

3A01

環境水トリチウムのHydrologyへの利用に関する問題点 (降雨水中のトリチウム) (原研・研修所) ○ 野口 暁

トリチウムは水の構成原子である水素の放射性同位体であることにより、自然界の雨水、河川水、地下水、海水など地球のあらゆる層の水に関係する科学、Hydrologyの研究にトレーサとして重要な役割を果たしてきた。その多くは1952年以後のCastle計画から始まった諸外国の相次ぐ核実験によって大気中に放出された人工トリチウムを利用したものであった。すなわち、雨水、地表水、地下水などのトリチウム濃度を連続的に観測し、その時間変化の中にピークを探し、その水系の平均滞留時間や流速を算出するのである。この人工トリチウムの放出は自然界で生成するトリチウムをはるかに上回るものであったため、地球の各層の水に高濃度(数百TR)をもたらし、Hydrologyを研究する者にとって測定しやすい好都合をもたらした。

しかし、ここで現時点での陸水のHydrologyにおいて最も重要となるトリチウム供給源である雨水について、そのトリチウム測定法および濃度変化の点についてとくに考えてみるのは重要であると考えられる。

1 現行低レベルトリチウム測定法の評価

高橋ら、三宅らの雨水中のトリチウム濃度のデータ¹⁾が示す如く人工トリチウムの影響は極めて急速に減少し、環境水中のトリチウム濃度を測定すること、すなわち環境水中のトリチウムをHydrologyに利用することが難しくなっている。ここで原点に戻って自然界の宇宙線によってつくられるトリチウムを利用したHydrologyについて考える必要がある。自然界では宇宙線が大気中のOやNに(n, t), (p, t)反応を起し、また破砕反応を起し、そのトリチウム生成速度は $1.0 \pm 0.3 \text{ }^3\text{H atm/cm}^2\cdot\text{s}$ である。1952年核実験が行われる以前の環境水のトリチウム濃度は、地表水で10 TRと報告されている。地下水はこれの1/10 ~ 1/100に分布していたと推定される。これを測定することが現行の測定法でどの程度可能かを評価してみる。従来の評価では測定器の計数効率、B.G.、測定試料量のみによるものであったが、実用的には電解濃縮の因子も含めたものでなくてはならない。H.G. Östlundによるトリチウムの電解濃縮の式から重水素の項(n_D/n_0)^αを無視して次式をうる。 $TV = T_0 V_0^{1-\beta} V^\beta = k V^\beta$ 。但し $k = T_0 V_0^{1-\beta}$ 。ここでTは電解後の³H濃度($\text{min}^{-1}\cdot\text{ml}^{-1}$)、T₀は電解前の³H濃度、βはトリチウム濃縮係数、Vは試料水の量である。ここで測定器の計数効率をE、試料の計数率をnとおくと、

$$n = k E V^{1/\beta} \quad \dots \dots \dots (1) \quad \text{となる。}$$

(1)式にもとずき液体シンチレーション計数法および気体計数法の各データを入れ計算した。Ni-Ni電極板(β=12.0)を用いて10 TRの試料水200 mlを電解した場合、Fe-Ni電極板(β=14.8)を用いて同水1 lを100 mlまで電解しさらにNi-Ni電極板で電解した場合のn値を表に示す。また同表には1000 min測定の場合の測定器の検出感度を

のぐさ こう

バックグラウンドの測定誤差の2倍、 $2\sigma_B$ 値を電解前の試料濃度 (TR) に換算して与えた。

表 各種測定法の10 TR水に対する計数率(n)と検出感度

測定器	化学形 (測定用)	測定容積 (ml)	バックグラウンド (min^{-1})	η (min^{-1})		検出感度 (TR)	
				200ml	1000ml	200ml	1000ml
普及型LSC (Tri-Carb3320)	H ₂ O	20	10	2.9	13.2	0.78	0.15
低バックグラウンド大容量LSC (LSC-LBI)	H ₂ O	100	2	1.7	7.5	0.48	0.11
低バックグラウンド気体比例計数器	C ₂ H ₆	1000	5	9.4	42	0.15	0.03

この表で測定容積はLSC法の場合にシシゲレータ (Insta-gel) + 水試料となっている。この結果から η 値および検出感度は気体比例計数法が最もよいことがわかる。しかし、現行の測定法では0.1 TRの検出は極めて難しいといえる。

2. 雨水中のトリチウム濃度変化

Buttlar and Libby が報告したシカゴ市の雨水中トリチウム濃度、および高橋らの高知、東京の雨水中のトリチウム濃度をみるとかなりの各雨水毎のばらつきが認められる。この降雨水トリチウム濃度の時間変化に加えて雨水の局地性にもとづく変化が認められる。すなわち1962年の東京と高知の雨水中トリチウム濃度を比較してみた場合に、東京では 2.32×10^4 TRのような高濃度が観測されたが、高知では111 TRにすぎなかった。雨水中トリチウムはこのような濃度変化が認められるため、陸水のHydrologyに利用するには興味ある陸水系と同じ地理的条件の雨水を採水し測定する必要があると考えられている。

ここで、東京 (池袋) とそこから32 km 離れた埼玉県 (上尾市) での2地点における雨水 (1977) を採水しトリチウムについて比較を試みた。2地区における雨水のトリチウム濃度の時間変化は78 ~ 15 TRの範囲内であり、各雨水毎にトリチウム濃度がかなりの変化を示した。しかし、全体的な変化は2地区でよく一致しているようである。そこで同時に採水した試料について池袋雨水トリチウム濃度と上尾雨水トリチウム濃度を比較してみると両地区雨水間に極めてよい相関性が得られた。さらにトリチウム降水量 (pCi/m^2) について調べると、個々の雨水については両地区間に相関性が得られぬが、月間降水量ではほぼ一致する値となった。すなわち同じ地理的条件内であれば、その地域の1ヶ所の雨水を採水し測定すれば、同地域内の陸水のHydrologyに利用できることがわかる。32 km 離れた両地区の雨水の測定からこのような結果を得たことは、環境水トリチウムを陸水のHydrologyに利用するにあたって好都合であるといえる。

- 1) 日本原子力学会「トリチウム」研究専門委員会報告書、「トリチウムその性質と挙動」
p. 15 (1972)

3A02

ゼオライトによる有機廃液燃焼排ガス中のトリチウム水の吸脱着特性について

(阪府放中研) ○松村 隆 石山稔雄

(日アイソトープ協) 町田忠司

はじめに

有機廃液を焼却処理するために小型の乾式専焼装置を試作した。また、排ガス中のトリチウム水を除去するために、ゼオライトを充填したトリチウム水吸脱着装置を開発した。

装置の概要

フローシートは第1図に示すとおりであり、幅2500、奥行1200、高さ1320ミリである。処理量は毎時約1ℓ、燃焼排ガス量は毎時22.2Nm³である。

1. 燃焼系

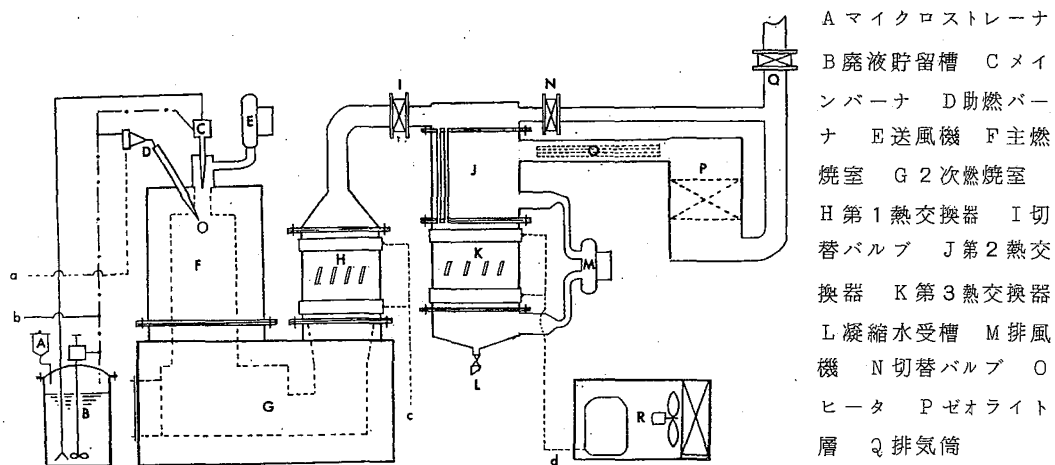
廃液貯留槽から圧送された廃液は高圧空気によりメインバーナで200μ以下に微細化されて助燃バーナ中に噴霧され、瞬時に燃焼する。

2. 排ガス冷却系

約900°の燃焼排ガスを第1熱交換器(水冷式、冷却水量0.3m³/h)で約80°に冷却後第2熱交換器(ガス冷却、シェルアンドチューブ型)および第3熱交換器(冷媒R-12冷却)で約-5°に冷却する。排ガス中の水分は凝縮捕集し、冷却された排ガスは第2熱交換器の冷却用に利用されたのちトリチウム水吸着系に入る。

3. トリチウム水吸着系

角型ふるい(375×375×100ミリ)に、秋田県産クリノフチロライト5ℓ、モレキュラーシープ3A1ℓ、4A2ℓ、5A1ℓを充填し、排ガスを0.1m/秒以下で送入する。



第1図 有機廃液燃焼及びHTO吸脱着装置のフローシート

R 冷棟機 a 都市ガス b 空気 c 水 d 冷媒

まつむらたかし・いしやまとしお・まちだちゅうじ

4. トリチウム水脱着系

ゼオライトが飽和した場合には、4.5kWのヒータで加熱された熱風を送り、ゼオライトに吸着しているトリチウム水を脱着したのち第2、3熱交換器で冷却し、水分を凝縮捕集する。脱着系は切替バルブにより密閉系である。

実験結果及び考察

H T Oの濃度が $3 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cc}$ 程度のトルエン廃液を燃焼させた結果、次のようなことが判明した。

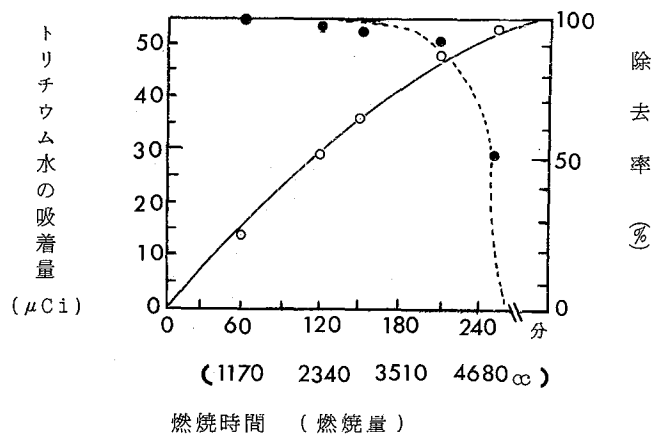
(1)廃液1ℓを燃焼させた場合、燃焼排ガス 22.2Nm^3 中の水分量は約1.6ℓである。このうち、約60%が排ガス冷却系により凝縮水として捕集される。排ガス冷却系の効率率は約70%である。

(2)廃液の燃焼量とゼオライト層によるH T Oの除去率および吸着量の関係を示すと第2図のとおりである。ゼオライトの吸湿能が飽和に近づくにつれて除去率は急速に低くなる。

(3)ゼオライト層が飽和に達すると 300° の熱風を約2時間送り込むことによってゼオライトに吸着した水分の約96%を凝縮水として回収することができる。残りの4%は密閉系に保持された状態にあるものと考えられる。

(4)本装置により、燃焼排ガス中のH T Oの90~95%を凝縮水として回収することができる。

(5)凝縮水は微黄褐色を呈し、約10ppmのダストを混入するが活性炭ろ過により容易に脱色除去することができる。



第2図 ゼオライト層の吸着特性

本研究は、昭和54年度科学技術庁原子力平和利用研究委託費の交付を受けて行われたものである。関係各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 松村 隆 : 第13回理工学における同位元素研究発表会要旨集 P105 (1976)
 松村 隆, 他 : 第17回理工学における同位元素研究発表会要旨集 P18 (1980)

緒言 我々は、大気中に存在している放射性核種の種類、存在レベル、挙動に關し、できるだけ正確な情報を得るため、種々検討をくわえながら、長期にわたる観測ならびに測定を行つてゐる。その一環として、ガンマ線放出核種を手掛けている。

大気浮遊塵試料をガンマ線スペクトロメータにより測定すると、サンプル量、測定法によつては、かなり多くの光電ピークを観察することができる。しかしこれらの光電ピークの正確な核種同定は簡単ではないように思われる。半減期のあまり長くない核種の場合は、減衰曲線を調べるのが、核種同定の有力な手段の一つとしてあげることができる。この方法により、観察される数多くの光電ピークをある程度整理することができる。先ず始めに、高流量、24時間サンプリングした大気浮遊塵試料について、ガンマ線スペクトロメータにより測定した場合、どのような核種が定量可能であるかを検討した。

実験方法 大気浮遊塵の捕集は、高流量エアサンプラ(～1000 lpm)を使用し、ガラスファイバ-フィルタにより、千葉市放医研屋上に行つた。サンプリング時間は24時間を主とした。試料は、集塵終了直後ならびに必要に依り、時間経過を追つて、数回にわたりガンマ線のスペクトル計測を行つた。使用したガンマ線計測器は、Ge(Li) 半導体検出器と4096チャンネル波高分析器を組み合わせたものである。計測したガンマ線スペクトルは、科学技術庁：ゲルマニウム半導体検出器を用いた機器分析法(昭和54改訂)に準じて解析した。ただし、本報告においては相対的な放射能値で結果を示した。

結果および考察 24時間サンプリング、空気吸引量が約1000～1500 m³程度の大気浮遊塵試料の集塵終了直後数時間内のガンマ線計測において、計数値の比較的高いと認められるピークエネルギーは、239, 352, 583, 609, 728, 1120, 1765 KeVであつた。これらの各光電ピークをもつた相対放射能強度を時間的に追跡してみた結果の一部がFig. 1である。Fig. 1において、集塵終了直後から約4時間の間の相対放射能強度の変化は、ピークエネルギーが239, 583, 728 KeVでは、ほぼ一定であるが、他のピークエネルギーである352, 609, 1120, 1765 KeVでは、かなり急激に減少してゐることがわかる。

最近の大気中に存在してゐると考えられるガンマ線放出核種のうち、人工放射性核種として、核実験による長、中半減期核種すなわち¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ceなどが考えられるが、高流量サンプリングでも、24時間の捕集時間では検出されない。1978年12月以来、核実験が行われていない現在では、本研究のようなサンプリングでは、ほとんどが自然放射性核種とみなして差支えないであろう。自然放射性核種としては、先ず宇宙線生成核種である⁷Beをあげることができる。この核種は、放射能強度的にも高く、比較的容易に検出でき、かなりの機関で測定されている。我々の測定においても、高流量の24時間サンプリングした試料の24時間測定により、計数値の標準偏差10%以内で検出できた。他の自然放射性核種とし

あべみちこ・あべしろう・ゆきみさお

ては、壊変系列をつくる核種をあげることができる。壊変系列をつくる自然放射性核種のうち、ガンマ線を放出する主な核種とそれらの半減期、ガンマ線エネルギー、放出比%をTable 1に示す。Fig.1とTable 1を照合してみると、Fig.1の減衰曲線から、短い半減期とされる609, 1120, 1765 KeVは ^{214}Bi (ウラン系列)に相当し、352 KeVは ^{214}Pb (ウラン系列)に相当していると考えられる。しかし ^{214}Bi と ^{214}Pb の半減期はそれぞれ19.7分、26.8分と近い値であり、今回の

測定では24時間サンプリングなので ^{214}Bi と ^{214}Pb とはフィルタ上でほぼ平衡に達していると思われる。Fig.1において、239, 583, 728 KeVは同じ様な減衰曲線を示している。これらのピークエネルギーに相当する核種としては、Table 1より、239 KeVが ^{212}Pb 、583 KeVが ^{212}Bi 、728 KeVが ^{212}Bi (いずれもトリウム系列)が考えられる。しかし同じ様な減衰曲線を示すということは、 ^{208}Tl と ^{212}Bi の半減期が3.1分、60.6

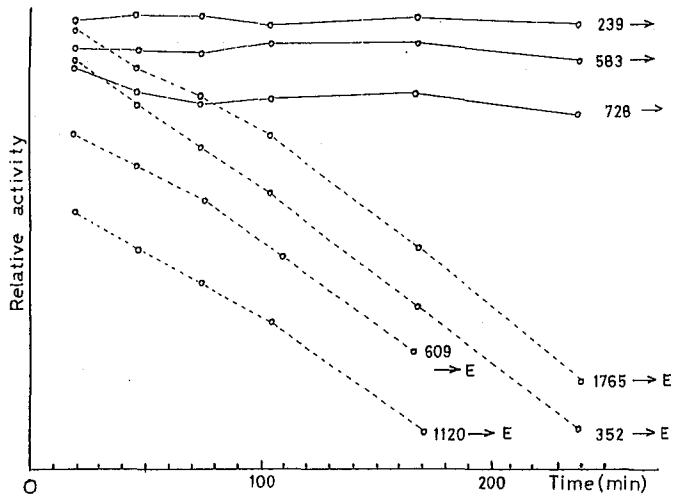


Fig. 1

分と、その親である ^{212}Pb の半減期10.64時間に比べて短いので、24時間サンプリングでは、親である ^{212}Pb と平衡になり、 ^{212}Pb の減衰に支配されていると思われる。239 KeVは近接した二、三の核種からのピークも存在し、それらもこの解析には入っている。環境条件によっては、時に半減期が日オーダーの核種の存在が減衰曲線の追跡によって認められる。

半減期の短い核種を正確に定量しようとする時は、特にサンプリング時間と測定時間が重要となる。今回は第一段階としての測定であったので、サンプリング時間は、厳密には考慮してない。今後サンプリング時間その他を考慮した、より正確な短半減期自然放射性核種の定量について、検討してゆきたい。

Table 1

Nuclide	Half-life	Gamma radiation energies (KeV) and intensities (%)	
Uranium-238 series			
Pa-234 _m	1.17m	1001.04(0.59)	
Ra-226	1602 y	186.02(3.9)	
Pb-214	26.8 m	241.91 (7.9)	295.17(19.4)
		351.90 (37.3)	
Bi-214	19.7 m	609.32(44.2)	1120.28 (14.9)
		1764.51(16.4)	
Thorium-232 series			
Ac-228	6.13h	338.30(11.3)	911.18 (28.3)
		968.94(16.6)	
Ra-224	3.64d	240.92(3.9)	
Pb-212	10.64h	238.62(42.4)	300.08(2.9)
Bi-212	60.67m	728 (7)	1620.73(1.6)
Tl-208	3.1 m	510.69(8.5)	583.17(30.7)
		860.53 (4.5)	2614.48(35.9)

(東大理・東大海洋研*)・葉袋佳孝・古田俊夫*・小林和男*・富永 健

1. はじめに

讀者らはすでにメスバウアー分光法を種々の地球化学的系(湖沼底質¹⁾、岩石の変質²⁾、標準岩石²⁾など)に応用してきたが、本研究では海洋底堆積物をとりあげる。

海洋地殻の乗層は、海域により化学組成・鉱物組成などが異なる種々の堆積物におおわれている。粒度分布・鉱物組成などにより分類が行われるが、色調による区分は一般的である。この分類によれば、大洋底の大部分は赤褐色の"red clay"が分布していることとなる。しかし、南氷洋、日本海など緑色の"blue clay"が卓越する海域もある。両者の相違は、堆積環境の酸化還元性に起因するものとされ、元素の存在状態にも差異があると考えられる。とくに鉄は主成分元素であり、有色鉱物に主として含有されているためその存在状態とbulkの色調とは密接な関連があることが予測される。

讀者らは、鉄が代表的なメスバウアー元素であることに着目し、鉄の存在状態と色調・堆積環境の地域的特性との関連を明らかにするために⁵⁷Feメスバウアー分光法により種々の海洋底堆積物中の鉄の状態分析を行った。メスバウアー分光法を海洋底堆積物に応用した例は数例あるが、系統的な研究はほとんど行われていない。

2. 実 験

(i) 試料. 東大巨鳳丸KH 68-4 ~ KH 77-1 次研究航海、洋海堀削計画(DSDP) Leg 69 航海で採取された太平洋諸海域の堆積物約40袋を試料とした。シリカゲル上で風乾後粉砕し吸収体として測定を行った。同一試料について放射化分析法³⁾、ICP発光分析法により化学分析をあわせて行ない、鉄の存在度をもとめた。

(ii) メスバウアー測定: 試料100~250mgをサンプルホルダーにマウントして吸収体とする(試料面積は2cm²)。試料数が多数にのぼるため、測定には主として高津MEG-2 および Austin S-600 メスバウアースペクトロメーター(線源は20mCi または5mCi ⁵⁷Co/Rh)を使用した。一部の試料については東京大学アイソトープ総合センターの Elscint MFD-4 スペクトロメーター(線源は10mCi ⁵⁷Co/Rh)を用いた。得られたスペクトルデータは、ローレンツ型吸収ピークの重ね合せと仮定して、HITAC 8800/8700 大型計算機を用い最小二乗法によるcurve-fittingを行なってメスバウアーパラメーターを算出した。

3. 結果および考察

測定されたメスバウアースペクトルの数例を図1, 2に示す。複数の常磁性四極分裂ピークおよび強気分裂ピークが観察される。常磁性成分については、メスバウアーパラメーターから高スピン6配位Fe²⁺、常磁性Fe³⁺に帰属される。Fe²⁺は主として粘土鉱物などのケイ酸塩中に含有されているものと見られる。一部の試料については、さらに一組の四極分裂ピークが観察される場合もあり、含鉄鉱物の量比・種類には海域に

みないよしたか・ふるたとしお・とほやしかずお・とみながたけし

よるちがいがあると考えられる。常磁性 Fe^{3+} は粘土鉱物・水酸化鉄などに含まれていると思われる。しかし、これらのパラメーターは類似しており、十分に解析することはできない。磁気分裂ピーク $Fe(M)$ は、酸化鉄によるものと見られるが、内部磁場は化学量論的 $\alpha-Fe_2O_3$ (ハEMATIT), Fe_3O_4 (マグネタイト) の中間的な値を示す。 $\gamma-Fe_2O_3$ (マグヘマイト) あるいはこれら酸化物を端成分とする他元素との固溶体の存在を示唆している。この結果は、海底堆積物中の主たる強磁性鉱物が、 $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ 系のチタノマグネタイトであることと調和的である。上記の諸酸化物が混在している可能性もある。78Kでのスペクトルでは、線幅が広い磁気分裂ピークがあらわれ、ベースラインも若干弯曲するなどの緩和現象が見出される。スペクトルの形状の温度変化などから超常磁性緩和と考えられ、上記の“酸化鉄”の微粒子成分が存在することがわかる。しかし、これら諸成分の量比にはかなりの差異があり、鉄は海域により異なった状態に分布していることがわかる。

“red clay”と“blue clay”のスペクトル(a, d)を比較すると、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の相対面積比は大きく異なる。一般に“red clay”は O_2 分圧が高く酸化的大洋底に広く分布するのに対し、“blue clay”

は有機物が多い還元的な海底で採取される。両者の堆積環境の差が鉄の酸化還元状態に反映されているものとみられる。液相に一旦 Fe^{2+} として溶出した鉄が酸化的大洋気下で Fe^{3+} となり堆積物を構成する諸鉱物粒子の表面に水酸化鉄などの形で沈積した可能性が指摘される。“red clay”の中でも色調などはかなり相違があるが、

Fe^{2+}/Fe^{3+} 比もこれに対応してばらつき、堆積環境の指標として鉄の存在状態は重要であることがわかる。

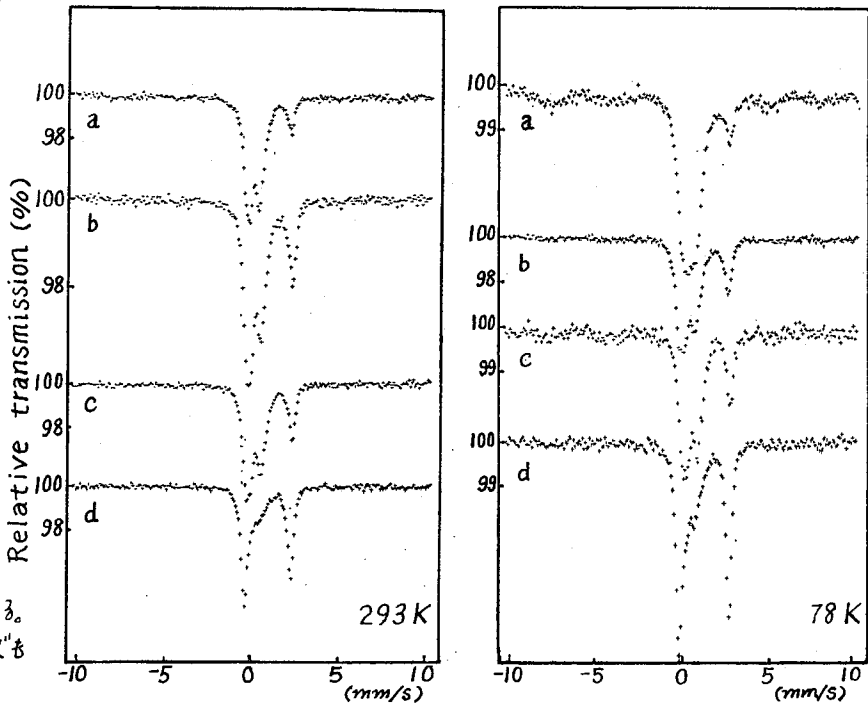


図1/2: 堆積物試料のメスバウアー-スペクトル(293K/78K).

- a) KH73-4-4 東マリアナ海盆(brown); b) KH68-4-31 中部南太平洋(brown); c) KH68-4-29 中部南太平洋(brown); d) KH68-4-37 中部南太平洋(green).

1) 葉袋, 富永, 第40回分析化学討論会(1979, 甲府); 2) 葉袋他, 第22回放射化学討論会(1978, 東京); 3) 葉袋他, 第24回放射化学討論会(1980, 弘前).

