

講演発表

第1日 10月4日(水)

第1日 10月4日(水)

核 反 応 1A01~1A15

核 壊 変 1A16~1A17

ホットアトム化学 1B01~1B06

メスバウアー効果 1B07~1B16

放射化学分析 1C01~1C03

放射化分析 1C04~1C17

(都立大・理) ○西中一郎・小林貴之・塚田和明・大槻 勤・末木啓介・中原弘道

《はじめに》

原子核分裂現象において、核分裂生成物の質量分布は重要な特性である。ところが $84 < Z < 90$ の原子核についてのデータはまだ少ない。そこでこの領域の核分裂生成物の質量分布を調べることを目的として、 $^{207}\text{Pb} + ^{12}\text{C}$ 反応系と $^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$ 反応系での核反応生成物を放射化学的手法を用いて実験を行ってきた。

これらの反応系における核分裂核種は中性子欠損核であり、 (Z_F/A_F) 比が大きい。従って本研究で用いたような生成物の放射能を測定して収率を求める方法では、核分裂生成物の同重体鎖列における独立収率、及び部分的な累積収率しか得られず、質量収率曲線を求めるにはその電荷密度分布を考慮する必要性が生じる。ところが核分裂生成物の電荷密度分布は核分裂前及び核分裂後の中性子の放出過程などに強く依存すると考えられるが、実験データも少なく不明な点が多い。そこで本研究では、核分裂生成物の電荷密度分布について検討することにした。

《実験》

表1 実験の条件

重イオン照射は、理学研究所サイクロトロンにおいて表1の条件で行ない、生成物の放射能は非崩壊でGe(Li)半導体検出器を用いて γ 線

反応系	ターゲット位置での入射エネルギー (Lab系) (MeV)	ターゲット厚 (mg/cm ²)	ビーム強度 (nA)	照射時間 (時間)	捕集箔	捕集箔厚 (μm)
$^{207}\text{Pb} + ^{12}\text{C}$	79.4	0.71	340	6	Be	30
	68.9	1.15	170	10	Be	30
	55.8	0.63	340	6	Be	30
$^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$	93.5	0.99	24	7	Al	20

測定によって求めた。核種の同定は、表2に示した γ 線エネルギー及び半減期解析によって行った。

《結果と考察》

γ 線測定から得られた核分裂生成物の同重体鎖列における独立収率、部分累積収率を表2に示した。この表からも分かるように、これら2つの系から生じる核分裂生成物は β -stability lineに比較的近い。その為、非破壊による測定でも、電荷密度分布を調べるのに有効な同重体鎖列における β 崩壊の親子関係にある核種や、shielded核種の収率が得られた。

核分裂生成物の電荷密度分布について考えるうえで、それがガウス分布であると仮定した場合、同重体鎖列の最適電荷密度 Z_P/A とその分散 σ_z が問題になる。

はじめに原子番号の同じ生成物の独立収率から同位体分布の分散 σ_A と電荷密度を求めた。本実験では両反応系においてSbの4つの同位体の独立収率が、質量数120、124、126にはそれぞれ β^- 崩壊する核異性体が存在するため、m/gの収率比が求まらなかったため充分であるとは言えない。しかしCsの同位体分布が $^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$ の系で得られたので、この反応系についてまず検討することにした。Csの同位体分布を図1に示した。この分布から分散 $\sigma_A = 1.52$ 、 $Z/A_P = 0.415$ が求まった。 $(A_P$ は $Z = 55$ に対する most probable mass。) 同位体分布の分散と同重体の電荷分布の分散との間に $\sigma_z = \sigma_A \cdot (Z_F/A_F)$ の関係が成立すると仮定すれば、 $\sigma_z = 0.632$ となる。また両分布の最適電荷密度が等しいと仮定すれば、 $(Z/A_P) = (Z_P/A)$ となる。(この関係式は分裂片から放出される中性子数を補正すれば正しいと考えられる。)

にしな かいちろう・こばやし たかゆき・つかだ かずあき・おおつき つとむ・すえき けいすけ・なかはら ひろみち

つぎに最適電荷密度 Z_p/A と分散 σ_z がすべての核分裂生成物の同重体鎖列において一定であると仮定して、電荷分布の補正をした場合、図2の質量収率曲線がえられた。この図からは、収率の少ないデータのばらつきが大きく、電荷分布の補正が正しいかどうかわからない。一般に、観測される核分裂生成物の同重体電荷分布、同位体分布は分裂片から放出される中性子数及び分裂核の励起エネルギーによって変動するので、反応の入射粒子エネルギー及び、分裂片の核の安定性(Z, A)に依存すると考えられる。従って $Z=55$ の同位体分布だけでなく、他の Z の同位体分布も調べる実験を予定しているので、その結果も含めてさらに検討し、討論会で報告する予定である。

Nuclide	Half-life	γ -ray energy (keV)	Absolute γ intensity (γ /decay)	Cross section (mb)	
				$^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ (93.5MeV)	$^{207}\text{Pb}+^{12}\text{C}$ (79.4MeV)
77g Ge	11.30h	215.6	0.276	-----	0.60
82g Br	35.344h	1474.8	0.166	1.56	0.39
85m Kr	4.48h	151.2	0.783	2.57	-----
91 Sr	9.48h	749.8	0.228	7.98	8.18
92 Sr	2.71h	1383.9	0.900	2.99	4.43
92 Y	3.54h	934.5	0.139	8.79	-----
95 Zr	63.98d	756.7	0.546	13.67	11.89
95g Nb	34.97d	765.8	0.998	1.60	-----
96 Nb	23.35h	568.9	0.557	3.20	1.05
97 Zr	16.90h	743.4	0.928	8.31	13.01
99 Mo	66.02h	181.1	0.063	19.37	16.80
103 Ru	39.35d	497.1	0.864	25.53	20.21
105 Ru	4.44h	469.4	0.178	13.95	19.35
105g Rh	35.47h	318.9	0.190	29.84	26.45
106 Ru-Rh	366.5d	622.2	0.098	17.70	18.25
111g Ag	7.45d	342.1	0.050	33.63	27.96
112 Pd-Ag	21.12h	617.4	0.420	15.29	16.65
113 Ag	5.37h	298.4	0.090	28.20	29.96
115g Cd-mIn	53.38h	336.0	0.500	5.00	4.93
120 Sb	5.71d	1023.3	0.990	1.11	0.10
122g Sb	2.681d	564.1	0.700	8.25	2.52
124g Sb	60.20d	602.7	0.983	6.79	3.89
125 Sb	2.71y	428.0	0.300	-----	3.22
126g Sb	12.4d	414.8	0.857	0.95	1.99
126 I	13.02d	388.6	0.350	4.00	1.30
127 Sb	3.91d	685.7	0.360	0.64	-----
127g Xe	36.406d	375.0	0.174	4.06	-----
129 Cs	32.35h	371.9	0.320	0.50	-----
130g I	12.36h	536.1	0.990	2.06	0.98
131 I	8.040d	364.5	0.810	1.54	2.13
134 Cs	2.062y	795.8	0.854	4.23	0.99
136 Cs	13.00d	1048.1	0.798	0.54	0.28
140 La	40.27h	1596.5	0.955	0.85	-----

表2 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 反応系と $^{207}\text{Pb}+^{12}\text{C}$ 反応系の測定した主な核分裂生成核種

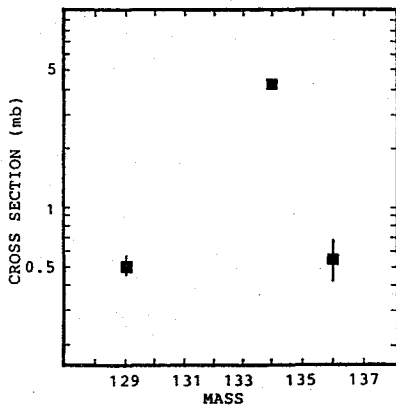


図1 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 反応系のCsの同位体分布

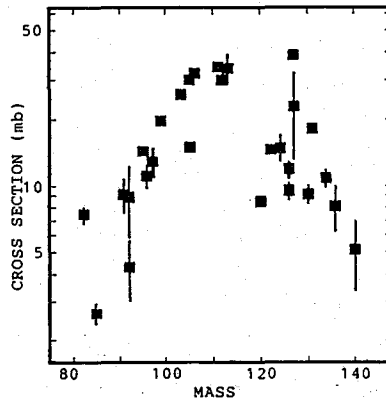


図2 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 反応の質量収率曲線

^{12}C INDUCED FISSION OF ^{207}Pb AND ^{16}O INDUCED FISSION OF ^{209}Bi .

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Ichiro NISHINAKA, Takayuki KOBAYASHI, Kazuaki TSUKADA, Tsutomu OHTSUKI, Keisuke SUEKI and Hiromichi NAKAHARA.

1A02 重イオン核反応をプローブとした超鉛元素の核分裂(II)

(都立大理・原研*) ○小林貴之、末木啓介、塚田和明、大槻 勲、西中一朗、
中原弘道、初川雄一*

【はじめに】

核分裂現象における分裂片の質量分布に関しては高励起エネルギー状態では対称分割、低・中励起エネルギー状態では原子番号Zの範囲が $Z \geq 90$ のときは励起エネルギーが小さくなるほど非対称分裂になり、 $84 < Z < 90$ のときは対称分裂と非対称分裂の競合、 $Z \leq 84$ のときは対称分裂が起こりやすいことが報告されている。

分裂核の核構造が最終的に観測される質量収率にどのような影響を与えるかを調べるには、対称分裂と非対称分裂とが競合する $84 < Z < 90$ の領域で分裂核の陽子数、中性子数の関数として核分裂現象を観測するのが良いと考えられる。

しかしこの領域では、 ^{226}Ra 以外にはターゲットとして使用できる核種は半減期が短いため存在しないので、これまでに $^{226}\text{Ra} + p$ や $^{226}\text{Ra} + d$ などの反応で起こる核分裂に関して情報があるだけである。

本報告では、昨年の報告¹⁾に引続き重イオン原子核反応において高エネルギーの α 粒子が放出される、 $^{209}\text{Bi} (^{14}\text{N}, \alpha x n) ^{219-x}\text{Ra}(\text{fission})$ 反応を利用することが可能か検討するとともに、中性子放出後の残留核として生成した $^{223-x}\text{Th}$ の核分裂現象について調べた。

前者の方法の利点は放出 α 粒子の運動エネルギーと核分裂片の運動エネルギーを同時に測定することができるので、いろいろな励起エネルギーをもつ原子核の核分裂現象を同時に観測でき、また直接の重イオン誘起核分裂では観測できないような低励起状態の原子核の核分裂が観測できると考えられる。

【実験方法】

実験は東京大学原子核研究所のSFサイクロトロン²⁾の3B-1コースを用い、同コースに設置してあるSF-80散乱槽を使用して行なった。加速粒子は $115\text{ MeV } ^{14}\text{N}^{5+}$ を用い、強度は約 100 nA で行った。ターゲットはセルフサポートの ^{209}Bi 金属ホイル(厚さ $3.00\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を使用した。

検出器は放出粒子測定用に3組の $\Delta E-E$ カウンタを前方に配置し、また複合核からの蒸発過程を経て放出される粒子を測定するため1組を後方に配置した。

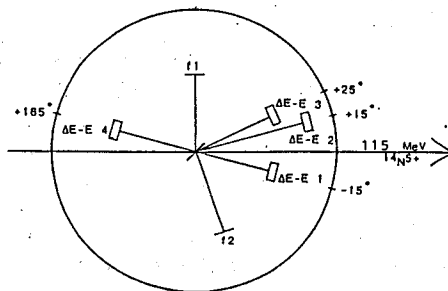


図1 測定系

こばやし たかゆき、すえき けいすけ、つかだ かずあき、おおつき つとむ、
にしなか いちろう、なかはら ひろみち、はつかわ ゆういち

核分裂片の測定には2台の半導体検出器を用いた。これらの配置は図1のようになる。データはオンラインで磁気テープにリストデータとして収集した。解析はプログラムを開発しオフラインで行い、都立大学および理化学研究所の大型電算機(富士通M-780、M-360)を使用した。

エネルギーの校正は α 粒子に関しては ^{241}Am を用い、核分裂片の運動エネルギーはKaufmanの方法²⁾を用いて行った。

【結果と考察】

$^{209}\text{Bi} (^{14}\text{N}^{5+}, \alpha \times n) ^{219-x}\text{Ra}$ 反応に於ける放出 α 粒子の運動エネルギースペクトルは図2のようになり前方に高エネルギーの α 粒子放出が存在することがわかる。核分裂と同時に計測される α 粒子のスペクトルでは高エネルギー側が小さくなっており、 α 粒子のエネルギーから計算するとラジウム残留核の励起エネルギーの変化に対する核分裂の確率は図3のようになった。これから、核分裂障壁のエネルギーは15 MeV程度と推定される。本方法によりラジウムの励起エネルギーが15~55 MeVの範囲における核分裂現象が観測可能であることがわかったが、数日間の測定で事象数が数百程度と少ないので質量分布のデータを得るには測定時間がかなり必要になる。

現在までの解析から、分裂片の角度分布は α 粒子放出後の残留核の反跳方向に対して対称に分布しその角異方性は約2.8であった。また、この反応におけるそれぞれの反応断面積は全核分裂が1270 mb、 α 粒子放出が全体で688 mb、非平衡過程から放出される高エネルギー α については660 mbの値を得、 α 粒子放出後に起きる核分裂の断面積は140 mbという値を得ている。

- 1) 小林他 第32回放射化学討論会 1A02(1988)
- 2) S.B. KAUFMAN, Nucl. Inst. Meth. 115,47-55(1974)

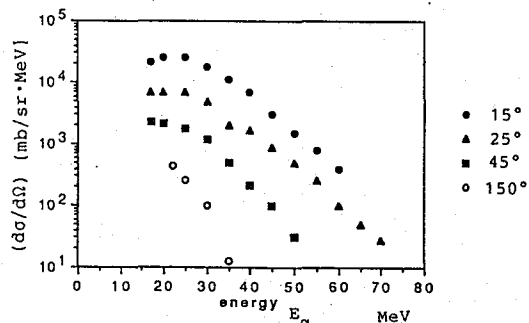


図2 α 粒子スペクトル

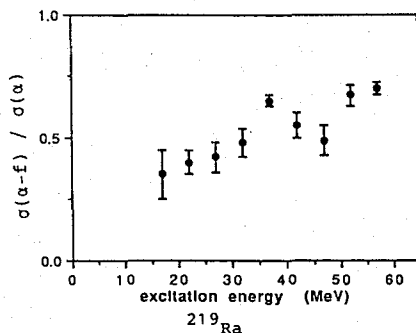


図3 励起エネルギーと核分裂の確率

STUDIES OF THE MODE OF MASS DIVISION IN THE FISSION OF TRANS-LEAD ELEMENTS(II)

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Takayuki KOBAYASHI, Keisuke SUEKI, Kazuaki TSUKADA, Tsutomu OHUTSUKI, Ichirou NISHINAKA, Hiromichi NAKAHARA
Japan Atomic Energy Research Institute, Yuichi HATSUKAWA

1A03 T-O-F法を用いた $p + {}^{232}\text{Th}$ の核分裂

都立大(理) 大槻勤、塚田和明、
末木啓介、中原弘道
原研 永目諭一郎、池添博、
馬場澄子、橋本和幸

1. はじめに：飛行時間法 (Time-of-Flight Method) を用いた核分裂の実験結果からは運動エネルギー分布ばかりでなく、質量分布も観測できることはよく知られている。この方法では同時計測法を用いて分裂片の速度の比より Primary の質量分布 (分裂片から中性子が放出される以前の質量分布) も得ることができるとともに、Secondary の質量分布 (分裂片から中性子が放出された後の質量分布) と Primary の質量分布を比較することにより、分裂片から放出された中性子の数も知ることができる。また、質量分布と運動エネルギー分布の関係も求めることができる。これらの物理量は核分裂現象を理解するうえで重要な情報を与えてくれることは今までもよく言われてきた。

今日まで運動エネルギー分布や質量分布からアクチノイド元素の核分裂について数多くの研究がなされてきたが、その分裂メカニズムについては多く知られているとは言えない。本研究ではこの Time-of-Flight 法をいままで行ってきた陽子誘起核分裂について用いることにより、さらに核分裂のメカニズムの理解を試みた。

2. 実験：ターゲットには、 ${}^{232}\text{Th}$ をフッ化物としてカーボン箔 ($30\mu\text{g}/\text{cm}^2$) の上に真空蒸着したものを用いた。照射は原研タンデム加速器を用いて陽子のエネルギー 13.5 MeV でおこなった。測定は同時計測による T-O-F 法 (飛行距離 115cm, 90 cm) でおこなった。スタート信号は $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ カーボンホイールチャンネルプレートを用い、ストップ信号及びエネルギー信号の取り出しには立ち上がり時間の早いシリコン表面障壁型半導体検出器を使用した。このときの時間分解能は 300ps 前後であった。核分裂片の質量数はプラズマ遅延を補正した飛行時間と半導体検出器の波高欠損を補正したエネルギーより求めた。正確な質量数とエネルギーの校正のために ${}^{127}\text{I}$ ビームを (${}^{107}\text{Ag}$, ${}^{109}\text{Ag}$) 箔、(${}^{121}\text{Sb}$, ${}^{123}\text{Sb}$) 箔、 ${}^{138}\text{Ba}$ 箔に照射することによって得られる弾性散乱粒子と反跳粒子の質量数とエネルギーの測定もおこなった。また、 ${}^{252}\text{Cf}$ の自発核分裂を利用して質量分布、エネルギー分布の測定もおこない、 ${}^{232}\text{Th}+p$ 系の結果との比較もおこなった。

おおつきつとむ、つかだかずあき、すえきけいすけ、なかはらひろみち、
ながめゆいちろう、いけぞえひろし、ばばすみこ、はしもとかずゆき

3. 結果及び考察

得られた $^{232}\text{Th}+p$ 系の核分裂における質量分布を ^{252}Cf の自発核分裂の質量分布と共に図1に示す(いずれも secondary の中性子補正のしていない質量分布)。 $^{232}\text{Th}+p$ 系の質量分布では対称分裂部分の広い分布が得られた。また、 ^{252}Cf の質量分布は Fraser & Milton¹⁾ らが T-O-F 法で示した質量分布に近い分布が得られた。質量の分解能は軽い方の分裂片のピーク領域で ± 1.0 、重い方では $\pm < 1.5$ 程度の分解能であった。図2には $^{232}\text{Th}+p$ 系の分裂片の質量数に対する運動エネルギー分布を示す。一般に言われるように軽い方の分裂片の運動エネルギーは大きく、質量数が重くなるにしたがって運動エネルギーは小さくなっていくのが良く分かる。現在、同時計数による全運動エネルギー分布等解析中であるので、それらを含めて対称分裂と非対称分裂の運動エネルギーの違い、あるいはそれらの詳細な構造について解析をすすめて報告する予定である。

Reference

- 1) J. S. Fraser, J. C. D. Milton, H. R. Bowman, S. G. Thompson, Can. J. Phys. 41(1963)2080

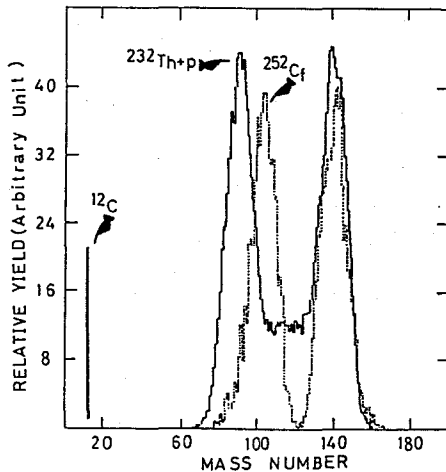


図1. $^{232}\text{Th}+p$ 系の質量収率曲線と ^{252}Cf の自発核分裂による質量収率曲線

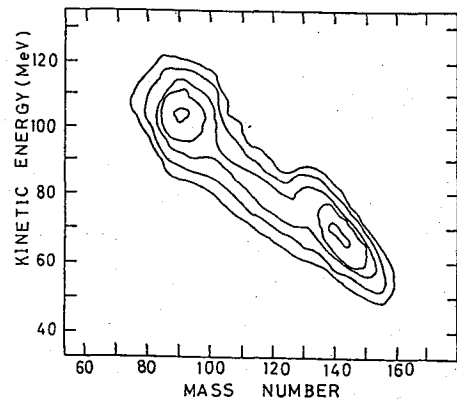


図2. $^{232}\text{Th}+p$ 系における質量分布と運動エネルギーの関係

PROTON-INDUCED FISSION OF ^{232}Th BY MEANS OF A TIME-OF-FLIGHT METHOD
 Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
 Tsutomu OHTSUKI, Kazuaki TSUKADA, Keisuke SUEKI, and Hiromichi NAKAHARA
 Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
 Yuichiro NAGAME, Hiroshi IKEZOE, Sumiko BABA, and Kazuyuki HASHIMOTO

1A04

アクチノイドの核分裂における希土類元素の質量収率

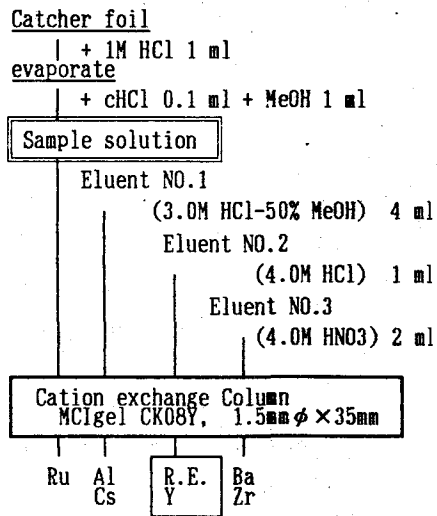
(都立大・理) ○塚田和明 末木啓介 大槻 勲 小林貴之

西中一朗 中原弘道

(原研) 篠原伸夫 市川進一 星三千男 永目論一郎

【はじめに】 アクチノイドの核分裂反応による分裂片の質量収率等について、今までに数多くの実験が行われてきている。特にその収率の大きい領域（例えば質量数が90から150程度）については質量収率曲線の形状など様々な角度から考察が加えられている。しかし、質量数が150を越えるような希土類元素の領域では詳しい報告は少ない。当研究室でも核分裂片の非破壊γ線測定によってこれらの情報を得てきたが、希土類元素の領域では詳しいデータを得るに至っていない。これは収率が小さいだけでなく、この領域の測定対象になる核種の半減期が短い為に迅速性がきわめて重要になるからである。従って、γ線測定においてこの領域の核種を検出し質量収率等の情報を得る為には、他の核分裂生成物からなるべく迅速に化学分離する必要がある。当研究室では、前回の放射化学討論会でも報告したように¹⁾、イオン交換分離法を利用したオンライン自動化学分離装置の開発を行い、²⁵²Cf線源を用いた実験を行った。その結果、自発核分裂による全分裂片から迅速に希土類元素を分離し、半減期10分程度の短寿命核種を測定することが比較的簡単に行えるようになり、希土類元素の領域において、質量収率等を詳しく測定することが可能になった。今回、この方法によって²⁴⁴Puの低エネルギー陽子励起核分裂反応で生成する希土類元素領域の質量収率を詳しく求めることができたので報告する。

【実験】 約10mg/cm²のアルミニウム箔に約200μg/cm²の²⁴⁴Puを電着し、これに核分裂片を捕らえるのに十分な厚さのアルミニウム箔を重ねたものをターゲットとした。ターゲットの厚さは²⁴⁴Puのα線を測定することで求めた。これに日本原子力研究所のタンデム型バンデグラフ加速器で加速した陽子を約1μAの強度で10-20分間照射した。この時、ターゲットの上流側に適当な厚さのアルミニウム箔を重ねて置き入射粒子のエネルギーを16, 14, 12, 10MeVに調整し同じ条件で実験を行った。照射後、直ちにキャッチャーフォイルを溶解し自動イオン交換分離装置によって希土類元素のみを分離精製した。溶離してきた試料はチタニウム製試料皿に取り蒸発乾燥させた後、Ge半導体検出器によりγ線の測定を行なった。



(図-2) 化学分離手順

つかだたずあき、すえきけいすけ、おおつきつとむ、こばやしたかゆき、にしなかいちろう、なかはらひろみち、しのはらのおお、いちかわしんいち、ほしみちお、ながめゆいちろう

化学分離法には、原研・白田らの報告²⁾にある塩酸・メタノールの混合溶液を用いた陽イオン交換分離法を用いた。使用した樹脂は粒径が23.5 μm、架橋度が8%の三菱化成製強酸性陽イオン交換樹脂MC Igel-CK08Yでありテフロン製カラムに充填した。この化学分離手順を図-1に示した。

【結果・考察】 この様に自動イオン交換装置を利用することによって、照射終了から測定開始まで約20分で行うことができた。これによって半減期が10分程度の核種を検出することが可能になった。測定した核種とその主なγ線を表-1に示した。解析は半減期解析法によってそれぞれの核種の収率を求め、電荷分布の近似により照射時の流れ込みと核種ごとの反応断面積から質量収率への換算をおこなった。なお解析は継続中であるがいままでに得られた質量収率を図-2に示した。現在、ヘリウムジェット装置を利用してオンライン化し、同様の実験を行った結果と比較検討をしている。この方法では約8分で測定を開始することができより多くの核種を測定することが可能である。

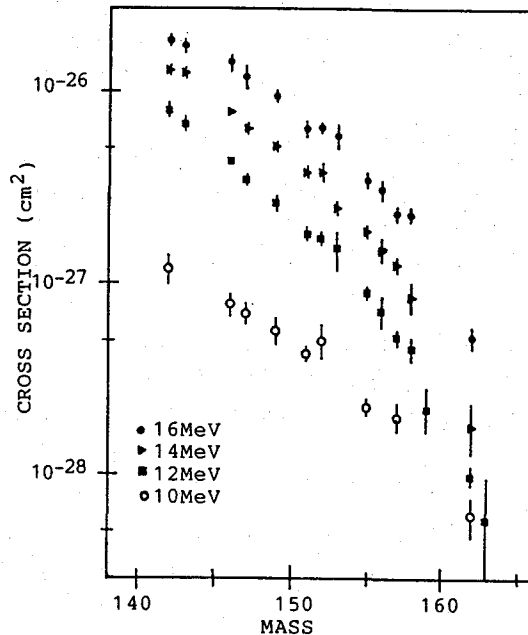
【文献】 1) 塚田他, 第32回放射化学討論会予稿集, 1A14(1988)

2) S.Usuda et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 109, 353-361(1987)

(表-1) 測定核種と主なγ線

Nuclide Mass	Half-life	Energy (keV)	Branch (%)
142 La	91.2 min	641.2	47.4
143 La	14.2 min	620.5	1.0
Ce	33.0 hour	293.0	42.8
146 Ce	13.5 min	316.0	57.0
147 Pr	13.4 min	314.6	24.0
149 Nd	103.8 min	114.3	19.0
151 Nd	12.4 min	116.0	45.9
Pm	28.4 hour	340.0	22.4
152 Nd	11.4 min	278.0	32.0
153 Sm	46.8 hour	103.0	28.3
155 Sm	22.1 min	104.0	75.1
156 Sm	9.4 hour	203.7	23.0
157 Sm	8.1 min	197.0	84.0
158 Eu	45.9 min	977.0	13.6
159 Eu	18.1 min	95.7	12.0
162 Tb	7.8 min	260.0	81.2
163 Tb	19.5 min	389.7	24.0

(図-2) ²⁴⁴Pu+p 反応による質量収率



MASS YIELDS OF RARE EARTH ELEMENTS IN FISSION OF ACTINIDES.

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Kazuaki TSUKADA, Keisuke SUEKI, Tsutomu OHTSUKI, Takayuki KOBAYASHI, Ichirou NISHINAKA and Hiromichi NAKAHARA. Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Nobuo SHINOHARA, Shin-ichi ICHIKAWA, Michio HOSHI and Yuichiro NAGAME.

1A05 低エネルギー核分裂の運動エネルギー分布

(金沢大・理、都立大・理*) ○浜島靖典、中原弘道*

【はじめに】 第28,29,30回放射化学討論会(ref.1)で、U,Th,Biの低エネルギー核分裂の質量分割について報告した。その結果は、「対称・非対称分割に導く異なる2つのサドルポイントが存在し、そこで分裂様式が決まる」というモデル(ref.2)で、分裂片の質量毎の角度分布、励起関数及び質量収率分布の標的核・入射粒子エネルギー依存性の実験値をうまく説明できた。

本研究では、これまで余りうまく説明されていなかった分裂片の全運動エネルギー分布(TKE)、そのrms幅、及びその非対称係数(CD, coefficient of dissymmetryの略でvarianceと平均値からのずれの3乗の比)の分裂片質量依存性も、このモデルでうまく説明できるかを検討した。

Brittら(ref.3)は、分裂片毎の平均のTKEから、単純にscission時のその分裂片間の距離(D)を求め、2つの成分が存在すると解析し、また、Hambuschら(ref.4)はBrosaら(ref.5)のモデルに基づき、Dの異なるsuperlongとstandard I及びIIという3つの成分の合成でこれらの説明を試みた。本研究結果と彼らの結果との比較検討も行う。

【実験と解析】 実験は、第28,29,30回放射化学討論会講演予稿集(ref.1)参照。各分裂片質量binのTKE分布は、上述のモデルに基づき、対称・非対称分割に由来する2つのTKE分布(どちらも第一次近似として正規分布とし、半値幅は対称・非対称で異なるが(対称が狭い)どの質量についてもそれぞれ一定、ピークの高さと位置が変化)の合成であると仮定した。

【結果と考察】 15MeV陽子による ^{232}Th の核分裂を例にとる。図1のa,b,cはそれぞれTKEの平均値,rms,CDを分裂片の質量比(R)に対して示したもので、○が実験値、●は計算値である。先ず実験値についてその特徴を見ると、TKEが最大になるRで必ずしもrmsは最大にならない。CDはRが1.0~1.2までは正(高エネルギー側に尾をひく)、約1.2で零(対称)、1.2以上で負と変化する。また、Rが1.0~1.2の間には極大が、1.2以上には極小がある。このようにTKE分布は各分裂片質量について異なり複雑である。

図2にいくつかの分裂片質量についてのTKE分布の実験値(○)と、対称・非対称分割に由来する2つのTKE分布とその和を示した。実験値をうまく再現させるには、対称分割に由来する左のピーク位置はほとんど変化させる必要はないが、非対称分割の右のピークは分裂片が非対称になるほど低エネルギー側にずらさなければならない。これはDが微妙に変化していることを意味している。この計算値の和の、平均のTKE分布、rms及びCDを●で図1に示したが、ほぼ実験値を再現している。CDの変化は、対称・非対称に由来する成分の混合割合の変化によるものであることが分かる。この解析では、対称・非対称ともTKE分布を

はまじまやすのり なかはらひろみち

正規分布としたが、核分裂のQ値を考慮に入れると、実際には低エネルギー側に尾を引いた分布が予想される。この分布を用いると更によく実験値を再現するかもしれない。

「はじめに」で述べたモデルでTKE分布もうまく説明できる。しかし、Brittらの様に単純には説明できず、一方、Hamschらの様に3つの成分にする必要はない。我々の解析で仮定した2つの成分はBrosaらのsuperlongとstandardに相当するのかもしれない。

文献 ① 浜島ら、第28, 29, 30回放射化学討論会講演予稿集、それぞれ91(1984), 18(1985), 24(1986) ② Moller and Nilsson, Phys. Lett. **31B**, 283(1970) ③ Britt et al., Phys. Rev. **129**, 2239(1963) ④ Hamsch et al., Nucl. Phys. **A419**, 56(1989)

⑤ 例えば Brosa et al., Z. Naturf. **41a**, 1341(1986)

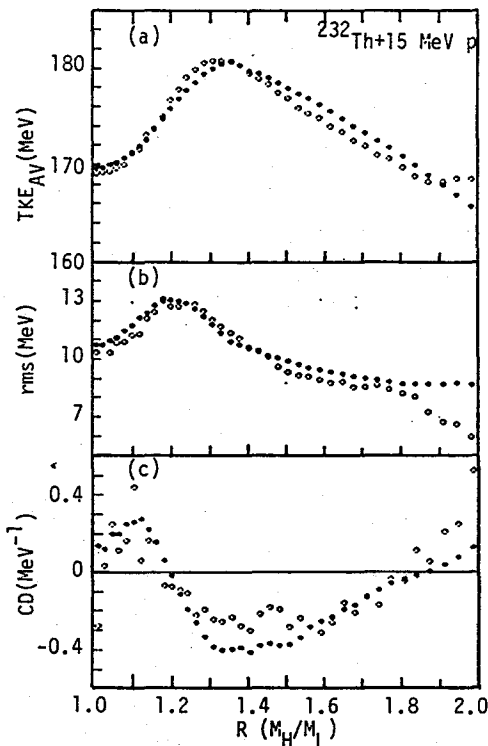


図1 $^{232}\text{Th} + 15\text{MeV p}$ 核分裂のTKE(a), rms(b), CD(c)。○が実験値、●は計算値。

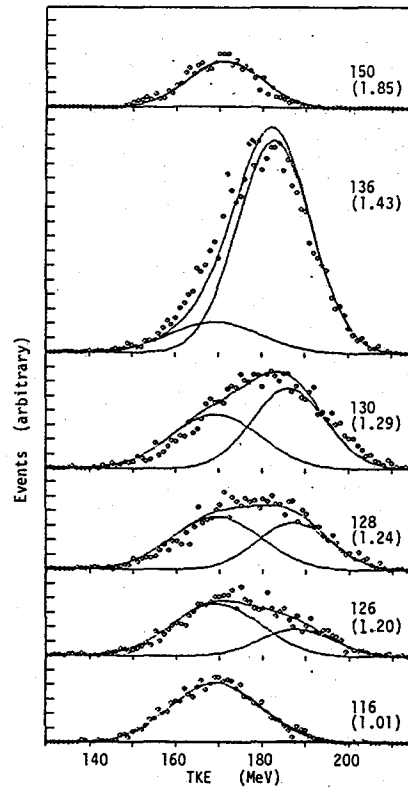


図2 核分裂片質量のTKE分布の実験値(○)と計算値(実線)。図中の数字は質量数、()内はR

KINETIC ENERGY DISTRIBUTIONS IN LOW-ENERGY NUCLEAR FISSION

Faculty of Science, Kanazawa University, Yasunori Hamajima,
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Hiromichi Nakahara

1A06 IGISOLによる核分裂片の電荷分布の測定 (IV)

(新潟大・理) ○工藤久昭、谷川勝至、丸山昌彦、橋本哲夫
(東北大・サイクロ) 藤岡学、篠塚勉、和田道治、砂押仁

[序] 演者らはこれまで $^{238}\text{U} + \text{p}$ の系における核分裂片の電荷分布に関してIGISOL (イオンガイド型同位体分離装置) を用いて測定してきた。¹⁾ その結果、電荷分布の中心電荷(Z_c)は液的模型で比較的良好に説明され、分布の幅(σ)は核分裂核、分裂片の質量数及び励起エネルギーには依存しないという以前の報告とはかなり異なった様相を示していることが示唆された。¹⁾ 特に、中心電荷の分裂片の質量数依存性はUCDモデルのように質量数に対して直線的に変化をするのではなく、各々の質量数の間で異なった変化量を示す事がわかった。しかしながら、これまでに得られているデータのうち特に短寿命核種については核データの曖昧なものが多かったのでその見直しをする必要がある。講演では $^{238}\text{U} + 24\text{MeV P}$ に於ける核分裂生成物の電荷分布の質量数依存性についてこれまでに求められたデータの新しい核データによる補正を行い、詳細な検討をくわえたので報告する。

[実験] 実験は東北大学サイクロトロン、およびIGISOLにて行なった。照射および測定は、ビーム強度約 $2\mu\text{A}$ で行なった。核種の同定、定量はMCSを用いての半減期解析を併用した γ 線測定による。

[結果と考察] これまでに測定された核種を表に示す。まずIGISOLにおける輸送効率についてであるが、核分裂片の電荷分布をガウス分布であると仮定すると、輸送効率は元素が同じであれば質量数が異なっても変わらないかどうかを異なる質量数の間の4種類の同じ元素間の比をとることにより検討することが出来る。今回は $A=143$ と $A=145$ のCs, Ba, La, Ceについて検討したところ、殆ど変わらないことが確かめられた。従って、元素間の相対収率の比をとって解析を行うことにより、IGISOLにおける輸送効率の元素依存性を除去するすることが出来ると考えられる。第一次近似として分布の幅が分裂片の質量数に対して一定であるとすると、異なる質量数の間に2種類の同じ元素の収率を求めることにより、中心電荷の差を求めることが出来る。このようにして求めた中心電荷を用いると、直接測定では困難な各質量数に対する中性子放出数を見積ることが出来る。これらの結果と核分裂生成物が生成するときの Q 値との関係については現在解析中である。

[参考文献]

- 1) 工藤ら、第31回放射化学討論会 2A01, 2A02 (1987)
工藤ら、第32回放射化学討論会 1A04 (1988)

くどうひさあき、たにかわまさし、まるやままさひこ、はしもとてつを、
ふじおかまなぶ、しのづかつとむ、わだみちはる、すなおしひとし

表 - U + 24 MeV p に於て測定された核種 (半減期)

質量数	核種 (半減期)
83	As (13.4s), ⁷⁶ Se (22.3m), ⁷⁸ Se (70.1s)
87	Se (5.8s), Br (55.69s), Kr (76.31m)
88	Se (1.52s), Br (16.5s), Kr (2.84h), Rb (17.78m)
90	Br (1.92s), Kr (32.3s), ⁸⁴ Rb (4.30m), ⁸⁵ Rb (2.6m)
91	Kr (8.57s), Rb (58.4s), Sr (9.52h), ⁸⁷ Y (49.71m)
92	Kr (1.85s), Rb (4.50s), Sr (2.71h), Y (3.54h)
93	Kr (1.29s), Rb (5.7s), Sr (7.423m)
94	Rb (2.702s), Sr (75.1s)
95	Sr (25.1s), Y (10.3m)
97	Sr (0.42s), ⁸⁹ Y (1.23s), ⁹⁰ Y (3.5s)
99	Y (1.47s), Zr (2.1s), ⁹³ Nb (2.6m), ⁹⁴ Nb (15.0s)
108	Tc (5.17s), Ru (4.55m), ¹⁰¹ Rh (16.8s), ¹⁰² Rh (6.0m)
116	Pd (12.72s), ¹⁰⁷ Ag (10.4s), ¹⁰⁸ Ag (2.68m), ¹¹⁵ In (2.18s), ¹¹⁶ In (54.15m)
119	Ag (2.1s), ¹¹³ Cd (2.2m), ¹¹⁴ Cd (2.69m)
121	Ag (0.72s), ¹¹⁵ Cd (8.3s), ¹¹⁶ Cd (13.5s), ¹¹⁷ In (23.1s)
126	Cd (0.51s), ¹¹⁷ In (1.5s), ¹¹⁸ In (1.45s)
130	¹¹⁹ Sn (1.7m), ¹²⁰ Sn (3.72m), ¹²³ Sb (40.0m), ¹²⁴ Sb (6.3m), ¹²⁷ I (9.0m), ¹²⁸ I (12.36h)
131	Sb (23m), ¹²⁷ Te (25.0m)
132	Sn (40s), ¹²⁵ Sb (4.2m), ¹²⁶ Sb (2.8m), Te (78.2h), ¹³¹ I (83.6m), ¹³² I (2.30h)
134	Te (41.8m), ¹³¹ I (3.69m), ¹³² I (52.6m)
135	Te (18s), I (6.61h), ¹³⁴ Xe (15.3m), ¹³⁵ X (9.10h)
138	I (6.41s), Xe (14.08m), ¹³⁷ Cs (2.90m), ¹³⁸ Cs (32.2m)
139	Xe (39.68s), Cs (9.27m), Ba (1.38h)
140	Xe (13.60s), Cs (63.7s)
141	Xe (1.73s), Cs (24.94s), Ba (18.27m), La (3.92h)
142	Ba (10.6m), La (91.1m)
143	Cs (1.78s), Ba (14.5s), La (14.2m), Ce (33h)
144	Cs (1.01s), Ba (11.5s), La (40.8s)
145	Cs (0.594s), Ba (4.31s), La (24.8s), Ce (3.01m)
146	Ba (2.2s), ¹⁴³ La (6.27s), ¹⁴⁴ La (10.0s), Ce (13.52m), Pr (24.15m)
147	La (4.48s), Ce (56.4s)
148	La (1.05s), Ce (56s), ¹⁴⁶ Pr (2.27m), ¹⁴⁷ Pr (2.0m)
149	Ce (5.2s), Pr (2.26m), Nd (1.72h)

