

講演発表表

第3日 10月3日(木)

第3日 10月3日(木)

アクチノイド化学(2)	3A01
中間子化学	3A02~3A03
ポジトロニウム	3A04
放射能測定	3A05~3A09
放射化学分析・ トレーサー利用	3B01~3B10
放射化分析(2)	3C01~3C11

(都立大理)・吉川英樹 初川雄一 大槻勤 遠藤和豊 中原弘道
(原 研) 臼田重和 篠原伸夫 岡下 宏 (京大原工研) 藤原一郎

(緒言)

ウランなど重い元素をターゲットにした重イオン核反応で超アルトニウム元素を製造する場合、生成する同位体は短寿命で、しかも低収率のものが多し。同時に生成する副反応生成物には、目的核種と半減期や α 、 γ 線エネルギーの類似したものがあり、また多量に存在するターゲット物質、キャッチャーホイルが測定の障害となる為、微量な目的核種の検出は困難である。したがってこれら妨害物質から、目的とする元素を単離する必要があり、その方法には選択性、迅速性が要求される。超アルトニウム元素の核化学的性質を調べざるを目的として、本研究ではまずこれらの元素の迅速化学分離法を検討した。

超アルトニウム元素の相互分離法として、広く用いられて来るものに、 α -ヒドロキシ酪酸 (α -HIBA) を用いた陽イオン交換法がある。 α -HIBA は加熱すると昇華して残渣がなくなり、 α 線測定試料の作成にも通じている。この方法は沈殿法、溶媒抽出法や陰イオン交換法と組み合わせて用いられる事が多い。前回、演者らは陰イオン交換の溶離剤にメチルアルコール等を加えた高温加圧下でのイオン交換法を報告した。塩酸-メタノール系での陽イオン交換では、 U の樹脂への吸着性は低下し、超アルトニウム元素の吸着性は増す傾向がある。これを利用して、塩酸-メタノールと α -HIBA を用いた一段のイオン交換操作で、多量の U ターゲット、 Al キャッチャーホイルから微量の超アルトニウム元素を高温加圧下で迅速に分離する事を試みた。

(実験)

テフロンチューブ (内径 1.5 mm ϕ , 外径 3.0 mm ϕ) に陽イオン交換樹脂 (三菱化成、MCI-CK08S、架橋度 8%、粒度 $11.5 \pm 2 \mu$) 120 mg を充填しイオン交換カラムとした。溶液は、毎分 4~10 ml/cm² の流速で通過させた。試料は濃硝酸 数 10 μ l で溶解後、 CH_3OH 1 ml 加えカラムに吸着させた。まず多量の U , Al 等を除去する為、溶解液 1 (6M $\text{HCl} = \text{CH}_3\text{OH} = 1:1$) を 5~6 ml 流す。次に 1M $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CH}_3\text{OH} = 1:1$ の溶液を流して樹脂を NH_4 型にした。水で洗浄後、溶解液 2 (0.25M α -HIBA 溶液、 $\text{pH} = 4.65$) を流し、超アルトニウム元素を分離した。溶出液は各フランクシン毎にホットプレートで加熱したタンタル板上に滴下し、蒸発乾固させて放射線測定試料とした。SSD で α 線を、LEPS で γ 線を測定した。

(結果)

トレーサー実験: 目的核種の収率を上げる為には多量のターゲット (主として U) を照射し化学分離する事を想定して、溶離条件を決めた。結果を図 1 に示す。トレーサーとして ^{252}Cf , ^{244}Cm 及び ^{241}Am を使用し、実際の核反応実験で使用すると同程度量の Al 3mg U 5mg を、濃塩酸・濃硝酸で溶解し、蒸発乾固させた試料とした。ターゲットの U は、溶解液 1 を 6ml 流せば溶出し、 Al もまた同液で溶出するのがわかった。試料の樹脂上へ

よしかわひでま・はつかわゆういち・おおつむつとむ・えんどうかわとよ・なかはらちるみち
うすだしががず・しのはらのおお・おかししたむるし・ふじわらいちろう。

のターゲットから展開終了までの一連の操作は約30分で行うことができた。このように、1本の陽イオン交換樹脂カラムを、塩酸-CH₃OH, d-HIBA溶液を用いたイオン交換法で、多量のU, Al中から個々の超アルファ元素を、簡単な操作で短時間のうちに分離することができた。

Bkの挙動: 次に本法を用いて核反応生成物としてのBkの分離を試みた。ターゲットはAl箔上に²⁴¹Amを電着することにより製作した。(ターゲット厚 13 μg Am/cm²) このターゲットとAlのキャプチャホイルをスタックに組み、0.8~0.9 μAの⁴He²⁺ビームで約2時間照射した。ビームエネルギーは(d, 2n)反応に最適の26 MeVで行った。照射後、キャプチャホイルを、濃塩酸、濃硝酸で溶解し、また化学収率を求めた。Cfをトレーサーとして加水イオン交換分離した。BkのK_α崩壊によるCmのK_{α2} (104.4 keV) K_{α1} (109.3 keV) X線測定、半減期の追跡、またα線スペクトル測定から²⁴³Bk (6.57 MeV)を確認した。化学収率は67%で²⁴³Bkの生成断面積はE_d = 26 MeVで約2 mbであった。

Fmの挙動: Fmは²⁴²Puターゲット (250 μg Pu/cm²) に72 MeV ¹²Cビームを、200 pAで1.5時間照射し、²⁴²Pu (12d, 4n) ²⁵⁰Fmによって生成する半減期30分のα放射核種²⁵⁰Fmを用いFmのイオン交換挙動を調べた。

以上の実験から本法を用いてAm, Cm, Bk, Cf, Fmを約30分分離できることを確認した。

(参考文献)

- 1) 臼田重和他. 第28回放射化学討論会予集 P111 2A13 (1984).

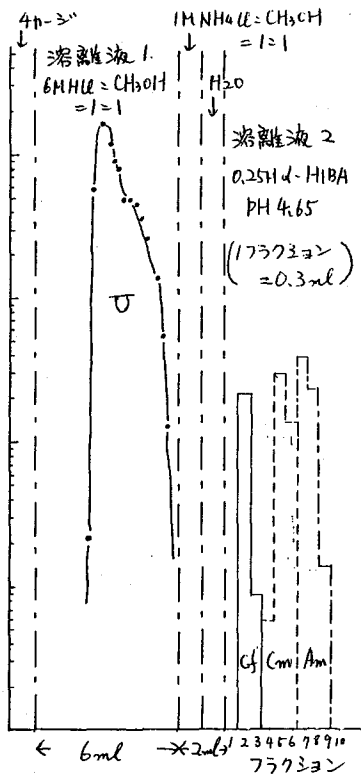
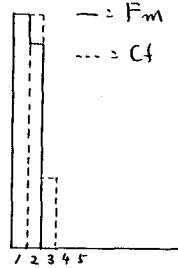


図1. ミリグラムオーダーのUからの超アルファ元素の分離。

○ Fmの挙動



○ Bkの挙動

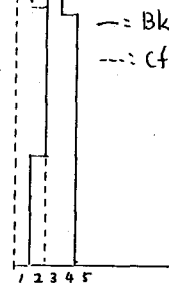


図2. フラクション毎のFm, Cf, Bkの挙動 (1フラクション: 0.3 ml, 10滴)

(京大原研・阪大理・東北大理・京大原子炉) ○今西信嗣・

古谷俊直・福村卓也・藤原一郎・篠原 厚・鍛冶東海・岩田太郎

パイ中間子が予言されてより、今年で頂度50号となる。この数年、パイ中間子セミュオンは、物性・化学の領域における全く新しい“アローブ”としての役割とともに、ミコオニ融媒核融合としてエネルギー源としても期待が高まっている。

このようなパイ中間子セミュオンの物質との最も基礎的な相互作用の一つは、負のパイ中間子およびセミュオンの γ -ロン捕獲機構がある。本報では、先に高エネルギー物理学研究所で行なったホウ化ベリリウムについてのパイ中間子の γ -ロン捕獲比(ACR)の実験データ¹⁾をもとに、Schneuwlyらによる“巨大中間子分子”模型²⁾の範囲で、 γ -ロン捕獲と分子の結合電子との関係について述べる。

これまで、捕獲比に対する結合電子の影響を調べたため、原子価の異なる種々の酸化物について捕獲比が測定されてきた。しかし、ほとんどの実験が比較的重い元素で行なわれたため、それらの影響は小さく、確かでない γ -ロン捕獲比は得られていない。しかも、分子が軽元素で構成されている場合には、全電子に占める結合電子の割合が大きくなるため、捕獲比の結合電子依存性が強くなるを予想される。実際前報¹⁾の実験では、次のような顕著な結果が得られている。

- i) 混合物については、ACRの値は、構成元素の組成比に依存しない。
- ii) ホウ化物のACRは、混合物の値とは大きく異なる。このことは、電子分布が偏位していることを示す。
- iii) さらに、ホウ化物のACR値は、分子種に強く依存する。

“巨大分子模型”では、捕獲比は、“結合のイオン性”の関数であり、逆に、捕獲比の実験データから“結合のイオン性”パラメータ β を推定できる。第1表にその結果を示す。この表には、ホウ化ベリリウム以外の、窒化ホウ素、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化チタンについての原子捕獲比ならびにイオン性パラメータ β も載せてある。

COやNO分子では、イオン性は負で、 $C^{-}O^{+}$ 、 $N^{-}O^{+}$ の結合を示している。CO₂では、共役結合を示している。(: \ddot{O} = C = \ddot{O} :) BNでは、大牙格子と立方格子とで結合電子の分布に差がある。ホウ化ベリリウムの場合、Be₄B、Be₂B、BeB₂とBeB₆のイオン性パラメータ β は負の値から正の値に大きく変化する。つまり、ベリリウム富みの分子では、電子は、ベリリウムに偏り、ホウ素富みの分子では、逆に電子はホウ素に移行することを示している。このようなイオン性パラメータ β を求める実験は他にない。理論的には、金属ホウ化物MB₂とMB₆では、まず電子が金属Mからホウ素に移行し、B₂²⁻層やB₆²⁻

いまはしのぶつぐ、ふるせとしなぬ、ふくたらくせ、ふじゆらいらうう
しのはらあつし、おじはらみ、いゆたいらう

ケーツを形成し、つぎにB₂層やB₆ケーツから一部の電子が金属にもどり、安定構造をとるとされている⁶⁾。得られたイオン性パラメータの傾向は、この理論的解釈と定性的には符号している。

このように巨大中間子分子模型の枠内ではあるが、捕獲比の実験データからイオン性パラメータを導出した結果は、理論的に予想されたものと定性的に一致する。

Table IV. Values of the ionicity parameter σ_m in the model by Schneuwly et al. in order to achieve the best agreement between predicted and experimental per atom Coulomb capture ratios, $A(Z_1, Z_2)$. Z_2 denotes an element with greater electron negativity.

	Be ₄ B	Be ₂ B	BeB ₂	BeB ₆	BN(cub)	BN(hex)	CO	CO ₂	NO
$A(Z_1, Z_2)$	0.40	0.36	0.25	0.10	0.233 ^a	0.275 ^a	0.766 ^b	0.46 ^c	0.959 ^b
	±0.02	±0.02	±0.02	±0.03	±0.011	±0.012	±0.030	±0.07	±0.030
σ_m	-0.43	-0.06	0.67	0.95	0.20 ^a	0.10 ^a	-0.06	0.0	-0.10
	±0.02	±0.03	±0.03	±0.03	±0.02	±0.02	±0.03	±0.1	±0.02

^a Reference 3.

^b Reference 5.

^c Reference 4.

- 1) 今西ら：第27回放射化学討論会 2A13 (1983).
- 2) H. Schneuwly, et. al. Nucl. Phys. A 312, 419 (1978).
- 3) H. Schneuwly, et. al. Phys. Rev. A 27, 950 (1983).
- 4) J. D. Knight, et. al. Phys. Rev. A 27, 2936 (1983).
- 5) D. F. Jackson, et. al. Phys. Rev. A 25, 3262 (1982).
- 6) W. N. Lipscomb, J. Less-Common Met. 82, 1 (1981).

(阪大理) ○篠原厚、斎藤直、横山明彦、馬場宏

π^- 中間子は物質中で減速されると、最終的に原子にクーロン捕獲され、オージェ電子放出や X 線放出を伴って内殻へカスケードする。核に近づくとき π^- は原子核との強い相互作用のため、核に吸収される。この相互作用の影響は X 線に対して収率の減少、X 線ラインのブロードニングやエネルギーシフト等として現われる。そこで我々は、特に強い相互作用の X 線への影響に注目して、数種類の元素についてバイオニック X 線の収率及びエネルギーを測定した。

【実験】

実験は高エネルギー物理学研究所の 12GeV 陽子シンクロトロンに設置されている π^- ムチャンネルで行なった。バイオニック X 線の測定は、前回や前々回の討論会[1,2] で述べられたように、標準的な静止中間子実験の方法によって行なった。測定試料は Ti, As, Ag, I, 及び Bi の 5 種類で、いずれも単体粉末 (99.9-99.99%) であった。ターゲットは断面 4cm × 8cm 厚さ 0.3-1.0cm のアクリル製のケースに試料を詰めたもので、厚さは 2-3g/cm² であった。測定時間は 6-39 時間で、入射 π^- のビーム強度は 0.7-1.8 × 10⁵ π^- /pulse であった。

X 線ピークの解析は、Ge 検出器の応答関数を数値的にローレンツ関数でたたみ込んだ関数を使って最小二乗法により行なった。ターゲット中での X 線の自己吸収の補正は、静止 π^- のターゲット中での分布を考慮してモンテカルロ法を使って行ない、エネルギー較正は既知の反応 γ 線により行なった。また、試料中の静止 π^- 数は、カウンターテレスコープによるストップシグナルでは散乱や他の粒子の寄与があるため補正を必要とする。そこで、核反応生成物の総生成量が静止 π^- 数に対応するとして、Bi について反応生成物を測定し[2]、その総和とストップシグナルとを比較して補正を行ない真の静止 π^- 数を決定した。

【結果及び考察】

各元素につき、約 10 本の X 線の π^- 捕獲当たりの収率、エネルギー、及びライン幅が決定された。バイオニック X 線の蛍光収率は、初期の状態分布を仮定すると、オージェ効果と内殻における核吸収の寄与を考慮に入れたカスケード計算により推定することが出来る。図 1 に今回得られた Z に対する収率分布と共に、Pearce ら[3] による計算値を主なラインについて示した。この計算はカスケードが n=17 のみから始まるとし、角運動量分布は $(2l+1)\exp(-al)$ の形をとると仮定したもので、実線は a=0、点線は a=0.1、そして破線は a=0.2 の計算値である。Z の小さい所での収率の減少はオージェ効果によるもので、Z の大きい所での減少は強い相互作用による核吸収によるものと考えられる。また a=0.1-0.2 で、このようなカスケード計算により、収率の Z に対する傾向が全体としてよく表わせることが分かった。

次に、エネルギーシフトについて考える。バイオニックアトムレベルエネルギーは水素原子近似による Klein-Gordon 方程式でかなり精度よく求まるが、内殻では核の大きさの寄与、真空分極や強い相互作用によるエネルギーシフト等の補正が必要となる。そこで、バイオニックレ

しのはらあつし、さいとうただし、よこやまあきひこ、ばばひろし

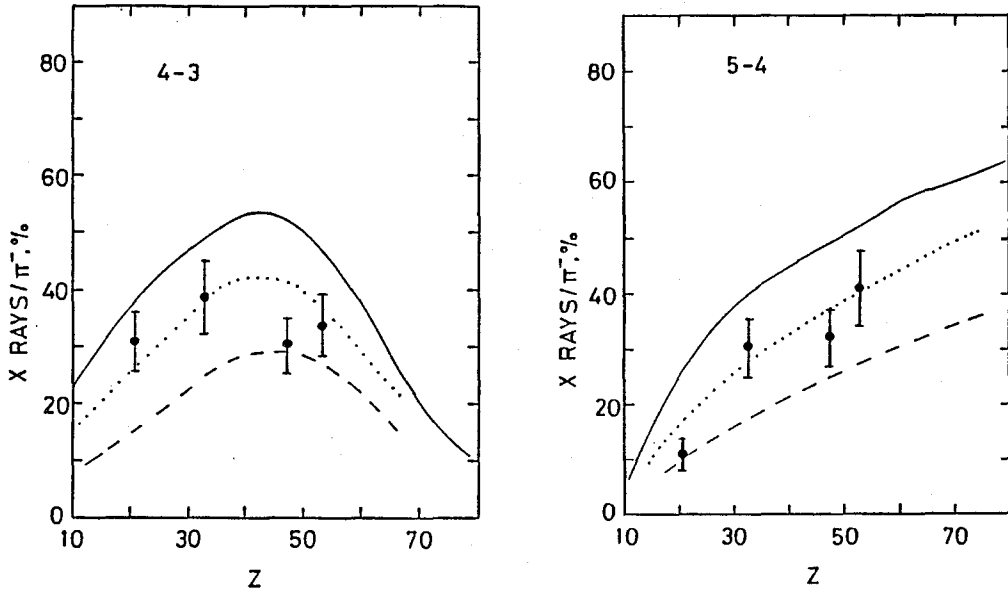


図1. 4-3 及び5-4 バイオニック X 線の Z に対する π^- 捕獲当たりの収率分布。
 黒まるが測定値、曲線はPearceらによる推定値[3] (本文参考)。

バルのエネルギー計算プログラム"PION"[4] を使ってこれらの補正を含めた値を計算して、実測の X 線エネルギーとの比較を行なった。さらに、強い相互作用以外の補正に対し計算値を使って実験的に強い相互作用によるエネルギーシフトを導いた。表1に得られたエネルギーシフト及びレベル幅とKrell-Ericson の π^- -核ポテンシャルを使った計算値との比較を示す。これらは非常によく一致した。

表1. 強い相互作用によるバイオニックレベルのエネルギーシフトとレベル幅

Nulcide	Pionic level	Energy shift (keV)		Level width (keV)	
		Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
(48) _{Ti}	2p	-1.92 ± 0.35	-1.993	2.61 ± 0.20	2.134
107,109 _{Ag}	3d	-2.01 ± 0.21	-1.945	1.54 ± 0.21	1.589
127 _I	3d	-4.11 ± 0.46	-3.921	4.70 ± 0.41	3.155
209 _{Bi}	4f	-1.65 ± 0.15	-1.736	1.56 ± 0.24	1.407

【参考文献】

- [1] 篠原ら, 第27回放射化学討論会予稿集 2A15,124 (1983).
- [2] 篠原ら, 第28回放射化学討論会予稿集 1A01,1 (1984).
- [3] P. M. Pearce et al., Can. J. Phys., 57, 2084 (1979).
- [4] Y. Tanaka, private communication.

(八戸工大・東大原也*) ○鈴木健訓, 伊藤泰男*, 藤田成隆,
増田陽一郎, 江草龍男

1. まえがき

陽電子消滅の手法は物質中の電子状態を調べるため、これまで材料の基礎研究に広く応用されてきた。対消滅をする電子状態によって、観測される消滅 γ 線の特性が変化するので、この手法では(1) γ 線の角相関、(2)タイムスペクトルによる寿命測定、(3)エネルギー幅等の測定が行われるが、本研究では(2)と(3)の測定を行った。本研究では高分子をベースとした絶縁材料や焦電素子等の各種材料の γ 線照射前と照射後の電気的性質と陽電子消滅との相関を得ることによって、材料の組成変化を分子レベルから理解することを目的としている。これまで陽電子消滅は材料の非破壊検査⁽¹⁾に有効であることが報告されてきたが、この工学的応用のための研究は少なく、本研究では、各種高分子電気材料を試料として、この基礎研究を行おう。

2. 陽電子消滅の実験および試料

本研究は原研施設大学共同利用の一環として行われ、大学開放研究室の実験装置を使用した。陽電子線源としてはNa-22が用いられ、高分子材料内からの対消滅 γ 線は通常のタイムスペクトル測定の方法と半導体検出器によるエネルギースペクトル測定の方法とによって測定され、データはパソコンで8^{ビット}FDに収められた。

試料としては、液状エポキシ樹脂(TVB2620)と液状酸無水物硬化剤(TVB2621)を1対1で混合したものを標準とし、これをCo- γ 線で、5, 50, 200, 1000 MR照射した試料、混合割合を1対2, 2対1とした試料、エポキシ樹脂にアルミナ(平均粒径5 μ m)を充てんした試料(樹脂100に対して、0, 5, 40, 100, 250の質量比)等を用いた。さらに、PVF₂をベースにしてセラミックス(PLLZT)を混合した試料については、試料作成と実験が進行中である。

EPOXY

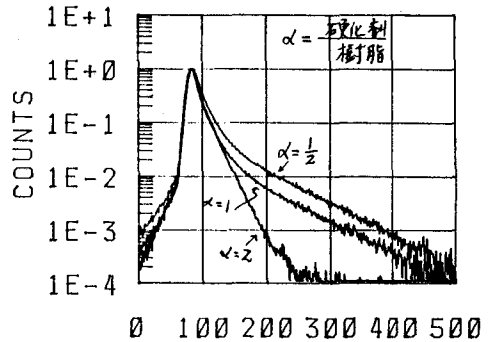


図1, エポキシ樹脂と硬化剤の割合を変えた試料からのタイムスペクトル

ALUMINA IN EPOXY

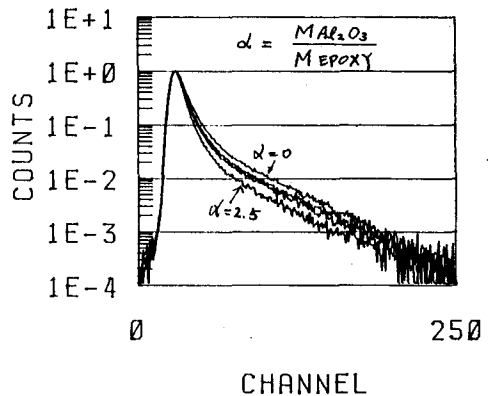


図2, アルミナの異なる混合比の試料からのタイムスペクトル

すぎたけのり・りとうやすお; ふじたしげにか・ますだよういちろう・えぐさたつお

3. 実験結果および検討

図1ではエポキシ樹脂と硬化剤の混合割合の異なる試料内における陽電子消滅タイムスプロクトルを示す。この図から樹脂の割合が多い試料では、長寿命成分 ($\tau = 3.3 \text{ ns}$) が多く、ポジトロニウム (Ps) が形成され易いことが分る。また、硬化剤が多くなるとブロック消滅により、 Ps の長寿命成分が消失しており、 Ps がトラップされる網目構造が少なくなっている。図2ではアルミナの異なる混合比の試料内における陽電子消滅タイムスプロクトルを示してあり、図3では POSITRON FIT プログラムで解析して得られた各寿命成分の割合を示している。アルミナの割合が少ない試料では短寿命成分 ($\tau = 0.18 \text{ ns}$) は少なく、長寿命成分が多いことから Ps がトラップされたことが分る。ドップラーによる拡がり S はパラメータによって表わされるが、図4には図2で示した試料の S の変化を示している。アルミナが少ない試料では、 S は大きく、即ちエネルギースプロクトルの幅は小さいが、アルミナの量が増えるに従い、 S は小さくなり、ドップラーによる幅の拡がりが大きくなっていくことが分る。エポキシをγ線照射した場合の試料中のラジカル量を ESR で測定した。未照射の試料にはラジカルはほとんどないが、200 MR までの照射試料中でラジカルは照射量に従い急激に増加しており、それ以上の照射では飽和している結果が得られた。これらの試料における S の値はほとんど一定で、ラジカルの影響はほとんど見られず、 $\tau = 1000 \text{ MR}$ の照射試料では長寿命成分は未照射試料の場合より3%程増加しており、γ線照射によって Ps のトラップされる構造が高分子内で形成されたことが説明できる。

4. まとめ

アルミナの混合試料における実験データから分るように、陽電子消滅分析法は材料の特性を深めるために有効であり、非破壊検査にも応用できる。アルミナの粒径の異なる試料を用いれば高分子とアルミナの界面の研究もでき、応用範囲は広い。また、高分子材料の照射損傷と電的性質との対応⁽³⁾と Ps とラジカルの反応等今後の研究を要する。

参考文献 (1) Coleman, et al, Int. Nat. Conf. on Positron Annihilation (Texas, 1982), 871

(2) Kirkegaard, et al, Computer Physics Communication (1974) 401

(3) 鈴木、原 研施設共同利用研究経過報告書、昭和59年度

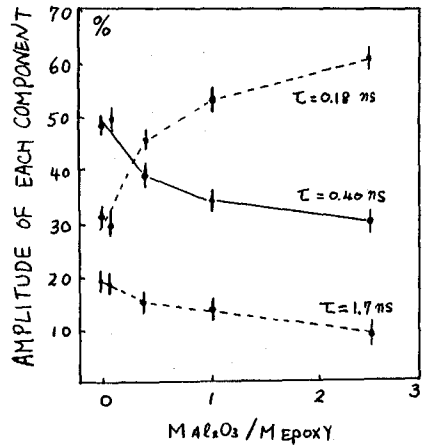


図3. アルミナ混合試料における各寿命成分のタイムスプロクトルに占める割合

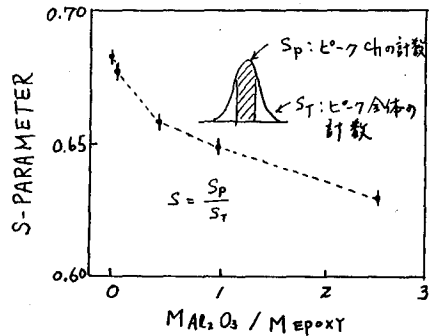


図4. アルミナ混合エポキシ試料のドップラー幅の測定

1. はじめに α 線と β 線のLETの違いにより液体シンチレーター中のエネルギー伝達機構は異なっている。溶媒分子の励起からPPOの発光にいたるまでには励起状態の違いや生成量に差があるため、PPOの発光を光電子増倍管で増幅して観測すると放射線の種類やエネルギーに依存した信号が得られる。この現象のうち、励起分子の寿命やエネルギー伝達速度に關した量は信号の波形に影響を与える。今までに、トルエン-PPO系で波形弁別法を用いた時間スペクトルとエネルギースペクトルの比較から、常磁性化学の効果について検討をおこなった。また、水と混合するジオキサン-PPO系でのナフタレンやアセトン添加ともなう、発光効率の変化や、波形弁別法の時間スペクトル上での変化などについて検討した。今回は、ジオキサン-PPO シンチレーター溶液を、 α 線および β 線で励起した場合、シングルホトン計数法により寿命測定をおこない、励起源の違いが時間スペクトルにいかに関与するかを検討し、併せて波形弁別の結果と比較したので報告する。

2. 実験 [シンチレーター溶液] 試薬特級のジオキサンを一回蒸留したものを使用し、ナフタレンはエタノールより再結晶により精製したものを、PPOはシンチレーション測定用試薬をそのまま用いた。測定前に溶存酸素を除去するため、ヘリウムまたはアルゴンガスを約12~15分間通じた。シングルホトン測定には石英バイアルを使用した。

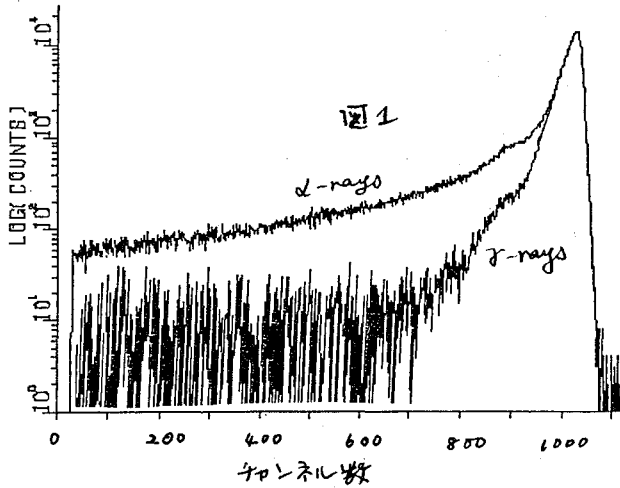
[線源] α 線源にはPE板に蒸着した ^{244}Am をシンチレーター内に入れ、内部線源とした。また、 ^{60}Co 線は容器外部から照射し、コンプトン電子を利用した。

[測定] シングルホトン観測による寿命測定は単純なスタート・ストップ方式を用いた。 ^{60}Co 線照射の場合には、一方の光電子増倍管にプラスチックシンチレーターをつけ、 β 線を検出し、スタート信号を得た。ストップ信号はスタート信号検出器と直列に置かれた光電子増倍管により、液体シンチレーターより発生するホトンのうちの一つをとらえるため、スリットを通して直接光電面で観測した。また α 線励起の場合には1個の α 粒子によりシンチレーター内に発生する多数のホトンをburst信号としてとらえ、スタート信号とした。ストップ信号は β 線の場合と同じである。なお、シングルホトン検出のためには光電子増倍管を約 -15°C に冷却して熱ノイズを減少させ測定した。

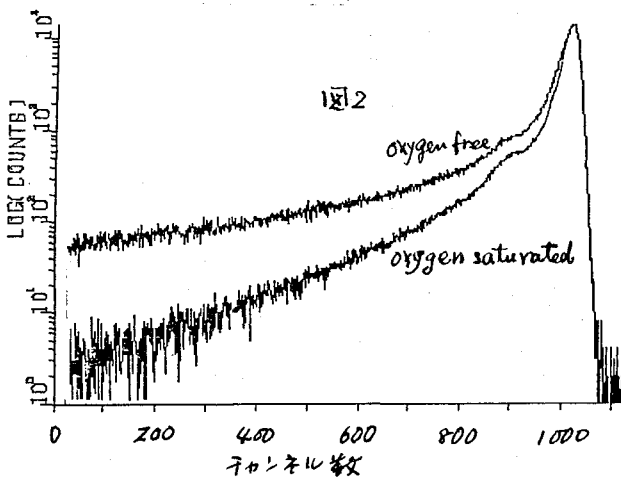
3. 結果 ジオキサンにPPO・ナフタレンを添加した場合のシングルホトンによる寿命スペクトルを図1に示す。 α 線励起の場合の酸素効果を図2に示す。時間スペクトルはfull range 200 nsであり、各々のスペクトルは必ずしも単純な指数関数ではない。 π 電子をもつナフタレン添加により、みかけ上の長寿命成分は長くなりしかも相対強度が増加していることが判る。また α 線励起では β 線励起に比べて長寿命成分が長く、相対強度も増加していることが明らかになった。LETの大きい α 線励起の場合にはスーパー内で溶媒分子

やましたまよこ, やながまこと, えんじうかずとよ, なかはらひろみち,
いとうやすお.

