

B 会 場





1. 緒言 Meier 氏<sup>(1)</sup>は、本邦の火山岩を含む世界各地の火山噴出物中に含まれる $^{239}\text{Pu}$ をアルファ線スペクトロメトリーにより定量し、 $10^{-14}\text{g/g}$  オーダーの値を報告している。我々は、この結果を検討するため、本邦の氷河期の火山噴出物多数について、非破壊ガンマ線スペクトロメトリーにより、その中に含まれている放射性核種の測定を行った。

2. 試料 測定試料は、本邦の代表的な火山の噴出物で、それぞれの典型的な標本をえらんである。本研究に於いて測定に供した試料はすべて、それぞれの所収者の御好意により、その標本の中から借用したものである(表1)。この研究の目的に沿った試料としては、いろいろな地域の火山噴出物で、岩質なども異なる試料が多数必要である。本邦の火山噴出物は、安山岩質のものが多く、玄武岩質から流紋岩質にわたるバラエティーに富んだ試料を入手することが出来る。また、非常に緻密に固結した溶岩や固結度の小さい火砕流や軽石類まで各種の噴出物が入手出来る。さらに、一つの火山に注目した場合、噴出時期の異なる試料を入手することも可能である。

3. 実験・結果 標本をあらかじめ砕き、アクリル製容器に充填し、Ge(Li)検出器により直接ガンマ線スペクトルを観測した。粉碎することの出来ない標本は、円板状に切り出して同様に測定を行った。スペクトルの一例を表1図に示す。このようにして得られた結果を表2表に示す。

4. 考察 この結果を見る限りでは、本邦の火山岩中には、 $10^{-13}\text{Ci/g}$ のオーダーの $^{137}\text{Cs}$ が見られる場合が少なくなく、最大 $2.5 \times 10^{-13}\text{Ci/g}$ に達するものも観測されている。この $^{137}\text{Cs}$ の存在は、噴出物の岩質などには関係がなく、地域的な分布にも規則性が認められない。 $^{137}\text{Cs}$ の放射能の強さは、岩石中のウラン・トリウムと同程度であり、数百年前の噴出物中にも見出され、西之島新島や1975~76の櫻島の噴出物など新しい噴出物中には見出されない。従って、この $^{137}\text{Cs}$ は、直接マグマからもたらされたものとは考え難く、とくは、最近の噴出物で、噴出後雨に接触していないものには観測されないところからフォールアウトによるものと思われる。三原山の溶岩のように、外観上は緻密に固結している溶岩内部にも $^{137}\text{Cs}$ の存在が認められ、これがフォールアウトによるものとするれば、その影響は岩石表面にとどまらず、相当内部まで及んでいることを示している。

フォールアウト中の $^{90}\text{Sr}$ と $^{239}\text{Pu}$ の放射能比は、三宅氏<sup>(2)</sup>の報告によると $10^{-2}$ のオーダーであり、 $^{137}\text{Cs}$ と $^{90}\text{Sr}$ の核分裂収率が同程度であるので、これから火山噴出物中の $^{239}\text{Pu}$ の量を $\sim 10^{-15}\text{Ci/g}$ と推定することが出来る。この量は、Meier 氏<sup>(1)</sup>の報告している値と同程度のものであり、彼等の値にはフォールアウトからの寄与が大きいのではないかと思われる。

さとうじゅん・さいとうのぶさ・さとうかずお

表1 火山噴出物試料

地域	火山名
東北日本弧	恐山、岩手山、鳥海山、磐梯山、浅間山
伊豆・マリアナ弧	富士山、三原山、天城山、西之島
西南日本弧	鬼界カルデラ、始良カルデラ、加久藤カルデラ、桜島、阿蘇カルデラ、大山

表2 火山噴出物試料中の<sup>137</sup>Cs

試料	<sup>137</sup> Cs ( $\times 10^{-13}$ Ci/g)
浅間山 (1783 "天明軽石")	0.9 ± 0.2
富士山 (1707 "宝永山スコリア")	1.36 ± 0.07
富士山 (1707 "宝永山軽石")	0.94 ± 0.10
三原山 (1777 "宝永溶岩")	0.32 ± 0.05
三原山 (1421 "宝永溶岩")	1.5 ± 0.1
恐山 ("釜伏山溶岩")	0.12 ± 0.06
鳥海山 (1801 "新山溶岩")	2.66 ± 0.12
磐梯山 ("燕岩溶岩")	0.19 ± 0.09
鬼界カルデラ (有史以前 軽石)	0.4 ± 0.1
阿蘇カルデラ (有史以前 火砕流)	1.75 ± 0.20

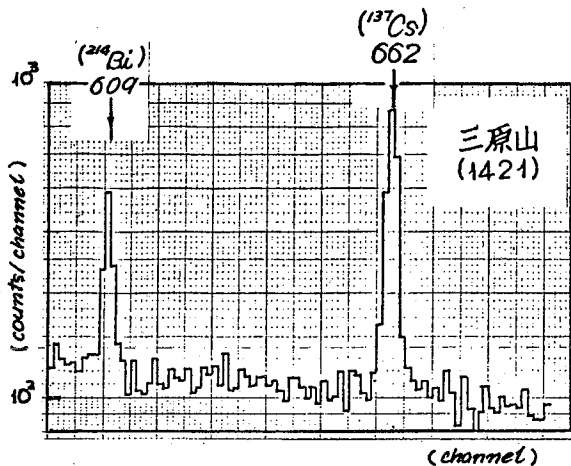


表1 三原山溶岩 (1421) のガンマ線スペクトル (一部)

- (1) H. Meier, D. Bösch, G. Zeitler, W. Albrecht, W. Hecker, P. Menge, E. Unger, E. Zimmerhacke; *Radiochim. Acta*, 21, 110 (1974)
- (2) 三宅泰雄、葛城幸雄、杉村行勇; 地球化学討論会 (東京) (1974)

J-L Reyss・横山祐之 (仏 Gif. 微弱放射能センター)・  
 ○田中重男 (東大核研)

大気成分元素の高エネルギー宇宙線による核破砕反応で生成する百万年程度の半減期をもつ放射性核種として  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 1.5 \text{ m.y.}$ ) と  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = 0.72 \text{ m.y.}$ ) がある。また、主に太陽フレア粒子によって照射された宇宙塵中に生成して地球に降下する核種として  $^{26}\text{Al}$  および  $^{53}\text{Mn}$  ( $T_{1/2} = 3.7 \text{ m.y.}$ ) がある。これら核種の検出には深海底堆積物または極地の氷が最も適した検体であるとされている。これら核種の測定により過去数百万年にわたる海底土の堆積速度の決定および宇宙塵の地球への降下量の推定ができることとされている。 $^{10}\text{Be}$  法による海底堆積年代の決定については地球化学会 51 年度年会で田中らにより発表される。本研究では海底土試料中の  $^{10}\text{Be}$  と  $^{26}\text{Al}$  の同時測定により大気生成量と宇宙塵降下量について議論する。

試料にはスリッピン海盆 ( $23^{\circ}07'N$ ,  $135^{\circ}45'E$ ) の水深 439 m の所より採取した海底堆積物コアを用いた。田中ら (1968)<sup>1)</sup> により研究された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  計数試料の 1A, 1B, 2A の 3 個 (コアの 0~73 cm 相当) をひとまとめにして、フランスの微弱放射能センターで新しく開発した低レベル大型 NaI による同時計数装置で再測定した結果を報告する。同装置は 30 cm  $\times$  25 cm の半円筒型 NaI (TL) シンチレータ 2 個を主検出器とし 30 cm  $\times$  5 cm NaI をライトガイドにしたもので、55 g の計数試料をシンチレータの間にはさんで測定した。ガードカウンターには 5 cm 厚のプラスチック・シンチレータを用い、10 cm の  $\text{B}_2\text{O}_3$  入りパラフィン、2 cm の Cu, 12 cm の Fe および 15 cm の Pb でシールドした。同時計数スペクトルは 4096 チェネル X-Y 波高分析器で測定した。 $^{137}\text{Cs}$  とフィードバック回路によりゲインの自動調節が行われた。この測定系は 80 m.w.e. の地下に設置された。最終データは 0.511 - 2.34 MeV (0.511 + 183 MeV サムピーク) 同時計数による。この時考えられる妨害は  $^{208}\text{Tl}$  (0.58 - 2.60 MeV コンプトン) のみであるが、この試料には Th の混入は認められなかった。試料は 35,926 分、バックグラウンドは 57,288 分測定された。この測定の結果、 $^{26}\text{Al}$  の比放射能の値として  $0.081 \pm 0.046 \text{ dpm/kg. dry sediment}$  を得た。

表に過去の結果も含めて表示する。田中ら<sup>1)</sup> と同じ試料を測っているが以前の結果とも矛盾せず、しかも今回の測定は統計誤差を縮めたばかりでなく  $^{26}\text{Al}$  確認に対して選択性も増している。 $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  比はコア年代の decay 補正をすると  $0.019 \pm 0.012$  となり、McCorkel ら<sup>5)</sup> の 0.017 とはよい一致を示すが、Amin ら<sup>2)</sup> の 0.12 とは矛盾する値である。Venkatavaradan<sup>4)</sup> も Wasson ら<sup>3)</sup> の試料を再測定し低い  $^{26}\text{Al}$  含量を与えた。いずれにしても今までに発表された海底土中の高い  $^{26}\text{Al}$  含量および  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  比の高い値は極めて疑わしいことが示されたといえる。本研究において海底土および極地の氷という全く違った試料でほぼ同じ結果が得られることが示された。しかしぬれぬれはさらに両種の試料についてなお信頼のおけるデータを得るよう研究中である。

大気生成量のわれわれの推定値によると  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  は  $0.013 \pm 0.006$  であり、宇宙塵降下による多量の  $^{26}\text{Al}$  流入を考えるのは無理のように思う。また地球への宇宙塵の降下量  $E = 1.3 \times 10^4 \text{ ton/yr}$  とし  $^{26}\text{Al}$  の飽和係数を 0.5 として、宇宙塵による  $^{26}\text{Al}$  流入を推定すると  $0.6 \times 10^{-9} \text{ dpm } ^{26}\text{Al}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$  となり、大気起源の推定値  $5 \times 10^{-9} \text{ dpm } ^{26}\text{Al}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$  と比較すると約 10% の寄与となる。

TABLE 1. Summary of results of  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  measurements

Investigators	$^{26}\text{Al}$	$^{10}\text{Be}$	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$
In Pacific sediments	( dpm/Kg of dry sediment )		
Present work	$0.081 \pm 0.046$	$4.6 \pm 0.9$	$0.018 \pm 0.011$
Tanaka et al. <sup>1)</sup>	$0.02 \pm 0.26$	$4.4 \pm 0.9$	$< 0.06$
Amin et al. <sup>2)</sup>	$0.46 \pm 0.17$	$3.9 \pm 0.2$	$0.12 \pm 0.04$
Wasson et al. <sup>3)</sup>	$0.81 \pm 0.12$	—	—
Venkatavaradan <sup>4)</sup>	$0.05 \pm 0.17$	$2.8 \pm 0.2$	$0.02 \pm 0.06$
In Greenland ice	( $10^{-6}$ dpm/l )		
McCorkel et al. <sup>5)</sup>	$0.32 \pm 0.09$	$18.4 \pm \begin{matrix} 8.4 \\ 4.8 \end{matrix}$	$0.017 \begin{matrix} + 0.007 \\ - 0.009 \end{matrix}$

- 文献 1) S. Tanaka et al. , Science 160 , 1348 (1968) .  
 2) B.S. Amin et al. , Deep-Sea Res. 13 , 805 (1966) ;  
 D. Lal et al. , Science 151 , 1381 (1966) .  
 3) J. T. Wasson et al. , Science 155 , 446 (1967) .  
 4) V. S. Venkatavaradan , Thesis , Bombay (1970) .  
 5) R. McCorkel et al. , Science 158 , 1690 (1967) .

(日本原子力事業KK) O山崎健治

(金沢大・理) 横山士郎・高島拓也・坂本浩

## 1 緒言

宇宙化学的興味からの一つの試みとして、石鉄隕石のHuckitta (pallasite)を中心にいくつかの隕石、地球岩石の全岩、およびその分離鉱物の同一種試料について、 $^{238}\text{U}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ )  $^{239}\text{Np}$  の測定、 $^{235}\text{U}$  ( $\alpha$ , f)  $^{133}\text{Xe}$  および fission tracks (FT) の測定を行い、U 含量並にその構成鉱物間における分布を求めると共に、三つの方法の結果を相互比較した。一部の試料については非破壊的測定により、いくつかの元素の分布測定 (NAA) も行った。

$^{133}\text{Xe}$  測定では Plainview (H5) の全岩、地球の apatite と zircon について段階加熱 (SH) 抽出と total melt (TH) 抽出とを比較した。

## 2 実験および結果

(試料と測定項目および中性子照射) (A) Allende (C3) の ①全岩、②Chondrule ③white inclusion ④matrix (いづれも hand pick で分離) - FT, NAA- (B) Plain view (H5) 全岩 -  $^{133}\text{Xe}$  SH-TH (C) zircon 粗-岐阜産 -  $^{133}\text{Xe}$  SH- (D) apatite 単結晶-産地不明 -  $^{133}\text{Xe}$  SH- (E) 浅間山安山岩の ①全岩、②重液分離鉱物-FT, NAA- (F) Huckitta (pallasite) の ①全岩、②重液分離鉱物 -  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{133}\text{Xe}$  TH, FT, NAA- を (G) JB-1 and/or Jq-1 と共に測定目的に近畿京大原子炉の圧気送管 (pn) で 15分~1時間、炉心で 8~80時間照射をした。試料は表面部分を除去後 diamond mortar で研いた。鉱物の重液分離は  $\text{CHBr}_3$  ( $d=2.8$ )、 $\text{CH}_2\text{I}_2$  ( $d=3.2$ )、硝酸トリウム 30°C 飽和溶液 ( $d=3.6$ )、フレイム液 ( $d=4.2$ ) による粗分画分離 (Fig. 3)、さらにこれらを適度稀釈して用いる小沼らの細分画分離 (32 fractions) にやった。

(FT) 試料 A, E および F について  $\text{Al}_2\text{O}_3$  乳鉢で  $\sim 10\mu\text{m}$  細粉し、アクリル板に穴を作って底を mica とし埋め込んだ。1時間の pn 照射後、mica は 48% HF で etching して track 濃度を計測し、標準試料 G (JB-1; U=1.8 ppm) のそれと比較した。

( $^{239}\text{Np}$ ) 1時間照射の試料 F (Huckitta) について、 $^{239}\text{Np}$  を spike して ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ ) 溶融後、水酸化物、酸化還元を併用してのフッ化物沉殿を繰返し、最後に C.HCl 性で陰イオン交換カラムに feed、0.1M HCl で溶出した。蒸発乾固し、(0.5M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0.5ml + 2M  $\text{COONH}_4$ , 0.75ml + 4M NaCl, 5ml + 0.1N HCl, 0.5ml +  $\text{H}_2\text{O}$ , 3ml) を加えて電解液とし、stainless steel 上 3cmφ に電着した。

Si(Au) および Ge(Li) 検出器で純度検定並に  $^{239}\text{Np}$  の収率測定 (α counts) 後、10 mg/cm<sup>2</sup> AL 板で cover し、low-bkg. gas-flow GM 計数を行い、decay curve analysis で  $^{239}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$  ( $^{239}\text{Np}$  daughter) を求め JB-1 の結果と比較して U 量を計算した。なお、同一カマエウ内の異った位置で異った量を照射した JB-1 の  $^{239}\text{Np}/^{239}\text{Np}$  unit weight of sample は実験誤差内で一致した。

( $^{133}\text{Xe}$  測定) Fig. 1 に希ガス抽出精製装置を示す。点線内はオーブンで焼出できる。到達真空度は  $\sim 1 \times 10^{-7}$  Torr である。アルミ箔に包んだ試料 (S) を Mo 製のろばに磁石で落下させ、高周波誘導加熱する。最高加熱温度は 1600°C である。放出した  $^{133}\text{Xe}$  を含む気体を冷却トラップ (dry ice 温度) を通し、活性炭トラップ (dry ice 温度) に捕集する。4タンク炉 (800°C) と冷却トラップで精製後、breakable charcoal filter (Ch-F) に捕集し装置から切り離す。Ge(Li) or NaI(Tl) で Check 後、Teplur pump により Fig. 2 に示したガラスケックシンクやまざきけんじ・よこしましろう・たかしまたくや・さかもとこう



レーダー製検出器に $^{133}\text{Xe}$ を導入し $\beta$ 線を測定する。本検出器の自然計数率は5cmの鉛シールド下で140cpmである。シンチレーターの厚みは5mmで1MeVまでの $\beta$ 放射性希ガスを高感度で測定できる。

④. 試料B (plain view)-炉心80時間照射-について段階加熱法(SH; 200°C stepで600°C~1600°Cまで試料を加熱, 各温度毎に放出した $^{133}\text{Xe}$ を精製測定する)とTotal melt (TH)法(1度に1600°Cまで加熱)を適用した。SH法の結果, 1200°Cと1600°Cにピークが現われた。1200°C附近のピークは多くの隕石について見られるが, 1600°Cのピークは知られていない。2つのピークは試料隕石中のウランの存在状態の違いを反映していると思われるが, 反跳効果により10~15 $\mu\text{m}$ の"cell"に平均化されているはずである。なお, SHの各フラクションの総和はTH法による測定結果とよく一致を示した。

⑤. 試料F (Huckitta). ①. ②-炉心80時間照射-については, TH法により生成 $^{133}\text{Xe}$ を抽出・測定した。以上の測定のうち試料FについてのU量分布の結果をFig. 3に示す。d<3.2のフラクションにU高濃縮が見られ, $^{133}\text{Xe}$ 法, $^{239}\text{Np}$ 法, FT法の結果は互に誤差内で一致し, $^{133}\text{Xe}$ の捕捉の安定性を示す。U低濃度の3.2<d<3.6フラクションはかんらん石により成ると思われる。主に鉄ニッケル合金より成るd>4.2フラクションに全岩と同程度のUが存在するが, 一般的に隕石中の鉄ニッケル合金中には0.003~0.2 ppbのUが含まれるので, このフラクション中に他の成分(troilite, silicate inclusion)が存在することを示している。③. 試料C (Zircon), D (apatite)-pn-2, 1時間照射-については隕石試料と単-silicateの $^{133}\text{Xe}$ の放出度の比較のため, SH法により $^{133}\text{Xe}$ を抽出測定した。Cについては低温でわずかの放出が見られた。急激に放出が始まる温度はZirconの融点の1/2であり, Fickの法則に従うVolume diffusionによるものである。低温における放出は表面効果によるものと思われる。Dは高温部分でVolume diffusionが見られたが, 低温部は検出限界以下であった。この事は, 従来考えられていた「構成鉱物の溶融によるガス放出」とは矛盾する。

なお, 放射化分析(NAA)の実験および結果については紙面の都合により省略した。

Fig. 1 Gas Extraction Apparatus

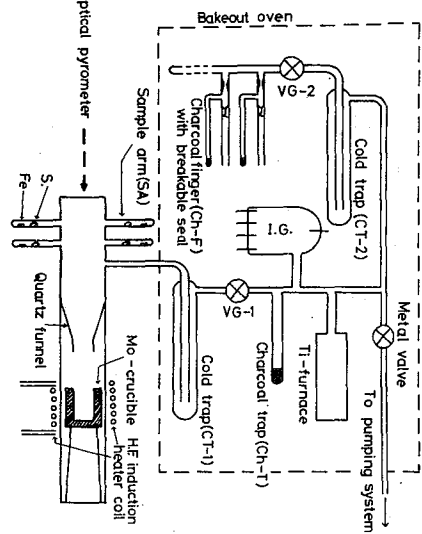


Fig. 2 Plastic Scintillator

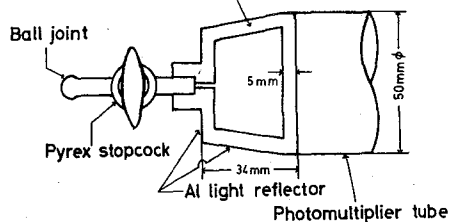
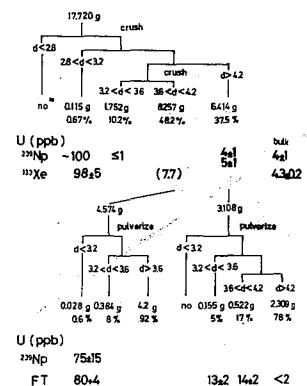


Fig. 3 Huckitta (No.487-10) mineral separation and Uranium contents



(九大理) 柴田誠一・加治俊夫・高島良正  
(東大物性研) 源生礼亮・本田雅健

隕石と宇宙線との相互作用——核破砕反応——により生成する核種のうち、特に宇宙線に対するメインターゲットの一つである $^{56}\text{Fe}$ に近い核種の測定を行うことは、宇宙化学的に非常に大きな意義がある。これ迄、宇宙線生成核種の測定は、放射性核種(例えば $^{53}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ など)及び安定核種の双方について一通り報告があるが、安定核種について、特に $^{56}\text{Fe}$ に質量数が近く数種の安定核種をもつクロムについて非常に少ない。このような理由から、質量分析法による宇宙線により生成したクロム核種の測定を行った。また同一隕石試料について $^{53}\text{Mn}$ の中性子放射化法による測定も併せて行い、 $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$ 法による隕石の宇宙線照射年代の算出を試みた。

試料 鉄隕石を用いた。この試料はすべて希塩酸、水、アセトンで十分に表面を洗ってから化学分離を行った。表面が著るしくさびている場合は、塩酸の濃度を上げて超音波洗浄を行うことなどにより、さびを完全に取り除いた。

化学分離 試料の鉄隕石は、王水(試料 $\sim 1\text{g}$ に対し王水 $\sim 10\text{ml}$ の割合)で完全に溶かし、それを三つのフラクションに分けた。一番目のフラクションは、 $^{53}\text{Mn}$ の測定用で、マンガンのキャリアーを $\sim 100\text{mg}$ 加えた。二番目のフラクションはクロムの同位体比測定用、三番目のフラクションは、同位体希釈分析法によるクロム含量の測定用で $^{50}\text{Cr}$ のスパイクを $\sim 1\mu\text{g}$ 加えた。この三つのフラクションについて、それぞれを9N塩酸溶液とし少量の過酸化水素水を加え、イソプロピルエーテルにより $\text{Fe}^{3+}$ を有機相に抽出する。

クロムの分離の場合は、得られた水相を蒸発乾固し、無水炭酸ナトリウムを加えてよく混合した後、白金るつぼ中で溶融する。少量の水を加え、加熱することによりこの溶融物を抽出する。この抽出液を5N硫酸で中和した後、更に少量加えて0.2~0.5N硫酸溶液とする。これにジフェニルカルバジドの(1:1)アセトン溶液と飽和食塩水を加え、イソアミルアルコールでクロムを有機相へ抽出する。この有機相を少量の10M硝酸アンモニウムで塩素イオンがなくなる迄洗浄した後、蒸発乾固する。残渣に硝酸、硫酸-過酸化水素水などを加えて加熱し、有機物を完全に分解した後、少量の塩酸を加え、更に蒸発乾固し、これを質量分析用の試料とした。この分離の過程ではテフロン又は石英製のビーカーを使用し、ガラス製器具の使用はできるだけ避けた。

マンガンの分離の場合は、エーテル抽出後得られた水相を蒸発乾固し、1.5N塩酸溶液として陽イオン交換を行い、更に9N塩酸溶液として陰イオン交換を行った。こうして得られたマンガンフラクションをアルミニウム箔の上で蒸発乾固し、中性子照射用の試料とした。中性子照射は原研のJRR-3で行い、中性子フルエンスは

しばしば、いらい、かじとしお、にかしまよしまさ、げんしょういすけ、ほんだま  
さけ

~  $10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>であった。照射後、マンガンを硝酸で溶かし出し、陰イオン交換、TTA抽出により精製して、Ge(Li)検出器によりγスペクトロメトリーを行って<sup>53</sup>Mnを定量した。

**質量分析** 質量分析は、固体用表面電離型質量分析計(JMS-05RB, r=30cm, 90°)を用いて行った。フィラメントは厚さ0.0254mm幅0.75mmのレニウムを用い、シリカゲルを使ってシングルフィラメント法により測定した。測定の際は、磁場走査で低質量側から高質量側へ、更にその逆方向に行うことを繰返し、20往復以上とり、それからフィラメント温度を変え、フォーカスを調整して、再び20往復以上とってこれを1回のデータとした。イオンビームは二次電子増倍管を用いて増幅し、記録計に記録させた。結果は<sup>52</sup>Crのピークにノーマライズし、二次電子増倍管に対する $\sqrt{M_1/M_2}$ の補正を行った。

**結果** 10ヵ月以上にわたって測定した試薬重クロム酸カリウム中のクロム同位体比の測定値をTable 1に示す。個々の測定値に対する誤差は、質量分析の際の統計誤差である。平均値に対する誤差は、6回の測定に対する95%信頼限界を用いた。鉄隕石より抽出したクロムの測定値の例をTable 2に示す。鉄イオンの影響が完全にとれなかった試料については54のピークの値に対しそれだけの不確かさを見込んで大きな誤差をつけた。試薬のクロム及び鉄隕石 Grant から抽出したクロムに対して得られた質量スペクトルの例をFig. 1及びFig. 2に示す。

宇宙線生成クロム核種の算出は、<sup>52</sup>Crを規準として、他の核種の宇宙線生成量を求めた。<sup>52</sup>Crも当然宇宙線の照射により生成しているので、この生成量は<sup>53</sup>Crの生成量の80%として計算に用いた。宇宙線照射による生成量は<sup>53</sup>Cr及び<sup>54</sup>Crについて数ppb~20ppbと求められ、生成量の割合は、各鉄隕石についてほぼ<sup>50</sup>Cr: <sup>53</sup>Cr: <sup>54</sup>Cr = 0.2: 1: 1であった。<sup>53</sup>Mnの定量値と<sup>53</sup>Crの宇宙線照射による生成量とから、宇宙線照射年代を算出したが、その結果は他法(<sup>40</sup>K-<sup>41</sup>K法など)から得られたものとは必ずしもよく一致しなかった。この原因についても検討を加えて上報告したい。

Table 1. Peak height ratios measured in natural chromium (<sup>52</sup>Cr = 100)

	<sup>50</sup> Cr / <sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr / <sup>52</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr / <sup>52</sup> Cr
1	5.277 ± 0.006	11.460 ± 0.010	2.904 ± 0.004
2	5.314 0.011	11.440 0.014	2.877 0.008
3	5.255 0.005	11.375 0.009	2.833 0.004
4	5.238 0.009	11.435 0.013	2.894 0.006
5	5.258 0.010	11.333 0.012	2.819 0.006
6	5.269 0.010	11.412 0.010	2.877 0.008
Mean	5.269 0.020	11.409 0.038	2.870 0.028

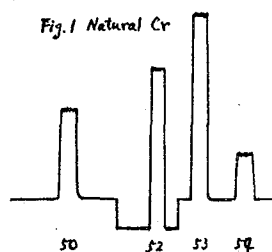


Fig. 2 Grant

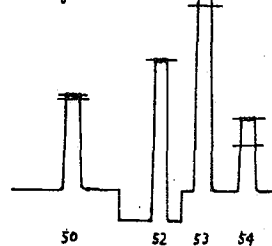


Table 2. Examples of peak height ratios measured in meteorites (<sup>52</sup>Cr = 100)

Meteorite	<sup>50</sup> Cr / <sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr / <sup>52</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr / <sup>52</sup> Cr
Grant	5.577 ± 0.008	12.985 ± 0.016	4.571 ± 0.008
Thunda	5.283 0.005	11.514 0.009	2.972 0.004
Toluca	5.269 0.014	11.417 0.023	2.906 0.010
Odessa	5.251 0.012	11.456 0.013	2.933 0.008
Treysa	5.373 0.013	11.778 0.022	3.236 0.011

(東大物性研) 〇牧野友子・堀江絹子・本田雅健

(1) 序論

ニオブの長半減期核種は、1974年 J. D. Knight らによって報告され、 $^{92}\text{Nb}$  に対して半減期が  $\sim 2 \times 10^8$  年と見種もられているが、<sup>1),2)</sup> まだ極めて不確定である。また無担体ニオブはフッ化水素存在下でのみ安定して取り扱えた。今回、中性子照射を行なった  $\text{Mo}$  金属より、carrier free の  $^*\text{Nb}$  を放射化学的に精製し、 $^{92}\text{Nb}$  等の放射能を測定したので報告する。

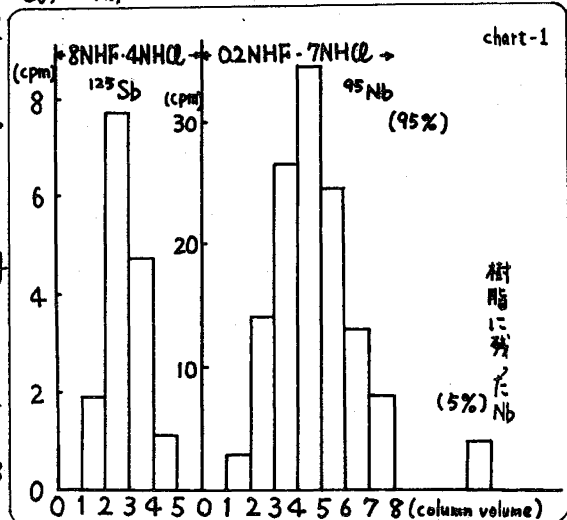
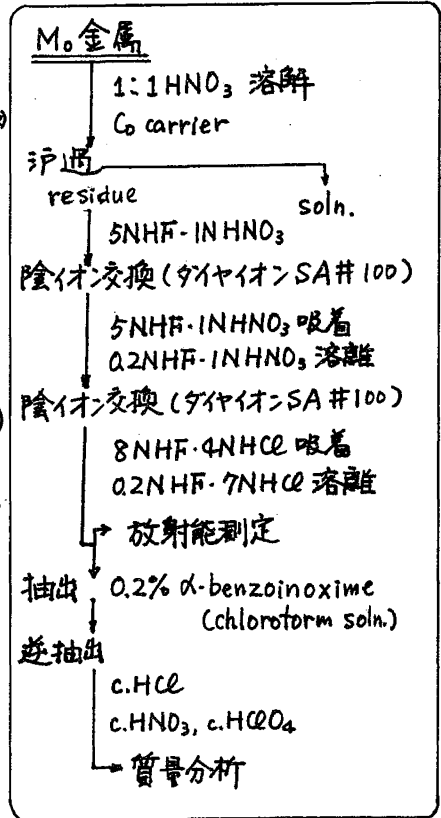
(2) 試料及び精製

東北大学金属材料研究所の JMTR (炉心部) で中性子照射した  $\text{Mo}$  金属 ( $\sim 5\text{g}$ ) を用いた。total thermal flux は  $6.9 \times 10^{20}$  であり 1974年5月から1975年2月にかけて照射された。試料中に速中性子原子核反応  $^{92}\text{Mo}(\text{n}, \text{p})^{92}\text{Nb}$ ,  $^{94}\text{Mo}(\text{n}, \text{p})^{94}\text{Nb}$  等で生じた carrier free の  $^*\text{Nb}$  を  $\text{Mo}$  より分離した。照射により生成した主な放射性核種は、 $^{60}\text{Co}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  である。 $\text{Mo}$  金属を 1:1  $\text{HNO}_3$  に溶解し、残渣に  $^*\text{Nb}$  が 70-80% 回収された。HF- $\text{HNO}_3$  系陰イオン交換により  $\text{Mo}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  を分離した。更に HF-HCl 系陰イオン交換により  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$  の分離を行ない放射能測定用試料とした。質量分析の際妨害となる  $\text{Zr}$  より  $\text{Nb}$  を 0.2%  $\alpha$ -benzoinoxime (chloroform soln.) で抽出し、c.HCl soln. で  $\text{Nb}$  を逆抽出することにより質量分析用試料とした。

(3) 放射能測定

精製した試料中の  $\text{Nb}$  放射能を、東大物性研 Ge(Li) 検出器で測定した。得られた  $\gamma$ -スペクトルを chart 2, 3 に示す。

まきのともこ・ほりえまぬこ・ほんだまたけ

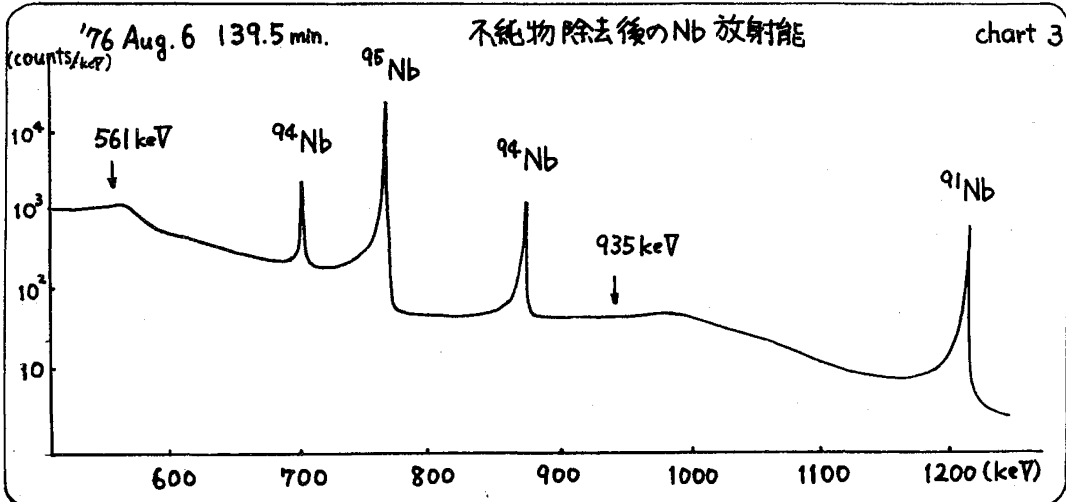
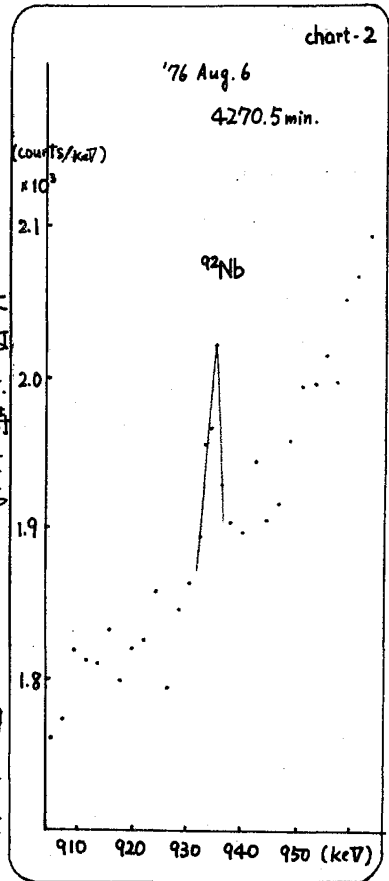


	$T_{1/2}$	$E_{\gamma}$	
$^{94}\text{Nb}$	$2.0 \times 10^9 \text{ y.}$	871 keV	$30.8 \pm 0.5 \text{ cpm}$
		702	$36.9 \pm 0.5$
$^{95}\text{Nb}$	35.66 d.	766	$488 \pm 2$
$^{92}\text{Nb}$	$10^7 \sim 10^8 \text{ y.}$	935	$0.08 \pm 0.03$
$^{91}\text{Nb}$	62 d.	1205	$28.8 \pm 0.5$

$^{92}\text{Nb}$  の  $\gamma$  線は 561, 935 keV (それぞれ 100%) の 2 本あるが 561 keV の  $\gamma$  線は  $^{95}\text{Nb}$  のコンプトンのためまだ検出できない。 $^{94}\text{Nb}$  と  $^{92}\text{Nb}$  の壊変速度の比は  $2\text{--}3 \times 10^3$  と得られた。935 keV と 561 keV に於る B.G. の比は約 1/5 であり、 $^{95}\text{Nb}$  の decay を更に 3 ヶ月程待てば  $^{92}\text{Nb}$  (561 keV) は検出され、 $^{91}\text{Nb}$  の decay により  $^{92}\text{Nb}$  (935 keV) の測定精度があげられるものと予想される。 $^{92m}\text{Nb}$  の壊変は充分であり無視できる。

#### (4) 質量分析

ニオブはシリカゲルと共に Re の single filament に載せ表面電離法により  $10^{-9} \text{ g.}$  ( $6 \times 10^{12}$  原子) 程度まで測定が可能である。今回の試料中には  $^{94}\text{Nb}$  が  $5 \times 10^{-9} \text{ g.}$  ( $3 \times 10^{13}$  原子) 存在すると見積もられる。 $^{92}\text{Nb}$  の半減期が  $10^8 \text{ y.}$  と仮定すると  $^{92}\text{Nb}$  が  $0.1 \mu\text{g}$  と予想され質量分析に十分な量であり、既に Zr, Mo 等の共存による妨害は無視できる位の純度にとり出されている。



#### < 文献 >

- 1) J.D. Knight et al, Geochim. Cosmochim Acta **38**, 1485 (1974)
- 2) J.D. Knight, Los Alamos Scientific Lab. report (1974)

1 B 6

陽子照射した隕石中のNe同位体比測定

(東大物性研) ° 源生礼亮  
 (東大宇宙線研) 柳田昭平  
 (阪大理) 高岡啓雄

隕石中のNeの同位体組成は、通常、隕石が生成した際に惑星空間のガスを取りこんだ成分と、隕石生成後宇宙線による核破砕反応で生じた成分から成り立っているとされる。しかし、炭素質コンドライトには、上記の成分とは異なる<sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne比、<sup>21</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne比がいずれも低い成分が含まれ、その起源が太陽系から来たものか、生成時に生き残っていた<sup>22</sup>Naの崩壊によるか問題として残されている。

演者らは、この奇妙な成分(E-component)を実験的に解析する手段として、隕石試料に低エネルギーの陽子を照射し、<sup>23</sup>Na(p,α)<sup>20</sup>Ne反応により生じたNeと本来含まれているNeを、段階加熱法を用いて同位体比測定を行い、その相関関係から起源を探るという方法を考えた。この線に沿っての基礎実験を行い検討を加えたので、その結果をここに報告したい。

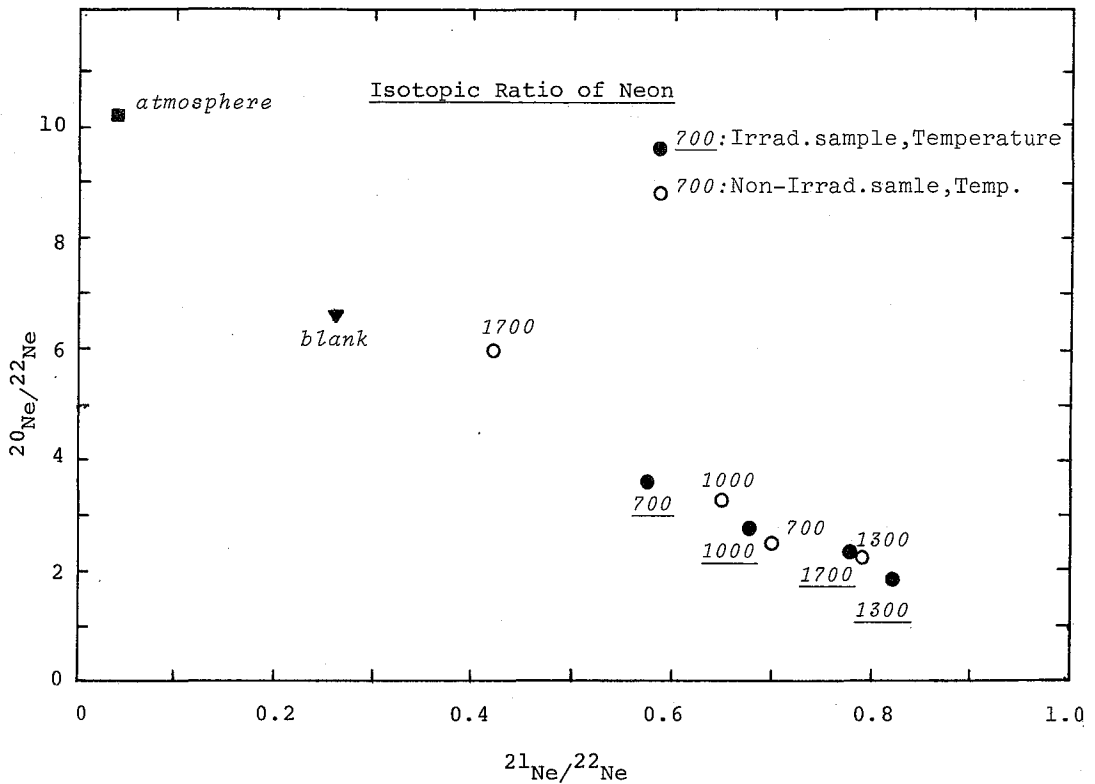
[実験]。陽子照射：東京大学原子力総合センターのタンデム・ヴァンデ型加速器を用いた。陽子エネルギーは6 MeVとした。これはSc, Mg, AlからはNeが生ぜず<sup>23</sup>Na(p,α)<sup>20</sup>Ne反応のみが起るよう選択したものである。平均0.36 μA、延べ8時間、総量 $6.5 \times 10^{16}$  protonの照射を行った。照射試料：炭素質コンドライトAllende隕石を用いた。厚さ1 mmのほぼ円板状の試料を黄銅製容器に装着し照射した。照射後、副成した<sup>57</sup>Coをモニターとし、もっとも比放射能の高い部分(6 mm × 5 mm)を切り取り、質量分析用試料とした。質量分析：阪大の低ブランク金属製希ガス質量分析計<sup>2)</sup>により測定を行った。

Sample Weight	Temp. (°C)	<sup>22</sup> Ne (ccSTP)	<sup>20</sup> Ne/ <sup>22</sup> Ne	<sup>21</sup> Ne/ <sup>22</sup> Ne	<sup>4</sup> He (ccSTP)	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He
Allende*	700	$2.32 \times 10^{-10}$	$3.62 \pm 0.01$	$0.584 \pm 0.002$	$3.64 \times 10^{-7}$	$1.76 \pm 0.04$
irrad.	1000	$5.57 \times 10^{-10}$	$2.82 \pm 0.02$	$0.682 \pm 0.004$	$5.80 \times 10^{-7}$	$1.78 \pm 0.01$
80.24mg	1300	$5.80 \times 10^{-10}$	$1.85 \pm 0.01$	$0.819 \pm 0.002$	$1.61 \times 10^{-7}$	$2.41 \pm 0.03$
	1700	$4.09 \times 10^{-10}$	$2.38 \pm 0.01$	$0.773 \pm 0.003$	$2.20 \times 10^{-8}$	$1.80 \pm 0.03$
	Total	$1.78 \times 10^{-9}$	—	—	$1.13 \times 10^{-6}$	—
Allende**	700	$3.25 \times 10^{-10}$	$2.50 \pm 0.01$	$0.699 \pm 0.002$	$6.72 \times 10^{-7}$	$2.39 \pm 0.03$
non-irrad.	1000	$4.67 \times 10^{-10}$	$3.27 \pm 0.01$	$0.653 \pm 0.004$	$4.33 \times 10^{-7}$	$1.65 \pm 0.01$
62.76mg	1300	$5.88 \times 10^{-10}$	$2.26 \pm 0.01$	$0.788 \pm 0.003$	$1.29 \times 10^{-7}$	$2.55 \pm 0.02$
	1700	$4.67 \times 10^{-10}$	$6.00 \pm 0.02$	$0.421 \pm 0.003$	$9.21 \times 10^{-9}$	$2.73 \pm 0.03$
	Total	$1.85 \times 10^{-9}$	—	—	$1.25 \times 10^{-6}$	—
Blank	1800	$2.53 \times 10^{-11}$	$6.51 \pm 0.02$	$0.263 \pm 0.005$	—	—
Calibration	—	$=1.31 \times 10^{-8}$	$10.21 \pm 0.01$	$0.0359 \pm 0.0001$	$=1.05 \times 10^{-8}$	$<3.2 \times 10^{-6}$

\* 照射した試料； $E_p = 6 \text{ MeV}$ ,  $N_p = 6.5 \times 10^{16}$  proton, \*\* 照射していない試料

1) D.C.Black : Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 377 (1972).

