

# 講演発表

第1日 10月1日(火)

---



## 第1日 10月1日(火)

---

核壊変・核反応 1A01~1A17

ホットアトム化学 1B01~1B07

メスバウアー分光法(1) 1B08~1B17

天然放射能・環境  
放射能(1) 1C01~1C15

(東大核研) 今村孝雄・藤田雄三・小俣和夫・S. Chojnacki・坂井光夫

はじめに EO 遷移は原子核内に侵入する軌道電子と核子との相互作用を通じて行われ原子核構造に関する情報を与えるので、内部転換電子に関する研究の中でもユニークな位置を占めている。EO 遷移の遷移確率  $W_i$  は核内の荷電分布に依存し

$$W_i(EO) = \Omega_i(Z, k) \rho^2 \quad (1)$$

で表される<sup>1)</sup>とされている。 $\Omega_i$  は  $i$  番目の electron 殻の electron 関数、 $\rho$  は EO 遷移の reduced nuclear matrix element、 $k$  は遷移エネルギーを表す。(1) 式は各 electron 殻の遷移の分岐比としてみた場合核の効果は相殺されるので原子モデルのみに依存すると考えてよいと思われる。例えば EO 遷移の K/L 比は遷移エネルギーが小さくなれば

$$(K/L) \propto \frac{|\psi_k(0)|^2}{|\psi_L(0)|^2} \quad (2)$$

が成り立つ ( $\psi_k(0)$  は核の有限の拡がり<sup>2)</sup>を考慮しに相対論的波動関数より求めた K 軌道波動関数の原点における値を意味する)。したがって K/L/M 分岐比等を高精度で測定できれば Church-Weneser の EO 内部転換の理論や内部転換理論で原子モデルの計算に用いられる Hartree-Fock 計算の精度を知る上で極めて有用と思われる。

我々は EO 遷移における K/L(M) 比を測定し Hager-Seltzer<sup>2)</sup> や Band<sup>3)</sup> によって行われている Hartree-Fock 計算と比較する目的で  $^{72}\text{Ge}$  と  $^{118}\text{Sn}$  における EO 遷移分岐比を測定した。これまで (遷移確率が非常に小さいため) K/L(M) 比を高精度で測定した例はほとんど皆無であるが、我々は最近核研で開発された高分解能焦点面検出器 (藤田ら) を核研  $\pi\sqrt{2}$   $\beta$  線スペクトロメーターに装備することにより高精度のデータを得たので報告する。

### 測定

— 線源の調製 —  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{118}\text{Sn}$  の内部転換電子の測定にはそれぞれ  $^{72}\text{Se}$  ( $^{72}\text{Se} \xrightarrow{8.5d} ^{72}\text{As} \rightarrow ^{72}\text{Ge}$ ) および  $^{118}\text{Te}$  ( $^{118}\text{Te} \xrightarrow{ed} ^{118}\text{Sb} \xrightarrow{3.5m} ^{118}\text{Sn}$ ) を用いた。各々核研サイクロトロンで 38 MeV  $\alpha$  を照射し (0.5  $\mu\text{A}$ , 11 時間 及び 1  $\mu\text{A}$ , 20 時間)、 $^{70}\text{Ge}(\alpha, 2n)^{72}\text{Se}$ ,  $^{116}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{118}\text{Te}$  反応で製造した。ターゲットは Ge: natural Ge,  $\sim 50 \text{ mg/cm}^2$ , Sn: 濃縮同位体  $^{116}\text{SnO}_2$  (96%),  $\sim 100 \text{ mg/cm}^2$  であった。

$^{72}\text{Se}$  の分離には粗体として 2  $\mu\text{g}$  の Se を加えた。Ge ターゲットは加熱下 硝酸 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  の溶液に溶解し、乾固して生じた  $\text{GeO}_2$  を分離后、ろ液中の Se を塩酸ヒドロキシルアミンで還元し遠心分離して砒酸にとおした。電子線測定用線源は  $^{72}\text{Se}$  のうすい硝酸溶液を約 2 V の負電圧をかけた銅箔と接触させ 0.8 mm  $\times$  20 mm の範囲に  $\text{CuSe}$  として固定した。

$^{118}\text{Te}$  は  $\text{Na}_2\text{O}_2$  fusion で  $\text{SnO}_2$  ターゲットを溶解し carrier free で分離した。

いすむらみねお ふじくゆうぞう おまたかずお S・ホイナッキ さがいみつお

分離精製は陰イオン交換により行い  $Sb^{3+}$  を溶離後 0.5N HCl で  $^{116}Te$  を溶出した。線源の作製は  $^{72}Se$  の場合と同じくろすい硝酸溶液から  $CuTe$  として銅箔上 0.8mm x 20mm x deposit させた。

作製した線源は電子線測定の前後に Ge 検出器を用いて線と測定、線源強度および純度のチェックを行った。 $^{72}Ge$  の内部転換電子の測定は  $^{72}Se$  から生じ、 $^{72}As$  (1.1日) で行うので放射平衡からのズレを若干補正する必要があった。

—電子線スペクトル測定系— 内部転換電子の測定は核研空芯型  $\pi\sqrt{2}$   $\beta$  線スペクトロメーターを用いた。検出器系は低バックグラウンド焦点面位置検出器を配置しスペクトログラフ測定を行った。

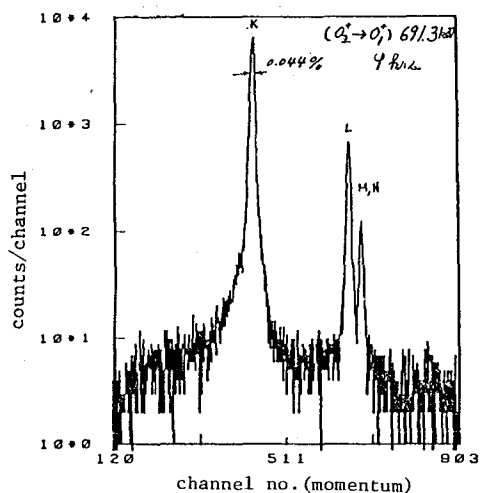


Fig. 1. Conversion electron spectra of the 691.3 keV E0 transition in  $^{72}Ge$ .

Table 1. K/L/M+N ratio of the 691.3 keV E0 transition in  $^{72}Ge$ .

Transition	Conversion Ratio	Theory
691.3 keV ( $0_2^+ - 0_1^+$ )	K: 1 L: 1/9.95(±0.13) M+N: 1/56.8(±2.3)	HS K/L=9.80 BAND K/L=9.79 " K/M+N=63.3

Table 2. K/L ratios of the E0 transitions in  $^{116}Sn$  (preliminary data)

Transition	K/L ratio	Theory(HS)
298 keV ( $0_3^+ - 0_2^+$ )	6.89±0.14	8.15
1758 keV ( $0_2^+ - 0_1^+$ )	7.55±0.51	8.73
2497 keV ( $0_3^+ - 0_1^+$ )	7.60±0.52	8.77

A6 (1969) 1, (3) I.M. Band and V.I. Fomchev, Atom. Nucl. Data Tables 23 (1979) 295

すなわち位置検出器は厚さ  $\sim 1\mu m$  のポリプロピレン薄膜を窓とした、抵抗線と芯線とする single wire proportional counter (SWPC) であるが更にこの後方にもう一つの SWPC を配して位置同時計数を行った。またこの一組の位置検出器の上方及び側方に薄型のガスフロー GM 検出器を配置し、宇宙線を除去するための反同時計数カウンターとした。これらにより BKG, 分解能とも大に改善することができた。

Fig. 1 に  $^{72}Ge$  の  $O_2^+ \rightarrow O_1^+$  (691.3 KeV) E0 遷移による電子線スペクトルの測定例を示す。

### 結果と考察

Table 1, 2 に  $^{72}Ge$ ,  $^{116}Sn$  の測定結果を示す。

これらの値は位置による検出効率のわずかな違い、環変や放射平衡度の補正を行っている。Table には Hager-Seltzer (HS)<sup>2)</sup> の理論及び Band<sup>3)</sup> による核表面電子密度比を比較のため示した。

$^{72}Ge$  においては K/L 比と理論の一致はよい。しかし K/M+N 比には有量のズレが見られる。更に  $^{116}Sn$  の 298 KeV 遷移には K/L 比に大きなズレが見られる。講演ではこのズレに関する考察について詳しく述べる予定である。

(文献) (1) E.L. Church and Y. Weneser, Phys. Rev. 103 (1956) 1035, (2) R.S. Hager and E.C. Seltzer, Nucl. Data Table

(阪大理) ○福島昭三 三藤安佐枝

[はじめに] Sn-117には、半減期13.6 dの核異性体のほかにも、未知の、短寿命核異性レベルがあるにちがいないとの仮説を持って、その実験的証明を得るべく色々の実験を行っている。この仮説は、In-117の現在の壊変図が持つ明らかな矛盾を説明しようとして、生じてきたものである。

すなわち、前回報告したように(1)、現行の壊変図 (Fig.1 実線) に従えば、In-117m (116m) と In-117g (43m) とが放射平衡の状態においては、

315keV-IT,  $\beta$ -3, 553keV- $\gamma$ の三者は、強度が等しくなければならない。ところが、315- $\gamma$ , 553- $\gamma$ の強度比は、内部転換電子を補正しても、553- $\gamma$ が約60%強すぎるのである。この強度の不一致を説明するため、i) 315 keV-ITの内部転換が異常に高い? ii) 315keV-ITとは別に、mからgが生成する筋道がある? iii) mから $\beta$ 壊変で Sn-117 の 711keV-レベルに流れ込む筋道がある? 等の仮説を立て、各種の測定を試みた。先ず i) の内部転換係数の実測値は、M4転移の理論値とよく一致する値であった。ii) については、通常見落とされ易い低エネルギー領域 Photonを特に注意深く調べたが、それらしいx線も $\gamma$ 線も見つからなかった。iii) では553 keV- $\gamma$ 線をGateとする Fast Coincidence  $\beta$  Spect.を綿密に検討したが、 $\beta$ -3に相当する以外の $\beta$ 線成分の存在は証明できなかった。ただ、Singles- $\beta$ 線については、 $\beta$ -1, -2, -3以外の成分があるか否か、明確に答えられる程の精度の高い測定は、われわれの手持ち技術の水準では、実施できていない。

以上の実験結果と矛盾なく、553 keV- $\gamma$ の強度を説明するためには、Fig.1 の $\beta$ -4の如きm(116m)の壊変があり、これが Sn-117 の 711keV-レベルに近く、かつ、Fast Coinc.測定には入らない長さの、寿命を持つレベルを経由して、流れ込むと考えざるを得ない。この仮想のレベルから 711keV-レベルへの転移では、 $\gamma$ 線もx線も見出せないから、711 keV-レベルとの $\Delta E$ はK殻転換の起こり得ない 28 keV 以下で、低エネルギーの故に検出困難なL-転換電子しか放出せず、Lx線の放射は弱いと考えられる。

[ $\beta$ -Triggered- $\gamma$ -Delayed Coincidence 技術による未知レベルの探索]

現在までに用いた測定回路の構成例を Fig.2 に示す。ここに例示したものでは、 $\beta$ 線および $\gamma$ 線検出器としては、それぞれ Plastic及び NaI Scintillator を用いている。探し求めるレベルの寿命の予測は、全くつけられないので、技術的に可能な範囲で、できるだけ広い時間領域を探索しなければならない。 $\mu$ sec 以下の短寿命領域では、Prompt $\gamma$ に対する Timing のユラギを、進み側と遅れ側とで、対称性を保つよう回路の調整が重要である。長寿命領域の限界条件としては、われわれが使用した TAC(Time to Amplitude

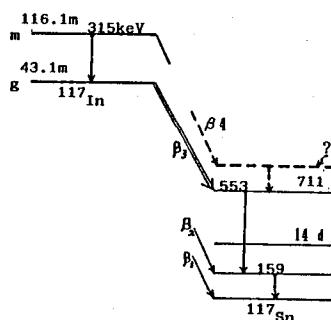


Fig.1 Decay of In-117 and Levels of Sn-117

Converter)の場合、Full Scaleが最高80  $\mu$ secであり、また、長寿命領域では、いわゆる Chance-Event の妨害が深刻となる。測定方法の信頼性を確認する意味で、レベルの寿命が既知の Fe-59 (半減期=2.2 ps)、Er-171 (Fig.3 半減期=2.6  $\mu$ s)、Sb-120 (半減期=11.8  $\mu$ s)などをIn-117試料と同時に測定し、それとの比較において、 $\beta$ 線に対し、 $\gamma$ 線の系統的遅延の徴候が現れているかどうかを検討する。測定結果の一例として、時間軸 Full Scale = 2  $\mu$ sec で測定したときの Time Spect.(Sorting Gate; $\beta$ 線の範囲: 700 keV ~ 1MeV,  $\gamma$ 線: 553keV Photo-peak)を Fig.4に示す。現在までに、この回路方式でカバーできる約 100 nsec から数百  $\mu$ sec の時間領域での測定を終了したが、この寿命領域には、Sn-117の核異性レベルの存在を示す有意な徴候は発見できない。

(1) : 三藤、福島, 第28回放射化学討論会 1A02 (1984年 甲南大)

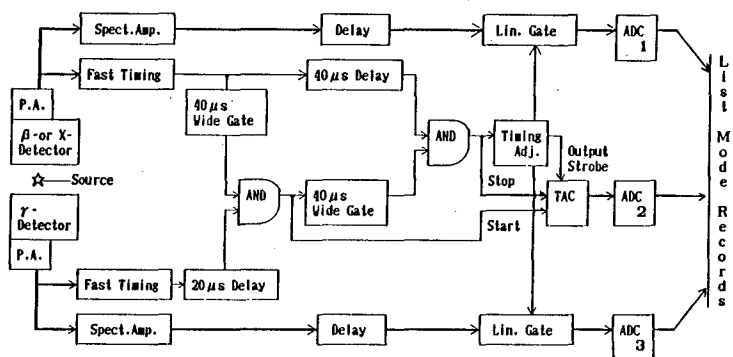


Fig.2  $\beta$ (X)-Triggered  $\gamma$ -Delayed Coincidence 測定回路の構成 (40  $\mu$ s Range の場合)

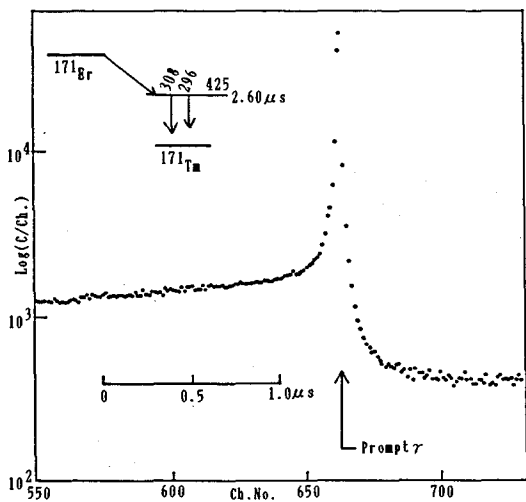


Fig.3 Er-171 Time Spect. with  $\beta$ - $\gamma$  Delayed Coinc. Method

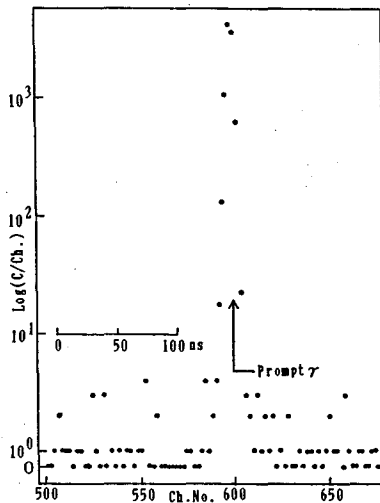


Fig.4 In-117 Time Spect. with  $\beta$ - $\gamma$  Delayed Coinc. Method

(原研・\*阪大理)・市川進一, 畑 健太郎, \*高橋 成人  
関根 俊明, 篠原 伸夫

## はじめに

54 ≤ Z ≤ 71 で中性子欠損核は、球形核から変形核へと系統的に推移し、またより安定領域を離れた核の崩壊形式として、β-delayed particle decay も観測され、興味ある領域である。演者らは、重イオン加速器とオンライン質量分離器を用い、55 ≤ Z ≤ 67 領域で中性子欠損核に関する新しい情報の探索や崩壊構造の研究を進めるため、オンラインイオン源の開発に引続き、<sup>121</sup>Ba の崩壊及び pr, Nd, Pm の分離・測定を進めている。

<sup>121</sup>Ba<sup>2+</sup> や中性子欠損核の pr, Nd, Pm に関する情報として、半減期や β-delayed proton decay が報告されているが、β崩壊に引続く放出γ線の観測はなく、low-lying level scheme や decay scheme は明らかとなっていない。

演者らは、重イオン核反応により生成した質量数 121 の同位体を分離し、その放出γ線を仔細に観測した。その結果、<sup>121</sup>Ba の崩壊にもとづく新しいγ線を見出した。本報告では、<sup>121</sup>Ba に関する測定結果と low-lying level scheme 及び pr, Nd, Pm のイオン化・分離について報告する。

## 実験及び結果

<sup>121</sup>Ba, <sup>121</sup>Cs の生成核反応としては、 $nat Mo(^{32}S, X) ^{121}Ba$  及び  $^{93}Nb(^{32}S, X) ^{121}Cs$  反応を用いた。入射エネルギーは ALICE の計算結果にもとづき、これから核種を生成するのに最適な条件に設定した。オンライン・イオン源は表面電離型と、イオン源に用いるキャッチャーとして、Cs の分離にはカーボンを、Ba のそれにはタンタル ホイルを用いた。またこれから核種のイオン化・分離に当り、イオン源の温度を調整し両元素のイオン化率を変化させた。イオン化・分離された生成核は、低バックグラウンドの場所に設置されたテープ装置まで搬送し、イオン収集→テープ転送→データ収集のリズムでくりかえし測定した。イオン収集時間は、娘核種の生長を考慮し、目的核種の半減期に設定した。測定には LEPS 及び Ge 検出器を用いた。一方 pr, Nd, Pm の生成には、 $^{103}Rh + ^{36}Cl$  反応を用い、入射エネルギーは 180 MeV で行った。

<sup>121</sup>Cs の崩壊: <sup>121</sup>Ba の崩壊γ線測定に先立ち、その娘核種である <sup>121</sup>Cs の崩壊にもとづくγ線のエネルギー及び強度を十分明らかにする必要がある。<sup>121</sup>Cs の崩壊に関しては、Sofia らの<sup>3)</sup>報告が有る。この測定は、Xe ガスターゲットにプロトン照射測定されたものである。我々は報告されている値を確認するため、 $^{93}Nb(^{32}S, X) ^{121}Cs$  反応を用い、質量分離後 LEPS 及び Ge 検出器にてγ線強度比を測定した。表1に得られた結果を示す。表示は m, g に分割せず <sup>121</sup>Cs としてまとめて示した。仔細に見るとデータ相互間に若干の差異が見られる。これは <sup>121m</sup>Cs, <sup>121g</sup>Cs の J<sup>π</sup> が  $9/2^+$ ,  $3/2^+$  であり、用いた核反応により相互に生成比が異なるためと思われる。このため、実験の統一性を考慮し <sup>121</sup>Cs の相対的γ線分岐比は、今回得た値を採用した。

いちかわ しんいち, はた けんたろう, たかはし なると, せきね としあき,  
しのほら のぶあ.



$^{121}\text{Ba}$ の崩壊:  $^{nat}\text{Mo}(\beta\gamma, X)$

反応を用い、分離測定された  $\text{Mass}=121$  の  $X$ 、 $\gamma$ -線スペクトルを Fig. 1. に示した。图中、上段のスペクトルは、イオン源温度を約  $2700\text{K}$  に保ち、下段のそれは約  $2000\text{K}$  に保って分離・測定した時の結果である。このことは、 $\text{Ba}$  と  $\text{Cs}$  のイオン化ポテンシャルの差異を利用して、質量分離と共にある程度の化学分離を行っていることを意味する。すなわち、2つのスペクトルにおける  $\text{Xe}$  と  $\text{Cs}$  の  $X$ -線の強度比は、イオン源温度約  $2700\text{K}$  で  $\text{Xe } k\alpha_1 + k\alpha_2 / \text{Cs } k\alpha_1 + k\alpha_2 = 2.2$ ,  $2000\text{K}$  では  $5.1$  である。このことより明らかに下段のスペクトルでは  $\text{Ba}$  のイオン化が抑制されていることが確認できる。

2つのスペクトルを比較し、各線の帰属を調べた結果、 $98.2, 99.2, 110.6$  および  $111.6\text{keV}$  は、この質量領域の報告されているどの核種にも同定できない。さらに  $99.2, 111.6\text{keV}$  の線の半減期を測定した結果  $30 \pm 5\text{sec}$  の値を得た。また  $210.8\text{keV}$  の線は、イオン源温度を下げた場合明らかに検出されず  $^{121}\text{Ba}$  に帰属されると考えられる。しかしながら  $^{121}\text{Cs}$  に  $210.2\text{keV}$  の放出線が報告されているため、この影響が有るものと思われる。そこで先に得た  $^{121}\text{Cs}$  の low energy の線の分岐比及び Sofia らの値 ( $210.2\text{keV}$  の線の分岐比) を用い、 $^{121}\text{Cs}$  の寄与を計算により求めた。その結果、 $^{121}\text{Ba}$  の崩壊にもとづく放出率が求まった。以上のことより  $98.2, 99.2, 110.6, 111.6$  および  $210.8\text{keV}$  の線は、 $^{121}\text{Ba}$  の崩壊にもとづくものと結論された。

$\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}$  の分離と測定:  
表面電離型イオン源を用い、 $^{103}\text{Rh} + ^{35}\text{Cl}$  反応により生成する  $\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}$  のイオン化分離を試みた。X線測定からこれらの元素のイオン化が確認された。また  $\text{Mass}=132$  の生成核に関し、 $X$ 、 $\gamma$ -同時計測を行い、 $^{132}\text{Pr}, ^{132}\text{Nd}$  の崩壊にもとづく新しい線を同定した。

- 文献, 1) 市川ら, マスク回放射化学討論会. 要旨集 1A14 (1983)  
2) D. D. Bogdanov et al: Nucl. phys. A 303 (1978) 145-153  
3) K. Sofia et al: phys. Rev. C 24 (1981) 1615-1627

Table 1.  $^{121m,g}\text{Cs}$  gamma-ray energy and intensity.

Energy, Present work, Reference 3			Energy, Present work, Reference 3		
keV	I %	I %	keV	I %	I %
38.38	3.3	3.8	414.6	14.2	19.
85.85	12.0	11.4	427.3	27.7	39.
153.7	86.2	73.	450.5	10.5	9.
159.8	4.6	4.	459.8	66.3	51.3
179.4	125.	106.3	554.0	12.6	8.
196.1	100	100	563.	1.2	13.
210.2	(19.4)	10.	620.0	5.4	3.
234.5	20.8	20.1	684.5		1.9
235.2		6.	701.0	1.9	1.5
239.6	45.5	50.	706.6	10.5	3.
270.5	9.4	11.3	733.		2.
280.4	15.5	16.	836.	3.1	0.4
281.0	5.1	6.	915.1	3.1	1.8
287.1		2.	1070.	1.2	0.7
296.2	8.1	10.6	1418.	1.4	1.0
321.5	(16.3)	10.			

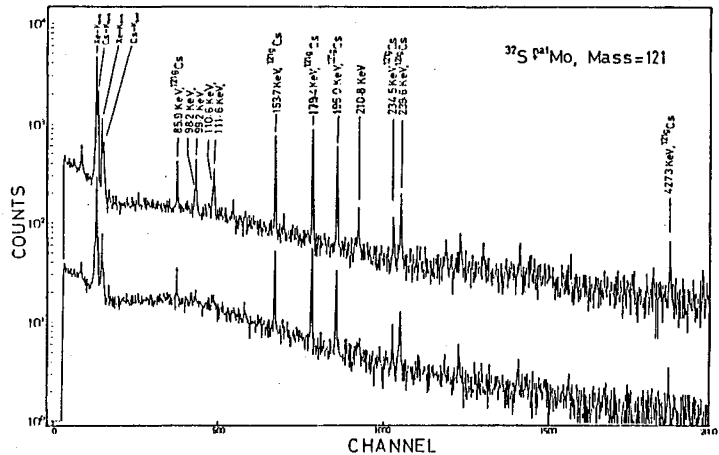


Fig. 1. The X- and  $\gamma$ -ray spectra for isotopes with  $A=121$  in the bombardment of  $^{nat}\text{Mo}$  with  $165\text{-MeV } ^{32}\text{S}$  beam.

(東大理) 〇川上 紀・吉田邦夫・増田彰正

(東北大サイクロ) 藤岡 学 (帝京大) 安見真次郎

長半減期の $^{163}\text{Ho}$ は1960年Naumanら<sup>(1)</sup>により、確認された。電子捕獲で $^{163}\text{Dy}$ に壊変するか、この際のQ値は極めて小さく、M殻以上の軌道電子を捕獲する。近年この核を使用して電子ニュートリノの質量( $m_{\nu e}$ )を決定しようという試みがなされてきている。<sup>(2,3,4)</sup>本研究もその一環として、 $^{163}\text{Ho}$ の半減期を同位体希釈質量分析法により測定した。同様な実験はすでに、P.A. Baisdenら<sup>(5)</sup>により行なわれており、0.7mgの $^{163}\text{Ho}$ を使用し半減期は $4570 \pm 50$ 年(95% confidence level)と報告されている。本研究においては、1.56mgの $^{163}\text{Ho}$ を約1.3年間放置し、これに既知量(=2ng)の濃縮 $^{160}\text{Dy}$ を標準として添加した。DyをHoから化学分離した後、Dyの質量分析を行なった。同位体希釈法により、1.3年間に生成した $^{163}\text{Dy}$ の原子数を直接求め、 $^{163}\text{Ho}$ の半減期を計算した。

$^{163}\text{Ho}$ は $^{164}\text{Dy}$ (P, 2n)反応で作られた。濃縮 $^{164}\text{Dy}$ はイオン交換法により照射前に不純物として存在する $^{165}\text{Ho}$ を分離し、Ca還元法でDy金属とした後、東北大学A VFサイクロロンにより20MeV陽子を100 $\mu\text{A}$ , 24h照射した。 $^{163}\text{Ho}$ は共沈法、イオン交換法などでDyや他のRIから無担体で分離され、乳酸アンモニウム溶液を用いNiバッキング上に電着されX線源とされていた。一連の操作の詳細は、すでに本討論会('82年)において、大森ら<sup>(6)</sup>により報告されている。

$m_{\nu e}$ 決定のために必要なX線測定が密なSi(Li)により十分行なわれた後、線源の電着物は塩酸で溶出した。溶液中には $^{163}\text{Ho}$ 以外にターゲットの $^{164}\text{Dy}$ 、天然の $^{163}\text{Ho}$ が存在する事が明らかとなり、化学分離(陽イオン交換樹脂: AG50W-X8, 200-400mesh, 6cm x 2.4mm $\phi$ , 溶離液:  $\alpha$ -Hydroxyisobutyric Acid, 0.15M, pH=3.8)をくり返し、ほぼ純粋なDy, Hoを得た。両元素の同位体存在度を表-1に示す。単離した $^{163}\text{Ho}$ は約1.7 $\mu\text{g}$ であった。同時に線源中のDy, Ho原子数も決定した。添加した $^{160}\text{Dy}$ (スパイク)、天然のDyの同位体存在度の実測値も表-1に示した。

1.32年間放置し、化学分離した後のDyフラクション中には、標準として添加した

Table 1 Isotopic abundances(%) for each component.

mass number	Dy spike	Dy radiogenic	Dy natural	Dy target	Ho source
156	0.0117(6)		0.054(1)	*	
158	0.0481(7)		0.095(1)	*	
160	63.19 (9)		2.34 (1)	1.15 (1)	
161	21.60 (9)		18.86(8)	9.33 (6)	
162	7.44 (5)		25.45(8)	14.52(5)	
163	4.39 (2)	100	24.90(7)	36.55(6)	97.3(1)
164	3.15 (3)		28.30(4)	93.84(2)	
165					2.7(1)

\* not observed. The number in the parentheses shows 1 $\sigma$ .

かわかみおさむ・よしたくにお・ますだあきまさ・ふじおかまなぶ・やすみしんじろう

$^{160}\text{Dy}$  spike, 娘核種の  $^{163}\text{Dy}$  radiogenic, 汚染物質である天然の  $\text{Dy}^{\text{natural}}$ , さらに  $^{163}\text{Ho}$  を単離する際に分離しきれなかったターゲットの  $^{164}\text{Dy}^{\text{target}}$  の4種類のDyが存在した(図-1)。

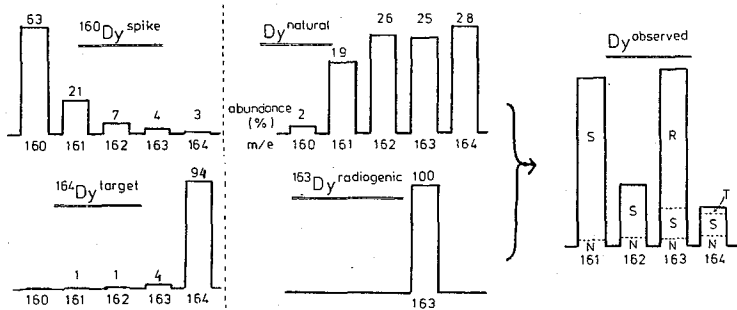


図-1 各成分のマススペクトルを模式的に表現したもの。

このうち  $\text{Dy}^{\text{spike}}$  の原子数は既知である。  $^{161}\text{Dy}/^{164}\text{Dy}$ ,  $^{162}\text{Dy}/^{164}\text{Dy}$ ,  $^{163}\text{Dy}/^{164}\text{Dy}$  の3種の同位体比を測定し、連立方程式を解くことにより各Dy成分の原子数を求めた。同位体比は質量分析計のイオンソースフィルム電流で磁場をくり返しスキャンし、7

回のスキャンを一組の測定値とした。フィルム電流を順次増加させながら、30組の測定を行なった。各組における同位体比の測定誤差は1~2%であるが、1組の連立方程式を解くことにより求められる  $^{163}\text{Dy}^{\text{radiogenic}}$  原子数には約10~20%の誤差が附帯してしまう。しかしながら、各組の  $^{163}\text{Dy}^{\text{radiogenic}}$  原子数の平均値はよい再現性を示した。

表-2に、求められた各成分の原子数を示すが、type Aは各組の平均値のばらつきから誤差を計算した値 ( $\bar{x} \pm \sigma = \sum x_i/n \pm \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$ ) であり、type Bは平均に附帯する誤差も考慮した値 ( $\bar{x} \pm \sigma = \sum x_i/n \pm \sqrt{\sum \sigma_i^2 / n}$ ) である。

Table 2 Observed number of atoms in each component and half life of  $^{163}\text{Ho}$ .

	Dy <sup>radiogenic</sup> ×10 <sup>12</sup>	Dy <sup>natural</sup> ×10 <sup>11</sup>	Dy <sup>target</sup> ×10 <sup>10</sup>	Half life of <sup>163</sup> Ho yr
type A	1.158±0.008	2.2±0.2	8.3±0.6	4568±40
type B	1.158±0.030 (=0.31ng)	2.2±0.1 (=59pg)	8.3±0.7 (=22pg)	4568±125

Errors are one standard deviations.

半減期は、次式により算出した。

$$\lambda = [-\ln(1 - N_t^{163}\text{Dy} / N_0^{163}\text{Ho})] / t, \quad T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

ただし、 $N_t^{163}\text{Dy}$  はt年間に生成した  $^{163}\text{Dy}$  原子数、 $N_0^{163}\text{Ho}$  はt=0における  $^{163}\text{Ho}$  原子数。

結果は、 $^{163}\text{Ho}$  の半減期として type A で4568±40年、type B で4568±125年(誤差は1σ)であった。また、安見らの計算によれば mve として0.0~699.0 eV という値が得られている。

$^{160}\text{Dy}$  を添加した  $^{163}\text{Ho}$  試料は、約半分が現在も保存されており、再度測定することにより、精度の高い結果が得られると考えている。なお、 $^{163}\text{Ho}$  の一部は地球化学的試料中の天然Hoの定量分析のために、スパイクとして使用している。

文献

- (1) R.A.Naumann et al., J.Inorg.Nucl.Chem. 15 (1960) 195.
- (2) J.U.Andersen et al., Phys.Lett. 113B (1982) 72.
- (3) S.Yasumi et al., Phys.Lett. 122B (1983) 461.
- (4) F.X.Hartmann and R.A.Naumann, Phys.Rev. C31 (1985) 1594.
- (5) P.A.Baisden et al., Phys.Rev. C28 (1983) 337.
- (6) 大森 藝, 他, 第26回放射化学討論会 講演予稿集(1982) 40.

# 1A05 Cu の光核破碎反応

(東大核研) ○柴田誠一、今村峯雄、宮地 孝、武藤正文  
(金沢大理) 坂本 浩、浜島靖典、外大、窪田康弘、吉田 学  
橋本忠篤、深沢拓司  
(京大原研) 藤原一郎

はじめに 放射化学的方法による光核破碎反応の研究は極めて少なく、例えば陽子による核破碎反応と比較して、生成核の収率分布が本質的に同じであるかどうかについて詳細な検討に耐える程の測定もなされていないのが実情である。

最近、数100MeV・数10GeV の陽子および重イオンによる核破碎反応の放射化学的研究において、生成核の収率をその質量(A)の関数としてプロットすると(mass yield curve) その slope はターゲット核にdepositされたエネルギーの間接的な指標となること(slope が小さい程 energy deposition が大きくなることを示す)が指摘され、Cuターゲットを用いて陽子と重イオンの核破碎反応を直接比較する実験が行われた。そして、両者でその slope が等くなるという興味ある結果が報告されている。(図1参照)<sup>1)</sup>

我々の実験の目的は、陽子や重イオンによる核破碎反応のこの結果と直接比較できる光核破碎反応のデータを得ること、そしてそのslope が陽子・重イオンの場合と同じになるかどうかを検討することである。

実験 ターゲットは、上記の実験と同様にCuを用いた。照射は東大核研の電子シンクロトロン(最大エネルギーが300MeV-1GeVでの照射)、東北大核理研および電総研の線型加速器(100MeV-300MeV)を用いて行った。

照射の際のビーム強度は、Alによるモニター反応、 $^{27}\text{Al}(\gamma, 2pn)^{24}\text{Na}$ により測定したが、その信頼性をクロスチェックするために quanta-meter あるいは $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ 反応による測定も一部の照射では行った。ビーム強度は電子シンクロトロンの場合は $10^8$ - $10^9$  eq.q./sec、線型加速器では $10^{12}$ - $10^{13}$  eq.q./secで、照射はそれぞれ約4時間、約5分を行った。

照射後、pure Ge 検出器により生成核の $\gamma$ 線測定を行い、 $\gamma$ 線のエネルギーと半減期から核種を同定した。測定は約1ヶ月間継続して行った。

結果と考察  $\gamma$ 線測定結果と照射条件からそれぞれの生成核の断面積(mb/eq.q.)を求め、得られた断面積から Rudstam の式<sup>2)</sup>

$$\sigma(Z,A) = \frac{\hat{\sigma} P R^{2/3}}{1.79 (e^{PA_t} - 1)} \exp[PA - R|Z - SA + TA^2|^{3/2}]$$

を使って mass yield curve の slope を求めた。ここで、 $\sigma(Z,A)$ はターゲット核( $Z_t, A_t$ )から生成した核種の断面積であり、P、R、S、T および  $\hat{\sigma}$  はパラメーターである。このうち、P が slope を与えるパラメーターであり、R は charge dispersion curve の幅、S と T はそのピーク位置、 $\hat{\sigma}$  は全非弾性収率に関するパラメーターである。東大核研の電子シンクロトロンによる実験結果の解析により得られた各パラメーターの値のうち、P の照射最大エネルギーに対するプロットを図2に示す。

しばたせいいち、いまむらみねお、みやちたかし、むとうまさふみ、さかもとこう、はまじまやすのり、そとまさる、くぼたやすひろ、よしだまなぶ、はしもとただあつ、ふかさわたくし、ふじわらいちろう

図1と図2の比較から、相違点として

- (1). 陽子・重イオンによる核破砕反応の場合、slope(P)は2-3GeV以上で一定値になるが、光子の場合は600MeV以上で一定となる。
- (2). 光子の場合の方がslope(P)の値が大きい。

ということがわかる。光子による核破砕反応は、光子源として連続スペクトルをもつ制動放射線に依存するため、今回えられた実験結果を単色エネルギーの光子による結果に変換して、陽子および重イオンの場合の結果と比較しなければならない。しかし、定性的には、(1)については変換を行っても600MeV前後で一定になるという傾向は変化しないこと、(2)については変換を行うとPの値は小さくなることかわかる。果たして図1と同じ値に迄小さくなるかどうか興味あるところであるが、光子と陽子・重イオンでなぜPが一定になるエネルギーが違うのかも未解明の問題である。東北大核理研での実験データについては現在解析中であるが、その結果も含めて考察する。

また、光子による特有の核反応として、 $\pi$ 中間子の放出を伴う反応がある。Cuターゲットについては、 $(\gamma, \pi^- xn)$  反応により生成したと思われるZn同位体の測定を化学分離の後行ったので、その結果についても報告する。

#### 参考文献

- 1) J.B.Cumming et al., Phys. Rev. C17, 1632 (1978)
- 2) G.Rudstam, Z. Naturf. 21a, 1027 (1966)

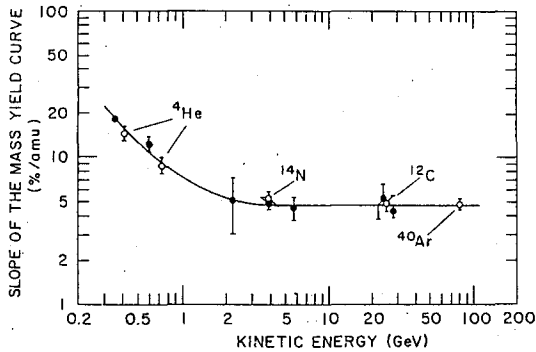


FIG. 1. Slope of the Cu spallation mass yield curve as a function of the kinetic energy of the incident projectile. Filled circles are for protons, open for heavy ions as indicated.

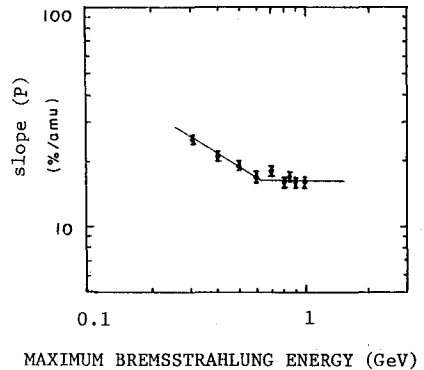


Fig. 2. Slope of the photon induced spallation of Cu.

$^{133}\text{Cs}$  と  $^{127}\text{I}$  の光核破砕反応

(金沢大理・東大核研<sup>\*</sup>・京大原研<sup>\*\*</sup>) の窪田康浩・外大・吉田 学・  
山本卓男・橋本忠篤・深沢拓司・渡島靖典・坂本 浩・柴田誠一<sup>\*</sup>・  
今村肇雄<sup>\*</sup>・岩地 孝<sup>\*</sup>・武藤正文<sup>\*</sup>・藤原一郎<sup>\*\*</sup>

[序]. 我々は、Xe, Kr 同位体比の宇宙化学的関心から、La, Ce 及び Rb, Sr, Y を標的核とした、最大エネルギー ( $E_0$ ) 100 MeV と 200 MeV の制動放射線による光核破砕反応収率を調べた<sup>1)</sup>。そして、それらの結果を、荷電粒子による核破砕から導かれた Rudstam の経験式<sup>2)</sup>へ適用した。光核破砕の場合のこれら5つのパラメータについては、Jonsson<sup>3)</sup>

$$\sigma(Z, A) = \frac{\hat{\sigma} P R^{2/3}}{1.79(e^{PA} - 1)} \cdot \exp(PA - R | Z - SA + TA^2 |^{3/2}) \quad (\hat{\sigma}, P, R, S, T \text{ がパラメータ})$$

が、中重核、0.1~5 GeV 領域について既に論じていたが、我々の結果では、P と R に問題が見出された。そこで、P の入射光子エネルギー、及び標的核依存性を詳しく調べたため、 $E_0$  は 300 ~ 1000 MeV に及び、Cs, I, Y, Y, Cu を標的核とした収率測定、並びに、100 ~ 250 MeV での再実験も行った。これらの結果を、同位体収率分布・同位体分布及び荷電分布について調べ、Rudstam の式への適用を試みた。ここでは、それらのうち、Cs, I について報告する。

[実験]. 試薬特級 CsCl, KI をそれぞれ、1.2 g/cm<sup>2</sup> (2.5 cmφ) 並びに 0.64 g/cm<sup>2</sup> (1 cmφ) のペレットに加圧成形し、東大核研 ES の  $E_0 = 300 \sim 1000$  MeV (100 MeV 毎) の制動放射線で 0.5 ~ 4 h、並びに東北大核理研電子 LINAC の 220 及び 250 MeV で、5 min の照射を行った。またビームモニターとして、Al 板(箔)・Ni 箔・Au 箔を同時に照射した。なお、今回の反応収率は、 $^{27}\text{Al}(\alpha, n 2p)$   $^{24}\text{Na}$  のそれに規格化してある。照射後、Xe, I, Te, Sb, In, Ag (東北大では Sb まで) について化学分離し、一部は非破壊のオージェ線スペクトロメトリーを行った。核種同定は光電ピークの  $E_{\alpha}$  と  $T_{1/2}$  により、また化学収率は、壊変蓄積の影響の無い核種の光電ピークを、同時照射した非破壊測定用ペレットと比較し求めた。

[結果と考察]. 図1は、 $E_0 = 220 \sim 1000$  MeV での  $^{133}\text{Cs}(\gamma, xn \gamma p)$  反応の収率曲線の概略を示す。 $E_0 \geq 400$  MeV における収率変化は、放出核子数  $x+y = 10 \sim 20$  の反応でもおこなっており、かつ、増加産物 ( $x+y$ ) によってほとんど差がないことから、これらの反応が主に  $\leq 400$  MeV の光子によることか理解された。図2は、 $^{133}\text{Cs}(\gamma, xn \gamma p)$  反応の同位体収率分布の一例 ( $E_0 = 900$  MeV) である。図中のカーブは、I のターゲットからの同位体収率分布を参考に、マゲウズ形近似で引いたものである。また、C は蓄積収率を、a, b は、 $m$ - $\beta$  関係不明の異性体を示している。前に詳しく調べた 200 MeV の同位体分布<sup>1)</sup> とは、各元素につきほぼ同じ形を示す。すなわち、この図のピーク頂点を結んだ直線の傾きとして求められ、我々の結果では、 $E_0 = 400 \sim 1000$  MeV での約 0.1 を得た。 $^{127}\text{I}$  の核破砕 (I ~ In) を測定したが、Jonsson らの結果<sup>4)</sup> と良好一致を見た) でも同様の値が得られた。P について、我々の結果 (白抜き印) 及び、他のデータ (黒印) を  $E_0$  に対して、図3にプロットした。なお、250 MeV の La, Cs (白抜き) のデータは、Kato<sup>5)</sup> によるものである。図中の破線は、Jonsson ら<sup>3)</sup> による、 $^{51}\text{V}$ ,  $^{127}\text{I}$  の場合の P の予測値である。 $E_0 = 400 \sim 1000$

くぼた・そと・よしだ・やまもと・はしもと・ふかさわ・つまじま・さかもと・しばた・いまむら・みやが・むらう・ふじわら

MeV では、我々の結果は(誤差は大きい)、Jonsson ら<sup>3)</sup>と矛盾しているが、我々の前の結果<sup>1)</sup>の 100 ~ 250 MeV では、大きく離れている。しかし、今回新たに行った、220 MeV (<sup>133</sup>Cs)、250 MeV (<sup>127</sup>I)の結果からは、いずれも Z に対する約 0.2 ~ 0.25 を示し、むしろ Jonsson ら<sup>3)</sup>の予測値に近いものとなった。これらの値は中心線入りの白抜印でプロットしてある。最後に図 4 に、放出陽子数  $Z \geq 1$  について、 $E_0 = 900$  MeV の <sup>133</sup>Cs 核破砕における  $N/Z$  荷電分布 ( $110 \leq A \leq 128$ , 平均質量数  $\cdot A_m = 119$ ) の様子を提示す。Z はターゲットの Z、Z<sub>0</sub> は  $A_m = 119$  における beta stable valley の Z、Z<sub>p</sub> は most probable charge で、ここでは、Z<sub>0</sub> = 50.48, Z<sub>p</sub> = 51.74 (Z<sub>p</sub> - Z<sub>0</sub> = 1.26) が得られた。また、図中のガウス形近似曲線の FWHM は約 0.15 となり、これはパラメータ  $\cdot R = 3.27$  に相当する。なお、<sup>127</sup>I の核破砕での荷電分布も同様の傾向を示した。Z<sub>p</sub> の  $A_m$  に対する関係は、前回の我々の結果<sup>1)</sup>とほぼ一致であったが、FWHM については、100, 200 MeV のデータよりも大きくなった。E<sub>0</sub> 依存性があるのかもしれない。

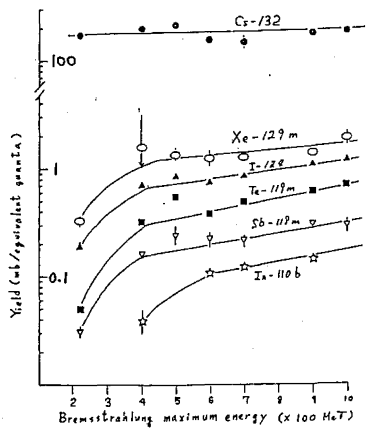


図 1. Yield curve for <sup>133</sup>Cs (Z, Z<sub>p</sub> 示す)

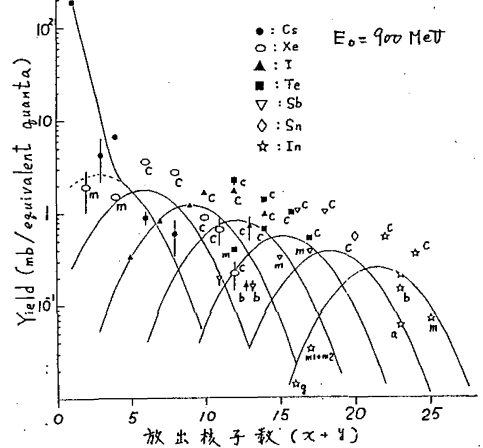


図 2. Isotopic distributions from <sup>133</sup>Cs (Z, Z<sub>p</sub> 示す)

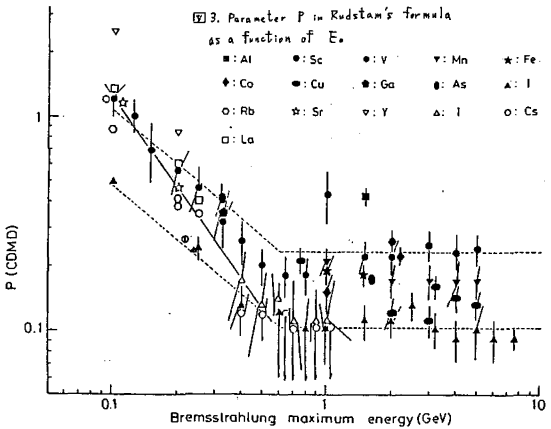


図 3. Parameter P in Rudstam's formula as a function of E<sub>0</sub>

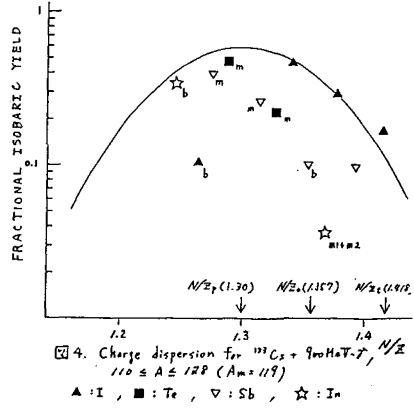


図 4. Charge dispersion for <sup>133</sup>Cs + 900 MeV. Z, N/Z 110 ≤ A ≤ 128 (A<sub>m</sub> = 119)

文献: 1) K. Sakamoto et al., *Radiochim. Acta* **27** (1984) 69; **27** (1984) 83  
 2) G. Rudstam, *Z. Naturf.* **21a** (1966) 1027  
 3) G. G. Jonsson et al., *Phys. Scripta* **7** (1973) 49; **15** (1977) 308  
 4) G. G. Jonsson et al., *Nucl. Phys.* **A153** (1970) 32  
 5) T. Kato et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36** (1974) 1

(金沢大理・東大核研\*・京大原研\*\*) ○吉田 学・窪田康浩・  
橋本忠篤・深澤拓司・浜島靖典・坂本 浩・柴田誠一\*・今村峯雄\*  
宮地 孝\*・武藤正文\*・藤原一郎\*\*

〔序〕 光核反応におけるターゲット核種の質量依存性・入射光子のエネルギー依存性を検討するために、制動放射線の最大エネルギーを変えて(100~1000 MeV)、モニアイソトピックであるバナジウムとイットリウム( $^{51}\text{V}$  99.8%,  $^{89}\text{Y}$  100%)の光核反応生成核種の収率測定を行った。核破碎反応については報告値<sup>1,2,3)</sup>と照合し、先の講演(1A05, 1A06)と同じくRudstamの経験式による解析を試みた。Yでは以前の我々の100, 200 MeVの結果が他のターゲット核種とかなり違っていた<sup>1)</sup>ので、これを再検討する意味を含め実験を行った。また原子番号が1増加する反応( $^{51}\text{V} \rightarrow ^{49}\text{Cr}, ^{48}\text{Cr}$ )の報告値<sup>3)</sup>に疑問を生じたので再測定を行い、さらにYからのZrの収率測定を加えた。

〔実験〕 ターゲットには 試薬特級  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$  を加圧成形したペレット(各々約150mg/cm<sup>2</sup>及び約2g/cm<sup>2</sup>)と金属バナジウム板(99.9%, 15mg/cm<sup>2</sup>及び150mg/cm<sup>2</sup>)・金属イットリウム板(99.9%, 230mg/cm<sup>2</sup>)を用いた。照射・ビームモニター等は先の講演と同じである。核破碎生成核種については主に金属ターゲットから非破壊でα線測定を行った。Crは金属Vと同時に照射した  $\text{V}_2\text{O}_5$  から  $\text{BaCrO}_4$  として、Zrは同じく  $\text{Y}_2\text{O}_3$  から TTA-キシレン抽出により分離し水酸化物としてα線測定を行った。生成核種は光電ピークのエネルギーと半減期で同定し、試料と同形の  $^{152}\text{Eu}$  標準線源から求めた計数効率を用いて定量した。そして生成核種の収率(mb/eq.g. または μb/eq.g.) は、モニター反応  $^{27}\text{Al}(\alpha, 2p\text{n})^{24}\text{Na}$  による flux で計算した。

〔結果と考察〕

Vターゲット 同位体収率分布の250 MeV 照射の例を図1に示す。ここで黒印は今回の実験で得られた値・白抜き印はB. Bülowらの報告値である。実線はこの報告値にRudstamの式を当てはめた曲線である。実験値と報告値はV, Scでやや差が見られるが 全体的にはほぼ一致している。図2はCrの同位体収率分布である。Cr-51, 49, 48の収率は指数関数的に減少している。白抜き印は報告値<sup>2,3)</sup>であり、特に $^{48}\text{Cr}$ については今回の実験において予想した通りに、大きく異った傾向を示した(講演1A08参照)

Yターゲット 同位体収率分布の250 MeV 照射の例を図3に、1000 MeV を図4に示す。250 MeV は1000 MeVに比べるとターゲットから遠い核種の収率が相対的に小さく、Rudstamの式のパラメ-

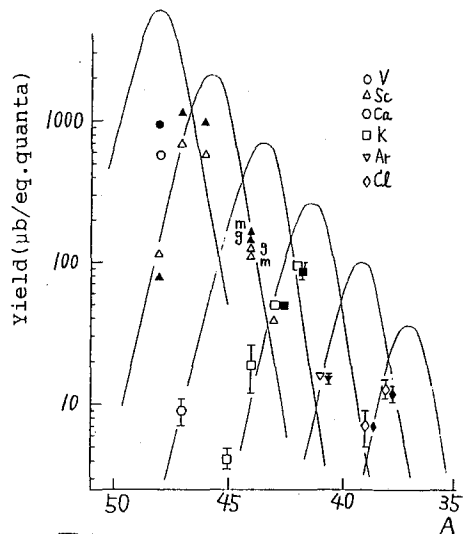


図1. Vターゲット. 250 MeV.