は、分子解裂とイオン化が多く起り放射線のエネルギーは PPO 励起には有効には使われない。一方、波形弁別法による時間スペクトルを観測するとナフタレン添加しない場合では γ 線励起と α 線励起とも区別できない。ナフタレン添加濃度を増加していくと 0.6 mol/l 程度で両者の弁別の性能指数は改善される。ナフタレン添加により、 γ 線励起による時間スペクトルは変化しないが、 α 線によるスペクトルは遅延時間の遅い方に shift する。性能指数は 0.6~0.6 mol/l で "一定であるか" の条件では溶媒分子に対するナフタレン分子比は 0.09~0.05 である。 α 線励起の場合にはイオン化による親イオンと電子の生成、



さらに、これらの再結合のために、スピン配向から三重項励起分子ができてやすくなる。励起三重項から PPO 発光の過程は十分に理解されていないがすでに提案されている理論に従い、二つの三重項励起分子の拡散衝突による励起一重項分子の生成、これにより起きる PPO の励起・発光などの過程が考えられる。いづれにしても α 線励起の場合にはシングルホトン測定によって観測された長寿命成分が、波形弁別法における α 線 β 線の分離性能指数を向上させているものと議論できる。



一方、 γ 線励起 (β 線、電子の場合も同じ) の場合には、シングルホトン計測による時間スペクトルで、溶存酸素による影響はあまりなく、波形弁別による時間スペクトルでも、影響を受けない。これは LET の小さな放射線による励起では、スパーは小さく、溶媒分子がイオン化しても極めて短かい時間内に再結合し、スピン状態が得られずまで励起一重項の生成が支配的になるものと考えられる。

図1, ジオキサン-PP0-ナフタレン系の α 線および γ 線励起の寿命スペクトル。

図2, ジオキサン-PP0-ナフタレン系の α 線励起による寿命スペクトル、溶存酸素効果

1. まえがき 原子力発電所で問題となっている放射性腐食生成物(クラッド)は ^{55}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn , ^{63}Ni , ^{51}Cr 等の放射性核種から構成されており, クラッドの挙動を調べる上でこれらの放射性核種の放射能測定が必要である。このうち ^{55}Fe と ^{63}Ni はX線および低エネルギーの β 線放射体のため, 放射能測定は $^{58,60}\text{Co}$ 等の γ 線放射体についての測定と異なり, 計数効率および操作等の点から液体シンチレーション測定法が適している。演者らはこれまでに ^{55}Fe をバトフェナントロリン錯体¹⁾又 ^{63}Ni をジメチルグリオキシム錯体²⁾として液体シンチレーターに抽出し, その液体シンチレーションと吸光度測定により簡単に ^{55}Fe と ^{63}Ni の比放射能を求める方法を報告した。今回 i) ^{55}Fe および ^{63}Ni が共にバトフェナントロリン錯体として抽出され, $^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn , ^{51}Cr 等の γ 線放射体から分離される事, および ii) ^{55}Fe と ^{63}Ni の放出する放射線の種類とエネルギーが異なるため二重標識法による同時測定が可能である事を確かめ, その検討を行った。

2. 分析方法 ^{55}Fe と ^{63}Ni を含む溶液をビーカーにとり, L-アスコルビン酸溶液 (10 g/100 ml) 4 ml, 酢酸ナトリウム溶液 (10 g/100 ml) 5 mlを加え, アンモニア水で pH を 4~5 に調節する。溶液を分液ロートに移し, 水で 50 ml とした後過塩素酸アンモニウム溶液 (10 g/100 ml) 10 ml, バトフェナントロリンのエタノール溶液 (10 g/100 ml) 10 mlを加え, 約 10 分間放置する。液体シンチレーター (PPO 5 g/l キシレン) 10 ml加え, 3分間振り混ぜて ^{55}Fe , ^{63}Ni を抽出する。水相は捨て, 分液ロートに pH = 6.0 の0.005 M EDTA 溶液 10 ml, エタノール 2 ml を加え, 10 分間振り混ぜ $^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn を逆抽出する。有機相を液体シンチレーション用バイアルにとり, 液体シンチレーションカウンター (Packard TRI-CARB 4530) でウィンドウ巾 0~11, 11~50 keV (β 線エネルギー相当) の二チャンネルを計数し, ^{55}Fe , ^{63}Ni の放射能を求める。

3. 検討結果 溶媒抽出法の検討 クラッド中に含まれる各成分についてバトフェナントロリンによる溶媒抽出法を検討した結果, i) ^{55}Fe は pH 3~8.5, Fe量 0~30 μg の範囲で, ^{63}Ni は pH 4~11, Ni量 0~100 μg の範囲でバトフェナントロリン錯体として液体シンチレーター (PPO-キシレン)10 ml に定量的に抽出される。ii) $^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn もまた ^{55}Fe , ^{63}Ni と同様に抽出されるが pH = 6.0 0.005 M EDTA 溶液で水相へ逆抽出され, ^{55}Fe , ^{63}Ni より分離する事ができる。iii) ^{51}Cr は抽出されない。

ディスクリミネータレベルの検討 ^{55}Fe のX線 (Mnの特性X線) およびそのオージェ電子によるシンチレーションは, ^{63}Ni の 70 keV β 線によるシンチレーションより低エネルギー側に分布し, これらを効率良く分離して測定するためにそのディスクリミネータレベルの検討をした。 ^{55}Fe , ^{63}Ni の標準試料を用い, 低エネルギー側のAチャンネルと高エネルギー側Bチャンネルを句切るディスクリミネータレベル(LLD)を変化させ, A, B二チャンネルの計数値より Kleinら³⁾の提案した Separation efficiency(S) および Performance

number (P)を計算し、最適のディスクリミネータレベルを求めた。結果を Fig.1 に示す。ディスクリミネータレベルを 11 keV に設定した場合に最大の P の値が得られ、最適なディスクリミネータレベルである事が分かった。さらに、 ^{63}Ni 測定に ^{60}Co 等の高エネルギー β 線放射体の影響を少なくするために、Bチャンネルの高エネルギー側のディスクリミネータレベル(ULD)も、 ^{55}Fe と ^{63}Ni の場合と同様 ^{63}Ni 、 ^{60}Co について検討した結果、50 keV が最適である事が分かった。以後の測定では ^{55}Fe 用の A チャンネルは 0~11 keV、 ^{63}Ni 用の Bチャンネルは 11~50 keV にディスクリミネータレベルを設定して行った。

クエンチング補正曲線 ^{55}Fe および ^{63}Ni の標準溶液を用い、クエンチンレベルの異なる一連のクエンチング標準試料を作成し、 ^{226}Ra を用いる外部標準法によるクエンチング補正曲線を測定した (Fig.2)。

Fe および Ni 量の影響 Fe および Ni 量を変化させ ^{55}Fe および ^{63}Ni の計数への影響を調べた結果、 ^{55}Fe の測定の際 Fe量によるクエンチング以外は小さく、いずれの場合でも 0~20 μg の範囲でそのクエンチングは補正できた。

^{55}Fe 、 ^{63}Ni の混合試料の測定 ^{55}Fe および ^{63}Ni の標準溶液を混合し、その放射能を測定した結果、 ^{55}Fe 中 ^{63}Ni は約 1/25量まで、 ^{63}Ni 中 ^{55}Fe は約 1/5量までは10%以内の誤差で測定できた。

クラッドの分析 本法をJMTR OWR-1より採取したクラッド、および BWR、PWR型原子炉より採取したクラッドの分析に適用し、良好な結果を得た。

文献 1) C.Yonezawa, M.Hoshi, E.Tachikawa; Anal. Chem., in press.

2) C.Yonezawa, C.Sagawa, M.Hoshi, E.Tachikawa; J. Radioanal. Chem., 78, 7 (1983).

3) P.D.Klein, W.J.Eisler, Jr.; Anal. Chem., 38, 1453 (1966).

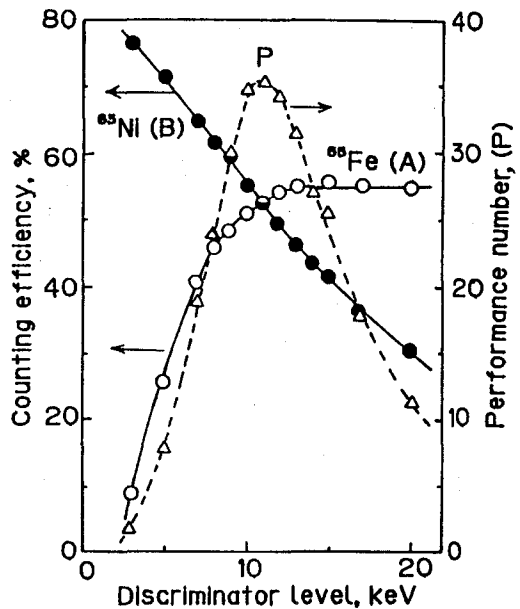


Fig.1 ディスクリミネータレベルの検討

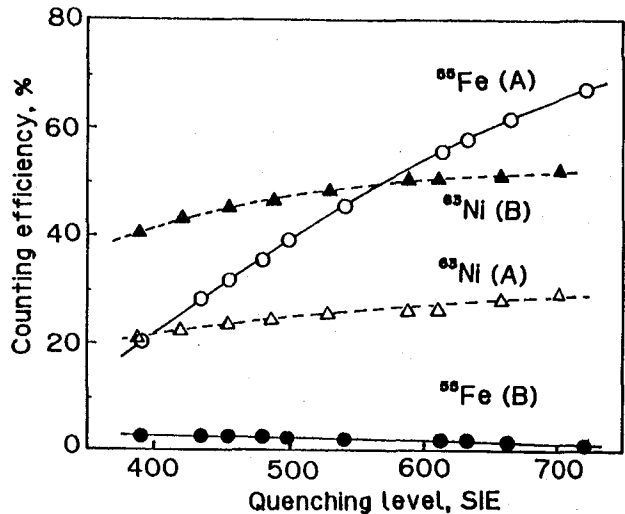


Fig.2 クエンチング補正曲線

日高変成帯の変成岩からの熱蛍光測定

(新潟大・理) ・橋本哲夫・川村幸生・卯田 強・外林 武

1. 熱蛍光(以下TLと略記)現象の地球化学的利用に際し、等速昇温加熱体を使用し、かつ光子計数法を基本とする測定法により400°Cまでのグローカーブを得れば、データの定量的取扱いや統計的処理が容易となる。天然鉱物からの天然TLのグローカーブからは、発光鉱物の種類の推定は勿論のこと、自然界での熱的履歴をたどりうるのみならず、総TL量は、捕捉電子の蓄積量を示しているため、鉱物生成や変成に関連した絶対年代の測定をも可能とする。一方人工照射による誘導TLグローカーブからは、TLの原因となる捕捉電子位置としての格子欠陥や不純物原子等についての情報のみならず、TL感受性を定量的に評価することが可能となり、年代測定への基礎データとしても貴重である。これらグローカーブ測定用装置の開発と性能について報告して来た。¹⁾

最近になり天然鉱物からのTLに発光色の違うことを見出し、これを高感度カラー写真観察することに成功し、これをTLCI(Thermoluminescence color Image)と名付け公表して来た。²⁾ 海岸砂からの石英成分についてTLCI観察したところ、赤色と青色に発光するものを見出し、³⁾ 前者が火山灰起源、後者を深成岩起源石英と推定しており、赤色発光は、不純物元素としての希土類がその主要原因となっていることもつきとめた。⁴⁾ 岩石の冷却速度により希土類の白色鉱物への取り込みに差異が出て来ることは考えられることであり、また格子欠陥も冷却速度依存性を持つことが予想される。そこでここでは、ほぼ同一岩帯に属する花崗岩につき、岩石の変成作用に伴う、天然および誘導グローカーブ測定により、グローカーブの変化、TLの総量(TL感受性)と、鉱物のエッチング処理に伴うTL量変化などを調べるとともに、岩石薄片のTLCI観察および希土類元素の放射化分析を試みた。

2. 試料として用いた花崗岩は、いわゆるプレートの衝突に由来する造山運動として知られている日高山系のものを用了。鉱物学的には断層に最も近い所に位置する圧砕岩(Blastomylonite—衝突による運動エネルギーで圧砕され溶融冷却により、細かい鉱物結晶となっている)、圧砕片麻岩(Mylonite gness—一部鉱物表面に溶解再結晶化が見られる)白粒岩(Granulite—変成が最も多い)の3種に分類出来るものでこれらの区域より各1~2個採取し試料とした。各岩石片を用い、TLCI測定のため岩石薄片(≈0.5mm厚)とし表面を研磨したものを、60°Cと線で10⁶R人工照射した。TLCI観察は既報²⁾のものを使用し、80°Cより80°C間隔で400°CまでFuji-1600ネガフィルムで撮影した。一方天然および誘導TLのグローカーブの観測には、各岩石試料から白色鉱物のみを単離するため数粒の花崗岩をアルミ板で挟み、金槌で砕いたあとふるいにより74~149μm径の粒子に揃えた。ついでこの分画につき電磁分離により磁性を有しない部分に分離し、6NHClで洗浄後水とアセトンで2回ずつ洗浄し風乾後デシケータ中で保存したものを試料とした。この結果として最終フラクションには、主に石英と長石が残っていると考えられた。また石英成分のみを得るため、長石成分をフッ化水素酸で溶かすよう、23% HF溶液で60分間エッチング処理し残留分を石英成分とした。誘導TLのグローカーブ測定に際して、400°Cで5

○はしもてつを・かわむらこうせい・うだつよし・そとばやしだけし

分間アニール処理した試料を 10^5 と 10^6 Rと線照射したあと、エッチング処理のありとなしのものについてTL測定を行なった。また中性子放射化分析は、石英成分(50mg)を石英管に封入し、京大炉の水圧輸送管にて10時間(全熱中性子フルエンス; $5.76 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$)照射後、14日間冷却したあと、Ge半導体検出器にてスペクトロメトリを行なった。

3. TLCIの観察結果、 10^5 と 10^6 R照射試料では、後者の場合は青色発光が顕著になり、白色光に近い色合を帯びることから、黄色とか橙色部分を強調するためには 10^5 R照射の方が都合が良かった。このことは、赤色、青色発光石英砂での赤色砂の発光が 10^5 R照射で強調される結果と一致している。変成作用が最強であった圧砕岩では、径が1~2mmの白色鉱物からの青色発光が、圧砕片麻岩域では、長石の外周部は全て黄から橙色を示しており中央部の青色発光とは明らかな差異がみられた。また白粒岩域では、大粒の青色発光のみが認められ、前二者はTLCIからも変成作用が強いことが分かった。

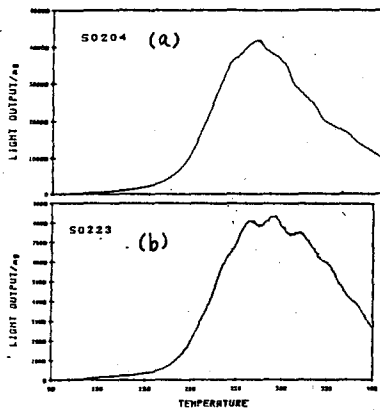


図1. 天然TL-グローカーブ

図1に、圧砕岩域(a)と白粒岩域(b)から得た白色鉱物からの天然TLのグローカーブを示す。両カーブともほぼ150°Cから発光の立上がりが見られ250~260°Cにピーク(複合)を作っている。(a)では高温側がなだらかに減衰しているのに対し、(b)では、300、330°C付近に比較的強いピークを残している。HFエッチングに伴うTL線量変化とTLCIと岩石薄片観察との結果から、白色鉱物成分からのTL発光の殆んど全ては長石由来であることが分かった。グローカーブの積分値を用いて単位重さ当りの天然TL量を、断層地点からの距離に関してプロットした

ものを図2に示す。この結果から、プレート衝突地点に近いもの(即ち変成作用が大)ほど、長石成分からの天然蓄積TLが少なくなっており、熱作用のかたみが窺知されているの

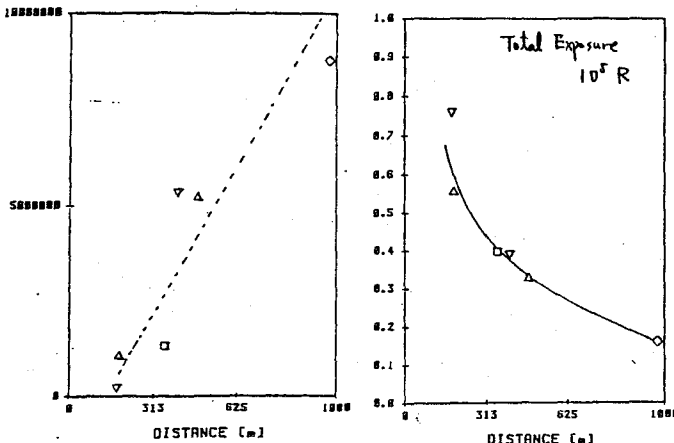


図2. 天然総TL量と距離

図3. (左)総TL量による270~400°C発光TL量の比と距離

かもしれない。図3に誘導TLの総TL量に対する、270~400°Cの発光量の比を図2と同様な距離に対してプロットした。この結果も明らかな距離依存性を示しており、衝突地点に近いものほど、深い捕捉電子位置が重要になっていることが示唆された。

放射化分析からのREEのMasuda-Coryellプロットパターンは、各変成域毎に明らかな差異が見られた。

- 1). T. Hashimoto et al., Nuclear Tracks & Radiat. Meas., 投稿中
- 2). 橋本, 木村, 小柳, 高橋, 外林, Radioisotopes, (83) 3). T. Hashimoto et. al., Geochem. J. 投稿中,
- 4). T. Hashimoto, et al., Nuclear Tracks & Radiat. Meas., 投稿中

(新潟大.理) 橋本 哲夫, 林 泰夫, 小柳 章,
横坂 恭一, 外林 武,

1. 絶縁性結晶などは、放射線照射後の加熱により発光現象を示すことが知られている。この現象は、熱ルミネッセンス(以下TLと略記)と呼ばれ、TLD個人被爆線量計として使用されているほか、天然鉱物を用いての年代測定、さらには、結晶のキヤラクタリゼーションをさぐる新しい手法としても利用されつつある。これらの研究を含め、これまでのTLの研究は、その一定温度領域におけるTL発光量のみが研究対象となっていた。最近、我々の研究室では、天然石英結晶からのTL発光色を高感度カラー写真フィルムを用いて観察したところ、赤色と青色の発光を示す二種の石英があることを見出した。¹⁾そこで、これらTL発光色の違いの原因を究明するためにX線回折、放射化学分析などを行った結果、結晶中に不純物として含まれている希土類元素の含量に差が見られ、特に赤色の発光を示す石英は、青色のそれと比較して軽希土類元素を多く取り込んでいることがわかった。ここでは、より詳細に調べるために、石英と結晶構造が類似し、かつ人工的に合成が容易なカルサイトの結晶を選び、結晶中に不純物としての希土類元素をドーピングしたカルサイト結晶を合成し、その結晶からのTLグローブとTLスペクトルの測定を行ったので以下に報告する。

2 カルサイト結晶の合成は、0.2N炭酸ナトリウム水溶液と希土類元素を含んだ0.2N塩化カルシウム水溶液を混合して炭酸カルシウムを生成させ、室温において6日間スターリングすることによって熱力学的に最も安定なカルサイトとした。合成した結晶は60Y線で16g~100kgの線量を照射し、これをTL測定用試料として以下の実験に使用した。

TLグローブの測定は、光子計数法を基本とするマイクロコンピュータ制御の装置を使用し、ヒータ上に乗せた試料を1%の昇温速度で加熱して放出される光子をホトマルを用いて計数することにより行った。

TLスペクトルの測定は、ヒータ上の試料とホトマルの間でモノクロメータを置き、試料を0.1%の昇温速度で加熱し、目的の温度領域でモノクロメータを100nm/minで回転させ、モノクロメータを通して波長選別された光子のみを計数することにより行った。ここで、モノクロメータを200nmから700nmまでスキャンする間に、ヒータ測では30℃温度が上昇する。TL発光量はそれ自身温度依存性を示すことから、その補正は、これとは別に0.1%の昇温速度で測定したグローブにより

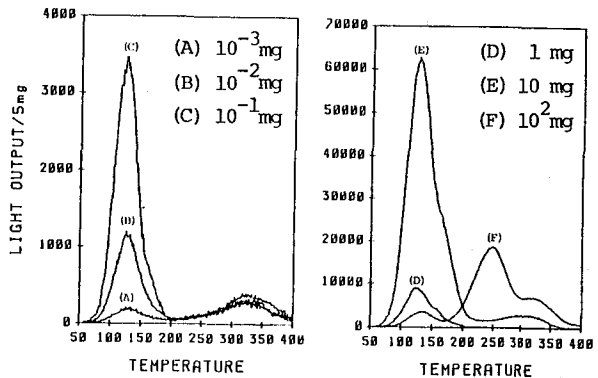


図1 TbをドーピングしたカルサイトからのTLグローブ。右肩に反応系に加えた硝酸テルビウムの量を示す。

はしもとてつを。°はししやすお。こやなきあきら。よこさかきよういち。そとはやしだけし。

行った。またホルマル、その他、スペクトル測定装置の波長による検出効率の補正は、ハロゲンランプを用いて求めた補正曲線により行い、真のTLスペクトルを得た。

3. 図1に不純物としてTbをドープしたカルサイト結晶を714 Gy照射したものからのTLグローカーブとそのTb含有量による変化を示す。ここで、各グローカーブは、A、B、Cの順に約1オクターブTb含量が増加したカルサイト結晶からのものを示す。これより130°C付近のピーク発光量は、Tb含量の増加に伴ってEまでは、比例的に増加していることがわかる。このことは、130°C付近のピークに対するTL感度と不純物含量とは比例関係にあり、またこのピークは不純物由来のピークであることを示唆する。Fにおいては、この130°C付近のピーク発光量が減少するとともに、他の結晶には見られない250°Cにもピークが観察される。このTLグローカーブの変化は、X線回折により調べた結果、結晶が純粋なカルサイトではなく、ベテライトとカルサイトの混合物であるためと考えられる。このことから、多量の不純物のドープによりベテライトからカルサイトへの結晶の交換が好まされることも示唆される。また、DEFのTLスペクトル測定により、Tb含量の変化によってTLスペクトルに大きな変化は見られないこともわかった。

次に、種々の希土類元素をドープした結晶を合成し、そのTLグローカーブとTLスペクトルの測定を行った。ここで、結晶学的に純粋かつTL感度の高いカルサイトを得るため希土類元素の添加量としては、Dの結晶を合成した条件(反応系に1mgの消酸REEを加えて結晶合成)に統一して行った。その結果、可視領域に強い発光を示す結晶は、Tb, Sm, Dyをドープしたカルサイトからのみであった。これらの結晶からの100°Cから130°CまでのTLスペクトルを図2に示す。TbをドープしたカルサイトからのTLスペクトル(A)は495, 552, 590, nmにピークが見られ、552 nmの発光が強いことから緑色のTL発光色を示し、Sm(B)については、568, 606 nmにピークをもつことから赤色のTL発光色を示すことがわかる。Dy(C)については、490, 583 nmと互いに、余色関係にある波長にピークをもつことから無彩色に近いTL発光色を示すことがわかる。

4 以上の実験より、同じ種類の結晶から観察されるTL発光色の違いを決定している

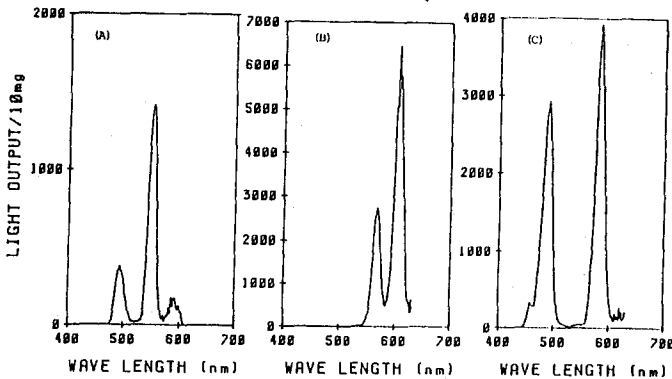


図2 Tb(A), Sm(B), Dy(C)をドープしたカルサイトからのTLスペクトル。吸収線量は714 Gy。

因子は、わずかな結晶形の違いではなく、結晶中に取り込まれた不純物であり、赤色のTL発光色を示す石英の生成は、不純物としてのSmの含量が多いこともひとつの原因ではないかと考えられる。

また現在、Smなどを不純物としてドープした石英ガラスの合成も、そのTL発光色を調べるため、ゾルゲル法を用いて行いつつある。

(東北大金研) 鈴木 進・〇塩川佳伸

α遷移によって放出されるα線は核種の定性定量分析に広く用いられている。しかし、アクチニド核種では原子番号が大きく、α遷移のエネルギーが小さいので、内部転換係数が増加する結果放出されるα線の割合が少く、高分解能Ge検出器によるα線スペクトロメトリでも分析が困難な場合が少なくない。従って、内部転換電子を高分解能で測定できるならば、アクチニド核種の定性定量分析に有効な手段となり得ると考えられる。

本研究ではアクチニド核種の多くがα放射体であることを考慮して、α線検出器として汎用されているSSB(シリコン表面障壁型)検出器を用いて、内部転換電子測定装置を試作し、キュリウム同位体比の測定を試みた。使用したSSB検出器はORTEC社製、有感面積100mm²、窒素層厚1500μmで、室温での分解能は¹³⁷Csの661keVのK転換電子線(以下661-K線と略)及びパルサーに対して12~13keV、漏れ電流は約2μAである。

【I】 半導体検出器による測定系のエネルギー分解能、すなわちピークの半値中ΔEは

$$\Delta E = (\Delta E_{int}^2 + \Delta E_{col}^2 + \Delta E_{ele}^2)^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。¹⁾ ここでΔE_{int}、ΔE_{col}、ΔE_{ele}はそれぞれ、検出器内で放射線によって生成される電荷キャリアの数の統計的ゆらぎ、検出器内で生成したキャリアの収集効率のゆらぎ、検出器とそれに続く電子回路における回路雑音に基づく半値中である。ΔE_{ele}はパルサーによって測定される測定系の半値中であり、FET入力のプリアンプとRC-CR型のアンプ(時定数τ)に対して

$$\Delta E_{ele} \propto 2e(I_L + I_q)\tau + 4kT(C + C_f)^2/g_m\tau \quad (2)$$

で与えられる。²⁾ ここでI_LとCは検出器の漏れ電流と容量、I_qとg_mはFETのゲート電流と相互コンダクタンス、C_fは電荷キャリア積分用のコンデンサの容量である。I_LとI_qにはPN接合の逆方向電流が寄与し、温度に強く依存する。本研究では最初に検出器の漏れ電流I_Lを減少させるため、SSB検出器を液体窒素による真空クライオスタット内(真空度2×10⁻⁷Torr)で冷却し、プリアンプ(ORTEC142A型、バイアス抵抗は59Ωに変更)はクライオスタット外に設置した。177Kでは漏れ電流は1nA以下であり、分解能は²⁴¹Am 60keV α線に対して2.8keV、パルサーに対しても2.8keVであった。即ち、ΔE ≈ ΔE_{ele}であり式(1)よりΔE_{ele} ≫ ΔE_{int}、ΔE_{col}であることがわかった。従って回路雑音を減少させることにより、測定系の分解能は更に向上することを示している。

【II】 プリアンプの入力部を冷却することにより式(2)から回路雑音の減少が期待できる。製作したプリアンプの入力部をFig.1に示す。この出力信号をプリアンプ(ORTEC120-5型)及びアンプ(同472型)により処理し、波高分析した。用いたFET及び抵抗は選別したものであり、また真空ポンプや液体窒素等によるマイクロホニック雑音に対しては、バネ定数

すずきすすむ しおかわよしのぶ

の小ささは真空ベローズや網線等を使用し可能な限りの対策を施した。

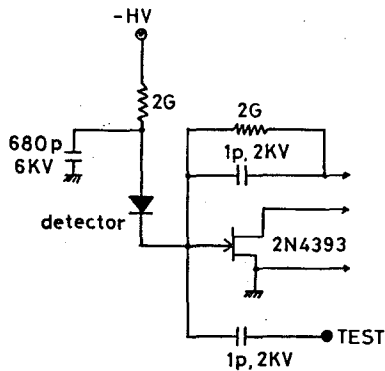


Fig. 1 Electric configuration in the cryostat

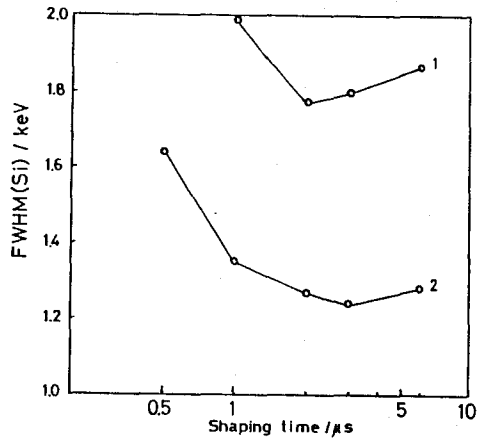


Fig. 2 Electric noise as a function of amplifier shaping time

1. Noise with detector at 155 K
2. Noise without detector at 300 K

Fig. 2には155Kにおける回路雑音及び室温で $C_{ox}=0$ における回路雑音を示すが、これらの値は必ずしも満足できるものではない。この原因として、製作した回路の不完全さ、使用した素子特にFETの選別の不十分さ、マイクロホニック雑音対策の不十分さなどが挙げられ今後引き続き検討する必要があると考えられる。

Fig. 3には ^{241}Am の内部転換電子スペクトルを示す。60-L1線とL2線は分離できないが、60-L3線は単一ピークとして観測されている。この平値中はパルサーによるものと同じであり、電子の場合には電荷収集効率のゆらぎや検出器の入射窓及び不感層におけるストラグリングによる分解能の劣化は無視できる。現在 ^{243}Am 、 ^{244}Am について測定中であり、講究でその結果について報告する。

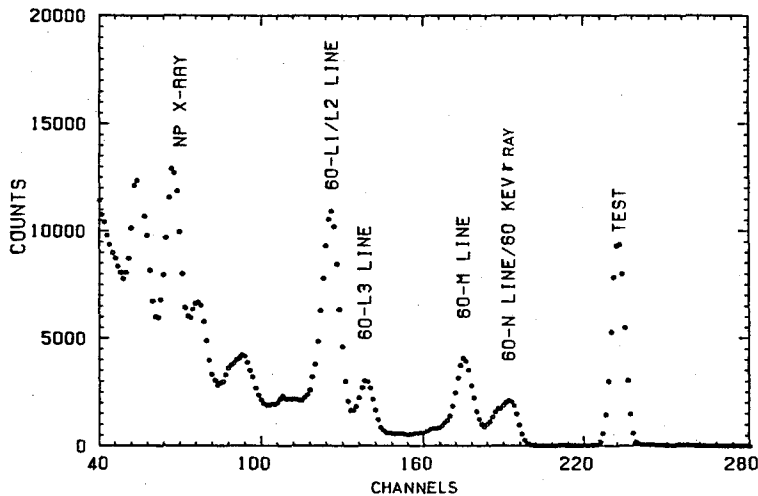


Fig. 3 Internal conversion electron spectrum of ^{241}Am

- 1) G.F. KNOLL 著 木村・阪井訳「放射線計測ハンドブック」
- 2) F.S. GOULDING and D.A. LANDIS, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-29, 1125 (1982)

(東大理・理研*)

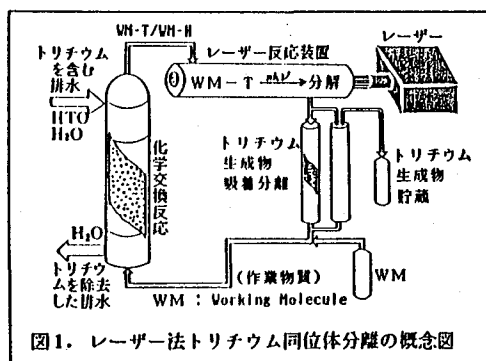
○巻出義紘, 加藤修司, 高寺喜久雄, 武内一夫* 富永 健

【はじめに】

軽水炉の核燃料中に生成し再処理時に放出されるトリチウムの分離回収、重水炉の重水中に大量に生成し蓄積しているトリチウムの分離除去、さらに将来の核融合燃料のトリチウムと重水素の分離精製などにおいて、小型で効率良い水素同位体分離法の適用が望まれる。トリチウムなどの放射性同位体は、放射能は強くてもその存在量は小さいことから(トリチウムの場合10,000 Ci/g)、系全体にエネルギーを与える統計的同位体分離法より、目的とする同位体そのものに分離のためのエネルギーを選択的に集中して与えられるレーザー法は効率がよく、最適と考えられ、われわれはこのレーザー法のトリチウム分離への適用を試みてきた。

