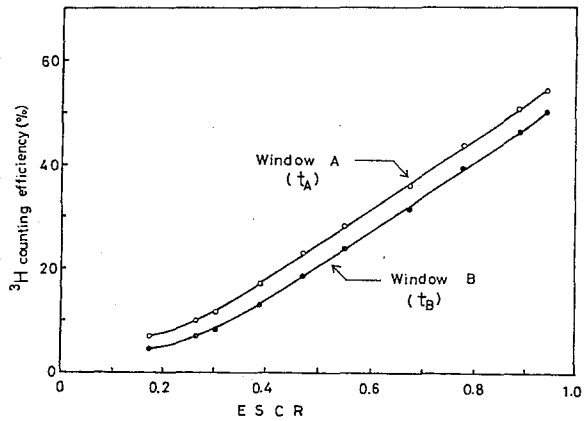


図2

以上のようにして、 $\tau_A$ ,  $\tau_B$ ,  $t_A$ ,  $t_B$  および  $\epsilon_B$  が定まると、(3), (4) 式より、それぞれ、 $^3H$ 放射能およびケミルミネッセンス計数率を求めることができる。

### 3. 結果および考察

本法の有用性は放射能既知の測定試料を用いて確認した。本法は特別な電子回路を必要とせず、一セットのクエンチング標準試料および  $\epsilon_B$  を決定するためのケミルミネッセンス試料のみでよい。また、測定法ならびにコンピューターによるデータ処理が容易なためルーチン測定に適する。なお、本法は  $^3H$  以外の核種についても適用できる。

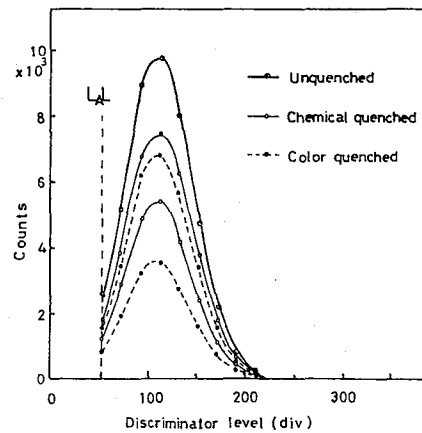


図3

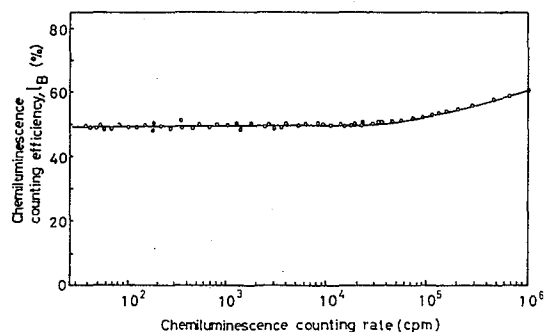


図4

〔はじめに〕 低バックグラウンド液体シンチレーション計数装置は環境試料中の $^{210}\text{Pb}$ を、また年代測定に利用される $^{14}\text{C}$ など低エネルギー $\beta$ 線放出核種測定の有効な手段となっているが、試料中の放射能は極微量であることが多く、測定精度向上のためには、測定系のバックグラウンド計数をできる限り下げることが望ましい。バックグラウンド計数の原因の一つとして空気中のラドンおよびその崩壊生成物が知られている。<sup>1,2)</sup> 今回 $\text{N}_2$ ガスで検出器内部の空気を置換してバックグラウンド計数を下げる努力を行い、計数に現れるラドンの影響について検討したので報告する。

〔実験〕 用いた液シン装置はアロカ製のS C-L B 1で宇宙線によるバックグラウンド計数を減少させるため鉛でシールドした上、プラスチック検出器で中心検出器をカバーし逆同時計数回路を用いて中心、プラスチック両検出器に同時に現れる信号を計数しないよう工夫されている。また測定試料を中心検出器に運ぶターンテーブルのエレベーター部分にガスの吹出し口を設け、黒色のチューブを通じて $\text{N}_2$ ガスを流すことが出来るように改良されている。 $\beta$ 線のエネルギースペクトルは Tracor Northern 社製液高分析器 TN 4000を用いて測定した。使用した乳化石シンチレーターはドータイト Scintisol EX-H である。