2) N.Takaoka : Mass Spectroscopy, 24, 73 (1976).



〔結果〕 表に示した  $^{22}\text{Ne}$  と  $^4\text{He}$  の各温度における量は、既知量の容器に分取した大気試料 ( $^{22}\text{Ne} = 1.31 \times 10^{-8} \text{cc}$ ,  $^4\text{He} = 1.05 \times 10^{-8} \text{cc}$ ) のイオン強度を基準とし、各試料について測定されたイオン強度から算出した。 $^4\text{He}$  の量の温度変化は照射の有無によりやや異なる。Total の  $^{22}\text{Ne}$  量は、それぞれ  $2.22 \times 10^{-8} \text{ccSTP/g}$ ,  $2.95 \times 10^{-8} \text{ccSTP/g}$  と、照射していないものが 25% 程度高い。いずれも照射による影響で、今後より強い照射を行う際に問題となろう。 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  比と  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  比の相関関係を図に示した。

〔考察〕 図に示される測定値は、捕獲成分と核破砕反応による成分（その比は  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 1$ ,  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 1$  に近いとされる）から成ることを示すように、ほぼ直線上に並び、また核破砕反応成分が 2/3 以上を占める。E-component に相当する成分は検出されなかった。これは Allende いん石が炭素質コンドライトの中でも変成を受けたタイプⅣに属し、相対的に捕獲成分が少ないためであろう。E-component の検出には、各温度段階を増やす必要がある。

$^{23}\text{Na}(p,d)^{20}\text{Ne}$  による同位体比変動も照射試料に見出されていないが、 $E_p = 6 \text{ MeV}$  (Al 中の Range  $70.8 \text{ mg/cm}^2$ ),  $2 \text{ MeV} \sim 6 \text{ MeV}$  での平均断面積  $30 \text{ mb}$  として計算すると  $^{20}\text{Ne}$  が  $8.3 \times 10^{-12} \text{ ccSTP}$  と低いことによる。

従って、陽子照射をした上で同位体比測定を行うには、いん石生成時に捕獲した成分を多く含むタイプⅠに属するいん石を用いること、陽子の照射量は少なくとも  $10^{18}$  proton 以上であることが必要であろう。

(東大物性研)の永井尚生、吉田邦夫、本田雅健

〔緒言〕 核飛跡生成に影響を及ぼす、環境の要因には、温度、圧力、放射線等があり、現在までに、それらの要因についての詳細な研究がなされているが、その大部分は、アニーリング等、生成後の環境の変化についての研究であり、トラック生成時の環境については、考慮されていない。そこで、今回の実験では、照射時の環境のうち、温度に注目して、低温でのトラック生成を、室温と比較検討を試みた。低温を選んだ理由としては、1)低温において、検出素材の物性の変化に伴い、検出されるトラックに、変化が現われる可能性がある。2)トラックの生成機構に関しては、現在まで、満足な説明がなく、比較的、実験値と良い一致を示すものとして、ion explosion model、REL (restricted energy loss) モデル等の、半経験的モデルが、提唱されているに過ぎないので、それらの検討にも、有用な情報が得られる。3)低温、高真空という条件が、宇宙空間での照射条件を、再現する所から、宇宙物質に関する知見が得られる可能性がある。

〔実験〕  $\alpha$ 線の照射と、核分裂片の照射を、いずれも室温と低温で行なった。

(1)  $\alpha$ 線照射 線源は、ステンレス板(直径25 mm)に電着した $^{241}\text{Am}$  (0.4  $\mu\text{Ci}$ )を、厚さ6  $\mu\text{m}$ のマイラーで被覆して使用し、厚さ10, 15, 20  $\mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルム(Makrofol KG)を吸収板として用い、4.9 ~ 2.5 MeVの $\alpha$ 線を得た。ターゲットは、硝酸セルロースフィルム(DaiceI # 600, 180  $\mu\text{m}$ )を、80°Cで5時間アニーリングした後、図1-(d)の様に、45°の角度に置き、(トラックの角度分布: 45° $\pm$ 7°)5時間照射した後、6N NaOHを用い、(30 $\pm$ 1)°Cで、60~450分、攪拌しながらエッチングを行ない、光学顕微鏡で観察した。

(2) 核分裂片照射 線源は、ステンレス板(直径20 mm)に、蒸発乾固した $^{252}\text{Cf}$  (0.01  $\mu\text{Ci}$ )を、厚さ2  $\mu\text{m}$ のMakrofol KGで被覆して使用した。ターゲットは、白雲母板(14 mm角、インド産)及び、石英ガラス板(直径12 mm、日本石英硝子 ES)を用い、図

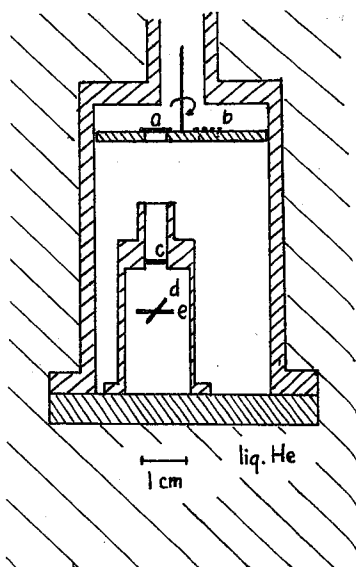


図1. 照射装置

- (a) source ON
- (b) source OFF
- (c) absorber
- (d) target (Cellulose Nitrate)
- (e) target (Mica, Quartz)

ながいかさお、よしどくにお、ほんたまさたけ



吸収板の厚さ		(20+6) μm		(15+6) μm		(10+6) μm	
エッチング時間		90分	150分	90分	150分	90分	180分 300分
トラック数	室温	330	—	50	—	0	150
	低温	0	240	0	260	0	120

表1. 硝酸セルロースフィルムにおける、αトラックの数

1-(e)のように、水平に置き、(トラックの角度分布:  $90^\circ \pm 8^\circ$ ) 22 ~ 24 時間照射した後、白雲母板は、50% HFを用い、 $(21.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ で10分、石英ガラス板は、48%  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ を用い、 $(23.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ で25分、それぞれ、攪拌しながらエッチングを行ない、光学顕微鏡で観察を行なった。

【結果】 (1) αトラック エッチングによる表面の浸食により生成した、トラックの長さ、口径にバラツキがあり、また、顕微鏡下の像も鮮明であり、現在のところ、室温と低温の差異を、確認していないが、エッチング所要時間については、総てのエネルギーのαトラックにおいて、低温照射のフィルムは、室温照射と比較すると、トラック出現時間が、30分から90分遅い。この現象の解釈としては、ターゲットのバルクのエッチング速度や、しきい値の変化、或は、損傷度の変化が考えられる。

(2) 核分裂片トラック 表2に示すように、トラックの形状、出現時間の遅れ等に、有意の差は見られなかった。

【問題点】 (1) 温度の測定は、炭素抵抗を用い、低抵抗値の変化によって、温度を測定した。このとき、図2に示す様な温度計を使用したか、この温度計の示す温度が、ターゲットの表面の温度を示すという確証が得られなかった。

(2) 光学顕微鏡での精度は、高々 $\pm 1 \mu\text{m}$ 程度と考えられるので、今後、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用いて、より精密な測定を行なう必要がある。

(3) このほか、標的物質、エッチング条件によっては、室温と低温で生成するトラックの間に、大きな差を生ずる可能性があると思われる。

		トラックの長さ(μm)
石英ガラス板	室温	10.7 ± 0.5
	低温	10.5 ± 0.5
白雲母板	室温	9.7 ± 1.0
	低温	10.2 ± 0.9

表2. 核分裂片照射により、生成したトラックの長さ

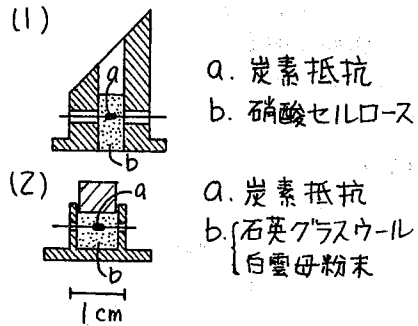


図2. 温度計

(東大物性研) 〇に藤 修・本田雅健

炭素質コンドライトに酸素同位体比異常が見出されて以来、酸素以外の元素の同位体についても変動が調べられているが、Allende隕石中のマグネシウムにわずかに変動が認められることが報告されている。この変動は酸素とは相関がないとされ、その機構については試料内での $^{26}\text{Al}$ 等の壊変によるものと解されている。<sup>1)</sup> Heymannら<sup>2)</sup>は、初期太陽系で太陽組成が気体であった時、陽子照射を受けて ( $10^{17} \sim 10^{19}$  protons/cm<sup>2</sup>·y, MeV at 1 MeV),  $^{26}\text{Mg}$ の一部が $^{26}\text{Mg}(p, n)^{26}\text{Al}$ 反応により $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = 7.4 \times 10^5$  y) として存在し、アルミニウムに富む物質が気相から凝縮すると $^{26}\text{Mg}$ に正の異常が生じると論じている。しかしこの程度のfluxがあれば凝縮後Al(p, pn)反応等によっても十分この異常が生じ得るはずである。また他の元素にも変動を生じている可能性があり、例えばFe(p, n) $^{53}\text{Mn}$  ( $T_{1/2} = 3.7 \times 10^6$  y) を経由する $^{53}\text{Cr}$ の変動についても検討する必要がある。いずれにしても宇宙線照射による同位体比の変動を考える時、高エネルギー-spallation反応と同時にこのような低エネルギーの太陽宇宙線も考慮することが必要であるが、直接同位体比に変動を与えるような安定同位体を生成する核反応については、その励起関数に関しても希ガスを除いてほとんど調べられていない。

質量分析法により核反応生成物を測定することによってこれを求めようと言うのが本実験の目的であり、今回は昨年に引き続いてアルミニウムを陽子照射し、生成したマグネシウム安定同位体を質量分析計で直接測定を行なった。

**陽子照射** MARZ gradeの純アルミ板(0.051cm厚)3枚をstackとし、理研サイクロトロンで4時間、15MeV陽子による照射を行なった。積算照射量はファラデーカップによって求め、84 mCoulomb ( $5.3 \times 10^{17}$  protons) が得られた。

**化学分離** 照射したアルミ板をGe(Li)検出器でガンマ線測定し、ビームの当たった部分(〜115mg)を切断し6N塩酸に溶解、乾固ののち蒸留水、アンモニア水でpH>7として、アセチルアセトロン-フロロホルム溶液でアルミニウムを抽出した。水相を乾固し王水で残った塩を分解したのち1N塩酸溶液として陽イオン交換樹脂(Dowex 50W-X8, 200-400 mesh, 1ml)を通し、10-11カラム分を測定試料とした。いずれの試薬も蒸留、または精製したものを用い、熱を加える部分ではテフロン製の容器を用いた。マグネシウムの定量は原子吸光法、同位体希釈法によった。

**質量分析** 陽イオン交換樹脂を通した分離液を蒸発濃縮しそのままシリカゲルとともにレニウムフィラメント上に塗布し、固体表面電離型質量分析計(AEI社製MS-5 R=30cm, 90°)で二次電子増倍管を用いて測定した。

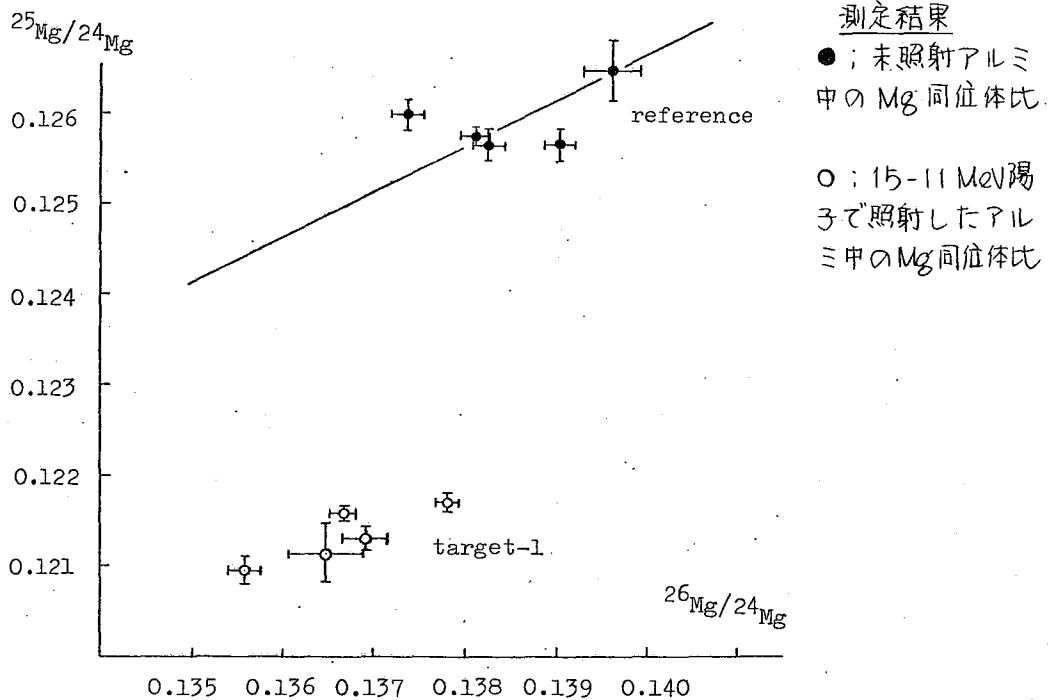
**結果と考察** target中に生じた放射能はアルミニウムからのものではなく、不純物から生じた $^{48}\text{V}$ ,  $^{56}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{139}\text{Ce}$  等でいずれも(p, n)反応による生成

にとうおさむ・ほんだまさたけ

物であった。

照射したエネルギー範囲では $^{27}\text{Al}(p,\alpha)^{24}\text{Mg}$ 反応(Q-value +1.6MeV)が主として起こり、 $^{27}\text{Al}(p,2p)^{26}\text{Mg}$ 反応(同-8.3MeV)も起こり得る。下図に1枚目のtarget(15-11MeV)から抽出したマグネシウムと、照射していないアルミ板から同様の分離操作をして得たマグネシウムの質量分析計による測定結果を示す。target-1の同位体比は未照射試料と比較して明らかにそのfractionationによる変動の傾きからはずれ、核反応によって生じたマグネシウムにより変動し $^{24}\text{Mg}$ -richの値となっている。targetとしたアルミ板中のマグネシウム濃度が見積っていたよりも1桁も(~3.1ppm)高かったため、不純物として初めからあったマグネシウムに核反応によって生じた $^{24}\text{Mg}$ が加わって同位体比の変動として測定された。またこの測定値からは $^{26}\text{Mg}$ もやや多くなっているようにも読みとれ(p,2p)反応による $^{26}\text{Mg}$ が加わっている可能性がある。

この $^{24}\text{Mg}$ の絶対量を求めることによって $^{27}\text{Al}(p,\alpha)^{24}\text{Mg}$ 反応の反応断面積を求めることができるが、化学分離における収率、contaminationの量等を検討した上で報告したい。



文献 1) T. Lee, D. A. Papanastassiou, and G. J. Wasserburg, Geophysical Research Letters, 3, 41 (1976)

2) D. Hoymann and M. Dziczkaniec, Science, 191, 79 (1976)

癌・骨親和性研究のための無担体 $^{167}\text{Tm}$ の製造(II)— $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ターゲットからの $^{167}\text{Tm}$ の無担体分離—

(金沢大・理) 戸田紀知・代田悦章・麦谷久美子

○坂本 浩・阪上正信

RIを悪性腫瘍に集積させて病巣部に陽性描画する方法は優れた悪性腫瘍診断法の1つであり、 $^{90}\text{Y}$ ( $T_{1/2}=78.3\text{hr}$ )が広く臨床に使用されているものゝ問題が多い。演者らの共同研究者久田と安東は周期表全体にわたる45元素80化合物についての検討結果からlanthanides, 特に $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ を用いた実験で強い悪性腫瘍親和性を見出したが臨床的見地からはより短寿命の $^{167}\text{Tm}$ (EC, 208keV)が望ましく, 動物実験レベルの諸実験, 若干の臨床経験により, その優秀性を証明しつつある。演者らは, $^{167}\text{Tm}$ の新しい無担体製造法として, 電子線LINACによる $^{168}\text{Yb}(p,n)^{167}\text{Tm}$ の方法を検討し, 先のオ18回本討論会でその結果を報告した。本法では,  $^{168}\text{Yb}$ 等長寿命Tm核種を作らばいい特長があるが, $^{168}\text{Yb}$ の天然同位体組成が0.14%と低く, 所要の $^{167}\text{Tm}$ (1~10mCi)を得るには高価な濃縮同位体(20% $^{168}\text{Yb}_2\text{O}_3$ , ¥(2~7)K)数100mgを必要とし, $^{167}\text{Tm}$ の分離後, 損失なく回収し, 再使用の要がある。先の報告では, Yb-Tm分離に $\alpha$ -hydroxy-isobutylic acidを溶離剤とする陽イオン交換法を用いたが, 室温で行った為に分離に長時間を要し, かつ分離後溶離剤からの $^{167}\text{Tm}$ ,  $^{168}\text{Yb}$ の回収処理がかなり面倒であった。今回, これに代りものとして, Darflon-HDEHP(di(2-ethyl)hexyl phosphoric acid)系で塩酸を溶離剤とする逆相クロマトグラフィーの検討を試みた。他方, 安価な天然Ybをターゲットとすることも可能であるが,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 数10~数100gと処理する必要がある。1つの試みとして, 昇華性のYb(di-pivaloyl methane)を照射し, 昇華残留物中に $^{167}\text{Tm}$ の濃縮させることを検討して, 先回本討論会で代田と阪上が報告した。本法は有望であるものゝ照射に際し, 未転換電子を除く必要があり, ビーム強度が低くなり, $^{167}\text{Tm}$ の収量がそれだけ落ちる。他方, $\text{Yb}_2\text{O}_3$ を照射し, amalgam環元でYb(II) $\text{SO}_4$ を現酸除去する方法も試みた。以下, このYb(II) $\text{SO}_4$ 法と逆相クロマト法について述べる。

[Yb(II) $\text{SO}_4$ 法] Fig. 1に示すclosed systemを試作し, $^{169}\text{Yb}$ と $^{168}\text{Tm}$ をトレーサーとして含むYb-acetate(22.5mM)を用い,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ またはその両者の存在のもとで, これらの量, 酢酸濃度, Na(Hg)添加量のYb除去率およびTm回収率に及ぼす影響を調べた。〈装置〉Fig. 1の(1)に(Yb-acetate+酢酸+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を入れ,  $\text{N}_2$  gasを十分通じてから(2)より0.1~0.2 Na wt.%のナトリウムアマルガムNa(Hg)を過下する。還元の進行と共に, (1)の液はYb(II)の黄緑色となり $\text{YbSO}_4$ の沈殿が懸濁する。三方コックHによりNa-アマルガムを抜いてから(3)のHg溜りを上昇させて $\text{YbSO}_4$ 懸濁液をchimney funnelに導き減圧濾過し, 濾液の放射能からYb除去率並にTm回収率を算出する。〈実験と結果〉はじめに定量の酢酸, Na(Hg)を用い,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度100~500mMでのYb除去率変化を調べ, その結果に基づき, 硫酸イオンをYbの10倍当量と決め, 以下, 酢酸量およびNa(Hg)量の影響をみた。その例をFig. 2に示す。Na(Hg)の増加に従いpHが高くなり, Yb, Tmの加水分解の恐れがある。pHを低く押さえるために酢酸濃度を大きくし, かつ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の一部または全部を $\text{H}_2\text{SO}_4$ に代えて $\text{SO}_4^{2-}$ 供給に行うとよい。Fig. 2の例から, 1つの条件として, Yb-acetate 22.5mM(4水合物 200mg/20ml)に持

とどかすのり・しろたよしあき・むぎたにくみこ・さかもとこう・さかのうえまきのぶ

し酢酸約800mMおよび225mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含むように7~8mM Na(Hg)添加すればpH1~2の変化で、90% Yb除去が期待できる。この際、Tmは20~30% lossとなるが、適当な非還元性Lnのhold back carrierを加えれば、この損失はかなり小さくなる。もし、数10gのYbターゲットを処理するとして、上記操作を2回繰返せば数100mg Ybとなり、次の逆相クロマトで完全分離が可能となる。

〔逆相クロマトグラフィー〕 希土類元素の相互分離に逆相クロマトグラフィーを利用する報告は多いが、いずれもトレーサー量またはそれに近い量である。我々は2100mg Ybからの<sup>167</sup>Tm無担体分離を目標にし、後処理(残留塩は~ugのNaClが許される)を考慮してHCl溶解を検討した。〔カラム調製〕 Daiflon (trifluoro-chloroethylene polymer, タイケン M300) 42~80 mesh・50% HDEHP-トルエン中に10g:50mlの割合で懸濁させ数時間放置後、Daiflonを取り出し、pH2~3の酢酸ナトリウム塩酸を用いて7cmφ×(18~26)cmのカラムとした。用いたHDEHPは半井化学製extra pure級であったが、抽出率に強く影響するmono-, tri-, あるいはpyro- ester等の除去の為、ether soln.にCu(OH)<sub>2</sub>を加え、acetoneでCu(HDEHP)<sub>2</sub>塩を析出、再結晶3回後、1NHClでacid化(収率~90%)して用いた。この他は特級試薬をそのまま使用した。

〔溶離実験〕 すべて室温で行った。1drop/20sec程度の流速とし、Yb-buffer solnをfeed後、種々の規定度のHClでTmを溶離。HCl濃度が高いと溶出は早い但分離が悪く、低いと分離はよくTm溶出は遅く、現在1.8Nと最適としている。この場合、塩酸20mlでTmが出始め、80mlでYbが出始める。Tm溶出はほぼガウス分布をなすが、Ybはtailingが大きい。Yb溶出の確認後、直ちに8NHClで溶離するとほぼ100mlでYb溶出が完結する。Tm-Yb溶離曲線は若干重なり、<sup>167</sup>Tm lossは10~20%となる。現在Yb量、カラムサイズ、流速等によってさらに検討中である。〔後処理〕 Tm fractionは合してから、~mgのFe<sup>3+</sup>担体を加え、NaOHで共沈、水洗3~5回後、8NHCl性として、陰イオン交換でFe除去し、蒸発乾固する。Ybは蒸発乾固後、そのまま、あるいは0.5NHCl性でYb-oxalate ppt.とし、焼いてoxideとする。Ybの回収操作はすべて<sup>170</sup>Ybおよび<sup>169</sup>Ybのγ lineによってチェックし、完全性を確認できる。

天然組成のYbを出発としてYb(II)SO<sub>4</sub>法-逆相クロマトを組合せる一貫操作はまだ行われてはいるが、濃縮同位体<sup>148</sup>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100~130mgで逆相法を行、その結果では医薬品テストに合格、7エン酸溶液として静注使用された。

Fig. 1 Device for Amalgam Reduction

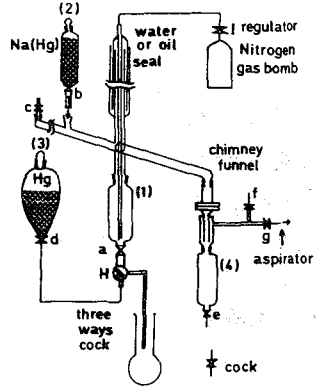
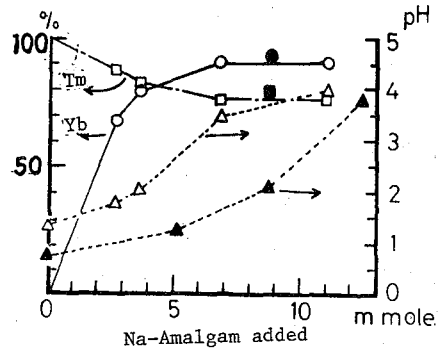


Fig. 2 Yb decontamination (Circle), Tm recovery (Square) and pH change (Triangle) vs Na-amalgam added. closed: 225mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> open: 108mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+108mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



癌・骨親和性研究のための無担体  $^{167}\text{Tm}$  の製造(III)  
 — ( $\text{Ho} + \alpha$ ) および ( $\text{Er} + p$ ) 反応の初起関数測定 —  
 (金沢大理, 第 I R I 研\*) 坂本 浩, 中國 蕙, 小村和久

悪性腫瘍等の核医学的診断に應用するための無担体  $^{167}\text{Tm}$  の製造法として、我々は電子線ライナックを用いる方法を報告してきた。従来  $^{167}\text{Tm}$  は  $^{165}\text{Ho}(\alpha, 2n)$ ,  $^{167}\text{Er}(p, n)$ ,  $^{167}\text{Er}(d, 2n)$  反応で作られているが、 $^{168}\text{Tm}$ ,  $^{170}\text{Tm}$  など長寿命 Tm 同位体の生成が避けられない。しかし、短時間に所要量 ( $\sim \text{mCi}$ ) の  $^{167}\text{Tm}$  を得ることが可能な点から、荷電粒子による反応も捨て難い。そこで  $^{167}\text{Tm}$  を多量に、しかも長寿命 Tm 核種を極少量に抑えられるような照射条件を設定するため、理研サイクロトロンからの  $45\text{MeV}-\alpha$ ,  $15\text{MeV}-p$ , および核研サイクロトロンからの  $52\text{MeV}-p$  を用い  $^{165}\text{Ho}(\alpha, xn)$   $^{167-x}\text{Tm}$ , [ $x=1-4$ ], および  $^{167}\text{Er}(p, xn)$   $^{168-x}\text{Tm}$ , [ $x=1-3$ ] と  $^{167}\text{Er}(p, xn)$  Tm 反応の初起関数を Stacked-foil 法で測定した。

(i)  $^{165}\text{Ho}(\alpha, xn)$   $^{167-x}\text{Tm}$  反応

市販の  $\text{H}_2\text{O}_3$  ( $^{165}\text{Ho}$  100%) をアセトン懸濁状態から約  $1000\text{V}$  で Al 箔 ( $7\mu\text{m}$  厚) に  $3-5\text{mg}/\text{cm}^2$  の均一な厚さに電気泳動法で付着させた。これを Al 箔で包みその 25 枚を重ね合わせ照射用ターゲットとし、理研サイクロの  $45\text{MeV}$   $\alpha$  粒子により  $1.1-1.5\mu\text{A}$  で 2 時間照射した。各ターゲットについて Ge(Li) 検出器による  $\gamma$  線スペクトルをとり、核種の同定から  $\beta$  壊変率の測定を行った。 $x=1-4$  すなわち  $^{168}\text{Tm}$ ,  $^{167}\text{Tm}$ ,  $^{166}\text{Tm}$  および  $^{165}\text{Tm}$  の初起関数を Fig. 1 に示す。比較のため Rayudu と Yaffe<sup>(4)</sup> および Saito<sup>(2)</sup> による測定値、統計論に基づき理論的に求めた計算値<sup>(3)</sup> もプロットした。得られた初起関数は断面積、関数形ともに文献値とは大きく異なるが、理論値とはかなりよく合っている。なお、level density parameter  $a$  とし  $A/15$ , pre-compound fraction parameter  $c=0.06$ <sup>(3)</sup> を用いて解析した。

我々の結果によれば、 $^{165}\text{Ho}(\alpha, n)$   $^{168}\text{Tm}$  の生成断面積は  $20\text{MeV}$  をこぐ値  $100\text{mb}$ ,  $^{165}\text{Ho}(\alpha, 2n)$   $^{167}\text{Tm}$  のそれは  $28\text{MeV}$  で  $800\text{mb}$  である。この場合、例えば  $23-33\text{MeV}$  のエネルギー範囲で Ho 照射を行えば  $93\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$  の  $^{167}\text{Tm}$ ,  $0.4\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$  の  $^{168}\text{Tm}$  が生成する。

(ii) ( $\text{Er} + p$ ) 反応

市販の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $^{162}\text{Er}$  0.14%,  $^{164}\text{Er}$  1.6%,  $^{166}\text{Er}$  33.4%,  $^{167}\text{Er}$  22.9%,  $^{168}\text{Er}$  27%,  $^{170}\text{Er}$  14.9%) および  $^{167}\text{Er}$  濃縮同位体  $^{167}\text{Er}_2\text{O}_3$  (ORNL 製,  $^{162}\text{Er} < 0.03\%$ ,  $^{164}\text{Er}$  0.06%,  $^{166}\text{Er}$  2.93%,  $^{167}\text{Er}$  91.5%,  $^{168}\text{Er}$  5.14%,  $^{170}\text{Er}$  0.33%) を Ho と同様の方法で Al 箔上に電着させ、所要厚みの Al 箔を介在させて照射用スタックを作製した。これを理研サイクロの  $15\text{MeV}-p$  で  $0.5-0.8\mu\text{A}$  1 時間、核研サイクロの  $52\text{MeV}-p$  で  $0.4-0.5\mu\text{A}$  4 時間、それぞれ別個に照射した。断面積の測定結果は両照射の重複エネルギー一部分でよい一致を示した。また天然  $\text{Er}_2\text{O}_3$  と  $^{167}\text{Er}$  濃縮  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の結果もよく一致した。得られた初起関数を Fig. 2 に示す。比較のため Rayudu と Yaffe の測定値および統計論に基づく計算値も同時に示した。なお理論計算は、Ho の場合と同様さかちと、なかぞのかある、二むらかずひさ

$a = A/15$ ,  $c = 0.06$  を用い,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{168}\text{Er}$ ,  $^{170}\text{Er}$  に対する初起関数を求め, 同位体存在比を考慮して加え合せたものである。

図からわかるように, 我々の結果は Rayudu と Yaffe の結果とは異なるが, 計算値とはかなりよく一致している。 $^{167}\text{Tm}$  の製造に関しては,  $^{167}\text{Er}$  を蒸留同位体を用いた場合, 例えは  $11 \sim 13 \text{ MeV}$  で  $92.6 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$  の  $^{167}\text{Tm}$ ,  $0.3 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$  の  $^{168}\text{Tm}$  が生成する。

以上の結果を総合すると  $(\text{Ho} + \alpha)$  反応,  $(\text{Er} + p)$  反応とともに従来の報告とは大きく異なるが, 確立された理論によってよく説明できる実験結果が得られた。適当なエネルギーで照射すれば  $\text{Ho}$  ターゲット, 蒸留ターゲットとも約  $90 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$  の  $^{167}\text{Tm}$  が得られる。一方  $0.3 \sim 0.4 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{hr}$  の長寿命  $^{168}\text{Tm}$  が生成する。実用的には安価な  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ( $\$1170/\text{g}$ ) が有利であり, 強い  $\alpha$  ビームで数時間  $\sim 10$  時間サイクロトロン照射を行えば臨床利用に十分な  $^{167}\text{Tm}$  が得られる。

さらに実験を繰り返して初起関数を確認すると, 厚いターゲットでの生成率の測定,  $^{167}\text{Tm}$  の蒸留同位体調製, 化学分離性の検討, deuteron 反応の実験等, 今後検討すべき課題が残されている。

参考文献

- (1) Rayudu and Yaffe, *Can. J. Chem.* **41** 2544 (1963)
- (2) Sau, Demeyer et Chéry, *Nucl. Phys.* **A121** 131 (1968)
- (3) 小村 和久, 田中聖男, 東大核研報告 INS-TCH-10 (1974), Komura et al. *J. I. N. C.* to be published

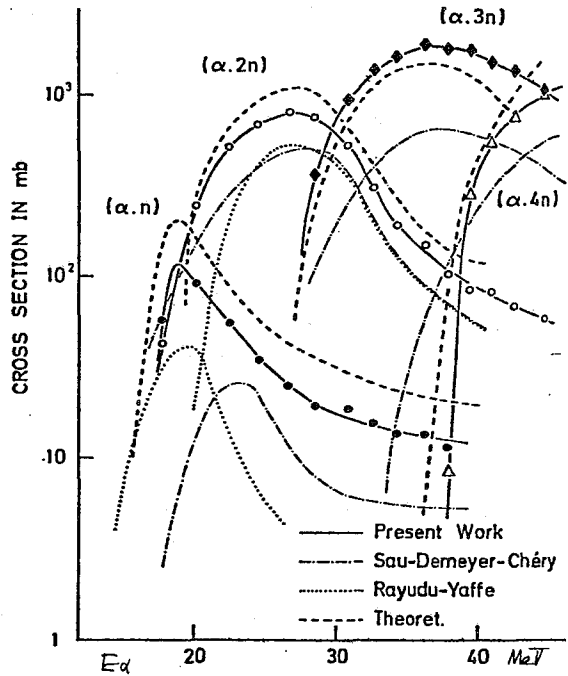


Fig. 1  $^{165}\text{Ho}(\alpha, Xn)^{169-170}\text{Tm}$  反応

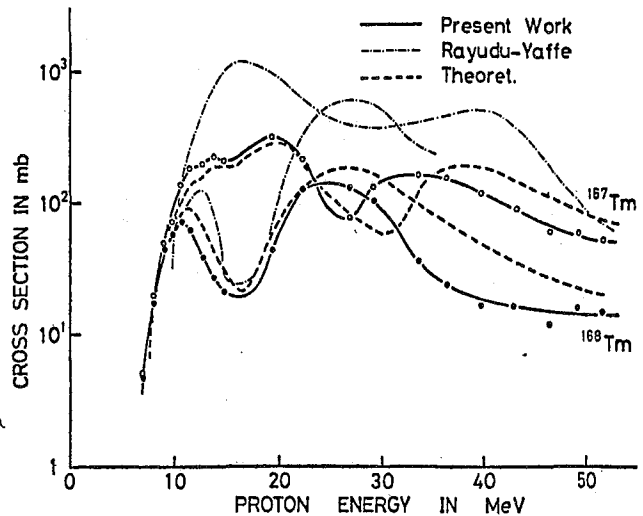


Fig. 2 天然  $\text{Er}_2\text{O}_3 + p$  反応による  $^{167}\text{Tm}$ ,  $^{168}\text{Tm}$  の初起関数

光核反応による無担体<sup>47</sup>Scおよび<sup>69m</sup>Znの調製

(東北大学核理研) 入木益男・近藤健次郎

1. 放射性<sup>44</sup>Scおよび<sup>65</sup>Znは生体の代謝研究あるいはその他研究のための追跡子として、極めて有効であることが知られているが、いづれも無担体で製造することは困難であり、半減期も長くかつ高エネルギーガンマ線を放射するという欠点を有している。これに反して、放射性<sup>47</sup>Scおよび<sup>69m</sup>Znは、いづれもシンチレーションスクリーニングに適当なガンマ線を放射し、半減期もそれぞれ3.4日および13時間という手頃なもので、医療用放射性核種として最適の資格をそなえている。無担体<sup>47</sup>Scおよび<sup>69m</sup>Znは生として<sup>48</sup>Ti(β,p)<sup>47</sup>Sc, <sup>51</sup>V(γ,d)<sup>47</sup>Scあるいは<sup>71</sup>Ga(β,pn)<sup>69m</sup>Zn反応を利用することによって比較的容易に調製できる。

そこでこれら無担体両核種の製造の基礎としてタタン、バナジウムあるいはガリウムターゲットにたいする種々の光核反応の生成率を求め、えられた結果を基礎にして、他核種による汚染の少ない無担体両核種の分離製造法をそれぞれ検討した。

2. 生成率測定にはタタン、バナジウム極度および酸化ガリウムをターゲットとして用い、無担体<sup>47</sup>Scの製造のためには特に<sup>48</sup>TiO<sub>2</sub>(99.13%)濃縮ターゲットを用いた。照射は東北大学電子リニアックにより3μ秒の電子パルスを毎秒300回繰返して30~60 MeVの範囲でおこなった。石英管に封入した試料は2mm厚白金コンバーターの直後において水浴し、照射中の屋ビーム電流はあらかじめFaraday Cupで校正したフェライトコアモーターの電流を積算することによって測定した。生成核種はそれぞれ特徴あるガンマ線スペクトルおよびそれぞれの半減期を測ることによって同定し、生成率はあらかじめ計数効率を同定したGe(Li)検出器を用い、ガンマ線分岐比等による補正をおこなって求めた。

無担体<sup>47</sup>Scの分離：無担体<sup>47</sup>Scの分離は濃縮<sup>48</sup>Tiの回収を考慮して以下のように実施した。照射<sup>48</sup>TiO<sub>2</sub>は重硫酸カリウムで溶融したのち、3%硫酸希釈とした。<sup>47</sup>Scの保持担体としてY<sup>3+</sup>担体10mgを加えて希化イットリウム硫酸を硫酸させて<sup>47</sup>Scをタタンから分離し、ろ液は<sup>48</sup>Ti回収用に保存した。硫酸は木酢酸および塩酸を加えて希釈し、ついでアンモニア水を加えて水酸化イットリウムを硫酸で分離し、0℃で塩化水素ガスを飽和させた濃硫酸にとがした。ついで同特製塩酸であらかじめ処理したDowex 1x8樹脂柱(直径1cm,長さ10cm,100~200メッシュ)に0.1ml毎分の流速で通し、イットリウム等を十分に除去したあと、希硫酸で無担体スカンジウムを溶出分離した。最後にスカンジウムフラクションを集めて蒸発乾固し医療用に供するため適当な化学形にさせた。一希化イットリウム硫酸を分離したろ液は、硫酸白煙が生じるまで濃縮して過剰の希化水素酸を除去し、ふたたび3%硫酸希釈となるよう希釈し、クツペロン溶液を加えてタタンを沈殿させ、3割、洗滌・灰化して<sup>48</sup>TiO<sub>2</sub>にさせた。