よしだ・くぼた・はしもと・ふかさわ・はまじま・さかもと・しばた・いまむら・みせじ  
むとう・ふじわら



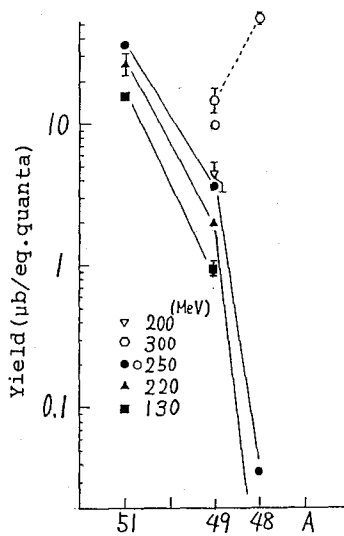


図2. V → Cr.

ターPの値は大きくなり、その値は照射エネルギーとの関係において G.G. Jonsson 5の予想値<sup>4)</sup>と矛盾しない。前回のYの結果<sup>1)</sup>と比較すると同位体収率分布の形はよく似ている。またこの時の実験では化学分離を伴っていたので、各元素の測定点は多く信頼性が高いが、Pの値が非常に違っていた。これは化学収率の補正が正しく行われていなかったことが原因かもしれない。(図3において白抜き印は前回の200 MeV照射の結果を元素別に今回の収率に規格化してプロットした。) 図1のVと図3のYを比べると、Yの方が小さいP値を持つことが分かる。ターゲットの質量数A<sub>t</sub>の違い(A<sub>t</sub>大 → P小)で説明できる。Zrのデータの一部(非破壊で定量)は図4に示したが、ターゲット核種及び照射エネルギーを考慮すると今回のV → Cr, I → Xe, Cs → Ba(講演IA08参照)と矛盾するものではない。

以上の結果を含め、現在100~1000 MeVにわたるデータの解析が進行中であり、今後これらの結果の検討並びにさらに詳しい相互比較を行う予定である。

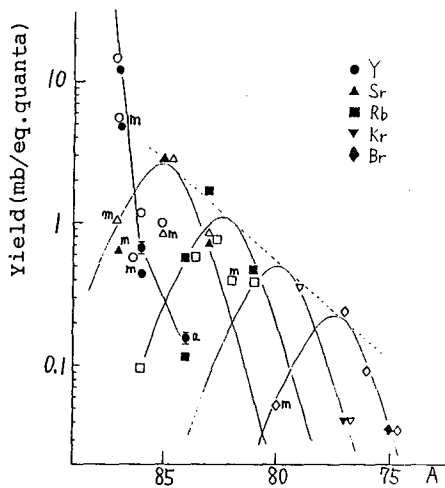


図3. Yターゲット. 250, 200 MeV.

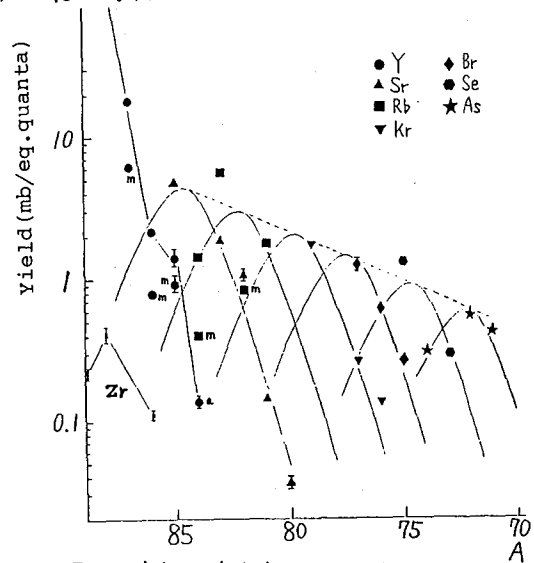


図4. Yターゲット. 1000 MeV.

### 文献

- 1) K. Sakamoto et al., *Radioshimica Acta* **37**, 83-91 (1984)
- 2) B. Bülow et al., *Z. Physik* **A278**, 89-95 (1976)
- 3) V. di Napoli et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 175-182 (1978)
- 4) G.G. Jonsson and K. Lindgren, *Physica Scripta.*, **15**, 308-310 (1977)

(金沢大理, 東大核研, 京大原工研) ○浜島靖典, 外大, 窪田康浩,  
吉田学, 山本卓男, 橋本忠篤, 深沢拓司, 坂本浩, 柴田誠一,  
今村峰雄, 宮地孝, 武藤正文, 藤原一郎

【はじめに】 入射光子のエネルギーが $\pi$ 中間子の静止質量(約140 MeV)を超えると、核内に励起核子( $\Delta$ )を生成, 直ちに $\pi$ 中間子と核子に崩壊する。生成した2粒子は通常核内衝突カスケード-蒸発過程を惹起し, 場合によっては直接に核外へ飛び出す。特に大エネルギーを持って $\pi$ 中間子が放出された場合は, ( $\gamma, \pi$ )型の単純反応が, 逆に核子放出の場合は, ( $\gamma, p$ ), ( $\gamma, n$ )型の単純反応が考えられる。即ち, 初期過程  $\gamma + \text{核子} \rightarrow \Delta \rightarrow \text{核子} + \pi$  は, (1)  $\gamma + n \rightarrow n + \pi^0$ , (2)  $\gamma + n \rightarrow p + \pi^-$ , (3)  $\gamma + p \rightarrow p + \pi^0$  及び (4)  $\gamma + p \rightarrow n + \pi^+$  を含み, また, (5)  $\gamma + (np) \rightarrow n + p$  (準重陽子過程) が加わり, その結果, 過程(1)は ( $\gamma, n$ ), (2)は ( $\gamma, p$ ), ( $\gamma, n$ ), ( $\gamma, \pi^-$ ), (3)は ( $\gamma, p$ ) (4)は ( $\gamma, n$ ), ( $\gamma, p$ ), ( $\gamma, \pi^+$ ) (5)は ( $\gamma, p$ ), ( $\gamma, n$ ) 反応を生じる。これらの過程の後に, まだ核内に粒子放出に足るエネルギーが残されている場合には, 核子, 特に中性子放出が引き続き ( $\gamma, xn$ ), ( $\gamma, pxn$ ), ( $\gamma, \pi^+ xn$ ), ( $\gamma, \pi^- xn$ ) 及び ( $\gamma, xny p$ ) 型の反応となる。ターゲット核のZが $\pm 1$ 変化する ( $\gamma, \pi^+$ ) 及び ( $\gamma, \pi^- xn$ ) 型反応は化学的に識別が容易であるが, これまで ( $\gamma, \pi^+$ ), ( $\gamma, \pi^-$ ) の残留核の測定が若干あり ( $\gamma, \pi^- xn$ ) 反応については, V-51  $\rightarrow$  Cr-48, 49 のみが知られているにすぎない。先の講演1A05, 1A07では Cu  $\rightarrow$  Zn, V  $\rightarrow$  Cr, Y  $\rightarrow$  Zrの結果に触れたが, ここでは, I  $\rightarrow$  Xe, Cs  $\rightarrow$  Xe, Baの場合の生成収率の測定について述べ, 先の結果とも合せて考察する。

$\pi^+$ ,  $\pi^-$  放出を伴う反応は, 2次粒子のp, nによる ( $p, xn$ ), ( $n, pxn$ ) 反応と同じ残留核を作る。そこで, 2次粒子の効果を見るため, 制動放射線の最大エネルギー及びターゲットの厚みを変え, 収率の変化も調べた。

【実験】 ①ターゲット: 円板ディスク状にプレス成型した試薬特級CsCl及びKI。(1-4 g/cm<sup>2</sup>) ②照射: 最大エネルギー( $\gamma_{max}$ ) 100-250 MeV は東北大学LINAC, 300-1000 MeV は東大核研BSで加速した電子をPt板で制動放射線に変えモニターと共にスタックで照射 ③モニター:  $^{27}Al(\gamma, 2pn)$   $^{24}Na$ 及び $^{197}Au(\gamma, n)$   $^{196}Au$ 反応。④化学分離: Cs  $\rightarrow$  Ba: 水に溶解後, 炭酸塩, 硝酸塩沈殿として精製後, 炭酸塩沈殿の形で $\gamma$ 測定。Cs, I  $\rightarrow$  Xe: 減圧下で加熱融解しLN<sub>2</sub>の活性炭にトラップしパイレックス管に活性炭ごと溶封後 $\gamma$ 測定。⑤測定及び解析: pure Geで測定後, 核種は全てE $\gamma$ 及びT1/2から同定, ピーク面積は小村氏の解析プログラム及び一部は手計算。⑥化学収率: 同時照射の非破壊試料中の特定のビ

---

はまじま そと くぼた よしだ やまもと はしもと ふかさわ さかもと しばた  
いまむら みやじ むとう ふじわら

ークとの比較, 及びBaはさらに重量法によった。

【結果と考察】 Cs-133からは, Xe-133, Ba-133, 131, 129, 128, 126 の生成が, I-127 からは, Xe-127, 125, 123, 122, 121の生成が確認できた。図1にCsから生成したBa-133m, 131, 126の収率を $\gamma_{max}$ に対して示す。 $\gamma_{max} < 100\text{MeV}$ のデータは無いが, いずれの場合も収率は百数十MeV から急激に立ち上がり, 約400MeV以上でその増加は鈍る。この傾向は, 他のターゲットの場合も同じである。多くの文献では, ( $\gamma, \pi$ )型ではしきい値以下の収率を2次粒子の寄与とし1 GeV まで一定, ( $\gamma, \pi$ )型では off-beam 試料の見積りから,  $\gamma_{max} \rightarrow$ 大と共に減少するとしているが, 図1から見る限り単純に100MeVの収率を2次粒子の寄与として差し引く事はできないように思われる。

図2には, 放出中性子数xに対する収率変化を示す。高スピン準安定異性体(m)と低スピン基底状態(g)との和(m+g)の収率を区別してプロットしたが, 互によく似た形を示す。 $\gamma_{max}$ が高くなると収率のピーク位置はn, m+g 共右へシフトしかつピーク巾が広がり中性子放出が多くなる傾向が見える。I $\rightarrow$ Xeもほぼ同様の傾向を示す。V $\rightarrow$ Zrはその中間の傾向を示す。討論会では, しきい値の問題も含め, さらに詳しい比較を行う。

図3は, ターゲット厚みと生成放射能の関係(カッコ内はQ値)である。Ni-57, 56は, 5g/cm<sup>2</sup>を超えると(n, xn)の影響が顕著で20g/cm<sup>2</sup>では, Ni-57 は表面の2倍近くになる。他方Q値の大きい場合は, 15-20g/cm<sup>2</sup>で表面の半分ほどになる。Ba-126, 131の場合,  $\pi$ 反応と考えるとQ値はそれぞれ, 203, 158 MeV 2次反応と考えた場合は63, 18 MeVである。ターゲット厚が増加すると収率が下がる傾向は, 入射制動放射線が低エネルギー側へスペクトル変化した結果と考えられる。2次反応ならばNiのように厚さと共に増大するはずであろう。

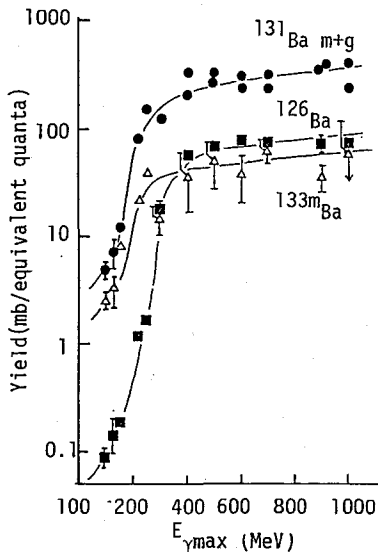


図1. Cs $\rightarrow$ Ba-133m+g, 131, 126 の収率

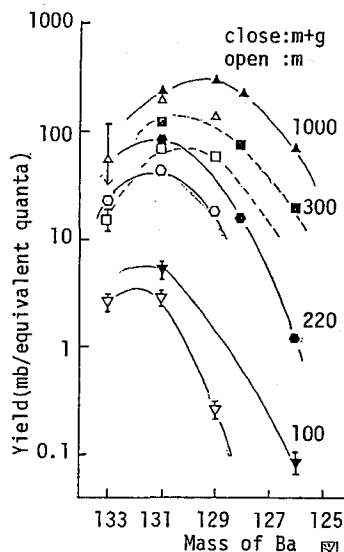


図2. 放出中性子数xに対する収率変化

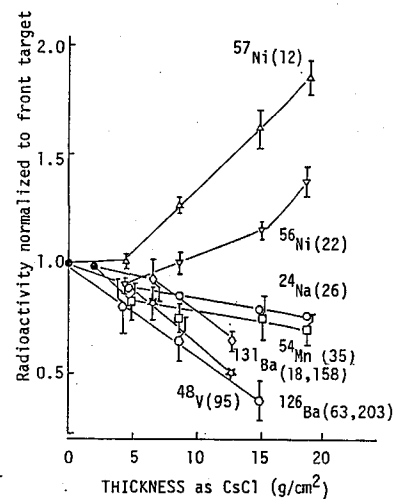


図3. ターゲット厚みと生成放射能の関係 (カッコ内はQ値)

文献 坂本, 原子核研究, 29, 85(1985)

(金沢大, 東大核研, 原研, 都立大, 理研) ○浜島靖典, 末木啓介,  
間柄正明, 中原弘道, 河野功

【緒言】核分裂は、現象的によく知られているように、励起エネルギーの増大と共に非対称分裂に比べ対称分裂の割合が増加するが、その機構、特にどこで分割が決めるのかはよく分っていない。従来、1つのサドルポイントを過ぎた後、異なる2つの経路を経る事で説明しようとしたが、一方、1970年には異なる2つのサドルポイントが存在し、ここで対称・非対称分裂が決るという考えが出された<sup>1)</sup>。後者の場合なら、対称あるいは非対称に分裂した分裂片の角度分布は、それぞれ通ったサドルポイントの状態量の差を反映する可能性があるし、前者ならその差が無いことになる。

本研究では、Uについて① 9-24 MeV での質量収率の入射陽子エネルギー ( $E_p$ ) 依存性の詳細な測定及び ② 分裂片の角度分布の分裂片質量に対する依存性を求め、また  $E_p$  の変化に対しその関係がどのように変化するかを調べ、③ これらの理論計算との照合を試みてきた。その結果 Th-232 でも見られたように<sup>2)</sup> 後者のモデルを支持する結果が得られた。今回はUについてさらに詳しい結果が得られたので、その概要を報告する。

【実験】 ① 励起関数：Al箔にUを約200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  電着し、キャッチャーホイル用Alと  $E_p$  モニター用のCu<sup>3)</sup>と共にスタックにし、理研及び東大核研サイクロトロンで、それぞれ16, 25 MeV の陽子約1  $\mu\text{A}$  で照射した。Ge(Li) で測定後、核種は全て  $E_\gamma$  及び  $T_{1/2}$  から同定、ピーク面積は小村氏の解析プログラム、半減期解析にはCLSQを用いた。ターゲット厚は放射化により求めた。② 角度分布：約30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  のCバックキング上にUの弗化物を約100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  真空蒸着し14.5, 16.0 MeV の陽子ビーム (約100 nA) で照射し、ビーム軸に対し、20° から10° おきに90° まで2つのS.S.D. で核分裂片を同時計数した。Sshmitt らのエネルギー較正法<sup>4)</sup>と運動量、エネルギー保存則に基づき、得られたパルス高を1事象ごとに分裂片の運動エネルギー及び質量に変換した。③ 理論計算：ALICE codeに異なる対称・非対称核分裂障壁の高さ及びレベル密度の考えを入れて<sup>5)</sup> 行った。

【結果と考察】 ① 励起関数：約24核種について9.5-24 MeV までの23エネルギー一点で測定した。図1には、11.3, 16.3, 22.3 MeVの質量収率曲線を示す。曲線の形及び断面積は馬場らの結果<sup>6)</sup>と一致している。図2(a)にはPeak/Valley 比 ( $P/V$ ) の代表として I-133/Cd-117 と共に、(b)(c)にそれぞれ  $P/P$ ,  $V/V$  比の代表として、Ba-139/Kr-88, Cd-115/Cd-117 の  $E_p$  依存性を示す。(b)(c)は有意な変化は見られないが、(a)は図1でも明らかであるが、 $E_p$  とともに変化し、かつ12-14 MeV付近で変化の様子が異なる。(a)の実線はALICE 計算でfitting した結果の  $P/V$  比で実験値をほぼ再現する。図3(a)は全核分裂断面積の実験値 (○) と上の計算値を示すが、互いの一致は良い。さらに対称・非対称分割の全核分裂断面積に対する寄与はまじまやすのり すえきけいすけ まがらまさあき なかはらひろみち こうのいさお

を示す. 図3(b)(c)は(a)の非対称及び対称モードの分裂のそれぞれについて multiple chance fission の内訳を示す. 図2(a)のP/V比の12-14 MeVの変化は, 特に非対称分裂(図3(b))の(p, 2nf)がこの付近で急増することと符号する. ②角度分布: 図4にE<sub>p</sub> 14.5 MeVと16.0 MeVの場合について分裂片の角度分布を, 分裂片質量の比の関数としてプロットした. 角度異方性,  $W(0^\circ)/W(90^\circ)$ , は, 対称分割で約1.3 非対称分割で約1.9で15 MeVのThの結果<sup>2)</sup>(それぞれ約1.6, 2.9)より対称・非対称分割間の差は小さい. E<sub>p</sub>の差はほとんど見られない. 前述のALICE計算から求めた各multiple chance fissionの寄与(図3(b)(c))と核温度及び統計論に基づく分裂片の角度分布から予想される角度異方性を表1に示す. ここで, 14.5 MeVと16.0 MeVとで差が少ないという傾向は実験値とほぼ等しい. 15 MeVのThとの角度異方性の違いは(p, f)に対し(p, 2nf)が相対的に少ない事による.

①②の結果は, 「緒言」の後者のモデルを支持すると言えよう.

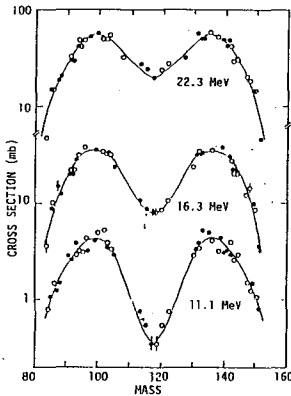


図1. 質量収率曲線 ○は鏡像点

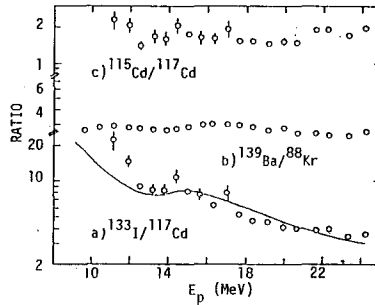


図2. (a)P/V, (b)P/P, (c)V/V 比のE<sub>p</sub>依存性

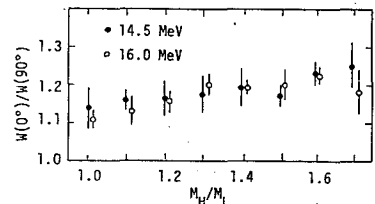


図4. Uの角度異方性

図3. (a)全核分裂断面積(b)(c)Multiple chance fissionの寄与

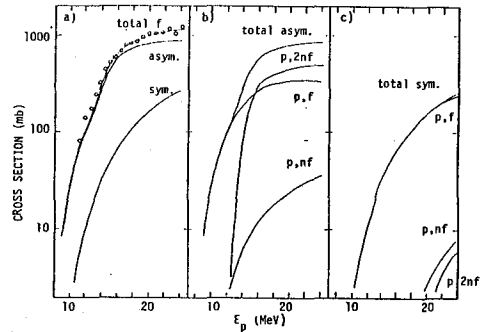


表1. 角度異方性の計算値

	16.0 MeV						14.5 MeV					
	B <sub>f</sub>	t	K <sub>0</sub> <sup>2</sup>	R	W	W <sub>app</sub>	B <sub>f</sub>	t	K <sub>0</sub> <sup>2</sup>	R	W	W <sub>app</sub>
Asym. p, f	5.03	0.72	81.0	46	1.06		5.03	0.68	77.2	60	1.06	
Asym. p, nf	5.98	0.53	61.0	2	1.08	1.08	5.98	0.49	56.2	2	1.08	1.10
Asym. p, 2nf	4.91	0.38	44.5	52	1.10		4.91	0.31	26.0	38	1.16	
Sym. p, f	7.37	0.63	71.8	100	1.07	1.07	7.37	0.60	67.8	100	1.06	1.06

B<sub>f</sub>: fission barrier height (MeV) t: nuclear temp. (MeV) R: contribution to each mode fission (%)

W: angular anisotropy W(0°)/W(90°) W<sub>app</sub>: apparent anisotropy

References 1)Möller&Nilsson, Phys.Lett., 31B, 238(1970) 2)Kudo et al., Phys.Rev.C, 25, 909(1982)  
3)Collé et al., Phys.Rev.C, 9, 1819(1974) 4)Schmitt et al., Phys.Rev., 137, B837(1965) 5)Kudo et al.,  
Phys.Rev.C, 25, 3011(1982) 6)Baba et al., Nucl.Phys., A175, 177(1971) 7)Vandenbosch&Huizenga,  
'Nuclear Fission', Academic Press, New York(1973)

(都立大理) ○大槻勤 初川雄一 三浦太一 中原弘道

(東大校研 b.理研) 末木啓介<sup>a</sup> 河野功<sup>b</sup>

[緒言] アクチノイド低エネルギー核分裂については種々の系について研究されてきた。しかし核分裂質量収率曲線が示す性質についてこの理論的及解明はまだよく理解されておらず、<sup>237</sup>Np+p系で分裂枝の入射エネルギー依存性をより詳しく調べることに伴い、分裂過程のどの段階が主として影響を与えるのかについて検討した。又、質量収率曲線の非対称分裂ピークのFWHMが熱中性子誘起核分裂や自発核分裂では複合核の質量数が240前後で急に变化することから<sup>241</sup>Am+p系でもこの現象が見られるかどうか調べてみたので報告する。

[実験] <sup>237</sup>Np は硝酸系より陰イオン交換法を用いて精製し、アルコール溶液からアルミニウム箔に電着ターゲットを作製した。次にターゲットの厚さは線絶対測定法で求めた。スタック法を用いて9枚のターゲットを組み、理研60cmサイクロトロンにより、入射エネルギー16 MeVで照射を行った。γ線測定には、Ge(Li)型半導体測定器を用いた。

<sup>241</sup>Am は陽イオン交換法により精製し、同様にアルミニウム箔に電着してターゲットを作製した。厚さは60 keV γ線を標準線源と比較することにより求めた。照射条件は<sup>237</sup>Np+p系と同様であるが、照射後のγ線測定では<sup>241</sup>Amの60 keV γ線の影響をとりのぞくために厚さ~2mmの酸化エリビウム板を試料前面に取りつけた。

[結果及び考察] <sup>237</sup>Npの質量収率曲線の形状は、Fig. 1のようになり、エ藤らの行った<sup>232</sup>Th+p系の収率曲線の形状と比較するとかなり峯の部分が狭くなっている。又、入射エネルギー依存性を調べるため、対称分裂領域核種と非対称分裂領域核種の比、非対称分裂領域核種というしの比を入射エネルギーごとにとり、Fig. 2のようになり、非対称分裂核種というしの比は、入射エネルギー依存性が大きく変化しないのに対して、対称分裂核種と非対称分裂核種との比についてはかなりあることがわかった。この事は、対称分裂核種と非対称分裂核種は異なった2つのsaddle pointを通過して分裂すると仮定す

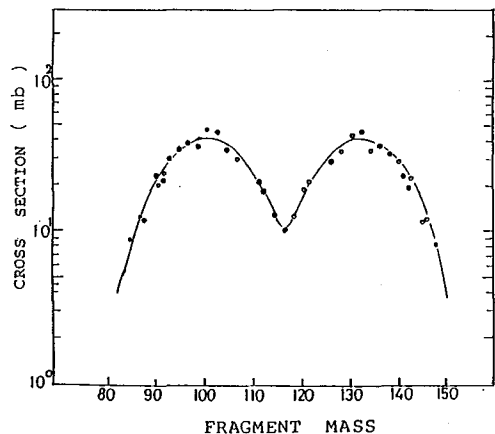


Fig.1 MASS YIELD CURVE FOR FISSION OF <sup>237</sup>Np+p Ep=15 MeV

おまつとむ ほつかゆういち みうすたいち なかはらひさみち  
すえきけりすけ 二のりこお

よびよく説明できることを示している。

又、 $^{237}\text{Np}$  (P.24)  $^{236}\text{Pu}$  の反応断面積と核分裂断面積の結果と、2つの saddle point に E 仮定した場合の蒸発過程と核分裂過程の競争の計算をおこなひ、実験結果の説明を試みる予定である。

次に  $^{241}\text{Am} + \text{P}$  系の質量収率曲線は Fig. 3 のようになり、 $^{237}\text{Np} + \text{P}$  系の質量収率曲線と比較すると、形状が多少異なっていることがわかる。熱中性子誘起核分裂質量収率曲線や自発核分裂の質量収率曲線の FWHM は複合核の質量数 240 前後でギャップができる事実は陽子誘起核分裂についても同様のギャップが認められる (Fig. 4)。

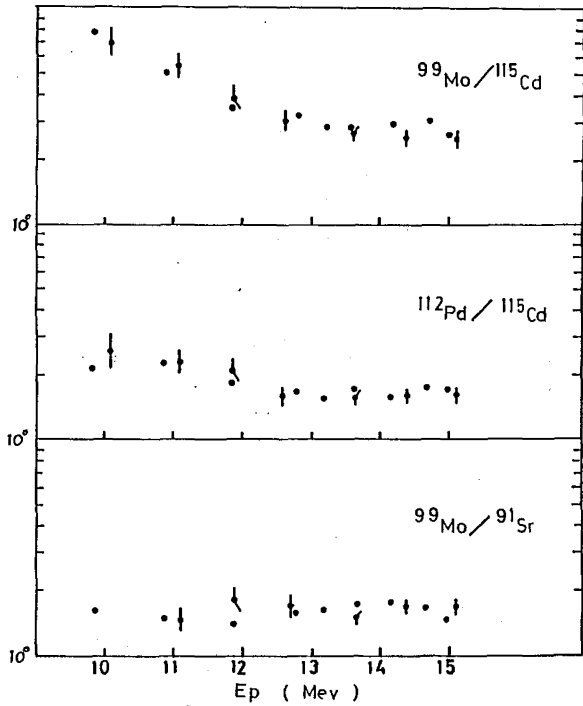


Fig.2 CROSS SECTION RATIOS

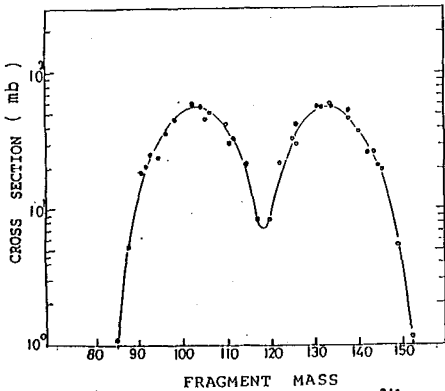


Fig.3 MASS YIELD CURVE FOR FISSION OF  $^{241}\text{Am} + \text{P}$   
Ep = 15 MeV

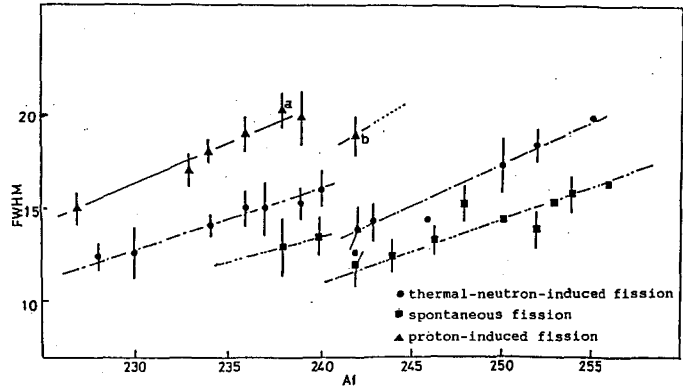


Fig.4 Widths of distributions (FWHM=full width at one-half of maximum height) for various fissioning nuclides and for different types of fission (Ref. 3, 4)  
a, b are this works

[参考文献]

- 1) H. Kudo et al. Phys. Rev. C, Vol. 25 No. 6 pp 3011 (1982)
- 2) P. Polak and A. H. W. Aten JR., J. inorg. nucl. chem. Vol. 42, pp 641-653 (1979)
- 3) H. Nakahara et al., J. inorg. nucl. chem. Vol. 33 pp 3239 (1971)
- 4) H. R. Gunten et al., Phys. Rev. Vol. 161 No. 4 (1967)

$^{14}\text{N} + ^{209}\text{Bi}$  反応系の fusion fission の質量および運動エネルギー分布

(阪大理・京大原研<sup>A</sup>・名大理<sup>B</sup>・金沢大理<sup>C</sup>) 横山明彦・  
 ○斎藤直・左司正秀・篠原厚・高橋成人・馬場宏・  
 藤原一郎<sup>A</sup>・古川路明<sup>B</sup>・浜島靖典<sup>C</sup>

最近、Wild らは、 $^{258}\text{No}$  の自発核分裂で放出される核分裂片 (FF) の質量および運動エネルギー分布を測定して、異常な実験結果を得た。1) 質量分布が広がった両裾を伴った異常に細い中心ピークを持つのは対照的に、全運動エネルギー分布は高エネルギー事象が過多であるために歪んでいる幅広いものであった。彼らは、これらの様相が  $^{258}\text{No}$  の自発核分裂時における鞍部から切断点への2つの異なる経路のほぼ等しい競合を示すものだと結論した。すなわち、純然たる液滴型の核分裂と、もっと小じんまりした切断形状を経由する核分裂である。後者には、生成途上の核分裂片の殻効果が影響していると考えられた。

このように、重アクチニド核種の対称形核分裂において、2モードの核分裂が存在するならば、軽アクチニド核種の非対称形核分裂にあっても、全く同様に2モードの核分裂の出現を期待してもいいはずである。2) そこで我々は、表記の反応系の融合反応で生成する  $^{223}\text{Th}$  ( $\nu$ : 蒸発中性子数) の核分裂について調べることにし、放出される核分裂片の質量および運動エネルギー分布を核化学的方法を用いて測定した。

実験

Al 箔上に蒸着した金属 Bi ( $2.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  厚) を中心に2種のターゲット・スタックを作り、これらに阪大核物理研究センターの AVF サイクロトロンで加速された  $^{14}\text{N}$  ビーム (134 MeV) を衝撃した。一方のスタックは、Bi 層の前後を、約  $5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  厚の Al 箔で覆ったもので、質量分布測定用とした。他方のスタックは、前方方向の Al 箔に11枚の約  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  厚の薄い箔を用いて、核分裂片の飛程の測定を可能にしたものである。照射済ターゲットは、阪大理に移して、非破壊のまま HP Ge 検出器で、約半年間  $\gamma$  線測定を行なった。核分裂生成物として24核種を同定し、壊変減衰の補正をして各々の収率を得た。

結果と考察

核分裂生成物の独立または集積収率が

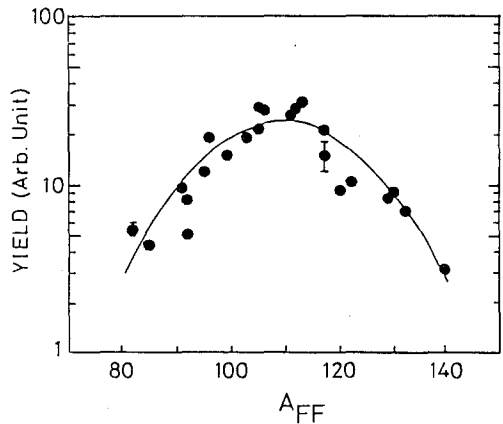


図1.  $^{14}\text{N} + ^{209}\text{Bi}$  反応で生成した核分裂片の質量分布. 生成放射能の  $\gamma$  線スペクトロメトリーから決定した。

よこやまあきひこ・さいとうただし・しょうじまさひで・しのはらあつし・たかはしなると・ばばひろし・ふじわらいちろう・ふるかわみちあき・はまじまやすのり



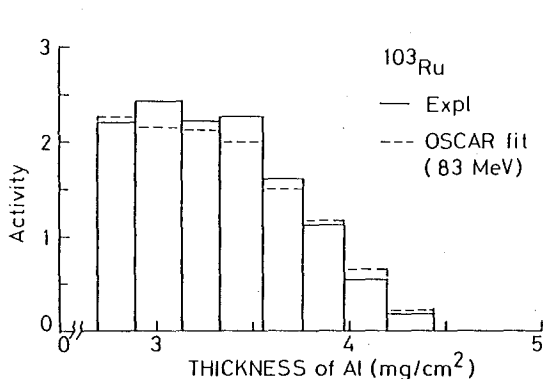


図2. 核分裂片の微分飛程測定の一例. 初期運動エネルギーを変化させてOSCARで放射能比の再現を試みたものを実線で示す.

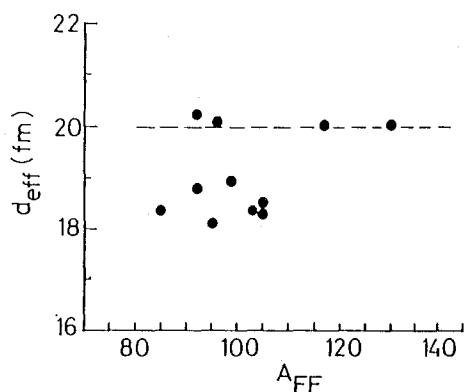


図3. 核分裂片の生成時の実効相互作用距離.

ら、ガウス形の荷電分布を考慮して、各質量数の全収率を得た。得られた質量分布を図1に示す。核分裂生成物の大部分が安定核種に直接到達するため、精度よい質量分布曲線は得られなかった。なお、図中の実線は目安のためである。

核分裂片の微分飛程測定の結果の一例を図2に示す。各ビンが、捕集用Al薄箔中に捕集された相対放射能を示す。原研の畑氏のOSCAR計算機コードを用いて、初期運動エネルギーを変化させて、実測値の再現を試みた。微分飛程測定ができた比較的長寿命の放射性核分裂生成物について、そのようにして最確運動エネルギーを得た。その運動エネルギーを核分裂片生成時の接触2荷電球体の実効相互作用距離に換算した結果を図3に示す。図から明らかなように、実効相互作用距離が $d_{\text{eff}} = 20 \text{ fm}$ の1群と、 $d_{\text{eff}} = 18 \sim 19 \text{ fm}$ の他の群に分けられる。各群が、それぞれ異なるモードの核分裂に由来するものと考えられる。対称形核分裂は、小じんまりした切断形状を経由すると考えられ、非対称形核分裂は、それよりやや大きい切断時の形状をとるものと推定される。この傾向は、Wildらが、 $^{258}\text{No}$ などの重アクチニド核種の核分裂で見出した2モードの核分裂と同じである。

最後に、本研究は、重イオンも含む荷電粒子の物質透過の計算機プログラム“OSCAR”に負う所が大きい事を記し、同プログラムの使用を快諾され、種々有益なご助言を頂いた原研畑健太郎氏に感謝する。

#### References

- 1) J. E. Wild, E. K. Hulet, R. J. Dougan, R. W. Lougheed, J. H. Landrum, and G. R. Bethune, *Nuclear Chemistry Division Annual Report FY84*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, UCAR-10062-84/1 (1984), pp.6-23 to 6-25.
- 2) H. Baba and S. Baba, *Nucl. Phys.* A175, 199 (1971).