〔結果〕 図1に20mlバイアル測定用アダプターのみを試料交換しないで連続して50分間測定を繰返した時の blank 計数率(3チャンネル)を時間と共にプロットした。4~8 cpm あった計数が $\text{N}_2$ ガスを毎分30cc流したところ急激に減少し平均1cpm となった。また通気を止めると元の状態になった。バックグラウンド木の測定においても図2に示すように $\text{N}_2$ ガスを流さないとき計数に変動が現れる場合がある。blank 計数時に $\text{N}_2$ ガスを流した時(II)と流さない時(I)に得られたスペクトルを図3に示す。また両スペクトルの差(III)も同時に示した。次にテフロン瓶の底に $^{210}\text{Po}$ を電着したAl箔を入れて測定したスペクトルを図4に示す。これは空気中の窒素原子と $\beta$ 線が相

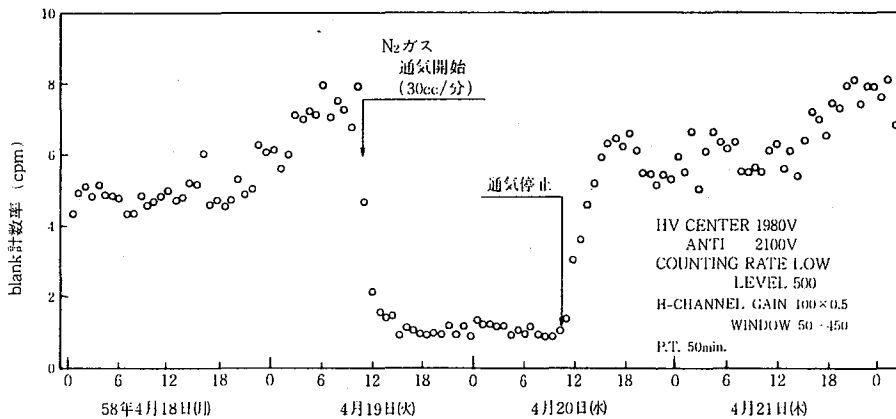


図1 blank 計数率の時間変動

あおき とおる

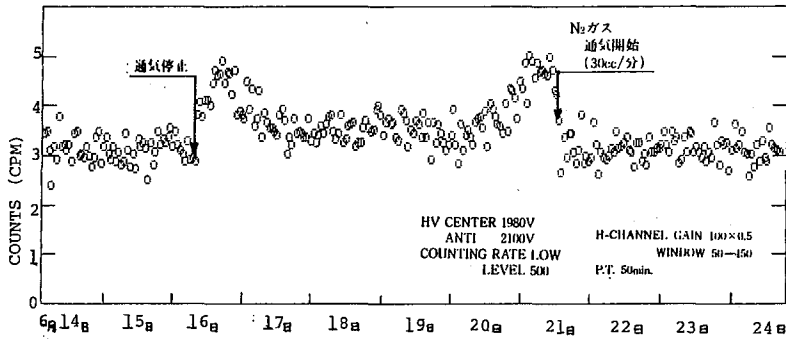


図2 バックグラウンド水計数率の時間変動

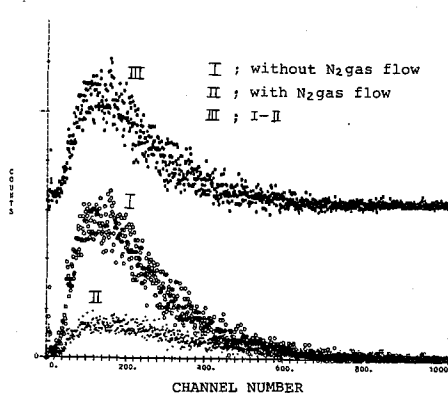


図3 - blank計数時のスペクトル

互作用して発生したケイ光のエネルギースペクトルである<sup>3)</sup>。 $^{210}\text{Po}$ の $\alpha$ 線エネルギーは5.3 MeVで空気中ラドン $^{222}\text{Rn}$ の $\alpha$ 線エネルギー5.5 MeVに近い。図4が図3-IIIによく似ていることに注目してほしい。乳化シンチレーター(含水率45%)の $^3\text{H}$ スペクトルを図5に示す。

以上blank計数はi) 検出器内部の空気を $\text{N}_2$ ガスで置換することにより減少することおよびii)  $\text{N}_2$ ガスを流さないため生じた計数のスペクトル(図3-III)が $^{210}\text{Po}$ の $\alpha$ 線

