ポ ス タ ー 発表

第2日　１０月３日（火）

2P01　宇宙線生成核種^{22}Naのバックグラウンドレベルの季節変動

（福井県原子力環境監視センター福井分析管理室）○徳山秀樹、五十嵐修一

［はじめに］

^{22}Na（半減期;2.6年）は大気中のｱﾙｺﾞﾝ原子核と高ｴﾈﾙｷﾞｰ中性子との核破砕反応で生成される核種のひとつである。人工的には核実験によっても生成される。1991年11月から約2年間にかけて^{22}Naの月間降下量を調査したので、その結果を報告する。

［方法］

(1)試料採取と処理法；福井市（北緯36度、東経136度）で雨水を採取した。採取面積は1㎡である。1991年11月から1994年4月までの2年半の間毎月採取し、POWDEX樹脂のPAOとPCHを混合したｲｵﾝ交換樹脂で処理した。

(2)測定；HPGe検出器（相対効率54%、分解能1.77keV）で計測し、1274keVγ線の光電ﾋﾟｰｸで定量した。^{22}Naはβ^+崩壊してから直ちに1274keVのγ線を放出する。定量するにあたりこのｴﾈﾙｷﾞｰの検出効率に対し、1274keVｶﾞﾝﾏ線とannihilationγ線とのｻﾑ効果を補正した。

［結果および考察］

(1)^{22}Na降下量の季節変動とﾊﾞｯｸｸﾞﾗｳﾝﾄﾞﾚﾍﾞﾙ

福井市で観測した^{22}Na月間降下量を^{7}Be降下量、降雨量とともに図1に示す。冬期間に降下量のﾋﾟｰｸが現れ、夏期に最低となるﾊﾟﾀｰﾝを示し、約1桁の差があった。^{22}Naの年間降下量は2年間の平均で0.42(Bq/㎡)で、これは^{7}Beの年間降下量4160(Bq/㎡)の1万分の1にあたる。年間降下量の約50%が冬期間の3ケ月間で降下した。このように冬期間に^{22}Na降下量が多いのは、この期間中降水や降雪が多いためと考えられる。^{22}Naと^{7}Beの降下量はかなり違うが、ほとんどおなじﾊﾟﾀｰﾝを描いている。両方とも生成された後aerosolsに付着し、その後同じ挙動をするためである。1962年から1968年にﾖｰﾛｯﾊﾟで0.88～12.1(Bq/㎡年)の^{22}Na降下量が観測された。HASEBEは1975～1976年にかけて東京で0.22(Bq/㎡年)の降下量を観測した。1960年代の^{22}Na降下量は1970年代以降と比べて明らかに高かった。^{22}Naは核破砕反応で生成されるばかりでなく、核実験で放出された高速中性子との反応、^{23}Na

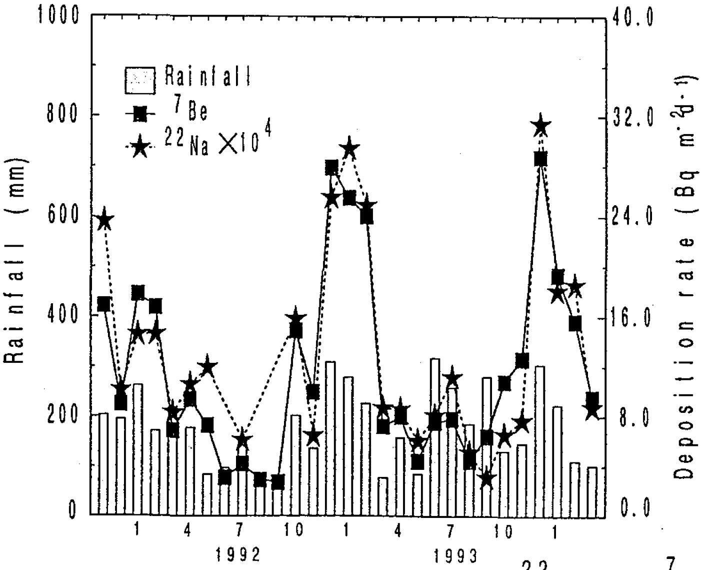


Fig.1. The monthly variation of ^{22}Na and ^{7}Be deposition with the rainfall.

(n,2n)^{22}Naでも生成される。核実験によって、1960年代における^{22}Na濃度は自然界で生成されるレベルを超えていた。その後、核実験で生成された^{22}Naは大気圏内核実験の停止とともに減衰し、1970年代以降はﾊﾞｯｸｸﾞﾗｳﾝﾄﾞﾚﾍﾞﾙに戻ったと考えられる。

(2)^{7}Be/^{22}Na activity ratio

毎月の^{7}Be/^{22}Na activity ratioの季節変動を調べるため、各月の値を季節毎に分け、平均値と標準偏差を求めた。それを図2に示す。各季節の平均値に対し、t分布検定により有意差を検定した。その結果、春と夏の間の平均値を除き、各季節間の平均値に危険率5%で有意差があった。福井市で観測された^{7}Be/^{22}Na activity ratioは季節変動を示す。対流圏は完全な閉ｼｽﾃﾑではなく、成層圏から対流圏へ空気が流入する。^{7}Be/^{22}Na ratio(R_a)は、次の式で表されるとする。

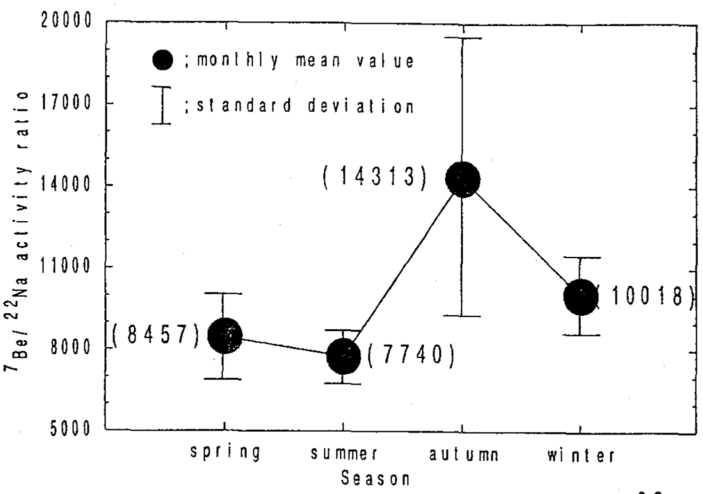


Fig.2. Seasonal variation of ^{7}Be/^{22}Na activity ratios at Fukui City

$$R_a=\frac{P_{s,Be}\,(1-exp\,(-\lambda_{Be}T_s)\,)\;exp\,(-\lambda_{Be}T_t)}{P_{s,Na}\,(1-exp\,(-\lambda_{Na}T_s)\,)\;exp\,(-\lambda_{Na}T_t)}$$

ここで、P_iは成層圏における生成率(atoms/m²s)、λ_iは崩壊定数(1/d)、T_sとT_tはそれぞれ成層圏と対流圏での滞留時間(d)である (i=Na,Be)。$P_{s,Be}/P_{s,Na}$=1125とした。ratioは滞留時間に依存する。T_t=30日とすると、春から夏のratio (7700～8500) は100日前後の成層圏滞留時間に相当する。一方、秋の平均値 (14300)は7日前後の比較的短い滞留時間に相当する。中緯度地帯では春に圏界面が上昇し、秋に下降する。そのため、季節により成層圏の滞留時間が異なる空気が流入すると考えられる。春から夏にかけての成層圏滞留時間と秋のそれとの違いが福井市で観測された^{7}Be/^{22}Na activity ratioに差をもたらす。

Seasonal Variation in the Environmental Background Level of Cosmic Ray Produced ^{22}Na

Hideki TOKUYAMA, Shuichi IGARASHI
Fukui Prefecture Environmental Radiation Research and Monitoring Center

^{22}Na deposition of 0.42 Bqm^{-2}y^{-1} observed at Fukui City was lower than that during the 1960s. This shows that environmental ^{22}Na from weapons testing has practically decayed at present. ^{7}Be/^{22}Na activity ratios had the seasonal variation. This means that air in the lower stratoshere has been a relatively short time during autumn, whereas it has had a significantly longer stratosheric history during spring and summer.

2P02　名古屋における降水中^{7}Be濃度と^{210}Pb濃度の経年変化

(名大理[1]、愛知医大[2])
○曽我恭子[1]、小田寛貴[1]、篠原厚[1]、古川路明[1]、小島貞男[2]

【はじめに】 大気中の浮遊塵(エアロゾル)に付着した放射性核種は、降水に伴い地表に降下してくる。そのため、いくつかの放射性核種は大気移動のトレーサーとして利用できる。このうち、宇宙線生成核種の^{7}Be($T_{1/2}$=53.29d)や^{222}Rnの壊変生成物である^{210}Pb($T_{1/2}$=22.3y)は、γ線を放出するので非破壊での測定が容易である。

われわれは、'85年8月から^{7}Beの、'92年12月から^{210}Pbの降水中濃度を観測している。今回は濃度の経時変化について報告するとともに変動要因に関する考察を行った。また、^{7}Beと^{210}Pbは生成の起源が異なっているので、その違いが濃度変化にどのように反映されるかを検討した。

【実験】 降水の採取は、名古屋大学理学部A館屋上(地上約16m)で行った。ステンレス製雨樋により、降水ごとに5～100ℓの降水を採集した。試料は定性濾紙で濾過して得た「残さ」試料と濾液を蒸発乾固して得た「濾液」試料とに分けて測定した。γ線スペクトルの測定には、^{7}BeではHPGeまたはGe(Li)半導体検出器を、^{210}PbにはLEPSを用いた(1試料あたり80～240ksec測定)。

【結果と考察】 ^{7}Beと^{210}Pb各々の濃度[Bq/ℓ]に降水量[mm]を乗じて、降下量[Bq/m^{2}]を得た。この降下量[Bq/m^{2}]を降水量[mm]で除し、平均濃度[Bq/ℓ]を算出した。得られた^{7}Beおよび^{210}Pbの月平均濃度の変化を示す(Fig.1)。^{7}Be、^{210}Pb濃度はそれぞれ0.2～3.2 Bq/ℓ、0.06～0.3Bq/ℓの範囲にあり、夏場に低くなる傾向がみられた。^{7}Beは季節変化も認められ、春期に濃度がやや高くなる。これは成層圏大気が対流圏に流入したために起こると考えている。^{210}Pbでは春期の濃度上昇は、現在のところ明確には認められていない。

'92年11月以降の降水ごとの^{7}Be、^{210}Pb濃度変化を比較すると、ともに数日から数週間の短い周期での増減を繰りかえすパターンが観測された(Fig.2)。ただし、増減の時期、変化幅にはずれがみられる。原因として、2核種の半減期が大きく異なるため、古いエアロゾルを含む大気が流入すること、気団を含む上層大気と地表付近の下層大気との混合に時間を要することなどが考えられる。

「濾液」試料と「残さ」試料の定量値をTable 1 に示し、これらを比較する。^{7}Beは主として「濾液」試料に集まるが、^{210}Pbは「濾液」「残さ」双方に分布する傾向がみられる。これはBe、Pbの化学的性質の差に由来すると考えているが、「濾液」と「残さ」での濃度比は一定ではない。このことは核種が付着しているエアロゾルが水溶性であるかにも依存していると思われる。

^{210}Pbの定量では、土壌などの中に含まれるRaに由来する^{210}Pb量を補正する必要がある。「残さ」試料中の^{214}Pbから推定すると、Ra起源の^{210}Pbは、全^{210}Pbに対して最大16%、ほとんどは10%以下であった。この結果は土壌粒子の舞い上がりの影響が少ないことを示していると考えられる。

現在、^{32}P、^{35}Sのβ線測定を行い、^{7}Be/^{32}P、^{32}P/^{35}S比からの、成層圏および対流圏平均滞留時間の算出を試みている。

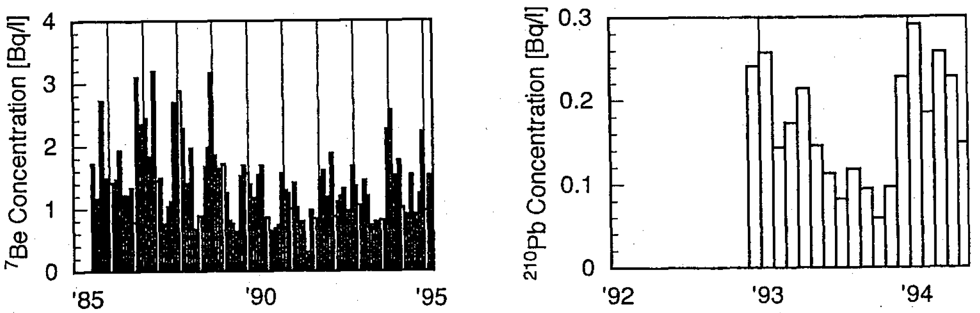


Fig.1 Monthly variations of concentrarion of ^{7}Be and ^{210}Pb in rainwater

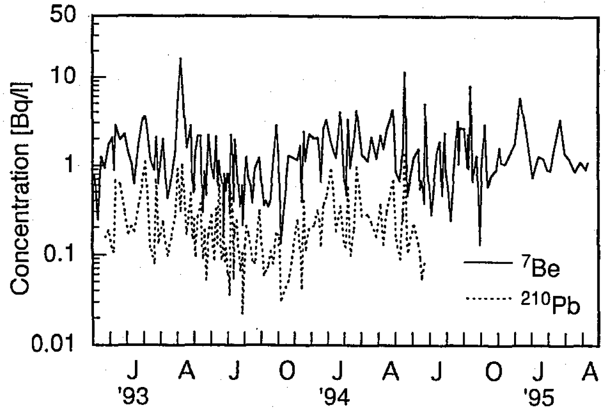


Fig.2 Variations of concentration of ^{7}Be and ^{210}Pb in each rain

Table 1 Some samples value in filtrate and residue [Bq/ℓ]

93.7.03-7.05	^{7}Be	^{210}Pb
filtrate	0.277±0.006	0.0254±0.002
residue	0.011±0.002	0.0104±0.001
94.5.26-6.10	^{7}Be	^{210}Pb
filtrate	1.700±0.009	0.162±0.003
residue	0.033±0.006	0.024±0.003

error correspond to the counting error (1σ)

Time variations of concentration of ^{7}Be and ^{210}Pb in rain at Nagoya

Kyoko SOGA, Hirotaka ODA, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA
Depertment of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University
Sadao KOJIMA Radioisotope Research Center, Aichi Medical University

We have measured variations of deposition rate of a cosmogenic nuclide ^{7}Be and a radon daughter ^{210}Pb since Aug. 1985 at Nagoya (35°N, 137°E). Monthly average concentrations of both nuclides showed low values in summer, and those of ^{7}Be increaced somewhat in spring. However we cannot yet say anything difinite about the seasonal variation of ^{210}Pb concentration.

2P03 バナジウムの放射化分析値をプローブとする富士山周辺の天然水の移動の研究

(大同工大[1]、　立教大 原研[2])
○酒井陽一[1]、輿水達司[2]、大下一政[1]、戸村健児[2]

【緒言】 演者らは、オキシンを補助剤とした活性炭への吸着による前濃縮と中性子放射化分析とを組合せ、水試料中の微量バナジウムを簡便で精度よく定量する方法を確立し既に報告した[1)]。富士山周辺の湧水、湖水、河川水はバナジウムの濃度が高いことが知られている。本研究では、富士五湖の湖水、富士山麓からの湧水を水源とする河川水などの天然水中のバナジウムを前化学濃縮／中性子放射化分析により定量した。バナジウムの放射化分析値をプローブとし、天然水の移動、起源などについて知見を得ることを目的とした。

【実験】 前濃縮のための化学操作は既報[1)]にしたがい行った。試料水500-1000mlに酢酸を加えpHを4-5とした。オキシンのエタノール溶液(0.1%)を10ml加え、10分間かくはん後、50mgの活性炭を懸濁させ30分間かくはんした。活性炭をロ別・風乾し、ロ紙ごとポリエチレン袋に溶封し照射試料とした。立教大学原子力研究所のTRIGA-II型炉の気送管で100秒間照射、数分間の冷却後、Ge検出器による100秒間のγ線測定を行った。使用した中性子捕獲反応は$^{51}V(n,\gamma)^{52}V$ (半減期、3.75分) であり、1434keVの光電ピークを分析線とした。

【結果と考察】 得られた測定結果をTable 1に、採水地点の一部をFigure 1に示した。

Table 1. Vanadium Concentrations in Natural Water (ppb)

採水地	採水日	濃度	採水地	採水日	濃度
湧水			桂川 R	6.12.1995	11.5 ±0.1
白糸の滝	6.22.1994	51.1 ±0.4	湖水		
忍野八海	4.26.1994	48.0 ±0.3	山中湖1	4.27.1994	5.50 ±0.05
雁の穴	4.26.1994	56.0 ±0.4	山中湖2	11. 2.1994	4.83 ±0.05
河川水			山中湖3	11. 2.1994	5.07 ±0.05
桂川 A	6.26.1995	33.1 ±0.3	山中湖4	11. 2.1994	4.90 ±0.06
桂川 B	6.26.1995	38.1 ±0.3	山中湖5	11. 2.1994	4.94 ±0.06
桂川 C	6.12.1995	30.9 ±0.3	山中湖6	11. 2.1994	4.94 ±0.05
鹿留川 D	6.12.1995	5.36±0.06	山中湖7	11. 2.1994	5.63 ±0.06
桂川 E	6.12.1995	39.5 ±0.4	山中湖8	11. 2.1994	5.34 ±0.06
柄杓流川F	6.12.1995	20.6 ±0.2	山中湖9	11. 2.1994	5.78 ±0.07
桂川 G	6.12.1995	29.4 ±0.3	山中湖10	11. 2.1994	5.36 ±0.05
桂川 H	6.12.1995	29.8 ±0.3	河口湖1	4.27.1994	1.76 ±0.02
大幡川 I	6.12.1995	2.67±0.04	河口湖2	12. 7.1994	1.77 ±0.02
桂川 J	6.12.1995	19.4 ±0.2	河口湖3	12. 7.1994	1.75 ±0.02
菅野川 K	6.26.1995	6.05±0.06	河口湖4	12. 7.1994	1.86 ±0.03
朝日川 L	6.12.1995	5.79±0.07	河口湖5	12. 7.1994	1.89 ±0.03
桂川 M	6.12.1995	16.6 ±0.1	河口湖6	12. 7.1994	2.33 ±0.03
笹子川 N	6.12.1995	1.69±0.02	河口湖7	12. 7.1994	1.71 ±0.02
桂川 O	6.12.1995	19.0 ±0.2	河口湖8	12. 7.1994	1.85 ±0.03
浅利川 P	6.12.1995	1.41±0.03	河口湖9	12. 7.1994	2.22 ±0.04
桂川 Q	6.12.1995	11.6 ±0.1	河口湖10	12. 7.1994	1.49 ±0.02

河口湖11	12. 7.1994	1.47±0.02	精進湖3	3.15.1995	0.78±0.02
河口湖12	12. 7.1994	2.02±0.03	精進湖4	3.15.1995	0.79±0.01
西湖1	4.26.1994	3.98±0.03	精進湖5	3.15.1995	1.61±0.01
西湖2	4.26.1994	4.22±0.04	精進湖6	6.12.1995	1.27±0.02
西湖3	11. 2.1994	4.03±0.05	精進湖7	6.12.1995	1.25±0.02
西湖4	11. 2.1994	4.21±0.05	精進湖8	6.12.1995	1.05±0.01
西湖5	11. 2.1994	4.21±0.05	本栖湖1	4.26.1994	0.71±0.01
西湖6	3.15.1995	4.07±0.04	本栖湖2	3.15.1995	0.58±0.01
西湖7	3.15.1995	2.71±0.04	本栖湖3	3.15.1995	0.65±0.01
精進湖1	4.26.1994	2.10±0.02	本栖湖4	3.15.1995	0.70±0.01
精進湖2	3.15.1995	0.79±0.02	本栖湖6	3.15.1995	0.56±0.02
			本栖湖7	3.15.1995	0.56±0.01

富士山周辺の天然水中のバナジウム濃度は我国の他の地域に比べて著しく高い。これは玄武岩質の岩石、土壌と地下水との接触によるバナジウムの溶出が原因であると考えられる。桂川は富士山麓からの湧水を主な水源とするが、上流（桂川A, B, C）および本流は高いバナジウム濃度を示している。それに対して、支流（鹿留川D、大幡川Iなど）では比較的低い値を示している。富士五湖の湖水は全湖岸の多くの地点から採取したが、同一湖内では比較的せまい範囲のバナジウム濃度を示している。湖間の濃度の差は大きく、地下水、雨水、河川水などの寄与の違いを反映しているものと考えられる。五湖のうちの西側三湖（本栖湖、精進湖、西湖）は一続きであるとも言われているが、今回測定されたバナジウム濃度は三湖の湖水の循環についての情報を提供する可能性がある。

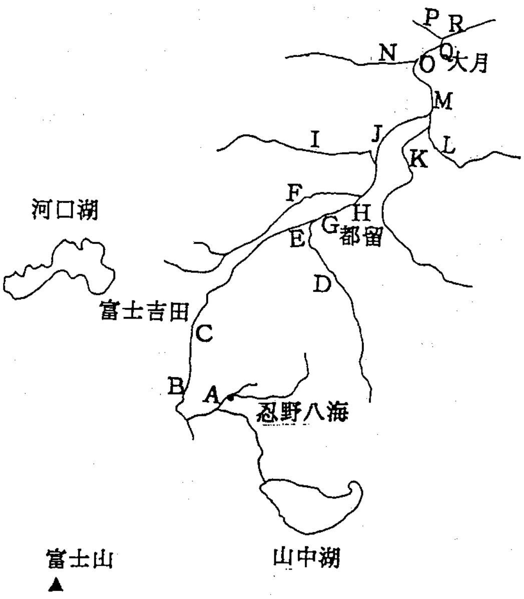


Figure 1. Sampling Locations

1).酒井陽一、大下一政、戸村健児、輿水達司、　分析化学　43, 919 (1994)

STUDY OF NATURAL-WATER MIGRATION AROUND MT.FUJI USING VANADIUM CONTENTS DETERMINED BY NAA AS A PROBE

Yoichi SAKAI, Satoshi KOSHIMIZU, Kazumasa OHSHITA and Kenji TOMURA,
Daido Institute of Technology,　Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

Vanadium was determined by preconcentrational neutron activation analysis for the natural-water samples such as ground water, river water and lake water collected at the many locations around Mt. Fuji. The aim of the present work is to reveal the migration of natural water. The geochemical origin and behavior of vanadium were also discussed.

2P04　水中のラドン濃度の測定法の検討

（静岡大理）○大野敦史・吉岡潤江・長谷川圀彦

【緒言】

地下水中のラドン濃度の変動は地震の前兆現象として知られているが、当研究室ではきたるべき東海大地震との関連から、1981年以来静岡県内の地下水中のラドン濃度をI.M.泉効計によって測定してきた。水中のラドン濃度の測定法にはトルエン抽出法をはじめさまざまあるが、抽出や補正など操作に手間がかかっていた。しかし近ごろは、試料水保持量の高い水溶性液体シンチレータが市販されるようになり、試料水を液体シンチレータと直接混合できるようになった。そこでこれを用いて前処理することなく水中ラドン濃度を測定する直接測定法の検討、従来の測定法（トルエン抽出法、I.M.泉効計）との比較、また、直接法による実際の地下水中のラドン濃度を測定した結果について報告する。

【実験】

試料ラドン水として、静岡大学構内の井戸（深さ200 m）の源水をポンプで汲み上げ採取した。直接測定法は、採取した試料水から50 mlをとり、あらかじめ50 mlの液体シンチレータ(Packard社のULTIMA-FLO M)を入れてある100 mlのテフロンバイアルに、前処理なしに入れて混合し、測定試料とした。4 時間以上放置して放射平衡が成立した後、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(Aloka,LSC-LB1)で、積分計数法を用いて測定時間50分で測定した。トルエン抽出法 (1) 、I.M.泉効計 (2) については、文献に従って測定した。

【結果と考察】

直接法によって試料の計数率を追うと、その半減期は3.82日になり、ラドンの半減期と一致することから測定対象がラドンであることを確認した。

液体シンチレーションによる測定では、水は弱いクエンチャーである。そのため試料の含水量と計数率との関係をを調べた。測定した範囲の含水量では白濁や二層分離を起こさず、均質で透明な相を保った。また、Fig.1に示すように、計数率は一定しており、含水量の変化に測定値は影響されないことがわかった。

ラドン濃度と試料中の溶存成分の影響を調べるため、試料に種々の電解質をその濃度を変化させて加え、測定した。電解質濃度が0.6％以上になると、試料は二層分離を起

こし、濃度の増加に伴い計数率は減少した。0.6％以下では試料は単一の相を保ち、計数率は一定であった。

直接法による静岡大学の井戸水のラドン濃度は、18.5 Bq/l、また同時に行ったトルエン抽出法、I.M.泉効計による測定ではそれぞれ、19.8 Bq/l、16.7 Bq/lであった。バックグラウンド試料の計数誤差から直接法の検出限界を求めると、0.19 Bq/lとなった。

静岡県下48ヶ所の地下水中ラドン濃度の測定を、当研究室で従来行っているI.M.泉効計測定と平行して直接法で測定した。 Fig.2 は両方法で測定したラドン濃度の値の相関である。ラドン濃度が高い濃度について一致していない。この点について検討する。

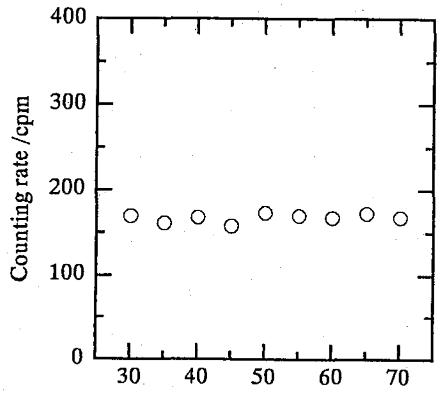


Fig.1 Relation between the counting rate and water content.

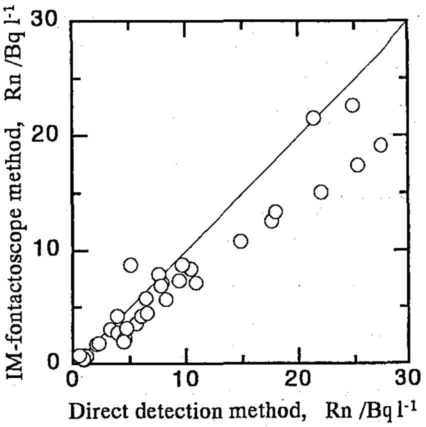


Fig.2 Correlation of radon concentrations in ground water using by direct determination method and IM-fontactoscope.

文献

(1)野口 正安,Radioisotopes, 13 , 362 (1964)

(2)鉱泉分析法指針（改訂）, 温泉工学会誌, 13 , (1) , 17 (1978)

STUDIES ON THE MEASUREMENT OF RADON CONCENTRATION IN WATER

Atsushi OHNO, Hiroe YOSHIOKA and Kunihiko HASEGAWA, Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University

Radon concentration in water was measured by direct determination using liquid scintillation counter. This method is very simple treatment by comparison with conventional method. The radon of ground water in Shizuoka Prefecture was determined by bote this method and IM-fontactoscope.