(原研<sup>A</sup>, 都立大・理<sup>A</sup>, 東大核研<sup>B</sup>, 新潟大・理<sup>C</sup>, 金沢大・理<sup>D</sup>, 理研<sup>E</sup>)  
 O間柄正明, 末木啓介<sup>B</sup>, 工藤久昭<sup>C</sup>, 浜富靖典<sup>D</sup>, 初川雄一<sup>A</sup>, 吉川英樹<sup>A</sup>,  
 中原弘道<sup>A</sup>, 河野 功<sup>E</sup>

【はじめに】

重イオンによる複合核の形成反応の断面積は、複合核の質量が増加するにしたがって、減少する。これは、核分裂と深部非弾性散乱が増加してくるためで、特に超アルトニウム元素を複合核にもつ重イオン反応では、断面積が数 $\mu\text{b}$ しかなく、残留核の励起角数に関するデータはもとより、核データさえもは、きり知られていない核種が多い。

本研究では、 $^{238}\text{U} (^{14}\text{N}, \text{Xm})$  反応で生成する  $^{245}\text{Es}$ ,  $^{246}\text{Es}$ ,  $^{247}\text{Es}$  について放出 $\alpha$ 線、及び、半減期を調べた。さらに質量数を決めるため、生成量の入射エネルギー依存性についても調べた。その結果、 $^{247}\text{Es}$  については、 $\alpha$ 線エネルギー、半減期共に文献値と一致したが、 $^{245}\text{Es}$  については、報告されていなかった $\alpha$ 線が測定された。又  $^{246}\text{Es}$  については、核異性体の存在を示す測定データが得られた。だが、どちらが母起状態にあるのかは、わからなかった。

【実験】

照射は、理化学研究所 160 cm サイクロトロンを用い、 $^{14}\text{N}^{5+}$  を加速して行った。加速エネルギーは、97.6 ~ 116.2 MeV で、ビーム量は平均 350 nA であった。ターゲット面での入射エネルギーの算出には、Northcliffe and Schilling の飛程とエネルギーの関係を用いた。ウランターゲットはタantal箔 (2  $\mu\text{m}$ ) 上に電着して作り、厚さは 500  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  であった。生成物は、ガスジェットを用いてテープ上に捕集し、SS で  $\alpha$  線を測定した。1 回当りの照射時間は 8 分とし、測定時間は 16 分とした。詳細は前回の当討論会<sup>3)</sup>で報告したとおりである。

さらに今回は、正確なビーム量を求めるため、

図1 観測された $\alpha$ 線スペクトル

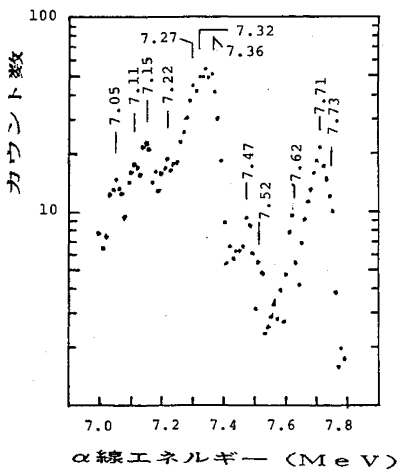
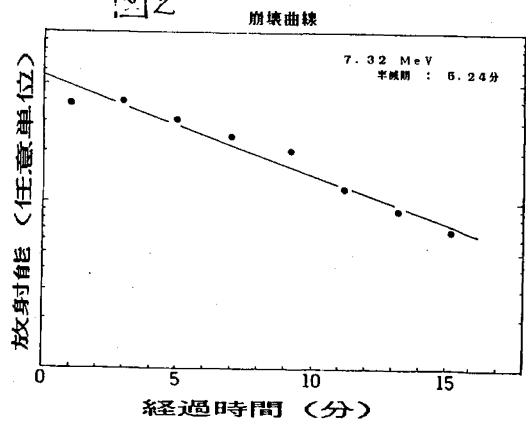


図2



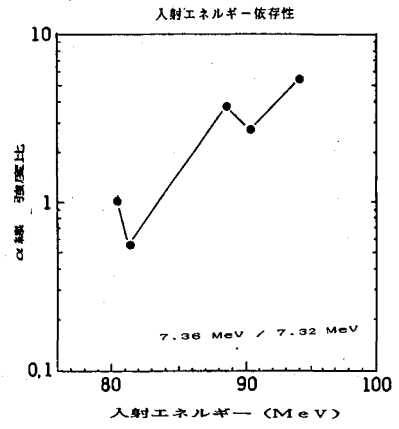
まがらまさあき・すえまけいすけ・くどうひさあき・はまじまゆすのり・はつかりゆういち・よしかりむぎ・なかはらひろみち・こうのりさお

ビーム最上流側に金(1.8mg/cm<sup>2</sup>)を置き、校正されたファラデーカップを用いて照射した金と、放射能を比較する事によりビーム量を求めた。放射能測定には、Ge(Li)半導体検出器を用い、 $\gamma$ 線を測定する事によった。

【結果及び考察】

図1は、<sup>14</sup>N入射エネルギー80.4~94.0 MeVの5点を得られたスペクトルをたし合わせた5点スキャンニングを行なったものである。このスペクトルに見られるように、 $\alpha$ 線エネルギー7.0~7.8 MeVの間に12本のピークが観測された。そのうちのピークの帰属を決定するために半減期を調べた。図2に1例として、7.32 MeVの $\alpha$ 線の崩壊曲線を示す。得られた半減期のうち、誤差範囲内で一致するピークを1つのグループとし、5つのグループに分類したのが表1である。又ここに併せ示した分岐比とは、1つのグループ内で、一番強度の強いピークを1とした時の相対強度である。これを文献と比較すると、<sup>245</sup>Es、<sup>247</sup>Esに由来する相当する7.03 MeV、7.32 MeVの $\alpha$ 線は、 $\alpha$ 線エネルギー、半減期共に誤差範囲内で一致するのに対し、<sup>246</sup>Esの7.36 MeVの $\alpha$ 線は、半減期が一致しなかった。7.36 MeVの $\alpha$ 線が、<sup>246</sup>Esに由来する事を調べるため、<sup>247</sup>Es(7.31 MeV)との比をとり、<sup>14</sup>N入射エネルギー依存性を調べたのが図3である。入射エネルギーが高くなるにしたがって、7.36 MeVのピーク強度が強くなる事、又、<sup>245</sup>Esは87 MeV以下では観測されなかった事から、7.36 MeVの $\alpha$ 線ピークは<sup>246</sup>Esに由来するものと考えた。

図3



次に他のピークの帰属を調べるために、入射エネルギーに対してピーク強度がどのように変化するかを調べた。7.05, 7.11, 7.15, 7.22, 7.27 MeVのピークについて<sup>246</sup>Es 7.36 MeVのピークと強度比の変化を調べると、7.11 MeV(半減期20分以上)以外のピークは同一の入射エネルギー依存性をもった。又、同一の入射エネルギー依存性を、もった5本のピークは、半減期解析の結果2つのグループに別けられる事から、<sup>246</sup>Esは、半減期2.7mと3.2mの核異性体をもちいると考えた。

だが、今回の実験からは、どちらが励起状態にあるのかは、わからなかった。

以上の事をまとめると、<sup>247</sup>Esは、 $\alpha$ 線エネルギー、半減期共に文献値に一致した。<sup>245</sup>Esは、今まで報告されなかった $\alpha$ 線を検出する事ができた。<sup>246</sup>Esは、核異性体が存在する事からわかった。

表1. 観測された半減期

$\alpha$ 線エネルギー (MeV)	半減期 (分)	分岐比	$\alpha$ 線エネルギー (MeV)	半減期 (分)	分岐比		
<sup>246</sup> Es	7.05	4.70 <sup>+0.72</sup> <sub>-0.55</sub>	0.15	<sup>246</sup> Es	7.47	1.64 <sup>+0.25</sup> <sub>-0.19</sub>	
	7.22	3.15 <sup>+0.33</sup> <sub>-0.27</sub>			7.52	= 1.3	= 0.25
	7.36	3.20 <sup>+0.80</sup> <sub>-0.50</sub>			7.62	1.18 <sup>+0.27</sup> <sub>-0.18</sub>	= 0.34
7.11	20 以上		7.71	1.37 <sup>+0.34</sup> <sub>-0.23</sub>	1.00		
	<sup>246</sup> Es	7.15	7.43 <sup>+1.90</sup> <sub>-1.26</sub>	0.99	7.73	1.22 <sup>+0.14</sup> <sub>-0.11</sub>	0.82
7.27		7.73 <sup>+0.92</sup> <sub>-0.75</sub>	1.00				
<sup>246</sup> Es	7.32	5.24 <sup>+0.52</sup> <sub>-0.43</sub>					

【参考文献】

- 1) V.L.Mikheev, V.I.Ilyushchenko and M.B.Miller; Sov. J. Nucl. Phys. 5 35(1967)
- 2) L.C.Northcliffe and R.F.Schilling; Nucl. Data Table A7 233(1970)
- 3) 関柄ら; 第28回放射化学討論会 2411(1984)

# 1A13

## 複合核 $^{70}\text{Se}^*$ からの fusion fission の検証 (2)

(東大核研・都立大理・原研・理研) ○末木啓介・初川雄一・大槻勤  
中原弘道・間柄正明・河野功

### [はじめに]

前回、 $^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$  と  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$  反応系における Ghoshal 型の実験について報告した。<sup>1)</sup> それに対して、今回 120 MeV, 160 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  反応系における重粒子生成物の測定を行ったので、その結果を加えて、複合核 ( $A_{CN} = ^{70}\text{Se}^*$ ) と励起エネルギー ( $E_{CN}^* \sim 100\text{MeV}$ ) が同じ反応系での深部非弾性散乱による質量移行と fusion-fission の可能性について検討していく。

### [実験]

$^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  反応系については、照射を阪大 RCNP の AVF サイクロトロンにおいて 120 MeV と 160 MeV の入射エネルギーで、ビーム強度 10 ~ 100 nA で行った。ターゲットは濃縮  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  セルサポートフォイル ( $\sim 500\text{ug}/\text{cm}^2$ ) を用いた。ガス電離箱 ( $\text{CF}_4$ : 20 torr) とシリコン表面障壁型位置検出器 (PSD, 500  $\mu\text{m}$ ) からなる  $\Delta E$ -E カウンターテレスコープにより、立体角 11.9 msr ( $\Delta\theta = 16^\circ$ ) で重粒子生成物 ( $Z = 5 \sim 18$ ) について実験室系で  $16^\circ \sim 43^\circ$  (120 MeV  $^{12}\text{C}$ ) また  $21^\circ \sim 35^\circ$  (160 MeV) で測定を行った。弾性散乱と蒸発残留生成物について SSD をもちいて実験室系で  $3^\circ \sim 35^\circ$  で測定した。(立体角は 0.055 msr) 蒸発残留生成物と弾性散乱粒子との分離はサイクロトロンの RF を stop 信号として 30 cm の飛行距離の TOF で行った。

$^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$  反応系については前回報告したように理研の 160 cm サイクロトロンにおいて 110 MeV, 125 MeV で行った。本研究でしらべた反応系を表 1 にまとめた。

### [結果及び考察]

弾性散乱及び蒸発残留核の角度分布より、全反応断面積及び蒸発残留核生成断面積、 $\sigma_R$  と  $\sigma_{ER}$  を求めた。更に、反応の最大角運動量及び fusion の臨界角運動量、 $l_{max}$  と  $l_{crit}$  を求めた。これらの実験値は表 1 にまとめてある。

120, 160 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$  反応系について  $\Delta E$ -E 測定法により、各反応生成物の原子番号、エネルギースペクトル及び角度分布が得られた。120 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$  反応系では  $Z = 5 \sim 16$  まで重心系で  $20^\circ \sim 60^\circ$  についてのデータが得られた。また 160 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$  反応系ではターゲット中の C 及び O の contamination による影響を除くことができなかつたために  $Z = 10 \sim 18$  までのデータが重心系で  $40^\circ$  付近についてしか得られなかつた。

エネルギー分布では  $Z \geq 10$  の生成物において単一の鉤鐘型のエネルギースペクトルを示し、平均運動エネルギーもほぼクーロン斥力に近く典型的な strongly damped 衝突の現象を呈している。  $5 \leq Z \leq 8$  の生成物について準弾性散乱ピークがみられた。角度分布については  $Z \leq 10$  の生成物で前角ピークを示し、  $11 \leq Z \leq 16$  の生成物では  $1/\sin\theta$  に近い角

すえきけいすけ・はつかわゆういち・おおつきつとむ・なかはらひろみち・  
まがらまさあき・こうのいさお

度分布を示した。これらの結果は、入射核から電荷が4つ離れた生成核までは明らかに深部非弾性過程による質量及び電荷移行生成物であることが示された。110, 125 MeV  $^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$  反応系においても電荷の移行が3までの生成物にその傾向が強くあらわれた。それに対して120 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$  では  $Z \geq 11$ , 125 MeV  $^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$  では  $Z \geq 12$  の重い生成物については、fusion-fission または非常に長い相互作用時間を経て生じたと考えられる。

電荷分布については、図1に120, 160 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58,62}\text{Ni}$  ( $\theta_{\text{cm}} = 40^\circ$ ) での生成断面積を示した。標的核が  $^{58}\text{Ni}$  から  $^{62}\text{Ni}$  に変わると  $14 \leq Z \leq 16$  の生成断面積比は120 MeV では1.3倍程度の差があるが160 MeV では1.8倍程度に増加する傾向がみられた。図2に複合核及びその励起エネルギーが同じになる反応系の140 MeV  $^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$ , 125 MeV  $^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$ , 120 MeV  $^{12}\text{C} + ^{58}\text{Ni}$  について電荷分布を  $\theta_{\text{cm}} = 40^\circ$  で比較した。これらの電荷分布については多核子移行と核分裂の可能性を拡散模型と統計模型から議論する予定である。

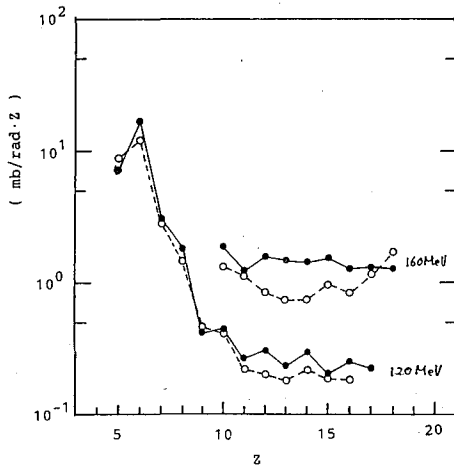


Fig.1 Charge distributions in two different systems;

•  $^{12}\text{C} + ^{58}\text{Ni}$  and  $^{12}\text{C} + ^{62}\text{Ni}$  at  $\theta_{\text{cm}} = 40^\circ$ .

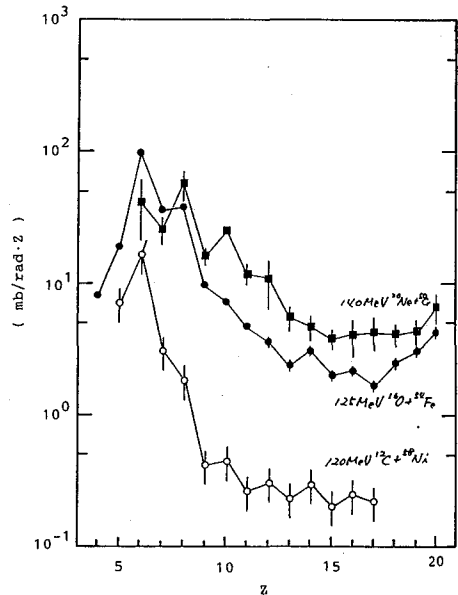


Fig.2 Charge distributions in three different systems;

$^{120}\text{MeV}^{12}\text{C} + ^{58}\text{Ni}$ ,  $^{125}\text{MeV}^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$  and  $^{140}\text{MeV}^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$  at  $\theta_{\text{cm}} = 40^\circ$ .

Table 1 Summary of the conditions for compound nucleus formation

Reaction	Compound nucleus	Fassility ( $Z^2/A$ )	$E_{\text{lab}}$ (MeV)	$E_{\text{CN}}$ (MeV)	$\sigma_R$ (mb)	$I_{\text{max}}$ (ft)	$\sigma_{\text{ER}}$ (mb)	$I_{\text{crit}}$ (ft)
$^{12}\text{C} + ^{58}\text{Ni}$	$^{70}\text{Se}$	16.5	120.	100.8	1868+36	52+1	1282+47	44+1
			160.	133.9	2021+39	63+1	1289+58	51+1
$^{12}\text{C} + ^{62}\text{Ni}$	$^{74}\text{Se}$	15.6	120.	106.0	1897+35	53+1	1261+74	44+1
			160.	139.5	2050+40	64+1	1234+123	50+2
$^{16}\text{O} + ^{54}\text{Fe}$	$^{70}\text{Se}$	16.5	110.	84.9	1925+100	54+2	1240+70	43+1
			125.	97.0	2027+54	59+1	1240+70	46+1
$^{20}\text{Ne} + ^{50}\text{Cr}$	$^{70}\text{Se}$	16.5	114.	85.7	1561+24	53+1	975+68	43+1
			140.	104.3	1753+48	62+2	1044+89	48+1
$^{20}\text{Ne} + ^{54}\text{Cr}$	$^{71}\text{Se}$	15.6	140.	110.4	1824+45	65+2	1093+83	51+1

## Reference

1) 末木ら 第28回放射化学討論会講演予稿集 ZA10 (1984)

(原研) 〇畑健太郎, 永目諭一郎, 馬場灌子, 関根俊明, 市川進一  
(阪大・理) 横山明彦, 馬場宏, 奇藤直, 篠原厚

〔序論〕  $^{197}\text{Au}$  の重イオン反応における核子移行過程について、我々はこれまでに核化学的手法を用いて、一連の標的核類似生成物の励起関数、平均反跳飛程等の測定を行う一方、これらとの相補的なデータとして入射粒子類似生成核の運動エネルギー分布および角度分布をカウンター実験により求めてきた。その結果、(1) 中性子移行反応についてはトンネル模型を適用し、入射エネルギーと相互作用距離の関係を明らかにし、(2) 入射粒子類似生成物の同位体生成断面積の  $Q_{gg}$  依存性からは、 $Z = A$  以下の元素成分が同じ核温度の二重原子核系の崩壊に由来することを解明した。また核子移行過程のうち、反応系に持ちこまれた運動エネルギーをほとんど消失しない準弾性過程と、大きな運動エネルギーの消失を伴う深部非弾性散乱過程の実験的特徴がいくつか観測された。<sup>1)</sup>

今回は、角度分布の実験データを追加して、準弾性散乱と深部非弾性散乱の競合関係を詳細に調べ、非対称的な反応系に特有な核子移行過程の構造について検討したので報告する。

〔実験〕 原研タンデム加速器で加速された  $105\text{ MeV } ^{16}\text{O}$  により  $\text{Au}$  ターゲットを照射し生成する入射粒子類似核をカウンターテレスコープで検出し、これらのエネルギースペクトルと角度分布を測定した。又、標的核類似生成核と関連する情報を得る目的で、カウンターテレスコープと  $\gamma$  線検出器とのコインシデンス計測を行った。

〔結果〕 生成核別の微分断面積の角度分布を Fig. 1 に示す。ここで  $^{16}\text{O}$  は弾性散乱過程に由来するものである。 $^{17}\text{O}$  以下  $\text{Be}$  までは、非弾性散乱によるものので二つの大きな特徴が見られる。一つは角度分布のピーク位置と巾に因るもので、生成元素の原子番号が減少すると共にピーク位置は前方へ徐々に移動し、ピークの中は少しずつ増加する傾向が見られる。これらの特徴は、核子移行の少ない反応では準弾性散乱が優勢であること、核子移行数が増すと共に核表面より深部での非弾性散乱過程の寄与が増していくことを示唆している。もう一つの特徴は、 $Z = 8$  より大きな原子番号の生成核が見出されていないことである。これは非対称的な反応系に特有な現象と考えられるが、さらに検討する必要がある。

準弾性散乱過程と深部非弾性散乱過程との競合関係を詳しく調べるために各生成元素の運動エネルギー (TKE) を  $5\text{ MeV}$  毎に分割し、それぞれ角度分布を求めたものを Fig. 2 に示す。ここには核子移行の少ない  $\text{O}$  と  $\text{N}$  について示したが、 $15 \sim 20\text{ MeV}$  の運動エネルギー損失を示す成分が存在することが確認された。Fig. 3 には  $59^\circ$  の反応角度で測定された生成核のエネルギースペクトルとクーロンエネルギーの関係を示した。生成核の原子番号が減少すると共にクーロンエネルギーに近い運動エネルギーで放出されていることがわかる。これは  $Z$  の生成核がクーロン反発力を放出されたものと考えられ、深部非弾性散乱の様相を示している。

はたけんちろう、ながめゆいちろう、ばばすみこ、せきねとしあき、いちかわしんいち  
よこやまあきひこ、ばばひろし、さいとうたけし、しのほらあつし

これまでに得られたデータをもとに、二重原子核系の相互作用に拡散模型を適用し、準弾性散乱と深部非弾性散乱との競合関係を統一的に理解するための議論を行なう予定である。一方、カウンターレスコープとγ線検出器とのコインシデンス・データから、標的核類似生成核より見込入射粒子類似生成核のエネルギー・スペクトルを求め、反応機構についての考察を行なう予定である。

[参考文献]

1). 横山ら. 第28回放射化学討論会講演予稿集: 2A05(1984).

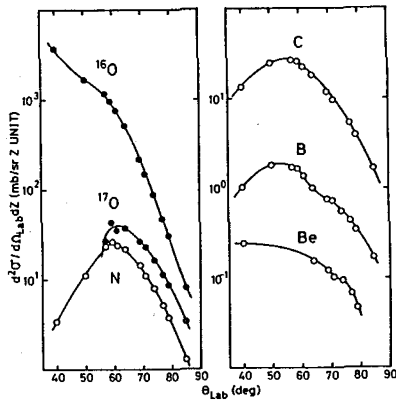


Fig.1 Angular distributions of projectile-like fragments from the reaction  $^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$  at  $E_{\text{Lab}} = 104$  MeV.

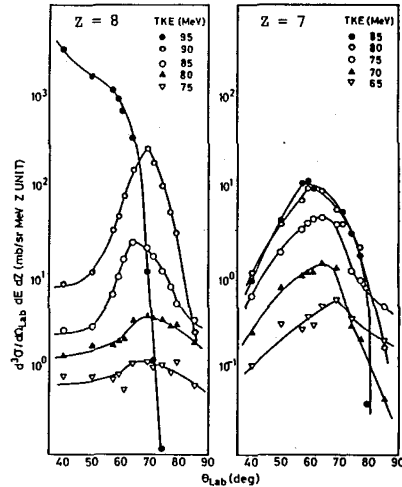


Fig.2 Angular distributions as a function of total kinetic energy of projectile-like fragment from the reaction  $^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$  at  $E_{\text{Lab}} = 104$  MeV.

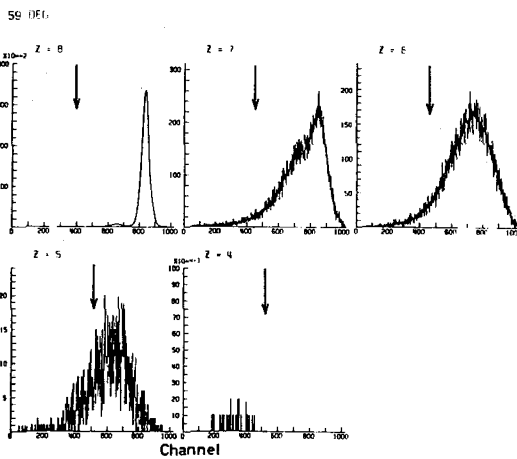


Fig.3 Energy spectra of projectile-like fragments from the reaction  $^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$  at  $E_{\text{Lab}} = 104$  MeV, and  $\theta_{\text{Lab}} = 59$  deg. Arrows mark the lab-energies corresponding to the Coulomb repulsion of two touching spherical fragments in exit channel.

(阪大理・原研<sup>†</sup>) ○横山明彦, 高橋成人, 鈴木敏夫<sup>†</sup>, 庄司正秀,  
 篠原伸夫<sup>†</sup>, 関根俊明<sup>†</sup>, 斎藤直, 永目論一郎<sup>†</sup>, 市川進一<sup>†</sup>, 畑健太郎<sup>†</sup>,  
 馬場澄子<sup>†</sup>, 馬場宏

稀土類元素を含めた pre-actinide 領域の複合系について, 核分裂障壁の角運動量依存性を調べることを目的とし, 重イオン反応を利用した実験および研究がされてきた. それらの研究の多くは, 全反応断面積に対する核分裂断面積や蒸発残留核の断面積に注目している. 従って, 重イオン核反応の核分裂過程と競合する蒸発過程の詳細を調べることは重要である.

我々は今回  $^{197}\text{Au}$  と  $^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}$  の反応によって生成する複合核の中性子放出に関する実験結果を報告し, 新しく実験的に導出した核運動量依存性を持つ核分裂障壁  $B_f(J)$  を用いて, 蒸発過程と核分裂過程の競合について議論を行なう. 実験の詳細については前回の報告に述べた通りである.<sup>1,2)</sup> 実験結果は, 図2に示した.

複合系に持ち込まれる角運動量の分布は連続的であるため, 測定可能な物理量は一般に, 許容される全ての角運動量についての平均値になってしまう. しかし, 馬場らは蒸発残留核生成反応に比して核分裂が従であるような pre-actinide 領域においては, 与えられた系について唯一つの  $J$  に対する  $B_f(J)$  を, 励起関数の実験データから求めることができることを示した.<sup>3)</sup> さらに, 異なる系の障壁の値を互いに関連づける速度 (tangential velocity) の次元を持つ普遍的な変数を見だし, 核分裂障壁  $B_f$  の角運動量依存性を与える新しい経験式を次のように得た.<sup>3)</sup>

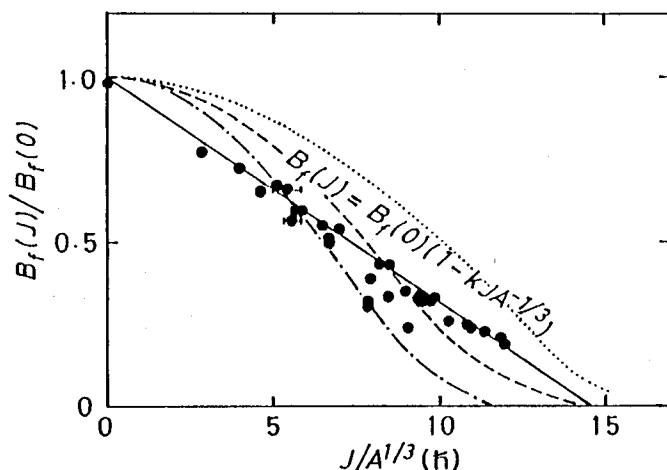


図1. 核分裂障壁の角運動量依存性. 図中の記号の説明については, 本文を参照せよ.

よこやまあきひこ・たかはしなると・すずきとしお・しょうじまさひで  
 しのはらのふお・せきねとしあき・さいとうただし・ながめゆいちろう  
 いちかわしんいち・はたけんたろう・ばばすみこ・ばばひろし



$$B f(J) = B f(0) (1 - K J / \Lambda^{1/3})$$

$$K = 0.069 \pm 0.003 \hbar^{-1}$$

ここで、 $J$ は角運動量、 $\Lambda$ は核分裂する原子核の質量数である。図1に、核分裂障壁の実験値(黒丸)および上記の式による計算値(実線)を併せて示した。また、比較のために rotating liquid drop model<sup>4)</sup>による障壁の計算値を任意に各々 $^{43}\text{Sc}$ (鎖線)、 $^{157}\text{Ho}$ (点線)、 $^{209}\text{At}$ (破線)の三つの場合について示した。この核分裂障壁の経験式を $^{16}\text{O}$ および $^{12}\text{C}$ 誘起反応について適用した ALICEコード<sup>5)</sup>を用いて、核分裂および蒸発残留核の断面積の計算を行った。その結果を我々の実験値および核分裂断面積の文献値と図2において比較した。実験値と計算値は、蒸発残留核においては大体の一致を示し、核分裂断面積については非常に良い一致を示した。

#### 参考文献

- 1) 馬場ら, 第26回放射化学討論会講演予稿集(1983) 1A07
- 2) 馬場ら, 第27回放射化学討論会講演予稿集(1984) 2A08
- 3) H. Baba and S. Baba.  
to be published.
- 4) S. Cohen et al., Ann. Phys. (N.Y.)  
82 (1974) 557.
- 5) F. Plasil et al., Phys. Rev. C11  
(1975) 508.
- 6) T. Sikkeland, Phys. Rev. 135B  
(1964) 669 ; G. E. Gordon et al., Phys.  
Rev. 120 (1960) 1341.

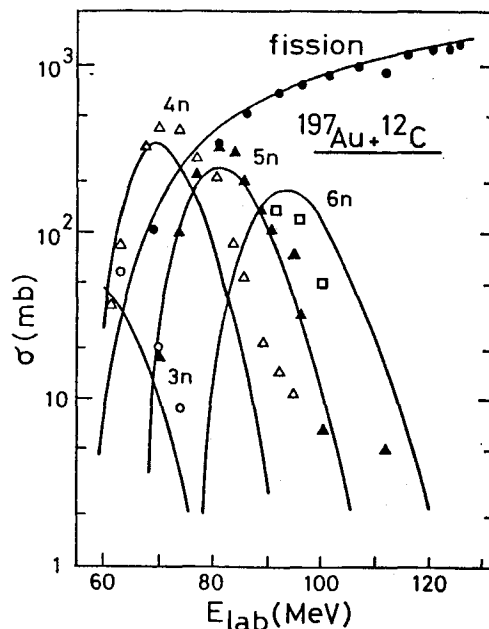
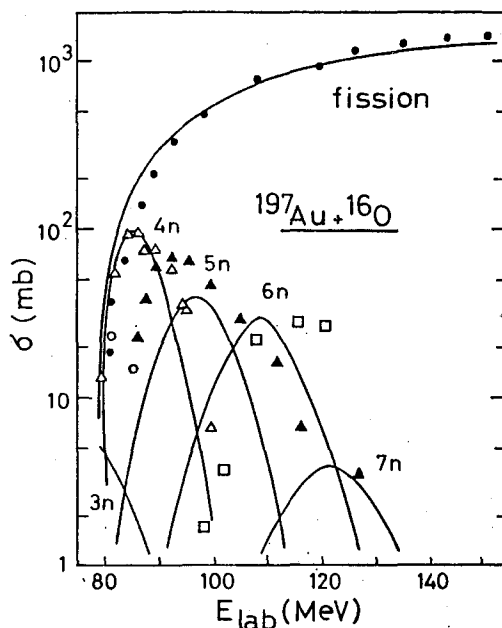


図2. 蒸発残留核および核分裂の励起関数.  
上図は $^{197}\text{Au} + ^{16}\text{O}$ 反応の場合, 下図は  
 $^{197}\text{Au} + ^{12}\text{C}$ 反応の場合である.

# 1A16

$^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  反応

(新潟大理、東大核研、都立大理、原研) ○工藤久昭、野村亨、  
末木啓介、初川雄一、間柄正明、堀越裕三、橋本哲夫、外林武

(序)

重イオンを用いてアクチノイド元素の新同位体の合成を行う際、融合反応と利用することが多い。本研究では、いまだ発見されていないプロトアクチニウムの同位体(質量数が219~221)とネプツニウムの同位体(質量数~227)の合成の試みとして、 $^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$  と  $^{209}\text{Bi} + ^{20}\text{Ne}$  の系を選び実験を行ったので報告する。

[実験]

(照射) 理研サイクロトロンにて  $^{16}\text{O}$  (100~120 MeV, ビーム電流  $\sim 50$  nA), または、 $^{20}\text{Ne}$  (95~125 MeV, ビーム電流  $3\sim 20$  nA) を加え、約  $1\text{ mg/cm}^2$  厚の  $^{209}\text{Bi}$  を target とし照射を行った。

(測定法)

1. He-jet 法による  $\alpha$  放射体の測定

自作の He-jet 輸送装置を用い、He-jet の出口に取り付けた  $300\text{ mm}^2$   $\text{Si}(\text{Au})$  検出器により半減期が数秒までの反応生成物の  $\alpha$  線と自発核分裂の測定を行った。半減期が長い核種(数十秒以上)については、He-jet の出口から一定距離だけ離れたところに  $\text{Si}(\text{Au})$  検出器を取り付け、コレクションテープをその位置まで移動させて測定を行った。コレクションテープの移動はマイクロコンピュータで制御し、テープが移動している間は、測定が行われぬようにゲートパルスが出力されている。また、半減期解析を行うための時間の信号を Time Generator より出力し、 $\alpha$  線の信号とともに、event-by-event で磁気テープに記録した。

2. In-beam 法による  $\alpha$  放射体の測定

半減期が数ミリ秒以下の核種の測定を行うために in-beam 法を用いた。Bi target 中に生成した  $\alpha$  放射体の  $\alpha$  線を  $\text{Si}(\text{Au})$  検出器で測定した。数ナノ秒から数百ナノ秒の半減期の核種については、サイクロトロンの周期で TAC をつくることにより、周期の間での  $\alpha$  壊変を測定した。また数百マイクロ秒から数ミリ秒の半減期のものは、ビームを数ミリ秒のパルス状とし、ビームパルスとビームパルスの間での崩壊を測定した。

3. Recoil catcher 法による測定

半減期の長い核種を利用して He-jet 法の効率を求めめるために、recoil catcher としアルミ箔を target の下流におき、照射終了後、catcher foil 中の  $\alpha$  線を測定した。

4.  $\gamma$  線による反応生成物の測定

target 核近傍の核種および核分裂生成物の収率を求めめるために、アルミ箔で包んだ Bi target を照射し、照射終了後、直接および化学分離後、その  $\gamma$  線を  $80\text{ cm}^3$   $\text{Ge}(\text{Li})$  検出器および 4096 channel 波高分析器にて測定した。

くどうひさあき、のむらとある、すえきけいすけ、はつかわゆういち、まがらまさあき  
ほりこしゆうぞう、はしもとてつお、そとばやしあけし

[結果]

結果の一部を図1~3に示す。図1は $^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$ の  $\mu\text{-beam}$ 測定で得られた $\alpha$ 線スペクトルの一例である。半減期が数十ナノ秒の核種( $^{215}\text{Fr}$ , 半減期0.09 $\mu\text{s}$ )から数時間( $^{211}\text{At}$ , 半減期7.22分)までの核種が測定された。

これらの核種の励起関数を図2に示す。また、 $^{209}\text{Bi} + ^{20}\text{Ne}$ の系で He-jet 法で測定された $\alpha$ 線のスペクトルの一例を図3に示す。219~221 Pa および  $\alpha \sim ^{227}\text{Np}$ に相当する $\alpha$ 線は現在のところまだ確認されていない。発表ではこれらの核種の生成と確認に関係のある種々の要因について検討を加えたい。

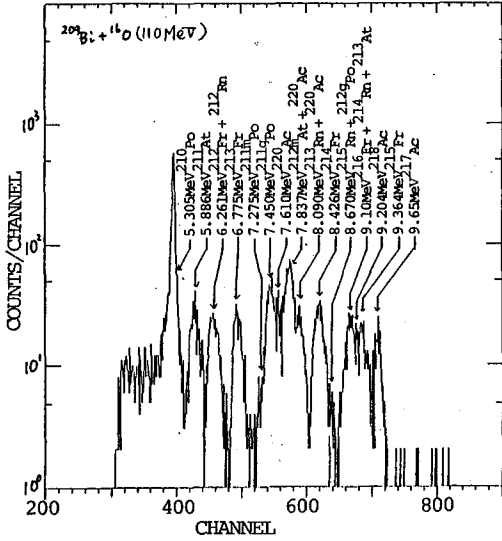


図 1

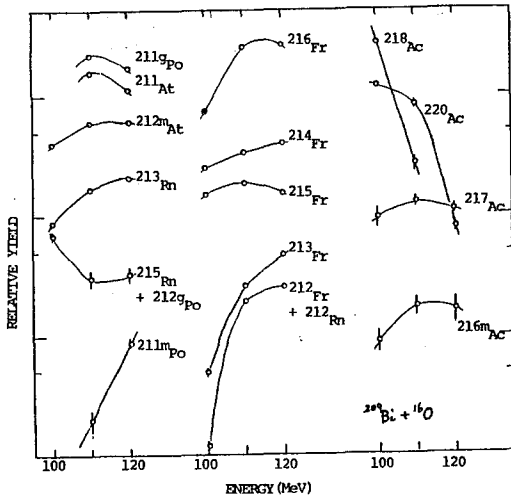


図 2

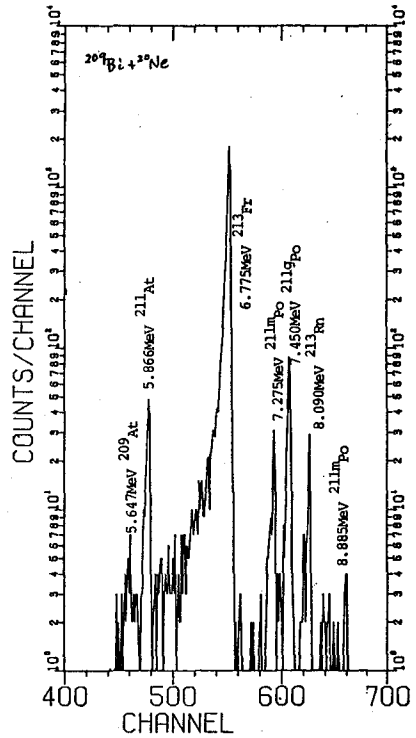
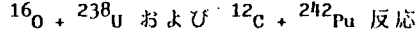


図 3

重イオン照射による超ウラン元素の研究(3)



(原研、都立大\*、広島大理\*\*、東大核研\*\*\*、京大原研\*\*\*\*)

○篠原伸夫、白田重和、市川進一、鈴木敏夫、開柄正明、岡下宏  
吉川英樹\*、岩田洋世\*\*、吉沢康和\*\*、柴田誠一\*\*\*、藤原一郎\*\*\*\*

緒言

重イオン核反応により超ウラン元素を合成し、その核的並びに化学的性質および反応機構を明らかにすることを目的として、アクチノイドターゲットに重イオンを照射し、放射化学的手法により生成核種を分離定量する実験を進めている。前回の本討論会において、 $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$  反応により  $^{250}\text{Fm}$  等 17 核種が生成することを報告したが<sup>1)</sup>、この反応系と同じ複合核 ( $^{254}\text{Fm}$ ) を形成する  $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  反応の実験を新たに開始した。 $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  反応においても、 $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$  反応によるものとはほぼ同じ核種が生成することが判明し、その励起関数が求まった。今回は、両反応系を比較し、その差異について報告する。

実験

$^{242}\text{Pu}$  ターゲットは、イソプロピルアルコールを用いた電着法により作成した ( $250 \mu\text{g Pu/cm}^2$ 、 $^{242}\text{Pu}$  純度 99.98%)。照射は、原研タンデム加速器を用いて行ない、 $^{12}\text{C}$  イオンビームは、エネルギー 75-95 MeV およびカレント約 200 pA であり、照射時間は 2 時間であった。

照射後、反跳核を捕捉したアルミニウム箔を酸に溶解し、イオン交換法による迅速化学分離を行なった<sup>2)</sup>。分離後、各アクチノイドフラクションの  $\alpha$  および  $\beta$  放射能を測定して生成量を求めた。

結果および考察

本実験によって得られた  $^{250}\text{Fm}$  の生成断面積を Fig.1 に示す。 $^{250}\text{Fm}$  は、 $^{238}\text{U}(^{16}\text{O}, 4n)^{250}\text{Fm}$  および  $^{242}\text{Pu}(^{12}\text{C}, 4n)^{250}\text{Fm}$  反応によって生成すると考えられるが、励起関数は両反応のクーロン障壁の差 (17.6 MeV) だけシフトしていることがわかる。また  $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  反応系の生成断面積の方が大きな値をとるのは、ALICE コード<sup>3)</sup> の計算結果等を考慮すると、複合核の生成断

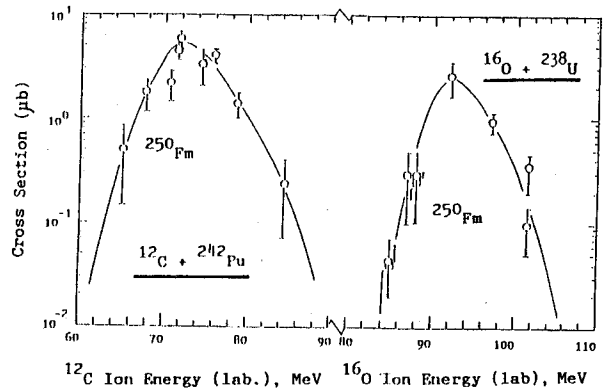


Fig.1 Excitation functions of  $^{250}\text{Fm}$  synthesized from  $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  (left figure) and  $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$  (right) reactions.

しのはらのおお、うすだしげかず、いちかわしんいち、すずきとしお、まがらまさあき、おかしたひろし、よしかわひでき、いわたようせい、よしざわやすかず、しばたせいいち、ふじわらいちろう

面積が  $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$  反応のそれより大きいこと、並びに複合核の fission と中性子蒸発との競合反応 ( $\Gamma_n/\Gamma_f$ ) の違いによるものと推論される。

$^{244}, ^{245}, ^{246}\text{Cf}$  の生成断面積を Fig.2 に示す。これらの核種生成の入射粒子エネルギー依存性は、両反応系で同じ傾向を示していることがわかる。

また生成断面積は、 $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  反応系の方がほぼ1桁大きい。これらカリフォルニウム核種は、 $^{238}\text{U}(^{16}\text{O}, xn)^{250-x}\text{Cf}$  ( $x=4,5,6$ ) 並びに  $^{242}\text{Pu}(^{12}\text{C}, xn)^{250-x}\text{Cf}$  ( $x=4,5,6$ ) 反応によ

って生成したのと考えられ、計算結果も本実験とほぼ同じ励起関数を与える。

$^{242}, ^{244}\text{Cm}$  の生成断面積を Fig.3 に示す。これらの核種は、複合核を経ない transfer 反応によって生成するものと考えられる。また  $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  反応においては、これら  $^{242}, ^{244}\text{Cm}$  核種は化学分離後のアメリカウムフラクションにおいても検出された。これは、 $^{242}, ^{244}\text{Am}$  が生成してこれが  $\beta$  崩壊したものであることがわかった。

### 文献

- 1) 篠原他：第28回放射化学討論会，2A06（1984）。
- 2) 白田他： 同上 ，2A13（1984）。
- 3) M. Blann：Report C00-3494-29（1976）。

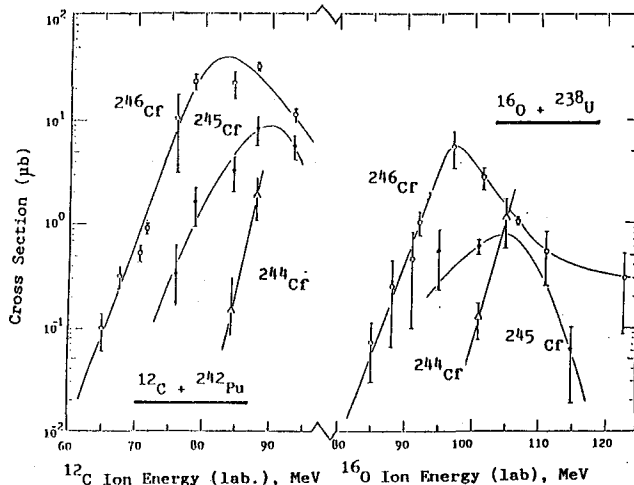


Fig.2 Excitation functions of  $^{244}, ^{245}, ^{246}\text{Cf}$  synthesized from  $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  (left figure) and  $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$  (right) reactions.

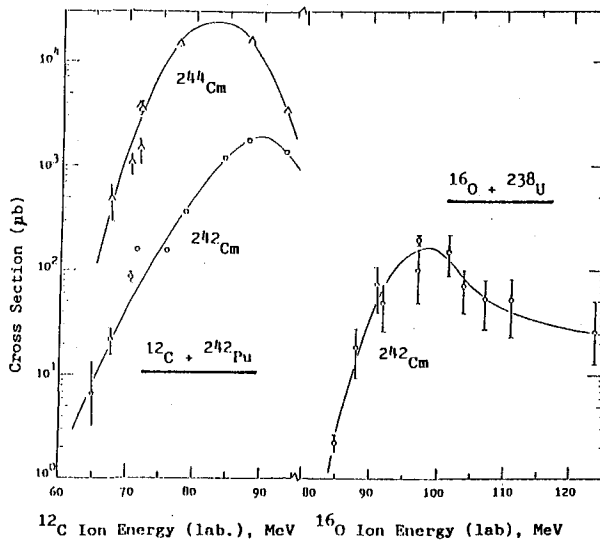
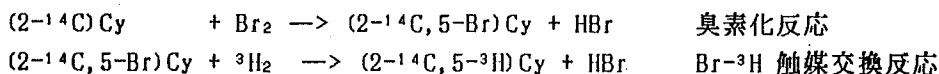


Fig.3 Excitation functions of  $^{242}, ^{244}\text{Cm}$  synthesized from  $^{12}\text{C} + ^{242}\text{Pu}$  (left figure) and  $^{16}\text{O} + ^{238}\text{U}$  (right) reactions.

(大放研、近畿大農\*) ○朝野武美、桐谷玲子、藤田慎一、  
堂丸隆祥、川西徹朗\*

**緒言** トリチウムのβ壊変にともなう化学的効果の研究に用いる二重標識(2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)シトシンの合成を試みた。同化合物は次の反応で合成することができる。



前回(第27回討論会、p80)、臭素化反応の条件について研究を行い、結果を報告した。今回、重水素ガスを用いて、Br-<sup>3</sup>H 触媒交換反応の条件について研究を行い、さらにそれらの結果を参考にして、キャリアーフリーの放射性物質を使って<sup>3</sup>H、<sup>14</sup>C二重標識シトシンを合成したので、報告する。

**実験-1 Br-D 触媒交換反応** 非放射性(5-Br)Cyを1-N NaOH水溶液(3ml)に溶かし、10% Pd/CaCO<sub>3</sub> 触媒を加え、脱気の後、重水素ガスを導入し(反応容積 100 cm<sup>3</sup>)、反応させた。詳しい反応条件を表1に示す。未反応 BrCyと生成した Cyの量をHPLCを使って求め、Cy中のD分布を<sup>1</sup>H-NMR測定装置を使って調べた。

**実験-2 (2-<sup>14</sup>C, 5-<sup>3</sup>H)シトシンの合成** 市販の(2-<sup>14</sup>C)Cy(0.63 mg, 0.29 mCi、標識率81%)と臭素(0.34 μl)を含むCCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O(73 μl / 500 μl)を、0℃で1時間、反応させた。生成した BrCyをHPLCで精製分取した。得られた(2-<sup>14</sup>C, 5-Br)Cy(0.49 mg, 0.12 mCi)、1N-NaOH(25 μl)と10% Pd/CaCO<sub>3</sub> 触媒(0.5mg)をブレイクシールアンプルに入れ、<sup>3</sup>H<sub>2</sub>ガス(1 Ci, 0.39 ml(STP))を導入し(反応容積 14 cm<sup>3</sup>)、15℃で1時間、反応させた。反応終了後、未反応 <sup>3</sup>H<sub>2</sub> ガスを77 Kに冷却された活性炭に吸着させて回収した。反応生成物の定量を、HPLCと液体シンチレーションカウンターで行った。

**結果と考察** Br-D 触媒交換反応後のBrCyと4種類のCyの割合を表1に示す。5D6D、…等はCyの5位と6位の付加物を表す。Br-Cyの量を一定にし、Pd触媒量など4つの因子の値を増

Table 1. Distribution of D in the products in Br-H exchange reaction  
between [5-Br]Cytosine and D<sub>2</sub> gas.

Run	BrCy mg	D <sub>2</sub> mmHg	Pd Cat. mg	Temp. °C	Time h	Product, %				
						5Br6H*	5D6H	5H6D	5D6D	5H6H
1	100	89	50	15	2	67	33	0	0	0
2	100	89	200	15	2	22	75	0	0	3
3	100	89	50	15	20	0	64	8	12	16
4	100	178	200	15	1	0	39	32	8	21
5	100	178	200	80	1	0	7	45	48	0

\* unreacted

○あさのたけよし、きりたにれいこ、ふじたしんいち、どうまるたかあき、  
かわにしてつろう

大きすると、6D 化合物が現われることが分った。また、BrCy が消失する頃、(5H6H)Cy が現われることも分った。従って、純度の高い (5D6H)Cy を得るには、BrCy が消失する前に、反応を中止することが好ましいという結論を得た。

次に、放射性物質を用いた反応結果について述べる。臭素化反応及び Br-<sup>3</sup>H 触媒交換反応で得られた生成物のラジオー及びUVクロマトグラムをそれぞれ図1の(A)及び(B)に示す。(A)において、シトシンは消失し、BrCy の生成率は 59 % であった。(B)においても、スタート物質である BrCy が消失し、Cy の生成率は 90 % であった。臭素化及び<sup>3</sup>H化後の回収された反応物質中の目的物質の量及び放射能を表2に示す。臭素化-HPLC精製-<sup>3</sup>H化後の放射性シトシンの回収率は 29 % であった。<sup>14</sup>C (51 mCi / mmol) の比放射能は反応中変化しなかつた。

Cy の <sup>3</sup>H の比放射能は 25 Ci / mmol であった。

この値は 81 % の <sup>3</sup>H 標識率に相当する。従って、二重標識率は 70 % になる。5位の<sup>3</sup>H 化合物の純度はまだ求められていないが、得られた<sup>3</sup>H、<sup>14</sup>C 二重標識シトシンは、β壊変効果の研究に用いる上で、放射能について満足すべきものである。(本研究の一部は富山大学トリチウム科学センター施設で行われた。)

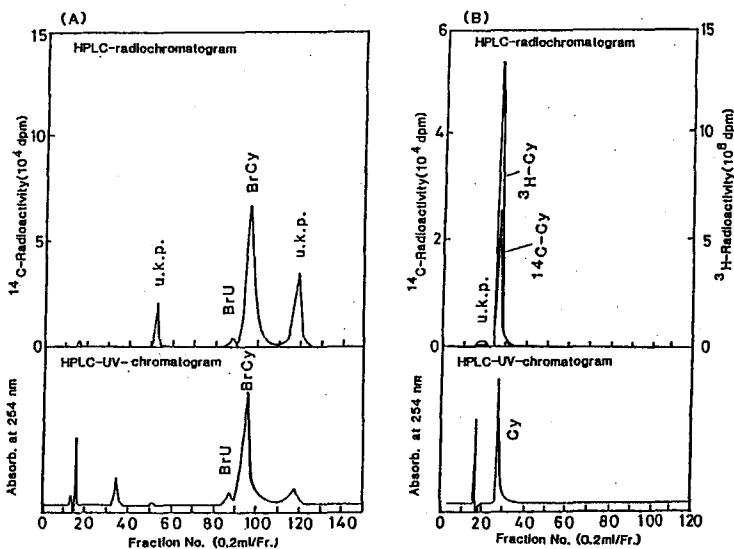


Fig. 1 Radio- and UV-chromatograms on HPLC.

(A): Bromination of [2-<sup>14</sup>C]cytosine.

(B): Br-<sup>3</sup>H exchange reaction between [2-<sup>14</sup>C,5-Br]cytosine and <sup>3</sup>H<sub>2</sub> gas.

Table II. Yields and radioactivities of products in bromination and Br-<sup>3</sup>H exchange reaction.