無担体<sup>69m</sup>Znの分離：照射Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は炭酸イットリウムで溶融したのち、塩酸にとがす。ろ液は、こんだろけんじろろ



がして溶液とした。蒸発乾燥後1N塩酸溶液としあらかじめ処理した Dowax 1x8 樹脂柱(直径1cm, 長さ6.5cm, 50~100メッシュ)に0.5ml毎分の流速で通した。Ga, Cu等を十分に除去したあと0.005N塩酸で無機体重鉛を蒸気分離した。最後に重鉛フラクションを集めて濃縮したあと 重炭酸ナトリウムを加えてpH5に調整し 医療用に供した。

3. 天然組成のタタン, バナジウムをターゲットとした場合および酸化ガリウムをターゲットとした場合の最大制動放射線エネルギーにたいする興味ある各生成核種の生成率は左の如き1, 2の図に示した。 $^{47}\text{Sc}$ の生成率はバナジウムターゲットの場合よりタタンの場合の方が、ほるかに優れていることを示した。51Vは鉛人と100%近い存在比にたがわらず  $^{47}\text{Sc}$ の生成率は低く、かつ  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{44}\text{Sc}$  による汚染をさけるれないうことがわかった。この汚染はタタンの場合も同様で、これをさけるためには  $^{48}\text{Ti}$ 濃縮ターゲットを使用せざるをえないことがわかった。  $^{48}\text{Ti}$ 濃縮

ターゲット100mgを用いた結果60MeV, 150 $\mu\text{A}$ , 10時間照射で  $^{47}\text{Sc}$ は1.6mCi相対的な純度は極めて高いことがわかった。存在  $^{48}\text{Ti}$ の回収率は95%であった。一方  $^{69\text{m}}\text{Zn}$ はガリウム層1gあたり60MeV, 150 $\mu\text{A}$ , 5時間照射で4.3mCiの相対的な純度はやはり極めて高いことがたしめられた。

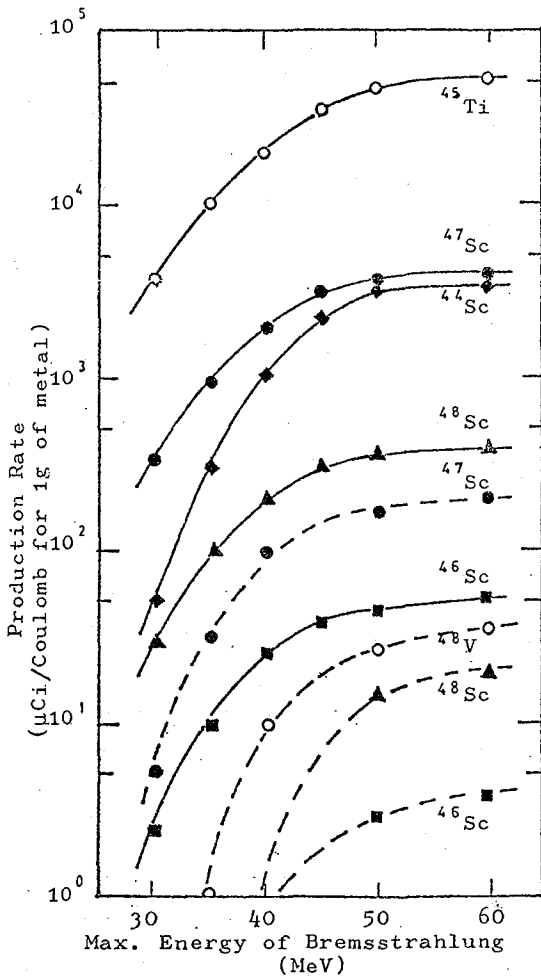


図1. Ti, Vターゲットにおける各核種の生成率 (— Ti, - - - V)

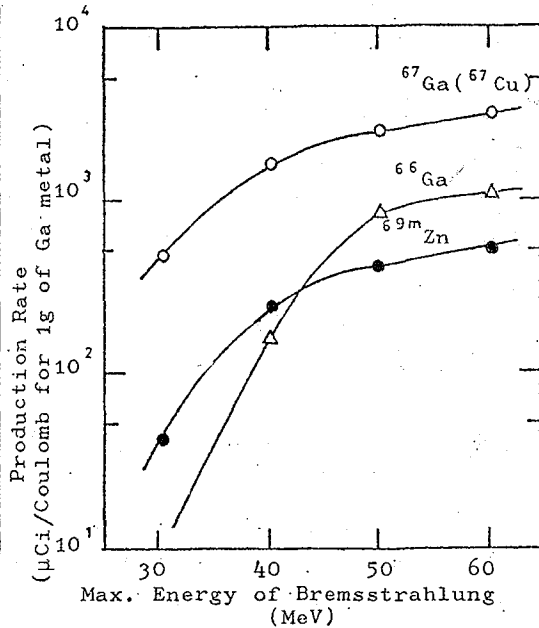


図2. Gaターゲットにおける各核種の生成率

(原研) 山林尚道・〇黒沢清行・反田孝美

1  $^{51}\text{Cr}$  は主として核医学の分野で利用されるため、人体投与された場合に毒性が問題とならない程度に比放射能の高い製品が要求される。現在、日本原子研究所ではこれらの要求に応じ、比放射能  $50\text{Ci/g}\cdot\text{Cr}$  以上の  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$  の 0.9%  $\text{NaCl}$  等調溶液を出荷している。原子炉で比放射能の高い製品を得るには (1) 熱中性子束  $10^{13}\text{n/cm}^2\text{sec}$  領域を利用したチラルド・チマルマー反応による方法と、(2)  $^{50}\text{Cr}$  濃縮安定同位体 (天然存在比 4.31%, 濃縮度 98%) を  $10^{14}\text{n/cm}^2\text{sec}$  領域で照射する方法とがある。後者は比較的化学処理が簡単であるが、ターゲットである濃縮同位体が高価で入手が困難である。又熱中性子束  $10^{14}\text{n/cm}^2\text{sec}$  を定常的に得るためには日本の研究炉の運転事情からある限度がある。一方、前者は化学処理に複雑さがあり、収率が低いという欠点があるが、複数の原子炉が使用でき、ターゲットであるクロム酸カリは安価で定常的に製品を出荷するには適している。現在は両方法を併用して  $^{51}\text{Cr}$  製品を製造しているが、本報ではチラルド・チマルマー法に限り、原子炉照射条件の検討を行い、安定した高比放射能  $^{51}\text{Cr}$  製品の確保を目的とした。原子炉内照射中の熱、放射線、ターゲットの品質、照射時間および照射後の放置時間について検討を行い、化学分離、製造装置を変えないで  $^{51}\text{Cr}$  の比放射能の変化を求めた。

2 (1)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ターゲットの含水量の変化。

ターゲット中の水分の影響をしらべるために、市販特級試薬  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (結晶粒  $\sim 3\text{mm}\phi$ ; 密度 58.5% TD) そのものと、ペレット (95% TD) に成型したものと、 $500^\circ\text{C}$  で真空加熱し、含水量 0.8% 除き粒子を微細化 ( $\sim 0.1\text{mm}\phi$ ) としたものをそれぞれ原子炉で照射し、化学処理をして比放射能の比較を行った。

## (2) 炉内照射包装条件の変更による「線発熱」による熱的变化。

照射中の温度の影響をしらべるため図 1 に示すようにタイプ A ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  50g) およびタイプ B ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  25g) の包装条件で前処理をしないターゲットを照射した。タイプ A は一般に使用している方法であるが空気ギャップがあり熱伝導が悪く JRR-3, VR-3-10 照射孔 (熱中性子束  $2.1 \times 10^{13}\text{n/cm}^2\text{sec}$ ) での「線発熱」は 4.2 watt であり、タイプ B の包装条件に比較して、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ターゲットの中心温度は約  $100^\circ\text{C}$  高く  $200^\circ\text{C}$  と計算された。タイプ A での  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ターゲット量の変化による影響についても合わせて行い、それぞれの照射条件下における  $^{51}\text{Cr}$  製品の比放射能値を求めた。

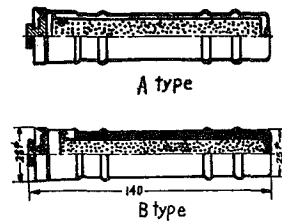


図 1. ターゲット包装状態

## (3) 熱中性子束および照射時間の変化

JRR-3 の VR 照射孔を使用し、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  50g を熱中性子の高い位置 ( $\phi = 2 \times 10^{13}\text{n/cm}^2\text{sec}$ ) および低い位置 ( $\phi = 0.5 \times 10^{13}\text{n/cm}^2\text{sec}$ ) で同時間照射し、比放射能の変化をしらべた。又同照射位置での 1 サイクル (約 288 時間) 照射および  $1/2$  サイクル (約 144 時間) 照

射し、比放射能の変化をしらべた。

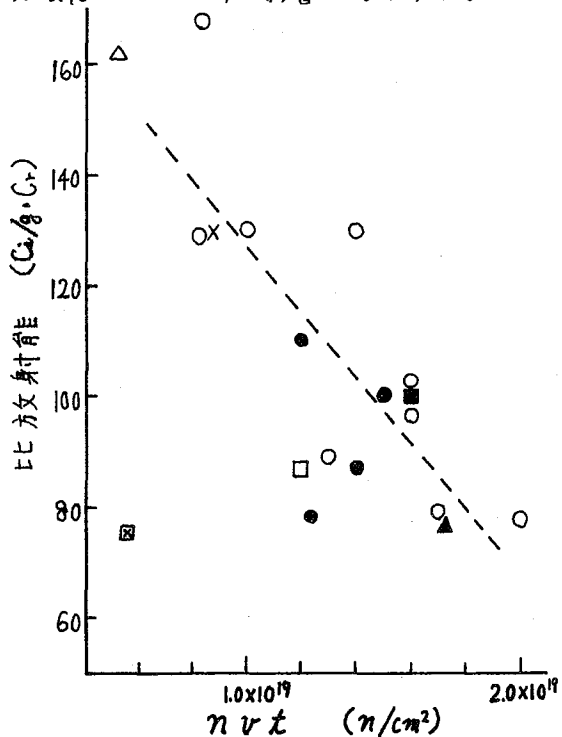
(4) 照射後の放置時間の変化。

$K_2CrO_4$  (無処理) 50g を原子炉照射し、通常は $^{42}K$ を崩壊させるために1週間放置してから化学処理を行うがこれを遅らして処理した場合の比放射能に及ぼす影響をしらべた。

(5)  $\gamma$ 線( $^{60}Co$ 線源)照射による三価クロム生成量について。

原子炉照射と同包装条件で包装した $K_2CrO_4$ 試料50gを $^{60}Co$ 線源を利用し $1 \times 10^{19}$ レントゲンの $\gamma$ 線照射を行い、実際の製造処理と同条件で化学処理を行った。 $\gamma$ 線照射後のクロム酸カリと未照射のものとの三価クロムの量を比較して求めた。

3 実験(1)~(4)の結果をまとめたものを図2に示した。 $^{51}Cr$ の比放射能は $K_2CrO_4$ ターゲットの含水量、密度の変化には実験範囲内では特に影響は認められず、 $mvt$ に逆比例し、照射後から化学処理までの放置時間が長くと低下することが判った。一方 $\gamma$ 線照射によってもクロム酸カリ中に三価クロムが生成することが判り、原子炉で照射した場合も炉内での放射線による影響はさけられぬ。高比放射能 $^{51}Cr$ 製品を得るためには炉内での $\gamma$ 線の影響を減少させることはかなり困難であり $mvt$ の低い照射条件が良く照射後化学処理を早く行う必要があることが判った。しかし出荷に必要な製品量を確保するには、 $mvt$ の高い照射が必要となる。現在ではJRR-3を使用し、熱中性子束の低い位置と高い位置で各 $K_2CrO_4$  50gを照射し1週間後に合せて化学処理を行い、チラルド・チャルマー法による濃縮率は、(n, $\gamma$ )法と比較して100倍で、比放射能は50~100 Ci/g.Cr、全製品量300 mCiの高比放射能 $^{51}Cr$ を製造している。



- A type  $K_2CrO_4$  50g
- B type  $K_2CrO_4$  25g
- ペレット  $K_2CrO_4$  50g
- 脱水処理  $K_2CrO_4$  50g
- × 1/2 サイクル 照射
- ⊠ 7週間放置後化学処理
- △ 低 flux 位置 照射
- ▲ A type  $K_2CrO_4$  25g

図2  $^{51}Cr$ 比放射能と $mvt$ の関係

○柳田昭平, 山越和雄(東大宇宙線研)

源生礼亮(東大物性研)

深海底堆積物中の宇宙線生成核種は, 地球外物質の降下量, 宇宙線の永年変化についての重要な情報をもたらす。 $^{53}\text{Mn}$  ( $T_{1/2} = 3.7 \times 10^6 \text{ y}$ ),  $^{59}\text{Ni}$  ( $T_{1/2} = 8 \times 10^4 \text{ y}$ ) の二核種は, 大気中での核破砕反応ではほとんど生成されず, 太陽宇宙線, 銀河宇宙線と宇宙塵との相互作用で Fe から生成され地球に降下して行くのが大部分であると考えられており, 宇宙塵の降下量に関する知見を得るのに重要である。宇宙塵中に生成される $^{59}\text{Ni}$  は, 主として $^{56}\text{Fe}(\alpha, n)$  反応に依ると推定されているが, この反応断面積の測定値は発表されていない。ここでは $^{56}\text{Fe}(\alpha, n)^{59}\text{Ni}$  反応断面積を測定したので報告する。

## &lt;実験&gt;

1.  $\alpha$  粒子照射.  $\alpha$  粒子は理研サイクロトロンを利用し, 入射エネルギー $E_\alpha = 25 \text{ MeV}$ , ビーム強度約 $1.4 \mu\text{A}$  で約3.5時間照射し, ビームインテグレータによる $\alpha$  粒子総数 $J_\alpha = 5.85 \times 10^{16}$  であった。ターゲットとしては, 天然同位体組成の $7.7 \text{ mg/cm}^2$  鉄箔を用い, 入射エネルギーより低いエネルギーについては, アルミ箔を用いたスタックフォイル法によった。
2. 放射能測定. 照射した鉄箔は,  $\text{cmg HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  に溶解し,  $\sim 1 \text{ mg}$  の $\text{Ni}$  キャリヤーを加えた。陰イオン交換法により $\text{Ni}$  を単離し, 銅板に電着した。電着した $\text{Ni}$  の厚さは約 $0.3 \text{ mg/cm}^2$  であった。化学分離操作, 電着操作を含めた化学収率は, 放射能測定後に, 電着した $\text{Ni}$  をエッチングして原子吸光法によって測定し, 96% ~ 99% の範囲におさまった。 $^{59}\text{Ni}$  の放射能は, Xe 封入プロポーションナルカウンタ, 高純度 Ge 半導体検出器 (PGT-MODEL IG-25) を用いて $^{59}\text{Co}$  の $6.9 \text{ keV K}\alpha$ -X線を測定した。本実験では,  $^{59}\text{Ni}$  原子の数が既知である標準線源の放射能との相対強度を測定し, 生成された $^{59}\text{Ni}$  原子の数を求める方法をとった。 $^{59}\text{Ni}$  標準線源は,  $^{59}\text{Co}(p, n)$  反応で生成した $^{59}\text{Ni}$  を精製し,  $^{60}\text{Ni}$  をスパイクとした質量分析計での測定により $^{59}\text{Ni}$  原子の数 $^{59}N_{\text{std}} = 1.785 \times 10^{13}$  と解っているものである(西泉, 源生による)。この方法では $6.9 \text{ keV}$  X線の絶対測定は必要でない。

## &lt;結果&gt;

以上の結果から反応断面積は

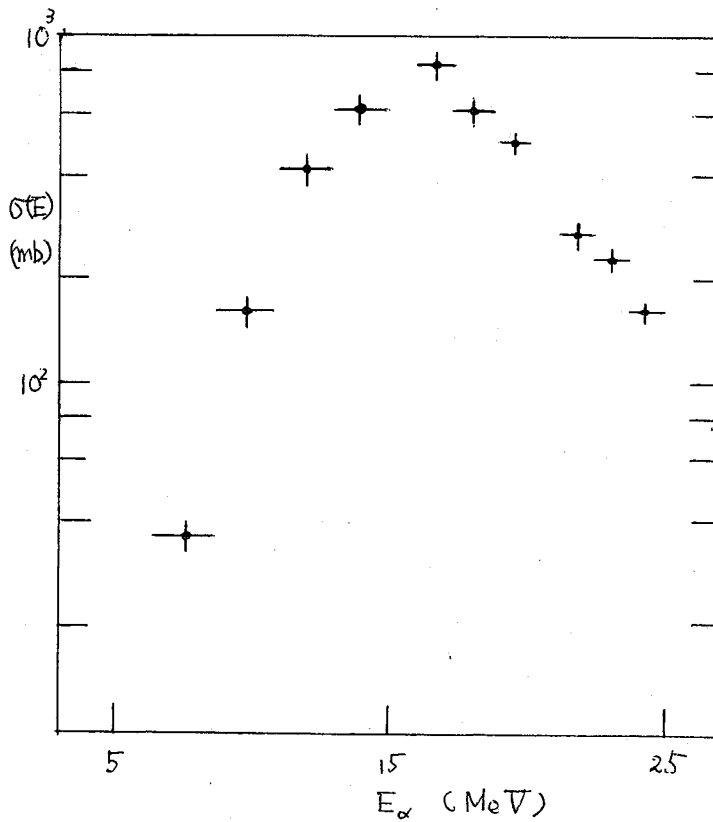
$$\sigma(E) = \frac{^{59}N_{\text{sample}}}{N_{\text{target}} J_\alpha} = \left( \frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{std}}} \right) \frac{^{59}N_{\text{std}}}{N_{\text{target}} J_\alpha}$$

として求められる。ここで $A$ は放射能, 添字 sample, std は, それぞれ各フォイル, 標準試料を示し,  $N_{\text{target}}$  は, ターゲット中の鉄原子の数を示す。結果を Table 1, Fig 1. に示した。誤差は, 放射能測定の統計誤差, 化学収率測定の誤差, 質量分析計での測定誤差, カレントインテグレータの誤差が含まれている。本実験での方法は, 新たに確定しない $^{59}\text{Ni}$  の半減期には依らず, またX線測定の際の計数効率, fluorescence yield 等の不確定要素も入りこまないのかかなり信頼性のある結果が得られたと考えられる。

Table 1. Cross sections for the alpha-particle reaction on natural iron

Energy interval (MeV)	Cross section (mb)
23.8-25.0	164±14
22.5-23.8	229±18
21.2-22.5	273±24
18.9-20.3	505±50
17.4-18.9	621±60
15.8-17.4	841±80
13.0-14.8	622±49
11.0-13.0	421±36
8.9-11.0	165±15
6.4-8.9	37±4

Fig 1.



(都立大理) ○村松久和, 中原弘道, 村上悠紀雄

〔目的〕天然Ni (Co < 0.1%) をターゲットにα, <sup>3</sup>He照射により医学利用で有用な<sup>64</sup>Cu, <sup>62</sup>Zn, <sup>63</sup>Znの生成最適条件を求める研究をおこなってきたが(日化31回春季年会(1976))このさい相当量の<sup>55</sup>Co, <sup>56</sup>Co, <sup>57</sup>Co, <sup>58</sup>Co, <sup>59</sup>Mn, <sup>60</sup>Mnの生成をみとめた。Niより生成するとすれば、下記の如く多粒子放出が起こらなければならない。しかし、Mn, Fe, Coなどの不純物がターゲット中に存在すれば、これらの若干を容易に生成のおそれがある。したがって、これらを精製分離したNiターゲットを用い、これらの励起曲線を求め、反応の機構を知る手がかりとする。

〔実験〕硫酸ニッケルの9N塩酸酸性溶液を、Dowex 1X8を通し、通過液よりNi(OH)<sub>2</sub>を生成し、硫酸にとかし、NH<sub>4</sub>Clを加え、pHを5.6に調整し、銅シートを陰極として、47~50 mA, 6時間電着した。1N AgNO<sub>3</sub>溶液にひたしてCuを溶解し、平均20 mg/cm<sup>2</sup>のNiフィルムを得た。これを10~13枚のスタックにして、理研サイクロトロンNo. 2コースで、40~40.7 MeVのα, <sup>3</sup>He照射をおこなった。ビーム電流0.5及0.70 μAで、30分~90分間照射した。照射後、Ge(Li)検出器2048ch.又は4096ch. PHAにより、定立体角法でγ線スペクトルを測定した。IAEAγ線標準を用いてγ線検出効率をあらかじめ決定し、これによりエネルギー校正をおこない、また半減期の測定を行ない核種を決定した。生成核の放射能より、常法にしたがい励起曲線ついで厚いターゲット収率曲線を求めた。すなわち、半減期数分以下のものの測定はおこなわなかったが、α照射では10核種、<sup>3</sup>He照射では12核種について求めた。すでに報告した<sup>64</sup>Cu, <sup>62</sup>Znなどをのぞき得られた結果の一部を下記に示した。

〔結果および考察〕存在比<sup>58</sup>Ni 67.76, <sup>60</sup>Ni 26.16, <sup>61</sup>Ni 7.25, <sup>62</sup>Ni 3.66, <sup>64</sup>Ni 1.16% 核反応に関する関係深いデータの一部を下記にあげた。これらの核反応で、クーロン障壁は9.8 MeV付近であり、αの結合エネルギー28.30 MeVにたいして、<sup>3</sup>Heでは、7.72 MeVと小さい。したがって、<sup>3</sup>He照射では、クーロン障壁をこえれば多粒子放出の可能性が大きい。時に複合核より再接過程のみられる場合が多い。

(1) <sup>58</sup>Co (図1) α照射では<sup>60</sup>Ni (α, αpn)について、<sup>58</sup>Ni (α, 3pn)が起こるとみられるが、σ<sub>max</sub>は40 MeVと推定される。しかし、その生成量は<sup>3</sup>He照射にたいして1桁小さい。<sup>3</sup>He照射では、<sup>60</sup>Ni(<sup>3</sup>He, αp), <sup>58</sup>Ni(<sup>3</sup>He, αpn)の寄与は、当然として<sup>60</sup>Ni(<sup>3</sup>He, <sup>3</sup>Hepn)が主となっており、高エネルギー側へテーリングして

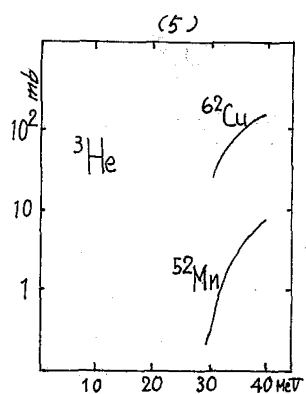
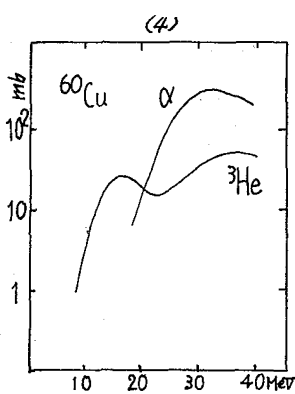
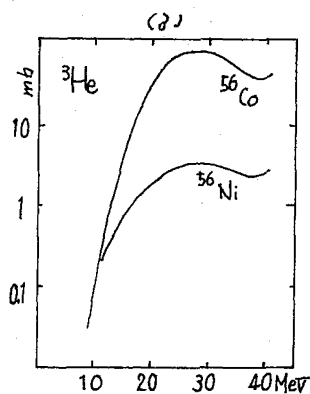
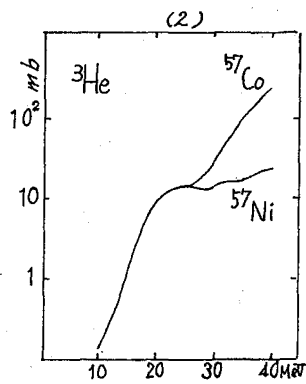
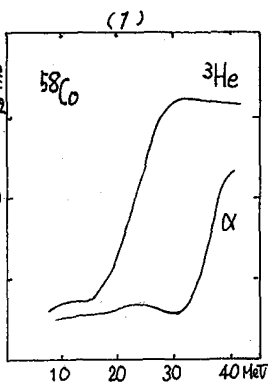
生成核	ターゲット	<sup>3</sup> He 照射		α 照射	
		放出粒子	Q 値	Q 値	放出粒子
<sup>58</sup> Co	<sup>58</sup> Ni	3p	-7.33	-20.18	<sup>4</sup> He p
		α p	+0.59	-19.99	α pn
		<sup>3</sup> He pn	-19.99	-22.82	<sup>3</sup> He p 2n
		3p 2n	-27.71		
<sup>59</sup> Co	<sup>59</sup> Ni	<sup>3</sup> He p	-8.18	-8.18	α p
		3p n	-15.90		
		α p n	-7.99		
		<sup>3</sup> He p 2n	-28.56	-28.00	α p 2n
<sup>60</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	α p	+1.02	-19.55	α p n
		<sup>3</sup> He p n	-19.55	-27.98	α p 2n
		α p 2n	-19.36		
<sup>61</sup> Co	<sup>61</sup> Ni	α p n	-9.07		
		<sup>3</sup> He p 2n	-29.66	-29.66	α p 2n
<sup>52</sup> Mn	<sup>58</sup> Ni	2α p	-6.74		
		α <sup>3</sup> He p n	-27.32	-27.32	2α p n

むらまつひさかず・なむほらひろみち・むらかみゆきお

いることは、直接反応が起っていることを示している。濃縮 $^{60}\text{Ni}$ を用いると、もっと判然とその寄与を示すことができよう。

(2)  $^{57}\text{Co}$   $^{57}\text{Ni}$  (36.0h)の流れこみがある。Q値よりみて $^{57}\text{Ni}(\alpha, \alpha n)$ が主であり、 $^{60}\text{Ni}$ は反応にあずからない。 $^{57}\text{Ni}$ よりの流れこみは、 $^{58}\text{Ni}(\alpha, \alpha p)$ より1ケタ以上小さく、主として $^{58}\text{Ni}(\alpha, \alpha p)^{57}\text{Co}$ で生成される。(0 $_{\text{max}}$  790 mb  $\sim$  35 MeV)  $^3\text{He}$ 照射(図2)では、 $^{57}\text{Ni}$ の生成は主として、 $^{60}\text{Ni}(^3\text{He}, \alpha 2n)$  (しきい値 12.6 MeV)がまずみられ、20 MeV付近で $\sim 10$  mbになるが、つづいて $^{61}\text{Ni}(^3\text{He}, \alpha 3n)$  (しきい値 21.13 MeV)、さらに $^{62}\text{Ni}(^3\text{He}, \alpha 4n)$  (しきい値 32.29 MeV)があることが推定される。これらは存在比が小さく濃縮ターゲットを用い、40 MeV以上の高エネルギー照射をおこなう必要がある。おそらく、いわゆるtwo steps fast-slow過程とみてよく、すなわち、fast stepとして直接過程(ピックアップ)、ついで複合核の $n$ の蒸発が起ると推定している。これより1ケタ以上大きい断面積をもつて $^{57}\text{Co}$ の生成がみとめられた。おそらく、 $^{60}\text{Ni}(^3\text{He}, p 2n)$ が右上がりの部分をしめているとみられ、さらに高エネルギー照射で確かめる必要がある。これにより多粒子放出の寄与と共に、unbound stateにあり出ていくtritonとcharge exchange過程のあることも知ることができよう。

(3)  $^{56}\text{Co}$  主として $^{58}\text{Ni}(\alpha, \alpha n)^{56}\text{Ni}$ による、 $^{56}\text{Ni}$ からの流れこみがある。しかし、しきい値が29.84 MeVで、40 MeVで0.3 mbときわめて小さい。反面 $^3\text{He}$ 照射では(図3)、80 mb (27 MeV)が得られ、 $^{57}\text{Ni}(^3\text{He}, \alpha n)^{56}\text{Ni}$ の寄与とみられ、またピークの型からみて、 $^{57}\text{Ni}(^3\text{He}, ^3\text{He} 2n)^{56}\text{Ni}$ も考えられる。さらに、テーリングより直接過程が推定され、40 MeV以上の照射で $^{58}\text{Ni}(^3\text{He}, 2p n)$ の寄与を示せよう。 $^{56}\text{Co}$ の直接生成は、ほぼ2ケタ大きく、 $^{58}\text{Ni}(^3\text{He}, \alpha p)$ による。テーリングは直接過程の寄与を予想させ、高エネルギーでは $^{56}\text{Ni}(^3\text{He}, ^3\text{He} pn)$ などの寄与が考えられる。



(阪大医技短大) ○森川 薫

(阪大理) 福島昭三・三藤安佐枝

(京大原子炉) 岩田志郎・笹島和久

§ 1. はじめに

Inの質量数奇数の同位体には、ほとんど例外なく $P_{1/2}$  および $G_{7/2}$  状態の存在が知られており、その諸性質は甚だ興味ある systematics を示すと信じられている。われわれは $P_{1/2}$ ,  $G_{7/2}$  状態間M4  $\gamma$  転移の partial-life などの systematics に興味を持っている。しかし、これらIn異性核の壊変特性、中でも測定が容易でないITと $\beta$ 壊変の分岐度には実験的根拠が薄弱なものが多い。そこで、われわれは $A=119, 121$  についての実験を始め、 $^{119}\text{In}$  の研究結果の一部はすでに報告した(第19回放射化学討論会)。ところで、従来119, 121の壊変図のうちIT/ $\beta^-$ 比は、全く117からの類推にたよる外ない状況であった。しかるにその $^{117}\text{In}$ の壊変図を検討してみると、不十分な実験に基づいており、119, 117の研究には、117の解明が先決であることが判明した。今回は主に $^{117}\text{In}$ の $\beta$ 線、 $^{121}\text{In}$ の $\gamma$ 線測定の結果を報告する。

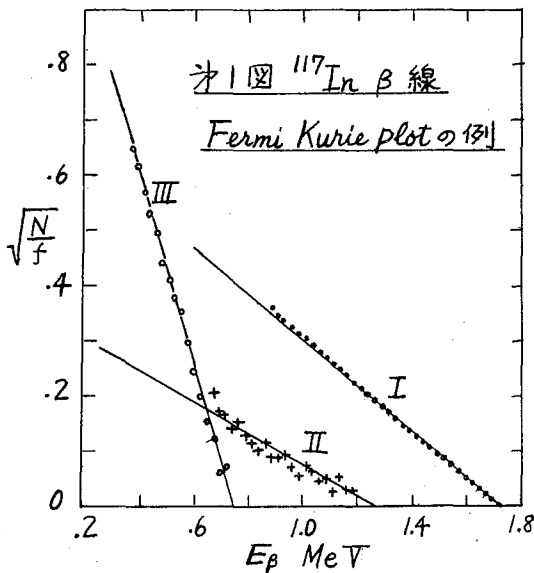


表1 表  $^{117}\text{In}$   $\beta$ 線測定結果

成分名	各成分の最大エネルギー(MeV)	各成分の相対強度
I	1.725 ± .014	100.
II	1.244 ± .119	13.0 ± 0.5
III	0.735 ± .016	72.9 ± 0.6

§ 2.  $^{117}\text{In}$

(1) 問題点:  $^{117}\text{In}$ の $\gamma$ 線測定についての報告<sup>1), 3), 5)</sup>は多いが、 $\beta$ 線測定は文献<sup>1)</sup>のみで壊変図の組立にはすべてその結果が使われている。ところ本文献<sup>1)</sup>では $^{117}\text{In}$ の半減期のその後の値(38-42 min)<sup>2), 4), 6)</sup>とは全く異なる1.1 hrと報告しており、用いた試料の純度が疑わしい。その製造反応も $\text{nat. Cd} + d$ であるから不純物の混入の可能性は充分に考えられる。そこで、われわれは高純度の $^{117}\text{In}$  $\beta$ 線源を用いて測定を試みた。

(2) 実験: 96.85%  $^{116}\text{Cd}$ をターゲットとし、 $^{116}\text{Cd}(n, \gamma)^{117}\text{Cd} \rightarrow ^{117}\text{In}$ によって造った $^{117}\text{In}$ を分離精製した。ターゲットを $\text{HNO}_3$ に溶解後、Inは $\text{NH}_4\text{OH}$ で $\text{La}(\text{OH})_3$ 沈殿に捕集、再溶解し、オキシソ抽出、試薬を灰化して $\beta$ 線源を得た。 $m, \mu$ 平衡確認後、 $180^\circ$ 収れん型 $\beta$ 線スペクトロメーターで反復測定、減衰を補正して積算した。得られた $\beta$ 線スペクト

もりかわかおる・ふくしましろう・みとうあさる・いわたしろう・ささじまかずひさ



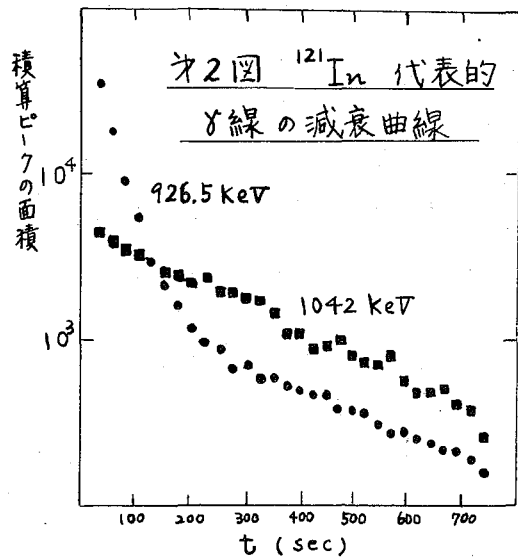
ルの Fermi-Kurie Plot の一例を才1図に示す。電算機による解析で得られた各成分β線の  $E_{\beta}^{\max}$  と相対強度は才1表の通りである。

(3) 考察:  $^{117g}\text{In}$  からのβ線を  $E_{\beta}^{\max} = 740 \text{ keV}$  とする推論は才1表Ⅲの成分と一致するが、文献1)の結果に見られる  $E_{\beta}^{\max} = 1772 \text{ keV}$  成分は試料の精製不十分な際のみ現われることから Cd 不純物に由来すると推定した。 $^{117}\text{In}$  β線の最高  $E_{\beta}^{\max}$  成分はIである。また、強度は小さいがⅡの成分が新しく見付かった。以上の結果従来の壊変図は修正の要がある。

### § 3. $^{121}\text{In}$

(1) 問題点:  $^{121}\text{In}$  について  $m$  と  $g$  の半減期 (3.1 min, 25 sec) および数本のγ線の報告<sup>7), 8), 9)</sup>があるが、各γ線の帰属についての実験的根拠は明確でない。このような短寿命核の  $T_{1/2}$  を決定するには1回当りの計数積算時間を長くできず、一方、検出器に許容される全γ計数率には制約があるから1回の測定では、個々のγ線当りに十分な計数値を確保できない。従って各γ線の帰属を確認することが困難となる。わけわけは  $^{121}\text{In}$  について、これらの困難を克服し、各γ線の半減期を求めてそれぞれの帰属を決定しようとした。

(2) 実験:  $^{122}\text{Sn}$  (92.25%) 金属をターゲットとして、京大原子炉実験所の LINA C による (γ, p) 反応で製造し、Ge(Li) によるγ線測定を行った。十分な計数値を集めるため、照射1回ごとに20秒間測定を25秒間隔で30回続けることを1シリーズとして、測定制御回路を作って、正確に同じことを13シリーズ繰り返した。各スペクトルの live-time を補正した後、13シリーズの測定を加算して1つのシリーズの合成スペクトルとし解析に供した。個々のγ線は各々の  $T_{1/2}$  から帰属を決定した。これまでに帰属が判明したγ線は次の通りである。 $^{121g}\text{In}$ : 260.2, 655.0, 926.5 keV  $^{121m}\text{In}$ : 312.0, 1042, 1102, 1120, 2247, 2803 keV。また、半減期は  $^{121g}\text{In}$  が 22.3 sec,  $^{121m}\text{In}$  は 3.13 min となった。



- 1) McGinnis, Phys. Rev. **97**, 93 (1955)
- 2) Dudevら, J. inorg. nucl. Chem. **20**, 157 (1961)
- 3) Wolfeら, J. inorg. nucl. Chem. **22**, 7 (1961)
- 4) Schwarzbachら, Radiochim. Acta **8**, 225 (1967)
- 5) Baedekerら, Nucl. Phys. **A158**, 607 (1970)
- 6) Panontinら, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 1485 (1972)
- 7) Yutaら, Nucl. Phys. **16**, 119 (1960)
- 8) De Frenneら, Z. Physik **258**, 38 (1973)
- 9) Scheidemannら, Inorg. Nucl. chem. Letter **10**, 47 (1974)

(京大原研) 西 朋太, 藤原 一郎, 今西 信嗣,  
森山 裕丈, 虎田 真一郎

序) <sup>238</sup>Uの共鳴中性子吸収断面積は、6.7eV, 20.9eV, 36.8eV等に非常に大きい共鳴があり、ペレット状照射試料では表面近傍での吸収が大きく、無限に薄い試料を用いて得られた共鳴積分に比べ、全体としての共鳴吸収断面積は、かなり小さくなる。特に、共鳴中性子束の大きい炉における照射では、この自己遮蔽及び実効断面積の評価が重要である。今回この実効断面積を求める一手段として、自己遮蔽効果によるUO<sub>2</sub>試料内部の吸収反応の減少を、<sup>239</sup>Npの分布から求めた。

また一般に、実効断面積の評価法としては、試料表面積 (S cm<sup>2</sup>)、試料重量 (M g)として S/Mをパラメータとした経験式があるが、S/M < 0.7における実験データの解析によるものであるため、(1)(2)さらにS/Mの大きなペレット試料について実験を行ない、経験式の適用の妥当性を考察した。

実験・結果) U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>粉末をプレス成型後、1300°C 1時間真空焼結しUO<sub>2</sub>ペレットとする。(直径約10mm, 厚さ1mm~2mm, 密度7g/cm<sup>3</sup>~9g/cm<sup>3</sup>)

これを、0.7mm厚のカドミウムキャプセル中に収めたものをKUR気送管で約30秒照射後、ペレットの一端より数mg~10mgづつ研磨して採取したUO<sub>2</sub>中に生成している<sup>239</sup>Np量をγ線測定により定めた。採取したUO<sub>2</sub>の正確な量は後に吸光光度法により定量し、最終的に表面から内部に至る<sup>239</sup>Npの分布を求めた。

図1では、UO<sub>2</sub>に関してはウラン原子のみの原子密度を考慮して、表面からの深度による<sup>239</sup>Npの分布を表面を1とした相対比で示す。同じ図上に、金属ウラン照射に関して報告された共鳴中性子吸収の分布曲線を示す。(3)

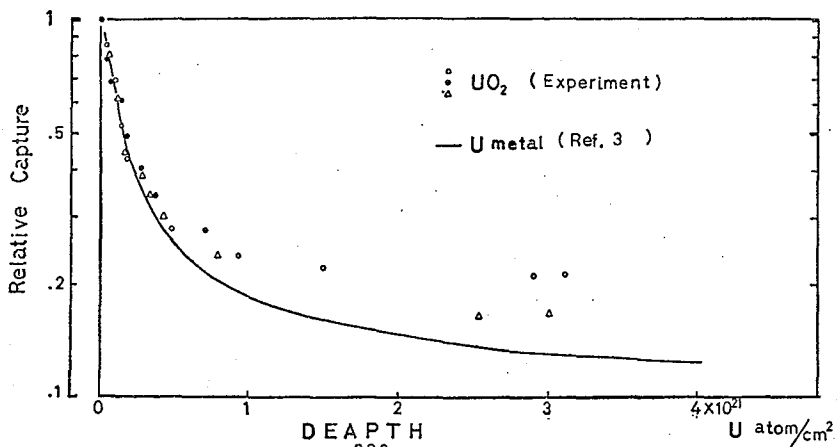


Fig.1 Spatial Distribution of <sup>238</sup>U Resonance Neutron Capture

にともた ふじわら いちぶ いまにし のふつぐ もりやま ひろたけ とらた しんいちぶ

この図では、ウラン原子密度のみを考えて分布を示しているため、 $UO_2$ と金属との密度差による影響は無くなっているはずであるが、 $UO_2$ の場合には、酸素原子による中性子の散乱減速のため、試料内での中性子吸収の低下は、金属の場合よりも小さく、特に試料中央部ほどこの効果が著しく、試料全体としての反応度の上昇に影響している。このため、今後行なうペレット試料に関する共鳴積分を得るための理論計算では、この効果を含めた中性子輸送計算が必要である。

一方  $S/M$  をパラメータとする実効断面積経験式の、ペレット型小試料への適用を検討するため、 $S/M$  の異なる  $UO_2$  ペレットを同様に照射し、試料全体を溶解後、容量操作と線測定により  $^{239}Np$  総生成量を求め、実効共鳴積分値を得た。

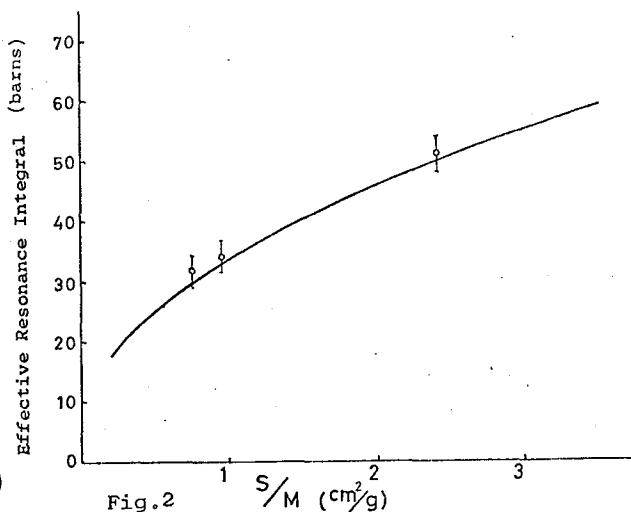
Table-1 Effective Resonance Integrals of Uranium Oxide Samples

Sample No.	S/M (cm <sup>2</sup> /g)	$\sqrt{S/M}$ (cm <sup>2</sup> /g) <sup>1/2</sup>	Dia. (cm)	Length (cm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Effective Resonance Integral (barns)
1	0.76	0.87	0.84	0.87	9.3	32 ± 3
2	0.97	0.98	0.51	1.05	9.2	34 ± 3
3	2.41	1.55	0.975	0.15	7.2	51 ± 4

Ref. (1), (2) では  $S/M$  及び  $(S/M)^{1/2}$  の一次関数と実験値とを比較し、Ref. (2) は  $0.15 < S/M < 0.65$  (cm<sup>2</sup>/g) の領域で  $(S/M)^{1/2}$  を用いた次の経験式が  $UO_2$  に対して最も一致が良いとしている。

$$I_{\text{eff}} = 4.57 + 29.1(S/M)^{1/2}$$

今回用いた、 $S/M$  値の大きな試料での結果は、この経験式の外挿とほぼ一致した。(Fig 2)



さらに今後、先に得られた試料内部の生成物分布曲線を再現するような、試料中の中性子輸送計算を行ない、これを円柱状試料に適用して実効共鳴積分を求め、同様の試料についての実験値と比較し、経験式との一致についても検討する。

## References

- (1) E. Hellstrand ; J. App. Phys. 28, 1493, (1957)
- (2) P. G. F. Moore et al. ; J. Nucl. Energy 16, 335, (1962)
- (3) G. G. Smith et al. ; Nucl. Sci. Eng. 9, 421, (1961)

1. 緒言. Pb附近の原子核は約20 MeV以上の光子で核分裂反応を起すが, その割合はわづかである。これはU附近の原子核が数MeVのエネルギーの光子で大きな割合で核分裂を起すとは非常に異っている。この相違はU附近の核では核分裂障壁が巨大共鳴より低い所にあつて核分裂はそれをしきい値としてエネルギーとともに増加して行く, 所がPb附近の核では核分裂障壁はこれらの核の巨大共鳴のすぐ終ろうとする所にある。そして新しい光子エネルギーの吸収の機構として quasi-deuteron の機構が登場してくるが, それは大きな共鳴を示さない巨大共鳴のピーク値と比較すればはるかに小さい断面積である。このように励起された複合核生成の断面積が小さいために核分裂反応の断面積も小さくなつていゝと考へられるが, 中性子放出等の競争反応との割合はU附近の核と同様に励起エネルギーの中性子結合エネルギー及び核分裂障壁との関係できまるはずである。このことを調べるために  $^{209}\text{Bi}$ , Pb(天然同位元素組成),  $^{197}\text{Au}$  について40~60 MeVでの光核分裂反応の断面積をもとめる実験を行つた。

2. 実験. ターゲット. 厚さ100 $\mu$ のポリカーボネートフィルム或いは約50 $\mu$ 厚のマイカにBi(99.999%), Pb(99.999%)或いはAu(99.99%)を50~300  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さに真空蒸着し, 同じ厚さのポリカーボネート或いはマイカを金属蒸着面に重ね合せたものを直径2.0 cmの円板状に切出してポリエチレン袋に真空封入したものをターゲットとして用いた。

照射. 東北大学核理研電子ライナックにより, 65 MeV, 60 MeV及び40 MeVの電子線で1 mm厚の白金板をラジエーターとして, 制動輻射線を発生させ, 余分の電子は磁石で除去して, 照射を行つた。またターゲットと同じ形状の金板を接近した位置で同時に照射して制動輻射線強度のモニターとした。

測定. 照射後ポリカーボネートは6M NaOH 70°C 10mマイカは40% HF常温30mのエッチングを行い核分裂飛跡を顕微鏡で観察した。Auモニターは $^{196}\text{Au}$ ,  $^{195}\text{Au}$ ,  $^{194}\text{Au}$ の $\gamma$ 線の強度をGe(Li)検出器で測定して, それぞれの核の生成量をもとめた。

Table 1.