STUDY ON CHARGE DISPERSION OF FISSION PRODUCTS BY USE OF IGISOL(IV)

Faculty of Science, Niigata University, Hisaaki KUDO, Masashi TANIKAWA,
 Masahiko MARUYAMA, and Tetsuo HASHIMOTO
 Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center, Manabu FUJIOKA,
 Tsutomu SHINOZUKA, Michiharu WADA, and Hitoshi Sunaoshi

1A07 ^{233}U の陽子誘起核分裂における核分裂片の核異性体生成比の測定(II)

(新潟大・理) ○谷川勝至、工藤久昭、菅原重一、橋本哲夫

(東北大・サイクロ) 藤岡学、篠塚勉、和田道治、砂押仁

【はじめに】

核分裂片の持つ角運動量は、分裂時における分裂核の角運動量を反映するため、数多くの研究がなされてきた。実験的に分裂片の角運動量を求めるには種々あるが、演者らは核異性体生成比を測定し、その推定を行ってきた。現在のところ $^{233}\text{U}+p$ 系において広い質量範囲で結果を得ている。¹⁾ 測定にはIGISOL(イオンガイド型同位体分離装置)を用い、従来測定が困難であった短寿命核種についても良好な結果を得た。核異性体生成比は分裂時に付与された角運動量に応じて変化するが、この値は低い励起エネルギーでは系のエネルギーと共に増加し、同一のスピン差では異なる核種でもあまり違いがないとされている。しかし演者らの結果では、13~24MeV陽子でのエネルギーとの相関はほとんどないが、核種によりかなり異なることが分かった。¹⁾ 今回は陽子の入射エネルギーを24MeVとして、今まで得られていない核異性体生成比を求め、詳細な検討を行ったので報告する。

【実験】

ビーム照射および測定は東北大学サイクロトロン,IGISOLにて行った。実験の詳細は前回の討論会で報告した通り¹⁾ であるが、より確実な収率を求めるため、今回は主にMCSによる半減期解析を行った。なお、元素や質量数によるIGISOLにおける輸送効率の違い等は、反応断面積の比をとるため全て消去される。

【結果と考察】

得られた核異性体生成比をTable 1に示す。親娘関係のあるものは流れ込みを補正した独立収率より求めた。核異性体生成比から分裂片の角運動量を求めるため、統計模型に基づき単純化した計算を行った。²⁾ 仮定した角運動量の確率分布は次式である。

$$P(J)=P_0(2J+1)\text{EXP}\{-(J+0.5)^2/\langle J^2 \rangle\} \quad J_{\text{rms}}=\langle J^2 \rangle^{1/2} \quad (\#)$$

以下、 J_{rms} を分裂片の角運動量として考察する。荷電粒子による反応では系に持ち込まれる角運動量があるが、ALICE計算によると $^{238}\text{U}+24\text{MeV } p$ の核分裂では平均4.7 \hbar であり、持ち込まれる角運動量は J_{rms} に大きく影響をおよぼさないと考えられる。Fig.1は、 J_{rms} を中性子放出も考慮した分裂片の質量比(AH/AL)に対してプロットしたものである。 J_{rms} を全て平均すると8.3 \hbar で、今までの報告(平均角運動量6~8 \hbar)とほぼ一致する。しかし対称と極端な非対称の質量分割領域では誤差が大きいものの、 J_{rms} がかなり大きく、分裂時での大きな変形度を反映しているものと思われる。また J_{rms} を中性子数に対してプロットしたのがFig.2である。同一原子番号を線で結んである。Z=50から離れるにつれて J_{rms} が大きくなり、N=82近傍でも同様の傾向が見られるが、これはShellの効果であると思われる。Fig.3は電荷分布の中心電荷(Z_p)にUCDを仮定し、測定した核種の原子番号との差 $\{Z-Z_p(\text{UCD})\}$ を

たにかわまさし、くどうひさあき、すがわらしげかず、はしもとてつを、
ふじおかまなぶ、しのづかつとむ、わだみちはる、すなおしひとし

横軸にとり、 J_{rms} をプロットしたものである。大きく分けて J_{rms} が5 \hbar と9 \hbar 程度の2つになるように見える。 J_{rms} が小さい方ではSnを除くと ^{90}Rb , ^{97}Y , ^{99}Nb (図中点線内) であることから、 $A \leq 100$ の範囲では J_{rms} が小さい傾向にあることが推定される。

【参考文献】

- 1) 谷川ら、第32回放射化学討論会 1A03(1988)
- 2) D.G.Madland and T.R.England, Nucl.Sci.Eng., 64,859,(1977)

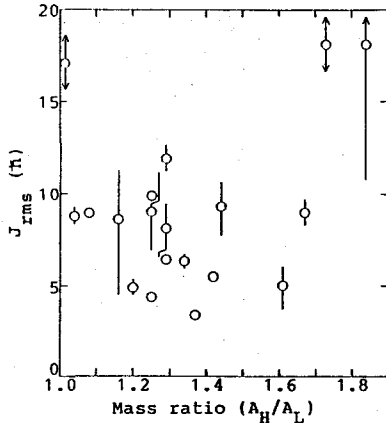


Fig.1 質量比(AH/AL)と角運動量(J_{rms})の関係

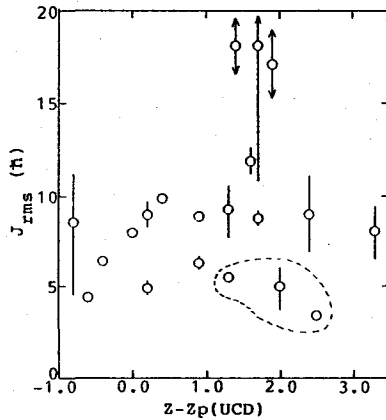


Fig.3 $Z_p(\text{UCD})$ からのずれと角運動量(J_{rms})の関係

Table 1 核異性体生成比

Nuclide (High spin, Low spin)	Isomeric yield ratio (I_H / I_L) 24MeV
83	
90 Se (9/2, 1/2)	26.8 ± 17.6
90 Rb (3, 0)	5.71 ± 2.82
97 Y (9/2, 1/2)	2.11 ± 0.27
99 Nb (9/2, 1/2)	0.656 ± 0.068
102 Tc (5, 1)	4.13 ± 1.57
116 Ag (5, 2)	15.8 ± 58.3
119 Cd (11/2, 1/2)	4.67 ± 0.52
121 Cd (11/2, 3/2)	3.58 ± 0.17
126 In (8, 3)	1.14 ± 0.10
128 In (8, 3)	1.41 ± 1.24
128 Sn (7, 0)	0.326 ± 0.037
130 Sn (7, 0)	0.520 ± 0.024
130 Sb (8, 4)	1.72 ± 0.08
132 Sb (8, 4)	0.480 ± 0.045
130 I (5, 2)	3.98 ± 1.80
132 I (8, 4)	2.54 ± 0.36
134 I (8, 4)	0.456 ± 0.082
138 Cs (6, 3)	2.59 ± 0.93
146 La (6, 2)	3.01 ± 0.55
148 Pr (4, 1)	32.3 ± 105.

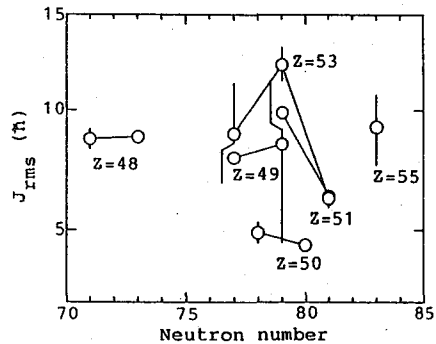


Fig.2 中性子数と角運動量(J_{rms})の関係

ISOMERIC YIELD RATIO OF FISSION PRODUCTS IN PROTON-INDUCED FISSION OF ^{238}U (2)

Faculty of Science, Niigata University, Masashi TANIKAWA, Hisaaki KUDO, Shigekazu SUGAWARA and Tetsuo HASHIMOTO
Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center, Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA, Michiharu WADA and Hitoshi SUNAOSHI

(阪大理) ○湯川直樹・小林 洋・高橋成人・斎藤 直・馬場 宏

【はじめに】

我々は、アクチナイド領域で観測される核分裂が、実際は対称核分裂と非対称核分裂の二つのモードの共存になっている可能性を検証する目的で、 $^{232}\text{Th} + ^3\text{He}$ 反応系で核分裂生成物の運動エネルギーを微分飛程を用いて個別に測定する実験と、角度異方性を角度分布を用いて個別に測定する実験を行ってきた¹⁾²⁾。微分飛程の実験からは、質量分布の対称領域と非対称領域とに属する核分裂生成物の間で、分裂時の核分裂片相互の距離が明確に異なる二つのグループが存在することが見出された(図1)。また角度分布の実験からは、角度分解能が良くないために、対称領域と非対称領域との間に有意な差を与えるには至らないが、対称領域が非対称領域に比べ角度異方性が小さくなっている可能性が見られた(図2)。軽イオン誘起核分裂片の角度異方性はサドル点での核分裂核の変形を反映していると考えられることから、上の結果はサドル点において核分裂核は対称領域に属しているものの方が非対称領域のものより変形が小さいことを示唆している。これらの結果はアクチナイド領域で観測される核分裂が実際は対称核分裂と非対称核分裂の二つのモードの共存であるという描像を支持する。今回は $^{232}\text{Th} + ^3\text{He}$ の系で存在した直接過程による反応の寄与を無くすため、および、異なった系についても二つのモードが見られるかどうかを調べる目的で $^{232}\text{Th} + \alpha$ の系を用いて角度分布を測定した。

【実験】

実験は、大阪大学核物理研究センターのAVFサイクロトロンで加速された45MeV・ α ビームにより行なった。ターゲットは約2.7mg/cm²のAl箔にThF₄を約0.8mg/cm²蒸着したものを、これを大型散乱槽の中心にビーム方向に対し45°に傾けて設置、核分裂生成物の角度分布測定用として約27mg/cm²の核分裂生成物捕獲用のAl箔を0°, 90°に設置した。これらは約5srの立体核(全空間に対し4%)をカバーする。0°方向のキャッチャーは中央にビームを通すための穴が空けてあり実質的には実験室系で約15°に当たる。核分裂生成物の測定はGe半導体検出器を用い試料を非破壊のままに γ 線測定を行なった。

【結果と考察】

データの解析はまだ進行中であり、現時点での予備的な核種核分裂生成物の角度異方性 $W(0^\circ)/W(90^\circ)$ を図3に示す。この図では対称領域と非対称領域で角度異方性に違いが現われており、我々の考える $^{232}\text{Th} + ^3\text{He}$ の系で観測された対称核分裂、非対称核分裂の二つのモードの共存が $^{232}\text{Th} + \alpha$ の系での今回の実験でより明確に観測できると考える。

ゆかわなおき、こばやしひろし、たかはしなると、さいとうただし、ばばひろし

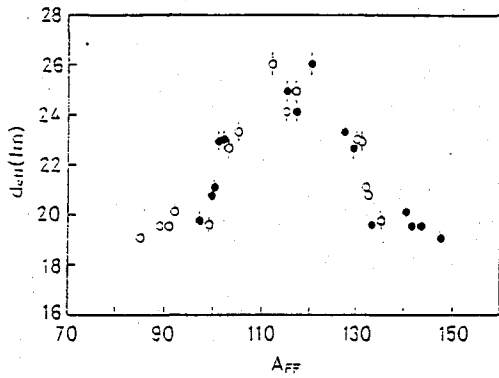


図1 $^{232}\text{Th} + 24.8\text{-MeV } ^3\text{He}$ における核分裂片の実効相互作用距離。
○は実測点、●は核分裂片の相補点。

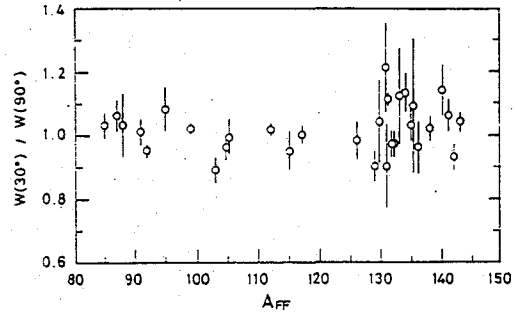


図2 $^{232}\text{Th} + 24.4\text{-MeV } ^3\text{He}$ における核分裂片の角度異方性

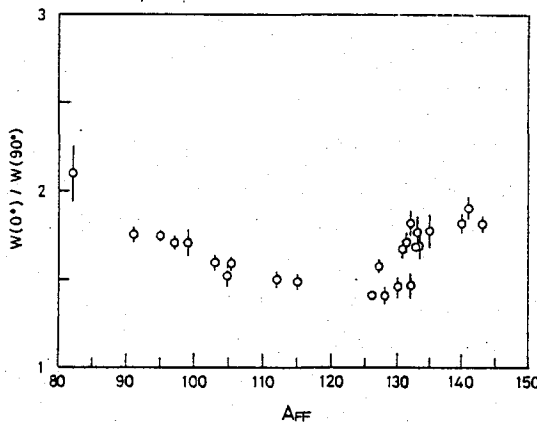


図3 $^{232}\text{Th} + 44.6\text{-MeV } \alpha$ における核分裂片の角度異方性

reference

- 1) 若松ら、第31回放射化学討論会、1A15(1987).
- 2) 湯川ら、日本化学会第58回春季年会、3I52(1989).

ANGULAR DISTRIBUTION OF FISSION PRODUCTS IN THE $^{232}\text{Th} + \alpha$ SYSTEM

Faculty of Science, Osaka University, Naoki YUKAWA,
Hiroshi KOBAYASHI, Naruto TAKAHASHI, Tadashi SAITO,
and Hiroshi BABA

1A09

光核反応における残留核収率の計算 (P I C Aコード) について

I. 一般論

(金沢大・理、追手門学院大・経済*、東大・核研**)

○浜島靖典、坂本浩、藤原一郎*、柴田誠一**

【はじめに】 第29回放射化学討論会以来、最大エネルギーが30~1050 MeVの制動放射線を様々な標的核に入射し核破砕反応及び、 π 粒子放出を伴う反応の残留核収率を報告してきた。さらに、前者についてはRudstamの経験式の適用性を検討し、後者については様々な結果から、反応過程について議論した。しかし、前者についてはあくまで経験式であること、また後者については我々の放射化学的手法では π 粒子放出反応のうち、 π^- と中性子を放出する反応、 π^+ だけを放出する反応だけしか測定できないことから、光核反応過程をさらに詳しく議論するには限界があった。

そこで、光核反応のシュミレーションとして定評のあるP I C Aコード(ref.1)を入手し、この計算モデルが既存の実験結果を再現するかを検討した。実験結果との詳しい比較検討は、次の講演(1A10)で行うが、両者に大きな矛盾は無かった。本講演では、P I C Aコードの概要を紹介し、以前の討論会で問題となった点を検討する。

【P I C Aコードの概要】

- ①モンテカルロ法による計算コード。言語はFortran、乱数発生はAssembler。
- ②核模型はFermi気体模型(運動量分布もFermi分布)。陽子密度は核荷電密度を近似し、中心殻、最外殻、その中間の3つの密度領域を設定。中性子密度は標的核の p/n 比。 π 中間子は核子と同じポテンシャル、光子はポテンシャルの影響を受けないと仮定。
- ③一次相互作用(入射光子と核内核子との反応)は
 $E_k < \pi$ thresholdでは準重陽子モデルを用い(E_k は光子のエネルギー)、巨大共鳴は考慮外。陽子のC.M.polar-emergent angleは理論値及び実験値を入力、azimuthal angleは等方的とする。
 $E_k \geq \pi$ thresholdではsingle-pion productionを仮定、従って $E_k \leq 400$ MeV。 π 放出は等方的、 $\sigma(\gamma + p \rightarrow p + \pi^0) \equiv \sigma(\gamma + n \rightarrow n + \pi^0)$ 、 $\sigma(\gamma + p \rightarrow n + \pi^+) \equiv \sigma(\gamma + n \rightarrow p + \pi^-)$ とし、 σ の実験値を入力。
- ④二次相互作用(一次相互作用で核内に生じた核子及び π 粒子と核内核子との反応)は核内カスケードモデルを用い、核子-核子・ π -核子散乱、荷電変換、 π 吸収を考慮する。
- ⑤蒸発過程はDostrovskyらのモンテカルロ法を用いる。
- ⑥以上から計算できるエネルギー範囲は、 $30 \leq E \leq 400$ MeV。光子の種類は単一エネルギー光子、薄いコンバータによる制動放射線(Schiffのスペクトル)、そのdifferenceスペクトル。厚いコンバータによる制動放射線。

はまじまやすのり さかもとこう ふじわらいちろう しばたせいいち

⑦ 計算機への入力は、標的核のAとZ、入射光子エネルギー、event数、光子スペクトルの種類、放出粒子のcutoff energy、制動放射線入射の場合のコンバータのZ等。

⑧ 出力は放出粒子の角度分布、エネルギー分布、残留核の生成断面積等。

核内カスケード終了までの計算の流れ図を図1に示す。

【結果と考察】

図2にCsに150~400 MeVの単一エネルギー光子を入射した時の非弾性散乱断面積 (mb, 太い実線, 右の軸)、 $(\gamma, xnyp)$ (一点破線)、 $(\gamma, \pi^0 xnyp)$ (実線)、 $(\gamma, \pi^- xnyp)$ (点線)、 $(\gamma, \pi^+ xnyp)$ (破線) の割合 (% , 左の軸) を示す。 π しきい値を越えると、 π 粒子放出反応の割合が増加し、300MeVでは約40%となり、増加は止まる。 π^0 の増加は300MeVまで続くが荷電 π 放出は200MeVで一定となる。この差はプログラムに入力した π 生成断面積の違いによる。 π^-/π^+ 比は200MeV以上でほぼ一定で、1.60 (標的核のn/p比は1.42)であった。ちなみに、標的核がVの場合は1.28 (同1.22)であり、どちらもほぼ標的核のn/p比に等しい。(若干の違いは π^+ のcutoff energyが π^- のそれより数MeV高いためと思われる。)

文献 1) T. A. Gabriel and R. G. Alsmiller, Phys. Rev. **182**, 1035(1969) and

ORNL-TH-2481(1969)

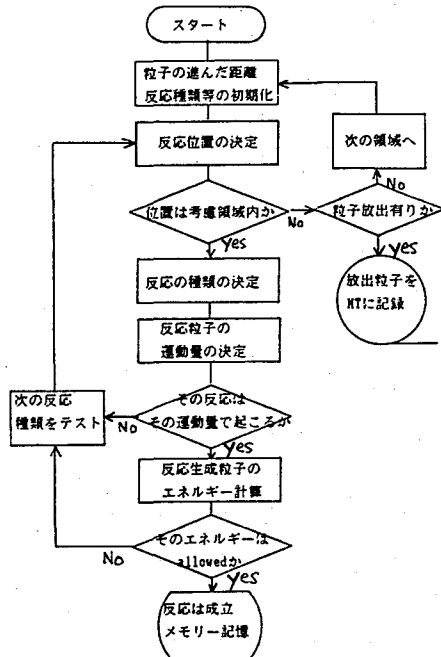


図1 PICA計算の流れ図

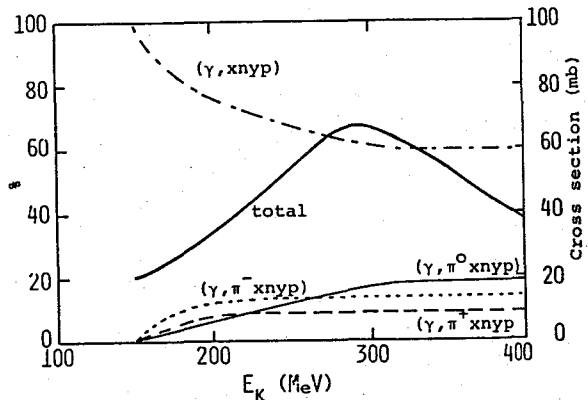


図2 Csに単一エネルギー光子を入射した時の非弾性散乱断面積 (mb, 太い実線, 右の軸) と、 $(\gamma, xnyp)$ (一点破線)、 $(\gamma, \pi^0 xnyp)$ (実線)、 $(\gamma, \pi^- xnyp)$ (点線)、 $(\gamma, \pi^+ xnyp)$ (破線) の割合 (% , 左の軸)

YIELD CALCULATIONS OF PHOTONUCLEAR REACTION PRODUCTS BY PICA CODE. I. GENERAL

Faculty of Science, Kanazawa University, Yasunori Hamajima, Koh Sakamoto,
 School of Economics, Ottemongakuin University, Ichiroh Fujiwara,
 Institute for Nuclear Science, University of Tokyo, Seiichi Shibata

1A10 光核反応における残留核収率の計算 (PICAコード) について

II 実験との比較

(金沢大・理¹⁾、追手門学院大・経²⁾、東大・核研³⁾)

○S.R.SARKAR¹⁾・浜島靖典¹⁾・柗瀬 彰¹⁾・坂本 浩¹⁾・藤原一郎²⁾・柴田誠一³⁾

Introduction This report concerns the comparison of PICA results for photopion reactions of $^{133}\text{Cs}(\gamma, \pi^- xn)^{133-x}\text{Ba}$, $^{51}\text{V}(\gamma, \pi^- xn)^{51-x}\text{Cr}$, $^{51}\text{V}(\gamma, \pi^+)^{51}\text{Ti}$, $^{89}\text{Y}(\gamma, \pi^- xn)^{89-x}\text{Zr}$, and $^{175}\text{Lu}(\gamma, \pi^- xn)^{175-x}\text{Hf}$ and spallation reaction of ^{139}La with the corresponding experimental results obtained by our group. For photopion reactions comparison was made in the form of cross section per photon of monochromatic energy, $\sigma(k)$, in unit of μb after being corrected for secondary contributions and for spallation, the yield was compared in unit of $\text{mb}/\text{eq. g}$. The aim of this study is to test the PICA code which has not been well tested in the form of cross sections or yields of residual nuclei from (3,3) resonance.

Experimental Irradiations were performed at LNS of Tohoku University and INS of University of Tokyo. Radionuclides were identified and determined by gamma-ray spectroscopy subsequent to appropriate chemical separation. Experimental details and their results have been presented previously in a series of this and other symposiums.

Results and Discussion PICA code reproduces the gross features of the observed $\sigma(k)$ of $^{133}\text{Cs}(\gamma, \pi^- xn)^{133-x}\text{Ba}$ [1] ($x=0-9$) reaction using the same parameter values given by the original authors except for some alternative sets of cutoff energies for emitted particles. The results of the calculation for Ba cross sections are plotted in fig. 1a for even mass products and in fig. 1b. for odd mass products, as connected by the dotted curves to guide the eye. Reproduction of the peak cross sections of the even mass products are excellent, but for odd mass products the results are somewhat discrepant within a factor of two. A strong even-odd effect in the calculation is evident as depicted in fig. 2. The peak location of the calculated curves can be fitted very well to the experimental ones by shifting the former to higher value by 30 MeV along the k axis for $^{133-x}\text{Ba}$. Similar calculation was applied to $^{51}\text{V}(\gamma, \pi^- xn)^{51-x}\text{Cr}$ ($x=0-3$), $^{51}\text{V}(\gamma, \pi^+)^{51}\text{Ti}$ [2], $^{89}\text{Y}(\gamma, \pi^- xn)^{89-x}\text{Zr}$ ($x=0-3$), $^{175}\text{Lu}(\gamma, \pi^- xn)^{175-x}\text{Hf}$ ($x=0-5$); the agreement of the calculated results with the experimental ones is also within a factor of 2. The peak locations of the calculated $\sigma(k)$ for Cr, Zr and Hf can be fitted to experimental values also by shifting the former by 30 MeV, while by 60 MeV for ^{51}Ti . The tails of all the calculated excitation curves overestimate the experimental ones.

The total inelastic cross section obtained from the PICA code is in agreement at peak

S. R. サーカー、はまじまやすのり、くぬぎせあきら、さかもとこう、ふじわらいちろう、しばたせいいち

energy with both $\sigma_{\gamma N}$ (average of the single nucleon total photoabsorption cross section) and $\sigma_{\gamma h}$ (total hadronic photoabsorption cross section), if the PICA result is shifted along the k axis as noted above. The peak cross section and the width of the total excitation curve from the PICA are still somewhat inconsistent.

For spallation reaction the PICA calculation is in agreement with the experimental results within a factor of two. However it may be concluded that the PICA code could be improved if more details of kinematical and dynamical effects of the propagation of Δ and its decay products in the nucleus were included. More investigations of PICA code over a wide range of target are required and the study of this line is under way by our group.

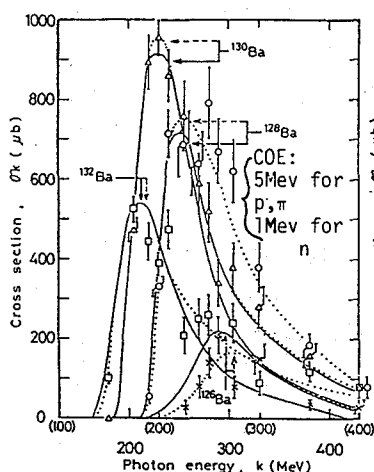


Fig 1a. Comparison of PICA (symbols and dotted curves) results with experimental results (solid curves) for the even mass products. COE: cutoff energy

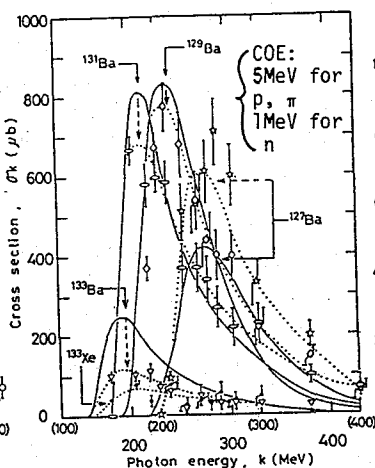


Fig 1b. Comparison of PICA results with experimental results for the odd mass products. See fig.1a for symbols and curves.

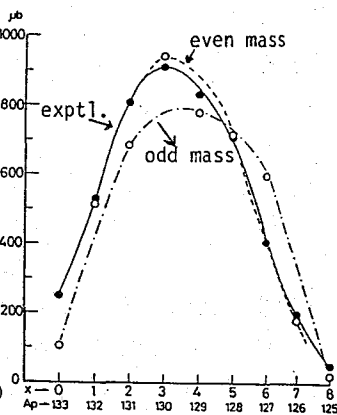


Fig 2. Features of peak cross sections due to odd-even effect.

Refs. 1) Sakamoto et al., (Submitted to Phys.Rev.C.1989).

2) Sakamoto et al., Nucl.Phys. (in press, 1989).

YIELD CALCULATION OF PHOTONUCLEAR REACTION PRODUCTS BY PICA CODE. II-Comparison of PICA results with experimental observations.

Faculty of Science, Kanazawa University, Samir Ranjan SARKAR, Yasunori HAMAJIMA, Akira KUNUGISE, Koh SAKAMOTO

School of Economics, Ottemongakuin University, Ichiro FUJIWARA

Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, Seiichi SHIBATA

1A11

(γ , γ') 反応による核励起の断面積：励起関数におけるダブルピークの有無について

(東北大 理)

○吉原賢二、関根勉

(ハンガリー-同位体研)

Zs. Németh, L. Lakosi, Á. Veres

1. はじめに

(γ , γ') 反応は核励起のもっとも基本的な過程として重要なので、ベータトロン、ライナック、Co-60線源などにより研究され、現在に至るまでに多くの論文が出されている。しかしその中には意外にアヤフヤなデータもあって再検討を必要とするものがある。われわれは ^{99}Tc について(γ , γ') 反応による核異性体生成が可能なことをはじめて見出し、これを昨年の放射化学討論会で発表した。その参照反応として用いた ^{115}In の(γ , γ') 反応についてソ連のBogdankevichらの報告との不一致に気付いた。今回はかれらがその存在を主張している(γ , γ') 反応の励起関数における第2の大きなピークについて、われわれの実験では認められなかったことを報告し、その理由などを考察する。

2. 実験

γ 線照射は東北大学原子核理学研究施設の300 MeV電子直線加速器によっておこなった。15, 20, 30, 50 MeVの電子を白金コンバータによって制動放射線に変換した。試料は高純度の金属インジウム、過テクネチウム酸アンモニウムを用いた。そのほかに線量モニターとして金属銅、金等を用いた。放射能測定はGe(Li)検出器によりおこなった。その他は昨年の放射化学討論会の発表と同様である。

3. 結果と考察

表1にそれぞれの最大照射エネルギーに対して求められた積分断面積を ^{115}In および ^{99}Tc について示す。15 MeV以下のエネルギーについてはこの装置の性能の範囲を越えるので行なえなかった。15 MeV以上で両者とも積分断面積はほぼ一定となっていることが分かる。この積分断面積は ^{115}In について既に多くの研究者によってもとめられている15 MeV以下の領域での励起関数を参照し、4-12 MeVに断面積のピークが集中していることを仮定して求めたが、積分断面積が一定となったことはこれより高いエネルギー領域で断面積が0となっていることを示す。もし断面積が0でなければ積分断面積は増加するはずであるが、増加の傾向が認められない。図1にBogdankevichらの ^{115}In の励起関数を示す。驚くべきことに8-9 MeVの第1のピークのあと、15 MeVを過ぎてなお増加し、25 MeVまで殖え続けて終わることがない。またかれらは ^{103}Rh についても同様に2つのピークを示している。かれらの実験との間にこのような大きな差がみられたことに驚き、種々の吟味を行なった。かれらのデータをわれわれのデータと比較できるように、かれらの励起関数から積分断面積を再計算したものを図2に示す。図に見られるようにかれ

よしはらけんじ せきねつとむ

らの ^{115}In の積分断面積は12 MeV (励起関数の最初のピークがほぼ終わるところ)で9 mb · MeVでありわれわれの値とほぼ一致するが、それ以後急激に増加する。われわれの値はほとんど変わらずに50 MeVに至っている。これは ^{99}Tc についても同様である。

原子核の巨大共鳴では確かに2つのピークが認められるが、これはprompt γ での測定結果であり、核異性体への遷移では必ずしも同じ結果を与えない。後者の場合は励起準位からのスピン変化が要求され、さらに粒子放出と競合するため、高エネルギー領域ではずっと困難になるものと考えられる。 ^{12}C での最近の実験結果はわれわれのデータを支持している。Bogdankevichらの測定はNaIクリスタルによっておこなわれたもので、 $^{115\text{m}}\text{In}$ のピークに $^{115}\text{In}(\gamma, 2n)^{113\text{m}}\text{In}$ 反応で生じた $^{113\text{m}}\text{In}$ が混入したため大きな誤差をもたらしたものと思われる。

Table 1. Integral cross section for (γ, γ') reaction (mb·MeV)

Energy	^{115}In	^{99}Tc
15 MeV	9.2 ± 0.3	5.5 ± 0.6
20 MeV	9.2 ± 0.2	6.9 ± 0.1
30 MeV	—	5.7 ± 0.4
50 MeV	9.7 ± 0.1	5.5 ± 1.2

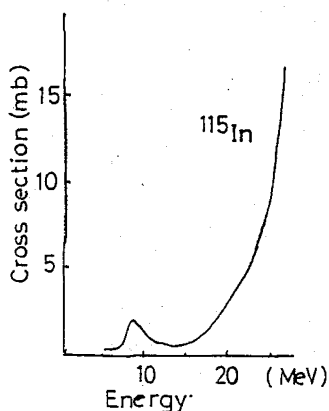


Fig. 1. Excitation function of $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')^{115\text{m}}\text{In}$ reaction by Bogdankevich et al.

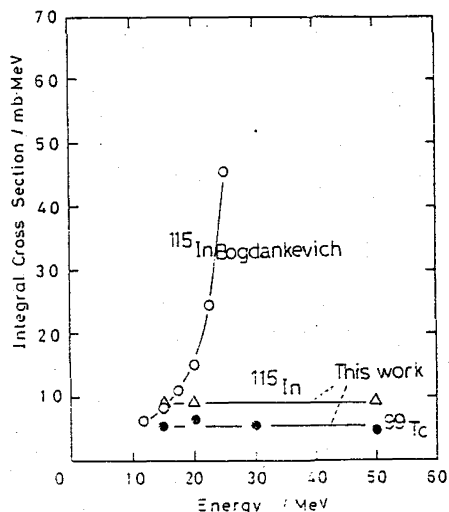


Fig. 2. Integral cross section of (γ, γ') reactions.

CROSS SECTION OF (γ, γ') NUCLEAR EXCITATION REACTION: EXISTENCE OF DOUBLE PEAKS IN ITS EXCITATION FUNCTION
Faculty of Science, Tohoku Univ. Kenji YOSHIHARA, Tsutomu SEKINE, Institute of Isotopes, Zs. Németh, L. Lakosi, Á. Veres

(東大核研¹・金沢大理²・追手門学院大³・名大理⁴・日大文理⁵・東大原セ⁶) ○柴田誠一¹・今村峯雄¹・坂本 浩²・沖崎昌平²・藤原一郎³・古川路明⁴・永井尚生⁵・小林絃一⁶

はじめに 我々は、この数年来、陽子や重イオンによる破碎反応の結果と直接比較できる光核破碎反応のデータを得て、反応機構の違いについて検討することを目的として実験を行っている。そして、これ迄に mass yield curve の slope の比較から、(1) 光核破碎反応の方が陽子や重イオンによる核破碎反応よりターゲットに持ち込む励起エネルギーは小さい、(2) 励起エネルギーが飽和に達するのが陽子および重イオンでは 2-3 GeV であるのに対し、フォトンの場合～600 MeV と低い、ということがわかった。¹⁾

このことから、質量数の小さい核の生成(フラグメンテーション過程)についても、フォトンとハドロンでこの結論を反映する何らかの傾向の違いが予想される。そこで、我々は陽子での結果が既にいくつか報告されている ^7Be および ^{10}Be について生成収率の測定を行っている。²⁾ ^7Be は γ 線スペクトロメトリ、 ^{10}Be は加速器質量分析法による。ここでは、Cu、Al、O ターゲットについて、これ迄得られた結果について報告する。

実験 照射は制動放射線の最大エネルギーが 300 MeV 以上では東大核研の電子シンクロトロン、250 MeV 以下では東北大核理研の電子ライナックを用いて行った。ビーム強度は Al のモニター反応により求めた。

Cu、Alターゲットについては、照射後数10日経過後、Beキャリアー約200 μg を加えてそれぞれ硝酸、塩酸に溶解した。Cu の場合は Be を Fe^{3+} で共沈の後、Al の場合はすぐに、アセチルアセトンを加え、Be との錯体を形成させ、EDTA で妨害元素をマスクした後、四塩化炭素で Be 錯体を抽出した。Be を硝酸で逆抽出し、蒸発乾固させて、その残渣の ^7Be の γ 線測定を行った。残渣を塩酸に溶解し、陽イオン交換法で精製の後、アンモニア水で Be を沈澱させる操作を数回繰り返した。沈澱を再び塩酸に溶かし蒸発乾固後、更に強熱し塩化アンモニウムをのぞいた。最後に、 ^{17}O を濃縮した H_2O を加え、真空中で焼いて BeO とし、銀粉と混合して加速器質量分析の測定用コーンにつめ込み試料とした。また、 ^7Be については化学分離前に非破壊測定も行った。分離前と分離後の結果は誤差の範囲内で良く一致した。

酸素ターゲットの場合は、石英蒸留水をアクリル製の容器に入れて照射した。照射後、Beキャリアーを加えて塩酸で洗だし、蒸発乾固して ^7Be の γ 線測定を行った。その後、塩酸で残渣を溶解し、アンモニア水で Be を沈澱させる操作を数回繰り返し、Cu、Al の場合と同様にして加速器質量分析用試料とした。

結果と考察 ^7Be については、各ターゲットについて照射エネルギー毎に1-4回の測定を行った。また、 ^{10}Be については、1-3回の測定を行った。同一照射エネルギーでの複数回の測定結果は、お互いに誤差の範囲内で良く一致した。これらの結果を、図1-3に示す。

しばたせいいち、いまむらみねお、さかもとこう、おきざきしょうへい、ふじわらいちろう、ふるかわみちあき、ながいひさお、こばやしこういち

フラグメンテーション過程からの寄与が少ないと考えられる酸素からの $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 生成比は、陽子による破碎反応の結果³⁾とはほぼ同様の結果を示している。一方、同一のターゲットからの結果ではないが、0.6-20GeV陽子照射によるFe、Niからの生成比は0.1-0.4³⁾であるのに対し、我々が得たCuからの結果は、0.5-0.6であり、光子の方が ^{10}Be の相対的収率が大きいことがわかった。また、Cuターゲットについて、 ^7Be 収率の全反応収率に対する割合は光子の場合は $\sim 0.1\%$ で、陽子の場合の $\sim 1\%$ ⁴⁾に比較して約一桁小さい。これらのことから、光子の場合の方がフラグメンテーション過程での収率が陽子の場合に比べて小さいと推定される。これは、はじめに述べた光子とハドロンとはターゲット核に持込み得るエネルギーの限界が違っており、光子の場合の方が小さいという我々の得た結論¹⁾とも矛盾しない。Alからの ^{10}Be の測定は、スタートしたところで今後も継続して実験を行い、これ迄の結果を更に検討する予定である。

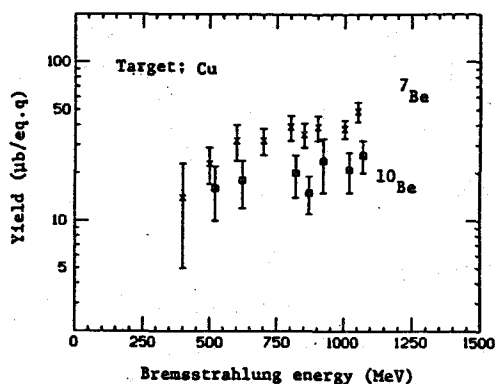


Fig. 1. Yield ($\mu\text{b}/\text{eq.}\cdot\text{q}$) of ^7Be and ^{10}Be from Cu.

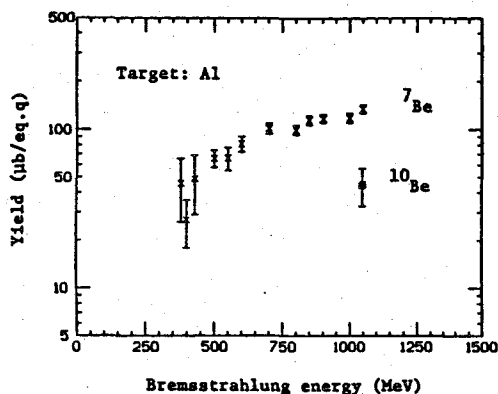


Fig. 2. Yield ($\mu\text{b}/\text{eq.}\cdot\text{q}$) of ^7Be and ^{10}Be from Al.

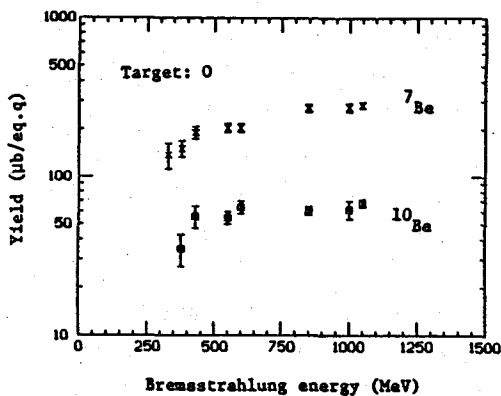


Fig. 3. Yield ($\mu\text{b}/\text{eq.}\cdot\text{q}$) of ^7Be and ^{10}Be from O.

文献 1) S. Shibata et al., Phys. Rev. C35 (1987) 254. 2) 柴田ら、第31回放射化学討論会(福岡)1987年10月、第58日本化学会春季年会(京都)1989年4月 3) G.M. Raisbeck and F. Yiou, "Spallation nuclear reactions and their applications", ed. by B.S.P. Shen (Reidel, Boston, 1976) p83. 4) J.B. Cumming et al., Phys. Rev. C17 (1978) 1632.