【方法】

実際にトリチウム水中のトリチウムを分離除去するには、図1のように、先ずレーザー照射に適した化合物(作業物質と呼ぶ)に水素同位体交換(化学交換)によりトリチウムを移す。次いで同位体選択的なレーザー照射を行ない、トリチウム化合物のみを分解させる。トリチウムを含む生成物は化学的(あるいは物理的)方法で分離し、未反応の化合物は再トリチウム化してレーザー照射し、繰返し使用する。このよ



うな作業物質として、われわれは既にトリフルオロメタン-T (CTF_3) を開発し、200 Torr で20,000以上の同位体分離係数を達成している。しかしこのトリフルオロメタンは、対象とするトリチウム水との水素同位体交換速度が遅く、レーザーによる光分解の際の効率が悪い(臨界フルエンス値が大きい)ので、図2に示すトリハロメタン、ペンタハロエタン、ヘプタハロプロパンなどについても検討を行なってきた。その中で、 CTF_3 、 $(\text{CF}_3)\text{CTF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CTF}$ の順にトリフルオロメタンのFを CF_3 基で置換することにより臨界フルエンス値は小さくなり、水との水素同位体交換も速くなったことから、さらに CF_3 基で置換した $(\text{CF}_3)_3\text{CT}$ では一層の効果が期待され、本研究では新たにこの化合物($t\text{-C}_4\text{HF}_9$)を合成してその性質を調べ、他の化合物と比較・検討した。

【実験】

シクロオクタフルオロプロパン($c\text{-C}_4\text{F}_8$)を高温に加熱した黒鉛の管に通して $iso\text{-}$ オクタフルオロプロテン($i\text{-C}_4\text{F}_8$)を合成し、これにオートクレーブ中でHFを付加させて $tert\text{-}$ ノナフルオロプロタン($t\text{-C}_4\text{HF}_9$)を合成し、分取ガスクロマトグラフで精製した。得られた $t\text{-C}_4\text{HF}_9$ (沸点 11°C)は、NaOHを加えたトリチウム水により室温で直ちにトリチウム化され、 100°C では

○まきでよしひろ、かとうしゅうじ、たかてらさきお、たけうちかずお、とみながたけし

NaOHなしでもトリチウム水によりトリチウム化された。この同位体混合物 ($t\text{-C}_4\text{TF}_9/t\text{-C}_4\text{HF}_9$) を、赤外用光学窓を持つレーザー照射セルに一定圧導入し、TEA CO_2 レーザーからの 100 ns パルス光をセル中央部に集光照射した。照射前後の試料はラジオガスクロマトグラフにより分離・分析し、 $t\text{-C}_4\text{TF}_9$ および $t\text{-C}_4\text{HF}_9$ の各分解比速度 (d_T, d_H) を求め、完全に分解する臨界フルエンス値 (Φ_{CT}, Φ_{CH}) および同位体分離係数 ($S_{T/H}$) を得た。

【結果と考察】

$t\text{-C}_4\text{TF}_9$ と $t\text{-C}_4\text{HF}_9$ の室温、2 Torrにおける多光子解離スペクトルを図3に示す。 $t\text{-C}_4\text{TF}_9$ の d_T は、 990 cm^{-1} 付近でピークを示し、 $t\text{-C}_4\text{HF}_9$ の d_H はこの領域で極めて小さく、したがって分離係数 $S_{T/H}$ も 990 cm^{-1} 付近で最大となった。照射ジオメトリの改良により、ピークの肩にあたる $10R(28)$, 981 cm^{-1} においても $S_{T/H}$ は 300以上の値を示した。 981 cm^{-1} における $t\text{-C}_4\text{TF}_9$ の臨界フルエンス Φ_{CT} の値は 4.6 J/cm^2 と非常に小さく、これまで調べた化合物(Fig. 2)の中で最も小さいのみならず、最適条件では集光なしの平行光でもトリチウム分離の行なえる可能性が示され、新たな展開が期待される。このような Φ_{CT} の減少は、大きな分子では振動モード数が多く、状態密度数の増加による多光子吸収効率の増加によるものと考えられる。また CF_3 基は電子吸引性が強く、 $t\text{-C}_4\text{HF}_9$ では中心の炭素に結合したHの極性が大きく(酸性度が高く)、水素同位体交換がさらに速くなることが予想されたが、実際にトリチウム水との水素同位体交換速度は極めて大きく、触媒の NaOH なしでも交換反応が進むことは、図1のようなトリチウム分離除去システムにおいて最も大型となる化学交換塔の規模が小さくてすむことになり、レーザー法の適用を考えたとき非常に理想的である。ただし、このように大きい分子になると、分子間衝突によるエネルギー移動や励起分子の脱励起が起きやすくなる。 $1070\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ における d_T の増加は、同波数領域における d_H の増加から影響を受けており、試料圧を 0.5 Torr に下げると小さい値となった。また 981 cm^{-1} における照射では、試料圧を 10 Torr 程度まで上げると衝突脱励起が顕著になり d_T の値はかなり減少したが、短パルス幅の CO_2 レーザー (2 ns) を用いて衝突脱励起の確率を減少させれば、他の化合物で既に確認しているように、高い試料圧で操作できると期待される。

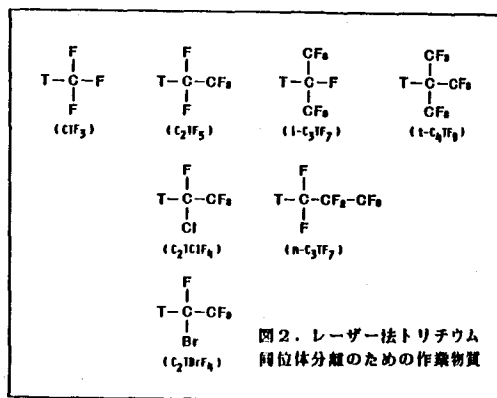


図2. レーザー法トリチウム同位体分離のための作業物質

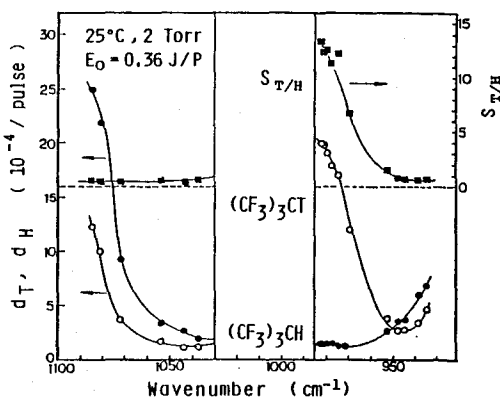


図3. $t\text{-C}_4\text{TF}_9$ と $t\text{-C}_4\text{HF}_9$ の多光子解離比速度 (d_T, d_H) と同位体分離係数 ($S_{T/H}$) の CO_2 レーザー照射波数依存性。

(阪大工) ○西沢嘉寿成 蔵本俊彦

オノ級アンモニウム塩とある種クラウンエーテルが作る錯体は水素同位体に対して大きな同位体効果があることが知られている。筆者等は以前、よう化ブチルアンモニウム塩のトリチウム水溶液と *dicyclohexyl-18-crown-6* のクロロホルム溶液の溶媒抽出の結果、水中のトリチウムを有機溶媒中に高い分離係数で選択的に抽出した。その際、温度変化に対する同位体分離係数の変化が大きいため二重温度交換法によるトリチウムの分離が好ましいことも示した。なぜならば、二重温度交換法による分離係数 α_b は $\alpha_b = \alpha_{hot}/\alpha_{cold}$ またはその逆数で表わされるからである。ここで α_{hot} 及び α_{cold} はそれぞれ高温部及び低温部での同位体分離係数である。

dicyclohexyl-18-crown-6 の四塩化炭素溶液とよう化ブチルアンモニウム塩のトリチウム水溶液との間で溶媒抽出法によるトリチウムの分離を試みた。この研究は二重温度交換法のための基礎データを得ることを目的としている。またクラウンエーテルの溶媒として四塩化炭素を用いたのは、水の四塩化炭素に対する溶解度がクロロホルムの溶解度より低く（前者で $1/2000$ 、後者で $1/200$ ）、二重温度交換法の際のバックグラウンドを低くおさえるためである。

クラウンエーテルはニッソウ製 *dicyclohexyl-18-crown-6* である。他の薬品はすべて半井化学薬品製特級試薬で、特別の精製をせずに行った。

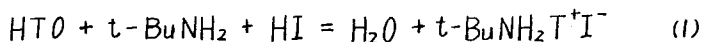
Li_2O 粉末 1.0g を近大原子炉で10時間照射しトリチウムを作った。照射済 Li_2O を 1.0l の水に溶かし、陽イオン交換樹脂を用いてトリチウム水を得た。このトリチウム水濃度は 1.2Bq/ml であった。等モル数の $t\text{-BuNH}_2$ と HI をこの水にとかし、 1.0mol/l の $t\text{-BuNH}_3\text{I}$ のトリチウム水溶液を作った。

1.0mol/l のクラウンエーテルの四塩化炭素溶液 10ml と上記水溶液 10ml を三角フラスコに入れ、マグネチックスターラーで30分間攪拌した。その後、水相/有機相の分離を待つため、30分間静置した。なお、攪拌及び静置は恒温槽中、一定温度下で行った。

有機相/水相分離後、水相中のアンモニウム塩濃度を電気伝導法で分析した。またこの水相を真空蒸留し、液体シンチレーションカウンターでトリチウム濃度を決定した。

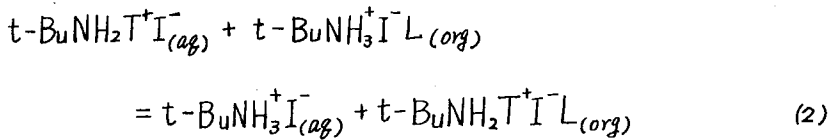
水中のトリチウムの濃縮は次のような過程でおこると考えてよいだろう。

1). 水中のトリチウムがアンモニウムイオン中に分配される。

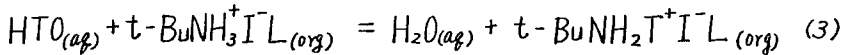


2). アンモニウム塩がクラウンエーテルと錯体を作り有機相中へ抽出される。

にしごわがずしげ・くらもととしひこ



ここで L は dicyclohexyl-18-crown-6 を示す。(1)式及(2)式を加えると



とよる。ここで (aq) 及 (org) はそれぞれ水相中及び有機相中の化学種を示す。

(3)式の平衡定数から同位体分離係数 α が求められる。

$$\alpha = \left(\frac{[t\text{-BuNH}_2\text{T}^+\text{I}^-\text{L}]}{[t\text{-BuNH}_3^+\text{I}^-\text{L}]} \right)_{(org)} / \left(\frac{[\text{HTO}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)_{(aq)} \quad (4)$$

(4)式に測定値をあてはめるために次の操作をする。No: 抽出操作前のトリチウム水中の放射能, N_{aq} : 抽出操作後のトリチウム水中の放射能, μ : 有機相中に分配された $t\text{-BuNH}_3^+\text{I}^-$ の比。(4)式は次式に書き改められる。

$$\alpha = \frac{N_0 - (1-\mu)N_{aq}}{\mu N_{aq}} \quad (5)$$

Table 1. に N_0 , N_{aq} , μ の値をそれぞれ示した。

筆者等が前に行ったクロホルム系に比べると μ の値が小さい。このことが全体としてあまり大きい α を得られなかった原因と考えられる。40°C に比べ 0, 20°C の μ が

Temp. (°C)	μ	N_0 (DPM)/ml	N_{aq} (DPM)/ml	α
0	0.25	35.22	33.54	1.20
20	0.16	"	34.83	1.07
40	0.03	"	35.50	0.73

大きいのは、錯体の四塩化炭素に対する溶解度が小さいため、出来た錯体が系外に排出され平衡がずれたためであろう。

(トリチウム水)/(水)に相当する同位体分離係数が20°Cと40°Cの間で1.00の上下になる。このことは、その温度でトリチウムが有機相にあるいは水相に濃縮されたことを示し、40°Cでは水相に濃縮されたことになる。もし40°Cあるいはそれ以上の温度でこの操作をすると、比較的簡単に水中のトリチウム濃度を増加させることが出来る。このことは、例えば天然水中のトリチウム計測を容易にするであろう。

もしこの系を二重温度交換法に適用すると、

$$\alpha_b = \alpha_{(0^\circ)} / \alpha_{(40^\circ)} = 1.20 / 0.73 = 1.64$$

となり、高温部の水にトリチウムを濃縮することが可能である。

(東北大理) ○中山茂吉、伊澤郡藏、吉原賢二

(緒言) トリチウムを含む水素同位体交換反応の研究は、トリチウムの生体影響の基本として極めて重要であるが、未知の部分が多い。当研究室ではこれらを明らかにするために、種々の生体関連物質をとり上げ水素同位体交換反応を検討してきた。

含窒素複素環式化合物における水素同位体交換反応について、一昨年(1967)の討論会では村野らの研究¹⁾により次のような事が分った。

- (1) ピロールの同位体交換反応は分子間反発的に進行する。
- (2) この際オリゴマーとしての水素結合が重要な役割を占める。

以上の事を踏まえ、今回は、ピロールと類似の化学形を持つイミダゾール(図1)について水素同位体交換反応を調べた。

(実験) イミダゾール(Im)をトリチウム水(HTO)に溶かしpH、イオン強度を調節したのち、反応容器を65℃に保ち、2位の水素がトリチウムと交換する速度を調べた。イミダゾールと水を分離するために、反応開始から一定時間後に一定量の硝酸銀溶液に反応溶液を加えて、Im-Agの沈殿を生成させた。NH基(1位)についたトリチウムを除去するために、この沈殿を二度洗浄して、最後に硝酸に溶解させて液体シンチレーションカウンターで放射能測定を行った。測定したpHの範囲は7.50~10.84である。

次に有機溶媒中での水素同位体交換反応を調べるために、トリチウム水と混合したイミダゾールを凍結乾燥して、1位の水素をトリチウムで標識したイミダゾール(ImN-T)を調製した。このImN-Tを精製アセトンに溶解させ50℃に保って交換反応を調べた。反応停止後の処理は水の場合と同じである。

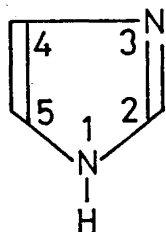


図1 イミダゾールの化学式

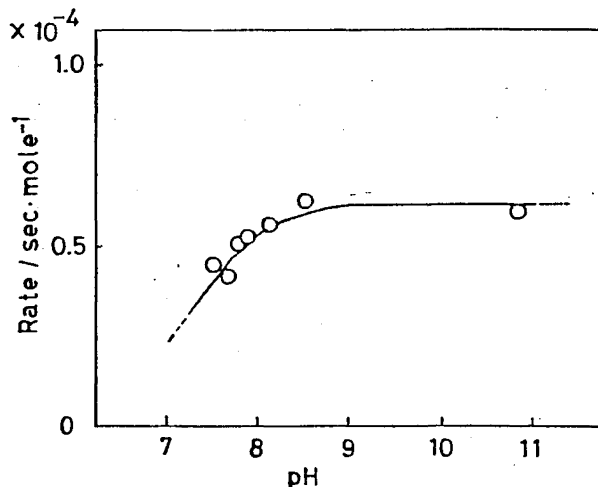


図2 反応速度とpHの関係

なかやましげよし、いざわぐんぞう、よしはらけんじ

(3) k には $[\text{OH}^-]$ の項が含まれるということがわかった。 $\ln k$ と $\ln [\text{OH}^-]$ の関係についてさらに詳しく調べた結果を図1に示す。この図から $[\text{OH}^-]=0.25\sim 1.0\text{ M}$ の範囲では k は $k'[\text{OH}^-]$ のように表せるが、それ以下の $[\text{OH}^-]$ では、それにさらに別の項 (OH^- になんらかの形で依存する)が加わることがわかる。そこで $\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ の塩基加水分解機構を Cl^- 配位子の方が acac^- 配位子よりもはずれやすいことを加えあわせて、図2のように考えた。この場合 $[\text{TcCl}(\text{acac})_2]^+$ に定常状態法を用いて速度式を解くと、 k は次のようになる。

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} + k_3 \quad (1)$$

$$k_2 = k'_2 [\text{OH}^-], \quad k_3 = k'_3 [\text{OH}^-] \quad \text{とすると}$$

$$k = [\text{OH}^-] \left(\frac{k_1 k_2'}{k_2' [\text{OH}^-] + k_{-1}} + k_3' \right) \quad (2)$$

ここで $[\text{OH}^-]=0.25\sim 1.0\text{ M}$ の範囲では第2項のみが、それ以下の $[\text{OH}^-]$ では第1項、第2項ともいきいているとすると、図1より

$k'_3 = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 2.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,
 $k_1/k'_2 = 0.0159\text{ M}$ なる値が得られる。なお、この機構はアレニウスプロットからも支持される。

$\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の場合は分解の速度式、 k の内容について $\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ と全く同様のことがいえるが、 k と $[\text{OH}^-]$ の関係は図3に示すように

$k = k' [\text{OH}^-] + k''$ となる。そこで $\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の塩基加水分解機構を図4のように考えた。この場合も $[\text{TcO}(\text{Ox})_2]^+$ に定常状態法を用いて速度式を解くと k は(2)式であらわされ、 $k'_2 \gg k_{-1}$ とすると $k = k_1 + k'_3 [\text{OH}^-]$ となる。図3より k_1 , k'_3 を求めると、 $k_1 = 1.95 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k'_3 = 1.68 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ なる値が得られる。

ところで、図2および図4に示した機構にはさらに $\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ または $\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の両相への分配の項が入る可能性もあり、それについて考察し、さらに $\text{TcO}(\text{acac})_2\text{Cl}$ の塩基加水分解機構についても検討したい。

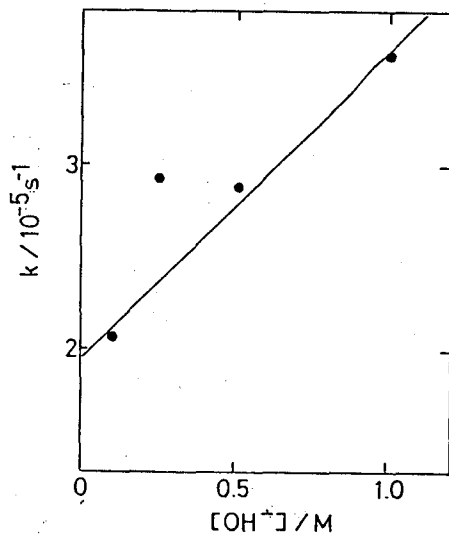


図3 k と $[\text{OH}^-]$ の関係

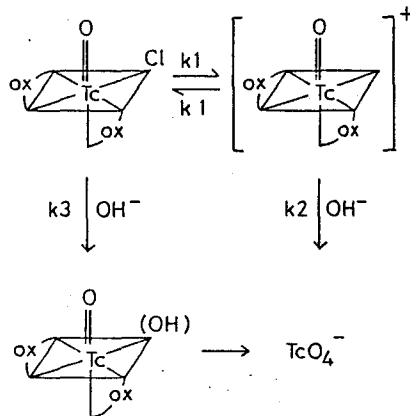
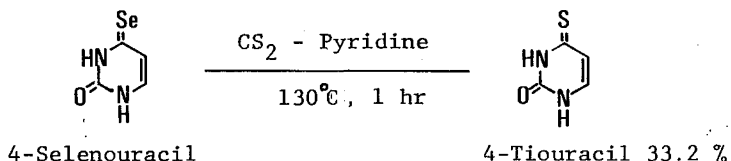


図4 $\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の分解機構

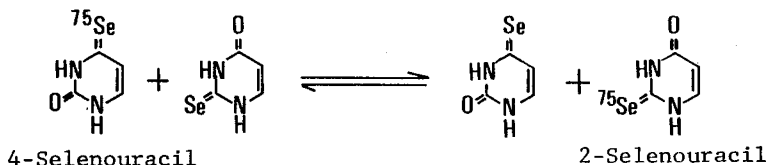
○小川 幸次 , 瀧 幸 (北里大・衛生)

1、緒言

生体にとってセレンは必須微量元素であることが知られている。我々はセレン有機化合物をセレンの放射性同位体 (^{73}Se , ^{75}Se 等) で標識化することを研究している。核酸塩基の一つであるウラシルの酸素をセレンで置換したセレノウラシルは単体セレンと同位体交換を行なう。特にウラシルの4位の酸素をセレンで置換した4-セレノウラシルは反応性が高く室温でも容易に交換反応が進行することを前回報告した¹⁾。又4-セレノウラシルをピリジンと二硫化炭素(1:1)の混合溶媒中で130°Cで1時間加熱すると33%の収率で類似硫黄化合物である4-チオウラシルを得た。



4-セレノウラシルが二硫化炭素と反応して4-チオウラシルを生成したことは、4-セレノウラシルのセレン原子が二硫化炭素のチオカルボニル基と反応したものである。このことは硫黄と類似の化学的性質をもつセレンについても考えられ、4-セレノウラシルのセレン原子は他のセレノカルボニル基をもつセレン化合物とのセレン同位体交換反応が期待される。今回はセレノカルボニル基をもつ有機セレン化合物間のセレン同位体交換について ^{75}Se -セレノウラシルを用いて検討したで報告する。



2、実験

2-及び4-セレノウラシルは各々H. G. Mautner²⁾及びC.-Y. Shiue³⁾らの方法に従い合成した。 ^{75}Se -単体セレンは ^{75}Se -亜セレン酸をヒドラジンで還元して調製した。 ^{75}Se -セレノウラシルはセレノウラシルと ^{75}Se -単体セレンとの交換反応により調製した反応はピリジンを溶媒とし封管中で行った。封管に反応物を入れ脱気後密封し、加熱することより反応を開始させた。反応終了後ただちに冷却し、封管を開封し高速液体クロマトグラフ(カラム, Finepak SIL C₁₈ 4.6x250 mm; 溶媒, 0.01M-KH₂PO₄)により分離、定量された。分離されたセレノウラシルは分取し、ウエル型シンチレーション検出器で放射能を測定した。

おがわ こうじ たき こう

3、結果と考察

4-及び2-セレノウラシルをそれぞれ同じ条件下80℃で ^{75}Se -単体セレンと反応させた時の ^{75}Se のウラシルへの取り込みの経時変化を図-1に示す。4-セレノウラシルは2-セレノウラシルよりも低い温度で容易に交換反応が進行することがわかった。4-セレノウラシルは ^{75}Se -単体セレンとの反応を室温でも行っても1時間で19%の ^{75}Se を取り込む。しかし2-セレノウラシルの場合には反応させるのに80℃以上で加熱する必要がありそれ以下の温度では表-1に示すように単体セレンとの反応は認められなかった ^{75}Se -4-セレノウラシルと2-セノウラシルの反応結果を表-1に示す。2-セレノウラシルが単体セレンと反応しない温度で ^{75}Se

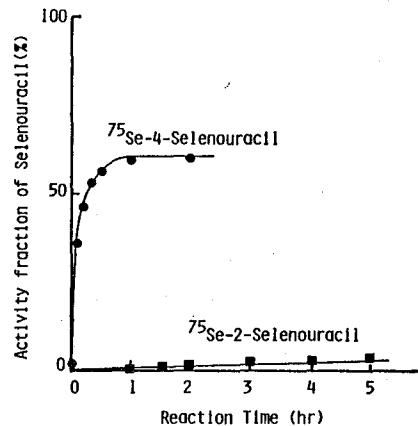


Fig. 1 Activity fraction of Selenouracil vs reaction time

Selenouracil, 2.86 mM; ^{75}Se -Selenium, 1.16 mM; Solvent, Pyridine; Temperature, 80°C

-2-セレノウラシルを得ることが出来た。このことは ^{75}Se -4-セレノウラシルのセレン原子が2-セレノウラシルのセレン原子と交換したことを示しておりセレノウラシル間でセレン同位体交換が生じているものと思われる。この反応機構については検討中である

またこのセレン化合物間のセレン交換反応は反応性の高いセレン化合物を用いて他のセレン化合物を標識することが出来ることを示唆しているものと思う。

Table - 1

	Solvent	Temp.	Time	Yield of ^{75}Se -2-selenouracil	
^{75}Se -4-Selenouracil(0.6 mg) 2-Selenouracil(1.0 mg)	Pyridine (2 ml)	57°C	1 hr	7.3 %	
			3 hr	12.3 %	
			room temp. 2 days	7.4 %	
2-Selenouracil(1.0 mg) ^{75}Se -Selenium (0.04mg)	Pyridine (2 ml)	57°C	3 hr	0 %	
			80°C	3 hr	2.7 %
			room temp. 2 days	0 %	

- 1) 小川 幸次, 斉藤 充平, 瀧 幸 第28回放射化学討論会要旨集 247 (1984)
- 2) H. G. Mautner J. Am. Chm. Soc. 78 5292 (1956).
- 3) C.-Y. Shiu et al J. Org. Chm. 40 2971 (1975).

(東北大理) ○山田容子、大森 巍、吉原賢二

(緒言) テクネチウムは^{99m}Tcを中心として核医学の分野で広く用いられ、その化学的性質から錯塩化学の分野でも近年興味もたれてきている。 昨年の放射化学討論会では⁹⁹Tcの4種の錯体であるTcCl₂(acac)₂の塩基加水分解について報告を行い¹⁾その分解には[OH⁻]が関係していること、分解の過程ではまずCl⁻配位子がはずれ、つづいてacac⁻配位子がはずれることを明らかにした。本研究ではその分解の機構についてさらに検討を加え、さらに⁹⁹Tcの5種の錯体であるクロロビス(8-キノリノラト)オキソテクネチウム(V) (TcO(ox)₂Cl)の塩基加水分解機構についても同様に検討を行った。

(実験) 両錯体の塩基加水分解の速度は、溶媒抽出法によって求めた。所定濃度のテクネチウム錯体を溶かしたクロロホルム溶液に、所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液を加え、25℃でマグネティックスターラーで攪拌し一定時間毎に両相の放射能測定を行ってテクネチウム濃度の時間変化を求めた。なお、テクネチウムの放射能測定は液体シンチレーションカウンターを用いて行った。

(結果と考察) TcCl₂(acac)₂の場合、溶媒抽出法において有機相中に存在する物質はもとの錯体のみであることを確かめたうえで、テクネチウムが水相に抽出される速度を調べると $\ln\{[Tc]_t/[Tc]_0\}_{org} = -kt$ なる関係が成立することがわかった。ここで [Tc]₀は有機相中のテクネチウムの初濃度、[Tc]_tは時刻 tにおける有機相のテクネチウム濃度、kは比例定数である。

そこでkの内容を詳細に検討したところ、(1) kには [Tc]₀の項は含まれない。(2)窒素気流中の抽出においてもkの値に変化はみられないことから、kには酸素による錯体の酸化の項は含まれない。

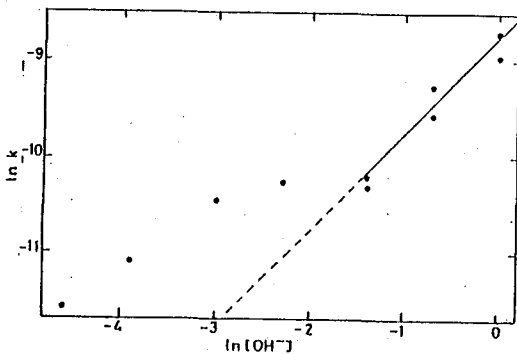


図1 ln k と ln [OH⁻] の関係

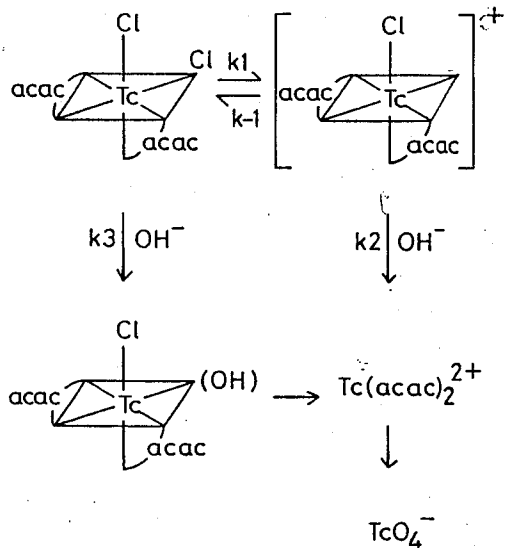


図2 TcCl₂(acac)₂の分解機構

やまだやすこ、おおもりたかし、よしはらけんじ

(3) k には $[\text{OH}^-]$ の項が含まれるということがわかった。 $\ln k$ と $\ln [\text{OH}^-]$ の関係についてさらに詳しく調べた結果を図1に示す。この図から $[\text{OH}^-]=0.25\sim 1.0\text{ M}$ の範囲では k は $k'[\text{OH}^-]$ のように表せるが、それ以下の $[\text{OH}^-]$ では、それにさらに別の項(OH^- になんらかの形で依存する)が加わることがわかる。そこで $\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ の塩基加水分解機構を Cl^- 配位子の方が acac^- 配位子よりもはずれやすいことを加えあわせて、図2のように考えた。この場合 $[\text{TcCl}(\text{acac})_2]^+$ に定常状態法を用いて速度式を解くと、 k は次のようになる。

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} + k_3 \quad (1)$$

$$k_2 = k'_2 [\text{OH}^-], \quad k_3 = k'_3 [\text{OH}^-] \text{ とすると}$$

$$k = [\text{OH}^-] \left(\frac{k_1 k_2'}{k_2' [\text{OH}^-] + k_{-1}} + k_3' \right) \quad (2)$$

ここで $[\text{OH}^-]=0.25\sim 1.0\text{ M}$ の範囲では第2項のみが、それ以下の $[\text{OH}^-]$ では第1項、第2項ともにかいていとすると、図1より

$k'_3 = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 2.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,
 $k_1/k'_2 = 0.0159\text{ M}$ なる値が得られる。なお、この機構はアレニウスプロットからも支持される。

$\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の場合は分解の速度式、 k の内容について $\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ と全く同様のことがいえるが、 k と $[\text{OH}^-]$ の関係は図3に示すように

$k = k' [\text{OH}^-] + k''$ となる。そこで $\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の塩基加水分解機構を図4のように考えた。この場合も $[\text{TcO}(\text{Ox})_2]^+$ に定常状態法を用いて速度式を解くと k は(2)式であらわされ、 $k'_2 \gg k_{-1}$ とすると $k = k_1 + k'_3 [\text{OH}^-]$ となる。図3より k_1 , k'_3 を求めると、 $k_1 = 1.95 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k'_3 = 1.68 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ なる値が得られる。

ところで、図2および図4に示した機構にはさらに $\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$ または $\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の両相への分配の項が入る可能性もあり、それについて考察し、さらに $\text{TcO}(\text{acac})_2\text{Cl}$ の塩基加水分解機構についても検討したい。