2P05　土壌中のヨウ素の挙動について

○鳥丸　ひろみ，関　李紀，池田　龍一
（筑波大学・化学系）

半減期160万年の長寿命核種であるヨウ素の同位体ヨウ素－129は、微量ではあるが環境中に放出されており、安定同位体ヨウ素－127との比も年々高くなっている。また、ヨウ素は哺乳動物において摂取後甲状腺に蓄積されるので、内部被ばくの面からも環境中でのヨウ素の挙動を考察する必要がある。また、ヨウ素－129は、長半減期の特性を生かし、環境中のヨウ素の挙動を追跡するための良いトレーサーとなる。

これまでの研究で、人の手の加えられていない自然状態の茨城県東海村の砂質土壌及び福井県勝山市奥越高原の森林土におけるヨウ素－129の深度分布の比較から、ヨウ素－129は砂質土壌においては地表から40cmの層まで検出されるが、森林土では5cm以上の深度では検出されないという結果を得た。一般に、粘土鉱物の末端破壊面は負電荷が優勢であるため、陰イオンは土壌鉱物に吸着しにくいことが知られている[1]。さらに環境中のヨウ素の多くがヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンなどの陰イオンの化学種で存在することも知られている[2,3]。一方、テクネチウム－99はヨウ素と同様にテクネチウム酸イオンなどの陰イオンで存在すると考えられ、5cm以上の深度の森林土においても定量された。この森林土において、ヨウ素－129もテクネチウム－99と同様に地下へ移行すると予想されたが、ヨウ素は表層に吸着されるという結果が得られた。したがって、土壌中ではヨウ素は単なる陰イオンとは異なる挙動をとると考えられる。

また、雨水中のヨウ素－131の化学種を調べたところ、はじめはヨウ素酸イオンの割合が多いが、時間がたつとともにヨウ化物イオンの割合が増加するという情報が得られた[4]。土壌中においては、ヨウ化物イオンがもっとも優勢な化学種であることが報告されている[2,3]。

環境中におけるヨウ化物イオンの挙動について、吸着に関与すると考えられる土壌の性質のうちでも特に表層土中の生物の存在との関連性を解明するためにバ

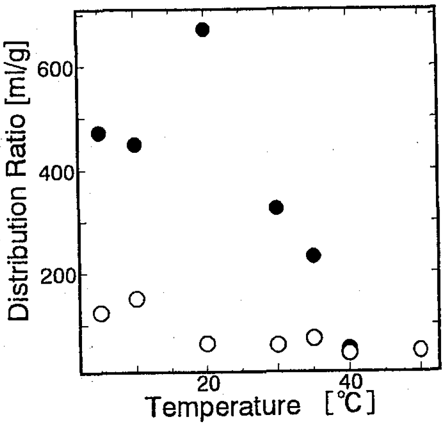


Fig. The temperature dependence of D value of forest soil. Solid and open symbols are shown the untreated and 24h−fumigated soil samples, respectively.

ッチ法による研究を行った。ここでは前述の砂土と森林土のほかに、比較のために茨城県つくば市の農業環境技術研究所の水田土と畑土を用いた。その結果、無処理や滅菌処理をした土壌試料中の糸状菌および細菌のコロニー数（生菌数）とヨウ化物イオンの吸着分配比との間に正の相関がみられた。さらに、生土におけるヨウ化物イオンの吸着分配比に振とう温度による温度依存性がみられたが、くん蒸した土においては顕著な温度依存性がなく、ほぼ一定であった。結果の一部を図に示した。この2点から、ヨウ化物イオンの土壌への吸着に微生物が関与すると考えることができる。また、砂土においてヨウ素－129がより深い層まで検出されるのは、ほかの土壌に比べ吸着分配比が小さいために、降水により吸着されなかったヨウ素が土壌深部へ移行するものと考えられる。

また、異なる化学種の挙動を調べるために、生土および滅菌土にヨウ素を添加し、培養後のヨウ素の化学種の変化について実験を行い、微生物とヨウ素との関係について更に検討した。筑波大学構内の杉林で採取した乾燥重量50gの土壌試料に、ヨウ化物イオンおよびヨウ素酸イオンの希薄溶液を添加し、容水量を60%または120%にして培養した。培養後、土壌液を取り出すために蒸留水を添加し振とうしてろ過し、溶媒抽出してヨウ素、ヨウ化物イオンおよびヨウ素酸イオンを分離した。また土壌試料には生土のほかに50kGyのγ線により滅菌した土壌も用いる予定である。

＜参考文献＞

1) 土壌の化学　G.H. Bolt, M.G.M. Bruggenwert 著　学会出版センター
2) D.C. Whitehead; Environmental International, Vol. 10 (1984), pp. 321
3) K.H. Lieser and TH. Steinkopff; Radichimica Acta 46 (1989), 49
4) R. Seki, K. Endo and N. Ikeda; J. Environ. Radioactivity 6 (1988), 213

The behavior of iodine in surface soils

Hiromi TORIMARU, Riki SEKI and Ryuichi IKEDA
Department of Chemistry, Univ. of Tsukuba

The behavior of iodine in surface soils has been investigated. We carried out the batch experiment using sterilized and untreated soils. It has been observed from the experiment that the sorption of iodide in soils was correlated with the numbers of microorganisms. To investigate the relation between the activity of microorganisms and the behavior of iodide and iodate, the chemical spieces of iodine after incubation has been studied with batch method.

2P06　熱処理に基づく天然石英からの熱ルミネッセンス発光の変化

(新潟大・理) 橋本哲夫・○小西正芳・兼田朋廣

【はじめに】

天然に存在する石英の熱ルミネッセンス(TL)は、火山噴出物起源からの赤色発光(RTL)と熱水鉱床起源からの青色発光(BTL)に大別されることが知られている[1]。またこのTL発光が含まれる不純物や熱履歴により変化することを見い出してきており、RTLは石英中に多く含まれるアルミニウムと高温度の熱作用に起因することが分かってきた[2]。

本研究では、水晶のZ-Cut薄片を用い、放射線照射直後の燐光であるアフターグロー(AG)や、加熱することによるTLの発光パターンが一枚の薄片上で分布を有することから、特徴的な発光を示す部位ごとに小片化し、これらについて詳細なTL特性変化の測定やAlの放射化分析による定量を行うとともに、さらに速度論的な解釈を行った。また高温度での熱処理を行い、発光と速度論的パラメータの変化の比較検討を行った。

【実験】

試料として、放射線照射後に青色TL(BTL)発光を示すMadagascar産水晶のZ-Cut薄片を用い、X線照射後AGカラー写真観察(AGCI)、TLカラー写真観察(TLCI)を行った。また薄片上のTLCIのパターンごとに赤外線(IR)スペクトル測定を行い、薄片を分割し、それぞれについてX線照射線量を変化させてTLグローカーブ測定を行い、線量応答性を調べた。また速度論的な解釈を行うために繰り返し立ち上がり昇温法(Fractional Glow Curve Analysis Method)により電子の捕捉されているトラップの深さである活性化エネルギーを見積った。また熱処理を行い、線量応答性や活性化エネルギーの変化を調べた。さらにTL発光特性に類似性を示す小片部位を用いて中性子放射化分析によりAlの定量を行った。

【結果と考察】

水晶薄片上のAGCI、TLCIともに均一な発光を示さず、部位ごとに異なる青色発光を示しており、その強度はEPMA分析による不純物Al濃度分布とほぼ負の相関性を有していた[2]。しかしながら、同一Al濃度でのTL発光強度が異なり、またBTLがAlホールセンター濃度(ESR)とほぼ正の相関を有する事実については、Al不純物のみからでは説明が困難であった。近年、石英薄片を赤外(IR)スペクトル測定したところ、TL発光の弱い部位のOH関連の吸収は強く、逆にTL発光の強い部位のOH関連の吸収は弱いという傾向が得られた。このことは、ダングリングボンドのOHあるいは分子状の水由来のOH基関連部位が放射線誘起現象に大きく関わっていることを示唆している。現在のところ放射線の電離エネルギーで分解したH^+は急速に再結合し、放射線の影響を緩和したためと考えている。これらの現象は、Fig.1に示すように分割したいずれの小片もBTL発光

は含まれるAl濃度の増加にともない減衰していることでも裏付けられる。Fig.2のように照射時間とともにBTLはほぼ増加するが、Al濃度の低い方が高い線量応答性を有していた。また、γ線照射した場合のグローカーブは、X線のグローカーブと形状が異なって得られ、表面からの深さによるBTLの変化を反映していると考えられた。熱処理後におけるTL特性については目下測定中である。

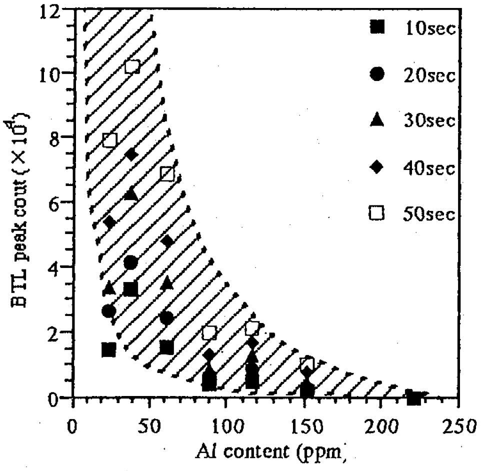


Fig. 1 マダガスカル産水晶薄片のAl濃度とBTL

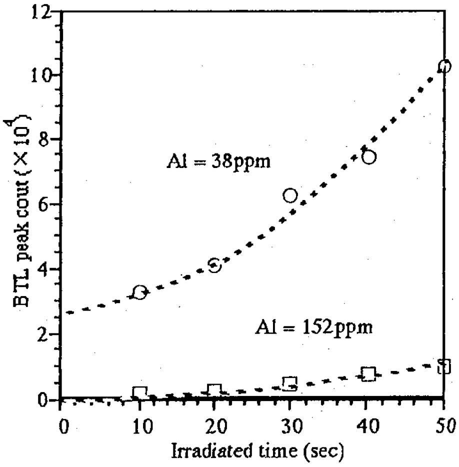


Fig. 2 マダガスカル産水晶薄片の線量応答曲線

References

1) Hashimoto et al., Nucl. Tracks Radiat. Measur. 21, 209(1993).

2) Hashimoto et al., Radiat. Measur. 23, 293(1994).

TL-CHANGES OF NATURAL QUARTZ AFFECTED BY THERMAL ANNEALING TREATMENT

Tetsuo HASHIMOTO, Masayoshi KONISHI and Tomohiro KANETA,

Faculty of Science, Niigata University.

Quartz slice samples show inhomogeneous emission patterns of TL and AG, oppositely to negative correlation to Al-impurity concentrations. In addition to this negative relationship between BTL and Al, there is no clear correlation between Al center intensities (ESR) and Al-concentrations in quartzes, in addition to different BTL strength at the same Al-concentrations. On the basis of these situations, the BTL response against absorbed dose were studied as a function of Al-concentration. IR spectrum intensities due to OH were found to offer inverse relationship against BTL, in contrast to linear relation of Al-concentrations. It was clearly observed that the high concentrations of OH (OH dangling bond or molecular H_2O) brought on the poorer BTL-dose response.

2P07　極微弱光瞬間分光システムを用いた白色鉱物からの熱ルミネッセンス特性について

（新潟大・理）○橋本　哲夫、布袋田　真大

1. はじめに

白色絶縁性鉱物からの熱ルミネッセンス（Thermoluminescence、以下TLと略）は各鉱物に含有の不純物などに由来する特徴的な発光波長を有する。TL発光特性を左右する原因として、希土類元素やU等の不純物元素、及び結晶成長時の格子欠陥やU,Th系列からのα反跳原子と自発核分裂片による内部損傷の影響が考えられる[1]。これら、白色鉱物のうちジルコンは風化に強く、生成時にZr(IV)に類似した物理化学的挙動を示すU(IV)やTh(IV)を選択的に含むため、これらの同位体を親に持つUやTh系列の子孫核種による内部被曝が主として天然蓄積TLの原因となる。一方、ジルコンに含まれるU-238は自発核分裂をひきおこすため、自発および中性子誘発核分裂片の関係を用いたフィショントラック年代測定が行われている。ジルコン粒子をもとにTL年代とフィションートラック年代のクロスチェックを今後の目標に置き、個々のジルコン粒子からのTLを検出するためTL測定装置の高感度化を試みている。

今回はジルコン粒子からのTLの基礎的特性を探ることにした。そのため、微弱なTL発光量の三次元TLスペクトル（波長･発光温度･TL強度）のオンライン分光測定が可能なIPDA（Intensified Photodiode Array）分光測定システムを使用し[2]、各種ジルコンの熱処理に基づくTL特性変化をもとに、ジルコン結晶中の内部被曝によるTLの影響を調べた。

2. 実験方法

産地の異なる３種のジルコンサンド試料を水洗乾燥後、ふるい分けにより粒度をそろえ、NaOH、HClでエッチング処理を行い、その後、ピックアップしジルコンのみを抽出した。

ジルコン粒子は700℃以上の様々な加熱温度及び加熱時間（30分～100時間）で熱処理を行った後、^{60}Co γ線源（京都原子炉実験所）により一定吸収線量（7.6kGy）を照射し、約20mgを使用してIPDAによる分光測定を行った。また、ジルコン中のAl, U, Thの定量は中性子放射化分析法を用いて行った。特にAlの定量に当たっては、ジルコン中マトリックス成分としてのSiの28Si(n,p)28Al反応が妨害するので、KURの黒鉛カラムにとりつけた、気送管（Th-Pn)を用い、純粋な熱中性子による放射化分析を行った[3]。

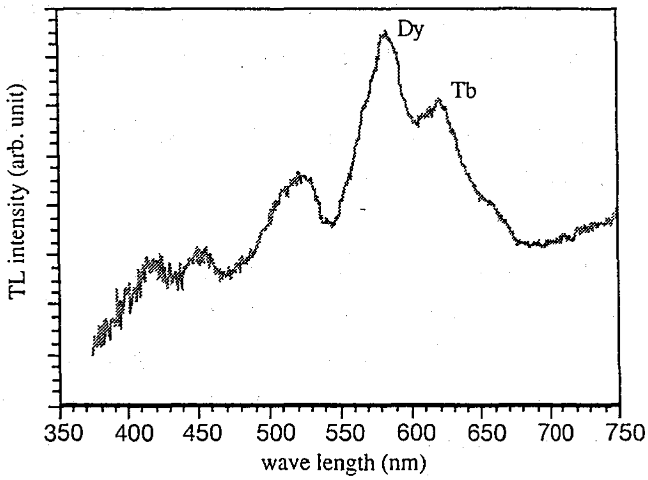


図. ジルコン粒子試料（Eneabba産）のTL発光スペクトル

3. 結果及び考察

ジルコン試料からの発光スペクトルを観察したところ、図に示すような希土類元素に由来する線スペクトルが可視光全域に幅広い発光スペクトル上に重なる状態で観察された。これらの発光強度は、ジルコン中の不純物量のみならず、ジルコン試料の熱処理条件（加熱温度、加熱時間、冷却速度等）によってもまたTL感受性の変動が生じていることがわかった。この実験で使用した3種の産地の異なるジルコン試料のAl, U, Th 含量を表に示す。

飽和の状態にあると考えられる天然蓄積TL強度（全可視領域）はEneabba>Curz>Richardの順になっており、12.4 kGy γ線照射した試料からの誘導TL強度はCurz>Eneabba>Richard の順を示していた。これらの結果から、放射線に対する飽和値およびγ線に対するTL感受性は、ジルコン中での α 壊変由来の部被曝による損傷が大きくジルコンのTL発光強度に影響を与えていることが示唆された。

これらのTL特性変動を、ジルコンの熱処理前後についても調べた。その結果、熱処理に伴い500～550 nm 領域で α 反跳損傷の回復とみられるTL感度の増加が観測された。

表　ジルコン粒子中の不純物含量(ppm)

試料名	Eneabba(Australia),	Curz(Brazil),	Richard(South Africa)
Al	246	3922	384
U	812	344	144
Th	136	206	2580

1) 橋本、応用物理, 62, 584(1993). 2) Hashimoto et al., Radiat. Measur., 23, 293(1994).
3) Hashimoto et al., 41,618(1992).

THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES FROM WHITE MINERALS USING INTENSIFIED PHOTODIODE ARRAY PHOTOMETRIC SYSTEM

Tetsuo HASHIMOTO and Masahiro HOTEIDA, Faculty of Science, Niigata University .

Three kinds of zircon sands, derived from different origins, were subjected to the property changes of thermoluminescence (TL) using intensified photodiode array spectrophotometric system for the extremely weak TL-intensity. Naturally accumulated TLs, presumably giving each saturated value, were closely correlated to the impurity quantities, especially involving radioactive decay sries. On the other hand, the TL-sensitivities were inversely proportional to the radioactive impurities; this means alpha-recoil damages brought on decrease of luminescent centers in the crystals. The annealing treatments caused the recovery of TL-sensitivity.

2P08　40-90MeV領域における高エネルギー中性子核反応断面積の測定 III

（東大核研、東北大サイクロ[1]、原研[2]）○今村峯雄、柴田誠一、中尾徳晶、
柴田徳思, 金珉珠[1]、紺野敦子[1], 中村尚司[1], 田中進[2], 中島宏[2]

１．はじめに

厚いターゲットへ高エネルギー荷電粒子が入射する際発生する主要な二次粒子成分が中性子である。中性子は透過力の大きさの故に、加速器放射線防御上最も重要な対象であり、放射性核種の生成においてもまた中性子が最も重要な寄与をする。宇宙線と宇宙物質・地表物質間の相互作用においても中性子は最も重要である。中性子による放射性核種の生成断面積は、加速器停止時の残留放射線、施設構造物の放射化の評価をおこなうために重要なデータであるとともに、放射化を利用して中性子線強度、スペクトルを測定するための基本的データでもある。

加速器からの漏洩線や二次宇宙線などでは、中性子エネルギーは連続スペクトルを持つ。200MeV以上では中性子による核反応断面積は陽子の反応断面積で近似できると考えられるので、200MeV以下での放射化核データを得ることが課題となる（また一般に生成量もこのエネルギー領域で最大である）。20 MeV以上では純粋な単色中性子を得ることが困難なため、20MeV以上での中性子核反応断面積の測定例は少なく、特に40 MeV以上での測定がほとんど存在しない。原研高崎の準単色中性子照射施設を利用する本実験は、40-90MeVでの放射化断面積データの取得を目指しており、ここではこれまでに得られたデータ（preliminary data）について報告する。

２. 実験

実験は、p-Li単色中性子発生装置[1)]からの中性子照射場で試料を一定時間照射し、生成放射性核種を測定する放射化法に基づいて行った。照射試料は中性子発生用リチウムターゲットから400cmの距離（コリメーターの真空ダクトの終端）で、試料ホルダーに2-7種類の複数試料を装着し、同時照射した。1-2時間の短時間照射と12-24時間の長時間照射を各一回行い、Ge半導体検出器によるγ線測定によって各々短寿命核種（半減期数時間以内）と長寿命核種（半減期数時間以上）を定量した。中性子束は非常に小さい($3\text{-}4\times10^{4}$ n/cm^2/sec/μA)ので数g－数10gのかなり大きなサイズの試料を用いた。ビーム変動の補正は、一分ごとの積算電流値の記録を用いて行った。

これまで、中性子ピークエネルギーで41、46、55、64、84 MeVにおける照射実験を行なった。

３. 測定結果と考察

p-Li中性子のエネルギースペクトルは、低エネルギー領域に連続成分を持つ。その寄与を補正して核反応断面積を算定する。これまでに得られた予備実験結果（46 MeVでの実験データは現在解析中であり、本要旨には41、55、64、84 MeVの4実験を解析したデータを示す）の中から^{209}Bi(n,xn)$^{210-x}$Bi、^{12}C(n,2n)^{11}C、^{12}C(n,x)^{7}Be、^{27}Al(n,x)^{22}Naの各反応について発表する。いずれも中性子モニターとして重要である。

<u>^{209}Bi(n,xn)$^{210-x}$Bi反応</u>　：14-70MeVの間に7-8MeVステップに反応のしきい値を持っており、生成核種の半減期は36分から32年である（Table 1.)。生成核種の放出γ線は数百keV以上に放出率の高いものが存在するので測定上も都合がよい。Fig.1に結果を示す（誤差を示していないがテールの部分では非常に大きい）。ENDF/B-VI[2)]（Alice-F）の計算とよく一致しており、この反応を15MeV以上の中性子スペクトル測定器として利用できる見通しを得た。

<u>^{12}C(n,2n)^{11}C、^{12}C(n,x)^{7}Be反応</u>　：^{12}C(n,2n)^{11}C反応では40-60MeVに幅の広いピークとなっており、80-90MeVでも断面積はわずかに下がるかあるいは一定値である。^{12}C(n,x)^{7}Beでは右上がりのspallationタイプの励起関数となっているようである。

^{27}Al(n,x)^{22}Na反応　：40MeV付近に約20mbの生成断面積の極大を持ち、複合核形成の特徴を持つ。ただAlice-Fの予測値はピーク断面積を40mbと予測しているので絶対値には大きなずれがある。

参考文献　1) T. Nakamura et al., Proc. of the 8th Int'l Conf., on Radiation Shielding(Arlington, U.S.A., Apr.1994) p. 264.　2) ENDF/B-VI, NNDC, BNL(1993)

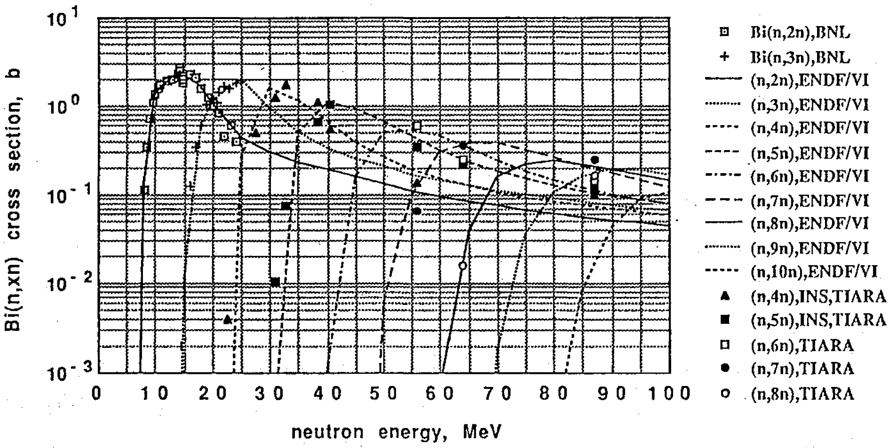


Fig.1. Preliminary results for the ^{209}Bi(n,xn)$^{210-x}$Bi reactions。 The errors are not indicated in the figure.

Table 1. Half-lives of the product and threshold energies of the ^{209}Bi(n,xn)$^{210-x}$Bi reactions

	Half-life	Threshold(MeV)
^{209}Bi(n,3n)^{207}Bi	32.2y	14.42
^{209}Bi(n,4n)^{206}Bi	6.243d	22.56
^{209}Bi(n,5n)^{205}Bi	15.31d	29.63
^{209}Bi(n,6n)^{204}Bi	11.30h	37.99
^{209}Bi(n,7n)^{203}Bi	11.76h	45.31
^{209}Bi(n,8n)^{202}Bi	1.67h	53.98
^{209}Bi(n,9n)^{201}Bi	1.77h	61.73
^{09}Bi(n,10n)^{200}Bi	36.4m	70.79

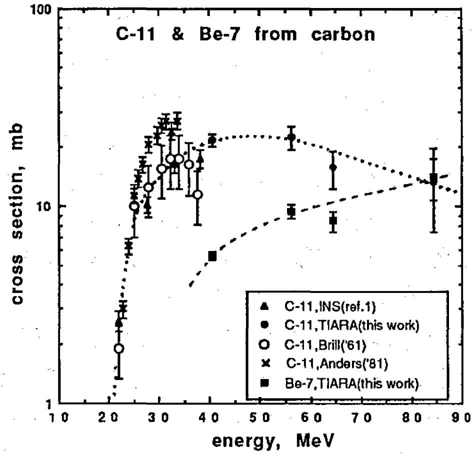


Fig.2. Experimental cross sections of ^{12}C(n,2n)^{11}C and ^{12}C(n,x)^{7}Be reactions (preliminary)

MEASUREMENTS OF NEUTRON-INDUCED CROSS SECTIONS IN THE ENERGIES OF 40-90 MeV III

Mineo IMAMURA, Sei-ichi SHIBATA, Noriaki NAKAO, Tokushi SHIBATA, Enju KIM[1], Atuko Konno[1], Takashi NAKAMURA[1], Susumu TANAKA[2], Hiroshi NAKAJIMA[3]
Inst.for Nuclear Study, Univ. of Tokyo; Cyclotron Radioisotope Center, Tohoku Univ.[1]; JAERI-TAKASAKI[2]; JAERI-TOKAI[3]

Neutron-induced activation cross sections have been measured at energies of 41, 46, 55, 64 and 84 MeV using the p-Li quasi-monoenergetic neutrons at JAERI-Takasaki. Preliminary results are reported for the ^{209}Bi(n,xn)$^{210-x}$Bi、 ^{12}C(n,2n)^{11}C、 ^{12}C(n,x)^{7}Be and ^{27}Al(n,x)^{22}Na reactions.

2P09　中間エネルギー領域における$^{14}N+^{165}Ho$系、$^{40}Ar+^{141}Pr$系の重イオン反応

（阪大理）○向　和彦・横山明彦・斎藤　直・馬場　宏
（理研）　大久保嘉高
（名大理）桐生繁利・村田千裕・室山俊浩・篠原　厚・古川路明

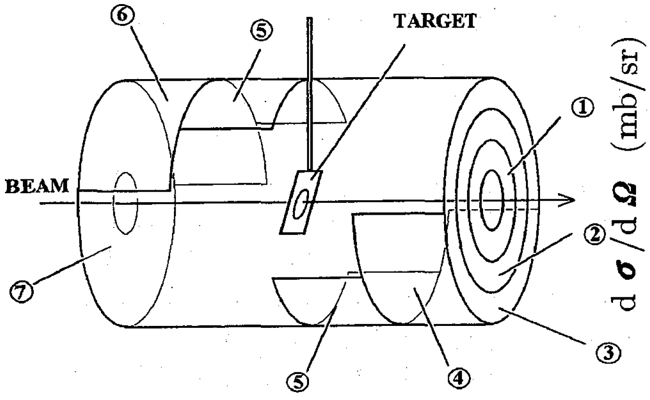
[緒言]　我々は、中間エネルギー領域の重イオン反応、特にその中で完全、不完全融合反応の競合過程に着目して研究を行なってきた。これまでに$^{40}Ar + ^{141}Pr$系、$^{14}N + ^{165}Ho$系などにおいてThick-Target-Thick-Catcher法で実験を行なってきたが、それぞれの系においてビーム軸方向の運動量移行(LMT)の値を求めたところ、Leray[1)]の系統性からのずれが認められ、入射粒子依存性が見られた。[2,3)]　この原因のひとつには、入射粒子が系に持ち込む角運動量が関与していると考えられるが、これらをさらに詳細に調べるため、$^{14}N + ^{165}Ho$系において入射エネルギー　35MeV/nucleon、70 MeV/nucleonで角度分布実験を行なった。

[実験]　実験は理研リングサイクロトロンE3bコースで行った。Fig.1に示したのように内面にマイラー箔製キャッチャー(14.3 μm - 100 μm)を貼った円筒状のアクリル製チェンバーをコースの散乱槽の中に設置し、ターゲットをビーム軸に対して27.3 °傾けて約2時間照射した。ターゲットは、30 μg/cm^{2}のカーボンバッキングにホルミウム金属を真空蒸着させて作製した。それぞれのターゲットの厚みは入射エネルギーが35 MeV/nucleonの実験では0.10 mg/cm^2、70 MeV/nucleonの実験では0.26 mg/cm^{2}であった。照射後キャッチャーを角度に対して7分割してGe半導体検出器によるγ線スペクトロメトリを行い、BOBコードを用いてそれぞれのキャッチャーの生成断面積を求めた。

[結果と考察]　生成断面積からそれぞれの核種についての角度分布が得られた[4)]。その中でFig.2に入射エネルギー35 MeV/nucleonの実験の^{160}Erについての角度分布を一例として示す。図の○印は実験値で実線と点線はMonte Carlo Simulation(100000イベント、計算値は低角度のデータについて規準化されている。)による計算値である。実線は完全融合反応の後に中性子、陽子がある一定のエネルギーで等方的に放出されると仮定した計算結果である。また点線は複合核のビーム方向の速度が完全融合した時の1/10の速度の計算結果である。これらの比較より、この入射エネルギーでも運動量移行がかなり小さいことがわかる。講演では他の核種の分布や、入射エネルギー70 MeV/nucleonの結果も合わせて報告する。

References

1. S. Leray, J. Phys. **C4**, 275 (1986).
2. K. Mukai *et al.*, OULNS. Ann. Rept. p.114-115 (1993).
3. K. Mukai *et al.*, The 38th Symposium on Radiochemistry Abstracts of Papers p.37-p.38, Shizuoka (1994).
4. K. Mukai *et al.*, OUNLS. Ann. Rept. p.109-110 (1994).