^7Be AND ^{10}Be PRODUCTIONS IN FRAGMENTATION PROCESS WITH HIGH ENERGY PHOTONS

(Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo¹ Fac. of Sci., Kanazawa Univ.² Otemon-gakuin Univ.³ Fac. of Sci., Nagoya Univ.⁴ Coll. of Humanities and Sci., Nihon Univ.⁵ Res. Center for Nucl. Sci. and Tech., Univ. of Tokyo⁶)

Seichi SHIBATA¹ Mineo IMAMURA¹ Koh SAKAMOTO² Shohei OKIZAKI² Ichiro FUJIWARA³ Michiaki FURUKAWA⁴ Hisao NAGAI⁵ and Kohichi KOBAYASHI⁶

1A13

ニッケル・コバルトの陽子照射による ^{55}Fe 、 ^{59}Ni 、 ^{63}Ni の生成 反応断面積の測定

(名大理・愛知医大*) ○成田 緑、篠原 厚、古川路明、
小島貞男*

【はじめに】 ニッケル及びコバルトをターゲットとする低エネルギー陽子によって誘起される核反応の励起関数の測定についてはいくつかの報告があるが、実験結果に不明確な点もあり、特にニッケルの長寿命核種 ^{59}Ni (8×10^4 年)、 ^{63}Ni (100年)の生成断面積の報告はない。これらの核種は宇宙線によって地球外物質の中に生成している核種であり、その励起関数の信頼できる結果は地球化学の研究をしていく上でも有用である。また、 ^{59}Co と陽子との反応は、放射能測定によって多くの生成核種の収量が決定できる例であり、励起関数がそろえば理論計算との比較にも好都合である。本研究では、測定の難しいX線のみを放出する核種 (^{55}Fe 、 ^{59}Ni)、低エネルギー β 線を放出する核種 (^{63}Ni)の測定に重点をおいた。今回は、前回(入射エネルギー 40MeV)¹⁾の結果に基づき、詳細なデータを得るため、また低エネルギー領域での中性子の影響を見るため、30MeVの陽子ビームを用い、ターゲットスタックに中性子モニターをつけて実験を行った結果について報告する。

【実験】 照射実験は、前回¹⁾と同様に東京大学原子核研究所SFサイクロトロンで行った。30MeV陽子ビームを用い、総電気量は15mCであった。ターゲット物質は市販のコバルト箔 (10~50 μm)、ニッケル箔 (10~50 μm)を用い、照射エネルギーの減弱にはアルミ箔を利用して、STACKED FOIL TECHNIQUEにより励起関数を求めた。ターゲットの最後部にアルミ箔、ニオブ箔、金箔、コバルト箔をおいて、中性子流束を調べるモニターとした。また、短寿命核種測定用に、短時間の照射も行った。照射されたターゲットは、ゲルマニウム検出器を利用する γ 線スペクトロメトリーによって、核種の同定と定量を行った。また、目的とする 63 、 ^{59}Ni 、 ^{55}Fe を測定するため、ターゲット箔を濃硝酸にとかし、鉄、ニッケルのキャリアを加えて、塩酸系陰イオン交換法によりFe、Co、Niの諸元素をお互いに分離した。鉄とニッケルについて、それぞれジメチルグリオキシムによる沈澱法と水酸化物沈澱法で精製し、アンミン錯体、ホスファト錯体として液体シンチレーション計数法²⁾³⁾で測定をした。

【結果】 ターゲットの最後部においたモニターの解析の結果、熱中性子流束が $\sim 10^7 \text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、速中性子流束が $\sim 10^8 \text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 存在することが判った。陽子との比はおおよそ $10^{-4} \sim 10^{-5}$ である。これはしきい値の低い反応では影響をおよぼす可能性がある。また液体シンチレーション計数法により、 ^{63}Ni 、 ^{55}Fe の励起関数を得ることが出来た(図1)。 γ 線スペクトロメトリーの結果からは、 56 、 57 、 ^{58}Co 、 ^{54}Mn の励起関数が得られた。さらに短時間照射のターゲットから、 ^{55}Co 、 56 、 ^{57}Ni の励起関数も得ることが出来た。図2には類似した反応の例として、 56 、 ^{57}Co 、 ^{57}Ni の励起関数を示した。現在、 ^{59}Ni の測定

なりたみどり、しのはらあつし、ふるかわみちあき、こじまさだお

を行っているが、その結果もあわせて、隕石に代表される宇宙空間物質の中におけるこれらの核種の生成について考察する。

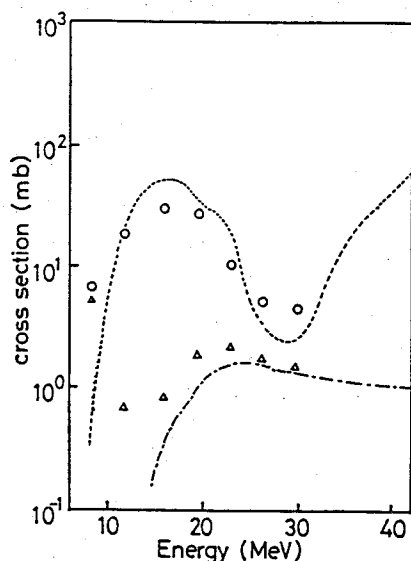


図1 ^{63}Ni , ^{55}Fe の励起関数

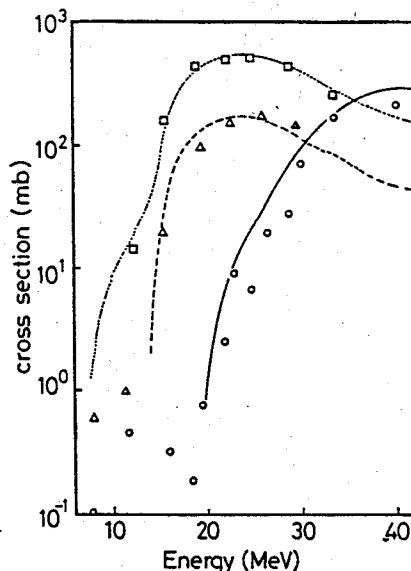


図2 $^{56,57}\text{Co}$, ^{57}Ni の励起関数

○ ---- : ^{55}Fe
 △ ---- : ^{63}Ni

□ ---- : ^{57}Co
 ○ ——— : ^{56}Co
 △ ---- : ^{57}Ni

いずれも $\text{Ni} + \text{p}$ 反応で、記号は測定値 (断面積の計算は元素を基準に行った) を、曲線は ALICE CODE による計算値を示す。

- 1) 第32回放射化学討論会1A09 (1988)
- 2) S.Kojima and M.Furukawa, *Radioisotopes*, **34**, 72 (1985)
- 3) S.Kojima and M.Furukawa, *J.Radioanal.Nucl.Chem.Lett.*, **95**, 323 (1985)

PRODUCTION OF ^{55}Fe , ^{59}Ni AND ^{63}Ni FROM COBALT AND NICKEL IRRADIATED WITH PROTONS

Faculty of Science, Nagoya University, Midori NARITA, Atsushi SHINOHARA
 Michiaki FURUKAWA
 Radioisotope Research Center, Aichi Medical University, Sadao KOJIMA

1A14 $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 及び $^{16}\text{O} + ^{89}\text{Y}$ 重イオン核反応における重粒子放出

(原研、都立大理*)。永目論一郎、池添博、大槻勤*、塚田和明*、初川雄一、馬場澄子、畑健太郎、関根俊明、井出野一実

1. 緒言 前回までに、 $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応において生成する高励起複合核 ^{105}Ag からの重粒子放出について質量非対称模型¹⁾に基づいて議論してきた。その結果、角度後方で観測された重粒子については複合核からの質量分割生成物として説明できた²⁾。特に対称質量分割生成物は、液滴模型に基づく二つの球形核を仮定した時に得られる角運動量依存の放出障壁を用いることによりよく再現できた。しかし、非対称性の大きい比較的軽い粒子 $Z \leq 10$ に関しては、液滴模型の過程だけからは説明できなく、finite range 効果をいれた conditional saddle³⁾の可能性を示唆していた。また、対称質量分割生成物の質量分布幅にも、通常の静的ポテンシャルだけからは解釈できないような結果が得られた。今回は、新たに $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応及び同じ複合核 ^{105}Ag を生成する $^{16}\text{O} + ^{89}\text{Y}$ 反応系で対称質量分割生成物の質量分布幅や、非対称性の大きい重粒子の角度分布や電荷分布を測定したので報告する。

2. 実験 ターゲットには、濃縮同位体 ^{68}Zn ($755\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚)、及び ^{89}Y ($433\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚) フォイルを用いた。照射は原研タンデム加速器から得られる ^{37}Cl ビームで、入射エネルギー 156 - 176 MeV、及び ^{16}O ビーム 124 - 140 MeV で行った。反応生成物の質量分布の測定には、飛行時間法 (TOF) を用いた。スタート信号には、カーボンフォイル ($30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚) マイクロチャンネルプレートを使用し、ストップ信号並びにエネルギー信号の取り出しには、シリコン表面障壁型半導体検出器 ($250\mu\text{m}$ 厚) を用いた。使用した飛行距離は約 65 cm で、時間分解能はおよそ 280 ps であった。反応生成物の質量数は、飛行時間とシリコン半導体検出器中の波高欠損を補正したエネルギーから決定した。また、生成物の運動エネルギー分布と角度分布の測定には ΔE (ガス電離箱) - E カウンターテレスコープを使用した。

3. 結果と考察 図 1 に、TOF 法により 176 MeV $^{37}\text{Cl} + ^{68}\text{Zn}$ 反応で得られた質量分布の一例を示す。入射粒子 (A_P) 近傍、ターゲット (A_T) 近傍及び対称質量分割生成物 ($A_{CN}/2$) がよく区別できる。前方の角度では入射粒子近傍の生成物が顕著に見られるが、後方に行くにしたがってターゲット近傍の反跳生成物が現れてくる。これらの生成物は角度依存性を示し、いわゆる深部非弾性散乱生成物と考えられる。一方 $A_{CN}/2$ 近辺の生成物は $1/\sin\theta_{cm}$ の角度分布を示し、運動エネルギーも Viola⁴⁾ の systematics でよく再現できており通常の核分裂生成物の性質を有していた。次に、 $\Delta E - E$ カウンターテレスコープ法及び TOF 法で得られたデータを基に対称質量分割生成物の質量分布幅を求めた。図 2 は、分布幅の分散 σ_A の自乗と反応に関与する角運動量 l の関係と同じような反応系で得られたデータと共にプロットしたものである。ここで、 $\langle l^2 \rangle = l_{max}^2/2$ で、 l_{max} は Bass 模型⁵⁾から得られた複合核を形成する最大の角運動量値である。図 2 から明らかのように、 σ_A^2 は $\sqrt{\langle l^2 \rangle}$ に強く依存し、 l の増加と共に大きくなっている。この分布幅は質量分割に至るポテンシャル障壁が角運動量と質量非対称性にどのように依存するかという問題に関連している。最近 Faber⁶⁾ は、質量

ながめゆいちろう、いけぞえひろし、おおつきつとむ、つかだかずあき、
はつかわゆういち、ばばすみこ、はたけんたろう、せきねとしあき、いでのかずみ

数 200 近辺の重い原子核において l の増加により質量非対称性の自由度に関するポテンシャル面の stiffness が減少し、従って l の増加と共に質量分布幅が広がることを予測している。しかし、定量的な議論あるいは軽い反応系における適用などはまだ行われておらず、これからの課題のひとつであろう。一方、非対称性の大きい生成物に関しては、いくつかの報告^{7,8)} で、finite range 効果を考慮に入れた conditional saddle の有効性が示されているが、ここで得られた角度分布や電荷分布のデータを基に更に議論する予定である。

References

- 1). L.G. Moretto, Nucl. Phys. A247 (1975) 211, 2).
- 永目他、第 32 回放射化学討論会、1A01 (1988), 3).
- K.T.R. Davies and A.J. Sierk, Phys. Rev. C31 (1985) 915, 4).
- V.E. Viola, Jr., Nucl. Data Tables A1 (1966) 391, 5).
- R. Bass, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 265, 6).
- M.E. Faber, Phys. Rev. C24 (1981) 1047, 7).
- A.J. Sierk, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 582, 8).
- D.G. Sarantites et al. Phys. Lett. B218 (1989) 427

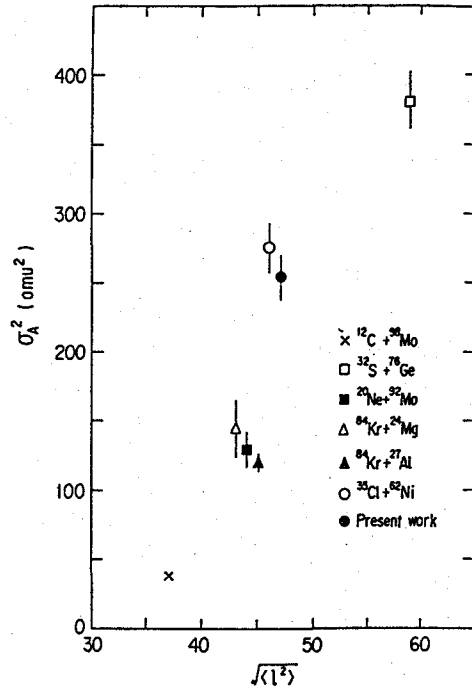
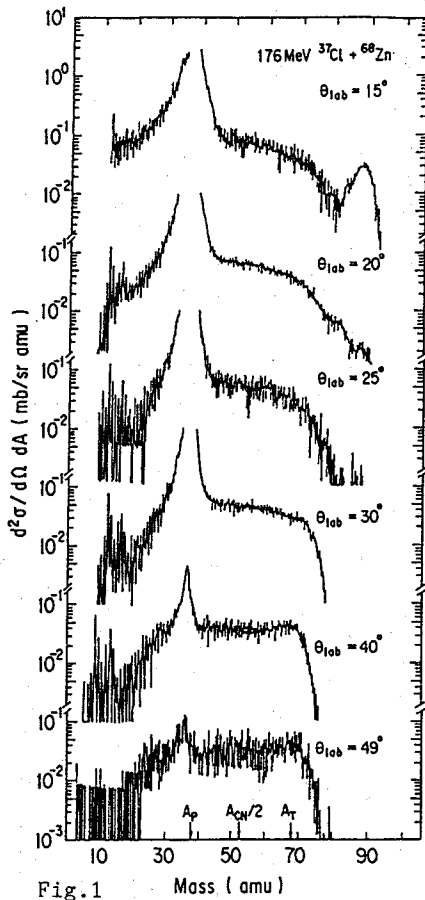


Fig. 2

COMPLEX FRAGMENT EMISSION IN THE REACTIONS $^{37}\text{Cl}+^{68}\text{Zn}$ AND $^{16}\text{O}+^{89}\text{Y}$

Tokai Research Establishment Japan Atomic Energy Research Institute,
 Yuichiro NAGAME, Hiroshi KEZOE, Yuichi HATSUKAWA, Sumiko BABA,
 Kentaro HATA and Kazumi IDENO, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,
 Tsutomu OHTSUKI and Kazuaki TSUKADA

(東大核研¹・東北大サイクロトロン²・日大文理³・東大RIセ⁴・東大原セ⁵) ○今村峯雄¹・柴田誠一¹・上養義朋¹・柴田徳思¹・杉田裕²・中村尚司²・永井尚生³・野川憲夫⁴・森川尚威⁴・小林紘一⁵

【はじめに】 ${}^3\text{H}$, ${}^{26}\text{Al}$ は加速器や加速器周辺の冷却水の放射化に関連して関心がもたれている核種である。一方、これら長寿命核種は地下水の年代測定 [1]、地表岩石の表面照射年代 [2] 等、地学や宇宙科学における年代測定やトレーサーとして重要な核種である。いずれの場合においても、これらの核種の生成には 10 - 100 MeV 領域の中性子が重要な役割をもつ。しかし、こうした長半減期核種の中性子による生成断面積は $E_0 \geq 20$ MeV ではほとんど報告されていない。今回、我々は ${}^{10}\text{O}(n, x){}^3\text{H}$, ${}^{27}\text{Al}(n, 2n){}^{26}\text{Al}$, ${}^{30}\text{Si}(n, p2n){}^{26}\text{Al}$ 反応の断面積を原子核研究所の SF サイクロトロンでの p-Be 準単色高速中性子を用いて測定したので報告する。

【実験方法】 実験は、準単色中性子による照射で生成した ${}^3\text{H}$, ${}^{26}\text{Al}$ を、それぞれ液体シンチレーションカウンターによる測定及び加速器質量分析法 [3] により求めた。

${}^9\text{Be}(p, n){}^9\text{B}$ 反応で発生する中性子は基底状態、励起状態におちる二つのピークからなり、 ${}^9\text{B}$ の半減期 $\sim 10^{-18}$ sec に対応する約 1 MeV の巾がある。しかも、用いる Be ターゲットは厚みをもつ (通常 1 mm を用いる) ので陽子のエネルギーロスに対応する広がりをもつ。また陽子ビームは、うすい Al 層を介して約 1 cm の H_2O で停止させている。このことによる低エネルギー部分への Al, O からの中性子の寄与がある。このため、各々の照射の条件 (陽子加速エネルギー) に対してエネルギースペクトル $\phi_i(E)$ を求めておき、その時の単位ターゲット核当たりの核種の生成率 p_i から

$$p_i = \int \sigma(E) \phi_i dE \quad i = 1, \dots$$

の関係にしたがって unfolding を行い目的の核反応の断面積 $\sigma(E)$ を求める。

${}^{10}\text{O}(n, x){}^3\text{H}$ 反応の測定では、ターゲットとして $20\phi \times 10$ mm のアクリル製容器に入れた H_2O を用いた。照射は p-Be 源より 20 cm の位置で約 3 時間行った。生成したトリチウムの測定は、蒸留して精製した H_2O の一定量を東大 RI センターの液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。バックグラウンドはターゲットに使用したものと同じ水を同量用いて測定した。

${}^{27}\text{Al}(n, 2n){}^{26}\text{Al}$ 反応の測定では、ターゲットとして $50\mu\text{m}$ の高純度 Al (5×5 mm) を用いた。照射は ${}^{26}\text{Al}/{}^{27}\text{Al}$ 比をできるだけ大きくするため p-Be 源より 5 cm の位置で 10 - 15 時間照射した。また、 ${}^{30}\text{Si}(n, p2n \text{ etc.}){}^{26}\text{Al}$ 反応では、 20×20 mm で、厚さ 1 mm の SiO_2 を数枚重ねてターゲットとし、20 cm の位置で約 3 時間照射した。

厚いターゲットを用いる場合は試料の前後に Al 箔の中性子モニターを置いて中性子束の減衰等の補正を行った。

いまむらみねお、しばたせいいち、うわみのよしとも、しばたとくし、すぎたひろし、なかわらたかし、ながいひさお、のがわのりお、もりかわなおたけ、こばやしこういち

【結果と考察】 $^{27}\text{Al}(n, 2n)^{26}\text{Al}$ 反応については、これまで核融合炉の放射化の問題と関連して $E_n = 13.5$ MeV 付近の核反応断面積が報告されている。我々が $E_n = 20 - 35$ MeV に対応する 7 点の中性子照射データに対して unfolding によって得た励起関数を図 1 に示す。この unfolding では、ALICE コードによる理論値を初期値として非線形最小二乗法 LOUHI82 [4] によって求めた。20 - 22 MeV 付近のピーク値 150 mb は ^{26}Al (スピン 0, 半減期 6.3 sec) で求められている値 [5] とほぼ同じである。また、この励起関数は $^{27}\text{Al}(p, pn)^{26}\text{Al}$ 反応 [6] をベースに宇宙科学で用いられてきたものとほぼ一致している。

$^{28}\text{Si}(n, p2n \text{ etc.})^{26}\text{Al}$ 反応では、threshold は $E_n = 25$ MeV にあり、本実験では 3 点のデータが得られているが、30 - 35 MeV で σ は緩やかに増加している。35 MeV での σ は約 22 mb である。この反応の研究にはより高エネルギーの中性子源を必要とする。

$^{16}\text{O}(n, x)^3\text{H}$ 反応についても、既に予備的ではあるがいくつか結果が得られており、問題点を検討の上報告する。

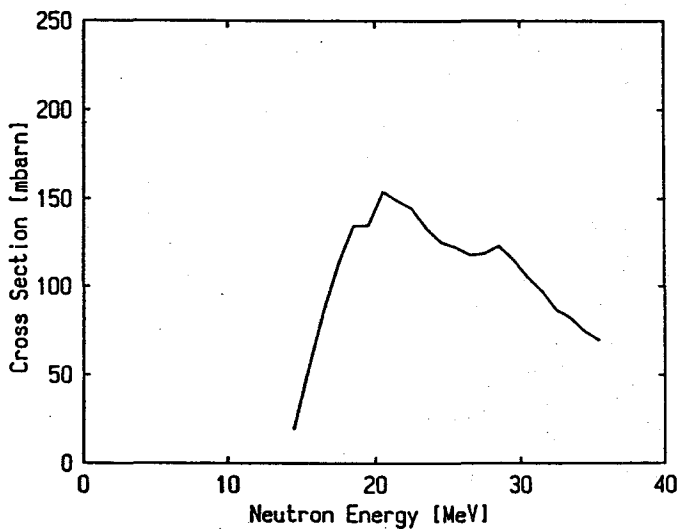


図 1、 $^{27}\text{Al}(n, 2n)^{26}\text{Al}$ 反応の生成断面積 (unfolding により求めた励起関数)

【文献】

- [1] N. Takaoka and Y. Mizutani, Earth Planet. Sci. Lett. 85 (1987) 74.
- [2] K. Nishiizumi et al., Nature 319 (1986) 134.
- [3] H. Nagai et al., Nucl. Instr. Meth. B29 (1987) 266.
- [4] J.V. Sandberg and J.T. Routti, Nucl. Technol. 63 (1983) 170.
- [5] "Neutron Cross Sections", Vol. 2, Academic Press (1988) p.80.
- [6] M. Furukawa et al., Nucl. Phys. A174 (1971) 539.

NEUTRON-INDUCED PRODUCTION CROSS SECTIONS OF LONG-LIVED RADIONUCLIDE, ^3H AND ^{26}Al - MEASUREMENT WITH SEMI-MONOENERGETIC FAST NEUTRONS

(Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo¹; CYRIC, Tohoku Univ.²; Coll. of Humanities and Sci., Nihon Univ.³; RI Centre, Univ. of Tokyo⁴; Res. Center for Nucl. Sci. and Tech., Univ. of Tokyo⁵)

Mineo IMAMURA¹, Seiichi SHIBATA¹, Yoshitomo UWAMINO¹, Tokushi SHIBATA¹, Hiroshi SUGITA², Takashi NAKAMURA², Hisao NAGAI³, Norio NOGAWA⁴, Naotake MORIKAWA⁴ and Kohichi KOBAYASHI⁵

1A16

カリウム40壊変定数の精密測定 : 圧力依存の探索と λ_{ec} の精密測定

(東大・理¹, 原子核研², 物性研³) 草場 匡宏¹, ○今村 峯雄²,
八木 健彦³, 小嶋 稔¹, 比屋根 肇¹, 渡辺 総¹

【はじめに】⁴⁰Kには、電子を一つ放出し⁴⁰Caとなる β 壊変と電子を一つ吸収し⁴⁰Arとなる電子捕獲壊変(EC)の2つの壊変があるが、その壊変定数は極めて小さくK-Ar法などの地球科学的年代測定上重要な意味を持っている。昨年、ザイール産キュービックダイヤモンドのK-Ar年代で見かけ上アイソクロン年代が60億年という異常な値が報告されたが[1]、その説明の一つとして λ_{ec} が下部マントルの高温・高圧下で変化する可能性が論じられた。そこで我々は、 λ_{ec} の①外圧に対する依存性、②化学結合(化学構造)の違いによる依存性を実験的に検討するための測定を行った。EC壊変の圧力効果の可能性[2][3]については、これまで⁷Beで極めて微少な圧力依存性(2.2±0.1%/MBar)が観測されている[4]。⁴⁰Kではユニーク第一禁止遷移(4⁻→2⁺)でECが起こるため本質的に⁷Beと異なり、K殻に対するLM殻の寄与が大きい事が実験的に確かめられている[5]。したがって、もしカリウム原子核周辺の状況の変化によってこれらの電子分布(波動関数)が変化すれば、 λ_{ec} のより大きな変化として観測される可能性がある。

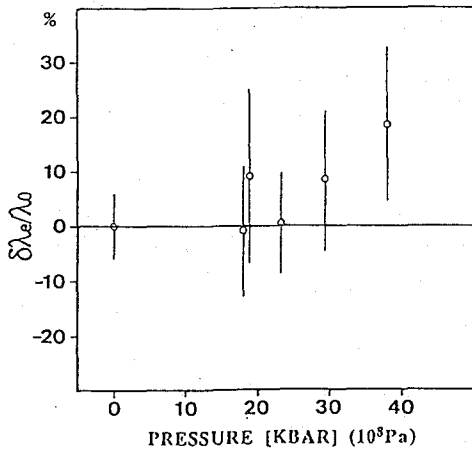
【実験方法】①外圧に対する依存性の測定では、試料として⁴⁰Kを3.15%濃縮したKClを用い、ダイヤモンドアンビル型高圧装置によって試料を直接高圧下に置き(max:50Kbar)圧力を変えて測定した。さらに、測定誤差を抑えるため微量の²²Naを混入し、1462KeV[⁴⁰K]の γ 線と1275KeV[²²Na]の γ 線の相対強度(Ir)を観測した。②化学結合(化学構造)の違いによる依存性の測定では、①と同様²²Naを混入したNatural KClを、結晶と水溶液状態で測定を行い、そのIrを観測した。また、①の測定では非常に低レベルの測定になるためGe半導体検出器を用い(①ORTEC Pop Top type: Eff(NaI)=16.4%)、⁴⁰Kの天然のバックグラウンド除くため、厚いシールドで囲み遮蔽した(平均厚:①10Cm鉛 & 5Cm無酸素銅)。測定は各圧力点につき、一週間単位で数回行い、得られたIrに対して測定中の²²Naの壊変と γ 線の吸収の補正を行った。

【計算との比較】⁴⁰Kの外圧に対する依存性については、M. Bukowskiによる理論計算があるが[6]、彼の計算では各軌道電子の電子捕獲率を考慮せず原子核内の全電荷の変化だけを追っているので得られた圧力依存性は極めて小さい。(≤0.03%/MBar)我々は、KCl結晶に対しクラスター法[7]を用いて各軌道電子の原子核内での電荷の変化を計算した。計算の予備結果では λ_{ec} の変化はBukowskiの値よりも大きい、絶対値はなおかなり小さい値となる。

くさば まさひろ・○いまむら みねお・やぎ たけひこ・おじま みのる・
ひやごん はじめ・わたなべ さとし

【結果】 現在測定は進行中であるが、①についてはSample量の制限 (Max:0.2mg) ・Peak強度が小さいために測定誤差を越える変化は見いだせていない[Fig.]。また、②については1%程度の違いがあるようにも観測されたが、統計誤差(1 σ)程度である[Tbl.]。試料の密度差による補正は行ったが、²²Naの γ 線の μ ・I依存効果の差 (-0.2~0.5%) は含まれていない。いずれも更に統計を増やす必要がある。なお、⁴⁰Kの λ_e の文献値には3%程度のばらつきがあるが、本実験では内部標準⁶⁰Coを用いて λ_e の絶対値の精密測定も行ったので併せて報告する予定である。

[Fig.] Pressure Dependence of λ_e .



[Tbl.] The change of λ_e between KCL Crystal and Solution

EXPERIMENT No. 2 / DETECTOR = CANBERRA				
Sample ²⁾	ρ [g/cm ³] (KCL[g])	number of trial	I_r ¹⁾	Error
Crystal	1.061 (22.676)	5	0.4089	0.19%
Solution	1.275 (5.906)	2	0.4050	0.84%
$\Delta \lambda_e(\text{Solution}) = -0.95\% \pm 0.86\%$				

EXPERIMENT No. 3 / DETECTOR = ORTEC				
Sample ²⁾	ρ [g/cm ³] (KCL[g])	number of trial	I_r ¹⁾	Error
Crystal	1.094 (23.380)	5	0.4813	0.39%
Solution	1.245 (5.290)	4	0.4765	0.70%
$\Delta \lambda_e(\text{Solution}) = -0.99\% \pm 0.80\%$				

¹⁾ I_r : Relative γ Intensity
(1462KeV [⁴⁰K]/1275KeV [²²Na])

²⁾ In each experiment, a solution sample was prepared by dissolving a crystal sample.

【文献】

- [1] Ozima, M et al. : Nature, 337, (1989) 226 [2] Segre, E: Phys. Rev. 71, (1947) 274
 [3] Daudel, D: Rev. Sci. 85, (1947) 162 [4] Hensley, W. K., et al. : Science 181, (1973) 1164
 [5] McCann, M. F., et al. : Nucl. Phys. A98, (1967) 577 [6] Bukowski, M. : Geophys. Res. Lett. 6, (1979) 697 [7] Watanabe, S, et al. : Phys. Soc. Jpn. 56, (1987) 1078

DETAILED MEASUREMENT OF POTASSIUM 40 ELECTRON CAPTURE DECAY,
AND THE COMPRESSIONAL AND CHEMICAL EFFECT TO ITS DECAY CONSTANT

Faculty of Science, Tokyo University, Masahiro KUSABA, Minoru OZIMA,
Hajime HIYAGON, Satoshi WATANABE
Institute for Nuclear Study, Mineo IMAMURA
Institute for Solid State Physics, Takehiko YAGI

(原 研) 市川進一・○関根俊明・飯村秀紀・大島真澄

はじめに 演者らは原研タンドム加速器に接続したオンライン質量分離器を用いて、軽希土類領域の短寿命核種の崩壊を研究している。希土類元素のイオン化には、高温での表面電離を利用した熱イオン源を用いてきた¹⁾。これまでに半減期 5.3 秒の ^{121}La を見だし²⁾、より短寿命の La 並びに Ce 核種の研究を計画している。短寿命核種の研究の可否はイオン源の放出速度に大きく依存する。熱イオン源の放出速度については比較的強い質量分離ビームが得られる Cs 等については報告があるが、La、Ce については報告がなく、本研究では La^+ 、 LaO^+ 、 Ce^+ 、 CeO^+ イオンの放出速度を測定した。また、周期律表で隣り合う Cs^+ 、 Ba^+ 、 Pr^+ 、 Nd^+ イオンについても同様に実験した。

実 験 Table 1 に示したビームとターゲットの組合せにより重イオン核融合・粒子蒸発反応で生成する核種について、文献 [1] に記した熱イオン源を用いて実験した。ターゲットはイオン源の窓を兼ねており、ターゲットから反跳・脱出した生成原子は厚さ 0.1 mm の Ta 箔に捕獲した。捕獲箔を取り付けた蒸発室並びにイオン化室は 2400 K または 2600 K (Pr^+ 及び Nd^+) に熱し、イオン化室の内側には厚さ 0.05 mm の Re 箔を張った。

放出速度は加速器ビームを一定時間 (Δt_i) ターゲットに照射した後、止めて質量分離ビーム強度の減衰速度を測ることで求めた。質量分離ビーム強度は一定時間 (Δt_c) テープ上に補集した放射能の強度から得た。この方法では、検出核種の寿命が短い場合、その崩壊が減衰速度に影響するので、検出核種として比較的長い半減期の核種を選んだ。補集の後、放射能は 1 秒間 ($=\Delta t_T$) で Ge 検出器前まで転送し、 γ 線または X 線を測定した。測定時間は補集時間と同じくし、補集・測定を 8 回繰り返すことを 1 サイクルとした。この内 2 ないし 3 回は加速器ビームを止める前の測定に当てた。このサイクルを繰り返して事象を蓄積した。なお、加速器ビームのファラデーカップ挿入による遮断、テープの移動、 γ 線スペクトルデータの収集等、一連の動作はマイクロコンピュータで制御した。

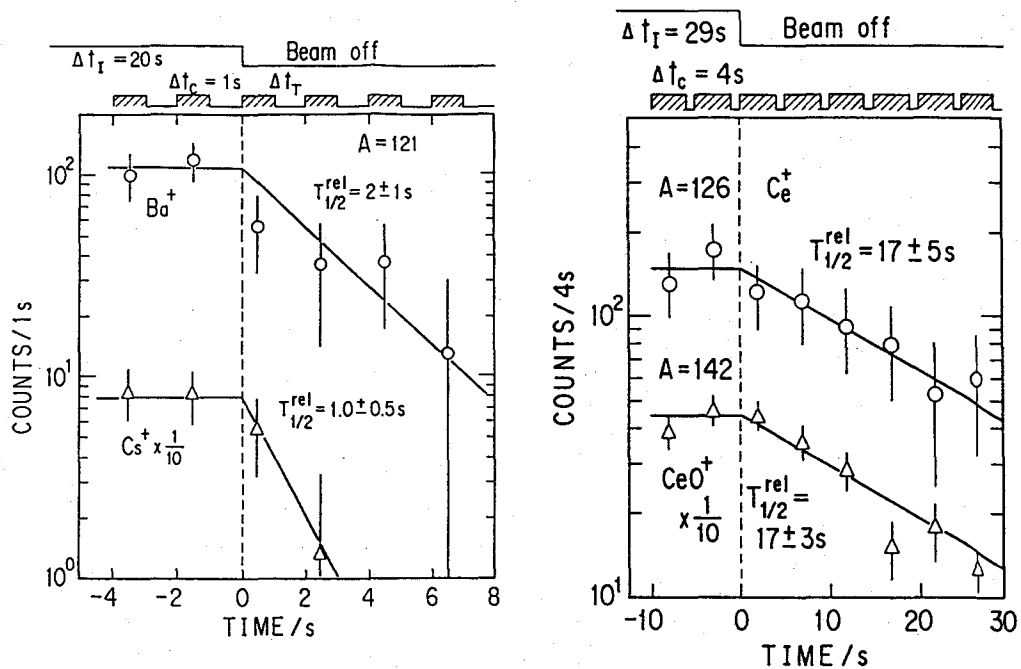
Table 1 Beams, targets and measured radionuclides

Beam		Target		Measured radionuclides			
Nuclide	Energy (MeV/u)	Nuclide	Thickness (mg/cm ²)	Nuclide	Decay	Half-life	Detected radiation
^{35}Cl	4.8	^{92}Mo	3.0	$^{121m,g}\text{Cs}$	β^+/EC	2.0 m/2.3 m	X-ray
				^{121}Ba	β^+/EC	30 s	X-ray
^{35}Cl	4.8	$^{\text{nat}}\text{Mo}$	4.0	^{126}La	β^+/EC	1.0 m	X/ γ -ray
				^{126}Ce	β^+/EC	50 s	X-ray
^{35}Cl	5.4	^{103}Rh	1.8	^{132}Pr	β^+/EC	1.6 m	γ -ray
				^{132}Nd	β^+/EC	1.75 m	γ -ray

いちかわしんいち、せきねとしあき、いいむらひでき、おおしますみ

結果 加速器ビームを止めた後の放射能強度は指数関数的に減衰したので、放出速度は放射能強度が半減する時間 $T_{1/2}^{rel}$ で表した。Fig.1 から分かるように Ce^{+} 並びに CeO^{+} では予想以上に $T_{1/2}^{rel}$ が長く、核崩壊の補正を必要とした。また、同時に ^{126}Ce が ^{126}La の親核であるため、 La^{+} と LaO^{+} については上限値を得るにとどまった。その結果、 $T_{1/2}^{rel}$ としてそれぞれ Cs^{+} : 1 s、 Ba^{+} : 2 s、 La^{+}/LaO^{+} : ≤ 26 s、 Ce^{+}/CeO^{+} : 26 s、 Pr^{+} : 3 s、 Nd^{+} : 3 s を得た。 $T_{1/2}^{rel}$ は主に (1) 生成原子の捕獲箱中での拡散時間、(2) イオン化に至るまでに繰り返す壁との衝突の際の付着時間によって決められると考えられる。 Ce^{+}/CeO^{+} について得られた長い $T_{1/2}^{rel}$ は (2) が長いと推定される。

Fig. 1 Release profiles of ions of Cs^{+} , Ba^{+} , Ce^{+} and CeO^{+}



- 1) S. Ichikawa, T. Sekine, H. Iimura, M. Oshima and N. Takahashi, Nucl. Instr. Meth. **A274**, 256 (1989).
- 2) T. Sekine, S. Ichikawa, M. Oshima, H. Iimura, Y. Nagame, K. Hata, N. Takahashi and A. Yokoyama, Z. Phys. **A331**, 105 (1988).