Products	Wt./mg	<sup>14</sup> C Act./mCi	<sup>3</sup> H Act./Ci
[2- <sup>14</sup> C,5-Br]Cy	0.63	0.17	—
[2- <sup>14</sup> C,5- <sup>3</sup> H]Cy	0.18	0.080	0.040

[2-<sup>14</sup>C]cytosine (0.63 mg, 0.29 mCi) was used as starting material.

(大放研、近畿大農\*) ○朝野武美、桐谷玲子、藤田慎一、  
川西徹朗\*

**緒言** トリチウムは核融合炉開発研究における燃料として注目されており、その生体への影響を化学的に研究することは重要である。F. Krasin 等 (1976年) は凍結状態で、( $2\text{-}^{14}\text{C}$ ,  $5\text{-}^3\text{H}$ ) シトシンを含む DNA 溶液について、 $^3\text{H}$ - $\beta$  壊変効果を調べた結果、壊変を起こしたシトシンがウラシルに変わることを見つけた。我々は核酸塩基自身を使って類似の研究を行った。放射線化学的効果を詳細に調べ、壊変効果を検討したところ、彼等と異なる結果を得た。本研究では、放射性シトシンに種々の量の非放射性シトシンを希釈剤として加え、放射線化学的効果による放射性シトシンの分解を抑制して、壊変効果の識別を容易にした。

**実験** (1) ( $2\text{-}^{14}\text{C}$ ,  $5\text{-}^3\text{H}$ ) シトシン水溶液 ( $2\text{-}^{14}\text{C}$ ,  $5\text{-}^3\text{H}$ ) シトシン (二重標識率 70%) を合成し、HPLCで精製後、所定の試料に直ちに 15倍、83倍 または 360倍の重量比に相当する非放射性シトシンを混ぜ、1 mlとした。それを 4 ccのブレイクシールアンプルに入れ、1 気圧の酸素と共に溶封したものを冷蔵庫中で放置した。反応条件を表 1 に示す。

(2) **分析及び放射能測定** 試料を 200 日間放置後、反応溶液の一部を取って、2次元の薄層クロマトグラフ分離を行い、スパークチェンバーで分解生成物の位置を確かめ、スポットを掻き取った。また、平行して高速液体クロマトグラフ分離も行い、溶離液を分画採取した。両者について、液体シンチレーションカウンターによる、二重標識試料測定法で、放射能を測定した。

**結果と考察** 分解生成物のスパークチェンバー測定によるイメージ (Run 1) を図 1 に示す。これは、 $^3\text{H}$ と $^{14}\text{C}$ が混ったイメージで、分解率 0.01%以上の物質が 17個検出された。親物質であるシトシン (スポット 4) の放射能が強過ぎるので、4の位置は 10分間

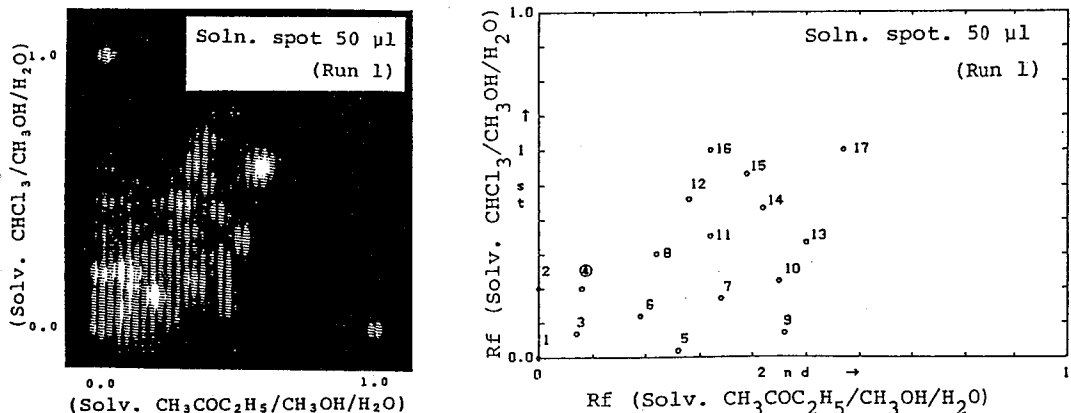


Fig. 1.  $^3\text{H}$ -,  $^{14}\text{C}$ -spark-chamber image of TLC-radiochromatogram. (TLC plate: Silica gel 60, Merck; Polaroid Camera: film 667; exposure: 2h without window)

○あさのたけよし、きりたにれいこ、ふじたしんいち、かわにしてつろう



だけ露光し、残りの時間はAl膜で覆って測定した。次に、同試料のHPLC-ラジオクロマトグラムを図2に示す。親物質の前に5個のピークが得られたが、各ピークについて、前述TLC分離を行った所、1つのピークに1個ないし数個の物質が混っていることが分かった。

$^3\text{H}$  及び  $^{14}\text{C}$  について測定した、シトシンの分解率を表1に示す。 $^{14}\text{C}$  による値は、 $^3\text{H}$  による値より大きい。前者は、放射線化学効果と壊変効果を含んでおり、後者は放射線化学効果のみを含んでいる筈である。両者の差とトリチウムの壊変効果から計算される200日間の分解率(約3%)は、使用した標識シトシンの二重標識率(62%)を考慮すれば、約20%の誤差内で一致する。このことは、 $\beta$ 壊変を起こしたシトシンがほとんど分解していることを示している。各々の分解生成物の放射能測定の結果、 $\beta$ 壊変に特有のものと考えられる生成物(Fig. 1-No. 17 又は Fig. 2-e)が1個( $\beta$ 壊変量の約30%)みつかった。また、放射線分解生成物と類似の保持時間を示す物質が、多数生じていることが分かった。

**謝辞** 本研究のために文部省エネルギー特別研究(核融合)トリチウム理工学班より研究費の援助を受けた。トリチウム標識シトシンの合成に関する実験の一部は富山大学トリチウム科学センター施設を利用して行った。関係者の皆様に感謝の意を表します。

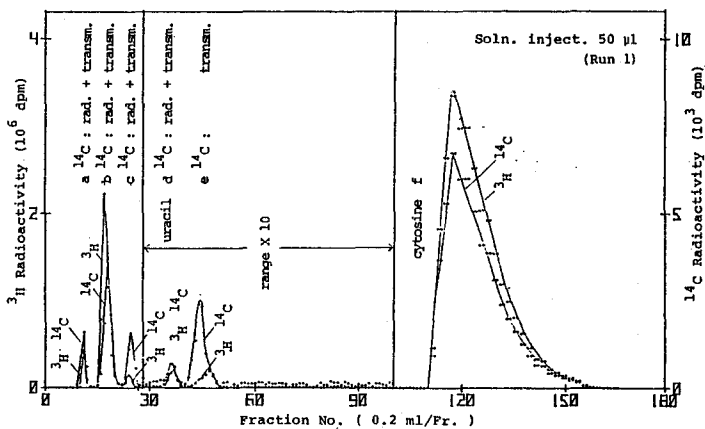


Fig. 2. HPLC-radiochromatogram of  $[2-^{14}\text{C}, 5-^3\text{H}]$ cytosine stored for 211 days in refrigerator (Run 1). (Column: reverse-phase nucleosil QC<sub>18</sub> 4 X 300 mm; Mobile phase: water)

Table 1. Percentage decomposition of radioactive cytosine.

Run		1		2		3		
		Rad. act. soln.	$^3\text{H}$ mCi/ml	0.63	1.60	0.55		
	$^{14}\text{C}$ µCi/ml	1.28	3.14	1.08				
Wt. ratio, $\frac{\text{Cy}}{[2-^{14}\text{C}, 5-^3\text{H}]\text{Cy}}$		15	83	360				
Decay time/d		211	243	166	198	215	243	
(Dose/eV) X $10^{-18}$		2.42	2.79	2.42	2.89	2.15	2.43	
Results	% Decomp. of cytosine	A ( $^3\text{H}$ )	9.5	9.8	2.7	3.4	1.8	2.2
		B ( $^{14}\text{C}$ )	13.0	12.9	4.4	5.6	3.7	4.5
	B - A		3.5	3.1	1.7	2.2	1.9	2.3
	% Decomp. cal. from decay		2.2	2.6	1.8	2.1	2.3	2.6

(千大教養・原研\*・東大RIセ)\*\*丸山裕嗣, 大橋國雄, 松岡弘充,  
茂木照十三\*, 守屋孝\*, 大室政英\*\*, 野川憲夫\*\*, 森川尚威\*\*

1. 演者らは、 $^6\text{Li} (n, \alpha)^3\text{H}$  及び  $^3\text{He} (n, p)^3\text{H}$  の反応を利用するトリフェニルメタン (TPM) のトリチウム標識化について研究してきた。これまでの実験から  $^3\text{He} (n, p)^3\text{H}$  反応により生成するトリチウムをより多く TPM に取り込ませるためには、この反応が気体ターゲットから発生する反跳トリチウムと固体の TPM との反応であることから、照射試料の形状の改良が必要であると考えられる。今回、照射アンフル内を凍結乾燥法により微粉末にした TPM で満たした試料に中性子照射し、 $^3\text{H}$  [TPM] の化学的収率、放射化学的収率および比放射能を求めたので報告する。

2. 種々の濃度の TPM のシクロヘキサソ溶液で照射用石英アンフルを満たした後、凍結乾燥法により氷水下でシクロヘキサソを除去した。次にヘリウム-3 (CEA 純度 99.9%) を所定の圧力まで入れてアンフルの先端を溶封した。なおアンフルは TPM の充填量に応じて、a: 13mmφ×60mm, b: 13mmφ×30mm, c: 6mmφ×60mm の3種類を使用した(表1)。

照射した TPM には元素分析で純度を検定したものをを用いた。計算値: C, 93.54; H, 6.53, 実測値: C, 93.40; H, 6.60。これらの試料に  $^{14}\text{C}$  あるいは安息香酸リチウム放射化検出器を装着し、日本原子力研究所の JRR-4 原子炉の T-パイプ (最大値  $8 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) で、10分、60分および120分中性子照射した。照射後の TPM は10分照射では淡黄色、60分および120分照射では黄褐色をそれぞれ呈していた。 $^3\text{H}$  TPM

表 1. 照射試料の組成とアンフルの形

$^3\text{He}$ (torr) / TPM (g)	15	30	60	120	240
0.3		⑤ <sup>c</sup> ⑥ <sup>b</sup>		⑪ <sup>c</sup> ⑫ <sup>c</sup> ⑬ <sup>c</sup>	
0.6	① <sup>a</sup>	⑦ <sup>c</sup>			
1.2	② <sup>a</sup>	⑧ <sup>a</sup>	⑨ <sup>a</sup>	⑩ <sup>a</sup>	
1.8	③ <sup>a</sup>				
2.4	④ <sup>a</sup>				

の精製はヘキサソを溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィ (シリカゲル, C-200 和光純薬) とエタノールからの再結晶法を行った。放射能測定は、液体シンチレーション計数法で行った。クエンチング効果に対する補正は、AES 法または同一系比較法により、測定器の計数効率  $n = [1, 2(n-^3\text{H})]$  Hexadecane (Amersham) を放射能標準体としてそれぞれ行った。なお、化学的収率は逆同位体希釈分析法によって求めた。

3. 各試料の照射時間, nvt. TPM と  $^3\text{He}$  のモル比及び  $^3\text{H}$  TPM の化学的収率、放射化学的収率、および比放射能を表2に示す。これによると、10分照射では TPM の分解は無視できるが、60分および120分照射では、化学的収率が94%、93%となり、TPM の分解が認められる。放射化学的収率は、 $^3\text{He}$  のこの範囲での圧力効果、アンフルの形、照射時間、及び TPM と  $^3\text{He}$  のモル比に関係なく 68~77% という高い値を示した。これは、凍結乾燥法により、TPM をその量によらずアンフル内に分散できたことによるものと思

まるやまひろつぐ・おおはしくにお・まつおかひろみフ・もきてるとみ・もりやたかしろ  
おおむろまさひで・のがわのりお・モリかわたおたけ

表 2.  ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$  反応による TPM のトリチウム化

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
照射時間 (min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	60	120
nvt ( $\times 10^{16}$ )	1.96	1.19	1.02	2.06	1.81	1.43	1.15	1.19	1.79	1.45	1.51	8.53	14.3
モル比 (TPM/ ${}^3\text{He}$ )	604	1153	2050	2854	257	280	481	584	271	133	31	32	32
化学的収率 (%)	100	100	100	99	100	100	100	100	100	100	100	94	93
放射化学的収率 (%)	76	77	73	70	72	77	68	68	75	67	48	75	71
比放射能 ( $\times 10^8$ Bq/mol)	1.44	0.459	0.212	0.294	2.95	2.30	0.939	0.809	2.90	4.24	13.5	116	183

られる (図 1)。図 2 は  $[{}^3\text{H}]$ TPM の比放射能を TPM の分子数/ ${}^3\text{H}$  の発生数に対して両対数グラフにプロットしたものである。比放射能はこの比が小さい程大きく、粉末状の TPM を用いた場合よりも明らかに高い。これはまた、TPM (粉末) と炭酸リチウム、フェネチルアルコール (液体) と  ${}^3\text{He}$ 、アセトアニリド (粗い粉末) と  ${}^3\text{He}$  などの混合物のトリチウム化や、さらに分子内にリチウムを持つ安息香酸リチウムのトリチウム化の場合よりも高い値となっている。 ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$  反応による TPM のトリチウム化では、TPM と炭酸リチウム混合物の場合とちがひ、TPM の分子数/ ${}^3\text{H}$  の発生数が  $10^5$  以下でも比放射能が上昇している。

${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$  反応を用いる有機化合物のトリチウム化は、これが気体と固体の反応であつても照射試料の調製かよび照射条件を適当に選べば高い放射化学的収率で比放射能の高いトリチウム標識化合物を得ることが出来る。また、照射後、炭酸リチウムに比べて、 ${}^3\text{He}$  ではターゲット物質からの標識化合物の分離が容易である。炭酸リチウムとの混合物で中性子照射すると分解しやすい化合物でも、 ${}^3\text{He}$  を用いることにより、その標識化が行いやすい実用的な方法と考えられる。

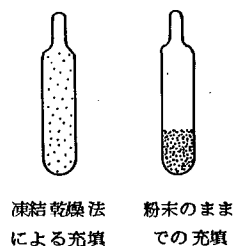


図 1. TPM の分散状態

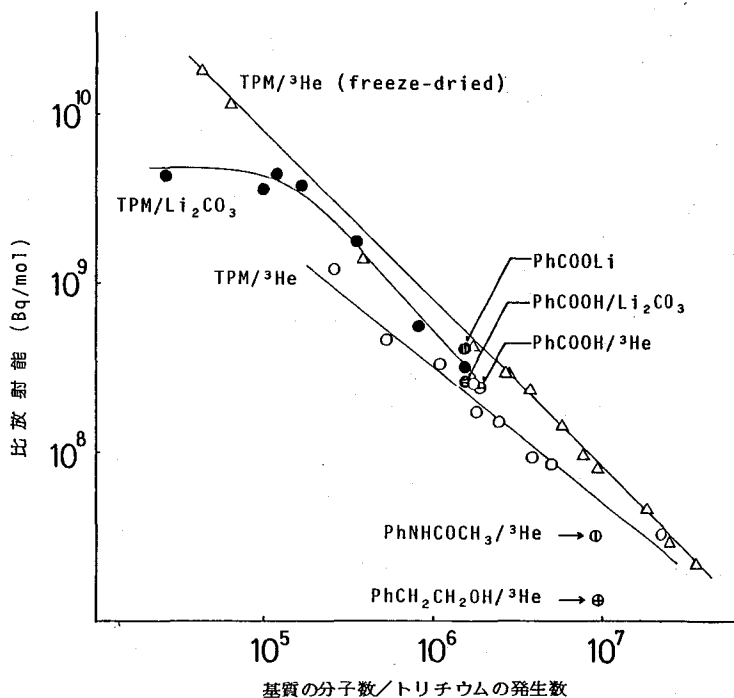


図 2. 基質の比放射能と基質の分子数/トリチウムの発生数との関係

1) 大橋 他, 第 28 回放射化学討論会 (1984)

固相メソテトラフェニルホルフィリンにおける  
反跳トリチウムの反応

(東北大・理、原研\*、日本メジフィジックス\*\*) ○伊澤郡藏、  
白橋浩一\*、村野宜史\*\*、吉原賢二

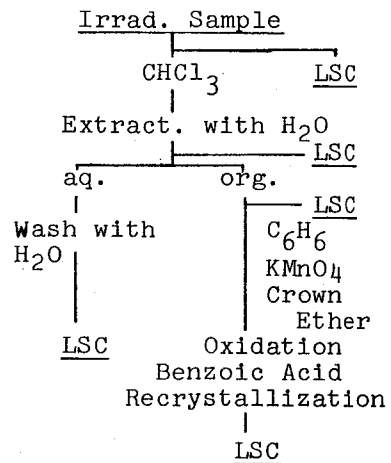
(緒言) メソテトラフェニルホルフィリン (5,10,15,20-テトラフェニルホルフィン、TPPと省略する) は、ピロール環とベンゼン環を分子内に持つ化合物であり、NH基、ピロール環のCH基、およびベンゼン環のCH基の三種の化学状態の異なる水素原子が分子内に存在する。これらの三種の化学状態の異なる水素と反跳トリチウムの置換反応は固相における反跳トリチウムの反応に有利な情報が得られると考えられ興味を持たれる。従来TPPの中心金属を対象としたホットアトム化学の研究は行われているが、TPPの水素に対する反跳トリチウムの反応を研究した例はなく、前回の討論会に引き続き報告する。

今回は反跳トリチウムとTPPのT-for-H置換反応のトリチウム分子内分布を酸素スカベンジャーとヘリウムモデレータを用いて求め、既に気相系、液相系で得られている知見を基に固相系の反跳トリチウムの反応を考察した。

(実験) 粉末の、TPP 100mg と<sup>3</sup>He 20cmHg を、酸素スカベンジャー、<sup>4</sup>Heモデレータと共に内径 8mm 長さ 50mm の石英アンプルに封入した。熱中性子照射は、日本原子力研究所のJRR-4原子炉のTパイプで3分間行った。照射後の分析操作は、図1に示した。試料のクロロホルム溶液を水で抽出し、NH基、ラビール水素に分布するトリチウムを求めた。クロロホルムから精製したTPPは、ベンゼン溶液でクラウンエーテルを触媒とし過マンガン酸カリウムで安息香酸に酸化分解した。安息香酸と原料のTPPの比放射能からベンゼン環とピロール環に分布するトリチウム量を求めた。

(結果と考察) <sup>3</sup>He (n, p) <sup>3</sup>H 反応により生じる反跳トリチウムと固相TPPの主反応生成物はクロロホルムからの再結晶法で得られるCH結合の親分子と水で抽出されるラビール水素であった。共役二重結合で形成されたTPPは非常に安定な分子であり反跳トリチウムとの反応でも分解生成物は親分子の10%以下であった。反跳トリチウムとTPPの反応の主生成物の収率の反応系による変化を図2に示し、親分子中のベンゼン環、ピロール環に分布したトリチウム収率の変化も、合せて図2に示した。図の横軸の反応系は20cmHg, 54cmHgの酸素スカベンジャーを添加した系、分子内にNH基を持つTPP、NH基に銅を結合したCuTPPの四つの系を並べた。

図1. 分析法



いざわぐんぞう、 しらはしこういち、 むらのよしふみ、 よしはらけんじ

酸素スカベンジャーの系では気固の不均一系にも拘らず酸素圧力の増加と共にCH結合の収率が減少し、相補的にラビール水素の収率の増加が認められた。これは、TPP結晶内部、または表面に吸着した酸素がThermalizeしたトリチウムを除去していると考えられる。ベンゼン環と反跳トリチウムの反応は一般にホット反応であることが認められているが、親分子中のベンゼン環の収率は酸素スカベンジャーの圧力と共に増加し、気固の不均一系でも酸素がThermalizeしたトリチウムのラジカルスカベンジャーの働きをすることが認められた。

NH基の水素は水と容易に交換することから結合は弱いものであることがわかる。TPPは分子内にNH基を持つが、TPPのNH基に銅を配位させたCuTPPは分子内にNH結合の水素は存在しない。図2に示したように、CuTPPとTPPにおけるCH結合の収率および親分子中のベンゼン環、ピロール環の収率の変化は、酸素スカベンジャーの場合と同様な傾向を示した。このことは、TPPのNH基が減速したトリチウムのトラップとなり得ると考えられる。

$^4\text{He}$ を15cmHg、70cmHg添加したモデレータ系の収率は、スカベンジャー系に比べると変化が非常に少なく、気固不均一系ではTPPの結晶自身による減速の効果が大きく作用することを認めた。

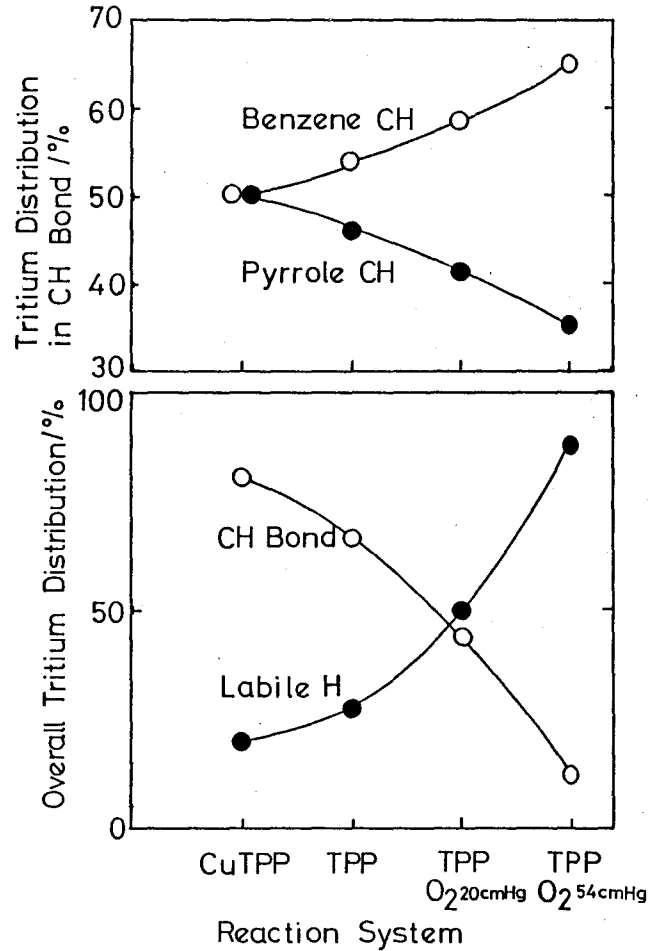


図2. TPPにおけるトリチウムの分布

(立教大・一般教育, 原研) ○ 泉水義大 戸村健児 増谷民雄  
松浦辰雄

[1] 濱者らは、原子炉速中性子による反跳重陽子を用いて生成した<sup>15</sup>Nの化学的挙動を調べ、特に、<sup>15</sup>N/炭化水素系ではラジカル反応の寄与が大きいことを本討論会などで報告してきた。しかし、既報告の系では、C-H結合への<sup>15</sup>Nのインセーションに関する知見は得難い。今報では、<sup>15</sup>N/酢酸-d<sub>4</sub>系および<sup>15</sup>N/マロン酸-d<sub>4</sub>系について、カルボン酸のα位置Cと<sup>15</sup>Nとの反応による<sup>15</sup>N-アミノ酸の合成を試み、その反応機構を検討する。

[2] 試料: ターゲット試料として用いた物質を表1に示す。酢酸-d<sub>4</sub>、マロン酸-d<sub>4</sub>および重水は、それぞれ、Merck Sharp & Dohm社のNo. MD-1, MD-20およびMD-175の試薬を、また、ヨード酢酸およびクロロ酢酸はそれぞれ、Aldrich社のNo. 1-680-6および24, 060-5の試薬を特別な精製をせず用いた。照射には、N<sub>2</sub>ガス雰囲気、それぞれのカルボン酸を2~3.6mmol採取し、また、ハロゲン酢酸などは約5μmolを適量として加えた(濃度は約1.4mMになる)。照射: 添加物からの(n, γ)反応生成核種の妨害を避けるために、1m/m厚のCd容器を用い、立教大学原子炉のF21C照射孔で、20°~40°Cで20分間速中性子照射した。化学分離と計数: 主に、Moore-Stein法を改良したイオン交換クロマトグラフィ法で目的の<sup>15</sup>N-アミノ酸などを分離して(図1)、既報と同様に計数した。

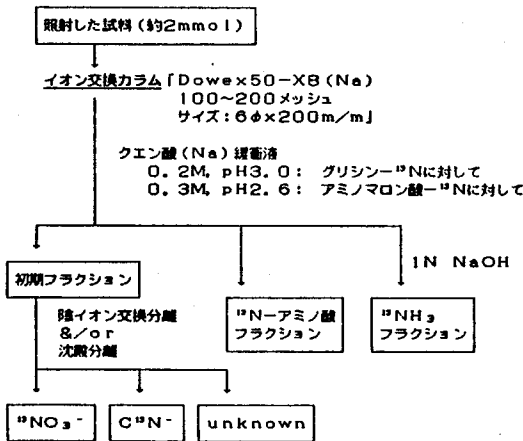


図1 化学分離のフローチャート

表1 今報で用いたターゲット/反応系

	ターゲット/反応系	状態
1)	CD <sub>3</sub> COOD	液体
2)	CD <sub>3</sub> COOD + I·CH <sub>2</sub> COOH	溶液
3)	CD <sub>3</sub> COOD + Cl·CH <sub>2</sub> COOH	溶液
4)	CD <sub>3</sub> COOD + CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )COOH	溶液
5)	CD <sub>2</sub> (COOD) <sub>2</sub>	結晶
6)	0.5M CD <sub>2</sub> (COOD) <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> O	溶液

表2 <sup>15</sup>N/酢酸-d<sub>4</sub>系における生成物の放射化学的収率(%) [20°~40°Cにおける平均値]

ターゲット系	Gly- <sup>15</sup> N	<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> など
1)	6.6±0.7	52.6±3.7	40.6±2.7
4)	6.7±0.4	52.1±2.0	41.2±0.7
2)	9.6±0.3	52.2±0.5	38.3±0.3
3)	8.2±0.6	49.6±2.3	42.2±2.2

せんすいよしひろ・とむらけんじ・ますたにたみお・まつうらたつお

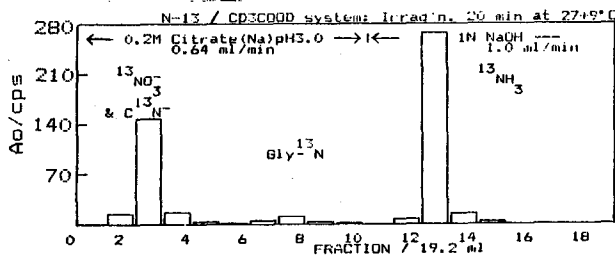


図2  $^{13}\text{N}$ /酢酸-d<sub>4</sub>系の生成物のイオン交換クロマトグラフ

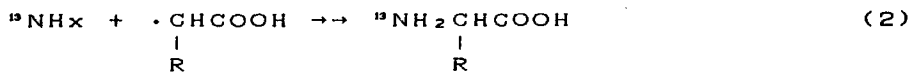
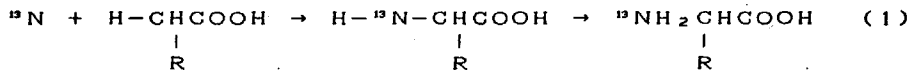
表3  $^{13}\text{N}$ /酢酸-d<sub>4</sub>系における代表的な初期フラクションの構成比

$^{13}\text{NO}_3^-$	$0.80 \pm 0.06$
$\text{C}^{13}\text{N}^-$	$0.07 \pm 0.02$
unknown	$0.13 \pm 0.02$

表4  $^{13}\text{N}$ /マロン酸-d<sub>4</sub>系における生成物の放射化学的収率(%)

ターゲット系	アミノマロン酸- $^{13}\text{N}$	$^{13}\text{NH}_3$	$^{13}\text{NO}_3^-$ など
5)	$8.7 \pm 0.9$	$40 \pm 5$	$51 \pm 3$
6)	$9.9 \pm 0.3$	$60 \pm 3$	$31 \pm 1$

[3]  $^{13}\text{N}$ /酢酸-d<sub>4</sub>系で得られた代表的な結果を図2に示す。主な生成物は、 $^{13}\text{NH}_3$ と $^{13}\text{NO}_3^-$ であって(表2~3)、 $\text{Gly-}^{13}\text{N}$ の放射化学的収率は少ないが $\text{Gly-}^{13}\text{N}$ が生成されることは明らかである。この系で、 $\text{Gly-}^{13}\text{N}$ が生成される反応として、次の2式が考えられる。



ここで、 $\text{R}=\text{H}$ 、また、水素の同位体を区別せずに $\text{H}$ で表す。 $\text{NH}_x$ およびラジカルの関与という点から、反応(2)を、通常の有機合成反応(3)と類似させて考え得るならば、そして、今報の系において、反応(2)の寄与が大きければ、ハロゲン酢酸、 $\text{X}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ 、を適量加えた系では、 $\text{Gly-}^{13}\text{N}$ の生成量の明瞭な増加を期待できるであろう。

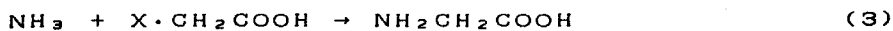


表2に、 $^{13}\text{N}$ /酢酸-d<sub>4</sub>系およびハロゲン酢酸を加えた系で得られた結果の平均値を示す。なお、プロモ酢酸は、 $^{80}\text{Br}$ からの $\beta^+$ の妨害が大きくて利用できなかった。 $\text{Gly-}^{13}\text{N}$ の放射化学収率の比は、(系(3))/(系(1)) =  $1.24 \pm 0.16$  および(系(2))/(系(1)) =  $1.45 \pm 0.17$ であって、 $^{13}\text{NH}_x$ の関与する反応によって $\text{Gly-}^{13}\text{N}$ が生成されることを示している。しかし、その寄与はかならずしも大きくはないようである。

マロン酸-d<sub>4</sub>、 $\text{CD}_2(\text{COOD})_2$ 、をターゲット物質とした系では、 $\alpha$ 位置Cに $^{13}\text{NH}_2$ が結合した形のアミノマロン酸- $^{13}\text{N}$ がほぼ間違いなく生成され、しかも、純物質の結晶の場合と重水溶液の場合で、アミノマロン酸- $^{13}\text{N}$ の放射化学的収率に大きな差はなかった(表4)。拡散が抑制された結晶の系では、反応(1)が反応(2)に優先するであろう。そして、表4の結果から、溶液系でも反応(1)の寄与が大きいと解釈でき、この解釈は酢酸-d<sub>4</sub>の系にも適用できるであろう。なお、マロン酸-d<sub>4</sub>の系に関しては、反応式(1)および(2)において、 $\text{R}=\text{COOH}$ とする。

(筑波大・化) 小川公也・荻司 準・池田長生

## 1. 緒言

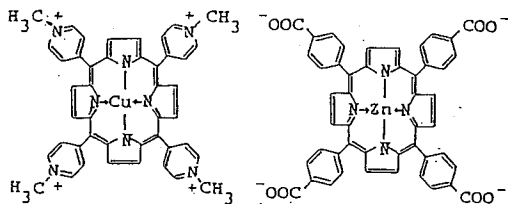
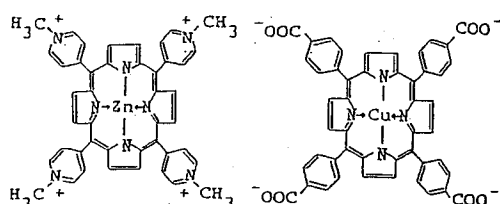
演者らは、固相反跳化学の対象として水溶性金属ポルフィリン錯体に着目し、中心金属の反跳挙動の観察を行っている。先の日本化学会第50回春季年会において、銅テトラ(4-N-メチルピリジル)ポルフィン ( $[Cu(TMPyP)]^{4+}$ ) と、亜鉛テトラ(p-カルボキシフェニル)ポルフィン ( $[Zn(TCPP)]^{4-}$ ) が 1:1 の割合でイオン結合した物質、すなわち  $[Cu(TMPyP)][Zn(TCPP)]$  (Fig. 1) についての制動放射線照射の際の結果等を一部発表したが、以後その化学分離の方法に改良を加えるとともに、上記の系ならびにその中心金属を互いに交換した系、すなわち  $[Zn(TMPyP)][Cu(TCPP)]$  (Fig. 2) についての熱中性子照射の結果を得たので、それらについて報告する。

## 2. 実験

2.1 試料の調製: 銅または亜鉛のTMPyP 錯体は、無金属の、同一化学製TMPyP と、特級の過塩素酸銅または塩化亜鉛とを、水中で遷流することにより合成した。TCPP 錯体は、東京化成製の無金属TCPP と、特級塩化銅または塩化亜鉛を、DMF中で遷流して合成した。ほぼ等モルの  $[Cu(TMPyP)]^{4+}$  と  $[Zn(TCPP)]^{4-}$ 、あるいは  $[Zn(TMPyP)]^{2+}$  と  $[Cu(TCPP)]^{4-}$  の溶液を混合することにより、 $[Cu(TMPyP)][Zn(TCPP)]$  あるいは  $[Zn(TMPyP)][Cu(TCPP)]$  を沈殿させ、遠心法、凍結乾燥法を用いて、それぞれの試料粉末を得た。照射中の試料の吸湿をさけるため、試料は真空ライン中で  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Torr 程度に脱気して石英アンプルに封入した。

2.2 照射: 熱中性子照射は、日本原子力研究所JRR-2炉の気送管(熱中性子束  $5.4 \times 10^{13}$  m/cm<sup>2</sup>·sec)において3分間、ドライアイス温度で行った。

2.3 化学分離と放射能測定: 熱アニーリングを抑えるため、化学分離直前までドライアイス中に保存した試料を開封し、氷冷しておいた。各2価金属イオンおよびそれぞれの錯体イオン種の担体を含む、3M NH<sub>4</sub>Cl - 1M NH<sub>4</sub>OH - EtOH の 1:1:2 混合溶媒約20 ml に溶解した。試料溶液の内5ml は、NH<sub>4</sub>形陽イオン交換樹脂(ダイヤイオンSK#1)のカラムに通し、1M アンモニア水でTCPP錯体部分のみを溶離し、測定試料とした。また別の5ml を、OH形陰イオン交換樹脂(MCI GEL CA08P)のカラムにつけ、水で

Fig. 1  $[Cu(TMPyP)][Zn(TCPP)]$ Fig. 2  $[Zn(TMPyP)][Cu(TCPP)]$ 

おがわきみや・しょうじひとし・いけだながお



TMPyP 錯体部分と金属イオン部分を溶離した。この溶離液に、それぞれ約2mgの塩化銅塩化亜鉛を含む1Mアンモニア水を新たに担体として加えたのち、過剰量のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (NaDDC) 水溶液を加え、遊離の  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のみと、DDC錯塩として沈殿させて濾過し、濾液のTMPyP 錯体部分を測定試料とした。また、さらに別の5mlを、未分離のまま他の試料とジオメトリーをとりえて測定試料とした。なお、この分離法は、 $[\text{Cu}(\text{TMPyP})][\text{Zn}(\text{TCPP})]$  と、 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})][\text{Cu}(\text{TCPP})]$  の両方の試料に共通に用いた。放射能測定は、Ge(Li) 半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーによって行った。

### 3. 結果及び考察

着目核反応を Table 1 に示す。これらの核反応によって生じた放射性核種が、各錯体部分の中心金属として見出された割合 (錯体収率) を Table 2 に示す。 $^{64}\text{Cu}$  については、いずれの試料の場合にも、もともと自分が結合していた側の錯体の中心金属を置換して得られる収率の方が、リテンション成分よりも多い傾向を示した。このことは、反跳置換反応において、置換される錯体の中心金属による反応性の差がかなり大きいことを示唆しているが、遊離の銅イオンと亜鉛ポルフィリンは若干化学交換も起こすので、その評価は現在検討中である。 $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  については、いずれの場合も、亜鉛がもともと結合していた方の錯体のフラクションの  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  の錯体収率が、 $^{65}\text{Zn}$  のそれよりも高く、反跳エネルギー差による効果があらわれているが銅錯体を置換する側の収率はいずれも約3~4%の類似した値を示した。

Table 1. Nuclear reactions

$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	(12.7h)
$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	(244 d)
$^{68}\text{Zn}(n, \gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$	(13.8h)

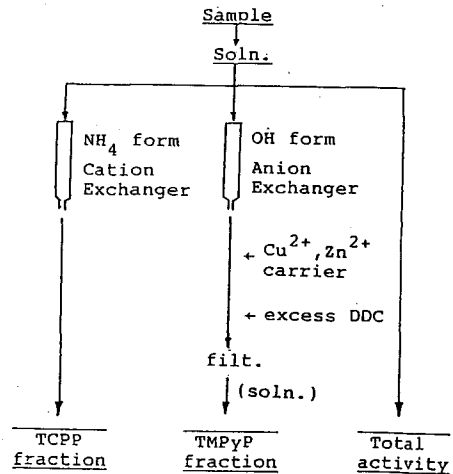


Fig.3 Chemical Separation Scheme

Table 2. Complex Yields of  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  and  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  in neutron irradiated  $[\text{M}(\text{TMPyP})][\text{M}'(\text{TCPP})]$  (%)

Sample	$[\text{Cu}(\text{TMPyP})][\text{Zn}(\text{TCPP})]$		$[\text{Zn}(\text{TMPyP})][\text{Cu}(\text{TCPP})]$	
	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
$^{64}\text{Cu}$	4.1±0.3	7.8±0.4	21.8±0.8	4.8±0.3
$^{65}\text{Zn}$	3.3±0.3	2.9±0.4	2.1±0.2	3.6±0.2
$^{69\text{m}}\text{Zn}$	4.0±0.2	7.8±0.4	5.1±0.5	3.7±0.3

## 〈緒言〉

錯体のホットアトム化学において、配位子から生成するホットアトムの挙動は、中心金属より生成するホットアトムの場合と同様に興味ある問題である。しかし、配位子原子の反跳を追跡できる例はかなり少なく、たとえばハロゲン原子等を配位子として持つような場合に限られている。したがってC, H原子のみからなる有機配位子をもつ錯体を研究対象とした場合、ホットアトム化学上の興味は、中心金属の反跳のみであつたといつてもよい。我々はこのような錯体での配位子原子の反跳挙動研究に道を開くため、 $^{12}\text{C}(\gamma, n\alpha)^7\text{Be}$ 反応に着目してきた。この反応に着目した最大の理由は、生成するのが金属原子であることであり、照射した錯体の配位子がベリリウムとも安定な錯体を形成しうるならば、配位子から生成した $^7\text{Be}$ 原子が反跳効果等により中心金属となる可能性が存在する。事実、フタロシアニン系を対象に照射実験を行うと、たとえば銅や亜鉛のフタロシアニンの場合10ないし20%の収率で $^7\text{Be}$ フタロシアニンが生成することがわかっている。<sup>1-3)</sup> 本研究では、β-ジケトン類錯体である $\text{Be}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$  及び、 $\text{Co}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Co}(\text{dbm})_3$  等を試料として選び、 $^7\text{Be}$ の錯体収率を求めて比較、考察を行った。(dpm: ジピバロイルメタナト配位子, dbm: ジベンゾイルメタナト配位子)

## 〈実験〉

1. 試料  $\text{Be}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$  は市販のもの(同一化学製)を元素分析により純度を確認の上、そのまま使用した。 $\text{Co}(\text{dpm})_3$  及び $\text{Co}(\text{dbm})_3$  はInorg. Synth.記載の方法により合成し、純度を確認した。

2. 照射 制御放射線照射は東北大学原子核理学研究施設の電子Linacで行い、50MeVに加速した電子をPtコンバーターに当てて得られる制御放射線を照射に用いた。照射試料はそれぞれ100mg, 照射時間は8~9時間であり、照射中試料は冷室素気流下で冷却し、-130°C程度を維持した。なお未転換電子は電子照射による効果を防ぐため、スウィーピングマグネットにより除去した。

3. 化学分離及び放射能測定 各試料は化学分離直前までドライアイス中に保存した。分離は、クロロホルムを溶媒としてアルミナカラムクロマトグラフィで行った。溶媒は氷冷し、カラムは氷のジャケットで覆った。溶媒中には担体として $\text{Be}^{2+}$ イオン、Be錯体及びそれぞれの中心金属イオンが含まれているが、溶媒はあらかじめ担体それぞれのメタノール溶液を調製し、これらを極く少量ずつクロロホルムに加えることにより均一なものを調製した。担体濃度は $\text{Be}^{2+}$ : 0.114 mmol/l,  $\text{Al}^{3+}$ : 0.114 mmol/l,  $\text{Co}^{2+}$ : 0.25 mmol/l,  $\text{Cr}^{3+}$ : 0.25 mmol/l,  $\text{Be}(\text{acac})_2$ : 0.25 mmol/l,  $\text{Be}(\text{dpm})_2$ : 0.25 mmol/l,  $\text{Be}(\text{dbm})_2$ : 0.25 mmol/lである。Beの錯体は無色であるのであらかじめ溶離曲線を描き、完全に溶離する流出量を確認しておいた。放射能測定には $\text{Ge}(\text{Li})$ 半導体検出器を用

おきゆういち まるやますこ おがわきみや しょうじひとし いけだながお

い、分離前の放射能と錯体部分のみの放射能を同一のジオメトリーで測定し、 ${}^7\text{Be}$ 錯体の収率を算出した。

4. トレーサー実験 化学分離中、生成した ${}^7\text{Be}^{2+}$ イオンとBe錯体との間で同位体交換反応が起りうる。その程度を見積り、錯体収率を正しく評価するためにトレーサー実験を行った。 $\text{Be}^{2+}$ 担体を含む ${}^7\text{Be}^{2+}$ フロロホルム溶液を調製し、これを氷冷して100mgのBe錯体を溶解した。この溶液をただちに照射試料の分離と全く同じ方法で分離、測定し、同位体交換率を算出した。

〈結果及び考察〉

トレーサー実験の結果 ${}^7\text{Be}^{2+}$ イオンと $\text{Be}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Be}(\text{dpm})_2$ ,  $\text{Be}(\text{dbm})_2$ の間の同位体交換は、照射試料の分離条件の下ではほとんど起らず無視しうることがわかった。

生成した ${}^7\text{Be}$ 錯体の収率を表1に示す。アセチルアセトナト錯体について比較すると、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の値だけかけ離れて大きいことがわかる。また他のコバルト錯体もかなり大きな値を示すことが確認された。6配位8面体構造をもつアセチルアセトナト錯体同志で比較すると、収率は $\text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Al}(\text{acac})_3$ の順となっており、これは各錯体の化学的安定度の順番に一致するようである。

インプランテーションにおいて、Co錯体以外の同系統の錯体と比べてかけ離れて大きい錯体収率をとる例は他にもあり、たとえば、酸化ウランとアセチルアセトナト錯体の機械的混合系を対象とするフィッシュインプランテーションにおける ${}^{103}\text{Ru}$ の錯体収率の例が報告されている。<sup>4)</sup>

TABLE 1 COMPLEX YIELD OF  ${}^7\text{Be}$

SAMPLE	YIELD(%)
$\text{Be}(\text{ACAC})_2$	$11.8 \pm 1.3$
$\text{Al}(\text{ACAC})_3$	$8.7 \pm 0.8$
$\text{Cr}(\text{ACAC})_3$	$16.0 \pm 1.4$
$\text{Co}(\text{ACAC})_3$	$68.9 \pm 3.7$
$\text{Co}(\text{DPM})_3$	$40.3 \pm 2.3$
$\text{Co}(\text{DBM})_3$	$36.4 \pm 2.9$

〈参考文献〉

- 1) 沖, 荏司, 池田, 第27回放射化学討論会予稿集, 84 (1983)
- 2) 沖, 荏司, 相原, 池田, 核理研研究報告, 16, 249 (1983)
- 3) 沖, 荏司, 相原, 池田, 1984環太平洋国際化学会議要旨集, 07A30
- 4) H. Meinhold and P. Reichhold, *Radiochim. Acta*, 11, 174 (1969)

1. 緒言 固体表面に吸着した化学種の状態および反応のキャラクタリゼーションは工学的・物理化学的に重要であり、最近注目を集めている。演者らは放射化学的手法による表面化学種の研究の可能性を追求すべく、シリカゲル表面に吸着した金属(鉄, コバルト)錯体の系について、メスバウアー分光法(鉄)とホットアトム化学的手法(コバルト)によって研究を行ってきた<sup>1)</sup>。今回は比表面積・平均細孔径の異なる4種のシリカゲルを吸着媒とし、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III)およびコバルト(III)錯体 ( $Fe(acac)_3$ ,  $Co(acac)_3$ ), トリス(ベンゾイルアセトナト)コバルト(III)錯体 ( $Co(bzac)_3$ ) を吸着質とした系について、吸着錯体種の存在状態と化学反応の表面状態に対する依存性に着目し、上記の2種の放射化学的手法により研究を行ったので報告する。

2. 実験 1) 吸着試料の調製. 160°Cで約3時間乾燥した200メッシュの種々のシリカゲル(比表面積などは表1参照)と金属錯体のベンゼン溶液を21°Cでふりまぜることにより吸着試料を調製した。この際、視察によれば吸着はきわめてすみやかに終了した。吸着量の測定は残液中の金属錯体を比色分析して行った。

2) メスバウアー分光法の測定. 57Feを用い合成した  $Fe(acac)_3$  を吸着した4種のシリカゲルについて、通常の方法で液体窒素温度(78K), ドライアイス温度(195K), 室温(294K)でメスバウアー分光法を測定した。ドップラー速度の基準には純鉄を用いた。

3) 熱中性子照射, 化学分離および放射能測定(ホットアトム化学的手法). 種々のシリカゲルに  $Co(acac)_3$  もしくは  $Co(bzac)_3$  を吸着させた試料を立教大学原子力研究所TRIGA II型炉・回転試料棚にて、ドライアイス冷却または炉温( $\sim 30^\circ C$ )で10分間熱中性子照射した。いくつかの温度での1~30日間の保存の後、試料をクロロホルム-メタノール(50:1,  $Co^{2+}$  キャリアー入)混合溶媒に懸濁させ、アルミナカラ

ムクロマトグラ  
フィによりCo  
錯体フラクショ  
ンを溶離し、そ  
の $^{60}Co$ 放射  
能をNaI(Tl)  
シンチレーショ  
ンカウンターに  
より測定し $^{60}Co$   
リテンションを  
求めた。

表1. シリカゲルの比表面積と平均細孔径と  $Co(acac)_3$  の飽和吸着量

シリカゲル の型*	比表面積 <sup>†</sup> ( $m^2/g$ )	平均細孔径 <sup>‡</sup> (Å)	$Co(acac)_3$ の 飽和吸着量 ( $10^{-4} mol/g$ )	$Co(acac)_3$ の 飽和表面濃度 <sup>††</sup> (分子/ $10^{12} cm^2$ )	$Co(acac)_3$ の 飽和時 $^{60}Co$ 表面占率 <sup>‡‡</sup> (%)
A	650	22	$1.29 \pm 0.02$	11.9	5.4
AB	590	40	$4.22 \pm 0.08$	43.0	19.5
B	450	70	$3.98 \pm 0.09$	56.5	25.6
1D	310	155	$3.50 \pm 0.05$	68.0	30.8

\* 富士・テイビソン化学KKの命名, 測定による。

\*\*  $10^{12} cm^2 = (100 Å)^2$ .