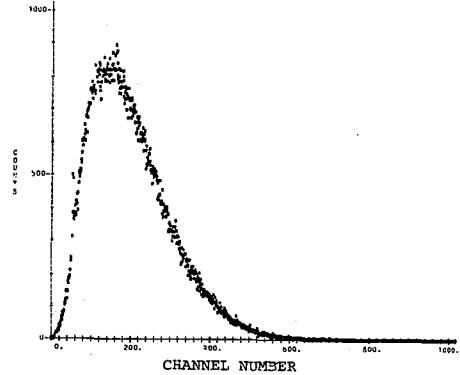
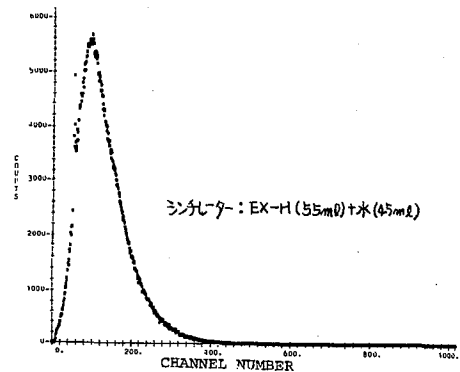


図4  $^{210}\text{Po}$ の $\alpha$ 線ケイ光スペクトル



によるケイ光スペクトル(図4)に似ていることから、液シン測定時空気中のラドンは窒素原子により発光し、 $^3\text{H}$ チャンネルの計数として現れ、バックグラウンド計数の増加および変動の原因になっているといえる。

参考文献

- 1) 石河寛昭, 液体シンチレーション測定法第2版, P.76, 南山堂(1981)
- 2) 佐竹 洋, Radioisotopes, 32, 113 (1983)
- 3) M. Takiue and H. Ishikawa, Nucl. Instr. and Methods, 159, 139 (1979)

アルファスペクトロメトリ用の幾何効率のマイクロコンピュータ・シミュレーション簡易評価法  
 (新編大 理) 橋本哲夫・齋藤 仁・草野 恒・植田信夫・  
 外林 武

アルファスペクトル測定は、薄膜円状の線源を、円形のSi(Au)表面障壁型検出器と接した状態で行われる。この場合、アルファ線源の絶対壊変率を求めるためには線源と検出器間の幾何計数効率を知る必要がある。従来アルファスペクトロメトリの幾何効率は大型コンピュータにより計算してきた。<sup>1)</sup>最近我々の研究室ではマイクロコンピュータApple II Jplusを用い、モンテカルロ法によりシミュレーションさせ検出器と線源との距離及び線源の半径を変えた際におけるそれぞれの幾何効率を簡便に求め報告してきた。<sup>2)</sup>その結果シミュレーションにおいては乱数の発生がその結果を大きく左右することがわかった。ここでは乱数の独立性についてカイ2乗検定を行い他のマイクロコンピュータ(以下マイコンと略記)による乱数と比較を行うとともに、ステンレス上に電着したアルファ線源の均一性をみるためこの幾何効率を利用した実験も同時に行ったので以下に報告する。

モンテカルロ法によるシミュレーションモデルでのSi(Au)検出器に対するアルファ線源の図を図1に示す。アルファ粒子はベクトル(A, B, C)により線源表面上の点(X1, Y1, 0)から検出器の表面上の点(X2, Y2, 0)に到達する。線源と検出器の半径をそれぞれP, 1とし両者の距離をQとすればP, Q及びX2, Y2は次の式で表せる。

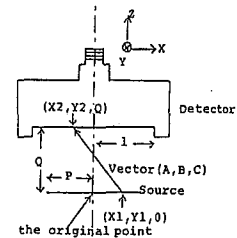


図1 シミュレーションモデルの図

$$P = (\text{線源の半径}) / (\text{検出器の半径})$$

$$Q = (\text{線源と検出器の距離}) / (\text{検出器の半径})$$

$$X2 = (A/C)Q + X1 \quad (1) \quad Y2 = (B/C)Q + Y1 \quad (2)$$

BASICソフトウェアにより乱数を生じさせることにより線源表面上(X1, Y1)及び放出方向ベクトル(A, B, C)を設定し、(1), (2)

表1 モンテカルロ・シミュレーションによる幾何計数効率(%)  
 アップルソフトにより1000回の乱数発生によりそれぞれの値をもとめた。

P \ Q	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.1	46.0	46.1	46.1	45.8	45.5	45.3	44.9	44.0	42.6	40.5
0.2	41.0	40.8	40.8	40.3	40.2	39.7	39.0	38.2	36.6	34.0
0.3	36.5	36.3	35.9	35.7	35.3	34.7	33.8	32.3	30.8	29.0
0.4	32.3	32.3	31.9	31.4	31.1	29.9	28.8	28.1	26.7	25.1
0.5	28.4	28.4	28.0	27.4	27.1	26.2	25.4	24.3	23.3	21.9
0.6	24.4	24.5	24.3	24.0	23.3	22.8	22.3	21.6	20.7	19.2
0.7	21.4	21.2	21.3	21.0	20.7	20.2	19.6	18.5	17.6	16.9
0.8	19.0	18.9	18.8	18.6	18.3	17.8	17.1	16.5	15.6	15.0
0.9	17.2	17.1	17.1	16.6	16.4	15.9	15.3	14.7	14.2	13.6
1.0	15.6	15.5	15.3	15.0	14.5	14.1	13.4	13.0	12.6	11.9
1.5	8.6	8.6	8.5	8.5	8.4	8.3	8.2	8.1	7.9	7.6
2.0	5.3	5.2	5.3	5.4	5.2	5.2	5.2	4.9	5.0	5.0
3.0	2.8	2.7	2.8	2.6	2.7	2.6	2.5	2.5	2.5	2.4
4.0	1.6	1.7	1.7	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5	1.6
5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0