(理 研) ○寺井善郎・七部文敏・野崎正

土壤中に含まれている有機物(フミン酸、フルボ酸)とマクロ量の金属イオンとの相互作用は、銅(II)イオンが中心となり研究されている¹⁾。フミン酸などの構造はまだ不明な点が多いが、金属イオンの結合Siteは芳香族あるいは脂肪族のカルボン酸およびアルコール基が主たるものであると言われている²⁾。従って土壤有機物のモデル系としてアクリル酸などのカルボキシル基とアルコール基を兼ねた多種類の有機分子がとりあげられ、その金属キレート錯形成定数との比較から土壤有機物の配位構造の推定が行われている³⁾。

これらの研究とは別に、土壤から抽出して得られた有機物への種々金属イオン(ppmオーダー)の濃縮率などの測定もされているが⁴⁾、自然の風化作用の中で長い期間固定され、抽出・酸処理などの化学処理過程においても遊離してこない微量金属イオン錯体種の安定性は極めて高い。この安定性は上述のマクロ量の金属イオンでのキレート配位の安定性とは必ずしも連続的につながるものではないように思われる。これから今後の2方向からの研究をふまえて、本研究では極微量の ^{57}Co (II)イオンと市販のフミン酸とを水溶液中で反応させ、主に ^{57}Co 発光マスマウアーから得られる情報とそのフリドニラとして次の点について調べた。**①**(特に好氣的条件で)極微量のCoイオンのフミン酸へのとりまかれ方、とりまかれた状態、**②**酸処理による溶出、**③**マクロ量のCoイオンでの挙動との比較など——これらの結果を基に極微量のCoイオンとフミン酸の相互作用、その際のフミン酸のmetal site などを検討した。

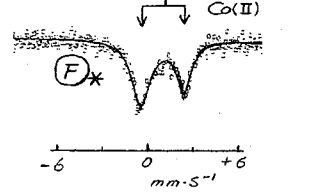
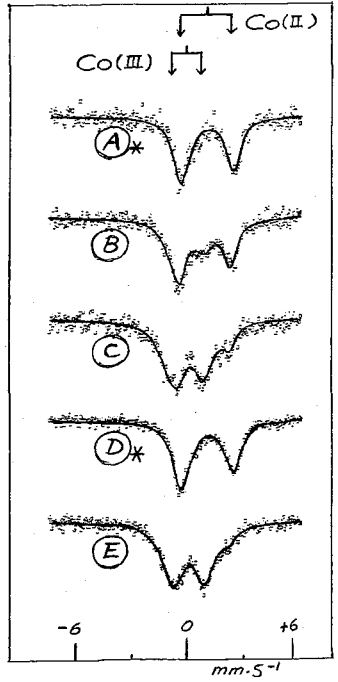
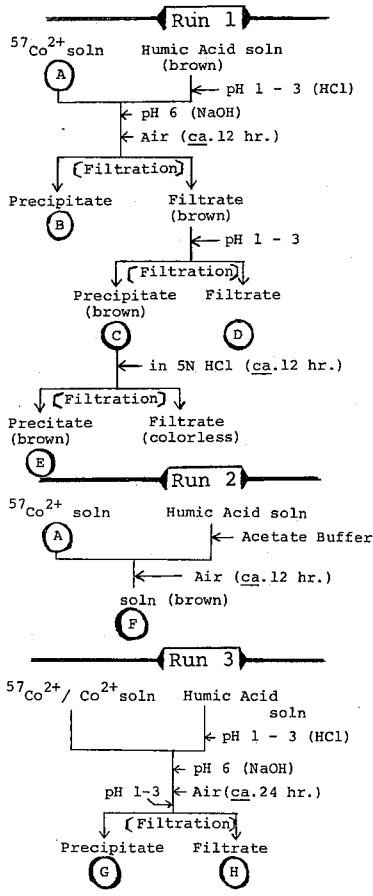
【実験】(試薬) フミン酸溶液: 和光純薬フミン酸(C 47.5%、H 3.8%、N 3.9%)を1N NaOH水溶液にとかし、溶解したものにフッ化約15% HClO₄水溶液を加えて沈殿させろ別風乾した(C 54.7%、H 3.8%、N 4.3%)。この15mg程度を25ml稀NaOH水溶液にとかした。⁵⁾ $^{57}\text{Co}^{2+}$ 水溶液: NEN社 $^{57}\text{CoCl}_2/\text{dil. HCl}$ a.s. (5Ci/mg Co)。1回に約1mCi使用。(反応、測定)この2つの溶液を種々条件下で空気をふきこんで反応させ、化学処理・ミリポアフィルターでの口過などによって分離されるいくつかの分画について、固体(沈殿物)もしくは凍結溶液でマスマウアースペクトルを測定した(測定条件: ^{57}Co 試料、吸収体 $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fe 2mg/cm²)共に液体窒素温度)。また補足的に ^{58}Co を用いてこの分画へ移行する割合も求めた。

【結果とデータの解釈】行なった反応、化学処理のスキームを**図1**に、その際得られる試料のマスマウアースペクトルを**図2**に示した。**Run 1**はcarrier Co^{2+} を加えない極微量Coでの実験であり、フミン酸と混合後、pH 6で空気を酸化した。最初の口過は水酸化物の除去を目的としたもので、得られた沈殿物**(B)**は(一部のフミン酸が混入していることを考慮に入れると)**図2**フリ Co^{2+} a.s. **(A)**との類似からCo(II)水酸化物と推定される。水酸化物除去後の口液をpH 1~3にし、フミン酸を沈殿させた。この沈殿物(はじめに加えた ^{57}Co のララ70~80%を含む)のスペクトル**(C)**は0mm⁻¹にはほぼ等しいI.S.、小さいQ.S.より3価コバルトであることを示している⁶⁾。一オの口液**(D)**は

これらのように あんべふみとし のびきたんし

I.S. $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度、Q.S. $3\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度で Co^{2+} のスペクトルとほぼ一致しているの
 2価コバルトと考えられる。沈殿物(C)を5N塩酸で半日処理し、塩酸に溶けたフミン酸に固定されて
 いるコバルト(塩酸処理前の60~70%)はスペクトル(E)よりやはり2価である
 と考えられる。6)以上の点から極微量の2価コバルトは好氣的条件下でフミン酸に固定
 された場合3価となり、酸処理などで容易には遊離しないと思われろ。Run 2は
 Run 1と同様の反応を酢酸緩衝溶液中で行ったものだが、その凍結溶液のスペクトル(F)
 は2価のままであることを示している。この条件の溶液(carrier Co^{2+} を加えた場合と加
 えない場合の両方について)をセファデックスG75カラムにかけた場合、Coイオンの遊離曲線
 とフミン酸のとは全く一致し、従って Co^{2+} イオンはフミン酸と
 は弱いながらも相互作用して
 いると考えられる。Run 3
 — $^{57}\text{Co}^{2+}$ を carrier Co^{2+} (約
 $3 \times 10^{-3}\text{mmol}$) を加えたの同
 様の実験 — pH 1~3で沈殿
 させたフミン酸分画(4)中のCo
 は全体の1%以下であった。

【考察】以上の実験結果より、フミン酸には今まで多く言われてきたマクロ量のコバルト
 イオンをとりこむ比較的弱い結合 site とコバルトを3価としてとりこむ微量の強固な結合
 site の両方が存在すると考えられる。前者は Co^{2+} のまま入って、pH 1~3程度で大部分
 ぬけてしまつたものでカルボキシル基などのO性配位座がその中心であるのに対し、後者は
 Co^{2+} が空気酸化によって Co(III) になるところから、 Co(III) が6配位であると考え
 とすべくとも4つ以上のN性配位座でコバルトをとりこむと考えられる。



【図1】反応・化学処理スキーム
 (図中のA~Fは図2のスペク
 トルのA~Fと対応している)

【図2】Xスバウアー・スペクトル
 (金属鉄標準に換算した)
 (*印は凍結溶液)

文献とノート 1) J.B.Green, S.E.Manahan, Can. J. Chem., 55, 3248 (1977) 2) J.H.Reuter, E.M.
 Perdue, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 325 (1977) 3) D.S.Gamble, M.Schnizer, I.Hoffman,
 Can. J. Chem., 48, 3197 (1970) 4) M.V.Cheshire, M.L.Berrow, B.A.Goodman, C.M.Mundie,
 Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1131 (1977) 5) フミン酸は土壌からアルカリ抽出される有機物のうち酸で
 沈殿する分画 6) スペクトル(C)(E)共に Co(III) がプレット以外に2価のピークが観測される。塩酸処理でも完全
 に遊離しないところから Co(III) の一部が環状効果によって Fe(II) に固定していると考えた方が妥当と思われる。7) 99%の
 文献値からフミン酸の proton site は約 10 meq/g 程度と言われているが、ここに加えた carrier Co^{2+} はその 1/10
 程度のモル数に相当する。

3A06 長半減期放射性核種 (^{26}Al 等) の半減期について

(東京農工大工)の藤 修 (東大物性研) 永井尚生 本田雅健
(カリフォルニア大) 西泉邦彦

天然に存在する長半減期放射性核種やそれらの壊変生成物は、地球化学・宇宙化学の研究に有用な核種である。 10^5 - 10^8 年の半減期をもつ核種は消滅核種として知られ、初期太陽系に存在していたことがその壊変生成物により確かめられているものもあり、最近の隕石の研究でかなりの数にのぼってきている。一方、宇宙線生成核種としての長半減期放射性核種の測定も活発で、隕石中や月物質、海水など種々検出され、その種類、半減期、量等により様々な議論が行なわれている。例えば近年多数発見された南極隕石や、1976年に落下した最大のコンドライト隕石である吉林隕石中の宇宙線生成核種の測定結果からは隕石の照射年代、宇宙空間における隕石の大きさや深さ、さらには地球落下後の年代等について多くの情報が得られている。^{1), 2)} このような議論において、宇宙線生成核種の生成速度の見積りは重要で、そのためには放射性核種の半減期が正確でなくてはならない。これらの核種のうち核定数がよく調べられ、年代等に有用な寄与をしているものもあるが、現在までまだ多くの核種が十分正確とは言えず、核種によって得られるデータに矛盾を生じている場合もある。

長半減期放射能の半減期を決めるには、放射能の絶対測定と、質量分析法により原子数を求める方法が最も直接的であり、正確である。これまでこの方法で ^{53}Mn ³⁾, ^{10}Be ⁴⁾, ^{59}Ni ⁵⁾, ^{92}Nb , ^{91}Nb ⁶⁾, ^{202}Pb ⁷⁾, ^{32}Si ⁸⁾ の半減期を得てきた。 ^{53}Mn (3.7×10^6 年) は多くの隕石中の含量が測定されて、宇宙線照射年代の決定等に重要な寄与をしてきている。 ^{92}Nb については一時 10^8 年以上の半減期が報告されて extant な核種ではないかと注目されたが、我々の測定により 3.3×10^7 年が求まり extinct と言うことに落ち着いた。また ^{202}Pb はいくつかの隕石中に発見されたと報告された ^{202}Hg 異常の親核種として考えられているが、 3×10^5 年と見積られていた半減期は同様に 5.2×10^4 年が得られ、これまでの約 $1/6$ しかないことがわかって ^{202}Hg 異常の議論に大きな制約を与えた。また ^{32}Si は最近開発が進んでいる加速器を用いた質量分析法によって 10^{-10} の極微量の同位体比を測定することによって 108 年が得られ、これもこれまでの文献値 330 年より短いことがわかった。このように半減期を正確に測定することは重要で、今後極微量の放射性核種を測定する技術が一層進むことが考えられる時期に長半減期放射能の半減期を再検討してみる必要がある。今回は ^{26}Al , ^{60}Fe について計画している。

Al-26

Al-26の半減期は $(7.16 \pm 0.32) \times 10^5$ 年⁹⁾とされている。これは Rightmireら(1958)¹⁰⁾ が求めた $(7.38 \pm 0.29) \times 10^5$ 年の値が β^+ 放出の分岐比を 84.6%としていたのに対して、Samworthらが Ge(Li) 検出器による測定で 82.1%と改めたため新しくなった値で、実際に測定したのは前者が質量分析法と $4\pi\beta$ カウンターにより β^+ を測定したのが唯一であ

にとうおさむ・ながいひさお・ほんだまさたけ・にしいずみくにひこ

る。宇宙線照射年代が 2×10^6 年以下の隕石について ^{26}Al 年代と ^{53}Mn 年代、または ^{21}Ne 生成量等と比較した時に、 ^{26}Al の半減期がもっと長いとした方がよく合うと言われており、30%程度長い可能性もある。Rightmireらの測定は $^{27}\text{Al}/^{26}\text{Al}$ が1200ないし2800で同位体希釈分析を行ない、放射能は β^+ の絶対値を吸収体なしの値まで補外して求めたものであり、その後20年間測定が行なわれていないこともあり、半減期測定を計画した。 ^{26}Al 生成は Los Alamos の LAMPF で 10^{22} protons ($< 600\text{MeV}$) を照射したシリコン (diode) があり、アルミニウムを化学分離する予定である。放射能測定は β - γ コインシデンス法、または 1809 keV γ 線 (99.76%) により求め、原子数測定は東大物性研の固体試料用質量分析計を用いて行なう。質量分析の予備実験では Al 試薬 $\sim 1\mu\text{g}$ で安定な 3×10^{12} amp. の $^{27}\text{Al}^+$ ビームが得られ $M/e = 26$ には何のピークも検出されず、7桁 DVM を用いて 10^{-9}g (2×10^{13} atoms) の ^{26}Al を十分精度よく測定できることがわかった。

Fe-60

Fe-60 についてはわかっていないことが多い。天然には鉄隕石中で存在が確認されているが、¹¹⁾ 今のところ ^{59}Ni 等にも比べても研究例はずっと少ない。半減期は3ないし 1×10^5 年の報告^{12), 13)}があるが不確実である。いずれも Cu に $\sim 400\text{MeV}$ を照射して得たものでそれぞれ $^{60}\text{Fe}/^{59}\text{Fe}$, $^{60}\text{Fe}/^{55}\text{Fe}$ の生成比を 0.3 および 0.013 と仮定して、母核 ^{60}Co の 59 keV conversion electron を測定している。 ^{60}Fe は安定核から2個中性子が多く生成しにくい核種と見られ、東大核研のサイクロトロンで陽子照射 ($< 50\text{MeV}$) した Cu から抽出した Fe fraction の γ 線測定では予想された量の ^{60}Co は検出されず、反応断面積がかなり小さいか、半減期がもっと長い可能性がある。 ^{64}Ni enriched isotope を陽子照射し ($p, \alpha p$) 反応か、電子 LINAC による γ 線照射による (γ, α) 反応により生成を検討しているが、後者は生成量が少なく困難と思われる。また ^{58}Fe から (n, γ) (n, α) 反応による生成も考えられる。質量分析はシリカゲル法を試みているが、今のところ十分な感度が得られていない。

文献

1. O.Nitoh, M.Honda and M.Imamura, Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, 17, (1980)
2. M.Honda et al., Geochem. J., 14, No.2 (1980)
3. M.Honda and M.Imamura, Phys. Rev. C, 4, 1182 (1971)
4. T.Makino, R.Gensho and M.Honda, Mass Spectroscopy, 23, 33 (1975)
5. K.Nishiizumi, R.Gensho and M.Honda, preprint (1980)
6. T.Makino and M.Honda, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1521 (1977)
7. H.Nagai, O.Nitoh and M.Honda, in preparation
8. D.Elmore et al., preprint (1980)
9. E.A.Samworth, E.K.Warburton and G.A.P.Engelbertink, Phys. Rev.C, 5, 138 (1972)
10. R.A.Rightmire, T.P.Kohman and H.Hintenberger, Z. Naturforschg. 13a, 847 (1958)
11. P.S.Geol and M.Honda, J. Geophys. Res., 70, 747 (1965)
12. J.C.Roy and T.P.Kohman, Can. J. Phys., 35, 649 (1957)
13. E.Merz, TID-6322, p.42 (1960)

3A07

海底および湖底堆積物における放射性核種の分布

(阪府放中研) 〇 豊 和子 (金沢大理) 阪上正信

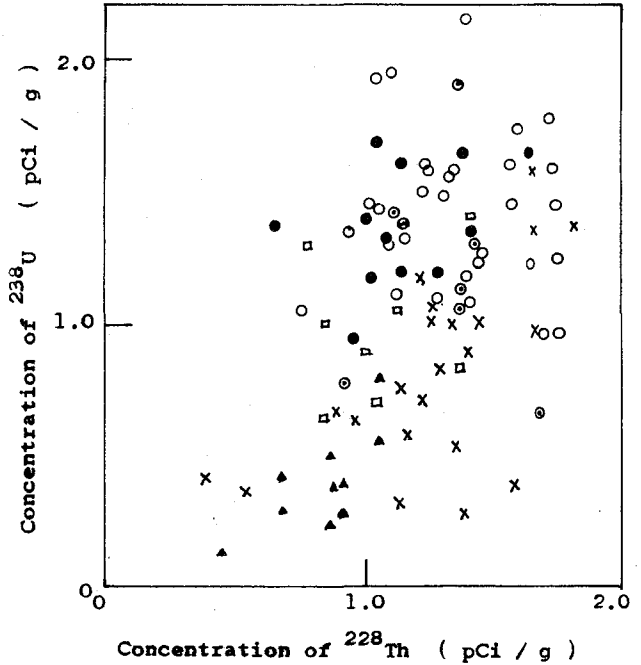
(神戸大理) 岸川克己

1. はじめに 地球科学的立場から
また、原子力施設などからの放射能
による環境汚染を監視する立場から
も海底、湖底堆積物における放射性
核種の分布を把握することは基礎的
に重要な事項である。

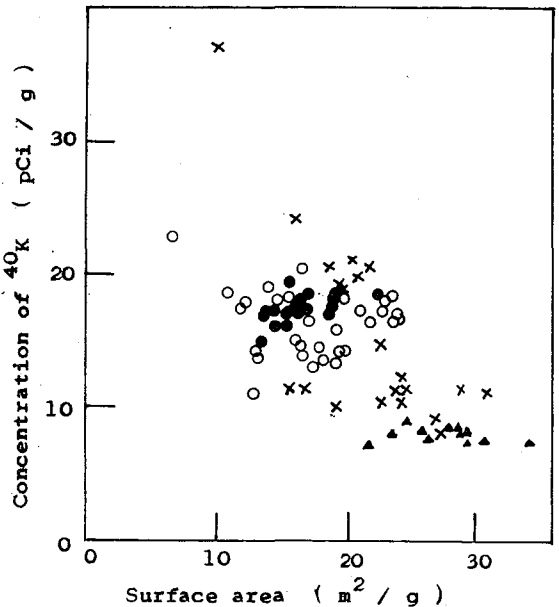
神戸大学川らによってジャイアン
トコアにより採取された岸和田沖(●印)、
水島湾(○印)、大阪湾(◎印)、
余呉湖(X印)、不崎湖(□印)
および名大西村らによって採
取された諏訪湖(▲印)の堆積物に
ついて、天然放射性核種(^{238}U , ^{232}Th ,
 ^{210}Pb , ^{226}Ac , ^{223}Fr , ^{40}K) および
人工放射性核種(^{137}Cs) の分布につ
いて調べ新しい知見を得たので報告す
る。

2. 測定法 放射性核種の含有量は
同軸型および平板型 Ge(Li) 検出器
によるパルススペクトル分析により、比表面
積は低温窒素ガス吸着法により測定した。
3. 結果 全試料における ^{228}Th および
 ^{238}U の放射能濃度は、すでに土壌試料など
について報告されているように相関が認め
られる(オ1図参照)。また、 ^{40}K および
 ^{238}U の放射能濃度の間にも同様に相関が認
められた。

オ2図に示すとおり、 ^{40}K の含有量は比
表面積との間に負の相関が認められる。K
は比較的容易に脱離し、粒径の大きい
堆積物粒子の方が小さい粒子に比べ脱離
面積が小さいことによると考えられる。 ^{40}K
の放射能濃度と正の相関を持つ ^{238}U の放射



オ1図



オ2図

めぐみかす二・さかのうえまのぶ・やすかわかつみ

能濃度も比表面積と負の相関を示すことが認められた。

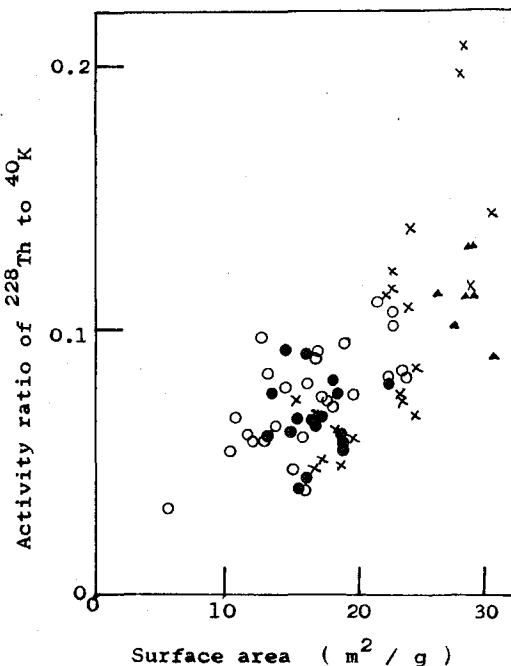
昨年本大会で報告したとおり、木島湾の堆積物について ^{228}Th の濃度および比表面積の間には高い相関が認められたが他の堆積物試料については明らか相関が認められなかった。一先、オ3図に示すとおり ^{228}Th の ^{40}K に対する放射能比は比表面積との間に正の相関が認められた。これは堆積物表面に存在する ^{228}Th の量は比表面積に比例していることを示し、 Th は沈殿しやすい傾向にあるためと考えられる。

オ4図は海底、湖底堆積物の残部における比表面積の変化を示しているが、湖底堆積物の比表面積は海底堆積物の比表面積に比べ大きく、変化も著しい傾向が認められる。湖底堆積物試料は湖心付近で採取されているため浅海底に比べ静穏であり、粒径の小さな堆積物が多く、また、湖底は海底に比べ周囲の環境の変化が反映され易いと考えられる。その結果湖底堆積物表層部における ^{210}Pb および ^{137}Cs の濃度は比表面積の増加とともに増加する傾向が認められた。

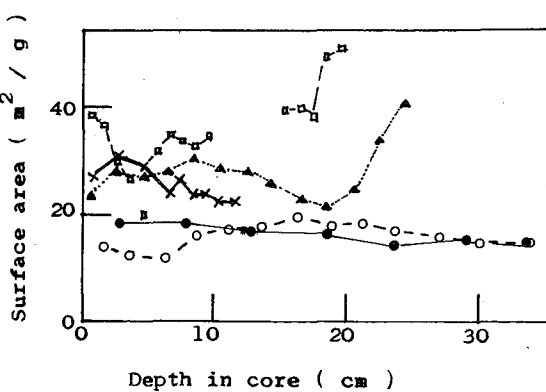
4. 結論 堆積物における ^{40}K および ^{238}U の放射能濃度は比表面積と負の相関を示し、一先、 ^{228}Th の ^{40}K に対する放射能比は比表面積と正の相関を示すことがわかった。 ^{40}K 、 ^{238}U は溶脱される傾向を、 ^{228}Th は沈殿する傾向を示していると考えられる。

表層部における ^{210}Pb および ^{137}Cs の分布と問題とする場合、湖底堆積物におけるように比表面積の変化が著しい場合には比表面積による補正が必要であることがわかった。

上記のとおり堆積物における放射能核種の分布は比表面積によっても支配されていることが明らかとなった。



オ3図



オ4図

(東大核研) ○黄 瑞耀 井上照夫 田中重男

深海底堆積物の年代を知るにはその堆積速度の測定にいくつかの方法があるが、そのうち海水中のウラン (^{238}U) から生成する ^{230}Th (I_0) が海底に沈積濃縮しやすいことに基づく excess I_0 の方法は最も利用されている。近年、宇宙線生成核種の ^{10}Be を利用して宇宙線の永年変化および堆積物の年代測定や堆積速度などについての研究も盛んに行なわれ、古は一つの方法として確立されてきた。本実験では既に ^{10}Be の方法で調べた試料について更にそのウランとトリウムの α 核種の絶対濃度を測定した。それらの結果から得られた知見を報告する。

【実験】 本堆積物柱状試料はすべて東大海洋研白鳳丸の航海によって採取されたものであり、採取地は Fig.1 に示す。各サンプルは約 1g を使って混合酸で完全に分解させ、 ^{232}U と ^{230}Th をスパイクとして加え、アモニア水で pH を調整し、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} などと一緒に共沈させ、遠心分離する。鉄をイソプロピルエーテルで抽出してからイオン交換と有機溶媒抽出を併用することによってウランとトリウムを分離精製する。最後にそれぞれステンレス板に電着して表面障壁型シリコン検出器で α -スペクトルを測定した。

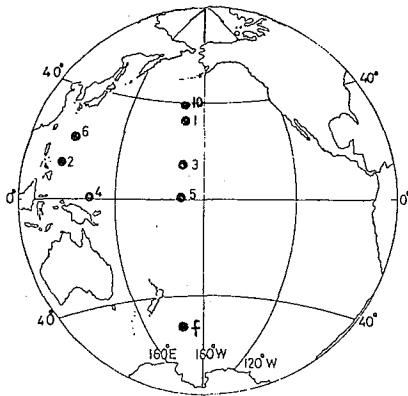


Fig.1 Sampling locations of sediments cores investigated.

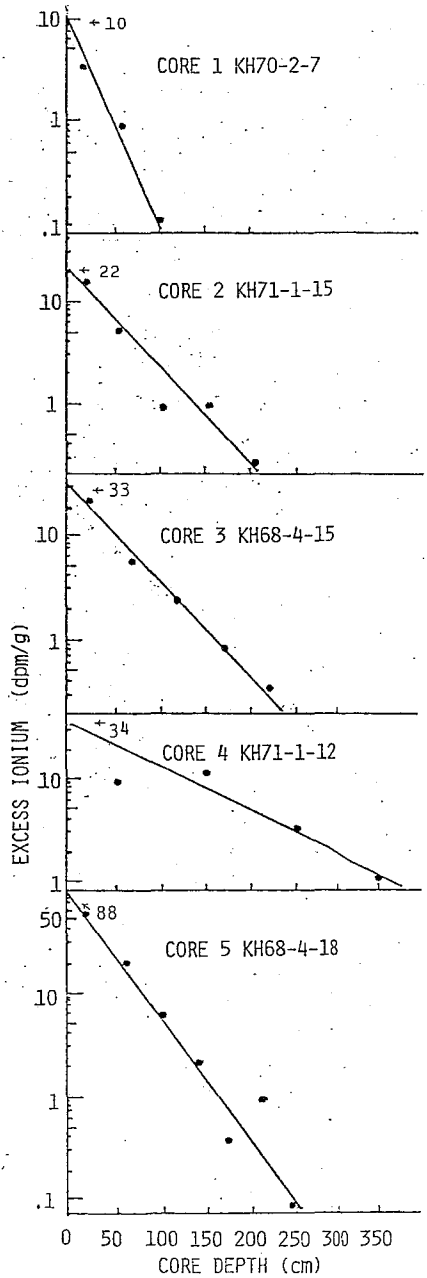


Fig.2 Depth profiles of excess ionium.