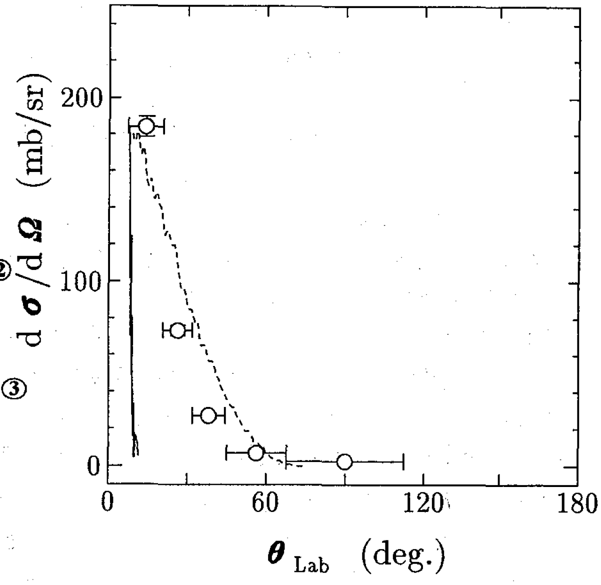


Fig.1: The cylindrical chamber for the angular distribution experiment. The numbers designate the separated catcher foils.

Fig.2: The angular distribution of ^{160}Er for the 35 MeV/nucleon ^{14}N + ^{165}Ho system.

HEAVY-ION REACTIONS FOR THE $^{14}N+^{165}Ho$ AND THE $^{40}Ar+$ ^{141}Pr SYSTEMS AT INTERMEDIATE ENERGIES

Kazuhiko MUKAI, Akihiko YOKOYAMA, Tadashi SAITO, Hiroshi BABA,
Faculty of Science, Osaka University
Yoshitaka OHKUBO,
The Institute of the Physical and Chemical Research (RIKEN)
Shigetoshi KIRYU, Chihiro MURATA, Toshiharu MUROYAMA, Atsushi SHINOHARA, Michiaki FURUKAWA,
Faculty of Science, Nagoya University

We have studied the complete and incomplete fusion reactions for a wide variety of projectile-target combinations and beam energies. It was found that the longitudinal momentum transferred (LMT) from projectile to target are affected by the entrance channel contrary to Leray's systematics. We measured the angular distributions of the products for the 35, 70 MeV/nucleon $^{14}N+^{165}Ho$ systems in order to investigate the incomplete fusion mechanism in detail. The measured cross section values are compared with the calculation by a Monte Carlo simulation to deduce the incompleteness of the concerned reaction.

2P10　^{238}U 陽子誘起核分裂の励起エネルギー依存性

（阪大理）○横山明彦・高橋成人・馬場　宏・春日良一・井上貴和・高宮幸一
（原研）　塚田和明・初川雄一・篠原伸夫・永目諭一郎

[緒言]　励起エネルギーが 10 から 20MeV を超えて一旦励起されたあと核分裂する場合は、自発核分裂や熱中性子核分裂などの低励起の場合とは明らかに様相が異なる。われわれはこの様相の変移を、緩やかに殻効果が薄れて行くという考えではうまく説明がつかず、かなり急激に起こることを主張してきた[1)]。励起エネルギーが自由に変えられる利点をいかし、ウラン-238 を陽子で励起した場合の核分裂についてこれまで質量分布、電荷分散の変化としてこの遷移を調べてきた。今回は新たにガスジェットを用いて遷移が起こる付近の励起エネルギーの電荷分散について詳しく調べたので報告する。

[実験]　アルミ箔上に電着したウランターゲット（約 1 mg/cm^{2}厚）もしくは金属ウランを圧延したもの（8〜9 mg/cm^{2}厚）をターゲットとして、原研タンデムバンデグラフ加速器からの陽子ビームで照射した。ビームのエネルギーは、ターゲット中心で励起エネルギーとして 13.9, 14.8, 17.9 MeV になるように調整した。ターゲットは、ガスジェットチェンバー[2)]の中に設置し、反跳によって飛び出した核分裂片をガスジェットで輸送し、ジェットを吹き付けられたテープの放射能をゲルマニウム半導体検出器で測定することにより、半減期 1 秒程度の核種から数時間のものまで同定定量することができた。その他の、実験およびデータ解析の詳細については、昨年の討論会[1)]で報告しているので、ここでは省略する。

[結果と考察]　ガスジェット輸送装置による輸送効率は、効率を求めることができた元素についてほぼ一定となり、各励起エネルギーでの平均値は 69.0±4.0% (13.9 MeV)、55.0±3.5% (14.8 MeV)、22.2±2.8% (17.9 MeV) であった。これらのデータから求められた結果の一例として、励起エネルギー 14.8MeV で測定された電荷分散の幅を、分裂片の質量数に対して Fig.1 にプロットした。この図より、分散の幅はある程度のデータのばらつきは見られるが系統的な質量数依存性はないことがわかる。この点については他の励起エネルギーについても同じ様相であった。そこで電荷分散の幅の平均値を各エネルギーで求めて Table 1 に示す。こ

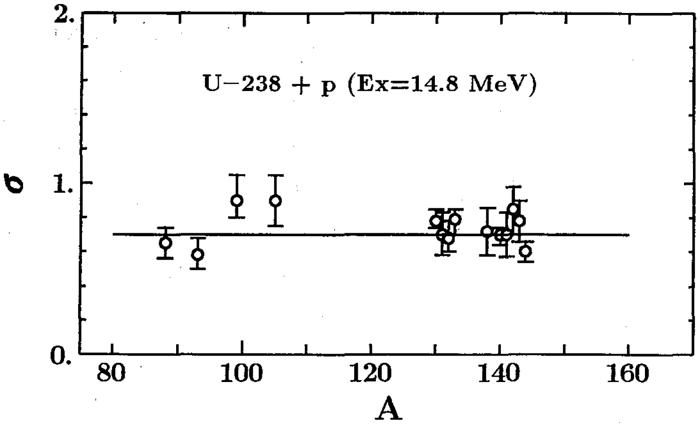


Fig.1.　Charge dispersion widths deduced by the least squares fit of observed partial cumulative and independent yields of three or more isobars for 14 mass chains at 14.8 MeV excitation plotted versus mass number. The solid line gives the weighted mean being 0.70±0.04.

の表から、13.9MeV 及び 14.8MeV のエネルギーでは熱中性子誘起核分裂等で観測されている値[3]（σ=0.6〜0.7）に近い、狭い幅を与え、17.9MeV では重イオン誘起核分裂をも含む比較的高いエネルギーの核分裂で見られる値[4,5]（σ=1.05）に近い幅を与えることがわかった。この結果は、核分裂の様相が急激に起こるとしてきた今までの主張を支持するものであり、その遷移の起こるエネルギーは 14.8 から 17.9MeV の間と考えられる。

その他に、講演では核分裂片の最確核電荷より求められた即発中性子多重度の様相の違いについても論ずる予定である。

Table 1. Weighted mean widths σ of charge dispersion at the excitation energies studied.

Excitation Energy	σ
13.9 MeV	0.69±0.02
14.8 MeV	0.70±0.04
17.9 MeV	1.01±0.05

References

1) 春日ら、第 38 回放射化学討論会講演予稿集（静岡）(1994) p.33.

2) K. Tsukada *et al.*, Radiochim. Acta **51** (1990) 77.

3) E. A. C. Crouch, At. Data and Nucl. Data Tables **19** (1977) 419.

4) M.-C. Duh *et al.*, Nucl. Phys. **A550** (1992) 281.

5) A. C. Pappas and E. Hagebø, J. Inorg. Nucl. Chem. **28** (1966) 1769.

EXCITATION ENERGY DEPENDENCE OF PROTON-INDUCED FISSION OF ^{238}U

Akihiko YOKOYAMA, Naruto TAKAHASHI, Hiroshi BABA, Ryoichi KASUGA, Takakazu INOUE, Koichi TAKAMIYA,
Faculty of Science, Osaka University
Kazuaki TSUKADA, Yuichi HATSUKAWA, Nobuo SHINOHARA, Yuichiro NAGAME,
Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute

Fission characteristics of actinide nuclei at low excitation energies such as spontaneous and thermal-neutron-induced fissions differ from those at the excitation energies more than 20 MeV. In order to investigate how the transition of fission mechanism occurs, we measured charge dispersion of fission products at exciation energies of 13.9, 14.8, and 17.9 MeV for the proton-induced fission of ^{238}U by using a gas-jet transport system and an off-line Ge γ-ray spectrometer. It was found that the dispersion widths at 13.9 and 14.8 MeV are 0.69±0.02 and 0.70±0.04, respectively. On the other hand, the width at 17.9 MeV is 1.01±0.05. Our result suggests that the fission mechanism changes sharply in a narrow energy range.

2P11　α崩壊に伴う制動輻射の探索（II）

東北大核理研　○大槻　勤、結城秀行、青木由香、
山崎寛仁、笠木治郎太

【はじめに】

荷電粒子が強い制動を受けると電磁波を放出することは、制動放射線として良くしられている。また、双極子放射を考えた場合には制動輻射により空間に放射されるエネルギー量は荷電粒子の加速度の2乗に比例する。β崩壊などに伴う制動輻射は電子の質量が核子の約1/1800であることから観測されやすく、よく研究されてきた現象である。電子以外にも原子核のクーロン場による弾性散乱の実験でも制動輻射を観測しようとする試みはなされているが、主に^{12}C+p[1,2] などの反応に限られている。α粒子の制動輻射はその質量が大きいことから粒子の加速度が小さくなるために、制動輻射の放出確率は陽子に比べて非常に小さくなり、実験的に観測された報告はほとんど報告がない。我々はα崩壊核種である^{244}Cmを用いてα線がクーロン場で加速されるときに制動輻射が観測されるかどうかα-γ同時計数の実験を試みたので報告する。また、昨年、^{241}Amのα崩壊に伴う制動輻射について報告したが、今回^{244}Cmと^{241}Amの結果を比較検討をしたい。^{244}Cmは偶-偶でありα崩壊後の^{240}Puのアイソマーの遷移が少ないことから^{241}Amのα崩壊を利用するより制動輻射の探索には適していると言える。

【実験】

^{244}Cm線源とシリコン障壁型半導体検出器（SSD）を真空槽の中に、その外側に2台のGe-γ線検出器をできるだけ近付けてセットし、α-γ同時計数の収率を上げるように配置して実験を行った。^{244}Cmは2.5MBq（濃縮率 ^{244}Cm 99%）のものを使用し、立体角を大きくとるためにできるだけ線原に近付けるようにセットアップした。また、双極子輻射を考慮すると、制動輻射の角度分布はα粒子放出の方向に対して90度方向が最大となるため、線源の角度をγ線検出器に対してできるだけ傾けてセットした。データはTACを用いてα-γ同時計数した後、CAMACシステムを用いてデータの収集を行った。測定は約3か月続け、毎日RUNを区切ってゲインシフトや分解能をチェックしながら行った。

【結果と考察】

実験で得られたα-γ同時計数の数は7.0×10^9であった。また、α線とγ線のエネルギー分解能はFWHMでそれぞれ50keV、2keVであった。α崩壊に伴う制動輻射によるγの線エネルギーはα粒子のエネルギーが転換されたものであり、^{244}Cmのα崩壊について崩壊幅がもっとも大きいE_α=5.806 MeVのα線の放出に注目した場合、α線のエネルギーと制動輻射によるγ線のエネルギーには$E_\gamma+E_\alpha$＝5.806 MeVの関係が成立する。したがって、同時計数したE_γとE_αの2次元スペクトル上でα線の分解能を考慮にいれて前式

の関係が成り立つ事象を選び出すことによって制動輻射のγ線を選択できる。図2にはチャンス同時計数した事象を差し引いたE_γとE_αの2次元スペクトルを示す。$E_\gamma+E_\alpha=$ 5.806 MeVの関係を実線で、また、α線の分解能を考慮した領域を破線で示してある。制動輻射の収率に影響を与えるものとして、SSDとα粒子の相互作用やγ線と核外電子との相互作用によって引き起こされる制動輻射の影響などが考えられるが、それらが影響を及ぼさない領域（γ線のエネルギー300keV以上）について解析を行った。解析結果ではα線が娘核の^{240}Puのクーロン場のみで加速された場合に引き起こされる制動輻射の放出確率の上限値が得られた。本講演では最終的に得られた収率を示すとともに、理論的に予想される計算結果と比較を行う予定である。

1） C.C. Trail et al., Phys. Rev C21, 2131(1980).

2） P.M.S. Lesser, et al., Phys. Rev. Lett., 48, 308(1982).

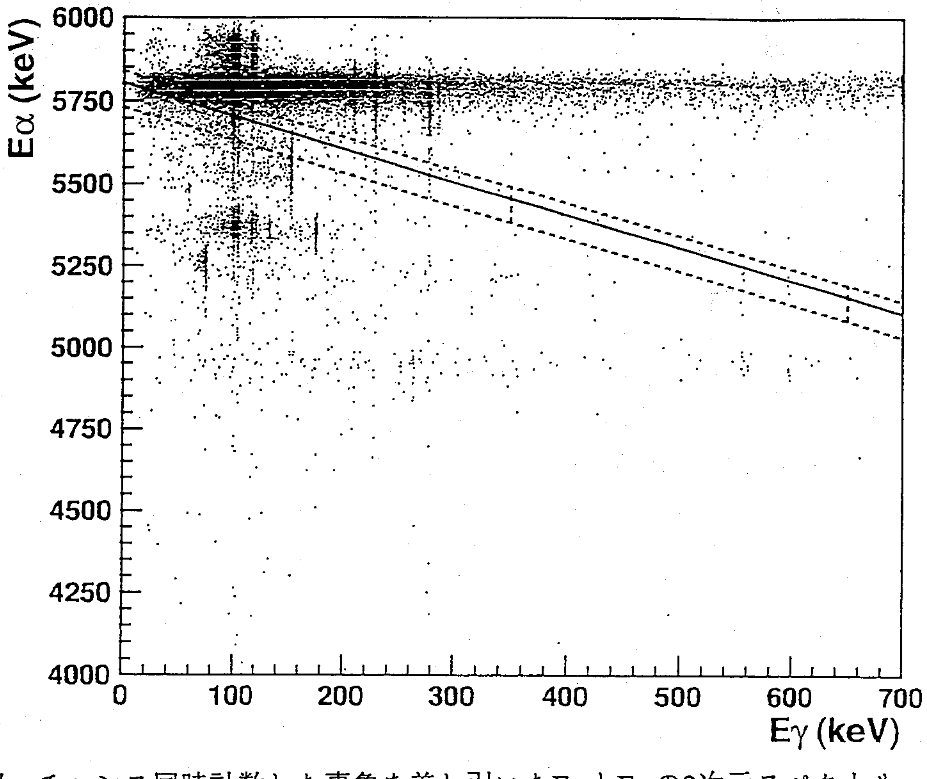


図　チャンス同時計数した事象を差し引いたE_γとE_αの2次元スペクトル。

SEARCH FOR BREMSSTRAHLUNG EMISSION WITH α-DECAY (II)

Tsutomu OHTSUKI, Hideyuki YUKI, Yuka AOKI, Hirohito YAMAZAKI, Jirota KASAGI,
Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

Bremsstrahlung emission probability with α-decay of heavy nuclei was investigated by means of α-γ coincidence. The upper limit of bremsstrahlung emission was obtained as a function of the photon energy. The results will be compared with a classical electrodynamic model.

2P12　東大新タンデム加速器によるＡＭＳ

（日大文理）○永井尚生　（東大核研）今村峯雄、柴田誠一
（東大資料館）吉田邦夫　（北里大理）小林貴之　（東大理）谷川勝至
（東大原セ）羽鳥　聡、中野忠一郎、小林紘一

［はじめに］　ＡＭＳ（加速器質量分析）は長半減期放射性核種の超高感度測定法であり、10^5個程度までの極微量の原子の検出が可能である。我々は1982年より東京大学原子力研究総合センター設置のタンデム型静電加速器（東芝）にＡＭＳシステムを作り、^{10}Be (1.5 x10^6年)・^{14}C (5.73 x10^3年)・^{26}Al (7.05 x10^5年)の測定を行ってきたが、1991年から1994年までタンデム加速器の更新が行われ、これにともなって新しいＡＭＳシステムを建設したので、その性能などについて報告する。

［装置］　Fig. 1　にＡＭＳシステムを示す。加速器本体はペレトロン5UD（米国, NEC社）であり、ターミナル電圧1.5-5MV、安定性±0.005%である。Csスパッタ型イオン源は40試料装着可能なMC-SNICSであり、試料交換は１時間以内で行うことができる。ＡＭＳシステムとして特別に、低エネルギー（負イオン）及び高エネルギー（正イオン）分析電磁石の直後に安定同位体イオン電流測定用にオフセットのファラデーカップがそれぞれ３個設置してある。検出器は現在はアブソーバー (Havar foil + N_2 gas) ＋ SSDを使用しているが、ガスカウンターを用いたΔE-E測定、TOFの検出システムを整備中である。

［測定］　ＡＭＳの測定は、目的の放射性核種の原子数を検出器でカウントし、安定同位体のビーム電流測定を行い、その比を求めるものであるが、このＡＭＳシステムにおいては、核種により異なる方式を用いている。^{14}C・^{26}Alに対しては放射性核種 (^{14}C, ^{26}Al) と安定核種 (^{12}C・^{13}C, ^{27}Al) をシークエンサーによりms程度のサイクルで、入射用の電磁石のチェンバーに付加する電圧を変えることにより交互に入射し、放射性核種のカウント数と安定核種の高エネルギー分析電磁石のオフセットファラデーカップの電流から同位体比を求める。^{10}Beに対しては、m/z=26の分子イオンを入射し、^{10}Be^{16}O$^-$からの^{10}Beのカウント数と, ^{9}Be^{17}O$^-$からの^{17}O^{5+}の電流を同時に測定し同位体比を求める。

［性能］　以前のシステムと比較して、イオン源の性能が向上したため、BeO$^-$: 1〜2 μA、C$^-$: 10 μA以上、Al$^-$: 0.1〜0.2 μAとビーム電流は約10倍程度となった。また加速器のトランスミッションも向上し、全体に検出感度は10〜100倍良くなっており、^{10}Be/Be〜10^{-15}、^{14}C/C〜10^{-17}、^{26}Al/Al < 10^{-13}の感度が得られている。しかしながら、加速器全体のアライメントなどに不都合な点もあり、測定の再現性は5-10%と悪く、現在加速器全体の再調整を行っている。

［今後の予定］　現在開発実験を行っている^{10}Be・^{14}C・^{26}Alについては多数のテーマの試料の測定が予定されており、今年度の後半からデータが得られると思われる。またその他の核種については、ガスカウンターのテストを行い^{36}Cl (3.01 x10^5年)の測定を、TOFを用いた^{127}I (1.57 x10^7年)の測定を行う予定である。その他^{32}Si (〜150年)、^{41}Ca (1.0 x10^5年)の測定についても検討中である。

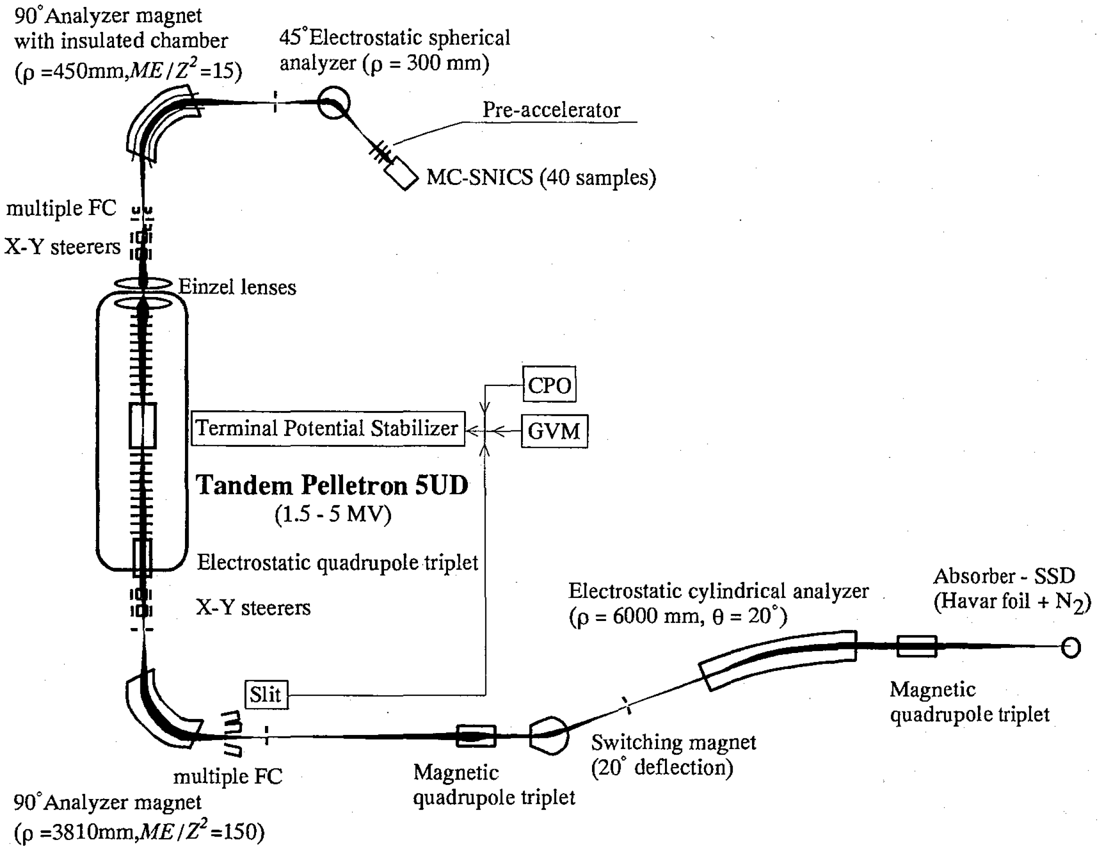


Fig. 1 Schematic layout of AMS system at University of Tokyo

AMS WITH THE NEW TANDEM ACCELERATOR AT THE UNIVERSITY OF TOKYO

Hisao NAGAI, College of Humanities and Sciences, Nihon University, Mineo IMAMURA, Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, Kunio YOSHIDA, University Museum, University of Tokyo, Takayuki KOBAYASHI, Faculty of Science, Kitasato University, Masashi, TANIKAWA, Faculty of Science, University of Tokyo, Satoshi HATORI, Chuichiro NAKANO, Koichi KOBAYASHI, Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo

A new 5 MV tandem accelerator (5UD ; NEC, USA) has been installed at the Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo. We started the development program for AMS measurements of long-lived cosmogenic nuclides ^{10}Be, ^{14}C and ^{26}Al in April 1995. Two different injection systems, fast switching injection and simultaneous injection, are adopted to measurements for ^{14}C and ^{26}Al, and for ^{10}Be, respectively. Current sensitivities are as follws : ^{10}Be/Be$\sim$$10^{-15}$,^{14}C/C$\sim$$10^{-17}$, ^{26}Al/Al $< 10^{-13}$.

2P13　筑波大学における加速器質量分析の現状

○宮崎紀彦、関李紀、馬場隆行、船矢仁奈、高橋努、皆倉輝志、田島義一、長島泰夫、古野興平、池田龍一
(筑波大学 AMS グループ)

加速器質量分析 (Accelerator Mass Spectrometry:AMS) は、微量の核種を高エネルギーのイオンビームにして他の核種と分離し、目的の核種を直接計数する事ができる方法である。^{14}C を用いた年代測定を例に取ると、今までは^{14}C の崩壊β線を測定する事によって行われてきたが、加速器質量分析法を用いると、試料中に含まれている^{14}C の個数を直接計数する事により、測定時間が短縮され、必要な試料の量も抑えられることから、貴重な考古資料等の測定ができるようになった。加速器質量分析法は他にも、環境科学、海洋科学、水文学、地質学など、その応用は諸分野にわたっている。

筑波大学では、加速器センターのタンデム静電加速器 (12UD Pelletron) を用いて、加速器質量分析装置を目的とする試料の作成から粒子の検出にいたるまでの総合的なシステムとして研究開発を行ってきた。

本研究グループでは現在までに、^{14}C をはじめ、^{26}Al や^{36}Cl 等の核種の測定を行った。分子パイロットビーム法という独自の方法を用いることによって可能となった本学の加速器質量分析システムの現状と今後の課題について報告したい。

分子パイロットビーム法は、スパッタリングイオン源では分子イオンも生成されることに着目し、測定したい核種の質量の整数分の1 の質量を持つ核種の分子イオンを生成させ、目的核種と一緒に加速器に入射させる。^{14}C の測定を例に取ると、目的の試料からグラファイトを生成したものに、Li_2O を混合させる。この中の^7Li をパイロットビーム

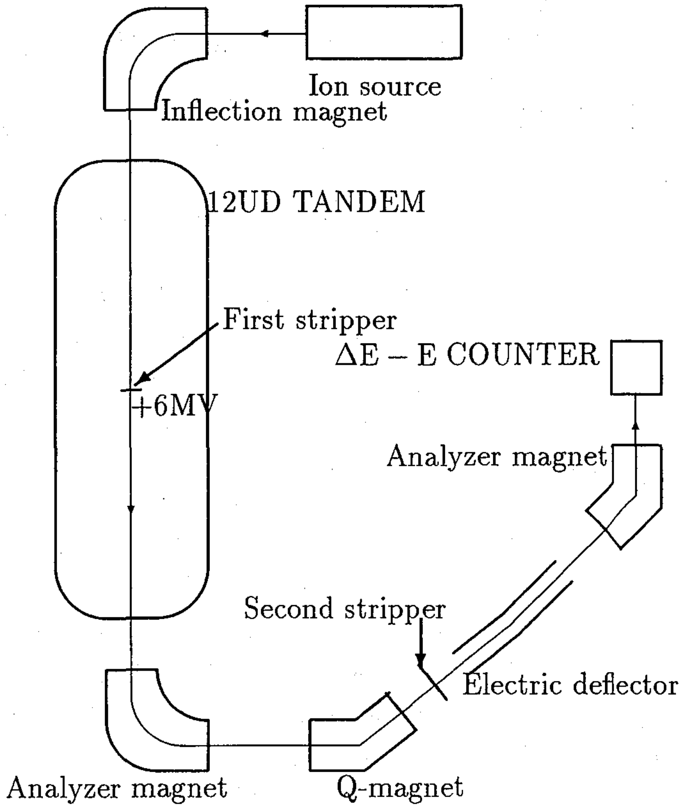


Fig1:A system of AMS at University of Tsukuba.