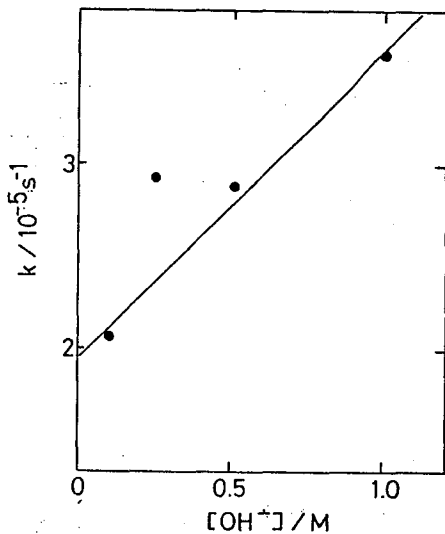


図3 k と $[\text{OH}^-]$ の関係

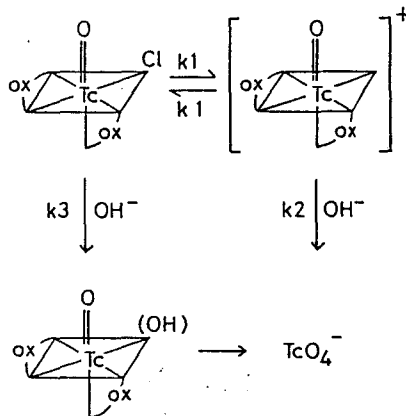


図4 $\text{TcO}(\text{Ox})_2\text{Cl}$ の分解機構

(放射研 *東邦大 **原電)

○渡利一夫 今井靖子 大野 茂 黒田恵巳* 伊澤正實**

緒言

イオン交換能を保有しないMR樹脂(Amberlite XAD等)を放射化学分析、とくに放射性核種の吸着体として用いる場合、主として二つの方法に分類することが出来る。¹⁾

一つは、オキシシ、クペロンのようなキレート剤やテトラフェニルアルソニウム塩化物のような陰イオン沈殿用試薬を共存あるいは樹脂に付加させて放射性核種を有機態の形で吸着させるもので最も一般的な方法である。

もう一つは、有機試薬が存在しなくとも、ある種の無機錯陰イオン、たとえば、 ^{59}Fe 、 ^{195}Au の塩素錯陰イオン、 ^{60}Co のチオシアン酸錯陰イオンがXAD樹脂に吸着する特有な現象を利用する方法である。

本実験では、XAD樹脂の放射化学分析への利用の一環として、核医学の分野で有用な放射性ガリウムのオキシシ錯塩および塩素錯陰イオンとしての吸着挙動を調べた。

実験および結果

放射性ガリウムは、 $^{68}\text{Ge}-^{68}\text{Ga}$ ジェネレーターからミルキングにより得られた ^{68}Ga (t_{1/2}=68m)を使用した。

吸着の基礎データは主としてバッチ法で求めた。すなわち、 ^{68}Ga を含む各種pHの酢酸-酢酸ナトリウム溶液10mlに1%オキシシ-エタール溶液0.5mlを添加し、XAD樹脂0.1gと振りまぜる。一定時間経過後、溶液相または樹脂相の放射能を測定して、吸着の程度を調べた。XAD樹脂は、XAD-2とXAD-7を用いた。

塩素錯陰イオンとしての吸着挙動は、各種濃度の塩酸および塩化リチウム溶液を用いて調べた。

結果の一部を略記する。

i) オキシシ共存の場合

酢酸-酢酸ナトリウム溶液からの ^{68}Ga の吸着は図-1に示すように広いpH領域から定量的に吸着される。XAD-7に比べXAD-2に対する吸着率がやや高い傾向が得られた。

吸着した ^{68}Ga は、クロロホルムで溶出できる。

安定ガリウム(<50μg)を用いて同様の吸着実験を行ったのち樹脂を乾燥し、クロロホルムで溶解、有機相の吸収スペクトルを測定した結果、390nmにピークが認められた。これは、ガリウムのオキシシ錯塩の文献値と一致する。

ii) 塩素錯陰イオンの場合

塩酸および塩化リチウム溶液中からの ^{68}Ga のXAD-7に対する吸着挙動を図-2に示す。比較のために硝酸溶液中からの吸着挙動も示した。

^{68}Ga は、塩酸および塩化リチウム溶液中から、塩化物イオン濃度の増大とともに吸着率は増加し、6M以上で高い吸着性が示された。

わたりかずお・いまいきよこ・おおのしげる・くろだえみ・いざわまさみ

硝酸溶液中からは ^{68}Ga は吸着されない。

考察

著者らは、さきにオキシシ共存下で ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{106}Ru などが XAD-2 に吸着され、これらの核種はオキシシ錯塩の形で吸着していることを報告した。本実験で得られたオキシシ共存下の ^{68}Ga の吸着も、同様にオキシシ錯塩としての吸着と考えられる。

一方、塩化物イオン濃度の大きい溶液中からの吸着挙動は、さきに、 ^{59}Fe , ^{195}Au の XAD-7 への吸着で得られた結果と同様に、カリウム塩素錯陰イオンの特異な吸着と考えられる。

Fe(III) , Au(III) , Ga(III) は塩酸溶液中で陰イオンとして存在するにもかかわらず、陽イオン交換樹脂にも高い吸着性を示すことが、Samuelson, Kraus らによって見出され、また、近年活性炭²⁾³⁾、ポリウレタンフォーム¹⁾ など有機系の素材にも吸着されることが明らかにされてきているが、 ^{68}Ga の XAD 樹脂への吸着も同様のメカニズムと考えられる。

さらに、これら3元素は塩酸中からエーテルに抽出されることが知られており、また、これらの放射性同位体がいずれも悪性腫瘍との親和性が高いことなど共通点が多い。

放射性カリウムの分離、精製への利用

放射性カリウム (^{68}Ga , ^{67}Ga) は、核医学の分野で有用であることが認められ、きわめて純度の高いことが要求される。しかし、製造の過程で、他核種とくに半減期の長いものが不純物として混入する場合も多く、被曝線量の点からも無視できない問題である。

^{67}Ga 中には ^{65}Zn ⁴⁾、 ^{68}Ga には ^{68}Ge ⁵⁾ が認められているが、とくに後者の場合には、 ^{68}Ge - ^{68}Ga ジェネレーターの劣化、溶出条件により、 ^{68}Ge の混入には注意が必要である。

本実験で得られたカリウム塩素錯陰イオンの XAD 樹脂への吸着現象を利用すれば、純度の高い放射性カリウムが得られることが示された。

図-1 オキシシ存在下における ^{68}Ga の XAD-2 への吸着

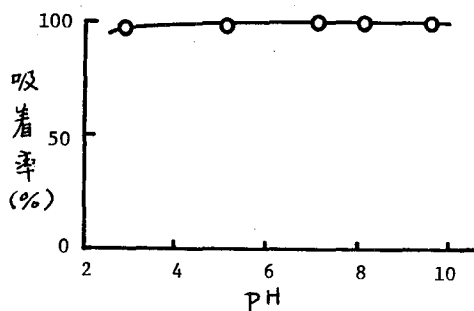
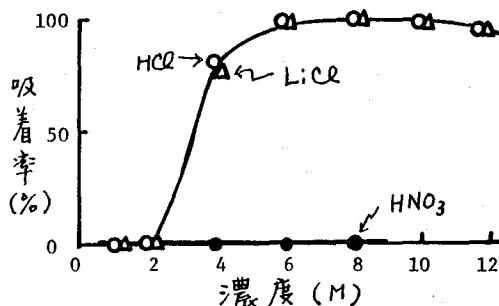


図-2 XAD-7 への ^{68}Ga の吸着



- 文献 1) 渡利他：日本原子力学会誌 26(5) 384 (1984). <解説>
2) 渡利：Radioisotopes 32(11) 567 (1983). <総説>
3) H. Koshima：Analytical Science 1, 195 (1985).
4) 武藤：Radioisotopes 34 162 (1985).
5) 今井他：日本放射線影響学会第28回大会 (1985).

(放医研 * 東邦大) の河村正一 竹下 洋 黒滝克己
柴田貞夫 * 島野哲也

1 グリプタンは特異な化学的特性をもっている。このうち(2B, 2, 2)はストロンチウムに対する安定度定数が高い。これに関連して(2B, 2, 2)と組成にもつ樹脂があり、この樹脂に対するストロンチウムの吸着挙動を調べ、ひそ糖(2B, 2, 2)を加えた溶液に活性炭を加えストロンチウムの吸着挙動を調べた。その結果、有用な吸着体であることが分かった。また、その他の放射性核種に対する吸着挙動も併せて検討した。

2 実験

1) (2B, 2, 2) polymerによる捕集 吸着体にはメルク製 Kryptofix 222B polymer Art. 811686を用いた。

2) K_d の測定 使用する緩衝液またはメタノールに浸し濾別したもの0.2gを、三角フラスコに入れ、ピクリン酸ナトリウムまたはテトラフェニルホウ酸ナトリウムを加えた緩衝液、またはメタノール:水(95:5)の混合液10mlを加え、一定時間振とうした。その外部溶液を5種C濾紙で濾過し、濾液5mlの放射能を測定した。その測定値から常法により K_d を計算した。トレーサには ^{85}Sr を用い、必要に応じて ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce などを用いた。

3) (2B, 2, 2)溶液中活性炭(またはXAD-2)による捕集 使用する活性炭(またはXAD-2)をあらかじめ緩衝液(またはメタノール)に浸し、濾別して、その0.2gをとり前記2)と同様の方法で K_d を計算した。

3 結果

1) (2B, 2, 2) polymerでストロンチウムを捕集するときの溶液の決定

A) はじめに ^{85}Sr に担体ストロンチウムを加え、緩衝液(pH 3.98, 6.80, 9.21)中で(2B, 2, 2) polymerに対する K_d を調べた。その結果、この溶液ではストロンチウムは全く吸着しないことが分かった。

B) そこで前記A)の溶液に、イオン対生成でよく用いられる、ピクリン酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加し、(2B, 2, 2) polymerに対するストロンチウムの K_d を調べた。23時間振とうした結果、 ^{85}Sr に担体を加えないとき、担体を加え $0.5 \times 10^{-4} \text{M/l}$ 濃度にしたときの K_d は変わらず高かった。しかし、担体濃度を高くし $0.5 \times 10^{-2} \text{M/l}$ をこえると、 K_d は低くなりはじめた。担体を加えない溶液と $0.5 \times 10^{-4} \text{M/l}$ 濃度の範囲では、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを加えたときの K_d が、ピクリン酸ナトリウムを加えたときの K_d より低かった。

緩衝液にはpH 3.98, 6.80, 9.21を用いたが、 K_d が最も高かったのはpH 9.21であった。したがって、ピクリン酸ナトリウムを添加したpH 9.21の緩衝液を用いた。

かわむらしよういち・たけしたひろし・くろたきかつみ・しばたさだま
しまのてつや

C) (2B, 2, 2)に対するストロンチウムの安定度定数は、メタール:水(95:5)の溶液を用いると、高いことが知られている。そこでこの溶液中で、(2B, 2, 2) polymerに対するストロンチウムのKdを23時間振とうして調べた。その結果、ピクリン酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加したときのKdはいずれも高かった。ただしテトラフェニルホウ酸ナトリウムの方がやや高かった。したがってこの溶液では、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加することとした。

2) 捕集速度の測定 ストロンチウム濃度 $0.5 \times 10^{-4} M/l$ で pH 9.21 の緩衝液にはピクリン酸ナトリウムを加え、メタール:水(95:5)にはテトラフェニルホウ酸ナトリウムを加え、種々の時間振とうしてKdの変化を調べた。その結果、5時間振とうで平衡に達することが分かった。緩衝液のKdとメタール:水(95:5)のKdと比較した場合、後者のKdが前者のKdよりはるかに高くなることが分かった。

3) 種々の放射性核種のKd ストロンチウム濃度 $0.5 \times 10^{-4} M/l$ 、ピクリン酸を加えた緩衝液(pH 9.21)、ならびにメタール:水(95:5)に(2B, 2, 2) polymerを加え、種々の放射性核種のKdを調べた。その結果、 ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{144}Ce が吸着することが分かった。

4) XAD-2に対するストロンチウムの吸着 前記3)の組成の溶液を用い、XAD-2に対するストロンチウムのKdを種々の条件で測定した。吸着を予期していたXAD-2には全く吸着しなかった。

5) 活性炭に対するストロンチウムの吸着 ピクリン酸ナトリウムを加えた緩衝液(pH 9.21)ならびにテトラフェニルホウ酸ナトリウムを加えたメタール:水(95:5)に、(2B, 2, 2)、活性炭を加え、活性炭に対するストロンチウムのKdを、振とう時間を変えて調べた。その結果、1時間の振とうで 2×10^2 、5時間をこえるとほぼ平衡になることが緩衝液の場合認められた。メタール:水(95:5)では1時間の振とうで 1×10^3 程度と同様に5時間をこえると平衡になった。

6) 活性炭に対する種々の放射性核種の吸着 前記5)の組成の溶液に、種々の放射性核種を添加し、種々の放射性核種のKdを調べた。その結果、 ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{144}Ce が活性炭に吸着したが、そのKdは、(2B, 2, 2) polymerに対するKdよりも高いことが分かった。

(1) B. G. Cox, Ng van Truong, and H. Schneider, J. Am. Chem. Soc., 1984, 1273-80

(静岡大・理) 菅沼英夫・○清水格・波多江一郎

【結 言】 今までに逆抽出法により過塩素酸塩系および硝酸塩系溶液中の、トレーサー濃度のビスマスの溶存状態が調べられている¹⁾。そこで今回は塩化物溶液中のビスマスの溶存状態について、ジチゾン-四塩化炭素溶液を用いた逆抽出法により検討した。

【実 験】

水………Milli-Q™ 超純水装置により精製した。

ジチゾン-四塩化炭素溶液……E. B. Sandell の方法により精製した。

²¹⁰Bi ……希釈した²¹⁰Pb-²¹⁰Bi 硝酸塩溶液をジチゾン-四塩化炭素溶液を用いてミルキングし濃硝酸によりストリップした(²¹⁰Bi濃度 約 1.0×10^{-11} M)。

ビスマス-ジチゾネート溶液……²¹⁰Bi硝酸塩溶液をジチゾン-四塩化炭素溶液で抽出し、その有機相を1回、水で洗浄した後、四塩化炭素で適宜希釈して用いた。試薬………特級試薬をさらに精製することなく(ただし四塩化炭素は1回蒸留した)用いた。

50ml 分液漏斗に1M(H,Na)Cl溶液とビスマス-ジチゾネート溶液を入れ振とう後、有機相を分取して放射能を測定し分配比を求めた。放射能はGM計数管を用い、 α 線による影響が無いようAlの遮蔽板(1.84mg/cm²)を用いて測定した。

$$\begin{aligned} \text{分配比}(D) &= \frac{(\text{有機相の放射能})/(\text{有機相の体積})}{(\text{水相の放射能})/(\text{水相の体積})} \\ &= \frac{(\text{有機相の放射能})/(\text{有機相の体積})}{\{(\text{最初に加えた放射能})-(\text{有機相の放射能})\}/(\text{水相の体積})} \end{aligned}$$

【結 果】

(1) 分配平衡に達する時間 室温で3つの水素イオン濃度の溶液について実験した。その結果Fig.1に示すように30分で平衡に達するので以後の実験では40分間振とうした。

(2) ビスマスの抽出化学種 Fig.2に示すように3つの水素イオン濃度についてどれも傾き+3の直線が得られた。これより抽出される化学種はBi(HDz)₃と推定される。

(3) 水素イオン濃度の影響 Fig.3に結果を示す。 $-\log[H^+] = 0-3.0$ で傾き+3, そして $-\log[H^+] > 4.5$ で傾き0をもった曲線が得られた。加水分解の影響を考慮して分配比を表すと次のようになる。

$$D = [\text{Bi}(\text{HDz})_3]_{\text{org.}} / \left\{ \sum_{i=0n=0}^3 \sum_{n=0}^{i+3} [\text{Bi}(\text{OH})_{3-i}\text{Cl}_n^{i-n}] + \sum_{j=1n=0}^3 \sum_{n=0}^{3-j} [\text{Bi}(\text{OH})_{3+j}\text{Cl}_n^{-j-n}] \right\}$$

分配比(D)は $[\text{Cl}^-] = 1.0\text{M}$ であるのでビスマスのヒドロキソクロロ錯体の生成定数の代わりに加水分解定数と抽出定数によって表される。またFig.3の結果より $[\text{Bi}(\text{OH})_{3+j}\text{Cl}_n^{-j-n}]$ の項は無視される。

すがぬまひでお・しみずいたる・はたえいつはちろう

よって,
$$D = K_3 [\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{org.}}^3 / (1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3)$$

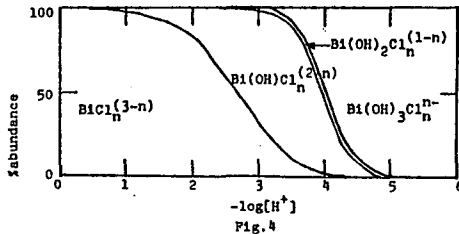
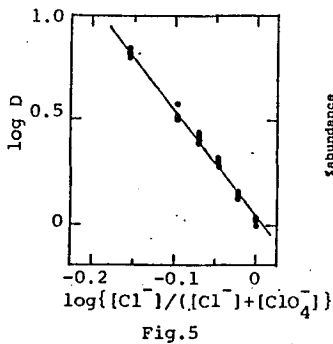
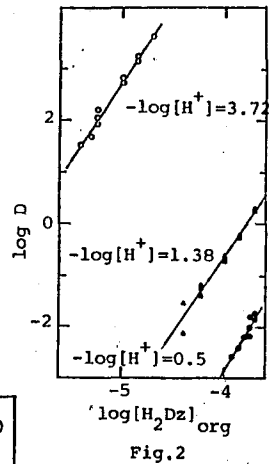
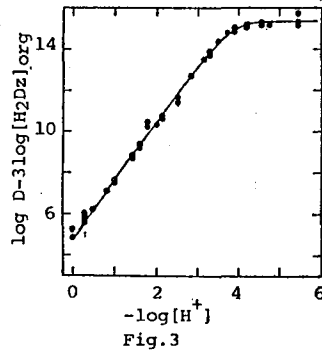
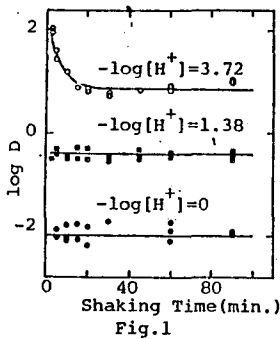
ここで,
$$K_3 = [\text{Bi}(\text{HDz})_3]_{\text{org.}} / [\text{Bi}(\text{OH})_3] [\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{org.}}^3$$

$$\beta_i = \beta_{i,n} = [\text{Bi}(\text{OH})_{3-i}\text{Cl}_n^{i-n}] / \{ [\text{Bi}(\text{OH})_3] [\text{H}^+]^i [\text{Cl}^-]^n \}$$

(4) $K_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ の推定 Fig.3より K_3, β_1, β_2 , および β_3 の値を最小自乗法により求めると, $\log K_3 = 15.33, \log \beta_1 = 1.0, \log \beta_2 = 8.0, \log \beta_3 = 10.7$ となる。これよりビスマスの加水分解化学種の存在度はFig.4のように表される。

(5) 塩化物イオンの影響 同じ水素イオン濃度の1M(H,Na)Cl溶液に1M(H,Na)ClO₄溶液を混合して塩化物イオンのモル分率を変化させた場合の分配比の変化から塩化物イオンの影響を調べた。その一例をFig.5に示す。Fig.5において傾きは -5.14 ± 0.03 である。これより $-\log [\text{H}^+] = 1.21$ において1M(H,Na)Cl溶液中のビスマスの溶存化学種は, $\text{BiCl}_6^{3-}, \text{BiCl}_5^{2-}, \text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_5^{3-}$ と推定される。その他の水素イオン濃度についても検討している。また $-\log [\text{H}^+] > 3$ では, 緩衝溶液を用いずに水素イオン濃度を一定に保つことは難しい。そこで, 傾きの代わりに塩化物系と過塩素酸系溶液における分配比($D / [\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{org.}}^3$)の差をとって, 溶存化学種を求める方法²⁾を検討している。

(6) ビスマス濃度の影響 硝酸ビスマス溶液を加えて水相のビスマス濃度を変化させたところ, 10^{-7}M までは分配比は変化しなかった。これより今回の実験で用いたビスマスは単量体として存在していると考えられる。



【参考文献】 1) I.Hataye et al., *Bull.Chem. Soc.Jpn.*, 55,1475 (1982). 2) H.Suganuma et al., *J.inorg.nucl.Chem.*, 43,2511 (1981)

(静岡大・理) 菅沼英夫・○小野甲之・波多江一八郎

【緒言】 これまでに 過塩素酸溶液系におけるトレーサー濃度のビスマスの溶存状態は、ジチゾン-四塩化炭素溶液を用いた逆抽出法によりかなりの知見がえられている¹⁾ 今回は以上の知見を補うため、陽イオン交換法を用いたバッチ法により主にビスマス化学種の電荷について検討した。

【実験】

樹脂 …… Bio Rad AG 50W × 8 100-200mesh H-formを 1M HCl, 1M NaCl 溶液を用い Na-formとし風乾した。

水 …… Milli-QTM 超純水装置により精製した。

²¹⁰Bi …… ²¹⁰Pb-²¹⁰Bi 硝酸塩溶液より抽出により ²¹⁰Bi をミルキングしそれを逆抽出して用いた。(²¹⁰Bi 濃度 = 約 10⁻¹¹M)

試薬 …… 特級又は分析用試薬をさらに精製することなく用いた。

共栓つき三角フラスコ (50ml) に 30ml の 1M (H, Na) ClO₄ 溶液と 100μl の ²¹⁰Bi 溶液を入れ、それに約 1g の樹脂を加え 25℃ で振とうしビスマスの分配比を求めた。放射能の測定は液体シンチレーションカウンターで行った。

$$\begin{aligned} \text{分配比 (D)} &= \frac{\text{樹脂中の放射能} / \text{樹脂量 (g)}}{\text{溶液中の放射能} / \text{溶液量 (ml)}} \\ &= \frac{(\text{加えた放射能} - \text{溶液中の放射能}) / \text{樹脂量 (g)}}{\text{溶液中の放射能} / \text{溶液量 (ml)}} \end{aligned}$$

【結果】

< 1 > 使用容器へのビスマスの吸着 …… Fig. 1 に見られるように $-\log [H^+] = 0 - 2$ ではトレーサー濃度の ²¹⁰Bi の吸着が認められなかったが、 $-\log [H^+] > 2$ ではかなりの吸着が認められた。

< 2 > 分配平衡に達する時間 …… 25℃ で振とう機を用いて実験を行った。平衡成立に 3 時間を要したので以下の実験では 5 時間振とうした。

< 3 > 樹脂の可逆的吸着 …… 吸着速度に比較し脱着速度はゆっくりであるが可逆的に反応することが認められた。

< 4 > 1M (H, Na) ClO₄ 溶液の水素イオン濃度に対するビスマス化学種の樹脂への選択係数 …… ビスマスの溶存化学種は数種存在すると考えられる。またビスマス化学種を分離して測定することは困難なため、それより遙かに多く存在する H⁺ と Na⁺ より H⁺ とビスマスの間の選択係数を検討した。Fig. 2 に見られる様に $-\log [H^+] = 0.2 \sim 2$ で K 値が一定で

すがぬまひでお・○おのこうじ・はたえいつはちろう

あるので、この領域では単電荷の陽イオンのビスマス化学種と H^+ の間では選択係数が一定であると考えられる。またビスマス化学種は多価陽イオンとして存在していると思われるので H^+ と2価陽イオンとの間の選択係数について検討している。

< 5 > $1M(H,Na)ClO_4$ 溶液の水素イオン濃度のビスマスの分配比に対する影響 ……

Fig.3に見られるように分配比(D)は $-\log[H^+] = 0 \sim 1$ で減少、 $1 \sim 2.5$ で一定、 2.5 以上で増加する。 $-\log[H^+] > 2.5$ においてはビスマスの加水分解が進んだ加水分解生成物がイオン交換に依ってではなく樹脂への吸着に依るものがあると考えられる。

< 6 > $1M(H,Na)ClO_4$ の $-\log[H^+] = 1$ でのビスマスの溶存化学種の推定 …… 分配比の一般式は、 $D = \frac{\sum [Bi(OH)_n^{3-n}]_R}{\sum [Bi(OH)_n^{3-n}]}$ で表される。 $-\log[H^+] = 1$ の近くで選択係数の一定性が成立し、さらに樹脂相の状態を一定にする Equilibrating solution²⁾を用いると、前式より、 $d \log D / d \log [Na^+] = -3 \cdot n_{OH}$ となる(n_{OH} はビスマス1原子当り結合しているOHの数)。

Fig.4にこの結果を示す。グラフより $-\log[H^+] = 1$ での平均電荷は+1.8となる。溶媒抽出法に依ると $-\log[H^+] = 1$ において約+2.8となる¹⁾。この差は大きな電荷をもつビスマスイオンと ClO_4^- との相互作用(イオン会合等)に依るものではないかと考えている。

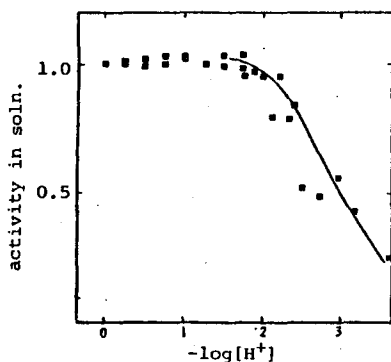


Fig. 1

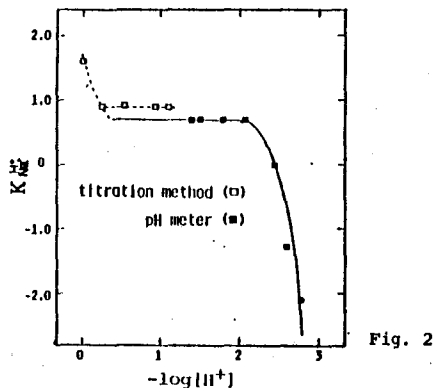


Fig. 2

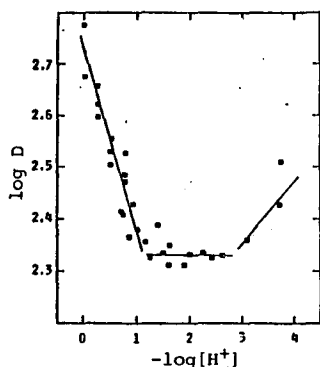


Fig. 3

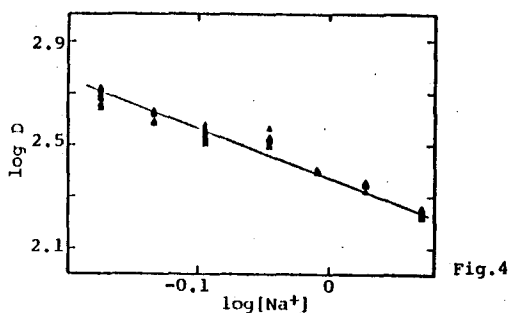


Fig. 4

【参考文献】 1) I. Hataye, H. Suganuma, H. Ikegami, and T. Kuchiki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1475 (1982) 2) H. Waki, Y. Hisazumi, and S. Ohashi, J. inorg. nucl. Chem., 39, 347 (1977)

を求めた。4) *DNA 試料のアガロースゲル中の RI 分布
 ラベリングされた *DNA を電気泳動にかけると Fig 2 のよ
 うな 2 つの band (CCC 形と OC 形) が見られた。このネカ
 フィルムをデンシトメトリーにかけると Fig 3 のようなス
 ペクトルを得た。又同一試料のゲル切片の放射能測定に
 より Fig 3 を得た。この放射能測定による方法は、デンシ
 トメトリーでは検出出来ない詳細部分が観察出来、X線照
 射等による損傷 DNA の追跡に適していると思われる。又

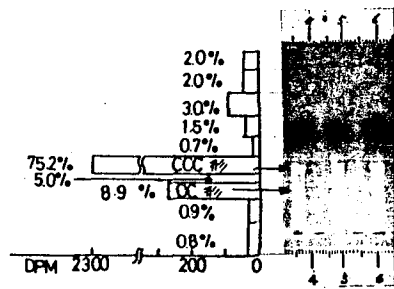


Fig 2 *DNA のゲル中の RI 分布

*DNA 試料に種々の濃度の EcoRI を加える。この時 Reaction Buffer (R.B)
 として、反応液組成が (50 mM Tris-HCl, pH 7.5, 7 mM MgCl₂, 100 mM
 NaCl, 7 mM 2-メルカプトエタノール, 0.01% ウニ血清アルブミン)
 にはるように R.B を加え、37°C, 1 hr 反応させる。その結果と Fig 4
 (に示す。Fig 4 より), DNA 量に対し、約 2 倍量の EcoRI を用いると、
 CCC 形の 50% が L 形に変る事がわかった。ここで EcoRI の Dilution
 Buffer (D.B) は (10 mM KH₂PO₄, 200 mM NaCl, 1 mM EDTA, 10 mM 2-
 メルカプトエタノール, 0.01% ウニ血清アルブミン, 0.15% Triton

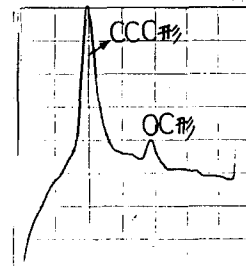


Fig 3. デンシトメトリーによる *DNA スペクトル

x-100, 50% クリセロール, H₂O) の組成
 液を使用した。6) SSE-IDA 法による *DNA 定量
 実験装置は、1st ミリースに、未知試料とし
 て、*DNA Origin 1.0 μl/μl を 10 μl ずつ 5 本の
 エッペンチューブに入れる。2nd ミリースに
 は 20 μl 入れる。次に 1st ミリースには既知
 量のキャリア DNA を 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04
 μg/μl を 10 μl 加え、2nd ミリースには加え
 ない。両ミリースに混合した後の溶液 [EcoRI

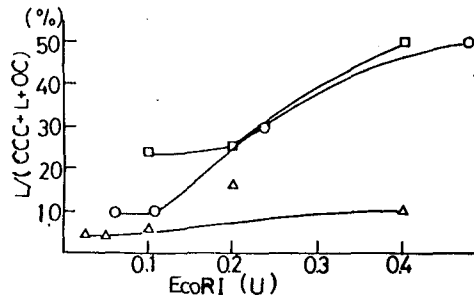


Fig 4

DNA に対する EcoRI 力価

DNA 量	[D.B]	[R.B]	total Vol.
□ 0.2 μg	0.5	/	20 μl
○ 0.26 μg	0.1	/	20 μl
△ 0.31 μg	0.5	/	20 μl

U/μl (1.6 U), [D.B]=0.003/μl (0.2), [R.B]=1/μl (40)
 である。これらを 37°C, 1 hr 反応後、15 μl を取り
 反応停止液を入れて、電気泳動分離した。その一例を
 Fig 5 に示す。これから各 band の放射能値より [L 形/(ccc+oc+L)]
 を求めたところ、DNA 量に対し 2 倍量以上の EcoRI を使用し
 ているにもかかわらず、その比率は 20~10% と非常に
 低かった。そのため放射能濃度勾配が見られず定量
 出来なかった。(ここでの採取量は精秤、補正值 1.02~0.94)