こうずへよう・へのうえてるお・たなかしげお

[結果と考察] Excess I_0 は測定によって得られた total I_0 の比放射能から U-supported I_0 を差し引いて求めた。これらの結果を Fig. 2 に示す。その図から各試料の平均堆積速度 (\bar{S}) を求め、Be-10法の結果と比較すると Table 1 に見られるようにほぼ一致していることがわかった。

Fig. 2 における表面 excess I_0 の比放射能とそれぞれの試料のかさ密度から体積当りの excess I_0 の放射能強度 $\bar{N}(0)$ を算出し、尚、ある海域の深層水中に含まれている I_0 量を年代と関係なく一定と仮定すれば、下式によって各海域における I_0 の沈降率 P を算出し、Table 1 に示す。

$$P = \bar{N}(0) \bar{S} \text{ ----- ref. 2)}$$

I_0 と ^{10}Be ($t_{1/2} = 1.5 \times 10^6 \text{ y}$) の半減期が 2 桁近いの差があるので測定される試料の深さの中も違っても拘らず、両核種の沈降率 P は大体同じ傾向を示している。この点については I_0 と ^{10}Be のオリジンが全く違うけれども、一旦深層水中に入ってしまうと類似の挙動をすると推測される。沈降率 P の海域差は何故起るか、はっきりわからないうが地球の緯度や海水中の粒子除去速度や、深層水の化学環境などに何らかの関連があると予測されている。尚、core 10 における各深さの excess I_0 は殆んど検出できなかった。それは柱状試料の表層約 2m のサンプルが何らかの原因でけずられたと考えれば説明できる。同試料での古地磁気の結果にも同じような模様が見られている。又、core 6 と core 7 は現在のところ分析測定中であり、その検討については発表の際に譲って頂く。

Table 1. Comparison of the results determined by the excess ionium and Be-10 methods

CORE	\bar{S} mm/10 ³ y		$\bar{N}(0)$ dpm·cm ⁻³		P atom·cm ⁻² ·sec ⁻¹	
	ex. I_0	Be-10	ex. I_0	Be-10	ex. I_0	Be-10
1 KH70-2-7	2.6(0-120cm)	2.1(0-569cm)	5.1	3.2×10^{-3}	2.4	2.4×10^{-2}
2 KH71-1-15	4.1(0-233 ")	3.2(0-649 ")	11.6	3.2×10^{-3}	8.6	3.7×10^{-2}
3 KH68-4-15	4.2(0-245 ")	4.1(0-974 ")	10.4	2.5×10^{-3}	7.9	3.7×10^{-2}
4 KH71-1-12	9.7(0-400 ")	10.5(0-880 ")	17.4	1.5×10^{-3}	30.5	5.6×10^{-2}
5 KH68-4-18	3.4(0-265 ")	3.5(0-968 ")	21.1	1.7×10^{-3}	13.0	2.2×10^{-2}

Reference

- ^{10}Be in marine sediments, Earth environment and cosmic rays
T. Inoue and S. Tanaka; Nature 277(1979)209.
- ^{10}Be dating of North Pacific sediment cores up to 2.5 million years B.P.
T. Inoue and S. Tanaka, Earth and Planetary Science Letters, 45(1979)181.

(放医研) ○阿部道子 阿部史朗 幸操

緒言 大気中には、短半減期、中半減期、長半減期の各種のガンマ線放出核種が、種々のレベルで混在している。これら核種の大気中での挙動例えば時、日、月変化などを観測しようとする時、着目核種の半減期に対し、適切なサンプリング時間、サンプル量、測定時間を選定することが肝要である。今回は、中半減期を有する ${}^7\text{Be}$ (半減期 53.3日) に注目し、月変化を観測しようとする時に得られる濃度の不確かさ、特に紙上に集められた本核種の壊変による偏りを検討した。

実験方法 大気汚染塵を高流量サンプラ (~1000 lpm) を用いて捕集した。サンプリング時間は、 ${}^7\text{Be}$ の半減期による減衰を無視できる時間すなわち1日、5日、10日とし、それぞれある一定期間集塵したものを測定試料とした。放射線計測は、すべての試料について、集塵終了直後から1日間、ガンマ線スペクトロメータにより行った。これらの計測値は、単位体積空気あたりの相対放射能に換算し、検討した。ここで対象とした期間は、3月~8月である。

結果および考察

1) 日々変化とその頻度分布

大気中 ${}^7\text{Be}$ 濃度の挙動を見る場合また測定法の良さを論ずる場合、基本となるものとして、濃度の日々の変動が第1にあげられる。現在までの結果では、相当の変動中があり、検出下限から高いところまで、濃度レベルとして20倍程度の中の日々の変動がある。本測定は、限定された期間内のものであるので、例数が多くなれば、さらに中は広くなると思われる。たゞ変動中が多いと予想される期間をあえて選んで測定しているのだから、広くなっても、この結果よりむやみに大きな中は生じないであろう。以上のことは、図1の相対濃度の頻度分布図から見られるであろう。いずれにしろ、日々の濃度は、環境条件によって大きく変動することがわかる。

2) 測定の不確かさ

測定上の不確かさは、種々の過程から生ずる。ここでは、サンプリング期間を1ヶ月(度々用いられている)とした場合、捕集された ${}^7\text{Be}$ の壊変が、直後の計測結果に及ぼす偏りを検討してみた。図2には、その条件とサンプリング期間中の空気中濃度の仮想的設定とその効果を示した。現測定条件で、計測結果に影響するのは、サンプリング期間中の濃度変動である。サンプリングされたものが、ほゞ何の補正もなしにそのまま計りとれるのは、最後の日に、気中濃度が集中し、他の日は0である場合である。このとき1とした時の計測値の比を図2にあげてある。計測上一番極端な状態は(2)に示されたものである。この状態は、図1の頻度分布から、全く同じとは行かないが、それに近いような例を作ることができる。図2から、ここにあげたような測定条件では、もっとも最悪な場合、約32

あべみちこ・あべしろう・ゆきみさあ

$\%$ ($\approx 1 - 0.677$)、真の値より低く見積ることになる。サンプリング期間の中間に、計測値を換算することがあるが、それを極端にしたのが(3)のケースである。図中の0.823は換算によって1にもどる。この際も、最悪のケースは(1)である。極端の場合、+22% [ケース(1)]、-18% [ケース(2)]の差が生ずることになる。測定に対する不確かさのうち、一部の影響のみをあげたが、この効果は、上記の数値内に入ると考えられる。測定結果を見る時は、このような偏りも考慮すべきである。なお、実際に起り得るケースについて、検討を進め、その効果についても報告する。

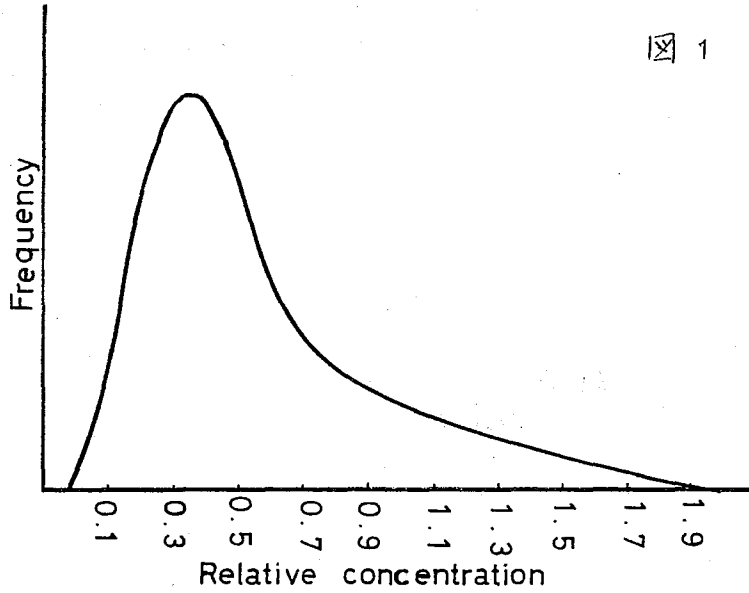


図 1

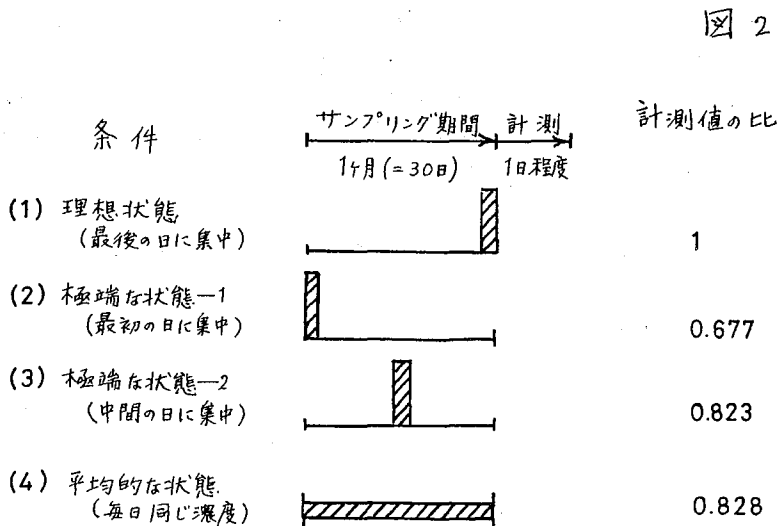


図 2

3A10

環境試料中¹²⁹Iの検出の試み

(筑波大化)の池田長生, 関李紀, 中村由美*, 長澤美穂子,
榎下マルガリーダ

緒言

ヨウ素の長半減期放射性同位体¹²⁹I(半減期: 1.57×10^7 年)は宇宙線によるキセノンの
破砕反応, 地球上におけるウランの自発核分裂などにより, 誘導放射性核種として絶えず
生成され, 現在, これにもとづく¹²⁹Iの同位体存在比は, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の原子比として, 大約
 3×10^{-14} と推定されている。近年, 原子力平和利用や核爆発実験に伴って, 環境に放出さ
れる¹²⁹Iの蓄積が重要な問題になりつつあり, 環境における¹²⁹Iの分布や挙動の実態を明
らかにすることが要望されている。しかし現在までに, 環境試料について, ¹²⁹Iを検出,
定量した例はまだ非常に少なく, その分析方法についても, なお検討すべき点が多い。

筆者らは放射化分析を利用し, $^{129}\text{I}(\beta, \gamma) ^{130}\text{I}$ の核反応で生成する¹³⁰I(半減期: 12.36
hr)の放射能を測定することにより, 海藻, 土壌などの試料について, ¹²⁹Iを検出するこ
とを試みた。

いま原子数 N なる¹²⁹Iの放射能 A_{129} を直接測定する場合には, その壊変定数を λ_{129} とす
れば, $A_{129} = \lambda_{129} N$ となる。一方, 同じ原子数の¹²⁹Iを線束密度 f の熱中性子で照射す
る場合, $^{129}\text{I}(\beta, \gamma) ^{130}\text{I}$ の核反応で生成する¹³⁰Iの放射能 A_{130} は, $A_{130} = N f \sigma S$ で与えら
れる。ここに σ, S はそれぞれ放射化断面積, 飽和係数である。従って, $A_{130}/A_{129} = f \sigma S / \lambda_{129}$
となる。 $f = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 6 hr照射の場合には, $A_{130}/A_{129} = 5 \times 10^4$ となり, 直接¹²⁹I
の放射能を測定する場合に比して, 感度が著しく向上する。

実験方法

試料としては, 市販の日常食用昆布(北海道日高産); 土壌(茨城県東海村石神)なら
びに, モニター用として, $^{133}\text{Cs}(\beta, \alpha) ^{130}\text{I}$ 反応で¹³⁰Iを生成し得る酸化セシウムを用いた。

昆布試料は乾燥重量100gを硝酸(1:1)と過酸化水素で分解, 蒸留し, 留出液は冷水に受
け, 過酸化水素を加えて酸化したのち, 四塩化炭素と振りまぜてヨウ素を抽出した。四塩
化炭素層を亜硫酸水と振りまぜてヨウ素を還元, 逆抽出し, 陰イオン交換樹脂のカラムに
通し, ヨウ素を吸着させ, ヨウ素による着色部分の樹脂約400mgをとり, 風乾後, 石英管
に封入して照射用試料とした。中性子照射はJRR-3($f = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)により, 1
hr行った。照射済み試料は水酸化ナトリウムで処理してヨウ素を溶離し, 硝酸と過酸化
水素を加えて四塩化炭素で抽出したのち, 亜硫酸水に逆抽出し, 測定管に移して, Ge(Li)
検出器により放射能を測定した。

土壌試料は風乾篩別試料10kgに担体として10mg Iのヨウ化カリウムを加え, 0.5N水酸
化ナトリウム30ℓで加熱, 溶出し, 遠心分離後, 上澄液を硝酸酸性にし, 過酸化水素を
加えて蒸留し, 留出液は水酸化ナトリウムの水溶液と四塩化炭素の2液層混合液に冷却し
ながら受けた。留出液に過酸化水素を加え, 四塩化炭素と振りまぜて, ヨウ素を抽出した。

いけだながお・せきりき・なかむらゆみ*・ながさわみほこ・えのしにまるがりーだ

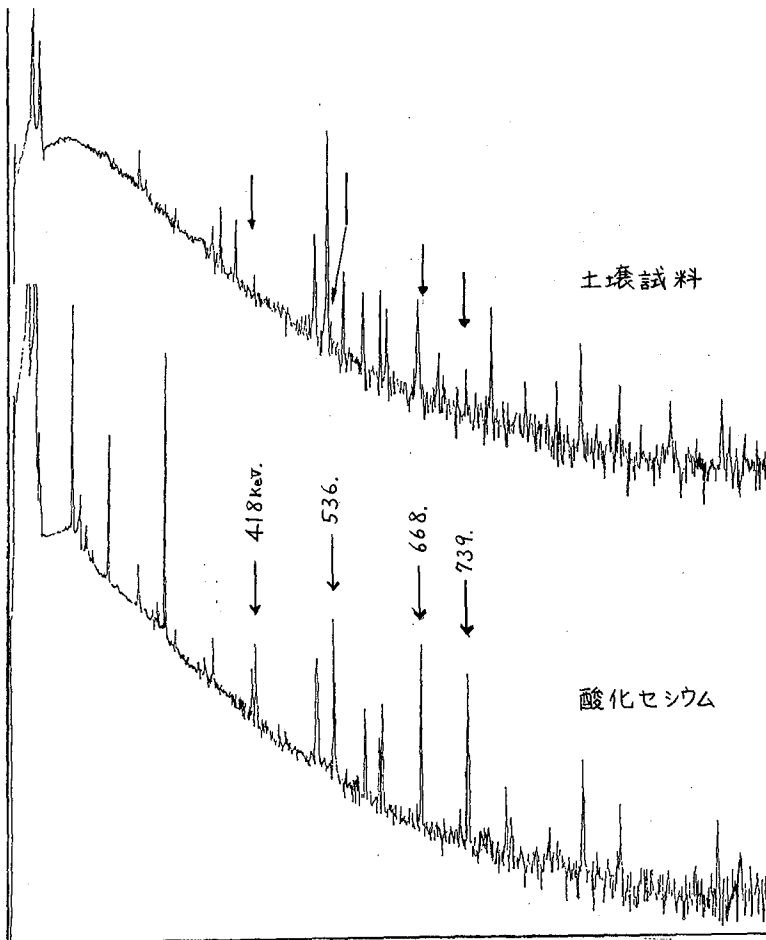
*現在, 東大RIセンター

次に四塩化炭素層を亜硫酸水と振りまぜてヨウ素を水層に逆抽出した。水層を活性炭200 mgのカラムに通してヨウ素を吸着させ、活性炭を風乾後、石英管に封入して照射用試料とした。中性子照射はJRR-4 ($f = 5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)により、6 hr 行った。照射済みの活性炭は1mgIのヨウ化カリウム担体を加えたのち、水酸化ナトリウム溶液で処理してヨウ素を溶出させ、以下海藻の場合と同様にして放射能を測定した。

酸化セシウムについては、80 mg を石英管に封入し、JRR-3 で1 hr 中性子照射を行った。照射後、 ^{134}Cs を除くために、水に溶解し、ヨウ化カリウムの担体を加え、以下海藻の場合と同様に処理してヨウ素を分離し、放射能を測定した。

結果

土壤試料、酸化セシウムについての γ 線スペクトルを図に示す。土壤試料については、僅かではあるが ^{130}I のピークが認められた。これより ^{129}I 含有量を概算すると、 $2 \times 10^{-10} \text{ Bq/g}$ となる。昆布試料については、上述の実験条件では、明確なピークは認められなかった。



(原研) 油井多丸 田中高彬, (東研) 滝上誠, (原研) 石河寛昭

液体シンチレーション計数装置(LSC)にマルチチャンネル高分析器(MCA)を接続すると頗る効果的に α 線測定を行なうことができる。この手法を用いると R_n および T_n 、さらにはこれらの娘核種を約100%の計数効率で定量することが可能となる。

1 試料調製: ^{226}Ra あるいは ^{228}Th の水溶液中で窒素バブリングを行なうと、液体シンチレーター中で R_n あるいは T_n を捕集できるので(図1)、これをそのままLSCで測定する。ここでは、液体シンチレーターに特にキシレン溶媒を使用しており、キシレンはトルエンよりも次の点で液シン用溶媒としてすぐれている。

すなわち、1) R_n および T_n の溶解度が高い、2) 計数効率が高い、3) 毒性が少ない、4) 酸化性も低い、5) 引火点が高いので保存しやすい、などである。なお、溶質は7 g/l の PPO を用い、 CaCl_2 溶質は使用していない。

2 測定系: 図2に示すような方式でLSCとMCAの接続を行なった。 α 線測定の場合にはスペクトルが比較的高い波高側に位置するので、特に雑音について考慮する必要はない。このため、必ずしも同時測定とは限らず、非同時測定(単一測定)でもよい。LSCとMCAから成る測定系を用いると次の利点を得られる。1) 試料調製が容易である、2) 吸収のない状態で測定可能である、3) 約100%の計数効率で測定可能である、4) β 、 γ 線などの混入放射線の影響を除去できる、5) CRTにより α 線スペクトルを適確にとらえることができる、さらには6) MCAのカーソル操作により迅速定量が可能である。このうち1)~3)はLSCがもつ特徴から得られ、4)~6)はMCAの便宜性に基つてのものである。すなわち、LSCとMCAの両者の利点を最大限に活用しながら α 線を測定できることになる。

3 α 線スペクトル: 本測定系によると、 R_n および T_n さらに、これらの核種から崩壊によって逐次生成される核種の α 線をとらえることができる。図3は R_n の捕集から6日後のスペクトルであって、 R_n 自体は約1/4に減衰しているが、 ^{214}Po の生長が明瞭に現われている。 T_n の場合は図4に示されており、真線の α 線スペクトルは T_n の捕集直

あぶりだした。たなまたかあきら。たさうえまこと。いしかわひろあき

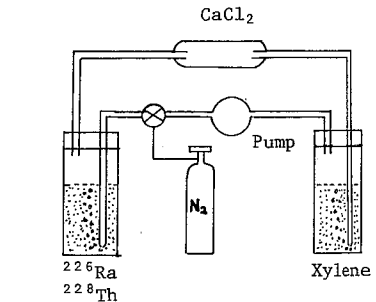


図1 試料採集装置

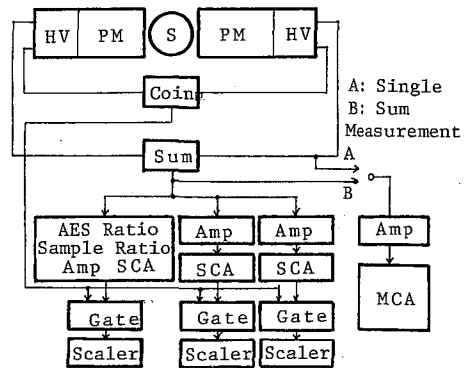


図2 測定系のブロックダイアグラム

後のもので、実線のスペクトルは30分後に得られたものである。Tnの場合は短半減期(55.3秒)なので急速にスペクトル形状が変化するため、刻々の変化をすべて観測可能である。

α線スペクトルのエネルギー判定には、 ^{113}Sn - $^{113\text{m}}\text{In}$ 、 ^{109}Cd - $^{109\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ および $^{131\text{m}}\text{Xe}$ の内部転換電子、ならびに ^{210}Po 、 ^{241}Am のα線スペクトルを使用した。

4 α線定量: MCAのカーソル操作によると容易かつ迅速にα線の全量を求めることができる。図3および図4のα線スペクトルはβ、γ線スペクトル上に重畳しており、これらの混入スペクトル部分を除去しなければならぬ。例之は、図3において ^{222}Rn と ^{218}Po 、さらに ^{214}Po から放射されるα粒子の総数 N_α はそれぞれ次式で求まる(図3)。

$$N_\alpha(^{222}\text{Rn}, ^{218}\text{Po}) = \sum_{i=l}^m C_i - \frac{1}{2}(C_l + C_m)(m-l+1)$$

$$N_\alpha(^{214}\text{Po}) = \sum_{i=m}^n C_i - \frac{1}{2}(C_m + C_n)(n-m+1)$$

5 環境放射能: 環境中におけるRnおよびTnはろ紙捕集法で捕集したのち、ろ紙をフィルター・カウント(可溶化剤を含む液体シンチレーター)で溶解すると、前述の水溶液試料の場合と同様の手法により、高精度でしかも迅速に定量することができる。なお、直接捕集法により液体シンチレーター中にかす状のRn、Tnを直接溶解させて測定を行った。

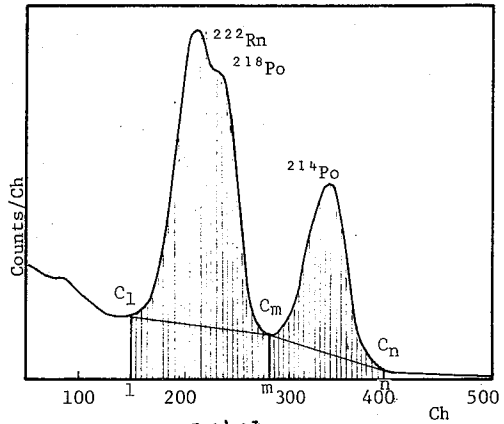


図3 Rnと娘核種のスペクトル

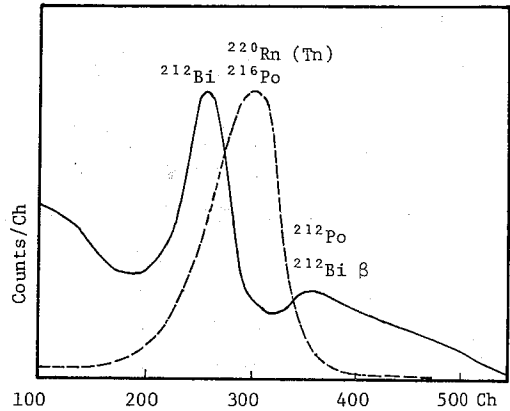


図4 Tnと娘核種のスペクトル

(九大理) 岡井富雄, 高島良正

(九州環境管理協会) 白石直典 松岡信明

原子力発電所や核燃料再処理工場の大型化に伴い、施設から放出される気体状放射性核種の環境汚染は将来大きな問題になると思われる。特に、放射性希ガスである ^{85}Kr は半減期が長く、長期間大気中に留まる為、局地的汚染だけでなく、世界的規模の汚染をもたらすといわれており、モニタリングの必要がある。しかし、大気中のKrの存在比は1.14ppmと小さいので、何らかの方法でKrを分離濃縮しないと現在の測定器では検出感度が足りない。そのため、Kr分離装置を用いて大気中のKrを分離し測定する方法が一般に用いられているが、ほとんどが目的とする地点の大気をポンベに採取し実験室に持ち帰り、実験室に据え付けた装置でKrを分離する方法をしており、装置は大型で複雑になっている。

我々は、大気中の ^{85}Kr 濃度を測定する為に必要なKrの捕集法、分離法および検出法について検討を加え、この結果を基に、さまざまな場所や時期に大気をサンプリングして測定出来るように、持ち運び可能なコンパクトなKr分離装置を考案したので、ここに報告する。

〔Kr分離装置の概要〕

Kr分離装置のブロック図を図1に示した。モレキュラシーブトラップおよび活性炭トラップはステンレススチールで作成し、おのおのモレキュラシーブ13X 1/8'ペレット120gと活性炭4~8メッシュ60gを充填した。クーリングコイルは内径10mm中外径8mm中の銅パイプ100cmをらせん状に巻いて作り、分離カラムは内径6mm中外径8mm中の銅パイプ200cmをらせん状に5重巻きして、後で述べるような最適な充填剤を詰めてカラム一段で分離が行なえるようにした。大気吸引用ポンプはマイティーポンプGC-20D型を使用した。これらをつなぐ配管は外径6.35mm中の銅パイプを使用し、接続は銀ろう付けを行って装置の振動によって破損のないようにシンチレーションパイプ以外全て金属製とした。また、Krの大気中存在比が1.14ppm以外の場所でも ^{85}Kr 濃度の測定ができるように、積算流量計で大気捕集量を測って、捕集量から大気中の ^{85}Kr 濃度を計算することにした。

〔Krの捕集、分離、検出法〕

Krの捕集は、ポンプで大気を吸引して大気中の H_2O と CO_2 をモレキュラシーブトラップとドライアイスで冷却したクーリングコイルで除去した後、液体窒素で冷却した活性炭トラップに行った。活性炭には同時に大量の O_2 と N_2 が捕集されており、このままでは O_2 と N_2 が多すぎて分離カラムでKrの分離ができないので、活性炭から O_2 と N_2 を除去する方法を検