RELEASE SPEEDS OF La AND Ce FROM A THERMAL ION SOURCE

Japan Atomic Energy Research Institute, Shin-ichi Ichikawa, Toshiaki Sekine, Hideki Iimura and Masumi Oshima

1B01

水溶性金属ポルフィリン錯体会合系固相における反跳に伴う錯体生成素反応とその確率

(筑波大・化) 沼田 靖, 〇荏司 準, 池田長生

1. 序 固相金属錯体系における反跳化学では, 従来リテンション値を含めて生成核種についての錯体収率がしばしば興味の対象となってきたが, 実験から得られる錯体収率は多くの場合単一のプロセスによるものではなく, いくつかのプロセスの寄与の和の結果として観測される。本研究では, 当グループが開発した微視的に見て均一性のよい二成分系と考えられる水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合体固相を用いて, リテンション値そのものや他の錯体収率の値から, 反跳の際に考えられる各プロセスの寄与の割合(すなわち各錯体生成素反応の反応確率)を解析により評価することを試みた。ここではそのうちの[M(TMPyP)][M(TPPS)] (M=Cu²⁺, Zn²⁺)系についての結果をとりあげる(TMPyP=テトラキス(4-N-メチルピリジル)ポルフィナト配位子の略, TPPS=テトラ(p-スルホフェニル)ポルフィナト配位子の略)。

2. 実験 1) 試料の調製 各無金属化合物を購入し, 文献の方法により中心金属を導入した。ついで会合させようとする錯体イオンの水溶液を等モルになるように合して, 数時間以上放置し, 生成した会合体沈殿を濾別し, 洗浄・乾燥後照射に供した。

2) 照射 制動放射線照射は, 東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで, 白金コンバーターを用いて, 最大エネルギー

第1表 光核反応に伴う錯体収率

試料	[Zn(TMPyP)][Cu(TPPS)]		[Cu(TMPyP)][Zn(TPPS)]		
	TMPyP	TPPS	TMPyP	TPPS	
777%					
錯体収率 (%)	⁶⁴ Cu	0.5 ± 0.1 (S1)	2.5 ± 0.3 (P2+R2)	0.6 ± 0.3 (P1+R1)	2.8 ± 0.9 (S2)
	⁶⁷ Cu	0.5 ± 0.1 (S1+SS1)	2.5 ± 0.3 (R2)	0.5 ± 0.2 (R1)	2.6 ± 0.2 (S2+SS2)
	⁶² Zn	0.5 ± 0.1 (P3+R3)	2.4 ± 0.2 (S4)	1.1 ± 0.2 (S3)	0.7 ± 0.2 (P4+R4)
	⁶⁵ Zn	0.9 ± 0.3 (P3'+R3)	2.7 ± 0.3 (S4)	1.2 ± 0.4 (S3)	1.0 ± 0.2 (P4'+R4)
	^{69m} Zn	0.6 ± 0.2 (P3"+R3)	2.7 ± 0.2 (S4)	1.2 ± 0.3 (S3)	0.8 ± 0.3 (P4"+R4)
試料	[Zn(TMPyP)][Zn(TPPS)]		[Cu(TMPyP)][Cu(TPPS)]		
	TMPyP	TPPS	TMPyP	TPPS	
777%					
錯体収率 (%)	⁶⁴ Cu	-----	-----	0.4 ± 0.1 (P1+R1)	1.2 ± 0.2 (P2+R2)
	⁶⁷ Cu	1.4 ± 0.5 (S1+SS1)	4.2 ± 0.2 (S2+SS2)	-----	-----
	⁶² Zn	0.7 ± 0.2 (P3+R3)	1.2 ± 0.3 (P4+R4)	-----	-----
	⁶⁵ Zn	0.8 ± 0.2 (P3'+R3)	1.0 ± 0.2 (P4'+R4)	-----	-----
	^{69m} Zn	0.8 ± 0.2 (P3"+R3)	1.2 ± 0.3 (P4"+R4)	-----	-----

50 MeVの制動放射線を約8時間照射した。その際試料は冷室素気流でへー130℃に冷却し, 未転換電子はスリープマグネットにより除去した。熱中性子照射は, 立教大学のTRIGA MARK II炉 F孔で, 2時間ドライアイス温度で行った。

3) 化学分離 照射試料を担体(錯体の中心金属に対応する二価金属イオン, 中心金属の異なる会合体試料の場合は組合せを逆にした会合体)を含む氷冷した混合溶媒(3MNH₄Cl-1Mアンモニア水-エタノール)の1:1:2混合物)に完全に溶解させた(銅-銅の会合体の場合のみ非常に難溶のため, 8M HNO₃-2M NaNO₃-エタノールの1:1:2

ぬまたやすし, しょうじひとし, いけだながお

第2表 (n, γ) 反応に伴う錯体収率

試料	[Zn(TMPyP)][Cu(TPPS)]		[Cu(TMPyP)][Zn(TPPS)]		
	TMPyP	TPPS	TMPyP	TPPS	
錯体収率 (%)	⁶⁴ Cu	0.5 ± 0.1 (S1)	2.2 ± 0.2 (P2+R2)	1.1 ± 0.1 (P1+R1)	2.8 ± 0.9 (S2)
	⁶⁵ Zn	0.8 ± 0.2 (P3+R3)	2.5 ± 0.2 (S4)	1.4 ± 0.2 (S3)	1.0 ± 0.1 (P4+R4)
	^{69m} Zn	3.3 ± 0.3 (P3'+R3)	2.3 ± 0.1 (S4)	1.8 ± 0.2 (S3)	3.4 ± 0.4 (P4'+R4)

混合物を使用)。錯陰イオンは陽イオン交換樹脂カラムからの流出液中に集め、一方錯陽イオンは陰イオン交換樹脂カラムから流出させたのち、共存する2価金属イオンをジエチルジテオカルバミン酸塩の沈殿として除去して得た。

3. 結果と考察 各核種についての錯体収率を第1, 2表に示す。錯体収率はいくつかの素反応の寄与の結果として得られるが、本実験系では第3表に示すような素反応のグループを考へることが出来る。これを第

第3表 錯体生成に寄与する反跳素反応

Elementary Reaction	Symbol
(1) Primary Retention	
Cu(TMPyP) → Cu*(TMPyP)	P1
Cu(TPPS) → Cu*(TPPS)	P2
Zn(TMPyP) → Zn*(TMPyP)	P3
Zn(TPPS) → Zn*(TPPS)	P4
(2) Reaction Retention	
Cu* + Cu(TMPyP) → Cu*(TMPyP)	R1
Cu* + Cu(TPPS) → Cu*(TPPS)	R2
Zn* + Zn(TMPyP) → Zn*(TMPyP)	R3
Zn* + Zn(TPPS) → Zn*(TPPS)	R4
(3) Substitution Reaction	
Cu* + Zn(TMPyP) → Cu*(TMPyP)	S1
Cu* + Zn(TPPS) → Cu*(TPPS)	S2
Zn* + Cu(TMPyP) → Zn*(TMPyP)	S3
Zn* + Cu(TPPS) → Zn*(TPPS)	S4
(4) Self Substitution	
Zn(TMPyP) → Cu*(TMPyP)	SS1
Zn(TPPS) → Cu*(TPPS)	SS2

1, 2表の錯体収率の実験値に対応させてみると、表中の数値の下のカッコ内の記号のようになる。これらの実測値を用いて、場合に

第4表 解析により得られた各素反応の反応確率 (%)

	Photoneuclear Reaction	Thermal Neutron Capture
P1	0	0.6
P2	0	~ 0
P3	0	⁶⁵ Zn ~ 0 ^{69m} Zn 2.2
P4	0	⁶⁵ Zn ~ 0 ^{69m} Zn 2.8
R1	0.5	0.5
R2	2.5	2.2
R3	0.6	1.0
R4	0.8	0.8
S1	0.5	0.5
S2	2.7	2.8
S3	1.2	1.6
S4	2.6	2.4
SS1	~ 0	
SS2	~ 0	

よって連立方程式を解いて求めた各素反応の反応確率を第4表に示す。光核反応においては全て、また(n, γ)反応においても平均反跳エネルギーの小さい^{69m}Znの場合を除けば、着目した生成核種は結合を切つて元の親分子からとび出して行くと言える。また両反応において対応するR反応, S反応の確率がほとんど同じであることは、反跳原子はあるエネルギー領域まで冷却された後、同様の化学的支配因子の下に錯生成したことを示している。

THE REACTION PROBABILITY IN ELEMENTARY PROCESSES OF COMPLEX FORMATION ACCOMPANYING RECOILS IN SOLID WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN ASSOCIATES

Department of Chemistry, University of Tsukuba, Yasushi NUMATA, Hitoshi SHOJI and Nagao IKEDA

1B02 Rh(acac)₃ に対する ⁵¹Cr の中心金属置換反応

(東北大・理) ○宮川 篤・関根 勉・吉原 賢二

【緒言】

インプラネーションによる化学反応は、固相中でのホットアトムの実機を研究する上で重要な手がかりを与えるものとして、様々な研究が行われている。演者らのグループも、各種のβ-ジケトン錯体に対する核反応反跳インプラネーション反応について、その中心金属や配位子の変化による効果、錯体の構造の違いによる効果などについての研究を行ってきた。

この研究の一環として演者らは第31回放射化学討論会において、薄膜を反跳源とする方法を用いて原子を打ち込む際のエネルギーを変化させたときの錯体の中心金属置換反応の様相を報告した。すなわち、インプラネーション反応の場合、数十 keV のオーダーでの高エネルギー領域においてもリテンション・タイプの生成物の収率がエネルギーと共に増加し、かつその変化はさらに高エネルギー領域にまで及んでいることを明らかにした。

今回は、このエネルギー依存性が他の錯体においても得られるかどうかを見るために、トリアセチルアセトナト ロジウム(III) (Rh(acac)₃) に対する中心金属置換反応のエネルギー依存性について検討したので報告する。

【実験】

実験方法は前回までと同様に、蒸着によってクロム薄膜を作成し、その上に捕集体として Rh(acac)₃ を昇華法によってつけた。

照射条件は、次の通りである。

⁵⁰Cr(n, γ)⁵¹Cr: 立教大学原子力研究所 TRIGA II
中性子束 $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 照射時間 5 hr
ドライアイス温度で照射

⁵²Cr(γ, n)⁵¹Cr: 東北大学原子核理学研究施設 ELINAC
 $E_{\gamma \text{ max}} = 50 \text{ MeV}$ 電流値 100 μA 照射時間 7 hr
照射温度 -100 ~ -130 °C

⁵¹V(p, n)⁵¹Cr: 東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター
AVFサイクロトロン
 $E_p = 15 \text{ MeV}$ 電流値 1 μA 照射時間 10 min
照射温度 ~ -100 °C

みやかわあつし、せきねつとむ、よしはらけんじ

照射後、捕集体をベンゼンで洗い落としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、 $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ 成分とその他の成分に分離し、それぞれの放射能を測定した。

【結果・考察】

Fig. 1 に得られた $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ の収率を、クロム原子が捕集体に打ち込まれるときの平均入射エネルギー（MIE）に対して示した。置換収率は約 20keV 付近まで急激に増加し、その後は図に示すようなほぼ一定の値に近づく。これは $\text{Fe}(\text{acac})_3$ に対して行った実験と同様な傾向である。

このような傾向を説明するために、 ^{51}Cr が捕集体中に打ち込まれてからの、捕集体分子との衝突過程について考察した。クロム原子が $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 分子と衝突する際のエネルギー減衰の割合（阻止能）を LSS 理論から計算したものが Fig. 2 である。 S_n は核阻止能、 S_e は電子阻止能を示す。この図で示されるように、本実験でのエネルギー領域は核阻止能が電子阻止能に比べて優勢な領域であることがわかる。このことは、打ち込まれた原子が反応を起こすまでに周りの分子と弾性衝突的な過程が支配的に起こっていることを示している。また、このときの核阻止能のピークが実験結果での収率曲線の変曲点と近いエネルギーにあることも非常に興味深い。

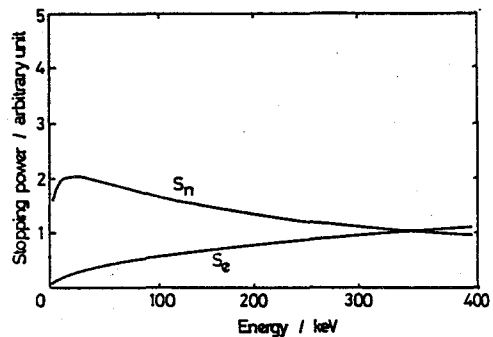
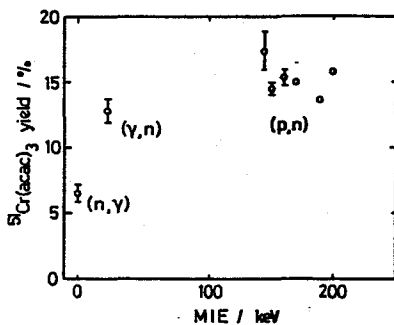


Fig. 1 生成物収率のエネルギー依存性

Fig. 2 阻止能の計算結果

SUBSTITUTION REACTION OF CENTRAL METAL ATOM OF ^{51}Cr IMPLANTED INTO $\text{Rh}(\text{acac})_3$

Faculty of Science, Tohoku Univ., Atsushi MIYAKAWA, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA

1B03 金属錯体における反跳インプランテーション反応の反応機構

(東北大 理) 関根勉、宮川篤、金子勲、松江秀明、○吉原賢二

1. はじめに

半導体作製のような応用面ではインプランテーションは非常によく研究されているが、化学反応という見地からはわかっていない面が多い。打ち込み原子とターゲット分子との間に多様な化学反応が行なわれるインプランテーション反応は、反応それ自体として多くの可能性を秘めており、興味のあるものである。本研究ではインプランテーション反応と通常のホットアトム反応とを比較検討した。

2. 実験

前回までに発表した方法と同様に行なった。照射は日本原子力研究所の原子炉 JRR-2、立教大学原子力研究所の原子炉、東北大学原子核理学研究施設の 300 MeV 電子直線加速器、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 40 MV AVF サイクロトロンを用いて行なった。照射のターゲットとしては各種金属の β ジケトン錯体を用いた。

3. 結果と考察

異性体を生じる系として *mer*-および *fac*-benzoylacetone 錯体および Δ -および Λ 光学活性 acetylacetone 錯体を照射した結果を Fig. 1 に示す。*mer* 錯体の方が *fac* 錯体よりも全体的に収率が大きい。またターゲット内核反応としての (n, γ) , (γ, n) , (d, p) 反応等はクロム錯体で *mer* のリテンションが 6-7%、*fac* のリテンションが 2.2-2.5% となった。これに対して異性体生成は *mer* の場合で 0.6-0.9%、*fac* の場合で 0.4-0.8% となった。

インプランテーションではターゲット外核反応によって生成した反跳原子がインプラントされるが、著しく大きな値を示すものの、リテンションが異性体より大きくなることに変わりはない。

光学活性体においてもリテンションは異性体より大きな収率を示す。

これらの結果に対して錯体化学の異性化モデルを適用し検討した所、Ray-Dutt モデルと bond rupture モデルが得られた実験結果に近いことがわかった。ここではさらに、反応をもうすこし微視的(時間的、空間的)に見ることにする。

(1) (n, γ) 反応では反跳原子の攻撃は核反応のサイトからごく近いところで化学反応が起こる。約 200 eV 以下の反跳エネルギーでは、分子内から飛び出した反跳原子は隣接の分子に対して反跳置換反応を起こす力がほとんどないと見られる。多分このエネルギー以上の反跳原子は効率よく反跳置換反応を起こす。

(2) (γ, n) 反応では攻撃は大部分が核反応のサイトから遠いところで起こる。今

せきねつとむ みやかわあつし かねこいさお まつえひであき よしはらけんじ

の場合ほぼ反跳置換反応のみを考慮に入れれば足りる。

(3) (d, p)あるいは(p, pn)反応等も(2)の(γ , n)反応と同様である。

(4) インプランテーションの場合は外部から入り込んで攻撃する点が違っている。加速イオンによる高密度励起がともなっている点は、(3)とも共通しているが、インプランテーションの方が指向性が強い。

以上のことから反跳原子がターゲット分子を攻撃するやり方は次の様に考えられる。

(A) 反跳原子が分子の中心スペースに侵入する時に錯体の正四面体の8個の面のうち配位子密度の少ない2面からは比較的スムーズに入るであろう。あとの6面では侵入原子と配位子との間に相互作用がより多くあるであろう。リテンション部分にも2成分あるように見えるのはこのためかも知れない。

(B) 中心スペースでもとの原子と侵入原子が並存するステージでは配位子は結合切断-結合再生のような過程を繰り返しながら、結局強固な結合を生じるような原子に、確率的により多く所属することになる。これはインプランテーションにおける競争規則を説明するとともに、リガンドの性質による影響をも説明する。

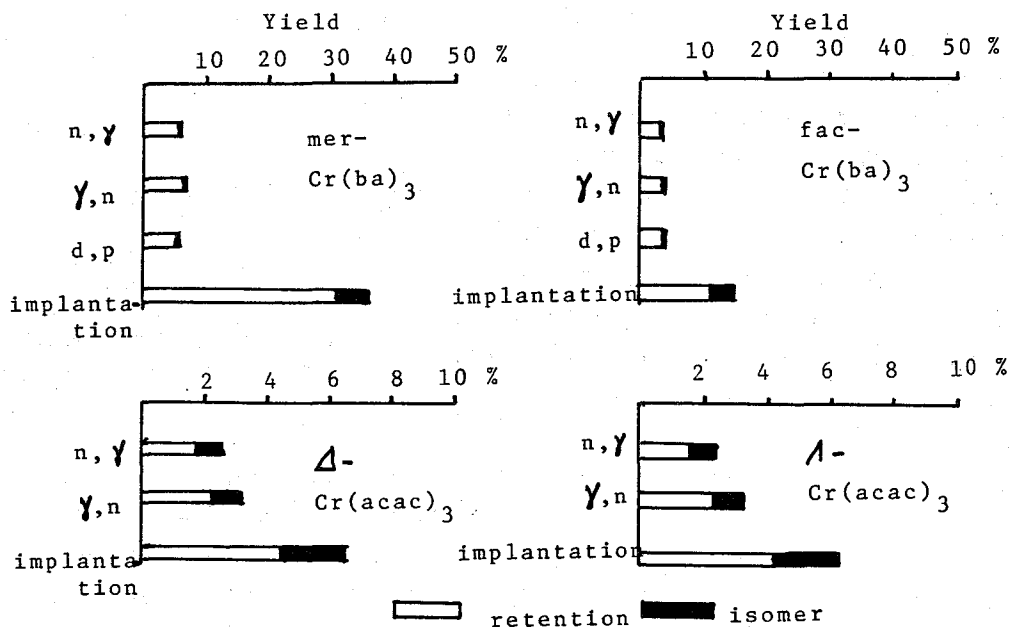


Fig. 1. Retention and isomer formation in Cr(β -diket)₃

MECHANISM OF RECOIL IMPLANTATION REACTIONS IN METAL COMPLEXES
 Faculty of Science, Tohoku University Tsutomu SEKINE, Atsushi
 MIYAKAWA, Isao KANEKO, Hideaki MATSUE, Kenji YOSHIHARA

1B04

^{13}N / カルボン酸- d_x ターゲット系における ^{13}N の反応

— 酪酸- d_7 ターゲット系について —

(立教大・一般教育, 立教大・原研*) ○泉水義大 *戸村健児

1. 有機化合物ターゲット系における ^{13}N の化学効果の研究は気相・凝縮相共に数多く報告されているが、カルボン酸系に関する研究報告は筆者らによる炉速中性子照射・反跳重陽子による $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$ 反応を用いたカルボン酸- d_x 系に関する報告¹⁾および加速器による同(d,n)反応を用いたWelchらの酢酸(液体)に関する報告²⁾があるに留まる。前回の本討論会において、筆者らは、 ^{13}N /トリフルオロ酢酸- d 、酢酸- d_4 およびプロピオン酸- d_3 系に関して、 $^{13}\text{NH}_3$ ならびに H^{13}NO_x の生成量とターゲット分子中の水素原子数との間の相関性(水素数=1~6の範囲)について報告した。今実験では、 ^{13}N /酪酸- d_7 系における照射温度効果および無水酪酸- d 混入によるスカベンジャー効果を調べて、上記の [^{13}N]化合物の生成量と分子内の水素数との相関性が水素数=1~8の範囲まで成立すること、並びに、前に提唱した反応機構の本系への適応性を検討する。

2. 試料: 酪酸- d_7 (MSD社, MD-171, $\text{C}_4\text{D}_7\text{COOH}$) は特別な前処理をせずに、無水酪酸- d (MD-43) は乾燥窒素中で蒸留精製してから試料に供した。炉速中性子照射および化学分離の基本は既報と同様である。1照射当たり $120\ \mu\text{l}$ の酪酸- d_7 を窒素中で採取した。 H^{13}NO_x と [^{13}N]Amide の分離には陰イオン交換分離法と加水分解・蒸留法を併用した。計数には、511 keVピークに対する計数効率 $13.1 \pm 0.5\%$ (既報との比約5倍) の井戸型純Ge検出器

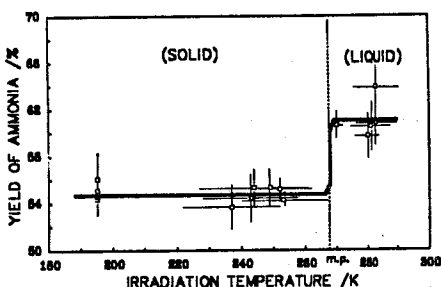


Fig.1 Temperature dependence of the yield of $^{13}\text{NH}_3$ formed in pile-irradiated butyric- d_7 acid

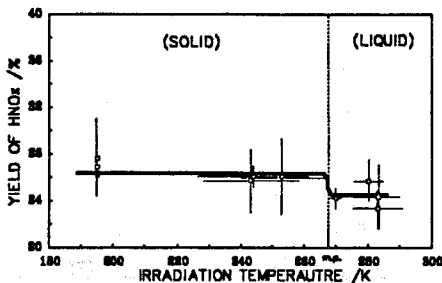


Fig.2 Temperature dependence of the yield of H^{13}NO_x formed in pile-irradiated butyric- d_7 acid

を用いた。

3. 本報の酪酸- d_7 系における主生成物は、前報のカルボン酸- d_x 系の場合と同様に、 $^{13}\text{NH}_3$ 、 H^{13}NO_x および [^{13}N]Amide であったが、前報の系に比べて本系では $^{13}\text{NH}_3$ の収率が高く、他方 H^{13}NO_x および [^{13}N]Amide の収率が低い傾向を示した(図1~3)。 HC^{13}N および本系で期待される [^{13}N]アミノ酪酸の収率は非常に少なく、前者が液相で $0.8 \pm 0.7\%$ および凍結相で $0.4 \pm 0.3\%$ および後者が液相で $2.1 \pm$

○せんすいよしひろ、とむらけんじ

0.6%および凍結相で $1.2 \pm 0.3\%$ に過ぎなかった。

照射温度効果: 主要な $[^{13}\text{N}]$ 化合物の生成量は照射温度ならびに試料の固液状態に依存したが、相効果の大きさは小さかった。すなわち、 $^{13}\text{NH}_3$ の収率は固相から液相への移行に伴い平均 $54.8 \pm 0.7\%$ から $60.9 \pm 1.4\%$ に急増したが(図1)、その「正の相効果 $=6.1 \pm 1.6\%$ 」は酢酸- d_4 における「 $13.9 \pm 3.9\%$ 」およびプロピオン酸- d_6 における「 $8.2 \pm 3.1\%$ 」に比べて小さい。他方、 H^{13}NO_x における負の相効果は「 $-(2 \pm 2)\%$ 」と更に小さく(図2)、既報のカ

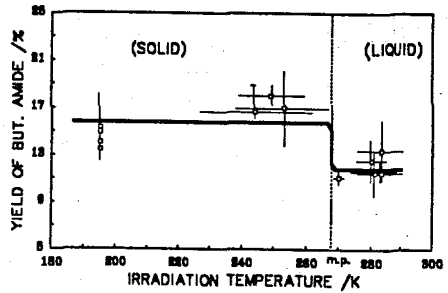


Fig.3 Temperature dependence of the yield of $[^{13}\text{N}]$ amide formed in pile-irradiated butyric- d_7 acid

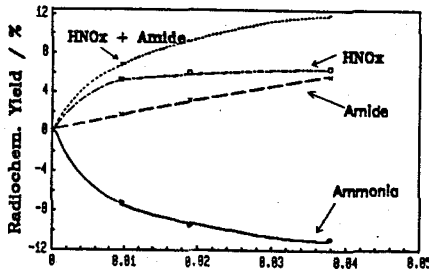


Fig.4 Scavenger effect of acetic anhydride- d_6 on the yields of ^{13}N -compounds in pile-irradiated butyric- d_7 acid

ルボン酸系で H^{13}NO_x の負の相効果が $^{13}\text{NH}_3$ の正の相効果を補償する大きさであったのとは異なる。

$[^{13}\text{N}]$ Amideは、酢酸- d_4 およびプロピオン酸- d_6 系では僅かであるが「正の相効果 $=1.1 \sim 1.6\%$ 」を示したのとは異なり、本系では明らかに「負の相効果 $=-(4.1 \pm 2.1)\%$ 」を示した(図3)。

scavenger 効果: 酢酸- d_7 に微量の無水酢酸- d_6 を混入することにより $^{13}\text{NH}_3$ の生成は抑制され、それに見合う量の H^{13}NO_x および $[^{13}\text{N}]$ Amideの生成が促進された(図4)。 $[^{13}\text{N}]$ Amideの生成促進と

$^{13}\text{NH}_3$ の生成抑制の関係は、無水酢酸- d_6 と $^{13}\text{NH}_x$ (precursor)との反応に起因すると考える。

$[^{13}\text{N}]$ 化合物の生成量とカルボン酸分子内の水素数の間に分子内水素数 $=1 \sim 8$ の範囲で比例関係が成立することを $^{13}\text{NH}_3$ を代表例として図5に示す。図中の曲線は対数近似曲線である。

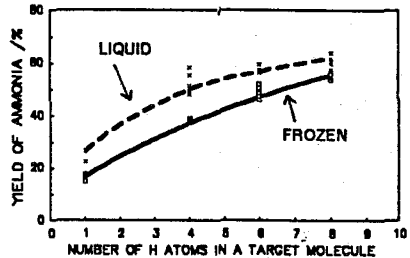


Fig.5 Plot of the yield of $^{13}\text{NH}_3$ formed in pile-irradiated carboxylic acid- d_x against the number of hydrogen atoms in a target molecule

- 1) Y. Sensui & co-workers, J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., 118(1987)23; ibid, 128(1988)359; J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 132(1989)305
- 2) M.J. Welch et al, Radiochim. Acta, 20, 124(1973)

REACTION OF ^{13}N FORMED IN PILE-IRRADIATED CARBOXYLIC ACID- d_x (II) — $^{13}\text{N}/$ BUTYRIC- d_7 ACID SYSTEM —

Faculty of General Education, Rikkyo University, Yoshihiro SENSUI, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Kenji TOMURA

1B05

H T T R雰囲気における放射性ヨウ素の挙動 —放射性有機ヨウ素の生成率に影響する因子—

(原研) ○佐伯正克、佐川千明、正木信行、平林孝園、中島幹雄、荒殿保幸

1. はじめに

原研では、①原子炉システムからより高温の熱を取り出し、熱効率の向上を図ること、②高温熱供給による原子力利用分野の拡大及びエネルギー供給の多様化の可能性を高めること等を目的に、H T T R (高温工学試験研究炉、High Temperature Engineering Test Reactor) の建設計画を進めている。H T T Rは冷却材にHe、燃料にセラミックスで被覆した粒子燃料、減速材及び構造材に黒鉛を使用する、固有の安全性が極めて高い原子炉である。しかし、炉心に多量の黒鉛を使用するため、事故時等には有機ヨウ素が生成する可能性が高いのではないかと懸念もある。本報では、被覆粒子から放射性ヨウ素が漏洩した場合を想定し、有機ヨウ素への変換率や生成した有機ヨウ素の分解過程等について検討した結果を報告する。

2. 実験

粒子燃料から漏洩したCsIを模擬し、 Na^{125}I を付着した黒鉛を用いて主に実験した。ヨウ素源としては、フランスLMRI社製 ^{125}I 標準溶液、日本アイソトープ協会製 ^{125}I 標準溶液及びJR R-4で照射したXe中に生成した ^{125}I を用いた。使用した黒鉛は、東洋炭素製IG-11及びIG-110と米国UCC社製PGX-40である。また、有機ヨウ素の熱分解を調べるための黒鉛カラムには、米国ベントロン社精製の天然黒鉛粉末を使用した。無機ヨウ素の有機ヨウ素への変換率は、上記黒鉛を小片に加工し、そのまま又はHe気流中で加熱処理を行った後 ^{125}I 標準溶液を塗布乾燥した試料を、He気流中で室温から900°Cまで加熱することにより調べた。反応管外へ放出された無機ヨウ素は、 0.1mol dm^{-3} のNaOHトラップに、有機ヨウ素は液体窒素温度に冷却したトラップに捕集した。有機ヨウ素は捕集後トルエントラップに移行して測定した。酸素等の添加効果は、He気流へ酸素等を混入して調べた。

3. 結果と考察

He気流中での加熱により、有機ヨウ素は250°C付近から生成しはじめ、300°Cで最大生成率を示し、650°C以上では生成は認められなくなった。この結果は、中島らにより照射 U_3O_8 をヨウ素源とし、プロパンを炭素源として行われた実験結果¹⁾と非常によく一致する。従って、黒鉛との反応により生成する有機ヨウ素も、黒鉛から放出される炭化水素を炭素源としていと考えられる。表1に、黒鉛の銘柄及び Na^{125}I 付着前の熱処理条件による、有機ヨウ素への変換率の変化を示す。IG-110は処理条件によらず、実験誤差範囲内で一定であるが、IG-11とPGX-40は明らかに処理時間に対する依存性を示した。この結果は先の推測を裏付けるものである。即ち、東洋炭素製黒鉛は微粒等方性であり、炭化水素の除去は簡単ではないと予想されること、及びIG-110はIG-11を高純度処理した製品であり、高純度処理の過程でかなりの炭化水素が予め

さえきまさかつ、さがわちあき、まさきのぶゆき、ひらばやしたかくに、なかしまみきお、あらとのやすゆき

除去されていると考えられるためである。PGX-40は特に熱処理効果が大いだが、他の2銘柄と異なり黒鉛の気孔率が大きく、前処理により黒鉛中の炭化水素が脱離し易いためであろう。

表1に示した結果はonce-through方式で得た値であり、有機ヨウ素への変換率の最大値と考えるべきである。この点を確認するため、前処理無しのIG-11を用いて再循環実験を試みた。即ち、トラップに捕捉した有機ヨウ素を900℃に加熱した反応管へ再度循環し、別のトラップで有機ヨウ素を再度捕捉した。再捕捉された有機ヨウ素量から換算した変換率は $0.29 \pm 0.09\%$ であり、 $98.3 \pm 0.5\%$ の有機ヨウ素が分解してしまうことが明かとなった。分解した有機ヨウ素は反応管外へ、無機ヨウ素 (I_2 等)としても放出されず、反応管壁などに吸着されてしまうことが確認された。これらの結果は、HTTR定常運転時には原子炉圧力容器中に有機ヨウ素が存在しないことを示している。

HTTRの安全評価では、1次冷却設備2重管破断事故を想定している。破断事故時には炉心へ空気が侵入するため、酸素の影響について調べた。1300ppm程度までの酸素添加では、有機ヨウ素への変換率は顕著な変化を示さなかったが、酸素濃度と共にわずかに減少する傾向を示した。破断事故発生後、炉心内の気体は対流による自然循環をおこす。従って、侵入した気体は燃料領域を通り上部プレナム部へと上昇し、圧力容器壁沿いに下部へと下降する。燃料部分で仮に有機ヨウ素が新たに生成したとして、上部プレナム部内で熱分解するかどうかを確認するため、生成した有機ヨウ素を加熱した黒鉛カラムに通す実験を行った。カラム温度は600から90℃まで変化させた。その結果、400℃では完全に分解してしまい、90℃でも72%が分解することが明らかになった。

現時点までに得た実験結果から判断する限りでは、HTTRの仮想事故時に格納容器中へ、有機ヨウ素が放出される可能性は少ないと結論し得る。

表1 黒鉛銘柄及び処理条件による
有機ヨウ素への変換率の変化

黒鉛銘柄	前処理無	1000℃, 3h	1000℃, 6h
IG-11	$16.9 \pm 1.2\%$	$10.8 \pm 1.9\%$	$7.4 \pm 1.3\%$
IG-110	$3.9 \pm 1.4\%$	---	$6.0 \pm 1.4\%$
PGX-40	$3.7 \pm 0.4\%$	---	$0.13 \pm 0.02\%$

1) M. Nakashima and E. Tachikawa, J. Nucl. Sci. Technol., 15, 849 (1978)

Behavior of Radioactive Iodine in HTTR Atmosphere -Factors Influencing on Yield of Radioactive Organiodide-
Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
Masakatsu SAEKI, Chiaki SAGAWA, Nobuyuki M. MASAKI, Takakuni HIRABAYASHI,
Mikio NAKASHIMA, Yasuyuki ARATONO

1B06 トリチウム (メチル位) 標識チミンの β 壊変の化学的効果

(大放研) . O朝野武美、 桐谷玲子、 藤田慎一

緒言 トリチウムの核壊変によるトリチウム標識核酸塩基の分解について研究を行っている。今回、酸素飽和水溶液中での $[C^3H_3]$ チミンの分解について、これまでと同様に放射線分解を抑制するための「希釈剤添加法」を用いることにより、研究を行った。

G. W. Teebor等 (1984) はトリチウム (メチル位) 標識チミジンを細胞にとり込ませ、 β 壊変効果によるチミジンの分解について報告しているが、定量的な面で十分ではない。

実験 $[C^3H_3]$ チミン水溶液と $(2-^{14}C)$ チミン水溶液を混合し、さらに同放射性水溶液に希釈剤として 110 倍、1300 倍、12000 倍、の重量比に相当する非放射性チミンを加え、放射性チミンの放射線分解率を抑制し、酸素飽和水溶液中、5 $^{\circ}C$ で数 100 日間放置した。放置後の放射性チミン水溶液について、高速液体クロマトグラフ分離を行い、溶離液の放射能を液体シンチレーションカウンターで測定した。放射性チミンの、核壊変によるトリチウム壊変当りの分解率および分解生成物の収率を次式によって求めた。

$$\text{Decomp } \% / ^3\text{H decay} = \frac{(\text{観測値 } A - \text{観測値 } B) \cdot 1/2}{(1 - \exp -\lambda t)(1 - R)} - \frac{1}{2} \quad (1)$$

$$\text{Yield of product } \% / ^3\text{H decay} = \frac{(\text{観測値 } C_i - \text{観測値 } D_i) \cdot 1/2}{(1 - \exp -\lambda t)(1 - R)} + \frac{QT + DR_i \cdot 1/2}{1 - R} \quad (2)$$

A (または C_i) は 3H 放射能から求められた放射性チミンの分解率 (または分解生成物の収率) を % で表した値、B (または D_i) は ^{14}C 放射能から求められた同様な値である。R (または R_i) は放射線分解率で、ここでは $B/100$ (または $D_i/100$) に等しい。T は (1) 式から求められた値 (核壊変効果による分解率) である。

結果と考察 反応条件および結果を Table 1 に示す。希釈剤添加量の増加によって、放射線分解率 (B 値) が低下していることが分かる。Run 3 では、ほぼ完全に放射線分解が抑えられており、従って、A 値または C_i 値は核壊変効果のみによる分解率を表す。 3H 標識チミンは β 壊変によって、約 95 % の割合で分解を起こしている。先に報告した $[2-^{14}C, 5-^3H]$ ウラシルや $[2-^{14}C, 5-^3H]$ シトシンよりも今回の $[C^3H_3]$ チミンのほうが分解し易いことが分かった。Fig. 1 は反応水溶液の HPLC-ラジオクロマトグラムで、それぞれ希釈剤の添加量が異なる。7 個の分解生成物のピークが見られる。Run 1 および Run 2 では多くの 3H または ^{14}C を含む放射線分解生成物が見られるが、Run 3 では ^{14}C を含む生成物のピークはほぼ消失して、核壊変効果による 3H を含む生成物のピークのみが見られるだけである。ピーク e は核壊変を起こした 3H の位置が OH 基に変わった 5-ヒドロキシメチルウラシルによるものと考えられ、核壊変当たり、66 % 生成している。

あさの たけよし、 きりたに れいこ、 ふじた しんいち

Table 1. The percentage decomposition of [C^3H_3] thymine and [$2-^{14}C$] thymine, and the yield of [$5-C^3H_2OH$] uracil following β -decay of tritium in oxygenated aqueous solutions.

Run		1	2	3
Radio act.	3H $\mu Ci/ml$	29.0	29.0	29.0
Thy. solution	^{14}C $\mu Ci/ml$	2.0	2.0	2.0
Weight ratio	Thy + ^{14}C -Thy			
	3H -Thy	110	1300	12000
Decay time / days		192	190	141
Decomp. of rad. act. Thy.	A (3H)/%	18.9	9.9	6.5
	B (^{14}C)/%	11.2	1.7	0.3
$(A - B) \cdot 1/2$ / %		3.8	4.1	3.1
$t - e^{-\lambda t}$		0.029	0.029	0.022
Decomp. of 3H -Thy / % / 3H decay		99.5	93.8	90.9
		av. (95 \pm 4)		
Yield of [$5-CH_2OH$] Ur	C_i (3H)/%	4.1	4.0	2.9
	D_i (^{14}C)/%	0.9	0.1	0.01
$(C_i - D_i) \cdot 1/2$ / %		1.6	1.9	1.5
Yield of [$5-C^3H_2OH$] Ur / % / 3H decay		65.1	67.8	65.0
		av. (66 \pm 1)		

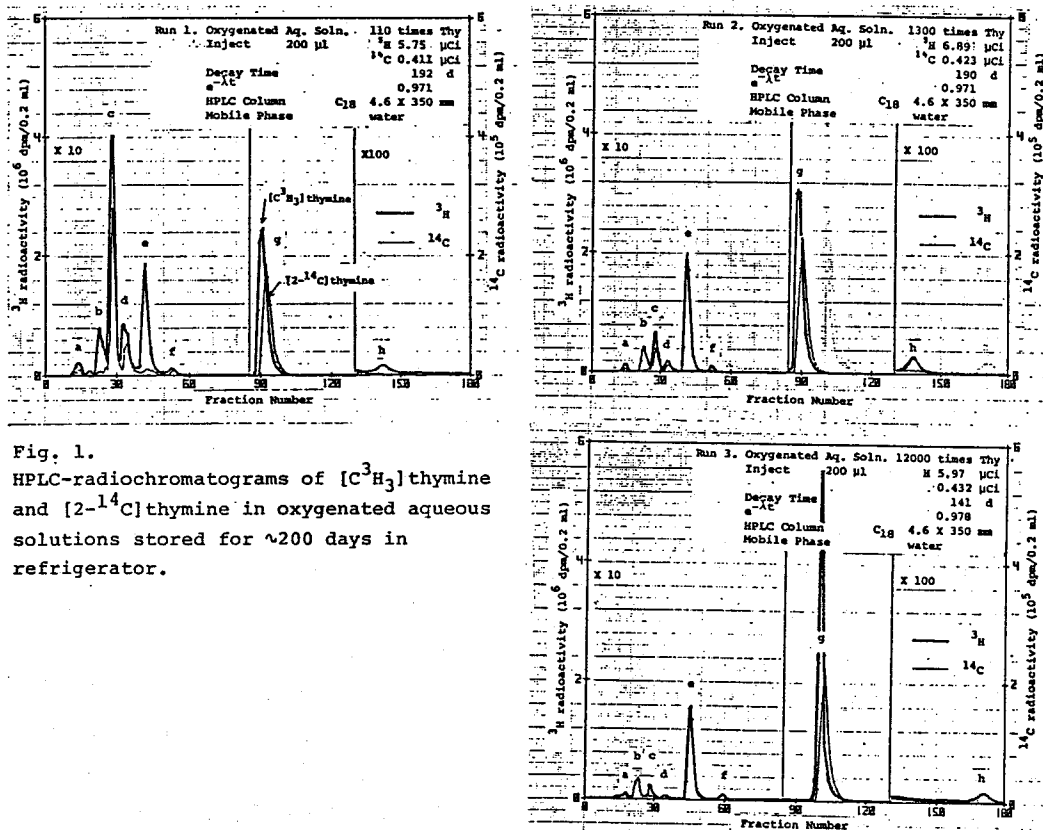


Fig. 1. HPLC-radiochromatograms of [C^3H_3] thymine and [$2-^{14}C$] thymine in oxygenated aqueous solutions stored for ~200 days in refrigerator.

CHEMICAL EFFECTS OF β -DECAY IN [METHYL- 3H] THYMINE IN OXYGENATED AQUEOUS SOLUTION.

Osaka Prefectural Radiation Research Institute
Takeyoshi ASANO, Reiko KIRITANI, Shinichi FUJITA

1B07 Ag 単結晶中の⁵⁷Co 不純物の Internal Oxidation

(信州大教育、Univ. of Groningen-LAN)

○村松久和・W. Segeth・L. Niesen・H. de Waard

<諸言> いわゆる貴金属 (例えば Ag, Au) は、通常の状態では酸化に対して安定であるが、酸素の存在下、ある程度の高温においては、これら貴金属もその物質としての性質において酸素の影響を受けるようになる。それは、これらに含まれる非貴金属不純物が、表面から格子間隙を通り抜けながら物質の内部にまで拡散してくる酸素と反応するためと考えられている。この現象は internal oxidation と呼ばれ、不純物と酸素のクラスターはやがて oxide precipitates を形成し、その結果として貴金属の力学的性質や電気伝導度、熱伝導度における変化が観測されるようになる。そこで本研究は、Ag 単結晶中に不純物として導入された⁵⁷Co の internal oxidation で形成される impurity-oxygen complex に関する情報を、メスbauer分光法を用いてうることを目的として行った。

<実験> 測定試料は高純度 (5N) Ag の単結晶に加速エネルギー 112 keV の⁵⁷Co イオンを同位体分離装置を用いて注入することによって作製した。イオン注入においては、質量数 57 における dose は、 1.28×10^{13} atoms/cm² であった。メスbauer核である⁵⁷Co の放射能の強さは 2 μ Ci であり、したがって⁵⁷Co 以外の質量数 57 のイオンの total dose への寄与は 1×10^{13} atoms/cm² と見積られる。これは大部分⁵⁷Fe によるものと考えられ、イオン源周辺の Fe を含む物質からの contamination である。イオン注入に際してはこれを避けるための工夫がされたが、結果的には、キャリアーガス導入系からの混入と考えられる。イオン注入は室温で、random direction において行われた。internal oxidation は、石英管中で¹⁸O₂ 圧 = 2.38 mb, T_{ox} = 550 K にて行った。メスbauer効果の観測は、Kankeleit 型の transducer¹⁾ を用いて constant acceleration mode で、K₄Fe(CN)₆ · 3H₂O を吸収体にして、室温、78 K、20 K で行った。データ収集後、コンピュータを用いた最小二乗法による fitting 操作によりメスbauerパラメーターを決定した。

<結果及び考察> oxidation 前の試料で得られたメスbauerスペクトルは、IS = -0.512 mm/s (Fe 基準) を持つ single peak を示した。この値は文献値 IS = -0.525 mm/s に良く一致し、イオン注入された⁵⁷Co 原子は Ag の格子位置に置換されたかたちで存在していることが確認された。internal oxidation 後のスペクトルは、左右非対称な doublet を示した。同じ研究室で行われた実験、Ag 単結晶中の¹¹⁹Sb についての同様な実験の結果を参照すれば、Ag の表面から拡散してくる酸素は Ag の結晶格子 (fcc) の interstitial sites を占有し、1 個の不純物原子に対して 2 個の酸素原子が隣合うように Octahedral な interstitial sites を占有する配置をとることが報告されている。²⁾ 今回の場合にも同様な配置をとることが考えられ、これを排除する理由はどこにもない。また、酸素が 6 個の可能な sites のすべてを占有する確率は、実験

むらまつひさかず、W.セヘス、L.ニーセン、H.ドゥ・ワード

条件から考えて非常に低く、 ^{119}Sb の場合と同様に6つのうちの2つが占有されると考えるのが妥当である。Ag格子位置に置換したCo (Fe)の周囲の6個の可能なsitesのうち2カ所が酸素原子によって占有される場合、可能な幾何学的な配置は2通りがある。(一方は直線型、他方はO-Co (Fe)-Oのなす角が直角のもの) この2通りの配置について、QSの大きさを概算してみると、一方は他方の約2倍の大きさをもつことが予想され、解析の結果もほぼその傾向を示した。また、この解釈に従えばスペクトルの非対称性も説明できる。低温での測定は、Ag単結晶中に形成されたFe酸化物が磁気分裂を示すかどうかをみるために行われたが、中央のdoublet以外にはピークは観測されなかった。このことから形成されたspeciesがbulkのFe酸化物とは異なり、Agマトリックス中に単離された FeO_2^- のようなものであることが推測される。次に、形成されたものについて thermal annealing 処理を行うことによって、その安定性を調べた。

700 K以上の温度では、前述の2組のquadrupole doubletsに加えて新たにより大きなQSを持ったdoubletが現れ、あわせて3組のquadrupole doubletsによってスペクトルが構成されることになった。新しい成分は、そのISから判断して Fe^{2+} に由来するもので、2個の酸素の内どちらか一方が失われたためと考えられる。更に高い温度(1000 Kまで)では、もとあった2組のquadrupole doubletsのうちQSの大きな方の成分の強度がしだいに減少してゆく傾向が見られた。これより更に高温では、おそらく1100~1200 K位の温度で、形成されたFe酸化物は分解し、oxidation 前のスペクトルに戻ることが予想されたが、それに反して1100 Kでは、第三のdoubletが著しく強度を増した。この点については現在検討中である。

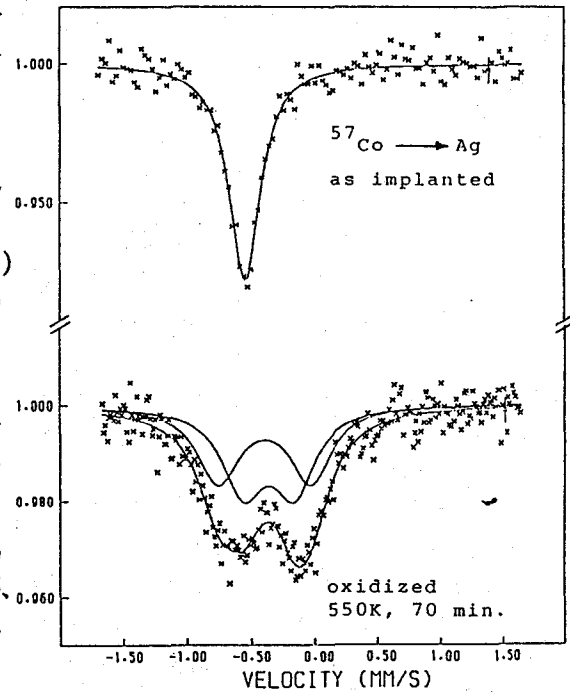
- <参考文献> 1) H.P.Wit, G.Hoeksema, L.Niesen and H.de Waard, NIM,141(1977)515
 2) W.Segeth, H.Andreasen, D.O.Boerma and L.Niesen, Hyp.Int.29(1986)1271

INTERNAL OXIDATION OF Co IMPURITY IN SILVER SINGLE CRYSTAL

Faculty of Education, Shinshu University, Hisakazu MURAMATSU

Laboratorium voor Algemene Natuurkunde, Rijksuniversiteit Groningen, Woulter SEGETH,

Lambertus NIESEN, Hendrick DE WAARD



Mössbauer spectra of ^{57}Co -implanted silver single crystal before and after oxidation at 550K.