\*\*\*  $Co(acac)_3$  を 7.6 Å の球形分子と仮定した。

さがいよいよ。かげやまあきら。とみながたけし

3. 結果と考察. 使用したシリカゲルの表面の性質と  $\text{Co}(\text{acac})_3$  錯体の飽和吸着量について得られた結果を表1に示す. 飽和吸着量は等温吸着線を  $21^\circ\text{C}$  で測定し, それをラングミュア・プロット解析して得た. 尚  $\text{Co}(\text{bzac})_3, \text{Fe}(\text{acac})_3$  のそれぞれのシリカゲルに対する飽和吸着量は  $\text{Co}(\text{acac})_3$  に対して, それぞれ約半分, ほぼ同じ値を示した.

マスバウアー・スペクトルの線形の温度依存性の例を図1に示す. 試料は  $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$  をA型シリカゲルに吸着した ( $0.069 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ) ものである.  $78\text{K}$  のスペクトルの線形は  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  がシリカゲル表面上で分子レベルで単離されていることを示唆する磁氣的分裂を有している. また線形の大きな温度依存性はスピン-格子相互作用による効果が顕著であることを示し, 錯体分子とシリカゲル表面の相互作用が比較的弱いことを意味していると思われる.

図2, 図3に  $\text{Co}(\text{acac})_3, \text{Co}(\text{bzac})_3$ -シリカゲル系の  $^{60}\text{Co}$  リテンション値の吸着量(表面濃度)依存性を示す. いずれも炉温照射し  $25^\circ\text{C}$  で放置した試料である. ただし「0日後」のデータはドライアイス冷却照射後, 1昼夜ドライアイス中で保存したものである. 両錯体において「0日後」のリテンションはシリカゲルの種類, 吸着量にかかわらずほぼ0であった. 数日間の保存ののち, いずれの場合もリテンションは増加し,  $^{60}\text{Co}$ (ホット)原子がシリカゲル表面上で熱拡散し再結合して行くことが推察される. さらにその濃度依存性の様子は, シリカゲルの型によってかなり特徴的であることがわかる. 細孔径の大きいI型では表面濃度に比例するよう傾向にあるが, 細孔径のより小さいBあるいはAB型においては  $\text{Co}(\text{acac})_3, \text{Co}(\text{bzac})_3$  の場合とも比較的高リテンション値を示し, 高濃度側でリテンション値の飽和あるいは減少が認められた. これらの事象から熱拡散・再結合過程と表面状態の関係について考察を行う.

1). H. Nishioji et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 95, 63 (1985)

酒井ら 日化 中50春季年会 (1985. Apr. 東京)

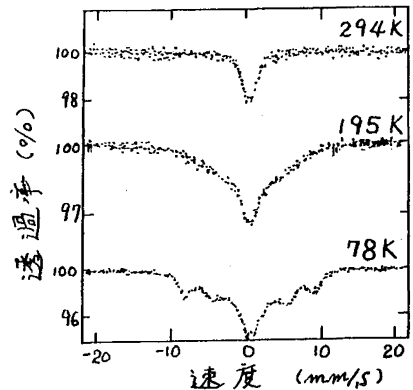


図1.  $^{57}\text{Fe}(\text{acac})_3$ -シリカゲル(A)のマスバウアー・スペクトルの温度依存性.

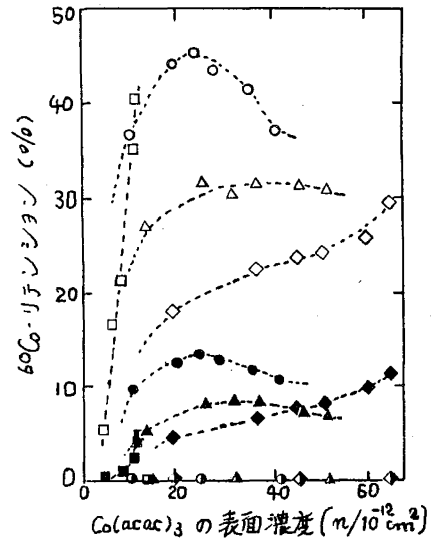


図2.  $\text{Co}(\text{acac})_3$ -シリカゲル系における  $^{60}\text{Co}$  リテンションの表面濃度依存性 (□, A, ○, AB, △, B, ◇, ID) (■, 0日後, ■, 2日後, □, 21日後)

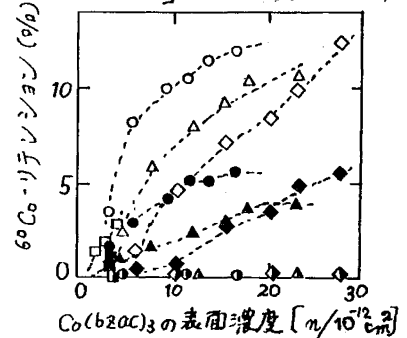


図3.  $\text{Co}(\text{bzac})_3$ -シリカゲル系における  $^{60}\text{Co}$  リテンションの表面濃度依存性 (□, 0日後, ■, 4日後, □, 25日後)

(都立大理)の佐藤琢真、渡辺裕夫、小島友子、片田元己  
佐野博敏

これまで、リチウムを含む種々の鉄およびスズ化合物やリチウム化合物を混合し一連の化合物について、中性子照射を行い、固相内で起こる  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  反応に伴う化学的効果について、FeやSnをプローブとして、メスbauer分光法により明らかにしてきた。特に、シュウ酸塩の場合では、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  反応によりシュウ酸基が、放射線分解し、中心金属が還元される傾向が顕著であり、Liを含む化合物でも  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  や  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を混合することにより還元されることがわかった。しかし、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  反応による放射線分解の程度や還元される程度は、中心金属に配位する、配位子や対イオンの種類に依存しており、これまで、シュウ酸以外では、リチウム化合物を混合しても中心金属が還元される現象は、ほとんど観察されなかった。本研究では、 $\text{LiSn}(\text{edta})$  やリチウム化合物を添加した、ギ酸鉄(II)塩や、クエン酸鉄(III)錯体および  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  について中性子照射を行い、メスbauer分光法の測定、および一部については、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  反応によって引き起こされる反応について、その機構の解明を試みた。

中性子照射は、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型原子炉で行い、中性子束強度は、RSR孔 ( $5.5 \times 10^{11} \text{ n/sec}\cdot\text{cm}^2$ ) および F3孔 ( $1.4 \times 10^{12} \text{ n/sec}\cdot\text{cm}^2$ ) を用いた。

試料は、文献記載の方法で合成し、中性子照射後、液体系室温で保存し、メスbauer分光法は液体系室温で測定した。

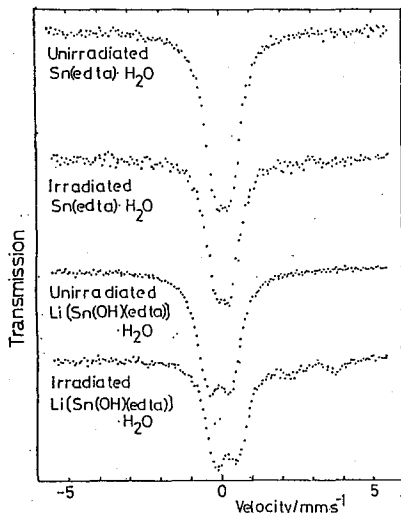


Fig.1 Mössbauer spectra at 80 K  
(thermal neutron fluence rate:  
 $14 \times 10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , 6 hours)

$[\text{Sn}(\text{edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$   $\text{Li}[\text{Sn}(\text{OH})(\text{edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  の中性子照射前後のメスbauer分光法を Fig.1 に示す。 $[\text{Sn}(\text{edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  では、中性子照射による影響は見られないが、リチウムを含む  $\text{Li}[\text{Sn}(\text{OH})(\text{edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  では、スズ二価に帰属する二個のピークが新たに出現した。これは、リチウムを含む場合には観察されることにより  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  反応の効果と考えられる。また、鉄の(edta)錯体についても同様な効果が見られた。

$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  に RSR 4 時間照射したもののメスbauer分光法を Fig.2 に示す。 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を混合したものは、鉄原子

さとうたけま、わたなべやすみ、こじまともこ、かただもとみ、さのひろとし

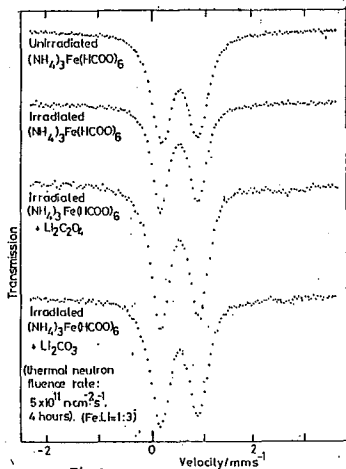


Fig. 2 Mössbauer spectra at 80 K

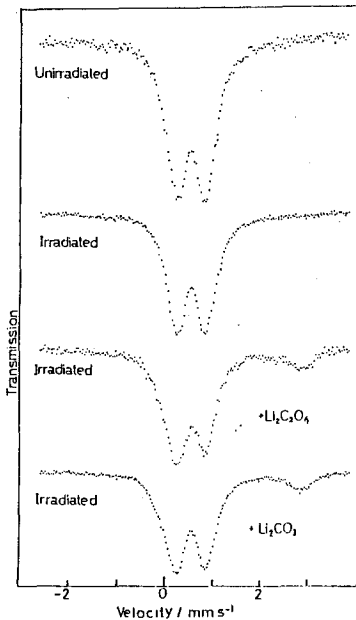


Fig. 4 Mössbauer spectra of  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

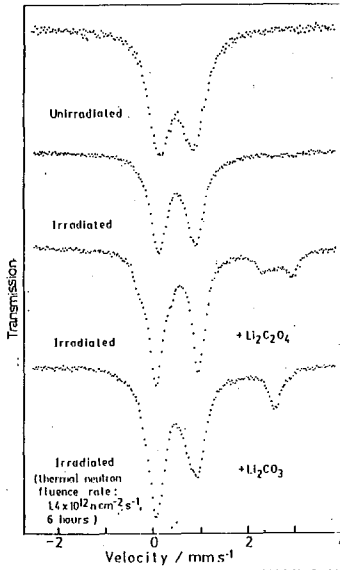


Fig. 3 Mössbauer spectra of  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{HCOO})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

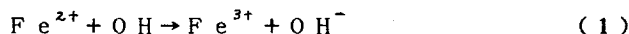
が1に対しリチウム原子3の割合で混合してある。これらのスペクトルでは、照射後新たな二種の化学種の生成は認められないうが、Fig 3に見る様に下列6時間照射では、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を混合したものに限り二種のダブルレットが生成している。これは ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ 反応により生成した高エネルギーの $\alpha$ 粒子、トリチウム粒子が、この錯

体の化学状態に大きな影響を及ぼすと考えられるが、シュウ酸塩の場合にくらべて、高線量、長時間の照射が必要である。

クエン酸鉄( $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )は、先や熱に対する感受性が高く、 ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ 反応による効果も期待できる。クエン酸鉄、クエン酸鉄+ $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、クエン酸鉄+ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ をRSR4時間照射して、この照射前後のXスバウアースペクトルを、Fig 4に示す。ここではLiが存在しない場合には、照射前後に変化は見られないうが、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を混合した場合新たに二種のダブルレットが生成している。(edta)錯体や酢酸錯体では、RSR4時間照射では、還元ピークが見られなかったが、クエン酸鉄では、RSR4時間照射で酢酸鉄と同程度の二種の生成が見られた。このことは、クエン酸基が、(edta)基や酢酸基にくらべて放射線分解を受けやすい

く、電子を放出して中心金属を還元していることがわかる。生成した二種のパラメーターは、熱分解により生成した二種のパラメーターと一致しており、放射線分解により生成した二種の化合物は、熱分解により生成したものと同一と推定できる。さらに、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のいずれを添加しても還元されることにより ${}^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)\text{T}$ 反応によつて生ずる高エネルギー粒子が、クエン酸基を分解し、その結果生ずる電子により還元が起ると推測できる。

一般に水配位子のある無機化合物中での核変換に伴う後遺効果は配位子の放射線分解の結果できるラジカルによって引き起こされると考えられている<sup>1)</sup>。 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,1,4,7$ )の $\gamma$ 線照射実験では、できた $\text{Fe}^{3+}$ は



という反応の結果できるということが明らかになっている<sup>2)</sup>。しかし、核変換に伴う後遺効果の機構はもっと複雑であろうと予想される。そこで本研究では我々が数年前に提唱した $\gamma$ -X線コインシデンス法<sup>3),4)</sup>を使って $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中における後遺効果をもう少し詳しく調べた。

#### [実験の原理]

$^{57}\text{Co}$ のEC崩壊後約30%の確率でK-X線が、又60%の確率でK-オーージェ電子が放出される。K-X線放出の場合はLまたはM殻に一つの空孔ができる。ところが、K-オーージェ効果が起こった場合には二つの空孔がL又はMあるいはLとM殻につくられる。これらの空孔夫々が元となってさらに外側に向かってオーージェ効果が続く。従ってK-X線放出の場合よりK-オーージェ効果が起こった時の方がより多くの低エネルギーオーージェ電子が放出されることになる。そこで、もしK-X線が放出された時のみのメスバウアースペクトルをコインシデンス法によって観測するならば、低エネルギー電子の影響を通常の方法による場合に較べてより少なくすることができるであろうと考えられる。このようにして得られたスペクトルを通常の方法によるスペクトルと較べることにより、後遺効果のより詳しい研究が可能となる。

#### [実験結果]

図1に $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルが示してあるが、これらは単独では三つの成分を仮定することで解析できる。しかし、それらの結果は互いに矛盾するものである。そこで解析に際しては次の様な制限を課した。

- 1). コインシデンススペクトルと通常のスベクトルでは吸収ピークの位置は同じとする。
- 2). コインシデンススペクトルにあるピークは全て通常のスベクトルにある。これは通常の測定条件にはX線放出の場合も含まれるからである。
- 3). コインシデンススペクトルの線幅は通常のスベクトルのそれより小さいか、同じである。何故なら

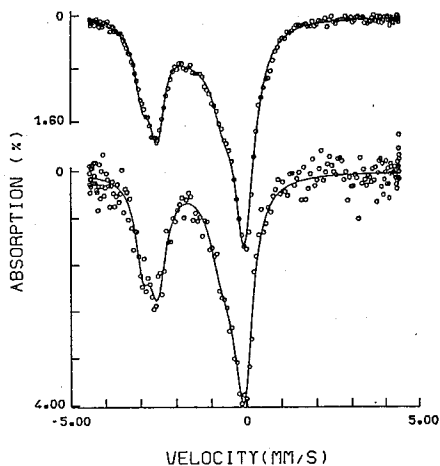


図1

こばやしとかゆき、J. M. フリード



コインシデンス実験の条件下では  $^{57}\text{Fe}$  の周りの損傷は通常の場合に較べて少ない筈であるからである。

このようにすると通常のスペクトルとコインシデンススペクトルとを同時に矛盾なく解析できた。その結果得られた各成分の相対強度を図2に示す。白い棒で示したのがコインシデンススペクトルから得られたものである。図中にある  $\text{Fe}^{2+}(1)$  が通常の吸収実験で得られる筈のものである。

〔考察〕

$\text{Fe}^{2+}(1)$  の強度は通常のものよりコインシデンススペクトルにおいての方が大きい。これは低エネルギー電子の影響の低減を表わしている。

他のピークを説明するには水分子の密度とCo原子からの距離との関係を考えてよい(図3)。図から分かる様に2水和物に於いては第二最近接水の役割が6水和物に於けるよりも重要で、このことが2水和物に多くの成分があることの原因であると考えられる。二種の  $\text{Fe}^{3+}$  のうち一つは最近接水によるもので、他の一つは第二最近接水によるものであろう。 $\text{Fe}^{3+}(2)$  のQ.S.は  $\text{Fe}^{3+}(1)$  のものより大きいことを考えると  $\text{Fe}^{3+}(2)$  が最近接水の放射線分解でできたOHラジカルによって反応(1)を通して出来たものであろうと推定される。この事はコインシデンス測定条件下では低エネルギー電子数がおおよそ半分に減ることを<sup>3)</sup>考慮すると、コインシデンス実験で  $\text{Fe}^{3+}(2)$  が殆ど観測

されないという事実とも矛盾しない。 $\text{Fe}^{2+}(2)$  は第二最近接水から出来たOHによって  $\text{Fe}^{2+}$  が酸化されなかった場合のものだろうと推定される。この仮定は  $\text{Fe}^{2+}(2)$  のQ.S.が  $\text{Fe}^{2+}(1)$  のものより大きい事とも合致する。こういう場合はFeの周りの対称性が低くなっていると思われるからである。6水和物では第二最近接水の役割は小さいので  $\text{Fe}^{2+}(2)$  の寄与も小さい。 $\text{Fe}^{2+}(3)$  が出現する機構はよく分からない。

本研究によって遠くにある水分子が後遺効果に果たす役割の重要性が明らかになった。又、コインシデンススペクトルは、複雑なスペクトルの解析に非常に役立つということも強調されてよいであろう。

参考文献

- 1). T. C. Gibb, "Principles of Mossbauer Spectroscopy", Chapman & Hall, London(1976) p226
- 2). J. Mayer, J. Ladrier, M. Chavee and D. Apers, J. Phys. (Paris), Colloq. 37, C6-905(1976).
- 3). T. Kobayashi, K. Fukumura and T. Kitahara, Nucl. Instrum. Methods, 166, 257 (1979).
- 4). T. Kobayashi, Radiochim. Acta. 35, 43(1984).

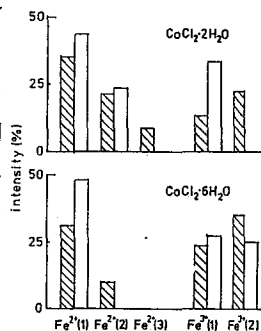


図2

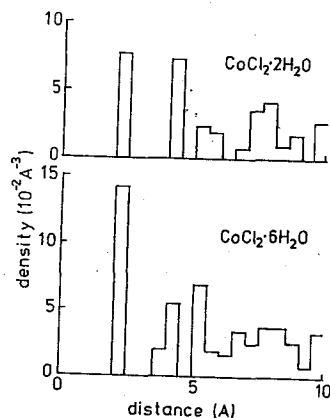


図3

1B11

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中における<sup>111</sup>In→<sup>111</sup>CdのTDPACと

<sup>119</sup>Sb→<sup>119</sup>Snの発光メスバウアー分光

(理研) 浅井吉蔵, 安部文敏, 安部静子

岡田卓也, 関沢尚

1. <sup>119</sup>Sb→<sup>119</sup>Snの発光メスバウアースペクトルの測定では, 液体窒素温度の絶縁体においても<sup>119</sup>Snの化学状態について有用な情報を得ることができる。<sup>1,2)</sup> 一方<sup>111</sup>In→<sup>111</sup>CdのTDPAC(時間微分擾動角相関)の測定においては, EC壊変のafter-effectsがきわめて大きく, 室温以下ではTDPACスペクトルの異方性が減少し<sup>111</sup>Cdの化学状態を知ることは一般に困難である。これら二つの系におけるafter-effectsのちがいを明らかにするため, コランダム型の反強磁性酸化物 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の<sup>119</sup>Sb→<sup>119</sup>Snメスバウアー発光スペクトルと<sup>111</sup>In→<sup>111</sup>Cd TDPACを比較研究した。

2. <sup>119</sup>Sbは理研サイクロトロンにより製造し無担体分離を行った。<sup>3)</sup> <sup>111</sup>Inは市販品を用いた。無担体の<sup>119</sup>Sb, <sup>111</sup>Inを $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に吸着させたのち, 空気中でそれぞれ800°C 1h, 1000°C 2h加熱し内部に拡散させた。これらの試料について種々の温度でメスバウアー効果, TDPACの測定

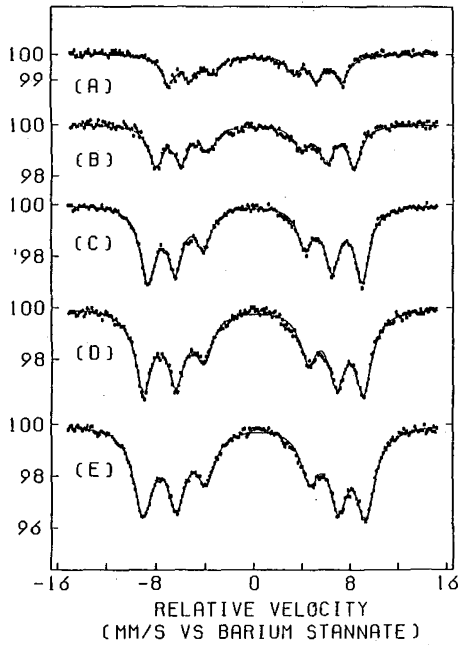


図1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-<sup>119</sup>Sb 発光メスバウアースペクトル (A) 673K, (B) 473K, (C) 298K, (D) 78K, (E) 7K

を行った。3. <sup>119</sup>Sb→<sup>119</sup>Sn 発光メスバウアースペクトルを図1に, <sup>111</sup>In→<sup>111</sup>Cd TDPACを図2に示す。メスバウアースペクトルはいずれの測定温度においても主として電気四極相互作用に基づく非対称なSn<sup>4+</sup>の6本の磁気分裂線からなる。

図1の曲線は6本のロレンツ曲線によるフィッティングの結果

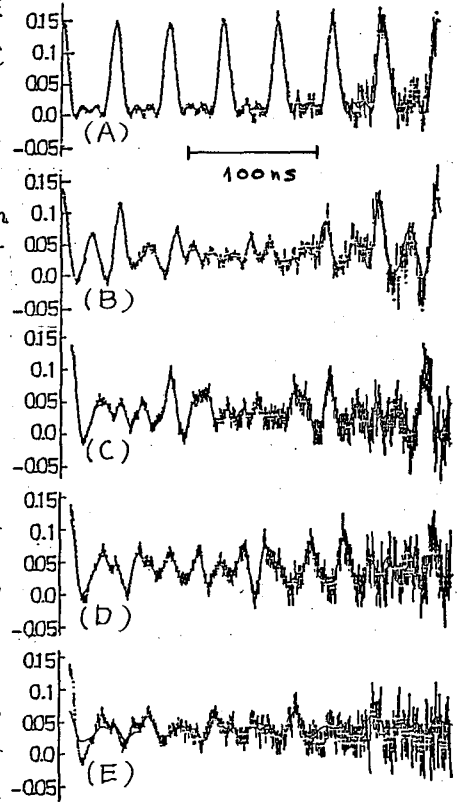


図2  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-<sup>111</sup>In TDPAC スペクトル (A) 987K, (B) 882K, (C) 693K (D) 493K (E) 293K

あさいきちぞう, あんべふみとし, あんべしずこ, おかだたくや, せきざわみさし

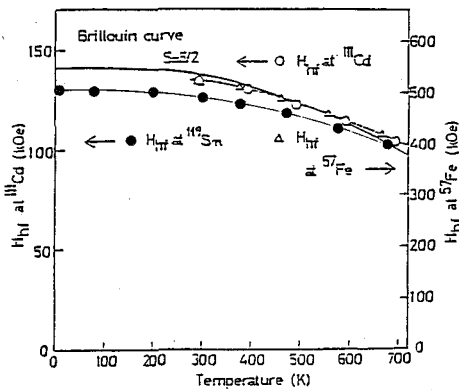


図3  $^{119}\text{Sn}$  および  $^{113}\text{Cd}$  の超微細石磁場

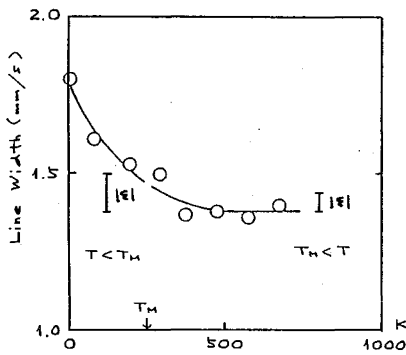


図4  $^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$  発光メスバウアー分光の平均線中

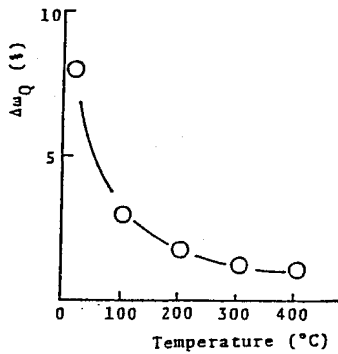


図5  $^{113}\text{In} \rightarrow ^{113}\text{Cd}$  TDPAC の  $W_Q$  の分布中

である。低磁場の  $\text{Sn}^{4+}$  や  $\text{Sn}^{2+}$  の小さい寄与が多少認められるが、7Kまで良いフィティングを示している。アイソマーシフトは7Kで  $0.2 \text{ mm/s}$ 、673Kで  $0.1 \text{ mm/s}$  である。 $e^2qQ$  はスペクトルの非対称性により  $-0.5 \pm 0.2 \text{ mm/s}$  と推定される。超微細磁場の大きさと平均の半値巾を図3と4に示す。

図2に実線で示すように693K以上のTDPACスペクトルは単一の  $W_L$  と  $W_Q$  で解析されるが、これより低い温度でのスペクトルでは満足すべき結果はえられない。そこで  $W_L$  と  $W_Q$  にガウス分布を仮定して解析した (一部既報)<sup>4)</sup>  $W_L$  に分布を持たせても  $\chi^2$  値はあまり良くならないが、 $W_Q$  に分布を持たせた場合満足すべき結果が得られた。最も良い結果をよめる  $W_Q$  の中  $\Delta W_Q$  の値を図5に示す。また  $W_L$  から導かれた超微細磁場を図3に示す。

$^{113}\text{In}$  の EC 壊変は  $^{113}\text{Cd}$  核の  $e^2qQ$  に分布を与え、より低温では TDPAC のスペクトルをばかしてしまうものと考えられる。 $^{119}\text{Sn}$  核におけるこの程度の  $e^2qQ$  のひろがり単にメスバウアー分光の線中のひろがりをもたらしすぎない (図4)。実際低温における線中の増大の一部は  $e^2qQ$  の分布の中での増大と関連していると考えられる。

以上の結果から  $^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$  の発光メスバウアー分光と  $^{113}\text{In} \rightarrow ^{113}\text{Cd}$  の TDPAC スペクトルに見られる EC 壊変の after-effects の見かけ上の大きな差は (1) EC 壊変は超微細磁場よりも  $e^2qQ$  に大きな分布をひきおこす, (2)  $e^2qQ$  の分布はメスバウアー分光により TDPAC スペクトルに大きな影響を与えるためと結論される。

文献

/1/ F. Ambe, S. Ambe, H. Shoji and N. Saito, J. Chem. Phys., 60(1974)3773.  
 /2/ T. Okada, S. Ambe, F. Ambe, and H. Sekizawa, J. Phys. Chem., 86(1982)4726.  
 /3/ S. Ambe, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 81(1984)77.  
 /4/ K. Asai, F. Ambe, S. Ambe, and H. Sekizawa, J. Phys. Soc. Japan, 53(1984)4109.

(京大原子炉)〇酒井 宏・姜 信瑛・前田 豊

〔目的〕 不規則な構造をもつガラスがメスバウアースペクトルにどのように反映するかは興味のあるところである。酸化物ガラスが種々の金属イオンを取り込むことを利用して、添加剤としての $^{57}\text{Fe}$ や $^{119}\text{Sn}$ のメスバウアー効果の研究は数多くあるが、母材料それ自身のメスバウアー効果は、適当な観測核種がないためほとんど行なわれていない。可能性として、テルル酸化物ガラスにおける $^{125}\text{Te}$ のメスバウアー効果ぐらいなものであろう。しかし、 $^{125}\text{Te}$  (35.5 keV)のメスバウアー効果は線幅が広く、四極能率 $eQ$ が小さいため、構造や結合性に関する情報を得るには不適である。本研究は $^{128}\text{Te}(n, \gamma)^{129}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{129}\text{I}$ の核反応を利用した $^{129}\text{Te}$ の発光メスバウアー効果を用いて、テルル酸化物ガラスの構造や結合性を明らかにする目的で行なった。中性子回折などで得られている結果と比較することは興味深い。

〔実験〕  $\text{TeO}_2$ はそれ自体ではガラスにならない。そこで比較的良好に研究されている $\text{Li}_2\text{O}$ 添加 $\text{TeO}_2$ ガラスについて実験を行なった。 $\text{TeO}_2$ のガラス化範囲は $\text{Li}_2\text{O}$ 濃度が13 mol% ~ 30 mol%の範囲であり、試料として14 mol%と30 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ 含有 $\text{TeO}_2$ ガラスを選んだ。ガラスは $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{TeO}_2$ を所定のモル比で混合し、空气中で溶融し、銅板上に急冷することにより調製した。淡黄色で透明なガラスが得られた。この試料約300 mgを京大原子炉(KUR)の圧気輸送管(熱中性子束、 $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ )で1時間中性子照射することにより $^{129}\text{Te}$ 約10 mCiを得、 $\gamma$ 線源として用いた。吸収体は $\text{Na}^{129}\text{I}$ の $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 水溶液(NEN社より購入)より $\text{Cu}^{129}\text{I}$ を調製して用いた。厚さは $10 \text{ mg/cm}^2$   $^{129}\text{I}$ である。メスバウアー効果の測定は、 $\gamma$ 線源、吸収体共に77 Kおよび16 Kに冷却して、通常の方法で行なった。共鳴 $\gamma$ 線(27.8 keV)は1 mm $\times$ 1 NaI(Tl)シンチレーション検出器により検出した。得られたスペクトルを最小二乗法で解析し、メスバウアーパラメーター(四極結合定数( $e^2Qq$ ), 非対称定数( $\eta$ ), 異性体シフト( $\delta$ ), 線幅( $2P$ )など)を求めた。

〔結果および考察〕 次頁に16 Kで得られたスペクトルを示す。(a)は $\text{TeO}_2$ 結晶、(b)は14 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TeO}_2$ ガラス、(c)は30 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TeO}_2$ ガラスである。 $^{129}\text{Te}$ が $\beta^-$ 崩壊して生じた $^{129}\text{I}$ は、基底状態が $7/2^-$ 、 $\gamma$ 1励起状態(27.8 keV)が $5/2^-$ の核スピンのため、四極能率( $eQ$ )と電場勾配( $eq$ )との相互作用によりそれぞれ4本と3本のレベルに四極分裂する。遷移確率(M1遷移)より $\eta$ が小さい場合、8本の吸収線が観測され、それぞれの強度はクレブッシュ・ゴールドマン係数の2乗、 $|CG|^2$ に比例する。 $\eta$ が大きい場合は、四極相互作用のハミルトニアンより明らかのように、各サブレベル間に混合が生じ、12本の共鳴線が観測され、強度比も $\eta$ が小さい時と異なる。図(a)の矢印は $\eta$ が大きい場合に現われる( $1/2 \leftrightarrow 5/2$ )遷移による新しい吸収線である。実際は8本のピークで最適化を行なった理論曲線である。最適化により得られたパラメーターの値を

さかいひろし・かんしんきゅう・まえだゆたか

表にまとめる。 77Kでのスペクトルは吸収量が少ないだけで、本質的には同じであった。なお、スペクトルから後遺効果は見られない。

この表より明らかのように、ガラス化することにより、またアルカリ金属が多い程、 $e^2Qq$ 、 $\eta$ 、 $\delta$ の値は小さくなり、Te原子の周りの対称性は高くなりイオン性も増大する。しかし、線幅は急激に増大し、しかも両側に行くにつれて広がる(表では $\alpha$ 、 $\beta$ で表わす)。これは $e^2Qq$ 、 $\eta$ 、および $\delta$ に分布があることを意味し、ガラス中ではTe原子の周りの環境に分布があることを示している。これはガラスの特徴と言えるであろう。

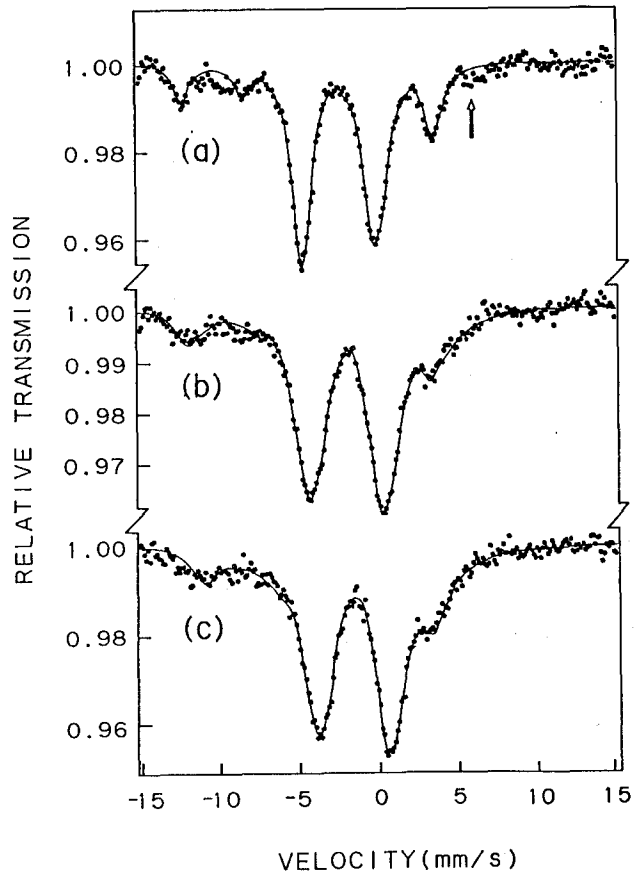


図.  $\text{TeO}_2$  結晶およびガラスの  $^{129}\text{Te}$  飛光メスバウアースペクトル

Table Mössbauer parameters of  $\text{TeO}_2$  crystal and glasses at 16K.

	$e^2Qq$ (MHz)	$\eta$	$\delta^*$ (mm/s)	$2\Gamma$ (mm/s)
$\text{TeO}_2$ crystal	$+793 \pm 11$	$0.46 \pm 0.05$	$2.40 \pm 0.06$	$1.18 \pm 0.05$
14 mol% $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TeO}_2$ glass <sup>a</sup>	$+774 \pm 20$	$0.35 \pm 0.09$	$1.97 \pm 0.10$	$1.56 + \alpha$
30 mol% $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{TeO}_2$ glass <sup>a</sup>	$+743 \pm 20$	$0.30 \pm 0.09$	$1.55 \pm 0.10$	$1.66 + \beta$

\* Isomer shifts ( $\delta$ ) are relative to the ZnTe source.

(九大理) 西田哲明 ○緒方道子 高島良正

ガラスは通常絶縁体であるが、最近非常に高い電気伝導度を有するガラスが調製され超イオン伝導ガラスと呼ばれている。ガラスが電気伝導度を有する場合イオン伝導か電子伝導のいずれかによるものであるが、このガラスは $AgX$  ( $X=Cl, Br, I$ )と $Ag_2O$ ならびに $B_2O_3$  (あるいは $P_2O_5, GeO_2$ 等)から成る3成分系の酸化物ガラスであり、電気伝導はハロゲン化物イオンの近傍に存在する $Ag^+$ イオンによるイオン伝導であると推定されている。本研究では $AgCl-Ag_2O-B_2O_3$ 系のガラスを調製し、メスバウアースペクトルとDTAの測定ならびにγ線照射後のメスバウアースペクトルの測定を行なったのでその結果について報告する。

[実験] ガラス試料は試薬特級の $AgCl, Ag_2O, B_2O_3$ ならびに $Fe_2O_3$ を精秤し、混合物を白金るつぽい入れ電気炉中約 $1000^\circ C$ で3時間溶融後急冷して調製した。ガラス試料の組成は、 $Fe_2O_3$ 濃度を1mol%として $AgCl$ 濃度が20mol%, 30mol%ならびに40mol%の各シリーズで $Ag_2O$ 濃度を5mol%ずつ変化させた。調製した全ての試料についてDTAの測定を行ない、濃縮鉄を用いて調製した20 $AgCl$ と30 $AgCl$ シリーズのガラスについては、室温でメスバウアースペクトルの測定を行なった。更に20 $AgCl$ シリーズのガラスは $^{60}Co$ -γ線照射( $1 \times 10^6 R, 1 \times 10^7 R, 1 \times 10^8 R$ )後、再びメスバウアースペクトルの測定を行なった。また光散乱と電気伝導度の測定(直流法)は室温で行なった。

[結果と考察] メスバウアースペクトルの測定結果を表1に示した。得られたスペクトルは全て1組のダブルットから成り、各メスバウアーパラメータの値よりこのガラス中で鉄が四面体対称の3価のイオンとして存在し、網目構成イオンである $B^{3+}$ イオンと同様の環境中にあることがわかる。20 $AgCl$ シリーズでは $Ag_2O$ 濃度が10mol%以上で、また30 $AgCl$ シリーズでは $Ag_2O$ 濃度が5mol%以上で異性体シフトならびに四極分裂の急激な減少が認められることから、この組成付近でガラスの構造に大きな変化が生じていることがわかる。異性体シフトの減少は鉄核の位置でのs電子密度の増加、あるいは熱振動の増大を意味し、四極分裂の減少は鉄核のまわりの対称性の増加を意味するので、 $FeO_3Cl, FeO_4$ 四面体中に非架橋状態の塩素あるいは酸素が生成されていると考えることができる。

図1にはDTAの測定により求められたガラス転移点( $T_g$ )の結果を示している。 $AgCl$ 濃度一定の各シリーズでは $Ag_2O$ 濃度15mol%付近で急激に $T_g$ が減少していることから、この組成を境にしてガラスマトリックス全体の化学結合の強度が減少していることがわかる。このことは非架橋状態の原子が生成されていると考えると容易に理解できる。このDTAの測定結果とメスバウアースペクトルの測定結果を比較したとき、非架橋原子の生成開始濃度に差が見られるのは $T_g$ がガラスマトリックス全体の結合の程度の平均値を反映しているのに対し、メスバウアーパラメータは主として鉄のまわりの結合状態のみを反映しているためだと思われる。

図2には20 $AgCl$ シリーズのγ線照射後の異性体シフトの変化を示している。メスバウアー

にしだてつあき・おがたみちこ・たかしまよしまさ

ースペクトルはやはり1組のダブルレットから成り、γ線照射前後で四極分裂と線幅の値には変化が認められなかった。この異性体シフトの減少は非架橋原子からFe<sup>3+</sup>イオンへの電子移動により、鉄核上のS電子密度が増大したためと考えられる。

これらの実験結果は当研究室において先に研究されたKCl-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスの実験結果とよく一致している。KCl-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスではメスバウアースペクトルとESRの測定より、K<sub>2</sub>O濃度が15mol%以上で非架橋塩素が生成され、次いでK<sub>2</sub>O濃度が20mol%以上で非架橋酸素が生成されることが報告されている。この研究結果を考慮すると今回のAgCl-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにおいても、まず非架橋塩素が生成され、次に非架橋酸素が生成されると結論することができる。すなわち、Ag<sub>2</sub>O濃度10~15mol%以下ではBO<sub>3</sub>、BO<sub>4</sub>各ユニット共架橋酸素のみをもち、Ag<sup>+</sup>イオンとCl<sup>-</sup>イオンは網目修飾イオンとして存在しイオン結合している。Ag<sub>2</sub>O濃度が15mol%以上になるとCl<sup>-</sup>イオンが非架橋塩素となり、B<sup>3+</sup>イオンあるいはFe<sup>3+</sup>イオンと共有結合し、網目構造の中に取り込まれ、Ag<sub>2</sub>O濃度が20mol%以上では非架橋塩素の他に非架橋酸素の生成も開始されるという結論が得られた。

更に20AgCl·10Ag<sub>2</sub>O·69B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスの光散乱の測定において、低周波成分のピーク(光学モード)が25cm<sup>-1</sup>付近に観測され、これらのガラスの導電性はAg<sup>+</sup>イオンによるイオン伝導であることを実験的に初めて確認することができた。また電気伝導度を測定した結果、20AgCl·20Ag<sub>2</sub>O·59B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスで1.4×10<sup>7</sup>Ωcmという値(抵抗)が得られた。他の試料の電気伝導度は現在測定中であり、電気伝導度とガラスの組成、あるいは構造との相関性についても報告の予定である。

Table 1. Mössbauer parameters for the AgCl-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses containing 1 mol% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Composition	δ <sup>a)</sup> mm s <sup>-1</sup>	Δ <sup>b)</sup> mm s <sup>-1</sup>	Γ <sup>c)</sup> mm s <sup>-1</sup>
20AgCl·5Ag <sub>2</sub> O·74B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	1.28	0.88
20AgCl·10Ag <sub>2</sub> O·69B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	1.19	0.91
20AgCl·15Ag <sub>2</sub> O·64B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.15	0.92
20AgCl·20Ag <sub>2</sub> O·59B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.11	0.88
20AgCl·25Ag <sub>2</sub> O·54B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.09	0.84
20AgCl·30Ag <sub>2</sub> O·49B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.09	0.87
30AgCl·5Ag <sub>2</sub> O·64B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	1.28	0.91
30AgCl·10Ag <sub>2</sub> O·59B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	1.08	0.86
30AgCl·15Ag <sub>2</sub> O·54B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	1.09	0.86
30AgCl·20Ag <sub>2</sub> O·49B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	1.09	0.84
30AgCl·25Ag <sub>2</sub> O·44B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	1.09	0.82

a) Isomer shift. b) Quadruple splitting. c) Linewidth(FWHM).

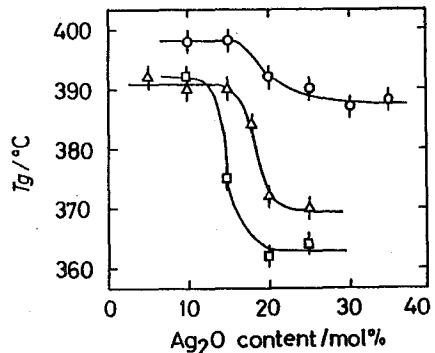


Fig.1. Change in the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) with Ag<sub>2</sub>O content of AgCl-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. (○): 20AgCl-series, (△): 30AgCl-series, (□): 40AgCl-series.

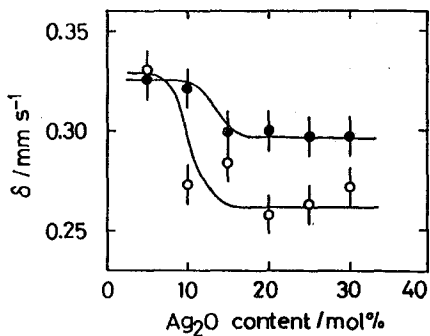


Fig.2. Change in the isomer shift by γ-ray irradiation. (●): before irradiation, (○): after irradiation of 10<sup>8</sup>R.

(都立大理、明星大理工\*)の片田元己、菅野 等、長島喜一郎、  
佐野博敏

1. リン酸塩ガラスはガラス化範囲が広く、三次元網目構造域のみならず鎖状構造域においても容易にガラス化できることが知られている。また  $\text{NaPO}_3$  ガラスなどは引張りにより配向したり、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  や  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  などのガラスでは、ガラス転移温度以下で結晶化が異常に速く進むなど、従来ケイ酸塩ガラスでは見られなかった特長や新しい機能が見いだされている。本研究では、アルカリリン酸塩ガラス、 $\text{MPO}_3$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  および  $\text{Cs}$ ) に 10 mol. % の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  をドーパし、アルカリ金属の種類によるガラス構造の変化、核子力学的性質への影響などについて、メスbauer-分光法を用いて検討した。

2. 測定に用いたアルカリリン酸塩ガラスは、アルカリ金属の炭酸塩、リン酸二水素アンモニウムおよび  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を化学量論比に混合し、まず  $400^\circ\text{C}$  でアンモニアと水を放出させ、その後  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  と徐々に昇温させ、 $1000^\circ\text{C}$  において時々かく混ぜながら約1時間保持した後、ステンレスパン上に急冷することによって調製した。試料はすべて黄褐色透明で、粉末X線回折および示差熱分析の測定によりガラスであることを確認した。

メスbauer-スペクトルの測定は、線源に  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  を用い、液体室温温度から室温までの温度領域において行った。

3. 図1に液体室温温度におけるメスbauer-スペクトルを示す。図からわかるように、すべてのアルカリリン酸塩ガラスにおいて鉄2価の生成が認められた。面積強度は10%程度でアルカリ金属の原子番号が大きくなるにつれて次第に少なくなる傾向が認められる。

このことは、一般にガラスにおいて修飾イオンであるアルカリ金属の原子番号が大きくなる程、含まれている金属イオンは高い酸化状態をとることが知られており、そのことと一致している。

一方、主成分である価の鉄についてみると、表1からわかるように、異性体シフトの値は誤差範囲ではほぼ同じであるが、四重分裂の値は、かなり異なっておりリチウム塩の場合が最大である。メスbauer-パラメータの値から、鉄は3価高スピン状態で、鉄は6価の酸素と結合して六配位構造をとっているものと推定される。 $\text{Li}^+$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンでは、イオン半径はほぼ等しく、鉄の周りの配位性は他のアルカリ金属イオンに比べてむしろ良くなることを期待されたが、視測された四重分裂の値は最も大きく、逆の結果に

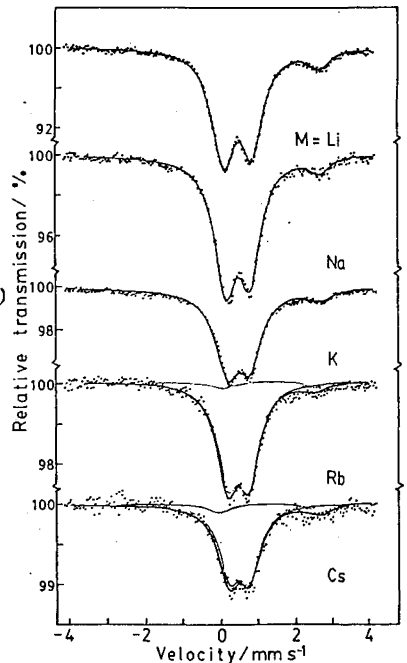


Fig.1. Mössbauer spectra of  $\text{MPO}_3 \cdot 10\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  glasses at 78 K.