として用いる。イオン源で生成される負イオンは単原子のイオンだけではなく分子負イオンも生成されるため、$^{7}Li_2^-$ という$^{14}C^-$ と同じ質量のイオンができる。

入射電磁石を同じ軌道で通過したこれらのイオンが加速器に入射し、加速器内の荷電変換膜により$^{7}Li_2^-$ はその分子の結合を切られる。運動エネルギーが2分の1になった$^{7}Li^{m+}$ は、荷電変換膜で生成した$^{14}C^{n+}$ イオンの価数との関係がn=2mの関係になるようにイオンを選択することによって、加速器後の分析電磁石をほぼ同じ軌道で通過することができる。^{14}C は微量なので、直接加速器の加速電圧を制御することができないため、一緒にビームを生成した^{7}Li を用いて加速電圧を制御する。この方法によって、利用者の多い加速器を長期間停止することなくかつ、加速電圧を制御する事が可能となった。

また、加速器質量分析専用のイオン源を新たに制作し、その動作試験を現在行っている。これは、従来のGICイオン源では^{14}C の計数と同時に^{12}C 、^{13}C の電流値の測定ができないことが問題となっており、それを解決するためと、ターゲット自動交換機能を備えることによって、今まで一つ一つ交換していた作業の効率を向上させることができるようになった。

A present status of Accelerator Mass Spectrometry System at the University of Tsukuba.

Norihiko Miyazaki, Riki Seki, Takayuki Baba, Nina Funaya, Tsutomu Takahashi, Terushi Kaikura, Yoshikazu Tajima, Yasuo Nagashima, Kouhei Furuno, Ryuichi Ikeda
Accelerator Mass Spectrometry Group, University of Tsukuba

An Accelerator Mass Spectrometry(AMS) system has been constructed at the tandem accelertor center of the University of Tsukuba.The system is controlled precisely with a "molecular pilot beam" method which has been introduced as a very excellent way.A new sputtering ion source has been successfully constructed and has been connected to the AMS system.

2P14　混合原子価三核鉄錯体内にドープされた$^{57}Fe(\leftarrow ^{57}Co)$の原子価状態

（理研）○佐藤琢真　安部文敏

＜序論＞　我々は前回、^{57}Coで一部標識した三核シアノ酢酸コバルトー鉄錯体$[Co^{II}Fe_2^{III}O(CH_2CNCO_2)_6(H_2O)_3]$中で、$^{57}Co(EC)^{57}Fe$壊変で生じた$^{57}Fe$原子の原子価状態について発表した。[1)] 生成した^{57}Fe原子は、その発光メスバウアースペクトルに温度に依存する原子価平均化を示すが、その温度依存性は、結晶同形である三核シアノ酢酸鉄錯体$[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_2CNCO_2)_6(H_2O)_3]$の吸光メスバウアースペクトルとは異なっている。三核シアノ酢酸鉄錯体では、分子間水素結合を介した相互作用が、10 Kの温度範囲での急激な平均化に重要な役割を果たすことが中本らによって報告されているが、[2)] 我々の結果は、核壊変後、あるいは、コバルトー鉄錯体中では、分子間水素結合の果たす役割が三核シアノ酢酸鉄錯体中とは異なることを意味している。そこで今回、三核シアノ酢酸鉄錯体中に^{57}Coをドープし、生成する^{57}Fe原子の原子価平均化と三核シアノ酢酸鉄錯体の原子価平均化との比較を試みた。

＜実験＞^{57}Co-doped $[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_2CNCO_2)_6(H_2O)_3]$は、過剰量の塩化第一鉄を含んだシアノ酢酸水溶液に無担体^{57}Co(HCl水溶液）約2 mCiを加えた後、塩化第二鉄水溶液を加え、数日間放置することにより得た。ここで得られた結晶を、発光メスバウアースペクトルの測定では線源として使用し、^{57}Fe濃縮ステンレススチールを吸収体に用た。また、吸光メスバウアースペクトルの測定では、試料を吸収体として用い、線源には^{57}Co-Rhを使用した。速度軸は、発光、吸光スペクトル共にα-Fe基準とした。

＜結果および考察＞図に、^{57}Co-doped $[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_2CNCO_2)_6(H_2O)_3]$の吸光、および、発光メスバウアースペクトルを示す。吸光スペクトルは、低温では局在原子価状態を示し、296 Kでは平均原子価状態に帰属される一組のダブレットを示す。また、124 Kから133 Kの間に平均化に起因すると考えられる急激な線形の変化が認められる。一方、発光スペクトルは、低温では吸光スペクトルと同様に局在原子価状態を示すが、温度依存性は、吸光スペクトルの場合とは異なる。発光スペクトルの温度変化も平均化に起因するものと考えられるが、急激な線形の変化はなく、また、296 Kにおいても、一組のダブレットとはならない。このドープ系$^{57}Co/[Fe^{II}Fe_2^{III}]$の発光スペクトルの温度依存性は、標識系$^{57}Co/[Co^{II}Fe_2^{III}]$のそれとほぼ同一である。[1)] 以上の結果から、EC壊変後には、壊変の効果による局所的な環境の乱れのために、分子間の水素結合を介した相互作用が、壊変原子の平均化に対しては有効に働いていないと考えられる。

これまで我々は、種々の平均化を示す三核錯体の$^{57}Co/[Co^{II}Fe_2^{III}]$標識系について研究を行ってきたが、シアノ酢酸錯体のみが異なる温度変化を示すことは興味深い。[3)]
たとえば、三核酢酸鉄錯体$[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_3CO_2)_6(pyridine)_3]$pyridineにおいても分子間相互作用が平均化に重要な役割を果たすことが、Hendricksonらの一連の研究によって示されているが、[4)] 吸光および発光メスバウアースペクトルは、ほぼ同一の温度依存性を示す。

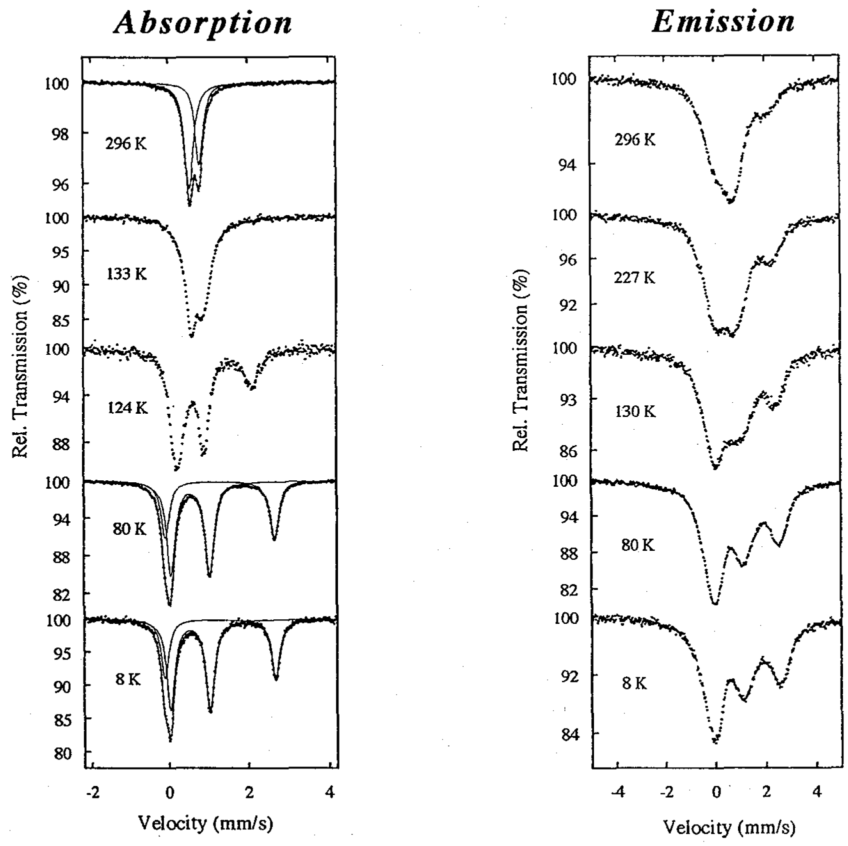


Fig. 1. Absorption (left) and emission (right) Mössbauer spectra of ^{57}Co-doped $[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_2CNCO_2)_6(H_2O)_3]$.

References

1) 第38回放射化学討論会（静岡）、講演予稿集pp273.
2) T. Nakamoto et al., *Chem. Lett.*, **1993**, 1463.
3) T. sato et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **173**, 107 (1993).
4) D. N. Hendrickson et al., *Inorg. Chem.*, **29**, 3547 (1990).

VALENCE STATES OF ^{57}Fe ATOMS PRODUCED BY ^{57}CO(EC)^{57}Fe DECAY IN ^{57}Co-DOPED TRINUCLEAR IRON CARBOXYLATES

Takuma SATO and Fumitoshi AMBE
The Institute of Physical and Chemicak Research (RIKEN)

Mixed-valence states of ^{57}Fe atoms produced by EC-decay of ^{57}Co in ^{57}Co-doped $[Fe_3O(CH_2CNCO_2)_6(H_2O)_3]$ were studied by emission Mössbauer spectroscopy. Temperature dependence of the emission Mössbauer spectra of the ^{57}Co-doped complex is different from that observed in the absorption Mössbauer spectra. The absorption Mössbauer spectra show a sudden conversion from a trapped-valence state to an averaged-valence state. On the other hand, the emission Mössbauer spectra show a temperature-dependent gradual change ascribed to a valence-delocalization. The results indicates that the nuclear event causes a nucleogenic local disturbance which affects an intermolecular interaction through a hydrogen-bonding network.

2P15　多孔質ガラスに坦持された鉄酸化物のイオン照射効果

（原研）中島幹雄・佐川千明

1.はじめに　金属酸化物等の固体へのイオン照射効果は主に欠陥生成、照射損傷等の物理的効果に着目して研究が行われている。しかし、イオンを打込まれた物質の化学結合の破壊、励起された原子の反応等の化学的効果は、ビーム誘起の化学反応として興味深い。本報告では、鉄酸化物を坦持した多孔質ガラスに40kVで加速したHe^+イオンを照射し、鉄の化学状態の変化をメスバウアー分光法で調べた。この系では固体（坦体）の中の微小細孔内に別の固体（微粒子）が存在しており、坦持微粒子自体のイオン照射効果に加えて、坦体の照射効果も重要な役割を果たしていると予想され、通常固体とは異なる照射効果が期待される。

2.実験　多孔質ガラスは旭硝子（株）製MPGディスク（ϕ10x0.4mm）で、細孔径40Å（MPG40)と110Å (MPG110)のものを用いた。N_2を用いたBET法で測定した表面積は112m^2/g(MPG40)と113m^2/g(MPG110)で、ほとんど差はない。Feは1MのFe(NO_3)$_3$溶液を用いて含浸法により坦持した後、90％O_2（Heベース）気流中、450℃で10時間酸化処理して試料とした（Fe/MPG40及びFe/MPG110)。坦持されたFe濃度はいずれも0.34Fe/nm^2であった。EPMAによるFeの深さ方向分布の測定から、試料ディスク内のFeは、ほぼ均一に分布していることが分かった。He^+イオン照射は、加速電圧40kV、ファラデーカップで測定した電流密度10〜53μA/cm^2、全照射量1.3x10^{17}ions/cm^2の条件で行った。照射後、試料を真空下でメスバウアースペクトル測定用試料容器（アクリル製）に移し、排気しながら室温で測定した。測定にはRanger Scientific Inc.製のMS-900メスバウアースペクトロメーターを用いた。

3.結果と考察　酸化処理後、フロークーロメトリーで測定された鉄化学種は99％以上がFe^{3+}であった。メスバウアースペクトルは2成分のダブレットから成り、磁気分裂は観測されなかった（図1）。これは坦持された鉄化学種が室温で超常磁性を示すほどの微粒子であることを示している。いずれも高スピン型の6配位のFe^{3+}と考えられる。この試料を40keVHe^+イオンで照射するとFe^{2+}が生成した。電流密度51μA/cm^2、全照射量1.3x10^{17}ions/cm^2の時のメスバウアースペクトルを図2に示す。スペクトルはFe^{3+}とFe^{2+}について各々２つのダブレットから成り、Fe^{2+}ダブレットのアイソマーシフト及び四極子分裂の値は水素還元で生成するFe^{2+}ダブレットのものとほぼ一致した。これらのダブレットの内側の成分は4配位のFe^{2+}、外側の成分

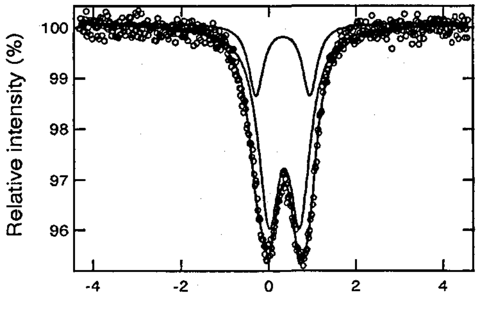


Fig. 1 Room-temperature Mössbauer spectrum for as-prepared Fe/MPG110.

は6配位のFe^{2+}と考えられる。Fe^{2+}の生成率は電流密度の増加とともに大きくなり、約30 μA/cm²以上でほぼ一定値（〜80%）となった。40keVHe⁺イオンの侵入深さは、多孔質ガラスのみかけの密度を1とすると約1μmと計算され、試料の厚みの0.25%でしかない。したがって、Fe^{2+}はイオンの打込まれた部分のみで生成しているのではなく、試料のほぼ全域で生成しており、イオン照射による試料の温度上昇と吸着水や表面水酸基の分解によって生じた還元性化学種の反応が関与しているものと考えられる。生成したFe^{2+}ダブレットは外側成分に比べて内側成分が大きく、外側成分が大きい水素還元Fe^{2+}ダブレットとの違いも観察された。また、Fe/MPG40とFe/MPG110でFe^{2+}生成に関する差は見られなかった。次に、イオン照射によりFe^{2+}が生成した試料（Fe/MPG110）を30分間空気に曝した時のメスバウアースペクトルを図3に示す。Fe^{2+}はFe^{3+}に酸化されて約10%に減少し、特にダブレットの内側成分は消失しており、外側成分に比べて酸化されやすく活性であることが分かった。一方Fe/MPG40では同様の操作で30%以上のFe^{2+}が残っており、内側成分も残っていた。これは細孔内へのガスの侵入のし易さの違いによると思われる。

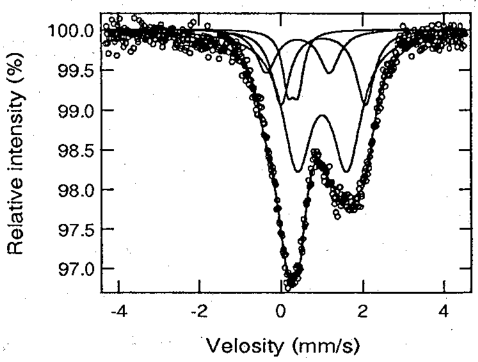


Fig. 2 Room-temperature Mössbauer spectrum for Fe/MPG110 irradiated by 40 keV He^+ ions: Beam current=51 μA/cm², total dose=1.3x10¹⁷ ions/cm².

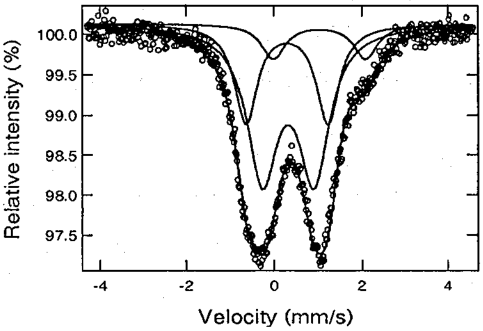


Fig. 3 Room-temperature Mössbauer spectrum for Fe/MPG110 exposed to air for 30 min after the irradiation(see caption of Fig. 2).

Chemical effect induced by herium ion irradiation on iron-supported porous glass.

Mikio NAKASHIMA and Chiaki SAGAWA
Department of Chemistry and Fuel Research

The reduction of ferric oxide supported on porous glass, induced by 40 keV He^+ ion irradiation, was investigated by means of Mössbauer spectroscopy. Two quadrupole-split doublets due to Fe^{2+} in two different coordination sites were observed. The Mössbauer parameters of these doublets were compared to those of Fe^{2+} produced by H_2 reduction. The amount of Fe^{2+} produced by the irradiation depended on dose rate.

2P16 アルキル二核フェロセン誘導体の混合原子価状態のメスバウアー分光学的研究

(広大理、広大RIセ*、甲南大理**) ○中崎真介、中島　覚*、酒井　宏**

【緒言】二核フェロセン一電子酸化物の混合原子価状態は、分子間相互作用の影響を大きく受けることが知られている。これまで、一連の長鎖アルキル誘導体を用いて結晶構造と混合原子価状態との関係を研究してきた。[1] 今回は、炭素数が8、7、6のアルキル基を有する二核フェロセン誘導体を用い、対アニオンとしてI_3^- およびPF_6^- の錯体について、混合原子価状態と結晶構造との関係を検討した。

【実験】三ヨウ化物の場合は、それぞれの二核フェロセン誘導体をn-ヘキサン中、化学量論的にヨウ素を用いて酸化し、その一部を0℃でジクロロメタンから再結晶した。PF_6 塩については文献[2] を参照し、化学量論的にp-ベンゾキノンとHPF_6 を用いて酸化して得た。^{57}Feメスバウアースペクトルおよび粉末X線回折パターンは通常の方法により測定した。^{57}Fe メスバウアースペクトルを最小自乗法で解析し、異性体シフト値および四極子分裂値を求めた。なお異性体シフト値は純鉄基準とした。

【結果と考察】1', 1''' -ジヘプチル (C=7) ビフェロセニウム$^+PF_6^-$のメスバウアースペクトルを図1に示す。温度に依存しない混在型の原子価状態であることがわかる。また、その面積強度の温度依存性は、Fe^{II}部分とFe^{III} 部分で異なることが分かった。この試料の粉末X線回折パターンは、低角度領域に強い回折を示した。この結果は、炭素数がより長い試料のヨウ素酸化物の結果とよく似ており、PF_6 塩の場合もいわゆる層構造をもっていることを示している。

図2に1',1'''-ジヘキシル (C=6)ビフェロセニウム三ヨウ化物のジクロロメタンから得られた試料のメスバウアースペクトルの温度変化を示す。低温では、鉄の2価と3価を示す2組のダブレットが観測され、それが温度上昇と共にお互いに近づき、いわゆる融合型の原子価状態の平均化を示している。一方、炭素数が6のヘキサンから得られた試料は、８０～２８０Kの温度範囲で2組のダブレットが観測され、温度に依存しない混在型の原子価状態をとった。また、これら2つの試料の粉末X線回折パターンには、違いが観測される。このことから、結晶構造の違いが原子価状態に強く反映したものと考えられる。これらの原子価状態の結果を炭素数が9以上の試料の報告[1, 3, 4] と比較すると、ヘキサンから得た試料は混在型となり、一方ジクロロメタンから得た試料は融合型の原子価状態をとるという点では一致する。しかしながら、平均化する温度に違いが見られる。すなわち、炭素数が１０以上の融合型の場合、８０Kでは平均化を起こしていないのに対し、今回の炭素数が6のジクロロメタンからの試料では、８０Kで平均化の途中であることが分かる。また、この平均化の温度は炭素数が短い試料のヨウ素酸化物に比較しても低く、大変興味深い。

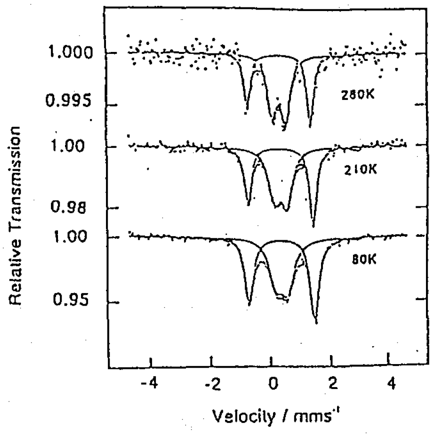


Fig 1. Variable temperature Mössbauer spectra of 1',1'''-diheptylbiferrocenium hexafluorophosphate.

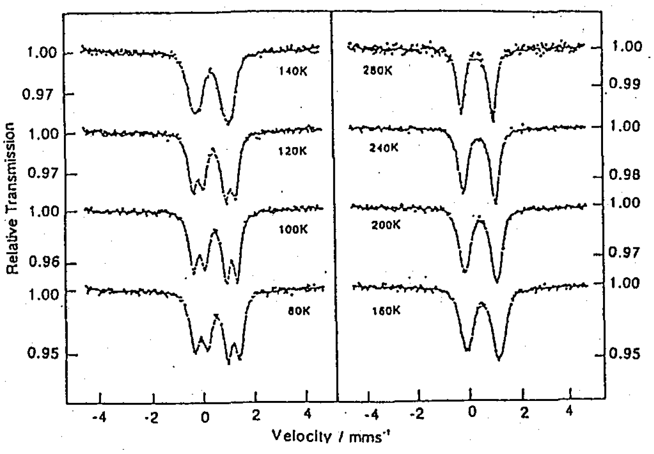


Fig 2. Variable temperature Mössbauer spectra of 1', 1'''-dihexylbiferrocenium triiodide obtained from dichloromethane.

【文献】

1) S. Nakashima, Y. Ueki, and H. Sakai, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 513 (1995).
2) R. J. Webb, S. J. Geib, D. L. Staley, A. L. Rheingold, and D. N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., 112, 5031 (1990).
3) 中島、上木、西村、酒井、第３７回放射化学討論会講演予稿集、２Ｂ０８（１９９３）.
4) 中島、中崎、酒井、第３８回放射化学討論会講演予稿集、３Ｂ０９（１９９４）.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON MIXED-VALENCE STATES OF BINUCLEAR FERROCENE DERIVATIVES WITH ALKYL CHAIN

Shinsuke NAKAZAKI, Satoru NAKASHIMA*, Hiroshi SAKAI**, Faculty of Science, Hiroshima University, *Radioisotope Center, Hiroshima University, **Faculty of Science, Konan University

Counter anion effects on the mixed-valence states were investigated in 1', 1''' -dioctyl -, 1', 1''' - diheptyl - and 1', 1''' - dihexylbiferrocenium salts. It was also shown that the valence detrapping starts at lower temperture in 1',1'''-dihexylbiferrocenium triiodide obtained from dichloromethane.

2P17 クラウンエーテル付加物SbX_3·(crown) (X = Cl, Br, I)の^{121}Sbと^{127}Iメスバウアースペクトル

(東邦大理・東大原総セ*) ○高橋　正, 松浦　敦, 北澤孝史, 竹田満洲雄, 澤幡浩之*, 伊藤泰男*

以前に報告したように, 塩化アンチモン(Ⅲ)とクラウンエーテルの付加体において, アンチモン(Ⅲ)原子上の孤立電子対の立体化学的活性がクラウンエーテルの大きさによって著しく変化する。臭化アンチモン(Ⅲ)の付加体では孤立電子対の立体化学的活性がどのように変化するかを, ^{121}Sbメスバウアー分光法を用いて調べるとともに, ハロゲン原子からの情報を得る目的でヨウ化アンチモン(Ⅲ)付加体の^{127}Iメスバウアースペクトルも測定した。また12–クラウン–4の付加体$SbBr_3$·12C4のX線結晶構造解析もおこなった。

[実験]　クラウンエーテル付加体は, アセトニトリル中で等モルのSbX_3とクラウンエーテルを反応させて得た。^{121}Sbおよび^{127}Iメスバウアースペクトルは, それぞれ$Ca^{121m}SnO_3$と$Mg_3{}^{127m}TeO_6$を線源として, 15 mgSb cm^{-2}および30 mgI cm^{-2}の試料を用いて20 Kで測定した。$Mg_3{}^{127m}TeO_6$は, $Mg_3{}^{126}TeO_6$を原研のJRR-3Mの炉心で中性子を1サイクル照射して作成した。

X線構造解析は, Rigaku AFC5Sにより室温で測定した回折強度データを, TEXSANプログラムパッケージを用いて直接法により解き, 精密化しておこなった。結晶学的データ：斜方晶系, 空間群*Pnma* (No. 62), a = 30.39(2), b = 12.499(7), c = 8.142(4) Å, U = 3093(6) Å^3, 1369回折データに対してR = 0.064, R_w = 0.063。

[結果と考察]

$SbBr_3$·12C4には結晶内に2種類の付加体I, IIが存在する。それぞれの分子構造をFig. 1に示す。I, IIともアンチモン原子と一つの臭素原子が鏡面上に存在するため, いずれもCs対称の分子構造をしている。これまでに知られているSbX_3のクラウン付加体と同様に, IとIIはいずれも$SbBr_3$の擬四面体にクラウン環が被さった構造をしているが, IとIIでは, $SbBr_3$に対してのクラウン環の被り方が異なっていて, IIはIでの被り方の位置に比べてクラウンが45°回転している。またIIでは, $SbBr_3$の擬四面体に対して真っ直ぐにクラウンが被っている(Br_3の平面とO_4の平面が作る二面体角 (τ) = 1.8°)が, Iではクラウンは少し斜めに被っている (τ = 23.9°)。

$SbBr_3$の構造はI, IIではほとんど違いがなく, Sb—Br(av) = 2.578 Å, Br—Sb—Br (av) = 93.3·である。しかしながら, Sb原子とクラウンとの距離には違いがあり, IではSb—O = 2.83 Åであるのに対してIIでは3.00 Åとかなり長くなっている。Iにおけるこの距離は, $SbCl_3$·12C4のものとほとんど変わらない。IとIIを合わせたSb–Oの平均は2.91 Åであるが, この値は$SbBr_3$·15C5の2.97 Åより短くなっており, この関係は, $SbCl_3$付加体のときと同じである。

$SbBr_3$·12C4には2サイトあることが明らかになったが, ^{121}Sbメスバウアースペクト

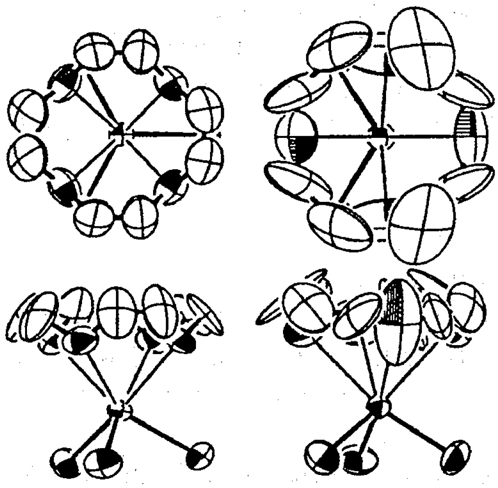


Fig. 1 Molecular structures for $SbBr_3$·(12C4). Atoms coordinating to Sb are shaded. Top: Top view, bottom: side view

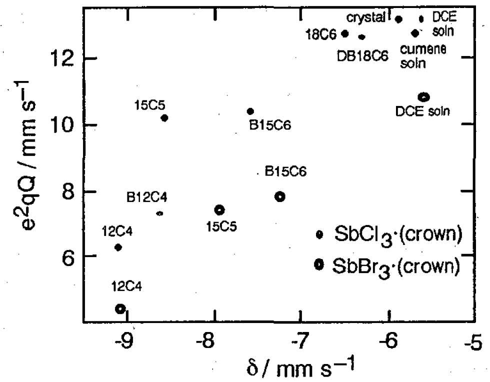


Fig. 2 Relation betwee the values of δ and e^2qQ for $SbBr_3$·(crown).