(滋賀医大) ○小林隆幸、牧田知子、福村和子

〔緒言〕

^{57}Co のはいった二価の金属水和物で Fe^{3+} ができるのは、 H_2O 基の放射線分解によってできるOH基が Fe^{2+} を酸化するためと考えられている。以前、我々はこれをガンマX線同時計数メスバウアー分光法(γXMS)を使って塩化コバルトの水和物で詳しく調べ¹⁾、金属イオンの周りにある H_2O の第一、第二の最近接殻が後遺効果に重要な役割を担っていることを確かめた。γXMSによる $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に関する最近の研究²⁾もこれを支持している。この研究では、7水和物に対する結果と比較することにより、硫酸化物中での H_2O と SO_4^{2-} 基の影響をγXMSによって調べる。

〔実験原理〕

^{57}Co のEC崩壊後に起こるオージェ効果によって放出される低エネルギー電子の周りに対する影響は、KX線が放出された場合、Kオージェ効果が起こった場合に較べて約半分である。したがって、コインシデンス法によりKX線が出たときのみのメスバウアースペクトルを観測し、通常の方法で得られたスペクトルと比較すれば後遺効果に関する新たな情報が得られるかも知れない。これがγXMS基本的考えである^{2,3,4)}。極く微量の ^{57}Co を含んだ $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をつくり、通常のスローコインシデンス法によって測定した。

〔結果〕

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスペクトルが $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のものと共に図1、2に示されている。図3、4にはスペクトル成分の相対強度が示されている。通常の状態は $\text{Fe}^{2+}(1)$ で表してある。この成分がコインシデンススペクトルに多い理由は、実験の原理から当然であろう。

H_2O と SO_4^{2-} にある酸素原子の密度が鉄原子からの距離の関数として図5、6に示してある。約2Åと4Åのところに二つの明瞭な殻がある。最近接殻は7水和物では H_2O の酸素であるが、1水和物では H_2O と SO_4^{2-} の両方の酸素からなっている。 Fe^{3+} はこの最近接殻での放射線分解でできた遊離基に起因していると考えられる。何故なら、より遠方の遊離基では崩壊した原子を酸化するのが困難だからである。1水和物では Fe^{3+} が7水和物より多く、そのコインシデンスを取ったことによる減少もたいしたことはない。ところが7水和物ではその減少が顕著である。このことは H_2O より SO_4^{2-} から作られた遊離基のほうが酸化する能力が強いことを示唆している。この仮定は、通常の状態である $\text{Fe}^{2+}(1)$ が7水和物では1水和物中でよりもはるかに多いということとも整合性がある。

第二最近接殻より遠方の基は $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合と同様に $\text{Fe}^{2+}(2)$ の形成と関係がある。通常のスペクトルに較べてコインシデンススペクトルではこの状態の強

こばやしたかゆき、まきたともこ、ふくぬらかずこ

度が減少している事実はこの仮定と合う。コインシデンスにより低エネルギー電子の数が減少すると、第一、第二の最近接殻を通り抜ける電子数も減る。このため $Fe^{2+}(2)$ が減少する。

第二最近接殻は $Fe^{2+}(3)$ と $Fe^{2+}(4)$ の形成と関係があると思われる。7水和物では第二より第一最近接殻の密度の方がはるかに大きい、1水和物ではそれらはほとんど同じである。したがって、1水和物のほうが7水和物より二価の種類が多い。コインシデンスを取ると、これらの強度が小さくなるのは、おそらく $Fe^{2+}(2)$ の減少のせいであろう。第二最近接殻にできた遊離基と崩壊原子の間の距離はかなり離れているのでその遊離基による原子の酸化はほとんど起こらない。したがってその原子の周りの対称性は低くなり、四極子分裂はその結果大きくなる。

参考文献

- 1) T. Kobayashi and J. M. Friedt, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 631 (1986).
- 2) T. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 576 (1989).
- 3) T. Kobayashi, K. Fukumura and T. Kitahara, Nucl. Instrum. Methods, 166, 257 (1979).
- 4) T. Kobayashi, Radiochim. Acta, 35, 43 (1984).

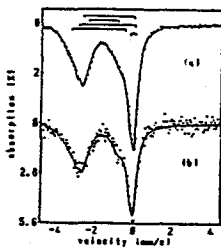


図1 1水和物

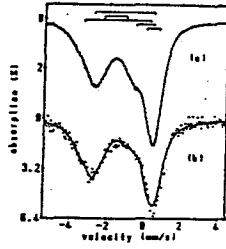


図2 7水和物

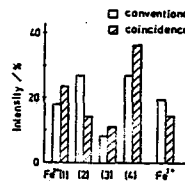


図3 1水和物

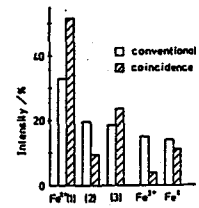


図4 7水和物

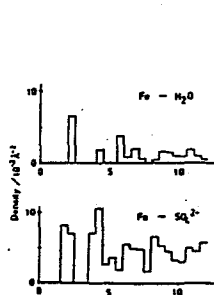


図5 1水和物

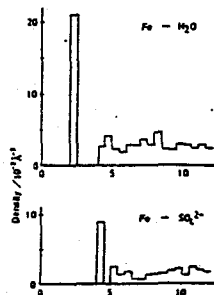


図6 7水和物

GAMMA-X RAY COINCIDENCE MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF THE AFTEREFFECTS IN SULFATE HYDRATES

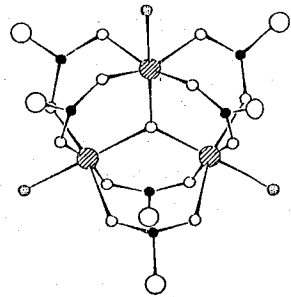
Department of Physics, Shiga University of Medical Science, Takayuki
 KOBAYASHI, Tomoko MAKITA, Kazuko FUKUMURA

(都立大・理) ○佐藤琢真, 片田元己, 中田正美, 遠藤和豊
佐野博敏

〈序論〉 発光メスバウアー分光法は、核壊変にともなう後遺効果の研究において、壊変初期の詳しい化学状態を非破壊に測定できる最も有効な方法であり、したがってここまでに多くの研究が行われている。しかし、壊変した原子の占める位置や結合状態のものに関する直接の論議は少ない。一般に、結晶内での原子の変位には、20eV以上のエネルギーが必要であるとされているが、 ^{57}Co -EC壊変では、ニュートリノ、オージェ電子、X線による反跳エネルギーがそれぞれ、6eV, 0.5eV, 0.15eV程度以下と見覆られ、またフロン反発や励起状態の関与なども考えられ、化学結合解裂の可能性も残っている。そのため、生成した ^{57}Fe 原子の、親核種である ^{57}Co の位置からの移動については相対的に疑われない。そこで、このことを実験により証明するために、三核鉄-コバルト錯体について発光メスバウアー分光法を用いて研究した。

〈実験〉 ^{57}Co 標識化合物は、文献記載の方法に、数mCiの $^{57}\text{Co}(\text{Cl}_2)$ を加え合成した。試料の純度は、Cold-runで合成した試料の元素分析などにより確かめ、また、標識材料を吸収体として、 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源による吸収メスバウアー分光法により鉄の状態を調べた。発光メスバウアースペクトルは、標準吸収体としてステンレススチールを用い、通常の方法により測定した。

〈結果と考察〉 三核鉄錯体は、一分子中に異なる酸化数の鉄原子を含む混合原子価錯体であり、3個の鉄原子はμ-オキソ配位子、酢酸配位子により架橋されている(図1)。これらの錯体の中には、そのメスバウアースペクトルにおいて鉄原子の原子価状態が温度依存性を示すものがある。すなわち、低温では鉄2価と3価が区別できる原子価局在状態であるが、温度の上昇とともに分子内電子移動の速度が増加し、鉄2価と3価の原子価が平均された状態となる(平均化)。このことは、μ-オキソ配位子、酢酸配位子との結合を通して、電子が、メスバウアータイムスケールに匹敵もしくはそれ以上の速度で移動していることを示している。たとえば、 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Py})_3]\cdot\text{Py}$



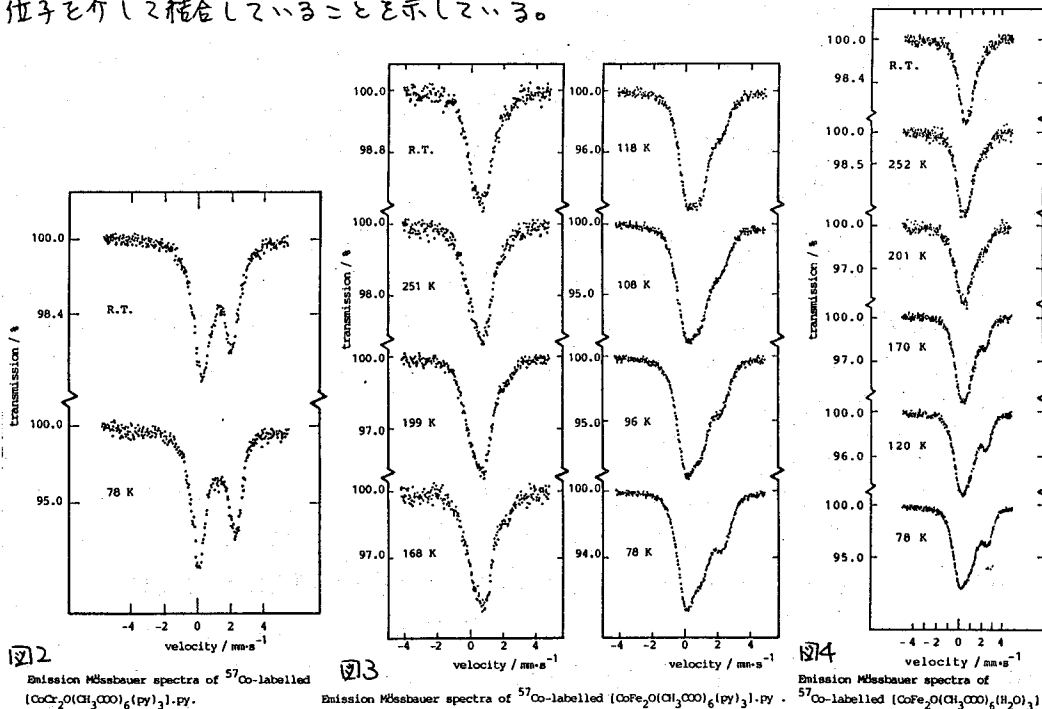
● Fe ○ O ● C ○ L
○ CH₃
Molecular structure of
[Fe₂FeO(CH₃COO)₆L₃]
図1

は、低温では2価と3価に帰属される二種類のピークを示すが、高温では2価と3価の中間のアイリマージットを持つ一種類のピークのみを示す。一方、この鉄原子をコバルト原子やクロム原子で置換した $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Py})_3]\cdot\text{Py}$, $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Py})_3]\cdot\text{Py}$ は、それと対応する鉄三核錯体と同じ結晶構造であるが、メスバウアースペクトルには分子内電子移動に基づく変化は認められない。このコバルト鉄

ごとうたくま かただもとみ なかだまさみ えんどうかずとよ さのひろとし

三核錯体, コバルト-クロム三核錯体を ^{57}Co で標識した化合物の発光メスバウアースペクトルの結果を次に示す。

図2は、 $[\text{Co}^{57}\text{Cr}^{57}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ の発光メスバウアースペクトルである。発光スペクトルにおいても $[\text{Fe}^{57}\text{Cr}^{57}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ の吸収スペクトル同様に、分子内電子移動の温度依存性は認められない。図3、図4は、 $[\text{Co}^{57}\text{Fe}^{57}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ 、 $[\text{Co}^{57}\text{Fe}^{57}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ の発光メスバウアースペクトルである。これから、コバルト-鉄三核錯体のスペクトルは、コバルト-クロム三核錯体と比較して、78 Kでの鉄3価の生成量が大きく増加しており、また、温度の上昇とともに平均化していく大きな温度依存性が認められる。ここで鉄3価の化学種も平均化していることから、たとえば、初期に生じた ^{57}Fe 原子の大部分が3価であったとすれば、隣接する鉄原子が還元された $^{57}\text{Fe(III)Fe(IV)Fe(IV)}$ の状態であると考えられる。また、大部分が2価 ^{57}Fe として生じたとすれば、初期の段階で原子価平均化を遂行していることになる。いずれにしても先に述べた様に、分子内電子移動による個々の鉄原子を架橋する配位子を通り、行われることから、ここに見られる温度依存性の結果は、変化により生じた ^{57}Fe 原子はこの原位置にとどまり、隣接する鉄原子とμ-オキソ配位子、酢酸配位子を介して結合していることを示している。



EMISSION MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF TRINUCLEAR IRON-COBALT COMPLEXES

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,

Takuma Sato, Motomi Katada, Masami Nakada, Kazutoyo Endo, Hirotoishi Sano

1B10

メスbauer分光法による不安定⁵⁷Fe化学種の研究

(都立大理) ○中田正美、為ヶ谷和美、遠藤和豊、中原弘道、佐野博敏

【緒言】

これまで⁵⁷Coで標識したセレン酸コバルト(Ⅱ)、フッ化コバルト(Ⅱ)などについて γ 、 γ 遅延同時計数メスbauer分光法及びX、 γ 同時計数メスbauer分光法を用いてEC壊変に伴う化学的後遺効果、特に不安定⁵⁷Fe化学種について研究してきた。

γ 、 γ 遅延同時計数メスbauer分光法は、時間的知見も得ることが出来る。その結果、セレン酸コバルト(Ⅱ)1水和物ではEC壊変により生成した⁵⁷Fe(Ⅱ)化学種には、相対面積強度比が時間と共に減少する成分が存在し、その $\tau \approx 52$ ns であることや、さらに結晶水がその寿命に大きな影響を与えること。つまり、放射線効果によりOHラジカルを生成し、⁵⁷Fe(Ⅱ)化学種には酸化剤として働くことなどを検討した¹⁾。また、相対面積強度比がメスbauerタイムスケール(10⁻⁷ sec)で変化が見られなかったフッ化コバルト(Ⅱ)2水和物でもX、 γ 同時計数メスbauer分光法によると、結晶水による影響がみられた²⁾。さらに、ヨウ素酸コバルト(Ⅱ)ではEC壊変により生成した⁵⁷Fe(Ⅱ)化学種が $\tau \approx 43$ ns であることが報告されている³⁾。今回は、液体窒素温度におけるセレン酸コバルト(Ⅱ)1水和物の発光メスbauerスペクトルを測定したのでこれを報告する。さらに、結晶水の影響を検討するために⁵⁷Coで標識したヨウ素酸コバルト(Ⅱ)2水和物を線源として発光メスbauerスペクトル及び γ 、 γ 遅延同時計数メスbauerスペクトルを測定したのでこれを報告する。

【実験】

⁵⁷Coで標識した炭酸コバルト(Ⅱ)6水和物を合成し、それにヨウ素酸水溶液を加えて溶かし、さらにエタノールを加え、結晶化させることによりヨウ素酸コバルト(Ⅱ)2水和物を合成した。それを粉末X線回折及び熱重量・示差熱分析測定により確認した。メスbauerスペクトルを測定するときの吸収体は⁵⁷Fe濃縮SUS310ステンレススチール箔を用いた。 γ 、 γ 遅延同時計数メスbauerスペクトルは、ファースト・スロー・コインシデンス法を用いて測定した。得られたスペクトルは、LorentzianまたはGaussian最小自乗法により解析した。

なかだまさみ、ためがやかずみ、えんどうかずとよ、なかはらひろみち、さのひろとし

【結果】

表1に示したように、液体窒素温度で測定した $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の方が Fe(II) 成分の相対面積強度比が大きい。これは、室温で測定した γ 、 γ 遅延同時計数メスバウアースペクトルでは $\tau \approx 5.2 \text{ ns}$ である成分が存在し、これと考え合わせると矛盾はしていないと思われる。

図1及び表2に示したようにヨウ素酸コバルト(II)とセレン酸コバルト(II)を比較するとヨウ素酸コバルト(II)の方が結晶水による影響が小さい。これは、ヨウ素酸の方がセレン酸よりも酸化力が強いとみとえられる。

現在 $\text{Co(103)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の γ 、 γ 遅延同時計数メスバウアースペクトルを解析、検討中である。

表1 A,B: $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, C: CoSeO_4 の total Fe(II), Fe(III)相対面積強度比
A,C:室温, B:液体窒素温度

	Fe(II) (%)	Fe(III) (%)
A	19.1	80.9
B	24.0	76.9
C	45.5	54.5

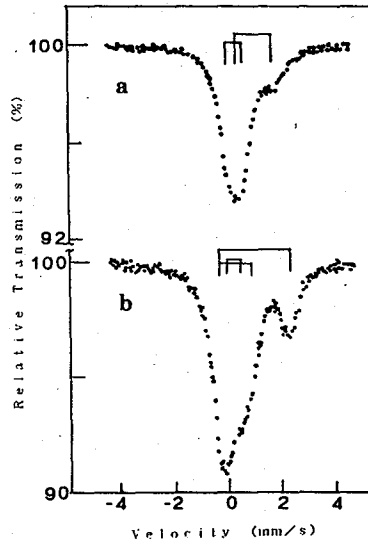


図1 発光メスバウアースペクトル (室温)
a: Co(103)_2 , b: $\text{Co(103)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表2 A: Co(103)_2 , B: $\text{Co(103)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の total Fe(II), Fe(III)相対面積強度比
A,B:室温

	Fe(II) (%)	Fe(III) (%)
A	26.4	73.6
B	29.7	70.3

【参考文献】

- 1) 中田、渡辺、三浦、遠藤、中原、佐野 第32回放射化学討論会講演予稿集、208 (1988)
- 2) Y.Watanabe, M.Nakada, K.Endo, H.Nakahara, and H.Sano. J.Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 136(4), 257(1989)
- 3) Y.Watanabe, K.Endo, and H.Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2785(1988)

INVESTIGATION OF UNSTABLE ^{57}Fe -SPECIES USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
Masami Nakada, Kazumi Tamegaya, Kazutoyo Endo, Hiromichi Nakahara, Hirotohi Sano

1B11

メスバウアー効果による ^{119}Sb 、 $^{119\text{m}}\text{Te}$ のS、Se、Te単体中における存在状態の研究

(理研) ○安部 静子 安部 文敏

微量元素がバルク固体中でどのような状態で存在しているか興味ある問題であるが研究手段は極めて限られている。本研究では ^{119}Sn -メスバウアー発光分光法により、無担体 ^{119}Sb 、 $^{119\text{m}}\text{Te}$ のS、Se、およびTe単体中における存在状態の研究を行った。

実験

Snの α -粒子照射により生成した $^{119\text{m}}\text{Te}$ を、Seと共沈させることにより無担体分離した。無担体 ^{119}Sb は $^{119\text{m}}\text{Te}$ からミルキングにより得た。無担体 $^{119\text{m}}\text{Te}^{4+}$ を $5\text{SO}_2 + 5\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{S}$ 反応によりS単体と共沈させた。乾燥後真空中で昇華精製し、昇華物をAr気流中で熔融し徐冷した。これをS($^{119\text{m}}\text{Te}$)と記す。Se($^{119\text{m}}\text{Te}$)は無担体 $^{119\text{m}}\text{Te}^{4+}$ を Se^{4+} と Na_2SO_3 、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ を加えて単体として共沈させ昇華精製後熔融して得た。またテルル単体を加えてTe($^{119\text{m}}\text{Te}$)試料を調製した。無担体 $^{119}\text{Sb}^{5+}$ は Te^{4+} と共に Cr^{2+} により単体に還元し共沈させた。さらに昇華・熔融を行い各状態のTe(^{119}Sb)をメスバウアー測定試料とした。上記の方法で得られた試料を線源とし BaSnO_3 (0.9 mg $^{119}\text{Sn}/\text{cm}^2$)を吸収体として共に78Kで発光メスバウアースペクトルを測定した。 $^{119\text{m}}\text{Te}$ -線源では、 $^{119\text{m}}\text{Te}$ - ^{119}Sb が平衡に達するまで液体窒素温度で保存したのち測定を行った。得られたスペクトルはFACOM M380およびM780コンピューターを用いて解析を行った。

結果と検討

$^{119\text{m}}\text{Te}$ はS、Seと共にほとんど100%共沈した。昇華精製においても $^{119\text{m}}\text{Te}$ はS、Seと共に $\sim 100\%$ 昇華した。 ^{119}Sb のTeとの共沈率は40-90%であった。Te(^{119}Sb)を 10^{-4} mmHgで430-700°C加熱するとTe metalは昇華したが、 ^{119}Sb はほとんど昇華しなかった。温度を950-1000°Cに上げると ^{119}Sb はTeと共に50-100%昇華した。

図1(A)に示すように、S($^{119\text{m}}\text{Te}$)のスペクトルは一つのシングレット(アイソマーシフトIS: 1.60 mm/s)と一つのダブルット(IS: 3.1 mm/s, 四極分裂QS: 0.8 mm/s)に分解された。これらのISはそれぞれ SnS_2 、 SnS のISに近いことから、 $^{119\text{m}}\text{Te}$ からEC壊変により生成した ^{119}Sn はまわりにS原子を持つSn(IV)、Sn(II)と考えられる。Se($^{119\text{m}}\text{Te}$)のスペクトルもS($^{119\text{m}}\text{Te}$)の場合と同様に一つのシングレット(IS: 1.90 mm/s)と一つのダブルット(IS: 3.4 mm/s, QS: 0.6 mm/s)でフィッティングを行うことができた。シングレットはSe原子に囲まれたSn(IV)、ダブルットはSn(II)に帰属される。Te($^{119\text{m}}\text{Te}$)のスペクトルは一本のシングレット(IS: 2.94 mm/s)で、Sn(IV)に相当するピークは観測されなかった。S、Seのような電気陰性度の大きな原子が $^{119\text{m}}\text{Te}$ のまわりに存在する場合、EC壊変により生成する高い電荷状態の ^{119}Sn が比較的安定に存在することができるが、より電導性の大きいTe金属においては、EC壊変により生成した高酸化状態の ^{119}Sn はメスバウアーレベルの寿命よりも短時間に電子を受けとり0価に近い状態になっていると考えられる。

共沈・昇華・熔融によって得られたTe(^{119}Sb)のスペクトルはいずれも、図2に示すように二つの成分に分解された。共沈・昇華によって得られたTe(^{119}Sb)ではISの小さな成分が多いが、熔融したTe(^{119}Sb)ではISの大きな成分の割合が大きい。これらのメスバウアーパラメーターを、すでに報告し

あんべしづこ あんべふみとし

た関連化合物のデータと共に表 I に表わす。二つの成分の IS は共沈・昇華・溶融した試料においてほとんど同じであり、存在比は異なるが二種類の ^{119}Sb (^{119}Sn) の状態が存在することを示している。成分 I の IS は $^{119\text{m}}\text{Te}$ の IS とほとんど同じである。一方成分 II の IS は $^{119}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ あるいは SnTe の値に近い。これより、Te と共に還元共沈した ^{119}Sb は大部分が Te 金属に均一に分散して存在しており、一部が Sb_2Te_3 となっていると考えられる。昇華により得られた Te (^{119}Sb) の場合も共沈の場合と同様、Te に均一に分散した ^{119}Sb と $^{119}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ が存在すると考えられる。Te (^{119}Sb) を溶融すると $^{119}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ に相当するピークの割合が増加するのは希薄に分散していた ^{119}Sb が凝集して Sb_2Te_3 となることを示していると考えられる。いずれの場合にも ^{119}Sb 金属に相当するピークは認められなかった。

表 I. Te (^{119}Sb) および関連化合物のメスバウアーパラメーター (mm/s)

	I	II			文献
共沈 Te (^{119}Sb)	2.90	3.44	$^{119}\text{Sb}_2\text{Te}_3$	3.39	(1)
昇華 Te (^{119}Sb)	2.93	3.26	SnTe	3.54	(2)
溶融 Te (^{119}Sb)	2.92	3.45	^{119}Sb 金属	2.68	(1)
$^{119\text{m}}\text{Te}$ 金属	2.94	—			

(1) F. Ambe et al. J. Chem. Phys. 60, 3773 (1974).

(2) F. Ambe and S. Ambe, J. Chem. Phys. 73, 2029 (1980).

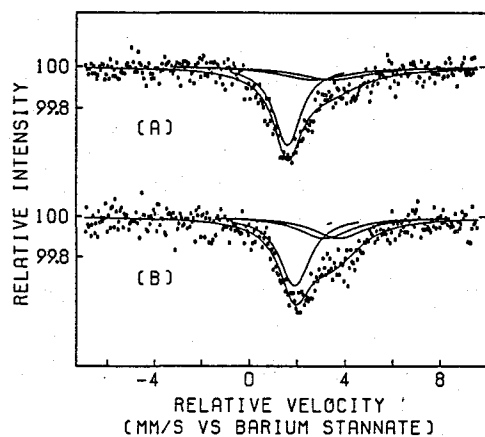


図1. (A) S ($^{119\text{m}}\text{Te}$) および (B) Se ($^{119\text{m}}\text{Te}$) のメスバウアースペクトル

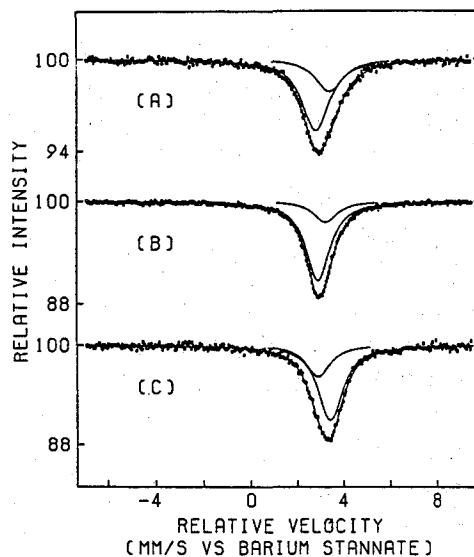


図2. (A) 共沈・(B) 昇華・(C) 溶融した Te (^{119}Sb) のメスバウアースペクトル

MÖSSBAUER STUDIES ON CHEMICAL STATES OF ^{119}Sb AND $^{119\text{m}}\text{Te}$ IN S, Se, AND Te

The Institute of Physical and Chemical Research, Shizuko AMBE, Fumitoshi AMBE

1B12

クロム化合物中に生成した ^{57}Mn の発光メスバウアースペクトル
(東大理¹・都立大理²・理研³) ○久保謙哉¹・三嶋謙二¹・富永健¹
・中田正美²・渡辺裕夫²・遠藤和豊²・中原弘道²・小林義男³
・岩本正子³・岡田卓也³・安部文敏³

【序】 短寿命のRIを線源とするメスバウアー分光法の研究は、様々な技術的困難のために報告例は多くない。しかし線源の選択の幅を広げることにより、メスバウアー分光法を適用できる化学種の多様性が増し、今までに無い新しい知見が得られることが期待され、短寿命核を利用するメスバウアー分光法の測定系の開発は重要な課題である。

我々のグループでは、線源として ^{57}Mn を用いる ^{57}Fe のメスバウアー測定系の開発を進めてきた¹⁾。 $^{54}\text{Cr}(\alpha, n)^{57}\text{Mn}$ 反応で生成する ^{57}Mn は、半減期1.45mで β^- 壊変し約80%が ^{57}Fe の14.4keVのメスバウアー準位に遷移する。約90%がより高い励起状態に遷移する ^{57}Co 線源に比べて、高エネルギー側の γ 線の影響の少ないスペクトルを得られる可能性がある。Mnは0から+7まで多くの酸化状態をとることができ、またEC壊変と異なり β^- 壊変は後遺効果が激しくないために、生成する ^{57}Fe の状態から後遺効果についての新しい知見が得られるものと期待される。本研究ではCr金属、 Cr_2O_3 、 PbCrO_4 、 CrO_3 （すべて ^{54}Cr 濃縮）を試料として ^{57}Mn の発光メスバウアースペクトルを測定した。

【実験】 理化学研究所160cmサイクロトロンからの22MeV α 粒子(200nA程度)を直径1mの大散乱槽の中心に位置したターゲットに照射する。ビームシャッターを閉じると同時にターゲットは散乱槽の壁面の窓に移動させる。散乱槽の外側に取り付けけたPZTを用いたアクチュエータにより、吸収体の ^{57}Fe 濃縮310SS(厚さ1mg/cm²)を駆動し、14.4keV γ 線をSi(Li)半導体検出器を用いて測定する。一定時間後にターゲットを再び照射位置に移動させ照射を始める。照射や移動・測定はすべてプログラマブルコントローラで制御され、本実験では ^{57}Mn の半減期から、照射90s-移動13s-測定90s-移動13sというサイクルを繰返した。試料は、Cr金属はグラファイトの試料台に接着し、 Cr_2O_3 は市販の粉末を溶剤で希釈した接着剤に分散させて試料台に滴下・乾燥させ固定した。 PbCrO_4 は Cr_2O_3 を熔融し H_2O_2 で酸化して得た CrO_4^{2-} の溶液から沈殿させて合成し、 CrO_3 も同様に CrO_4^{2-} 溶液から挟雑イオンを除去し、130°Cで水を蒸発させて得たものを Cr_2O_3 と同様に試料台に固定した。アクチュエータに温度依存性があるため、その部分の温度を一定に保ちほぼ室温で測定を行なった。なお照射中のターゲットの温度上昇は、試料のごく近傍で数十度程度であった。

【結果と考察】 14.4keVの γ 線の半減期は α 照射によって生成した他核種からの高エネルギーの γ 線や β 線のバックグラウンドへの寄与もあり、一成分では解析できないが、主な成分の半減期は ^{57}Mn の半減期とほぼ一致した。しかし、照射が進むにつれて長寿命成分の寄与が大きくなり、S/N比が低下する傾向がみられた。

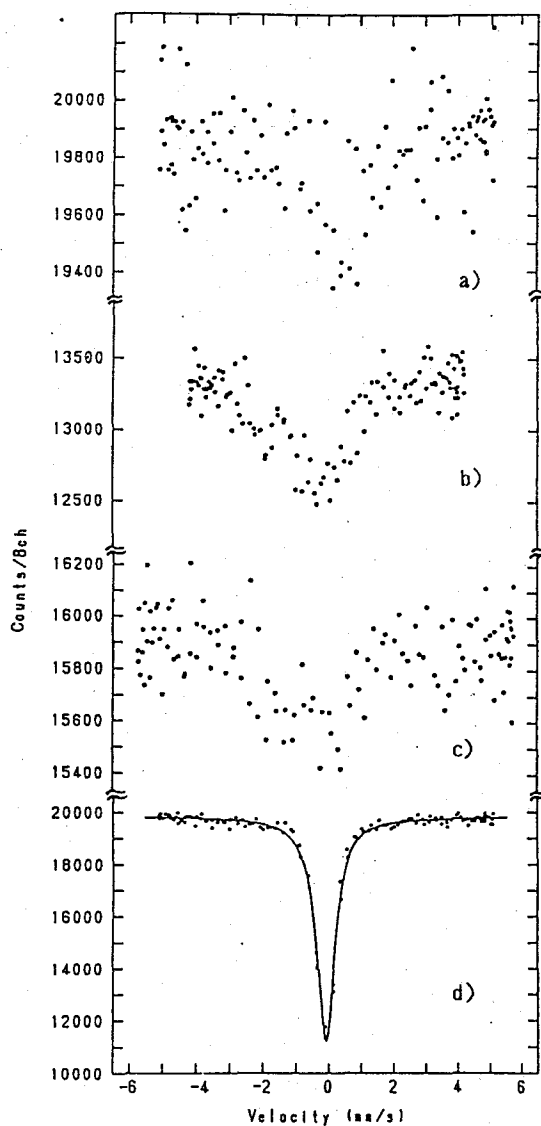
図1に得られたメスバウアースペクトルを示す。平均すると0.5~2counts/ch/min程度

くぼけんや みしまけんじ とみながたけし なかだまさみ わたなべやすお
えんどうかずとよ なかはらひろみち こばやしよしお いわもとまさこ
おかだたくや あんべふみとし

の計数率なので統計のよいデータを得ることはできなかったが、かなり線幅の広がったスペクトルが観測された。Prestonら²⁾によればCr₂O₃のスペクトルは、Fe(II)のdoubletとFe(III)のsingletに帰属される。Cr₂O₃のT_Nは35℃であり、測定中の試料温度はこれより高いので線幅の広がりには磁気的なものではなく、生成した⁵⁷Feの環境に分布があるためとも考えられる。金属⁵⁴Crのスペクトルは試料がCr₂O₃に比べて一桁以上薄いため統計が悪いが、異性体シフトはsingletと見た場合わずかに正の側にあることがわかる。またCrO₃を試料としたスペクトルもやはり幅の広いピークから成っているとみられるが、Fe(VI)やFe(VII)が存在しているかどうかはわからない。六価のCrの化合物としてPbCrO₄も試みたが、12~14keVにPbのLX線があり、S/N比のよいスペクトルを得ることはできなかった。

図1.

SSを吸収体とした a) Cr金属, b) Cr₂O₃, c) CrO₃中に生成した⁵⁷Mnの発光メスバウアースペクトル
d) ⁵⁷Co(Rh)線源



- 1) 遠藤ら、第58日本化学会春季年会 31N37
- 2) R. S. Preston and B. J. Zabransky, Phys. Lett., 55A, 179(1975)

EMISSION MOSSBAUER SPECTRA OF ⁵⁷MN PRODUCED IN CHROMIUM COMPOUNDS.

Faculty of Science, the University of Tokyo, M. Kenya KUBO, Kenji MISHIMA,
Takeshi TOMINAGA,
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Masami NAKADA,
Yasuo WATANABE, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA,
RIKEN, Yoshio KOBAYASHI, Masako IWAMOTO, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE

1B13

低温マトリックス中に捕捉したジメチルスタナの 紫外光分解生成物

(東大理, 東大イイト-フ°総合セ*) ○山田泰史, 卷出義紘*, 富永健

1. 序

低温マトリックス単離法は, 分子を分子間相互作用の極めて小さい状態に保つことができるため, 凝縮相では寿命が短く捉えることのできない不安定化学種の研究に適している. アルゴンなどの不活性ガス中に希釈し, 20K程度に冷却したAl箔にパルス的に吹き付け瞬間的に凍結させる. 吹き付け時に, あるいはマトリックス生成後に紫外光をあて, 試料を分解, 反応させる. マトリックス単離したことで, 気相や固相の反応では見られない不安定生成物の同定をメスバウアースペクトルで試みた. 本研究では, 赤外分光法も併用してSn-CとSn-Hの2種の結合を持つ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ の紫外光分解生成物について研究した. 有機スズ水素化合物は, 光や熱によってかなり選択的にSn-H結合が開裂し, 生成した有機スズラジカルが反応触媒として働くことが, 溶液相での研究から知られている. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ のSn-H結合が切れると, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ のような2価の有機スズの生成が期待されるが, これまで安定な2価の有機スズ化合物は数種しか知られていない.

2. 実験

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ (蒸気圧60mmHg/-23°C) は, 真空ライン中で $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ を LiAlH_4 で水素化して合成し, 赤外吸収スペクトルで純度を確認した. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2/\text{Ar}$ の混合比は1/50から1/200程度とし, 低圧水銀灯で光照射しながら試料をパルス導入し, ^{119}Sn メスバウアースペクトルを測定した. 同様の実験をCsIをコールドヘッドに用いて, 試料導入時とマトリックス生成後に光照射したものについて, 赤外吸収スペクトルを測定した.

3. 結果と考察

光照射せずに $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ (neat)ならびに $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2/\text{Ar}$ を凍結させた場合の赤外吸収スペクトルでは, 明らかに後者のピークの方が鋭く, マトリックス単離したことで分子間相互作用の極めて小さい状態が実現されていることが確認された. しかし, メスバウアースペクトルでは両者の間に大きな相違は見られず, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ 固体の場合に働く分子間のファンデルワールス相互作用がメスバウアースペクトルに反映されるほどには大きくないことがわかった.