$E_0$	Duration of Irrad.	Weight of AuMonitor	Induced Act. of $^{196}\text{Au}$	$\sigma_B$ of $^{197}\text{Au}(n,r)$	Flux of Bremss. (>1MeV)	Total Fission Tracks		
						Bi	Pb	Au
65. MeV	1.00 hr	150.3 mg	$2.37 \times 10^5$ dps	42.2mb	$2.60 \times 10^{12}$ /s	$3.06 \times 10^4 \pm 7.7 \times 10^2$	$2.5 \times 10^3 \pm 3.4 \times 10^2$	$5.6 \times 10^2 \pm 1.4 \times 10^2$
60. MeV	2.00 hr	165.1 mg	$7.80 \times 10^5$ dps	42.5mb	$3.92 \times 10^{12}$ /s	$6.25 \times 10^4 \pm 3.6 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3 \pm 4.1 \times 10^2$	$9.6 \times 10^2 \pm 2.8 \times 10^2$
40. MeV	3.00 hr	89.2 mg	$4.45 \times 10^5$ dps	44.5mb	$2.64 \times 10^{12}$ /s	$3.46 \times 10^3 \pm 8.4 \times 10^2$		

にしとまた・ふじあらいちろう・いまにしのぶつく

3. 結果及び考察. 以上の実験条件及び測定の結果を Table 1. に示す. 一般に制動輻射線による核反応の測定では先づ bremsstrahlung induced reaction crosssection  $\sigma_B$  が得られ, それを分解して photonreaction crosssection  $\sigma_r$  がもとめられる. 制動輻射線のエネルギー分布は(1)式を仮定した<sup>1)</sup>

$$K^B(E_0, E) = \frac{1}{E} \frac{X}{\ln(183 Z^2)} \left\{ \left[ 1 + \left(1 - \frac{E}{E_0 + m}\right)^2 - \frac{2}{3} \left(1 - \frac{E}{E_0 + m}\right) \right] \ln(183 Z^2) + \frac{1}{9} \left(1 - \frac{E}{E_0 + m}\right) \right\} \dots (1)$$

$E_0$  は最初の電子のエネルギー,  $E$  は光子のエネルギー,  $Z$  はラジエーターの原子番号,  $m$  電子の質量  $\times$  ラジエーターの厚さ.

次に  $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$  反応の  $\sigma_r$  は詳しく測定されている<sup>2)</sup>ので

$$\sigma_B = \int_{1\text{MeV}}^{E_0} \sigma_r(E) K^B(E_0, E) dE \dots (2)$$

(2)式により各  $E_0$  に対する  $\sigma_B$  を計算し, これを用いて制動輻射線の 1 MeV ~  $E_0$  までの線束の大きさをとめた. その結果も Table 1 に示した.

さらにその線束と核分裂飛跡の總数から, 光核分裂反応の  $\sigma_B$  をもとめた. それを Table 2. に示す. そしてさらに相隣る  $E_0$  の  $\sigma_B$  と制動輻射のエネルギー分布とを二つのエネルギーの間の平均の  $\sigma_r$  をもとめた. 最低エネルギーに対しては LD

Table 2.

$E_0$ MeV	$\sigma_B$		
	Bi	Pb	Au
65.	1.15 ± 0.03	0.32 ± 0.040	0.050 ± 0.013
60.	0.78 ± 0.04	0.17 ± 0.02	0.024 ± 0.007
40.	0.043 ± 0.013		

Fig. 1 Photoncrosssections of Bi, Pb and Au.

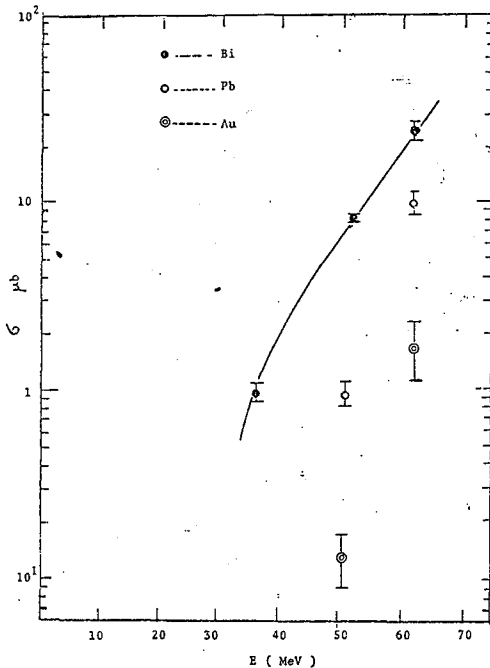


Table 3.

$E$ MeV	$\sigma_{NB}$		
	Bi	Pb	Au
62.5	24.7 ± 3.4	9.8 ± 1.7	1.7 ± 0.6
50.0	8.2 ± 0.6		
41.5		0.93 ± 0.08	0.13 ± 0.04
31.0	0.97 ± 0.1		

理論で予想される核分裂障壁との間の平均の  $\sigma_r$  をもとめた. それらの結果を Table 3. と Fig. 1. に示す. 以下こ

れらの結果を Huizenga - Vandenbosch の式を用いて検討を行っているが, 核分裂障壁は LD の計算と一致すると考えても良さそうである.

- 1) L.D. Moretto et al., Phys. Rev. 179(1969)1176
- 2) A. Veyssiere et al., Nucl. Phys. A159 (1970) 561

(京大原研)の西 朋太, 藤原 一郎, 今西信嗣, 森山 裕夫

核分裂に伴ない生じた核分裂片の初期状態角運動量を求めることは、核分裂シジョン時の状態を知る一つの手がかりになる。この初期状態角運動量は、2個以上の核異性体を有する分裂片の場合、それら核異性体の独立収率を測定することにより求めることができない。 $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  および  $^{239}\text{Pu}$  熱中性子誘起核分裂に関する $^{128}$ ,  $^{130}$ ,  $^{132}\text{Sb}$  と  $^{131}$ ,  $^{133}\text{Te}$  の核異性体独立収率の測定は既に行ない、いくつかの意味ある結果を得たことは、発表したとおりである<sup>1)</sup>。また上記の分裂性核について $^{135}\text{Xe}$ 核異性体独立収率の測定も完了している<sup>2)</sup>。

既にある $^{130}\text{Sb}$ と $^{131}\text{Te}$ のデ-7-κ新たに $^{132}\text{I}$ を加え、あるいは、 $^{132}\text{Sb}$ ,  $^{133}\text{Te}$ および $^{135}\text{Xe}$ のデ-7-κ $^{134}\text{I}$ を加えれば、陽子数法則の効果および核子数の奇偶効果を観測できるはずである。そこで今回は、 $^{132}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 83.6 \text{ min}$ ,  $J^\pi = 8^-$ ) および  $T_{1/2} = 2.285 \text{ h}$ ,  $J^\pi = 4^+$ ) と  $^{134}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 3.7 \text{ min}$ ,  $J^\pi = 8^-$ ) および  $T_{1/2} = 52.6 \text{ min}$ ,  $J^\pi = 4^+$ ) について実験を行った。

実験： $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  あるいは  $^{239}\text{Pu}$  100 μg を含む試料を京大研究炉 Pn-2 での秒間照射した。照射後たまたちにIおよびSr相手を加えた。Iの分離は、GlendeninとMetcalfeによる溶媒抽出法<sup>3)</sup>で行なった。用いた溶媒は、 $\text{CCl}_4$ で、これを内径6mmのポリエチレン管に入れ測定試料とし、 $^{132}\text{I}$ および $^{134}\text{I}$ 崩壊によるガンマ線のほか、分裂収率を求める際の内部標準として、 $6.6/\text{h}$   $^{135}\text{I}$ のガンマ線も測定した。さらに数時間後、 $\text{CCl}_4$  溶液から、1M:  $\text{NaHSO}_3$  を3滴含む10 cm<sup>3</sup>の水でI<sub>2</sub>を逆抽出し、さらにTIIの濃縮剤でシリボア上へ捕集して測定試料とした。この中には別に捕集した $^{92}\text{Sr}$ の分裂収率を基準に17.内部標準として用いた $^{135}\text{I}$ の分裂収率を求めるためのものである。濃縮物の化学収率は重量法および相対放射法で求めた。

Table 1. Fission yields of  $^{135}\text{I}$

	chain yield	Previous value		Present value
		fractional	fission yield	fission yield
		cumulative yield		
$^{233}\text{U}$	$6.24 \pm 0.15$	$0.79 \pm 0.03$	$4.9 \pm 0.2$	$4.7 \pm 0.2$
$^{235}\text{U}$	$6.60 \pm 0.16$	$0.96 \pm 0.01$	$6.3 \pm 0.2$	$5.9 \pm 0.2$
$^{239}\text{Pu}$	$7.4 \pm 0.15$	$0.85 \pm 0.02$	$6.3 \pm 0.2$	$6.2 \pm 0.2$

に1. とともに、ふじから、いちろう、いまにし、のぶつぐ、きりやま、ひろたけ

液体試料の場合の検出器の検出効率を求めたため、 $^{235}\text{U}$  100  $\mu\text{g}$  を含む試料を Pn-2 で1時間照射し、上記と同様の形状をした溶液試料からの52.6 min  $^{134}\text{I}$  ガンマ線を測定した。 $^{134}\text{I}$  を測った理由は、溶媒として  $\text{CCl}_4$  を用いること、これが広範囲にわたる各種エネルギーのガンマ線を収束するからである。

結果: Table 1は、内部標準として用いた  $^{135}\text{I}$  の分裂収率の文献値<sup>4)</sup> および今回の実験で得た結果である。互いに誤差の範囲内で一致している。  $^{132}\text{I}$  および  $^{134}\text{I}$  の独立収率を求めた際には、文献値と今回の結果の平均値を用いた。

得られた  $^{132}\text{I}$  と  $^{134}\text{I}$  核異性体の崩壊率と、各鎖列の母娘関係を用いて、あつあつの核異性体への照射中および照射後化学分離までの母核からの流しにみよ補正して、核異性体独立収率を求めた。得られた結果を Table 2 に示す。この表には、直前の母核の分裂収率を示してある。

Table 2. Independent fission yields and isomer yield ratios of  $^{132}\text{I}$  and  $^{134}\text{I}$ .

	Independent or cumulative yield(%)			Isomer ratio
	Te	I(8 <sup>-</sup> )	I(4 <sup>+</sup> )	$\sigma_{\text{high}} / \sigma_{\text{low}}$
$^{233}\text{U} - ^{132}\text{I}$	4.35*	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.75 ± 0.12
$^{233}\text{U} - ^{134}\text{I}$	0.038*	0.77 ± 0.04	1.02 ± 0.05	0.75 ± 0.05
$^{235}\text{U} - ^{134}\text{I}$	0.070*	0.31 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.86 ± 0.06
$^{239}\text{Pu} - ^{132}\text{I}$	4.84*	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.90 ± 0.11
$^{239}\text{Pu} - ^{134}\text{I}$	0.056*	1.10 ± 0.06	1.24 ± 0.06	0.89 ± 0.06

\* Cumulative yield

検討: 今回は  $^{132}\text{I}$  と  $^{134}\text{I}$  核異性体独立収率を測定した。この結果を用いて、角運動量に関する統計解析を行なうと、 $^{132}\text{I}$  と  $^{134}\text{I}$  の初期状態の角運動量が求まる。このことについては目下解析中である。結果が得られたら報告する予定である。

- 1) N. Imanishi, I. Fujiwara and T. Nishi, Nucl. Phys. A263, 141 (1976)
- 2) 西島, 第19回放射化学討論会 IN11(1975)
- 3) L. E. Glendenin and R. P. Metcalf, Radiochem. Studies: The fission products (ed. by C. D. Coryell, and N. Sugarman), McGraw Hill, p.1625(1951)
- 4) S. Amiel and H. Feldstein, Phys. Rev. C11, 845 (1975);  
R. C. Hawkings et al. Can. J. Phys. 49, 785 (1971)

(京大・原研) 西 朋太, 藤原一郎, 〇 今西信嗣

装置の概略

反応槽内で、放射崩壊、自発核分裂、あるいは荷電粒子誘起核反応等で生じた反跳核をヘリウム・ガスで阻止し、直径1mm程度の毛細管を通して、捕集槽まで約10m真空ポンプで輸送する。

毛細管の出口前方に捕集膜を置いておくと、ここに反跳核が捕集される。試作したヘリウム・ジェット型反跳核輸送装置の概略を Fig. 1 に示す。

本装置の特徴は、

- ① ヘリウム・ガス中に少量の不純物を添加すると、反跳核の輸送捕集効率が上がる。この不純物としては、エアロゾルのようなものが多い<sup>1)</sup>。そこで本装置は高橋<sup>2)</sup>の考案によるエアロゾル発生装置を取付け、エアロゾルの粒径および粒子密度を調節できるようにした。
- ② 反応槽は、反跳核阻止領域の幾何学的形状を反跳核のエネルギーに応じて容易に変えうること、および阻止領域内でのガスの流れが乱れないよう二重構造とした。
- ③ 1~0.01 Torr 近傍で排気量の大きい、170 l/sec のルーツ・ポンプとキニー型油回転ポンプを組合せた排気装置を用いた。

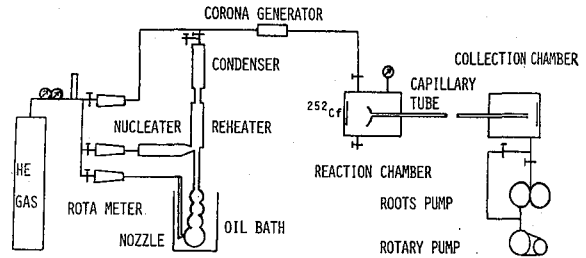


Fig.1. Helium jet recoil transfer system

特性試験

上記装置の特性試験を行ない、予備的な結果を得た。

線源としては、自発核分裂性 <sup>252</sup>Cf 0.2 μg を白金板上に電着し、6 μm アルミニウム箔で上面を被ったものを自作して用いた。

ヘリウム・ガス流量 0.5~2.5 l·atm/sec で反応槽ガス圧 0.5~2 atm, 捕集槽ガス圧 0.05~0.2 Torr を得た。この時毛細管内流速は音速に近い。

エアロゾルとしては、その性質の良く判明しているテトラキシル・フタレート (D. O. P.) を用いた<sup>2)</sup>。

捕集膜後方にシンクレーション・サーベイ・ナータを置き、エアロゾル発生条件 (D. O. P., ニュークリエータおよび再加熱炉の温度, D. O. P ガスおよびニュークリエータを通るヘリウム・ガス流速) および反応槽内圧力等を変えて、

にし、とまた、ふじわら、いちろう、いまにし、のぶつぐ



捕集効率を調べ、最高70%の値を得た。このときの、エアロゾル発生条件および槽内圧力の値をTable 1に示す。

Table 1. Operating condition of the helium jet recoil transfer system

Pressure		Flow rate			Temperature		
Collection Chamber	Reaction Chamber	D.O.P. Bath	Nucleater	Bipath	D.O.P. Bath	Nucleater	Reheater
atm	Torr	1/s	1/s	1/s	°C	°C	°C
1.8	0.18	1.2	0.5	0.5	125	720	170

捕集効率は、エアロゾル発生条件、とりわけ、D.O.P. と再加熱炉の温度に強く依存する。ヘリウムガス流量ないしは反応槽内圧力が高いほど効率が上がる。また線源-毛細管、毛細管-捕集膜間距離には、あまり依存しないが、毛細管出口近傍の内径および曲率の大きな変化は捕集効率を低下させることが判った。

捕集膜で1時間捕集し、終了後約7分からGeLi検出器で1K秒測定したガンマ線スペクトルの一例をFig. 2に示す。この図から判るように核種による捕集効率の差は顕著でない。

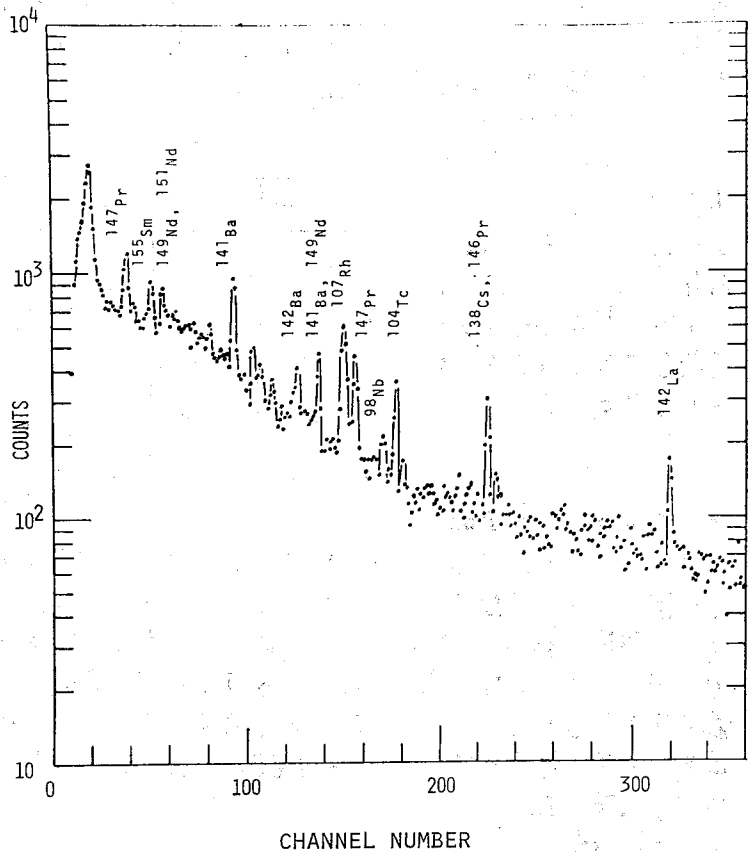


Fig. 2. Gamma-ray spectrum of fission products transferred on a catcher foil.

- 1) J. Äystö et al., Nucl. Instr. Meth. 115, 65 (1974)
- 2) 高橋幹二, 基礎エアロゾル工学, 養賢堂, p.202.(1972)

(京大原研) 西 朋太・藤原一郎・今西信嗣・○藤波直人

## 1. 目的

さきに、 $^{142}\text{Ce}$ ,  $^{130}\text{Te}$ ,  $^{96}\text{Zr}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$ の一連のターゲット核に対する励起関数を求め、その実験値をストリッピング過程と複合核過程の両方を考慮した解析法に依って説明し、この解析法がよく実験値を再現し得ることを明らかにした。

さらに原子番号の大きなターゲット核における重陽子反応の励起関数に対する上述の解析法の再現性、及び、その際用いられる19パラメータを調べる目的で、今回、 $^{198}\text{Pt}$ をターゲットとして実験を行ない、(d, P), (d, n), (d, 2n) 反応に対する反応断面積が得られたので報告する。

## 2. 生成放射性核種

生成放射性核種をその半減期及び測定に用いたγ線のエネルギー及びその分岐比とともに表1に示す。 $^{27}\text{Al}(d, \alpha)^{24}\text{Na}$ 反応をフラックスモニターとして用いた。<sup>2)</sup>

Table.1

Reaction	Nuclide	Half Life	γ-ray (KeV)	γ-branting ratio
d, p	$^{199m}\text{Pt}$	14.1sec.	393.	0.9
	$^{199}\text{Pt}$	31.min.	542.7	0.158
d, n	$^{199}\text{Au}$	3.13day	158.37	0.394
d, 2n	$^{198}\text{Au}$	2.696day	411.8	0.947
d, αp	$^{24}\text{Na}$	15.0 hr.	1368.5	1.00

## 3. ターゲットと照射

ターゲットとしては、天然同位体比の白金(99.99%)を塩化白金酸溶液とし、亜硝酸ソーダ、硝酸アモニウム、アモニア水を加えてジアミノ亜硝酸塩液を調整し、鍍箔、銅箔上に電着した。これをエネルギー減衰用、及び、フラックスモニター用のアルミニウム箔と共にスタックにして、京都大学化学研究所原子核研究施設のサイクロトロン(R=105cm)のRIコースで重陽子照射を行なった。入射重陽子のエネルギーは、14.14 MeV, 13.78 MeV (誤差は、いずれも±0.1 MeV)であった。

## 4. 化学分離

銅箔上に電着した試料は、 $^{199}\text{Pt}$ のγ線測定の際、 $^{63}\text{Zn}$ (半減期 38.1 min.) が妨害となるため、過酸化水素水-アモニア水を用いて銅を溶解した後、γ線測定を行なった。鍍箔上に電着したもの、及び、 $^{199}\text{Au}$ ,  $^{198}\text{Au}$ を測定するものは、化学分離を行なわれた。

にしもた ふじめらいちろう いまにしのぶつぐ ふじのみおと

## 5. 放射能測定

生成放射性核種の定量は、充電ピーク効率の判った10cc Ge(Li)の検出器と1K, PHAを用いてオ1表に掲げたと線と測定し、その崩壊曲線をCLS Qプログラムを用いて解析することによって行なった。

## 6. 実験結果

オ1図に各反応の励起関数を示す。実線は、実験値を結んだものである。(d, p) (d, n)の反応断面積が9 MeV以上で非常に接近するのが特徴的であるが、われわれが先に行なった<sup>70</sup>Ge, <sup>76</sup>Geの励起関数を比較するとき<sup>3)</sup> <sup>76</sup>Geにみられるように、中性子過剰核では、このように(d, p), (d, n)の励起関数を接近する様である。

実験は継続中であるが、さらにターゲットとして<sup>198</sup>Pt濃縮同位元素(95.38%)を用いることによって(d, p)反応で生成する<sup>199m</sup>Ptの崩壊曲線を得られることは実験的に確かめられており、<sup>198</sup>Pt(d, p)

反応の核異性体生成断面積も得られる予定である。これらの実験データを前述の解析法に依って現在解析中であり、その際用いられるパラメータの検討、及び、これまでに得られたパラメータとの比較を行なう予定である。

## 7. 文献

- 1) T.Nishi and K.Otozai, Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., 47, 162 (1969)
- 2) I.A.Watson et al., Instruments and Methodos, 106, 231 (1973)
- 3) T.Nishi et al, Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., 52, 233 (1974)

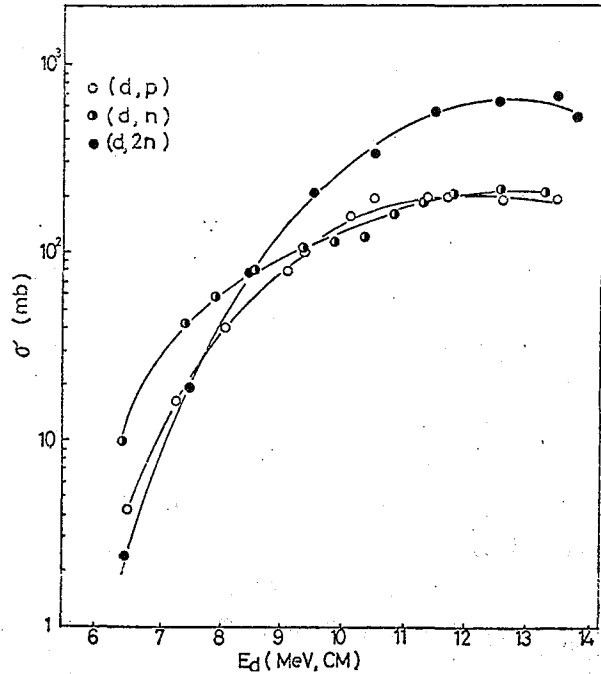


Fig.1. Experimental excitation functions for the <sup>198</sup>Pt+d reactions

2 B 1

酸化還元不足当量を用いる同位体希釈分析(第3報)  
K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 不足当量酸化による金属亜鉛中のアンチモンの定量  
(静大理・静大教)  
神原富尚・鈴木諄亮・吉岡満江・浅井章弘

[1]: 過マンガン酸カリウム不足当量酸化を用いる同位体希釈分析(IDA)法を検討し、金属亜鉛中の微量アンチモンの定量を試みた。この結果は本年の日化年会に報告したが、ひきつづいて重クロム酸カリウム酸化による同様のアンチモンの定量法を検討した。その結果、過マンガン酸カリウムを用いる方法とよく一致した結果を得た。また本法について過マンガン酸カリウム法と比較した結果を以下に報告する。

[2]: 2・1; Sb Tracer は <sup>125</sup>Sb (Processed Unit, 塩化物のHCl溶液)を用い、これを conc HCl 溶液中で煮沸還元し <sup>125</sup>Sb(III)として用いた。亜鉛試料は試薬一級の亜鉛粉末を分析試料とした。Sb Carrier は 99.99%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、その他の試薬はすべて特級品を用いた。

2・2; 計数はシンチレーシヨニカウンター(NaI(Tl), 井戸型)により行った。

2・3; 亜鉛試料を分析するための処理過程はTable 1に示す通りである。

2・4; Sb(III)とSb(V)との分離には0.8~1.0 NのHCl溶液からBPHA(in CHCl<sub>3</sub>)による抽出分離法<sup>2)</sup>を用いた。水相にSb(V)、有機相にSb(III)が定量的に抽出分離される。

2・5; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>によるSb(III) (HCl溶液)の不足当量酸化のための条件を基礎検討した上IDAによるSbの定量を行った。

[3] 3・1; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>によるSb(III)の不足当量酸化に対するHCl濃度の影響

\*Sb(III) (<sup>125</sup>Sb(III)でラベルされたSb(III))のHCl溶液(0.4~1.5 N)に5×10<sup>-5</sup> N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 2.0 ml を添加して当量酸化が行われるかどうかをBPHA(in CHCl<sub>3</sub>)抽出法により予備的にしらべた結果、0.7~1.0 N HCl でほぼ定量的であった。

亜鉛を共存(Zn 50 mg/10 ml)させたときは同様に0.7~1.0 N HCl で定量的であった。

故に1.0 N HCl 溶液において5×10<sup>-5</sup> N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 2.0 ml を用いて\*Sb(III)量を変化させて酸化させた結果Fig 1 に示すような結果を得た。Fig 1 に示すように亜鉛の共存下でも妨害がみられず、当量点を過ぎた領域では用いたSb(III)の量の多少にかかわらず、一定量Sb(V)を水相に残すことが出来た。

3・2; 亜鉛共存下における既知量SbのIDA法による定量

即知量のSb(III)(X)を含む亜鉛のHCl溶液

かんばらとみひさ・すずきじゅんすけ・よしおかひろえ・あさいあきひろ

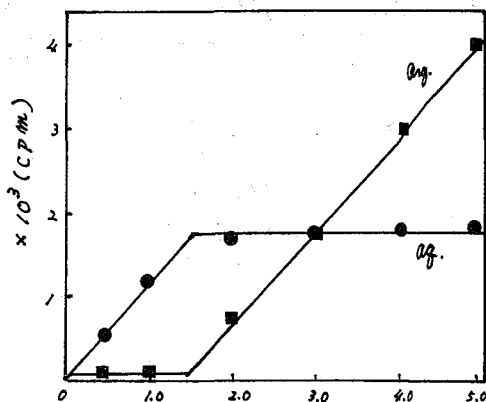


Fig 1 Volume of Sb(III) soln. (ml)  
5.04 × 10<sup>-5</sup> N KMnO<sub>4</sub> 2 ml  
Zn 100 mg/10 ml

にSb(III)の種々の量の相体量( $M_i$ )を加え不足一定量の $K_2Cr_2O_7$ によりSb(III)を一定量酸化した後、水相のSb(V) ( $m$ )のactivity ( $a_i$ )を求めれば、両者の比較射能は等しい故、次式が成立つ。

$$\frac{A}{x+M_i} = \frac{a_i}{m} \rightarrow M_i = \frac{1}{a_i} (A \cdot m) - x$$

よつて相体量 $M_i$ を変化させ、その時の $\frac{1}{a_i}$ を横軸にプロットし微動め切刃より亜鉛中のSb量を求めた。

亜鉛のHCl溶液(50mg/10ml Sb free)に既知量のSb(III) 5.1 $\mu$ gを用いて上記の相体量変化法でSb量を求めたところFig 2で示すように5.3 $\pm$ 0.2 $\mu$ g(3回平均)で、ほぼ一致した値が得られることがわかった。

### 3.3; 亜鉛試料の分析

亜鉛試料の10N HCl溶液からのベンゼン抽出<sup>3)</sup>によりAs(III)を除き、相体量変化法によりアンチモンの定量を行った。その結果はTable 2に示すとうりである。KMnO<sub>4</sub>を用いた値とよく一致した。

3.4; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を用いる方法とKMnO<sub>4</sub>を用いる方法を次に比較考察すると、

- i) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は一次標準物質として取扱えるのでより手軽であり簡単である。
- ii) 本法では亜鉛共存下の影響がKMnO<sub>4</sub>法に比して無視出来た。
- iii) 不足当量酸化の爲のHCl濃度範囲がKMnO<sub>4</sub>法に比して狭い。

[4]: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>不足当量酸化法を用いる亜鉛中の微量アンチモンのIDAによる定量法は上記の結果から有用であると考えられた。

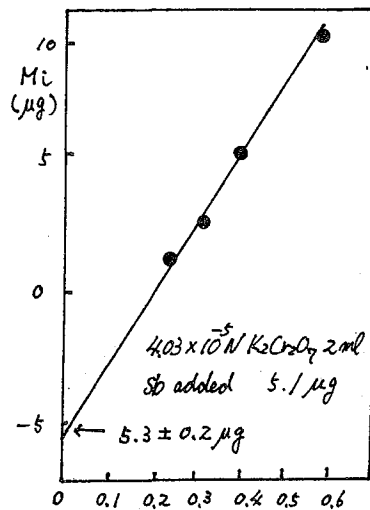


Fig 2  $\frac{10^3}{a_i} (cm^{-1})$

Table 1

亜鉛粉末(試薬一級)
↓ 6N HCl (+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
evap. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解)
↓ dil HCl
2N HCl
↓ SO <sub>2</sub> gas
reflux 30~60 min
↓
evap. (SO <sub>2</sub> 分解)
↓ HCl
Zn in 6N HCl

Table 2 Results of Analysis

Method	Amount of Sb in Zn (ppm)
NAA <sup>2)</sup>	19.2 $\pm$ 1.9
Colorim. Analysis <sup>4)</sup>	19.5 $\pm$ 1.1
Redox, Subst. in NAA <sup>5)</sup>	18.2 $\pm$ 5.3
Redox, Subst. in IDA (KMnO <sub>4</sub> ) <sup>1)</sup>	19.8 $\pm$ 0.1 (21.5 $\pm$ 0.5) As not separated
Redox, Subst. in IDA (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	18.7 $\pm$ 0.6 (21.1 $\pm$ 0.9) As not separated

### 文 献

- 1) 日化 第34春季年会予稿集I p401 (1976)
- 2) 第19回 放射化学討論会予稿集 p58 (1976)
- 3) Japan Analyst 9 574 (1960)
- 4) T. Kambara, J. Suzuki, H. Yoshioka, T. Nakamura: Radioisotope 23 211 (1974)
- 5) T. Kambara, J. Suzuki, H. Yoshioka, T. Nakamura: ibid 24 p3 (1975)

酸化還元不足当量を用いる同位体希釈分析(オ4報)  
 $^{124}\text{Sb}$ 中のアンチモンの定量(放射滴定との比較)  
 (静大理・教育)神原富尚・鈴木諤亮・吉岡瀬江  
 ○石添 信

[I]: 塩酸溶液中に存在する微量アンチモン( $\text{Sb(III)}$ )を不足当量の過マンガン酸カリウムにより一定量酸化する方法をアンチモンの同位体希釈分析に適用して、 $^{124}\text{Sb}$ 中の微量アンチモンの定量を試みた。一方放射能の強さの検定された $^{125}\text{Sb}$ を用いて用いた $^{124}\text{Sb}$ の放射能の強さを求め、記載書の比放射能の値とから $^{124}\text{Sb}$ 中の微量 $\text{Sb}$ を定量した。その分析値は可成り良く一致した。なおこれらの定量法に関連して、塩酸溶液中の $\text{Sb(III)}$ の直接の酸化還元放射滴定法を検討した。

[II]: 2.1, アンチモン溶液; 日本原子力研究所から得た $^{124}\text{Sb}$ (塩化物の $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 溶液)を $\text{HCl}$ で希釈した上、 $\text{conc. HCl}$ 中で煮沸還元した上 $^{124}\text{Sb(III)}$ 中の $\text{Sb(III)}$ の分析試料とした。 $\text{Sb(III)}$ の Tracerとしては $^{125}\text{Sb}$ (塩化物の $\text{HCl}$ 溶液)を用い、これを $\text{conc. HCl}$ 中で煮沸還元して $^{125}\text{Sb(III)}$ として用いた。 $\text{Sb(III)}$ の carrier としては $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (99.99%)を $\text{HCl}$ にとかけて用いた。

2.2, 計数および $\text{Sb(III)}$ と $\text{Sb(V)}$ との分離法は要2B-1と同様にしておこなった。

[III]: 3.1,  $\text{Sb(III)}$ の $\text{KMnO}_4$ による不足当量酸化に対する $\text{HCl}$ 濃度の影響;  $^{124}\text{Sb(III)}$ ( $\text{Sb(III)}+^{125}\text{Sb(III)}$ )の $\text{HCl}$ 溶液に新しく調製した $4 \times 10^{-4} \text{N KMnO}_4$  2.0 mlを加え、不足当量の一定酸化をしらべた結果、0.4 M  $\text{HCl}$ 前後で酸化が定量的であった。0.4 M  $\text{HCl}$ をえらび酸化還元放射滴定した結果、鋭い滴定曲線が得られた。なお、既知量の $\text{Sb(III)}$ を用いて同位体希釈分析(IDA)をおこなった結果、11.4  $\mu\text{g}$ の $\text{Sb}$ 量に対し10.0  $\mu\text{g}$   $\text{Sb}$ の値を得た。また1.2  $\mu\text{g}$   $\text{Sb}$ 量に対し1.4  $\mu\text{g}$ の分析値を得た。

3.2,  $^{124}\text{Sb}$ 試料中の $\text{Sb}$ の定量;  $^{124}\text{Sb(III)}$ 試料溶液の0.4 M  $\text{HCl}$ としたものに、種々の量の $\text{Sb(III)}$ を加えたものに各 $4.3 \times 10^{-5} \text{N KMnO}_4$  2.0 mlを加え、不足当量の $\text{Sb(III)}$ を $\text{Sb(V)}$ に酸化し抽出分離した結果について、水相( $\text{Sb(V)}$ )の activity の逆数( $1/a$ )をヨコ軸に添加 $\text{Sb(III)}$ 量をタテ軸にしてプロットし、タテ軸の切片から $\text{Sb}$ の量を求めた。(2B-1参照) その結果は、一定量の $^{124}\text{Sb}$ 試料中に $25 \pm 0.1 \mu\text{g}$ 含まれていた。この結果は $^{124}\text{Sb}$ 試料の放射能強度( $\mu\text{Ci}$ )と比放射能とから求めた結果とほぼ良く一致した。

3.3, 放射滴定法の検討; 現段階では $\text{KMnO}_4$ による酸化還元不足当量法を適用したアンチモンの同位体希釈分析法に関連して、アンチモン3価の $\text{KMnO}_4$ による直接の酸化還元放射滴定法を比較の意味で検討中である。10  $\mu\text{g}$ 以上の $\text{Sb(III)}$ については比較的容易に精度良く $\text{Sb(III)}$ の放射滴定が可能であると予測される。

かんばらとみひさ・すすきじゆんすけ・よしおかひろえ・いしやまこと

M E M O

演者らは、すでに高純度ガラス原料中の微量不純物(インジウム、銅、ニッケル)の定量を置換不足当量法による放射化分析で行なって来た<sup>(1)</sup>。今回、スズ中のインジウムの不足当量放射化分析について検討したので報告する。