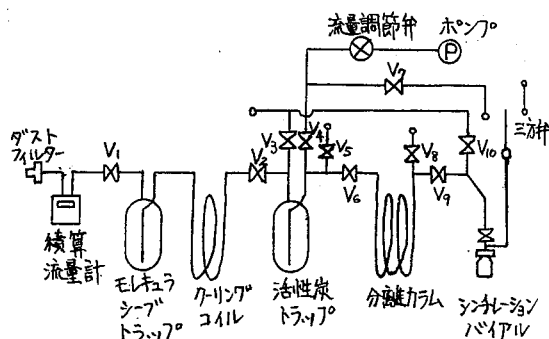


図1. Kr分離装置のブロック図

おかいとみお・たかしまよしまさ・しらいしなおすけ・まつおかのぶあき

討した。液体窒素に変えてドライアイスで活性炭トラップを冷やし、Heガスを1ℓ/minの流速で60分間トラップ内に流すことによって、Krの損失なく大部分のO₂とN₂が除去できた。Krと他の気体(O₂, N₂, Ar, CH₄, Xe, Rn等)との分離は分離カラムで行った。実験の結果、カラムの充填剤としては、モレキュラシーブ5A(30~60メッシュ)39.2gと活性炭(30~60メッシュ)0.8gの混合物が最適であった。活性炭トラップを加熱して活性炭内の気体を全て液体窒素で冷却したカラムに移した後、液体窒素の変わりに-43°Cに冷やしたエチレングリコール浴にカラムをつけて、気体を展開することにより、図2のようにKrと他の気体を分離できた。図2は熱伝導度検出器を使って分離の様子をレコーダーに記録したもので、展開時間はカラムをエチレングリコール浴につけてからの時間である。

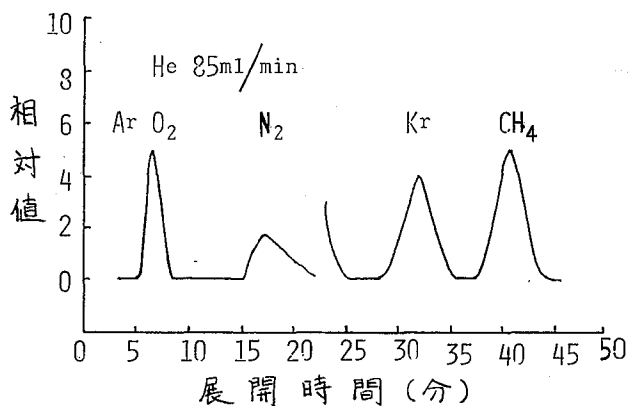


図2. 分離カラムによる分離チャート

分離したKrは、バルブV₆, V₄を操作してシンチレーションバイアルに導びき、次の手順でシンチレーション溶液に溶かした。バイアルには前もってシリカゲル3gを入れて液体窒素で冷却しておき、バイアルに導びいたKrをシリカゲルに吸着させた後、ポンプでバイアルおよびライン内のHeガスを排気する。次に、バイアルにシンチレーション溶液20mlを入れた後、液体窒素をバイアルから除いて溶液が常温に戻るまで放置する。溶液が常温に戻ったらバイアルを装置からはずして、さらに2mlの溶液をすみやかに加えてバイアルを溶液で一杯にしてふたをする。

以上の操作で、大気500ℓ中のKrを分離してシンチレーション溶液に溶かした時の所要時間は3時間であり、Krの回収率は80%である。

⁸⁵Krの測定は、アロカ製液体シンチレーションカウンターLSC-LBIで行なうこととして、⁸⁵Kr標準ガスを購入して測定条件および計数効率等を決定したので、これらについても報告する。

3A13

γ線スペクトロメトリーにおける環境試料の成分組成と減弱係数

(日本分析センター) ○佐藤兼章 樋口英雄 武田健治

(日本原子力研究所) 野口正安

1 目的

環境試料のγ線スペクトロメトリーにおいて、容積試料に由来するγ線自己吸収の影響は数10%にも達することがあり、分析の信頼性を高めるためにはその補正は不可欠である。そして、如何なる補正法においても試料物質に対する減弱係数のデータは必要となるが、一般的には測定試料の元素組成がわからなければ減弱係数を求めることはできない。ここに述べる手法は、とくに灰化物試料のように元素組成の複雑な物質に対する減弱係数を決定するのに有用な手法である。

2 実験

- (1) 測定対象試料 : 海産生物(こんぶ, わかめ, あじ等), 陸上植物(きゃべつ, ほうれん草等)を500°Cで48時間灰化したもの、土壌については110°Cで48時間乾燥した後9×9mmのふるいを通したものを試料とした。
- (2) 主成分元素の定量 : Na, K, Ca, Mg, Fe, Mnは蛍光光度法、原子吸光光度法を用いた。P, SiはMg₂P₂O₇, SiO₂として重量法を用い、ClについてはAgNO₃による滴定法を用いた。
- (3) 質量減弱係数の決定 : Ba-133(≈5μCi)を試料上から照射しGe(Li)半導体検出器により測定し、81keVおよび356keVの両γ線の物質中の透過率から光電効果による質量減弱係数とコンプトン散乱による質量減弱係数を算出した。測定装置の概略を図-1に示す。

3 結果・考察

γ線の相互作用断面積は実験と理論によって求められているが、そのエネルギー依存性を示す関係式はかなり複雑である。また、物質の元素組成が明らかでない時は計算によって求めることは出来ない。そこで、Ba-133の81keVおよび356keVの両γ線を用いて光電効果による質量減弱係数とコンプトン散乱による質量減弱係数を次の様な半実験式を用いて同時に決定した。なお、コヒレント散乱および電子対生成によるものは無視する

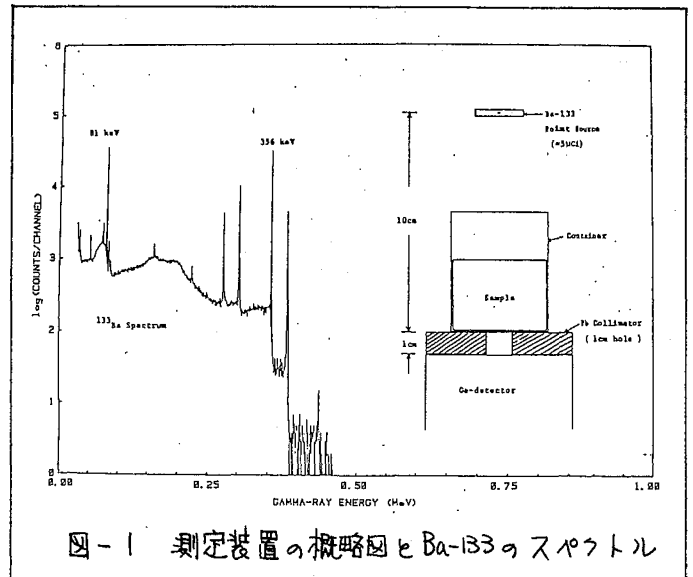


図-1 測定装置の概略図とBa-133のスペクトル

さとうかゆあき・ひぐちひでお・たけだけんじ・のぐちまさやま

こととした。γ線エネルギーをE (KeV), 物質の原子番号をZとすると、全質量減弱係数 $\mu_m(E)$ は次式で近似される。(ただし $50\text{keV} < E < 2000\text{keV}$)

$$\mu_m(E) = A(Z)E^{-3.2} + B(Z)\exp[0.408\ln E - 0.066(\ln E)^2]$$
 上式の右辺が1項は光電効果、が2項はコンプトン散乱を表わすものである。 $\mu_m(E)$ は81keVと356 KeV についてそれぞれの平行線束の透過率(I_0/I_x)より、

$$\mu_m(E) = \ln(I_0/I_x) / x_m$$
 で求められる。 x_m は物質の厚さ(g/cm²)である。 $\mu_m(81)$ と $\mu_m(356)$ の実測値よりA(Z)およびB(Z)を連立方程式を解いて求め、 $\mu_m(E)$ の関係式を決定する。陸上植物(牛乳を含む)9種および海産生物21種の灰化物と土壌類17種の試料につき全質量減弱係数、光電減弱係数、コンプトン減弱係数を求めた。その結果を図-2、図-3に示す。

主成分分析の結果ではP, Ca, K 量が試料の種類によって差がみられたものの、環境試料を測定するγ線スペクトロメトリで対象となる150 KeV以上では質量減弱係数はほとんど変化せず、試料の種類には依存しないことがわかった。特に土壌類については±1.3%程度で一定であった。(実験値の推定誤差±1%程度) 一方、およそ100KeV以下の低エネルギーではかなり異なる値を示した。とくに、灰化物試料についてはその幅が大きく、主成分元素の差が表われていると思われる。光電効果のみで見ると、土壌類と灰化物試料との差が明瞭となった。

以上のことから、150 KeV以上のγ線を対象とする環境放射能測定の際には代表的な試料の全質量減弱係数をこの様な手法で求めておけば良いことがわかった。さらに、元素組成の不明な物質に対する全質量減弱係数を決定できるという事は自己吸収補正の際に十分に活用できると思われる。

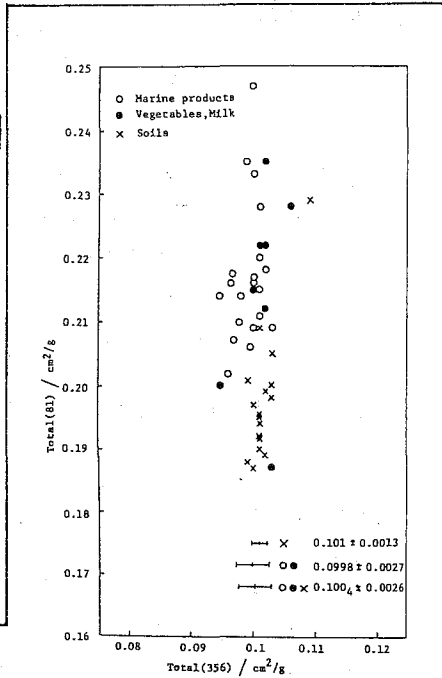


図-2

81keVおよび356 KeV に対する全減弱係数

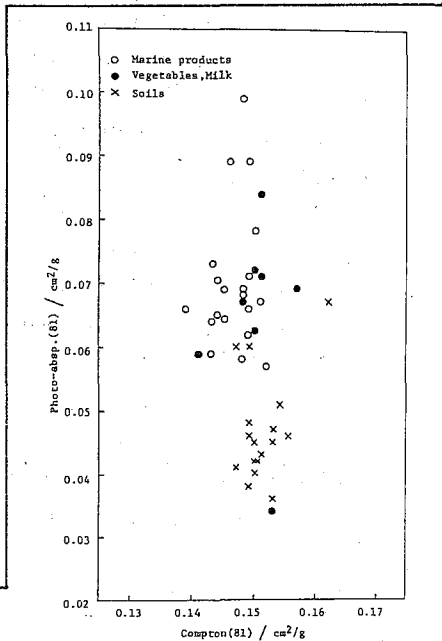


図-3

81 KeV に対する光電およびコンプトン 減弱係数

3A14

同時・非同時ガンマ線スペクトロメーターによる環境放射能の多次元測定

○海老原 寛・渡辺 浩 (筑波大学アイソトープセンター)

梅津 武司・南迫洋子 (水産庁東海区水産研究所)

- 1. 緒言** 環境試料などの微弱ガンマ線を測定する目的で鉛しゃへい付測定箱を設計製作し、NaI (Tl) - Ge (純) 検出器による同時・非同時計数回路を組み立て、その特性試験を行なった。環境試料を対象とする同時計数では特定のエネルギー領域にゲートをかけたゲーテッド同時計数を行なうために多次元波高分析器を用いて、放射線のパルスとそれが発生した時刻との相関事象を二次元収録し、一回の測定データから多種類のゲーテッド同時計数スペクトルを得ることを試みた。標準試料および幾つかの環境試料 (海底土・灰化海産生物) などについてゲーテッド同時計数と非同時計数を行なった結果について報告する。
- 2. しゃへい付測定箱の製作と性能** 測定箱は縦長の設計とし、しゃへい体は外側が80mm厚の鉛、内側が5mm厚のアクリル板、その中間に20mm厚の無酸素銅をはさんだ三重積層構造とした。また床からの放射線をししゃへいするために100mm厚の鉛を6mmの鉄で包んだものを測定箱の台座を兼ねて床面に設置した。測定箱の内容積は390×390×840mmで、これに台座・鉄わく・検出器の上下機構・検出器2台を装着すると総重量は約3.5トンとなる。
しゃへい効果を調べるためにGe (純) 検出器だけを動作させて、測定箱の内側と外側 (室内) のバックグラウンドを測定した ^{40}K の / 46 / keV および ^{208}Tl の 26 / 5 keV の面積は測定箱内ではそれぞれ 3 / 1000 と 9 / 1000 に低下した。
- 3. 検出器** 主検出器にはクローズドエンド型長キャップのイントリンシックGe検出器 (PGT社製 IGC-465、55 ϕ ×45mm、108 cm^3 、1333keVの分解能2. / keV、相対効率21.8%) を使い、副検出器は井戸型NaI (Tl) 検出器 (Harshaw社製HK-574、150 ϕ ×150mm、中央に75 ϕ ×100mmの井戸、662keVの分解能14%) を使い、主検出器の先端が副検出器の井戸内に 合する配置とし、試料は主検出器の直上に置き上から副検出器を被せる。
- 4. 計数回路** Ortec社製のNIMモジュールを用いて図1に示すような同時・非同時計数回路を組んだ。同時と非同時の切替はユニバーサルコインシデンス回路のスイッチで行なう。GeおよびNaIからの信号は独立した2台のADCを介してミニコン (Multi-20、24Kバイト) に入力され、時間信号 (コリレーションパイロット) とともに磁気テープに収録する。測定終了後NaIの信号をゲートするために、ミニコンを収録モードから編集モードに切替え、種しゅなエネルギーゲートでトリガーした場合のGe側のスペクトルを出力させた。
- 5. 測定結果** 標準点線源を用いて同時計数回路の時定数を調整した後、環境試料に似せたマトリックス (アルミナ、海砂、寒天、硫酸カリウム) を用いて ^{60}Co 、 ^{137}Cs などの標準線源を作り、(a) 非同時、(b) 同時 (ワイドゲート)、(c) ゲーテッド同時 (ナローゲート) などのモードで測定した。Geのみの一次元測定法と (a) 法 (b) 法の比較のために ^{60}Co と ^{137}Cs の混合線源を測定した結果を図2に示す。 ^{137}Cs (662keV) に対するピーク対バックグラウンドの面積比は (a) 法によって、また ^{60}Co (1333keV) に対するそれは (b) 法によってどちらも2.4倍向上する。さらに ^{60}Co のような同時放出ガンマ線を持つ核種ではそのエネルギーを含む範囲 (たとえば1000-1500keV) のゲートをかけた (c) 法を行えばバックグラウンド成分はゼロに近くなるので、検出効率は多少悪くなるが精度は格段に向上する。(c) 法による ^{60}Co 容積線源 (80ml 寒天) の検出限界は 4×10^5 秒の測定で約 / pCi (3 σ) である。

えびはらひろし、わたなべひろし、うめつたけし、みなみさようこ

6. 環境試料の測定 環境試料で問題となる人工放射性核種は非同時または単独ガンマ線放出核が約20種、同時ガンマ線放出核が約10種ある。前者は (a) 法で検出定量し、後者は (b) 法で検出した後、核種ごとにゲートを変えて (c) 法により定量した。実際に定量できた核種は¹³⁷Csと⁶⁰Coだけであったが、一例として⁶⁰Coに対して (c) 法を適用した場合のスペクトルを (b) 法のそれとともに図3に示す。また幾つかの環境試料についての測定結果を表1に示す。

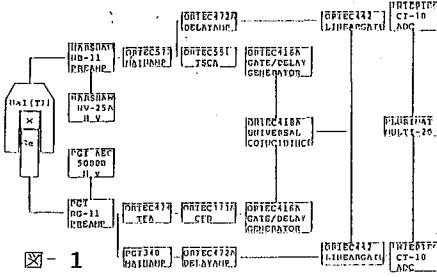


図-2 Block diagram for gamma-gamma coincidence

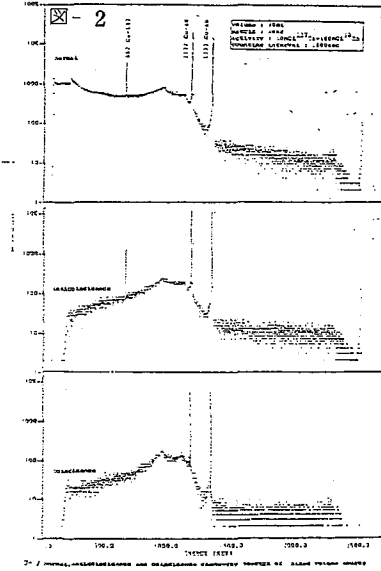
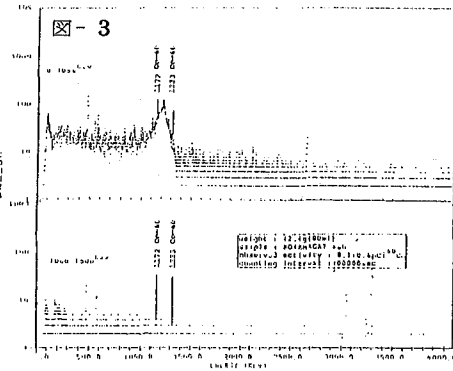


表-1 Gamma-ray measurements of several environmental samples

counting interval=400000sec

No	sample	collected point	collected point	weight (g)	counting date	observed activity(pCi)	
						anticoinc	gatedcoinc
1	Gomphina melanaegis	off Tokai	78-2-1	42.4	80-4-17	¹³⁷ Cs 5.4±0.7	⁶⁰ Co 8.1±0.6
2	Euphausia superba	S 64 55 6 E111 34 6	77-12	34.9	80-4-22	-	-
3	Sardinops melanosticta	off Tokai	78-1-17	58.0	80-4-26	¹³⁷ Cs 9.8±0.7	-
4	Postlarva of Engraulis	off Tokai	78-8-28	31.1	80-5-1	¹³⁷ Cs 9.2±0.7	-
5	Higikia fusifarme	Kanagawa Arasaki	79-4-12	59.6	80-6-25	-	-
6	Higikia fusifarme	Ibaraki Isozaki	77-5-18	57.7	80-7-2	-	-
7	Gomphina melanaegis	off Tokai	78-8-28	47.2	80-7-7	-	⁶⁰ Co 32.0±6.2
8	Marine sediment	off Tokai	78-7-10	66.2	80-7-12	-	-
9	Euphausia pacifica	off Tokai	78-5-26	27.7	80-7-17	-	-
10	Septifer Virgatus	Ibaraki Isosaki	79-7-20	44.1	80-7-29	-	-

3A15 天然放射線の水および土による遮蔽効果

(金沢大理) 小村和久 O塚本政樹 阪上正信
LRL

低レベル放射能測定では測定器のバックグラウンドをいかに下げるかが問題となる。とりわけ通常の遮蔽では除ききれない宇宙線成分に対しては浮遊計数ヤトンネル、ガム塩堤などを利用する方法が有効である。当施設では極低レベルの放射能測定を目的とする地下測定室設置の計画があり、その基礎データを得るためNaI(TL)検出器を用いて海中および地下トンネル内の天然(放射性核種からの)線および宇宙線)放射線の減衰を測定した。

1. 水による遮蔽効果

水中での放射線測定は、バックグラウンドが低く、また任意の深さで測定できる利点がある。測定には塩ビの管を加工して作ったケースに7.6cmφ×7.6cmのNaI(TL)検出器を入れ、約7mの深さまで測定できるものを用意した。小型のプラスチック船に載せたIK-MEAを用いて0→10MeVまたは0→0のエネルギー領域のスペクトルを測定した。

測定は海中に設置したTZD(近畿大グループ)との比較を目的に美浜原子力発電所(福井)の丹生大橋近くの水深4.7mの地点で行った。得られたスペクトルを解析し、宇宙線成分および天然放射性核種の寄与を求めた。3MeV以上の成分を宇宙線によるものとし、海面での空間線量率を3.4μR/hrとした。一方、大気中および海水、海底土等に含まれるU系列、Th系列、⁴⁰Kの寄与については岡野氏の方法でスペクトル解析を行い、線量率を計算した。海水中の⁴⁰K(〜300pCi/l, 0.12μR/hr)および3MeV以下の領域での宇宙線成分の寄与を差し引いて大気、海底土からの寄与とした。

1回目の測定は前日からかなりの降雨があり、河川からの流入水で海水が濁った状態で、さらに測定地点に向う途中、激しい降雨があった。2回目の測定は雨の影響のない時に行った。

これらの結果を図1, 2に示す。

図より宇宙線成分の寄与は5mで約1/3に減衰することかわかる。⁴⁰Kの寄与を除いた天然放射性核種の寄与は、両ケースとも急激に減るが、雨のない場合(図2)では水深50cmでほとんど吸収されてしまうのに対し、雨の場合(図1)は1.5m

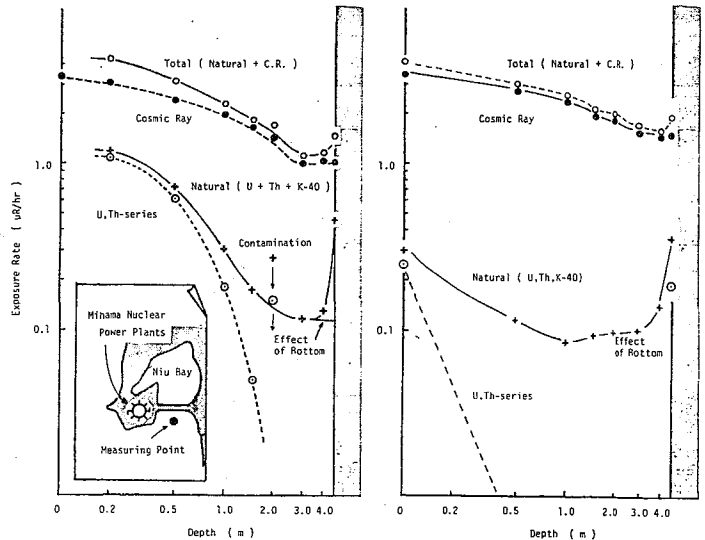


図1 海中の深さによる放射線成分の減衰(水深4.7m) 激しい降雨のあり測定

図2. 同左 雨の影響のない場合

まで影響が残っている。これは激しい降雨のさいに海水の表層の約1mまで雨によって大気中から洗い落とされた ^{222}Rn の娘核種 ^{214}Pb , ^{214}Bi が分布していることを示すものと思われる。一方、海底から1m以内では海底土の影響があらわれる。

2. 厚い土被りによる宇宙線成分の遮蔽効果

厚い土被りによる宇宙線の遮蔽効果を調べるため、手取川ダム堰堤のトンネル内(110m)、LLRL近くの廃坑に付いた石切場(10~20m)、および山口県・秋吉台の景清洞(60m)でNaI(Tl)検出器による測定を行った。得られたスペクトルの高エネルギー部分を図3に示す。手取川ダム堰堤内では各エネルギー領域とも最も低く、地上の約140分の1に減少し、石切場で40分の1、景清洞で70分の1程度になる。

水中での測定結果もあわせ、水層に換算した土被りの深さ(速度 2.5g/cm^3 を仮定)と宇宙線成分の減衰の様子を図4に示した。浅いと3mでの急激な減衰は宇宙線の軟成分(電子、 γ 線など)の吸収によるもので、深さとともにゆるやかに減衰するのはミューオンのように貫通力の強い硬成分の吸収に対応するものと考えられる。この結果、宇宙線成分で放射線検出器のバックグラウンドとして専らするものの減衰の目安は50m.W.Eで10分の1、200m.W.Eで約100分の1になることがわかった。

既存のトンネルを利用して地下測定室を設置するものとするれば、土被り110m(最深部150m)の手取川ダムは有力な候補となる。測定地点の γ 線空間線量は $9.2\mu\text{R/h}$ で、この値は普通のコンクリート建屋内と同程度であり特に高い訳ではない。

また、空気の流通がよく、トンネル内の空気中の ^{222}Rn 濃度が大気中のそれと大差ないことも有利である。ダム堰堤トンネルの欠点はトンネル内の空間に制約があること、湿度が高いこと、冬季の交通の便が悪いこと(積雪2m以上)である。

鉄・鉛・水銀等で十分遮蔽した相対効率15%程度のGe(Li)検出器をニール放射線した場合に期待されるバックグラウンド計数率は0.1~3MeV領域で10cpm以下となる。ちなみに鉄20cm・水銀5cmで遮蔽した検出器の場合、現在25cpmである。

図4. 土被りの深さと宇宙線の減衰

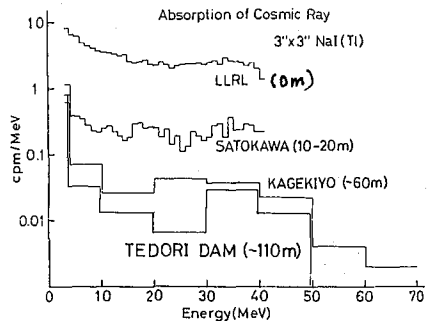
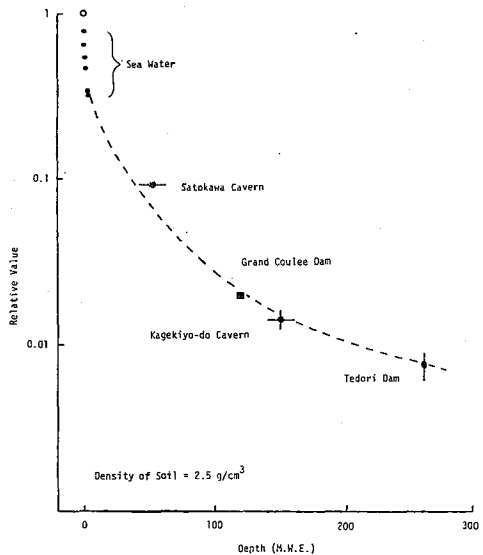