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ (neat)を光照射しながら吹き付けても, メスバウアースペクトルには照射しない場合と相違が見られなかった. 赤外吸収スペクトルではメタンの生成が確認され, Sn-C結合も切れていることがわかった. この試料を昇温すると黄色の

やまだやすし, まきでよしひろ, とみながたけし

固体が残り、このメスバウアースペクトルが4価の有機スズのパラメーターを示したことから、紫外光照射で $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ の一部が分解し、昇温により後続の熱反応が進んだものと思われる。昇温後の黄色の固体については $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_n$ の環状オリゴマーである可能性を指摘する文献もあるが確認されていない。Sn-C結合が切れていることを考えると、この生成物が単純な環状オリゴマーであるとは考えにくい。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2/\text{Ar}$ を光照射しながら吹き付けた場合には、メスバウアースペクトルにも相違がみられた (Fig.1参照)。特に、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2/\text{Ar}$ 比が1/100~1/200の希釈度の高い場合には、ドップラー速度+5mm/sあたりに小さなピークがみられた。しかし、これが4価の有機スズとは考えにくいことから、Sn-H結合が切れて2価の有機スズ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ がマトリックス中で生成したものと考えられる。また、+1.5mm/sあたりのピークも線幅が広くスペクトルが重なっていることから、分解はSn-H結合の開裂のみでないことがわかる。吹き付けのパルス間隔を大きくして光照射時間を長くすると線幅の変化も顕著になること、赤外吸収スペクトルでメタンの生成が確認されたこととも考え合わせると、Sn-C結合も解離しており、マトリックス中で光凝集などの後続反応が起こっていることが考えられる。

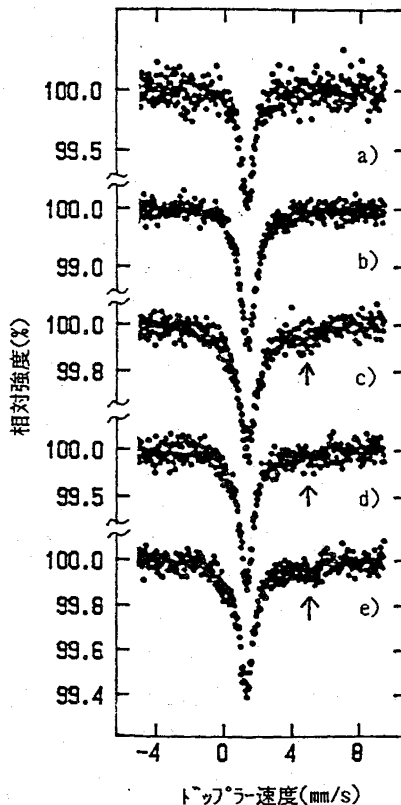


Fig.1 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2/\text{Ar}$ のメスバウアースペクトル(20K)

	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2/\text{Ar}$ の希釈比	試料導入 パルス間隔	紫外光 照射
a)	1 / 100	60秒	なし
b)	1 / 50	60秒	あり
c)	1 / 100	60秒	あり
d)	1 / 200	60秒	あり
e)	1 / 200	120秒	あり

UV-photolysis of Dimethylstannane in Low Temperature Ar Matrix

Faculty of Science, The University of Tokyo,
 Yasushi T. YAMADA, Takeshi TOMINAGA
 Radioisotope Centre, The University of Tokyo, Yoshihiro MAKIDE

(東邦大・理、東工大・理*) ○梶谷 良樹、高橋 正、竹田 満洲雄
Ramesh Chitrakar*¹⁾、阿部 光雄*

【はじめに】 我々は、¹²¹Sbメスバウアースペクトルにおいて、異性体シフト(δ)が化合物中でのアンチモン原子核位置での電子密度を大変敏感に反映することに注目して、アンチモン(III)化合物についてアンチモン原子周囲の構造とメスバウアーパラメータの関係について研究をおこなってきた。今回、アンチモン(V)化合物に適用を広げる目的で、アンチモン(V)酸化物とその熱分解生成物について応用したところ、アンチモン(V)化合物においても δ は構造や結合性の違いを反映することがわかったので報告する。本研究でとりあげた対象は、アンチモン(V)酸化物のうち、Li⁺に対して高い選択性を示す新しい無機イオン交換体であるHSbO₃・0.2H₂O(M-SbA)およびその熱分解生成物である。これらの化合物のメスバウアーパラメータを結晶性アンチモン酸Sb₂O₅・4H₂O(C-SbA)やLiSb(OH)₂と比較しながら検討した。なお、一部については、すでに報告した²⁾。

【実験】 試料は既報^{3), 4)}によって合成した。試料の熱分解は、熱分析における重量安定状態より30°C低い温度で空気中で1時間行った。メスバウアースペクトル⁵⁾は、線源(Ca^{121m}SnO₃)及び試料(~15mgSb/cm²)を20 Kに冷却して測定した。異性体シフトの値は、20 KにおけるInSbを基準として表わした。

【結果および考察】 M-SbAの熱分解において、付着水(70°C)や結晶水の脱離(270°C)では、メスバウアーパラメータにあまり変化がなく、アンチモン原子周囲にはほとんど変化がないことがわかる。しかし、アンチモン酸2ユニットから1分子の水が脱離して組成としてSb₂O₅に変化する点(470°C)では、 δ の値は若干減少しアンチモン原子のs電子密度は増大する。更に高温(670°C)では、-6mm s⁻¹付近にSb(III)の生成を示す吸収が観測される。これは、アンチモン酸が常圧・空気中では若干の還元なしには完全に脱水されない事実と一致する。脱酸素後(870°C)では、Sb(V)の還元によるSb(III)の吸収強度が増大する。20 Kという低温での測定のため、二つのサイトの無反跳分率があまり違わないとすると、面積比からアンチモン原子の平均原子価は+4.1と見積られる。これより、この段階での生成物はSb₂O₄であると推定される。粉末X線回折からもSb₂O₄と同定され、良い一致を示す。Sb₂O₅を空気中で750°Cで48時間焼成して調製した α -Sb₂O₄とM-SbA

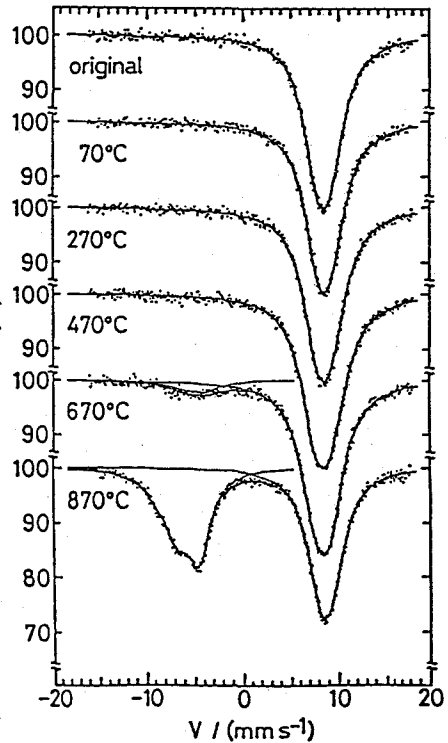


Fig. 1 ¹²¹Sb Mössbauer spectra for HSbO₃·0.2H₂O and its thermal decomposition products at 20K.

かじたによしき、たかはしまさし、たけだますお、らめっしゅちとらかーる、あべみつお

一致する。C-SbAでは $\sim 700^\circ\text{C}$ で Sb_2O_5 が生成するのに、M-SbAではこれを經ずに Sb_2O_4 になることは興味深い。なお、本研究で $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ と Sb_2O_5 とはパラメータが異なることもわかっている。

ヘキサヒドロキシアンチモン(V)酸塩では、結晶中に孤立した $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ イオンが存在するのに対し、アンチモン酸塩では、結晶中で $[\text{SbO}_6]$ 八面体が多様に連結した複雑な構造をとっている。ここで、 $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ や $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ と LiSbO_3 のメスbauerパラメータを比べると、 δ の値に約 0.8mm s^{-1} の差がみられる。これは、 $[\text{SbO}_6]$ 八面体の $\text{Sb}-\text{O}$ 結合よりも $\text{Sb}-\text{OH}$ 結合の方がs電子密度が低くなることを示している。すなわち Sb と O の結合は一般的に共有結合的であるのに対し、 $\text{Sb}-\text{OH}$ 結合はこれよりイオニックであることを示唆している。

C-SbAやM-SbAは、 $[\text{SbO}_6]$ 八面体を作るキャビティ(ここに陽イオンが取り込まれる)の大きさ・性質が異なる。C-SbAでは水和した H_3O^+ が存在するが、M-SbAは LiSbO_3 を酸でプロトン交換して得られるため、結晶イオン半径が Li^+ より大きなものはキャビティ内に入れない⁹⁾。両者のメスbauerスペクトルを比較すると、 δ の値はM-SbAの方が 0.62mm s^{-1} 小さい。これは、M-SbAのアンチモン原子のs電子密度がC-SbAよりも高いことを示しており、 $[\text{SbO}_6]$ 八面体の酸素原子とプロトンの間の相互作用が、水和しているC-SbAよりも弱いことを示唆している。

【参考文献】 1)現所属 国立ネパール地質調査所 2)梶谷ら、第26理工学(1989)東京。 3)チトラカール、阿部、日化第56春季年会(1988)東京 4)阿部、工化、70、2226 (1967)。 5)M. Takeda, Radioisotopes, 34, 628 (1985)。 6)阿部ら、化学と工業、42、1224 (1989)。

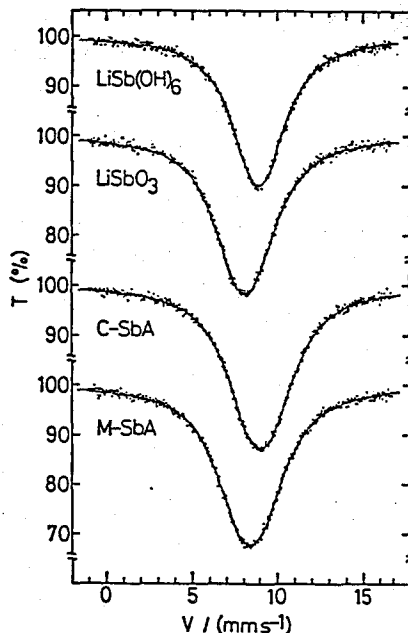


Fig. 2 ^{121}Sb Mössbauer spectra for antimony(V) compounds studied at 20K.

Table. ^{121}Sb Mössbauer parameters at 20K.

compound	calcinate temp.	δ^* (mm s^{-1})	e^2qQ (mm s^{-1})	$2r$ (mm s^{-1})	
$\text{HSbO}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (M-SbA)					
	original	8.43	-5.60	2.64	
	70 $^\circ\text{C}$	8.45	-5.66	2.58	
	270 $^\circ\text{C}$	8.45	-5.68	2.74	
	470 $^\circ\text{C}$	8.31	-7.19	2.69	
	670 $^\circ\text{C}$	8.25	-6.47	2.65	
	870 $^\circ\text{C}$	Sb(V) 8.56	-5.73	2.56	
		Sb(III) -5.88	15.32	2.56	
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C-SbA)					
		9.05	-5.86	2.84	
		NaSb(OH) ₆	8.96	-3.20	2.48
		LiSb(OH) ₆	8.91	-3.00	2.65
		LiSbO ₃	8.14	-4.54	2.67
		$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Sb(V) 8.62	-4.91	2.40
			Sb(III) -5.87	15.24	2.40
		Sb_2O_4 (Mitsui Chem.)	Sb(V) 8.60	-5.23	2.41
			Sb(III) -5.83	15.56	2.41
		Sb_2O_5 (Mitsui Chem.)	8.55	-8.01	2.61

* Relative to InSb at 20K.

^{121}Sb MOSSBAUER SPECTRA OF ANTIMONY(V) OXIDES AND THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF AN ANTIMONIC ACID.

Faculty of Science, Toho University, Yoshiki KAJITANI, Masashi TAKAHASHI, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, Ramesh CHITRAKAR, Mitsuo ABE

1B15 スズを含む超伝導セラミックスの構造と γ線照射効果

(九大理・都立大理・近畿大九州工) ○西田 哲明・片田 元己・松本 泰国

1986年末にBednorzとMüllerが酸化物超伝導体に関する最初の論文を発表して以来、世界中の多くの研究者により、その基礎と応用に関する研究が始められた。中でも薄膜化や線材化といった実用面に関する研究では、多くの研究開発グループにより目覚ましい発展が遂げられつつある。これに対し、導電機構や超伝導の発現機構といった基礎に関しては、未だに確固たる学説すら確立されていない。西田らは昨年の放射化学討論会で、 ^{57}Fe -メスbauer分光法を用いた研究により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超伝導体で Fe^{3+} は1次元のチェーン(Cu(1)サイト)に約40%、ピラミッドを構成する2次元のCu(2)サイトに約50%存在することを明らかにした。¹⁾ また ^{60}Co -γ線照射により1次元のCu(1)サイトの吸収強度が減少するにも拘わらず、 T_c (ゼロポイント)には照射による影響が見られないなど、2次元のCu(2)サイトが超伝導に直接関与していることの確証を得ることに成功した。¹⁾ 本研究では、 ^{57}Fe の代わりに微量の ^{119}Sn をプローブとして含む $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超伝導体を調製し、導電機構の解明を主たる目的として実験を開始した

【実験】 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Sn}_{0.005})_3\text{O}_{7-x}$ で表される超伝導セラミックスの調製は、試薬特級の Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 及び $^{119}\text{SnO}_2$ を用いて以下の要領で行った。(1)各試薬を精秤し、よく粉碎した後、室温から900°Cまで5時間かけて電気炉中で加熱する。(2)900°Cで20時間加熱する。(3)室温まで約6時間かけて冷却する。(4)再びよく粉碎した後、(1)~(3)を繰り返す。(5)直径10ミリ、厚さ1ミリ程度のディスクをプレス機(2 t/cm²)を用いて作成する。(6)室温から920°Cまで2時間かけて加熱し、920°Cで20時間加熱する。(7)435°Cまで6時間かけて冷却し、同温度で5時間加熱した後、6時間かけて室温まで冷却する。なおこれらの操作はすべて乾いた酸素気流中(0.1 l/min)で行った。このようにして調製した試料は、X線回折により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ と同形であることを確認した。メスbauerスペクトルの測定は室温から18Kの範囲で定加速度法で行い、線源として5 mCiの $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ を、異性体シフト(δ)の基準物質としては BaSnO_3 を用いた。導電率の測定はインジウムを電極として、直流四端子法により行った。

【結果と考察】 このようにして調製した試料の電気抵抗は温度の低下と共に直線的に減少し、95 K(オンセット、 $R=4.3\times 10^{-3}\Omega$)から急激な減少が見られ、93.0 K(T_c)で抵抗はゼロになることから超伝導体であることが確認できた。図1には297 Kにおけるメスbauerスペクトルを示す。図1からも分かるように、ピークの右側が非対称的に広がっており、0.6 mm s⁻¹付近にショルダーピークが観測される。他の温度で測定したスペクトルのいずれも同様の非対称な吸収を示し、しかもショルダーピークを含む2種類のピークに解析した方が、1種類のピークとして解析するよりかなりよく収束した結果が得られることから、本研究ではすべてメインピークとショルダーピークから成るスペクトルとして解析している。図2には異性体シフトの温度依存性を、図3には面積強度

にしだてつあき、かただもとみ、まつもとやすくに

の温度依存性を示している。いずれの場合も100K付近にはっきりとした変化が観測されており、特に白丸で示したメインピークの場合に顕著に表れている。図1に示した δ の値からプローブとして導入したスズイオンはすべて4価であることが分かる。メインピークの値は代表的なイオン結晶で、ペロブスカイト構造を有するBaSnO₃の値(0 mm s⁻¹)に近いことから、Cu(2)サイトの銅イオンと置換したスズによる吸収に帰属される。これに対し、ショルダーピークの δ は約0.6~0.9 mm s⁻¹とかなり大きいことから、共有結合性が強く、メインピークの場合よりもスズと酸素の距離が小さいことが分かる。従ってショルダーピークはCu(1)サイトの銅イオンと置換したスズによる吸収に帰属される。ところで図2で δ は温度の低下と共に増大し、100K以下では一定になっている。この温度付近で電気抵抗が目立って低下し始めることから、超伝導の開始時において格子振動が凍結され、超伝導状態では温度が低下しても格子振動の速度(平均二乗速度; $\langle v^2 \rangle$)は一定であることが分かる。また図2から、ショルダーピークの方が温度の影響を大きく受けていることがわかるが、これはCu(1)サイトの低次元性を考慮すると納得できる。図3に示したスペクトルの面積強度も100K以下では一定になっており、超伝導状態では周囲の温度が変化しても、格子振動の大きさ(平均二乗変位)は変わらないことを示している。これらの結果から格子振動の凍結が超伝導の発現に大きく拘わっていることがわかる。Cu(2)サイトを含むピラミッドの底面で超伝導が起きている¹⁾ことを考慮すると、このCu(2)O₄面の一定の緩やかな振動が超伝導発現には不可欠であり、フォノンが重要な役割を果たしていると結論される。

【引用文献】1) 第32回放射化学討論会講演予稿集3A04; T.Nishida, H.Ide, Y.Maeda, H.Nasu, T.Yagi, A.Sakai, and Y.Takashima, Bull.Chem.Soc.Jpn., **62**, 61-67 (1989).

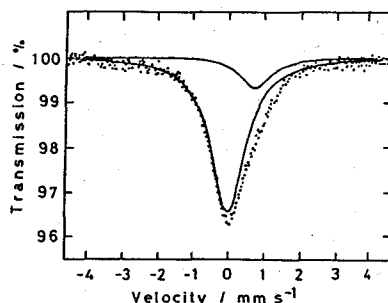


図1. YBa₂(Cu_{0.995}Sn_{0.005})₃O_{7-δ} のメスバウアースペクトル(297 K)

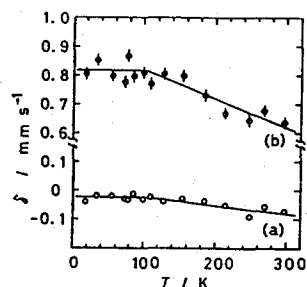


図2. 異性体シフト(δ)の温度依存性 (a)メインピーク; (b)ショルダーピーク

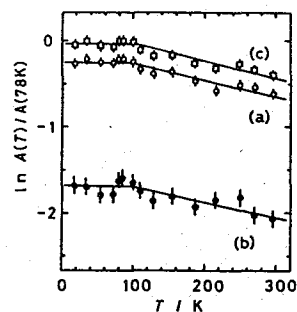


図3. 面積強度の温度依存性:(a)メインピーク; (b)ショルダーピーク; (c)メイン+ショルダーピーク

STRUCTURE AND γ -RAY IRRADIATION EFFECT OF SUPERCONDUCTING CERAMICS CONTAINING TIN

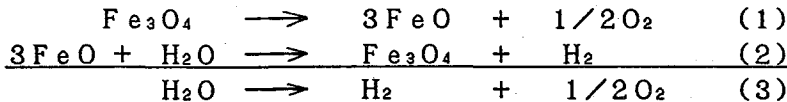
Faculty of Science, Kyushu University, Tetsuaki NISHIDA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Motomi KATADA, Faculty of Engineering, Kinki University in Kyushu, Yasukuni MATSUMOTO

1B16 mesbauer分光法によるリチウム・鉄複合酸化物の熱中性子照射効果の研究

(原研・都立大理*) ○荒殿保幸、佐川千明、中島幹雄、佐伯正克、*佐藤琢真

1. はじめに

金属やその酸化物との間での酸化還元サイクルを利用する熱化学的水素製造法は、主として太陽エネルギーの高熱利用として研究が進められている¹⁾。いくつかの酸化還元サイクルの中でも、熱力学的に実現性の高い系として $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ 系が最もよく研究されている。反応系は



であり、結局は、水の熱分解による化学エネルギー H_2 の創出である。(2)の反応は数百度 $^{\circ}\text{C}$ で進行するものであり従来より水素発生反応として良く知られているが、(1)は2500Kもの高温を必要とする。

これまで演者等は、反跳トリチウムや加速イオンと固体との相互作用に関する研究を進めてきた。その過程で固体内反応に及ぼすホットゾーンとそこでの反応の重要性を指摘してきた。ホットゾーン内の反応は高温と放射線分解過程が、相乗したものである。従ってそのような反応を利用することにより(1)の反応をより低温で進行させることが出来れば、例えば、核融合炉の14MeV中性子の新しいエネルギー変換法につながる^{2,3)}。本実験は、高速粒子の形成するホットゾーンの性状とそこでの反応の解明及びホットゾーン内反応利用の可能性追求のための基礎研究である。

2. 実験

上記の様な観点から手始めにリチウム・鉄複合酸化物特に $\alpha\text{-LiFeO}_2$ を対象として選んだ。 Fe_2O_3 と $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ ($^6\text{Li}/\text{全Li}=0.95$)の混合物を空气中800 $^{\circ}\text{C}$ で17時間加熱して合成した。x線回折、及びmesbauerスペクトル(MS)での解析の結果は、文献値と一致した。約40mgをAl箔に圧着し、JRR-4のSパイプにおいて1-2時間冷却水温度(約50 $^{\circ}\text{C}$)で照射した。公称熱中性子束は、 $5.5 \times 10^{17} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であるが、必要な場合には、Al-Au (Au:0.032%)でモニターした。付随する γ 線量率は、約14C/(kg·s) ($2 \times 10^8 \text{R/h}$)、公称速中性子束は、 $5.5 \times 10^{16} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。照射後1-2週間冷却し、吸収法によりMSの測定を行った。線源には $^{58}\text{Co/Rh}$ を使用し、速度軸校正には、 $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ を用いた。

3. 結果と考察

照射によるMSの変化の例を図1に示す。未照射試料(A)はI.S.= $0.35 \pm 0.01 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、Q.S.= $0.55 \pm 0.01 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ をもつダブルピークを示すが、照射が進むと共に親化合物のピークは減少を始め、代わって(B)に示す新しいピークの成長が観察された。(C)にマグネタイトのMSを示す。(B)と(C)を比較したところ、速度 $-2 \sim +2 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 付近の親化合物と重なる部分は比較が難しいが、他のピークについては速度および相対面積強度ともに良い一致を示し

あらとのやすゆき、さがわちあき、なかしまみきお、さえきまさかつ、さとうたくま

た。また照射量が $3 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$ までの実験範囲内では生成物は同じであった。全面積にしめる生成物の面積強度は、照射量とともに増加し 10^{22} m^{-2} で約50%となり $3 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$ まで変化しなかった。本実験の照射量の範囲では核反応による ${}^6\text{Li}$ の燃焼率は0.1%程度であることから、親化合物は充分に残存しており、何らかの二次的效果により生成量が飽和してくるものと思われる。 ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$ 反応により生成する ${}^3\text{H}$ 及び ${}^4\text{He}$ の運動エネルギーが全て反応系に吸収されると仮定すると、100 eV 当りに生成するマグネタイトの量 ($G(\text{Fe}_3\text{O}_4)$)

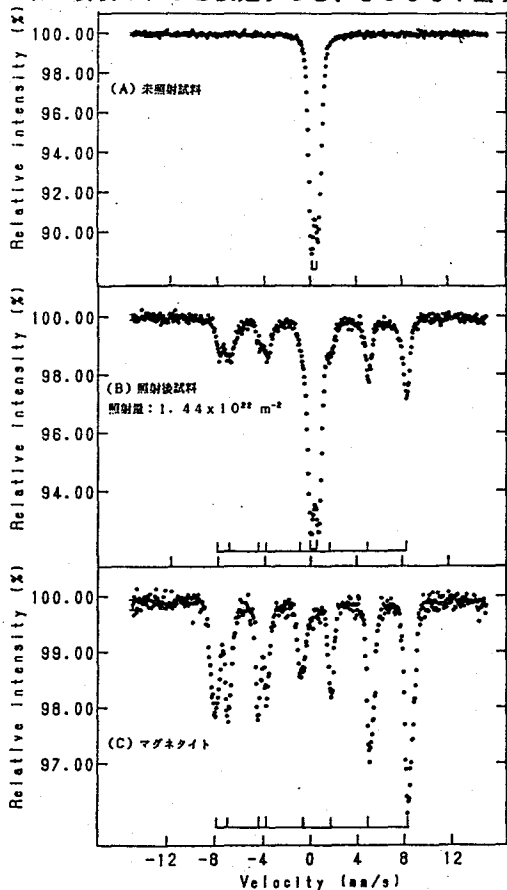


図1. 照射に伴うメスバウアスペクトルの変化

は $10^{-3} - 10^{-2}$ の値となった。本実験でのマグネタイトの生成の原因として $\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$ 反応による直接的な効果のほか (1) ${}^6\text{Li}$ の核変換により一時的に残された FeO_2^- の効果、(2) 原子炉内放射線の効果 (3) 試料と Al との熱化学的反應等が考えられる。(1) については、親化合物の変化量が FeO_2^- の量に比べ約2桁大きいこと、(2) については、天然組成の Li を用いて合成した試料では全く変化がみられないこと (3) については、照射試料と同じ条件で調製した試料を電気炉で空气中 $300 - 500^\circ\text{C}$ で5時間アニールしても MS の変化は見られないことからマグネタイトの生成は ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$ 反応による反跳トリチウム及びヘリウムによって誘起されたものと思われる。またホットゾーンでの分解生成物が、最終的に安定化される過程でマグネタイトのみを生成することは、ホットゾーンの冷却過程での分解生成物の再結合反応が選択的に起こることを示している。

(文献)

- (1) E. Bilgen and C. Bilgen, *J. Hydrogen Energy*, **7**, 637(1982).
- (2) S. Ohno, "Hot Atom Chem.," Ed. by T. Matsuura, p512-518(1984).
- (3) "核融合反応の多角的利用を目指して" 日本原子力研究所、昭和63年3月。

STUDY ON CHEMICAL EFFECTS OF THERMAL NEUTRON IRRADIATION OF $\alpha\text{-LiFeO}_2$ BY MOSSBAUER Spectroscopy

Division of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
Yasuyuki ARATONO, Chiaki SAGAWA, Mikio NAKASHIMA and Masakatsu Saeki
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,
Takuma Sato

○渡利一夫^{*}、今井靖子^{*}、竹下 洋^{*}、伊沢正実^{**}（^{*}放医研、^{**}原電）

【緒言】 放射性ルテニウムが複雑な化学的挙動を示すのはこの元素が多重酸化系を示すこと、そして酸化状態が移行し易いことに原因がある。このため、他の元素にくらべて一般に分析結果の再現性が低い。したがって、8価まで酸化して気体状四酸化物（ RuO_4 ）として蒸留する方法は、きわめて有効で多くの核分裂生成物から放射性ルテニウムを分離するのに利用される。しかし、装置や操作がやや複雑なため水溶液中のルテニウムを迅速、簡便に分離する場合には適当でない。

本実験では、常温でルテニウムを高酸化状態の陰イオン、 RuO_4^{2-} 、 RuO_4^- としての吸着法により水溶液中から選択的に分離、捕集する方法について基礎的検討を行った。

なお、ルテニウムは高い原子価状態では条件により室温でも一部が揮散する¹⁾のでこれらの現象についてもあわせて検討を加えた。

【実験】 ^{106}Ru （塩化物）を含む各種試料溶液 3~50mlを円筒状のガラス製サンプル管あるいは三角フラスコにとり、これに任意量の安定ルテニウム、酸化剤および各種吸着体を加え、揮発性 RuO_4 を捕捉¹⁾するためのパラフィルム（ポリブタジエン・ワックス）で上部を密閉する。一定時間静かに振とうしたのち溶液、吸着体およびパラフィルムの放射能を測定する。また、ガラス壁等への吸着も調べた。

試料溶液には、 NaOH 溶液に酸化剤（ NaClO 溶液）を加えた混合溶液を主に用いた。他に硫酸、塩酸等も用いたが、酸性溶液の場合には酸化剤として KIO_4 を用いた。

吸着体には、イオン交換樹脂、非イオン性樹脂、活性炭、ろ紙、アルミナ等を用いた。

水溶液中のルテニウムの溶存状態は分光化学的方法で調べた。また、使用したサンプル管および三角フラスコはガラス製の他、ポリエチレンやテフロン製のものも用いた。

【結果および考察】 得られた結果の一部を以下に記す。

はじめに試料溶液中のルテニウムの溶存状態を調べた。

塩化ルテニウムまたは金属ルテニウムを $\text{NaOH}-\text{NaClO}$ 溶液に溶解すると溶液は黄色を呈し、次第にオレンジ色に変化する。経時的に吸収スペクトルを測定した結果は図-1に示すとおりで、ピークは時間の経過とともに RuO_4^- に特有な 385nmから RuO_4^{2-} の 465nm²⁾に移行することが示された。2M NaOH 溶液と 5% NaClO 溶液との割合を変化させて 2ヶ月放置後、465nmの吸光度を調べた結果、混合比が 80:15~ 80:20において最大の吸光度が得られた。 NaClO 溶液の量が少ない場合には沈殿が生じ、多い場合には揮発の現象が認められた。

吸着実験は、1M NaOH 溶液を用い試料溶液調整後一定時間経過したそれぞれの溶液について調べた。表-1に調整後 2日経過した試料溶液（ Ru 17 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）10mlに各種吸着体0.1gを加え24時間振とうした時の結果を示す。有機系の吸着体には高い吸着率を示したが無機系のものにはほとんど吸着されない。吸着は約 5時間で平衡に達する。

わたりかずお、いまいきよこ、たけしたひろし、いざわまさみ

溶液調整後の経過時間が吸着におよぼす影響は図-2に示すとおりで陽イオン交換樹脂(200C)を除き、吸着率は減少の傾向を示す。

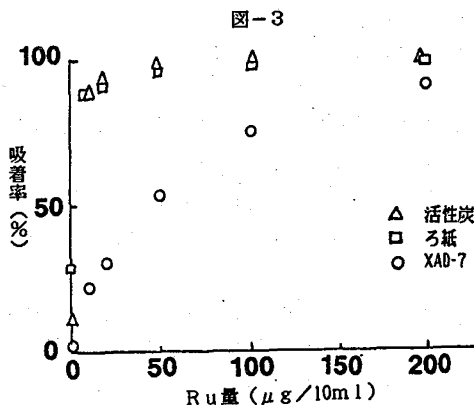
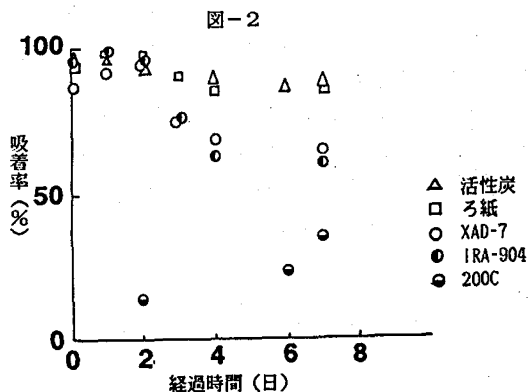
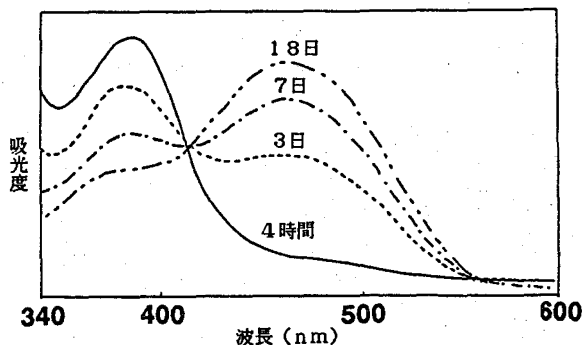
また、図-3に示すように、ある程度の量の安定ルテニウムが存在した方が吸着され易い。

上述の実験を行った際、条件によりルテニウムの一部が室温でも揮散することが示された。また、ポリエチレン製容器を用いた場合は器壁への吸着が大きくなり揮発しにくいことも明らかにされた。水溶液中からおよび気体として吸着されたルテニウムは、いずれも黒色を呈し不可逆的であることから、高酸化状態ルテニウムの還元生成物である難溶性のRuO₂と考えられる。酸に不溶の金属ルテニウムや難溶性の化合物もNaOH-NaClO混合溶液により溶解し高酸化状態陰イオンとして存在するので、酸化還元反応を利用して捕集する方法は化学形の判然としない場合、たとえば環境試水等からの簡便、迅速な分析法として期待できる。

表-1

吸着体	吸着率 (%)
XAD-7	93 92
IRA-904 (Cl形)	95 96
200C (Na形)	11 12
ろ紙	97 97
活性炭(粒状)	95 91
アルミナ	0 2
鉄粉	4 1

図-1



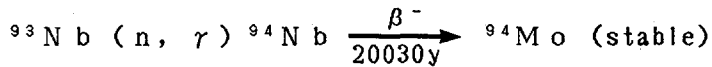
- 【文献】 1)渡利, 他; 日本原子力学会誌, 28, 493(1986), 竹下, 他; 保健物理, (投稿中)
2)R.P.Larsen, L.E.Loss; Anal.Chem., 31, 176(1959)

ADSORPTION BEHAVIOR OF HIGH OXIDATION STATE RUTHENIUM IN AQUEOUS SOLUTION
National Institute of Radiological Sciences, Kazuo WATARI, Kiyoko IMAI,
Hiroshi TAKESHITA, Japan Atomic Power Co., Masami IZAWA

(筑波大・化、日本大・工*)

○ 吉田 未知子、沼田 靖*、関 李紀、池田 長生

【序】 原子炉鋼材中には強度・耐食性を高めるために、ニオブが含まれていることが多い。ニオブは熱中性子捕獲反応により、 ^{94}Nb (核反応断面積 1.15barn) が生成する。 ^{94}Nb の半減期は2万年と長く低レベル放射性廃棄物の安全評価上問題であると思われる。



^{94}Nb β -ray最大エネルギー (放出率%) 471keV(100)
 γ -rayエネルギー 703keV(100), 871keV(100)

^{94}Nb の検出方法としては γ 線測定が可能であるが、低レベル試料の場合には他の核種による妨害を減らすため濃縮・分離が必要である。これまでM.Weisらにより高濃度の硝酸中で、ニオブはガラス繊維ろ紙に定量的に吸着することが報告された⁽¹⁾が、本研究では各種吸着剤によるニオブの分離を検討したところ、シリカゲルが分離材として適当であることを見出した。

【実験】 ^{95}Zr - ^{95}Nb のトレーサーは次のように調製した。熱中性子照射した金属ジルコニウムを1Mフッ化水素酸と塩酸で溶かし鉄を共沈剤として加えた。アンモニア水でpH8にして水酸化物沈殿をつくりニオブを共沈させた。硝酸系または塩酸系のトレーサー溶液は、目的とする酸溶液中で再沈殿させ濃硝酸または濃塩酸で溶かしてトレーサー溶液を得た。

濃硝酸溶液でニオブの器具への吸着を調べたところハウケイ酸ガラス(バイレックス)製50mlのビーカーで1日経過後には6%、4日経過後には12%が吸着した。ポリエチレン製100mlビーカーについては1日では吸着はみられず、4日で6%が吸着した。そのため分析にはバイレックス製器具は使用せず、プラスチック製器具を使用した。

トレーサー溶液を用い硝酸系・塩酸系においてニオブのシリカゲルへの吸着をバッチ法(10h)で調べた。その結果を用いて熱中性子照射した金属ジルコニウムからニオブを分離した(Fig.1)。

【結果と考察】 硝酸系では、ニオブは調べた濃度範囲でシリカゲルに定量的に吸着し、妨害核種として着目したジルコニウムは、濃度が高くなるにつれて吸着しなくなることがわかった(Fig.2)。5mlのプラスチック注射筒をカラムに用い、4mlのシリカゲル(2g)にトレーサー溶液を添加すると、濃硝酸100ml

よしだ みちこ、ぬまた やすし、せき りき、いけだ ながお

(2ml/min)でジルコニウムを完全に除去できた。濃硝酸系で吸着状態の時間変化を調べたが、30minでニオブは完全に吸着した。

塩酸系では、ニオブは希塩酸ではシリカゲルに吸着したが、濃塩酸では吸着しにくかった (Fig.3)。そこでニオブの溶離液に濃塩酸を用いたところ、金属ジルコニウムからのニオブの回収率は90%であった。現在 ^{94}Nb の検出限界などについて検討中である。

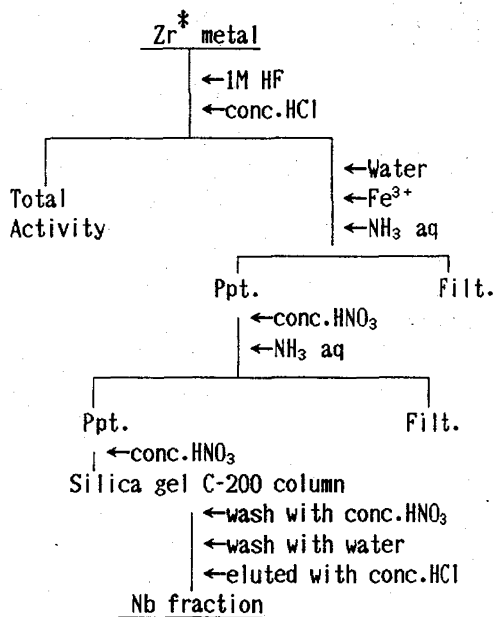


Fig.1 Chemical separation of Nb^* from irradiated Zr metal

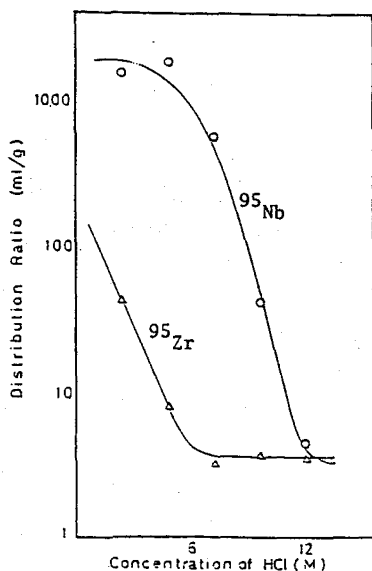


Fig.3 Concentration of HCl dependance of adsorption on Silica gel C-200

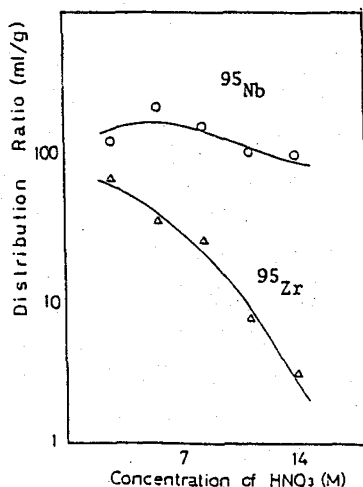


Fig.2 Concentration of HNO_3 dependance of adsorption on Silica gel C-200

Analysis of radioactive niobium

Department of Chemistry, University of Tsukuba,

Michiko YOSHIDA, Riki SEKI, Nagao IKEDA

Faculty of Engineering, Nihon University, Yasushi NUMATA

(静岡大・理) ○宮木美典 吉岡潤江 長谷川紈彦

【はじめに】 SSE-IDA法(Sub- and super equivalence method of isotope dilution analysis)¹⁾ によりSb(III)²⁾, Tl(I)³⁾, DNA⁴⁾の定量を試み良好な結果を得た。今回、塩酸溶液中に存在する4価のテルルの定量を試みRedox SSE-IDA法によるテルルの検出限界およびSubst-IDA法との比較を行った。また、トレーサーとして用いた放射性テルルは放射平衡にある¹²⁵Sb-¹²⁵Te 塩酸溶液から分離した¹²⁵Te(IV)を用いた。

【実験】 試薬及び試料

¹²⁵Te(IV)トレーサー溶液 : 放射平衡にある¹²⁵Sb-¹²⁵Te(New England Nuclear製)塩酸溶液からイオン交換法を用いて分離した¹²⁵Te(IV)⁵⁾⁶⁾を使用。

Te(IV)キャリア溶液 : K₂TeO₃ (99%)をHClで必要な濃度に希釈。

試料溶液 : 既知量のTe(IV)を¹²⁵Te(IV)で標識した塩酸溶液を使用。

Te(VI) [+¹²⁵Te(VI)] 溶液 : Te(IV) [+¹²⁵Te(IV)] に過剰量のK₂Cr₂O₇を加え完全酸化した溶液を使用。

反応試薬 : K₂Cr₂O₇ (99.98%)をH₂Oで必要な濃度に希釈。

Te(IV)、Te(VI) の分離試薬 : 20%TBP-ケロソール溶液⁷⁾

基本操作

試料溶液(0.1ml)に連続的に変化させた既知濃度のTe(IV)溶液 (0.1ml)を加える。次にHClを添加し全ての試料溶液中の酸濃度及び容量を等しくした後、不足当量の K₂Cr₂O₇ (0.1ml)を添加する。酸化後、未反応のTe(IV)と酸化物のTe(VI)を分離し、井戸型 NaI(Tl)シンチレーションカウンタにより放射能を測定し、SSE-IDA法の解析法¹⁾に従って定量値を求めた。分析操作は文献3を参照。

【結果】 Teの抽出率に対する [HCl] の影響

Te(VI)は塩酸溶液中(1~5M-HCl)では抽出されなかった。5M-HCl付近においては定量的にTe(IV)とTe(VI)は分離できる(Fig.1)。

この酸濃度の条件下において Carrier-freeの¹²⁵Te(IV)も定量的に抽出された。

K₂Cr₂O₇によるTe(IV)の酸化率に対する

[HCl] の影響

塩酸溶液中(0.05~3M)でのTe(IV)の酸化率は0.05~0.3Mの間で最大となり、それ以上では酸濃度の増加に伴い減少する傾向を示した。

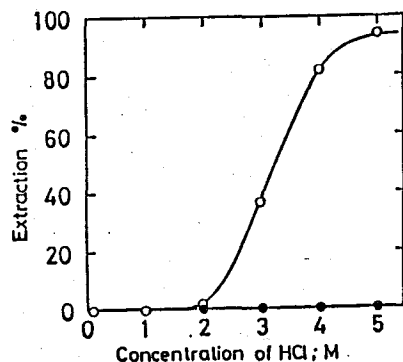


Fig.1 Extraction of Tellurium with 20%TBP-kerosene solution.