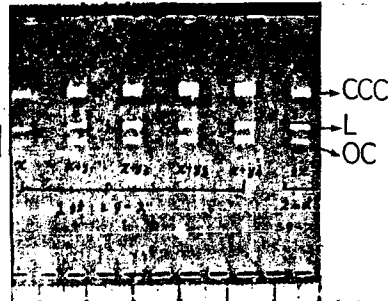


Fig 5 損傷 DNA の電気泳動分離

1) H. Yoshiohka and T. Kambara *Talanta* 31, 509~513, 1984

(NTT茨城研究所) ○米沢洋樹、鹿野弘二、重松俊男

1. はじめに

LEC (Liquid encapsulated Czochralski) 法で育成したアンドープ GaAs 単結晶では、半絶縁性に影響を及ぼす炭素の定量が望まれている。この結晶は、結晶育成過程で、 B_2O_3 液体封止材を用いることから、多量のホウ素を不純物として含む。したがって、炭素と同時にホウ素の定量を求める要求も強い。炭素及びホウ素の放射化分析としては、ヘリウム-3を用いる方法がある。この場合、 $^{12}C(^3He, \alpha)^{11}C$, $^{10}B(^3He, d)^{11}C$ といずれも、 ^{11}C が測定の対象になり、相互に妨害となる。ここでは、デューテロン照射による $^{12}C(d, n)^{13}N$, $^{10}B(d, n)^{11}C$ 反応を用いた、GaAs 中の炭素、ホウ素の非破壊同時定量法を検討した。得られた結果について報告する。

2. 実験

(1) 試料 GaAs 単結晶は、HB (Horizontal Bridgeman) 法及び LEC 法で育成したウェハーを用いた。標準試料としてグラファイト板、及び、加圧整形したホウ酸粉末を使用した。

(2) デューテロン照射 照射は、放射化分析専用の小型サイクロトロンにより、 $1\mu A$ で 10 分間行った。デューテロンの加速エネルギーは、固定で、8 MeV である。図 1 に、サイクロトロン室および実験室の配置を示す。試料は実験室の搬送口を通し、コントロール室の遠隔操作で、ターゲットの所定の位置に送り照射した。照射後、数分以内に実験室に取り出すことができるため、 ^{13}N ($T_{1/2} = 9.963 m$), ^{11}C ($T_{1/2} = 20.38 m$) 等の短寿命核種の取扱に有効である。照射中、試料の前面をヘリウムガス、後面を水で冷却し、発熱による試料の変質を防いだ。照射後、試料の表面をエッチングし、汚染を除いた。

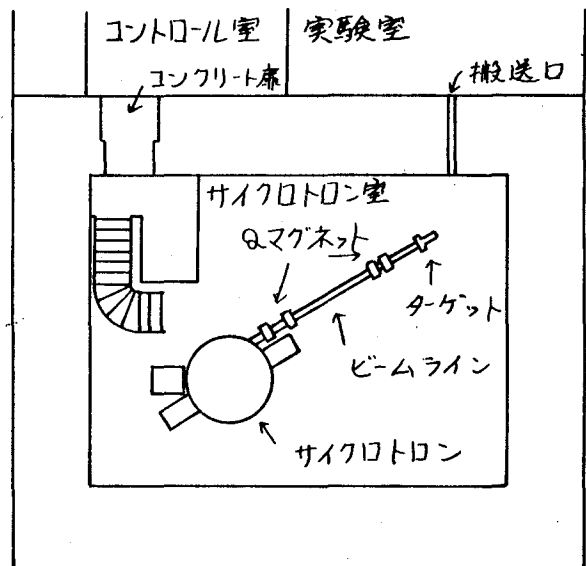


図 1. サイクロトロン室、実験室の配置

(3) 放射能測定 陽電子崩壊核種である、 ^{13}N 及び ^{11}C の放射能は、NaI(Tl) - Ge(Li) 検出器による同時計数装置で測定した。コインシデンス回路からの信号をマルチチャンネルスケーラーで計数し、放射能減衰曲線 $A(t)$ を得た。

よねざゆ ひろき・しかの こうじ・しげまつ としお

これと、(1) 式を用い最小二乗法で放射能 a_i を得た。

$$A(t) = \sum_{i=1}^n a_i x_i + a_0 \quad \dots (1)$$

$$x_i = \exp(-\lambda_i t)$$

炭素、ホウ素の濃度は、average cross section 法で算出した。

3. 結果と考察

3. 1. 妨害放射能の低減

(1) 表1に、GaAsマトリクスから生成する主な放射能を示す。 ^{68}Ga は、真空隔膜のAlフォイルで発生する速中性子で生成する。AlフォイルをNiフォイルに変え除いた。

(2) 同時計数回路による ^{72}Ga 、 ^{76}As の妨害の低減効果を調べるため、NaI(Tl)検出器の信号でゲートをかけた、GaAsマトリクス放射能の γ 線スペクトルを測定した。表2に、ゲートをかけた時(ON)とかけずの時(OFF)の、511 keV、834 keV、559 keVピークの計数率を示す。OFFの状態では、 ^{72}Ga と ^{76}As の計数率は、ほぼ等しいが、ONでは、 ^{72}Ga の計数率の方が、 ^{76}As の計数率よりも、1桁大きく、 ^{72}Ga が511 keVのバックグラウンドの主な原因であることがわかる。また、同時計数を行うことにより、511 keVのバックグラウンドは、1/20に減少した。図2に、デュテロンの照射エネルギーに対する、 ^{13}N と ^{72}Ga 及び ^{76}As の生成比を示す。炭素の定量には、いずれの場合も、低エネルギーの照射が無効である。

3. 2. 炭素、ホウ素の定量

ホウ素を含まないHB結晶中の炭素を、エッチング後のデュテロンエネルギーが4.3 MeVの条件で定量したところ、定量限界(22 ppb)以下であった。図2などから、エッチング後のデュテロンのエネルギーを4 MeVに下げることにより、10 ppb までの炭素を定量できるものと思われる。一方、ホウ素の定量限界は、110 ppb であった。

表1. マトリクス放射能

核反応	半減期	崩壊形式
$^{71}\text{Ga}(d,p)^{72}\text{Ga}$	14.1h	β^- , γ
$^{75}\text{As}(d,p)^{76}\text{As}$	26.3h	β^- , γ
$^{69}\text{Ga}(n,2n)^{68}\text{Ga}$	60.8m	β^+ /EC, γ

表2. 妨害放射能

ゲート	511 keV β^+	834 keV ^{72}Ga	559 keV ^{76}As
	Gross	Net	Net
ON	0.32 cps	0.41 cps	0.059 cps
OFF	7.0 cps	54 cps	36 cps
ON/OFF	0.046	0.0076	0.0016

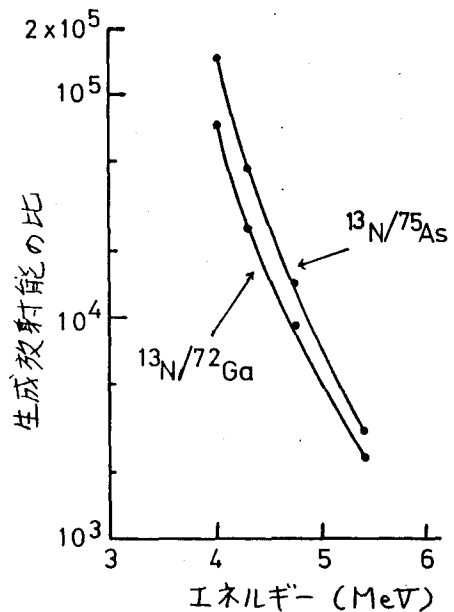


図2. ^{13}N と ^{72}Ga 、 ^{76}As 放射能の比

(NTT茨城研究所) ○鹿野弘二, 米澤洋樹, 重松俊男

1 はじめに

高純度 GaAs 結晶において, 半絶縁化機構に及ぼす炭素の影響を明らかにするため, 極微量炭素の定量が望まれている。 ^{12}C (d, n) ^{13}N 反応を用いる放射化分析法によれば, GaAs 中の 10 ppb の炭素を非破壊で定量できるが,¹⁾ マトリックスからの妨害元素 (^{67}Ga (d, p) ^{72}Ga , ^{75}As (d, p) ^{76}As , ^{10}B (d, p) ^{11}C) の影響を受け, より高感度な定量を行なうには ^{13}N の化学分離が不可欠である。著者等は GaAs マトリックスと ^{18}F の分離に水蒸気蒸留が有効なことを見出ししている。²⁾ ここでは, ^{13}N の化学分離法として水蒸気蒸留に加え, テトラフェニルホウ酸により不足当量沈殿分離する方法を検討した。これら5の結果について報告する。

2 実験

$^{13}\text{NH}_4^+$ トレーサ ^{13}N は小型サイクロトロンを用いて, 蒸留水 ($\sim 1\text{ml}$) に 16 MeV の P を照射 (^{16}O (p, d) ^{13}N 反応) し, 製造した。この ^{13}N トレーサ溶液に H_2SO_4 を加えて加熱し, 同時に生成する ^{18}F (^{18}O (p, n) ^{18}F) を除去し, $^{13}\text{NH}_4^+$ トレーサ溶液とした。

水蒸気蒸留分離 ^{13}N トレーサ溶液に NH_4Cl 担体を加え, ケルダールフラスコ (200 ml) に移す。1.5 M NaOH 50 ml とデバルダ合金 3 g を加え, 100℃まで加熱する。あらかじめ加熱しておいた水蒸気発生フラスコより水蒸気を流し, NH_3 を蒸留する。留出液は 0.5 M H_2SO_4 4 ml に捕集し, 留出液中の放射能を測定し, 留出率を求めた。

沈殿分離 ^{13}N トレーサ溶液に担体として NH_4Cl を加え, ポリエチレン管 (10 ml) に移す。0.5 M Na_2SO_4 1 ml に続いて過剰または不足当量のテトラフェニルホウ酸ナトリウム (Na-TPB) を加え, dil H_2SO_4 - dil NaOH により, 容量と酸性度を調整する。温浸, 氷冷後, 沈殿を速に分離する。沈殿率は沈殿と上澄液の両放射能を測定し, 求める。

放射能測定 ^{13}N の陽電子消滅放射 511 keV の線を井戸型 NaI (TK) 検出器 - シングルチャンネル分析装置により測定する。

3 結果と考察3.1 NH_3 水蒸気蒸留

^{13}N と GaAs マトリックスの分離には, 水蒸気蒸留が有効なことを確認した。この場合の NH_3 の留出率を表-1 に示す。表に示したように, ^{13}N は NH_4Cl 担体量にかかわらず, 約 70% 留出した。

3.2 ^{13}N の沈殿分離

過剰試薬による分離 図-1 に NH_4Cl 担体を 0.1 mmol に対し, 0.5 mmol の Na-TPB を加えた場合の $^{13}\text{NH}_4^+$ (TPB) 沈殿率と酸性度の関係を示す。沈殿率は 0.1 N H_2SO_4 から pH 3 の酸性度領域で 95% に達する。0.1 N H_2SO_4 より強酸側での沈殿率の低下は, Na-TPB が分解するため, また pH 3 以上では NH_3 が揮発するためと思われる。³⁾ さらに, Na_2SO_4 添加効果, Na-

おしこのうじ, よねざわむらぎ, しげまつとしお

TPB 添加量, 氷冷時間の影響を検討した結果, 97%以上の沈殿率が得られる最適分離条件として, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq 0.5 \text{ mmol}$, $\text{Na-TPB} \geq 0.2 \text{ mmol}$, 氷冷時間 $\geq 1 \text{ min}$ が得られた。

不足当量沈殿分離 上記の結果をもとに, 不足当量分離を検討した。図-2は, Na-TPB を 0.2 mmol 一定とし, NH_4Cl 担体量を増加させた場合の再現性を示している。TPB に対して NH_4Cl 担体量が過剰な領域で沈殿量が一定となり, ^{13}N を $\text{NH}_4(\text{TPB})$ として不足当量沈殿分離可能なことがわかる。なお, 屈曲点から NH_4^+ と TPB^- の反応比を求めたところ, $1=1$ であった。図-3に, 不足当量分離における酸性度の影響を示す。 NH_4Cl 担体量 0.4 mmol に対し, 0.2 mmol の Na-TPB を加えた, pH1 から pH8 で沈殿率 50% が得られ, この領域で TPB による NH_4^+ の不足当量分離が可能である。

3.3 本分離法の特徴

d 照射による炭素の放射化分析において生成する ^{13}N の半減期が 10 min と極めて短く, 迅速な分離が必要とされる。本法は不足当量分離を行なうため, 蒸留における留出率が 100% の必要はなく, 従って, 約 30 min で ^{13}N の分離が可能である。また, 化学収率の補正する必要もないため, ^{13}N の分離法としてすすべている。

本法による GAs 中の炭素の定量結果もおわせて報告する。

表-1 NH_3 の蒸留

NH_4Cl (mmol)	留出率 (%)
0.5	78
0.6	68
0.8	61
1.0	75

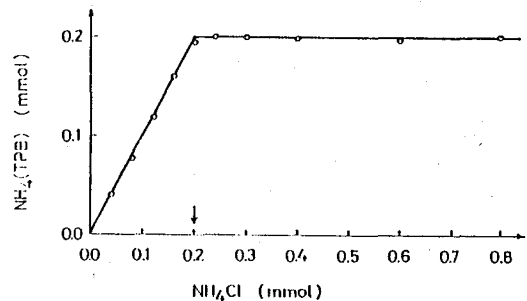


図-2 ^{13}N の不足当量沈殿分離

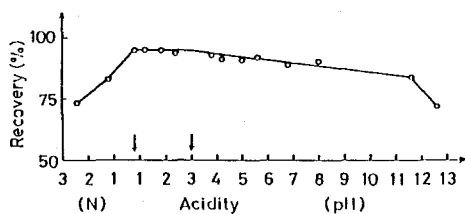


図-1 酸性度の影響

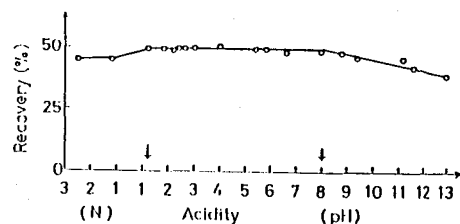


図-3 不足当量分離における酸性度の影響

文献

- 1) 米澤他, 第29回放射化学討論会予稿集 (1985) 講演番号 3C01.
- 2) K. Shikano, J. Radioanal. Nucl. Chem., 91 (1985) 81.
- 3) 上野他, Japan Analyst, 17 (1968) 1548, 18 (1969) 81, 264.

(NTT 茨城電気通信研究所)

○加藤正明・重松俊男・鹿野弘二・米澤洋樹

1. はじめに:

$Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O_3$ (BPB) は, 仕込み組成 x が $0.05 \leq x \leq 0.35$ の範囲において, 超伝導を, また $x > 0.35$ では半導体の性質を示す興味深い電子材料である¹⁾. しかし, BPB の成分元素について組成分析は行われておらず, 電気特性との関連から BPB の組成分析が強く望まれてくる.

著者らは, BPBセラミックスの Ba, Pb, Bi, O を種々の放射能利用分析法を用いて定量したので, それらの結果について報告する.

2. 実験:

2.1 BPB試料: 試料は高純度化学研究所製 $BaCO_3$ (99.9%), PbO (99.99%), Bi_2O_3 (99.99%) を原料とし, 図-1 に示す操作で作製した. 分析には, Ba と (Pb+Bi) のモル比を 1:1 とし, Pb に対する Bi のモル比率 x が, $x=0.00, 0.25, 0.40, 1.00$ の仕込み組成の BPB を用いた.

2.2 分析法: 定量は同一試料を用いて, 以下の方法で行った.

a) 3He 放射能分析による O の定量: 小型サイクロトロンを用い, 15 MeV の 3He を $0.5 \mu A$, ビーム径約 5mm ϕ で 100 秒照射し, $^{16}O(^3He, p)^{18}F$ 反応で生成する ^{18}F 放射能 (β^+ , $E_{\gamma} = 0.511$ MeV) を同時計数回路を用いて測定した. 検出器は放射能強度に応じて, NaI(Tl)-NaI(Tl), BGO-BGO 検出器を適宜使用した. 比較標準試料は石英ガラスで, Average cross section 法により O 濃度を求めた.

b) 中性子放射能分析による Ba の定量: 試料は比較標準試料の塩化バリウムとともに日本原子力研究所原子炉 JRR-2 で 20 分中性子照射した. その後 Ba は $^{130}Ba(n, \gamma)^{131}Ba$ 反応で生成する ^{131}Ba ($E_{\gamma} = 0.123, 0.216, 0.406$ MeV) の γ 線スペクトルから定量した.

c) 不足当量同位体希釈法による Pb, Bi の定量: Pb, Bi は不足当量同位体希釈法により定量した. 定量操作を 図-2 に示す. 試料 (約 50mg) を塩酸で加熱溶解後, 100ml に希釈し分析試料とした. ^{209}Pb , ^{210}Bi 放射性トレーサ (いずれも β 線種) は, PbO , Bi_2O_3 を原研原子炉で中性子照射し製造した. 一定量の BPB 試料溶液に既知量の ^{209}Pb あるいは ^{210}Bi トレーサを添加後, 過剰ジチ

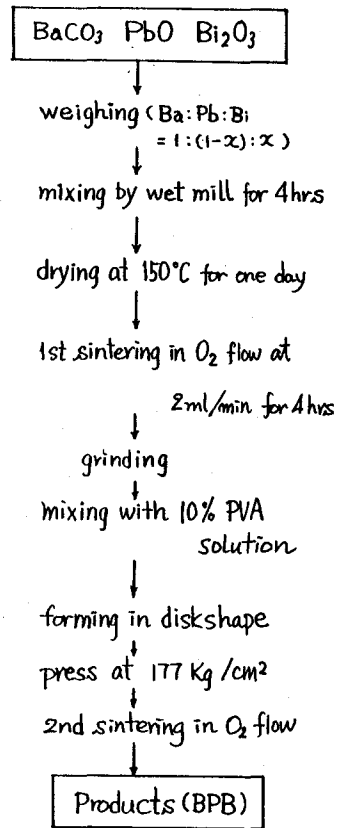


図-1. BPBの作製法

かとうまさあき・しげまつとしお・しかのこうじ・よねざわひろき

ゾンによりPbとBiを抽出する。0.01N HCl 溶液でPbを逆抽出した後、3N HNO₃ 溶液でBiを逆抽出し、PbとBiを分離する。水溶液と有機溶媒で充分洗浄した後、Pbは0.1M NH₄Cl 緩衝液を用い、pH = 8.0 ± 0.5 でジチゾン/クロロホルムにより、Biは0.1M CH₃COONa 緩衝液を用い、pH = 5.0 ± 0.5 でジチゾン/四塩化炭素により不足当量抽出した。放射能測定には、ユテガスフロ-後バックグランド測定装置、GM 計数装置を使用した。

3. 結果と考察:

表-1に、Pbに対するBiのモル分率 $\alpha = 0.00, 0.25, 0.40, 1.00$ のBPBセラミックスの組成分析結果を示す。分析結果は、同一試料に3~4回の定量値の平均値である。O, Baの定量値の標準偏差は約2%, Pb, Biの標準偏差は約1%であった。なお、O, Baはいずれの場合も、Ba, Pb, Biの組成によるγ線の吸収効果を補正した。¹³⁷Ba, ¹³¹Ba放射能測定における自己吸収効果は5~2%であった。

表-1には、Pb, Biの定量値から得られた α の実測値をあわせて示した。 α の実測値は、仕込み組成より大きく、またBaのモル濃度は、(Pb + Bi)モル濃度から予想される値(20)より大きい。これから、Pbは焼結中に揮発し、その結果全体の組成ずれを起しているものと思われる。Oのモル分率の減少は原因の一つとして、過剰のBaがBaOを形成し、見かけ上Oが減少しているためと考える。

表-1. BPBの組成分析

α (仕込み)	定量値 (mol%)				α (実測)
	Ba	Pb	Bi	O	
0.00	20.7	19.4	0.3	59.6	0.02
0.25	21.3	13.7	5.9	59.1	0.30
0.40	22.0	11.6	8.3	58.1	0.42
1.00	21.5	0.3	20.0	58.2	0.99
化学量論比	20	20		60	—

$$\alpha = \frac{Bi}{(Pb + Bi)}$$

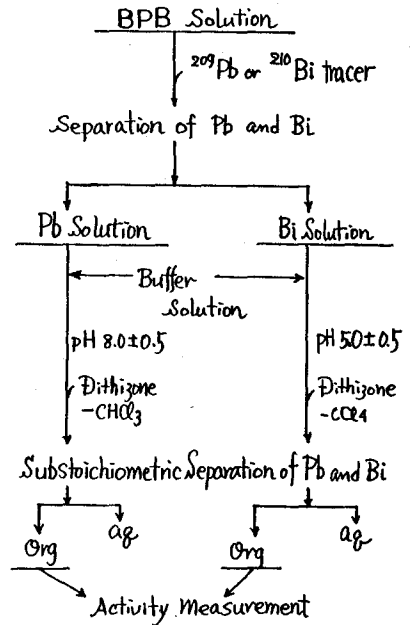


図-2. Pb, Biの定量

4) 北沢, 内藤, 田中: 固体物理, 18 (1983) 535.

(NTT茨城電気通信研究所) ○小林健二・重松俊男

1. はじめに

高純度の電子材料を開発するには、これに含まれる微量不純物の分析が不可欠である。微量不純物のうち、Feは特に、使用器具、器材から材料への汚染が顕著に見られるため、微量分析の困難な元素といわれている。¹⁾一方、超低損失フッ化物光ファイバを実現するには、遷移元素、特にFeの除去とともに0.1ppm以下のFeの微量分析が必要とされている。²⁾演者らは、フッ化物光ファイバ原料のフッ化ジルコニウム(ZrF_4)中のFeについて、不足量放射化分析を行い、0.067ppm(定量下限:0.02ppm)のFeを定量したので報告する。

2. 実験

試料

ZrF_4 は、光ファイバ製造用に作製された市販品および昇華精製品である。

照射

ZrF_4 0.5gと比較標準のFeメタル6.85mgを同一のキャプセルに入れ、日本原子力研究所の原子炉、JRR-2で265時間照射し、このうちの0.18~0.36gの ZrF_4 をFe定量に用いた。

分離操作における収率および除染係数

照射後の ZrF_4 中には、 ^{95}Zr ($T_{1/2}=65.5d$)、これの娘核種 ^{95}Nb ($T_{1/2}=35.1d$)、1.1%の ^{181}Hf ($T_{1/2}=42.4d$)が存在し、 ZrF_4 中の0.1ppm以下のFeを定量するには、各々、 $^{95}Zr > 7 \times 10^6$ 、 $^{95}Nb > 1.3 \times 10^6$ 、 $^{181}Hf > 4.5 \times 10^6$ の除染係数を必要とする。そこで、照射した ZrF_4 0.2gと ^{59}Fe 2.0mgを用い、MIBK抽出、ククロン抽出、逆抽出を行い、各々の除染係数および収率を求めた。表1に、各々の分離操作における ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{181}Hf の除染係数、 ^{59}Fe の収率を示す。表より、得られた除染係数(全操作)は、いずれも0.1ppmのFeの定量に必要な値よりも大きく、さらに ^{59}Fe の収率も95%以上であり、これらの操作を用いれば、Feが定量できることを見出した。

表1 収率および除染係数

分離操作, 酸液		収率%	除染係数		
		^{59}Fe	^{95}Zr	^{95}Nb	^{181}Hf
MIBK抽出	75M-HCl	99.4	7.3×10^3	4.0×10^4	2.4×10^4
洗浄	"				
ククロン抽出	1M-HCl	96.0	1.1×10^5	3.3×10^5	2.6×10^5
洗浄	0.5M-HF				
逆抽出	0.5M-HNO ₃ 12M-HCl				
全操作		95.4	8.0×10^8	1.3×10^7	6.2×10^9

こばやしけんじ・しげまつとしお

ZrF₄中のFeの定量

中性子照射後、1ヶ月間冷却し、ZrF₄ 0.18~0.36gを秤量後、Fe担体2mgを加え、7%水素酸で溶解する。蒸発乾固後、7.5M-HClを加え、MIBK抽出を2回行う。有機相は、7.5M-HClで洗浄後、蒸留水で逆抽出する。

水相は、1M-HClとし、クペロン-クロロホルムを加え、過剰試薬抽出を行い、有機相は0.5M-HFと0.5M-HNO₃の混合溶液で洗浄後、12M-HClでFeを逆抽出する。つぎに、湿式灰化を行い、酢酸アンモニウムを加えpH5.0とし、5.4 × 10⁻⁵M (Fe 1mgと反応する試薬量)のクペロン-クロロホルムで不足当量抽出した。比較標準のFeについても同様の不足当量抽出を行った。

$$M_x = \frac{a}{a_s} \cdot M_s \quad (1)$$

M_x: ZrF₄中のFeの重量(μg)

M_s: 比較標準のFeの重量(μg)

a: ZrF₄中の⁵⁹Feの放射能(cpm)

a_s: 比較標準の⁵⁹Feの放射能(cpm)

抽出部は、Ge(Li)半導体検出器-4K波高分析装置により放射能測定し、Feの定量は式(1)に示す比較法で行った。

3. 結果および考察

表2に、ZrF₄ (市販品2種、精製品1種)中のFeの定量結果を示す。精製品No2は、市販品No2を昇華精製したもので、1桁の高純度化がはかられている。また、市販品No2において、同一溶液からの再抽出によるFe濃度(No2-2)がNo2-1と同一であることより、本実験におけるFeの不足当量放射化分析は信頼できるものと考えられる。さらに、ZrF₄中のFeの定量下限として0.02 ppmが得られ、不足当量放射化分析によりFeの高感度定量ができることを見出した。

表2 ZrF₄中のFeの定量結果

試料	試料の重量(g)	M _s (μg)	a(cpm)	a _s (cpm)	M _x (μg)	Fe濃度(ppm)
市販品 No1	0.3644	13.7	0.928	22.6	0.56	1.5
市販品 No2-1	0.2183	13.7	0.281	22.7	0.17	0.78
市販品 No2-2*	0.2183	13.7	0.281	22.7	0.17	0.78
精製品 No2	0.1790	13.7	0.020	22.7	0.012	0.067

* 同一溶液からの再抽出

引用文献

- 1) 多田, 水池編, 「超微量成分分析2」, P17, 産業図書(1971)
- 2) S. Mitachi, Y. Terunuma, Y. Ohishi, S. Takahashi, J. Lightwave. Tec., LT-2, 587 (1984)

(京大原子炉・京大理) O小山睦夫 中山英一郎 一色健司

1. はじめに.

海洋水であるか陸水であるかを問わず、無機成分を分析する目的で水試料を採取するときには、テフロン、ポリエチレン等の他の有機ポリマ-で作られた容器を用いる。実験室系においても輸送のチューブ、ビ-カー、口過の圧めのフィルター等、無機成分に関しては純度の高い器材を用いる必要がある。

近年海洋における微量元素のプロファイルは数年前とは異なったものが描き出されている。その理由は、以前のデータは器材からのコンタミネーションおよび試料取扱中における環境からの汚染等が重大であったためであると理解されている。この例でも明らかにように、天然の水試料を取扱うには、器材そのものの純度、表面のよごれ、そして可能で有効な洗浄法等を検討しておく必要がある。これらの材料は、いずれも固体で汚染を損失しに灰化分解するのは困難なものが多いから、放射化分析法は興味ある全ての元素に有効ではないが全体像を得るには適した方法であろう。

そこで今回は、各種フィルター、ビ-カーやチューブ材料について微量元素と放射化分析した。また、フィルター等の他の材料について洗浄法を変えた時の汚染除去の程度を調べた。

2. 実験

材料：アクリル樹脂板、通常のポリエチレン板、特製ポリエチレン板、ポリプロピレン板、シリコンゴム、テフロン、石英ウ-ール、石英ビ-カー片、スクレボアフィルター、ミリポア-フィルター、ザ-トリウスフィルター、ナルゲンフィルター、口紙、XAD-2、-4、-7(樹脂)等を洗浄したポリエチレン袋に封入して照射試料とした。

照射および測定：原子炉照射はKUR圧気輸送管P₁-3、P₁-2(φ₁ 2.3~2.7×10¹³ n·cm⁻²·sec⁻¹)で行った。Al、Vの分析には30秒~60秒照射、ポリエチレン袋をとり替えて直ちに測定した。Cl、Mn以上の長い半減期を待つ核種のためには、60分間照射後1時間程度冷却し、袋を取り替えて20日間までの間に3度低バックグラウンドで長時間計測した。

3. 結果

分析結果の一部をTable 1.にまとめた。フィルター類の一部は、市販品そのまま分析したもので、およびHNO₃/HFの混酸で洗浄したもののデータを示した。洗浄の効果はCr、Mnにおいて見られるが、ハロゲンは一一般に増加する。Cr以外の元素ではスクレボアフィルターが最も純度の高いフィルターの一つであると云える。荷性ポリエチレンは海洋水を取扱うために特別に製造されたものである。ハロゲン以外の元素については析違いに純度が高い。テフロン材料も高純度の材料に属する。これらの実験に用いる器具から切り出されたもので、全て何らかの方法で洗浄されている。

ニヤまむつお 田かやまえりいあろう いつしきけんじ

Table 1. Contents of trace impurities in materials commonly used for preparing water samples.