ルは線幅が2.94 mm s^{-1}と若干広めではあるものの，サイトの違いは識別できなかった。$SbBr_3$·crownの^{121}Sbメスバウアーパラメータのうち，異性体シフト（δ）と四極結合定数（e^2qQ）の関係をFig. 2に示す。$SbCl_3$付加体と同様に，クラウン環の員数が少なくなるとδが負の方向に大きくなり，e^2qQは小さくなる。これは小さなクラウンほど，付加体を作ったときのSb^{III}原子上の孤立電子対の立体化学的活性を小さくすることを示している。おもしろいことに，$SbCl_3$付加体も$SbBr_3$付加体もほぼ直線的にδとe^2qQが変化しているが，二つの系列はほぼ平行の直線となっている。すなわち$SbBr_3$系は，クラウンが同じならばδはあまりかわらないがe^2qQが減少している。二つの直線が平行となっているので，$SbCl_3$と$SbBr_3$のSb原子の電子状態の違いが付加体にそのまま反映されていて，クラウンがSb原子に与える影響は$SbCl_3$と$SbBr_3$とではほとんど違わないことがわかる。

SbI_3·15C5の^{127}Iメスバウアーパラメーターは，$\delta = -0.21$ mm s^{-1}，$e^2qQ = -1077$ MHz，$\eta = 0.0$である。Sb–I結合をz軸にとり，Sbとのπ的な相互作用がないとするとヨウ素の価電子の配置は$5s^{1.99}\ 5p_x^{2.00}\ 5p_y^{2.00}\ 5p_z^{1.53}$で，ヨウ素原子上の電荷は−0.53 eと見積られる。この電子配置は，Ph_3SbI_2のI–Sb–I結合のヨウ素原子のように3中心4電子結合に関与したヨウ素の電子配置に近く，Sbとクラウンの酸素原子とに結合的な相互作用があることを示唆しているのかもしれない。他のクラウン付加体の^{127}Iメスバウアースペクトルの測定を準備しているところである。

^{121}Sb and ^{127}I Mössbauer spectra for crown ether adducts of SbX_3·(crown) (X = Cl, Br, I)

Masashi Takahashi, Atsushi Matsu'ura, Takafumi Kitazawa, Masuo Takeda
Faculty of Science, Toho University
Hiroyuki Sawahata, Yasuo Ito
Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Structure and bonding in $SbBr_3$·(crown) are elucidated by means of ^{121}Sb and ^{127}I Mössbauer spectra. Crystal structure of $SbBr_3$·(12-crown-4) is also described.

2P18 ^{133}Csの81keV準位における有効核電荷半径の測定

（信州大教、高エネ研[A]、原研[B]，慈恵医大[C]，東大・核研[D]）
○田中栄司、石井寛子、村松久和、伊東　誉、三沢雅志、三浦太一[A]、
小泉光生[B]，長　明彦[B]，関根俊明[B]，矢永誠人[C]，藤田雄三[D]，小俣和夫[D]

【緒言】

メスバウア効果における異性体シフト（δ）は次式で与えられる

$$\delta = (4/5)\pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \Delta\rho(0)$$

ここでのΔRは、ΔR＝Re－Rg，即ち核の励起状態の電荷半径（Re）と基底状態の電荷半径（Rg）の差であり、Δρ（0）は、線源と吸収体の間における核位置での電子密度の差である。核外電子密度に関する量であるρ（0）の変化は、β線スペクトロメータを用いた内部転換電子の強度測定から求めることができる。

化学結合状態の違いは主に最外殻電子の電子配置によって特徴づけられ、内殻電子密度は変化しないと考え、M1遷移では内部転換は主にs電子で起こることから、Δρ（0）は最外殻電子O_1の強度の変化として現れてくる。そこで様々な金属中に、プローブとなるメスバウア核種を打ち込み、同一試料を用いて、異性体シフトδをメスバウア効果から、Δρ（0）を内部転換電子測定から求めれば、ΔR／Rを決定することができる。それにより原子核位置における電子密度の絶対値を決定でき、異性体シフトを定量的に理解する事が可能になる。

【実験】

日本原子力研究所高崎研究所の同位体分離装置を使い、^{133}Xe($T_{1/2}$＝5.25d)を金属中にインプランテーションし、線源を作製した。ターゲットの金属には高純度のZn，Moを使用した。

内部転換電子測定は、東京大学原子核研究所の中心軌道半径75cm，二重収束$\pi\sqrt{2}$型空芯βスペクトロメータで行った。焦点面検出器には、同時に4～6%の電子運動量領域を測定することができるSWPC (Single Wire Proportional Counter) 及び、SWPCに複数のスリットをかけたマルチスリット型SWPCを使用した。またSWPCをもう一つ主検出器の後方に重ねてセットし、位置同時計数を行うことによってバックグランドの低減及びS／Nの向上を目指した。

解析には、Standard Profile法を用いた解析ソフト“ACSEMP”を用いて、各準殻の強度比を求めた。

【結果及び考察】

Moホスト中にインプランテーションされた^{133}Xeの81keV内部転換電子のL殻，M殻，及びN，O＋P殻の内部転換電子スペクトル及び解析結果をFig.1に示した。得られた運動量分解能は～0.05%であった。P_1とO_1の結合エネルギーの差は僅か23eVにすぎず、P殻内部転換電子とO殻内部転換電子を分離して測定することはできていないが、M_2とM_3、及びN_1とOを分離して測定することができた。化学結合状態の変化は最外殻電子の電子配置に反映されることを考慮するとP殻内部転換電子を精度よく分離して測定する必要があ

る。しかし，Leuven大学での研究[1]によると、^{133}Ｃｓの異性体シフトは、ある種の金属で異常に大きいことが報告されており、このことは、異性体シフトが単純に６ｓ電子密度の増減だけでないことを示唆していると考えられる。化学状態の変化が５ｓ、５ｐ電子密度の変化を含むと考えると，Ｏ殻に対するＰ殻内部転換の強度比（Ｐ/Ｏ）に比べて感度は悪いが、N_1内部転換に対するＯ殻とＰ殻の内部転換の強度比［（Ｏ＋Ｐ）/N_1］に現れる化学効果を調べることによっても$\Delta R/R$を決定することができる。これまでに測定できた内部転換電子測定の結果と、Ｚｎ及び、Ｍｏについてのメスバウア測定からの異性体シフトの結果より、初期的な値として$\Delta R/R \sim +0.5\times10^{-4}$が導かれた。

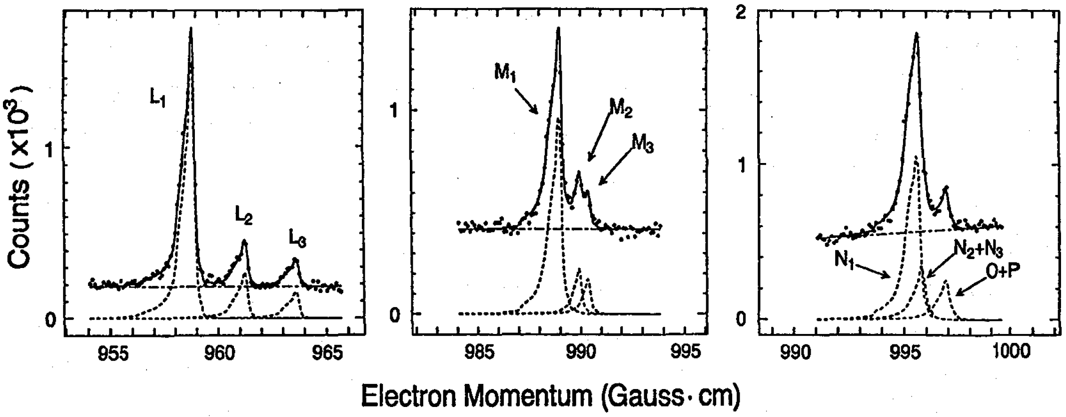


Fig.1. The L-,M- and N,O+P-conversion lines of the 81keV transition in ^{133}Cs. The solid curves indicate the result of least-squares fittings using the conversion-line shapes shown by broken curves.

Ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ

1) I.Dézsi, H.Pattyn, E.Verbiest and M.Van Rossum. Phys.Rev.B39(1989)6321.

Determination of the change of the nuclear charge radius during the 81 keV transition of ^{133}Cs

Eishi TANAKA, Hiroko ISHII, Hisakazu MURAMATSU, Homare ITO, Masashi MISAWA, Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University. Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics. Mitsuo KOIZUMI, Akihiko OSA, Toshiaki SEKINE, Japan Atomic Energy Research Institute. Makoto YANAGA, The Jikei University School of Medicine. Yuzo FUJITA, Kazuo OMATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo.

The internal conversion electrons of the 81keV transition in ^{133}Cs were measured with the $\pi\sqrt{2}$ iron-free β-ray spectrometer at INS(University of Tokyo). The source samples in this work prepared by implantation of ^{133}Xe using the electromagnetic isotope separator of JAERI at Takasaki. The momentum resolution was about 0.05%. From a correlation between the isomer shifts and the conversion-line intensity ratios in the outershells, an estimated value of $\Delta R/R$ for the Mössbauer transition was deduced.

2P19

金属中にイオン注入された^{133}Ｘｅのメスバウア分光

（信州大教、高エネ研[A]、原研[B]、慈恵医大[C]）○石井寛子、田中栄司、村松久和、伊東　誉、三沢雅志、三浦太一[A]、小泉光生[B]、長　明彦[B]、関根俊明[B]、矢永誠人[C]

【はじめに】

^{133}Ｃｓは、数多くのメスバウア核種の中で事実上唯一のアルカリ元素であり、アルカリ元素特有のイオン結合の本質を理解する上で貴重な情報を得ることができると期待されている。また、メスバウア測定から得られる異性体シフトは、線源と吸収体との間の電子状態の差の関数として表すことができ、原子の電子状態や化学状態を知るための情報を与える。そこで、^{133}Ｘｅをプローブとして種々の金属にイオン注入して試料を作製し^{133}Ｃｓの81keV準位におけるメスバウアスペクトルの測定を行った。そして得られた異性体シフトから金属マトリックス中の^{133}Ｃｓの存在状態について考察した。

【実験】

測定用試料は、フランスのＬＭＲＩ社から購入した^{133}Ｘｅ（半減期5.25日）約180MBqを含む$^{nat.}$Ｘｅ3ccをＡｒガスで４リットルに希釈し、それを日本原子力研究所高崎研究所の同位体分離装置のイオン源に接続し、^{133}Ｘｅを1価の陽イオンとして、20kVの加速電圧で高純度の金属（Ｚｎ，Ｍｏ）にイオン注入して作製した。イオン注入後、作製した試料を線源に、CsCl（Ｃｓで360mg/cm^{2}厚）を吸収体として、液体ヘリウム温度（4.2K）における^{133}Ｃｓのメスバウアスペクトルの測定を行った。

【結果及び考察】

マスマーカー及びカレントモニタとして用いた^{132}Ｘｅの総クーロン数から計算されるインプランテーションの効率は、Ｚｎ、Ｍｏでそれぞれ約3.1%、2.2%と見積られたが、イオン注入後の試料の放射能強度から求められる効率は1%以下であった。これは、インプラント時の質量スペクトル上でmass number=133に非常に小さいピークが現れていることから、同時にインプラントされた何物かによって^{133}Ｘｅがスパッタリングされ、線源強度が低下したためと考えられる。

図1にＺｎをホスト金属としたときの、図2にＭｏをホスト金属としたときのメスバウアスペクトルを示した。また、それぞれのメスバウアパラメータを表１に示した。

表1.Results of Mössbauer measurements on ^{133}Xe implanted into Zn and Mo.

	Isomer shift (mm/sec)	Quadrupole splitting (mm/sec)	Line width (mm/sec)	Peak absorption (%)
^{133}Xe in Zn	-0.16(15)	0.82(19)	1.70(21)	0.17(1)
^{133}Xe in Mo	-0.02(1) -0.34(3) -1.25(1)		0.88(5) 0.88(15) 0.89(12)	0.79(2) 0.41(2) 0.24(2)

Ｚｎにインプラントした試料では、得られた異性体シフトは1種類で-0.16(15)mm/secであった。これは、誤差が大きいながら過去に報告されている値[1]に近いことから、^{133}Ｘｅ はＺｎと置換したサイトに存在すると考えられる。

Ｍｏにインプラントした試料では、得られた異性体シフトはそれぞれ-0.02(1)mm/sec、-0.34(3)mm/sec、-1.25(1)mm/secの3種類であった。これより、^{133}Ｘｅ は3種類の異なったサイトに存在すると考えられる。また、過去のデータ[1]によると、Ｍｏをホストにした場合の異性体シフトは-1.28(4)mm/secであると考えられていることから、-1.25(1)mm/secはＭｏと置換した場合の異性体シフトであると解釈できる。他の2つは、同時にインプラントされた何物かのことを考え合わせると、純粋なホスト中とは異なるサイトにインプラントされた場合の異性体シフトであると推測される。

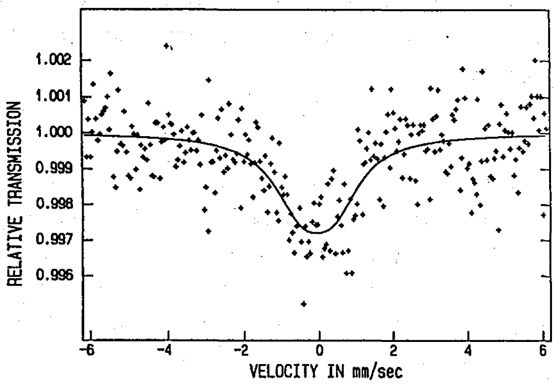


図1. Mössbauer spectrum obtained from the source of ^{133}Xe implanted into Zn.

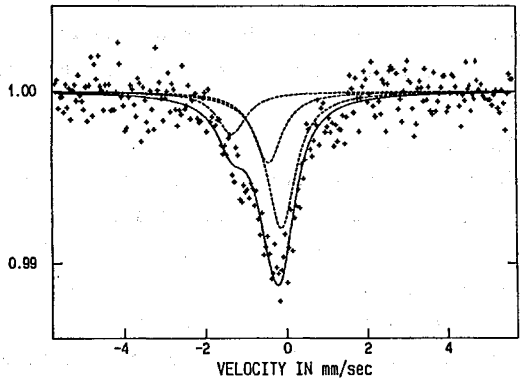


図2. Mössbauer spectrum obtained from the source of ^{133}Xe implanted into Mo.

(relative to CsCl, liquid helium temp.)

Ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ

1) I. Dézsi, H. Pattyn, E. Verbiest and M. van Rossum, Phys. Rev. B39(1989)6321.

Mössbauer spectoroscopy of ^{133}Cs from implantations of radioactive ^{133}Xe in metals.

Hiroko ISHII, Eishi TANAKA, Hisakazu MURAMATSU, Homare ITO, Masashi MISAWA, Department of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University. Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics. Mitsuo KOIZUMI, Akihiko OSA, Toshiaki SEKINE, Japan Atomic Energy Research Institute. Makoto YANAGA, The Jikei University School of Medicine.

The source samples in this work were prepared by the implantation of ^{133}Xe($t_{1/2}$ =5.25d)in Zn and Mo. Ion-implamtation of ^{133}Xe was carried out at a terminal voltage of 20kV at room temperature by means of an electoromagnetic isotope separater of JAERI. The ^{133}Cs Mössbauer spectra were measured while keeping both the source and absorber at liquid-helium temperature using a single-line absorber, CsCl.

2P20 ポリビニルアルコールの自由空間のポジトロニウムよる測定

（東大原総センター）Hamdy F. M. Mohamed, 伊藤泰男

1. Introduction

Positron annihilation is becoming an important toll to measure free volumes in polymeric systems. The lifetime (τ_3) of o-Ps is considered to be a good measure of the size of the space where o-Ps is accommodated, and the intensity (I_3) is thought to be correlated with the number density of such spaces. But the detailed study is neccesary before we claim that o-Ps parameters can represent the free volumes in polymers. In a recent paper electric conductiviry in polyvinyl alcohol (PVA) doped with CuCl2 was measured and was analyzed in terms of the free volume effects on the mobility of charge carriers. It is the purpose of our study to find correlation with the Ps parameters for the same systems.

2. Experimental

Commercial PVA powder was dissolved in distilled water or in $CuCl_2$ aqueous solutions and was mixed well to obtain clear viscous solutions. This was coated onto a polyethylene plate and left to dry in air for three days to obtain a film of PVA. The positron source, about 30 μCi ^{22}Na enveloped in thin Ni foil was sandwiched by two identical samples (10x10 mm^2) cut from the PVA sheets prepared as above and was set in a heating chamber for positron annihilation lifetime (PAL) measurements. The PAL measurements were performed starting from 30℃ to 160℃, and then in a cooling direction from 160℃ to RT at 5 or 10 degrees intervals. Approximately 1 million counts were collected and the PAL spectra were analyzed into three components.

3. Results and Discussion

The results are summarized in the figure. The o-Ps lifetime (τ_3) data are shown in the left column and the o-Ps intensities (I_3) are shown in the right column for pure PVA (top) and those doped with $CuCl_2$ with 0.5-5 wt%. One important observation is the small hump observed for the τ_3 values in the heating runs. This was proved to be due to strain built in during the process of sample preparation. The built-in strain is gradually released at temperatures above 60℃ leading to a slight decrease in τ_3. In the cooling runs such hump disappears because the strain has been removed. At higher temperatures τ_3 increases rapidly. From the meeting points of the linear parts of the τ_3 data of the cooling run of pure PVA we obtain a glass transition temperature T_g=87℃, which agrees with the literature value. Another transition is obseved from the temperature dependence of I_3 values; it is almost flat up to about 70℃ and drops above that temperature. The transition is due to the release of the strain leading to an enhanced local segment motions which leads to dissociation of hydrogen bondings, which then supposed to become an efficient traps of precursors of Ps.

Both the lifetime τ_3 and the intensity I_3 were decreased by the doped $CuCl_2$, which are the consequences of inhibition of Ps formation and quenching of o-Ps lifetimes by the additive. The inhibition effect was analyzed using an empirical inhibition function $1/(1+(\alpha C)^{\beta})$, and the quenching efficiency was estimated by fitting the data to the quasi-first order reaction rate : $\lambda_3=1/\tau_3=\lambda_0+kC$, where C is the concentration of the additive $CuCl_2$. The results were α=0.64

mol^{-1} and k=0.068 mol^{-1}ns^{-1}, which are smaller than the corresponding values in liquids. It is supposed that the precursors of Ps is less mobile in PVA than in liquids and that o-Ps diffusion is limited being trapped in the holes of the polymer.

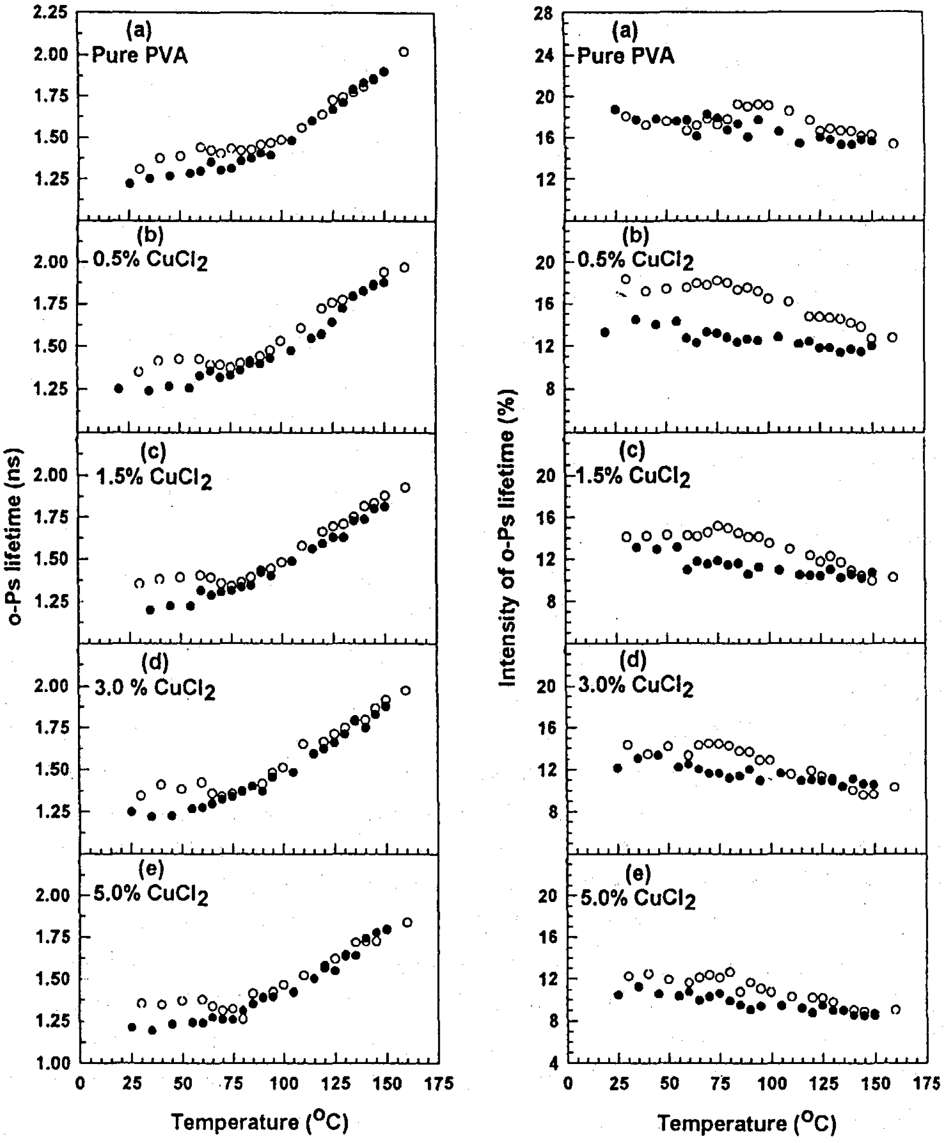


Figure Temperature dependence of o-Ps lifetimes (left column) and its intensity (right column) for pure PVA (a) and for PVAs doped with CuCl2 (b-e). o : heating runs, • : cooling runs

Measurements of Free Volumes in Polyvinyl Alcohol by Means of Positronium

Hamdy F. M. Mohamed and Yasuo ITO (RCNST, Univ. of Tokyo)

Positronium parameters τ_3 and I_3 were measured for polyvinyl alcohol doped with $CuCl_2$ at temperatures from 30-160℃. The results showed two transitions at 70℃ and 88℃. The former is connected with the release of built-in strain and the latter is the normal glass transition. The additive $CuCl_2$ infuences Ps parameters by inhibiting Ps formation and quenching o-Ps lifetimes, but the eficiencies are smaller than in liquids.

2P21　微粒子中に生成した ^{7*}Li の即発 γ 線線形とそのシミュレーション

(大同工大[1]・東大理[2]・原研東海[3]・東大原セ[4])
酒井陽一[1]・○久保謙哉[2]・岩間三郎[1]・米沢仲四郎[3]・
松江秀明[3]・澤幡浩之[4]・伊藤泰男[4]

序 ^{7*}Li は ^{10}B(n,α) ^{7*}Li 反応により 4.8×10^6 ms^{-1} の初速度をもって生成されるが、その同位体転移の際に放出する 475keV のγ線は ^{7*}Li の寿命 (0.105ps^{-1}) と停止までに要する時間が同じ程度なのでドップラー効果による広がりを持ち、線形に ^{7*}Li の減速の過程が反映される。我々は多くのホウ素化合物について LSS 理論から ^{7*}Li の速さが $v = v_0 \exp(-\mathrm{D}t)$ であらわされ、減速定数 D というパラメーター一つでこの過程がよく記述されることを明らかにしてきたが、BN や TiB_2 の微粒子の系では、バルクに比して小さな D を持ち、また粒径に対しても単調な変化を示していないことを報告した[1)]。LSS 理論は均一な媒質中を減速していく荷電粒子にあてはまる理論だが、微粒子が均一の組成を持っていてもその径が荷電粒子の飛程に比べて小さいときには、荷電粒子は微粒子から出たり入ったりして、異なる D をもつ媒質の通過していくため、微粒子はみかけ上バルクと異なる D をもつものと考えられる。そこで LSS 理論が正しいとして、コンピュータシミュレーションにより、BN や TiB $_2$の微粒子の系でのみかけの D の見積もりを行った。

シミュレーション　バルクと同じ D=D$_1$(BN;2.35ps^{-1},TiB$_2$;2.71ps^{-1}) をもつ微粒子の中にランダムに ^{7*}Li を発生させ、運動方向を乱数で決定し (初速度は v_0=4.8× 10^{6}ms^{-1})、^{7*}Li の飛跡を追跡する。粒子の外側つまり空気は $\mathrm{D}=\mathrm{D}_2=2.7 \times 10^{-3}$ ps^{-1} とし、適当な結晶格子を仮定する。LSS 理論により ^{7*}Li が $v = v_0 \exp(-\mathrm{D}t)$ にしたがって減速するとし、単位時間 $\Delta t = 1.05 \times 10^{-4}$ps 間に ^{7*}Li が進む距離を、この間に ^{7*}Li が複数の微粒子を出入りして D が途中で変化する場合も考慮にいれて計算し平均速度 v_{av}を求める。この時点での ^{7*}Li の壊変数$-\Delta N = \lambda N(t)\Delta t = \lambda N_0 \exp(-\lambda t)\Delta t$　($1/\lambda$=0.105ps^{-1}) を計算し、用意した 0〜v_0を 100 分割したヒストグラムの v_{av}に対応する場所に $\lambda N(t)\Delta t$ を足しこむ。運動方向は変化しないとして一つの ^{7*}Li の軌跡を 10^{5}単位時間 (10 寿命、約 1/22000 になるまで) 追う。これを 10^{5}回繰り返して vに対する Nのヒストグラムを得る。これはある速さをもって 478keVγ線を放出する ^{7*}Li の数の分布を表している。計算には東大中間子科学研究センターの DEC AXP3300 を用い、一つのヒストグラムを得るのに約 70 分を要した。

解析　得られたヒストグラムをドップラーエネルギーと N との関係に書き直してγ線スペクトルを構成し、実験と同様にフィッティングしてみかけの D を求めてもよいが、以下の方法のほうが、より直接的である。
^{7*}Li の壊変定数が λで減速過程が LSS 理論にしたがうとすると

$$N = N_0 \exp(-\lambda t)、v = v_0 \exp(-\mathrm{D}t) \qquad (1)$$

この D がみかけの減速定数である。上二式から t を消去して

$$N = N_0 \exp\left(\frac{\lambda}{\mathrm{D}} \ln \frac{v}{v_0}\right) = N_0 \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{\lambda}{\mathrm{D}}}$$

これは vと Nの関係をあらわす式だが、シミュレーションでできたヒストグラムは vと

$\lambda N(t)\Delta t$ の関係で、(1) より$\Delta t = -\frac{\Delta v}{Dv}$
だから

$$\lambda N(t)\Delta t = \lambda N_0 \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{\lambda}{D}} \Delta t$$

$$= -\frac{\lambda N_0}{Dv_0}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{\lambda}{D}-1} \Delta v$$

$dv/dt < 0$ を考慮して両辺の対数をとると、ヒストグラムの表す関係式は、

$$\ln\frac{N}{N_0} = \ln\frac{\lambda}{Dv_0} + \left(\frac{\lambda}{D} - 1\right)\ln\frac{v}{v_0}$$

となる。したがってシミュレーションでえられたヒストグラムを両対数でプロットし、直線でフィッティングするとその傾きから$\frac{\lambda}{D} - 1$がえられ、みかけの D が求まることになる。

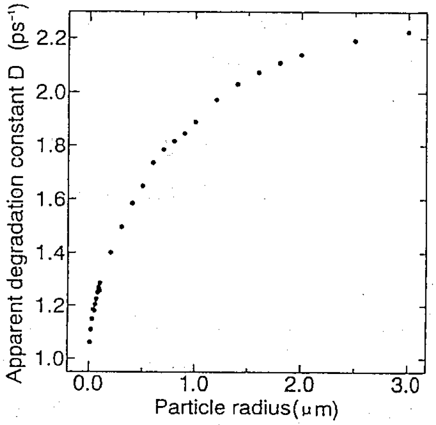


Fig. 1. Particle size and apparent degradation constant D in BN.