中性子放射化分析法でスズ中のインジウムを定量する場合、 $^{115}\text{In}(n, \gamma)^{116m}\text{In}$ のほかに、スズの $(n, p)$ 反応により $^{116m}\text{In}$ を生じ、従来の放射化分析法では定量することができない。しかし、不足当量放射化分析法の一つである直接法<sup>(2)</sup>を用いると定量可能になる。すなわち、放射化した試料について、目的元素の放射能 $A$ ( $^{116m}\text{In}$ )を測定し、未知量 $M_x$ より少い一定量の $m$ を分離、その放射能 $a$ を測定すれば $M_x$ は(1)式から求めることができる。

$$M_x = \frac{A}{a} m \quad (1)$$

$M_x$ : 未知量

$A$ :  $M_x$ の放射化による生成放射能

$m$ : 分離した目的元素の一定量

$a$ : 分離した部分の放射能

不足当量法の検討

抽出の再現性

$^{114m}\text{In}$ トレーサを用い、酒石酸ナトリウムを加えpH 5.5とし、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え、四塩化炭素で抽出する。図-1に、それぞれ $5.3 \times 10^{-7}M$ ,  $1.3 \times 10^{-7}M$ のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによるインジウムの不足当量抽出の結果を示す。それぞれ、屈曲点に相当するインジウム量は、 $20\mu\text{g}$ ,  $5\mu\text{g}$ であり、インジウム $5\mu\text{g}$ 付近での不足当量抽出が成り立つことが示された。

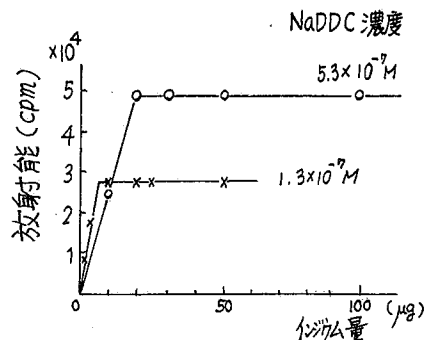


図-1 不足当量抽出の再現性

抽出のpH依存性

図-2に、 $7.3 \times 10^{-8}M$ のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用い、不足当量抽出のpH依存性について検討した結果を示した。図より、抽出の一定なpH領域としてpH 5-6を得た。

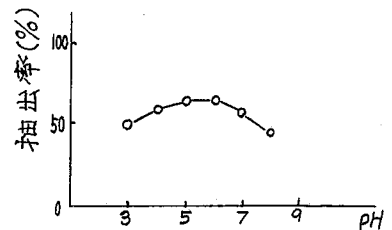


図-2 不足当量抽出のpH依存性

こばやしけんじ・くどうきよし・しげまつとしを



### スズ中のインジウムの定量

スズ試料(約0.5g)を原子炉JRR-2の気相管で20分間照射した後、硫酸-硝酸で溶解し $^{116m}\text{In}$ の放射能(A)を測定する。分離操作は図-3に示すとおりであるが、まず、スズを蒸留により分離する。残りの溶液を3N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ とし、クパロン-クロホルムで抽出、スズを完全に分離する。抽出した残りの水相に酒石酸ナトリウムを加えpHを4~5に調整し、過剰のジチゾン-四塩化炭素でインジウムを抽出する。有機層は、pH 8~9の3% KCN, 4%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で洗浄する。0.1N- $\text{HNO}_3$ を加え水相にふりもどした後、ふたたび酒石酸ナトリウムを加えpHを5とし、アセチルアセトン-ベンゼンで抽出し、0.1N- $\text{HNO}_3$ での逆抽出を行う。最後に、水相に酒石酸ナトリウムを加えpH 5.5とし、濃度既知のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムでインジウムの不足当量抽出(m)を行ない、 $^{116m}\text{In}$ の放射能(a)を測定する。スズ(特級)中のインジウムの定量値として11.4 ppmを得た。

なお、分離操作でのインジウムの収率は80%以上であった。

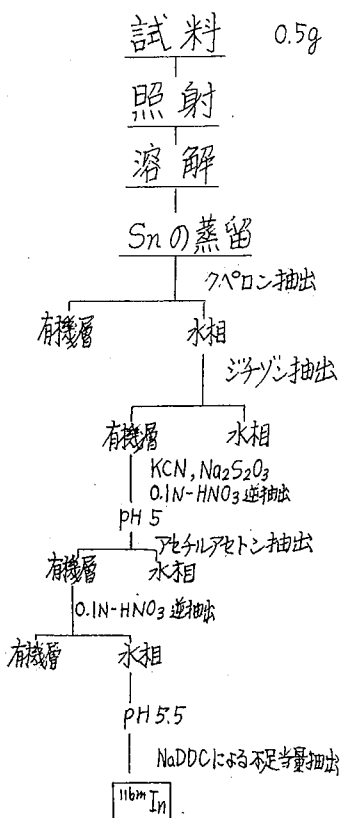


図-3 分離操作

### 文献

- 1) 小林, 工藤, 豊松, 第19回放射化学討論会要旨集, P134 (1975)
- 2) N. Suzuki, K. Kudo, Anal. Chim. Acta, 32, 456 (1965)

高純度材料中の超微量成分の放射化分析(第8報)不足当量法によるセレン化亜鉛中の不純物の定量  
(電電公社茨城研究所) 〇重松俊男・工藤 洵・小林健二

**目的** 半導体材料の一つであるセレン化亜鉛単結晶(ZnSe)中の不純物を不足当量放射化分析で検討した。金、銀、コバルト、アンチモン、クロムについては比較法により、また、 $^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$ 反応の妨害で放射化分析の適用が不可能な銅については、不足当量放射化分析法の一つである担体量変化法で行なった。それらの結果について報告する。

### 原理

**比較法による不足当量放射化分析法** 同時に照射した標準( $M_s$ )および分析試料(未知量 $M_k$ )に一定量の担体 $M$ ( $M \gg M_k, M_s$ )を加え、両者よりその一定量 $m$ を分離し、それぞれの放射能 $A_s, A$ を測定すると、 $M_k$ は次式より定量することができる。

$$M_k = M_s \cdot \frac{A}{A_s} \quad (1)$$

**担体量変化法** 放射化した試料を二分し、未知量 $M_k$ 、放射能 $A$ 、一方に既知量の担体 $M$ を加え、両試料より $M$ より少ない一定量 $m$ を分離し、それらの放射能 $A, \alpha$ を測定すれば、(2)式より $M_k$ を求めることができる。

$$M_k = \alpha M / (a - \alpha) \quad (2)$$

この方法では標準試料を必要としないため、従来妨害反応の妨害で定量が困難であった元素も容易に定量することができる。

### 実験

**試料** 分析試料のZnSe単結晶は比抵抗が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のもので、Merk社製の高純度ZnSe粉末から高圧熔融法により作成した。

**照射** 照射は日本原子力研究所原子炉、JRR-2( $\phi = 6 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ,  $t = 10 \sim 20$ 分)、またはJRR-4( $\phi = 3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ,  $t = 1 \sim 5$ 時間)で行なった。標準試料は、各々数mgの高純度金属を精秤後、ZnSeと同時に照射した。

**定量操作** 放射化したZnSe単結晶は表面をエッチング後、定量に供した。すなわち、30%カ性ソーダ溶液で煮沸し試料表面をエッチング、蒸留水、アセトンで洗浄、乾燥した後、その重量を精秤した。

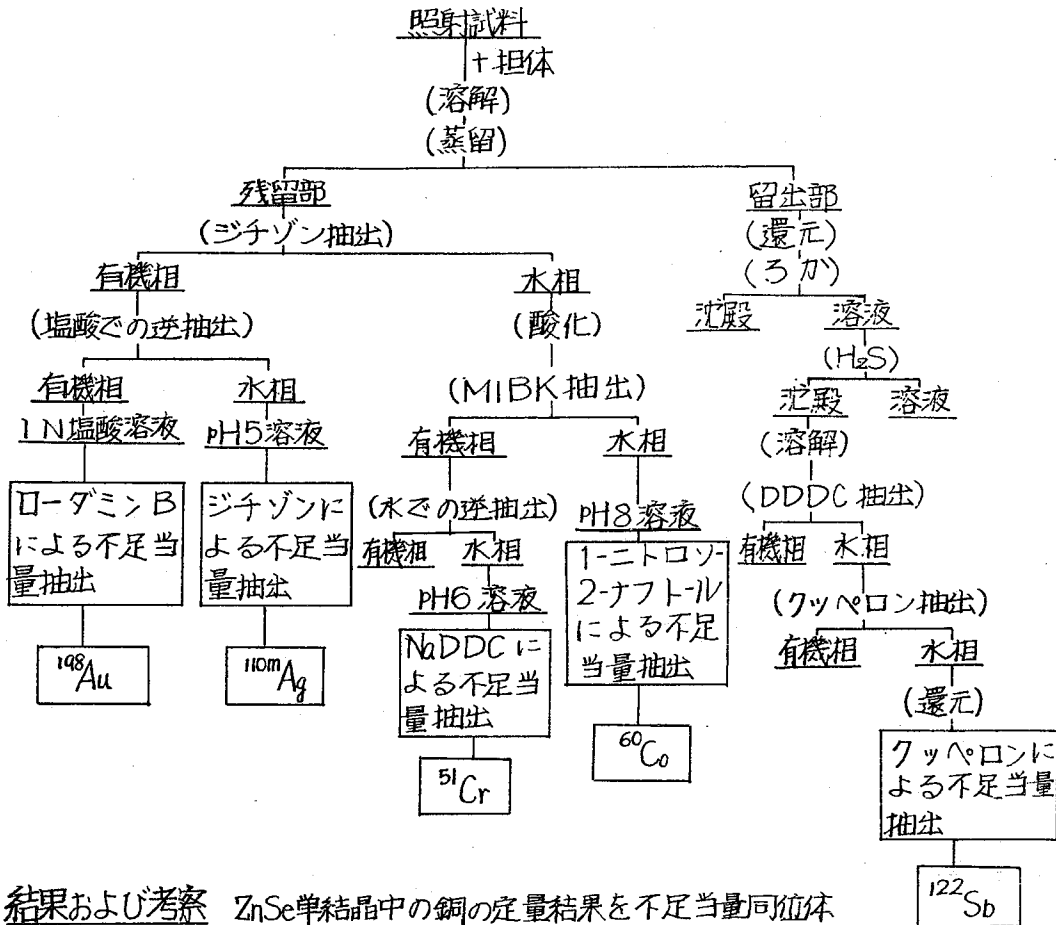
**担体量変化法による銅の定量** 試料を濃硝酸に溶解、濃硫酸を加えて蒸発乾固した後、1N硫酸に溶解、この溶液を二分し、一方に既知量の銅担体を加える。その後、両者について、過剰ジチゾンの抽出、有機相の洗浄(シアン化カリを含むpH 2.7の緩衝溶液、0.1N塩酸、1Nアンモニア)を行なった後、硫-硝酸を加えて蒸発乾固する。蒸留水を加え、溶液のpHを5に調整し、ジチゾンを加え、不足当量抽出を行なう。さらに、全操作での銅の汚染量を、 $^{64}\text{CuRI}$ による不足当量同位体稀釈法に

しげまつ としお・くどう きよし・こばやし けんじ

より求め、先の定量値を補正する。

ZnSe中の不純物の定量 ZnSe単結晶中の不純物(金, 銀, クロム, コバルト, アンチモン)の定量操作を表1に示す。

表1 ZnSe中の不純物の定量操作



結果および考察 ZnSe単結晶中の銅の定量結果を不足当量同位体稀釈法での値と共に表2に示す。表に示したように、両者の値は良く一致した。また、他の不純物の定量結果を表3に示す。

表2 銅の定量結果

担体量変化法	1.4 ppm
同位体稀釈法	1.3 ppm

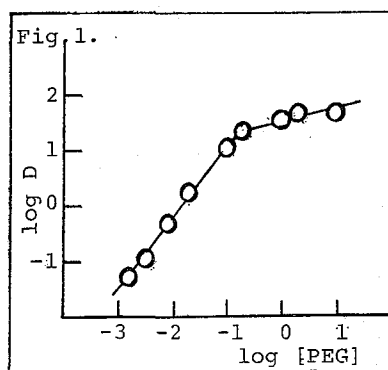
表3 他の不純物の定量結果 (単位 ppm)

不純物	Au	Ag	Cr	Co	Sb
濃度	0.38ppb	0.046	-	0.15	<0.01

高分子量のポリエチレングリコール(PEG)及びその各種誘導体はFe(III), Co, Cu, Zn, Hg等のチオシアン酸塩又はヨウ化物溶液からの溶媒抽出試薬として利用することについては既に報告した<sup>1)</sup>。今回はこれらの各種の分子量の異ったPEG及びその誘導体によってU(U)をNp(Np)から効果的に液-液抽出法によって分離できることが見出されたので報告する。さらに, Th, Pa及び2,3のF.Pのこれらの試薬に対する抽出挙動についても報告する。また有機相に抽出されたU(U)は直接にステンレス板上に電着されることを見出されたので, それについても報告する。

**実験法** 各種重合度のPEG及びその誘導体を1,2-ジクロロエタンで希釈したものを有機相とし, 塩酸酸性のチオシアン酸水溶液から液-液抽出法の常法に従って抽出した。分配比測定に使用した放射性核種は, Pa<sup>233</sup>, U<sup>237</sup>, Th<sup>233</sup>, Np<sup>237</sup>, 及びF.Pであり, UとTh以外はすべて無担体であった。

**結果と考察** Fig. 1 に水相中の[SCN<sup>-</sup>]=1.0M, [HCl]=0.1N, のとき, PEGの有機相中濃度を变化させた場合のUの分配比(D)と[PEG]のlog-logプロットを示す。これより, 抽出化学種中のウランのチオシアン酸塩錯体とPEGとの結合比は[PEG]に対して一定ではなく, [PEG]≒0.1% (w/v)付近で1:1から3:1へ大きく变化した。このPEG濃度はPEGのCMCに当ると思われる。有機相中のPEG濃度一定(1.0%)のとき, Uの抽出率に及ぼすSCN<sup>-</sup>濃度の影響をFig. 2に示す。この図より, SCN<sup>-</sup>=1.0Mに抽出率の極大の存在することがわかる。また0.75M NH<sub>4</sub>(SCN, ClO<sub>4</sub>)の定イオン強度水溶液からのUの分配比を測定して得られたlog D-log[SCN<sup>-</sup>]プロットの傾斜から抽出されたウラン錯イオンの化学形はUO<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub>を主体とすることが推定された。Table. 1にPEGによるU抽出に及ぼす水相中のHCl濃度の影響を示す。0.05~0.1N HCl付近で最大抽出率(97%)を示した。



[HCl] <sub>i</sub> <sup>*</sup>	E (%)
0.00	57.2
0.01	74.6
0.02	85.6
0.05	96.8
0.1	96.5
0.5	87.7
1.0	47.9
1.5	25.4

\* 初期濃度

Table. 2

PEG	$\bar{n}^{-1}$	E (%)
PEG 200 <sup>2)</sup>	4	0.0
PEG 300	7	0.0
PEG 400	9	0.14
PEG 600	14	0.33
PEG 1000	23	4.9
PEG 1540	35	21.0
PEG 2000	46	41.8
PEG 4000	91	68.0
PEG 7500	136	95.0
PEG 20000	455	96.5

1) EO 平均付加モル数

2) 平均分子量

くどうひさあき はしもとまつる そとばやしたけし

PEG中の酸化エチレン基(EO)の付加モル数とDの抽出率との相関をTable.2に示す。この結果によれば、一般にEOの付加モル数と共に抽出率が指数関数的に増加することになった。元が200近傍以上からは増加率は漸減の傾向にある。

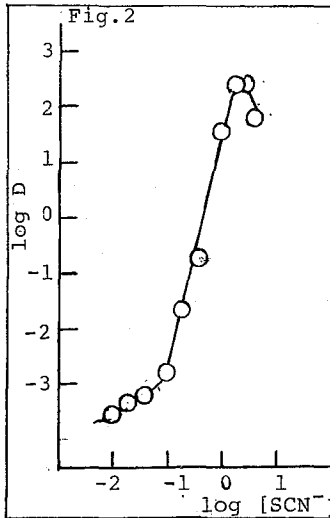


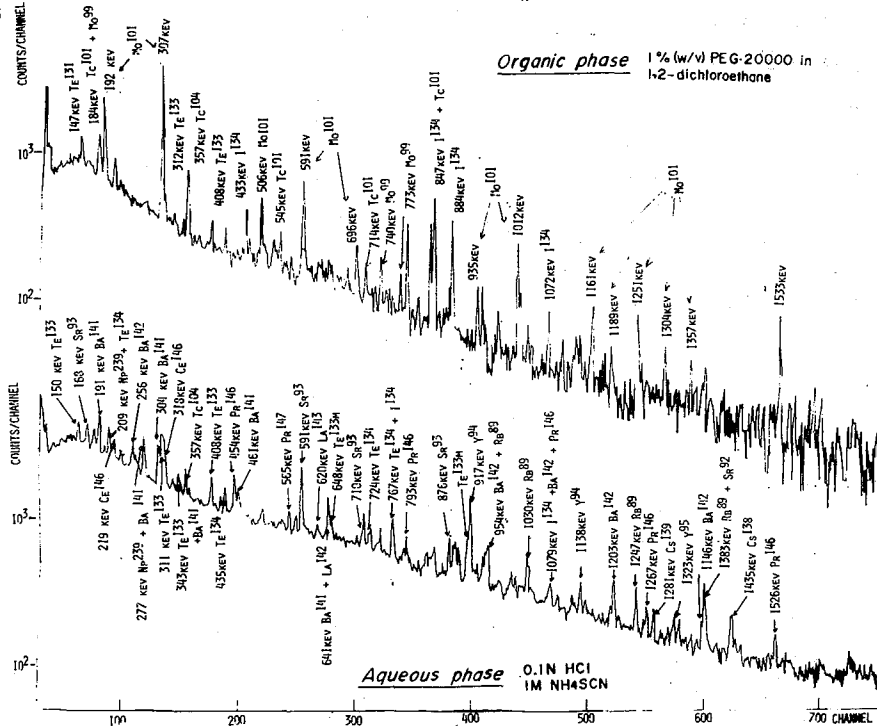
Table.3

[HX] <sub>i</sub> (M)	D		
	Np (IV)	Np (V)	
HCl	0.05	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-4}$
	0.1	—	$4.9 \times 10^{-5}$
	0.5	—	$8.8 \times 10^{-5}$
	1.0	$3.2 \times 10^{-3}$	$6.1 \times 10^{-5}$
HNO <sub>3</sub>	0.05	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-5}$
	0.1	$1.6 \times 10^{-2}$	$10 \times 10^{-5}$
	0.5	$0.9 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-5}$
	1.0	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05	$9.9 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$
	1.0	$5.4 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$

Table.3はPEGによ

るNp(IV,V)の0.05~1.0MのHCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>酸性のチオシアン酸塩(LOM)水溶液からの抽出の際の分配比Dを示す。Np(IV)のDは $10^2 \sim 10^3$ でNp(V)の値( $\sim 10^4$ )の約10倍である。従って、U(VI)及びNp(V)のチオシアン酸塩溶液から、U(VI)をNp(V)から分離定数 $10^5$ 以上で定量的に分離できることがわかった。またNp(V)及びNp(VI)は硝酸アンモニウム溶液(6~8M)から、それぞれ、24, 71%の抽出率で抽出可能である。さらにPEGはUとF,P混合物のチオシアン酸塩水溶液から、U, Mo, I, Te, Sr-Nbを分離分離できることが見出された。Fig.3にその一例を示す。

Fig.3



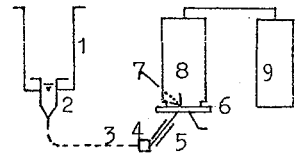
1). Chem. Lett., 1976, 77 & 1976, 585

1 放射化学分離の分野では、放射能が時間の経過に伴って減衰するため、迅速かつ簡易な操作による分離時間の短縮が要求される。特に短寿命核種の取り扱いでは、迅速性は不可欠である。近年発展してきた高速液体クロマトグラフィーの技術は、このような放射性核種の迅速分離に対しても有効な方法になると考えられる。

ところで放射能による検出は高感度であるため、分析実験で取り扱われる元素の重量は、一般にきわめて少ない。従って分離カラムの器壁や充填剤への吸着による放射性元素の損失を少なくする上でも、カラムは小型のものを用いた方が有利と思われる。そこで我々は、当研究室で開発された分析専用のマイクロ高速液体クロマトグラフィーによる放射性核種の迅速分離を試みた。ここでは、アルカリ金属4元素について検討し、良好な結果が得られたので報告する。

2 Fig. 1に装置図を示す。①のマイクロフィーダーに、②のマイクロシリンジを取り付けて溶離液の送液ポンプとしている。溶離液の圧送、吸入、及び試料溶液の注入は、マイクロフィーダーによって行なう。溶離液として高濃度の塩酸を用いるので、マイクロシリンジ内部のステンレス部分が、腐食する恐れがある。これを防ぐため、③の内径0.5mm X 90cmの長いテフロン管をマイクロシリンジとカラムの間にに入れて用いた。つまり溶離液の吸入に際して、まずテフロン管内にマイクロシリンジ相当量のベンゼンを吸入し、次に溶離液である塩酸溶液を吸入した。このようにしてマイクロシリンジ内部にはベンゼンのみで、溶離液が入らないように操作した。④の試料注入口は、同様に塩酸による腐食を防ぐためステンレス注射針を用いず、内径0.31mm、外径0.51mmのガラス管を使用した。

⑤の分離カラム(内径0.5mmのテフロン管)で分離された試料は、直結した⑦のフローセルに流入し、放射能測定される。フローセルは、分離カラム出口のテフロン管部分をガスバーナーによる加熱処理によって、約内径0.25mmに引きのばして作製し、⑥のしゃへい板に通してGM管窓に密着させてある。フローセル部分は、このように非常に細いため、この管内におけるピークの広がりも著しく減少し、またセルを出てからの拡散による混合も非常に少なく、分離能を低下させずにフラクションを分取することができ、なおフローセルとカラムの間には1.5cm~2cmの距離をとり、しゃへ



1:Micro feeder, 2:Micro syringe, 3:Teflon tube  
4:Injection part, 5:Column  
6:Shield, 7:Flow cell, 8:GM counter, 9:Scaler.  
Fig.1 Block diagram.

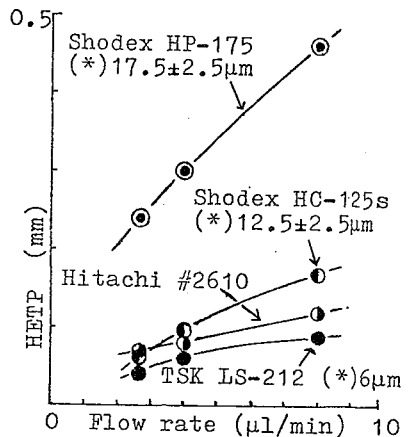


Fig.2 HETP vs. flow rate.  
(\*). particle size

いが効果的に行なわれるようにした。試料としては、 $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  を固体のまま日本原子力研究所の原子炉 JRR-4 の T パイプ (flux  $1.8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ ) によって 1 時間照射してイオン交換水で溶解した。

3. Fig 2 に市販の各種高速液クロ用ポラスポリマー型陽イオン交換体について、流速と理論段高との関係を示した。どのイオン交換体も高い流速下では、従来のイオン交換体 (例へば, Dowex 50w-X8 200~400 mesh では、流速  $8 \text{ ml/min}$  で HETP は 1.1 であった。) に比較して非常に低い理論段高が得られている。粒子径のやや大きな Shodex HP-175 は、マイクロ高速用には少し不向きと考えられるが、その他はいずれも使用可能と考えられる。ここでは以下の検討に Hitachi #2610 を用いて行なうことにした。

次に塩酸、塩酸-アセトン系について、アルカリ金属 4 元素の保持能  $k'$  値について調べた。Fig 3 は塩酸溶液における結果である。塩酸濃度が減少すると、保持は増加する傾向を示している。そして濃度  $1 \text{ M}$  付近において  $k'$  値は互いに十分な差をもっている。従ってこの領域の濃度の塩酸を溶離液に用いて、アルカリ金属 4 元素の相互分離が可能と考えられる。ところで迅速分離を行なうにはカラムの内圧抵抗を軽減させるため、溶媒の粘性は小さい方が好ましい。そこで塩酸にアセトンを加えて粘性を低下させる方法を検討した。アルカリ金属の保持は、アセトン濃度の増加とともに増加する傾向を示した。しかし  $k'$  値は互いに十分な差をもたず、相互分離は困難と思われた。以上の結果より、アルカリ金属の相互分離を  $0.7 \text{ M}$  の塩酸を用いて行なうことにした。得られたクロマトグラムの 1 例を Fig 4 に示した。カラムは、内径  $0.5 \text{ mm} \times 8 \text{ cm}$  を用いて溶離に要した時間は 16 分であった。ピークの形状、分離状況とともにほぼ満足すべきものであった。

このようにマイクロ高速液体クロマトグラフィーでは、各成分のピークの広がり非常に小さいので (数  $10 \mu\text{l}$ ) きわめて短時間に分析実験が可能であり、またセルから溶出してきた各フラクションを直接小型の口紙上に分取して、 $\beta$  線試料とすることもできる。従って放射化分析などにおける放射性核種の迅速分離法として有効と考えられる。

Fig.3 Capacity factor vs. HCl concentration.

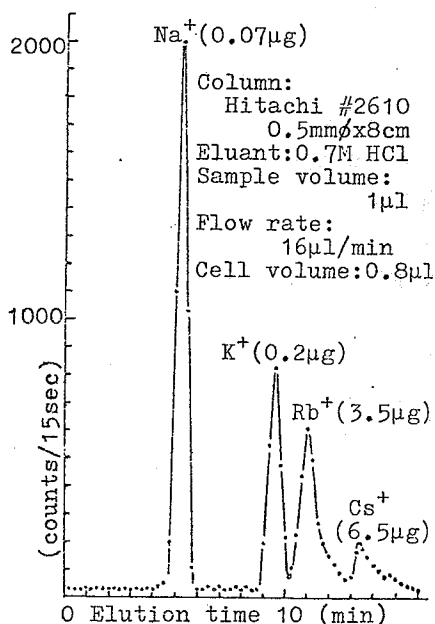
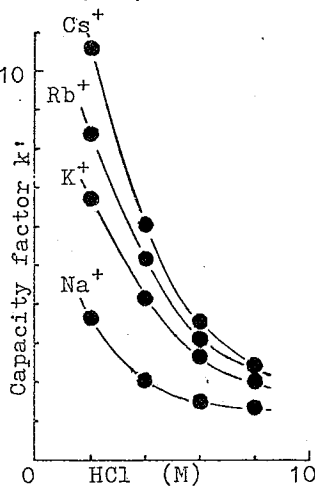


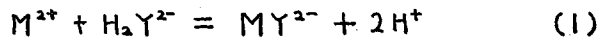
Fig.4 Chromatographic separation.

(日本分析セ) ○木村敏正・佐藤兼章・樋口英雄・次口博

1. 序論 環境中の人工放射性核種のうち、核分裂収率が高く、半減期も長い  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  は、人体への影響の大きい核種として、これまで多くの調査、研究が行われてきた。現在広く用いられている放射性ストロンチウムの分析法は、試料溶液からシュウ酸塩としてアルカリ土類元素を分離後、発煙硝酸を用いて Mg, Ca と Sr, Ba を分離し、Ba をクロム酸塩として取り除いた後、Sr を炭酸塩として分離する方法である。しかしながら、発煙硝酸の使用は危険を伴い、多量の使用は分析者の健康管理においても問題が多い。そこで、讀者らは、アルカリ土類金属イオンと EDTA の生成定数の差を利用し、Sr と Ca を分離することを検討した。

ここでは、実際の環境試料中の Sr の分離精製に適用するために、EDTA 錯塩濃度、流速、pH 等の回収率への影響について検討した結果を報告する。

2. 実験 pH 3~5.5 の範囲における、アルカリ土類金属イオンと EDTA の反応は、式(1)で示される。



(但し、Y; EDTA)

式(1)より、水素イオン濃度の増加は、EDTA 錯塩の濃度を減少させることがわかる。さらに、Ca と Sr の EDTA との生成定数 ( $\log K$ ) は、それぞれ 10.59 と 8.63 であり、適当な pH を選択すれば、Sr を Ca より効率よく陽イオン交換樹脂に吸着できる。

Sr の樹脂への吸着率と pH の関係をバッチ法により調べた結果を、図1に示す。この図より、pH 5.2 以下では、Sr は非常に効率よく樹脂へ吸着されることがわかる。

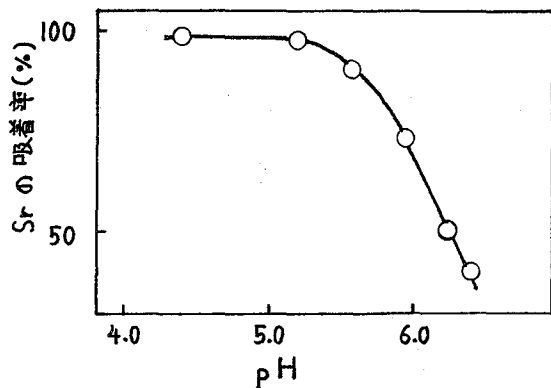


図1. Sr の樹脂への吸着率と pH の関係  
イオン交換樹脂; Dowex 50W-X 8, Na 型.  
[Sr]<sub>t</sub> = 24 m mole · l<sup>-1</sup>, [Y]<sub>t</sub> = 27 m mole · l<sup>-1</sup>  
(重量パーセントで1%)。

きむらとしまさ・さとうかねあき・ひぐちひでお・はまぐちひろし



Ca 2g と Sr 0.1g とトレーサーとしての  $^{85}\text{Sr}$  を含む溶液に、当量の EDTA を加え、EDTA の重量パーセントが 1% とするよう水で希釈した後、pH 5.1 に調節した。同様な組成、pH で、EDTA が 2.5% と 5% の溶液を調製した。陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8, Na 型、50~100 メッシュを直径 2 cm のカラムに高さ 15 cm につめ、先に調製した溶液を、 $15\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  の流速で流した。流し終ったカラム中の  $^{85}\text{Sr}$  をシンチレーションカウンターで測定し、Sr のカラムでの吸着分布を調べた結果を図 2 に示す。

EDTA の重量パーセントが 1% の溶液を pH 4.7 に調節し、Sr の吸着分布を調べたが、pH 5.1 の溶液から得たものと同じであった。さらに、流速の影響を調べるため、pH 5.1 の溶液を  $24\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  の流速でカラムに流したが、吸着分布の変化は認められなかった。

上記の条件で溶液をカラムに流した時、Ca の一部も樹脂へ吸着する。この Ca は、EDTA 溶液をカラムに流すことで、Sr を損失することなく樹脂から溶離できた。樹脂に吸着させた Sr は、 $2\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$  HCl で樹脂から溶離できた。

3. まとめ ここに示した方法は、Sr よりイオン交換樹脂への吸着力が強く、EDTA との生成定数が小さい陽イオンを、試料溶液から選択的に樹脂へ吸着する方法であり、他のイオン交換樹脂法とくらべ、用いる樹脂量が少なくても特長がある。

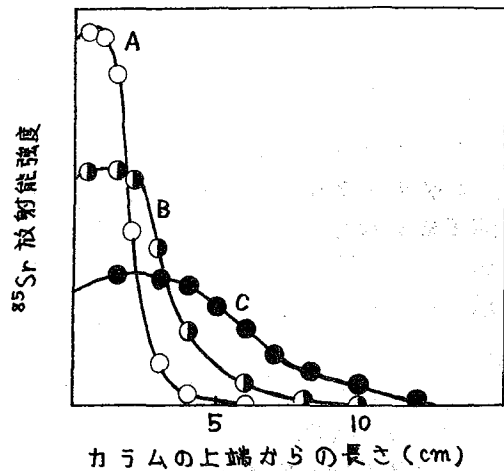


図 2. Sr の樹脂カラムでの分布  
EDTA の重量パーセント A; 1%,  
B; 2.5%, C; 5%.

(日本分析セ) ○桐田博史・本多哲太郎・木村敏正

**序言**  $^{131}\text{I}$ は短半減期(8.04日)の核種であるが、核分裂収率が高く、環境放射能のモニタリングに重要である。また、 $^{131}\text{I}$ は牧草等を経て、原乳中に移行する。米国で示されている分析法<sup>1)</sup>では化学収率を求め、その補正を必要とするが、我々は分析法を簡易化し、収率の補正を不要にすることを考えた。本法は陰イオン交換樹脂を用いるカラム法とGe(Li)半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーを結び付けたものである。なお、本法は分析定量限界値が比較的高く5pCi/l原乳程度であるが、日本における被曝線量の評価には十分適用できる。

**実験** 図1は、樹脂カラムに原乳を流す方法の模式図である。陰イオン交換樹脂

Dowex 1X8 (20~50メッシュ、Cl<sup>-</sup>型)で直径2cm、高さ10cmのカラムを作り、定量ポンプを用い、原乳4lを流速約25ml・min<sup>-1</sup>で流す。以上の操作で得られるイオン交換樹脂を温水と水で洗浄し、プラスチック容器に移し、Ge(Li)半導体検出器でγ線スペクトロメトリーする。

本法に関して、 $^{131}\text{I}$ を用いたトレーサー実験を行った。樹脂カラムから流出する原乳中の $^{131}\text{I}$ 、樹脂カラムへの $^{131}\text{I}$ の分布、樹脂への $^{131}\text{I}$ の吸着率(収率)を調べ、加えるヨウ素担体(化学形I)の量、原乳保存のためのホルマリン添加の影響等を検討した。なお、樹脂カラムへの $^{131}\text{I}$ の分布は、鉛ブロック(厚さ5cm)を積み、5mmのスリットを設け、NaI(Tl)シンチレーションカウンターで $^{131}\text{I}$ の放射能を測定することにより、調べた(図2)。

**結果** 原乳4l、加えるヨウ素担体が10mgの場合、樹脂カラムへの $^{131}\text{I}$ の分布は図3のAのようになり、収率も98%で、ほぼ定量的に $^{131}\text{I}$ が吸着する。しかし、原乳を即日に分析できず、保存しなければならぬ場合を考えて、ホルマリン80mlを添加した。その結果が曲線Bである。樹脂カラムへの $^{131}\text{I}$ の分布型はほぼ同じであるが、収率が低下(35%)している。

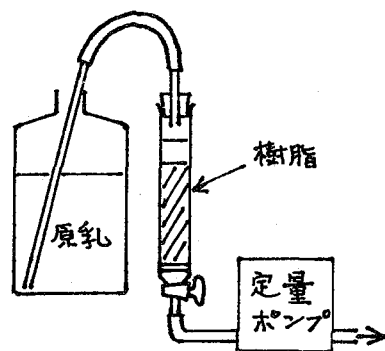


図1 原乳のカラムへの流し方

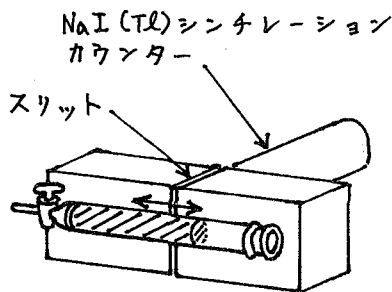


図2 放射能測定装置(カラム用)

きりたひろし・ほんだてつたろら・きむらとしまさ

よって、水4ℓ + 10mg I<sup>-</sup>と水4ℓ + 10mg I<sup>-</sup> + ホルマリン80mlを樹脂カラムに流すことにより、ホルマリンの影響を調べた。収率は前者が100%、後者が99%となり、また、分布型もその相違が認められなかった。したがって、ホルマリンと原乳との組合せにおいて、何らかの原因で収率低下を起していると言える。

我々はこの収率低下の改善を試み、担体濃度を高くすることが有効であることをみいだした。種々の担体濃度における<sup>131</sup>Iの分布型はほぼ同じであるが、収率は図4に示すように、担体濃度に比例して大きくなる。

以上の結果から、<sup>131</sup>Iによる甲状腺の被曝線量15mrem/yを考慮し、分析法の条件を次のように決めた。

陰イオン交換樹脂 Dowex 1X8, 20x50  
 ヌッシュ、Cl<sup>-</sup>型  
 カラムのサイズ φ2cm x 10cm  
 原乳量 4ℓ  
 ホルマリン量 80ml  
 ヨウ素担体量(I<sup>-</sup>) 500mg

この条件において、同じ原乳を用いて、採取直後及びその1週間後に分析操作を行い、<sup>131</sup>Iの収率を調べた。各3回の平均はそれぞれ93%、99%であった。

**まとめ** 本分析法では、Ge(Li)半導体検出

器での放射能計測時間を約20時間とするとき、原乳中の5pCi<sup>131</sup>I/ℓを計数誤差±15%で定量できることが分かった。また、この方法では、低バックグラウンド計数装置を用いて試料を計測することは不可能であり、少量の担体濃度で収率を上げる方法の検討が今後の課題である。

本研究は、電気事業連合会からの委託を受け実施したものである。

1) Regulatory Guide 4-3, U.S. Atomic Energy Commission (1973).