Content Element	nano gram																	
	Na	K	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	Au	Cl	Br	Ba	Sc	La	Sm	Lu	Th
Nuclepore one sheet	100	45	15	nd	250	0.6	nd	nd	18	0.01	450	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
washed	37	53	120	nd	6	0.6	nd	nd	6	nd	1000	614	nd	0.04	nd	nd	nd	nd
Millipore one sheet	3000	nd	140	nd	70	12	nd	nd	nd	nd	11000	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd
washed	1180	450	2000	nd	10	3.0	nd	nd	nd	nd	13000	100	nd	0.23	nd	nd	nd	nd
Nalgen one sheet	8000	nd	400	nd	nd	50	nd	nd	nd	nd	4000	20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PE-dish one caps.	80	nd	80	nd	5	1.5	nd	nd	20	0.001	1000	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PE-film one bag	1200	400	1800	3	4	6	700	0.6	8	0.001	700	2	100	0.2	2	0.2	0.02	nd
Conc. Element	nano gram/gram																	
	Na	K	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	Au	Cl	Br	Ca	Sc	La	Sm	Ti	Ta
PP-plate	1000	nd	4200	nd	3	8	790	nd	370	nd	29000	694	63000	0.08	nd	nd	10000	2.5
PE-plate	9600	nd	56000	nd	2	3	nd	nd	nd	nd	96000	290	nd	0.2	nd	nd	16000	nd
SPE-plate	50	140	290	nd	nd	3	nd	nd	nd	nd	28000	600	nd	0.2	nd	nd	nd	2.5
TF4-plate	150	nd	50	nd	nd	5	nd	nd	nd	nd	410	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TF6-plate	65	208	250	nd	37	3	nd	nd	nd	0.2	340	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

PP: polypropylene, PE: polyethylene, SPE: specially prepares polyethylene, TF4: tetrafluoro-teflon
TF6: hexafluoro-teflon

(東北大・核理研) ○ 樹本和義・八木益男

1. はじめに

荷電粒子放射化分析法を簡便かつ正確な分析法として活用するためには、照射粒子の飛程をそれぞれの試料で求めて補正したり、照射された電流値を測定したりといった煩わしさを解決する必要があるといえよう。まず、試料に照射された線量を正確にモニターするには試料に含まれている元素を利用するのが望ましい。また、比較試料が試料と類似の組成となるように調製するよりも、試料そのものを比較試料として利用するほうが理想的である。演者等によって提案された新しい内標準法¹⁾はこれらの点を同時に解決することができるものであり、すでにアルミニウム合金試料の荷電粒子放射化分析²⁾に適用し、その有用性が確かめられた。

本研究では、この内標準法を生物試料の荷電粒子放射化分析に適用する場合について検討を行なった。

2. 実験

試料には国立公害研究所配布のNIES No.6 Mussel、米国NBSのSRM-1566 Oyster Tissue、SRM-1569 Brewers Yeast、SRM-1577a Bovine LiverおよびカナダNRCCのTORT-1を選んだ。定量を検討した元素はAs、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mo、Sr、Ti、V、ZnおよびZrの12元素であった。試料中には内標準元素として適当な元素がないため、核反応や生成核種の核的性質が適したものと、YおよびLaを選んだ。これらの元素を均一に添加すること、および照射試料が熱的に安定であることを考慮して、試料を一旦溶解後シリカゲルとして固化させることにした。あらかじめ乾燥した試料2gを二等分し、一方には内標準に利用するYとLaをそれぞれ50および100 μ g添加し、もう一方には内標準元素と定量目的元素の一定量を加えた。いずれもテフロン製分解容器中で硝酸10mlを加えて分解した。分解後、一旦蒸発させ、新たに4N硝酸2mlを加えて溶解したうえで、テトラエチルシリケート2mlを加えてシリカゲルとした。ゲルは電子レンジおよび電気炉で乾燥し、約200mgずつ3分割したうえで、それぞれ直径10mmのペレットに加圧成型した。これらの試料は13MeV陽子(平均電流3 μ A)で2時間照射した。その際、回転照射装置により同時に12個の試料を照射した。照射後、各試料はアルミニウム箔で再包装し、マイクロ・ロボットを利用した自動測定装置を用いて γ 線測定を行なった。生成核種からの γ 線をSN比良く検出するため、照射後1日から2週間の間で3回測定した。

3. 結果と考察

本実験条件で試料を照射した場合、定量できる濃度下限を求めた結果をTable 1に示した。定量に利用した核種は全て(p,n)反応で生成するものであり、これらの反応の収率が十分でかつ他の元素からの(p,pn)反応等の妨害反応が無視できるよう陽子加速エネルギーを13MeVに設定した。放射化分析の定量下限は放射性核種の生成量だけでなく、得られる

ますもと かずよし ・ やぎ ますお

γ 線スペクトル上のピークのSN比に大きく依存するから、絶対量で表示するよりも濃度で表示するほうがより実際的であるといえる。下限値は γ 線ピーク下のバックグラウンド計数の 3σ を与える量として計算した。Cd、Mo、TiおよびZrについては比較的感度が良く、下限値はppm以下であった。Table 1から、いずれの元素も数ppmないし数10ppmのオーダーで含まれる場合には定量できることが期待された。

これらの生物試料では、どの試料にも共通して十分な濃度で含まれ、測定に適した核種を生成する元素はなく、本実験では生物試料中に含まれる可能性の少ないYおよびLaを加えて内標準に利用することにした。これらの元素からは、それぞれ ^{89}Zr (半減期 78.4 h、909 keV γ 線) および ^{139}Ce (半減期 137.2 d、166 keV γ 線) が生成するが、いずれも γ 線スペクトルが単純で、他の核種の測定の妨害にはならなかった。

定量結果の例としてNIES CRM No.6 Musselの定量結果をTable 2に示した。MusselにはNaが1%含まれていることが知られているが、中性子放射化のように強い放射能が生成して γ 線測定の妨害になることはなかった。FeやAsを除けば保証値との一致は良いとはいえなかった。また、Cr、Mo、VおよびZrは定量下限に近く、 γ 線のピークのSN比が悪かった。重金属としてしばしば関心が寄せられるCd、CuおよびPbはこの試料からは検出できなかった。しかし、これまで生物試料の放射化分析で定量値が示されたことの少ないTi、Zr、Moを含めて約10元素の定量可能性が示された。

Table 1. Practical detection limit on 13MeV proton activation.

Element	Nuclide	Detection limit
As	^{75}Se	0.7 $\mu\text{g/g}$
Ca	$^{44\text{m}}\text{Sc}$	40
Cd	^{111}In	0.4
Cr	^{52}Mn	1
Cu	^{65}Zn	9
Fe	^{56}Co	2
Mo	^{95}Tc	0.5
Sr	^{87}Y	0.9
Ti	^{48}V	0.2
V	^{51}Cr	0.8
Zn	^{67}Ga	9
Zr	^{90}Nb	0.2

Table 2. Concentrations of trace elements in NIES CRM No.6 Mussel. ($\mu\text{g/g}$)

Element	This work				Certified value
	No.1	No.2	No.3	Average	
As	9.4	9.3	9.3	9.3 \pm 0.1	9.2 \pm 0.5
Ca	1040	1100	1070	1070 \pm 30	1300 \pm 100
Cr	1.1	1.3	1.1	1.2 \pm 0.1	0.63 \pm 0.07
Fe	164	165	152	160 \pm 7	158 \pm 8
Mo	1.1	1.0	1.0	1.0 \pm 0.1	
Sr	13	11	13	12 \pm 1	17 *
Ti	8.9	9.9	8.9	9.2 \pm 0.6	
V	0.5	0.6	0.5	0.5 \pm 0.1	
Zn	85	84	86	85 \pm 1	106 \pm 6
Zr	0.4	0.4	0.4	0.4 \pm 0.0	

* : Reference value.

1) M.Yagi, K.Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. (A), 83(1984)319.

2) M.Yagi, K.Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. (A), 91(1985)379.

3C07

熱外中性子照射における生体試料の放射化分析

(武蔵工大・原研) ○ 岡田往子, 松本妃代, 鈴木章悟, 平井昭司

緒 言

機器中性子放射化分析では、生体試料及び地質試料のマトリックス元素であるNa, Cl, Al, Sc, Mnが妨害元素となる。これらの妨害元素の影響を引き下げるため 前回¹⁾、熱外中性子を利用するカドミウムカバー(Cd)、ボロンカバー(B)、ボロン+カドミウムカバー(B+Cd)で、比較標準試料を照射しImprovement Factorを算出して検討を行った。今回、実際に生体試料(NBS:Spinach, Orchard Leaves, Bovine Liver, NIES:クロレラ, ムラサキイガイ, 頭髪, 血清)及び地質試料(NBS:Coal-1632a, Coal Fly Ash-1633a)を用いImprovement Factorとの関係調べ、熱外中性子照射の検討を行った。さらに、検討結果に基づいて実際の生体試料(海藻試料:ノリ, フノリ)を照射・測定し、微量元素の定量を行った。

実 験

①熱外中性子照射用フィルター

Cdカバーは、厚さ1mmのものを使用した。Bカバー、B+Cdカバーは前回と同じものを使用し、B部はB₂C(電気化学工業製)を接着剤(商品名:アラルダイト)を混合して固め、Bの含有量を800mg/cm²とした。

②照射およびγ線測定

照射は武蔵工大炉(TRIGA-II:最大熱出力100kW)の照射溝(熱中性子束:7.5x10¹¹n·cm⁻²·sec⁻¹)で行った。測定は同軸型Ge(Li)検出器(有感体積77cm³, ⁶⁰Co1332keVに対する半値幅2.0keV, 相対計数効率15%)と4096チャンネル多重波高分析器を用いて行った。

③試料の調製

試料であるSpinach, Orchard Leaves, Bovine Liver, クロレラ, ムラサキイガイ, Coal, 血清は400mg, 頭髪は200mg, Coal Fly Ash 300mg程度秤量し、ポリエチレン袋に二重封入して照射した。照射後、外側のポリエチレン袋を新しいポリエチレン袋と交換して測定を行った。海藻試料としてのノリとフノリは水洗いした後、乾燥し、ノリは粉末状にし、フノリはそのまま約400mg秤量しポリエチレン袋に封入し、照射した。

④フラックスモニター

試料と比較標準試料との照射の際の中性子束の変動を補正するためにAl-0.15% Sb合金をフラックスモニターとして試料と同時にカプセルに入れ、照射した。

結果と考察

前回¹⁾でのImprovement Factorの結果で、熱外中性子照射を行なうことにより有利と思わ

おかだゆきこ, まつもとときさよ, すずきしょうご, ひらいしょうじ

れる元素はAs, Mo, Sb, U, Br, Sn, Te, Ba, Sr, Niなどであった。表1に熱中性子照射(Without)及び熱外中性子照射(Cd, B, B+Cd)における生体試料及び地質試料中の微量元素の比較を示す。各元素にわたってよく一致した値を示す。石炭とムラサキイガイ中のNiでは熱中性子照射で検出されないが、熱外中性子照射で検出される。Bovine LiverのMoでも又、熱中性子照射で検出されないが、熱外中性子照射で検出される。逆に、LaはImprovement Factorが低く熱外中性子照射では不利な元素であるが、ムラサキイガイ, Spnach で明らかのように熱外中性子照射で検出されないが熱中性子照射で検出される。

表1. 熱中性子照射および熱外中性子照射における微量元素の比較 (ppm)

NBS Spinach

元素	Without	Cd	B	B+Cd	NBS
La	0.48	ND	ND	ND	0.37
Br	45	39	35	54	54
Rb	8.4		8.2	11	12
Sr	72	88	83	95	87
Th	0.11	0.091	0.070	0.083	0.12

NIES Bovine Liver

元素	Without	Cd	B	B+Cd	NBS
Mo	ND	4.2	3.2	2.3	(3.2)
As	0.059	ND	ND	ND	0.055
Br	9.6	10	10	93	
Na	1900	1400	1900	1900	
Fe	250	190	ND	230	270
Zn	120	160	180	170	130
Se	1.2	1.1	1.2	ND	1.1
Rb	14		22	18	18

NIES ムラサキイガイ

元素	Without	Cd	B	B+Cd	NIES
Sm	0.040	ND	0.040	0.047	
U	0.085	ND	ND	ND	
Au	0.0065	0.0059	ND	ND	
La	0.26	ND	ND	ND	
As	7.9	7.7	7.1	7.1	9.2
Br	99	83	73	73	
K	5600	4400	4600	4600	
Zn	130	150	100	100	106
Th	0.044	0.050	0.035	0.035	
Ni	ND	ND	ND	1.1	0.93

NIES クロレラ

元素	Without	Cd	B	B+Cd	NIES
U	0.12	0.10	0.089	0.15	
As	0.33	0.31	0.30	0.31	
Br	1.2	0.9	1.0	1.0	
Fe	2000	1700	1800	2500	1850
Rb	3.1		ND		

NBS Orchard Leaves

元素	Without	B	B+Cd	NBS
Br	9.8	8.7	9.1	10
Rb	9.6	12	9.7	12
Th	0.060	ND	0.060	

NBS Coal (1632a)

元素	Without	Cd	B	B+Cd	鈴木	NBS
Sm	2.8	2.6	2.8	2.4	2.9	
U	1.1	1.1	0.99	1.0	1.25	1.25
As	7.9	8.9	9.7	8.9	8.9	9.3
Br	43	40	41		38	
Sc	6.0	4.4	6.3	7.0	5.4	(6.3)
Ni	ND	19	15	14	18.9	19.4
Fe	12000	8600	10000	8400	11300	11100
Co	7.0	6.2	7.5	6.1	6.5	(6.8)
Zn	36	41	46	40	35	28
Se	2.7	2.4	2.5	3.2	2.6	2.6
Ba	120	120	100	140	104	
Eu	0.53		0.57	0.47	0.5	(0.5)
Th		4.4	3.9	2.5	4.1	4.5

NIES 血清

元素	Without	Cd	B	B+Cd
Au	0.0052	0.0059	0.0062	0.0072
Br	7.7	7.0	9.9	8.0
Na	2400	3100	3000	3400
Se	0.32	0.11	0.12	0.15
Rb			0.27	0.22

NBS Coal Fly Ash (1633a)

元素	Without	Cd	B	B+Cd	鈴木	NBS
Sm	17	18	19	16	19.4	
U	8.6	9.6	8.7	10	10.3	10.2
Mo	28	31	32	21	27	(29)
As	120	150	160	130	145	145
Br		1.7	2.3	1.6	2.2	
Fe	120000	81000	170000	73000	94000	94000
Eu	4.1	4.2		2.1	3.7	(4)

NIES 頭髮

元素	Without	B	B+Cd	NIES
Au	0.017	0.018	0.021	0.015
Br	110	87	84	90
Zn	200	190	210	170

(): 参考値
空欄: 定量されていない。
ND: 検出されていない。

文 献

1) 第28回放射化学討論会 要旨集

2) 鈴木章悟, 平井昭司: 分析化学, 31, 443 - 449 (1982)

(明治大農) ○塚田正道

(都立大理) 山下京子、堀内公子、速藤和豊、中倉弘道

動植物中のランタノイド元素の存在量パターンは岩石類で検討されてきたほどには、その系列を見出しにくい。一般的に考えでは、植物は、その水が生育している環境中のランタノイド元素含量のパターンを反映すると思われるが、はっきりしない。その原因の一つはこれらの元素含量が極端に低く、分析値を定めにくいためである。これは植物について言うならば、環境中のランタノイドの化学状態が、吸収できる「可給態」としてのみ、存在している訳ではないと考えられる。

そこで、本実験では、土壌の一定量を採取し、適当な処理の後、カラムに詰め、各種の抽出液でランタノイドを抽出すると同時に、その土壌に生育した茶の若葉を分析することにした。また、ランタノイドを添加した培養液を用いて酵母を培養し、ランタノイドの取り込みパターンを比較検討してみることにした。試料の化学処理には前報¹⁾と同様にアクチバアルトレーサー前濃縮法を適用し、分析には、中性子放射化学分析法を用いた。

I. 試料 (全て二組調整した)

ヤブキタ茶および土壌: 茶の葉は新芽を含めて、上より5~6枚の若葉をとり、直ちにイオン交換水と蒸留水で洗い、ろ紙上に広げて水分を除き、風乾した。その後、85℃で24時間乾燥した。これを、ポリエチレンの袋に入れ、外側から手でこみ、砕けた部分を2mmの内孔ふるいを通した。通過した粉末状の茶葉を約1~2g精秤してテフロンびんに入れ、アクチバアルトレーサーとして¹⁵⁶Dyの濃縮安定同位体と分解剤(HNO₃ 約4mlとH₂O₂ 3~4滴)を加えてテフロン板で蓋をし、ステンレス密封容器中にセットして、150℃、4時間を分解させた。

土壌は茶畑(火山灰土 Andosol: 黒ボク土)の標岡より採取し、風乾して軽く土塊を砕き、2mmの内孔ふるいを通した。これを85℃、24時間乾燥後、7gを分取(conc-HCl抽出の場合3g)して、図1のような装置の、抽出管Bに詰め、容器Aから、約10時間で100mlの抽出液を流した。この抽出液は0.2μmのフィルターを通してからトレーサーを加え、テフロンびん中で適量になるまで加熱減量してからテフロンびんへ移し、茶葉の場合と同様に分解した。使用した土壌のpHは4.5(生土10gに25mlのH₂O又は1N-KCl液を加え、かき混ぜて30分放置後)であった。

抽出液: conc-HCl, 1/10-HCl, 1N-CH₃COONH₄ (pH 7.0), 1/20-EDTA (pH 4.5) 各100ml。

市販パン酵母(S.セリビシエ): 培養液(glucose 500g, (NH₄)₂SO₄ 8g, KH₂PO₄ 8g, MgSO₄·7H₂O 4g, yeast extract 1g, 水4L)に各ランタノイド元素が10ppm前後になるように添加し、生酵母200g(乾燥体75g相当)を加えて25℃、48時間後に酵母を回収し1/10-HCl及び蒸留水で洗い、

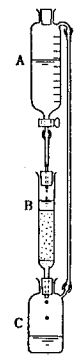


図-1 土壌抽出装置
A 抽出液容器
B 抽出管
C 受器

つかたまえみち、やましたきょうこ、ほりうちきみこ、えんどうかずとよ、なかはらみちるみち。

凍結乾燥した。この1~2gを茶の葉と同様に分解した。

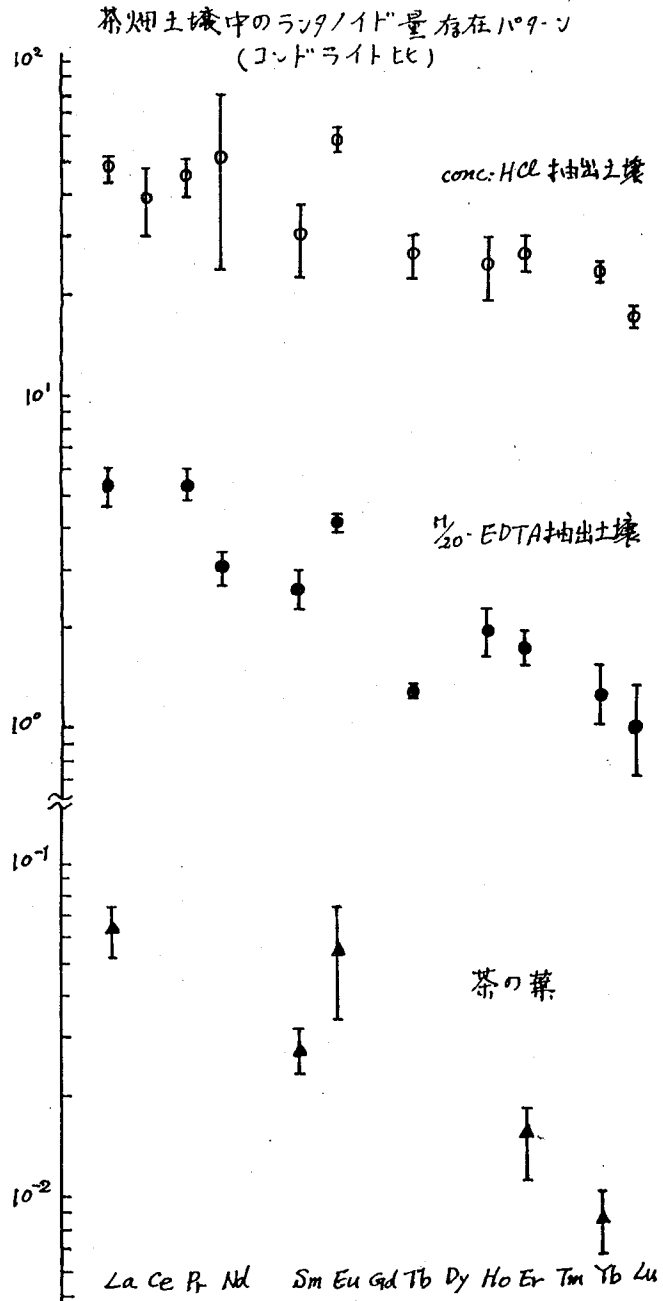
II、前濃縮：上記の酸分解試料に600 μ l(0.2M-Fe³⁺)の鉄溶液を加えてから、アンモニア性アルカリとし、ランタノイド元素の鉄共沈物として前濃縮した。ただし、conc-HCl抽出試料中には多量の鉄成分が含まれているので鉄溶液を加えていない。鉄共沈物は吸引ろ過してろ紙上に集め、乾燥後、ポリエチレンで二重封入し、中性子照射用試料とした。

III：照射：立教大学原子炉F21-C孔でスタンダードとモル比2時間照射し、冷却後、短時間の化学分離を加えてから α -線スポットロトリーを行った。

化学収率は、アクチバブルトレーサーとして加えられた¹⁵²Dyと通常の放射化学分析に使われる¹⁶⁴DyとのRI生体量から前報(1)に述べた方法に従ってDy量を決定し、収率を求めた。

IV：結果、右図は結果の一部である。土壌抽出液ではconc-HCl液中に抽出されたランタノイド元素が多い。これらの含量をコンドライトの値で規格化した場合、図のように、塩酸とEDTAではその勾配に差がみられる。茶の葉について、長寿命核はまだ測定中である。

文献(1)：アクチバブルトレーサー前濃縮法による動植物標準試料中のランタノイドの放射化学分析(2)；第28回放射化学討論会1809場田、他。



(科警研) ○岸 徹, 大木 博, 吉田公一

1. はじめに

法科学の分野では、異同識別と称して資料の相互比較を行なうことが科学捜査の面から重要な課題である。このためには、資料の主成分、微量に含有される不純物などを分析してそれらを相互に比較、対照する方法が一般的である。

文書偽造などで問題となる印肉は顔料と油脂類その他の添加剤を練り合わせた油性色剤であり、印肉に使用される顔料には、銀朱、マーキュリーカドミウムレッドなどの水銀を含む顔料、クロムバーミリオンのような鉛系の顔料が朱色成分として使用され、増量剤としては硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの白色顔料が用いられている。通常、これらの検査に際しては押印された印影の印肉が対象となり、特に、2枚の用紙に分割された割印印影の印肉の同一性、さらに、押印に用いた印肉が常用している印肉であるか否かいつごろ押印されたものか、決定する必要がある。

今回、昭和20年代から40年代にかけて公文書に使用された印肉について、中性子放射化分析によりその成分を分析して比較検討した。さらに、近年市販されている印肉の成分との比較もあわせて行なった。

2. 実験

(1) 試料

国内を北海道・東北・関東、中部・近畿、中国・四国・九州の3地域に分け、各地域から昭和22, 25, 30, 35, 40の各年度に押印されたことが明らかな印影、計41例を無作為に選び試料とした。図1に示すように、印影の輪郭線部分からマージナルゾーンが認められる箇所をカット面積3x6mmのパンチカード用挟みを用いて採取し、ポリエチレン袋に封入して照射用試料とした。

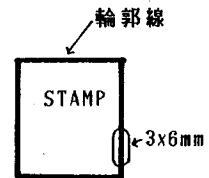


図1 試料採取部位

(2) 放射化分析

中性子照射は、武蔵工業大学原子力研究所の原子炉 (TRIGA-1I型, 最大熱出力100kW) のF-リング管 (熱中性子束: $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で5時間行なった。

γ 線スペクトルは、2-3日間冷却したのち、Ge(Li)検出器 (キャンベラ社製, ^{60}Co 1332keVに対するFWHM2.0keV) と4096チャンネル多重波高分析器 (ノーザンサイエンティフィック社製NS-720あるいはキャンベラ社製シリーズ85) を用いて測定した。

きしとおる・おおきひろし・よしだまさかず

3. 結果及び考察

押印肉中からは、表1に示したように、Na, Hg, As, Mo, Cr, Baの6元素が検出され、各元素の検出率を表1に示した。また、検出された試料数を年度別に表2に示した。

Na, Baは、ほとんどすべての試料から検出され、HgとAsは59%のものから、MoとCrは71%のものから検出され、それぞれペアで検出された。

昭和22年の試料からは、いずれもHg, As, Baが特徴的に検出された。HgはHgSに、AsはAs₂S₃に起因するものと思われ、Baは、増量剤であるBaSO₄に由来する。その結果、この時期日本全国においてHg-As系の印肉が使用されていたことを示唆している。

昭和25年から30年にかけては、Hg, As, Cr, Moが検出されており、このうちCrとMoは赤色顔料モリブデンレッドを含むクロムバーミリオン(PbCrO₄, PbMoO₄, PbSO₄)に由来する。この時期は、Hg-As系からCr-Mo系へ移行する過渡期であり、昭和35年にはほとんどのものがCr-Mo系に代わっており、中には無機顔料を用いないいわゆるスポンジ朱肉の使用例も1例あった。昭和40年に至ってはHg-As系のものは完全に姿を消している。

サンプリングした部分への印肉の付着量については、おおよそ10-100μgであり紙からの影響を調べるために印影のすぐ近くの部分を対照試料として切り取り、同様に分析を行なった。その結果、微量のNaが検出されたが、印肉中に検出された元素を妨害する程の量は含有されていなかった。

近年の市販の印肉は、Hg-Cd系、Hg-Cd-Cr-Mo系、Cr-Mo系、その他赤色有機顔料を用いているものの4種に大別でき¹⁾、高価なものは、Hg-Cd系、安価なものは、Cr-Mo系あるいは有機顔料系のスポンジ朱肉となっている。このように印肉の成分は、昭和20年代のものとは明らかに差異があり、時代とともに変化していることが明らかとなった。

1) 岸, 狐塚, 吉田, 及川, 科学警察研究所報告, 31, 290 (1978)。

表1 印肉中の元素検出率(%)

Na	100
Hg	59
As	59
Mo	71
Cr	71
Ba	95

表2 昭和20-40年代の印肉中の元素検出数

年度	Na	Hg	As	Mo	Cr	Ba
22	9	9	9	0	0	8
25	9	7	8	7	7	8
30	9	6	6	9	9	9
35	9	2	1	8	8	9
40	5	0	0	5	5	5

* 22, 25, 30, 35年度はそれぞれ9種, 40年度は5種。

加曾利遺跡出土縄文土器の放射化分析

(東京国立文化財研, 東大・理*)

○富沢 威, 葉袋佳孝*, 富永 健*

1. はじめに

遺跡縮年の最も基本となる資料に、土器がある。近年、考古学の分野で起った重要な課題に、土器の産地推定という問題がある。土器の産地推定とは、その土器がどの地域でつくられたのかという議論であるが、一般には異なる遺跡間での土器の異同識別という意味で用いられている。異なる遺跡間での土器の異同識別を有効に行うことができれば、土器型式や文様に基づく知見から、製作技法が伝播した文化圏や土器の移動による交易地域などに関する問題点を解明する手がかりになることが期待される。

土器の原料構造の特徴を最も反映している情報は化学組成であるが、わが国の縄文土器試料に関しては、主成分から微量元素にわたる多数の元素についての信頼できる詳細な定量分析の報告例は少ない。本研究では、土器の産地推定の基礎的研究として加曾利遺跡出土縄文土器の原料構造の特徴を把握することを目的に、微量元素について検出感度が高い中性子放射化分析を応用し、従来の分析化学的検討ではその分析技術の困難さから棄却されていた微量元素に着目して、土器群を識別するのに有効な指標元素についての検討を行った。遺跡を特定するのに有効な指標元素とは、同一遺跡の土器間では均一であるが、異なる遺跡の土器間では有意な差を示す元素である。

2. 実験の方法

(1) 分析試料

土器の胎土は遺跡附近で産出する粘土を使用する 경우가多いと考えられることから、加曾利遺跡で出土する縄文土器を識別する指標元素を検討するには、出土土器とともに、原料と推察される遺跡附近で産出する粘土の定量値に基づく比較検討が必要である。

今回は、加曾利遺跡出土の縄文土器30点と、その比較試料として千葉県滑橋遺跡出土の縄文土器8点、および現段階では土器の原料粘土であると推定されている滑橋附近で産出する赤粘土、白粘土、および腐植土や砂などについて定量分析した。土器試料は、紀元前3000~2000年の加曾利E式土器である。

(2) 中性子放射化分析

分析には、土器破片内部層の風乾試料を用いた。分析試料は、土器破片からおよそ2cm角の試料を採取しメノウ乳鉢で粉末にした後、100mgを採取しポリエチレンシートに封入した。熱中性子の照射は、武蔵工業大学原子力研究所および立教大学原子力研究所の原子炉照射孔を用いた。武蔵工業大学原子力研究所のTRIGA II型原子炉では、気送管(熱中性子束 $1 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)と照射溝(熱中性子束 $4 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)を用いた。短寿命核種は、土器試料を気送管で1分間照射し、7分冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を用い、5分間γ線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、試料を照射溝で15時間照射し7日間冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096

とみざわ たけし, みない よしたか, とみなが たけし

チャンネル波高分析器で、3000秒の線スペクトルの測定を行い、1ヶ月冷却後、Ge(Li) 半導体検出器と4096チャンネル波高分析器で、30000秒間の線スペクトルの測定を行った。立教大学原子力研究所のTRIGA II型原子炉では、回転試料棚(熱中性子束 $5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)と、F-21孔(熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)の照射孔を用いた。短寿命核種は、試料を回転試料棚 RSR孔#1で1分間照射、7分冷却後、Ge(Li) 半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を用い5分間の線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、F-21孔で18時間照射した。測定については前出に準じて行った。短寿命核種、長寿命核種の定量はG-2, JB-1とJG-1を標準試料に用いた。短寿命核種は、Al, V, Ti, Ca, Mnなど、長寿命核種は、Fe, Co, Sc, 希土類元素など20数元素を定量した。

3. 結果と考察

中性子放射化分析により得られた加曾利遺跡出土縄文土器の組成は、遺構の相違や試料間で元素存在度に差異が認められる。各元素について検討を行ったが、ここではその結果を要約する。表1に、縄文土器の分析結果の一部を示す。縄文土器は、 Al_2O_3 15~20%, Fe_2O_3 4~8%, Na_2O ~1%, CaO ~2%, MgO ~2%, MnO ~0.06%前後の化学組成であって、AlとFeに富む粘土化率の高い複雑なマトリックスの胎土である。北貝塚や東傾斜面出土の土器はCaに富む傾向があるが、これらは貝塚の貝層中で主に出土する土器であることから、埋蔵中の環境を反映している可能性がある。縄文土器の組成は概して類似しているが、土器試料の識別に有効と思われる元素には、正の相関関係が認められるFe, Sc, Co, Mnなどの元素がある。

中性子放射化分析で精度よく定量できる微量元素に希土類元素がある。コンドライトで規格化した希土類元素の分布パターンは、土器の胎土に使用された原材料の産地を反映した特徴的な土器の産地の識別に有効な情報を与えることが期待されている。先の3箇所の遺跡で出土する縄文土器の希土類元素の分布パターンは異なっている。加曾利遺跡のおよそ500m北東部に位置する滑橋の付近では、加曾利遺跡出土土器の原材料の可能性があると推察されている粘土を産出する。図1に、これら赤粘土、白粘土の希土類元素分布パターンを示す。北貝塚や東傾斜面出土の希土類元素分布パターンと比較すると、その分布が異なっていることなどから、加曾利遺跡出土の土器胎土は他の原材料が使用されている可能性が高いものと考えられる。また、土器試料の識別に有効と思われる手法にクラスター分析などの統計手法があるが、これらについては現在検討中である。

表1 縄文土器の平均化学組成

出土地	北貝塚	東傾斜面	滑橋
試料数	(20点)	(10点)	(8点)
Al_2O_3 (%)	17.0	19.4	20.4
Na_2O	0.69	0.97	0.68
TiO_2	0.7	1.3	1.5
MgO	1.6	0.3	1.8
CaO	1.4	1.5	0.7
MnO	0.03	0.04	0.03
Fe_2O_3	5.6	6.3	5.6
Sc (ppm)	31	26	29
V	170	180	270
Co	18	19	18
Cs	2.8	2.1	2.6
Ba	460	350	370
La	14	15	12
Ce	35	28	26
Sm	2.7	2.4	2.6
Eu	0.92	0.80	0.93
Yb	2.1	1.7	1.4
Hf	4.0	3.6	3.8
Th	5.2	4.8	5.4