かたはもとみ・かんのひとし・「ふかしまきいちろう・さやひろとし



なっている。このことは $Li^{+}$ イオンの周りの酸素の数が、 $Fe^{3+}$ イオンの6とは異なっているためと考えられ、アルカリ金属のイオン半径が大きくなるに従い四面配位の値が小さくなり、対称性が下になっていることから、イオン半径が大きくなるにつれて、配位数が $Fe^{3+}$ の場合に近づくものと推定できる。

Table 1. Mössbauer data of alkali phosphate glasses

Glasses	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$		
	IS mm/s	QS mm/s	$\Gamma$ mm/s	IS mm/s	QS mm/s	$\Gamma$ mm/s
$LiPO_3 + 10mol\%Fe_2O_3$	0.58	0.72	0.72	1.36	2.74	0.61
$NaPO_3 + 10mol\%Fe_2O_3$	0.55	0.64	0.68	1.38	2.67	0.65
$KPO_3 + 10mol\%Fe_2O_3$	0.56	0.59	0.74	1.40	2.64	0.65
$RbPO_3 + 10mol\%Fe_2O_3$	0.55	0.56	0.66	1.37	2.48	0.65
$CSPO_3 + 10mol\%Fe_2O_3$	0.57	0.55	0.67	1.38	2.72	0.65

\*) Relative to  $\alpha-Fe$ .  $\pm 0.02$  mm/s.  
\*\*) Relative to  $\alpha-Fe$ .  $\pm 0.04$  mm/s.

次にガラス中に含まれる鉄イオンの格子力学的性質についての情報を得るため、マクスバウアースペクトルの温度依存性について検討した。無反跳分率 $f$ はデバイ模型と関係づけられ、吸収体の厚みが非常に薄い場合、デバイ温度を $\Theta_D$ とするとその温度依存性、 $dlnf/dT$ は面積強度の温度依存性  $dlnA/dT$  で近似できる。

$$d \ln A / dT = -3 F_0^2 / M c^2 k \Theta_D^2 \quad (1)$$

の関係が得られる。ここで $F_0$ はマクスバウアー遷移エネルギー、 $M$ は有効質量、 $c$ は光速、 $k$ はボルツマン定数。実際の化合物では、 $M$ が分子重や原子量とは限らず、直接デバイ温度を求めるとは難しいが、 $\Theta_D^2 M$ の値を力の定数の1/3とすると(1)関係づけることができ、一連の化合物に対して $\Theta_D^2 M$ の値を比較することにより、格子力学的性質についての情報が得られる。図2に面積強度の温度依存性を示す。 $CS$ 塩については、スペクトル強度が他の塩に比べておおよそ小さいため、温度依存性の実験は行われなかった。

図2に示した直線A傾きから $\Theta_D^2 M$ の値を求めると、  
 $Li = 8 \times 10^6$ ,  $Na = 6 \times 10^6$   
 $K = 5 \times 10^6$ ,  $Rb = 4 \times 10^6$   
 となり、アルカリの種類により大きく変化し、イオン半径の増加とともに $\Theta_D^2 M$ の値は小さくなり、イオン間の相互作用の程度が減少していることが示された。

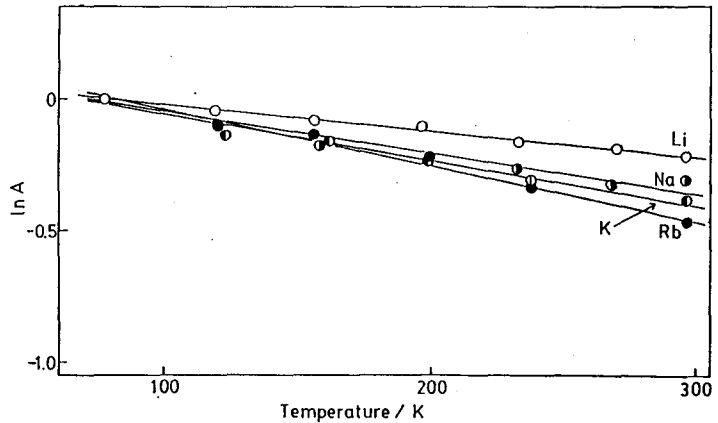


Fig.2. Temperature dependence of the area under the resonance curve.

- 1) Y. Abe, Nature, 202, 55 (1979).
- 2) J. Wang and C.A. Angell, "Glass, structure by Spectroscopy," Marcel Dekker, New York (1976), Chap. 6.

(東大理) ○葉袋佳孝・富永健

## 1. はじめに

メスbauer分光法は固体試料の状態分析の手法として有用であり多様な分野で応用されており、鉱物試料についてもその構造や鉄などのメスbauer元素のサイト別の分布に関する研究などに有力な手法として用いられてきた。<sup>1</sup> このような研究の蓄積とスペクトルの測定技術の進歩により、岩石や堆積物などの複雑な混合物についても、形態別の分析などの応用が可能となっており、測定が容易な鉄を対象に様々な研究が行なわれている。<sup>1,2</sup> 我々のグループでも無機化合物の構造や反応の研究の他に地球化学的試料、環境試料、考古試料などへの本法の応用に関する研究を行なって来た。<sup>2,3,4,5</sup> これらの研究を通じて、メスbauer法により、検鏡や粉末X線解析、磁気測定などでは得難い岩石や堆積物などに含まれる鉄の状態に関する情報が容易に得られること、通常の化学分析だけでは解明の困難な、鉄の地球化学ならびに環境化学的挙動に関する知見が得られることを示して来た。本講演では、深海底に産出するマンガン団塊のメスbauer分光法によるキャラクタリゼーションについて報告する。

マンガン団塊は比較的、堆積速度の遅い海底に産するマンガンおよび鉄の水酸化物などを主成分とした黒色の塊状の物質である。コバルトやニッケルなどの重金属を多量に含むため、近年、資源としても注目されている。鉄やマンガンを含めたこれら重金属の集積機構は興味を持たれるところであり、海水からの沈積、海底での熱水活動、海洋底堆積物の続成作用など様々な要因が考えられているが、未だ不明の点が数多く残されている。また、産出する海域によっても化学組成や鉱物組成に違いがみられるために、これらの要因が複雑にマンガン団塊の生成に関与しているとみられる。

この解明のためには、状態分析的手法の適用が有用な知見をもたらすと考えられるが、微粒の水酸化物などが主成分であるために粉末X線回析などの通常の岩石鉱物学的手法で得られる情報はかなり限られている。メスbauer法は非晶質や微粒子についても応用が可能であり、鉄の存在状態や微粒子の状態を知ることができるため、マンガン団塊の成因や重金属の集積機構について地球化学あるいは無機化学的に興味ある知見が得られると期待される。

## 2. 実験

東大海洋研白鳳丸により西太平洋の様々な海域(図1)から採取されたマンガン団塊を試料とした。<sup>6</sup> これらの試料については放射化分析などによる微量元素地球化学的研究が行われている。<sup>7,8</sup> 試料は風乾後、粉碎し、室温、液体窒素温度、および20Kでメスbauer透過スペクトルを測定した。得られたスペクトルは

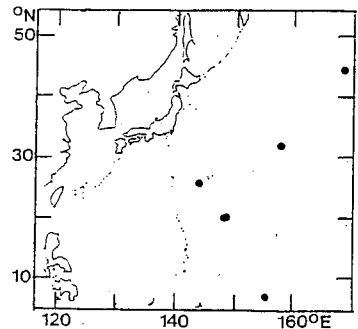


図1. 試料採取地点

みないよしたか・とみながたけし

表1. メスバウアーパラメーターの例(測定温度は室温)

試料	I S (mm/s)	Q S (mm/s)	Line width (mm/s)	Area (%)
KH84-1-19 #6-3 (マリアナトラフ)	0.361	0.720	0.457 0.450	51 49
KH80-3-31B #100 (東マリアナ海盆の海山)	0.375	0.674	0.454 0.443	51 49
KH84-1-27 #017 (小笠原海台)	0.353	0.674	0.428 0.417	51 49

Line width, Areaは上段が低速度側、下段が高速度側の吸収を示す。

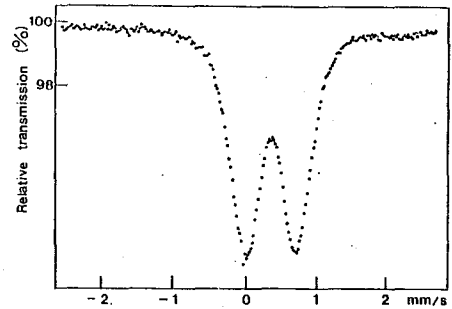


図2.

メスバウアースペクトルの一例  
試料 KH84-1-19 #6-3  
測定温度 室温

ローレンツ曲線の線形結合として最小二乗法により解析してメスバウアーパラメータを算出した。

### 3. 結果と考察

得られたメスバウアースペクトルの一例を図2に示す。スペクトルはいずれも常磁性  $Fe^{3+}$  によるとみられる強い吸収を示した。更に広い速度領域で測定した場合にも、磁気分裂成分は明瞭にはみとめられず、常磁性  $Fe^{3+}$  の吸収が主成分である。一部の試料については、high-spin  $Fe^{2+}$  によるとみられる吸収がみとめられたものもある。これは、ケイ酸塩鉱物中に含まれる鉄によるとおみられ、サンプリングの際などに団塊の芯となっている岩石から混入したとみられる。室温での常磁性  $Fe^{3+}$  の吸収のメスバウアーパラメータを表1に示す。パラメータはいずれの試料についても high-spin  $Fe^{3+}$  の値をとるが線幅は広く、複数の状態に  $Fe^{3+}$  が存在しているとみられる。西マリアナ海盆の試料については他の試料に比べて QS の値が大きい特徴があり、海域によるマンガン団塊の成因の相違を反映している可能性がある。この海域の海底は熱流量も高く中央海嶺系と類似した火成活動がおこったとされており、海底での熱水活動が活発であったことが知られている。REE パターンにみられるCeの負の異常などから、この海域のマンガン団塊は他の海域とは異なり、熱水活動に伴い生成したと推定されている。<sup>7,8</sup> 熱水では水成のマンガン団塊とは異なる条件下で重金属の沈積が起こったと考えられ、鉄を含む成分の種類が異なる可能性がある。メスバウアーパラメータの違いはこれを反映していると思われる。さらに解析の際のモデルの立て方などについて検討を加え、鉄の存在状態の違いについて考察を加えている。なお、低温での測定では磁気分裂成分がみとめられた試料もあり、成因との関係などについて検討を進めている。

### References

1. G. M. Bancroft, "Mössbauer spectroscopy", Academic Press, London (1973).
2. T. Tominaga and Y. Minai, Nucl. Sci. Appl., 1(1984)749
3. Y. Minai et al., Radiochem. Radioanal. Lett. 36(1978)199
4. Y. Minai and T. Tominaga, ibid., 37(1979)125
5. Y. Minai et al., ibid., 48(1981)165
6. Site descriptions were presented in Preliminary Cruise Reports.
7. K. Toyoda et al., in K. Kobayashi ed., "Prel. Rept. Hakuho-Maru Cruise, KH84-1" (1985)
8. 豊田他、1984年度日本地球化学会年会(1984)/本討論会2C12(1985)

(東工大総合理工) ○松尾基え, 小林孝彰

【序】 石炭フライアッシュは、石炭を微粉炭として燃焼させる火力発電所等において、排ガスと共に煙道気流中に運ばれ、電気集塵器により捕集された灰であるが、近年、エネルギー源として石炭の利用が増加するに伴い、その量が増大し、有効利用法の開発が望まれている。そのためには、フライアッシュの特性を明らかにする必要があるが、鉱物として複雑な組成を有する石炭の燃焼によって生ずるフライアッシュは、さらに複雑な燃焼過程を反映して、組成、化学状態、形態、表面構造、粒径などに関し、多種多様な粒子の集合体となる。従って、フライアッシュのキャラクタリゼーションを行なうには、単なるバルク分析だけでは不十分であり、粒子ごとの特徴づけが必要となってくる。我々はこれまでに、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法及び走査電子顕微鏡を用いて、磁性粒子、非磁性粒子別に鉄の化学状態を明らかにし、粒径、表面形態との関連について検討した<sup>1), 2)</sup>。本研究では、いくつかのフライアッシュの磁性成分について、散乱電子メスバウアー分光法を測定し、その表面約2000Åの状態分析を行なったので、その結果を報告する。

【実験】 試料としたフライアッシュの特徴を表1に示す。磁気分離には、小型の永久磁石及び自作の電磁石を使用し、試料約500mgを用いた。Fe含有量の測定は、原子吸光法により行なった。メスバウアー分光法は、

ELSCINT AME30型スペクトロメーターに、10~30mCiの $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用いて、室温において測定した。スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングを大型計算機によって行なった。

【結果及び考察】 図1-1にフライアッシュNo24のメスバウアー分光法を示す。磁気分離を行なわない試料(a)では、ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )のsextet、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )のsextet(2組)、常磁性2価及び3価の鉄が検出された。磁気分離後の磁性成分(b)には、ヘマタイトとマグネタイトが濃縮されていることがわかった。実際に磁石につくのはマグネタイトのみなので、ヘマタイトはマグネタイトと同一の粒

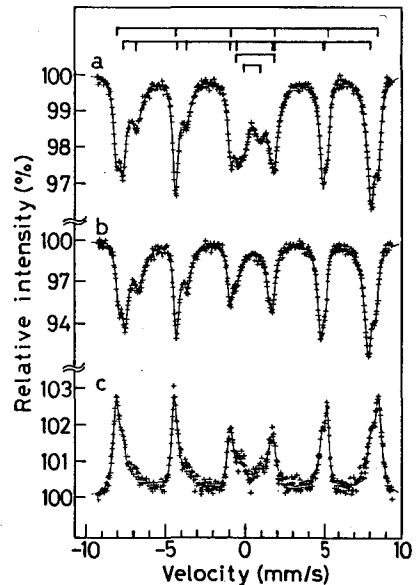


図1-1. フライアッシュNo24のメスバウアー分光法  
a. 未分離(吸収法), b. 磁性成分(吸収法)  
c. 磁性成分(散乱法)

表1. 試料としたフライアッシュ

試料番号	発電所	石炭の産地	色	磁性成分(%)	Fe含有量(%)
No. 24	松島	外国炭	茶灰色	12.2	8.73
No. 25	磯子	国内炭	茶灰色	1.4	3.39

まつおもとゆき・こばやしたかあき

子を形成しているために、磁性成分中に分離されたものと推定された。そこで、この粒子中におけるヘマタイトとマグネタイトの分布を推定するために、散乱電子メスbauerースペクトルを測定した(図1-1c)。2者のピークが最もよく分離されている才1, 才6ピーク付近の拡大図を図1-2に示す。(H)記号がヘマタイトのピーク位置、(M)がマグネタイトのピーク位置を示す。散乱法(c)では、吸収法(b)に比べて(H)のピークが大きく、ピーク面積は約2.8倍になっていることがわかった。これらのメスbauerピークの相対面積及び誤差、ヘマタイトとマグネタイトの量比を表2に示す。この磁性粒子を走査電子顕微鏡により観察すると、直径1 $\mu$ m~数十 $\mu$ mの、鉄を主成分とする球状粒子が見られた。散乱電子メスbauerースペクトルでは、表面約2000 $\text{\AA}$ の情報が得られるため、この磁性粒子では表層部にヘマタイトが濃縮していると推定された。このことは、微粉炭の燃焼において、主としてパイライト( $\text{FeS}_2$ )に由来する鉄が、比較的還元的雰囲気中で球状酸化物を形成した後、より酸化的高温雰囲気中で、表層部のマグネタイトがヘマタイトに変化した結果と、考えることができる。

図2にフライアッシュ No25 のメスbauerースペクトルを示す。この試料は、もともと磁性成分が微量であるため、ヘマタイトとマグネタイトの同定はできなかったが(図2a)、磁気分離をすることにより、初めて明らかなピークが得られた(図2b)。散乱電子スペクトル(図2c)では、ヘマタイトの量比が増大しており(約3.6倍)、磁性成分の少ない試料についても、試料 No24 と同様の燃焼過程が推定された。

- 1) 松尾・小林・一園, 第28回放射化学討論会講演予集集1c10(1984)
- 2) 松尾・小林, 第3回環境科学合同研究発表会講演要旨集 p93(1984)

表2 メスbauerピークの相対面積(%)

試料	スペクトル	Hematite	Magnetite	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Hematite/Magnetite
フライアッシュ No. 24	未分離	16.6 $\pm$ 0.8	57.4 $\pm$ 1.1	14.8 $\pm$ 0.9	(11.2)	0.29
	磁性成分	19.0 $\pm$ 0.8	76.4 $\pm$ 0.9	4.6 $\pm$ 0.5	—	0.25
	磁性成分	37.7 $\pm$ 1.2	54.2 $\pm$ 1.8	8.1 $\pm$ 0.7	—	0.70
フライアッシュ No. 25	未分離	16.4 $\pm$ 1.2	57.4 $\pm$ 1.0	26.2 $\pm$ 0.7	—	—
	磁性成分	4.0 $\pm$ 0.4	85.6 $\pm$ 4.4	8.3 $\pm$ 4.6	(2.1)	0.047
	磁性成分	11.5 $\pm$ 1.4	68.8 $\pm$ 2.5	10.1 $\pm$ 2.0	(9.6)	0.17

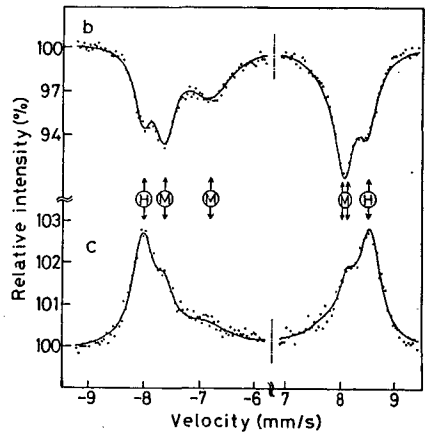


図1-2. フライアッシュ No24の磁性成分のメスbauerースペクトル(拡大図), b. 吸収法, c. 散乱法

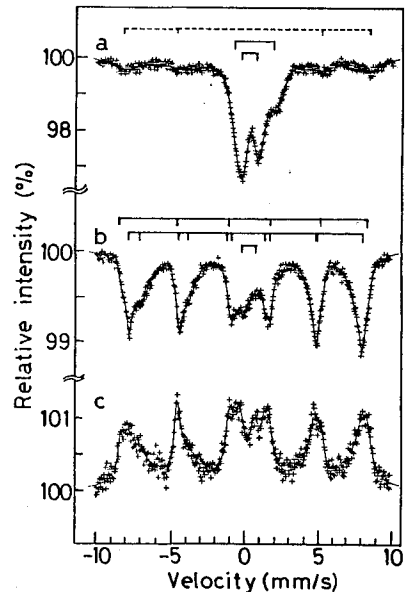


図2. フライアッシュ No25のメスbauerースペクトル  
a. 未分離(吸収法), b. 磁性成分(吸収法)  
c. 磁性成分(散乱法)

(九大 理) 前田米蔵 ◯加藤教行 高島良正

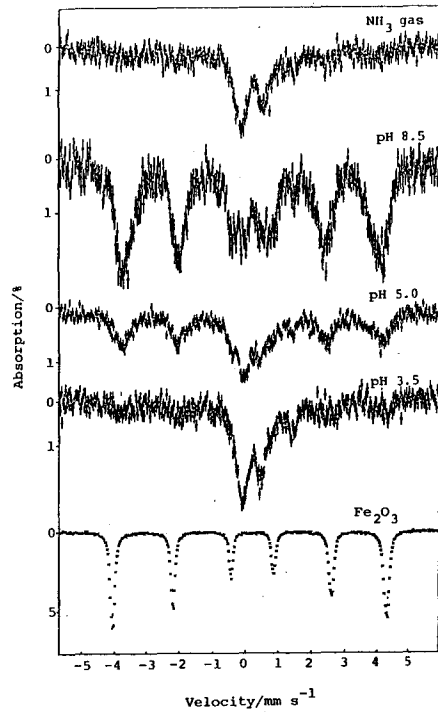
ゼオライトは  $\text{SiO}_2$  四面体と  $\text{AlO}_2$  四面体からなる三次元網目構造をもち、その結合の仕方により、空洞や孔路を形成する。この空洞内に水とともに陽イオンが存在し、容易に他の陽イオンと交換する。この水は加熱や減圧により一部または全部が脱離するが、その脱離した所が空孔のまま構造が維持される。さらに空洞内に種々の粒子を吸着するが、径が入口より大きい粒子は吸着しない「形状選択的」な吸着を示す。

近年このゼオライトに各種金属を担持した触媒が数多く合成され、石油の接触分解や炭化水素の不飽和反応、異性化などに利用されている。我々は Y 型ゼオライトの LZY-Y82 を硝酸鉄(II)水溶液で処理し、焼成した後そのマスバウアースペクトルを測定し、ゼオライト中に担持された鉄の化学状態を調べてみた。その結果鉄は、比較的容易に超微粒状の酸化鉄としてゼオライト中に存在することがわかった。今回はこのことを中心に報告を行う。

〔実験〕 一定温度に保った硝酸鉄(II)水溶液とゼオライトまたはその水溶液とを混合し、数十分間かくはんし、ゼオライト中への鉄の導入を完了させた。それをゼオライトを回収し、よく洗浄した後、 $120^\circ\text{C}$  で乾燥した。次に  $500^\circ\text{C}$  で焼成を行い試料とした。また、混合を行った後、アンモニア水で pH を調整し、乾燥・焼成を行った試料も得た。これらの試料のマスバウアースペクトルを室温・液体窒素温度・液体ヘリウム温度で測定した。

〔結果と考察〕

(図1) に各 pH で調整した後、乾燥・焼成を行った試料と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の液体ヘリウム温度でのマスバウアースペクトルを示す。一番上のスペクトルは、pH 2.0 で調整した試料を乾燥後、アンモニアガスにふせせてから焼成を行った試料のものである。これらのスペクトルから、中心付近にダブレットを示す常磁性成分と、磁気分裂を示す成分とがあることがわかる。又、鉄(II)のダブレットも観測される。液体窒素温度では、幅の広い1つのダブレットが観測され、(図1) 各試料の液体ヘリウム温度での鉄(II)のダブレットを示すものがいくつかあった。室温でのスペクトルはすべて1つの幅の広いダ



(図1) 各試料の液体ヘリウム温度での鉄(II)のダブレットを示すものがいくつかあった。室温でのスペクトルはすべて1つの幅の広いダ

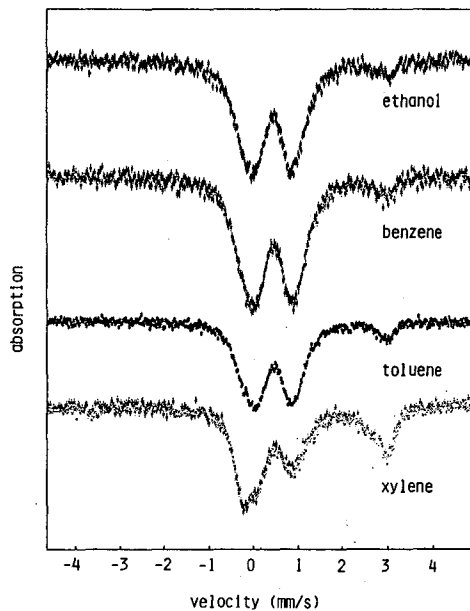
またよねぞう・かとうのりゆき・たかしまましまさ

ブレットのものが観測された。これらことから、液体ヘリウム温度で磁気分裂を示す成分は、超微粒状の酸化鉄であり、液体窒素温度や室温では超常磁性を示していることがわかる。これらの微粒状の酸化鉄は、実験条件により粒径に差はあるが、ゼオライトを硝酸鉄(II)水溶液で処理し焼成を行うという、比較的容易な方法によって得ることができる。酸化鉄の粒径を決定するために、各試料の超高压電子顕微鏡写真を撮影した。その結果は、メスバウアースペクトルにより見積もった値とほぼ一致し、数十から数百オングストローム程度である。

ゼオライト中に担持される鉄は、ゼオライトの空洞内、陽イオン交換サイト、ゼオライトの骨格構造内、のいずれかに存在しているものと考えられる。超常磁性を示す微粒状の酸化鉄は、おもにゼオライトの空洞内に存在するものと思われ。処理溶液のpHが高い試料程、磁気分裂を示す成分が増加しているが、

これはpHが高い程溶液中に水酸化鉄がでさやましいことに関係している。液体ヘリウム温度でも磁気分裂を示さない成分は、陽イオン交換サイトに存在している鉄によるものであると考えられる。鉄(II)はゼオライトの骨格構造中のアルミニウムと置換するという報告があるが、鉄(II)の存在状態とともに、まだはっきりとは解明できていない。

(図2)にpH 2.0で調製した試料を焼成後各有機溶媒中でリフラックスし、液体窒素温度で測定したメスバウアースペクトルを、(表1)に各pHで調製した試料をトルエン中でリフラックスした前後の、液体窒素温度でのメスバウアースペクトルから求めた鉄(II)のピークの吸収面積の変化(%)を示す。いずれも、有機溶媒中でリフラックスにより、鉄(II)のピークの割合が増加している。このことと、鉄=ゼオライトの触媒機能の関連などについては、現在検討中である。



(図2) pH 2.0調製試料の各有機溶媒中  
リフラックス後の液体窒素温度でのメス  
バウアースペクトル

(表1) 各試料のトルエン中リフラックス  
前後の液体窒素温度での鉄(II)ピークの吸  
収面積の割合(%)

試料調製時の pH	前	後
pH 2.0	7.3	13.4
pH 3.5	19.6	37.2
pH 5.0	16.1	48.0
pH 7.0	0	10.4

(九大工)〇 岡井富雄 (九大理)高島良正, 友清正博

我々は現在の大気中トリチウムのバックグラウンドレベルを調べる目的で、大気中トリチウム濃度を化学形別(HTO, HT, CH<sub>3</sub>T)に測定している。昨年度の討論会において、①HTO濃度は夏場に高く、冬場に低くなっている、②HT濃度は年間を通じてほぼ一定であること、③CH<sub>3</sub>T濃度はHTと同様に季節変動は見られないが、濃度が約4倍変動している、等を報告した。今年度は引き続きトリチウム濃度の測定を行なうとともに、大気中のメタン濃度を測定して、CH<sub>3</sub>T濃度の変動要因を調べた。さらに、濃度を比放射能(TU)に換算することによって興味ある結果を得たので、これらの結果について報告する。

## [実験]

(1)大気中トリチウムの測定法…既に報告したとおりである。!

(2)大気中のメタン濃度測定法…トリチウム試料サンプリング時に、空気約550ℓをヘリウム用バルーンに採集する。次に、このうち500ℓの空気を<sup>85</sup>Kr分離装置<sup>2)</sup>で捕集・分離した後、熱伝導度検出器に接続したレコーダーにクロマトグラムを書かせ、メタンのピーク面積から次の式で計算した。

$$\frac{A}{B} \times \frac{1000}{500} \text{ (PPM)}$$

ここで、Aは上で述べた方法で求めたピーク面積、Bはメタン1mlと窒素500ℓの混合ガスを装置で捕集・分離して求めたピーク面積である。

## [結果]

Fig. 1に1984年4月から1985年6月までの大気中トリチウムの月平均濃度と大気中水分量(絶対湿度)を示した。大気水分中トリチウム濃度(pCi/ℓ-H<sub>2</sub>O)は、1984年4月、7月、8月が比較的低くなっているが、その他の月についてはほとんど濃度が一定であった。大気中HTO濃度(pCi/m<sup>3</sup>-air)の変動傾向は大気中水分量の変動傾向とよく似ており、両者の相関係数を求めたところ0.87と非常によい正の相関があることがわかった。Fig. 2に大気中CH<sub>3</sub>T濃度をpCi/m<sup>3</sup>-airとTUに分けて示した。TUはpCi/m<sup>3</sup>-airの値を大気中のメタン濃度を用いて計算したものである。大気中のメタン濃度は1.58ppm~2.08ppmにあり、平均値は1.75ppmであった。この値は、佐賀県玄海原子力発電所周辺で1983年6月から1年間月1回の割合で測定した平均値1.68ppmよりも少し大きかった。これは、九州大学の方が自動車の排ガス等の人間の活動により発生したメタンが加えられているためだと思われる。Fig. 2からCH<sub>3</sub>Tのバックグラウンドレベルは、0.28 pCi/m<sup>3</sup>-air 又は 3.0 × 10<sup>4</sup> TUであることがわかった。このレベルより高いデータは、トリチウム濃度の高い空気(パフ)が運ばれてきたためだと思われる。このパフの発生源については、現在検討中である。

おがいとみお, たかしまよしまさ, ともきよまさひろ



Table 1に大気中トリチウムの年平均濃度を  $\text{pCi}/\text{m}^3\text{-air}$  と TU に分けて示した。HT については、大気中の水素濃度を 0.5 ppm として TU を計算した。 $\text{pCi}/\text{m}^3\text{-air}$  の値では、HT が 1.27 で一番大きく、HTO (0.59)、 $\text{CH}_3\text{T}$  (0.39) の順であった。また、TU の値では、HTO が 16 であるのに対して、HT は  $10^6$ 、 $\text{CH}_3\text{T}$  は  $4 \times 10^4$  と桁が大き い値であった。以上のことから、次のことが考えられる。①大気中トリチウムについ ては、HTO だけでなく、HT 及び  $\text{CH}_3\text{T}$  についても考慮する必要がある。特に HT は HTO よりも年平均濃度が高く、かつ土壌で酸化されて HTO になること が報告されているので、被曝線量評価の上からも注目する必要がある。②大気 中トリチウムの比放射能が HTO、HT、 $\text{CH}_3\text{T}$  で大きく異なっているのは、 これらに含まれるトリチウムの起源が 違うからである。

Table 1 Annual average concentration of atmospheric tritium

	$\text{pCi}/\text{m}^3\text{-air}$	TU
HTO	0.59	16
HT	1.27	$10^6$
$\text{CH}_3\text{T}$	0.39	$4 \times 10^4$

[参考文献]

- 1) 岡井他 第27回放射化学 討論会要旨集 2B12
- 2) T. Okai et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 81(1), 161 (1984)

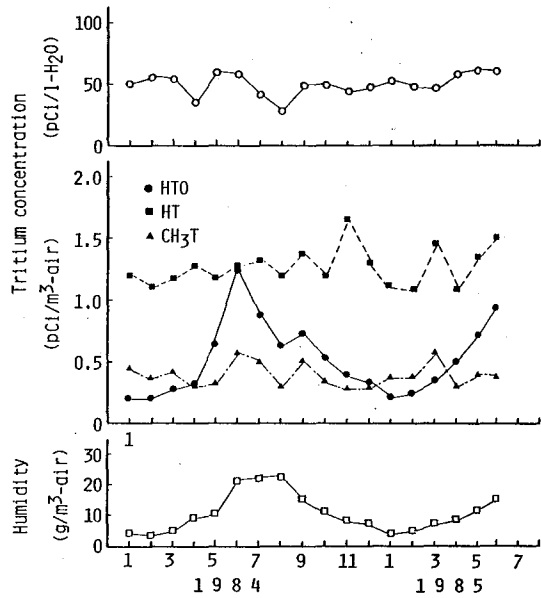


Fig.1 Monthly average concentration of atmospheric tritium at Kyushu University with each absolute humidity

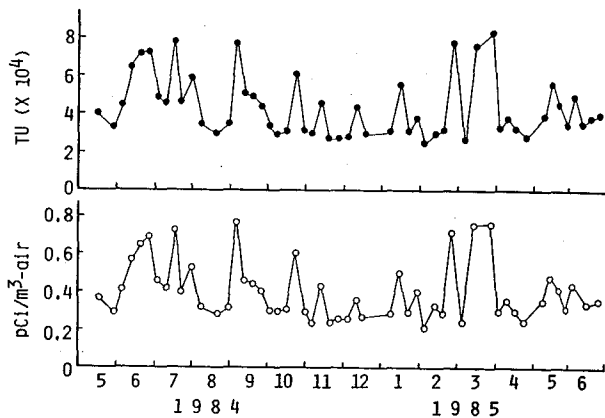


Fig.2 Atmospheric  $\text{CH}_3\text{T}$  concentration at Kyushu University

(新潟大理)橋本哲夫・樋口 靖・酒井裕二・外林 武

1. 土石流や地滑り災害において、近年地下水が大きなかかわりを持ち、特に滞水年代の古い地下水の寄与が無視できないことがわかってきている。また融雪への地下水の利用により地盤沈下が懸念されており、地下水の水文学的研究手法の確立が必要となってきた。地下水中に含まれる化学成分の分析によって地下水の動向を探る試みには、全て地下水盆と接触している砂礫層の性質による地域差が伴ない、普遍的な知見を得るためには適していない。この観点からすれば、地下水中に含まれる天然放射性核種としての $T$ や $Th$ およびその娘核種も他の化学成分と同様地域差を生ずるものの、親娘関係を利用すれば、地下水の時間的情報を得ることも可能となろう。しかしながら親娘間の化学的挙動の明らかなる差異を補正項として用いる必要があり、複雑性が増加する。しかも同様な天然放射性核種のトリチウム(以下 $T$ と略記)は、水そのものの構成原子として存在しており地下水での水素原子との分別は無視できるため、水文学的情報を得るのに有効な核種であると言えらる。

ここでは、地下水の挙動を知るため $T$ の利用を考え、まず初めに土石流多発地帯として知られる地域から地下水を得て、 $T$ 含量を測定するとともに、数種の代表的な無機イオン成分濃度との対比から、地下水相互間の比較を行なってみた。次いで天然ガス井戸から得た深層地下水の $T$ 濃度測定を、電解濃縮法を併用して行なつたところ、いずれも極低レベルのものであることがわかり、これらはバックグラウンド水として適していることを見出したので以下報告する。

2. 地下水の採取地点として日本三大土石流地帯として知られる稗田山土石流地帯に属する姫川上流の金山沢より23地点を選び

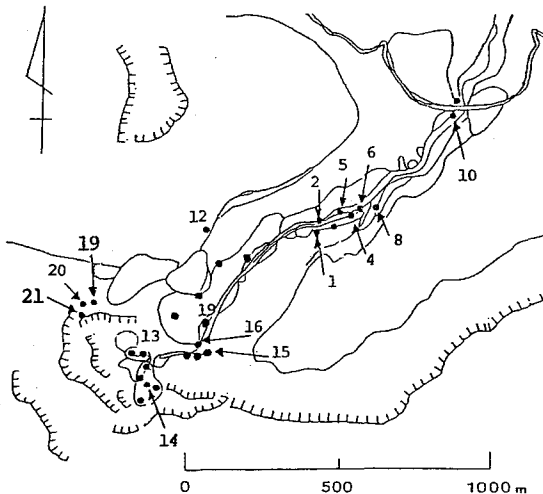


図1 金山沢地下水採取地点

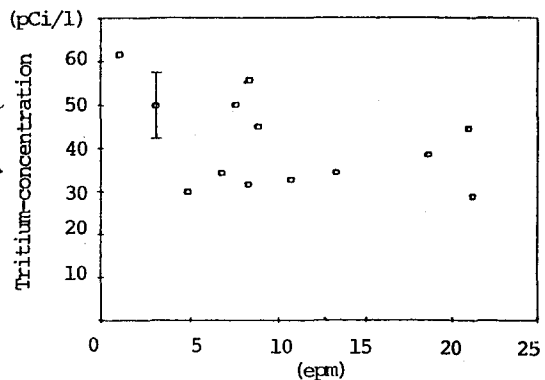


図2 地下水の陽イオン濃度 (epm) と $T$ 濃度 (pCi/l)

はしもとつお・ひぐちやすし・さかいゆうじ・そとばやしたけし

採取し(1984年9月採取)、蒸留したものの40mlをそのまま液体シンチレーショ ン計数法により測定した。液体シンチレーターとしてのAguaSol-IIや測定装置および測定手順は、既報と同様である<sup>1)</sup>。一方天然ガス井戸からの深層地下水の採取は、新潟平野の黒崎地域にて行ない、蒸留後、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を電解質として添加し、Ni板を電極とする多重電極を用いて電解濃縮操作を施した。電解後再蒸留し、液体シンチレーショ ン計数法によりT濃度を測定し、各種補正を行ない本来の深層地下水のT含量を見積、た。

3-1. 金山沢での採取地下水のうち無機イオン成分と関連づけが可能であ、たは地点を、図1に示す。T濃度は28~62 pCi/lの範囲にあり、高濃度側のものは、採水と同時に新潟地方で捕集した降雨中のT濃度57.1±10.5 pCi/lに近い値を示していた。陽イオン濃度(単位: epm (equivalents per million.))と地下水のT濃度の関係は、図2に示すように必ずしも相関関係を示さなかつた。降雨中のT濃度が数年以上に亘、て一定であ、たと仮定すると、T濃度は滞水年代の古いものほど低くなるはずである。このことを考えあわせると、通常知られている塩濃度と滞水年代との正の相関は、この地域の場合必ずしも支持できないことが言え、滞水層の砂礫層が個別の性質を示していることが示唆された。滞水時間を見積、たところ、一番古い17年から4年にいたる幅広いものが存在していることがわかつた。次に、無機イオンとしてNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>のイオン濃度(epm)を各化学分析値より算出し、各地下水についてクラスター解析法を試み、T濃度も加えて水質の類似性を検討した。クラスター解析の結果を図3に示す。

3-2. 天然ガス井戸から得た深層地下水中のT濃度測定結果を、Table 1.にまとめた。各層の地下水は、電解濃縮後の測定値と濃縮操作なしの値との間に有意差が見られず、全て70年以上経過した古い地下水であることがわかつた。この結果より、ガス井戸からの地下水は比較的入手し易いことから、低レベルT測定用のバックグラウンド水として適していることがわかつた。

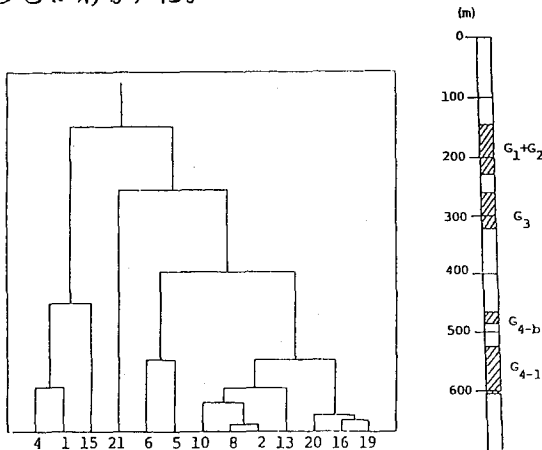


図3 地下水の各イオン濃度によるクラスター解析

Table 1 Determination of extremely low level T waters collected from underground water in Niigata Area.

Water	Low Tritium Counting rate (cpm)	Counting efficiency (%)	Corrected counting rate (dpm)	Tritium concentration (pCi/l)	**
G <sub>1</sub> + G <sub>2</sub>	1.97±0.05 (1.99±0.05)	13.7 (13.9)	14.38±0.36 (14.32±0.45)	12.05±5.73 (1.26±0.77)	
G <sub>3</sub>	1.95±0.05 (1.94±0.06)	13.8 (14.0)	14.13±0.36 (13.83±0.44)	9.23±5.73 (0.67±0.76)	
G <sub>4-b</sub>	1.87±0.05 (1.86±0.06)	13.9 (14.0)	13.45±0.36 (13.31±0.44)	1.58±5.73 (0.03±0.76)	
G <sub>4-1</sub>	1.85±0.05 (1.86±0.06)	13.9 (14.0)	13.31±0.36 (13.29±0.44)	0 (0)	
Takahagi mineral spring	1.95±0.06	13.5	14.44±0.37	12.73±5.81 (2.4±1.0)	***

\* Bracket values are evaluated after electrolytic enhancement until nine times.

\*\* These values are normalized to G<sub>4-1</sub> sample in a real back ground water.

\*\*\* This value is obtained in National Institute of Radiological Sciences.

1) 橋本・樋口他; 新潟大学積雪地域災害センター研究年報, 6, 73~82 (1984)

## 〔緒言〕

当研究室では、トリチウムの環境動態に関連して、水圏における微妙なトリチウム濃度変化の追跡を、大容量電解濃縮法と低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターの組合せにより行っている。これまでに、分析法の確立と、深海水及び湖水への適用として、トリチウム濃度の深度プロファイルについて報告した<sup>1)2)</sup>。

湖水は、深海水と異なりトリチウム濃度自体は低くはないが、環境トリチウムの変動解析を行う場合、降水、河川水、地下水等の出入りを含めて水の循環という観点から考察する際のモデル化が容易である。そこで本研究では、本邦において南北を代表する湖水中のトリチウム濃度を、時間的及び空間的に精度良く測定し、湖を中心とした水の循環過程の解明を目指した。北海道支笏湖においては、前回報告したトリチウム濃度の深度プロファイルに加え、表面水のトリチウム濃度と電気伝導度の変化を一年間にわたって測定し、その相関を求めた。また鹿児島県池田湖においても、二回のサンプリングによってトリチウム濃度の興味ある深度分布を得たので、その結果について報告する。

## 〔方法〕

## 1. 試料採取

支笏湖では、1984年5月上旬 Fig. 1のポイント1,2において、池田湖では、1984年9月上旬に Fig. 2のポイント1、1985年5月中旬にポイント1,2において、離合社のバンドン採水器(採水量2ℓ)を用いて採水を行った。また支笏湖においては、Fig. 1のポイント3の湖岸で1984年5月から1985年4月までの一年間にわたり、各月の採水を行った。

## 2. 測定

完全蒸留を行った試料水約550mlを大容量電解濃縮用ガラスセル<sup>1)</sup>に入れ、過酸化ナトリウムを適量加えた。この後、2.0℃の恒温槽中で8本のセルを直列に連結し、Ni-Fe電極を用い電流密度100mA/cm<sup>2</sup>で、電解液が約1/10量になるまで連続電解を行った。8本のセルのうち2本は、濃縮率算定用の対照セルとし、バックグラウンド水(九大島原地震火山観測所の深井戸350mの水)に既知濃度のトリチウム水を加えた。

電解終了後、無水塩化鉛を適量加え中和して再び完全蒸留を行い、100mlのテフロンバイアルにこの試料水40mlとNEN社製の乳化シ

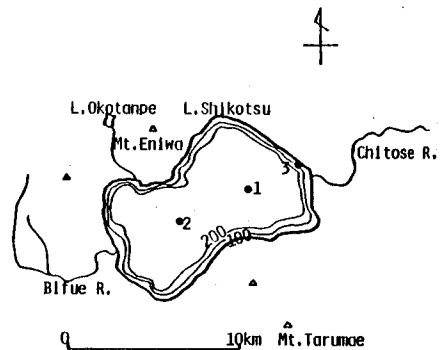


Fig. 1. Sampling points in Lake Shikotsu.

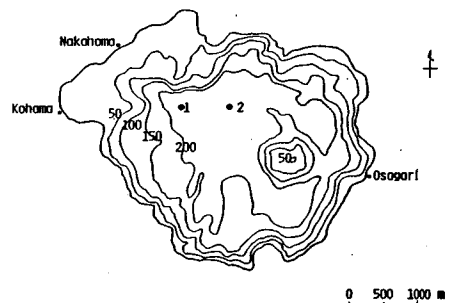


Fig. 2. Sampling points in Lake Ikeda.

かじとしお・ももしまのりゆき・たかしまよしまさ

ンチレーター Aquasol II 60mlを加え、三日間放置後 Aloka社製の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター LB-1で20分×50回測定を行った。

また、湖水の起源と移動状況を判定するために、各試料水について電気伝導度の測定を行った。

〔結果及び考察〕

前回報告したように、支笏湖は春季には完全循環しており、流入水の影響を受けやすい表面を除いてはトリチウム濃度はほぼ一定の深度プロファイルを示した (Fig. 3)。また、表面水のトリチウム濃度を一年間にわたって追跡した結果、Fig. 4に示すように、トリチウム濃度には6月付近と12月付近をピークとする周期変動が見られた。3,4月の異常値を除くと、トリチウム濃度と電気伝導度の間には、負の相関も考えられる。4月の表面水のトリチウム濃度が異常に低いのは、時期的に雪解け水の流入によると考えられる。一方、池田湖は部分循環湖と言われており、底部に密度の大きい異質の水の流入が考えられるが、1984年のサンプリングでは、75~100m付近にトリチウム濃度と電気伝導度に大きな変化が見られた (Fig. 5)。南北の湖の約2倍のトリチウム濃度差は、過去の核実験由来の高濃度トリチウムの地下水中及び湖水中の滞留時間を反映している。

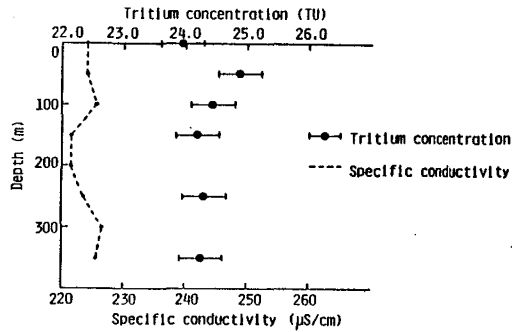


Fig. 3. Vertical profiles of tritium concentration and specific conductivity at sampling point 2 in Lake Shikotsu.

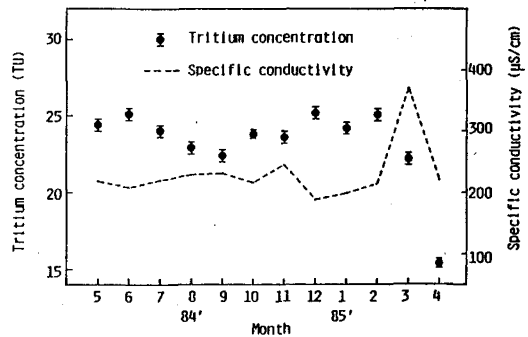


Fig. 4. Variations of tritium concentration and specific conductivity in surface water in Lake Shikotsu.

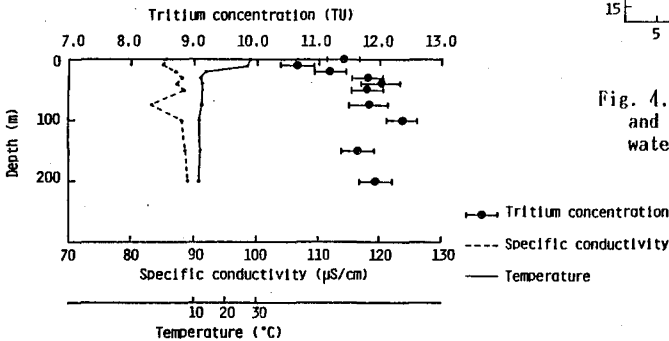


Fig. 5. Vertical profiles of tritium concentration, specific conductivity and temperature at sampling point 1 in Lake Ikeda.