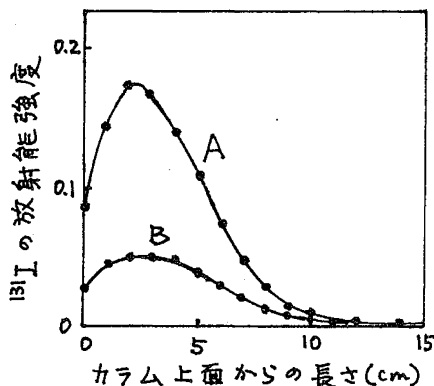


図3 樹脂カラムへの<sup>131</sup>Iの分布  
 分布曲線下の面積はほぼ収率に比例するように換算してある。

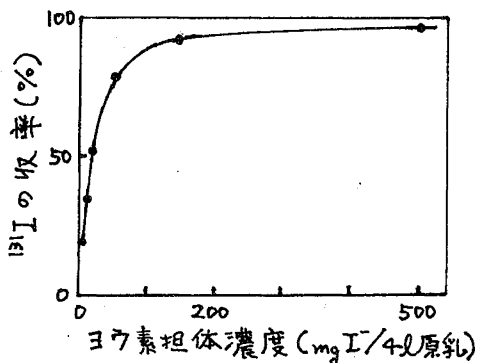


図4 陰イオン交換樹脂カラムにおける<sup>131</sup>Iの収率と担体濃度

# 巨大網状構造合成吸着樹脂の放射化学への利用(4) ルテニウムの吸着(その1)

(放医研)

○今井靖子・渡利一夫・伊沢正実

目的

これまで、イオン交換樹脂や合成吸着樹脂を保持体とし、その巨大網状構造(Macro-reticular structure (MR type))内に無機あるいは有機の金属塩を生成させたいわゆる“金属塩-樹脂”を作成し、その放射化学的利用について検討を重ねてきた。

なかでも、最近開発され、溶存有機化合物に対し高い吸着性を示すMR型の合成吸着樹脂(Amberlite XAD-2)は、多くの元素と特長的な金属塩を生成するオキシン、クペロン、ジチゾンなどの有機試薬と共存させることにより、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 等を効果的に吸着することが認められている。<sup>2)</sup>

これらの放射性核種の吸着挙動は、それぞれ有機試薬とのComplex生成に類似の傾向を示すことがほゞあきらかにされているが、ルテニウムの場合には他核種にくらべて化学的挙動が複雑なのでさらに詳しく実験を重ねる必要がある。

したがって、本実験では、放射性ルテニウムの吸着条件を明らかにするために、時間経過、pH、化学種等のルテニウムの吸着におよぼす影響について、オキシシンを用いて基礎的な実験を行った。

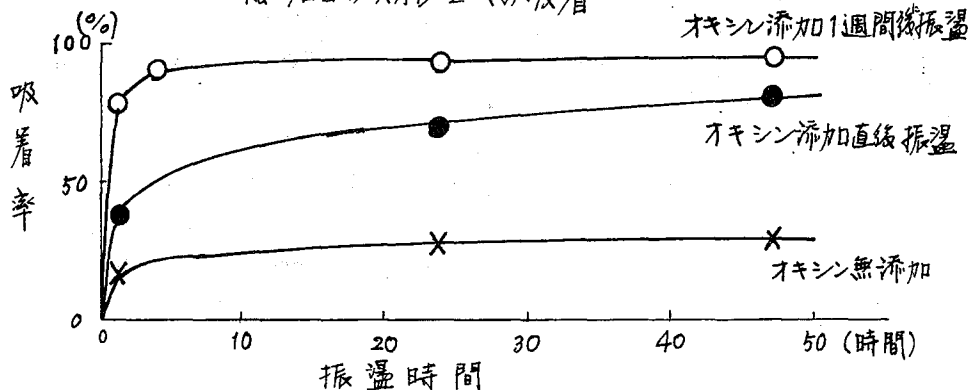
実験および結果

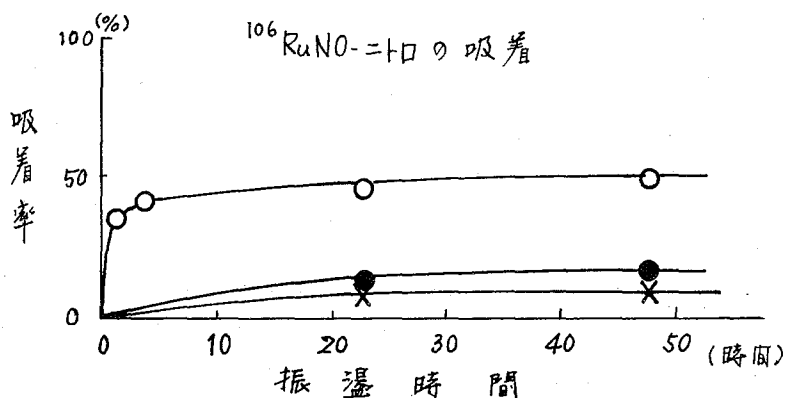
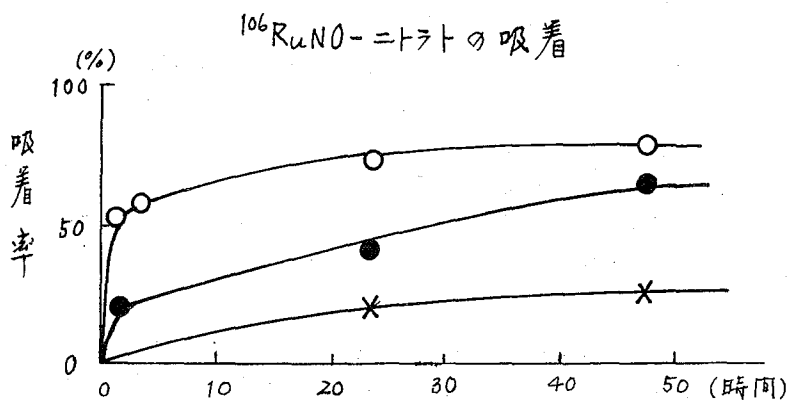
吸着実験は、バッチ法で行なった。すなわち、XAD-2、0.2gに $^{106}\text{Ru}$ を含む試料溶液(0.1M酢酸-酢酸ナトリウム など)50mlを加え振盪、一定時間経過後の溶液中の放射能を測定してはじめに加えた放射能と比較して吸着率を求めた。同様の操作をオキシン存在下でおこない、その効果をしらべた。

結果を図に示す。

pH 5.7の0.1M酢酸-酢酸ナトリウム溶液から、 $^{106}\text{Ru}$ のXAD-2への吸着は、約48時間振盪後、Ru-クロロおよびRuNO<sub>2</sub>-ニトратは共に30%であるが、RuNO<sub>2</sub>-ニトロはほとんど吸着されない。

図-1.  $^{106}\text{Ru}$ -クロロのXAD-2への吸着





オキシンを添加すると、Ru-クロロの吸着率は著るしく増大する。RuNO-ニトートはRu-クロロにくらべオキシンの効果は小さく、また、RuNO-ニトアは其の効果がほとんど認められない。

また、試料溶液にオキシンを添加後、吸着実験を行なうまでの時間が長くなるにしたがい、いずれの化学種も吸着率は増大する。

安定ルテニウムを用いて、同様の吸着実験を行なった後、樹脂相を乾燥し、ベンゼンで溶解した有機相の吸収スペクトルは、Ru-クロロの場合、 $435\text{ m}\mu$ にピークが認められ、Ru-oxinateの文献値と一致した。

RuNO-ニトートおよびRuNO-ニトアの場合は、Ru-クロロとは異なったスペクトルが得られた。

これらの結果から放射性ルテニウムは、コバルトや鉄と同様に条件を選ぶことによりオキシリン塩としてXAD-2に吸着させることが可能と考える。

なお、放射性ルテニウム溶液調整後オキシリン添加までの時間の影響、樹脂からの脱着等についても検討を加えた。

文献

- 1) 渡利：原子力学会誌 12, 718 (1970)
- 2) Imai, Wataru, Izawa: J. Radioanal. Chem. (投稿中)

## イオン交換樹脂粒を用いた点状ガンマ線源の作成と その放射化分析などへの応用

○(金沢大理)中西 孝・(東京歯大・進)小林暉子・(西ド  
イツ・ユーリッヒ核研) Bruno Sansoni

**I 序論** 放射線測定器の特性試験などにおいて、ふつうに点線源と称されて用いられているもののほとんどは、放射性核種の溶液を適当な支持体上に蒸発乾燥させたものである。この蒸発法で、直径1mm以下、明確な形状、放射性核種の均一分布、が保証された点状線源を作成することは困難である。一方、市販のイオン交換樹脂は、粒径0.07~1mmのほぼ完全な球形であり、これに放射性核種を濃縮、あるいは、安定元素を濃縮後、放射化すれば、形状の明確な点状ガンマ線源を、容易に再現性よく作成できる。各種の放射性核種を、直径約1mmのイオン交換樹脂に濃縮調製された点状ガンマ線源は、すでに市販され、実用に供されている。

本研究では、安定元素を吸着させたイオン交換樹脂粒を中性子放射化して点状ガンマ線源を作成する手法につき、放射化分析への応用を試みた。

**II 実験** イオン交換樹脂は、Dowex 50x8 (50~100メッシュ)を用いた。標準ふるいを用い、粒径0.208~0.295mmのものを選別し、正確な粒径は、中性子照射前に、ポリエチレン袋に封入した状態で、顕微鏡により測定した。この樹脂粒に、主に、放射化分析の感度の高い、Mn, Co, Laを吸着させた。Zn-65線源(Cu K X線源)作成のため、Znを吸着させたものも作成した。放射化分析の感度の高い元素は他にも存在するが、Dowex 50x8にもともと含まれており、完全な洗浄除去が困難なこと、中性子照射により生成する核種の半減期、素手で照射試料を調製すると、その影響が無視できないなどの理由により、本研究では取り扱わなかった。Dowex 50x8樹脂粒へのMn, Laの定量的吸着は、点滴板を用い、1個の樹脂粒につき、100 $\mu$ lの硝酸溶液(0.1146 $\mu$ g Mn/100 $\mu$ l; 0.5388 $\mu$ g La/100 $\mu$ l)を与えて行った。一夜放置後、溶液を捨て、樹脂粒を乾燥させ、ポリエチレン袋に封入した。Co, Znについては、濃厚溶液を樹脂粒に与えることにより、飽和させた。1個の樹脂粒あたりのMn, Laの量は交換容量以下であり、100 $\mu$ lの各溶液をポリエチレンカプセル(内径4mm, 高さ15mm)に蒸発したのもも作成し、樹脂粒への定量的吸着の試験に用いた。中性子照射は、ユーリッヒ核研のFRJ-2原子炉(23 MW)の圧気輸送設備(BE-12)で行った。

**III 結果と考察** (i) Ge(Li)およびSi(Li)検出器の相対幾何効率の測定  
粒径0.252mmのCo-60点状線源を用い、同軸型Ge(Li)検出器(直径32mm, P層心部の直径8mm, 窓~検出器間5mm)の窓表面の一つの直径線上について測定した相対幾何効率の変化を図1に示す。直径5.5mmの円板状口紙片にCoを吸収させたものから作成したCo-60円板線源を用いても同様の測定を行ない、最も効率の高い位置で規格化して破線で示した。3回のくり返し測定で、再現性よく、2種の線源には、相対幾何効率変化曲線の傾向に、わずかながら、ちがいが認めらなかにしたかし。こぼやしてること。ブルーノ サソゾーニ

れた。この種のちがいが現われるか否かは、検出器と線源の大きさ、検出器～線源間の距離、用いるガンマ線のエネルギーなどに依り、また、このちがいが実際に問題になる、ならないを別にして、樹脂粒ガンマ線源は、この種の測定に有用と言える。同様の手法により、放射化分析のガンマ線スペクトロメトリーにおいて、内径4mm、高さ15mmのポリエチレンカプセルに封入した試料が、カプセルの中でどのような位置になっても、カプセルの位置だけを固定すれば、試料の片寄りなどは問題になら

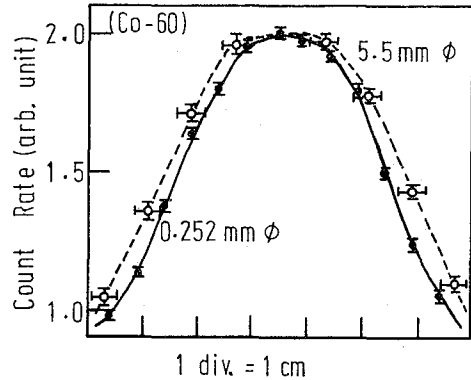


図 1

ず、最高の効率を得られる試料位置の決定を行うことができた。Si(L<sub>K</sub>) X線検出器についても同様の測定を、Cu K X線源(粒径 0.276 mm)を用いて行ない、適切な試料位置を決定した[1]。

(ii) 熱中性子束密度の相対分布測定 Mn を吸着させた樹脂粒、および La を吸着させた樹脂粒、各18個を用いて、FRJ-2・BE-12の照射位置にあるラビット内の熱中性子束密度の相対分布を、ラビット軸線上で5mm間隔で測定した(図2)。

Mn, Laが樹脂粒のサイズ(0.208~0.295mm)に依存せず、定量的に吸着されていることは、蒸発試料との誘導放射能の比較から確かめられた。既知量の多元素を含む比較標準を試料と比較し、しかも照射時間を一定に固定してしまっているルーチンの放射化分析では、熱中性子束密度の相対分布がわかれば充分である。ラビット内の位置によって熱中性子束密度が異なるFRJ-2・BE-12のような照射設備で放射化を行う場合、試料ごとにモニターを置くのが望ましく、La樹脂粒は、この目的にかなった微小な熱中性子束密度モニターとして、実用を通じて、その有用性が確かめられた。

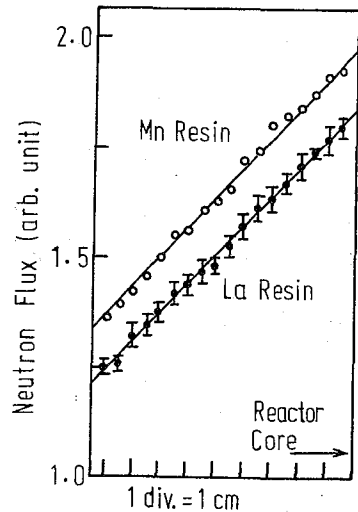


図 2 (2本の直線のずれに意味はない)

(iii) イオン交換樹脂粒線源の長所と短所 (a) 安定元素を吸着放射化して作成した点状線源は、作成に放射性溶液を取扱わず、ポリエチレン袋に封入すれば放射能がはげ落ちることもなく取扱いが簡単である。(b) 形状が明確である。(c) 反面、正確な絶対放射能は、一次標準を用いて校正しなければならない。(d) イオン交換樹脂粒の耐熱性、耐放射線性は低く、線源作成段階の照射時に、この点を配慮しなければならない。

[1] T. Nakamishi and B. Sansoni, Proceedings of 1976 International Conference: Modern Trends in Activation Analysis, B-226, München 13-17 Sept. (1976).

2 B 11

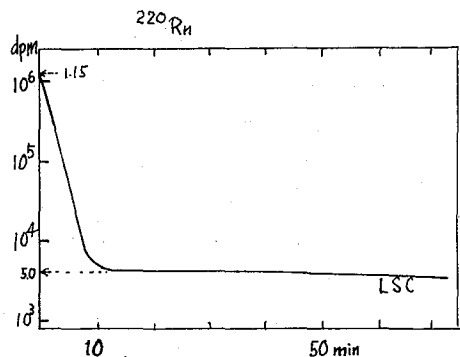
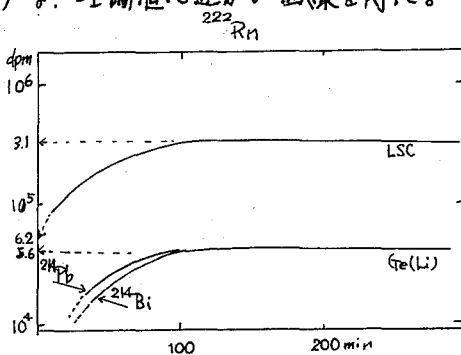
トルエン抽出した<sup>222</sup>Rn および<sup>220</sup>Rnの液体シンチレーション  
カウンターおよびGe(Li)検出器による測定法の相互比較について  
(都立大理)の矢野倉実, 村松久和, 中原弘道, 村上悠紀雄

【目的】ラドンがトルエンに溶解することにもとずいて, これまで液体シンチレーションカウンター(LSC)による積分計数法<sup>1)</sup>により, 定量をおこなってきた<sup>2,3)</sup>この溶解性にもとずき, 低濃度の気体状<sup>220</sup>Rn(トロン), <sup>222</sup>Rnを小容積のトルエン中に濃縮することにより, Ge(Li)検出器による測定が可能となった。したがって, この両方法の得失を比較することにより明らかにして, <sup>220</sup>Rn, <sup>222</sup>Rnの定量法をつくることを目的とした。

【実験1】まず基礎的データを得るために, Ge(Li)検出器による, <sup>220</sup>Rnと<sup>222</sup>Rnのそれぞれの崩壊生成核種の主要γ線に対する検出効率を次表のごとく, 定立体積法で決定した。すなわち既知濃度の<sup>226</sup>Raと<sup>228</sup>Th溶液の一定量を測定用バイアル(20ml)に封入し,十分に放射平衡に達したものを測定し, 検出効率を全エネルギーピークの面積から求めた。測定にもろいた<sup>226</sup>Raの量は $2.22 \times 10^{-8}$  Ci / 20mlと $4.50 \times 10^{-11}$  Ci / 20mlで検出効率の値は両者によって得られた値の平均値とした。

核種	半減期	γ線エネルギー	γ線検出係数	検出効率
<sup>226</sup> Ra	3.825 day	186.2 keV	0.041	$6.04 \times 10^{-2}$
<sup>212</sup> Pb	10.64 h	238.0	0.47	$2.35 \times 10^{-2}$
<sup>214</sup> Pb	26.8 min	352.0	0.36	$1.52 \times 10^{-2}$
<sup>214</sup> Bi	19.7 min	609.3	0.47	$6.77 \times 10^{-3}$

つづいて<sup>226</sup>Raおよび<sup>228</sup>Th溶液の上部の気体を注射器で捕集し, たたりにこれをトルエン中に溶解させ PPO(80mg)とPOPOP(2mg)を加え, Ge(Li)検出器とLSCにより, それぞれ測定し放射能強度の変化をみたところ, 下図に示すような, 理論値に近い曲線を得た。



Ge(Li)検出器による検出限界は5%の統計誤差とすると<sup>220</sup>Rnの場合<sup>212</sup>Pbの238 keV γ線を1時間測定して $2.4 \times 10^{-10}$  Ciとなる。<sup>222</sup>Rnの場合<sup>214</sup>Pb 352 keVを用いると $4.9 \times 10^{-10}$  Ciさらに<sup>214</sup>Bi 609 keVでは $8.5 \times 10^{-10}$  Ciとなり, 352 keVの<sup>214</sup>Pbの方が高感度であるのくらゐのむらまつひさかず・なかはらひるみる・むらかみゆきお



る。また $^{222}\text{Rn}$ は $T_{1/2}$ が3.825dayと長いので測定時間を10h以上とすれば $10^{11}$ のオーダーまで測定可能となるが、測定系の時間安定性やバリエーションに十分な注意が必要となる。LSCではきわめて容易に絶対測定がおこなえる積分計数法を用いた。そこでLSCの場合の検出限界は $^{222}\text{Rn}$ の崩壊系列の3つの $\alpha$ と2つの $\beta$ 線を測定するので、高感度となり、3cpmみれば十分可能で $2.7 \times 10^{-13}$  Ciとなり、同様に $^{220}\text{Rn}$ の場合は $^{212}\text{Pb}$ 以後の1つの $\alpha$ と2つの $\beta$ 線を測定するために $^{212}\text{Pb}$ として $4.5 \times 10^{-13}$  Ciとなる。 $^{220}\text{Rn}$ の量は $^{212}\text{Pb}$ の放射能によって算出することが出来る。

【実験2】そこで強放射能鉱泉である増富温泉の鉱泉水について、両方法の比較測定をおこなった。鉱泉水1ℓより20ccのトルエンで抽出し測定バイアルにヒリPPO, PPOPOPを加えLSCとGe(Li)検出器で測定した。捕集された $^{222}\text{Rn}$ の量を次に示す。

泉名	Ge(Li)による値 (Ci)	LSCによる値 (Ci)	Ge(Li)とLSCのちがひ(%)
岩川呂 A	$0.77 \times 10^{-10}$	$0.55 \times 10^{-10}$	28.
岩川呂 B	$2.30 \times 10^{-10}$	$2.24 \times 10^{-10}$	2.7
大文天 A	$17.0 \times 10^{-10}$	$22.9 \times 10^{-10}$	26.
大文天 B	$13.8 \times 10^{-10}$	$15.2 \times 10^{-10}$	8.8
日暮淵	$8.06 \times 10^{-10}$	$8.61 \times 10^{-10}$	6.4
不老園 A	$0.93 \times 10^{-10}$	$0.966 \times 10^{-10}$	3.7
不老園 B	$3.97 \times 10^{-10}$	$3.14 \times 10^{-10}$	17.

両方法による測定値のちがいのうち岩川呂AはGe(Li)のカウント数が少なかったため、大文天Aは抽出時に混入した水層の放射性物質の蒸と考えられる。

【考察】気体状Rnの定量はいままで困難であったが、Rnのトルエン抽出により容易になった。これまでに主としてLSCで定量してきたが、Ge(Li)法による値と比較した結果は、統計誤差を考えると、かなりよい一致を示すことができた。分離のさいの水層の混入によるとみられる $^{226}\text{Ra}$ の186keV $\gamma$ 線を示すものがあることもわかった。このような点では積分計数法によるLSCより測定している核種を明らかにする点で、Ge(Li)法の方がすぐれている。しかしGe(Li)法では上記のように、検出効率が低いために検出限界においてLSC法より不利である。とくに積分計数法によるLSC測定では、Ge(Li)法で単一核種を測定しているのにくらべて、 $^{222}\text{Rn}$ で5倍、 $^{220}\text{Rn}$ で3倍すぐれている。

このように崩壊生成核を測る場合LSCの方があらかじめすぐれているが、核分裂生成物である、 $^{133}\text{Xe}$ 、 $^{135}\text{Xe}$ 、 $^{85}\text{Kr}$ などの場合はGe(Li)法がすぐれていると類推される。Xe, KrはRnと同様によくトルエンに溶解することがわかっているもので、濃縮し、測定が可能である。したがって核分裂におけるこれら放射性気体の定量を考えている。

文献 1) Steyn, J. Proc. Phys. Soc., 64A 865 (1955) K.F. Flynn, L.E. Glendenin, Phys. Rev., 116 744 (1959)

Horrocks, D.L., Studier, M.H., Anal. Chem 33 615 (1961)

2) 本園, 村上, 日化28回春季年会 1013 (1973), 村上, 野口, 日化17年会 2E07 (1961)

3) 本園, et al, 19回放射化学討論会 2N11 (1975)

## 目 的

ホウ素の微量分析法の一つに原子炉よりの中性子照射による粒子トラック法がある。ホウ素の熱中性子による $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ の反応断面積は3800パーセント非常に大きい。生成する $\alpha$ 粒子はプラスチック検出器に「きず」をつけ、これは化学処理によりトラックとして光学顕微鏡により観察できる。本研究では原子炉にくらべて放出中性子量は少ないが、線束の変動が少ない、経済的ななどの利点をもつRI中性子線源を用いてホウ素の定量を検討した。

## 実験および結果

6N HClにより感光膜を除去した検出器(写真フィルム:酢酸セルロース)に $^{241}\text{Am}$   $\alpha$ 線源(100 $\mu\text{Ci}$ )よりの $\alpha$ 粒子を照射し、そのトラック観察のための検出器のエッチング条件を求めたところ、エッチング剤、時間、温度は各々6N NaOH、40~60分、50°Cが最もよく、しかもすぐれていた。以上の条件を用いてガラス中のホウ素の定量を試みた。ガラス試料は種々の割合で混合した $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{H}_2\text{BO}_3$ を溶融して作製した。これらを平滑にみがき、その面に検出器を貼りつけ、これをパラフィンブロックでまわりを囲った $^{241}\text{Am}-\text{Be}$  中性子線源(5 Ci)よりの熱中性子(試料照射位置で $10^3 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ )で20時間照射した。照射終了後、試料からはがした検出器をエッチングしたのち、水洗、乾燥して光学顕微鏡(600倍)で観察し、トラックを計数した。図1に示すように各種ガラス中に含まれるホウ素の量とトラックの数は直線比例関係を示し、本実験条件におけるホウ素の定量限界は1%程度と考えられる。

つぎに電算機によるトラックの計数処理を検討した。トラック像を顕微鏡(600倍)を用いて35mmフィルムに記録したのち、その透過濃度を0.1mm間隔でサンプリングし、電算機オンラインで磁気テープに記録した。フィルムへの全濃度は $350 \times 230$ ヶの点(面積 $0.07 \text{ mm}^2$ )として表わせるが、その1部を量子化して図2に示すようにラインプリンターで打ち出した。各数字は各点の濃度を表わす。トラックの個数を計数するには、ある濃度レベル以上

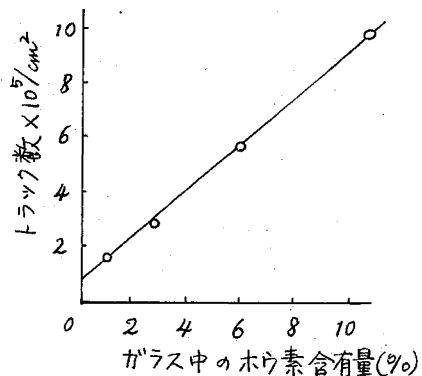


図1 ガラス試料中のホウ素とトラック数との関係

の点とその点の集合体の個数を求めればよい。図2のマトリックスで前後左右に連続する点を1つの集合体(トラック像)として教えると、例えば8以上の濃度レベルの点はA集合体で4ヶ、Bで8ヶ、Cで1ヶとなる。レベルを9以上にすれば各集合体の点はAで4ヶ、Bで7ヶ、Cで0となる。さらにフィルム表面の凹凸なビトラック以外に起因する小さな点を除去しトラック像のみを記録するため、つぎの操作をした。すなわち、ある量のホウ素を含む試料から得たトラック数を視覚により求め、これと計数処理により求めた集合体数がほぼ一致するような計数条件を採用すれば他試料のトラック数も計数処理により求まり、そのホウ素含有量も求まる。例えばホウ素含有量1.1%の試料から得られたフィルムの濃度分布を計数処理すると点の濃度レベルを8以上および9以上のときは表1に示すように各集合体(トラック)の個数が求まる。一方、視覚によりトラック数を求めると65ヶあるので、計数処理した集合体数を、この数とほぼ一致するような条件を求めた。その結果、濃度レベル8以上の点が4ヶ以上の集合体を記録すれば集合体の個数は64になり、この目的に合致することがわかった。したがって他試料より得られたトラックの個数も上記計数条件により計数処理できる。

表1 計数処理結果

5	5	4	4	5	4	4	3	4	4
4	4	3	4	5	4	4	3	4	5
6	11	10	4	4	4	4	4	5	3
4	7	11	12	5	4	4	4	5	4
4	6	6	5	4	5	4	5	4	4
4	4	4	3	3	3	4	4	4	4
4	4	5	3	4	5	5	4	4	4
4	5	5	4	4	6	5	4	4	4
5	5	3	4	5	4	5	4	5	4
4	4	3	4	6	5	4	4	5	4
5	5	5	4	5	5	4	5	5	5
4	5	5	4	4	4	4	3	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
5	4	4	4	4	5	5	6	4	4
4	4	4	4	5	3	4	4	5	4
4	5	6	6	5	4	4	4	4	5
4	5	6	4	4	4	4	5	4	4
4	4	4	4	4	5	6	4	4	4
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	6	13	13	7	5	4	4	4	4
4	6	25	26	11	5	4	4	4	4
4	3	4	13	17	9	4	2	4	7
4	3	5	6	5	4	4	4	6	4
5	5	5	4	4	5	4	5	6	4
4	5	5	3	4	4	4	5	6	5
4	5	5	4	4	5	4	2	3	3
4	5	5	4	4	5	4	5	5	3

集合体中の点の個数	集合体の個数	
	点の濃度レベル8以上	9以上
1	146	92
2	53	29
3	19	7
4	11	10
5	4	3
6	3	5
7	5	5
8	9	6
9	7	4
10	5	8
11	4	3
12	0	4
13	5	2
14	3	3
15	3	1
16	3	3
17	0	1
18	1	1
19	1	0

図2 集合体(トラック像)のデジタル標示

荷電粒子励起X線測定による微量元素分析(7)  
環境試料の分析(東北大・理) O. V. R. Navarrete, 伊澤郡藏, 塩川孝信,  
石井慶造, 森田 右

**序論** 荷電粒子励起X線測定による微量元素分析法の研究で今まで“うすいターゲット”の調製法, 分析感度等を検討し報告して来た。ここでは本分析法が微量試料中の痕跡元素分析法として優れた長をもつことが認められた。本報告では液体試料, 粉末固体試料について内部標準を用いる際の試料の調製法について検討し, 本法で得られた分析結果を他の分析法による結果と比較し定量方法の検討を行なった。

**実験** 試料には口紙に吸着した浮遊塵を酸で抽出した溶液, 酸で抽出可能な元素を土壌試料から抽出した溶液, 土壌試料, NBSの標準試料の Orchard Leaves (SRM-1571) を用いた。内部標準は浮遊塵にはウランを添加し, 土壌試料は原子吸光法で求めた鉄の値を用い, Orchard Leaves には銀を添加した。試料のBacking材はこれまでの検討で最適の4  $\mu\text{m}$  のマイラー膜を用い, 液体試料は膜上で蒸発乾固し, 粉末試料は酢酸ビニールまたは再留水で塗付した。200 keV  $\alpha$  プロトン衝撃した土壌試料は高純度グラファイトを約30%混合し, 直径10mm, 厚さ0.5mmに加圧成型した。

$\alpha$  プロトン衝撃は東北大学5MV Van de Graaff, 200KV Cockcroft-Walton型加速器を用い, Si(Li)検出器でX線を測定した。その他は前回の報告の通りである。

**結果** CPX E法による定量では試料より発生する特性X線のカウント数Nから目的元素の重量Wは次式で求められる。

$$W = 4\pi MN / A Q \Omega \epsilon f$$

ここで, Mは原子量, Aはアボガドロ数, Qは衝撃 $\alpha$ プロトン数,  $\Omega$ はX線発生断面積,  $\epsilon$ は検出器の検出効率, fはX線の透過率である。しかし, 実際の分析試料では均一の厚さの“うすい”試料を作成することは困難である。そこで既知量( $W_s$ )の内部標準を試料に均一に添加し, 次式で定量した。

$$W = MN \frac{W_s}{M_s N_s} \epsilon_s f_s / M_s N_s \epsilon f$$

## (1) 液体試料の内部標準

浮遊塵からの抽出液に一定量の硝酸ウラニル溶液を添加して内部標準として定量し結果を原子吸光法による値と比較した。また環境化学的見地から土壌試料中の酸で抽出可能な元素の分析では, ウランは分析元素のピークと重なり内部標準として使えない。そこで原子吸光法で求めた鉄の値を内部標準とした。浮遊塵, 土壌の抽出液の定量値は原子吸光法による定量値とほぼ一致した。この結果液体試料で内部標準として添加した元素はビームの当る $\phi 3\text{mm}$ の微小部分で均一に試料と混合し乾固していることが認められた。

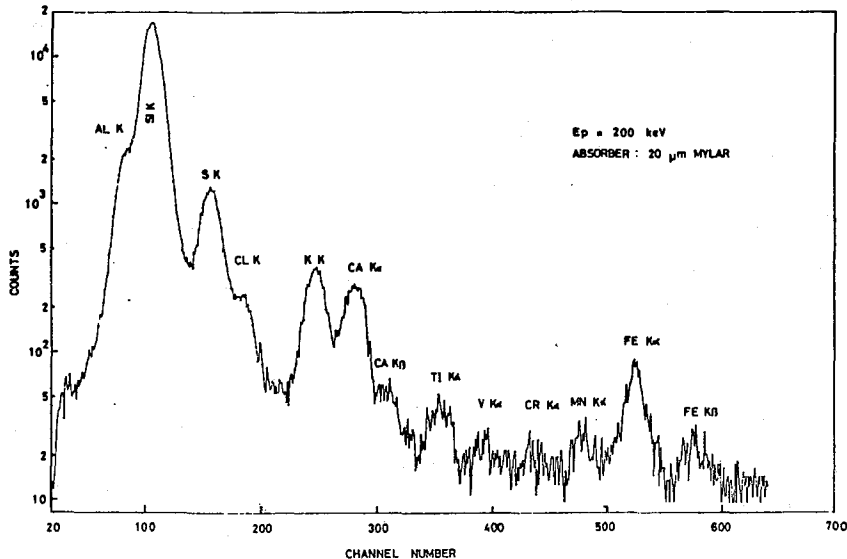
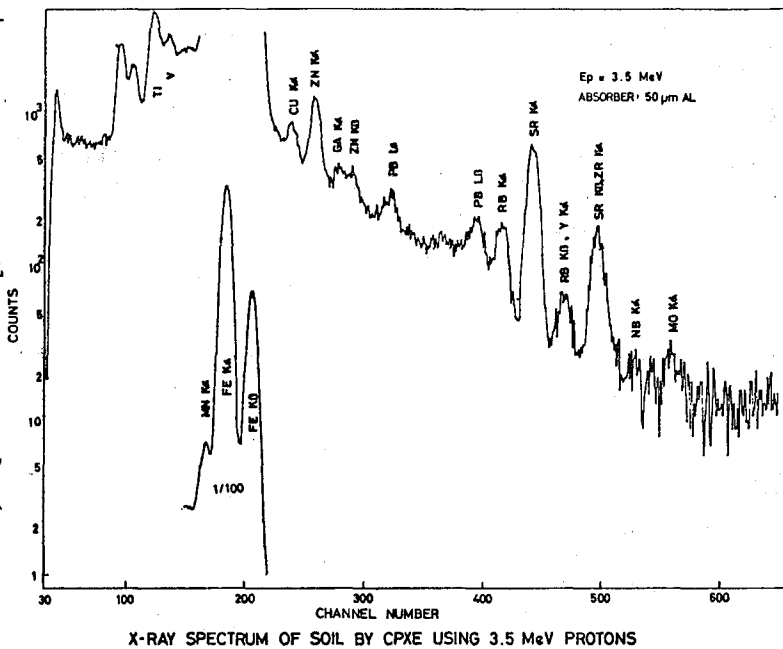
(2) 3.5 MeV, 200keV  $\alpha$  プロトンを用いた土壌試料の分析

3.5 MeV  $\alpha$  プロトンによる土壌試料のX線スペクトルを図1に示す。CaからMoまで14元素のピークが認められ, これらの元素の同時定量が可能であることが認められた。しかしX線の低エネルギー部分には制動放射線による大きなBGが出現しCaより低原子番号元素の定量には困難があった。図2に200keV  $\alpha$  プロトンのスペクト

ルでは 3.5 MeV プロトンに比べて X 線発生断面積は小さいが、制動放射線の BG が現われなため Al, Si, S, Cl, K のピークが認められた。また原子吸光法で求めた鉄の値を内部標準とした定量値は面方のエネルギーのプロトンで分析した Ti, V, Mn の値がほぼ一致した。この様に分析対象元素に応じて種々のエネルギーのプロトンを用いることで広範囲の元素の分析が可能となる。

### (3) Orchard Leaves の分析

粉末状の固体試料の内部標準添加法の検討の目的で Orchard Leaves を分析した。約 20 mg の試料に 0.1 ml の 200 ppm の硝酸銀水溶液を混合し、乾燥後、その数 mg を再留水でマイラー膜に付着させ乾燥した。定量値はその標準値と一致し、微小粒子状の固体試料においても均一に内部標準を添加出来ることか認められた。



## フェロシアン化金属塩沈殿生成によるRIの捕集

(放医研) O河村正一, 黒滝克己, 柴田貞夫, 竹下 洋

現在までに一連のフェロシアン化金属塩の沈殿を作り, その組成およびRIに対する吸着特性などを調べてきた。今回は溶液中で同じ種類の試薬を使って沈殿を生成させて, 核分裂生成物, 誘導放射性核種の捕集率を調べ, RIの捕集法としての有用性について検討した。

実 験

RIの捕集率: 海水100 mlにRIならびに, 下記の試薬添加比率にしたがって沈殿を作り一定時間かき混ぜて遠心分離したのち, 上澄み液2 mlの井戸型線シンチレーション計数装置による計数率を $A_{sup}$ とする。沈殿生成前の海水2 mlの計数率を $A$ とし,  $(1 - A_{sup}/A) \times 100$ の式によって得られた値を捕集率(%)とした。

試薬添加比率:  $0.1M M(NO_3)_2$  0.3, 0.9, 1.5, 3, 6, 9, 15, 18 mlに $0.1M Na_4Fe(CN)_6$ をそれぞれ0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 5, 6 ml加え, それぞれ No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8とした。

結 果

1. 種々の硝酸塩溶液を加えたときのセシウム<sup>137</sup>の捕集率 無機イオン交換体としてフェロシアン化金属塩の沈殿を作る場合, 金属の硝酸塩に対してフェロシアン化ナトリウムを種々の比率に加えて沈殿を作ってきたが, 硝酸塩3に対しフェロシアン

表1.  $Na_4Fe(CN)_6$ とともに加えた $M(NO_3)_2$  化ナトリウムを1のモル比の割合に加えて作った沈殿が最も澄過しやすいことが分かっている。今回はRIを含む溶液中で沈殿を生成させ捕集する方法も一つだが, 無機イオン交換体のときと同じように3:1のモル比で試薬を加えて沈殿を作った。その結果, 表1に示すように<sup>137</sup>Csの定量的な捕集には, 0.1M溶液のコバルト, ニッケルおよび銅を加えたとき, その添加量が6 mlを越えると十分であることが分かった。なお, 0.1M硝酸亜鉛およびジルコニルでは定量的な捕集ができなかった。このうち, 硝酸ニッケルにフェロシアン化ナトリウムを加えたときに生じた溶液内の沈殿は, 沈殿が細かいので沈降に時間がかかった。これに反し, 硝酸銅にフェロシアン化ナトリウムを加えたときの沈殿は沈降が早く, 硝酸コバルトにフェロシアン化ナトリウムを加えて作った沈殿も比較的早く沈降するので有用であると考え, この2つの系について捕集率を調べた。

2. 硝酸銅または硝酸コバルトにフェロシアン化ナトリウムを加えたときの各種RIの捕集率 表2に示すように, 各種RIに対する捕集率の傾向は, フェロシ

アン化ナトリウムに硝酸銅を加えても硝酸コバルトを加えてもあまり変わらなかった。すなわち、 $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  はほとんど捕集されず、 $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$  の捕集率は硝酸銅に

No.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 添加				フェロシアン化ナトリウムを加えたときよりも、硝酸コバルトにフェロシアン化ナトリウムを加えたときが大
1	15.2	0	0.7	93.7	1.9
2	17.4	0.1	0	96.8	0
3	18.3	4.0	0.3	98.0	0
4	29.3	6.8	0	98.9	1.8
5	29.5	13.7	0	99.5	2.4
6	31.4	9.6	0.2	99.7	0.8
7	32.7	13.5	0	99.8	2.2
8	33.7	9.6	0	99.8	0

きよりの捕集率を調べた。その結果、(1) ずれの場合も1分間のふり混ぜで、ほとんど定量的にCsが吸着され、Csの吸着はきわめて早いことが分かった。しかしながら、このとき海水に加えた試薬と同じ量の流殿を別に作り、この流殿にCsを加えた海水に加えて吸着速度を調べた。流殿添加の場合はCs担体10mgを加えたとき、加えないときいずれも溶液内で流殿生成させるときより遅かった。

3. セシウムの捕集速度 (No.7)  
 海水にCs担体10mgを加えたときと、加えないときの捕集率を調べた。その結果、(1) ずれの場合も1分間のふり混ぜで、ほとんど定量的にCsが吸着され、Csの吸着はきわめて早いことが分かった。しかしながら、このとき海水に加えた試薬と同じ量の流殿を別に作り、この流殿にCsを加えた海水に加えて吸着速度を調べた。流殿添加の場合はCs担体10mgを加えたとき、加えないときいずれも溶液内で流殿生成させるときより遅かった。

4. ルビジウムの捕集率 (No.7) 硝酸銅にフェロシアン化ナトリウムを加えた系では、Rb担体を加えないときの捕集率は94%、Rb10mgを加えたときの捕集率は84%であった。一方、硝酸コバルトにフェロシアン化ナトリウムを加えた系では、Rb担体添加の有無にかかわらず、捕集率はいずれも99%であった。したがって、RbがCsと同じようになり捕集されることが分かった。

5.  $^{152-154}\text{Eu}$  の捕集率 (No.7) Cs10mgを加えたときと加えないときの $^{152-154}\text{Eu}$ の捕集率を調べた。その結果、Cs担体を加えても加えなくても捕集率はほとんど変わらなかった。硝酸銅とフェロシアン化ナトリウムを加えたときは80%、硝酸コバルトとフェロシアン化ナトリウムを加えたときは55%であった。

6. セシウム担体量とセシウムの捕集率 Csを10mg加えたときの捕集率は加えないときとほとんど変わらなかつたがCsの量を増すと、表3に示すように次第に減少した。

上記のフェロシアン化金属塩は、いずれもEDTA溶液に溶解する。したがって溶解したのち、イオン交換樹脂によってセシウムを選択的に吸着捕集して分離精製することができる。

(表3) Cs(mg)	0	10	50	100	200	300	400	500
$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}(\text{CN})^{4-}$	99.8	99.5	97.7	78.9	55.3	42.4	38.6	29.3
$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}(\text{CN})^{4-}$	99.8	99.7	99.5	86.9	57.5	54.2	36.9	35.3

(東京教育大・理) 池田長生・〇高橋成人・関李紀

目的

温泉水中に微量に含まれる元素の定量を行うことは地球化学的に非常に興味のあることであり、これまでに多くの報告がなされている。特に近年に至り放射化分析法を利用することにより極微量の元素を定量することが可能となり、さらに進んだ議論が行われるようになった。しかしながら、それらの元素の定量も或る少数の元素に限られており、より多くの元素についての考察がなされていた。そこで本研究は那須温泉について多元素を同時に定量し、地球化学的研究の基礎資料を得ることを目的とした。

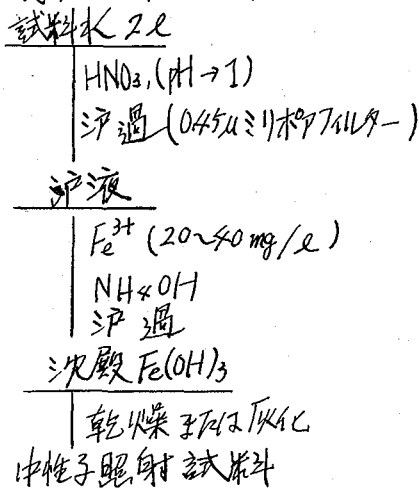
最近では Ge(Li) 半導体検出器の使用により中性子照射後の煩雑な化学操作を行わずに、多元素を同時に定量する方法が環境試料等の分析に用いられている。本研究においてもこの方法を採用した。しかしながら温泉試料中に含まれる元素は極微量である為に、なんらかの前濃縮が必要となる。そこで水酸化鉄による共沈濃縮法(この方法が多くの元素を同時濃縮でき、試薬による汚染も少なく、又操作も簡単である。)を用いた。

実験

試水として栃木県那須温泉 元湯、行人の湯、大丸の湯、郭公の湯、並びに河川水をそれぞれ2Lのポリ容器に採取し、容器壁への元素の吸着を防ぐ為に精製硝酸を加えpHを1付近に調整した。さらに河川水については懸濁物をミリポアフィルター(HAWP, 孔径0.45 $\mu$ )で濾過した。

前処理としては先に述べたように水酸化鉄による共沈濃縮を行った。この際鉄からの汚染が問題となるが、本法においては鉄(99.99%)をイソプロピルエーテルによる溶媒抽出法により精製した。

試料の処理は図1に示すように試水500mlを1Lに7まで濃縮し、 $Fe^{3+}$ を20mg/L又は40mg/Lとなるように添加し、精製アンモニア水にてpHを8付近に調整した。沈殿を熟成させた後、濾紙にて濾過後、乾燥又は灰化して中性子照射用の試料とした。



いけたながお、たかはしなると、せきり 図1 照射試料の調製



標準試料は濾紙に標準溶液の一定量をしみ込ませたものと、試料と同様の処理を行ったものを用い、捕集率等をチェックした。

熱中性子照射は立教大研TRIGA-II型炉のT-2照射孔(熱中性子束 $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ )にて24時間照射した。照射済み試料はそのまま塩酸で溶解した後またはそのまま測定した。測定は60cc Ge(Li)検出器に接続した4096チャンネル波高分析器を用い、γ線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。なお半減期が数十時間の核種による元素は3日間の冷却期間をおいて、さらに長い半減期の元素は10日間の冷却後測定した。3日間の冷却後の測定によりヒ素、カドミウム、ランタン、サマリウム、イットリウム、タンゲステン、10日間の冷却後にスカンジウム、クロム、コバルト、ユーロピウム、ルテチウム、ハフニウムをそれぞれ定量した。なおヒ素の定量に際しては試料を平過後、空気中で乾燥した濾紙をそのまま照射し定量した。