図3. 厚い土被りによる宇宙線成分の減衰



3B01

Tl(I)-Tl(III) 硫酸溶液系の同位体交換反応

— 添加アルコールの効果の再考 —

(静岡大理) ○長谷川 昭彦 池田 力文

1 緒言

同位体交換反応における交換反応速度におよぼす因子の一つとして溶媒の影響について前回の放射化学討論会において報告した。

今回は同様に Tl(I)-Tl(III) 硫酸溶液系における各種のアルコール類を溶媒として添加したときの交換反応におよぼす効果について、さらにデータの検討を加えるとともに反応機構の再考を試みたいので報告する。

2 結果と考察

実験方法については既に報告したように、 Tl^+ および Tl^{3+} の担体濃度はそれぞれ 3.96×10^{-3} mole で $20^\circ C$ 一定温度で交換反応を行なった。添加する溶媒として、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコールおよびセブチルアルコールをあらかじめ、 $0.2 \sim 2$ mole の範囲の濃度になるようにそれぞれ調製したものをを用いた。 $^*Tl(I)$ と $^*Tl(III)$ の分離はクロム酸タリウム沈殿法を用いた。交換反応速度 (R) については常法に従い McKay の式から求めた。 $\ln(1-F)$ と時間との直線関係から最小二乗法を用いて半交換時間を求め交換反応速度定数 (k) を算出した。

アルコール類を添加した場合、いづれの系においても添加濃度の増加とともに交換反応速度が減少する結果を得た。前回の報告においては、イソプロピルアルコールおよびセブチルアルコールの場合、添加濃度の増加とともに反応速度が上昇する結果を得たが、再検討した結果前回のデータはあやまりであることがわかった。従ってメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、セブチルアルコールの順に交換反応速度が小さくなることがわかった。

交換反応速度定数 (k)、交換反応速度 (R) および Tl(III)-Solvento complex の安定度定数 (K_i) とすると式 (1) ~ (4) のようになる。

$$R = k [Tl(I)] [Tl(III)] \quad (1)$$

$$k = \frac{k_0 + \sum_i k_i K_i [HA]^i}{1 + \sum_i K_i [HA]^i} \quad (2)$$

$$K_i = \frac{K_i'}{[H^+]^i} = \frac{[TlA_i^{+(3-i)}]}{[Tl(III)][HA]^i} \quad (3)$$

$$\frac{R}{[Tl(I)][Tl(III)]} = \frac{k_0 + k_1 K_1 [HA]}{1 + K_1 [HA]} \quad (4)$$

はせがわ くにひこ, いけだ かづぶみ

ここで $k = k_1 + \phi_1 / K_1$ とおくと $\phi_1 = (k_0 - k) / K_1$ となり、イソプロピルアルコールおよびtert-ブチルアルコールについては図1のような結果を得た。この図の直線関係から直線を補外した値、 k_1 、および勾配、 K_1 、を表1のような結果を得た。表から K_1 の値が大きくなるに従って反応速度が小さくなる。しかし

Tl^{3+} 原子とアルコールが配位して出来る solvato complex が交換反応に関与するものと考えられるが、硫酸溶液系における SO_4^{2-} イオンに対する交換反応速度との関連については現在検討中である。

アルコール濃度と交換反応速度との関係から、アルコール濃度の逆数プロットにより得られたそれぞれの溶媒中における反応速度を求めた。

交換反応は Tl^{2+} と Tl^{3+} との原子の衝突によって起こると考えると、それぞれの溶媒中での原子間距離が重要な反応の因子となると考えられる。従って Tl^{2+} - Tl^{3+} 間の距離は、t-BuOH、i-PrOH、EtOH、MeOH はそれぞれ 9.1、11.7、13.5、15.7 を得た。図2には示すように交換反応速度の対数と原子間距離の間に極めてよい直線関係を得た。

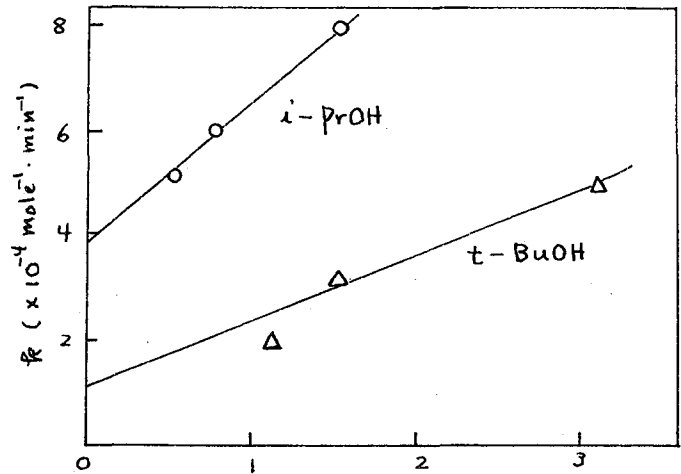


図1 交換反応速度定数と ϕ_1

表1 反応速度定数と平衡定数

	k_1 (x 10^4 mole $^{-1}$ min $^{-1}$)	K_1 (mole $^{-1}$)
MeOH	2.2	1.7
EtOH	2.0	3.3
i-PrOH	3.8	4.0
t-BuOH	1.3	7.7

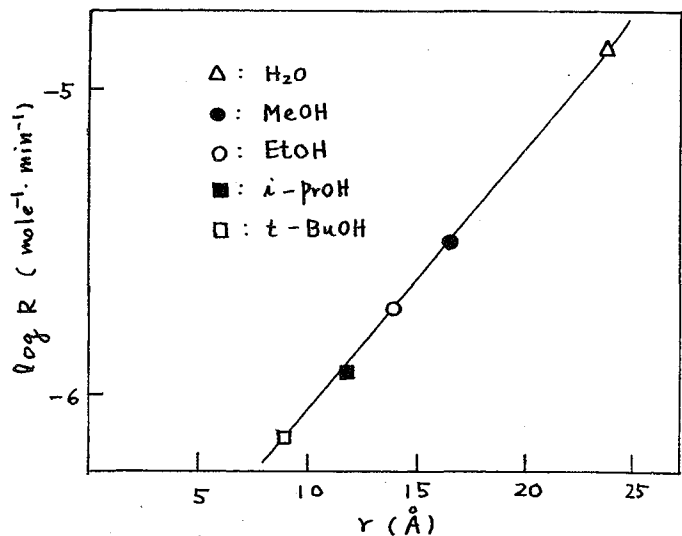


図2 交換反応速度と r

1 はじめに リン酸ジルコニウムは大きい比交換容量や陽イオンに対してすぐれた選択性をもつ陽イオン交換体である。また、この交換体は多くの試薬に対して安定で、強い放射線や高温に対して強いという特長を有する。このため従来から相当詳しく研究されている。すなわち、イオン交換挙動の平衡論的研究や、結晶性リン酸ジルコニウムを用いる構造化学的研究などである。しかし、イオン交換反応の速度論的見地からの研究はほとんど行われていない。本研究は、結晶性リン酸ジルコニウムのイオン交換体としての性質をイオン交換反応速度を通じて明らかにしようとするものである。研究の第一歩としては出来るだけ単純な系を取り上げることが望ましく、そのために常に化学平衡が成立している条件下での研究、すなわち、同位体交換反応の研究を行うことにした。また、陽イオンとしては、溶媒中で複雑な化学反応を起さず、ほとんどの化合物はイオン結晶性であるNa⁺イオンを用いることにした。

2 実験方法 1) Zr(²²NaPO₄)₂·3H₂Oの調製: 井上らの方法¹⁾に従って合成したZr(NaPO₄)₂·3H₂Oをふるい分けと水篩法を用いて出来るだけ精密に分級し、第1表に示すような粒度を持つ試料を得た。粒子の大きさは顕微鏡観察により測定した。こうして得た試料1gを²²Naを約50μCi含む0.1M NaOH溶液10cm³中に浸漬し、密栓して時々かきまぜながら40°Cで2週間放置した。

第1表 試料粒子の大きさ

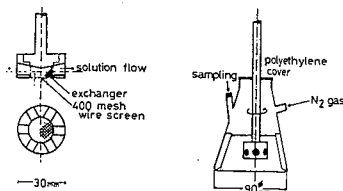
試料	平均の結晶粒の大きさ (μm)		
	長さ	幅	厚さ
1	413 ± 31	333 ± 40	16 ± 5
2	286 ± 44	238 ± 32	16 ± 3
3	190 ± 24	159 ± 15	16 ± 2
4	127 ± 16	111 ± 23	16 ± 2

分別後洗浄液のpHが10.3となるまで純水で洗浄し、飽和NaCl溶液デシケーター中に2週間以上保存したのちに交換反応速度測定の実験に供した。この操作により試料中のNaは約40μCi/gに一樣に²²Naによってラベルされていることを確認した。

2) 同位体交換反応速度の測定: 試料0.4gを第1図左に示すCageの中に入れたのち攪拌器

のシャフトの先に取り付け、あらかじめ一定温度に保たれた三角フラスコ中の溶液200cm³中に浸漬し回転させた。(第1図右) 反応の進行と共に上澄液の一定量を適時取り出し井戸型シンチレーションカウンターによりそのγ放射能を計測した。この結果から反応の進行度を計算した。

3 結果 まず、攪拌速度の交換反応速度に及ぼす影響をpH=11の0.01Mおよび5M NaNO₃溶液中で測定した。その結果溶液の濃度が5Mの時は攪拌速度の影響を受けないが、溶液の濃度が0.01Mの時は攪拌速度と共に交換速度が速くなり毎分1000回転以上になると一定となることが分



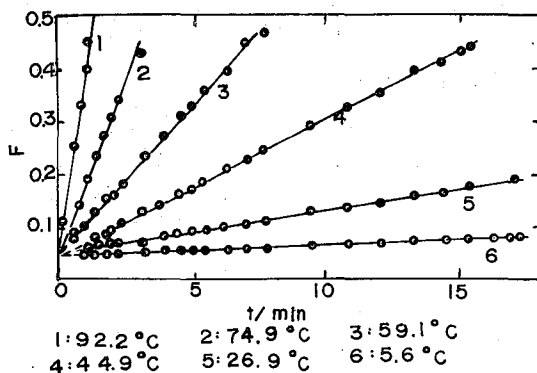
第1図 実験装置

いのうちやすし・やまだよしむね

かった。この結果から以下の実験は、回転数を毎分1400回転に固定して行った。ついで、各種濃度の NaNO_3 , NaCl 及び 0.1N NaOH 中 ($\text{pH} > 11$) で交換速度を測定したところ、同位体交換速度は陰イオンの種類や、 Na^+ イオンの濃度が 0.5M 以上の時にはその濃度にも依存しないことが分かった。これらの結果から同位体交換速度は、溶質が関与している反応や溶液内の移動過程には律速されておらず、固相内の移動過程や反応に律速されているものと結論できる。また、 Na^+ イオンの濃度が 0.5M 以上のとき $F < 0.4$ の範囲内で F と \sqrt{t} の間に直線関係が成立するが、これはこの条件下では、この反応が無限体積条件下での粒子内拡散律速であることを意味する。 F の値が大きいか場合や Na^+ イオン濃度が低い場合 F と \sqrt{t} の間には直線関係が成立しないが、この条件下では無限体積条件の近似が成り立たないためと考えられる。

ついで、同位体交換速度の粒子の大きさによる影響を 5M - NaNO_3 中で調べた結果、交換速度はその影響を受けないことが分かった。粒子内拡散律速の場合、交換速度は球型の結晶については半径の2乗に逆比例し、平板型の結晶についてはその厚さの2乗に逆比例する。用いた試料粒子は薄い平板状結晶でその厚さは粒度にかかわらず一定である。また、本結晶の構造は層状を成しており、層方向とそれと垂直方向について結晶異性が有り、平板の厚みは層の厚みに相当する。このことから交換速度は層に垂直な方向の拡散に支配されているものと推定される。したがって、交換速度の解析には平板モデルを適用すればよく、得られた拡散係数は層に垂直方向の値であることが分かる。第2図には同位体交換速度の温度依存性を示す。 F と \sqrt{t} の関係は、 F が小さい間は急激な立ち上りを見せているが、それ以後は F が約 0.4 まで直線関係が成立している。また、この直線を $t=0$ まで外挿すると、いずれの場合もその切片は 0.05 付近で一致する。これは交換体表面の結晶が不完全な部分と、溶液の間で速やかに交換平衡が成立したのちに粒子内部への拡散が起ることによるものと考えられる。この立ち上り部分が、これに続く直線部分の傾きに与える影響を補正して拡散係数を求め、その対数値を $1/t$ に対してプロットした。両者の間には良い直線関係が成立した。これから拡散の活性化エネルギーを計算したところ 101 kJ/mol の値を得た。

以上の実験ではすべて乾燥した試料を用いたが、あらかじめ十分水となじませた試料を用いても以上と全く同じ結果が得られ、次報に述べる熱処理を施した試料の場合と異なっている。



第2図 同位体交換反応速度 (試料No.1)

1) Y. Inoue and Y. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan., 52(2) 3528 (1979).

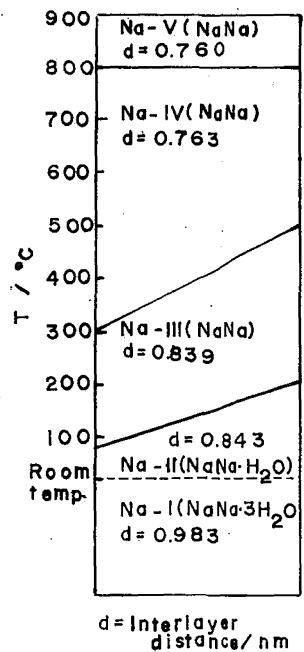
1 はじめに 前講演で $Zr(NaPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ に対する Na^+ イオンの同位体交換反応について報告したが、この化合物は、 $pH=11$ 以上の Na^+ イオン溶液によって室温でペーリン酸ジルコニウム、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ を処理して得られたNa型リン酸ジルコニウム(以後Na-Iと呼ぶ)である。この化合物に適切な処理を施すと、これとは含水量や結晶構造が異なるいろいろな型のNa型リン酸ジルコニウムを生じる。本研究は、このようにして得られたいろいろな相のNa型リン酸ジルコニウムに対する Na^+ イオンの同位体交換反応速度を調べようとするものである。

2 実験方法 1) 各種のNa型リン酸ジルコニウムの調製: 前講演と同じ方法で合成したNa-I相を室温から1000°Cの範囲で2日間熱処理したのち室温まで冷却した試料についてX線分析を行い、熱処理温度と生成する相の関係を求めた。その結果を第1図に示す。ただし、Na-II相は室温において2週間以上保存すると得られる。この結果からNa-I相を P_2O_5 デシケータ中に3週間以上放置してNa-II相(1水和物)を、250°C、700°C および900°C で2日間熱処理して3つの無水相、Na-III相、Na-IV相およびNa-V相を得、Na-II相、Na-III相およびNa-V相は P_2O_5 デシケータ中に、Na-IV相は減圧した P_2O_5 デシケータ中に保存した。

2) 同位体交換反応速度の測定: 前講演と同じ方法を採用した。

3 結果 1) 各相の相安定性: 同位体交換反応速度を測定するに先立って各相の相安定性を調べ以下に述べるような結果を得た。Na-IVは室温で非常に不安定でNa-III相に変化する。その速さは保存雰囲気中の相対湿度が高い程、または相を生成したときの熱処理温度が低い程速い。しかし、700°Cで熱処理して得たNa-IV相は P_2O_5 デシケータ中でほぼ2週間安定に保存できる。ついで、 H_2O 、0.1M NaOH および0.1M NaCl 溶液中にこれら各相を浸漬した時に相変態を起すかどうか調べた。その結果を第1表に示す。この表から、Na-I相から無水相への変態は不可逆過程であることが分かる。また、Na-III相および長時間の実験を必要としない限りNa-V相は、相変態を伴うことなく水溶液中の実験に供することが出来る。しかし、Na-II相とNa-IV相を使用する場合には実験中の相変態の可能性を考慮に入れなければならない。

2) 同位体交換反応速度: よりはじめ交換体を水と十分な



第1図 相変態

いこのえやもし、やまたよしむね

第1表 水溶液に浸漬したときの相変態

相	相 変 態	
	1 日	1週間(Na-Vの場合10日間)
Na-II	54%がNa-Iへ	72%がNa-Iへ
Na-III	変化なし	変化なし
Na-IV	100%がNa-IIIへ	100%がNa-IIIへ
Na-V	変化なし	100%が新しい相へ

ませた場合と、乾燥状態のものをもそのまま用いた場合とでは同位体交換速度に差が生じることが予想されるので、これら両者の場合について実験を行った。まず水と十分にませたNa-III相へNa-V相について実験

した。Na-III相とNa-IV相の場合、Na-I相の場合と同様オの小さい領域での急な立ち上りに続いて、反応の進行度 F と \sqrt{t} の間に直線関係が成立し、交換反応が粒子内拡散に支配されることが分かった。また、両相についてほぼ同じ拡散係数と活性化エネルギーが得られた。活性化エネルギーの値は、Na-III相の場合は 57 kJ mol^{-1} 、Na-IV相の場合は 52 kJ mol^{-1} で前者の方が若干大きい。これは、Na-IV相の場合、熱処理温度が高く結晶性が低下したためと考えられる。これらの相の交換速度は、Na-I相のそれよりもかなり速く、拡散の活性化エネルギーはNa-I相のそれのほぼ $1/2$ である。この理由は、Na-I相とNa-III相中の Na^+ イオンの水和数の差により説明できる。Na-V相については F と \sqrt{t} の間に直線関係が成立せず、粒子内拡散機構による説明できない。ついで、乾燥したままのNa-II相へNa-V相を用いて同位体交換速度を測定した。いずれの場合にも F と \sqrt{t} の間には直線関係は成立せず、交換反応は粒子内拡散律速でないことが分かる。他の律速段階としてフィルム拡散あるいは化学反応が考えられるが、その可能性を知りたために $-\log(1-F)$ と t の関係プロットしたところ、Na-III相とNa-IV相については直線関係が成立することが分かった。しかし、本実験のように濃度の高い溶液を用いたときにはフィルム拡散が律速するとは考えにくく、フィルム拡散とするなら水とませた場合より速度が速くなければならぬが、実際はその逆である。したがって化学反応が律速段階となつていると考えられる。試料が乾燥状態にある場合、Naは交換体中で Na^+ イオンに解離してはいるが、同位体交換反応は解離してはじめて起こるものと考えられる。同位体交換反応が、交換体中に水が浸入することによって Na^+ イオンの粒子内拡散よりも遅い速度で起こる Na の不可逆的な解離反応が律速されるものと考えることによって、実験事実をうまく説明できる。Na-II相とNa-V相の場合、 $-\log(1-F)$ と t の間にも直線関係が成立しない。Na-II相では反応が進むにつれて速度が急に遅くなるが、これは恐らく反応の初期にはNa-I相中より拡散速度が速いNa-II相中の拡散に支配されるが、反応が進むにつれてNa-I相への相変態が起こり、Na-I相中での拡散に支配されるようになるためであろうと推定される。Na-V相についてもNa-II相の場合と似た曲線が得られるが、反応速度は水とませた場合よりも遅く、化学反応、相変態や粒子内拡散が複雑にからみあつて得られた結果であろうと推定されるが、詳細は不明である。

(名古屋) 〇佐々木研一 渡辺順子 山寺秀雄

コバルト錯体のホットアトム効果を観測する際に、ターゲット錯体の固相における希釈の影響を調べるために、錯体をポリビニルアルコール(PVA)の固体フィルム中に分散させ、これを原予炉照射し熱アニーリングを行なったところ、結晶の場合(約50%)よりもはるかに高い90%にも達するリテンション値を得た。一方 Co(III) 錯体と、 ^{60}Co で標識した塩化コバルトをPVA中に分散させても、 γ 線照射の後加熱を行なえば効率よく $^{60}\text{Co(III)}$ 錯体を生成し、ポリマー中に分散した錯体の中心原子が容易に交換し得るということが示された。この二つの現象がよく似ているので、ホットアトム効果に比べて熱アニーリングの過程でも錯体の中心原子の交換反応が主に起きていると推論された¹⁾。しかしながら、このような錯体の中心原子の交換の機構はもちろん、交換を支配する様々な因子に関する情報は不足している。今回は錯体結晶の中心原子交換の際に重要な役割を果たすといわれている水のPVA系での交換に対する影響を中心に交換反応のプロファイルをさぐってみた。

実験： Co(III) 錯体としては $[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$ を用いた。 ^{60}Co で標識した塩化コバルト(II)は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶を原予炉照射し水溶液として用いた。以上二者をPVA水溶液に溶解又は混合し平板上で10時間以上 50°C に保って乾燥した。フィルムはポリエチレン袋に封入し、名古屋大学コバルト60 γ 線照射装置で1時間(約 10^6R)ドライアイス温度で照射した。照射済み試料は必要に応じて加熱を行なった。水蒸気の下で加熱する場合は、試料と水 0.05cm^3 を 150cm^3 のガラス封管中で 100°C に保った。

試料は 0.01mol/dm^3 塩酸に溶解し、図-1の2段階のカラムで分離した。まず流路をA方向とし、試料溶液を流し Co 化学種を捕捉した。通過液はPVAの他に少量の ^{60}Co を含んだが無視した。流路Aのまま 0.05mol/dm^3 酒石酸ナトリウムにより Co(II) を溶出させた。次に流路をBとし、 0.5mol/dm^3 酒石酸ナトリウムを用いて Co(III) 化学種をメインカラムへ導き、目的の $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ を精製した。流出液は一定の分画に分け、ウェル型 NaI(Tl) 検出器により ^{60}Co の γ 線を計数し、分光光度計により吸光度を測定した。これにもとづいて Co(II) 、 Co(III) の定量とそれぞれにおける ^{60}Co の定量を行なった。

結果： 種々の条件で処理したフィルムの分析結果を図-2aに示した。 γ 線照射と、 γ 線照射前に10時間 100°C で加熱する段階は破線で結び矢印をつけたがこの部分の横方向の距離に特別な意味はない。たゞ軸は Co(III) 錯体又は $^{60}\text{Co(III)}$ 錯体の濃度で、それぞれコバルト化学種又は ^{60}Co 化学種の全濃度(いずれも Co(II) 及び Co(III) 錯体以外の少量の副生物は無視する)を1としたときの値(モル分率に相当するのでそれぞれ化学的モル分率、放射化学的モル分率と呼ぶことにする)である。図から明らかかなように、加熱によ

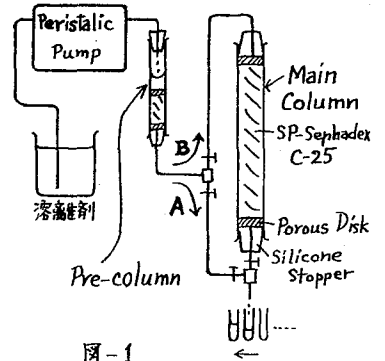


図-1

ささきけんいち・わたなべじゅんこ・やまてらひでお

って $^{60}\text{Co(III)}$ 錯体は増加したが Co(III) 錯体の一部は分解し、交換と分解が同時に進行した。ただし γ 線照射時には交換も分解も目立って進行はしなかった。

一方比放射能の変化を調べてみると図-2bのようになり、図-2aの交換の進行と対応して両化学種の比放射能の接近の度が高くなった。

照射後の加熱による $^{60}\text{Co(III)}$ 錯体の放射化学的モル分率の変化についてMcKayプロットを行なったところ図-2cを得た。ここでたて軸の計算式中 y_0/y_t は Co(III) 錯体の分解(正味の化学反応)に関する補正を意味する。また $^{57}\text{Co(III)}$ 錯体と $^{60}\text{Co(III)}$ 錯体はこのマトリクス中でまったく同じ確率で分解すること、さらに充分な時間の後には Co(III) と Co(IV) の比放射能が一致し、 Co(III) 錯体の化学的モル分率と放射化学的モル分率とが一致することを仮定した。プロットは直線にはならなかったが初期のこう配は半交換期約1時間(100°C)に相当した。また、交換分率は100°C 4時間の加熱で80~90%にも達した。

水分の影響を調べるために、まず照射前に10時間100°Cに保ち乾燥度を高めた。この段階で交換と分解が一部進行した。 γ 線照射後の加熱では、McKayプロットの傾きを比べると、照射前に加熱したもののほうが交換速度が大きかった。もしこれが試料の乾燥の影響であるとすれば水は交換を抑制すると理解される。次に照射前と加熱したものを、照射後水蒸気のもとで(絶対湿度30%, 100°C, 1.4気圧)加熱したところ図-2aに示したように $^{60}\text{Co(IV)}$ 錯体の生成は抑制された。McKayプロットでも交換反応度の低下は明らかである。

考察：以上から、 $[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$ と $^{60}\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含むPVAフィルム中で Co 原子の交換反応が起きることが確認された。交換は加熱のみによっても徐々に進行するが、フィルムを一度 γ 線にさらすことによって著しく加速された。水分の影響を調べた結果からは、水は交換を抑制するように作用することがわかった。水がコバルト(II)に対してある程度の配位能力をもつことを考えると、この結果は一応理解できる。

図相での、錯体中心原子の交換反応が放射線照射によって起き易くなることは結晶に關しても報告があり、ホットアトム効果につづくアニーリング反応を解明する上で重要な知見である。大部分のホットアトム効果が原子炉などの共存放射線量の多い場所で観測される以上、この寄与を検討する必要があると思われる。