○ : [Te(IV)] = 8.48 μg/ml
● : [Te(VI)] = 86.35 μg/ml
total vol. = 0.8ml
extraction time = 30sec

みやきよしのり よしおかひろえ はせがわくにひこ

K₂Cr₂O₇によるTe(IV)の酸化率に
対する [Te(IV)] の影響

定量的な酸化に必要なTe(IV)の濃度条件は [Te(IV)] = 100 μg/ml以上であった (Fig. 2)。20 μg/mlでは酸化率は約80%となり0.1 μg/ml以下では酸化反応はほとんど起こらなかった。

定量結果

得られた結果をTable.1に示す。Subst-IDA法では定量困難な領域でも、SSE-IDA法を用いることにより定量可能であった。また検出限界は4 μg/mlオーダーであった。

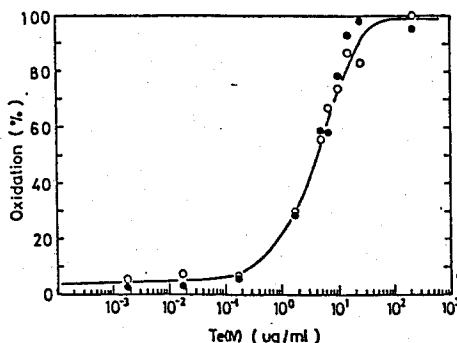


Fig.2 Effect of HCl concns. on the oxidation.

○ : Te(IV) eq:K₂Cr₂O₇ eq = 1:0.5
● : Te(IV) eq:K₂Cr₂O₇ eq = 1:1
[HCl] = 0.1M total vol. = 0.86ml
oxidation time = 60min
[HCl] = 5M extraction time = 30sec

Table.1 Results of determination of Tellurium by Redox SSE-IDA method

[Te(IV)] _{ox} (μg/ml)	Taken (μg)	Found* (μg)				Error* (%)			
		k=1	k=2	k=3	k=4	k=1	k=2	k=3	k=4
47.19	52.85	76.0	52.8	—	—	+43.8	-0.1	—	—
6.839	4.104	—	4.10	—	—	—	-0.1	—	—
6.295	4.409	14.5	4.40	—	—	+229	-0.2	—	—
4.899	4.409	15.4	4.40	—	—	+249	-0.2	—	—
2.204	1.102	10.2	1.35	1.41	1.83	+825	+22.5	+27.9	+66.0

* k=1:Subst-IDA法, k=2~4:SSE-IDA法

参考文献

- 1) J. Klas et al. Radiochem Radioanal Lett. 18(2), 83(1974).
- 2) H. Yoshioka et al. Talanta 31(7), 509(1984).
- 3) H. Yoshioka et al. Analyst 112, 855(1987).
- 4) H. Yoshioka et al. RADIOISOTOPES 36(8), 389(1987).
- 5) Y. Maruyama et al. Radiochem Radioanal Lett. 44, 249(1980).
- 6) 木村健二郎 等. Japan Analyst 7, 174(1958).
- 7) 稻荷田万里子. 日本化学雑誌 79, 696(1968).

DETERMINATION OF TELLURIUM BY REDOX SSE-IDA METHOD

Faculty of Science, Shizuoka University,
Yoshinori MIYAKI, Hiroe YOSHIOKA, Kunihiro HASEGAWA

1C04

標準添加内標準法による低合金鋼中の微量元素の光量子放射化分析

(東北大・金研、東北大・核理研) ○原 光雄、飯野栄一、*榎本和義、八木益男

1. はじめに

八木、榎本によって開発された標準添加内標準法は、試料自身に定量目的元素の既知量を加えたものを比較標準として利用するため、照射や測定時のマトリックス効果が相殺されるという特色と、試料と比較標準のそれぞれの被照射線量は試料中に存在する特定元素を内標準に利用するため、定量にかかわる系統誤差の主要要因は殆ど除去されてしまうという特色を合わせ持っている。また、この方法はあらゆる放射化法による多元素同時定量に適用できるため、各種機器分析用標準試料の調製とその検定に対して優れた卓越性が発揮され、従来の放射化法にとってかわるものとして高く評価されている。この方法の有用性を実証する研究はより広範な試料に対して、現在まだ継続実施されている段階であるが、今回は初めて低合金鋼中の主要合金元素の定量に適用し、比較試料の濃度決定を行った。その結果をもとに、比較法を用いた光量子放射化分析によって低合金鋼中の微量成分の同時定量を行った。

2. 実験

標準添加内標準法による分析試料として低合金鋼NBSのSRM-464を選んだ。精秤した試料約0.5gに各定量目的元素の標準溶液の一定量と1:1硝酸5mlを加えて試料の完全溶解を行った。一旦硝酸を蒸発させ、4M硝酸とテトラエチルシリケートを加えてゲル化させた。ゲルは電子レンジと電気炉で乾燥させたのち直径10mmのペレット状に成型し、高純度アルミニウム箔に包んで比較標準の照射試料とした。試料の照射試料は定量目的元素の標準溶液を加えることなく、比較標準と同様に化学処理し、ペレットに調製して高純度アルミニウム箔で包んだ。

比較法による分析試料として低合金鋼(JSSの150-6, 151-6, 152-6, 153-6, 154-6, 155-6)、標準化用炭素鋼(JSSの163-3, 164-3)、低合金鋼(NBSのSRM-461, SRM-466)を選び、丸棒状のものを厚さ0.3mmの薄板に圧延加工した。薄板試料は直径10mmの石英管に入るように切抜き、正確に重さを測ってから高純度アルミニウム箔に包んで照射試料とした。また比較試料(NBSのSRM-464)も同様に調製した。

照射は加速エネルギー20MeV及び30MeV、平均電流はそれぞれ70 μ A及び120 μ Aの電子線を厚さ2mmの白金板で制動放射線に転換して行った。この際、標準添加内標準法では試料及び比較標準はフラックスモニターとしてのNi箔等と共に同じ石英管に封入した。一方、比較法では試料3個ケに比較試料を1ケ並べ、同じ石英管に封入した。これら石英管を白金板の後方約5cmの位置に固定し、3時間照射した。照射終了後各試料は新しい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 線測定を行った。照射後から15日後にわたって繰り返し測定し、定量に利用する γ 線のSN比が良く検出できた時点でのデータを定量に利用した。

3. 結果及び考察

照射試料の γ 線スペクトルをもとに、分析試料NBS SRM-464の定量目的元素としては、加速エネルギー30MeVでの照射では8元素(Cr, Co, Ni, As, Zr, Nb, Mo, Sb)を選び、また内標準元素としてはマトリックスであるFeを選んだ。さらに、加速エネルギー20MeVでの照射では12元素(Ti, Cr, Co, Ni, Cu, As,

はらみつお・いいのえいいち・ますもとかずよし・やぎますお

Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Pb)を選び、また内標準元素としては試料中に含まれるMnと試料に添加したCeを選んだ。内標準元素としてFeを選んだ場合、 $^{54}\text{Fe}(\gamma, pn)$ 反応で生成する ^{52}Mn が放出する0.744MeV及び1.434MeV γ 線を内標準 γ 線とした。また、MnとCeを内標準元素として選んだ場合には、 (γ, n) 反応で生成する ^{54}Mn の0.834MeV γ 線と ^{139}Ce の0.166MeV γ 線をそれぞれの内標準 γ 線とした。

定量目的元素から生成する核種としてTi: ^{47}Sc 、Cr: ^{51}Cr 、Mn: ^{54}Mn 、Co: ^{58}Co 、Ni: ^{57}Ni 、Cu: ^{64}Cu 、As: ^{74}As 、Zr: ^{89}Zr 、Nb: ^{92}Nb 、Mo: ^{99}Mo 、Sn: ^{111}In 、Sb: ^{122}Sb 、Pb: ^{203}Pb を選び、これら核種が放出する γ 線を測定することとした。CoとNbの定量的場合には測定 γ 線の重なりによる妨害を補正するため、NiとFeを分析試料とともに照射してそれらの γ 線測定を行った。

表1にNBS SRM-464の30MeV及び20MeV照射での標準添加内標準法による定量結果をNBSの公定値とともに示した。定量値は1種類の試料につき3回分析し、その平均値を採った。30MeV照射では各定量値の相対標準偏差は最大でも8%以下であり、Co、Zr及びSbのそれは4%以下であった。またSbを除いた定量値は公定値と極めてよく一致していることを示した。20MeV照射ではマトリックス放射能が低いことから12元素が定量でき、各定量値の相対標準偏差はSnを除いて6.2%以下であった。定量結果はCr、Co、Ni、As、Nb、Sn及びTiでは誤差の範囲内で公定値と一致した。Cu、Zr、Mo及びPbでは定量値と公定値の差は大きかったが、定量値の相対標準偏差は小さかった。また、公定値が与えられていないSbの定量値は30MeV照射での定量値と一致した。定量結果は加速エネルギー20MeVでの照射を行うと、定量を妨害する核反応もなく、多元素を精度よく同時定量できることを示した。

比較法では標準添加内標準法で定量したNBS SRM-464を比較試料として用いたが、SRM-464中の定量目的元素の濃度は公定値を用いず表1の下線を付けた定量値を採用した。一例としてJSS 152-6の定量結果を表2に示す。ここでも1種類の試料につき3回分析して、その平均値を定量値とした。種々の低合金鋼について分析した結果、公定値が与えられていない元素が多数検出され、精度よく定量できた。これは鉄鋼試料の光量子放射化分析ではマトリックスの鉄から生成する放射能が低く抑えられるために、それに含まれる微量元素の定量が容易にできるという特長の現れである。

表1 低合金鋼 NBS SRM-464 中の微量元素の分析結果とNBSの公定値 (単位: ppm)

元素	30 MeV	20 MeV	公定値
Ti		<u>43.7 ± 2.3</u>	40
Cr	818 ± 50	<u>760 ± 29</u>	780
Co	277 ± 7	<u>294 ± 13</u>	280
Ni	<u>1390 ± 90</u>	1290 ± 80	1350
Cu		<u>1120 ± 30</u>	940
As	<u>190 ± 14</u>	184 ± 5	180
Zr	<u>93 ± 3.6</u>	74.2 ± 2.7	100
Nb	410 ± 29	<u>366 ± 11</u>	370
Mo	<u>277 ± 19</u>	257 ± 9	290
Sn		<u>449 ± 41</u>	430
Sb	<u>17.7 ± 0.7</u>	16.1 ± 0.4	
Pb		<u>239 ± 13</u>	200

表2 低合金鋼 JSS 152-6 中の微量元素の分析結果とJSSの公定値 (単位: ppm)

元素	30 MeV	20 MeV	公定値
Ti		21.4 ± 0.3	
Cr	5060 ± 160	4730 ± 430	5000
Co		196 ± 17	
Ni	19000 ± 1100	20500 ± 800	20600
Cu		5420 ± 870	4700
As	228 ± 20	228 ± 14	
Zr	6.4 ± 0.9		
Nb	7.2 ± 1.2	1.5 ± 0.5	
Mo	10400 ± 1000	10800 ± 400	9700
Sn		256 ± 12	
Sb	49.7 ± 3.9	47.8 ± 5.4	
Mn		3960 ± 390	4200

PHOTON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN LOW-ALLOY STEELS USING THE INTERNAL STANDARD METHOD COUPLED WITH THE STANDARD ADDITION METHOD

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Mitsuo HARA, Eiichi IINO and Masuo YAGI, Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku Univ., Kazuyoshi MASUMOTO

1C05

光量子放射化分析法による高純度ヒ素およびガリウム中の微量炭素の定量

(三菱金属) ^{よしおか あきら かわかみ おさむ よかや ただひろ のむら こういち}
○吉岡 明・川上 紀・深谷忠広・野村絏一
(東北大・核理研* , 金研**) ^{ますもとかずよし やぎ ますお}
榎本和義*・八木益男**

1. はじめに

金属材料中に存在する不純物として、軽元素はその材料の性質に大きな影響を及ぼす。高純度材料では高度の品質管理が要求されるようになり、これに対応した分析法の研究開発が行われている。本研究では東北大学核理学研究施設の直線加速器を利用し、化合物半導体ガリウムヒ素の原料となるヒ素およびガリウム中の微量炭素の分析を試みた。分析法は、 $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}(t_{1/2}=20.4\text{m.})$ 反応を利用する光量子放射化分析法によった。炭素の分離には燃焼法を用いた。これらの試料は表面汚染に十分注意した取扱いが必要で、そのための前処理法について幾つかの検討を行い、得られた炭素定量値を比較検討した。

2. 実験

2. 1. 試料：炭素定量用標準物質は日本鉄鋼協会製鉄鋼標準試料 JSS-003-1 (炭素濃度 0.0011%)を用いた。分析に用いた試料は一級試薬ヒ素、高純度ヒ素とその昇華精製ヒ素および高純度ガリウムの4種である。各試料は石英管に封入し、試料部位に相当する石英管の外周に光量子照射線量モニターとしてニッケル箔を巻き付けて照射試料とした。照射直前の試料の前処理法を次のA~Dについて検討した。

A; CO_2 ガス雰囲気で封入。

B; 水流ポンプを用い、減圧状態(数10Torr)で封入。

C; 真空ラインを用い、 10^{-3} Torr以下で封入。

D; ヒ素試料については真空ライン中で試料を加熱し、試料表面を昇華除去した後、封入(10^{-3} Torr以下)。

2. 2. 照射：調製された試料は一個づつ水冷式照射ホルダーの白金コンバーターの後方に固定し、電子加速エネルギー 30MeV、平均電流約 100-150 μA の2mm厚白金による制動輻射で20分間づつ照射した。この際、未転換電子による試料の損傷を防ぐため、コンバーター直後にグラファイトを挿入し、出来るだけ電子線の影響を除去した。

2. 3. 炭素の分離および放射能測定：照射後の試料は炭素の化学分離を行うため、アルミナポートに炭素キャリアと照射試料を積み重ね、直ちに管状電気炉に入れて酸素気流中(500ml/min)で5分間熔融燃焼させた。発生した CO_2 は二連式 BaCl_2 含有 NaOH 溶液に捕集した後、生成した BaCO_3 の沈澱を吸引ろ過して放射能測定用試料とした。 ^{11}C の511keV β^+ の γ 線は pure Ge検出器と多重波高分析器で測定した。そして511keVのピーク面積を求め照射線量補正をした後、さらに照射終了後の値に補正し標準試料と相互比較した。

よしおか あきら、かわかみ おさむ、ふかや ただひろ、のむら こういち、
ますもと かずよし、やぎ ますお

3. 結果と考察

3. 1. 分離炭素の半減期：標準試料および各分析試料から得られたBaCO₃の放射能は¹¹Cの半減期と一致し、マトリックス元素に由来する放射性核種で汚染されることなく高い純度で分離された。

3. 2. ヒ素およびガリウム中の炭素の定量：得られた結果の一部を表1に示す。

表1 ヒ素およびガリウム中の炭素の定量値

試料	定量値 (ppm)	試料調製法
一級試薬ヒ素	1.09	D *
高純度ヒ素	0.12	B *
	0.44	C
	0.007	D *
昇華精製ヒ素	85.6	A
	1.20	A *
	0.31	B
	0.089	B *
	0.20	C
	<0.005	D *
高純度ガリウム	0.039	A
	<0.005	C

* 照射後、試料を王水でエッチング

第1表の結果より、特にヒ素試料では試料調製が炭素定量値に大きく影響することが分かった。これは照射中に雰囲気から炭素がリコイルしたためと考えられる。リコイルした炭素を除去するため王水でエッチングしたが、完全に除去できなかった。これは試料形状が塊状であるため試料内部まで炭素が侵入し、汚染したと推定される。またヒ素試料について試料調製法のCとDを比較した場合、前者の炭素定量値の方が大きく、試料表面の炭素濃度が高いことを示唆した。

本方法は試料の調製法に配慮することで、低融点金属や昇華し易い試料中の微量炭素分析法として有効であり、威力を発揮するものと考えられる。

DETERMINATION OF LOW CONCENTRATION CARBON IN HIGH-PURITY ARSENIC AND GALLIUM BY PHOTON ACTIVATION ANALYSIS.

Mitsubishi Metal Co., Akira YOSHIOKA, Osamu KAWAKAMI, Tadahiro FUKAYA, Koichi NOMURA
 Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, Kazuyoshi MASUMOTO
 Institute for Materials Research, Tohoku University, Masuo YAGI

1C06

高中性子束炉による放射化分析(1)

ウラン、トリウムの高感度分析とタンタルの2重中性子吸収反応の影響

(東北大・金研、武蔵工大・原研*) ○三頭聡明、駒義和、八木益男、

* 平井昭司、* 倉島 昇、* 桜井宏行

はじめに

熱中性子放射化分析には、中性子束 10^{12} 程度の熱中性子炉が汎用される。一般に高中性子束炉を用いると高感度化が期待できるが、一方で介在元素の放射化量も増大しその妨害が大きくなる等の高中性子束炉照射に特徴的な問題も発生する。我々は、 10^{14} 以上の熱中性子束照射が可能なJMTRをウランとトリウムの高感度放射化分析に利用することを検討している。

ウランは半減期2.35dの ^{239}Np の γ 線(106.1keV 22.7%、228.2keV 10.7%、277.6keV 14.1%等)、トリウムは半減期27dの ^{233}Pa の γ 線(311.9keV 33.7%等)によって測定する。いずれも(n, γ)反応で生成する半減期22分の ^{239}U 、23分の ^{233}Th の β 崩壊によって生成する核種によって測定するものである。 ^{233}Pa の生成量は、照射時間が極く短い場合を除き中性子照射量に比例して増加するので長時間照射によっても高感度化が期待できるが、 ^{239}Np の場合は、飽和因子が効いて数日以上に照射時間を長くしても生成量は大きくならない。即ち、 ^{233}Pa によるトリウムの分析にJMTRを利用することは照射時間の短縮を期待することであるのにたいし、 ^{239}Np によるウランの分析で高感度化をはかるためには、本質的に高中性子束炉を用いることが必要である。

武蔵工業大学グループでは、TRIGA-II炉を利用したシリカ・アルミニウムの分析において、g量の試料を用いてppb まで非破壊(INAA)で、それ以下100pptまでは破壊法(RNAA)で測定できることを示してきた¹⁾。また、最近S.Fakhi等は、100kW程度の出力の原子炉で照射した後、 ^{239}Np と ^{233}Pa をTTAを用いて分離抽出し、Uで33ng、Thで50ngが検出可能であることを報告している²⁾。

本研究では、高中性子束炉の利用にあたっての問題点を検討することを目的として、シリカ・アルミニウムの試料を中心に分離法、妨害元素の影響等について検討した。

実験

100～500mgのシリカ粉末、アルミニウムロッドを合成石英管に真空封入した試料を、いくつかのモニターホールとともに石英管に封入して、水力ラビットで1～200時間照射した。照射後、試料を開封し、非破壊で γ 線スペクトルを測定した後、次のようにPaとNpを分離した。試料を溶解後9M塩酸溶液とし、陰イオン交換樹脂カラムにPaとNpを吸着させ、Na、レアースなどの放射化物の大部分を洗浄除去した後、3MHF-9MHC1溶液でPaとNpを溶離しフッ化ランタンに共沈させた。3MHF-9MHC1溶液で溶離するまでの化学分離法は、TRIGA-II炉による放射化分析で、100ppt程度の高純度シリカ、アルミニウムの放射化分析に有効であると実証された方法である¹⁾。

γ 線スペクトルの測定には、有効容積80ccの同軸型高純度Ge検出器または井戸型Ge検出器を使用し、スペクトルの解析には非線形最小自乗適合法を用いた。

みつがしら としあき、こま よしかず、やぎ ますお、ひらい しょうじ、くらしま のぼる、
さくらい ひろゆき。

いずれの照射でも、10ppb 程度の分析値既知のウラン、トリウムを含む試料と、それより高純度の100ppt, 10ppt程度の試料をウラン、トリウムの標準試料と同時に照射し、且つ武蔵工大炉での比較照射を行なった。

結果と考察

シリカ、アルミニウムのどちらでも、主として ^{24}Na により妨害され、INAAでは高中性子束照射の利点は殆ど認められなかった。

図-1に10ppt シリカを100時間照射した試料のイオン交換後と、 LaF_3 共沈試料の γ 線スペクトルを示した。イオン交換後の試料には、化学分離が不十分なことに起因して ^{182}Ta 等が存在するものの106, 278, 312 keV等の γ 線が明瞭に認められる。しかし、特に ^{233}Pa によるトリウムの定量値が、JMTR照射ではTRIGA-II照射に比べ系統的に大きくなり、312keVのピークの形状が著しく非対称であることが認められた。それに対し LaF_3 共沈試料では、殆ど不純物が除かれ、全ての γ 線ピークが ^{239}Np と ^{233}Pa に帰属される。イオン交換後に分析を行なう場合、106keVと312keVのピークによる定量を妨害する108keV, 313keVのピークは、いずれもタンタルの2重中性子吸収による ^{182}Ta によるもので、高中性子束炉による放射化反応にのみ見られるものである。

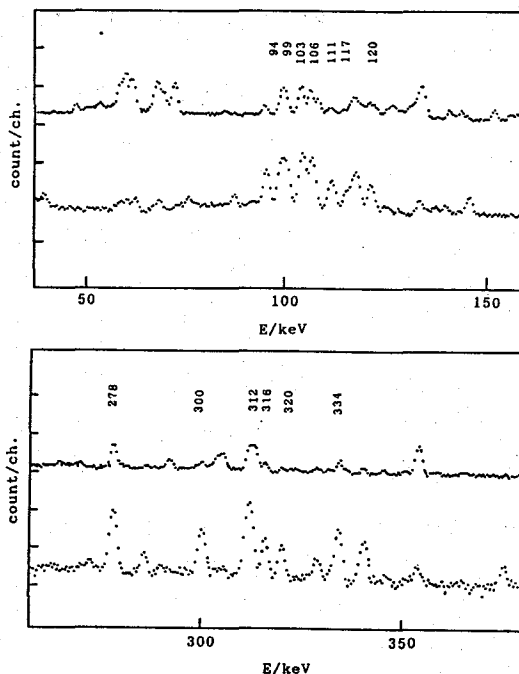


図-1 陰イオン交換後の γ 線スペクトル(上部)とフッ化ランタン共沈試料の γ 線スペクトル。

照射試料 10ppt 程度のウラン、トリウムを含むシリカ

照射条件 JMTR水力ラビットにより100時間

文献1、早川泰弘「高純度材料中の微量ウラン、トリウムの定量に関する研究」武蔵工業大学修士学位論文、1985

2、S.Fakhi等 J. Radioanal. Nucl. Chem., 121(1)99(1988) and 121(1)109(1988)

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS BY THE USE OF HIGH FLUX REACTOR(I). HIGHLY SENSITIVE ANALYSIS OF URANIUM AND THORIUM AND THE SPECIFIC INTERFERENCE BY NEUTRON DOUBLE CAPTURE OF TANTALUM
Institute for Materials Research, Tohoku University, Toshiaki MITSUGASHIRA, Yoshikazu KOMA, Masuo YAGI, Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, Shoji HIRAI, Noboru KURASHIMA, Hiroyuki SAKURAI

(青学大理工) ○新藤千恵子 斎藤裕子 木村 幹

[はじめに]

伊豆諸島の火山は伊豆-マリアナ島弧の北部に位置しており、フィリピン海プレートの下に太平洋プレートが潜り込んでいる部分である。1986年には大島三原山において噴火が起きておりそれらの火山は、いまだに活動的である。このような2つのプレートにはさまれた部分において、微量元素、特に金などがどのような挙動を示すのか興味深いところである。よって、本研究では伊豆諸島北部火山噴出物中の微量元素の定量を行い、主成分元素や他の元素との関係を求めていくことを目的とする。

[試料]

伊豆諸島中でいずれも北部に属しながら SiO_2 含量の差が顕著である、玄武岩を主とする大島と流紋岩を主とする新島、神津島の3島の岩石を試料とした。また1986年噴火後の大島の温泉水、火山性昇華物も得ることができたので試料とした。

[分析方法]

岩石試料は0.1~0.2gを、温泉水については約100mlを蒸発乾固させた後その残さを石英管に封入し、日本原子力研究所 JRR-4 T照射孔(20分~40分)あるいは立教大学原子炉 RSR照射孔(24時間)にて中性子照射を行い、2~3日冷却した後金と希土類元素をそれぞれ分離し、Ge(Li)半導体検出器により定量を行った。またその他の元素は非破壊放射化分析法による多元素同時定量を行った。

[結果]

金と主成分である SiO_2 との関係は、図1のようになった。この図からよくわかるように金含量は玄武岩中で最も高く、流紋岩中で低い値となっている。特に大島の玄武岩中では金含量が20ppb以上のものがあり、火山岩としては非常に高い値を示した。

また、希土類元素存在度パターンやその他の微量元素の分析結果についても報告する。

しんどう ちえこ、さいとう ゆうこ、きむら かん

(京大原子炉) (故) 小山 睦夫・○高田 實彌・シャルシャル、タヘル

1. はじめに

過去10年間日本各地における植物400種以上、試料数としては3000個を超えるものにつき放射化分析を行なってきた。その結果植物中の微量元素を定量すると全体45種類、一試料平均25元素が定量出来る。これらを整理すると、植物分類学と濃縮する元素の間はかなり明確な対応関係があることが分かる。ソフトな金属を濃縮するものをソフトな植物、ハードな金属を濃縮するものをハードな植物と仮に名付けるが、さらに細かい分類も可能になった。

2. 実験

1) 試料調整

植物は木本の場合小枝を切り、草本の場合根からスコップで採取した。主として葉を分析対象としたが、根のある場合に根も分析した。葉は、イオン交換水を浸したガーゼで軽くこすり、表面の塵埃を取り除いた後、蒸留水をふりかけた後濾紙で水分を拭い去り、大型濾紙に包んでから80℃で24時間乾燥した。土壌は大型濾紙に包んで同様にして乾燥して、100メッシュの篩を通した。

2) 分析法

試料約100mg(土壌の場合は約50mg)を清浄なポリエチレン袋に封入し、京大原子炉の圧気輸送管(Pn-3)で10秒間照射したのち、γ線スペクトリーを行なってAl, Ca, Mg, Na, K, V, Dy等の短寿命核種を定量した。また、同一試料300~500mg(土壌の場合は約100mg)をポリエチレン袋に封入し、圧気輸送管(Pn-2)で60分間照射し、約1週間冷却してγ線スペクトリーを行い中寿命核種の測定する。その後3~4週間冷却し、長寿命核種を測定する。これによりNa, K, Rb, Ca, Ba, La, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, Sc, Hf, Th, U, Cr, Fe, Co, Zn, Cd, Sb, Se, Br, Ag, Au等が定量出来る。短寿命核種の定量は、Na 500μg, Mn 5μgを試料と同時に照射し、これらの放射化分析率と各データおよびGe半導体検出器の検出効率から計算するいわゆるコンパレータ法¹⁾によって行なった。長、中寿命核種の場合には、Co, Cr 25μg, Sb 10μgをコンパレータとした。

3. 結果

従来までの結果と合わせて²⁾一般的に得られる結論は次の様に要約できる。

- i) 多種類の特異元素ないし元素群を集積する植物が発見された。例えば、

(故) こやま むつお、 たかだ じつや、 シャルシャル、タヘル

Coについてはトウダイグサ科 (*Euphorbiaceae*) に属する植物の1/3程度が特異的に集積する性質がある。ZnとCdについてはヤナギ科 (*Salicaceae*) とモチノキ科 (*Ilex*) に属する植物が集積する性質がある。ウラジロ科 (*Gleicheniaceae*) およびシシガシラ科 (*Struthiopteris Weiss*) に属する羊歯植物は、Fig. 1に示す様に希土類元素、Ba, Ra, Ac金属を集積する性質がある。

ブナ科 (*Fagaceae*), ツバキ科 (*Theaceae*) 及びカバノキ科 (*Betula ceae*) 植物も他の一般の植物に比べて希土類元素を集積する傾向をもつが羊歯科植物よりは2桁集積度が低い。またこれらは、重希土類を集積する傾向が強い。

ii) Zn, Cd等を集積する植物は、一般にAl, 希土類元素等をしないし、また、Al, 希土類元素等を集積する植物は一般にZn, Cd等を集積しない。これらをPeason等が提唱するソフトおよびハードの金属イオンに分類するとすれば、

ヤナギ科、モチノキ科植物はソフトな金属イオンを集積し、ウラジロ科、ツバキ科植物はハードな金属イオンを集積する傾向をもつ植物であると分類することが出来る。もちろん、この中間の性質をもつ植物もあり、例えば、ヘビノネゴザのようにソフトな金属イオンもハードな金属イオンも双方共土壤環境に応じて集積するものもある。

iii) 土壌の質と植物体内の元素分布との関係は簡単ではないが、酸性土壌ではAl, 希土類元素, Mn, Co等の濃度が一般に増加することは明らかである。

文献

- 1) Koyama, M, M. Shirakawa and J. Takada : J. Radioanal & Nuclear Chem., 113, 199 (1987)
- 2) Koyama, M, M. Shirakawa, Y. Katayama and T. Matsubara : *ibid.*, 112, 489 (1987)

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN PLANTS(I)

Research Reactor Institute, Kyoto University, the late Mutsuo KOYAMA, Jitsuya TAKADA, Sharshar TAHER

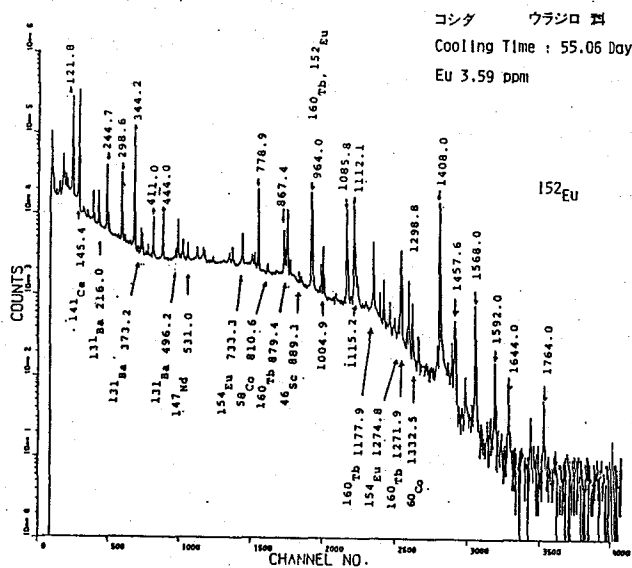


Fig. 1 γ -ray Spectrum of Kosida

1C10

化合物半導体やその原料中の軽元素不純物の荷電粒子放射化分析

(住友金属鉱山、住友重機械工業、北里大学 **)

○戸田英二、佐々木公司、片岡昌治、田沢修一、垂水裕司、野崎 正 **

1. はじめに GaAs, InP などの化合物半導体や、その原料中の B, C, N, O の荷電粒子放射化分析を、依頼分析のかたちで routine に実施するのに適した操作条件の検討を行った。Table 1 に荷電粒子放射化分析に用いる核反応を、Table 2 にこれまでに分析を行った主要なマトリックスと定量下限値を示す。一般に荷電粒子放射化分析では、計測に用いる放射性核種を分離するが、乾式法が湿式法に比べ迅速性、汎用性などの理由で好都合と判断し、 ^{11}C 、 ^{13}N を導く核反応を選び、高周波融解により気体として分離し、 $^{11}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{N}_2$ として分離捕集する方法の定量性について調べた。

2. 分析装置 加速器としては住友重機械製の CYPRIS 370 型小型サイクロトロン (加速エネルギー、p : 18 MeV、d : 10 MeV、 ^3He : 24 MeV) を使用した。

放射線の計測は、分析に用いる放射性核種がすべて β^+ 崩壊元素であるため、一對の $\phi 2'' \times 2''$ BGOシンチレーションカウンターによるコインシデンス測定、または、 $\phi 2'' \times 2''$ NaI(Tl)well型シンチレーションカウンターでの 511 keV 消滅放射線の計測を行った。

3. 放射性核種の分離 放射化の終了したサンプルは、エッチングにより

表面汚染を除去した後、以下の2種類の方法で、分析に用いる放射性核種の分離を行った。

①乾式法 (融解法、 ^{11}C 、 ^{13}N の分離)

Fig. 1 に乾式法の原理図を示す。粉碎したサンプルを助燃材である銅粒と共に、グラファイトまたは石英ボートにのせ、高周波加熱炉で融解する。

とだ えいじ、ささき こうじ、かたおか しょうじ、たざわ しゅういち、たるみ ゆうじ、のざき ただし

Table 1 分析に用いる核反応

分析元素	p 衝撃	d 衝撃	^3He 衝撃
ホウ素 (B)	$^{11}\text{B} (p, n) ^{11}\text{C}$ (-2.8)	$^{10}\text{B} (d, n) ^{11}\text{C}$ (6.5)	
炭素 (C)		$^{12}\text{C} (d, n) ^{13}\text{N}$ (-0.3)	$^{12}\text{C} (^3\text{He}, \alpha) ^{11}\text{C}$ (1.9)
窒素 (N)	$^{14}\text{N} (p, \alpha) ^{11}\text{C}$ (-2.9)	$^{14}\text{N} (d, n) ^{14}\text{O}$ (5.1)	$^{14}\text{N} (^3\text{He}, \alpha) ^{13}\text{N}$ (10.0)
酸素 (O)	$^{18}\text{O} (p, \alpha) ^{15}\text{N}$ (-5.2)	$^{18}\text{O} (p, n) ^{18}\text{F}$ (-2.4)	$^{18}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$ (2.0)

(注) 括弧内はQ値を表す (MeV)

Table 2 分析定量下限

試料	定量下限 (wtppb)		
	ホウ素	炭素	酸素
GaAs	2	5	5
GaP	2	5	5
InP	2	5	5
Si	2	5	5 (湿式法) 500 (非破壊)
As	2	5	-
Ga	2	5	-
Al	-	-	30
Cu	2	5	5

サンプル中の ^{11}C は、 ^{11}CO 、 $^{11}\text{CO}_2$ 、 ^{13}N は、 $^{13}\text{N}_2$ 、 $^{13}\text{NO}_x$ の形で気化し、He ガスにより下流に運ばれる。各々のガスを、 $^{11}\text{CO}_2$ 及び $^{13}\text{N}_2$ の形に酸化還元した後、アスカライト（有効成分 NaOH）及び加熱 Ti スポンジに捕集する。

②湿式法（沈殿法、 ^{18}F の分離）

サンプルに F のキャリアを加え、酸またはアルカリで分解した後、湿式の化学処理により KB^{18}F_4 の沈殿として分離する方法である。

各々の分離処理では、乾式法で約 30 分、湿式法では試料の分解等に時間がかかるため、約 2 時間の時間が必要である。

また、乾式法は湿式法に比べ、操作も非常に簡便であり（サンプル、アスカライト、Ti スポンジを交換するだけで繰り返し分析が可能）乾式法は、routine の分析業務に適した方法であるといえる。

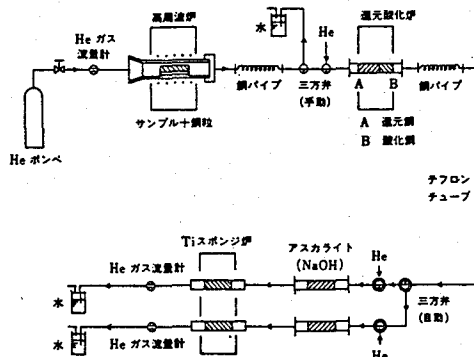


Fig.1 乾式法による ^{11}C ^{13}N 分離回路

4. 乾式法と他の分離方法の比較

高酸素濃度、高ホウ素濃度のシリコン試料を用いて、乾式法の定量性 (^{13}N 、 ^{11}C の回収率) について検討した。

①高酸素サンプル：p 照射による乾式分離法及び非破壊法 (^{13}N 計測)、 ^3He 照射による湿式分離法及び非破壊法 (^{18}F 計測) で分析を行った。Table 3 に分析条件を示す。

②高ホウ素サンプル：p 照射による乾式分離法及び非破壊法 (^{11}C 計測) で分析を行った。Table 4 に分析条件を示す。

Table 4 高酸素濃度シリコン試料分析条件

分析試料	高酸素濃度シリコンウェハー			
加速粒子、エネルギー	p : 13.3 MeV		^3He : 14.3 MeV	
核反応	$^{16}\text{O} (p, \alpha) ^{13}\text{N}$		$^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$	
比較標準試料	SiO ₂ (Quartz)			
放射性核種分離方法	乾式法	非破壊法	湿式法	非破壊法

Table 5 高ホウ素濃度シリコン試料照射条件

分析試料	高ホウ素濃度シリコンウェハー	
加速粒子、エネルギー	p : 9.3 MeV	
核反応	$^{10}\text{B} (p, n) ^{11}\text{C}$	
比較標準試料	B ₂ O ₃	
放射性核種分離方法	乾式法	非破壊法

CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS OF LIGHT IMPURITY ELEMENTS IN COMPOUND SEMICONDUCTOR MATERIALS AND RELATED SUBSTANCES,

Sumitomo Metal Mining Co., Sumitomo Heavy Industries Ltd.*, KITASATO UNIVERSITY**

Eiji TODA, Kouji SASAKI, Syoji KATAOKA*, Syuichi TAZAWA*, Yuji TARUMI*, Tadashi NOZAKI**

1C11

放射化分析のための気送管制御システムの開発

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟, 桂木夏子, 平井昭司

1. はじめに

武蔵工業大学原子力研究所では熱出力100kWのTRIGA-II型原子炉を所有しており、これと直結した放射化分析システム(GAMAシステム)を開発してきた。短寿命核種を用いた分析では、気送管(熱中性子束密度： $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)を用いて照射を行っていたが、放射化分析の需要の増大に伴い、発射口を2系統に増強し、併せて自動的に制御するシステムを開発したので報告する。

2. システムの概要

図1にシステムのブロック図を示す。気送管はファンの吸引によりカプセル(ポリエチレン製、長さ107mm×内径15mm)を炉心に約4秒間で送ることができる。照射場所は1ヶ所であるが発射口を1987年度に1ヶ所増設して、2系統になっている。しかし、A、B 2系統で同時に照射することはできず、これら気送管の制御は操作盤で行う。制御モードは「手動」、「自動」、「リモート」が選択できる。このうち「リモート」はコンピュータ制御を行うものであり、通常はこのモードで運転される。

制御に使用するパーソナルコンピュータはNEC PC-9801m2 (RAM256kバイト, 5インチフロッピーディスクユニット2台内蔵)で、キーボード、カラーディスプレイ(PC-KD 551k), プリンター(PC-PR406)を付帯している。またパソコンの時計はγ線スペクト

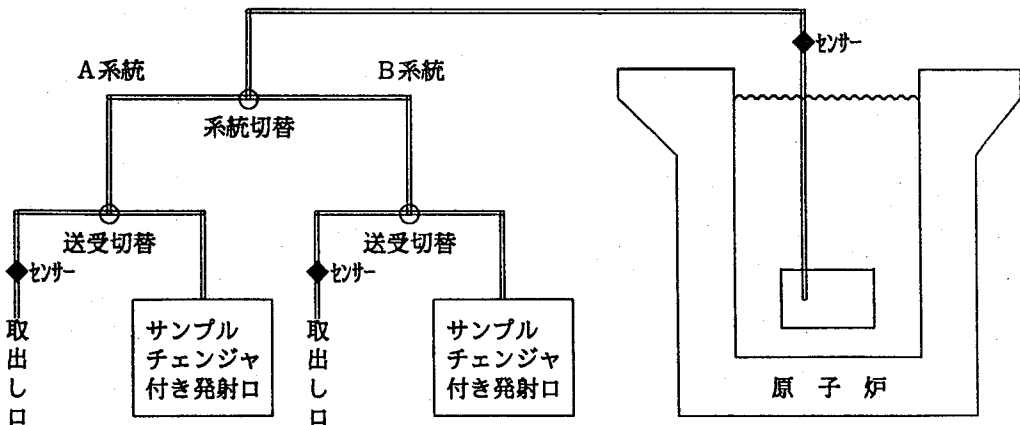


図1 気送管システム系統図

すずきしょうご, かつらぎなつこ, ひらいしょうじ

ルの収集を行うGAMAシステムの2~4号機¹⁾²⁾の時計と結ばれており、1日1回起動時に時刻の補正を自動的に行っており、極めて信頼性の高い時刻を使って照射・測定が行える。さらに原子炉制御卓にこの時刻が表示される。

3. 気送管自動制御プログラム

本システムのプログラムはコンパイラ型BASIC言語で書かれている。気送管照射を行う場合は、まず試料を入れたカプセルを発射側のターンテーブルに入れる。ターンテーブルには8個のカプセルが入るようになっており、発射前に自動的に回転して発射口に順番に入る。次に、照射時間(最小3秒~最大9999秒)を操作盤で指定する。発射する系統をキーボードのファンクションキーで指定し、試料名を入力する。入力が終わるとターンテーブルが回転し、原子炉制御室に気送管発射のブザーを鳴らしてからカプセルが発射される。カプセルが原子炉炉頂のセンサーを通過して、0.3秒後に照射が開始され、照射開始時刻がディスプレイに表示される。そして、設定時間照射されたのち、自動的に照射終了時刻、照射時間が表示され、約4秒後に取出し口側に戻ってくる。

他の系統が使用中に照射を開始しようとする、試料名の入力まではできるが、発射することはできない。そして他の系統の照射が終わって、カプセルが取出し口のセンサーに達すると自動的に、系統が切り替わり照射を開始するようになっている。また、このプログラムではこの他、指定時刻に照射を行うことや、指定間隔(分単位)で照射を行うことが可能である。

図2にディスプレイの表示例を示す。このディスプレイ画面はGAMAシステム3号機のデータ収集部のディスプレイにも同時に表示されている。また同じ画面がパソコンからRS232Cにより第3測定室にも転送・表示される。従って、収集部のオペレーターが試料名、照射終了時刻を入力して、 γ 線測定を開始する。測定された γ 線スペクトルにはこの試料名や照射終了時刻がラベルとして添付されており、この時刻を用いて γ 線スペクトル解析プログラム(GAMA 98)³⁾により、自動的に生成核種の半減期補正を行うことができる。

文 献

- 1) 鈴木章悟, 平井昭司 :
Radioisotopes, 34, 563(1985).
- 2) S. Suzuki, S. Hirai :
Anal. Sci., 3, 91 (1987).
- 3) 鈴木章悟, 平井昭司 :
Radioisotopes, 38, 315(1989).