P: 検出器の半径に対する線源の半径の割合

Q: 検出器の半径に対する線源と検出器との距離の割合

はしもとてつをのさいとうひとし・くさのみさし・うえだのぶお  
 そとばやしだけし



から  $(X2, Y2)$  を求める。円形検出器によるアルファ粒子の検出は次の条件をみたす必要がある。  $(X2)^2 + (Y2)^2 < 1.0$  (3)

このようにして異なる  $P, Q$  の値に対してマイコンにより連続的に乱数を発生させ、(3)を満たす回数を乱数発生総数で除すことにより幾何効率を求めることができた。結果を表1に示す。これらの値は小村ら<sup>1)</sup>の値とかなりよく一致している。PよりもQの値の変化の方が幾何効率には大きく影響していることがわかる。

コンピュータシミュレーションにおいては、かたよった乱数を使用するとしては統計誤差につながるため一様性と独立性をカイ2乗検定により行い乱数の特性を調べる必要がある。乱数を5万回発生させた時の市販されている主なマイコンの平均、分散、独立性を表2に示す。平均、分散は理論値とほぼ一致している。独立性はM区-80C以外は自由度30、有意水準5%における値よりもすぐれており、これらの乱数をシミュレーションに用いるのは適当であると思われる。ただApplesoftのように、乱数は「ひげ」と「同期」を持つ可能性が大きく、何回か乱数を発生させるごとに「ひげ」の長い系列に変換する等の必要がある。TLP-RND (Tausworthe, Lewis, Payne の3人の名前の頭文字をとってTLPという) はTLP発生法による乱数を示す。次にステンレス板上に電着させた天然ウランのアルファ線源の均一性を調べるために、このシミュレーションで求めた幾何効率を応用した。アルファスペクトロメトリーによる測定の間、円形のスペースを持ったプラスチックフィルムを用いて中心から一定の間隔で線源をマスクした。この測定値を次式で示す幾何効率  $E_{s-L}$  で補正することにより線源上のそれぞれの区分での放射能を求めることができた。結果を図2に○印で示す。

$$R_{s-L} = [E_L - E_s (R_s/R_L)^2] / [1 - (R_s/R_L)^2] \quad (4)$$

ただし  $E_s, E_L$  はそれぞれ半径  $R_s, R_L$  での幾何効率である。△印はアルファ線源でCR-39検出材を1週間ほど照射し、エッチング後顕微鏡によりアルファトラック密度を計数したものである。共によい一致がみられたことから(4)の仮定はかなり信頼に足るものであり、またアルファ線源の表面はほぼ均一であることがわかった。

表 2 乱数を50000回発生させた時の独立性のカイ2乗検定による結果

microcomputer software	mean	variance	$\chi^2$ -test for the independency
M2-80C SP-6010	0.5021	0.08355	536.32
Apple II Applesoft	0.5001	0.08392	29.95
FM-7 F-BASIC	0.5007	0.08390	19.35
PC-8001 N-BASIC	0.5028	0.08324	28.75
TLP-RND	0.5006	0.08391	34.45
Theoretical value	0.5	0.08333	43.77

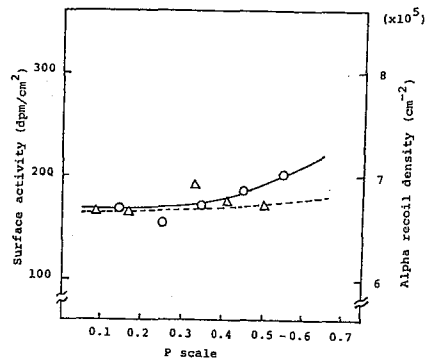


図 2 電着したUのアクティビティの分布状態  
○: Si (Au) 検出器で測定したアクティビティ  
△: CR-39により検出したアルファ・トラック密度

1) 小村如久 INS-TCH-5 (1971)

2) T. HASHIMOTO, et al, J. Radioanal. Chem. 79, 113-122 (1983)