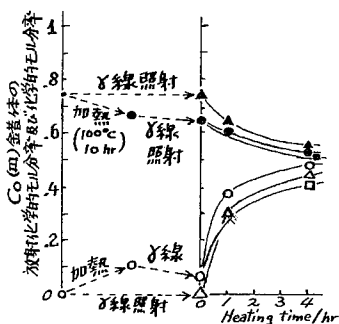


図-2a
 ●▲：化学的モル分率
 ○△：放射化学的モル分率
 ■□：水蒸気下で加熱

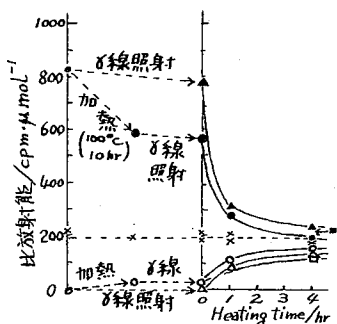


図-2b
 ●▲■： Co(II)
 ○△□： Co(III) 錯体
 ■□：水蒸気下で加熱
 x：平均

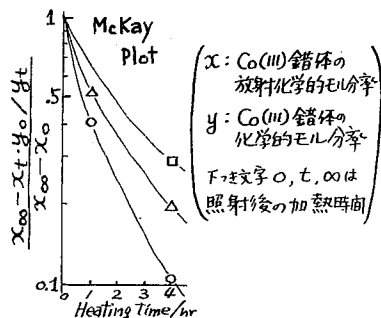


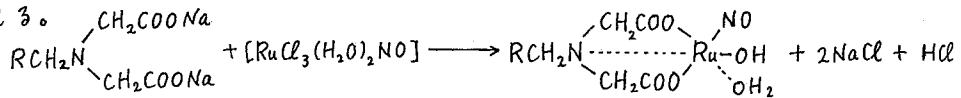
図-2c
 ○□：照射前100°C 10hr加熱あり
 △： " " "なし
 □：照射後水蒸気下で加熱

1) 佐々木, 飯音, 山手, 第21回放射化学討論会(辰口), 1977

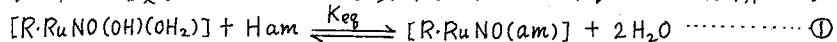
(阪府放中研) ○石山稔雄, 松村 隆
(近畿大理工) 本田嘉秀, 木村雄一郎

1. [緒言] 放射性ニトロシルルテニウム化合物が海洋に放出された場合、その大部分は $[Ru(OH)_3(H_2O)_2NO]^0$ で表わされるような水酸化物となって沈殿する。一方海洋中には $10^{-6}M$ 程度のアミノ酸が溶存しており、このアミノ酸はニトロシルルテニウムの水酸化物と反応して徐々に可溶性の錯体を生成する。Belovらは海水中において上記水酸化物とアミノ酸との間に1:1型錯体生成の可能性を示唆した。前報¹⁾ではニトロシルルテニウムとグリシンおよびL-α-アラニンとの1:1型錯体、 $K[Ru(gly)(OH)_3NO]$ および $K[Ru(ala)(OH)_3NO]$ を実験室的に合成分離し、いずれも弱アルカリ性水溶液中で単一の錯陰イオンとして安定に存在することを報告した。今回は海水中において $Ru(II)NO$ 形キレート生成イオン交換樹脂 ($RuNO$ -キレックス100樹脂)へのグリシンまたはアラニンの吸着量 Q (mmol/g) を測定し、1:1型錯体生成平衡定数 K_{eq} を求めた。またグリシンおよびアラニンが $RuNO$ -ニトрат錯体のイオン交換樹脂への吸着を阻害する効果と K_{eq} 値との関連性について得られた結果を報告する。

2. [実験] (1) $RuNO$ -キレックス樹脂への $[1-^{14}C]$ グリシンおよびL-α- $[1-^{14}C]$ アラニンの吸着: Na 形キレックス-100に(0.2M CH_3COONa + 0.2M CH_3COOH)の緩衝溶液中(pH=4.63)で $[RuCl_3(H_2O)_2NO]$ を反応させ、24時間振とうして $RuNO$ -キレックス100樹脂を調製した。この反応式は次式で表わされる。



キレックス-100樹脂への $RuNO^{3+}$ イオンの吸着率は65.2%、樹脂中のRu含有量(F)は0.326mmol/gであった。これらの値は $[^{106}RuCl_3(H_2O)_2NO]$ を用いるトレーサ法により定量された。この樹脂0.5gをフラスコに採り、これに担体($5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}M$)を含む $[1-^{14}C]$ グリシンまたはL-α- $[1-^{14}C]$ アラニンの人工海水溶液を加え、24時間振とうした。次いでこれを遠心分離し、上澄液のβ放射能を液体シンチレーションカウンタで測定し、 Q を求めた。この $RuNO$ 形キレックス樹脂 ($[R \cdot RuNO(OH)(OH_2)]$) とアミノ酸(Ham)との1:1型錯体生成反応は下記のような模式で表わされる。



(2) $RuNO$ -複核錯体、 $[^{106}RuO_2(NO)_2NO_3]_2O$ のイオン交換樹脂への吸着に及ぼすグリシンおよびアラニンの影響: 陰イオン交換樹脂(Dowex1×4Cl形)0.25gをフラスコに採り、これに担体($4 \times 10^{-3}M$)を含む $RuNO$ -複核錯体とグリシンまたはアラニン($2.5 \times 10^{-2} \sim 8.0 \times 10^{-3}M$)を含む人工海水溶液を加え、1時間振とうした。遠心分離後上澄液のβ放射能をワエル型 $NaI(Tl)$ シンチレーションカウンタで測定し、分配係数 K_d を求めた。

3. [結果と考察] (1) $RuNO$ -キレックス100樹脂へのグリシンおよびアラニンの吸着: 実験で求めたアミノ酸の吸着量 Q とアミノ酸の濃度 C (mol/l) との関係を図.1に示す。また、 C と C/Q の関係を図.2に示す。ここで K_{eq} を求めるために、竹下、吉田、上野²⁾ が報告した方法に従い、Fig.2の直線の勾配から飽和吸着量、 Q_{∞} (mmol/g) を求めた。これらの

いしやまとしお・まつむらたかし・ほんだよしひで・きむらゆういちろう

値を基にして RuNO-キレックス樹脂上でアミノ酸が吸着している部分のモル分率 $X_{[R-RuNO(ala)]}$ およびアミノ酸が吸着していない部分のモル分率 $X_{[R-RuNO(OH)(OH_2)]}$ をそれぞれ求め、②式を適用して K_{eq} を求めた。このようにして得られた Q_{∞} , K_{eq} およびアミノ酸の飽和吸着量に対する RuNO-キレックス樹脂上の Ru の化学量論的比率 (Q_{∞}/F) を Table 1 に示す。

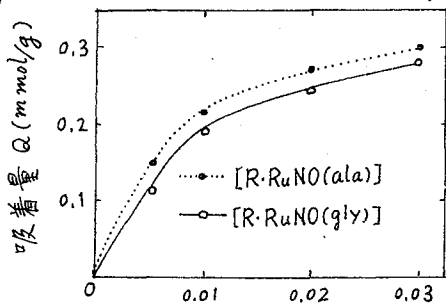


Fig. 1 アミノ酸濃度 C (mol/L)

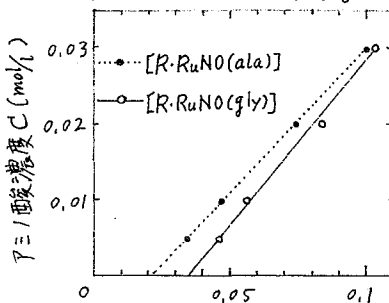


Fig. 2 c/a

$$K_{eq} = \frac{X_{[R-RuNO(ala)]}}{X_{[R-RuNO(OH)(OH_2)]}} \cdot \frac{1}{C} \quad \text{②}$$

Table 1. RuNO-アミノ酸錯体の生成平衡定数 (25°C)

錯体	Q_{∞} mmol/g	$K_{eq} (\log K_{eq})$ l/mol	Q_{∞}/F
[R-RuNO(gly)]	0.425	70.0 (1.84)	1.30
[R-RuNO(ala)]	0.400	111.5 (2.04)	1.22

これによると海水中においてアミノ酸の濃度が $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} M$ の範囲内では Q_{∞}/F の値が1より近いためグリシンまたはアラニンは RuNO-キレックス樹脂に吸着した場合には1:1型錯体の生成が支配的であると考えられ、RuNO-グリシン錯体よりも RuNO-アラニン錯体の方がより安定に存在することを示している。しかし Q_{∞}/F の値が1を超えているのは、海水中に含まれている Mg^{2+} などの金属イオンの影響によるものと思われる。

(2) RuNO-複核錯体, $[^{106}RuO_2(NO_2)(NO_3)_2O]$ の吸着に及ぼすアミノ酸濃度の影響:

実験結果を Table 2 に示す。これによると RuNO-複核錯体, $[RuO_2(NO_2)(NO_3)_2O]$ が加水分解して得られる錯陰イオン $[RuO_2(NO_2)(NO_3)(H_2O)NO]^-$ (存在比 75% で著者ら³⁾ により確認された) の Dowex 1x4 Cl 型樹脂への分配係数に及ぼす阻害効果はアミノ酸濃度が $8.0 \times 10^{-3} M$ ではグリシン < アラニンとなっている。この事実が $^{106}RuNO$ -錯体の K_d に及ぼすグリシンおよびアラニンの影響の度合は錯体生成平衡定数の大きさの順と一致することを示すものである。

Table 2. $[^{106}RuO_2(NO_2)(NO_3)(H_2O)NO]^-$ の K_d に及ぼすアミノ酸の影響

Ru担体濃度 (M)	アミノ酸濃度 (M)	分配係数, K_d		
		glycine	alanine	none
4.0×10^{-3}	2.5×10^{-3}	44.9	48.2	
	5.0×10^{-3}	32.8	47.0	51.9
	8.0×10^{-3}	32.2	26.9	

参考文献

- 1) T. Ishiyama, T. Matsumura: Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 619 (1979).
- 2) R. Takeshita, I. Yoshida, K. Ueno: Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 2577 (1979).
- 3) Y. Nishiwaki, Y. Honda, Y. Kimura, T. Ishiyama, T. Matsumura, T. Mamuro: IAEA-SM-198/45, p. 107 (1975).

無担体¹⁸F標識有機化合物の自動成分分離

(東北大学 核理研, 理*)

○ 八木 益男, 伊藤 邦彦*, 村野 道史

演者の一人は、 $H^{18}OFr - CH_3X$ ($X: H, Br$)系における¹⁸Oの放射性体転移による化学的効果において、最終生成物はイオンクラスターの形成を通して生成されるという、いくつかの証拠を示した¹⁻³⁾。しかし、イオンクラスター形成から最終生成物に至る過程は、未だ明らかにはなっていない。この過程を解明するためには、荷電スペクトロメトリからとらえる知見がかなり重要であると考えられるが、その集積は極めて少なく、オメガからオメガに努力せねばならない現状である。荷電スペクトロメトリを実施するにはあつては、まず蒸気圧、比放射能の高い標識化合物が容易に入手できる体制がととのつていなければならない。そこで本研究においては、簡易迅速に種々の無担体¹⁸F標識フッ化アルキルの自動成分分離ができる装置の開発を試みた。以下にその装置の原理と無担体¹⁸F標識有機化合物の自動成分分離用として適用できること、その対策も考慮することにした。

まず純ネオンガスに数%程度の水素を混じり、所製造用ターゲットとした。Fig. 1に示したようなターゲットチャンバー、ダイヤフラムポンプ等からなる環流回路をセットして²⁰Ne(d,d)¹⁸F反応を発生させ、生成した¹⁸Fはチャンバー内または出口に表面処理を銀ウールをかくことにより捕集した。ついで銀ウールは内径3mmのステンレス管に詰め、Fig. 2に示したようなラジオ・ガスクロマトグラフ⁴⁾と接続した。フッ化アルキルの成分分離は、銀ウールカラムを一連温度に保ち、ハロゲン化アルキル(Cl, Br, I化合物)を1μl注入することによって、通常のガスクロマトグラフ操作を実施することになった。生成された無担体¹⁸F標識化合物は、ラジオ・ガスクロマトグラフをみる

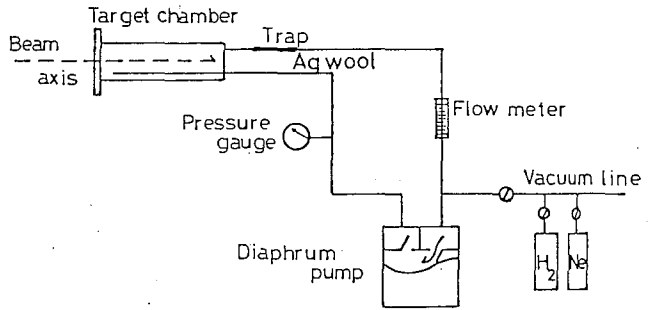


Fig. 1 製造・捕集システム

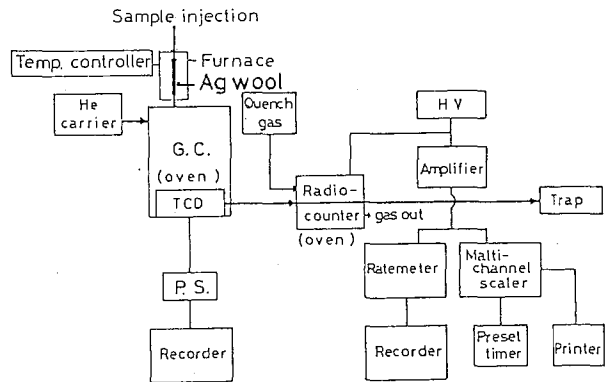
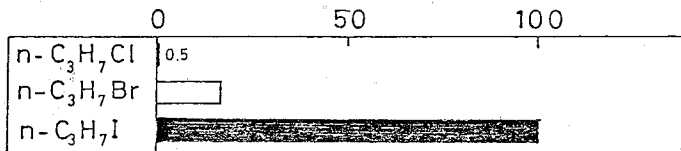


Fig. 2 自動成分分離装置

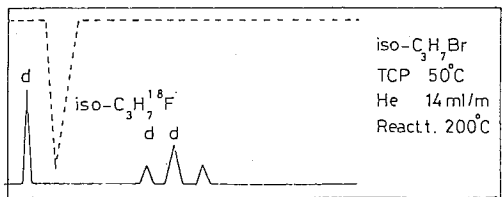
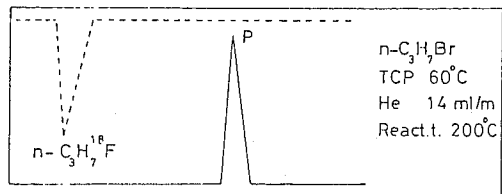
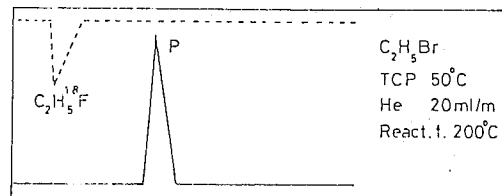
やぎ ますお, いざぬ どんぞう, せらの よしゆみ.

こと、またはリテンションタイムにより捕集分離し利用に供せようとした。

2気圧のガスターゲットに12 MeV 数μAの重陽子を照射することによって、銀ウール上にオ分含量の無担体¹⁸Fを捕集した。無担体¹⁸F標識フッ化アルキルの合成にあたって、銀ウールカラムの温度は通常200°Cとした。低温の場合には合成効率が低く、高温の場合には注入試薬の熱分解生成物が増加した。n-C₃H₇X (X: Cl, Br, I) にかいる¹⁸Fの置換効率はオ3図に相対収率を示した。これからI-¹⁸F置換が最も効率がよいことがわかった。種々のハロゲン化アルキルにかいる非自動反応分解の収率例はオ4図に示した。オ線はラジオ・ガスクロマトグラフ、オ線は通常のガスクロマトグラフを示す。このようにしてとられた種類の無担体¹⁸F標識フッ化アルキルおよびこれらの相対収率はオ1表に示した。



オ3図 n-C₃H₇X (X: Cl, Br, I) にかいる¹⁸F置換の相対収率



Reactant	Product (carrier-free)	Relative yield
CH ₃ I	CH ₃ ¹⁸ F	
CH ₂ Br ₂	CH ₂ Br ¹⁸ F	
	CH ₂ ¹⁸ F ₂	
CHCl ₃	CHCl ₂ ¹⁸ F	
	CHCl ¹⁸ F ₂	
	CH ¹⁸ F ₃	
CCl ₄	CCl ₃ ¹⁸ F	
	CCl ₂ ¹⁸ F ₂	
	CCl ¹⁸ F ₃	
	C ¹⁸ F ₄	
CH ₃ Br	C ₂ H ₅ ¹⁸ F	100
1,2-C ₂ H ₄ Br ₂	C ₂ H ₄ Br ¹⁸ F	37.8
	C ₂ H ₄ ¹⁸ F ₂	
1,1-C ₂ H ₄ Br ₂	C ₂ H ₄ Br ¹⁸ F	48.8
	C ₂ H ₄ ¹⁸ F ₂	
n-C ₃ H ₇ Br	n-C ₃ H ₇ ¹⁸ F	93.5
i-C ₃ H ₇ Br	i-C ₃ H ₇ ¹⁸ F	28.9
n-C ₄ H ₉ Br	n-C ₄ H ₉ ¹⁸ F	12.7
s-C ₄ H ₉ Br	s-C ₄ H ₉ ¹⁸ F	29.8
t-C ₄ H ₉ Br	t-C ₄ H ₉ ¹⁸ F	38.4
CH ₂ CHCH ₂ Br	CH ₂ CHCH ₂ ¹⁸ F	20.0

オ4図 無担体¹⁸F標識フッ化アルキルの自動反応分解例

オ1表 種々の無担体¹⁸F標識フッ化アルキルの相対収率

- 1) Yagi, Kondo; Radiochem. Radioanal. Lett., 20, 299 (1975).
- 2) Kondo, Yagi; Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 372 (1978), 52, 225 (1979).
- 3) Kondo, Yagi; Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 304 (1980).
- 4) Kondo, Yagi; J. Radioanal. Chem., 56, 7 (1980).

3B07 無担体³⁹Cl標識有機化合物の自動合成分離

(東北大学 放射線物理)

八木 祐男, 伊澤 邦哉*, 〇村野 宣史*

無担体³⁹Cl標識有機化合物が簡易に入手ができれば、荷電スパクトロメトリの研究面ばかりでなく、医療分野においてもその利用は計り知れないものがある。しかしその入手は、心ざれば誰れでもが簡易に合成できることが強く望まれる。前の3B06においては、ハロゲン化アルキルにたいする³⁹Clの求核置換反応による簡便な無担体³⁹Cl標識有機化合物の自動合成分離法について述べたが、この方法をハロゲン化アルキル(Br, I化合物)にたいする³⁸Cl, ³⁷Cl等の求核置換反応による無担体³⁸Cl または³⁷Cl標識有機化合物の自動合成分離にも利用できるばかりか、極化アルキルにたいする³⁴Cl, ³⁶Cl, ³⁵Cl等の交換反応による標識有機化合物の自動合成分離にも利用できる。そこで本研究では、それらについて³⁹Clを用いることにより検討することを試みた。

無担体³⁹Clは⁴⁰Ar(γ, p)³⁹Cl反応を利用して製造した。アルゴンにたいする光核反応では、上記反応以外に⁴⁰Ar(γ, pn)³⁸Clおよび⁴⁰Ar($\gamma, 2p$)³⁸S反応が生起するが、表1図から明らかのように、これらへの射線照射線の最大エネルギーを30MeVにすればかなり防衛可能である。そこで純アルゴンガスに数%程度の水素を混入してガスタレットとし、表2図に示したような高純度石炭酸ターゲットチャンバー、ダマヤフラムポンプ等からなる循環回路系に約1気圧導入した。ターゲットチャンバーは水冷し、これに最大30MeVの制動放射線を1時間照射し、生成したH³⁹Clはチャンバー出口にセットした内径3mm

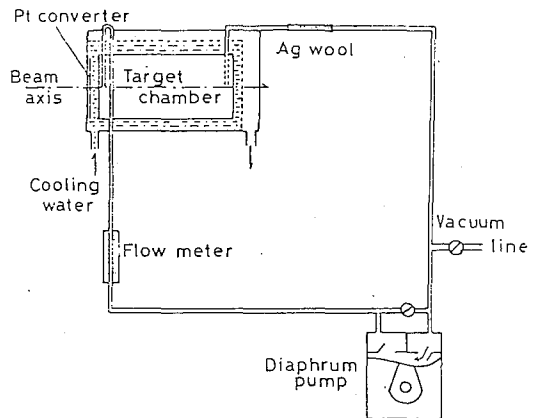
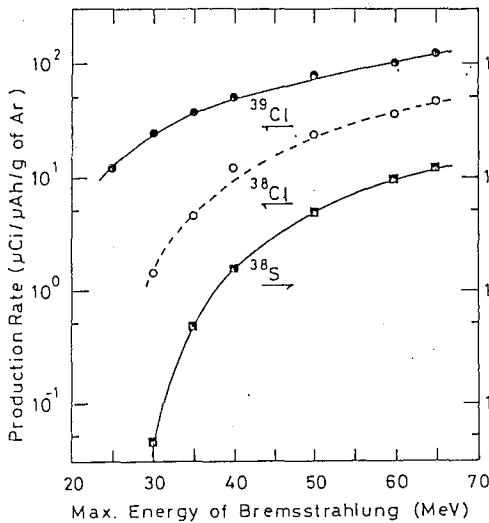


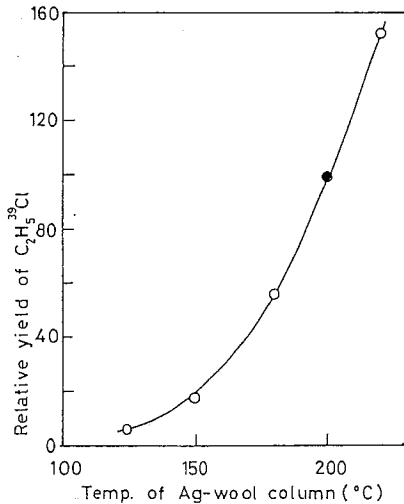
表1図 アルゴンガスタレットにおける光核反応による³⁹Cl等の生成率

表2図 無担体³⁹Clの製造・捕集システム

例えば、いざわごんごう、むらのよしのぶ

ステンレス製表面処理銀ワール充填カラムを捕集した。銀ワールカラムは照射後在在に取られ、3B06が2図に示した自動反応分離装置に接続した。標識塩化アルキルの交換反応による反応分離、銀ワールカラムを一定温度に保ち、種々のハロゲン化アルキル (Br, I化合物) を、また交換反応による反応分離、種々の塩化アルキルを1μl注入することによって以下3B06と全く同様操作を実施した。

C_2H_5Br の ^{39}Cl 置換における銀ワールカラムの温度効果は、次の図に相対収率を示した。これより無担体 ^{39}Cl 標識塩化アルキルの反応にあたっては、銀ワールカラム温度は $200^{\circ}C$ とするに示した。 $n-C_3H_7Br$ と $n-C_3H_7I$ を用いて検討した ^{39}Cl の置換効果は、ほぼ1:10であった。これについて $n-C_3H_7Cl$ を用いて検討した ^{39}Cl の交換効果は0.10比となった。種々のハロゲン化アルキル (Br, I化合物) を用いて本自動反応法を適用し、これらの無担体 ^{39}Cl 標識塩化アルキルの相対収率は表1に示した。ここでは C_2H_5Br 1μlを $200^{\circ}C$ で反応させ、これらの $C_2H_5^{39}Cl$ の放射能強度を100とし、他の相対収率を求めた。また交換反応による ^{39}Cl 標識塩化アルキルの相対収率は表2に示した。ここでは $n-C_3H_7Cl$ 1μlを $200^{\circ}C$ で反応させ、これらの $n-C_3H_7^{39}Cl$ の放射能強度を1として他と比較した。



次の図 $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5^{39}Cl$ 置換における銀ワールカラムの温度効果

Reactant	Product	Relative yield
CH_3I	$CH_3^{39}Cl$	1400
C_2H_5Br	$C_2H_5^{39}Cl$	100
C_2H_5I	$C_2H_5^{39}Cl$	1000
$n-C_3H_7Br$	$n-C_3H_7^{39}Cl$	98
$n-C_3H_7I$	$n-C_3H_7^{39}Cl$	970
$i-C_3H_7Br$	$i-C_3H_7^{39}Cl$	390
$i-C_3H_7I$	$i-C_3H_7^{39}Cl$	3100
$n-C_4H_9Br$	$n-C_4H_9^{39}Cl$	103
$i-C_4H_9Br$	$i-C_4H_9^{39}Cl$	117
$s-C_4H_9Br$	$s-C_4H_9^{39}Cl$	280
$t-C_4H_9Br$	$t-C_4H_9^{39}Cl$	25
CH_2CHCH_2Br	$CH_2CHCH_2^{39}Cl$	930

表1 種々の無担体 ^{39}Cl 標識塩化アルキルの相対収率

Reactant	Product	Relative yield
$n-C_3H_7Cl$	$n-C_3H_7^{39}Cl$	1.0
$i-C_3H_7Cl$	$i-C_3H_7^{39}Cl$	10.4
$n-C_4H_9Cl$	$n-C_4H_9^{39}Cl$	1.7
$s-C_4H_9Cl$	$s-C_4H_9^{39}Cl$	15.5
$t-C_4H_9Cl$	$t-C_4H_9^{39}Cl$	1.0
CH_2CHCH_2Cl	$CH_2CHCH_2^{39}Cl$	36.5

表2 交換法による種々の ^{39}Cl 標識塩化アルキルの相対収率

1) Yagi, Kondo, Yamadera; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 30, 569 (1979).