図 1 に単純格子を仮定した BN 粒子の半径 r と D のシミュレーション結果を示す。3μm では D=2.22ps^{-1}でほぼバルクの値 2.35ps^{-1}と同じだが、1μm より小さくなると急速に D の値は減少していく。BN 中での ^{7*}Li の飛程は 0.45μm 程度と見積もられるから、粒径が飛程と同じオーダーなると微粒子としての効果が顕著になることがわかる。r に対する D の変化は単調増加で極大や極小はみられないが、実験的には粉末 X 線回折パターンから見積もられた r に対して D は単純な関数関係にはない。粒径の等しい球を六方最密に詰めても充填率は 74%にしかならないが、分析試料ではみかけの比重がバルクの 90%をこえるものもあるので、実験値をよりよく再現するためには粒径の分布や粒子の詰まりかたについての情報を必要とする。

References

1) 酒井陽一、米沢仲四郎、松江秀明、澤幡浩之、伊藤泰男、岩間三郎、市古三郎
日本化学会第 69 春季年会、3 B2 44、(1995)

A COMPUTER SIMULATION OF γ-RAY LINE SHAPE FROM ^{7*}Li PRODUCED IN FINE PARTICLES

Yoichi SAKAI[1],M. Kenya KUBO[2], Saburo IWAMA[1], Chushiro YONEZAWA[3], Hideaki MATSUE[3],Hiroyuki SAWAHATA[4], Yasuo ITO[4]
[1]Daido Institute of Technology,[2] School of Science, Univ. of Tokyo, [3] Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), [4] Research Center for Nuclear Science and Technology, Univ. of Tokyo.

Slowing down process of ^{7*}Li produced in BN and TiB_2fine particles was simulated. Fine particles gave smaller apparent degradation constant D based on the LSS theory than the bulk. Simulated D values and the experimental ones were comparable but the packing factor and the particle size distribution could also affect D significantly.

2P22 金属フラーレンの中性子放射化による反跳原子効果とトレーサーによるHPLC溶出挙動

（都立大理、立教大原研[A]）○末木啓介、竹下秀治、村上誠、菊地耕一、阿知波洋次、中原弘道、戸村健児[A]

はじめに

金属を含むフラーレンの研究が様々な方法で行われているが、原子炉での中性子照射によって放射化した金属フラーレンの研究をいくつか試みてきた[1)、2)]。この研究の当初から問題になっていた、金属フラーレンが(n,γ)によって生じる原子核の反跳現象が引き起こす炭素の篭と金属原子の間での相互作用について検討してみた。また、今までに報告してきたトレーサーとしてそのHPLC分離挙動に関する研究も新しいタイプのカラムを用いて行ったので報告する。

実験

反跳効果について

ランタンフラーレンはクルードから２段階のHPLC分離を行って粗精製した試料を、スカンジウムフラーレンについてはバッキプレップカラムで分離したフラクションをそれぞれ立教大学原子力研究所のTRIGA II型原子炉において中性子で１２時間照射した。照射後放射化された試料の全放射能を測定した。その後1,2,4トリクロロベンゼン（TCB）で一昼夜抽出したものを0.45 μmのフィルターを用いて分別した。可溶性物質に関しては、溶媒を乾固して、再度トルエンで溶解した。ここで再度フィルターを用いて分離した。この操作で得られた試料をトルエン溶媒でバッキープレップカラムを用いてHPLC分離した。溶離位置が当初の試料と同じものについての放射能を測定して、全体量と比較した。また、TCBに不溶であった成分については、6 M HNO_3を用いて可溶成分の割合も求めた。

HPLC溶出挙動について

試料には、ランタンフラーレンを含むクルードの状態かC_{60},C_{70}を取り除いた試料をもちいた。原子炉照射した試料をCS_2溶液で溶解し、いくつかのカラムについてNaI(Tl)シンチレーション検出器を用いたHPLC分離を行い金属フラーレンの溶出挙動を調べた。

結果

表１に示すような存在度がそれぞれに得られた。ここで、実験の過程と考えられる現象については、HPLCまで行ってその存在が確認されたのは、原子炉中のすべての反応に対して結果的に元のまま存在したものと考えられる。これにたいして、TCBで不溶であって6 M HNO_3に可溶な成分は金属がフラーレンのケージから飛び出した状態で酸溶液中で金属イオンとして存在しているものと考えられる。他の２種類の状態はその中間の状態であるが、TCBで不溶の成分はフラーレン類が破壊した状態であると考えられるが、TCBに可溶な成分は有機溶媒に可溶な物質として存在していると考えられる。

これらの結果からは、La フラーレンのいくつかの種類ではほとんどそのまま存在する確率は変わらない。これに対して、ScC_{82}とLaC_{82}では、その確率は大きく変化している。

La_2C_{80} と LaC_{82} において原子炉内における核反応で生じる反跳によっては大きな変化がないということは、炭素の篭とか金属の存在の仕方にはあまり大きな影響がないことを示していると考えられる。そこで、金属の違いによって生じたこの違いに関して核反応によって生じる反跳エネルギーの違いから検討した。この結果は、反応のQ値の違いとそのとき反跳する原子核の質量数に大きく依存した反跳エネルギーの違いで説明できるという結論を得た。
様々な種類のカラムを用いたHPLCのLaフラーレンの吸着モードでの溶離挙動は、通常のフラーレン類と比較したときに金属の数などによってその溶出挙動が異なる結果が得られたのでそれらについても報告する。

Table 1 The dissolved behavior of activated metallo-fullerenes

	TCB			
	Dissolved HPLC		Residue 6M HNO3	
	Original peak positon (%)	Other (%)	Residue (%)	Dissolved (%)
LaC_{82}	46		20	34
La_2C_{72}	55	16	4	25
La_2C_{80}	57	20	2	21
ScC_{82}	2	42	5	51

Reference

1. 末木啓介ら、第37回放射化学討論会　(1993)
2. 末木啓介ら、第38回放射化学討論会　2P25 (1994)

THE HOT ATOM EFFECT BY NEUTRON ACTIVATION IN METALLO-FULLERENES AND THE STUDY OF HPLC ELUTION BEHAVIOR BY TRACER.

Keisuke SUEKI, Hideharu TAKESHITA, Makoto MURAKAMI, Kouichi KIKUCHI, YOUJI ACHIBA, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
Kenji TOMURA, Institute of Atomic Energy, Rikkyo University

The aims of this work have to investigate hot-atom effect by neutron activation in metallo-fullerenes and to investigate variable HPLC column elution behavior of metallo-fullerenes. The hot-atom effect explained by recoil energy that has a simple mechanism. The elution behavior of metallo-fullerenes had different the elution behavior of ordinary-fullerenes.

2P23　亜鉛をターゲットとしたマルチトレーサーの調製

（放医研）○柴田貞夫・渡利一夫・野田豊
（理研）安部静子・榎本秀一・前田はるか・安部文敏

【はじめに】

マルチトレーサー法とは、同時に製造した多数の元素の放射性核種を用いることにより、多数の元素についてその物理的、化学的挙動を同一条件同時追跡を可能にする新しいトレーサー技術である。[1] この技術を用いた種々の研究が精力的に進められている一方で、マルチトレーサーの製造法にも多くの改良が加えられてきた。これまでに種々の金属箔をターゲットとしたマルチトレーサーの調製について報告してきたが、ここでは第一遷移金属元素のマルチトレーサーを迅速、簡便に得るため亜鉛をターゲットとした試みについて報告する。

【実験】

亜鉛ターゲットの照射は理研リングサイクロトロンの落送管式照射装置を用いて、昨年１１月と本年５月の２回行った。亜鉛箔(25mmφ x 0.2mm) ５枚あるいは２枚をアルミニウム箔で包み、落送球に取り付け、135MeV/nucleonのＮ-14 で１時間照射、１時間冷却後６Ｍ塩酸10mlに溶解した。溶液を陰イオン交換樹脂 Amberlite CG-400 カラムに通し、 0.5Ｍ塩酸20mlで溶離することにより、亜鉛イオンフリーのマルチトレーサー溶液を得た。[2] この溶液を蒸発濃縮した後臭化水素酸に溶解して、無機イオンの吸着挙動の実験に用いた。カラムに吸着した亜鉛イオンは１Ｍ硝酸で溶離した。

【結果と考察】

亜鉛の融点は 419.6°Cと低いため、照射中に融けてしまうことが懸念されたが幸いそのような形跡は見られなかった。

亜鉛箔は水素ガスを放出しながら短時間(約20分)で塩酸に溶解し、カラム操作も約30分で終了した。したがって、照射終了時から３時間以内にマルチトレーサーを実験に供する事が出来、短寿命核種についての挙動も観測することが可能である。

照射２日後のマルチトレーサー溶液および硝酸溶離液のγ線スペクトルを図に示す。

硝酸溶離液中にはＳｃおよびＺｎが検出され、その他の元素は見られない。一方、マルチトレーサー溶液には、Ｚｎは含まれず、Ｂｅ，Ｎａ，Ｍｇ，Ｋ，Ｃａ，Ｓｃ，Ｖ，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，ＮｉおよびＧａが検出された。Ｃｕ-67 とＧａ-67 は同じエネルギーのγ線を出し、半減期も近いためγ線スペクトルだけでは同定できないが、吸着挙動の研究からＧａであると推定された。

亜鉛をターゲットとしたマルチトレーサー溶液は、銅あるいはゲルマニウムをターゲットとした場合にくらべ調製が容易であり、鉄をターゲットとした場合にくらべＦｅ，Ｎｉ，Ｇａについての情報も得ることが出来る。

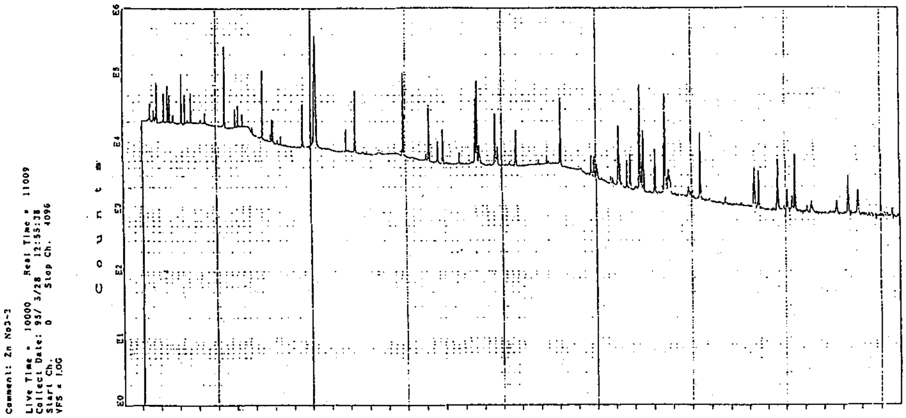


Fig.1. The γ −ray spectrum of the multitracer solution measured 2 days after irradiation of the Zn target with a 135 MeV/nucleon N−14 beam.

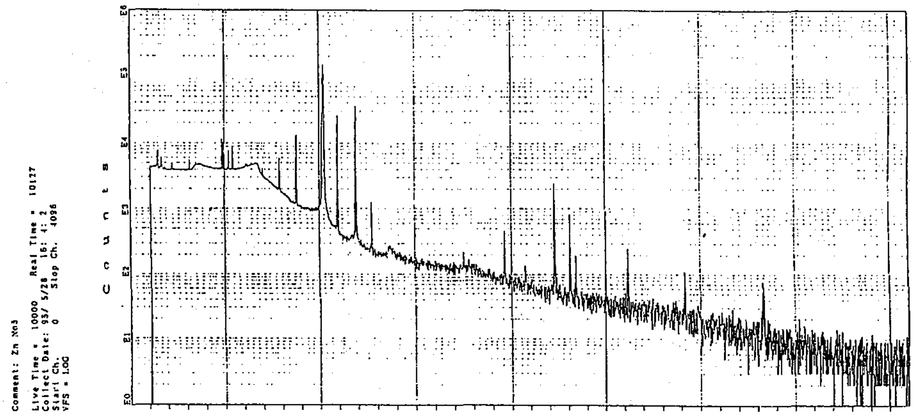


Fig.2. The γ −ray spectrum of the nitric acid fraction measured 2 days after irradiation of the Zn target with a 135 MeV/nucleon N−14 beam.

【参考文献】

(1) 安部文敏；現代化学 No.287（1995年2月）p53-59

(2) K. A. Kraus and G. E. Moore; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1460−1462 (1953)

Preparation of Radioactive Multitracer Solution from Zinc Foil Irradiated with High−energy Heavy Ion

Sadao SHIBATA [*1], Kazuo WATARI [*1], Yutaka NODA [*1], Shizuko AMBE [*2], Shuichi ENOMOTO [*2], Haruka MAEDA [*2], Fumitoshi AMBE [*2]; [*1] National Institute of Radiological Sciences, [*2] The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Zinc foil was irradiated with 135 MeV/nucleon N−14 ion beam. The multitracer nuclides were separated from target material, Zn, by an anion−exchange technique with HCl.

2P24

SEPARATION OF A MULTITRACER FROM AN Au TARGET IRRADIATED BY HEAVY IONS

(RIKEN) R. G. WEGINWAR*, Y. KOBAYASHI, S. AMBE,
B. LIU, S. ENOMOTO AND F. AMBE
* On leave from College of Engineering, CHANDRAPUR-442403 (INDIA)

Introduction: The radiochemical solvent extraction procedure for the extraction of Au(III) from a solution of an Au target irradiated with a N-14 ion beam has been developed. It is based on the extraction of Au (III) with ethyl acetate or isobutyl methyl ketone from 3M HCl in the presence of 2% sodium citrate solution as a masking agent leaving behind a carrier-free multitracer in an aqueous medium. From the organic phase Au(III) tracer with carrier is then back extracted by 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol in an aqueous medium. Various parameters such as effect of pH, HCl concentration, various solvents and interference of other ions in the extraction of Au have been studied.

Experimental: A piece of gold foil was irradiated with 135 MeV/nucleon N-14 ion beam at RIKEN Ring Cyclotron. After cooling, the foil was dissolved in aqua regia and this solution was evaporated to dryness under reduced pressure and the residue was dissolved in 3M HCl [1,2]. An appropriate amount of this tracer solution was taken in a funnel containing 3M HCl and 2% sodium citrate solution as a masking agent and was extracted with an equal amount of ethyl acetate or isobutyl methyl ketone. After equilibration, the yellow-colored organic phase containing an Au tracers with carrier was separated out from the carrier-free multitracer aqueous phase. Then, the organic phase was back extracted by 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol in an aqueous medium. Each phase was counted on 4k MCA coupled with HPGe detector to calculate percent extraction of radionuclides.

Results and Discussion: Several aqueous systems were prepared in acidic range and extractions were carried out with ethyl acetate and isobutyl methyl ketone. Fig.1 shows the extraction percent variation of Au(III) with pH and HCl molarity. It is clear that Au(III) was extracted up to 98% with ethyl acetate and isobutyl methyl ketone at 2-4 M HCl but in pH condition maximum extraction was about 95% at pH 1 and as pH increased percent extraction decreased. Similarly various other organic solvents were examined for Au(III) extraction. But only ethyl acetate, isobutyl methyl ketone and diethyl ether were found to be suitable for extraction of Au(III) with percent extraction up to 98% at 3M HCl. In the interference study, it

was found that the Hg coextraction is about 70% followed by Rb (44%), Re(32%) and Na,Sc,Fe,As,Ru,Te(10-20%). By using 2% sodium citrate solution as a masking agent, the percent extraction of various radionuclides was depressed down to 2-10% except Hg, Rb, Fe, Re and Sc, no major interference being there. Thus the method can be safely used for the extraction of Au(III) to get carrier-free multitracer solution which can be conveniently used for most of the biological and chemical applications.

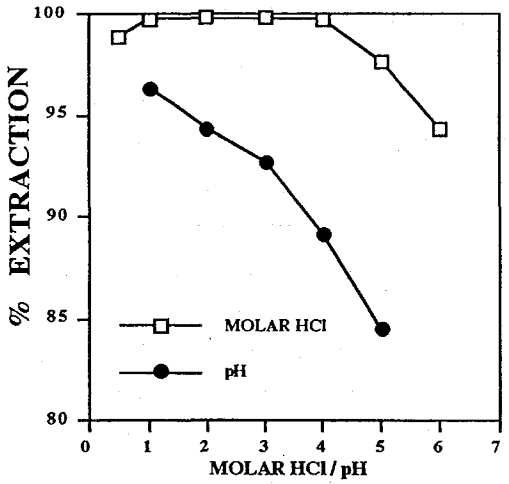


Fig. 1(a) Variation of % Extraction of Au(III) by Ethyl Acetate with Molar HCl and pH.

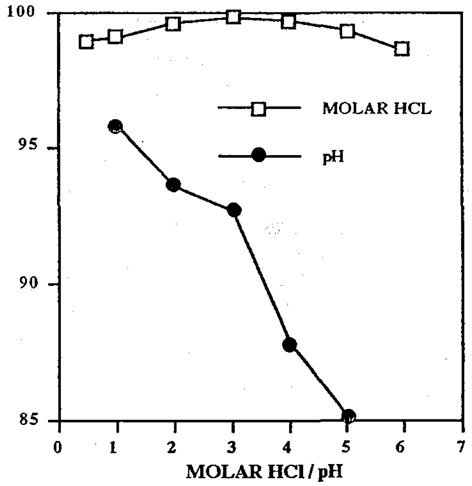


Fig. 1(b) Variation of % Extraction of Au(III) by IBMK with Molar HCl and pH.

References: (1) S. Ambe, S.Y. Chen, Y. Ohkubo, K. Kobayashi, H. Maeda, M. Iwamoto, N. Yanokura, N. Takematsu and F. Ambe: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, **195** (1995) 297. (2) F. Ambe, RIKEN Rev. No.4 (1994)31.

SEPARATION OF A MULTITRACER FROM AN Au TARGET IRRADIATED BY HEAVY IONS

RAJIV WEGINWAR*, YOSHIO KOBAYASHI, SHIZUKO AMBE, BIN LIU, SHUICHI ENOMOTO AND FUMITOSHI AMBE
THE INSTITUTE OF PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH (RIKEN)
*On leave from College of Engineering, CHANDRAPUR-442403 (INDIA)

A radiochemical solvent extraction procedure for Au(III) with ethyl acetate or isobutyl methyl ketone at 3 M HCl has been developed. Even though some radionuclides are coextracted with Au(III), it can be conveniently use for the separation of Au(III) from Au target solution irradiated with a heavy-ion beam and leaving behind a carrier-free multitracer solution.

2P25 Group Separation of a Multitracer from a Gold Target Irradiated by High-Energy Heavy Ions

(RIKEN) B. Liu, S. Ambe, S. Enomoto, H. Meada,
R. G. Weginwar, and F. Ambe

1. INTRODUCTION

Tracer technique is very useful in scientific research. A large number of radioisotopes are produced by irradiation of an Au target with high-energy heavy particles. With a purpose to use them simultaneously, we have developed a "multitracer" technique and its applications to chemical and biological studies are now being under investigation.

From the Au target, a multitracer solution containing many radioisotopes from Be to Hg was obtained. The multitracer solution gave complex γ-ray spectra consisting of more than 400 lines, resulting in overlapping of peaks and in hidden peaks under background. In the beginning, we have used the whole multitracer without group separation. In the course of the studies, we have found interesting results on distribution of rare earth elements (REE) in rats and mice. For these studies, the use of radioisotopes of only rare earth elements is convenient rather than the whole multitracer. There are also special demands for tracers containing small number of radioisotopes such as radioisotopes of alkaline metals, platinum group, and V and VI elements. In response to these demands, we studied separation of the multitracer into some small groups by the methods of solvent extraction and cation-exchange. Our principle of separation is to develop separation methods to yield carrier-free and salt-free radioisotopes for further application of multitracer technique to chemical and biological studies.

2.EXPERIMENTAL

2.1 Solvent extraction of rare earth elements and volatile elements Tc, Re

Di(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid (HDEHP) was used for extraction of rare earth elements from a multitracer solution. Ten cm^3 of a multitracer solution in 0.05 mol dm^{-3} HCl was shaken with the equal volume of 0.02 - 0.5 mol dm^{-3} HDEHP in toluene or heptane for 5 min. Then back extraction was carried out with the equal volume of 8 mol dm^{-3} HCl after the organic phase was diluted by adding the same volume of heptane.

Two cm^3 of the highly acidic solution containing Tc and Re, which was trapped in the process of evaporation of the target solution, was adjusted with NaOH to pH higher than 12, and then a few drops of H_2O_2 was added. The solution was heated in warm water for 10 min. Then Tc and Re were extracted with the equal volume of methyl ethyl ketone (MEK). After phase separation, the organic phase was diluted with CCl_4 and shaken with the same volume of distilled water twice. Re and Tc were back-extracted into the aqueous phase.

2.2 Cation exchange separation of non-volatile tracers.

Fig.1 shows the elution chart of group separation of a multitracer by cation-exchange.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The optimum extraction conditions we used for REE extraction were 0.4 mol dm^{-3} HDEHP-heptane against 0.05 mol dm^{-3} HCl. Under these conditions, all REE were extracted. Back extraction could be carried out from diluted 0.2 mol dm^{-3} HDEHP-n-heptane with 8 mol dm^{-3} HCl. Y, Ce, Eu and Gd were completely back extracted and for Yb and Lu, 95% and 90%, respectively.

Because only Re (VII) and Tc (VII) were extracted by methyl ethyl ketone (MEK), the addition of H_2O_2 increased the extraction efficiencies of Tc and Re.

Group separation of non-volatile tracers turned out successful. Some groups separated from the multitracer have been used in chemical and biological studies.

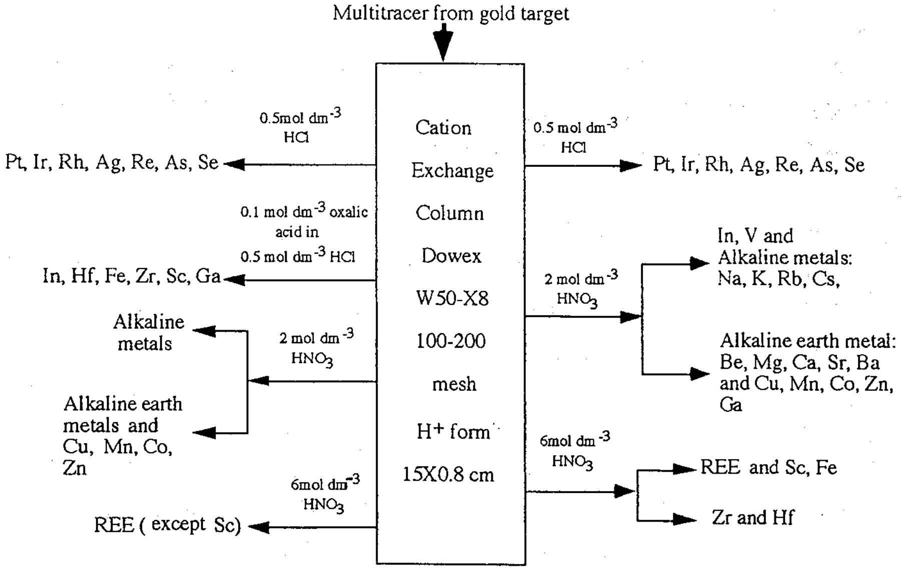


Fig.1 Elution chart of group separation from multitracer by cation-exchange

Group Separation of a Multitracer from a Gold Target Irradiated by High-Energy Heavy Ions

(RIKEN) Bin Liu, Shizuko Ambe, Shuichi Enomoto, Haruka Meada, Rajiv Weginwar, and Fumitoshi Ambe

Group separation of a multitracer from an Au target was carried out by solvent extraction and cation-exchange with the purpose to yield several groups of carrier-free and salt-free radioisotopes for the application to chemical and biological studies.