表1 那須温泉水分析結果 (ug/l)

元素	核種	半減期	測定線	環境	元湯	行人の湯	大丸の湯	享松の湯	河川水
Sc	<sup>46</sup> Sc	84d	889 KeV	6.49	8.09	0.03	0.02	N.D	
As	<sup>76</sup> As	264hr	559	4.55	1.90	3.28	3.85	N.D	
Cr	<sup>51</sup> Cr	27.7d	320	0.83	1.42	0.28	0.20	0.29	
Co	<sup>60</sup> Co	5.2y	1333	0.49	0.61	0.08	0.09	0.13	
Cd	<sup>115</sup> Cd	53.4hr	528	5.38	N.D	N.D	N.D	2.10	
La	<sup>140</sup> La	402y	1597	0.97	1.50	0.02	0.04	0.32	
Eu	<sup>152</sup> Eu	12.7y	122	0.21	0.29	0.04	0.04	0.02	
Sm	<sup>153</sup> Sm	46.8hr	103	0.54	0.80	N.D	0.003	0.008	
Yb	<sup>175</sup> Yb	101 "	396	0.60	0.46	0.008	N.D	N.D	
Lu	<sup>177</sup> Lu	6.7d	208	0.08	0.10	N.D	N.D	N.D	
Hf	<sup>181</sup> Hf	425y	482	0.17	N.D	N.D	N.D	N.D	
W	<sup>187</sup> W	23.9hr	686	N.D	N.D	0.70	N.D	N.D	

結果

分析結果を表1に示す。

共溶剤として添加した鉄からはほとんどの元素は検出されず、わずかにスカンジウム、クロム、ランタンが検出されたが、試料の定量に際しては無視できる量であった。

希土類元素については著者らの以前の報告<sup>1)</sup>の値と一致しているが、スカンジウムについてはわずかに高い値が得られた。今回は比較的半減期の長い核種による元素の定量を行ったが、さらに短寿命核種による定量も試みる予定である。

り池田長生ほか, Radioisotopes, 14, 357 (1965)

天然水中のハフニウムの放射化分析

(青山学院大理工) ○木村 幹, 大石 篤, 平尾良光,  
佐羽内真利子

天然水中のIV族元素の定量はこれら元素の地球上の分布, 移動あるいは挙動を知る上で重要である。この報告では, その一環としてIV族元素中ハフニウムの放射化定量法について述べる。天然水中のハフニウム含量は極めて低いと推定されるから, 放射化前の予備濃縮-放射化法による定量法を立案して検討を行った。以下順次述べる。

1) 放射性核種の選定 ハフニウムの放射化に関係のある核データを表1に示す。

標的核	存在比 at. %	(n,γ)反応断面積 バーン	生成核	生成放射能 dps/mg Hf	壊変様式 半減期
Hf-174	0.163	400	Hf-175	1100	EC 70d
Hf-177	18.56	1.4	Hf-178m	440	IT 4.3s
Hf-178	27.1	50	Hf-179m	23000	IT 18.6s
Hf-179	13.75	0.2	Hf-180m	50	IT 5.5h
Hf-180	35.22	10	Hf-181	6000	β <sup>-</sup> 42.5d

表中生成放射能の値は立教大学原子力研究所 TRIGA MARK II 原子炉の回転試料棚における公稱熱中性子束密度  $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  で計算した飽和値である。原子炉の照射条件等を考慮して  $^{179\text{m}}\text{Hf}$  の壊変時の 214 KeV の  $\gamma$  線を測定することにした。

2) 水酸化鉄共沈を用いる予備濃縮-放射化法

図1に概要を示す。この方法の特長は大量の試水から出発することであるが, 一部の温泉水のようなメタケイ酸イオンが多量に含まれる時は一般に水酸化鉄の沈殿生成, 沈降が妨げられる。これに対する処置としてメタケイ酸のモル含量の約10%以上鉄を加えればよい(1975.放射化学討論会, 福岡)。ここで沈殿Aについて放射化を行ってみると, 1分照射でも  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  反応などによる放射能が強く目的とする  $^{179\text{m}}\text{Hf}$  の  $\gamma$  線ピークは認めるに至らなから。従って, 半減期の短いことを考慮して, さらに予備濃縮, 精製を行った。エーテル抽出なしに直接テノイルトリフルオロアセトン(TTA)-ベンゼン溶液で抽出する方法では多量の鉄が妨害となるので, 全体として図1のような方法をとった。

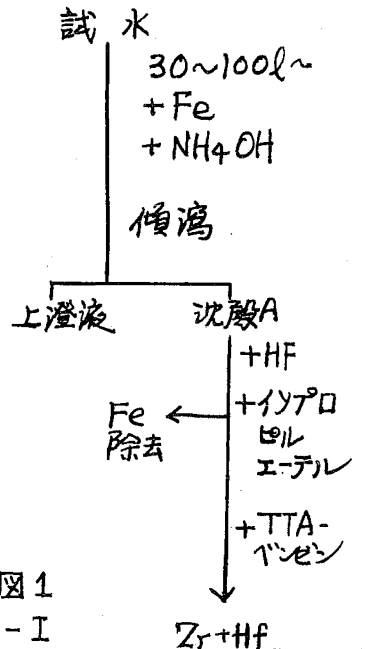


図1

予備濃縮法-I

きむらかん・おおいしあつし・ひらおよしみつ・さばないまりこ

3) 蒸発・抽出-放射比法 2)の方法で予備濃縮後放射化を行いハフニウムを定量したところ、温泉水中 10 ng/l 以上の含量を示すものがあることがわかった。100 l の試水を扱うのは決して簡易ではなく、特に水酸化鉄の沈殿が沈降しにくい場合は鉄を多量に加え、後に鉄の分離を必要とする。また  $^{179m}\text{Hf}$  を用いた場合、定量の下限値は約 1 ng/試料とわかったので、~2 l の試水ですむと予測される試料については、図2のように蒸発、抽出法による予備濃縮を考へ検討した。

約1日の蒸発操作で1 l の試水の蒸発濃縮が終了する。TTA 抽出の段階が回収率を減少させることが明らかとなったので24時間以上抽出を行ってジルコニウム及びハフニウムの回収率を高めるようにした。金予備濃縮操作の回収率は、 $^{95}\text{Zr}$  または  $^{97}\text{Zr}$  を用いる希釈法によった。放射化前に  $^{95}\text{Zr}$  または  $^{97}\text{Zr}$  の放射能を測定してジルコニウムの回収率を求める。ハフニウムの回収率は  $^{181}\text{Hf}$  をトレーサーとして求めたところ、ほぼジルコニウムと等しいことがわかった。

高比放射能無相体の放射性ハフニウムトレーサーは得にくくから、 $^{95}\text{Zr}$  または  $^{97}\text{Zr}$  をもってジルコニウム、ハフニウム両者の回収率測定トレーサーとした。

4) 放射化・測定 2) または 3) で得られた  $\text{Zr} + \text{Hf}$  の TTA 溶液をテフロンビーカーで蒸発乾燥し、湿式分解後、濃縮して小容量フラスコに入れ、乾燥、固定して照射試料とした。標準試料も同様にして調製した。照射時間は、立教大学原子力研究所 TRIGA MARK II 原子炉で、1半減期に近い 20 秒から飽和に近い 3 分までを調べた。又 ~3 分ではたまたま  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{56}\text{Mn}$  などのピークが認められるから、1 分間照射を採用した。照射終了から測定までは 15 秒はかかるので、20 秒冷却 20 秒測定に統一した。測定は 50 cc Ge(Li) 検出器、マルチチャンネルパルス波高分析装置により、LIVE MODE で行い、別にストップウォッチで測定時間を計り、補正を行った。1 回に 1 試料照射する方式により、標準試料と試料とは別々に照射を行なったが、くり返し照射測定でよく一致した値が得られることから、中性子束密度の変動は小さいと考えられる。

上述の諸条件で、検出下限値は 0.5 ~ 1 ng/試料であった。またこの予備濃縮法で得られた試料につき、アルセナツ III によってジルコニウムとハフニウムの含量を知り(分光分析法)、放射化分析でハフニウムを求めて、差し引き、ジルコニウム含量を求めることができる。

試水 ~2 l

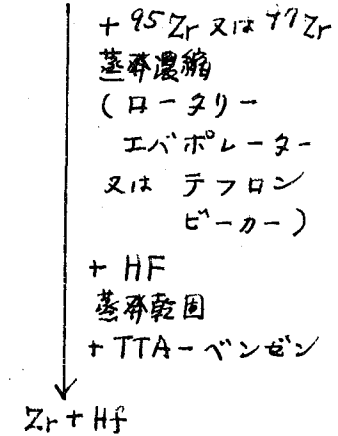


図2 予備濃縮法-II

## 純水中のナトリウム、塩素の中性子放射化分析

(日本分析センター) ○樋口英雄・野中信博・西村耕一・浜口博  
(立教原研) 戸村健児

緒言 原子力発電において材料の腐蝕の観点から水中の極微量不純物濃度を知ることは重要なことである。また各種微量の化学分析において、ブランクテスト、標準試料の調製を行なう際に純度の高い水が必要であり、従って純水中の極微量不純物の感度の高い、信頼できる分析法が望まれている。

ここでは、中性子放射化分析を用いて、純水中の不純物の一つの目安と考えられるナトリウム、塩素の分析を前処理操作を行わずに行なった。また液体試料の放射化分析で重要な照射中に起こる容器からの汚染、溶存しているアルゴンガスから $^{38}\text{Ar}(n,p)^{38}\text{Cl}$ 反応で生ずる塩素についても検討した。

## 実験

## 1 試料および照射

試料はイオン交換樹脂カラムおよび蒸留装置で得た純水で、この16gを蓋付高純度石英容器に計り取る。これを標準試料と共に立教大学原子力研究所TRI GA II型炉の回転試料棚(中性子束： $5 \times 10^{14} \text{ n. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ )で10時間(6+4時間)照射した。

## 2 測定装置

放射化学分離して得たナトリウム、塩素のフラクションはGMカウンター(窓厚： $1.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )で計数した。また放射化学的純度を調べるため4096チャンネル-Gelli)検出器を用いた。

## 3 試薬および標準試料

ナトリウムの分離に用いた水和五酸化アンチモン(HAP)はGirardi<sup>1)</sup>の方法により調製した。これを粉砕し80mesh以下のフラクションを用いた。塩素用の担体は2mlの塩化カリウム溶液( $13 \text{ mg Cl/ml}$ )、ナトリウム用の担体はHAPの交換容量に制限があることから時に用いなかった。標準試料は塩化ナトリウム(Na： $1.695 \text{ mg}$ , Cl： $2.614 \text{ mg/ml}$ )溶液を高純度水で希釈し1ppm濃度に調製した。なお蓋付石英製照射容器は溶融石英および合成石英管より作成した。

## 4 分析操作

照射後、ただちに塩化カリウム、臭化カリウム担体の入っているビーカーに移し、2mlの硫酸(1:1)を加えたのち過マンガン酸カリウム数滴を加えBFをBr<sub>2</sub>に酸化する。臭素を20ml四塩化炭素で3回抽出し有機層は捨てる。水層に数滴の過酸化水素水を加え過マンガン酸イオンをマンガニオンに還元する。0.5ml硝酸を加えたのち、2mlの硝酸銀溶液( $20 \text{ mg Ag}^+/\text{ml}$ )を加え、遠心分離しナトリウムから塩素を分離する。

## 塩素の精製

遠心分離後、塩化銀をアンモニアに溶解する。ランタン、メタケイ酸溶液を加えひくち、のなか、にしむち、はまぐち、とむち。

、生成した  $La(OH)_3$ 、 $SiO_2 \cdot nH_2O$  沈殿を遠心分離する。上澄液に硝酸を塩化銀が生ずるまで加えた後、秤量すみグラスフィルターで濾過し、沈殿を水、アセトンで洗浄し、乾燥後秤量する。これをアルミニウム板上にマウントする。

### ナトリウムの精製

塩化銀を分離した上澄液を乾固近くまで蒸発する。冷却後 10ml の 6N 塩酸を加えて生じた塩化銀を濾別する。濾液に 100mg の HAP を加えてマグネチックスターで 20 分間かくはんする。Na の吸着した HAP を秤量すみグラスフィルターで注意深く濾過する。更に 20ml の 8N 塩酸で洗浄し、乾燥後秤量する。これをアルミニウム板上にマウントする。

### 結果

#### 1 容器からの汚染

以下に述べる種々の洗浄法を用いて洗浄した石英容器に同一試料を入れナトリウム、塩素を分析した。洗浄方法は、I) 硝酸および純水で 3 回煮沸を繰返し洗浄、II) 希フッ化水素酸で表面を 5 $\mu$  除去した後 I) の操作で洗浄、III) あらかじめの原子炉で 20 時間照射後 I) の操作で洗浄、IV) あらかじめの原子炉で 20 時間照射した後 II) の操作で洗浄等である。分析結果より、ナトリウムについては洗浄方法の違いによる差は認められなかった。一方、塩素の場合、I) の洗浄操作だけでは表面に付着した塩素を十分に除くことが出来ないことが明らかとなった。容器を原子炉で照射することによりフッ化水素酸で表面を洗浄したのと同じ洗浄効果が得られたことは興味深い。

#### 2 妨害核反応

ナトリウムの定量に際して、 $^{24}Mg(m.p)^{24}Na$ 、 $^{27}Al(m.\alpha)^{24}Na$  反応が、一方塩素の定量に際して、 $^{39}Ar(m.p)^{39}Cl$ 、 $^{41}K(m.\alpha)^{39}Cl$  反応が問題となるが、純水中ではマグネシウム、アルミニウム、カリウムは極低濃度で存在すると考えられ、またこれら核反応断面積は 1mb 程度であるので無視できる。しかしながら、純水が空気と平衡になっていた場合アルゴンの濃度は 56 $\mu g/ml$  となる。これから生ずる塩素の量は 0.002 $\mu g$  となり、純水中の塩素の定量の際無視出来ないことが明らかとなった。

#### 3 定量結果

イオン交換樹脂、イオン交換樹脂-蒸留装置、石英製 2 段蒸留器で調製した純水中のナトリウム、塩素の分析値を表に示す。表より蒸留操作はナトリウムの除去に有効であるが、塩素については効果がないことが明らかとなった。

種々の純水中のナトリウムおよび塩素の濃度 (ppb)

試料の調製法	Na, av.	Cl, av.
1) イオン交換樹脂カラム	4.8	98
2) イオン交換樹脂カラム (Na, Cl を使用せず)	0.50	17
3) イオン交換樹脂カラム-ガラス製蒸留装置	1.5	10
4) 石英製 2 段蒸留器 (水は 3) で調製したもの)	0.15	8.1

1) F. Girardi, E. Sabbioni J. Radioanal. Chem., 1 (1968) 169

Chelating agent loaded-resin による 河川水中の  
親銅元素の捕集と中性子放射化分析

(群馬大・工) ○赤岩英夫・川本博・中田典子

1. 最近、環境汚染と関連して親銅元素の正確な定量法の確立が望まれるようになってきた。しかし一般の機器分析の感度以下で存在する親銅元素を定量するためには選択性のよい予備濃縮法が必要である。そこで演者らはイオン交換樹脂を用いたカラム法による予備濃縮法に注目し、標記樹脂<sup>1)</sup>による方法を中性子放射化分析にとり入れ、親銅元素の定量法として好結果を得たので報告する。

2. Chelating agent loaded-resin の調製：過剰量の 8-キノリノール-5-スルホン酸を含む水溶液に DIAION SA#100 (OH-型) を加えて 3 時間攪拌したのち、濾過および水洗した。この方法で得られた樹脂を仮に Chelating agent loaded-resin と呼ぶ。中性子照射のための予備濃縮：渡良瀬川から採取した試水を 0.50 μミリポア-フィルターで濾過し、アンモニア水を用いて濾液の pH を 7.0 付近に調節した。カラム法 (7mmφ × 15mm, 流速: 1ml/min.) で親銅元素を捕集したのち、カラム中の chelating agent loaded-resin を水洗した。この樹脂を 40°C で乾燥したのち、ポリエチレンチューブに封入した。標準試料も同様な方法で作成した。照射および定量：上記作成試料は原研 JRR-3 の気送管で 1 時間照射した (中性子束:  $2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>sec)。照射試料は冷却したのち放射能を測定し目的元素を定量した。

3. Chelating agent loaded-resin による金属元素の捕集：表記樹脂への金属元素の吸着能は 水銀(II) > 銅(II) > 亜鉛(II) > カドミウム(II) > マンガン(II) の順序であり、8-キノリノール-クロロホルムによる抽出 pH の減少する序列と一致した。また log D - pH プロットは直線関係を示したことから、吸着機構は樹脂内の 8-キノリノール-5-スルホン酸による錯形成であるとして説明できる。このため chelating agent loaded-resin による微量元素の捕集は選択性がよいばかりでなく、Na<sup>+</sup> の吸着は無視できる程度であり、γ-スペクトロメトリーに際して好都合である。

pH 7 付近の水溶液に存在する Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> は陰イオン交換樹脂に吸着する。アンチモン(III)-8-キノリノール錯体の存在は知られていないが、Sb(OH)<sub>3</sub> はジチゾンとキレートを生成する。カラム法は多段分配であるので、樹脂相内の 8-キノリノール-5-スルホン酸の錯形成能は著しく増大することが期待される。実際にアンチモンの捕集は本法で可能であり、As(OH)<sub>3</sub> として存在するヒ素も本樹脂に吸着した。

分析結果：試料を中性子照射後 15 日間冷却した γ-スペクトルには <sup>122</sup>Sb の 564-KeV ピークがみられたが、<sup>124</sup>Sb の 603-KeV ピークの相対強度が標準試料のそれと異ったため定量はしなかった。<sup>76</sup>As は 559-KeV, 657-KeV および 1215-KeV ピークの存在により確認したのち、ヒ素を定量した。表 1 にその結果を示したように異常に高いヒ素の含量は環境化学的にも注目される。<sup>199</sup>Hg の 77-KeV ピークも得

られたが、定量には照射後15日間冷却して現われた<sup>203</sup>Hgの297 KeVピークを利用した。しかし水銀の分析値はこの元素の揮発性が高いために問題があることを指摘しておく。<sup>115m</sup>Cdおよび<sup>115</sup>Cdは、試水中の存在度が低いため定量できなかった。銅および亜鉛の定量にはそれぞれ<sup>64</sup>Cdの1346 KeVピークおよび<sup>69m</sup>Znの431 KeVピークを用いた。これら2種金属元素の分析についてはクロステックの目的で配布された試料(A-1)および渡良瀬川から採取した試料(B-3)を用いて定量の正確さおよび精度を検討した。表2に示したように満足できる結果が得られている。親銅元素の存在度と相対的に比較する目的でマンガンおよびコバルトも定量し表1にまとめて示した。表1からこれらの元素の存在度は親銅元素に比較してとくに小さい結果が得られた。

表 1

Element	Sample	Sample taken (ml)	Time of cooling (day)	Content* (ppm)
As	S-1	1,000	1	0.18 ± 0.01
"	S-2	"	"	0.13 ± 0.02
Hg	S-1	"	15	0.013 ± 0.002
"	S-2	"	"	nd**
Cu	S-1	"	1	0.11 ± 0.01
"	S-2	"	"	0.047 ± 0.001
Zn	S-1	"	"	0.080 ± 0.02
"	S-2	"	"	0.046 ± 0.01
Mn	S-1	"	"	0.017 ± 0.02
"	S-2	"	"	0.0003 ± 0.0001
Co	S-1	"	15	0.0008 ± 0.0001
"	S-2	"	"	0.0006 ± 0.0001

\* average value of three determinations

\*\* not detectable

表 2

Element	Sample	This work* (ppm)	Spectrophotometry** (ppm)
Cu	A-1	1.30 ± 0.10	1.20 ± 0.01
"	B-3	0.23 ± 0.01	0.22
Zn	A-1	1.20 ± 0.10	1.26 ± 0.01
"	B-3	0.23 ± 0.01	0.14 ~ 0.19

\* average value of three determinations

\*\* dithizone extraction

1. H. Akaiwa et al. Chem Lett. 1975, [10] 1049

海藻中の微量元素の放射化分析(1)  
 熱中性子による非破壊多元素分析  
 (名工試)の河島達郎・甲田善生  
 (京教大)山本俊夫

海洋生物中の微量元素の存在量に関する系統的知識は不十分であり、この分野においては単に元素の存在量を求めるだけでなく、微量元素の海洋生物中における分布と変動を支配する諸法則を引き出そうとすることが重要である。そのためには特定元素のみを分析する方法よりも、また特定の生物種のみについて分析する方法よりも、できるだけ多くの種類について多くの元素を定量する必要があり、同時多元素分析の可能な熱中性子による海藻の非破壊放射化分析をおこなっている。

[分析試料] 土砂などを除いた採取海藻は風乾後、水道水および蒸留水で洗浄したのち電熱乾燥して保存した。この試料を105°Cで2時間乾燥して恒量としたのち、電気炉でゆっくり昇温して400~500°Cで灰化し、粉碎したものを試料とした。

[標準試料] 定量のための比較用標準試料としてJB-1、JG-1、AS-1、SRM-1571および1577を使用した。一部の元素についてはその希薄水溶液を別々の濾紙片に浸み込ませ、乾燥したものを用いた。

[照射] 短時間照射では50~100 mg、60分照射では20~30 mgの上記試料をポリエチレンフィルムに密封し、京大原子炉で $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 程度の熱中性子束により、10~60秒および60分照射した。

[γ線測定] 短時間照射試料はただちに40 cc Ge(Li)-1KPHAで測定し、60分照射試料は名工試に持ち帰り数日直冷却後63 cc 井戸型 Ge(Li)-4KPHAでDead time 2-3%以下の条件で繰り返し測定した。

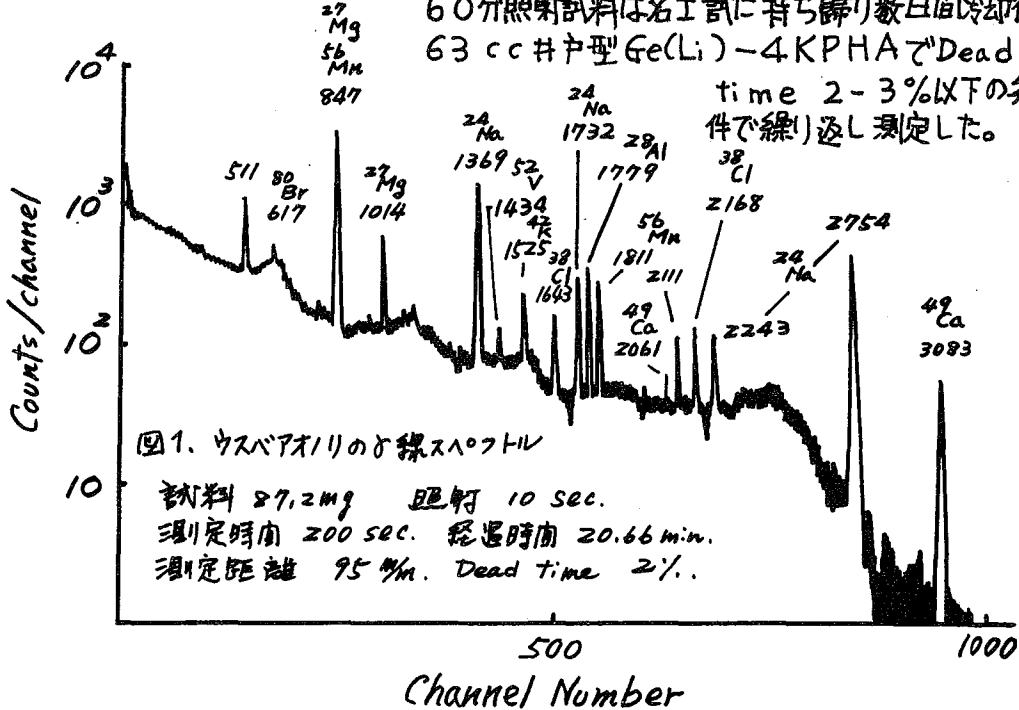


図1. ウスバアオリのγ線スペクトル  
 試料 87.2mg 照射 10 sec.  
 測定時間 200 sec. 経過時間 20.66 min.  
 測定距離 95% Dead time 2%.

かわしまつろう・こうだよしお・やまもととしお



〔ピーク面積の計算〕高いピークは裾野部分が tailing 現象を起すから適当な高さのピークを用いた。このようなものは on well 測定による値を採つた。原則としてピーク両端から数 ch の平均から BK 値を求め、ピークの全計数値から差し引いた。他ピークの接近しているものや、他ピークの存在の考えられるもの ( $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{175}\text{Yb}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ) およびピーク両端付近が傾斜しているもの ( $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ) などは作図的に解決した。完全に目的ピーク ( $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ) 中に隠れる妨害ピークはあらかじめ求めておいた他ピークとの比から測定時における寄与分だけ計算により差し引いた。 $^{47}\text{Sc}$  のピーク値は親核種である  $^{47}\text{Ca}$  の照射終了時の値に換算した。

〔定量値の計算〕ピーク計数値はすべて 1000S 当りの値に換算し、さらに照射終了時に換算した。密封したポリエチレン (20mg 程度) から検出された核種のあるものは差し引いた。かくして正味の値を同様にして求めた標準試料との比較により定量した。標準試料相互の値もチェックし、10% 程度の誤差内に収まっていることを確認したが、一部のものについては必ずしも公表値に適合しないものもあつた。標準試料との比較は J B-1 の値を優先し、J B-1 では不適当と考えられる元素については他の標準試料の値を採つた。

〔分析結果〕えられた結果の一部を図 1 および表 1 に示した。

表 1. 海藻の分析結果の一部 (PPM/乾物)

試料種類	ウミトコ	トラノオ	オノリ	アサギ	リノ
採取地	和歌山	長門	京久	久美	浜
採取日	64.3.	72.5.19	73.7.25	73.8.3	64.3.15
灰分%	20.6	24.6	20.57	19.5	16.2
Na $^{24}\text{Na}$ $^{136}\text{Na}$	15000	11000	3800	3800	22000
Mg $^{27}\text{Mg}$	1014			24000	
Al $^{28}\text{Al}$	1779	920		5500	
Cl $^{38}\text{Cl}$	2168	2600		550	
K $^{42}\text{K}$	1524	33000	47000	13000	13000
Ca $^{47}\text{Ca}$	160	15000	13000	10000	8800
Sc $^{46}\text{Sc}$	2010	0.2	0.6	1.1	1.0
V $^{52}\text{V}$	1434			10	
Mn $^{56}\text{Mn}$	1811	390		56	
Fe $^{59}\text{Fe}$	1095	510	2000	3100	3100
Co $^{60}\text{Co}$	2506	1.7	2.2	1.0	1.0
Ni $^{58}\text{Ni}$	811	9.6	6.1		
Zn $^{65}\text{Zn}$	1115	320	56	130	130
As $^{76}\text{As}$	559	84	55	4.4	4.1
Br $^{82}\text{Br}$	1317	460	250	40	40
Rb $^{87}\text{Rb}$	1018	17	25	18	17
Sr $^{85}\text{Sr}$	514	2200	1100	110	91
Ag $^{110m}\text{Ag}$	658	0.4	0.06		
Sb $^{124}\text{Sb}$	1692	0.3	0.1	0.1	0.1
Cs $^{134}\text{Cs}$	776	0.1	0.2	0.4	0.4
Ba $^{131}\text{Ba}$	476	45	41	40	43
La $^{140}\text{La}$	1595	0.4	1.9	1.7	1.9
Ce $^{141}\text{Ce}$	145	1.1	4.7	4.3	5.0
Nd $^{147}\text{Nd}$	531		0.3		
Sm $^{153}\text{Sm}$	103	0.1	0.4	0.4	0.4
Eu $^{152}\text{Eu}$	1408	0.01	0.05	0.09	0.08
Tb $^{160}\text{Tb}$	963		0.02	0.04	0.02
Yb $^{175}\text{Yb}$	396	0.06	0.2	0.2	0.1
Lu $^{177}\text{Lu}$	208	0.02	0.04		
Hf $^{181}\text{Hf}$	482	0.05	0.1	0.3	0.4
Ta $^{182}\text{Ta}$	1222	0.007		0.02	0.05
Th $^{233}\text{Th}$	312	0.2	0.7	0.6	0.4

海洋環境試料中のジルコニウムの定量(※)報) 海産生物中の  
 ジルコニウムの定量と生物濃縮  
 (放射研) 鈴木英治・石井紀明・小柳 卓

目的 放射性ジルコニウム-95は、核燃料再処理施設から海洋環境に放出される放射性廃液中にルテニウム-106、セリウム-144 に次いで多く含まれ、放射線物質による海洋汚染として重要視される核種である。また人体組織中の微量元素の濃度としても、ジルコニウムは鉄、亜鉛、ケイ素のルビジウムに次いで多い元素であり、成人における体内のジルコニウムの全量はおおよそ 250 mg と推定され、組織中によく取り込まれる元素の一つである。一般に、海洋環境物質中のジルコニウムの濃度は陸上のそれと比べ、かなり少く、したがって人体への寄与も海産食品より豊、畜産食品によるところが大きいとされている。

しかしながら、日本人の食品消費では海産食品の割合は大きく、またジルコニウムが人体に取り込まれやすいなどの点から、廃液中に含まれる放射性ジルコニウムによる体内被曝も無視出来ないと考えられる。そこで海洋環境中に放出されたジルコニウム-95が海水、海産生物、堆積などにどの程度移行蓄積するか推定するため、海洋環境試料中安定ジルコニウムの定量を試み、今回は海産生物中の定量とRIトレーサー法によるハマグリへの蓄積を調べた。

方法 分析法の検討として、既知量の  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  を添加したヒジキの灰分および予め  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  を取り込ませたハマグリの軟体部の灰分 200 mg を用い、これに担体 9.6 mg を添加してジルコニウムの分離を行ない、放射化学収率と化学収率を求めた。

その分離法を図に示す。灰分試料に炭酸ナトリウム粉末 3g を加えて溶融し、溶融物を水、塩酸に溶解し、水酸化物生成、陰イオン交換分離、6N 塩酸溶離、再び水酸化物生成を行ない、最後にマンデル酸塩としてジルコニウムを精製分離した。このマンデル酸塩を秤量し、化学収率を求め、一方沈殿試料を半導体検出器で測定し、ト線スペクトロメトリでジルコニウム-95の定量を行なった。

結果 ヒジキの灰分について行った RI トレーサーと担体の収率を表 1 に示した。両収率ともかなり試料によって変動したが、同一試料内では、放射化学収率と化学収率はよく一

分析操作

- 灰分 200mg
- 42時間照射
- $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{Sec}$
- 照射試料
- 担体 10 mg
- 炭酸ナトリウム溶融
- 溶融物
- 水、塩酸
- 水酸化物
- 陰イオン交換
- 溶離液
- 水酸化物
- マンデル酸塩
- 秤量
- ガンマ線スペクトロメトリ

致した。またハマグリ等の灰分試料でも化学収率は70~75%を示し、したがって、この方法で海産生物試料中のジルコニウムの定量を試みた。

今回、分析を行なった試料は再処理廃液が放出される茨城県沿岸に棲息する貝類のハマグリ、コタマガイ、イガイの軟体部および褐藻類のヒジキとウミトラノオであり、その結果を表2に示した。

表1 表 ヒジキ灰分試料によるZrとZrの化学収率

試料	Zr トレーサー			Zr 担体		
	添加量	検出量	収率	添加量	検出量	収率
1	87.9 <sup>ppm</sup>	61.8 <sup>ppm</sup>	70.9%	9.6 mg	6.7 mg	69.9%
2	"	57.3	65.7	"	6.5	67.7
3	"	81.7	93.7	"	9.3	96.8

貝類の軟体部におけるZrの含量は160~214 $\mu\text{g/kg wt}$ を示し、褐藻類では66 $\mu\text{g/kg wt}$ である。これらの結果を、これまでに報告されている沿岸海水中のジルコニウムの最も高い濃度を用いて濃縮レベルを推定すると貝類では100倍程度の濃縮となる。この濃縮レベルはRTレーサーによって得られた結果と

比較するとジルコニウムの定量法で求めた結果は10倍程度高い。この大きな差が生ずる要因の一つとして、生体内に摂取されるトレーサーの形態の違いが考えられるが、さらに大きな要因としては、RTレーサー法ではエラ吸収および体表面からの取り込みによる蓄積であり、一方、定量法ではこれらの吸収に加えて餌やデトリタスからの蓄積が加わることと推定される。またZrが堆積物への分配係数が大きいことから堆積物からの影響も考えられる。したがって、再処理廃液の沿岸放出によるZr、海産生物への移行蓄積を推定するには海水および堆積物中のジルコニウムを定量して移行の過程を見定めることが必要となる。

表2 表 海産生物中のジルコニウムの含量

試料名	ジルコニウム含量
ハマグリ	214 $\mu\text{g/kg wt}$
コタマガイ	160 "
イガイ	257 "
ヒジキ	66 "
ウミトラノオ	65 "
ウミトラノオ	61 "

## 海水中の微量元素の放射化分析

—前濃縮法としてのAPDC抽出法—

(甲南大理) 日下 謙, 〇辻 浩雄, 玉利 祐三\*, 佐川 直文\*\*  
 (大阪府公衛研) 大森 祐子, (神戸市環保研) 今井 佐金彦,  
 (兵庫県公衛研) 尾崎 通生.

緒言; 海水中に含まれる微量元素の濃度は, ppb またはそれ以下の場合が多い。この様な低濃度の微量元素を, 短時間照射法で放射化分析するとき, 共存する主要成分 (Na, Cl など) からの強放射能生成のため分析は不可能となる。したがって, 分析に先立って, 目的成分を選択的に分離し, 濃縮する化学的前濃縮法が必要となる。本報では, 生体中の遷移元素の放射化分析の際に研究した生ポリリンジチオ酸アンモニウム (APDC と略記) -  $\text{CHCl}_3$  の抽出法<sup>1)</sup> を海水試料中の微量元素の放射化分析のための前濃縮法に適用した結果を報告する。

実験; (1) 諸種金属イオンの抽出挙動 — 海水 500 ml を用い,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  および  $\text{U}^{6+}$  の各イオンについて, APDC -  $\text{CHCl}_3$  抽出系における pH - 抽出率の関係をトレーサー法 ( $\text{V}$  および  $\text{Cu}$  は原子吸光法,  $\text{U}$  は比色法) により測定した。すなわち各イオンごとに pH 0 ~ 9 の範囲における抽出曲線を作成した。

(2) 前濃縮法 — 海水試料 (太平洋およびインド洋海水は採水後直ちに HCl を加え pH 1.0 とし保存したもの, 播磨水は採水後, ミリポアフィルター SM: 孔径 5  $\mu$  および HA: 孔径 0.45  $\mu$  を用いて順次口過し, 0.1 N HCl 性として保存したもの) を 500 ~ 800 ml とし, 2.5% APDC 溶液 20 ml を加え, 6 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  を用い pH 5.5 に調整し,  $\text{CHCl}_3$  10 ml を加え 5 分間ふりまぜる。有機相を分離し, 水相に再び  $\text{CHCl}_3$  10 ml を加えて 5 分間ふりまぜる。全有機相は 100 ml 分液漏斗に移し, 0.1% APDC 溶液 (pH 5.5) 20 ml を加えて 1 分間ふりまぜる。得られた有機相はビーカーに移し, 湯浴上で蒸発乾燥し, 残渣を  $\text{HNO}_3$  1 ml で溶解し, 約 0.1 ml になるまで濃縮する。残留液に水 1 ml を加え再び 0.1 ml 量まで濃縮したのち, 口紙 (2 x 2 cm, 3 枚) 上に滴下し, 赤外線ランプで乾燥する。これをポリエチレン袋に収め, 1 分, 5 分および 1 時間照射用試料とした。10 時間照射用試料は, この試料に Al 溶液 (Al とし 5 mg) を滴下したのち低温灰化し, それを石英管に真空密封したものである。

(3) 放射化分析 — KUR 気送管 ( $Pn-1$ , 熱中性子束:  $1.93 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) を用いる 1 分, 5 分および 1 時間照射法, および水圧輸送管 (熱中性子束:  $8.15 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) を用いる 10 時間照射法を行なった。1 分および 5 分照射法では, 照射後直ちに試料を新しいポリエチレン袋に移し, 照射後 3 分より 200 秒間,  $^{76}\text{Ge}(\text{Li})$  検出器付属 1000 ch PHA により  $\beta$ 線スペクトロメトリーした。1 時間照射法では, 照射試料を新しいポリエチレン袋に移した後, 共存成分より生ずる短寿命核種 (主に  $^{38}\text{Cl}$ ) を減衰させるため約 3 時間放置後, 前記と同様に 1000 秒放射能測定した。ただし, 試料中に  $^{56}\text{Mn}$  の生成強度が著しいときは, 1 夜放置して測定した。10 時間照射法では, 試料中の混入成分より生ずる放射能 (主に  $^{24}\text{Na}$  および  $^{82}\text{Br}$ ) を減衰さ

\*: 現在 近畿大理工, \*\*: 現在 関西産業公害防止センター

せるため、照射試料は約1週間放置し、その後HNO<sub>3</sub>により石英管より溶出して、5mlに希釈してポリエチレン瓶につめてト線スペクトロメトリートした。いずれの照射法においても、分析試料と同様に口紙にしみこませて調整し、照射した標準試料の放射能強度と比較して定量分析した。

結果：海水のAPDC抽出系における諸種金属イオンの抽出曲線を図1に示す。pH 4.0~5.5の範囲においてV<sup>5+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>およびAu<sup>3+</sup>の回収率はほぼ定量的であるが、U<sup>6+</sup>の回収率は、pH 5.5において65%程度に止まり、pH 9.0では抽出されないことが明らかとなった。放射化学分析法において、1分および5分照射法における検出核種は、<sup>52</sup>V, <sup>56</sup>Mn, <sup>66</sup>Cu, <sup>24</sup>Na, <sup>28</sup>Al, <sup>38</sup>Cl, <sup>80</sup>Br, <sup>101</sup>Mo-<sup>101</sup>Tcおよび<sup>127</sup>Iであり、1時間照射法では、<sup>56</sup>Mn, <sup>66</sup>Cu, <sup>69m</sup>Zn, <sup>24</sup>Na, <sup>82</sup>Br, <sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tcおよび<sup>239</sup>Npであった。いずれの場合も先に記した3種の核種を用いて、V, Mn, CuおよびZnの定量が可能であり、pH 5.5において一部抽出されてくるUのF.P.の奇年を表しければ、Moの定量も可能であった。10時間照射法では、<sup>46</sup>Sc, <sup>57</sup>Cr, <sup>59</sup>Fe, <sup>58</sup>Co, <sup>65</sup>Zn, <sup>76</sup>Se, <sup>86</sup>Rb, <sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc, <sup>115</sup>Cd-<sup>115m</sup>In, <sup>124</sup>Sb, <sup>134</sup>Csおよび<sup>198</sup>Auが検出されたが、F.P.以外は全てAl増量剤を加えたブランク試料にも抽出されたため今回は定量が不可能であった。分析結果の一部を表1に示す。

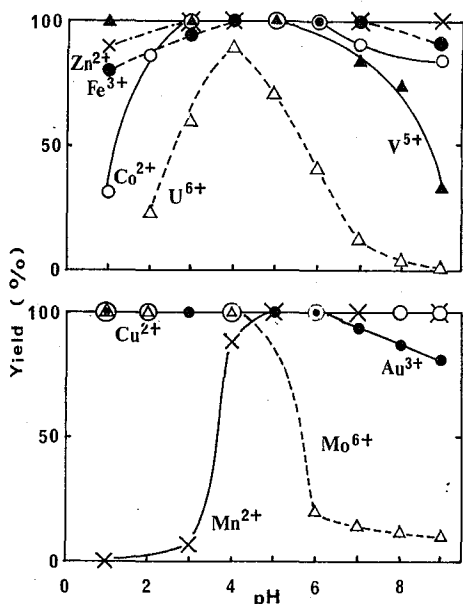


図1 諸種金属イオンの抽出曲線

海水：500 ml, 4MNH<sub>4</sub>OAc: 10 ml.  
 第1抽出 2.5% APDC 溶液 20 ml,  
 CHCl<sub>3</sub> 10 ml.  
 第2抽出 CHCl<sub>3</sub> 10 ml.  
 V; 250 μg, Mo, Cd, Au, U: 50 μg  
 Mn, Fe, Co, Cu, Zn; 無担体。

表1. 海水試料の分析結果 (単位: μg/l)