無担体⁷⁷Brおよび⁸²Br標識有機化合物の自動合成分離

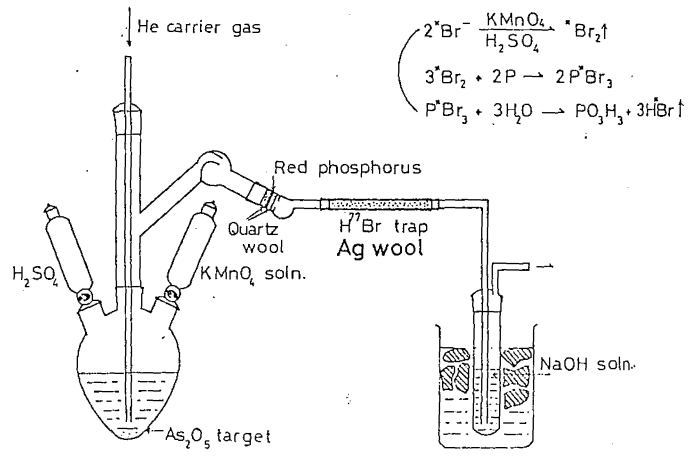
(東北大 核理研, 理*)

八木 竜男, O 伊澤 輝蔵*, 村野 宜史*

3B06および3B07においては、ハロゲン化アルキルにたいする^{Ag}Brあるいは^{Ag}Clを用いた求核置換反応による簡易迅速な無担体⁷⁷Brあるいは⁷⁹Cl標識化合物の自動合成分離法について述べた。この方法は必然的にヨウ化アルキルにたいする⁷⁷Br, ⁸²Br, ⁸³Br等の求核置換反応による無担体臭素標識化合物の自動合成分離法としても応用できるばかりでなく、臭化アルキルにたいする交換反応による標識化合物の自動合成分離にも利用できる特色をもっている。そこで本研究では、主として⁸³Brと、一部⁷⁷Brを用いることにより、これらを検討することを試みた。

クリプトンをターゲットとした光核反応では、短時間照射の場合⁸⁴Kr(γ, p)⁸³Br反応により⁸³Brを、長時間照射の場合には主として⁸⁴Kr(γ, pn)⁸²Br反応により⁸²Brを比較的選択的に製造することが出来る。本研究では前者の反応を利用することとし、純クリプトンガスに数%程度の水素を混入してターゲットとし、3B07が2図に示した環流照射系に系外導入した。ついで最大エネルギー40 MeVの制御放射線を照射し、以下⁷⁷Cl製造の場合と同様にして⁸³Brを表面処理銀ウールカラムで捕集した。一方医療用臭素放射線同位体として重要な⁷⁷Brは、⁷⁵As($\alpha, 2n$)⁷⁷Br反応を利用して製造した。35 MeVアルファ粒子をAs₂O₅ペレット状ターゲットに照射し、照射後オ1図に示したような蒸留装置に移し無担体⁷⁷Brを蒸留分離した。この場合蒸留⁷⁷Brの表面処理銀ウールカラムによる捕集効率が高かったため、蒸留釜と2図に示した反応により⁷⁷HBrに変換させた。蒸留終

了後希リン中に残っている⁷⁷HBrは加温することによって完全に出し出し、捕集カラムはヘリウムガスを流しながら加温し乾燥させた。上記いふ此の捕集カラムも3B06が2図に示した自動合成分離装置に接続し実験に利用した。臭化アルキルの求核置換反応による合成分離は、銀ウールカラムを200°Cに加熱し種々のヨウ化アルキルを、また交換反応による合成分離は、200°Cで種々の臭化アルキルを各1μl注入すること



オ1図 無担体⁷⁷Brの蒸留および捕集装置

やき まあお, いざわ じんぞう, むらの よしふみ

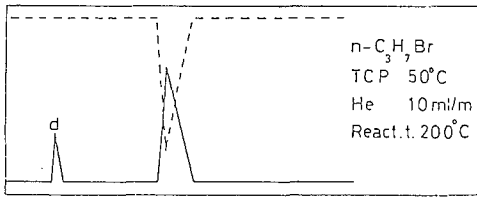
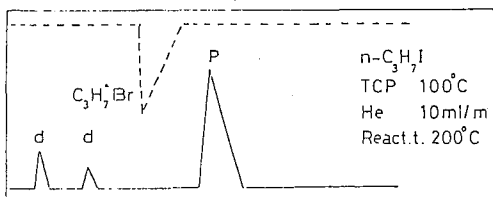
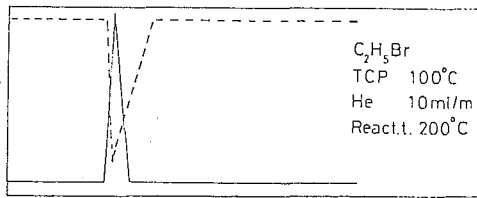
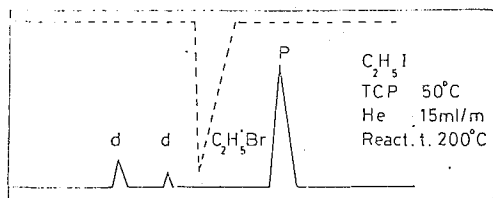


表2 無担体⁸³Br標識臭化アルキルの自動合成分離例

表3 交換反応による⁸³Br標識臭化アルキルの自動合成分離例

により3B06, 3B07と全く同様操作を単施した。

クリプトンターゲットを用いた場合、銀ウールによる⁸³Brの捕集は³⁷Clの場合よりおこなわれていた。一方As₂O₅の蒸留法による⁸³Brの捕集は、⁷⁹Brの蒸留効率に依存したが、他に試みた蒸留法よりおこなわれていることがわかった。種類の臭化アルキルを用いて本自動合成法を適用し、えられた無担体⁸³Br標識臭化アルキルの相対収率は表1に、その実験例は表2図に示した。表1はn-C₃H₇Iを標準とし、えられたn-C₃H₇⁸³Brの放射能強度を100とした。また交換反応による⁸³Br標識臭化アルキルの相対収率は表2に、またその実験例は表3図に示した。表2はn-C₂H₅Brを標準として他と比較した。

Reactant	Product	Relative yield
CH ₃ I	CH ₃ ⁸³ Br	156
C ₂ H ₅ I	C ₂ H ₅ ⁸³ Br	110
n-C ₃ H ₇ I	n-C ₃ H ₇ ⁸³ Br	100
i-C ₃ H ₇ I	i-C ₃ H ₇ ⁸³ Br	109
n-C ₄ H ₉ I	n-C ₄ H ₉ ⁸³ Br	98
i-C ₄ H ₉ I	i-C ₄ H ₉ ⁸³ Br	26
CH ₂ CHCH ₂ I	CH ₂ CHCH ₂ ³⁸ Br	33

表1 種々の無担体⁸³Br標識臭化アルキルの相対収率

Reactant	Product	Relative yield
C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ ⁸³ Br	100
n-C ₃ H ₇ Br	n-C ₃ H ₇ ⁸³ Br	71
i-C ₃ H ₇ Br	i-C ₃ H ₇ ⁸³ Br	304
n-C ₄ H ₉ Br	n-C ₄ H ₉ ⁸³ Br	167
i-C ₄ H ₉ Br	i-C ₄ H ₉ ⁸³ Br	44
s-C ₄ H ₉ Br	s-C ₄ H ₉ ⁸³ Br	222
t-C ₄ H ₉ Br	t-C ₄ H ₉ ⁸³ Br	51

表2 交換法による種々の⁸³Br標識臭化アルキルの相対収率

3B09 ^{14}C -脂肪酸自動合成装置の開発

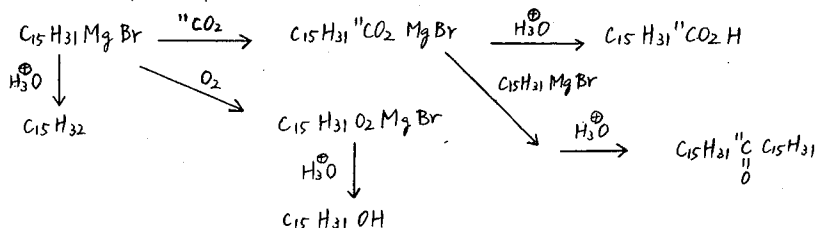
(日本製鋼所) 飯田重規、(豊橋技科大) 藤本忠蔵
(理研) 野崎正

〔目的〕

^{14}C (半減期 20 分)、 ^{15}O (10 分)、 ^{18}O (2 分)、 ^{19}F (110 分) 等のポジトロン放出核種による標識化合物は、人体に投与して核医学診断に適したものである。これらの核種は病院内に設置されるいわゆる in house サイクロトロンにより製造され無機ガスの化学形で供給されるが、有機化合物に標識する際には迅速遠隔合成が必要とされた。すなわち短寿命核種であるため臓器のイメージングに必要な放射能を確保するためには多量の放射能を取り扱うことが要求され、有機標識を行おうとする作業者の放射線被曝が重大な問題とされた。このため実験操作の遠隔化が不可欠であるが、病院内で短寿命標識化合物を日常的に使用するためには合成の専門家を必要とし高い再現性の高い自動合成装置の開発が強く望まれている。短寿命標識化合物の研究の一環としてまず ^{14}C -脂肪酸の自動合成装置を試作した。

〔方法〕

放射性炭素源として $^{14}\text{CO}_2$ を用いる。 $^{14}\text{CO}_2$ は国立療養所中野病院の日本製鋼所製ベータサイクロトロンにより次に示す条件で製造された。約 150 cm^3 の内容積を持つターゲットに高純度 N_2 ガスを 4.0 kg/cm^2 の圧力で充てんし、 9.4 MeV の陽子ビームを照射すると ^{14}N (p, α) ^{14}C 反応により生成した ^{14}C がターゲット中の微量酸素と結合して ^{14}CO と $^{14}\text{CO}_2$ の混合物となる。照射終了後ターゲットガスを 800°C に加熱して CuO カラムに通して ^{14}C の化学形を $^{14}\text{CO}_2$ にそろえる。多くの場合 $^{14}\text{CO}_2$ を一旦モレキュラーシーブ 4A ($40\sim 60\text{ mesh}$) に吸着させてから 230°C で脱着することによりターゲット室素気体の大部分を除去した。合成には Grignard 反応を用いた。Grignard 試剤は 1-ブロモペンタデカン (3.4 mmol) と削り状マグネシウム (4.2 mmol) から無水 THF (10 ml) 中で調製し、この $1\sim 2\text{ ml}$ を使用した。 $^{14}\text{CO}_2$ を含む窒素ガスを Grignard 溶液中に通じた後、希酸で分解して ^{14}C -パルミチン酸を得た。この際に起こる反応は次式のようになる。副反応によりペンタデカンとペンタデカノール (非放射性) およびジベンタデシルケトン (放射性) が生成する。これらの混合



物から ^{14}C -パルミチン酸を分離精製するために、固体 Na_2CO_3 上へのカルボン酸の吸着あるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィ等を用いた。以上の反応操作は当初人手により行ない、再現性のある収率で ^{14}C -パルミチン酸を得るに至った。

いいだしげのり・ふじもとちゅうぞう・のぞきただし

【結果】

自動合成装置の概要を図に示す。Grignard 溶液は反応管のゴムキャップよりシリンジで注入される。ターゲットガスはドライアイス-メタノール浴で乾燥する。 ^{14}C を含むガスを 20 ml/min の流速で約 5 分間通じた後、弁の操作により Tank 1 の 1 N HCl 水溶液とエーテルを反応管に加えて反応を quench する。引き続き N_2 ガスを反応管に通じて未反応の ^{14}C を除く。この ^{14}C はモレキュラーシーブ 5A に吸着され外部には飛散しない。反応混合物を弁の操作により抽出器に移し、多孔テフロン膜あるいは乾燥剤カラムによりエーテル層と水層を分離する。反応管および液の移送経路は Tank 2 のエーテルで洗浄され、洗浄液は上記の溶液に加えられた。これらの操作はターゲットまたは窒素ポンベのガス圧を利用して押ボタンあるいは全自動の電磁弁開閉により行われる。全操作に要する時間は約 10 分で $50 \sim 60\%$ の放射化学収率を達成した。現在 ^{14}C -パルミチン酸の単離精製操作の自動化を検討中である。類似の ^{14}C -オレイン酸の自動合成についても述べる。またこの装置を利用してカルボン酸を経由する ^{14}C -アミノ酸の合成を検討中である。なお、Grignard 試薬の代わりにアルキルリチウムを用いた場合にはアルキルリチウムを調製する際に LiOH が混入し、この LiOH が ^{14}C と反応するため収率良く ^{14}C -パルミチン酸を得ることが困難であったため、この方法による合成を断念した。

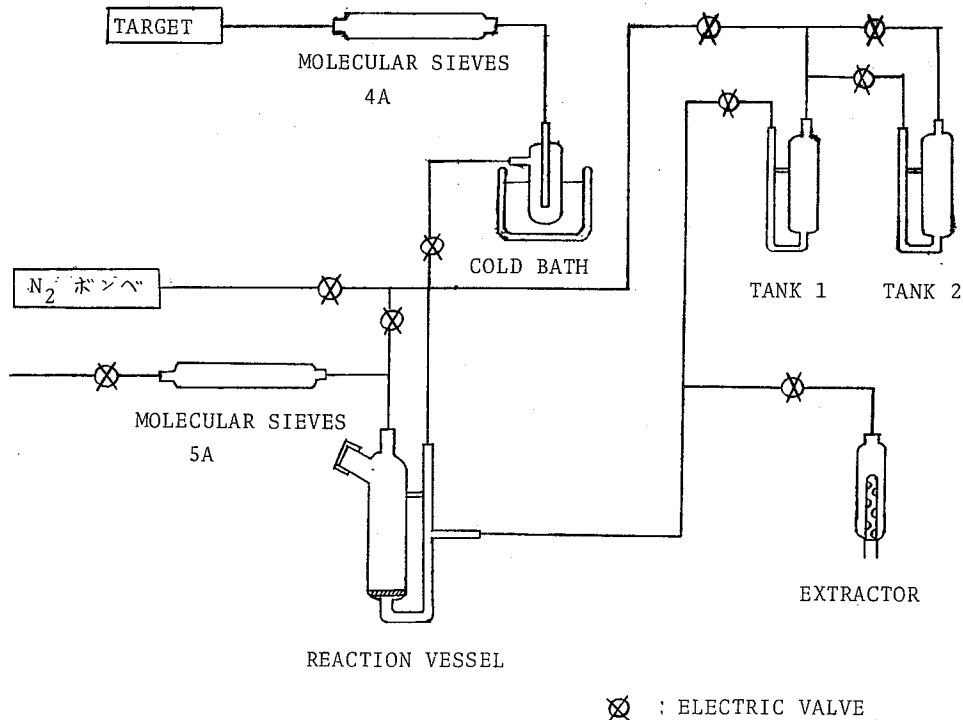


図 ^{14}C -脂質酸自動合成装置

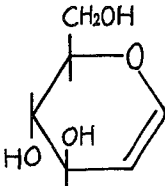
いいだげのり ふじもとちやうぞう のごまにだし

3B10

D-glucal dichlorides の合成およびその生体内分布

(共立薬大) 本間義夫 ○石井通子 村瀬裕子

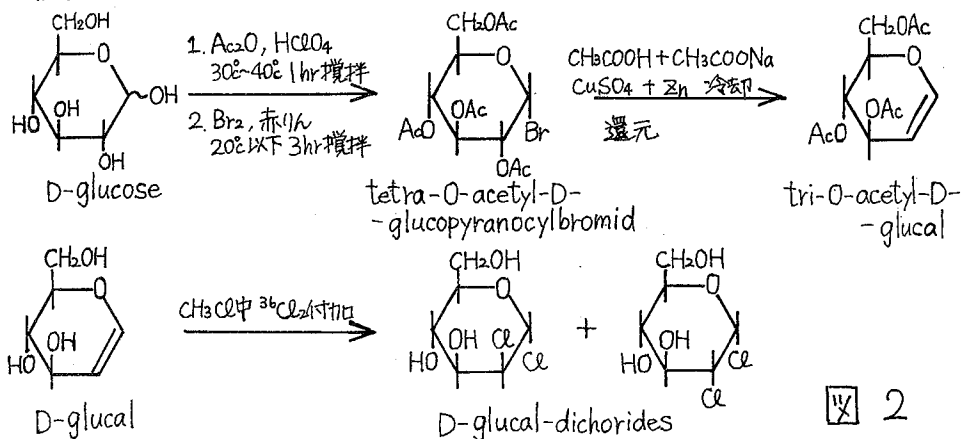
〔はじめに〕

D-グルカル(D-glucal)は、のような二重結合をもつ糖の誘導体であり、フェーリング液を還元せず、アルカリ性過マンガン酸カリウムを脱色し、ハロゲンを付加するなどの性質をもち、さらに低温で希硫酸で処理すると2-デオキシ糖を生成するので、その合成のための重要な中間体である。

本研究では、D-glucalのこの反応性に着目し、D-glucoseよりtri-o-acetyl-D-glucalを合成し、次にその脱アセチル化によりD-glucalを合成しさらにハロゲン($^{36}\text{Cl}_2$)付加を行って、D-glucal dichloridesを合成した。

本研究の目的は、極めてD-glucoseに類似した構造をもつD-glucal dichloridesの生体内分布についての新たな知見を得ることにある。

〔実験〕



tri-O-acetyl-D-glucalの合成 (図3)

無水酢酸(200ml)と70%のHClO₄(1.2ml)を加え攪拌しつつD-glucose 55gを加え、冷却下で赤りん(15g)および臭素(90g)を加えてさらに30分かけて15mlの水を滴下する。混合物を密閉した容器に3時間放置後室温で濾過すると、濾液は生成したtetra-O-acetyl-D-glucopyranocylbromide(アセトブロムグルコース)を含有する。次にアセトブロムグルコースをクロロホルムで抽出し、シリカゲルで乾燥を行った後に

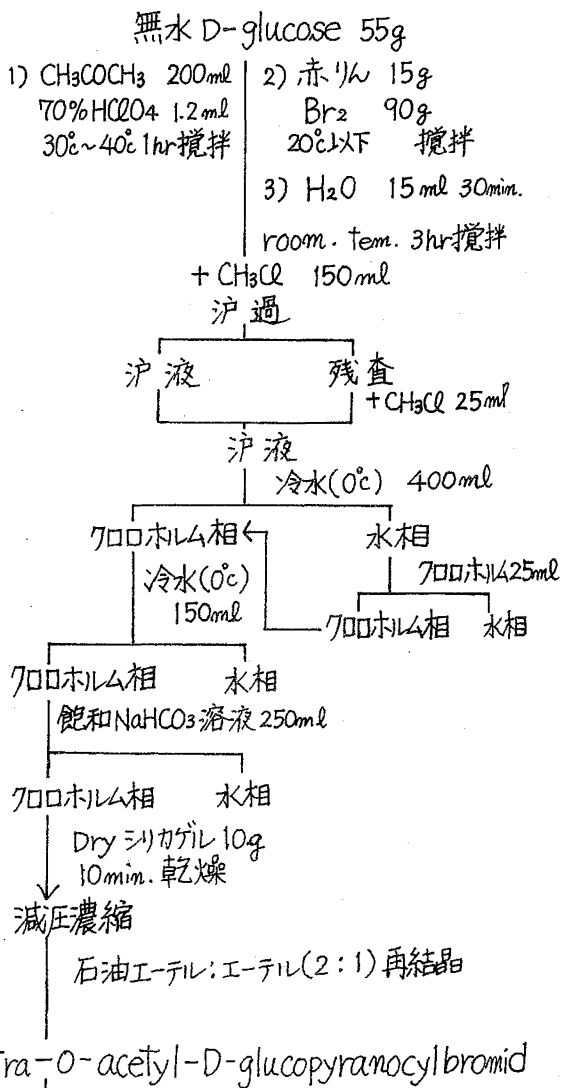
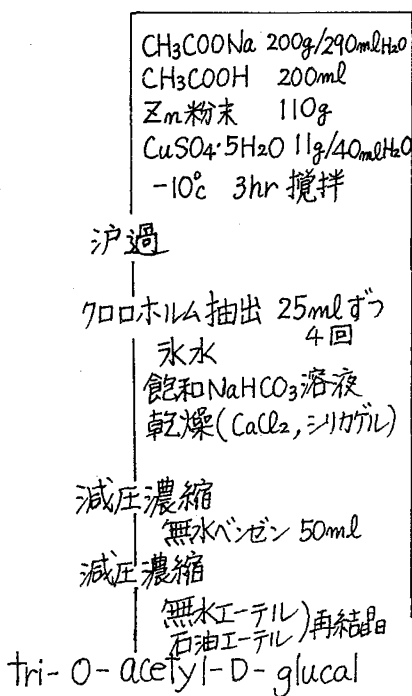
ほんまよしお いいみちこ むらせゆうこ

無水エーテルと石油エーテルの混液で再結晶による精製を行った。収率は60~70%程度であるが、測定した融点は88℃、20℃におけるクロロホルム中の比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +198^\circ$ であり純粋な結晶が得られた。次に、酢酸ナトリウム(200g/290ml H₂O)に氷酢酸(200ml)を加え、冷却下でZn粉末(110g), CuSO₄·5H₂O(11g/40ml H₂O)を加え、Cu²⁺イオンの脱色後直ちにアセトブROMグルコースを約1時間かけて加える。3時間攪拌の後、不溶物を吸引濾過し濾液をクロロホルム(100ml)で抽出、クロロホルム層を氷水、NaHCO₃溶液で洗い、さらに乾燥(CaCl₂, シリカゲル)してからクロロホルムを減圧留去する。残留シロップは無水ベンゼンにとかし減圧留去する。次に、無水エーテル、石油エーテルを加えてtri-O-acetyl-D-glucalを結晶化させる。

脱アセチル化

tri-O-acetyl-D-glucal(5.8g)を無水メタノール(100ml)中にとかし金属ナトリウム(15mg)を加えて、24時間放置し脱アセチル化を行いD-glucalを得た。次に、無水メタノールを留去し、さらにクロロホルムに溶解する。クロロホルム中に³⁶Cl₂ガスを通じD-glucal-dichloridesを得た。

D-glucal-dichloridesは水にとかしトリチウム水とともにラットに投与し、その体内分布をしらべた。



☒ 3

3C01

$^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$ 反応を用いる酸素の放射化分析における
 ^{18}F の優れた分離法—— KBF_4 の利用——

(理研) 〇野崎正・寺井善郎

[目的] $^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$ 反応を用いる酸素の荷電粒子放射化分析は、高純度物質の科学で大変有用と思われるが、分析操作中に ^{18}F の化学分離が必要で、場合が多く、これには一般に高度の技術と充分な注意が要求される。そこで、次の諸条件を満たす ^{18}F の分離法の確立を本研究の目的とした。(1) ほとんど全量のマトリックスに適用可能で、分離後 1 ppb の酸素から生じた ^{18}F のカウントより混入核種のカウントが小さい。(2) 操作は熟練や特殊な装置、有毒試薬を必要とせず、一時間以内に完結する。(3) 担体回収率が良くまた容易に精度よく測定できる。

[方法] 約 10 年間にわたり、次の諸項目ならびにそれ等の組合せについて実験検討した。試料溶解法；フッ素の蒸留、昇灰を含む昇灰殿、溶媒抽出；マトリックスの沈殿除去法；種々のマトリックス自身から生ずる核種の高能率で除去法、担体回収率の測定法。

実際 15 MeV の ^3He 粒子で Si, Al, Ti, Fe, Cu, Zn, ステンレス, Ge, GaAs, GaP, $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$, Mo, W, Sn, Pb, Mg 等を照射し、 ^{18}F を分離してその放射化学的純度を調べた。 ^3He 粒子のエネルギーを高くし、副生成核種量が高い、分離の完全性を確認した場合もある。放射能測定は半導体検出器は補足的に用い、2"×2" の井戸型シンチレーターと単チャンネルの高分析器 (511 ± 80 KeV の領域にセット) で行った。

[結果] 次に示すスキームが上記の目的にかなり、これより優れた方法の発見は至難と思われ。

1. 照射後エッチングにより表面汚染を除去した試料の密封系における酸溶解 (100 ~ 150 mmol の HF 担体を加えておく)
2. H_3BO_3 (2 ~ 3g) と KCl (3M, 20 ml) の付加、溶液を加熱、冷却、生成した KBF_4 の口過、KCl 溶液による洗浄。
3. KBF_4 の熱水 (50 ~ 70 ml) 溶解、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ または他の適当なスカベンジャーの付加、冷却、 KBF_4 (放射能測定形) の口過、 KAcO 水溶液とエタールによる洗浄
4. 放射能測定後、 KBF_4 の乾燥、秤量による担体回収率測定

この方法では KBF_4 の次の性質を活用している：(1) 強鹼性溶液から口過の容易な状態で沈殿し、この際の際染係数が實際上全量の核種に対して極めて高い (上記の 3 の操作を省略してよい場合もある)。(2) 水や酸性溶液から再結晶できる (表 1 参照, 1:5 の硝酸中の溶解度も水中の値と大差ない)。(3) その熱水溶液には種々の沈殿によるスカベンジが可能である。(4) 担体量が多くても放射能が自己吸収されにくい (表 1 参照)。またガラスビーカーで扱にくい。(5) 担体回収率の秤量測定に適している。

のぎきただし ころいふしろう

試料溶解には、空気をしほりだしたポリエチレン洗びんを用いるのも良く、HF現液は約20 Mの氷液混合物として保存しておいたものを用いると良い。HFの代りに HBF_4 を用いても良い（ F^- と BF_4^- のフッ素の同位体交換は酸性溶液で速い）。スカベンジャーとしては、多くの場合 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が適しているが、マトリックス自身から生ずる核種により選択する。例えば、GaAs試料からは ^{75}As ($^3\text{He}, n$) ^{77}Br , ^{75}As ($^3\text{He}, 2n$) ^{76}Br 反応により $^{76,77}\text{Br}$ が生ずるので Ag Br を沈殿させる（このときは KCl を KNO_3 に代える）。また、Ge試料からはSe, Asの極めて強い放射性が生ずるので、確実性のため $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のスカベンジを2回くりかえすとよい。

操作は1時間以内に完結し、とくに夜量も多くしない限り、また冷却による沈殿生成が不充分でない限り、現液回収率は2回スカベンジしたときで約50%である。この分離法は、フッ素の分離にはほとんど常に用いられきた蒸留法よりも迅速簡便で、特にSe, As, Ge, 他ハロゲン等の揮発性元素の除去において大変優れているし、41系以外の事実上全ての試料に適用できる。図1にGeとGaAs試料から分離した ^{18}F の減衰曲線を示す。Geの時は入射エネルギーを24 MeVに高め、 ^{73}Se 等の生成量を増加させてあり、 ^{73}Se が 5×10^{-8} 以下にまで除かれたことが示されている。現在の測定条件では自然計数が約20cpmで、 ^{40}K の計数が約0.5cpm/g KBF_4 である。2つのBGOシンチレータと同時計数装置を導入し、0.1ppbまでの酸素の定量を可能にしようとしている。

表1 フッ素の沈殿形

沈殿形	フッ素含量 (%)	溶解度 (gF/l)	口過の難易度	[フッ素含量] / [比重] ² *
CaF_2	48.7	0.008 (18°C)	難	0.50
$\text{CaF}_2\text{-CaCO}_3$	< 20		易	< 0.23
LaF_3	29.1		難	約 0.15
$\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20.0	0.04 (25°C)	可	0.05
LiF	69.4	0.8 (0°C)	易	1.37
PbFCl	7.3	0.04 (20°C)	易	約 0.015
K_2SiF_6	51.7	0.6 (17°C) 4.9 (100°C)	易	0.56
BaSiF_6	40.8	0.11 (17°C)	可	0.23
KBF_4	60.4	2.6 (20°C) 38 (100°C)	易	1.00