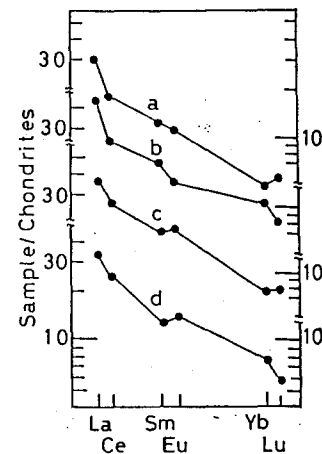


図1 希土類元素の分布パターン
a. 砂 b. 赤粘土 c. 赤粘土 d. 白粘土

(奈良教育大) ○三辻利一, 岡井 剛, 杉 直樹

1 全国の窯跡出土須恵器を蛍光X線分析, および放射化分析で分析した結果, ①-窯跡として, ある程度のばらつき(変動係数 K は $20 \sim 30\%$)はあるが, 一定の化学特性をもつこと, ②その上で, 窯跡出土須恵器には地域差があることが証明された¹⁻⁹⁾。この結果は分析化学的手法によって須恵器の移動を追跡できることを示唆する。これらの分析データを使って, 実際 K 須恵器の産地を推定する上 K , 一つの大きな障害がある。それは窯跡数が多すぎることである。この難点を克服する方法は窯跡を時代ごと K 整理することである。この点はこれほど詳しく研究されてきた考古学研究によって可能である。著者らは須恵器の産地推定の最も簡単な例として, 5世紀代の須恵器をとり上げ K 。この時期の須恵器を初期須恵器と呼ぶ。初期須恵器の窯跡は北九州, 四国, 大阪陶邑, 愛知県, 宮城県 K に発見されている。窯跡数が少ない K け K , 胎土分析によって容易 K 産地を推定することができ K 。今回は北九州の窯跡群と, その周辺の古墳・遺跡出土須恵器の分析結果 K ついで報告する。

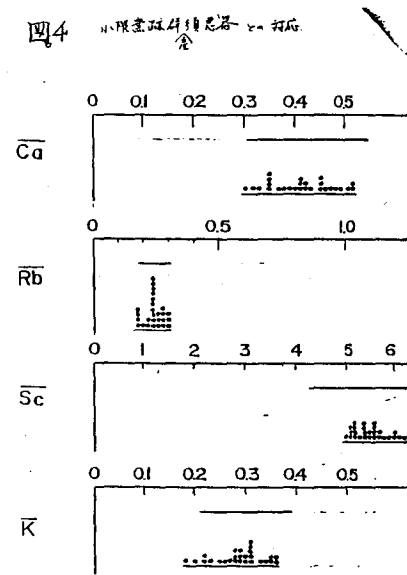
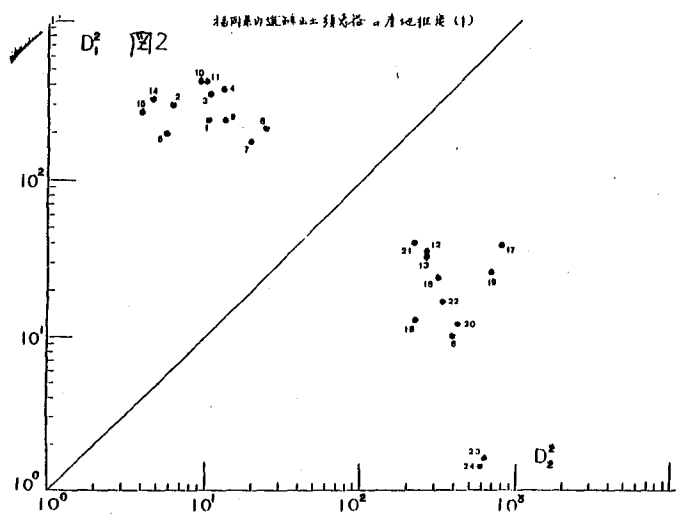
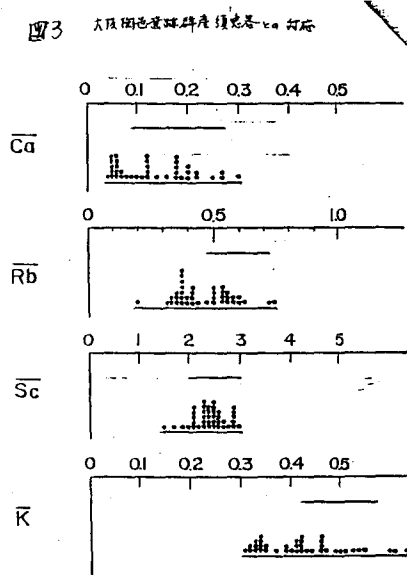
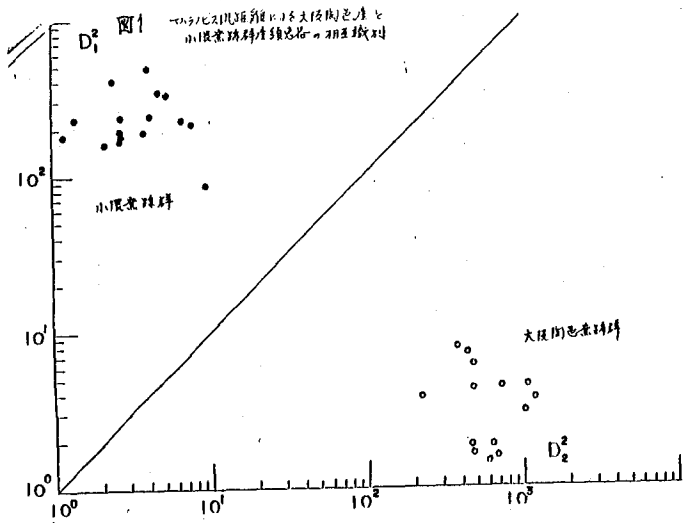
2 資料は九州大学, 北九州歴史博物館, 福岡県教育委員会, 佐賀県教育委員会から提供された。粉末 K してのち, エネルギー分散型蛍光X線分析法で K , Ca, Fe, Rb, Srを, K 放射化分析法でMn, Na, La, Scを測定 K 。標準試料 K JG-1を使用 K 。

3 福岡県世木市の小隈窯跡群産須恵器と大阪陶邑産須恵器はRb-Sr分布図, Sc因子 K によって相互識別できることが分 K 。両群の須恵器の相互識別にRb, Ca, Scの3因子を使 K 2群同判別分析法 K によって両群の重心からのマハラノビスの沈距離(D_1, D_2)を計算 K ¹⁰⁾, $D_1^2 - D_2^2$ プロットをと K 結果を図1 K 示す。両者は完全 K 相互識別されていることが分 K 。中央 K 引かれた傾線は両群の重心からの距離が等しい点の軌跡である。また, 小隈窯跡群周辺の5世紀代の古墳・遺跡出土須恵器の $D_1^2 - D_2^2$ プロットの一例を図2 K 示す。明らか K 地元, 小隈窯跡群 K 帰属するものと, 大阪陶邑窯跡群 K 帰属するものがあることが分 K 。この結果を念のため, 有初因子Ca, Rb, Sc, K の一次元分布図上で確認 K 。図3 K は小隈窯跡群 K 帰属 K ものの実例である。これらはすべて小隈窯跡産と判定される。一方, $D_1^2 - D_2^2$ プロットで大阪陶邑産 K 帰属 K もの K ついで, K は一度確かめ K のが図4である。ほぼ, 大阪陶邑領域内 K 対応するが, 一部 K はみ出すものがあることも明らか K な K 。これらの産地は保留 K としても, 大阪陶邑産須恵器があることも明らか K な K 。こうして, 地方窯の周辺の古墳・遺跡 K は, 地元産の須恵器のみならず, 大阪陶邑産須恵器が供給されていることが明らか K な K 。この結果から, 初期須恵器の移動 K 関する一つの仮説が考 K え K 。

文献 (1) 三辻利一「古代土器の産地推定法」(ニューサイエンス社)(1983), (2)三辻利一, 圓尾好宏: X線分析の進歩13集(1981), (3)三辻利一, 堤島正實: 同上(1981), (4)三辻利一, 森田松治郎, 同上15集(1983), (5)三辻利一; 山口県理蔵

みつじとしかず・おかのりけし・すぎなおき

文化层调查报告分集(1983), (5)三过利一; 香川梁古代窑迹遗址分布调查报告1 (1984), (6)三过利一, 横田 隆: 秋大史学(1984), (7)三过利一; 千葉県文化层センター纪要(1984), (8)三过利一: 「奥住古窑跡群」(1983), (10)三过利一他: 奈良教育大纪要(1985)



ポスター発表

第1日 10月1日(火)

第1日 10月1日(火)

核壊変・核反応 P01~P02

メスバウアー分光法 P03~P04

ホットアトム化学 P05

放射化分析 P06~P08

(阪大理) ○篠原厚、斎藤直、横山明彦、庄司正秀、馬場宏、
(高工研) 安藤正海、(大阪電通大) 谷口一雄

高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設 (PF) で、現在 2.5 GeV の電子ストレージリングからの放射光の利用が始まっている。そこに世界で唯一の縦型ウィグラーが設置されており、最近定常的運転が始まった。このウィグラーは硬 X 線領域の強力な光源であり、原子の内殻や核準位の低エネルギーの領域をカバーすることが出来る。それゆえ、このような領域の有力な研究手段となると考えられる。そこで我々は、電子遷移による核励起 (NEET) の研究におけるイオン化源として利用することを考え、まず、すでに NEET が観測されている ^{189}Os について白色光によるより定量的な測定、及び単色光によるメカニズムをより明確にする実験を計画した。 ^{189}Os の K 殻がイオン化されると NEET により $\text{KM}_{4,5}$ 電子遷移のエネルギーが核に与えられ 70-keV 核準位への核励起がおこる可能性がある。その準位からは $^{189\text{m}}\text{Os}$ への少量の分岐があるため、K 殻をイオン化して $^{189\text{m}}\text{Os}$ が生成されると NEET の検証となる。実験はウィグラーの立ち上げ時期に行なわれたため、現時点では白色光による実験のみが行なわれており、 $^{189\text{m}}\text{Os}$ の生成を確認している [1]。ポスターでは、ウィグラー等の実験施設を簡単に紹介し、放射光による核励起実験の結果を報告する。

【実験装置】

PF にあるウィグラーは、単周期、垂直偏光型で、 0.1\AA 領域での十分な強度を得るために超伝導磁石を使っている。磁場強度は最高 6 テスラで、その場合の臨界エネルギーは 0.4968 \AA (24.96keV)、ストレージリングの最大電流は 500mA とされている。図 1 に、ウィグラーと通常の偏向磁石からの放射光の計算によるエネルギースペクトルを示す。これから、ウィグラーの場合、かなり高エネルギー領域でも非常に強い強度を持つことが分かる。このウィグラーは、図 2 に示すように、2.5 GeV 電子ストレージリングの偏向磁石 B13 と B14 の間の直線部分に設置されており、ビームラインは BL-14A, B, C の 3 本に別れ、それぞれ 1.3mrad の光を導いている。実験は BL-14B で行なった。図 2 に示すように、0s ターゲットは光源から 22m の所に光軸に対して 45° で置き、0s K X 線の測定のために、LEPS を 90° 方向、1.8 m の位置に設置した。

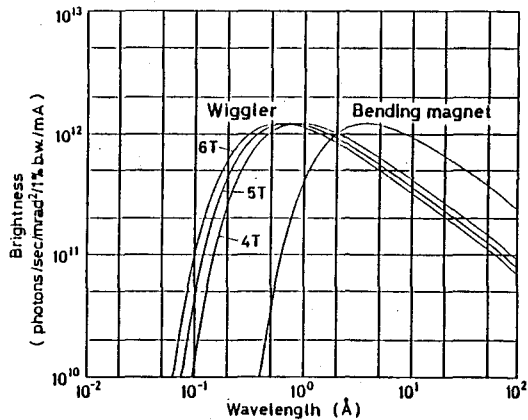
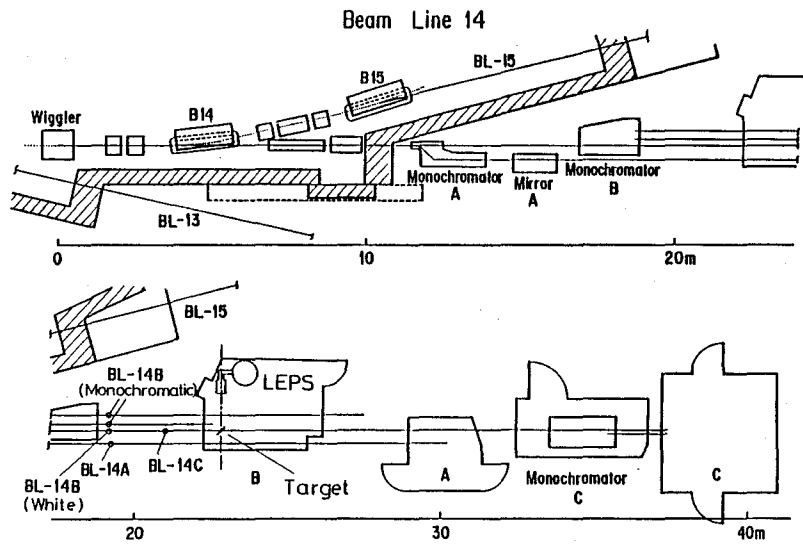


図 1. PF 放射光の光子数の波長分布 [2]。

しのはらあつし、さいとうただし、よこやまあきひこ、しょうじまさひで、ばばひろし、
あんどうまさみ、たにぐちかずお

図2. BL-14 のアウトライン。 BL-14Cは BL-14B(White) の上を 通っている。 実験は B ハッチ内で BL-14B(White) を使って行なわれた。



【実験及び結果】

ターゲットは銅ディスク上にプレスした直径2.5cm、厚さ 0.064-0.194g/cm²のOs金属粉末で、照射中水冷した。照射は白色光モード、ウィグラー磁場強度5テスラ、リング電流150-80mAで、約5時間、プランクとテストを含む数種類のターゲットについて行なった。照射中LEPSによりOsK X線を測定し、OsK空孔生成量を求めた。NEETにより生成される^{189m}Osの測定は、照射後直ちに、窓なしガスフローGMカウンターによる内部転換電子の測定、もしくはLEPSによるOsL X線の測定によって行なった。その結果双方ともに^{189m}Osの生成が確認された。図3に観測されたOsL X線スペクトルの一例を示す。結果として、NEET確率、 $P = (8.3 \pm 2.2) \times 10^{-9}$ を得た。これは以前得られた値[3]よりかなり小さい値である。しかし、原子核の γ 線共鳴吸収の寄与よりは大きく、大部分はNEETによると考えられる。またこれは、放射光により原子核を励起した2番目の例であろう。しかしながら現時点では、ビーム強度の不足のため、単色光による精密測定に進むことは困難な状態である。

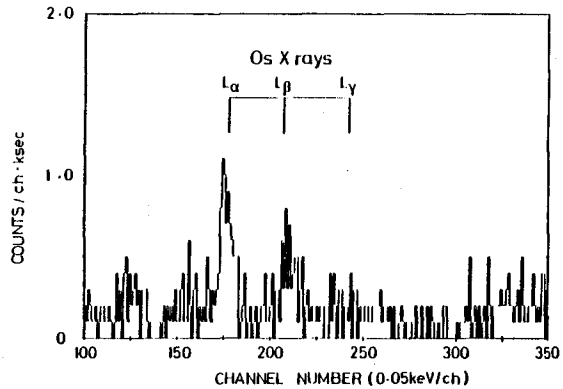


図3. 観測されたOsL X線スペクトルの一例。照射終了45分後より10000秒間測定。

【参考文献】

- [1] A. Shinohara et al., Activity Rept. of Photon Factory 1983/84, VI-133 (1984).
- [2] T. Yamakawa, private communication.
- [3] K. Otozai et al., Nucl. Phys., A297, 97 (1978).

昨年の発表において、我々は $^{197}\text{Au} + ^3\text{He}$ の反応系におけるAu同位体生成比を報告し、入射エネルギー25MeVにおいて ^{195}Au の生成断面積が ^{196}Au 生成断面積の約2倍になることを指摘した。 $^{197}\text{Au}(^3\text{He}, \alpha)^{196}\text{Au}$ 反応において、最も優勢な反応機構は典型的な直接反応の1種である1中性子ピックアップ反応と予想され、これは昨年発表した平均反跳飛程の測定結果によっても裏付けられている。一方、 ^{195}Au を生成する反応機構としては、複合核を経る蒸発過程($^3\text{He}, \alpha n$)、2中性子ピックアップ反応($^3\text{He}, ^5\text{He}$)などが予想される。しかし、前者においては荷電粒子放出がクーロン障壁により著しく抑制されるため、断面積の絶対値を説明できず、後者においては α と ^5He の安定性の著しい差のため、 ^{196}Au 、 ^{195}Au の断面積比を説明することが困難である。そこで我々は昨年 ^{195}Au 生成反応機構として次の様な2段階反応を仮定し実験結果の説明を試みた。第1段階は α 粒子の前平衡過程的放出であり、その結果残留核 ^{196}Au は広い励起エネルギー範囲にわたって分布する。第2段階は第1段階において中性子分離エネルギーよりも高い励起エネルギーを得た ^{196}Au の中性子放出による脱励起過程であり、この結果 ^{195}Au が生成する。今回放出粒子のエネルギースペクトル及び角度分布を測定することにより、

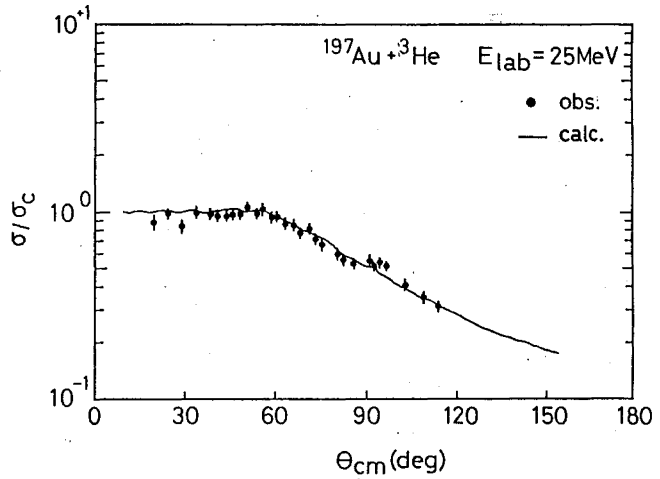


図1 弾性散乱断面積の実験値及び計算値

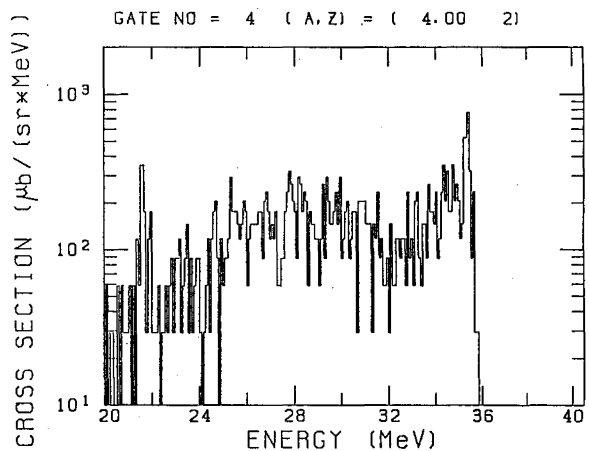


図2 45°(lab)における α エネルギースペクトル

しょうじまさひで、わかまつさとし、さいとうただし、しのはらあつし、たかはしなると、
 ばばひろし

中間状態¹⁹⁶Auの励起エネルギーの直接的測定が可能となったのみならず、前平衡過程の寄与を示す結果を得たので、併せて発表する。

実験は阪大理原子核実験施設サイクロトロン²⁾の25MeV³Heビームを使い大型散乱槽にて行なった。厚み1 μmのAuホイルをターゲットとし、散乱槽のターンテーブル上にSSDによる1組のカウンタースコープを置き放出粒子を測定、同時に75°に固定したSSDをビームモニターとして使用した。データはPDP11を使用してイベント毎にリスト型式で収集した後、大型コンピュータを用い粒子識別を行ない、各種粒子のエネルギースペクトルを得た。実験は35°, 45°, 60°, 75°, 90°各々の角度においてp, d, ³He, αを測定した。なお予め弾性散乱断面積の測定を行ない、計算コードELAST2²⁾により光学模型のパラメーターを定め(図1)、その計算値を使用して各実験におけるビーム電流を補正した。図2は45°におけるα粒子の断面積を重心系のエネルギーに対してプロットしたものである。この図からスペクトルは、低励起状態に対応する高エネルギー($E_{\alpha} > 32.5 \text{ MeV}$)のα粒子と、高励起状態に対応する低エネルギー($E_{\alpha} < 32.5 \text{ MeV}$)のα粒子の2成分より成ることがわかる。高エネルギーのαは1回の相互作用により1中性子をピックアップする(³He, α)反応に対応し、残留核のレベルに相当する位置に共鳴ピークが観測される。一方、低エネルギーαのスペクトルは統計の不足によるばらつきはあるものの連続とみなすことができ、個々の離散的軌道に対応するよりむしろ前平衡的に放出されていると理解するのが妥当であろう。さらに低エネルギーにある数本の共鳴ピークは¹¹Cなどの軽核によるものと考えられるが、現在解析中である。図3はα粒子を残留核の励起エネルギー(E_{ex})によって分類し、それぞれの成分の角度分布を示したものである。やはり2成分間の相違が認められ、低励起状態に対応するα粒子は前方に強く集中するが、高励起状態に対応するα粒子は角度分布がより等方的である。

発表では熱平衡状態からの放出の再検討も含み、前平衡過程からの粒子放出のモデル^{3,4)}との比較など、さらに定量的な議論を行なう予定である。

【文献】

- 1) 庄司ら, 第28回放射化学討論会, 2A04(1984).
- 2) M. Igarashi, INS-PT-26(1965).
- 3) H. Feshbach et al., Ann. Phys. (N.Y.) 125(1980)429.
- 4) C. K. Cline, Nucl. Phys. A193(1972)417.

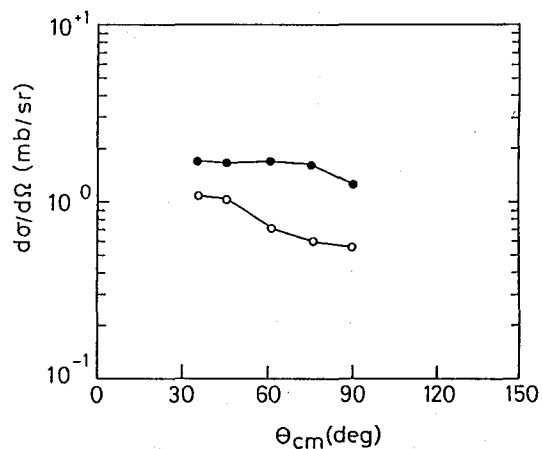


図3 高励起状態、低励起状態に対応するα粒子の角度分布。

○: $0 \text{ MeV} < E_{ex} < 3.2 \text{ MeV}$

●: $3.2 \text{ MeV} < E_{ex} < 10.4 \text{ MeV}$

混晶 $(Mg, Fe)SO_4 \cdot 7H_2O$ ($x = Fe/(Fe+Mg)$) において、 x の値が小さい時にはその構造は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ と同じ斜方晶系である。一方、 x が大きいと Jahn-Teller (JT) 効果により $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ と同じ単斜晶系になる。ところが x のある範囲では JT 変態によるエネルギー減少とその変態に伴う弾性エネルギーの増加がほぼ等しくなるので混晶は存在しない¹⁾。このことから、この x の範囲の端近くでは結晶はそれ程安定でないと思われるので、 ^{57}Co を結晶中にドーブした場合その崩壊による後遺効果として興味ある現象が現われる可能性がある。このような考えの下に我々は混晶を試料とするメスbauer吸収実験と、線源実験の結果の比較を行った。

【実験】

試料は $MgSO_4$ と $FeSO_4$ の混合物の 1N 硫酸溶液から室温でゆっくり沈殿させて作った。測定には沈殿の初期の段階にできた結晶の部分のみを使った。溶液中での Fe 濃度 $x_2 = Fe/(Fe+Mg)$ が 18.5% 以下では結晶の外形は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ に近く、それ以上では $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ のタイプであった。結晶中の Fe 濃度 x は原子吸光法で決めた。 ^{57}Co をドーブした混晶も同様の方法で作った。

【結果と考察】

x と x_2 との関係は Balarew et al.¹⁾ の結果とよく一致した。即ち、 $0.17 < x < 0.39$ の範囲では結晶は存在しない。試料のメスbauer吸収スペクトルには Fe^{2+} のみの吸収があり、それらの I.S. と Q.S. を x の関数として示したのが図 1 である。I.S. は事実上一定であるが Q.S. の方は $x=0.17$ と 0.3 の間に差があり、その後で一定である。 $0.3 < x < 0.39$ にある点は多分 $x < 0.17$ と $x > 0.39$ である結晶の混合物であろう。従って構造は $x < 0.17$ では斜方晶系で $x > 0.39$ では単斜晶系であることを示している。これらの結果は Siebke et al. の結果とよく一致している²⁾。

^{57}Co をドーブした試料の発光スペクトルは、二種の Fe^{2+} と一種の Fe^{3+} を仮定して解析された。いくつかのメスbauerパラメータの x による変化を図 2 に示す。ここでは吸収スペクトルの Fe^{2+} に相当するものを $Fe^{2+}(1)$ と書く。 $Fe^{2+}(1)$ の Q.S. の変化は図 1 の場合より大きい x で起こっている。 $x=0.4-0.5$ では結晶は単斜晶系の構造であるが Q.S. の値は $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ のものに近い。このことは、 ^{57}Co の EC 崩壊後にできた ^{57}Fe の近くでは JT 変態が局所的に無くなっているということを示している。JT 変態は一般に高温で無くなることを考え合わせると、格子振動の局所的な励起が起こっているのかもしれない。こう考えると、 $x=0.4-0.5$ で $Fe^{2+}(1)$ の線幅が広がっているということも矛盾なく説明できる。時間と共に励起された振動はおさまってゆき、JT 変態は再び現われる。そしてその間に Q.S. はより大きな値へと変化し、その結果として線幅は広くなる。線幅の増加は他の理由で起こっているのかもしれないが、ここで得られた結果は JT 変態の一時的な消失の大いなる可能性を示している。

こばやしたかゆき、ふくむらかずこ

Fe の線幅が $x=0.55$ の近くで急に変化していることは、これより大きい x で成分が一つなくなっていることを示している。

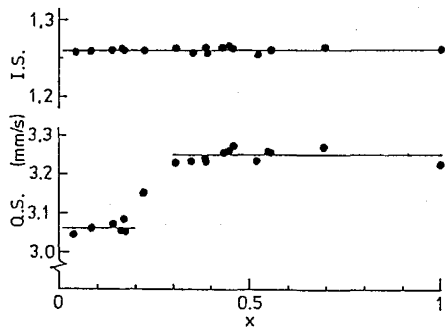


図 1

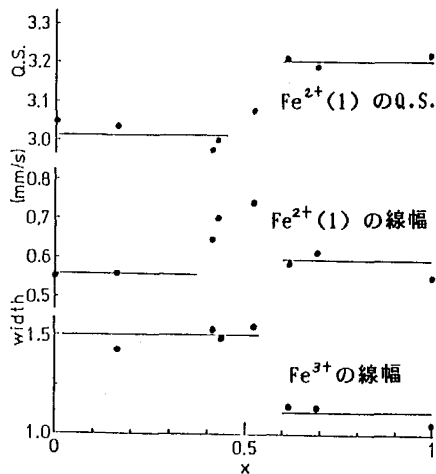


図 2

参考文献

- 1). Chr. Balarew, V. Karaivanova and S. Aslanian, Kristall und Technik, 8, 115 (9173).
- 2). W. Siebke, H. Spiering and E. Meissner, Phys. Rev. B, 27, 2730(1983).

(都立大理)・三浦太一 初川雄一 矢永誠人 遠藤和豊 中原弘道
(東北大 サイクロ) 藤岡 学

〔緒言〕 メスバウアー分光学における異性体シフト δ の測定より、化合物の原子核位置における電子密度 $\rho_v(0)$ を定性的に議論した研究は数多く報告されているが、定量的に議論した研究はほとんどなされていない。ところが、前回の討論会¹⁾において報告したように、M1遷移における内部転換係数 α と $\rho_v(0)$ の比例関係を応用し、内殻電子の電子密度は化学的及び物理的環境による変化は受けないことを考慮するとらは、

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \cdot \rho_{(n-1)s}(0) \cdot \Delta \left(\frac{dn_s}{\alpha (n-1)s} \right) \quad (1)$$

と書き表わすことができる。従って、 δ と最外殻及びその一つ内殻の内部転換係数の相対強度比を同一の試料について測定すると、両者の関係より $\Delta R/R$ (励起状態と基底状態の核電荷半径の相対的な差) が求まると同時に δ と $\rho_v(0)$ の関係式をも導くことができる。当研究室ではすでに¹¹⁹Snについてこの関係式を求めた²⁾。本研究では¹²⁵Iをプローブとし¹²⁵Teの δ と $\rho_v(0)$ の関係式を導きTeの各種化合物における $\rho_{4s}(0)$ を求めた。

また金属マトリックス中にイオン注入した不純物の電子密度 $\rho_v(0)$ は、不純物の金属中での挙動を知る上で非常に重要である。ホストの違いによる不純物の $\rho_v(0)$ の変化をホスト金属と不純物のWigner-Seitz cellの違いにより説明する試みがなされており、¹¹⁹Sn ⁸³Kr等では成功しているが、まだデータが少ないこともあり十分解明されていない。その中で第5周期の典型元素においては、メスバウアー元素が数多く存在する特異性とd電子の影響をおもひ受けることなく5s 5p電子の挙動を調べられるため興味を持たれる。本研究では¹²⁵Teの各種金属マトリックス中における電子密度を求め、すでに報告されている5sp元素の電子密度と比較検討した。

〔実験〕 試料は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターのEMISを用い、各種金属に¹²⁵Iを室温加速電圧20kVでイオン注入した。標源吸収体(96%濃縮

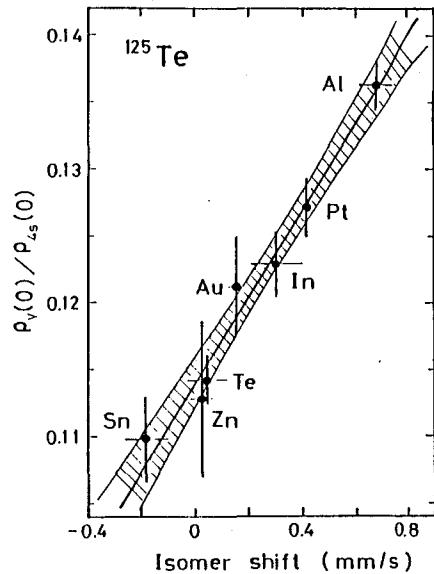


Fig.1

The electron contact density ratio $\rho_v(0)/\rho_{4s}(0)$ versus the isomer shifts δ (relative to a Zn¹²⁵Te absorber) as measured on ¹²⁵Te implanted into seven metal matrices. The solid line is the result of a weighted least-squares fit. The shaded region shows the allowed region of $\rho_v(0)/\rho_{4s}(0)$ as obtained from eq.(4) by using the theoretical value; $\rho_{4s}(0) = 928$ a.u..