気 送 管 制 御 シ ス テ ム				10月23日 15時37分18秒			
15:19 45	SR-10-1	15:19 55秒	10秒	15:20 05	FI-1-S1	15:20 35秒	30秒
				15:21 12	FI-1-S2	15:21 42秒	30秒
15:22 00	SR-10-2	15:22 10秒	10秒				
15:22 50	SR-10-3	15:23 00秒	10秒				
15:23 40	SR-10-4	15:23 50秒	10秒				
				15:24 12	FI-2-S2	15:24 42秒	30秒
15:25 00	SR-10-5	15:25 10秒	10秒	15:27 12	FI-3-S2	15:27 42秒	30秒
15:28 00	SR-10-6	15:28 10秒	10秒				
15:29 00	SR-10-7	15:29 10秒	10秒	15:30 12	FI-4-S2	15:30 42秒	30秒
				15:33 12	FI-5-S2	15:33 42秒	30秒
15:34 25		15:36 25秒	120秒				
				15:36 37	FI-6-S2	15:37 07秒	30秒
開始時刻	試料名	終了時刻	時間	開始時刻	試料名	終了時刻	時間
	F 1キー	A系統発射			F 10キー	B系統発射	

図2 気送管システム制御用パソコンのディスプレイ画面の表示例

DEVELOPMENT OF PNUMATIC TRANSFER SYSTEM FOR NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,
Shogo SUZUKI, Natsuko KATSURAGI and Shoji HIRAI

(武蔵工大・原研) ○関 典之, 鈴木章悟, 平井昭司

1. はじめに

中性子放射化分析法 (Neutron Activation Analysis, NAA) は、微量元素の定量における有力手法の一つになっており、その利用範囲も多岐に渡っている。また、NAAの分析対象の極微量化も進み、定量限界もサブ ppbのオーダーに達している。

一般に、どのような分析手法においても、避けることのできない偶然誤差 (Accidental Error) と、補正可能な系統誤差 (Systematic Error) が存在し、NAAもその例外ではない。しかし、偶然誤差は、分析条件により削減でき、系統誤差は、比較法等を用いたり、その大きさを予め測定しておくことで補正できる。そこで、本研究では、当研究所の NAAの誤差削減のために、分析操作毎に主誤差要因を挙げ、その要因毎に分析誤差を測定し、評価を行ったので報告する。

2. 実験

まず始めに、本分析法における分析過程を ①試料調製 (Sample Preparation)、②中性子照射 (Neutron Irradiation)、③ γ 線測定 (γ -Ray Measurement)、④スペクトル解析 (Spectrum Analysis) の4つの段階に分け、その後、各段階における誤差発生の主要因を挙げ、その要因毎に偶然誤差、系統誤差に分類し、その抽出を行った。Fig.に NAAの基本的な Flow Chartと、それに伴う主誤差要因を示した。

① 試料調製

定量値に影響を及ぼす比較標準試料作成時の誤差を調べた。原子吸光用標準溶液を用いて標準試料 (2x1cmのろ紙に標準溶液をマイクロピペットで 20 μ l 浸み込ませたもの) を複数個作製し、その重量のばらつきを求めそれを偶然誤差とした。系統誤差としては、比較標準試料を複数人が複数個作製した時の個人差を調べた。

② 中性子照射

照射位置、照射時間の再現性が良い気送管を用いて、短時間照射を行い、照射における誤差の抽出を行った。照射位置 (照射カプセル内) による Neutron Fluxの違い、照射時間による定量値の違い等を調べることで系統誤差の抽出を行い、照射日・照射時刻による放射化量のばらつきを調べることで Fluxの不規則変動 (偶然誤差) の抽出を行った。

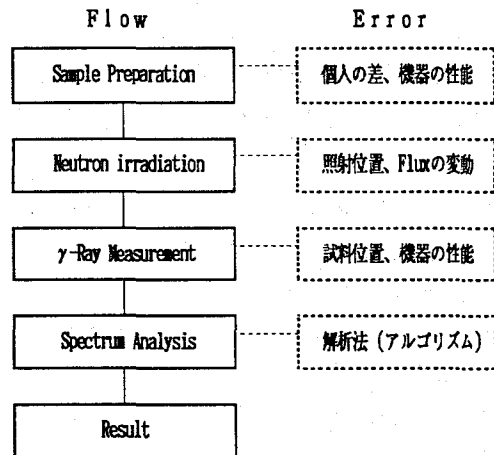


Fig. 放射化分析の流れとそれに伴う主誤差要因

せきのりゆき、すずきしょうご、ひらいしょうじ

③ γ 線測定

γ 線測定時の偶然誤差として試料交換における計数のばらつき、系統誤差として検出器のバイラルアップに伴うピーク面積の変化を調べ、その補正式を導いた。

④ スペクトル解析

本研究室で開発した γ 線スペクトル解析システムの諸性能を調べることにより、解析時に発生する系統誤差の抽出を行った。特に、ピーク位置、バックグラウンド高さ、複合ピークに関し条件を変化させ、ピークフィッティングに関するモデルとデータの適合性の評価を行った。

3. 結果及び考察

①標準試料作製の実験により、試料調製における偶然誤差の抽出ができ、その大きさは約 $\pm 0.5\%$ 程度になることが分かった。また、系統誤差として個人による試料調製の差を抽出することができ、今回の実験においては、実験結果の最大値を基準にした場合、 -5.6% であった。

②気送管照射による系統誤差として、照射カプセル内の試料位置による放射化量の違いを得ることができた。カプセルの深さ方向の放射化量の差を調べた結果、最も放射化量の大きい位置を基準にして、 -3.7% の差があった。また、同じ位置でのばらつきは、最大で $\pm 4.6\%$ であった。

③試料交換による偶然誤差を測定位置（高さ）別に得ることができた。測定高さが低い程、試料交換による影響が大きく、その大きさは（計数誤差を含めて） $\pm 1.5\%$ 程度であった。また、系統誤差の発生原因をバイラルアップとしたとき、ピーク面積の減少は試料の全計数率の増加とともに大きくなることが分かり、実用範囲におけるその補正式を導くことができた。

④解析における系統誤差として、主に複合ピークの解析状態を調べ、特に2つのピークが複合した場合のピーク中心間距離とピーク面積の変化との関係を得ることができた。その変化量は、 $\pm 3\%$ 程度存在した。以上の結果をまとめて Table に示す。maxは、実験で得られた最大値を表し、

Total Errorsは、偶然誤差の場合、各段階の値の2乗和の平方根、系統誤差の場合、各段階の絶対値の和で与えてある。比較法による定量では、系統誤差は相殺され減少するが、偶然誤差は逆に増加する。従って、定量時には、Table の値より大きくなり、系統誤差は小さくなるので、偶然誤差を抑えるための努力をすれば良いことが分かる。このように、誤差を測定することで、主にどの段階で誤差が発生し、どの誤差を主に削減すべきかが分かってくる。今後、今回測定された誤差をいかに削減するかを検討して行く予定である。

Table 実験結果

	Accidental Error	Systematic Error
Sample Preparation	$\pm 0.5\%$	$-5.6\%^{max}$
Neutron Irradiation	$\pm 4.6\%^{max}$	$-3.7\%^{max}$
γ -Ray Measurement	$\pm 1.5\%$	関数で与えられる(α)
Spectrum Analysis	-	$\pm 3.0\%^{max}$
Total Errors	$\pm 4.9\%$	$\pm (12.3\% + \alpha)^{max}$

*この数字は、あくまで今回取り上げた主要誤差要因によるものであり、この他の要因による誤差も存在する。

ESTIMATION OF ANALYTICAL ERRORS IN NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,
Noriyuki SEKI, Shogo SUZUKI, Shoji HIRAI

1C13 荷電粒子放射化分析による高純度希土類金属および酸化物中の不純物の定量

(東北大・核理研、東北大・金研*) ○榎本和義、飯野栄一*、八木益男*

1. はじめに

希土類化合物は電子材料、磁性材料、蛍光体、セラミックなど各種工業用原材料として幅広く活用されている。特に、これら材料の高純度化の要求に伴い、純度検定のために種々の分析法が適用されてきた。中性子放射化分析は高感度多元素分析が可能であることから種々の試料の分析に活用されているが、希土類化合物を分析対象とする場合は中性子捕獲断面積の大きい同位体を含むために生じる自己遮蔽効果や強い誘導放射能のために共存する微量元素の定量が難しくなることが予想される。これに対し、陽子放射化分析は自己遮蔽等の問題がなく、しかもTi、Fe、SrおよびYといった中性子放射化では感度の低い元素の定量が容易であるという特徴がある。そこで、本研究では陽子放射化による高純度希土類化合物中のこれら微量不純物元素の定量の可能性について検討することにした。

定量法としては、既に報告してきた照射電荷量や荷電粒子の飛程の補正が不要で、正確な定量が実現できる標準添加内標準法を適用した。

2. 実験

市販のSc、Ce、Eu、Tb、Dy、Ho等の高純度酸化物や金属について分析を行った。定量元素としては、陽子放射化で分析が容易なTi、Cr、Fe、Sr、YおよびLa、Gd、Er等の希土類元素を選び、二分した一方の試料に添加した。また、マトリックス元素を内標準元素として利用できない場合もあるため、核反応や生成核種の核的性質を考慮して測定に適したものととしてVを選んだ。

これらの元素を均一に添加すること、および照射試料の取り扱い易さを考慮して、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0.2~0.5 gを二等分し、一方には内標準に利用するVを100 μg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ルツボ中で酸に溶解後、一旦蒸発させ、新たに4 N硝酸2 ml、テトラエチルシリケート2 mlを加えて攪拌しシリカゲルとした。ゲルは電子レンジおよび電気炉で乾燥し、約200 mgずつ3分割したうえで、それぞれ高純度Al箔(厚さ10 μm)に包装し、直径10 mmのペレット状に成型した。これらの試料は1.3 MeV陽子(平均電流3 μA)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Al箔で再包装したうえで、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3週間の間で繰り返しγ線測定を行った。

3. 結果と考察

内標準を添加する場合、内標準元素から生成する核種の半減期が適当で、γ線が感度よく測定でき、しかも定量の妨害にならないことが要求される。ここではVを内標準に利用した。Vからは(p,n)反応で ^{51}Cr ($T_{1/2}=27.7\text{d}$, $\gamma=320\text{keV}$)が生成し、照射1日後から長期にわたって定量核種のγ線とともに測定ができた。また、Scからの $^{44\text{m}}\text{Sc}$ やCeからの ^{139}Ce 、 ^{141}Ce のようにマトリックス元素から(p,pn)反応で生成する核種も内標準に利用できた。

ますもと かずよし・いいの えいいち・やぎ ますお

定量式は $x = y / (R_* \cdot R_w - 1)$ で表される。ここで、 y は標準添加量、 R_* は添加試料の定量核種と内標準核種の γ 線強度比 (R_*) と無添加試料での同様の強度比 (R) の比 (R_*/R) である。 R_w は内標準を標準添加試料 (A) と無添加試料 (N) それぞれに等量加えたときの重量比 (w_N/w_A) で、マトリックス元素を内標準にするときは 1 である。また、A と N で組成は等しいため、飛程の補正は不要であった。

表 1 に酸化ホルミウムについて 2 社の製品の分析結果、表 2 にはその他の酸化物の定量例を示した。分析試料はいずれも 99.99% 以上のものである。Ti、Fe および Y はどの試料にも含まれており、定量することができた。これらはすべて V を内標準としたときの定量値である。Sc や Ce 酸化物ではマトリックス元素を内標準にした場合の定量も行ったが、それらは良い一致を示した。また、ブランクテストの結果、試料処理操作中に定量の妨害となるような汚染はないことを確かめた。金属試料では酸化物試料に比べて Fe や Ti などの不純物の含有量が多く、希土類元素も多く共存している傾向がみられた。

表 1. 高純度酸化ホルミウム中の微量元素の定量結果
(単位 $\mu\text{g/g}$)

元素	核種	M社 (99.999%)	R社 (99.99%)
Ti	^{48}V	1.23 ± 0.02	0.35 ± 0.01
Fe	^{56}Co	4.0 ± 0.1	5.0 ± 0.3
Y	^{89}Zr	9.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1
Sr	^{88}Y		0.20 ± 0.02
La	^{139}Ce	11.0 ± 0.5	0.10 ± 0.01
Er	^{167}Tm	23 ± 3	34 ± 4

以上のように、荷電粒子放射化は中性子放射化では不得手とする分析対象の、しかも不得手とする元素の定量が可能であり、相補的分析手段として活用できることが示された。

表 2. 各種高純度希土類酸化物中の微量元素の定量結果

(単位 $\mu\text{g/g}$)

元素	Sc	Ce	Tb	Dy
Ti	1.63 ± 0.07	0.47 ± 0.01	2.28 ± 0.04	0.34 ± 0.01
Fe	24.0 ± 1.1	5.0 ± 0.3	5.1 ± 0.6	1.0 ± 0.1
Y	5.8 ± 0.1	1.5 ± 0.1	4.2 ± 0.1	11.1 ± 0.2
そ*	Cr(^{52}Mn)	Gd(^{158}Tb)	Sr(^{88}Y)	
の	5.5 ± 0.2	5.8 ± 0.2	3.0 ± 0.1	
他	Yb(^{172}Lu)			
	23 ± 1			

* その他には定量元素名と定量に利用した核種名も示した。

DETERMINATION OF TRACE IMPURITIES IN HIGH PURITY RARE EARTH METALS AND OXIDES BY CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS.

Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, Kazuyoshi MASUMOTO, Institute for Material Research, Tohoku University, Eiichi IINO, Masuo YAGI

1C14 レアメタル中の軽元素の荷電粒子放射化分析 — 高感度化 —

(NTT光エ研) ○重松俊男、鹿野弘二

1. はじめに

高純度化レアメタルの新機能創製を狙いとする研究が進められ、ホウ素、炭素、窒素及び酸素など軽元素の定量下限が0.1ppbレベル以下の荷電粒子放射化分析法の確立が望まれている。前報[1]では、レアメタル中の軽元素の荷電粒子放射化分析に必要な基礎データを得た。それらの結果をもとに、本報では $1\mu\text{A}$ の荷電粒子衝撃による軽元素の定量下限(ppbレベル)を確認するとともに、さらに、1桁の高感度化を図るために、レアメタルの $10\mu\text{A}$ 台の荷電粒子衝撃について検討した。それらについて報告する。

2. 実験

荷電粒子衝撃 荷電粒子衝撃は、NTTサイクロトロンを使用して行なった。本装置は、電流値として陽子(p)が $50\mu\text{A}$ 、重陽子(d)が $20\mu\text{A}$ 及びヘリウム-3(^3He)が $10\mu\text{A}$ の引出しが可能である。荷電粒子は、ビームラインを経てターゲットに導かれる。ターゲット系の真空はライン下流に設置された真空隔壁用ニッケル箔(厚さ $30\mu\text{m}$)により遮断されているため、ヘリウムガスの循環により衝撃中のターゲット前面を冷却できる。また、ターゲット背面はホルダーを介して水冷却が可能である。

ターゲット冷却系の改造と温度モニター用ホルダーの作製 ターゲットの冷却効果を上げるため、背面の水冷却に切換えて液体窒素冷却が可能になるよう装置を改造した。液体窒素流量は窒素ガスにより約 100 ml/min に調整され、液体窒素用アダプターに供給される。また、衝撃時の試料温度は、K熱電対を温度モニター(使用温度： $-200^\circ\text{C}\sim 1370^\circ\text{C}$)とする専用ホルダーを作製して測定した。

3. 結果及び考察

3.1 $1\mu\text{A}$ の荷電粒子衝撃における軽元素の定量下限 荷電粒子衝撃による発熱に対してターゲットが安定な $1\mu\text{A}$ の 7MeV p、d 及び 15MeV ^3He 衝撃における生成放射能、さらに、レアメタルマトリックスと軽元素の化学分離及び軽元素の不足当量沈殿分離に要する時間[2]を考慮して定量下限を求めた。その結果、p衝撃におけるホウ素の定量下限として0.4 ppbを、また、他の軽元素については $1\sim 2\text{ppb}$ の値を得、0.1ppbの定量下限を達成するためには感度を1桁向上させる必要のあることが明らかになった。

3.2 軽元素分析の高感度化

ターゲット冷却効果の検討 レアメタルに $10\mu\text{A}$ 台の荷電粒子衝撃を行なう際の発熱による試料の破損あるいは融解を防ぐ冷却法について検討した。対象のレアメタルは、Zr(融点

しげまつとしお、 しかのこうじ

; 1850°C)、Nb(2470°C)、La(921°C)、Nd(1020°C)、Gd(1310°C)、Tb(1360°C)及び Dy(1410°C)である。ここでは、Laの融点を考慮し、冷却する目安として試料温度が約500°C以下になる条件を求めた。高融点金属のNbをターゲットに使用してd、p及び³Heを衝撃した。背面を水あるいは液体窒素で冷却し、ターゲット系を真空に、あるいはヘリウムガスで循環したときのターゲット表面温度を測定し、冷却効果を検討した。図1に、6.0MeVのd衝撃によるターゲット表面温度の電流値依存性を示す。ターゲット系を真空にして背面を水(□)あるいは液体窒素(■)で冷却した場合、わずかに1μAのd衝撃で500°Cを越える。真空隔壁のニッケル箔を除去した20μAのd衝撃ではNbは融解しないが、融点が1410°Cの半導体ケイ素は融解した。このことから、ターゲット背面の冷却のみでは上記レアメタルのうち、Nb(あるいはZr)を除く他の元素の10μA台の衝撃は困難と判断した。一方、背面の冷却に加え、ヘリウムガス循環(○、●)を併用すると冷却効果は著しく改善される。背面が水冷却の場合、電流値が10μAにおける試料温度は約560°Cであり、液体窒素冷却では410°Cに改善された。なお、p及び³He衝撃の場合も同様の結果が得られた。

これらの結果から、ターゲット前面のヘリウムガス循環及び背面の液体窒素冷却により、試料温度が500°C以下で10μAの荷電粒子衝撃が可能になり、定量下限が0.1 ppbレベルの軽元素分析に見通しが得られた。

なお、本研究は科学技術庁の科学技術振興調整費で進められた。

参考文献

- [1]重松, 鹿野, 第32回放射化学討論会
予稿集 p186
[2]K. Shikano, et al, J. Radioanal. Nucl. Chem., 91(1985)81, 111(1987)51

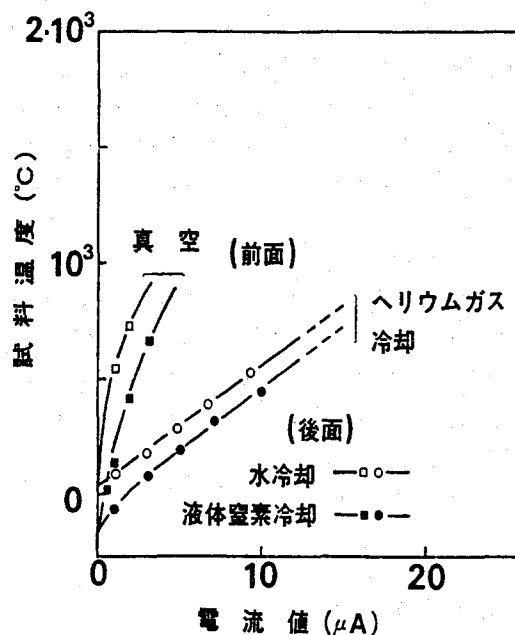


図1 荷電粒子衝撃における試料の冷却効果

CHARGED PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS OF LIGHT ELEMENTS IN RARE METALS(1)

NTT Opto-electronics Laboratories, Toshio SHIGEMATSU, Koji SHIKANO

1C15 高純度化ニオブ中の軽元素の定量

(NTT光エ研) ○鹿野弘二, 重松俊男

1. はじめに

機能性材料として期待されるニオブについて, その高純度精製プロセスにおける不純物軽元素の精製効果の確認が重要となってきた。本研究では, 荷電粒子放射化分析法により高純度化ニオブ中の軽元素を定量した。ホウ素, 炭素, 窒素を非破壊分析後, 酸素を破壊分析することにより, 同一試料中のppb~ppmオーダーの全軽元素の定量を可能にするとともに, 超高真空電子ビーム浮遊帯域熔融法によるニオブの精製効果を明かにした。これらの結果を報告する。

2. 実験

2. 1 利用核反応 表1に軽元素の定量に用いた核反応と生成核種の核的性質を示す。表に示したように, 窒素の定量では, 共存するホウ素が定量の妨害となるため, あらかじめd照射によりホウ素を定量し, 妨害を補正した。

2. 2 試料 分析したニオブは東北大学選鉱精錬研究所より提供された。棒状ニオブ(5φ x 200mm)の中心部分を超高真空電子ビーム浮遊帯域熔融(EBFZM)法により精製(5回パス)後, 切断, 加圧成形し, 両面研磨したものを試料とした。比較標準には, ホウ素焼結体(B), グラファイト(C), 窒化ケイ素(Si₃N₄)および熔融石英(SiO₂)を使用した。

2. 3 照射 p, dおよび³Heの照射は, 電流値0.2~2.0μA, 照射時間0.5~20minの条件で行なった。照射したニオブは, 表面汚染を除去するため, HF-HNO₃系溶液により照射面の約20μmを化学エッチングした。なお, エッチング量は表面粗さ計またはダイヤルゲージにより測定した。

2. 4 放射能測定 陽電子消滅放射γ線(511keV)の測定は, ホウ素, 炭素, 窒素の非破壊分析では, Ge(Li)-NaI(Tl)検出器からなる同時計数装置を, また, 酸素の破壊分析では二つのBG0(Bi₄Ge₃O₁₂)検出器からなる同時計数装置を用いて行なった。

2. 5 濃度の算出 軽元素濃度(C_x)は次式により算出した。なお, F値は数値積分法により求めた。

$$C_x = C_s (A_x/A_s)(I_s/I_x)(S_s/S_x) F, \quad A: \text{生成放射能}, I: \text{電流値}, S: \text{飽和係数}$$

x, s: 分析および比較標準試料,

3. 結果と考察

3. 1 マトリックスからの妨害 ニオブにp, d, ³Heを照射し, 生成核種を測定した。結果を表2に示す。p照射では半減期6.85hの^{93m}Moが, また, d照射では半減期6.26mの^{94m}Nbが生成した。これらは表1の¹¹C, ¹³Nと異なり陽電子崩壊核種ではなく, 同時計数装置による測定で妨害を容易に除去でき, 非破壊分析が可能である。一方, ³He照射では半減期52m

しかのこうじ, しげまつとしお

の ^{94m}Tc と半減期293mの ^{94}Tc が生成した。これらは、いずれも ^{18}F と同様陽電子崩壊核種であり、また、生成放射能の照射エネルギー依存性からもppmオーダーの酸素の非破壊分析は不可能であった¹⁾。そこで、ホウ素、炭素、窒素を非破壊分析した後、酸素を化学分離法²⁾により定量することとし、同一試料中の全軽元素の分析を可能にした。

3. 2ニオブ中の軽元素分析 図1は棒状ニオブ中の軽元素の定量結果である。未精製領域でホウ素が0.6~1.1ppm、炭素が3~7ppm、窒素が25~40ppm、酸素が約50ppmであるのに対し、精製領域ではそれぞれ、0.01~0.2ppm以下、0.1~0.4ppm、5~8ppm、25ppb~0.16ppmと未精製領域に比べ1~3桁低く、EBFZM法が軽元素の低減に効果のあることを明らかにした。また、精製回数を変えた試料についても検討を行なった。

本研究を進めるにあたり、分析試料の提供をして頂いた東北大学選鉱精錬研究所の南條氏、三村氏にお礼申し上げます。なお、本研究は科学技術庁の科学技術振興調整費により進められた。

文献1)鹿野, 重松, 第26回理工学における同位元素研究発表会, 要旨集, p98, 1989

2)K. Shikano, J. Radioanal. Nucl. Chem., 91(1985)81

表1 軽元素の核反応と生成核種の核的性質

元素	核反応	Q値 (MeV)	崩壊 形式	半減期 (min)
B	$^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$	6.47	β^+	20.38
C	$^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$	-0.28	β^+	9.96
N	$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	-2.92	β^+	20.38
O	$^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$	2.03	β^+	109.6

* $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}(Q=-2.77\text{MeV})$ の妨害

表2 マトリックスからの生成核種

核反応	崩壊形式	半減期	E_γ (放出率%) (keV)			
$^{93}\text{Nb}(p, n)^{93m}\text{Mo}$	IT	6.85h,	684.7(99.7)			
			1477.1(99.1)			
$^{93}\text{Nb}(d, p)^{94m}\text{Nb}$	IT, β^-	6.26m,	871.1(0.48)			
$^{93}\text{Nb}(^3\text{He}, n)^{94m}\text{Tc}$	β^+ , EC,	52m	871.0(94)			
			^{94}Tc	EC, β^+	293m	849.7(97.7)
						871.0(100)

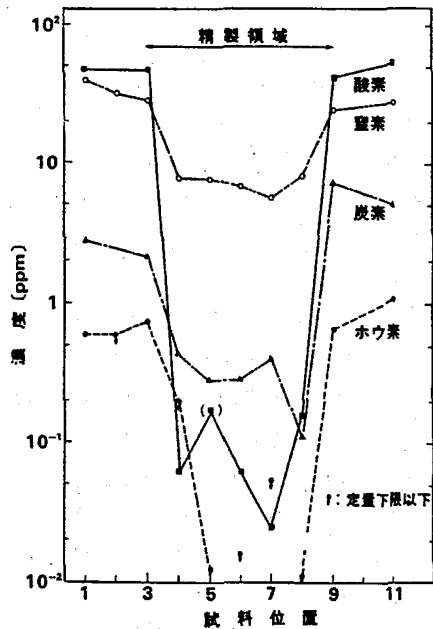


図1 ニオブ中の軽元素の定量

DETERMINATION OF LIGHT ELEMENTS IN HIGHLYPURE NIOBIUM

NTT Opto-electronics laboratories, Koji SHIKANO, Toshio SHIGEMATSU

1C16

即発 γ 線中性子放射化分析によるホウ素の定量

(NTT光エ研、武蔵工大原研*、NTT技術移転**) ○米沢洋樹、鹿野弘二、
加藤正明、松本哲男*、豊田洋**、重松俊男

はじめに ホウ素は、石英系ガラスの屈折率の制御に用いられる。したがって、正確に屈折率を制御するためには、正確な添加量を知る必要がある。厚さ数十 μm のガラス中のホウ素の非破壊的分析法として、 $^{10}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$ 反応を用いる荷電粒子放射化分析法が有効であることを報告した[1]。この方法は、 α 粒子衝撃による発熱のため、CVD法によるガラス製造の中間段階で作られるガラス微粉末の正確な分析が困難であるという問題があった。ここでは、非破壊分析が可能な即発 γ 線中性子放射化分析[2]による薄いガラス中のホウ素の定量法について検討した。その結果、中性子の散乱および吸収による誤差を定量的に評価し、検量線を作成したので報告する。

実験 中性子の散乱および吸収がおよぼす γ 線発生量の影響を以下の試料を用いて検討した。

①TPB系試料：テトラフェニルほう酸ナトリウム($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)を単独または、石英粉末あるいは臭化カリウム(KBr)と混合し、ペレットに加工。②NBO系試料：四ほう酸ナトリウム(NaB_4O_7)とKBrの混合物をペレットに加工。③ろ紙試料：ホウ素溶液をろ紙にしみこませたものおよび赤外線ランプを用いて乾燥したもの。なお、試料の直径は20mm、ペレットの厚さは1-3mmとした。

中性子照射は、武蔵工業大学原子炉C実験炉(熱中性子束 $1.4 \times 10^6 \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) [2]にて行った。 ^{10}B より(n, γ)反応で生じる即発 γ 線(478keV)は、入射ビームに対して垂直方向で、pure Ge 検出器を用いて300-3000秒測定した。

試料は厚さ2.62 mg/cm^2 のポリエチレンフィルムに封入し、背面をセルロース系の粘着テープ(60 μm , 2枚)で支持し、中性子ビームに対して45度の角度においた。

モンテカルロシミュレーション 中性子の散乱と吸収の影響を定量的に調べるため、モンテカルロシミュレーションを行った。簡単のため以下の仮定を行い、一様乱数を発生させ、中性子の散乱および吸収過程をシミュレートした。試料中の中性子の平均走行距離から平均中性子密度を計算した。

仮定 ① 中性子束は平行で、単一エネルギーの熱中性子からなる。

② 中性子の散乱は実験室系で等方的であり、散乱によるエネルギーの変化は無視される。

③ 中性子の吸収・散乱断面積は、文献値[3]を用いるが、水素の散乱断面積(57 barn)および粘着テープのマクロ散乱断面積(3.15 cm^{-1})は、実測値を使用する。

結果と考察 表1に、TPB系試料およびろ紙試料の γ 線測定結果の一部を示した。同じ重量のホウ素を含むろ紙試料試料でも、乾燥させた場合に比べ水を含む場合10%以上多く γ 線が発生した。また、TPB系試料では、ホウ素量が増加しても単位重量当りの計数率があまり減少していない。シミュレーションで得られた平均中性子密度を併せて示したが、同様の傾向が得られたことから、中性子の水素による散乱の効果であると考えらる。単位ホウ素重量当りの γ 線計数率と平均中性子密度の比(散乱と吸収がが無視できる場合の感度)は、TPB系9試料の平均で $10.20 \pm 0.13 \text{ cps}$

よねざわひろき、しかのこうじ、かとうまさあき、まつもとてつお、とよだひろし、
しげまつとしお

であった。実際のガラス試料では、試料自身による中性子の散乱は無視できる。例えば、定量誤差1%以下にするためには、試料自身による散乱を1%以下にした比較標準を用いる必要がある。この条件を満たす水素を含まないNBO系試料を作成し、検量線を作成した。結果を図1に示す。図1の横軸は、吸収の平均自由行程当りの厚さである。縦軸は、単位ホウ素重量当りの計数率を、TPB系試料で得られた感度で規格化した値である。実験値は、4試料の平均値であり、エラーバーは、標準偏差である。図1に、シミュレーションの結果を併せて示した。実験値と計算値は、ほぼ一致しており、試料の支持に用いたポリエチレンフィルムおよび粘着テープによる中性子の散乱のため、試料の厚さが薄くなるほど平均中性子密度が大きくなることがわかった。

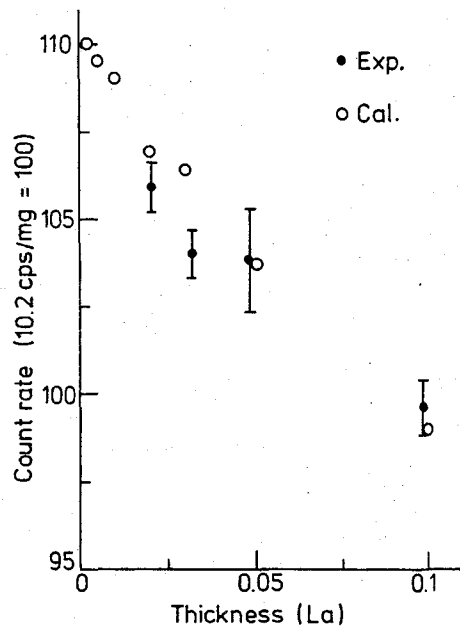


図1. 検量線

表1. γ 線発生量

試料	ホウ素 (mg/cm ²)	厚さ (Ls) ¹⁾	厚さ (La) ²⁾	γ 線計数率 (cps/mg)	平均中性 子密度	感度 (cps/mg) ³⁾
TPB-4	2.60	0.188	0.112	10.95	1.062	10.31
TPB-5	1.82	0.131	0.0784	10.98	1.079	10.18
TPB-8 (混合物)	1.18	0.098	0.0508	11.18	1.080	10.35
TPB-9 (混合物)	0.842	0.067	0.0435	10.68	1.068	10.00
ろ紙 (蒸発)	0.181	0.022	0.00778	11.41	1.112	10.26
ろ紙 (H ₂ O100 μ L)	0.181	0.148	0.00848	12.67	1.190	10.64

1) 散乱の平均自由行程単位、2) 吸収の平均自由行程単位、3) 計数率/平均中性子密度

[1] 鹿野他、分析化学第37年会要旨集、p593 (1988)

[2] 松本他、第25回理工学における同位元素研究発表会要旨集、p153, p154 (1988)

[3] 星埜編、実験物理学講座22、中性子回折、共立出版 (1976)

DETERMINATION OF BORON BY NEUTRON CAPTURE PROMPT GAMMA RAY ANALYSIS

NTT Opto-electronics Laboratories, Hiroki YONEZAWA, Koji SHIKANO, Masaaki KATOH,
Toshio SHIGEMATSU, Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology,
Tetsuo MATSUMOTO, NTT Technology Transfer Corporation, Hiroshi TOYODA

(日本分析セ、理研*、芝浦工大**) ○桐田博史、福嶋浩人、今澤良章、
大石卓、小林裕、越川昌義、三浦勉、伊東芳子*、館弘樹**

1. 序

荷電粒子放射化分析法は微量酸素定量のための高感度な分析法である。我々は、半導体材料である高純度GaAs結晶中の微量酸素の定量を行ってきた。しかし、試料中の酸素濃度が 10^{17} atoms/cm³程度までは良いが、 10^{15} atoms/cm³程度になると、従前の化学分離操作では、放射化学的不純物が比較的少量ではあるが測定試料中に残り、分析精度等に影響することが分かった。そこで、化学分離操作について再検討を加え、十分な放射化学的純度が得られるようになったので、報告する。

2. 照射・化学分離操作・放射線計測

試料 (20×20×1mm) を水冷型ターゲットホルダーに取り付ける。サイクロトロンを用いて ³He を数 μ A/秒で約30分間 (粒子のエネルギー: 11MeV) 照射し、核反応 $^{16}\text{O} (^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ により ^{18}F (β^+ : 半減期 109.8分) を生成する。

エッチング液 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, 3:1:1) を用いて両面で40 μ m エッチングする。試料を細かく砕いて容器に移し、 F^- 担体として10M KF 10 ml、さらに0.8M KBr 1ml及び熱混酸 (HCl-HNO_3 , 1:1) 30ml を加えて加温溶解した後、 H_3BO_3 を入れたビーカーに水で移す。以後、図1. に従って ^{18}F を化学分離する。

放射線計測にはBGO検出器を用い、コインシデンス法により陽電子対消滅放射線を測定する。なお、半減期確認のため複数回測定を行う。放射能の測定後、測定試料を乾燥して重量をはかり、フッ素の化学回収率を求める。

3. 検討・考察

酸素濃度が 10^{15} atoms/cm³程度のGaAs結晶ウェーハ試料において、測定試料中に残る放射性不純物としては、主に、放射性的臭素及びヒ素を考えた。まず、臭化銀沈殿操作の前に水酸化第二鉄沈殿によるスカベンジ操作を追加し、酸素分析を試みたが、思うような結果は得られなかった。ここで、中性子放射化分析して測定試料 (KBf_4) に臭素とヒ素が検出されるか調べた結果、考えた以上に検出され、また、臭素と同程度の銀も検出された。

化学分離操作をさらに次のように改めて実験した。細かな臭化銀沈殿がNo. 5Cのろ紙から漏れている可能性があるので、ろ紙をミリポアフィルター (0.45 μ m) に変え、また、臭化銀沈殿操作を繰り返した。 KBf_4 沈殿等の洗浄操作が不十分であると考え、自然ろ過を吸引ろ過に変えた。さらに、最初の KBf_4 を熱水に溶解したところで、保持担体としてヒ素10mg (化学形は亜ヒ酸) を追加した。化学分離操作の各段階について、Ge半導体検出器を用いて放射能の有無を調べた。その結果、最初の KBf_4 段階で大部分の放射性臭素及びヒ素が除去されていることが分かった。また、

きりたひろし、ふくしまひろと、いまだわよしあき、おおいしたかし、こばやしやすし、
こしかわまさよし、みうらつとむ、いとうよしこ、たちこうじゅ

水酸化第二鉄沈殿及び2回目の臭化銀沈殿にはほとんど放射能が検出されなかった。さらに、BG O検出器を用いて測定試料(KBF₄)の放射能を測定し、半減期を追った。その結果、放射能の減衰は¹⁸Fの半減期 109.8分に一致し、測定開始24時間後にはバックグラウンドと有意の差が認められなかったので、十分な放射化学的純度は得られたと考えられる。以上の結果から、水酸化第二鉄と2回目の臭化銀の沈殿操作は不要と考えた。

分析結果例を図2. に示すが、部位によりバラツキが見られる。酸素濃度が確実に等しい複数個の試料は入手できないので、分析の再現性を確かめるのはなかなか困難であるが、ウェーハ中央の3データを見る限り、ある程度の再現性はあると思える。今後、さらに検討を進めたい。

測定試料の放射化学的純度が十分に得られるようになったので、酸素濃度 10^{14} atoms/cm³程度の試料についても分析できると考えられる。今後、その実証のための実験をしたい。

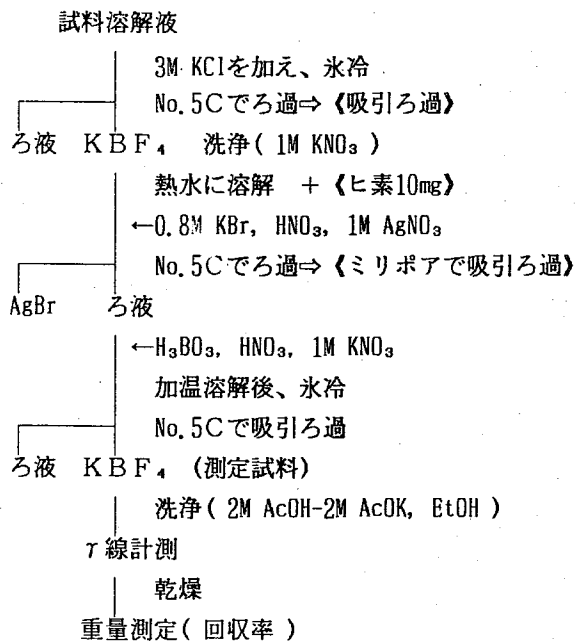


図1. ¹⁸Fの化学分離操作

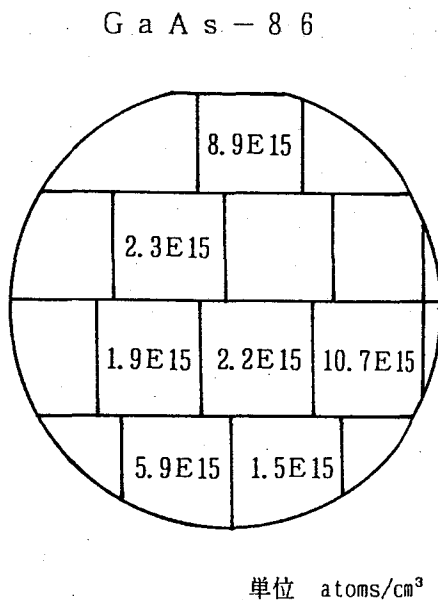


図2. GaAs結晶ウェーハ中酸素濃度

DETERMINATION OF OXYGEN IN GALLIUM ARSENIDE BY CHARGED-PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS

Japan Chemical Analysis Center, Hiroshi KIRITA, Hiroto FUKUSHIMA, Yoshiaki IMAZAWA, Takashi OOISHI, Yasushi KOBAYASHI, Masayoshi KOSHIKAWA, Tutomu MIURA : The Institute of Physical and Chemical Research, Yoshiko ITOH : Shibaura Institute of Technology, Kohjiyu TACHI