2P26　無担体^{188}Reを用いた^{188}Re-ＤＭＳＡ錯体の合成

（原研・ Bangladesh At. Energy Comm. *） ○橋本和幸、 Md. Shafiqul Islam *
出雲三四六

【はじめに】

レニウム－186, 188は、その核的性質（^{186}Re：半減期3.78d, 137keVのγ線, 1.08MeV（max）のβ線／^{188}Re：半減期17.0h, 155keVのγ線, 2.12MeV（max）のβ線）から診断と治療が同時にできる核種として注目されている。また、レニウムはテクネチウムと同じ族（７族）に属しており、その化学的性質については、テクネチウムとの類似点も多く、^{99m}Tc同様、幅広い利用が期待されている。演者らは、前回の第38回放射化学討論会において、メチレンジホスホン酸レニウム（^{188}Re-MDP）の最適合成条件について報告し、収率に対する担体添加の効果がみられることなどを明らかにした。

ジメルカプトコハク酸テクネチウム（^{99m}Tc-DMSA）は、腎臓への集積率が高いため、腎疾患の診断に有効な放射性医薬品として幅広く用いられている。さらに、甲状腺がんなどに集積することも知られている。

そこで、本研究では、^{188}W／^{188}Reジェネレータから得られる無担体の^{188}Reを用いて、^{188}Re-DMSA標識化合物の合成条件の検討を詳しく行い、その最適条件を決定すると共に、担体を含む場合との違いについて、比較検討した。

【実験】

^{188}W／^{188}Reジェネレータの調製

三酸化タングステン$^{186}WO_3$（^{186}W濃縮度：99.79%）の粉末約20mgを石英アンプルに封入し、所定のアルミニウムキャプセルに密封後、日本原子力研究所ＪＲＲ－３Ｍ（熱中性子束：9×10^{13} cm^{-2}•s^{-1}）にて、26日間照射を行った。

照射済みターゲット（WO_3）は１Ｍ水酸化カリウム溶液で加熱溶解後、塩酸溶液を用いて、pHを約２に調整し、あらかじめ0.01M HClにより調製したアルミナカラム（14mm I.D.×100mm L：BIO-RAD, AG-4, 100-200 mesh）に添加した。さらに、0.9%NaCl溶液約40mlでカラムを洗浄し、ジェネレータとした。^{188}Reの溶出は、0.9%NaCl溶液約40ml（流速：約２ml/min）により行った。溶出された^{188}Reの化学形は、ペーパークロマトグラフィー（Whatman No.1／0.9%NaCl溶液）により調べた。得られた^{188}Re溶液（9×10^4～6×10^5 Bq/ml）は、そのままDMSA標識実験に用いた。

^{188}Re-DMSA標識化合物の合成

DMSAは、Aldrich製のmeso-2,3-dimercaptosuccinic acidを用いた。標識実験は以下に示す手順で行った。DMSA水溶液にpH調整用の溶液（HCl, NaOH）、酸化防止剤水溶液（アスコルビン酸、ゲンチシン酸、クエン酸）、塩化スズ（Ⅱ）（$SnCl_2$•$2H_2O$）溶液および^{188}Re溶液を加え、反応溶液のpHを測定し、４～６時間室温で（または、沸騰水中30分間）静置した。反応条件によっては、溶液が白濁することがあり、その場合は、分析の直前にろ過（0.45μm）した。^{188}Re-DMSA, $^{188}ReO_2$および未反応の$^{188}ReO_4^-$の各割合は、シリカゲル薄層クロマトグラフィー（Merck No.5735／メチルエチルケトン）およびペーパークロマトグラフィー（Whatman No.1／0.9%NaCl溶液）による分析から求めた。TLCおよびペ

ーパークロマトグラフィーは、適当な長さに分割後、その放射能分布を求めた。
【結果】
還元剤である塩化スズ（Ⅱ）の濃度，反応温度、反応時間，酸化防止剤の添加，DMSAの濃度、pH および担体の添加などの反応条件を変化させて、^{188}Re-DMSAの標識率変化を調べた。その一例として、標識率のpH依存性を図１に示す。^{188}Re-DMSAの標識率は、pH依存性が高く、最適なpHとしては、１～２であることがわかった。このようにして、他の反応条件についても検討した結果、無担体の場合および担体を含むいずれの場合も、最適条件下では、98％以上の高い標識率が得られた。
次に、標識化合物を核医学へ応用するための基本的条件として、その化合物の安定性が高いことが要求される。そこで、得られた^{188}Re-DMSA標識化合物のpH変化に対する安定性について調べた。結果の一例を図２に示す。その結果、無担体の場合および担体を含むいずれの場合も、安定性が非常に高く、標識後、pHを中性からアルカリ領域にあげても、標識率は98％以上であり、pH変化48時間後でも、その分解は認められなかった。

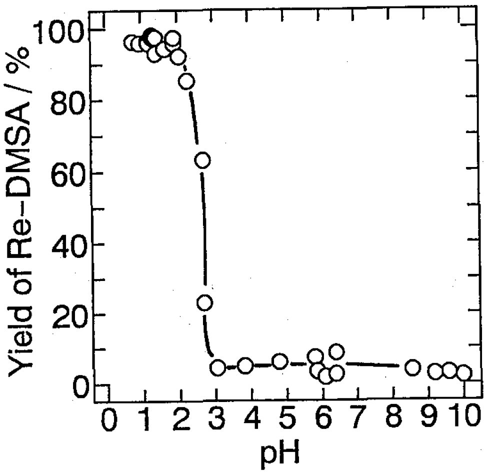


Fig.1 Influence of pH on yield of Re-DMSA

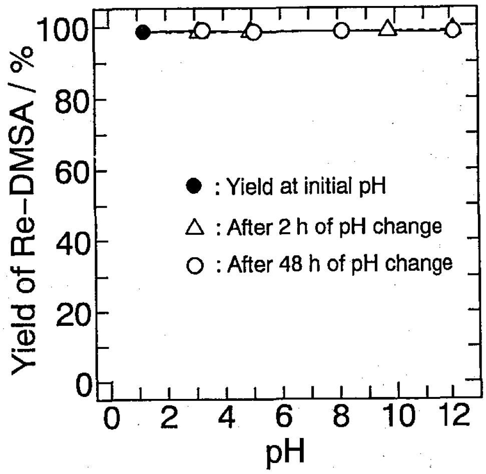


Fig.2 Influence of pH on stability of Re-DMSA

SYNTHESIS OF ^{188}RE-DMSA COMPLEX USING CARRIER-FREE ^{188}RE

Kazuyuki HASHIMOTO, Md. Shafiqul Islam *, Mishiroku IZUMO
Japan Atomic Energy Research Institute, * Bangladesh Atomic Energy Commission

The synthesis of rhenium-DMSA complex using carrier-free Re-188 from a W-188/Re-188 generator was investigated. Dependence of the yield of Re-DMSA upon concentration of stannous chloride, reaction time, antioxidant, pH, temperature and carrier was examined. Under optimum conditions, the yields of Re-DMSA were more than 98% for carrier-free as well as carrier-added Re-188. The stability of Re-DMSA at different pH and time were also investigated.

2P27 希土類元素のDPM錯体の熱クロマトグラフ挙動

(新潟大　理)○登坂容子・古越靖武・田村啓子・工藤久昭・橋本哲夫

<はじめに>

気相での熱クロマトグラフ法は、物質の揮発性の違いにより分離を行う方法であり、速い化学分離を行えるという利点がある。そのため、短寿命の重い元素を分離して、その化学的性質を調べるのに有用であると考えられている。これまでに熱クロマトグラフ法には、酸化物、塩化物、臭化物などが用いられてきた。しかし、これらを用いる方法は高い温度を必要とし、また選択性も低い。したがって、低い温度で分離でき、選択性を高くする必要がある。

我々の研究室では、低い温度で高い揮発性をもち、さらに高い選択性の可能性をもつ物質としてβ-ジケトンであるDPM(Dipivaloylmethane)の錯体を考え、^{252}Cf自発核分裂片の放射性ランタニド元素を用いて、熱クロマトグラフ法による分離実験を行ってきた。

熱クロマトグラフ法では、物質の揮発性の違いにより分離が行われるため、DPM錯体の揮発性の違いを詳しく調べる必要がある。そのために、幾つかのランタニド元素の安定同位体のDPM錯体を合成し、その錯体を用いてガスクロマトグラフ-質量分析器を用いてDPM錯体の揮発温度の測定を行い、DPM錯体の熱クロマトグラフ法への応用について検討を行った。

<実験>

DPM錯体は、ランタニド金属の硝酸塩溶液とDPMを反応させ、DPM錯体を沈殿させることにより合成した。今回の実験では、5種類のランタニド金属 La,Pr,Nd,Eu,HoのDPM錯体を合成した。

得られた錯体を用いてGC-MSによる測定を行った。ガスクロマトグラフと質量分析器との間にガラス製の気化室を入れた。(Fig.1)気化室はガスクロマトグラフのオーブンで加熱できるようになっており、その中に試料を入れ、オーブンの温度上げて錯体を揮発させ、質量分析器で質量スペクトルの測定を行った。

<結果と考察>

以前の研究から、質量スペクトルにおけるDPM錯体の分子イオンピークを観測するための最適条件がわかっている。その条件であるイオン化室200℃、セパレーター250℃、キャリアガスであるヘリウムの流速1.5ml/sec、イオン化法としてイソブタンを用いた化学イオン化法を測定に用いた。

それぞれの金属の錯体について、質量スペクトルを測定し、分子イオンピークのクロマトグラムをとることによって、錯体の揮発温度を求めた。金属の原子番号に対して錯体の揮発温度をプロットしたのものがFig.2である。Fig.2より、原子番号が増加するにつれて、揮発温度は下がる傾向にあることがわかった。錯体の揮発温度が金属によって異なることで、揮発性の違いを示していることより、熱クロマトグラフ法による金属

の分離の可能性が示された。

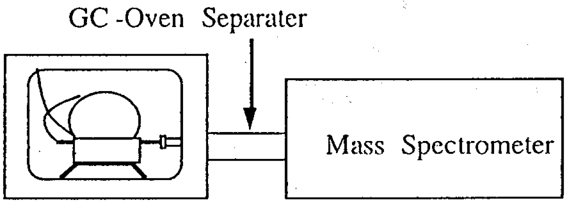


Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

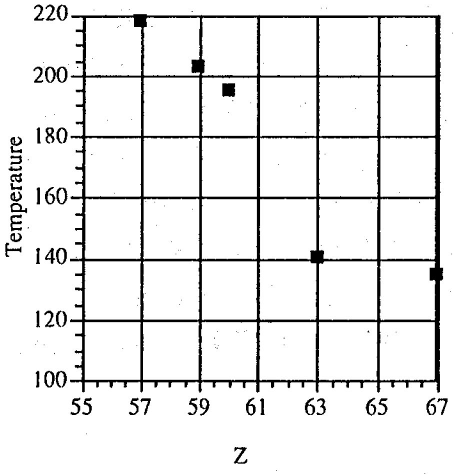


Fig.2 Sublimation temperature of DPM complex

参考文献

1)Kent J.Eisentraut,Robert E.Sievers, J.Am.Soc.,87,5254(1965)

2)田村ら　第38回放射化学討論会　3A11 (1984)

THERMOCHROMATOGRAPHIC BEHAVIOR OF DIPIVALOYLMETHANATE OF RARE-EARTH ELEMENT

Yohko TOSAKA,Yasutake FURUKOSHI,Keiko TAMURA,Hisaaki KUDO,and Tetuo HASHIMOTO,Faculty of Science,Niigata University

It is considered that the thermochromatography is a useful technique for a separation of heavy and trans actinides. To study thermochromatographic behavior of dipivaloylmethanate of rare-earth element, the sublimation temperature of complexes is measured by gas-chromatograph-mass spectrometer.

2P28　ガンマ線カタログ１９９５
－ＳＰＥＣａｎａｌ９５－

（金沢大理）○浜島靖典

【はじめに】

ガンマ線測定のデータ転送，保存，その後処理（特にピーク検出や面積計算）にパーソナルコンピュータ(PC)がよく用いられる。さらにPCで核種の判定も行なおうとすると核データが必要になる。PCで自由（無料で）に利用できるものにはGAMCAT[1]，米国ブルックヘブン国立研究所にある米核データセンター(NNDC;インターネットアドレスhttp://necs01.dne.bnl.gov)のPCNUDATが公開されているが，独自の核データ検索ソフト用であるため，日本ではあまり利用されていない。

現在よく用いられている核データはAtom.Data Nucl.Data Table(1983)[2]のガンマ線カタログ，Table of Radioactive Isotopes[3]があるが，PCでの利用にはデータの入力が必要になる。そこで昨年に引き続き,SPECanal95システムとして全てのPCで利用可能な最新の核データを公開し，あわせてこの核データを簡単に利用できるviewerや核種判定ソフト(PC98,DOS/V及びその互換機用)も公開する。

【核データ】

核データは，核構造・崩壊データに関する国際ネットワークのためにNNDCが維持しているPCNUDAT中のradtionsデータファイル（1994-OCT-31）を用い（分岐比0.1%以上のγ線が収録されていた。），放射線測定に必要なデータのみを抽出した。SPECanal95システムの核データには，約2400個の核種（半減期，壊変様式），約60000本のガンマ線エネルギー，分岐比，各データの誤差が含まれている。

【ファイル構成】

SPECanal95システムの核データは全てのPC使用者が利用できるように，元素毎に103個のASCIIファイル(xx.GCT;xxは元素記号，全部で約1.5Mbyte)にした。従って使用者は自由にデータの修正・加工・追加ができる。さらに核種の判定のため全てのガンマ線をエネルギー順に並べたBINARYファイル(ALL_NUCL.ELF;約2.5Mbyte，分岐比5%以上の縮小版BR_GT5P.ELF;約450kbyte;データ構造公開)を作った。（.ELFファイルはインストール時に自動生成される。）

今回公開のPC98，DOS/V及びその互換機用のviewer等のMS-DOSソフトは，γ線ピーク検出・面積計算(PKarea.EXE)，核データ検索(PKview.EXE)，核種自動判定(PKidnt.EXE)，半減期解析(PKdcay.EXE)およびいくつかのutilityである。

【データの保守・更新】

SPECanal95システムのデータの保守・更新は年1回以上行う予定である。金沢大学のanonymous ftp site(kipcftp.ipc.kanazawa-u.ac.jp(133.28.27.1))の/pub/MSDOS/の下の，nucldata/a2zにGCTファイル他がある。nucldata dirにあるupdate.txt等を参考にされたい。また金沢大学のgopher site, WWW siteでの公開も予定している。フロッピーディスクの郵送にも応じています(データ配布参照)。

【データ配布】

インターネット未接続利用者のため，フロッピーディスクでSPECanal95システムの配布を行います。配布希望者は，ディスク1枚を入れ，宛先を記入した返信用封筒(必ず必要料金の切手添付のこと)を下記まで郵送して下さい。討論会会場でポスターセッション中も受け付けます。

【デモ】

当日は，ノートパソコン(DOS/V機)でSPECanal95システムのデモを行う予定。

連絡先 E-mail: hama@icews1.ipc.kanazawa-u.ac.j
TEL : 0762-64-5689(浜島)
FAX : 0762-64-5742(浜島)
住所 : 920-11 金沢市角間町

References

1. W. Tepel and H. -W. Muller, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **A286**, 443-446(1990).
2. U. Reus and W. Westmeier, *Atom. Data Nucl. Data Table* **26**, 1-406(1983).
3. E. Browne and R. B. Firestone, *Table of Radioactive Isotopes*, edited by V. S. Shirley(Wiley, New York, 1986).

GAMMA-RAY CATALOG 1995

-SPECanal95-

Yasunori HAMAJIMA, Faculty of Science, Kanazawa University,

Gamma-ray catalog database was compiled from radtions file on PCNUDAT of NNDC (National Nuclear Data Center,BNL,USA), adapted for personal computers. SPECanal95 system consists 103 element ASCII files containing over 2400 entries and over 60000 gamma-ray lines, viewer and utilities, and is saved at anonymous ftp site of Kanazawa University(kipcftp.ipc.kanazawa-u.ac.jp(133.28.27.1)/pub/MSDOS/nucldata/a2z).

2P29 JRR-3M 放射化分析設備による短寿命核種中性子放射化分析

（原研東海，放照協*）○米沢仲四郎，市村茂樹，黒沢達也*，松江秀明

1 はじめに

これまで中性子放射化分析（NAA）は，半減期が主に分オーダー以上の核種を対象にして行われてきた。しかし，秒オーダーの短寿命核種を対象とすることにより，通常の方法では分析が困難な F 等の非破壊迅速定量が可能になる。このためには迅速照射設備を必要とする。原研 JRR-3M において高速気送管照射設備を備えた短寿命核種用放射化分析設備（PN-3）が整備された。演者らは，この設備を利用し，半減期 100 秒以下の短寿命核種を対象とした放射化分析の基礎検討を行い，短寿命核種分析が有効な 20 元素の分析感度及び検出限界を求めると共に，各種標準物質の分析に適用した。

2 実験

JRR-3M 放射化分析実験設備(PN-3)：本設備は，気送管照射装置，フード及びγ線スペクトロメーター等で構成される。照射筒（20 mmφ）は炉心重水タンク内に設置され，熱中性子束は 1.9×10^{13} $n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ で，Cd 比が 300 と大きいことを特長としている。試料はポリエチレン製カプセル（17 mmφ x 30 mm）に入れ，窒素ガスで照射筒内に搬送される。照射後試料は 6 秒以内でフードに取り出され，カプセルごとγ線スペクトル測定が行われる。γ線スペクトロメーター（Ge検出器）は，パイルアップリジェクター付き増幅器と高速 ADC を備えた高計数率仕様の回路から構成される。

実験方法：照射及び測定時間は，測定する核種の半減期が 12 秒以下のものについては，5，10 秒に， 13 秒以上の核種は，10，30 秒と定めた。元素の分析感度（cps/g）は，元素の標準溶液又は高純度物質から調製した各元素 4 個以上の標準試料を用い，F，Sc，Se，Hf 等 20 元素について測定した。照射カプセルは，Al 含量 0.5 ppm の高純度ポリエチレンを用いた。

3 結果及び考察

分析法の基礎検討結果：短寿命核種分析では高計数率のγ線測定が必要となる。高計数率γ線測定の検討を行った結果，γ線スペクトル測定に主増幅器のゲート付き積分回路の信号（GI パルス）とパイルアップリジェクターを使用することにより最適な測定が可能であることを確認した。本設備はカプセルごと放射能測定を行うため，照射カプセル材の純度が分析誤差及び検出限界に影響を及ぼす。短寿命核種放射化分析に於いて最も影響の大きい Al 含量を，高純度及び標準ポリエチレンについて分析した結果，高純度品は標準品（5.6 ppm）に比べ約 1/10 であることを確認した。さらに，中性子束の変動は，2日間で 1.1 % であることも確認した。

元素の分析感度及び検出限界：中性子照射により半減期 100 秒以下の放射性核種が生成される 20 元素について，分析感度と検出限界を測定した。検出限界は，空の高純度ポリエチレン製カプセル（5個）を照射･測定し，各元素のγ線ピーク領域の計数値（5試料）の 3σ 値から求めた。得られた結果を Table 1 に示す。表より，Sc，In，Hf が最も分析感度が高く，検出限界は 4～14 ng であった。また，他の方法では分析が困難な F の

検出限界は 530 ng であった。

適用例：高分析感度の元素 F, Se 及び Hf について実試料分析への適用を検討した。Oyster Tissue 及び茶葉中の F, Bovine Liver 中の Se 及び Zr, ジルカロイ中の Hf 等の定量を行い，本法の精度，正確さ及び検出限界を評価した。

Table 1 Analytical sensitivities and detection limits

元素	核種	半減期 s	Eγ keV	照射 s	測定 s	分析感度 cps/g	検出限界 g
O	^{19}O	26.91	197.14	10	30	$(9.09\pm0.51)\times10^{1}$	3.36×10^{-2}
F	^{20}F	11.03	1633.60	5	10	$(4.11\pm0.12)\times10^{5}$	5.30×10^{-7}
Cl	^{38m}Cl	0.715	671.33	5	10	$(5.68\pm3.80)\times10^{2}$	3.82×10^{-4}
Sc	^{46m}Sc	18.7	142.53	10	30	$(7.51\pm0.36)\times10^{8}$	7.86×10^{-9}
Ge	^{75m}Ge	47.7	139.54	10	30	$(1.39\pm0.048)\times10^{6}$	5.09×10^{-6}
Se	^{77m}Se	17.45	161.92	10	30	$(8.70\pm0.27)\times10^{7}$	5.39×10^{-8}
Rb	^{86m}Rb	61.02	556.07	10	30	$(5.89\pm0.37)\times10^{5}$	2.58×10^{-6}
Rh	^{104}Rh	42.3	555.83	10	30	$(5.61\pm0.12)\times10^{7}$	2.17×10^{-8}
Pd	^{107m}Pd	21.3	214.9	10	30	$(7.47\pm0.83)\times10^{4}$	5.06×10^{-5}
Ag	^{110}Ag	24.6	657.76	10	30	$(3.38\pm0.10)\times10^{7}$	2.21×10^{-8}
In	$^{116m2}In$	2.18	162.39	5	10	$(3.26\pm0.075)\times10^{8}$	4.24×10^{-9}
Sb	$^{124m1}Sb$	93.0	498.4	10	30	$(4.51\pm0.60)\times10^{4}$	2.84×10^{-5}
Ce	^{139m}Ce	56.4	754.21	10	30	$(3.50\pm0.12)\times10^{2}$	2.90×10^{-3}
Dy	^{165m}Dy	75.48	108.16	10	30	$(3.71\pm0.34)\times10^{8}$	1.05×10^{-8}
Er	^{167m}Er	2.28	207.79	5	10	$(1.22\pm0.26)\times10^{7}$	9.70×10^{-8}
Yb	^{177m}Yb	6.41	104.5	10	30	$(5.22\pm1.75)\times10^{6}$	1.75×10^{-6}
Hf	$^{179m1}Hf$	18.68	214.31	10	30	$(4.24\pm0.11)\times10^{8}$	1.37×10^{-8}
W	^{183m}W	5.13	107.93	10	30	$(1.98\pm0.24)\times10^{5}$	1.99×10^{-5}
Ir	$^{192m1}Ir$	87.0	58.0	10	30	$(1.02\pm0.44)\times10^{5}$	3.08×10^{-5}
Pt	^{199m}Pt	13.6	391.93	10	30	$(1.99\pm0.18)\times10^{4}$	1.36×10^{-4}

Short-lived neutron activation analysis with JRR-3M neutron activation analysis facility

Chushiro YONEZAWA, Shigeju ICHIMURA, Tatsuya KUROSAWA*, Hideaki MATSUE
Japan Atomic Energy Research Institute, *Radiation Application Development Association

Neutron activation analysis for nuclides with half-life shorter than 100 s has been studied using JRR-3M neutron activation analysis facility. Analytical sensitivities and detection limits for 20 elements including F, Sc, Se, Hf were measured. The present method was applied to determination of F in oyster tissue, Se in bovine liver and Hf in Zr and Zircaloy. Accuracy, precision and detection limits were evaluated.

2P30　k_0法を用いた中性子放射化分析の導入

（原研東海，放照協*）米沢仲四郎，○松江秀明，*黒沢達也，笹島文雄

1．はじめに

中性子放射化分析による元素の定量は，主に比較法により行われるが，標準試料調製(特に多元素定量に於いて)の煩わしさが最大の欠点となる。このような欠点を解決するため，元素含量を核データー等から計算する絶対法及び使用する照射孔，測定器に依存した比例定数から計算する単一標準法等が考案されてきた。しかし，絶対法に於いては，核データーの不正確さ，中性子束及び中性子スペクトル測定の誤差等による定量値の不正確さ，また，単一標準法に於いては，非汎用性の比例定数測定の煩わしさ等の欠点を有する。これらの欠点を解決するため，汎用性の複合核定数（k_0）を用いるk_0法[1]が提案され，ヨーロッパ等を中心に広く用いられてきている。また，最近 IBM-PC用のプログラム（KAYZERO/SOLCOI）も発売され，k_0法が一般的に利用できるようになった。演者等は，KAYZERO/SOLCOI による多元素定量法の検討を行ったので報告する。

2．k_0法の原理

通常k_0法は，試料と同時にフラックスモニター（Al-Au 箔等）を照射し，定量元素及びフラックスモニター元素の比放射能$A_{sp,a}$,$A_{sp,m}$，定量元素に対するモニター元素のk_0値($k_{0,m(a)}$)と照射場に関する特性 f, α 及び検出効率$\varepsilon_{p,m}$，$\varepsilon_{p,a}$等から，次式により元素濃度ρ_a（μg/g）が得られる。

$$\rho_a(\mu g/g) = \frac{A_{sp,a}}{A_{sp,m}} \cdot \frac{1}{k_{0,m(a)}} \cdot \frac{G_{th,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_{0,m}(\alpha)}{G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\alpha)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}} \cdot 10^6$$

ここで，添字m, a はそれぞれ同時に照射するフラックスモニター元素及び定量元素を表す。また，熱中性子及び熱外中性子の自己遮蔽補正係数をG_{th}, G_e，共鳴積分I_0と放射化断面積σ_0の比をQ_0で示す。照射場に関する特性は，熱中性子束と熱外中性子束の比 f と熱外中性子スペクトルの 1/E からのずれを表す係数 α であり，試料と同時または別個に照射した Zr 箔の ^{97}Zr 及び ^{95}Zr のガンマ線計数値から求められる。また$k_{0,m}$(a) 値は，原子量，断面積，ガンマ線放出率を複合した核定数であり，核種のガンマ線ごとに評価された値が整備されている[2-4]。

3．プログラムの構成

プログラムは，k_0法による元素濃度計算を行う KAYZERO と測定試料の立体角及びカスケードガンマ線による同時計数の補正等を行う SOLCOI から構成される。KAYZERO/SOLCOI による計算の流れを Fig. 1 に示す。本プログラムには，ガンマ線スペクトル解析プログラムは含まれていなく，通常 SAMPO90 によりガンマ線スペクトルを解析し，その解析結果を使用してk_0法の計算が行われる。

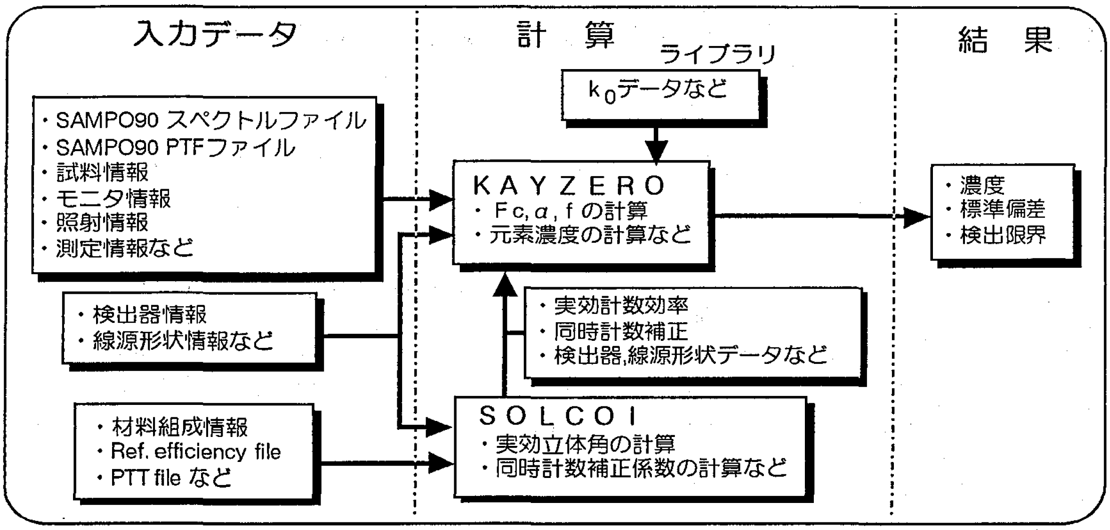


Fig.1 Scheme of the KAYZERO/SOLCOI program

4. 適用例

本解析プログラムを使用し，各種海洋環境試料（ムラサキイガイ，ホンダワラ，ヒジキ，ホタテ，Oyster Tissue），石炭灰及び岩石等の標準物質中の多元素定量を行った。中性子照射場としてJRR-2気送管を選び，照射場に関する特性 f，α と Ge検出器の計数効率を正確に測定し，上記各種標準物質の分析を行った。標準物質の分析結果から，KAYZERO/SOLCOIによる多元素定量の精度，正確さを評価した。

文献 1. A.Simonits, F. De Corte, J. Hoste: *J. Radioanal. Chem.*, **24**, 31-46 (1975). 2. A. Simonits, L. Moens, F. De Corte, et al.: ibid., **60**, 461-516 (1980). 3. L. Moens, F. De Corte, A. De Wispelaere, et al.: ibid., **82**, 385-452 (1984). 4. F. De Corte, A. Simonits, et al.: ibid., **133**, 3-41 (1989).