〔参考文献〕

- 1) 加治・百島・中村・松田・高島 第27回放射化学討論会予稿集 p 150 (1983)
- 2) 加治・百島・伊集・高島 第28回放射化学討論会予稿集 p 233 (1984)

## 植物試料中のトリチウム濃度

(九大理) 百島則幸 ○井上恭純 高島良正

(はじめに)

当研究室では、トリチウムの環境中における動態を調べるため、各種環境試料についてトリチウム濃度の測定を行っている。今回我々はその中でも特に植物試料に注目し、松葉及び樹木中のトリチウム濃度の測定を行ったので報告する。松葉は組織結合形トリチウム(以下T.B.T.と記す)と組織自由水トリチウム(以下T.F.W.T.と記す)とに區別し測定を行った。樹木については年輪毎にトリチウム濃度(T.B.T.)の測定を行った。

(実験)

松葉試料は1983年秋に日本全国16の所で採取した。サンプリング地点を図1に示す。また1983年6月より1984年5月までの一年間毎月一回、トリチウムが放出される可能性のある地点として、佐賀県玄海町の玄海原子力発電所周辺1km以内の北(取水口側)・東・南(放水口側)の三地点で採取した。

採取試料は真空凍結乾燥装置(東亜通商)を用い組織自由水を回収し、乾燥後燃焼装置を用いて燃焼し、T.B.T.を水として回収した。

回収した水は含まれる有機成分を分解するため過酸化ナトリウム・過マンガン酸カリウム・活性炭を加え数回完全蒸留を行った。

測定は試料水40mlをNEN社の乳化シンチレーター Aquasol II 60mlと混ぜ100mlのテフロンバイアルに入れ、色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)中で数日間冷却後1000分間測定を行った。

樹木は年輪毎に削り、まず亜塩素酸ナトリウムと酢酸グリグニンを除去する。次に高濃度の水酸化ナトリウム・水酸化カリウム及びホウ酸ピハミセルロースを除去しセルロース成分を回収する。セルロース成分を松葉と同様燃焼し、水を回収した。蒸留後20mlのテフロンバイアル(試料水8ml, シンチレーター12ml)を用いて放射能測定を行った。

(結 と考察)

全国サンプリングで採取した松葉試料のトリチウム濃度を表1に示す。T.B.T.の平均は $67.0 \pm 19.0 \text{ pCi/l}$ でT.F.W.T.は $47.0 \pm 15.5 \text{ pCi/l}$ より高い値を示した。T.F.W.T.は松の生育している環境(土壌水・大気・雨)のトリチウム濃度を反映していると考えら

ももしまのりゆき・いのうえみつとし・たかしまよしまさ

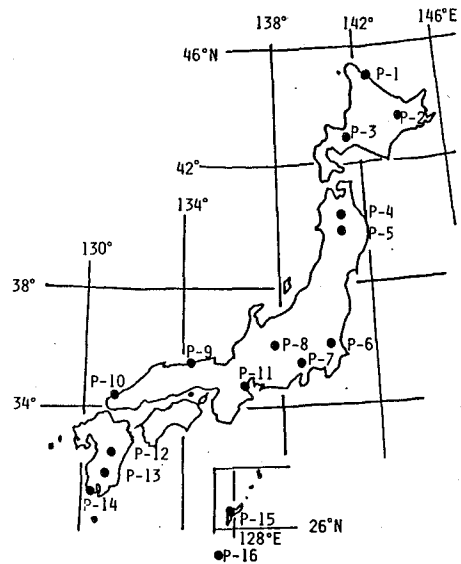


Fig.1 Sampling points

れる。九丈で測定した1983年の雨水中の濃度(雨量で重みをつけて平均)は42 pCi/lでT.F.W.T.とはほぼ同じレベルである。松葉は主に一年葉を分析しているのどT.B.T.はT.F.W.T.と同じレベルであることが期待される。しかし分析したすべての松葉においてT.B.T.がT.F.W.T.を上回っていることから松葉は成長過程において過去に合成されたトリチウム濃度の高い有機成分を一部利用している可能性が考えられる。またT.B.T.は北海道の松が高く、トリチウムの降下量の緯度効果を反映しているようである。沖縄及び石垣島の松葉はT.B.T.・T.F.W.T.とも低く、周囲を海に囲まれた低トリチウム環境を反映している。

玄海原子力発電所周辺で採取した試料のトリチウム濃度を表2に示す。全国サンプリング同様T.B.T.がT.F.W.T.より高い。その比はほぼ同じである。1984年2月の雨のT.F.W.T.はかなり高い値を示した。この時放水口で採取した海水は276pCi/lと高く(全国サンプリングの平均20pCi/l)トリチウムの放出があったことを示している。植物は大気中トリチウム濃度を敏感に反映し、数時間

間で平衡に達することが知られている。海水中の高濃度のトリチウムが大気水蒸気中に拡散し、松葉に取り込まれたものと考えられる。この時の松の木の近くで採取した表面土壌にもトリチウムによる汚染が見られた。翌月にはT.F.W.T.は減少していることからトリチウムの放出は一時的なものであったことがわかる。しかし放水口の松のT.B.T., T.F.W.T.は、北・東と同程度であることから、はっきりした汚染(慢性的)は松葉については見られないようである。

樹木年輪中のトリチウム濃度は過去のトリチウムレベルを示すものでありこの結果についても述べる。

Table 1. Tritium concentrations in pine needles in Japan

Location	*T.B.T.	**T.F.W.T.
P-1 Lake Kutcharo, Hokkaido	90.3 ± 7.5	52.0 ± 5.8
P-2 Lake Akan, Hokkaido	93.0 ± 7.4	82.3 ± 6.1
P-3 Lake Shikotsu, Hokkaido	96.9 ± 7.7	69.7 ± 7.0
P-4 Lake Towada, Akita	51.2 ± 7.6	45.9 ± 7.1
P-5 Lake Tazawa, Akita	59.9 ± 7.0	37.5 ± 7.5
P-6 Tsuchiura, Ibaragi	52.0 ± 7.4	59.7 ± 6.3
P-7 Lake Kawaguchi, Yamanashi	73.0 ± 7.5	41.7 ± 7.0
P-8 Lake Suwa, Nagano	60.5 ± 7.6	37.3 ± 6.9
P-9 Tottori Univ., Tottori	87.7 ± 7.5	55.9 ± 6.1
P-10 Nagato, Yamaguchi	63.7 ± 7.4	34.2 ± 6.2
P-11 Toba, Mie	50.4 ± 7.7	44.0 ± 6.0
P-12 Takachiho, Miyazaki	88.4 ± 7.8	—
P-13 Pond Rokkannon, Miyazaki	67.0 ± 7.4	50.1 ± 6.1
P-14 Lake Ikeda, Kagoshima	55.8 ± 7.0	42.6 ± 6.6
P-15 Inbu, Okinawa	44.1 ± 7.0	31.8 ± 5.9
P-16 Ishigaki Island, Okinawa	37.8 ± 7.0	20.5 ± 7.3
Ave.	67.0 ± 19.0	47.0 ± 15.5

\*Tissue bound tritium (pCi/l)

\*\*Tissue-free water tritium (pCi/l)

Table 2. Tritium concentrations in pine needles around Genkai nuclear power plant

	North		East		South	
	*T.B.T.	**T.F.W.T.	T.B.T.	T.F.W.T.	T.B.T.	T.F.W.T.
1983 6	54.9 ± 9.0	37.3 ± 4.6	98.3 ± 6.9	29.6 ± 4.5	89.2 ± 7.0	42.7 ± 4.5
7	41.2 ± 8.0	28.9 ± 8.1	61.5 ± 7.3	26.3 ± 7.2	54.5 ± 7.9	49.2 ± 8.2
8	-----	-----	76.4 ± 7.5	42.5 ± 6.6	88.1 ± 7.1	36.8 ± 7.2
9	91.4 ± 7.4	49.3 ± 6.7	-----	40.4 ± 6.5	95.7 ± 7.6	53.5 ± 7.8
10	66.4 ± 7.3	37.2 ± 6.8	63.8 ± 6.9	20.4 ± 6.4	58.5 ± 6.9	25.4 ± 6.7
11	50.8 ± 6.6	53.3 ± 6.7	57.9 ± 6.9	50.1 ± 7.2	65.1 ± 5.6	60.7 ± 7.2
12	56.4 ± 7.8	30.6 ± 6.8	57.4 ± 7.5	45.3 ± 6.7	47.3 ± 7.2	29.3 ± 6.5
1984 1	52.8 ± 5.8	33.2 ± 6.2	71.4 ± 5.7	52.1 ± 6.7	80.1 ± 8.0	69.7 ± 6.8
2	66.4 ± 7.4	31.7 ± 6.5	75.1 ± 9.7	54.3 ± 6.7	55.3 ± 7.1	107.2 ± 6.9
3	69.3 ± 7.4	30.4 ± 7.1	74.8 ± 7.2	78.7 ± 7.7	71.8 ± 5.9	40.1 ± 7.3
4	-----	49.6 ± 7.1	41.4 ± 7.4	43.9 ± 7.2	41.3 ± 6.8	31.2 ± 6.6
5	71.1 ± 7.5	28.5 ± 5.6	57.4 ± 7.3	30.5 ± 7.4	62.7 ± 7.3	35.8 ± 5.6
Ave.	62.1 ± 14.0	37.3 ± 9.2	66.9 ± 14.8	42.8 ± 15.6	67.5 ± 17.6	48.5 ± 22.7

\*Tissue bound tritium (pCi/l)

\*\*Tissue-free water tritium (pCi/l)

(金沢大理LLRL)<sup>○</sup>小村 和久, 阪上 正信, 多田 哲郎, 八木 篤子

大気中の放射性核種は大気の循環を研究するさいのトレーサーとして有用である。一方環境放射能の観点からは、呼吸による直接取り込み、野菜や魚介など食物を経由した摂取たばこ喫煙による吸入などにより、内部被曝に寄与する放射線源となっている。

これら大気中の核種濃度を測定するため、1982年7月より当施設屋上にハイボリュームサンプラーを設置し大気浮遊塵の採取を行っている。最近では大気中の核実験由来のフォールアウト核種の濃度が著しく低下しラドンとその短寿命娘核種を除けば非破壊 $\gamma$ 線測定では $^7\text{Be}$ と $^{210}\text{Pb}$ 以外の核種は定常的には検出されない。これまでに得られた核種濃度および粒度分布とそれらの経時変動、これに関連して各地で栽培されたたばこ葉中の $^{210}\text{Pb}$ について報告する。

#### 【試料採取および測定法】

毎月の大気浮遊塵の採取には多段・多孔型インパクト方式のアンダーセンハイボリュームサンプラー(AH-600)を使用した。本機は自動コントロールにより毎分566リットルの空気を吸引口越し、 $7\mu\text{m}$ 以上、 $7.0-3.3\mu\text{m}$ 、 $3.3-2.0\mu\text{m}$ 、 $2.0-1.1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 以下の5段階の粒度別に浮遊塵を採取することが出来る。1カ月で口過される空気量は約 $24,000\text{m}^3$ である。各捕集紙の重量増から粒度別フラクションの浮遊塵の重さを測定した後、捕集紙の3/4を取り直径 $35\text{mm}$ にプレスして $\gamma$ 線測定線源とした。

これと平行して大気中核種濃度の短時間の変動を調べる目的で、通常のハイボリュームサンプラーによる2-6日間( $3,000-9000\text{m}^3$ )のサンプリングも行った。土壌の舞い上り成分の寄与をAl, Feその他の土壌由来の元素より推定するため、バックグラウンド寄与の少ないフロロポアをフィルターとして使用した。

一方、たばこは日本たばこ産業株式会社より提供された秋田、石川、岡崎、鳥取、徳島、鹿児島産および室内栽培のたばこ葉試料および市販製品について、そのままプレスし線源とした。

測定にはGe(Li)検出器およびGe-LEPSを用い非破壊で行った。大気浮遊塵試料の一部については化学分離を行い $^{210}\text{Po}$ , U同位体, Pu同位体等の $\alpha$ 放射性核種の測定も行った。

#### 【大気浮遊塵濃度】

当施設における大気中の浮遊塵濃度は平均 $20-30\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、最大は黄砂現象のあった83年5月前半( $58\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、最小は降雪の多かった84年1月( $8\mu\text{g}/\text{m}^3$ )に観測された。粒度別重量では $1.1\mu\text{m}$ 以下 >  $7\mu\text{m}$ 以上 >  $7.0-3.3\mu\text{m}$  >  $3.3-2.0\mu\text{m}$  >  $2.0-1.1\mu\text{m}$ のフラクションの順になっており、空気力学的質量中央径は $2-3\mu\text{m}$ であった。

#### 【大気中の核種濃度と粒度分布】

図1に $^7\text{Be}$ と $^{210}\text{Pb}$ の大気中濃度の測定結果を示す。これらの値はサンプリング中の平均濃度であり、短時間に起る変動は平均化されている。 $^7\text{Be}$ 濃度は $30-100\text{fCi}/\text{m}^3$  ( $1-3\text{mBq}/\text{m}^3$ )

こむら かずひさ, さかのうえ まさのぶ, ただ てつろう, やぎ あつこ



$^{210}\text{Pb}$ は $8-40\text{fCi/m}^3$  ( $0.3-1.5\text{mBq/m}^3$ )の範囲にある。両核種の変動の傾向はほぼ同様で、春先が高く夏期に向かって減少し、秋季より高くなるように見える。しかし短時間に2-3倍の大きな変動もしばしば観測されており、明瞭な季節変化の存在については確かではない。濃度の変動と降雨との相関はあまりなさそうである。

粒度別の浮遊塵中の核種濃度に関しては $^7\text{Be}$ の60-65%以上、 $^{210}\text{Pb}$ の70-75%以上が $1.1\mu\text{m}$ 以下のフラクシオンに存在し、粒度の大きなフラクシオンの寄与は小さい。図2にこれまでに測定されている核種の積算粒度分布を示す。空気力学的放射能中央径(AMAD)は $^{210}\text{Pb}$ が $0.5\mu\text{m}$ 、 $^7\text{Be}$ が $0.8\mu\text{m}$ で、 $^{239,240}\text{Pu}$ の $1.6\mu\text{m}$ や $^{137}\text{Cs}$ の $\sim 2\mu\text{m}$ よりかなり小さい。AMADの違いはこれら核種の起源の違いを反映していると考えられる。

洞窟やトンネル、室内の空気、南極スコット基地周辺の大気浮遊塵の測定も行なった。

### 【たばこ葉中の $^{210}\text{Pb}$ 】

$^{210}\text{Pb}$ の降下量の地域的な違いを知る目的で、さきに日本各地の水田土壌中の $^{210}\text{Pb}$ の測定を試み、日本海側の秋田、新潟、金沢、鳥取は太平洋側より2-3倍高いことを見出した。同様なことがたばこ葉で見られるかどうかを各地で栽培されたたばこ葉の測定により検討した。表に示した測定結果より、降雨・降雪量が多い日本海側(とくに秋田)で産する生葉は $^{210}\text{Pb}$ 含有量が高いことがうかがわれる。鹿児島産のコーカー種に多いのは、同地の降雨量が多いことと関連があると考えられる。

一方、温室内栽培のもの $^{210}\text{Pb}$ 含有量が少なことは、 $^{210}\text{Pb}$ が主として大気から降下して葉に蓄積することを裏付けている。

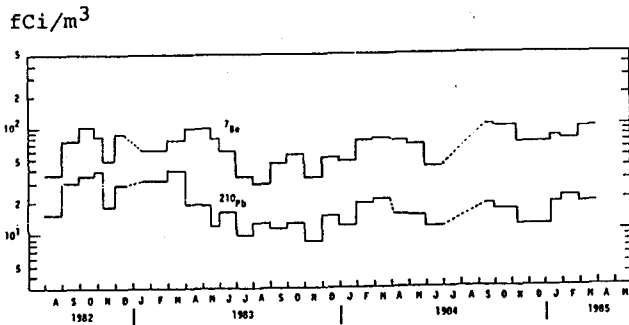


図1. 大気中の $^7\text{Be}$ および $^{210}\text{Pb}$ 濃度。(石川県辰口町)

表 日本各地のタバコ葉中の $^{210}\text{Pb}$ 濃度

タバコ種	産地名		Pb-210 (pCi/g)
黄色エムシー	石川	中葉 1	$0.91 \pm 0.08$
		中葉 2	$1.09 \pm 0.07$
	石川	本葉 1	$0.64 \pm 0.05$
		本葉 2	$0.80 \pm 0.07$
	岡崎	中葉 1	$0.93 \pm 0.07$
		中葉 2	$0.90 \pm 0.07$
	岡崎	本葉 1	$0.80 \pm 0.06$
		本葉 2	$0.86 \pm 0.07$
		鳥取 (米子)	$0.99 \pm 0.06$
		徳島	$0.58 \pm 0.04$
黄色コーカー	鹿児島	$1.26 \pm 0.06$	
パーレー種	秋田	$1.85 \pm 0.08$	
?	温室内栽培	$0.06 \pm 0.10$	

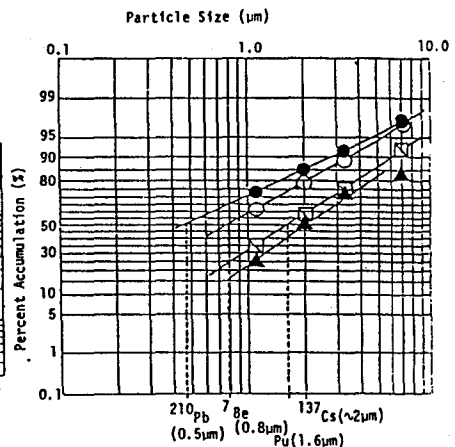


図2. 大気浮遊塵中の放射性核種の粒度分布とAMAD

○阿部道子, 阿部史朗 (放射研)

**緒言** 大気中での放射性物質および非放射性物質の挙動をより詳細に調べることは、地球科学、気象学などの分野に重要な情報と提供する。

ここでは、大気中における放射性物質の物理的形態すなわちエアロゾル粒子の粒径の違いによる大気圏での動きに注目し、5段階粒度別に、千葉で採取した大気浮遊塵試料について、<sup>7</sup>Beの粒度分布とその時間変化を観測した。その粒度分布の傾向から、大気中における<sup>7</sup>Beの挙動に関し、考察を行った。

**方法** 5段階粒度別アンダーセンハイボリュームエアサンプラを用い、放射線医学総合研究所第1研究棟屋上(千葉市穴川、35°N、140°E、地表からの高さ18m)において、流量率566 l min<sup>-1</sup>で、粒度別大気浮遊塵の採取を行った。各ステージの粒度分級範囲は、7.0 μm 以上、3.3~7.0 μm、2.0~3.3 μm、1.1~2.0 μm、1.1 μm 以下 である。濾紙の交換は、約10日毎に行った。各ステージ毎の集塵濾紙を、適当な大きさに切断し、プラスチックシャーレにうつし、Ge(Li)半導体検出器付ガンマ線スペクトロメータにより測定を行った。

**結果および考察** 1983年12月中旬から1985年7月下旬までの千葉における大気浮遊塵中<sup>7</sup>Beの粒度分布および全ステージの合計濃度(C<sub>Σ</sub>)の時間変化をFig. 1に示す。

千葉における大気浮遊塵中<sup>7</sup>Beの粒度分布は、最も小さい粒径部分に60~80%が、あとの20~40%は1.1 μm 以上の粒径部分に存在している。また各サンプリング毎に多少の起伏はあるが、季節による顕著な傾向はないように見える。しかし秋から春にかけて、粒径の小さいものの割合が少なくなっていくようにもみられる。この傾向はFig. 1上での特にⅠ段に現れている。Ⅱ段以下は、その割合が低く、変動傾向は明瞭ではない。図では示していないが、AMAD (Activity Median Aerodynamic Diameter, 空気力学的放射能中央径)の長期の変動傾向は、上述のことと逆になっていることから上の季節的な傾向がうなずける。

全ステージを加え合わせた濃度の季節的な変動は、以前から云っているように、春と秋の二つのピークが見られる。そのような季節変化と粒度分布との間には、この場合特に明確な関係はないようである。

全ステージの合計濃度と粒度分布等との関係については、ここにあけていない資料で検討した。Ⅰ段、Ⅱ段の全段に対する割合は、時間的なものにかかわらずまとめてしまうと、合計濃度に関係なく、ある程度の中はあるものの一定とみられる。AMADについても、中は広いが、一定とみられるような傾向を示す。

他の放射性核種(<sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>232</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>228</sup>Th<sup>(1)</sup>など)の粒度分布との比較をもとにする。

1) 杉村, 広瀬 第27回放射化学討論会 講演予稿集 (1983年10月 名古屋)

あべみちこ・あべしろう

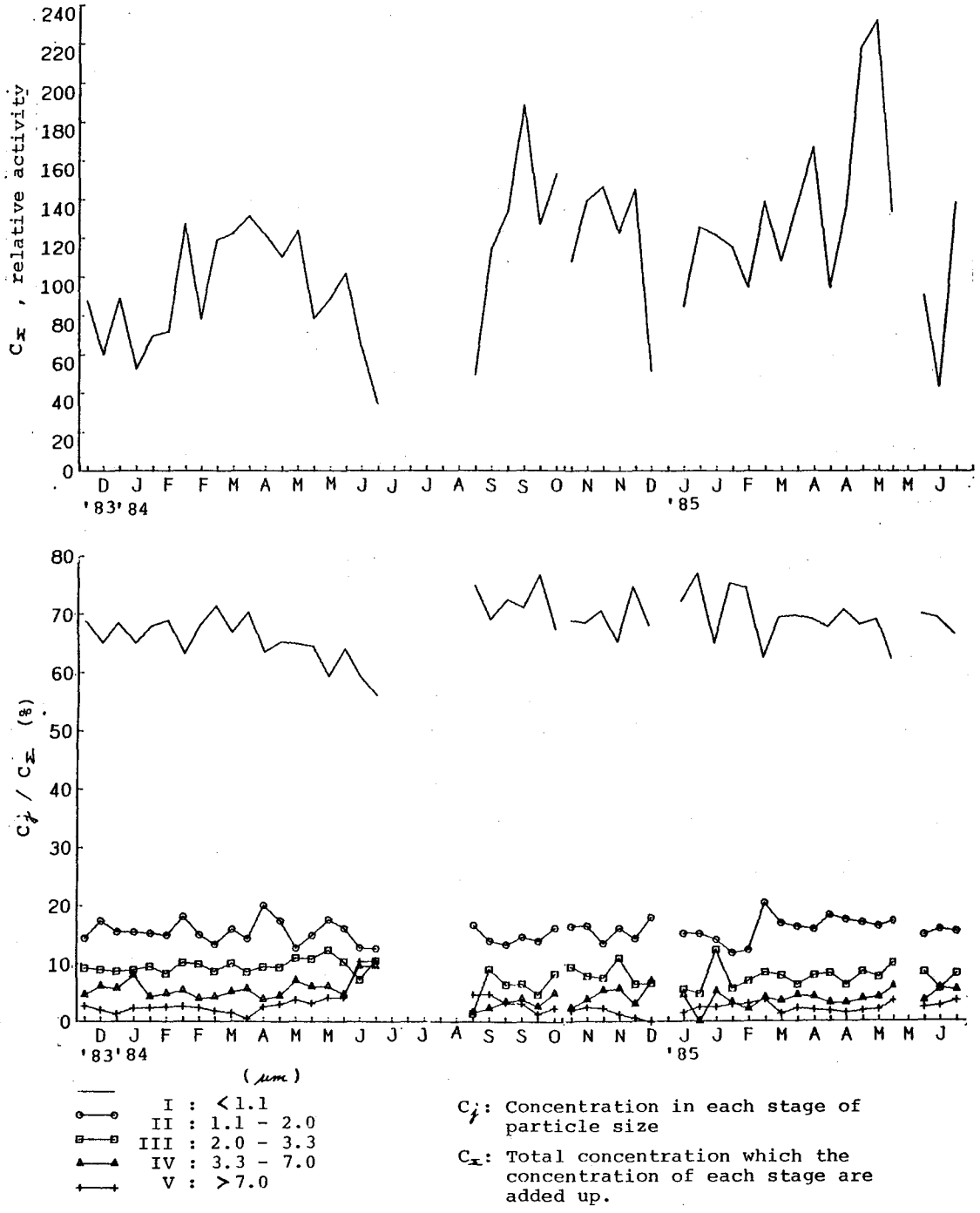


Fig. 1 Particle size distribution and its time variation of <sup>7</sup>Be in airborne dusts at Chiba

(阪府放中研) 〇松並忠男, 瀧畑 朗, 伊藤 憲男

1. はじめに ここ数年来, 自然環境における人工及び天然の微量ウランの検出とそれの発生源について, ニ.エの論議が行われてきた。これらのことは1974年以来, ウランの環境モニタリングを開始し, 降下物中の微量ウランを検出して, 南太平洋におけるフランスの核爆発に由来した人工ウランの存在を明らかにした。今回, 放射化学分析法を用いて1977年以降の降下物中の<sup>235</sup>U及び<sup>238</sup>Thを測定して, 降下量と経年変化について調べた。

2. 試料採取及び測定 研究所(堺)の南方22kmの熊取町役場の屋上に設置した採取面積0.5m<sup>2</sup>の塩ビ水盤に蒸留水を張った月間降下物を採取した。1ヶ月毎の水盤試料を蒸発乾燥し, 全量をγ線スペクトロメトリーして,

<sup>137</sup>Cs及び<sup>210</sup>Pbを定量したのち, 蒸発残留物をマイクロミルで粉碎した。このうちから分析試料として100mgをとり, NBL標準試料と共に厚さ1mmのCd箔に包んで放射炉(熱中性子束:  $5 \times 10^{14} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ , 速中性子束:  $6.5 \times 10^{10} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ , Cd比: 3~4)の回転試料棚照射孔において, 6~12hにわたり照射した。照射終了後4~5日してγ線スペクトルを測定し, <sup>239</sup>Npの277.60 keV及び<sup>233</sup>Paの311.90 keVのγピークより<sup>235</sup>U及び<sup>238</sup>Thを定量した。

3. 測定結果及び考察 図1に<sup>235</sup>U, <sup>238</sup>Th, <sup>210</sup>Pb及び<sup>210</sup>Pbの月間降下量変化の様相を示す。<sup>235</sup>U及び<sup>238</sup>Th降下量は春季に増大し, 秋季に減少する傾向がみられる。1977年頃より中国大陸からの大規模な黄砂が再び発生して蒸発残留物が急激に増加した。この間, 中国の大気圏内核爆発, 人工衛星の消滅, セントヘレンズ, エルチチヨンの噴火が発生した。1977年1月~1983年12月に至る<sup>235</sup>U及び<sup>238</sup>Thの月間降下量はそれぞれ0.8~23.5, 6.2~75.9 µg/m<sup>2</sup>の範囲であった。また, <sup>210</sup>Pb月間降下量は0.1~0.89 nCi/m<sup>2</sup>の範囲であった。

<sup>235</sup>U, <sup>238</sup>Th及び<sup>210</sup>Pbの月間降下量と蒸発残留物との関係を図2に示す。<sup>235</sup>U及び<sup>238</sup>Thと残留物との間には大きな相関を示し, 水盤試料採取

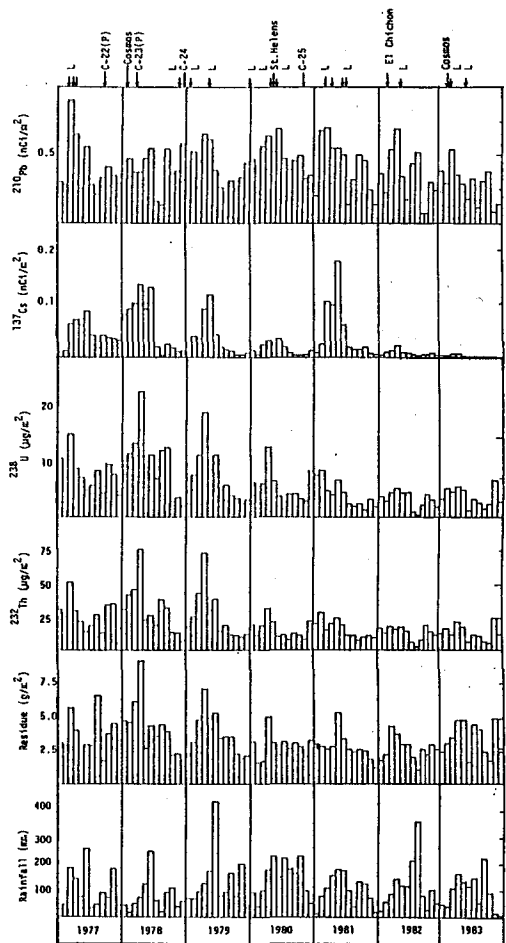


図 1

季の存分たお・みおはなあきり・いこのりお

地奥周辺の地表面から舞上った土壌粒子等による水盤への寄与も多量に多いことを示唆している。残留物の多い1978年及び1979年の水盤試料には兩年に発生した大陸からの黄砂の占める割合が大きいとみられ、残留物に比例して $^{232}\text{Th}$ 及び $^{238}\text{U}$ の降下量も増加している。一方、 $^{210}\text{Pb}$ 月間降下量と残留物との相関は小さく、黄砂の影響は存りみられない。

$^{232}\text{Th}$ と $^{238}\text{U}$ の降下の関係を図3に示す。比較のため熊取及び深間近表面土壌の $^{232}\text{Th}$ 及び $^{238}\text{U}$ 濃度を外挿した。(1978年4, 6, 8, 9月)及び1980年(4月)のそれや水の $^{232}\text{Th}$ 降下量に対して $^{238}\text{U}$ 降下量が大きい傾向を示している。 $^{137}\text{Cs}$ 降下量の増加がみられ、中国核爆発(C-22,23)による $^{232}\text{Th}$ が降下したものと云える。1980年4月にについては不明である。

表1に年間降下量、 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比及び比放射能を示す。過去7年間にわたる $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の年間降下量は $^{210}\text{Pb}$ を除いて1978年をピークにその後減衰傾向を示している。比較的平均した年間降下量を示す $^{210}\text{Pb}$ が1980年に増加した原因としてセントヘレンズの噴火の影響が考えられる。

水盤試料に含まれるウランの起源には、(1)水盤周辺の表面土壌の舞上り、(2)産業活動、(3)核爆発、(4)人工衛星、(5)火山噴火、(6)黄砂等が考えられる。これらの微量ウランの汚染を知る上で、 $\text{Th}$ も併せて測定することは有効な手段と云える。

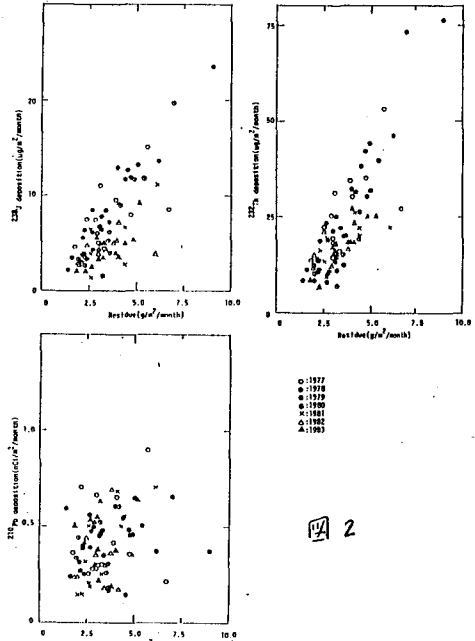


図2

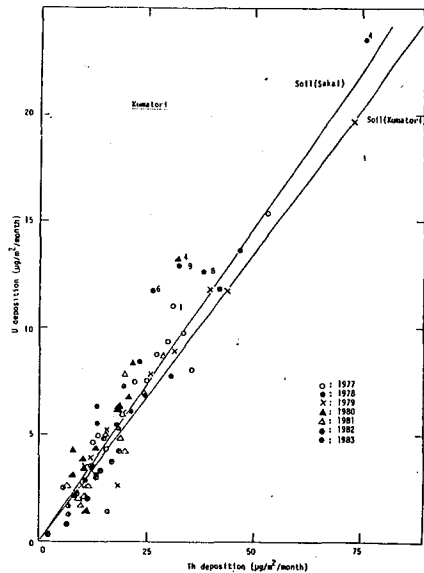


図3

Year	Yearly deposition ( $\text{m}^{-2}$ )					Rainfall Mass (g)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (Ci/Ci)	$^{238}\text{U}/\text{Mass}$ ( $\text{nCi/g}$ )	$^{232}\text{Th}/\text{Mass}$ ( $\text{nCi/g}$ )	$^{137}\text{Cs}/\text{Mass}$ ( $\text{nCi/g}$ )
	$^{238}\text{U}$ ( $\times 10^{-2}$ )	$^{232}\text{Th}$ ( $\times 10^{-2}$ )	$^{137}\text{Cs}$ (nCi)	$^{210}\text{Pb}$ (nCi)	Rainfall (mm)					
1977	3.2	3.5	0.5	4.9	1223	44.6	1.1	7.2	7.8	1.1
1978	4.8	4.0	0.7	4.9	951	45.0	0.8	10.7	8.9	1.4
1979	2.9	3.4	0.4	4.8	1621	40.0	1.2	7.3	6.5	0.9
1980	2.2	2.0	0.2	5.6	1757	35.1	0.9	6.3	5.7	0.6
1981	2.0	2.3	0.5	5.0	990	40.9	1.2	4.9	5.6	1.5
1982	1.9	2.4	0.1	4.0	1315	39.8	1.3	4.8	6.0	0.3
1983	1.7	2.1	0.04	5.1	1138	40.2	1.2	4.2	5.2	0.1

表1

(金沢大理) ○中西 孝 古林賢次 山本卓男 宮地邦男

【はじめに】 1980年頃からはじまった広島、長崎の原爆放射線量再評価の中心課題は中性子線量である。米国では主に線源項(原爆の出力、初期放射線スペクトル)から出発した計算に主力を置いた再評価が行われ、日本では被爆試料に残された痕跡の実測に基づく方法がとられてきた。疫学者は、1977年に被爆試料中に $^{152}\text{Eu}$ などを検出していたことから、この問題にかかわるようになった。ところで、被爆から今日までの約40年間に、広島、長崎の被爆試料中に実際に検出された、原爆中性子被曝の痕跡は、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{152}\text{Eu}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{36}\text{Cl}$ である。今日、γ線スペクトロメータによる測定で検出されるのは主に $^{152}\text{Eu}$ で、爆心付近での被爆試料を注意深く測定すれば $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{60}\text{Co}$ も検出される。しかし、中性子線量再評価の目下の手がかりである $^{152}\text{Eu}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{60}\text{Co}$ の放射能は極めて微弱なので、限られた試料量で精度よくこれらの残留放射能を測定するには、Eu、Coを化学的に濃縮して計数効率よく測定するのがよいと考えられる。一方、 $^{152}\text{Eu}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{60}\text{Co}$ のほとんどは、熱および共鳴領域の中性子による $(n,\gamma)$ 反応の生成物であるので、一つの被爆試料について、これら3核種の比放射能を測定し $(n,\nu)$ 反応の熱中性子断面積と共鳴積分を考慮した解析を行えば、再評価の発端となった中性子スペクトルの当否をチェックできる可能性がある。このような考えに基づき、広島原爆被爆試料からのEu、Coの濃縮を検討し、 $^{152}\text{Eu}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 比放射能からの熱および熱外中性子フルエンスの解析を試みた。

【実験】 被爆試料 広島原爆の爆心付近の明確な位置で被爆した次の2つを試料とした。(a)島病院屋根瓦(ほぼ爆心)、約60g。(b)元安橋欄干の花崗岩(爆心から約128m)、約250g。それぞれを120メッシュ以下とし、γ線スペクトロメーターによる $^{152}\text{Eu}$ 残留放射能濃度と中性子放射化分析(約300mgの試料を使用)によるEu、Co濃度の各定量をまず行った。被爆試料からのEu、Coの濃縮 試料(a)約20g、試料(b)約200gをそれぞれニッケルするつぼ(200cm<sup>3</sup>)中でアルカリ溶融(試料20g:NaOH90g、400°C、1hr)した後、NaOH溶液中でのAl等の溶解除去(Eu、CoはFe(OH)<sub>3</sub>に共沈)、HCl溶液中からのSiの沈殿除去、4M HClからのTBPによるFeの抽出除去、8M HNO<sub>3</sub>からの陰イオン交換樹脂カラムによるThの吸着除去を行い、Eu、CoをFe(OH)<sub>3</sub>に共沈捕集、乾燥によりEu、Co濃縮部分を(a)、(b)試料それぞれについて約6gずつを得た。残留放射能測定 Eu、Co濃縮部分の約5gをポリエチレン容器(29mmφ、20mmh)に秤取し、4mmの厚みにプレスした後、重遮蔽付Ge(Li)検出器(あらかじめ計数効率を測定済み)で残留放射能 $^{152}\text{Eu}$ (1408 keVγ)、 $^{154}\text{Eu}$ (1275 keVγ)、 $^{60}\text{Co}$ (1173, 1333 keVγ)を測定した。放射化分析 Eu、Co濃縮部分のEu、Co濃度を放射化分析で定量するために、100~300mgのEu、Co濃縮部分をポリエチレン管に秤取・封入し、比較標準(原子吸光分析用Eu、Co標準液を用いて調製)とともに武蔵工大炉の照射溝で4~5時間の照射を行った。

【結果と考察】 試料(a)約20g (Eu:1.4ppm, Co:23ppm)から4.2ppmのEuと64ppm

なかにしたかし・こばやしけんじ・やまもとたかお・みやぢくにお

のCoを含むEu, Co濃縮試料を約6g得た(Euの回収率は約91%, Coは約84%)。試料(b)約200g(Eu: 0.89 ppm, Co: 1.6 ppm)からは32 ppmのEuと37 ppmのCoを含むEu, Co濃縮試料を約5.5g得た(回収率はEuで約98%, Coで約62%)。Eu, Coの濃縮により、試料の減容による残留放射能測定の数値効率が向上するとともに、 $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ 残留放射能の光電ピーク領域にコンプトンバックグラウンドを与える $^{40}\text{K}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ などの天然放射性核種もかなり除去された。ただし、今回の程度の濃縮の仕方ではその効果はさほど顕著ではなかった。すなわち、試料(a)の場合は、その60gを測定する方が20gの試料から得た5gのEu, Co濃縮試料を測定するよりも約2倍、測定の感度がよい。試料(b)の場合は、その250gを測定するよりも、200gの試料から得た5gのEu, Co濃縮試料を測定する方が約2倍、測定の感度がよかった。

試料(a)および(b)それぞれからのEu, Co濃縮試料についての測定結果を、Table 1に示す。W(mg)のEuが原爆中性子に被曝した場合の被曝直後の $^{152}\text{Eu}$ の放射能A(Bq)は次式で表わされる( $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ についても同様)。

$$A(^{152}\text{Eu}) = \frac{10^{-3} W(\text{Eu})}{A_r(\text{Eu})} L \chi \left( \frac{^{151}\text{Eu}}{\text{Eu}} \right) \lambda(^{152}\text{Eu}) \left\{ \Phi_{\text{th}} \alpha_{\text{th}} (^{151}\text{Eu}) + \Phi_{\text{epi}} I(^{151}\text{Eu}) \right\} \dots (1)$$

ただし、 $A_r$ は原子量、 $L$ はアボガドロ定数、 $\chi$ は天然同位体存在度、 $\lambda$ は壊変定数、 $\Phi_{\text{th}}$ ,  $\Phi_{\text{epi}}$ は熱および熱外中性子フルエンス、 $\alpha_{\text{th}}$ ,  $I$ は $(n, \gamma)$ 反応の熱中性子断面積と共鳴積分である。(1)式に測定値(A/W, Table 1), 核データ等を代入して、 $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ の3つの比放射能値を同時に説明しうる $\Phi_{\text{th}}$ ,  $\Phi_{\text{epi}}$ を評価したところ(Fig. 1)、中央値として、試料(a)で $\Phi_{\text{th}} \approx 5.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\Phi_{\text{epi}} \approx 1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , 試料(b)で $\Phi_{\text{th}} \approx 4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\Phi_{\text{epi}} \approx 1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となり、爆心から250mの地表付近について計算された値(W.E. Loewe, 私信;  $\Phi_{\text{th}} = 1.85 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\Phi_{\text{epi}} = 3.12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ; Fig. 1中の●印)にくらべ $\Phi_{\text{th}}$ が高く $\Phi_{\text{epi}}$ が低く見積られた。なお、武蔵工大炉・照射溝での $\Phi_{\text{th}}$ ,  $\Phi_{\text{epi}} (\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$ を評価した結果は、武蔵工大・原研から報告されている測定値にほぼ一致している。

Table 1 Neutron-induced radioactivity and target element of  $(n, \gamma)$ -reaction in samples exposed to the nuclear explosion at Hiroshima

	Induced radioactivity** (Bq/kg-sample)	Target element (mg/kg-sample)	Specific activity** (Bq/mg)
	Eu-152 : $463 \pm 23$	Eu : $4.20 \pm 0.11$	Eu-152/Eu : $110.3 \pm 6.2$
(a)*	Eu-154 : $87 \pm 18$	Eu : $4.20 \pm 0.11$	Eu-154/Eu : $20.8 \pm 4.2$
	Co- 60 : $801 \pm 61$	Co : $64.1 \pm 1.3$	Co- 60/Co : $12.50 \pm 0.99$
-----			
	Eu-152 : $3250 \pm 120$	Eu : $32.01 \pm 0.96$	Eu-152/Eu : $101.5 \pm 4.8$
(b)*	Eu-154 : $690 \pm 150$	Eu : $32.01 \pm 0.96$	Eu-154/Eu : $21.6 \pm 4.7$
	Co- 60 : $470 \pm 190$	Co : $36.6 \pm 1.1$	Co- 60/Co : $12.8 \pm 5.1$

\* (a) : Eu, Co enriched sample from roof tile of Shima hospital  
(b) : Eu, Co enriched sample from granite of Motoyasu bridge

\*\* at the time immediately after the nuclear explosion

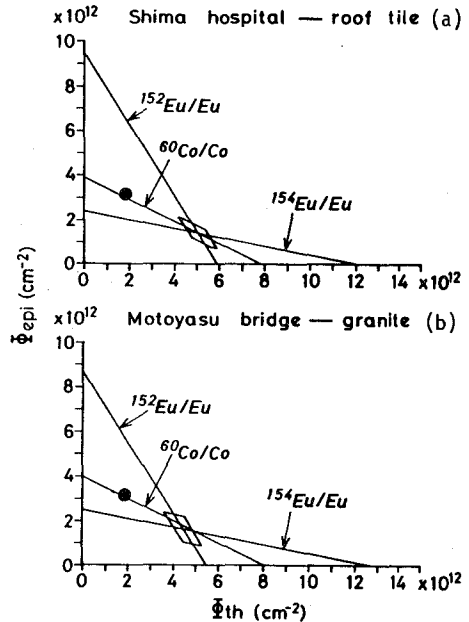


Fig. 1 Analyses of  $\Phi_{\text{th}}$  and  $\Phi_{\text{epi}}$  in samples exposed to the nuclear explosion in Hiroshima

東海村における地表面大気中の<sup>239,240</sup>Puの粒径分布  
 一陰イオン交換法およびTOA溶媒抽出法における<sup>239,240</sup>Puと<sup>210</sup>Poの  
 挙動について

(原研 東海研) ○今井利夫 関根敬一 笠井 篤

**目的** 地表面大気中に存在する<sup>239,240</sup>Puの大気中濃度と粒径分布を測定することは、その呼吸による被曝線量を推定するために重要である。そこで、原研・東海研敷地内で1982年より継続して<sup>239,240</sup>Puの大気中濃度と粒径分布をわかり、空気力学的放射能中径(A<sub>MAD</sub>)を測定している。地表面大気を大容量のアンダーサンプラーで吸引したろ紙試料からの<sup>239,240</sup>Puの放射化学的分析は、Dowex/×8陰イオン交換樹脂を用いて行なってきたが、しばしば、Puフラクションに<sup>210</sup>Poの混入があった。そこで、TOA溶媒抽出法によっても<sup>239,240</sup>Puの分離を行ない、両方法における<sup>239,240</sup>Puと<sup>210</sup>Poの分離挙動について検討した。

**実験** 地表面大気中浮遊じん塊をアンダーサンハイボリュームサンプラーにより、1.1以下、1.1~2.0、2.0~3.3、3.3~7.0、7.0以上の粒径(μm)に分級捕集した。流量は566 l/minで1週間毎にろ紙交換を行なった。ろ紙は細かく切りプレス成形プラスチック容器に詰め、Ge(Li)検出器でγ線スペクトロメリーを行なった。また、<sup>239,240</sup>Puの放射化学的分析を行なった。1ヵ月分あるいは3ヵ月分の各級のろ紙試料に、収率補正用として<sup>242</sup>Puまたは<sup>244</sup>PuおよびSr, Cs キャリヤーを加えた。8M硝酸と6M塩酸で2回酸抽出を行なった後、その抽出液から水酸化鉄と鉄によりPuを共沈させた。沈殿を8M硝酸に溶解し陰イオン交換あるいは溶媒抽出用の溶液とした。あらかじめ樹脂量の10倍量の8M硝酸を流したDowex/×8陰イオン交換樹脂カラムに試料溶液を流し、8M硝酸50mlを3回、10M塩酸50mlを4回回流して洗浄し、30%アンモニウムと塩酸の混合溶液10mlでPuを溶離した。溶媒抽出は、試料溶液をTOA-キシレン溶液20mlで2回抽出し、8M硝酸20mlを2回、10M塩酸20mlを2回で有機相を洗浄し、30%アンモニウムと塩酸の混合溶液20mlで2回Puを逆抽出したあと、水相をキシレン20mlで洗浄した。溶離液または逆抽出液を蒸発乾固し、硝酸と過塩素酸を加えて再度蒸発乾固したあと硫酸系で電着、SSDによるα線スペクトロメリーによって<sup>239,240</sup>Puを定量した。また、<sup>242</sup>Puと<sup>210</sup>Poを用いたトレーサー実験によって、Dowex/×8陰イオン交換分離および電着における両核種の分離挙動について検討した。