みうらたいち・はつかわゆういち・やながまこと・えんどうかずとよ
なかほらひろみち・のじおかまなぶ

Zn¹²⁵Te) と液体窒素温度に冷却しX線ラマンスペクトルを測定した。さらに同一の試料を用い、東大核研のπ/2空芯型β線スペクトロメーター(ρ=75cm)で¹²⁵Teの35.46 keV M1遷移における内部転換電子を測定した。

[結果及び考察] 図1は、 $\rho_{5s}(0)/\rho_{5s}(0)$ と δ に対しプロットしたものである。縦軸横軸の誤差を考慮し最小自乗法により解析し $\delta/R = (0.853 \pm 0.115) \times 10^{-4}$, $\rho_{5s}(0) = 106 \pm 30.38 \pm 4.30 \sqrt{(6-0.302)^2 + 0.0686}$ a.u. (δ は吸収体 ZnTe に対しての値: mm/s) を得た。Ruby³⁾ によつて報告されている TeFe, TeCl₄ および本研究で求めた Te metal に対する δ を上式に代入し各々の $\rho_{5s}(0)$ を求めると、各々 60±8, 138±3, 108±2 a.u. となり TeFe においてかなりの 5s 電子が Te サイトに存在することがわかる。また Barrett⁴⁾ による Te 原子及び Te(I) に対する相対論的 Dirac-Fock の理論計算によると Te の最外殻の電子配置 5s²5p³5d², 5s²5p⁴, 5s² における $\rho_{5s}(0)$ は各々 61, 105, 145 a.u. と報告されており、 δ より求めた値と比較すると、TeFe は共有結合性化合物であり TeCl₄ はかなりイオン性の化合物であることがわかる。現在 MO 法による $\rho_{5s}(0)$ の計算を行っており他の化合物の $\rho_{5s}(0)$ とあわせて報告する。また今後他の元素に因しても $\rho(0)$ の値を求め、等電子配置をとる元素を中心にして異なる元素間での電子密度を比較することには興味をもたれる。

図2は本研究で求めた ¹²⁵Te 及びすでに報告されている他核種の電子密度を Wigner-Seitz cell の体積 V の逆数に対してプロットしたものである。Spijkervet⁵⁾ は、¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb では右下り ¹³³Cs, ⁸³Kr では右上りの相関があり、¹²⁵Te は右下りの相関になると予想した。しかし図より明らかなるように ¹²⁵Te の $\rho_{5s}(0)$ と V⁻¹ の間には相関関係はみられず、また ¹²⁹I に関しては相関関係はないと見るべきである。つまり最外殻に 5sp 電子をもつ ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb においては、ホストと不純物の Wigner-Seitz cell の体積の違いにより電子密度が変化したが、体積減少による 5s 電子密度の増加よりも 5p 電子の遮蔽効果に伴う 5s 電子密度の減少の方が変化が大きいため右下りの相関を示す。しかし ¹²⁵Te, ¹²⁹I の場合 Wigner-Seitz cell の体積の違いだけで $\rho_{5s}(0)$ を説明することはできない。不純物とホスト原子の間で何らかの局所的な結合が生じることが考えられるが現在検討中である。

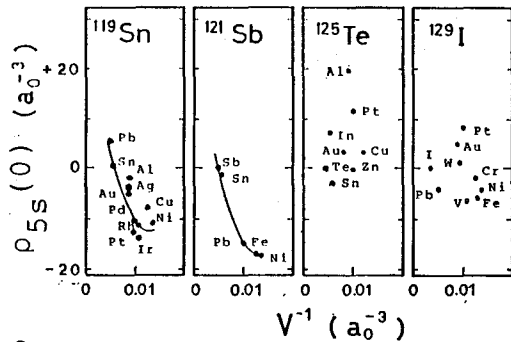


Fig. 2 Electron contact density versus inverse Wigner-Seitz cell V^{-1} . The electron density is given relative to that of the pure element.

[参考文献]

- 1) 三浦 5, 第28回放射化学討論会講演予稿集: 2005 (1984).
- 2) H. Muramatsu et al., Hyp. Int., 20 (1984) 305.
- 3) S.L. Ruby and G.K. Shenoy, Phys. Rev., 186 (1969) 326.
- 4) P.H. Barrett et al., Phys. Rev., 12B (1975) 1676.
- 5) W.J.J. Spijkervet et al., Hyp. Int., 9 (1981) 333.

結言

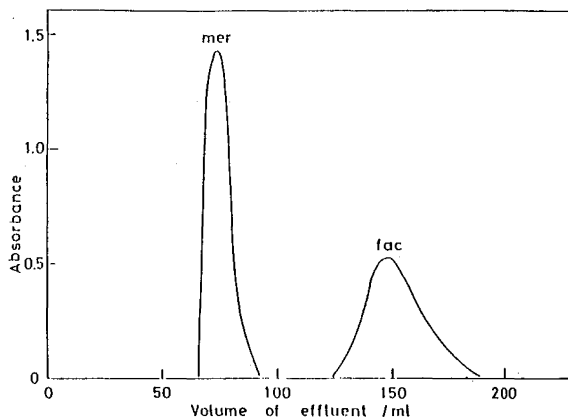
演者らは、反跳を受けた原子の化学反応を調べるために外部から反跳原子をインブ
ランテーションし、目的生成物の収率を調べてきた。対称なβ-ジケトン配位子として
もつIII価錯体の混合物へ⁵¹Crをインブランテーションした場合には、捕集錯体の中心金属
を置換した生成物が混合配位子錯体生成よりも優勢となる結果を得た。また、異なる配位
子を分子内にもつ混合配位子錯体をターゲットに用いた場合にも同様であった。そこで、
より詳しい機構を調べるために、今回は非対称なβ-ジケトン配位子として用いた場合
について検討を加えた。

照射

試料としては、クロム(III)のベンゾイルアセトン錯体(Cr(ba)₃)を用いた。
Cr(ba)₃は、シリカゲルカラムにより前もってmer-, fac-幾何異性体分離をしておき、そ
れぞれ試料とした。照射は、日本原子力研究所JRR-2炉(気送管照射、5×10¹³/cm²·sec、2
min)、立教大学原子力研究所TRIGA MARK II炉(RSR、5×10¹¹/cm²·sec、1.5hr)ではドラ
イアイス温度で、また東北大学原子核理学研究施設のELINAC(制動放射線照射、E_γMAX=
50 MeV)では、liq.N₂冷却のN₂ガスを試料に吹きつけながら行った。ここで、用いた
核反応は原子炉では⁵⁰Cr(n, γ)⁵¹Cr、ELINACでは⁵²Cr(γ, n)⁵¹Crである。反跳インブ
ランテーションの実験は、東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンターのAV
Fサイクロトロンで得られるプロトンビーム(E_p=15MeV)を用いた。この場合、試料は
Cr(ba)₃とV金属粉末の混合ペレットをターゲットとし、liq.N₂冷却のHeガスをター
ゲットに吹きつけながら照射を行った。この場合の核反応は、⁵¹V(p, n)⁵¹Crである。

実験

照射を終えた試料は、分析する
までの間、ドライアイス中に保存した。
試料は、ベンゼンに溶解後、シリカゲ
ルカラム(20mmφ x 150mmhigh)にチャ
ージし、ベンゼン-エチルエーテル(
V/V=95/5)混合溶媒で分離を行った。
図1には、吸光光度計によって測定し
たmer-, fac-Cr(ba)₃の標準的な分離
曲線を示した。実際の照射試料の分離
の場合にも同じ溶出位置に⁵¹Crが検出
されるが、放射線分解によるマクロ量
の相手方異性体は検出されなかった。

Fig.1 mer-, fac-Cr(ba)₃の分離曲線

成分毎に分取した測定試料は、Ge(Li)検出器-4kPHAを用い、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 秒程度の測定を行った。また、同溶媒だけによる溶離では、mer-、fac-Cr(ba)₃以外の成分は溶離されてはこなかった。

結果・考察

Table 1. mer-Cr(ba)₃ターゲットの結果

核反応	mer(%)	fac(%)
(n, γ)	5.8 ± 0.7	0.6 ± 0.1
(γ, n)	6.8 ± 0.2	0.9 ± 0.3
⁵¹ V(p, n) ⁵¹ Cr	31.2 ± 1.1	4.6 ± 0.4

Table 2. fac-Cr(ba)₃ターゲットの結果

核反応	mer(%)	fac(%)
(n, γ)	0.4 ± 0.1	2.2 ± 0.2
(γ, n)	0.6 ± 0.1	2.3 ± 0.3
⁵¹ V(p, n) ⁵¹ Cr	3.7 ± 0.5	11.0 ± 1.3

Table 1 には、mer-Cr(ba)₃をターゲットとした場合、および Table 2 には、fac-Cr(ba)₃をターゲットとした場合について得られた結果を示す。なお、それぞれの値は3回~6回の実験の平均値と標準偏差である。まず錯体の中心金属が核反応を起こす(n, γ)反応、(γ, n)反応の場合では、いわゆるリテンション値が相手異性体の収量を上回り、立体保存性がほぼ成立しているように見える。しかし、いずれの場合においても相手の幾何異性体の生成が少ないながらもはっきりと観測され、このことは何らかの機構で配位子の組みかえが起こっていることを示唆している。mer体ターゲットの場合、得られた幾何異性体収率比(mer/fac)は、(n, γ)反応で9.7、(γ, n)反応で7.5、またfac体ターゲットの場合の収率比(fac/mer)は、(n, γ)反応で5.5、(γ, n)反応で3.6であり、(γ, n)反応の方がやや小さい値を与えた。ここで統計的にその反応を考えると、もしも反跳原子がランダムに配位子と反応したとすると、生成するCr(ba)₃の組成は、ほぼmer:fac=3:1となるはずであり、これは実測値とかけ離れている。反跳原子が2つの配位子の配置を変えることなくCr(ba)₂を形成・経由して最終的にCr(ba)₃を形成したとするとmer体ターゲットの場合には、mer:fac=5:1、fac体ターゲットの場合には、mer:fac=1:1という収率比を与えるはずであり、さらに初期リテンション値(化学結合非解裂値+解裂直後再結合値)が1~2%程度存在すると仮定すると実験値は、統計的な期待値に近づく。

⁵¹V(p, n)⁵¹Cr 反応で⁵¹CrをCr(ba)₃中に打ち込んだ場合には、全て外界から侵入してきた反跳原子とCr(ba)₃の反応生成物として取りあつかえる。この場合はかなり様相が異なっており、III価錯体として溶離される成分の量の異常に多いことが目につく。異性体収率比は、mer体ターゲットでmer/fac=6.8、fac体ターゲットでfac/mer=3.0という値を示し、(n, γ)反応(γ, n)反応に比較してより小さい値を与えている。G.K. WolfらはCo[Cl₂(en)₂]NO₃に⁵⁷Coをインプランテーションした場合には、打ち込みエネルギーの大きい方が相手方幾何異性体の収量が多いことを報告しているが、この場合にもそれが言えそうである。

JRR-4 気送管施設を用いた短半減期核種放射化分析

○高野 武美 , 伊藤 泰男 (東大・原セ)
川上 弘紀 , 笹島 文雄 , 梅井 弘 (原研)

はじめに

日本原子力研究所 JRR-4原子炉に、気送管設備が整備され、原子力研究所内外の共同利用が開始されています。大学共同利用開放研究室でも数グループの実験者が利用し、経験が積みデータも出つつあるところです。本報告では、この設備の概要を紹介するとともに、短寿命放射化分析について報告します。

設備の概要と特性

本装置は短寿命核種の放射化分析を主目的としており、測定室に照射キャプセルの挿入・取り出し口を設け、短寿命核種の迅速な測定が行えるようにした。本装置の構成は、図-1の通りであり、主に次のような機能がある。

- (1) 実験利用者が独自に取り扱えるようにした。
- (2) 照射直後の試料の線量率を測定でき、高線量率の試料を測定室に転送できないようなインターロックを設けてある。インターロックした高線量率の試料は、線量の減衰を待って測定室のフードに取り出すか、炉室内の保管庫に取り出すかの選択を行える。
- (3) 照射筒にカドミフィルターを装荷できる。
- (4) キャプセルの繰り返し照射が可能である。
- (5) 常設された放射化分析装置が使用できる。

JRR-4は、軽水減速・冷却スイミングプール炉心タンク型で最大熱出力3.5MWの研究用原子炉である。気送管は反射体領域に設備されている。この気送管の特性は表-1の通りである。

図-1 JRR-4 気送管照射装置の構成

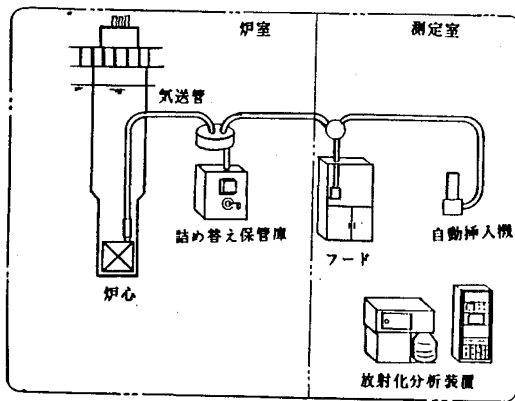


表-1 JRR-4 気送管の特性

中性子束密度	(カドミフィルター無しの場合)
	ϕ_{th} : 約 $4.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ϕ_f : 約 $8 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ カドミ比: 約 4
照射雰囲気	(カドミフィルター有りの場合)
	ϕ_{th} : 約 $1.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ϕ_f : 約 $9.5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ カドミ比: 約 1.2
照射終了からフード到着までの時間	約 25 秒
平均気送速度	約 10 m/s

たかのたけみ・いとうやすお・かわかみこうき・ささじまふみお・うめいひろし

実験

Se, Ge, Al, V, その他数種類の短半減期核種試料溶(原子吸光用標準液)を口紙に定量(1 μ g~1ng)滴下風乾後ポリ袋にシーム封入、JRR-4気送管(熱中性子束 4.5×10^{13} n/cm 2 ·s)で照射(20秒~180秒)した。照射後直ちに半導体検出器(X, γ 用ヒュア-Ge)で γ 線スペクトル測定、各元素の定性定量を行った。

結果と考察

図-2にSe, Ge, V, 各々の照射時間, 測定時間での計数を示す。Se, Ge, V, それぞれの検出限界は10ng, 10ng, 0.1ngであった。文献値¹⁾による検出限界は5 μ g(75 Se), 50ng(75 Ge), 1ng(52 V) (熱中性子束 1.8×10^{12} n/cm 2 ·s, ≤ 1 時間照射)であり、JRR-4での短寿命核種分析がいかに高感度であるかが示される。照射終了から測定までの時間が、前述の装置の安全対策、照射用ポリキャプセルの開封、試料の詰め替え、等で50秒を要する。Al($T_{1/2}=2.3$ m), V($T_{1/2}=3.76$ m)等の分単位の半減期の核種では、減衰は少ない。しかし、Se($T_{1/2}=17.5$ S)等の極短寿命核種では、減衰が多く検出感度の低下の原因となる。またアルミニウムの分析では、試料の包装材料, 標準試料用口紙, 等の不純物中のP, Siの速中性子による反応(31 P(n, α) 28 Al), (28 Si(n, p) 28 Al)も無視できない。

今後の対策として、照射用ポリキャプセル開封及び試料詰め替え時間の短縮などの改良が必要である。たとえば照射用キャプセルのままでの γ 線測定、繰り返し照射測定も考えられる。しかし前述のような妨害を防ぐため、試料包装材料, 標準試料用口紙等の選択が必要となる。また、安全対策であるモニタリングステーションの通過時間を許容しうる時間に短縮できるなら、極短寿命核種分析においては、感度, 精度, とともにさらに大きな効果が期待できる。

1) 高橋武雄編著・・・「超微量成分分析」出版社 産業図書 1972年 P 235

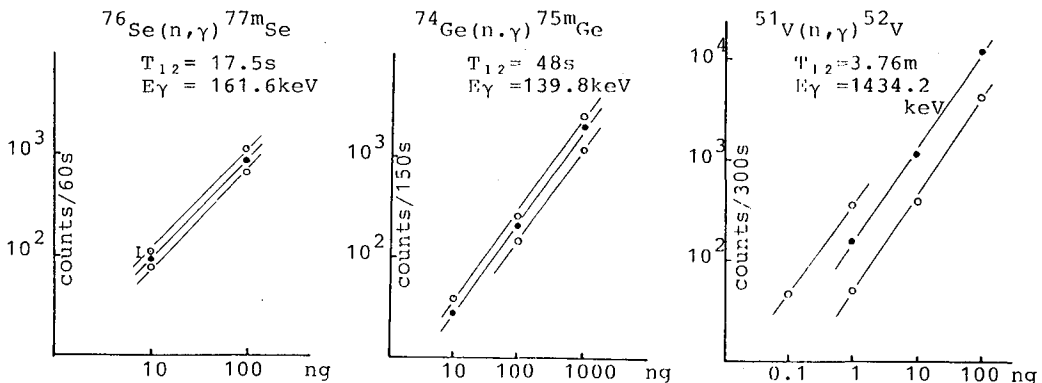


Fig.2 Counting yields of activation analysis of Se, Ge and V deposited on filter paper.

標準岩石の分析—放射化分析、蛍光X線分析、メスバウアー分析

(東大理¹・群馬大教養²・金沢大理³・地調⁴) ○葉袋佳孝¹・海老原充²・坂本浩³・青田尚美³・松本良¹・石橋純一郎^{1*}・富樫和也¹・安藤厚⁴・富永健¹ *現在、東大海洋研

1. 我々はそれぞれ独立のグループで地球化学試料、イン石など宇宙化学試料、環境試料、考古試料などを対象にして、放射化分析、蛍光X線分析などにより主成分元素や微量元素の定量を行ってきた。このような研究では、正確な定量値を求めるために、対象試料と類似のマトリクスを持つ元素含有量既知あるいは信頼すべき分析値が報告されている「標準試料」について同様な分析を行い分析値の精度や確度を評価する必要がある。また、非破壊放射化分析などの多元素同時分析法では、多種類の元素について一次標準を調製する必要があるが、これはかなり複雑な操作であるため「標準試料」で代用する場合も多い。「標準試料」をこの目的に用いる場合には、特に信頼すべき分析値を知る必要がある。

我々の対象とする試料の多くはケイ酸塩岩石あるいはこれと類似のマトリクスを持つため、地質調査所などで発行されている「標準岩石」を用いて分析値の評価あるいは分析値の算出を行なうことになる。標準岩石は「標準試料」の中でも早くから作製が開始され、現在も世界の多くの研究機関（我が国では地質調査所が中心）で、作製・発行と分析値の集積ならびに評価が進められている。しかし、微量元素の含有量やFe(III)/Fe(II)比などについては分析値はばらつく傾向があるため推奨し得る値が得られていない場合があり、これらの分析値については更に検討を進めていく必要がある。

最近、我々は地質調査所発行のJB-1, JG-1のランタニドの一部については従来報告されている値と我々の分析値を含む放射化分析による値との間に系統的な相違があり、従来値は改訂の必要があることを報告した。^{1,2,3,4,5} この結果は標準岩石の分析について幾つかの問題点を示唆している。まず、JB-1, JG-1は我国で最初に発行された標準岩石であり、分析値がもっとも集積されているが、ランタニドなどの微量元素については更に正確な分析値を得る努力が必要である。また、JB-1, JG-1は発行以来10余年を経過し、最近、配布中止となったが、前述したような値の改訂が必要となることは、我々も含めて分析を行う研究機関の側に発行機関への積極的な協力が望まれることを意味している。最近、地質調査所ではJB-1, JG-1の代替として同一の母岩よりJB-1a, JG-1aを作製するとともに他の標準岩石の配付を開始している。これらの試料については、出来るだけ早い時期に信頼すべき分析値が集積されることが望ましいと考えられる。また、放射化分析の値は一般に精度が劣ると考えられがちで、他の分析法による値がある場合にはそれが採用される傾向がある。これは、放射化分析の値の誤差を正しく評価することにより解決されよう。

このような標準岩石に関する問題の解決の一助として、我々が現在最良と考えている分析値を報告する。しかし、対象とする試料が異なるため、それぞれのグループで関心を持っている元素は必ずしも同一ではなく、分析の進行は各グループにより異なる。また、将来、分析値の改訂が必要となる可能性もある。

2. 各グループで用いている分析法について略述する。

(金沢大理) 非破壊あるいは化学分離を伴う放射化分析ならびにエネルギー分散型蛍光X線分

析を行った。^{1,3,6} 照射は京大炉で行い、標準試料にはUSGSの標準岩石や調製した標準溶液を用いた。

(群馬大教養)立教大炉・原研炉で照射し、LEPSを併用した化学分離を伴う放射化分析を行なった。標準試料には試薬から調製した標準溶液を用いた。^{2,7}

(東大理・化学)立教大炉・武蔵工大炉で照射し、LEPSを併用した非破壊放射化分析を行なった。⁷ 標準試料にはUSGSの標準岩石を用いた。また、Fe-57 メスバウアー分光法により鉄の状態分析を行なった。⁸

(東大理・地質)波長分散型蛍光X線分析を用いた。数十種の標準岩石により検量線をひき、これを記憶させて分析を行った。⁹

3. 各グループ毎に得られた結果を以下に略述する。文献値^{10,11,12}との相違やグループ間の分析値の相違について検討を加えている。

(金沢大理)放射化分析は、JB-1, JG-1, JB-2, JB-3, JA-1, JR-1, JR-2, JGb-1について終了した。また、JB-1a, JG-1a は主要元素については終了し、微量元素も秋までには結果を報告する予定である。JA-2, JG-2, JF-1については測定中で秋までには完了するが、一回のみの実験で結果は予備的なものとなる。JB-1, JG-1 についてはさきに報告したランタニド元素(Lu, Yb, Tb)^{1,3} 以外にCs, Ba に疑問がもたれ、他の標準試料については Fe, Cr, Ce などに相違がみられた。Al, Si については速中性子法による放射化を検討中である。⁶

(群馬大教養)標準岩石中のUの含有量を放射化学的分離を伴う中性子放射化分析法で求めた。現在のところ、JB-1, JB-1a, JA-1, JB-2についての分析値を得ている。得られた値は順に1.95(1.8), 1.71, 0.28(0.35), 0.18(0.17) (括弧内は推奨値)で、JA-1を除いて比較し得る推奨値とほぼ一致した値が得られた。それ以外の岩石試料についても分析を行う予定である。なお、詳細については2C06の要旨を参照されたい。

(東大理・化学)放射化分析については、JB-1, JG-1, JB-2, JB-3, JA-1, JR-1, JR-2, JGb-1の分析を現在までに終了し、残るJB-1aなどの新標準試料についても分析結果を報告する予定である。JB-1のCs, UやJG-1のCrなどに分析値と文献値^{10,11,12}に相違がみとめられた。他の標準試料については、Coなどにも相違がみられた。メスバウアー分析により磁気緩和現象が顕著なものを除き、Fe(III)/Fe(II)比がもとめられた。JB-1, JB-1 については推奨値とほぼ一致した結果が得られた。

(東大理・地質)主成分元素については文献値^{10,11,12}とほぼ一致した結果が得られた。しかし、BaなどでJB-1に明らかな相違がみられる場合もあり、更に検討が必要である。

1. 青田他、1983年度地球化学学会年会2C11(1983)
2. 海老原他、第27回放射化学討論会1B10(1983)
3. 青田他、第27回放射化学討論会1B12(1983)
4. 葉袋他、第27回放射化学討論会2P01(1983)
5. Ebiyara et al., Anal. Sci., in press.
6. 青田他、第29回放射化学討論会2C04(1985)
7. 海老原他、第29回放射化学討論会2C06(1985)
8. Minai, Tominaga, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33(1982)513 / Tominaga, Minai, Nucl. Sci. Appl., 1(1984)749
9. 松本・浦部、岩石鉱物鉱床学会誌76(1980)111
10. Ando et al., Geochem. J., 8(1974)175
11. 安藤他、1983年度日本地球化学学会年会2C10(1983)
12. 安藤他、1984年度日本地球化学学会年会2D05(1984)

遺跡出土須恵器片試料の放射化分析

— 陶邑古窯址群を中心に

(東学芸大教育) ○二宮修治・網千 守・大沢眞澄

考古学上、須恵器は縄文・弥生土器以来の野天での焼成技術から、のちの陶磁器に至る過程の中間にあって技術的に重要な位置を占め、またその流通、技法の伝播などに関して、従来多くの議論がなされている。

本研究では、我が国の須恵器生産の中心地であった大阪陶邑古窯址群より出土した須恵器片試料を中心に、さらに関東地方窯址出土須恵器片試料および東日本古墳出土須恵器片試料について、機器中性子放射化分析により主成分元素であるNa、Feと諸種微量成分元素を定量し、その元素存在量をもとに多変量解析により主として産地の問題を検討した。

本研究に供した大阪陶邑古窯址群出土須恵器片18窯址54試料は、I～IV期(5世紀半ばから9世紀初め)に及び、また4地区(TK=高蔵、MT=陶器山、ON=大野池、KM=光明池)にわたり、須恵器編年上の代表的型式の窯からの出土品を含むものである。いずれも大型甕(かめ)の部分であり、この器形はI～IV各時期を通じひろく存在するもので同一の視点から考察することが可能であろう。関東地方窯址出土須恵器片は、群馬県菅ノ沢窯址と埼玉県五塚沼窯址の2窯址9試料である。東日本古墳出土須恵器片6窯址20試料は、埼玉県円山3号墳、かぶと山古墳、

新潟県吉里古墳群(万貝古墳、糠塚2号墳、南山古墳)、新井谷内林古墳より出土した試料である。須恵器片試料は、純水一超音波洗浄後、ステンレス・スチール製エリス型粉碎器で粉碎し、さらにメノウ乳鉢で細粉とした。

機器中性子放射化分析の分析条件を図1に示す。

細粉試料約50mgを精秤、ポリエチレン袋に二重に封入(1×1cm)し、立教大学原子力研究所TRIGA Mark II原子炉回転試料棚にて24時間熱中性子断

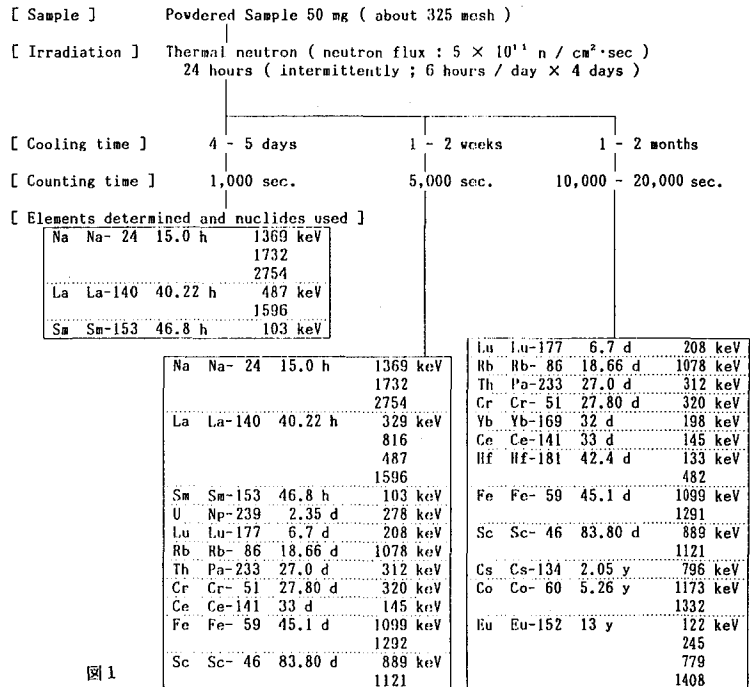


図1

にのみやしゅうじ・あぼしまもる・おおさわますみ

続照射(1日6時間×4日間)を行った。諸種元素の定量は、Ge(Li)半導体検出器(Canberra社製、計数効率12.2%)—マルチチャンネル波高分析装置(Canberra社製8100型、4096チャンネル)を用いるγ線スペクトロメトリーによった。測定は、生成核種の半減期にもとづき3回行った。

定量は比較標準法によったが、比較標準としてはUSGS標準岩石AGV-1、GSP-1、G-2を併用した。分析法の検討は、同時照射したGSJ標準岩石JB-1、JG-1により行った。

機器中性子放射化分析による須恵器片試料の定量結果の一部を表1に示す。

表1 須恵器試料の化学組成—機器中性子放射化分析 (Na, Fe 以外は ppm)

	Na(%)	Fe(%)	Rb	Cs	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu	U	Th	Hf	Co	Sc	Cr
陶邑古窯址 ON- 26-01	0.53	3.77	110	11	36	58	5.3	1.5	2.4	0.47	3.8	15	7.7	7.0	17	110
MT- 85-01	0.52	4.12	110	9.6	35	63	4.8	0.91	2.2	0.44	3.7	15	6.8	7.3	17	95
TK- 53-01	1.16	3.24	110	11	40	57	5.7	1.1	2.4	0.41	3.3	16	8.2	4.8	19	55
KM- 5-01	0.96	3.12	120	9.7	32	66	5.2	0.93	2.4	0.35	3.6	15	7.1	6.9	17	120
菅ノ沢窯址 GSG-01	0.61	5.91	60	9.1	23	56	4.3	0.85	2.0	0.37	2.8	12	4.8	19	28	65
万具古墳 SMY-01	0.83	7.37	45	4.8	24	39	5.2	1.5	2.7	0.43	1.6	7.6	5.2	17	34	80

得られた元素存在量を用い、BMDP-2Mによるクラスター分析から種々検討を行った。

陶邑古窯址群及び関東地方窯址出土須恵器片試料のクラスター分析による樹形図を図2に示す。いずれの出土須恵器片試料においても、陶邑古窯址群、菅ノ沢窯址、五厘沼窯址の出土窯址ごとに分類された。しかし、陶邑古窯址群において、時代別、地区別による系統的な変化は認められなかった。

さらに窯址出土須恵器片試料(図2)に東日本古墳出土須恵器片試料を加えてクラスター分析を行った(図3)。

埼玉県内の古墳出土須恵器片試料は菅ノ沢窯址、五厘沼窯址に対応して分類されるが、新潟県内の古墳出土須恵器片試料は2群に大別され、一方は関東地方の窯址に対応するが、他方は陶邑古窯址群に対応した。このことは、新潟県内の古墳出土須恵器の一部は大阪陶邑古窯址群より搬入された可能性を示しているのではないかと考えられる。

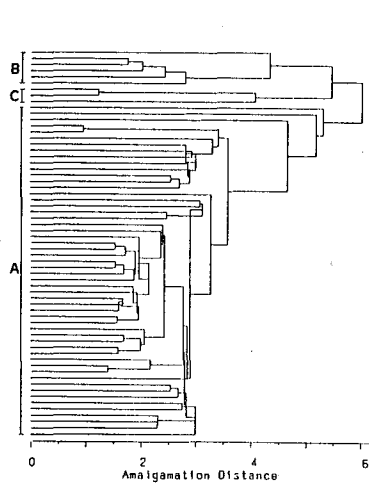


図2

A 陶邑古窯址
B 菅ノ沢窯址
C 五厘沼窯址

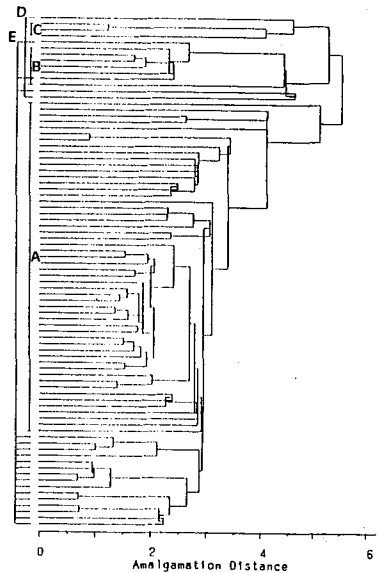


図3

D 埼玉県内古墳
E 新潟県内古墳