Utilization of neutron activation analysis computer program KAYZERO/SOLCOI based on $\mathbf{k_0}$ standardization

Chushiro YONEZAWA, Hideaki MATSUE, Tastuya KUROSAWA* and Fumio SASAJIMA
Japan Atomic Energy Research Institute, *Radiation Application Development Association

Multi-element analysis using NAA computer program KAYZERO/SOLCOI based on k_0 standardization has been carried out. Effective solid angle and coincidence correction factors for the KAYZERO are calculated by the SOLCOI, and the elemental concentrations are calculated by the KAYZERO. The programs have been applied to the analysis for several reference materials such as marine environmental materials, coal fly ash and rock. The accuracy and precision of the present methods have been evaluated from the analysis.

2P31

アルミニウムおよびその腐蝕物の微量成分
ー放射化分析法とICPーAES法の比較ー

（京大原子炉）　○小林愼江、高田實彌、川本圭造、義家敏正

はじめに

プラズマ発光法（ICP）等の開発・普及にともない、微量元素分析法としての放射化分析法（NAA）は、今、改めてその特徴を問われていると言って過言でない。

京大炉（KUR）水圧輸送管照射設備（通称 ハイドロ；Hyd）のハイドロキャプセル輸送管（材質 アルミニュウ合金5052）に腐蝕が生じ、その調査の一環として腐蝕物の成分と化学形とを調べた。この際、元素分析法としてNAA法とICP-AES法を併用して両方法の比較を試みた。

実験および結果

【試料】　ハイドロキャプセル輸送管は、KURで水圧輸送管照射したキャプセルを炉頂のサブプールからホットケーブ地下溝に送るための、材質 Al合金5052、内径44mm、厚さ3mmのパイプで、サブプールから生体遮蔽を貫通してサブパイルルームに抜け、さらにホットケーブ室地下溝に通じている。生体遮蔽の中では、外側は外径60.5mm、内径52.9 mmのスチール管で保護されており、Al管とスチール管の間隙は中空になっている。一方、Al管内部は水で満たされている。（Fig.1 参照）スチール管の底部で水の漏洩が検知され調べた結果、生体遮蔽貫通部のサブプールに近い上部と中間部（炉心の高さ位置）および下部の３カ所にAl管の腐蝕が認められた。いずれも長さ数十cmにわたって、表面は茶色、内部は黄色あるいは白色のもろい腐蝕生成物が生じ付着していた。この付着物をテフロン被覆のスパーテルないしダイヤモンドカッターで削り落として捕集し、粉砕後よく混合して試料とした。腐蝕がAl管の外側で著しいことから、腐蝕は外壁から内部へ進行したと判断した。一部では管の内壁まで達し、ピンホールを創生していた。原材料のAl合金についてもNAAおよびICP-AESでの元素分析を行った。

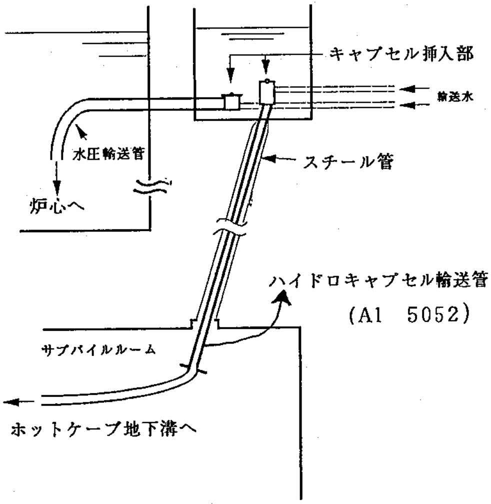


Fig.1. The hydro−capsule conveyor of the KUR

【放射化分析】　付着物（50～85mg）および原材料のAl合金(25～66mg)を精秤して、ポリエチレン製の袋に封入し、KURの圧気輸送管で中性子照射を行った。γ線スペクトルを測定し、含有元素を定性・定量分析した。解析は絶対法によった(1)。モニターとして、短寿命核種（グループA）ではNa, Mnを、中寿命核種（グループB）および長寿命核種（グループC）ではCo, Cr, Sbを用いた。利用照射設備、照射時間、測定時間および検出核種の一例をTable 1に示す。

Table 1. Conditions of activation analysis and nuclides detected

グループ	照射設備	照射時間	冷却時間	測定時間	検出・分析核種
A	Pn-3	20 sec	15 min.	200 sec	^{28}Al, ^{56}Mn,
B	Pn-2	1hr	1 week	8,000 sec	^{48}Sc, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{76}As, ^{82}Br, ^{122}Sb, ^{131}Ba, ^{198}Au, ^{239}U,
C	Pn-2	1hr	1 month	20,000 sec	^{48}Sc, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{181}Hf,

【ICP-AESによる分析】 約60mgの試料を精秤し、塩酸を加えて加熱・溶解した後硝酸を加えて加熱し、さらに純水を加えて60分間加熱した。1ml程度に濃縮し、純水で全量を50mlとした。この溶液を8.0 μmのミリポアフィルターで濾過し、試料溶液とした。不溶性成分は0.2mg以下であった。試料を加えずに同様の操作で得られた溶液を対照溶液として、島津シーケンシャル形プラズマ発光分析装置ICPSA-1000IIIを用いて定量した。

【結果の比較】 両方法による腐蝕生成物(CP)の分析結果を、Al合金(alloy)のNAAによる分析結果とともにTable 2に示す。

Table 2. Results of multielement analysis of the aluminum alloy 5052 and its corrosion products (μg/g)

試料	方法	Al	Mn	Fe	Cr	Co	Zn
CP	NAA	3.28×10^{5}	1.94×10^{2}	7.73×10^{4}	5.37×10^{2}	1.31×10^{0}	4.39×10^{1}
CP	ICP	3.41×10^{5}	1.06×10^{2}	9.01×10^{4}	5.41×10^{2}	3.38×10^{0}	4.22×10^{1}
alloy	NAA	8.75×10^{5}	3.87×10^{2}	2.23×10^{4}	1.54×10^{2}	6.90×10^{-1}	3.83×10^{1}

腐蝕物中のAl量はNAA法とICP法でそれぞれ33%と34%でよい一致を示した。Al量については合金中の量もICP法で求められており、88.5%の値を得ている。CrおよびZn量の一致もAlと同程度あるいはそれ以上である。Feはオーダー的に一致している。腐蝕物中のFeはAlの量を基準として、Al合金の10倍程度あり、腐蝕がFeイオンの作用により進行したことを示唆している。

【腐蝕物の化学形】赤外吸収スペクトルにO−H伸縮振動バンドが観測され、水酸化アルミニウムの存在が示唆された。腐蝕物の未定量成分(65%)には酸素および水素がある。

文献

(1) M. Koyama and R. Matsushita, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 58 (1980) 235.

Multielement analysis of aluminum alloy 5052 and its corrosion products by neutron activation analysis and ICP-AES

Mitsue KOBAYASHI, Jitsuya TAKADA, Keizo KAWAMOTO and Toshimasa YOSHIIE
Research Reactor Institute, Kyoto University

Corrosion was detected at some positions of the hydro-capsule conveyor of the KUR. To investigate the corrosion process, the element analysis of both the corrosion products and the aluminum metal of the conveyor was made by neutron activation analysis and ICP-AES. A good agreement was obtained between the values obtained by the two techniques, for aluminum, chromium and zinc. The chemical form of the corrosion products was studied by infrared spectroscopy. Discussion was made on the corrosion process.

2P32 中性子放射化分析による食用豆類の微量元素組成分析

（金沢大理）○宮本ユタカ・J. H. Zaidi・坂本　浩

【序】経済的発展を背景にした食生活，公衆衛生の向上は，我々の寿命を伸ばしてきた．しかし，一方では成人病の増加などの問題も上がってきた．近年，微量元素と健康については種々の方面から研究が進み，栄養素としてその重要性がますます高まっている．我々が栄養源としている数多くの食品の中で，豆類は植物の種子部として特別な部位を構成し，また，国・地域によっては大量に摂取されている．そこで本研究は，微量元素の年間摂取量を知るための手がかりとするために，産地が日本内外にわたる12種類の食用豆について機器中性子放射化分析(INAA)および光量子放射化分析(PAA)で必須及び毒性微量元素を定量し，種類，産地による微量元素含量の違いを比較検討した．更に，共同研究者が同じ手法で定量した食用スパイスの微量元素の結果(1C07)[1]とも比較し，食用部位による違いなどについても検討した．

【試料】国内で一般的な大豆や小豆など8種類12試料と，インド近隣諸国で食されている4種類の合計12種類，16試料について生豆をそのまま用いて分析した．種類と産地は表1にまとめた．

試料は蒸留水で洗浄し，減圧乾燥機で55℃,5-6時間乾燥した後，外からの汚染がないように3重にしたビニール袋に入れて，ステンレス乳鉢で60メッシュ以下に粉砕した．その後，更に減圧乾燥機に入れて55℃で24-48時間乾燥させた．

比較標準には植物標準試料の中では比較的微量元素を多く含んでいる Bowen's Kale (キャベツ)，NIST発行の SRM-1573(Tomato leaves)そして国立公害研究所発行の NIES No.7(茶葉)を1カプセルに入れた．

【照射】INAA, PAA いづれも京都大学原子炉実験所で照射，分取，測定を行った．

1.INAA　調製した試料100-150mgを計り取ってポリエチレン管に封入し，圧気輸送管(Pn-2及びTC-Pn)で2分間, 40分間，あるいは30時間照射した．

2.PAA　直径10mm，厚さ3-5mmのペレットに加圧成型した試料300mgを高純度アルミ箔に包み,5-6個を1組として石英管に封入して制動放射線を照射した．照射は電子線加速器で約30MeVに加速した電子線を白金板で制動放射線に転換し，石英管を循環冷却した水槽中に沈めて2時間照射した．照射後，試料を石英管から取り出して新しくアルミ箔に包み直し，測定試料にした．フラックスの変動は石英管の先頭，中央，後部に置いた金箔で補正した．CaやSrの定量にはそれぞれ ^{44}Ca(γ, p)^{43}K, ^{88}Sr(γ, n)^{87}Sr反応を使った．含有量は乾燥重量当たりで表現した．

【結果と考察】代表的な元素について試料による含有量の違いをMn, K, Caについて図1に示した．どの種類においてもKは1-2%と多く含まれていたが，特に大豆及び小豆には多く，約2%含まれていた．また，大豆にはMnやNaが特に多く含まれ，小豆やいんげん豆ではマンガンが約20ppmに対して，大豆は30-50ppm含まれていた．ナトリウムでは60-80ppmと他の種類の豆に比べてとても多く含まれていた．これらは，大豆が他の豆類と比べ蛋白質や油脂を多く含む，といった成分の違いが影響していると考えられる．

インド産の豆類は，例外的にチャナ豆にClが1056ppm，ムング豆にCaが4500ppmと多く含まれていたが，これらの豆は測定された元素組成からみれば大正金時豆と似た組成を示した．

白目大豆の産地による違いは，中国産のものはSr，アメリカ産はAlに富んでいた．北海道産はアルミニウム，マグネシウムが他の産地のものより低い値を示した．白目大豆，黒大豆とも，北海道産の黒大豆がマンガンを48ppmと特異的に多く含んでいるのを除いて，マンガン及びカリウムは産地に関係なくそれぞれ30ppm, 2%であった．

これら豆類の結果と食用スパイスを比較すると[1]，カリウムの含有量はどの様な種類でも2%

程度であったが，他の測定された元素ではスパイスが全体的に含有量が高い．クミンは種子部のスパイスであるが非常に高く，同じ種子である豆類とは大きく異なる．これは種類の違いの他に，種子を覆っている外皮の厚さや組織も影響していると考えられる．

討論会では他の元素，Na, Mg, Al, Cl, Sc, V, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Cs, La, Ce, Eu, Hg などの含有量や豆の種類産地による特徴についても報告し，スパイスの結果とともにこれらの食品を経由する微量元素摂取にも言及したい．

Table 1 : Sample list of commly consumed food pulses

No.	English name	Japanese name	origin
1	soy beans	白目大豆	China
2	soy beans	白目大豆	America
3	soy beans	白目大豆	Japan(北海道)
4	soy beans	白目大豆	Japan(富山)
5	soy beans(black)	黒大豆	Japan(北海道)
6	soy beans(black)	黒大豆	Japan(丹波)
7	azuki beans	小豆	Japan(北海道)
8	kidney beans	大正金時豆 (いんげん豆)	Japan(北海道)
9	kidney beans	中長鶉豆 (いんげん豆)	Japan(北海道)
10	kidney beans	虎豆 (いんげん豆)	Japan(北海道)
11	kidney beans	大手亡 (いんげん豆)	Japan(北海道)
12	red pea	赤えんどう豆	Japan(北海道)
13	chana Dhal	チャナ豆	India
14	Moong Dhal	ムング豆	India
15	Udad Dhal	ウダッド豆	India
16	Tur Dhal	トゥール豆	India

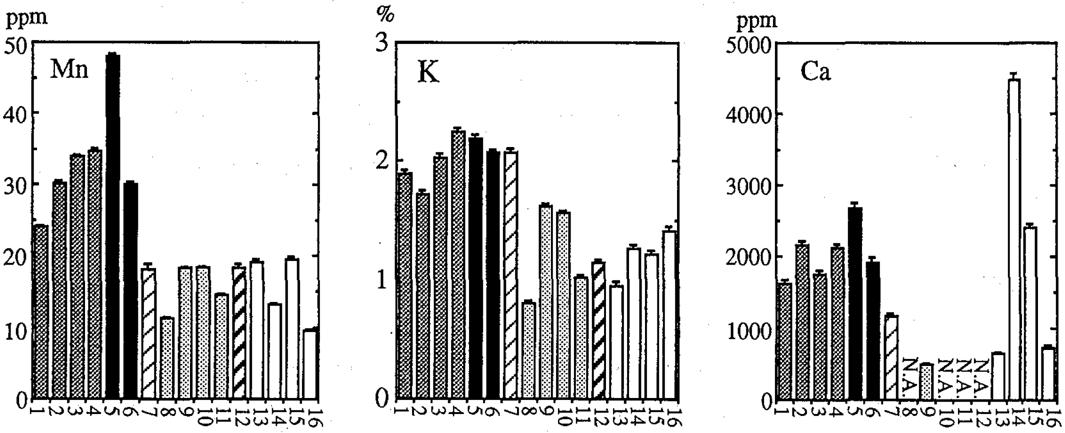


Fig. 1 Elemental abundances of pluses. Samples No. is corresponding to Table 1.
N.A. : not analyzed

1) J.H. Zaidi, 宮本ユタカ, 坂本　浩,　第39回放射化学討論会要旨集 1C07 (1995).

Trace Element Analysis of Commonly Consumed Food Pulses by Neutron Activation Analysis

Yutaka MIYAMOTO, J.H.Zaidi, Koh SAKAMOTO
Faculty of Science, Kanazawa University

Trace elements have been determined by instrumental neutron activation analysis (INAA) and photon activation analysis (PAA) in 16 pulses of different origin (Table 1). The results on K, Mn and Ca are exemplified in Fig. 1. K are 1-2% in all the samples, essentially rich in all the soy beans which are also rich in Mn and Na. This may be related to high protein and oil in soybeans. Noted are high Sr in Chinese soy beans and high Al in American soy beans and depletion of Al and Mg in Hokkaido's. Data and characteristics of other elements will be presented and discussed with respect to literature values, species and origin, and spices data presented in our paper 1C07 in this symposium.

2P33 速いタイマーカウンター回路と時間間隔解析法（TIA）によるサブミリオーダー相関事象の選択的抽出

（新潟大・理）　橋本哲夫、○岩橋貴志、福山直人、
米山裕美子、手代木泰浩

1．はじめに

ある時間間隔内でのランダム事象と相関事象は、その事象発生時間間隔の統計的処理により区別して計数出来る。この原理を用いた時間間隔解析法（Time Interval Analysis Method、以下TIA法と略）を液体シンチレーションカウンターから発生する放射壊変由来のパルスに適用し、ミリ秒オーダーの相関事象の簡便計数を行っている。この場合、パルスーパルス間の時間間隔を統計的に処理することにより、様々な混合核種に由来するランダムなパルス時系列の中から相関事象（Th系列：$^{220}Rn \rightarrow {}^{216}Po \rightarrow$（$T_{1/2}$=145ms）、Ac系列：$^{219}Rn \rightarrow {}^{215}Po \rightarrow$（$T_{1/2}$=1.78ms））を選択的に抽出計測し、Th系列及びAc系列の極微弱なα放射体の定量をこれまで検討してきた。

U系列には$^{214}Bi \xrightarrow{\beta} {}^{214}Po \xrightarrow{\alpha}$（$T_{1/2}$=0.17ms）のサブミリオーダーの相関事象が存在するため、通常のパソコン用のタイマーカウンター回路の処理速度では対応しきれないことが分かって来た。そこでTIA法において、Th系列とAc系列それぞれの相関事象の同時測定のみならず、U系列相関事象の正確な測定を目的とし、計数の時間的分解能の向上のために、従来用いていたものよりも高速のタイマーカウンター回路を製作しその性能を調べた。

2．実験方法

測定すべき壊変系列を含む溶液をRa用抽出シンチレーター（ETRAC RADAEX$_\alpha$）によって抽出し、測定試料とした。測定装置は液体シンチレーションカウンター（ORDELA, 8100AB）、マルチチャンネルアナライザー、タイマーカウンター回路内蔵パーソナルコンピュータで構成されている。

カウンター回路はTTLのみを使用し、PC-9801用として製作している。新旧タイマーカウンター回路の仕様を表1に示す。

3．結果と考察

図1に、^{226}Raを試料としてU系列相関事象（$^{214}Bi \xrightarrow{\beta} {}^{214}Po \xrightarrow{\alpha}$（$T_{1/2}$=0.17ms））を新旧のタイマーカウンター回路で測定した結果を示す。

TIA法によって時間間隔に対する壊変度数の分布を調べると、ランダムに発生するパ

ルスに由来する成分（直線）と、相関事象の娘核種の半減期に由来する成分（指数関数的に減少する曲線）から成ることが分かる。図1によれば、従来使用していたカウンター回路では1ms以内の短い時間間隔の事象を数え落としているが、新たに製作した回路では問題なく計数しており、第0チャンネル（0～0.5msの時間間隔）の高い計数値は、U系列のβ-α相関事象（0.17ms）を数え落とすことなく計測していることを示している。このカウンター系を使用することにより、これまでは難のあったサブミリ秒オーダー相関事象の計測、定量に関して実用的な値が得られることが分かった。

表1. 新旧カウンター回路の仕様比較

型　式	タイムカウンター		
	clock周波数	clock周期（時間分解能）	bit数
従来型（市販品）CONTEC TIR6	10kHz	0.1ms	16
新型（独自製作）	307.2kHz	3.26μs	24

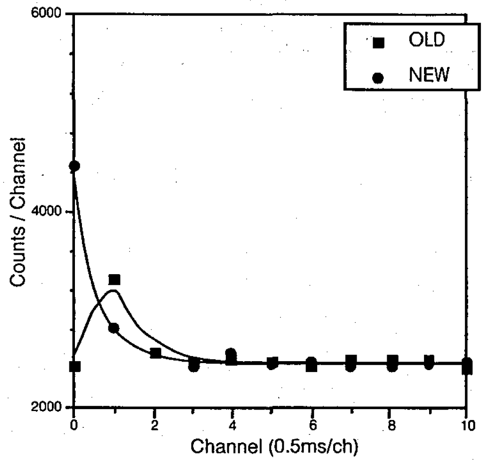


図1. U系列β-α相関事象の時間間隔分布

Improvement of Time Interval Analysis Using Hand-Made High-Resolution Time Counter Module

Tetsuo HASHIMOTO, Takashi IWAHASHI, Naoto FUKUYAMA, Yumiko YONEYAMA, Yasuhiro TESHIROGI, Faculty of Science, Niigata University

For the determination of radionuclides, time interval analysis (TIA) of pulse events has been successfully applied to the selective extraction of the correlated decay events, ^{220}Rn-^{216}Po (Th series) and ^{219}Rn-^{215}Po (Ac series) , by means of a liquid scintillation system combined with personal computer system.

In the present experiments, a hand-made time counter (24 bits) module with rapid clock was introduced. The new module improves time resolution towards sub-millisecond regions and makes it possible to determine β-α correlated decay events due to shorter intervals, ^{214}Po-^{210}Pb (U series) decay process.

2P34　Kurie plot の非直線性について

（共立薬大）○本間義夫、村瀬裕子、繁田恵子

【緒言】

運動量ηをもつβ粒子の数をN(η)とし、対応するFermi関数をF(Z,η)とすると、許容転移の場合

$$\sqrt{N(\eta)/\{F(Z,\eta)\cdot\eta^2\}} \propto (T_{max} - T)$$

である。ここで、ηはm_0c単位（m_0は電子の静止質量）で表わしたβ粒子の運動量、T_{max}、Tはそれぞれβ粒子の最大運動エネルギー、運動エネルギーである。したがって、$\sqrt{N(\eta)/\{F(Z,\eta)\cdot\eta^2\}}$ を相当するβ粒子の運動エネルギーに対してプロットして、β粒子の最大エネルギーを容易に求めることが出来る。本研究室におけるβ粒子の液体シンチレーションスペクトロメータによる測定、Kurie plotを用いた最大エネルギー測定に際して、Kurie plotが特に低エネルギー部において直線性を示さないことを見いだした。

【実験】

^{35}S：^{35}S－dioctyl sulphide（Amersham社）0.03gを10 mlの液体シンチレータ（PPO 4g, dimethyl-POPOP 0.03gをトルエン１Ｌに溶解したもの）に溶解後、窒素ガスを１５分間通気し溶存酸素を除去する。

^{45}Ca：$^{45}CaCl_2$の0.1N HCl溶液（Amersham社）0.01gを測定バイアルに採り、暖めて大部分の溶媒を除去し、水溶性液体シンチレータ　Ultima Gold（Packard社）10滴で溶解後、^{35}Sの場合と同じ液体シンチレーター10mlに溶解する。さらに１５分間窒素ガスを通気する。

^{3}H、^{14}C：Packard社のunquenched standard。

βスペクトルの測定に先だって、試料の化学クエンチングの程度を示すＥＳＣＲ値、あるいはＨ＃を常法により測定した。

測定には主としてアロカ社のＬＳＣ－３５００およびＢｅｃｋｍａｎ社５８０１型、６０００型液体シンチレーションスペクトロメータを用いた。また、液体シンチレーションスペクトロメータのエネルギー較正には^{51}Ｃｒ、^{55}Ｆｅ、^{133}Ｂａ、^{241}Ａｍ、^{131m}Ｘｅ、^{113}Ｓｎ、^{137}Ｃｓ、^{60}Ｃｏからの低エネルギーＸ線、γ線、内部転換電子、コンプトン端などを用いた。

【結果および検討】

測定したβスペクトルから$\sqrt{N(\eta)/\{F(Z,\eta)\cdot\eta^2\}}$ を算出し、対応するβ粒子のエネルギー（運動エネルギー）に対してプロットし、Kurie plotを求めた（Fig. 1 - 3）。従来、許容遷移のKurie plotは直線を示すとされてきたが、本研究の結果では、確かにE_{max} 近傍ではE_{max}に収斂する直線であったが、低エネルギー部分では直線からずれることがわかった。

液体シンチレーションスペクトロメータによるエネルギー測定では、１）化学クエンチングによるスペクトルの低エネルギーへの移行が無いこと。２）スペクトロメータのエネルギー依存性が無いこと。言い換えればエネルギー・チャンネルの間に直線性が有ることが必要である。１）については、試料の化学クエンチングの指標となるＥＳＣＲの値が^{3}H(33.24)、^{14}C(33.14)、^{35}S(33.42)、^{45}Ca(33.52)であり、化学クエンチングによるβ

スペクトルの低エネルギーへの移行は無視出来る。また、2）については、既知エネルギーのe⁻を用いてエネルギー・チャンネルの較正を行い、Fig. 4に示すように、エネルギーとチャンネルの間には直線性があること（5.9keV以下を除く）を確認している。従って、Kurie plotの直線からのずれを、試料の化学クエンチングあるいは、液体シンチレーションスペクトロメータのpulse height responseに帰することはできない。

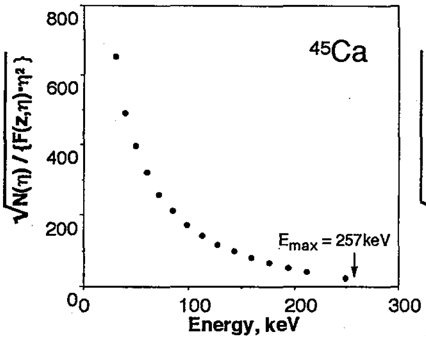


Fig.1 Kurie plots for ^{45}Ca in liquid scintillation system

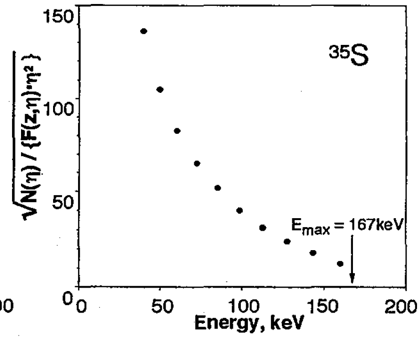


Fig.2 Kurie plots for ^{35}S in liquid scintillation system

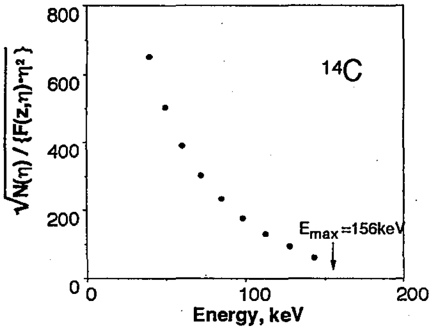


Fig.3 Kurie plots for ^{14}C in liquid scintillation system

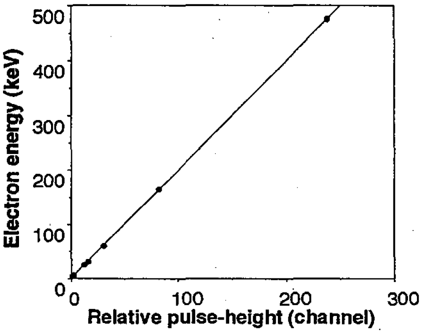


Fig.4 Pulse height-energy relationship for electrons

ON NONLINEARITY OF THE KURIE PLOT

Yoshio HOMMA, Yuko MURASE and Keiko HANDA
Kyoritsu College of pharmacy

The energy distributions for ^{3}H, ^{14}C, ^{35}S and ^{45}Ca were measured with liquid scintillation systems and have been used to obtain Kurie plots, which were observed to deviate from the linear relationship especially for lower energy electrons. It seems difficult to explain the nonlinearity by the quench level of the samples or the pulse height response of liquid scintillation systems, because the quench level (the ESCR value) of the sample were low enough so that the pulse-height shift due to chemical quench can be neglected and, because the pulse height response was calibrated using different energies of electrons.