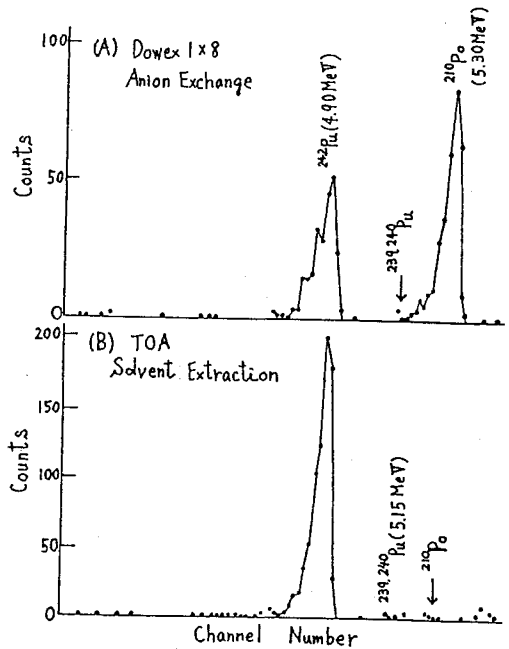


図1. Puフラクションのα線スペクトル

いまいとしお・せきわけいいち・かさいあつし



結果と考察 図1は、バックアップろ紙試料の酸抽出液を二等分し、Dowex/×F陰イオン交換とT0A溶媒抽出を行なったもののα線スペクトルである。イオン交換では、 $^{210}\text{Po}$ のピークが顕著に表われているが、溶媒抽出ではほとんど $^{210}\text{Po}$ のピークは見えていない。なお、 $\text{Pu}$ の化学収率はイオン交換では約30%であり、溶媒抽出では100%近い値となっている。 $^{236}\text{Pu}$ と $^{210}\text{Po}$ のトレーサー溶液を100mlのビーカーに取り、蒸発乾固し、1M硝酸に溶解したあと陰イオン交換を行ない覆着、α線スペクトロメーターにより、 $\text{Pu}$ の化学収率を求めた。その結果、 $^{236}\text{Pu}$ の化学収率は48~73%であったが、 $^{210}\text{Po}$ については4回の実験でいづれの場合も認められなかった。実際の地表面大気中汚染じん換試料では $^{210}\text{Po}$ の混入が見られるのにトレーサー実験では $^{210}\text{Po}$ が認められないのは、 $^{210}\text{Po}$ の化学形態の違いや共存元素イオンの効果によるものと思われる。一方、 $\text{Pu}$ の覆着条件で $^{210}\text{Po}$ の覆着挙動についてのトレーサー実験により、 $^{210}\text{Po}$ が100%覆着することがわかった。なお、同じ条件下でのステンレス板への $^{210}\text{Po}$ のspontaneous depositionはなかった。1983年6月からろ紙試料の分析は、溶媒抽出で行なったが、200,000秒の測定でα線スペクトルには $^{210}\text{Po}$ が数カウントからバックアップろ紙試料では20~30カウント表われていた。しかし、この程度のカウント数では、 $^{238,240}\text{Pu}$ のエネルギー範囲への $^{210}\text{Po}$ のピークによるインターリングは見られないので、 $^{238,240}\text{Pu}$ の定量には問題としない。

図2に1982年1月から1984年3月までの東海村における地表面大気中の $^{238,240}\text{Pu}$ 濃度とAMAD値の経年変化を示した。 $^{238,240}\text{Pu}$ 濃度は、 $0.4 \sim 4.7 (\times 10^{-6} \text{ pCi/m}^3)$ の範囲にあり、年々減少の傾向にある。一方、AMAD値は、 $1.0 \sim 1.9 (\mu\text{m})$ の範囲にあり、平均値は、 $1.5 (\mu\text{m})$ であった。

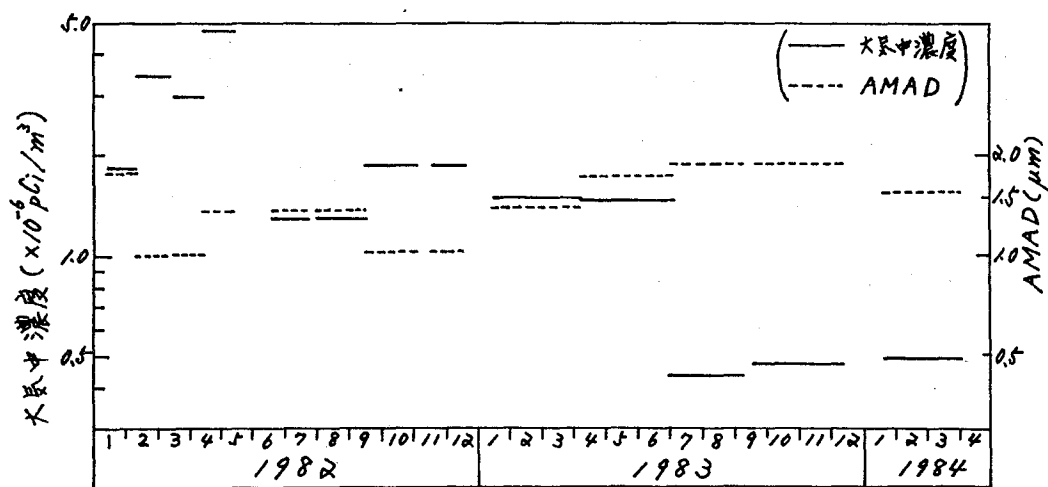


図2. 東海村における地表面大気中の $^{238,240}\text{Pu}$ の濃度とAMAD値の経年変化

1) 第26回放射線影響学会, 2-A-5, PP9 (1983)

# 海水中における $^{239,240}\text{Pu}$ の深度分布と懸濁粒子への吸着特性

(金沢大理) ○中西 孝 村田真理 大領真美

【はじめに】主に大気圏内核実験によって環境に放出された  $^{239,240}\text{Pu}$  (推定約3900 kg, 約  $8.9 \times 10^{15} \text{Bq}$  の  $^{239}\text{Pu}$  と約700 kg, 約  $5.9 \times 10^{15} \text{Bq}$  の  $^{240}\text{Pu}$ , 以下  $\text{Pu}$  とのみ記す) のかなりの部分は、大気、降水、河川水などを通じて海洋にもたらされた。このようにして海水中に入った  $\text{Pu}$  が、海水中から海底堆積物へ除去される過程や、海底堆積物から海水中へ再溶出する過程について、それを支配している因子を明らかにすることは、海洋における  $\text{Pu}$  の長期的な行方を予測する上で重要と考えられる。本研究では、外洋における  $\text{Pu}$  の鉛直濃度分布、海底堆積物中の  $\text{Pu}$  濃度、 $\text{Pu}$  の海水中懸濁粒子や海底堆積物への吸着特性の検討に基づき、海水～海底堆積物間における  $\text{Pu}$  の挙動について考察した。

【実験】本研究で  $\text{Pu}$  の定量を行った試料は、東大・海洋研・白鳳丸および淡青丸による研究航海で採取したものである。海水(1分析試料あたり40～270 l)には船上において既知量の  $^{242}\text{Pu}$  トレーサの添加と鉄共沈処理を施し、予備濃縮された  $\text{Pu}$  を陰イオン交換樹脂カラム法で精製の後、電着試料として  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行い、 $\text{Pu}$  を定量した。海底堆積物は、採泥面積(採泥器の口径等)の明確なものの表層部を得、湿重量、乾重量などの測定の後、既知量のトレーサを含む  $\text{c.HNO}_3$  で煮沸し、堆積物中の  $\text{Pu}$  を溶出させ、溶出液から  $\text{Pu}$  を分離して定量した。また、海水を孔径  $1.0 \mu\text{m}$  および  $0.1 \mu\text{m}$  のニュクリポア・フィルターで順次3過し(3過速度  $7 \sim 11 \text{ l/d}/150 \text{ cm}^2$ )、3過海水は前述の方法を施して  $\text{Pu}$  を定量し、フィルター上の懸濁粒子は乾重量を測定の後、海底堆積物と同様の方法で  $\text{Pu}$  を定量した。一方、相模湾の海底堆積物(乾重量で約1 g)と房総半島沖の海水(約10 l)を混合した系に  $\text{Pu}$  を添加して約3ヶ月間かくはんの後、海水と海底堆積物を分離し、海水、海底堆積物のそれぞれについて  $\text{Pu}$  濃度を定量することにより  $\text{Pu}$  の分配比を評価した。

【結果と考察】今までに演者らが太平洋、日本海において測定した海水中  $\text{Pu}$  濃度の深度分布、17測点での結果、のうち、水深(海面～海底)の異なる日本寄りの太平洋(Fig.1に測点の位置を示す)での3例をFig.2に図示する。いずれの深度分布においても、400～800 mに  $\text{Pu}$  濃度の極大があり、また水深に関係なく、海底上10～20 mの底層海水中に中間層よりも高い  $\text{Pu}$  濃度が観測された。これらの深度分布は、現在の西部北太平洋の海水柱の中において、 $\text{Pu}$  の55～60%が海面下0～1.5 kmの深さに存在することを示している。なお、海水柱の中の  $\text{Pu}$  総量は、測点1で約  $109 \text{ MBq km}^{-2}$ 、2で約  $60 \text{ MBq km}^{-2}$ 、3で約  $70 \text{ MBq km}^{-2}$  である。水面下400～800 mにある  $\text{Pu}$  の物理・化学形や挙動については、更に検討を続ける必要がある。一方、海底上10～20 mの底層海水中で中間層よりも  $\text{Pu}$  濃度が高いことについては、種々の機構が考えられてはいたが、まだ理由は明確にはわかっていない。しかし、今回、水深が約4 km, 約6 km, 約10 kmのデータを得て比較してみると、底層海水中の高い  $\text{Pu}$  濃度の原因は海底にあるように考えられる。そこで、深海堆積物極表層

なかにしたかし・むらたまり・だいらょうまさみ

のPu濃度との関係で、底層海水中のPu濃度について考察を試みた。Fig. 2 に示す測点の近くで採取された海底堆積物中のPuを定量した結果は、測点1' (Fig. 1の測点1の近く) で  $(9.7 \pm 0.9) \times 10^5 \text{ Bq km}^{-2}$ 、測点2' (Fig. 1の測点2の近く) で  $(2.7 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ Bq km}^{-2}$  であった。この海域での海底堆積物の堆積速度を  $10 \text{ mm} / 10^3 \text{ y}$  (Puは過去20年間に堆積物中に入るようになったとすれば、堆積物極表層の約  $0.2 \text{ mm}$  の厚さの中にPuが含まれることになる)、海底堆積物(含水)の密度を  $1.7 \text{ g cm}^{-3}$ 、海底堆積物の乾重量/湿重量の比を  $1/5$  とすれば、海底堆積物極表層におけるPu濃度は、測点1' で約  $14 \text{ Bq/kg}$ -乾重量、測点2' で約  $4 \text{ Bq/kg}$ -乾重量と推算される。この深海堆積物極表層の乾燥試料中のPu濃度と底層海水中のPu濃度の比(分配比に相当)を計算すると、測点1 (測点1'の海底堆積物 対 測点1の底層海水) で約  $7 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ 、測点2 (測点2'の海底堆積物 対 測点2の底層海水) で約  $3 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ 、測点3 (測点1'の海底堆積物 対 測点3の底層海水) で約  $10^6 \text{ l kg}^{-1}$  となる。一方、太平洋および日本海で採取した表層海水中の懸濁粒子中のPu濃度と懸濁粒子を3別した3過海水中のPu濃度から、懸濁粒子~海水間におけるPuの分配比を求めたところ、 $(3 \sim 9) \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$  であった。また、海底堆積物~海水間におけるPu(IV)の分配比測定の特レーサー実験の結果は、 $(2 \sim 14) \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$  であり、Pu(VI)で  $(5 \sim 7) \times 10^4 \text{ l kg}^{-1}$  であった。これらの結果から、Fig. 2の底層海水中のPu濃度は、懸濁粒子が堆積した海底堆積物と海底堆積物の直上にある海水の間におけるPuの分配の結果として説明できるようであり、堆積物中での有機物等の分解によるPuの担体の溶解やPuのIV価からVI価への酸化などによる海底堆積物から海水へのPuの再溶出、あるいは、Pu濃度の高い海水のもぐり込みなどの機序を特に考える必要はないと考えられる。深海堆積物の堆積速度は数  $\text{mm} / 10^3 \text{ y}$  のオーダーであるから、海底堆積物極表層におけるPu濃度はかなり高くなり、従って、現在海面下  $400 \sim 800 \text{ m}$  にあるPu濃度の高い海水が海底直上まで到達したとしても、海水中から海底堆積物へのPuの除去が分配比に支配される限り、必ずしも容易に進行しない可能性があるかと予想される。海水中のPuが海底堆積物中に除去されてしまうには、かなりの年代を要することになるかも知れない。

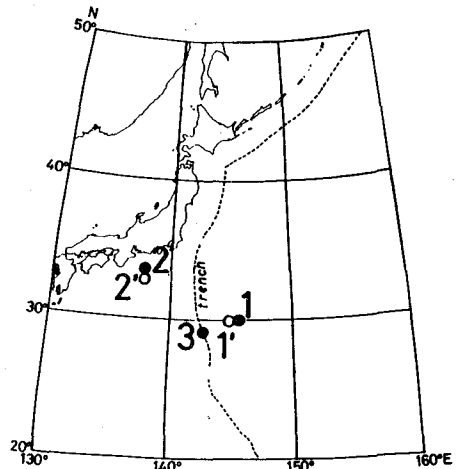


Fig. 1 The locations of seawater (●) and deep sea sediment (○) sampling stations

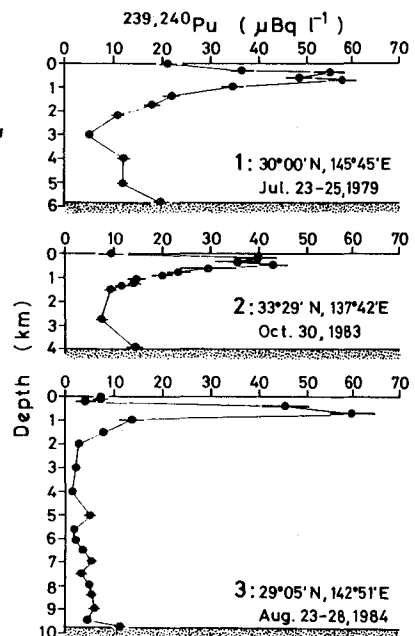


Fig. 2 The vertical profiles of  $^{239,240}\text{Pu}$  concentration in seawater

(青学大理工) 宿利知代, ○斎藤裕子, 木村幹

核実験によるフォールアウトの量は、1960年代をピークとして現在では非常に少なくなっている。したがって最近地上に降下してくるものは、土壌の舞い上がりの寄与が大きくなっていることが予想される。本研究ではまず、ドライフォールアウトを含む雨水にどの程度土壌の舞い上がりの寄与があるかを明らかにすること、また河川水等の中的人工放射性核種を定量し、フォールアウトとの関係を調べることを目的とした。

フォールアウトとしては、ポルトニウム239、ウラン234そしてセシウム137、更に比較検討を行うためにウラン238と安定セシウムを選び定量した。

その結果、ドライフォールアウトを含めた雨水中のセシウム137の大部分が土壌の舞い上がりによるものであることが示唆され、またポルトニウム239・240とウラン234は、舞い上がりだけとはいえ、いわゆるフォールアウト性のものとして降下している可能性を示した。

試料の採取；ドライフォールアウトを含む雨水の試料は、東京世田谷の青学大理工構内の屋上で、月ごとに採取した。河川水は多摩川登戸地点で毎月1回、また比較のため多摩川の別の地点及び黒磯から琵琶湖へ注ぐ那珂川、富山湾に注いでいる神通川でも採取した。

分離・定量；ポルトニウムは、TGA抽出、ウラン234、238はキレート樹脂によるイオン交換分離後、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより定量した。セシウム137は、リンモリブデン酸アンモニウムに吸着させた後、 $\beta$ 線スペクトロメトリーにより定量した。また安定セシウムは、リンモリブデン酸アンモニウムに吸着あるいはカリポールで沈殿させたものを中性子放射化し定量した。

なおポルトニウムとセシウム137は、同一試料より系統的に分離定量した。ウランと安定セシウムは、各々最初に分取したもより分離定量した。

結果；Tableにドライフォールアウトを含めた雨水中のポルトニウム、ウラン、セシウム137そして安定セシウムの定量結果の一部を示した。セシウム137とウラン・安定セシウムの比や土壌・海水等のセシウム137の濃度から考え合わせると雨水中のセシウム137は、土壌起源ではないと思われる。

また河川水中のこれらの核種の定量値をみると、他の核種に比べポルトニウムが1960年代とあまり変わらない濃度になっている点が注目される。

しゅくりあよ、さいとうゆうこ、きむらかん

Table  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and stable Cs in the precipitate

Sample year month	$^{234}\text{U}$ ( $\mu\text{Ci}/\text{km}^2$ )	$^{235}\text{U}$ ( $\mu\text{Ci}/\text{km}^2$ )	$^{238}\text{U}$ ( $\mu\text{Ci}/\text{km}^2$ )
1982 May	1.78 ± 0.42		0.95 ± 0.28
Jun.	2.56 ± 0.74	0.33 ± 0.24	3.67 ± 0.94
Jul.	1.38 ± 0.38	0.33 ± 0.16	1.22 ± 0.35
Aug.	---	---	---
Sep.	0.89 ± 0.19	0.07 ± 0.05	0.71 ± 0.16
Oct.	0.57 ± 0.20	0.06 ± 0.06	0.40 ± 0.16
Nov.	1.19 ± 0.25	0.04 ± 0.04	0.91 ± 0.22
Dec.	0.84 ± 0.12	0.04 ± 0.02	0.82 ± 0.12
1983 Jan.	4.05 ± 0.35	0.23 ± 0.05	1.23 ± 0.13
Feb.	2.43 ± 0.45	0.04 ± 0.04	0.32 ± 0.12
Mar.	3.74 ± 0.49	0.16 ± 0.08	0.97 ± 0.20
Apr.	2.81 ± 0.30	0.06 ± 0.04	0.76 ± 0.13
May			
Jun.	1.34 ± 0.23	0.03 ± 0.03	1.26 ± 0.23
Jul.	3.39 ± 0.89	0.85 ± 0.37	1.13 ± 0.44
Aug.	1.70 ± 0.38	0.53 ± 0.19	1.35 ± 0.32

Sample year month	$^{239}\text{Pu}$ $^{240}\text{Pu}$ ( $\mu\text{Ci}/\text{km}^2$ )	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{mCi}/\text{km}^2$ )	stable Cs* ( $\text{g}/\text{km}^2$ )
1982 May	0.44 ± 0.09	0.011 ± 0.001	32.22
Jun.	0.05 ± 0.05	0.022 ± 0.001	81.14
Jul.	0.08 ± 0.02	0.002 ± 0.001	32.95
Aug.	0.11 ± 0.03	0.009 ± 0.001	27.11
Sep.	0.18 ± 0.07	---	62.83
Oct.	---	N.D.	16.43
Nov.	0.05 ± 0.01	0.002 ± 0.001	18.53
Dec.	0.15 ± 0.01	0.002 ± 0.000 <sub>4</sub>	12.76
1983 Jan.	0.06 ± 0.01	0.002 ± 0.005	239.08
Feb.	0.18 ± 0.09	N.D.	79.34
Mar.	0.13 ± 0.02	0.004 ± 0.005	205.93
Apr.	0.08 ± 0.02	0.005 ± 0.001	16.13
May	0.08 ± 0.02	0.004 ± 0.001	21.19
Jun.		0.013 ± 0.001	336.64
Jul.	0.63 ± 0.28	0.008 ± 0.001	673.06
Aug.	0.24 ± 0.04	0.006 ± 0.001	64.35

\* 誤差 10%

環境試料中の極低レベル Np-237 の分析

(北陸大・薬、金沢大理・LLRL) O山本政儀、阪上正信\*

小村和久\*、茶谷和秀\*

1) はじめに

超ウラン元素の一番目の元素としての Np(93番元素)、とりわけ物理的半減期の長い Np-237( $\alpha$ ;  $2.1 \times 10^6$  年)については、環境中のレベルが Pu-239,240 や Am-241 と比べて格段に低いため、ほんの 2,3 の研究例<sup>1,2)</sup>を除いて殆ど研究されていない。近年、高レベル放射性廃棄物の処理処分に伴う環境保全問題と関連して、Np-237 が核分裂生成物や他のアクチニド元素が壊変した後もなお長期間廃棄物中に存在し、Decay Products として危険な  $\alpha$ -放射体の U-233、Th-229、Ra-225 を生成すること、さらに Np 自身が他のアクチニド元素よりも地層中で移動しやすいことなどから非常に注目されるようになった。

Np-237 は Am-241 の娘核種であるが、原子炉で主に U-238( $n, 2n$ ) U-237( $\beta^-$ )  $\rightarrow$  Np-237 反応によって生成する。溶液中では、5 価 ( $NpO_2^+$ ) 状態として安定に存在する特異なアクチニド元素である。この型のイオンは 3,4,6 価状態のイオンと比べて加水分解や錯形成能が相対的に低く、それ故に、環境中で Np がどのような挙動をするか等の研究課題は現在早急に解決をせまられている問題である。

そこで、演者らはこのような Np 研究の現状とその重要性に対処するため、まず環境試料中の極低レベル Np-237 の分析法を検討し、本邦で初めてグローバルフォールアウトに由来する Np-237 を  $\alpha$ -スペクトロメトリーにより定量することができたので以下に報告する。

2) 実験方法

環境試料中の Np-237 分析のキー・ポイントは、Np の酸化状態を溶媒抽出や陰イオン交換法で抽出・吸着されやすい 4 価に調整することと、 $\alpha$ -スペクトロメトリーにおいて

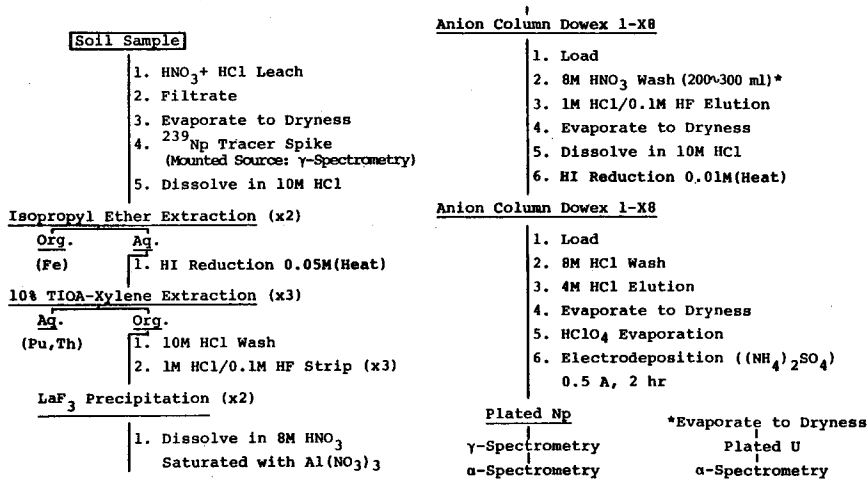


図1 Separation Scheme of <sup>237</sup>Np In Soil

やまもとまさよし、さかのうえまさのぶ、こむらかずひさ、ちゃたにかずひで

最も妨害となる U-234(4.77, 4.72 MeV)、Th-230(4.68, 4.61 MeV)、Pa-231(4.67 MeV) を Np-237(4.79, 4.77 MeV) から完全に分離することである。フォールアウト Np-237 が検出される可能性が高い土壌や堆積物試料を分析対象に、今回考案した TOA 溶媒抽出、LaF<sub>3</sub> 共沈、陰イオン交換法を組合わせた Np-237 の分析フローシートを図 1 に示す。収率補正用のトレーサーとして、Am-243 からミルキングした Np-239( $\beta^-$ ; 2.35 d) を用いた。

### 3) 結果と考察

まず、Np-237 トレーサー溶液を用いて、HCl-HI系における Np(IV) の調整とその系からの Np の TOA抽出、HCl-HF溶液による Np の逆抽出、さらに LaF<sub>3</sub> 共沈、HNO<sub>3</sub> および HCl系からの陰イオン交換特性を検討し、Np がこの分離スキームで 80%以上回収出来ることを確かめた。

次に、10g (50g) の土壌に、Np-237、U-238-U-234-Th-230(ピッチブレンド鉱石より調整: Pa-231 も含む) および Pu-239,240 トレーサーを添加し、Np と Pu、U、Th、Pa との分離状態や Np の回収率を検討した。その結果、Pu と Th は HCl-HI 系からの TOA抽出で殆ど抽出されず、U は HNO<sub>3</sub> ついで HCl系での陰イオン交換で完全に除去出来ることがわかった。Pa-231 については、Np-237 を含まない上記の試料を用いてブランクテストを行った結果、 $\alpha$ -スペクトル(5日間測定)上に U-238、U-234、Th-230、Pu-239,240 をも含めて全くピークが検出されなかった。Np-237 の化学収率(電着操作も含めて)は、土壌 10gを用いた場合には 70-80%、土壌 50gを用いた場合には多少収率が減少し 40-60% であった。

表 1 に、実際の環境試料に適用した結果を示す。分析に供した試料重量は、BIKINI土壌(10g)と BONTENCHIKU(Ash:0.1g)を除いて、他の試料は 50-200gである。測定は 5-10 日間行った。表 1 に示すように、今回分析した総ての試料について Np-237 が検出され、Np-237/Pu-239,240 放射能比で 0.1-0.2% であった。現在、海底土や 20 cm 深さまでの土壌試料について分析を実施しており、その結果についても報告する予定である。

表 1 <sup>237</sup>Np contents and <sup>237</sup>Np/<sup>239,240</sup>Pu activity ratios in environmental samples: Bikini, Bontenchiku, Kanmuri and Okuetsu

References	Sample Names	Sampling dates	Pu-239,240 Contents (pCi/g)	Np-237 Contents (pCi/g)	Np-237/Pu-239,240 Activity Ratios (%)
1) R.J. Pentreath et al., Mar. Ecol. Prog. Ser., 6, 243 (1981).	Bikini* <sup>1</sup> (Surface Soil)	1976	24.1 ± 0.9	0.031 ± 0.003 0.023 ± 0.002	0.13 ± 0.01 0.10 ± 0.01
2) Noshkin et al., USAEC Report UCRL- 51612, Lawrence Livermore Lab., NTIS.	Bontenchiku* <sup>2</sup> (Hemp-palm leaves)		1151 ± 25	2.51 ± 0.18	0.22 ± 0.02
	Kanmuri-No.1* <sup>1</sup> (Soil:0-5 cm)	May 1983	0.240 ± 0.020	0.00032 ± 0.00010	0.13 ± 0.04
	Kanmuri-No.2* <sup>3</sup> (Soil:0-5 cm)	May 1984	0.734 ± 0.026 (0.533 ± 0.012)* <sup>1</sup>	0.00082 ± 0.00021	0.11 ± 0.03
	Okuetsu* <sup>3</sup> (Soil:0-5 cm)	May 1983	0.305 ± 0.015	0.00070 ± 0.00008	0.23 ± 0.03

\*<sup>1</sup>: 105°C dry sample, \*<sup>2</sup>: Ash sample (This sample was exposed to heavy fallout due to the nuclear test explosion at Bikini Atoll in March 1954.), \*<sup>3</sup>: 450°C ash sample. Errors are based on ± 1σ propagated counting errors.

## 硫酸水素アンモニウム融解による難溶性Pu 酸化物の迅速溶解と環境試料分析への適用

(北陸大・薬、金沢大理・LLRL)<sup>\*</sup> ○山本政備、阪上正信<sup>\*</sup>

### 1) はじめに

原子力平和利用によるPuの生産と利用が増加しつつある今日、環境試料中のPuの正確な分析が、この元素の環境中における挙動や被爆線量評価、さらに高レベル放射性廃棄物の処理処分問題に関わる研究を行う上で益々必要になっている。環境試料、特に土壌や堆積物中のPu分析に関係するかぎり、これら試料からのPu抽出(溶解)がキー・ポイントになる。核燃料の加工や再処理などの原子力施設から一般環境に放出される恐れのあるPuは、難溶性の酸化物に成っている可能性が高く、従来のフォールアウトPuに対して用いてきたHNO<sub>3</sub>あるいはHNO<sub>3</sub>-HClによる加熱リーチング法では不十分である。難溶性Pu酸化物を含む試料については、これまでHNO<sub>3</sub>-HF<sup>1)</sup>やHNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>2)</sup>による繰り返し抽出法、あるいはKF-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>3)</sup>やK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4)</sup>などによる試料の完全融解法が用いられてきた。しかしながら、これらいずれの方法もかなりの時間を必要とし、かつ煩雑である。本研究は、難溶性Pu酸化物の有無に左右されない、いかなる場から得た土壌や堆積物試料に対しても適用できる迅速・簡便なPu溶解法を開発することを目的として、硫酸水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)の加熱分解に伴って発生する極めて活性な硫酸とアンモニアの還元力に着目し、この試薬によるPu溶解を研究した。

### 2) 試料

1000℃ および 1450℃で焼結したPu酸化物を含む模擬土壌試料<sup>1,5)</sup>(Pu分析法のマニアル作成時に調整したもので、トレーサー量のPu-239,240を水酸化トリウムに共沈させ、シリコニット炉で焼結したものをPuを含まない土壌に混合)と一般環境土壌試料として長崎西山土壌とNBSから購入したロッキー・フラット土壌を用いた。

### 3) 実験方法

30 mL用のケルダールフラスコに既知量の細かく粉碎した土壌試料、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>および化学収率補正用のPuトレーサー(Pu-242またはPu-236)を加えて混合し、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>が融解するまでガスバーナの小さな炎でフラスコの低部をゆっくり加熱した。その後、フラスコを振りながら強熱した。硫酸の白煙が発生した後、さらに2-3分間強熱し放冷した。放冷後、10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液10 mLを加え、フラスコを湯浴中に浸して、固化した融解生成物を加温溶解した。溶液をミリポアフィルターに通し、不溶物をろ別した。10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液で洗浄後、フィルター上の不溶物をフィルターと共にビーカーに入れ10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20-30 mL加えて、ホットプレート上で約5分間煮沸した。冷後、同様にろ過し、得られた溶液を最初の溶液と合わせて、Fe共沈を行った。遠心分離後、沈殿物を8M HNO<sub>3</sub>に溶解し、陰イオン交換法によってPuを分離・精製した。電着した後、α-スペクトロメトリーによりPuを定量した。

やまもとまさよし、さかのうえまさのぶ



#### 4) 結果と考察

最初、模擬土壌試料中のPuについて、難溶性Pu酸化物の存在程度をチェックするため、8M HNO<sub>3</sub>リーチングを試みた。その結果、1450℃、1000℃焼結Puを含む試料に対して、それぞれ3-5%、10-30%のPuが抽出され、特に前者の試料中のPuが大部分難溶性であることがわかった。次に、これらの試料を用いて、Pu酸化物を融解するのに必要な試薬量と加熱時間、さらに試料中のPuと収率補正用に添加するPuトレーサーとの同位体交換などを検討した。NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>による融解法では、土壌も含めて試料の完全融解ができないので、融解可溶成分と不溶性成分の両者のPuを測定した。不溶性成分中のPuは、10M HNO<sub>3</sub>-0.1M HF溶液で繰り返し抽出を行った。表1に1450℃焼結Puを含む試料についての結果を示すが、融解可溶成分中に全てのPuが見い出され、試料中の難溶性Puが完全に融解されることがわかった。1000℃焼結Puを含む試料に対しても同様な結果が得られた。30 mLのケルゲールフラスコを用いた場合、土壌試料2gに対して試薬10-15g、加熱時間10-15分が最適であることがわかった。

本法を実際の環境土壌を用いて実験方法に従って実施した。得られた結果をHNO<sub>3</sub>およびHNO<sub>3</sub>-HF抽出による結果と比較して表2に示す。長崎試料の場合、本法はHNO<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>-HF抽出結果とよく一致した。ロッキーフラット試料の場合も、本法は報告値とHNO<sub>3</sub>-HF抽出結果と一致した。HNO<sub>3</sub>抽出は、少し低い値になっており、難溶性Puの存在が示唆される。

#### REFERENCES

- 1) Science and Technology Agency, Manual of Plutonium in Environmentalis in Japan (1977).
- 2) C. W. Sill, Health Phys., 29, 619 (1975).
- 3) C. W. Sill et al., Anal. Chem., 46, 1725 (1974).
- 4) A. Aarkrog, Health Phys., 32, 271 (1977).
- 5) M. Sakanoue, Radioisotopes, 27, 271 (1978).

Table 1 Plutonium recovery from soil containing the insoluble plutonium oxide ignited at 1450°C by fusion with ammonium hydrogen sulphate

Sample size (g)	Amount of reagent (g)	Heating time (min)	Pu found	
			Soluble fraction (cBq/g)	Residue (cBq/g)
1.01	3.2	5	1.41 ± 0.15 (74%)*	n.d
1.02	5.0	5	1.11 ± 0.11 (83%)	n.d
2.09	10.3	10	1.30 ± 0.12 (69%)	n.d
3.26	20.6	15	1.22 ± 0.09 (70%)	n.d

The error denotes the propagated counting error of one sigma.  
 \*: Chemical yield of plutonium.  
 n.d: not detected by alpha spectrometry.

Table 2 Comparison of plutonium analysis in soil NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> fusion, HNO<sub>3</sub> leach and HNO<sub>3</sub>-HF leach methods

Sample	Method	Sample size (g)	Pu found (cBq/g)
Nishiyama soil (Nagasaki)	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> fusion	2.0	5.47 ± 0.29
	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> fusion	2.2	5.32 ± 0.23
	HNO <sub>3</sub> leach	4.0	5.26 ± 0.30
	HNO <sub>3</sub> -HF leach	4.5	5.40 ± 0.25
Rocky Flats* soil (Colorado)	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> fusion	1.0	0.80 ± 0.05
	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> fusion	2.0	0.78 ± 0.04
	HNO <sub>3</sub> leach	5.0	0.62 ± 0.05
	HNO <sub>3</sub> -HF leach	3.0	0.76 ± 0.05
	HNO <sub>3</sub> -HF leach	5.5	0.81 ± 0.06

The error denotes the propagated counting error of one sigma.  
 \*: Reputed value of <sup>239,240</sup>Pu = 0.80 ± 0.06 cBq/g.

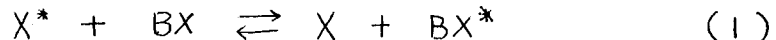
(筑波大・化) 池田長生 ○尾辺俊之

1. 目的

環境における放射性核種の挙動特性をしらべる場合、単に着目する放射性核種だけでなく、その安定同位体をも定量して、それらの含量比(すなわち比放射能)をパラメータの一つとして論ずることがしばしば有効である。このような場合、安定同位体の定量は、放射能の測定とは別に、重量分析法、分光光度法等の通常の分析化学的方法によって行われるのが普通である。いま、もし放射性同位体、安定同位体を同一試料から、放射能測定のみによって、同時に定量することが可能ならば、非常に好都合である。演者らは、さき不足当量法を用いる放射性コバルトおよび安定コバルトの同時定量法を発表したが<sup>1)</sup>、本法においては、同位体交換法を利用する新しい分析法の原理を考案し、これを環境試料中の放射性コバルトおよび安定コバルトの同時定量に應用することを試みた。

2. 原理

未知量の放射性核種 $X^*$ を含む試料溶液の一定量( $X^*$ の放射能:  $A_x$ 、 $X$ の安定同位体の重量:  $M_x$ )に、 $X$ と速い同位体交換反応を行う化学種 $BX$ ( $X$ の重量:  $m$ )を添加し、混合する。次の同位体交換反応



の完結後、 $X$ 、 $BX$ 各部分の放射能 $A$ 、 $a$ を測定する。交換平衡においては各部分の比放射能は均一になるため、次式が成り立つ

$$\frac{A}{M_x} = \frac{a}{m} \quad \left( = \frac{A_x}{M_x + m} \right)$$

これより

$$M_x = \frac{A}{a} \cdot m \quad (2)$$

$$A_x = A + a \quad (3)$$

いま、標準溶液を用いて、 $M_x$ 、 $A_x$ を種々に与えた場合について、対応する放射能 $A$ 、 $a$ を測定し、 $A/a$ を $M_x$ に対して、また $A+a$ を $A_x$ に対して、それぞれプロットすれば、向例の場合にも直線関係が得られるはずである。

3. 実験

上記の原理を実験的に証明するために、放射性コバルトおよび安定コバルトの水溶液にコバルト-CyDTA錯体の水溶液を加えて同時定量を試みた。すなわち、上記の反応(1)は、次の同位体交換反応に相当する。

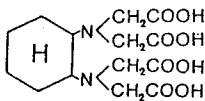
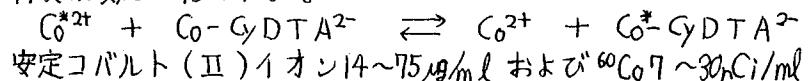


Fig. 1  
CyDTA (trans-1,2-Cyclohexanediaminetetraacetic acid)

いけだながお・おべとしゆき

を含む水溶液 (pH 2) 50 ml を 100 ml 分液漏斗にとり、コバルト - CyDTA 錯体および塩化ナトリウム水溶液 5 ml を添加し、混合する。交換平衡に達したのち、アンモニア水 1 ml を添加し、中和する。そしてクロロホルム 20 ml, 10% HPDC クロロホルム溶液 1 ml を添加、振盪し、コバルト (II) イオンを抽出分離する。各相から 3 ml ずつをとって、ウェル型 NaI (TL) シンチレーションカウンタで放射能 (A, a) を測定。上記の操作において精製されたコバルト - CyDTA 錯体を使用するかわりに精製の過程を省き、一定小過剰の安定コバルト (コバルトの重量 : M) が一定量のコバルト - CyDTA 錯体 (コバルトの重量 : m) と共存するままの溶液を試薬として用いると、(2) 式は、次式ようになる。

$$M_x = \frac{A}{a} \cdot m - M \quad (4)$$

#### 4. 結果

$A_x$  と  $A + a$  の関係を Fig. 3 に、 $M_x$  と  $A/a$  の関係を Fig. 4 に示す。両者とも比例関係を示す直線になり、同位体交換法による放射性および安定コバルトの同時定量が可能であることが示された。この2種類のグラフもしくは直線の傾き、そして切片の値を使用することにより、未知試料の同時定量が可能である。添加、混合するコバルト - CyDTA 錯体の量をあらかじめ知る必要もなく、操作も簡単で迅速である。

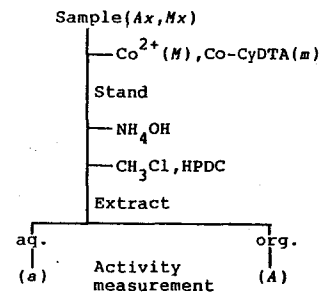


Fig. 2 Experimental procedure

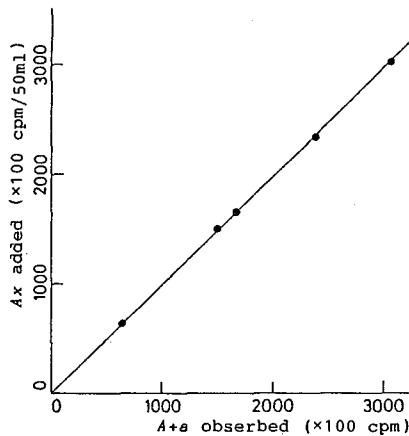


Fig. 3 Linear relationship between  $A_x$  and  $A+a$

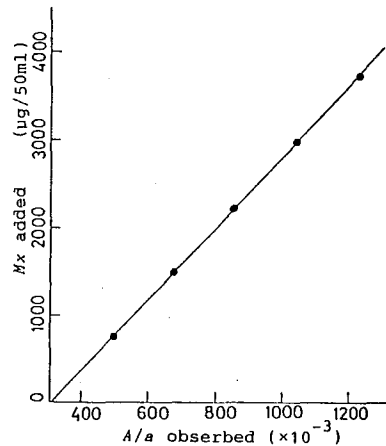


Fig. 4 Linear relationship between  $M_x$  and  $A/a$

1) N. Ikeda, Y. Takeda, Radioisotopes, 34, 99 (1985)

(日本分析セ) 坂東昭次・中山一成・森本隆夫

(諸言)

放射性コバルトは原子力施設から排出される放射性核種のうち代表的な指標核種である。この放射性コバルトは主として排水とともに海域に排出されるため、環境試料のうち海水、海産生物および海底土を対象とした放射能調査の分析法が必要とされている。通常これらの分析はゲルマニウム検出器による線分光分析が用いられているが、低レベルの放射能を測定する場合には核種相互の妨害やコンプトンスペクトルによる影響などによって精度よく求めることは困難で、放射化学分析が必要となる。「放射性コバルト分析法」は昭和49年 科学技術庁によってすでに作成されているが、その後の分析手法および測定機器の進歩開発に伴い、従来法を見直すこととなった。これらに対応した分析法は、科学技術庁の委託を受けて当センターが設置する「放射性コバルト分析法検討委員会(委員長:筑波大学 池田長生)」によって昭和57、58年度において作成したが、その一環としてこの分析法を確証するために海水、海産生物、海底土のコバルト-60を6機関で分析し、クロスチェックを行った。また各機関が現在行っている方法でも分析を行い、これらの結果と相互比較を行ったがいずれも満足すべき一致が得られた。

(分析法)

低レベルのコバルト-60をより精度よく定量するために、多くの化学的操作を必要としないイオン交換分離法と低バックグラウンドGM計数装置を用いた測定による分析法である。その概略を図1に示す。

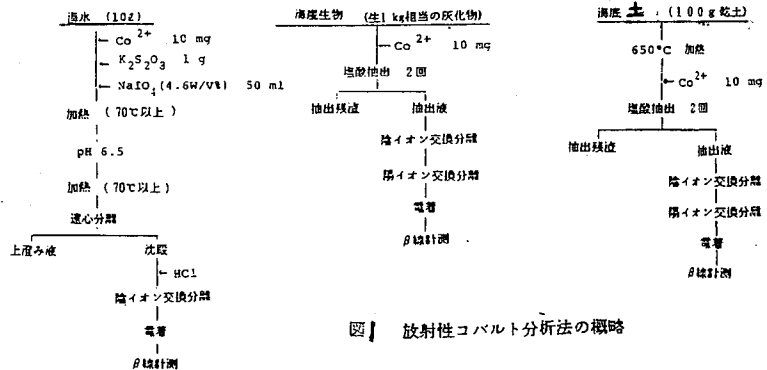


図1 放射性コバルト分析法の概略

(クロスチェック用試料の調製)

1) 海水

千葉県勝浦市で採取した海水をメンブランフィルター(0.45μm)で濾過したのち、10ℓづつポリエチレン製キュービテナーにとり、塩酸20mlを加えて酸性にした。これに一定量のコバルト-60を添加して試料とした。

2) 海産生物

① 魚肉

千葉県銚子市で購入した魚肉(かまぼこの原料)を0.98kgづつ分割した。これに一定量のコバルト-60を添加しよく混合して試料とした。

ばんどうしょうじ・なかやまかずしげ・もりもとたかお

② いかの内臓

環境試料の中でコバルト-60が比較的多く含まれていることが知られているいかの内臓<sup>2)</sup>を、105℃で乾燥後500℃で48時間灰化した。この灰化物を磁器製乳鉢で粉碎後、350μm以下としてV型混合器で十分に混合した。これを約60gづつ分割して試料とした。試料の均一性は数種類の元素についてケイ光X線分析で確認したところ、変動係数で0.4~0.9%であった。

3) 海底土

福井県浦底湾で採取した海底土を105℃で乾燥したのうち120μm以下に粉碎後よく混合し、約300gづつ分割して試料とした。試料の均一性は数種類の元素について放射化分析で確認したところ、変動係数で1.5~3.8%であった。

(クロスチェック実施機関)

海上保安庁水路部, 東海区水産研究所放射能部, 茨城県公害技術センター, 福井県衛生研究所, 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所, (財)日本分析センターの6機関で実施した。

(結果)

表1. クロスチェック結果

試料	実効機関	A	B	C	D	E	F	平均値	標準偏差	変動係数 (%)
海水 ( <sup>60</sup> Co 添加量) (10.8 ± 0.17 pCi)		10.8 ± 0.5	10.1 ± 0.5	10.2 ± 0.68	9.98 ± 0.44	9.67 ± 0.16	10.5 ± 0.3	10.0	0.45	4.6
		9.2 ± 0.5	9.8 ± 0.5	10.1 ± 0.68	9.85 ± 0.42	9.10 ± 0.14	10.3 ± 0.2			
			9.9 ± 0.5	10.2 ± 0.68	9.59 ± 0.43	9.47 ± 0.21	10.4 ± 0.3			
魚肉 ( <sup>60</sup> Co 添加量) (9.84 ± 0.22 pCi)		(7.0 ± 0.1) *1	9.1 ± 0.4	8.7 ± 0.71	9.65 ± 0.43	9.46 ± 0.17	9.5 ± 0.3	9.1	0.52	5.7
		8.3 ± 0.1	8.8 ± 0.3	8.7 ± 0.71	9.31 ± 0.43		9.8 ± 0.3			
				8.5 ± 0.70	9.76 ± 0.44					
いかの内臓 (10.0 ± 0.8 *2 (pCi/kg 生))		11.2 ± 0.5	9.4 ± 0.4	9.85 ± 0.59	10.20 ± 0.41	9.01 ± 0.13	10.7 ± 0.3	10.1	0.78	7.7
		11.4 ± 0.5	9.5 ± 0.4	9.36 ± 0.58	9.88 ± 0.40		10.9 ± 0.3			
海底土 (51.9 ± 2.1 *2 (pCi/kg 乾土))		45.1 ± 1.6	42.74 ± 9.0	45.6 ± 1.3	51.7 ± 1.1	3.69 ± 3	48.4 ± 8	46.5	4.7	1.0
			44.84 ± 9.1		51.3 ± 1.1		48.8 ± 7			
			42.51 ± 8.9		52.2 ± 1.1					

[ ]は棄却検定によって除外した。

\*1 試料の灰化の際に炭素が多く残った。

\*2 Ge(Li)検出器による非破壊法

分析結果を表1に示す。これらの結果をGrubbsの棄却検定法で検定すると、A機関の魚肉の結果のみ棄却された。これは魚肉を灰化した際の温度が低く、多量の炭素が残り塩酸抽出でコバルト-60が完全に抽出できなかったと考えられる。この結果以外は、一定量のコバルト-60を添加して調製した海水、魚肉とも各機関の分析値は、添加値によく一致している。また環境試料であるいかの内臓と海底土の結果は変動係数で7.7~10%で、先の海水と魚肉の結果の変動係数4.6~5.7%と比較しても、再現性は満足できるものであった。

これらのことから作成した分析法は操作的にも比較的容易で、環境モニタリングのための放射性コバルト分析法として有効である。

- 1) 放射性コバルト分析法検討委員会：第26回環境放射能調査研究成果 論文抄録集 P.179 (昭和58年度) 科学技術庁
- 2) 深津弘子, 中山一成, 今沢良章, 虹川成司, 樋口英雄, *Radioisotopes*, 31, 16(1982).