採水場所	V	Mn	Cu	Zn
太平洋 No.7	1.4 ± 0.3 (6)*	0.17 ± 0.02 (20)	0.8 ± 0.5 (23)	1.8 ± 0.7 (16)
同 No.8	1.3 ± 0.4 (6)	0.30 ± 0.09 (19)	16 ± 4 (20)	11 ± 5 (16)
舞子	0.89 ± 0.04 (2)	9 ± 2 (5)	1.4 ± 0.2 (8)	4.0 ± 0.6 (4)
明石	1.3 ± 0.2 (4)	2.2 ± 0.3 (7)	1.3 ± 0.4 (11)	2.0 ± 0.9 (8)

\* ( ) 内の数字は定量した回数

1) 日下 讓地, 日化誌, 1975, (8), p1358~1364

(東北大理・\*岩手大教養) ○ 加藤 豊明・\*佐藤 允美・鈴木 信男

1 筆者らは東北大学の電子線型加速器を利用し、主として30 MeV 制動放射による岩石、生物体、環境試料などの放射化分析を研究してきた。本法は試料マトリクスの性状にあまり関係なく微量より主成分にわたる多元素の非破壊的同時定量法となり、これらの中には Cr, Co, Ni, Zr, Nb, Y のような他の分析法では非破壊定量が難かしく、かつ、地球化学的に重要な元素が含まれている。既に、感度、信頼度、競合反応や共存核種の妨害などについては、多元素分析の基礎研究<sup>1,2)</sup>ならびに珪酸塩標準岩石の分析結果<sup>3,4)</sup>でかなり明らかになっており、海底土の分析に応用すれば地域や堆積条件の差異と組成との関係など地球化学的考察に役立つデータを得る有効な手段となると考えられる。本研究では、東大海洋研の海洋研究(1973)の際に採取された太平洋遠洋性海底土の一部を試料として、30 MeV 制動放射による非破壊的多元素分析を検討し、結果に若干の地球化学的考察を加えた。

2 試料はマリアナ海域他数個所で採取された海底表層土7種および core 試料3種である。core 試料は長さ10 m の柱状採泥器で採取されたものを1 cm 間隔に切りとったものの中から選んだ。各試料は70°C で24 時間乾燥後、メノウ乳鉢で均一な粉末とし、その一定量約300 mg をアルミニウム箔に包装して9 mm φ × 4 mm に成型した。比較試料は珪酸塩標準岩石 JB-1 を用い、同様に成型して試料の両側に配置した。これに、競合反応の妨害量を求めて補正する目的で純鉄およびアルミニウムの箔片(9 mm φ)を添附して石英管に封入して放射化した。放射化は30 MeV 電子ビーム(平均70 μA)を Pt 板(2 mm)で制動放射に換えたもので4~5 時間行なった。照射後、アルミニウム箔と取除き内容物を再包装し、68 cm<sup>3</sup> Ge(Li) 検出器と4096 チャンネル波高分析装置により、主として(γ, n)および(γ, p)反応による残留核のγ線スペクトルを測定した。定量に利用した核反応、残留核γ線エネルギーなどは既報<sup>3,4)</sup>とほぼ同様である。

3 10種の試料について本法で求めた16元素の濃度を表1および表2にまとめた。競合する妨害反応のうち、最も問題となるのは Mn と <sup>55</sup>Mn(γ, n)<sup>54</sup>Mn で定量する際の <sup>56</sup>Fe(γ, pn)<sup>54</sup>Mn の妨害であった。純鉄からの <sup>54</sup>Mn/<sup>56</sup>Mn 生成比を用いて補正したが、JB-1 では鉄に起因する <sup>54</sup>Mn は全 <sup>54</sup>Mn 生成量の約40%に、海底土では9~24%に相当した。表1において、F-4 および F-5 試料は Ca 含有量が著しく高く、石灰質海底土の組成を示しており、他の粘土質海底土と区別できる。石灰質海底土は、一般に微量元素の含有量が低く、一方、粘土質海底土には微量元素の濃縮がみられる。Sr の濃度は、逆に石灰質のもので高いが、この例外は Turekian ら<sup>5)</sup>によっても指摘されている。core 試料についてみると、C-1 試料は他の2種に比べて Ca 濃度が低く、下層に至るまで粘土質海底土の組成を有している。C-2 および C-3 試料は極めて石灰質で Sr 以外の微量元素の濃度は低い。

かとうとよあき・さとうのぶよし・すずきのぶお

表1 深海底表層試料の分析結果

試料記号	経度(東)	緯度	深度(m)	多量成分元素 (%)						微量成分元素 (ppm)									
				Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Ti	Ba	Ce	Co	Cr	Nb	Ni	Rb	Sr	Y	Zr
F-1	133°02'	21°52'(北)	5620	1.04	4.97	1.77	0.98	3.27	0.39	425	79	56	60	6.4	85	273	182	31	166
F-2	172°47'	7°59'(南)	5360	1.80	7.12	2.17	1.35	4.96	0.51	626	64	88	39	5.2	188	58	243	78	125
F-3	130°35'	16°12'(北)	6350	1.03	7.26	2.07	1.85	3.01	0.50	223	99	146	86	8.9	178	180	198	44	143
F-4	151°31'	13°44'(北)	5600	1.17	5.89	1.95	0.55	3.02	0.53	410	102	106	87	9.2	176	359	178	76	175
F-5	149°54'	11°02'(北)	6030	1.25	5.60	2.05	0.56	3.74	0.52	376	90	91	73	8.0	166	245	185	72	167
F-6	149°17'	10°12'(北)	6000	21.1	3.56	2.20	0.31	1.89	0.43	220	40	47	75	5.4	121	114	699	49	108
F-7	172°23'	15°00'(南)	4150	27.6	3.53	1.05	0.36	2.26	0.17	314	17	18	29	1.5	17	58	1218	28	29

表2 core 試料の分析結果

試料記号 (採取位置)	海底表面 からの深さ (cm)	多量成分元素 (%)						微量成分元素 (ppm)									
		Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Ti	Ba	Ce	Co	Cr	Nb	Ni	Rb	Sr	Y	Zr
C-1 (東経151°31' 北緯12°38')	表層	0.867	7.15	2.08	1.54	3.04	0.61	332	109	115	84	6.4	181	208	197	80	195
	下端 (668)	0.857	7.03	2.15	1.91	3.37	0.58	479	87	129	70	8.4	306	125	210	101	193
C-2 (東経164°50' 北緯2°41')	9~10	34.3	0.92	0.44	0.06	1.19	0.10	347	25	-	26	1.2	31	14	884	18	21
	205-206	35.4	1.04	0.40	0.14	1.08	0.12	225	-	-	22	0.8	41	11	1000	17	20
	405-406	33.2	1.20	0.50	0.07	1.19	0.12	623	-	-	26	1.1	27	16	1600	23	29
	605-606	21.8	2.43	0.84	0.10	1.60	0.20	611	19	22	50	2.2	64	26	1880	42	56
	805-806	27.4	1.84	0.72	0.09	1.57	0.15	547	14	15	29	1.8	46	22	1490	35	41
	1005-1006	26.3	1.35	0.50	0.08	1.42	0.12	432	9	7	20	1.2	25	17	1340	29	31
C-3 (東経167°39' 南緯1°33')	1105-1106	29.4	1.59	0.60	0.15	1.60	0.12	501	10	25	27	1.4	45	20	1390	34	38
	105-106	35.3	0.63	0.35	0.11	1.17	0.04	328	4	7	11	0.7	49	68	1380	18	14
	205-206	29.8	0.88	0.38	0.10	1.12	0.09	330	8	7	14	0.4	17	-	1580	22	20
	305-306	33.4	1.19	0.50	0.11	1.32	0.10	751	9	12	19	0.4	39	-	1520	31	27
	405-406	33.0	0.87	0.34	0.05	0.98	0.07	371	7	7	9	0.6	18	-	2040	20	17
	605-606	34.2	1.07	0.44	0.07	1.12	0.10	399	8	8	17	0.8	23	-	1970	24	22
core 下端	805-806	34.1	0.86	0.41	0.06	1.17	0.08	419	7	9	11	0.8	18	-	1560	27	19
	905-906	34.1	0.81	0.38	0.08	1.08	0.06	505	7	11	10	0.2	19	-	1470	25	16
	1055-1056	32.0	1.07	0.46	0.09	1.27	0.07	739	8	13	21	0.7	33	75	1310	31	20

文献

- 1) T. Kato, J. Radioanal. Chem., 16, 307 (1973).
- 2) T. Kato, K. Masumoto, N. Sato and N. Suzuki, *ibid.*, 32, 51 (1976).
- 3) T. Kato, I. Morita and N. Sato, *ibid.*, 18, 97 (1973).
- 4) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki, *Radiochim. Acta*, 21, 63 (1974).
- 5) K. K. Turekian and L. H. Wedepohl, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72, 195 (1961).

(奈良教育大)〇三辻利一・平賀章三, (京大原子炉)川山  
睦夫, 武内孝之, 中野幸康, (名大・文)横崎彰一

1 須恵器は古代社会における重要な日常用具であつただけに、その流通を追跡することは、古代社会の交流を知る上に興味がある。一般に、須恵器は地方で生産されたとあるが、その地方色が器形や模様、明瞭に表われなため、もっぱら、経験と勘に依る土味の相違から、その生産地が推定されて来た。より明確に、その産地を決めようとするに、地球化学的前提に基づく自然科学的方法に依るしかない。さらに、須恵器の分析例が少なため、どのような方法論で産地分析をしてよいのかも、不分明である。この研究では、組織的に須恵器を分析し、その結果より、その産地分析の方法を確立することを目的としている。

運搬力の乏しい古代社会のこと故、陶土は、窯周辺で採取して用いたと仮定して、考へ得る産地分析の方法としては、(1)分析結果から、個々の須恵器片を、直接陶土塊に結びつける。(2)窯単位で須恵器の化学組成を整理し、須恵器片を窯に結びつけていく。主として、この2つの方法が考へられる。現在、“これが須恵器陶土である”と確証のある粘土はなく、かつ、陶土として使用出来る粘土は、窯周辺に、広く散在するところから、最初から、個々の須恵器片を粘土に結びつけていくのは、やや、困難であると考へられたので、後者の考へ方を採用した。前報までの結果では、(1)須恵器一個体は、化学組成からみて均質である。(2)一つの窯出土の須恵器片の分析値は、ある程度の広がりはあるが、それらから、ばらつきが、ほとんどみえない。(3)化学組成より、窯間の識別は可能である。この産地分析のための基礎条件が確認された。今回は、大阪陶邑のみならず、日本オスの須恵器古窯跡である猿投窯跡群、および、朝鮮の古窯跡についても、産地分析のこの方法が成り立つかどうかを検討するとともに、これら三地域の陶土質の特徴を比較してみた。

2 須恵器試料としては、猿投窯跡出土のものは、名古屋大、横崎彰一教授、大阪陶邑のものは、大阪府教委、中村、浩技師、朝鮮の窯出土のものは、青山学院大、三上次男教授、神戸商船大、北野利平教授、野中古墳出土須恵器は、前記、北野教授より提供されたとある。これらの試料は、タングステンカーバイド製糸鉢で粉末にしてのち、京大原子炉で放射化された。データ処理法としては、今回は、比較法に依った。定量に使用したγ線ビームは、 $^{56}\text{Mn}$  (1.811 MeV),  $^{24}\text{Na}$  (1.369 MeV),  $^{42}\text{K}$  (1.525 MeV),  $^{59}\text{Fe}$  (1.098, 1.292 MeV),  $^{46}\text{Sc}$  (0.889, 1.12 MeV),  $^{60}\text{Co}$  (1.17, 1.33 MeV),  $^{140}\text{La}$  (1.595 MeV) であり、標準試料としては、JB-1, および、JG-1が使用された。また、一つの窯から出土する須恵器の分析値の“ばらつき”を表示するため、仮式に従って、変動係数が計算された。

$$V(\%) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|^2 / (n-1)}}{\bar{X}} \times 100$$



$X$ : 平均値,  $n$ : 分析個数,  $X_i$ : 個々の測定値

3 はじめに、須臾器の同一個体の数箇所から、試料片を切りとって、分析レキ一例を、変動係数で表1に示してある。いずれの元素についても、変動係数は10%以下で、須臾器の同一個体は、化学組成よりみて、均質と考えられる。次に、大阪陶邑のいくつかの窯から出土した須臾器の分析値の“ばらつき”を表2に示してある。いずれの窯からも、3ないし10片の試料片が分析された。このうち、TK-321号窯出土のものばらつきが小さいのは、同時に構成されたTKと考えられる試料10点の分析結果であり、これらは、同一陶土を使用してTKと示す結果であると考えられる。他の窯での“ばらつき”が若干、大きいのは、恐らく、窯周辺の数箇所の陶土を使用していたことによると考えられる。しかしながら、同一窯から出土する須臾器の“ばらつき”は、このように、ある程度の広がりはある。決して、ごつごつしたばらつきがなっていないことがわかった。今回、さらに、猿投窯跡群出土の須臾器など、70点、大阪陶邑窯跡群出土須臾器50点、同時期の朝鮮の古窯跡(前井, 屋山洞, 望屋里, 洛山洞, 桂城, 錦上山)出土の土器50点の分析結果をも、同一の窯出土のもの分析値は、よくよくみせることがわかった。よく、大きな特徴として、朝鮮、大阪陶邑、猿投の三地域間の比較では、朝鮮の土器は、一般的に、Feが多く、猿投は逆に少ない。一方、Laは大阪陶邑に比べて、朝鮮、猿投のものが多い。なお、詳細な相違については、目下、整理検討中であり、猿投のものについては、5世紀後半から、12世紀に至る時代による差違、地域による差違などもわかってきた。合わせて、検討したことが報告する。

表1. 同一個体の均質性に関するデータ

Na	K	Mn	Fe	Sc	Co	La
9%	4%	7%	2%	4%	6%	2%

表2 大阪陶邑古窯跡群のいくつかの窯出土の須臾器の“ばらつき”

	Na	K	Mn	Fe	Sc	Co	La (%)
TK-321	9	5	5	3	2	10	10
TK-94	5	4	6	8	11	10	15
TK-36	25	15	26	10	12	10	13
TK-42	23	7	31	11	8	4	18
TK-85	18	8	27	9	7	10	10
TG-56	15	7	12	15	7	5	5
ON-45	9	6	10	3	16	14	13
KM-128	30	6	16	12	14	17	20

(九大理) 高島良正・〇百島則幸・藤崎三郎・北島正明

〔目的〕

いろいろな環境試料中に存在する放射性核種で問題となるのは、主として核暴発実験によって生成して放射性降下物に起因するものである。そのうち<sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup>については、現在発煙硝酸を用いた分離法が一般に行なわれているが、その分析操作は複雑で、熟練を要し、かつ時間もかかる。そこで、今回は発煙硝酸を使用せずに試料中の<sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup>を共存するCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>からEDTAに対するこれらの金属の安定度定数の差異と、陽イオン交換樹脂を利用する分離を試みた。対象として環境試料は、海藻類、陸性植物、魚貝類などである。

〔実験〕

試料の前処理は従来とられている方法に従って、海藻類や魚貝類は水で洗浄後110℃で乾燥し、さらに電気炉中450℃～470℃で一晩加熱し灰化した。ただし450℃まで昇温するのに5時間かけた。試料の分析操作を図1に示す。

分析には灰化試料を約10g使用し、Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>のキャリアを各20mg加え、6N塩酸200mlで抽出後濾過した。濾液は蒸発乾固後濃塩酸と濃硝酸を用いて有機物分解を行ない、最後に塩酸で蒸発乾固をくり返して塩化物とした。

試料中に含まれる鉄、アルミニウムなどの元素は、蒸発乾固して塩化物を水200mlに溶かしアンモニア水でpH5.0に調整し、遠心分離により沈殿として除いた。この沈殿は塩酸で溶かし水で50mlとし、アンモニア水で再沈殿させ遠心分離を行ない得られた濾液は前の濾液と合らせる。この濾液中にはアルカリ元素とアルカリ土類元素が含まれているので、過剰の炭酸アンモニウムを濾液に加えアルカリ土類は炭酸塩として沈殿させ、濾液をCs<sup>+</sup>分析用とした。炭酸塩は塩酸で分解して蒸発乾固を行ったのち2%EDTA溶液に溶かし、陽イオン交換樹脂を用いてSr<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>の分離を行った。

カラムは6N塩酸200ml, 水100ml, 10%塩化アンモニウム150mlで前処理したDowex 50W×4, 50～100 mesh (1cm<sup>2</sup>×50cm)を用いた。流速はいずれの場合も1.5

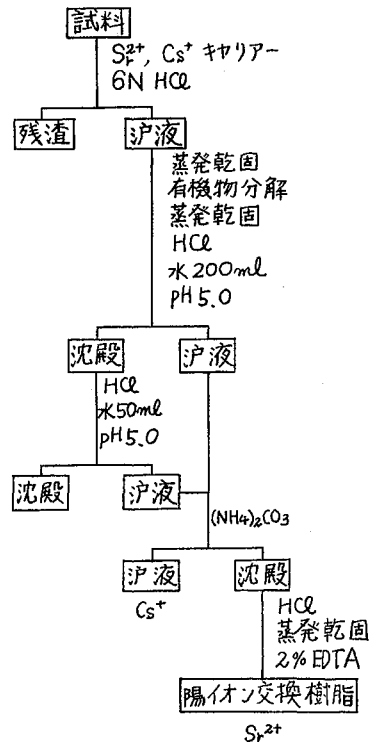


図 1

にかしまよしまさ・もしまのりゆき・ふじさきさぶろう・きたじままさあき

ml/min とした。

試料によって含まれる  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  の量が異なるので、当然使用する EDTA の量も変えることになる。そこで試料中の  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  の含量を灰化試料 1~2 g を使用して前もって調べておいた。

2% EDTA 溶液は、特級の EDTA 2 ナトリウム塩を特級の濃アンモニア少量に溶かし、水で希釈して 2% EDTA 溶液とした。蒸発乾固した試料を過剰の 2% EDTA 溶液に溶かし、塩酸で pH4.8 に調整後カラムに通し  $\text{Sr}^{2+}$  を吸着させた。吸着させる前にカラムには pH4.8 に調整した 2% EDTA を 100ml 通しておいた。ついで pH5.2 に調整した 2% EDTA 溶液 300ml, 水 100ml, 0.75N 塩酸の順に通した。 $\text{Sr}^{2+}$  は 3N 塩酸 150ml で溶離することができた。 $\text{Cs}^+$  はアルカリ土類を沈殿として取り除いた。溶液に、 $\text{Cs}^+$  の特異的沈殿剤である sodium tetrakis-(p-fluorophenyl)-borate を加えて沈殿させた。

〔結果と考察〕

$^{85}\text{Sr}^{2+}$  ( $\gamma: 0.513 \text{ MeV}$ ) をトレーサーとして用い、 $\text{Ca}^{2+}$  500mg,  $\text{Mg}^{2+}$  150mg の場合についての分離の結果を図 2 に示す。 $^{85}\text{Sr}^{2+}$  の放射能測定は試料溶液 5ml をポリエチレンバイアルに取りウエルタイプのシンチレーションカウンターで行った。

EDTA に対する  $\text{Ca}^{2+}$  の錯形成定数は  $\text{Sr}^{2+}$  の錯形成定数より大きいので、ほとんどの  $\text{Ca}^{2+}$  は EDTA 錯体を作り、分離できるが一部まだ残っている  $\text{Ca}^{2+}$  は pH5.2 の EDTA 溶液 300ml を流すことで完全に除くことができた。 $\text{Mg}^{2+}$  は EDTA に対する錯形成定数が  $\text{Sr}^{2+}$  とほとんど変わらないので、EDTA 錯体として流し出すことはできなかった。しかし 0.75N 塩酸 200ml 用いて溶離することができた。EDTA は pH が低くなると沈殿してくるので 0.75N 塩酸を流す前に水で除く必要がある。EDTA を十分に除いておかないと樹脂内で沈殿してあとの分離がうまくいかなくなる。

5% および 20% の EDTA 溶液で分離を試みれば  $^{85}\text{Sr}^{2+}$  の放射能はカラム全体に広がって分離が不完全であった。また流出速度が速すぎると  $\text{Sr}^{2+}$  の吸着帯は広がり、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  との分離が困難になるため流速は 2ml/min を越えないことが要求された。カラムに塩化ナトリウム溶液を流して樹脂を  $\text{Na}^+$  型として分離を試みれば満足な結果を得ることができなかった。

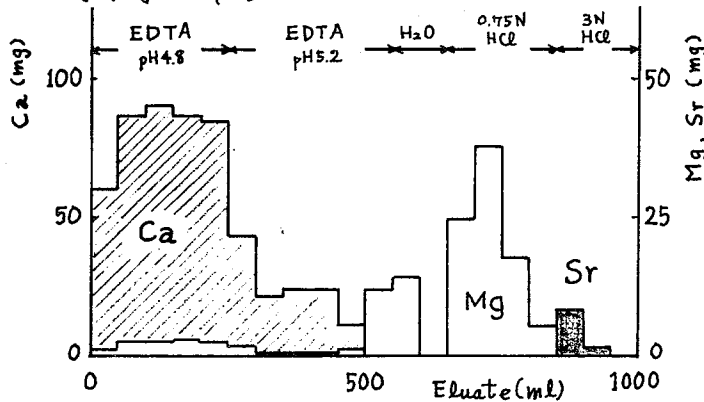


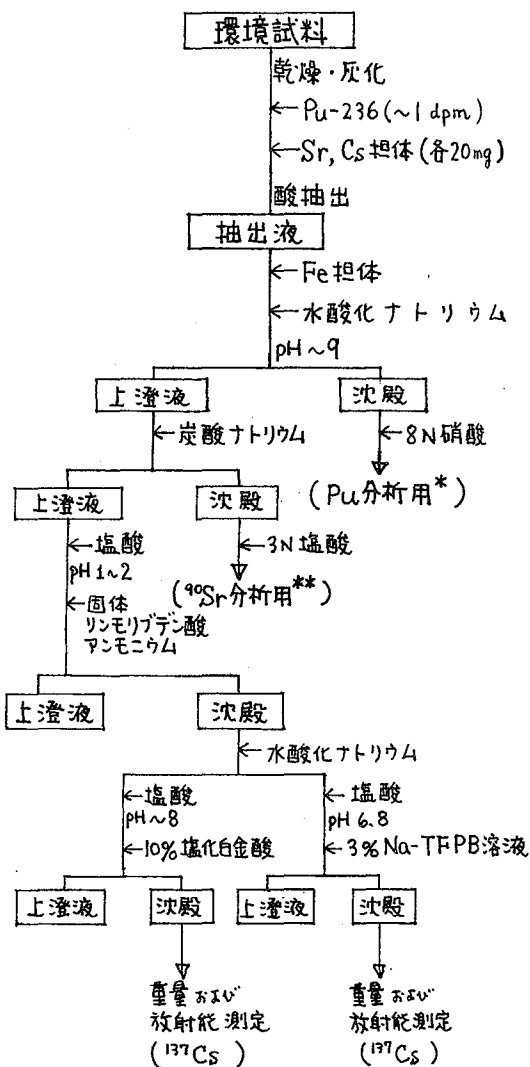
図 2

(原研) 笠井 篤・今井利夫・天野 光

1. 目的: 環境試料中の  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  の分析法は、それぞれ個々に独立した方法としてすでに確立しているが、原子力施設周辺の環境モニタリングのためのルーチン作業分析法として、一つの試料から  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  を逐次系統的に分離定量できる方法について検討した。

2. 分析方法: はじめに試料を酸抽出し、抽出液中のプルトニウムを鉄共沈する。この沈殿を 8 N 硝酸に溶かし、トリ-n-オクチルアミン溶媒によりプルトニウムを抽出する。鉄共沈の際の上澄液について、固体の炭酸ナトリウムを過剰に加え、炭酸塩の沈殿をつくり、上澄液を  $^{137}\text{Cs}$  分析用に、沈殿を  $^{90}\text{Sr}$  分析用とする。沈殿を希塩酸に溶かし、陽イオン交換樹脂アンバーライト C-G-120  $\text{H}^+$  型に通し、酢酸アンモニウム溶液でストロンチウムを溶離する。ストロンチウムは炭酸ストロンチウムとして沈殿させ  $^{90}\text{Y}$  のミルクキングのため 2 週間以上放置する。上澄液中のセシウムは、溶液の pH を 1~2 に調節し、固体リンモリブデン酸アンモニウムを加えてセシウムを吸着させ、これを水酸化ナトリウムで溶かし、pH ~ 8 とし、塩化白金酸溶液を加え、塩化白金酸セシウムとする。この場合、 $^{87}\text{Rb}$  の混入のおそれのある時は、pH ~ 6.8 とし、Na-TFPB 3% 溶液を加え、Cs-TFPB の沈殿とする。

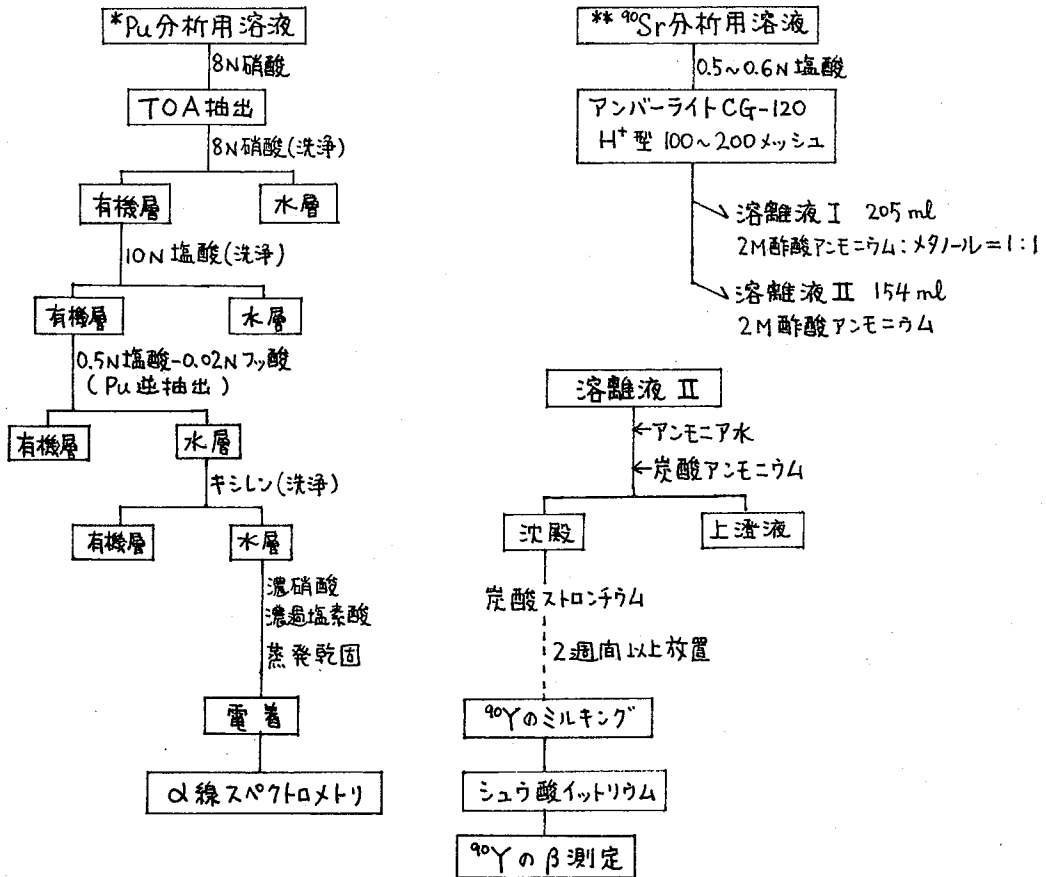
試料の量が少ない場合は、試料を酸抽出した抽出液からプルトニウムを TOA 抽出し、抽出後の水層の部分に陽イオン交換樹脂に通し、酢酸アンモニウム溶液でストロンチウム、セシウムを溶離し、ストロンチウムは炭酸ストロンチウムとして、セシウムは塩化白金酸セシウムとして、それぞれ沈殿させる。



かさいあつし・いまいとしお・あまのひかる

プルトニウムは電着ののちシリコン半導体検出器でα線を測定し、<sup>90</sup>Srは<sup>90</sup>Yを、<sup>137</sup>Csはそれぞれ低バックグラウンド2πガスフローカウンタでβ線を測定する。

3. 環境試料への適用: 本法を、大気中塵埃(集塵濾紙)および全降下物(水盤試料)に適用し、1ヶ月毎の各試料中の<sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>239</sup>Pu濃度を求めた。本法は、試料の前処理を適当に選べば、上記試料以外の環境試料にもルーチンワークの方法として適用することができる。



(名大理) 古川 路明

1. 原子力発電の規模が増大するとともに環境中に存在する放射性物質に関連する問題の重要性はますます増大してくるよう考えられる。我々は1973年以來種々の環境試料の中の放射性核種の定量に従事しているが、ここでは松葉の中に存在するγ線放射体について報告する。松葉はある種の重金属を濃縮する性質をもちことが知られているが、その結果としてその地域に比較的長い期間にわたって蓄積した放射性核種の感度の高い検出法として役立つ可能性を十分考えられる。

2. 測定試料は本州内のいくつかの地点において1975年秋から1976年冬にかけて採取した。採取した松葉から小枝などを除き、洗浄などの操作を加えず電気乾燥器中で徐々に温度を上げながら最高450°Cで灰化した。γ線スペクトルの測定は堀場製作所製のGe(Li)半導体検出器(GU-C52型, 50 cm<sup>3</sup>相当)と日立製作所製の505型2048チャンネル波高分析器を用いて行なった。測定系全体として分解能は<sup>60</sup>Coからの1.33 MeV γ線に対して2.6 keVであり、ピーク検出効率も0.37%であった。計数効率の測定はKClなど種々の標準線源を利用して行なったが、低エネルギーγ線に対しては現在のところ精度の高い値が得られていない。(精度の高い値が得られるように検討中である。)

3. 検出定量できた核種はTable

1. に示した通りである。<sup>40</sup>K, <sup>7</sup>Be 以外は人工放射性核種であり、主として大気圏内核実験によって生成したものである。しかし<sup>54</sup>Mn, <sup>60</sup>Coについては後述のごとくBW R型原子力発電所から放出されていることも考えられる。

現在までに得られた結果の一部をTable 2. に示す。これらの結果から得られるいくつかの結論を以下に示す。

1) 代表的な核分裂生成物である<sup>137</sup>Csの濃度は1966年7月における山梨らの測定値(1.91 nCi/kg, 新潟県村松町にて採取)に比べていさゞしく、この10年間に於ける<sup>137</sup>Cs降下量の低下を示している。

2) <sup>54</sup>Mnについては放射性降下物の量が多いと考えられている日本海岸において検出されているが、必ずしも地理的条件によるものでないことはI1, I2を比較するだけでも明らかである。

3) <sup>60</sup>CoについてはF1~F6, T1~T5の各試料の中の数個からのみ

Table 1. Measured nuclides, half-lives, γ rays counted and γ ray abundances

Nuclide	Half-life	E <sub>γ</sub> (keV)	Abundance
Ce-144	284 d	133.4	0.11
Ce-141	32.5 d	145.4	0.48
Sb-125	2.71 y	427.7	0.31
Be-7	53.6 d	477.6	0.10 <sub>3</sub>
Cs-137	30.0 y	661.6	0.86
Nb-95	35.0 d	765.8	1.00
Mn-54	312 d	834.8	1.00
Co-60	5.26 y	1173.1	1.00
		1332.4	1.00
K-40	1.26×10 <sup>9</sup> y	1460.7	0.11 <sub>0</sub>

Table 2. Concentrations of various Radionuclides in Pine Leaves\* (pCi/kg)

No.	Date	$^{54}\text{Mn}$	$^{60}\text{Co}$	$^7\text{Be}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{125}\text{Sb}$	$^{40}\text{K}$
A1	75/9	1.2(3.0)	4.1(3.3)	310(25)	230(10)	23(3)	9(6)	1880(80)
A2	75/9	0(3.3)	0.5(3.0)	315(25)	260(11)	15(3)	35(6)	1880(65)
O1	75/9	2.4(2.4)	1.5(2.8)	500(35)	395(14)	25(3)	37(6)	3420(75)
I1	75/12	0.2(1.0)	1.3(1.0)	2750(35)	136(5)	23(2)	6(2)	1785(35)
I2	75/12	5.9(0.9)	0.8(0.8)	3020(50)	525(6)	67(1)	42(2)	2630(25)
N1	75/12	6.1(1.4)	0(1.4)	1910(40)	570(8)	103(2)	43(4)	2070(40)
N2	75/12	4.2(0.8)	0(0.9)	1225(20)	240(2)	46(2)	31(2)	1460(15)
F1	75/10	10.1(4.0)	7.4(4.0)	1280(135)	500(15)	138(5)	10(8)	5230(105)
F2	75/10	4.0(1.7)	3.0(1.7)	690(65)	190(7)	37(2)	15(3)	2560(40)
F3	75/10	47.7(3.6)	27.8(4.9)	1780(50)	400(15)	114(4)	29(6)	4850(85)
F4	75/10	7.5(3.7)	5.3(4.2)	2170(80)	500(30)	135(5)	56(8)	8810(120)
F5	75/10	19.3(2.4)	7.2(2.0)	2610(115)	495(11)	377(5)	19(5)	2225(45)
F6	75/10	0(2.1)	0(3.1)	1585(50)	300(15)	62(4)	17(5)	3920(100)
T1	75/12	3.1(1.4)	2.9(1.5)	1060(20)	180(5)	22(2)	11(3)	1880(40)
T2	75/12	5.9(1.7)	5.6(2.2)	1690(30)	125(7)	14(2)	10(4)	2100(50)
T3	75/12	9.7(1.7)	4.4(1.8)	1360(25)	210(6)	50(3)	19(4)	2000(45)
T4	75/12	6.0(1.8)	1.9(2.1)	2180(35)	260(8)	30(2)	11(4)	2200(50)
T5	75/12	3.4(2.2)	4.3(2.4)	945(55)	375(9)	68(3)	30(5)	2470(60)

(カッコ中に統計誤差(1σ)を示した。)

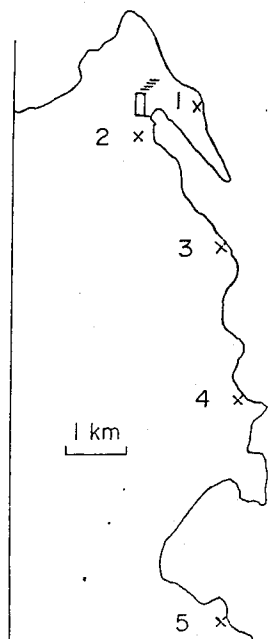
試料採取地; A1, 名古屋大学構内; A2, 愛知県春日井市内; O1, 大阪府寝屋川市内; I1, 石川県内湾海岸; I2, 金沢市卯辰山公園; N1, N2, 新潟県刈羽郡内; F1 ~ F6, 福島県双葉郡内(福島第1原子力発電所の西側1~3kmの地点); T1 ~ T5 福井県敦賀市(敦賀原子力発電所付近, 参照 Fig. 1)

検出されている。これは明らかに原子力発電所に由来するものと考えられ、現在その投機について考察中である。

現在今年になって採取した試料について測定を継続中であり、 $^{54}\text{Mn}$ などが松葉中に濃縮される投機に關する考察も含めて当日発表する予定である。

[文献] N. Yamagata, S. Matsuda, M. Chiba, J. Rad. Res. 10 109 (1969)

Fig. 1



(都ア研) 堀口泰裕、山本龍夫、猪越幸雄、  
鈴木隆司、岡野安宏、千坂为雄。

目的。環境に放出される放射性核種は核実験、原子炉の運転などによるものが大部分で、これらについての研究はさまざまな観点から各方面で広く行なわれている。これに対し、理工学、医学などで利用された核種の環境への放出状況についての追跡報告は少ない。しかし、近年、それらの使用量は増大し、一部の核種は数年以前の10倍を上回る量となり、そのほとんどは医学利用の進展に伴うものである。このような状況から放射性核種の環境への放出の可能性はきつめて高くなった。とくに、診断などに使用された核種は非管理区域において人体から排出されるなどして一般排水に流入することを考へられ、一般の処理施設において処理されることとなる。このため使用量の増大傾向から近い将来は当然環境への影響を考慮する必要に迫られると予測される。

そこで、本研究では処理場へ流入する排水、処理後の放出水、ならびに処理過程で生ずる活性汚泥中に存在するガンマ線放出核種について、非破壊ガンマ線スペクトロメトリーにより測定し、現在の状況を把握することとを主目的に、核種の同定を行なうとともに、試料処理、測定方法などの今後の問題点について検討した。

方法。水試料として排水処理場への流入水、処理後の排水20~40 lをポリタンクに採取し、表面吸着を防ぐためたぐちに塩酸を1%の割合で添加したのを保持し、すみやかに5 cm 濾紙または0.45 μm径のミリポアフィルターで濾過し、この濾液20~30 lを50~100 mlに濃縮して測定試料とした。また、処理過程で生じた活性汚泥を採取し、風乾後2メッシュにふるい50 g程度の粉末試料を得た。これらは秤量後、特定のアクリル容器に入れ、Ge(Li)半導体検出器を用いてスペクトロメトリーを行なった。

検出器は同軸型、相対効率18%で、4096チャンネル液高分析器に接続して使用した。検出器の入射ガンマ線エネルギーに対する効率、試料との幾何学的条件の変化についての影響を求めめるために既知の放射能を持つ<sup>137</sup>Cs(CsCl)、<sup>60</sup>Co(CoCl<sub>2</sub>)および<sup>40</sup>K(KCl)を線源として種々に条件を変化させて測定した。この結果、<sup>40</sup>Kの1462 KeVのガンマ線を基準として得た検量値を未知の核種の同定に用いた場合、前記核種などによる測定値は4%程度の誤差内であったため、試料中の核種の同定は<sup>40</sup>Kの検量線により行なった。また、本実験では測定対象核種は非密封線源として使用量の多い<sup>75</sup>Se、<sup>131</sup>I、<sup>169</sup>Yb、<sup>203</sup>Hgなどとしたため、これら核種から放出されるガンマ線は相互に重複するエネルギー位置にあるものも多く、さらにバックグラウンドとして認められる<sup>214</sup>Pb、<sup>228</sup>Acなど天然の放射能からのガンマ線とも重複する。このため<sup>75</sup>Seについては265 KeV、<sup>131</sup>Iは365 KeVなど、それぞれに特定エネルギーピークについて面積計算を行なった。このピーク面積の算出はトータルピークエリヤ法を採用し、全て手計算により行なっている。なお、信頼性については環境放射能研究会



から分与された試料を測定し、他機関による結果と比較して評定し得る範囲にあることを確かめている。

結果および考察。得られた結果の一部を表1表、表2表に示す。

この表に示されるごとくその水試料からは<sup>75</sup>Se, <sup>131</sup>I, <sup>137</sup>Csなどが見出され、また、天然に生成される<sup>7</sup>Beが認められた。さらに280KeVのガンマ線ピークは<sup>75</sup>Seの分岐比に比較して大きく<sup>203</sup>Hgも存在すると推定された。しかし使用量の多い<sup>99m</sup>Tcは半減期が短いため検出し得なかった。

これらの数値から都市排水には常時微量の放射性核種が流入していると考えられるが、水試料と活性汚泥に含まれる核種の量から、排水中に放射性核種はパルス状に放出される可能性がある。すなわち、流入水・排水中に検出された核種の数値は主として低く、その差も誤差範囲にあるが汚泥中の核種は高い数値を示している。これはなんらかの時期にパルス状に放出された核種が処理槽内で均一化されて活性汚泥に含まれることが考えられる。しかし、その正確な状況を把握するためには、

今後より詳細な説明が必要である。

また、今回の測定は単純な処理法により試料を得たが、今後より精密な測定を行うためには化学分離などが必要と考える。しかし、この場合、排水には通常の試水と異なり、かなりの有機物を含み、あらゆる分離技術についても検討する余地が残されている。

表1表 水試料中の放射性核種

核種	50.9		51.1	
	流入水 (pCi/l)	流出水 (pCi/l)	流入水 (pCi/l)	流出水 (pCi/l)
Yb-169	N.D	N.D	0.61 ± 0.59	2.3 ± 0.92
Se-75	N.D	N.D	0.44 ± 0.19	0.22 ± 0.11
I-131	1.4 ± 0.80	2.7 ± 0.7	0.90 ± 0.30	1.30 ± 0.36
Cs-137	N.D	N.D	N.D	N.D

表2表 活性汚泥中の放射性核種

核種	50.7	50.9	51.2
	(pCi/kg)	(pCi/kg)	(pCi/kg)
Yb-169	1,200 ± 490	1,700 ± 220	810 ± 260
Se-75	360 ± 270	1,100 ± 70	1,300 ± 60
I-131	6,200 ± 610	8,800 ± 200	5,300 ± 240
Cs-137	100 ± 24	110 ± 30	50 ± 50