* 各物質に相似形の塊（結晶）があるとは仮定した場合、質量吸収係数も同一とした時一定の自己吸収を生ずるためのフッ素の相対質量

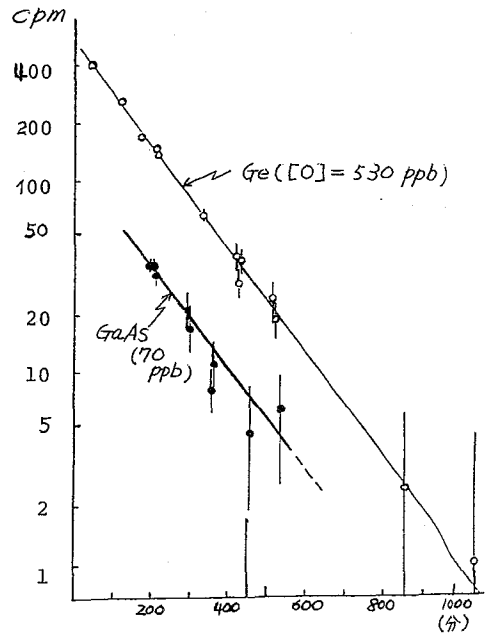


図1 Ge, GaAs試料から分離した ^{18}F の減衰曲線

3CO2 短寿命放射性気体の分離及び濃縮におけるモレキュラーシーブの利用

(都立大 理)〇高橋正人, (豊橋技科大) 佐藤正雄
(聖マリアンナ医大) 今村恵子, (理研) 野崎正

サイクロトロンによる $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{13}\text{N}$, $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{13}\text{C}$ 等の核反応により生成されたキャリアフリーの $^{13}\text{N}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, ^{13}CO 等の短寿命放射性気体の利用には、ターゲットガスを取り除いたり濃縮する必要がある場合が多い。この目的にはモレキュラーシーブの利用が有効であると考え、放射性気体のモレキュラーシーブに対する吸着、脱着の最適条件を検討する。さらにモレキュラーシーブを用いた分離濃縮の自動化の検討も行なう。

実験

目的の標識RIガス、 ^{13}CO 及び $^{13}\text{CO}_2$ は国立中野病院のベビーサイクロトロンで加速した陽子(9.4MeV)により、ターゲットガスである $\text{N}_2(150\text{cc}, 4\text{atm})$ を照射し、 $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{13}\text{C}$ 反応によって ^{13}CO , $^{13}\text{CO}_2$ を得る。これから $^{13}\text{CO}_2$ として取り出す場合は照射したターゲットガスを CuO カラム(200℃加熱)に通し、 ^{13}CO として取り出す場合は Zn カラム(約400℃加熱)に通して目的のRIガスを得た。

$^{13}\text{CO}_2$ または ^{13}CO はFig1に示すように配置したモレキュラーシーブに吸着させ、吸着されたactivityとballoonまで通り抜けてきたactivityとをキュリーメータ(アロカ製)で測定した。また吸着実験に用いたガスはあらかじめガスクロマトグラフ(島津製GC-4A-PIF)とレントゲンメータで ^{13}CO 又は $^{13}\text{CO}_2$ のみであることを確認した。脱着は $^{13}\text{CO}_2$ 及び ^{13}CO 共、 N_2 ガスを流し電気炉で加熱する方法を用いた。 $^{13}\text{CO}_2$ 吸着にはモレキュラーシーブ4A, 5Aを用いた。 ^{13}CO 吸着に用いたモレキュラーシーブはA型ゼオライト($\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$)であり、その構造内部に含まれる金属カチオンを Co , Ca , Zn , Mn などでそれぞれイオン交換したものをを用いた。その組成をTable 1に示す。これらのモレキュラーシーブについて吸着時ならびに脱着時のガス流速、温度について検討した。

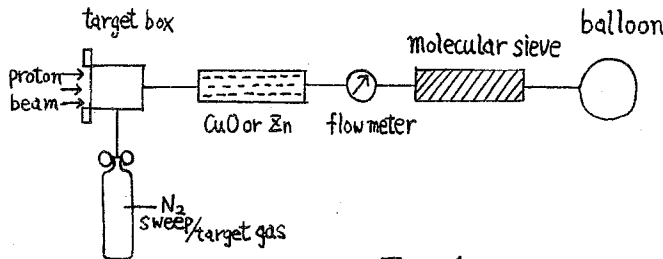


Fig 1

Molecular sieve No	Molecular sieve composition
1	($\text{Co}_{16}\text{Na}_{88}$)-A
2	($\text{Co}_{24}\text{Na}_{72}$)-A
3	($\text{Co}_{32}\text{Na}_{56}$)-A
4	($\text{Co}_{40}\text{Na}_{40}$)-A
5	($\text{Ca}_{32}\text{Na}_{56}$)-A
6	$\text{Ca}_{6.0}$ -A
7	($\text{Zn}_{32}\text{Na}_{56}$)-A
8	$\text{Zn}_{6.0}$ -A
9	($\text{Mn}_{32}\text{Na}_{56}$)-A

Table 1

結果

$^{13}\text{CO}_2$ の吸着に対しては、モレキュラーシーブ5Aは満足の結果が得られなかった。粒状のモレキュラーシーブ4Aに対しては、内径10mmのカラムに4gを7cmの長さにつめて、常温でターゲットガスの流速

たかはしまさと さとうまさお いまむらけいこのぎきただし

Fig 2. ^{14}C 吸着分布, 粒状4A, 100 ml/min
1cmでのactivityを100とする

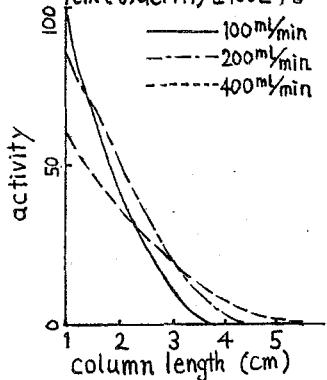


Fig 3. ^{14}C 吸着分布, 粉状4A, 100 ml/min
1cmでのactivityを100とする

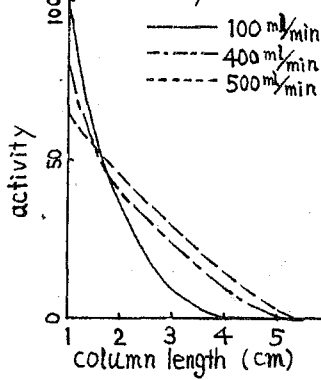
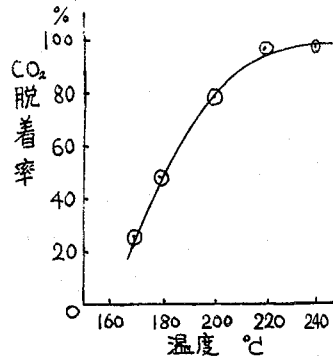


Fig 4. CO_2 脱着率/温度



を変え、カラム内での ^{14}C 吸着分布を調べるとFig2の様になった。さらにこの4Aをくだいたもので、8gを7cmの長さにつめて同様の分布を調べるとFig3の様になった。Fig2, 3より、 ^{14}C 吸着には常温で流速200 ml/minでほぼ100%が吸着された。 ^{14}C の脱着に対してはスイープガス流速の影響はほとんどみとめられなかった。温度による脱着率の変化をFig4に示した。4Aの場合、220°Cでほぼ100%が脱着された。次に常温での ^{14}C の吸着及び加熱による脱着の状態をTable 2に示した。Table 1, No1~4の常温での吸着はほぼ100%であるが脱着率が低く、脱着温度を上げると ^{14}C → ^{12}C により ^{14}C の収率が低下する。このためNo5~9の比較的脱着率の良いモレキュラーシープについて吸着率を高めるため、ドライアイスで冷却した状態での吸着を試みた。この方法によりほぼ100%の吸着を示した。さらにNo5~9の脱着温度を上げ ^{14}C → ^{12}C の反応を妨げ ^{14}C の収率を高めるための条件を検討した。温度による脱着率の変化をTable3に示す。150°C以下では ^{14}C → ^{12}C の変化はほとんどみとめられず脱着されたactivityはすべて ^{14}C によるものであった。これより ^{14}C は、No5~9をドライアイスで冷却し吸着させ、150°Cに加熱し脱着することによりほぼ100%の収率で ^{14}C として得ることができる。 ^{14}N 製造には CO_2 をターゲットとしこれをモレキュラーシープ4Aに吸着させ $^{14}\text{N}_2$ と CO_2 を分離し捕集する。

文献

- 1) J.C. CLARK & P.D. BUCKINGHAM, Short-lived Radioactive Gases for Clinical Use, (BUTTER WORTHS London and Boston, 1975), CHAP 7, P237-243

molecular sieve No	CO 吸着率	CO 170°Cでの脱着率(250°C)
1	99%	0%
2	99	0
3	78	0
4	99	19
5	15	99
6	31	98
7	26	70
8	20	75
9	32	61

Table 2

molecular sieve No	全脱着率	
	100°C	150°C
5	100%	100%
6	80	100
7	89	95
8	84	100
9	85	92

Table 3

3C03

荷電粒子放射化分析によるケイ素中の酸素濃度の深さ方向分布と熱処理による変化

(理研) ○野崎正 伊東芳子
(小松電子金属K.K.) 遊佐厚

<目的>

高純度固体中における表面から数百 μm までの酸素の濃度分布を ^{16}O ($^3\text{He}, \text{P}$) ^{18}F 反応による放射化を用いて測定する方法を開発する。特に深さ方向に均一に放射化する方法を確立する。さしあたり試料としては、高純度ケイ素をとりあげ、種々の条件下で熱処理した場合の酸素濃度分布の変化をしらべ、半導体工学における有用な基礎知見をうる。

<方法>

照射は理研のサイクロトロンを用い、 ^3He の加速エネルギーは 23 MeV をえらんだ。これより高エネルギーにするとケイ素自身からの ^{18}F が生成する。試料の目的部分に均一に放射化するため、この反応の励起関数から計算した種々の厚みのアルミニウム箔の組合せからなるエネルギー吸収半円筒(図1)をビームパスを横切って回転させた。

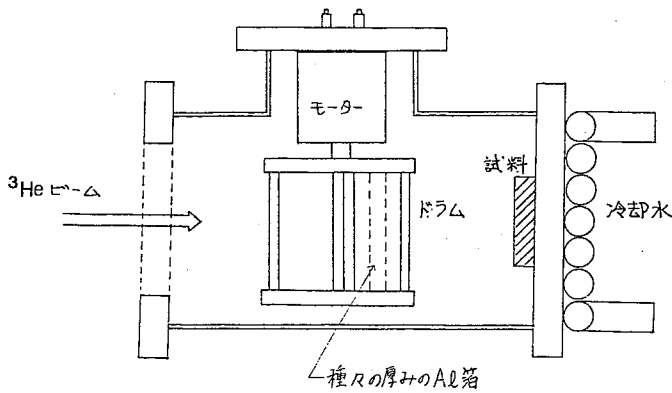


図1. 深さ方向均一放射化用照射装置

試料は半導体ケイ素のC区結晶で <111>, 3" 中 (B dope) の抵抗率が $3 \Omega \cdot \text{cm}$ である。As-grown 状での赤外吸収による酸素濃度が 0.7 ~ 1.0 PPM を使用した。照射は 2 ~ 5 μA で 30分 ~ 60分間行った。照射後試料表面を炭化ホウ素を用いる機械研磨か、又は、密封系におけるフッ硝酸による化学エッチを行い、エッチング液中の ^{18}F を測定した。厚みの変化は μm

イアルゲージ(マイクロメーター、及び重量法によっても確認した。)で測定した。又、厚み既知のマイラー箔をかきぬて試料と同一場所で、弱い flux で短時間照射し、 ^{18}F の生成量を測定することにより、放射化の標準試料とすると同時に、放射化の均一性のチェックにも役立った。

のぎきただし いろいろよしこ ゆさあつし

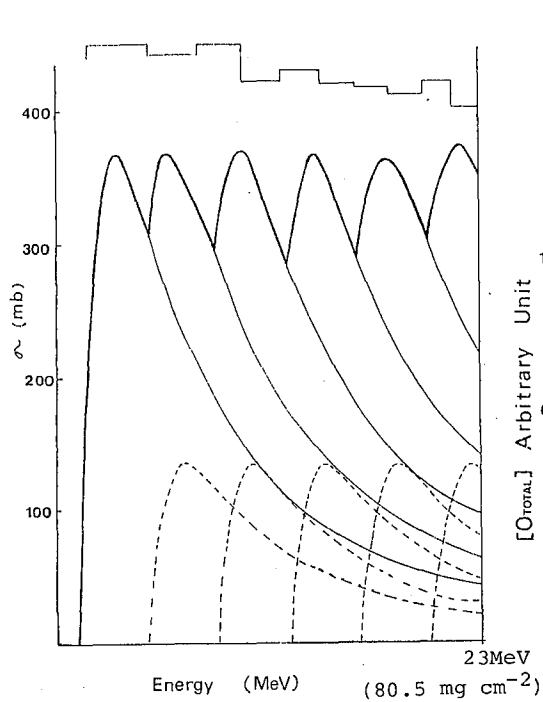


Fig. 2 Principle for the homogeneous radiation

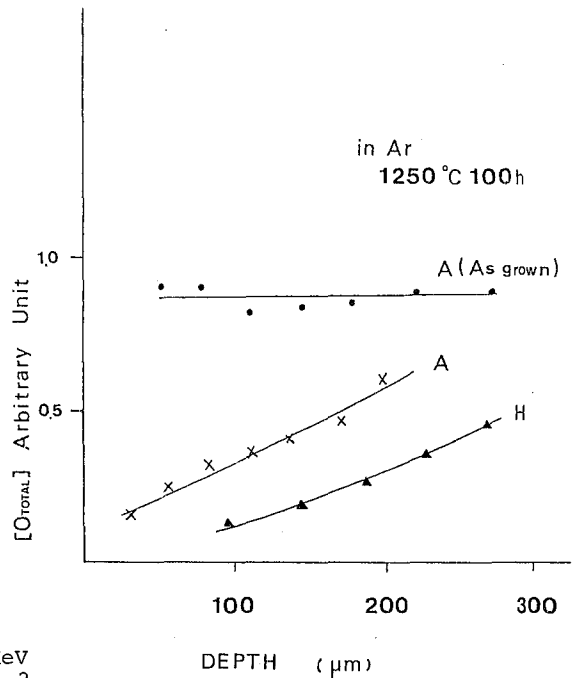


Fig. 3 Oxygen distribution after heat treatment in argon

<結果>

放射化の均一性は図2に示した。実線が計算値で、マイラー箔の放射化による実験値を計算値の上に対応して示した。図3に実験結果の1例を示す。試料Aは赤外吸収法による熱処理前の格子間酸素濃度が11 PPMで、試料Hは9 PPMである。これらの試料について、アルゴン雰囲気中で1250°C、100時間、熱処理を行い、深さ方向約300 μmまでの酸素の分布を測定して、熱処理前(As-grown)の試料Aの分布と比較した。明らかに上記の条件では表面から酸素が抜け去っていくことがわかった。さらに、雰囲気を変えて、酸素とし、同じ温度、同じ時間、熱処理した試料についても分布を測定した。窒素中では酸素濃度は顕著な減少はみられなかったが、酸素雰囲気中熱処理した試料の分布は条件の差異により、複雑な変化を示した。又、これらの結果は赤外吸収法により測定した熱処理前後の酸素濃度の変化とよく一致した。アルゴン雰囲気中で、異なった酸素濃度の試料と熱処理温度をかえて実験した結果についても発表する。

名大・工 〇雨宮 進, 猪飼忠義, 釣田幸雄, 加藤敏郎

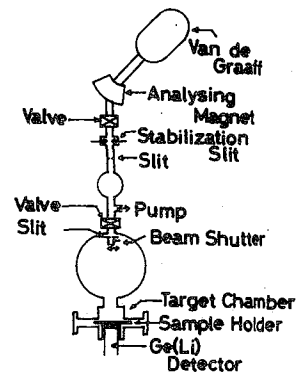
1. はじめに

近年 MeV 領域のイオンビームの分析への利用が多くなされる様になって来た。イオンビームによる分析法としては α 粒子による後方散乱測定法がよく知られているがこの方法では軽い基材中に含まれる重い元素に対して高い感度を示すため主に半導体物性関係の分析に利用され大いに威力を発揮している。しかしながら金属材料の様に重い基材中の軽元素の分析については後方散乱法ではそのピークが重い基材からの連続スペクトルの上に重畳されて形となり、その分析は不可能となる。一オビエネルギーの荷電粒子によって引き起される核反応はクーロン障壁の関係から軽元素に限られるため金属材料中に含まれる軽元素の分析には核反応による即発 γ 線或いは放出荷電粒子を測定する手法が有利となる。 \sim MeV 程度のイオンビーム (p, d) の試料中での行程は数 μm ~数10 μm と短かいためその分析範囲は試料の表面及び表面近傍に限られる。よく収束されたイオンビームを用いることにより元素の分布状態の測定も可能となる。今回我々は 1 MeV \sim 2 MeV の H^+ 及び D^+ イオンビームを用い、即発 γ 線測定法、放出荷電粒子測定法により金属材料中の軽元素の分析を行った。本報告では分析法の概略と分析例として材料中の硼素、炭素、酸素の分析について述べる。

2. 実験装置

実験は名古屋大学 2MV ヴァン・デ・グラーフ加速器 L-3 ビームコースに設置された 30 cm 散乱槽中及びその後方に設置された即発 γ 線測定用真空槽中で行った。オ1図に装置の概略を示す。加速された陽子或いは重陽子は分析マグネットで45°偏向された後2組のスリットを通過して散乱槽中に導かれる。イオンビームは散乱槽中のスリットにより 2mm \times 2mm の正六角形に絞られたターゲット(試料)を照射する。試料中で起きた核反応により放出される荷電粒子の測定は30cm散乱槽中に於いてビーム方向に対して135°、距離5cmの位置に配置された厚さ300 μm のシリコン表面障壁型半導体検出器によって行った。 γ 線測定は即発 γ 線測定用真空槽の外部にてビームに対し0°方向に置かれた Ge(Li) 半導体検出器により行った。これらの検出器からの出力は1000ch波高分析器により分析される。散乱槽中には小型の静電電極レンズの設置が可能でありこれによりビームを100 μm 以下に収束し試料表面に於ける元素の位置分布の測定が可能である。

ARRANGEMENT



オ1図

あめみや すすむ, (いかい) ただよし, つりた ゆまお, かとう としお

3. 測定及び結果

3.1 即発γ線測定

1~2 MeV の陽子ビームで厚い各種標準試料を照射した際引き起される主な核反応は (p, pγ), (p, dγ), (p, n), (p, α) 反応でありそれに伴う即発γ線を放出する。この即発γ線の生成率の測定を Ge(Li) 検出器により行った。その結果、Li, B, F, Na 及び Al 等の元素について高い生成率が得られ、特に Li, B, F 及び Na の四元素については ~ppm 程度までの非破壊同時分析が可能であることが解った。分析例として原子炉用耐熱合金試料 (JAERI R-4 ~ R-9) 中の硼素の分析を行った。1 試料につき 1000 秒以内で ~ppm 程度までの硼素の定量が可能であった。Fig. 2 にその際得られたγ線スペクトルを示す。

3.2 放出荷電粒子測定

1~2 MeV の陽子ビームに対しては (p, α) 反応により放出されるα粒子の測定を行なう。これにより分析可能な元素としては Li, B, F 等である。一オ 1~2 MeV の重陽子ビームで照射を行なえば (d, p) (d, α) の両反応による p, α 及びα粒子の測定による分析が可能となる。重陽子照射による分析例として金属材料表面に於ける炭素及び酸素の分布の分析を行った。試料としては SUS-304 を用いその表面を $E_d = 1.0$ MeV の重陽子で総電荷量 5 μC の照射を行った。その際放出される荷電粒子の測定を Si (SB) で行った。得られたスペクトルを Fig. 3 に示す。 $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ 及び $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ の三つの反応からの三つのピークがよく分離されて現われている。こからのスペクトルの解析により試料表面及び内部での炭素、酸素の分布状態の測定が可能である。

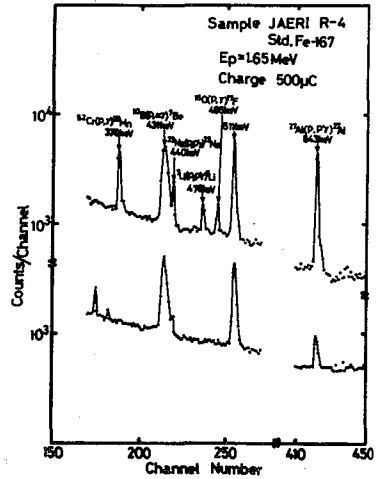


Fig. 2

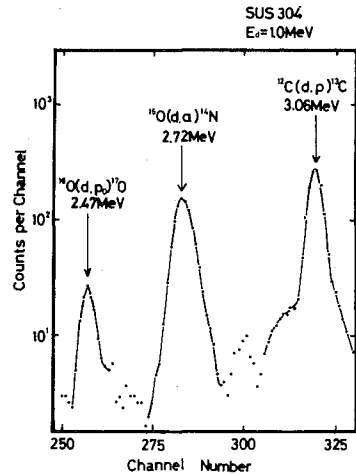


Fig. 3

4. まとめ

~2 MeV の陽子又は重陽子ビームによる核反応を利用して金属材料中の Li, B, C, O, F, Na 及び Al 等の軽元素の分析が高感度で出来ることが解った。炭素、酸素については荷電粒子の測定により深さ方向の分布状態も測定可能である。本法は非破壊同時分析が可能でありその迅速性と合せ優れた分析法と思われ、今後更に多くの分析への利用が期待される。

(東北大・理) ○柳本和義・石井鉄雄・鈴木信男

〔緒言〕

放射化分析法により多元素同時定量する場合、分析試料を元素存在量既知の標準試料とともに放射化し、生成する残留放射能の強度比から定量する方法が一般的である。標準試料としては分析試料と類似のマトリックス組成および元素組成を有するものが望まれる。最近、標準試料の普及に伴ない Orchard Leaves などを比較標準として用いた例もみられるようになってきた。しかし、天然物の場合、試料の変質や元素分布の均一性などの問題があり、標準試料の調製や公定値を得る作業には大変な労力を伴う。また、その量に限りがあること、定量目的元素の公定値が得られていないか、たり適量含まれていないか、たりする場合があることなどの問題もある。このように標準試料は放射化分析にとって重要なものであるにもかかわらずこれまでの研究例は少なかった。本研究では、ルーチン分析の標準試料として手軽に利用できるよう実験室で目的の元素組成のものを合成する方法として、アクリルアミドの水溶液中での共重合反応を利用した多元素合成標準試料の調製法を検討した。このポリアクリルアミドゲルをマトリックスとする標準試料の非破壊放射化分析への応用として、光量子および荷電粒子放射化分析に適用した結果、耐放射線性にも優れ比較標準試料として十分に活用しうることが示されたので報告する。

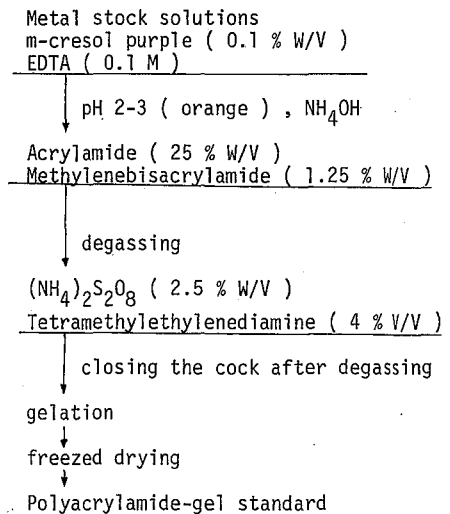
〔実験〕

試薬：アクリルアミドは電気泳動用のものを昇華精製して用いた。その他の試薬は市販特級をそのまま用いた。

元素標準溶液：高純度の金属・酸化物または塩の一定量を超特級の硝酸・塩酸などに溶解し保存溶液とした。

操作：標準試料の調製は右図に従った。目的元素の存在量は、最初に加えた元素の量と最終的な乾燥重量とから求めた。重量は90℃乾燥の状態を常に基準とした。

放射化分析：試料には国立公害研究所配布の Pepper bush、米国NBS配布の Pine Needles と Tomato Leaves を選んだ。試料および標準は直径13mmのディスク状に加圧成型（照射試料とした。30 MeV制動放射線または12 MeV陽子により放射化後、非破壊α線測定し定量を行った。



Preparation scheme

ますもとかずよし・いしいつち・すずきのぶら

[結果と考察]

標準試料調製時の元素の損失および試料中での元素分布の均一性はトレーサー実験により確かめた結果、ヒ素・セレン・ヨウ素のような揮発性元素も含めてポリアクリルアミドゲル中に均一にかつ損失なく保持されることがわかった。

マトリックス中の不純物は光量子および中性子放射化分析により定量したが、ナトリウムが数ppm存在する以外はほとんどの元素で微量もしくは定量下限以下であり、標準試料の元素濃度に影響を与えないことが確かめられた。

標準試料中の定量目的元素は、植物試料の元素組成に類似し、かつ光量子放射化分析に適した組成比となるように調製した。(表1)このように本試料は広い濃度範囲で数多くの元素を目的に応じて加えることができ、濃度は容易に正確に求め均一性も良いなどの特徴を有している。

表 1.

Elemental abundances of synthetic standard.

Concentration	Element
1 %	Ca, Na
0.5 %	Mg
2000 ppm	Fe
700 ppm	Mn
500 ppm	Ba, Br, Pb, Zn
200 ppm	Ni, Rb, Zr
100 ppm	Co, As, I, Sb, Sr

荷電粒子放射化では照射粒子の試料中での飛程が問題となる。本標準試料および Pepper bush について C, H, N 分析などの結果をもとに 12 MeV 陽子の飛程計算を行なったところ、前者は 188.1 mg·cm⁻²、後者は 187.7 mg·cm⁻² と非常に近い値を示し、飛程の補正なしに単に生成放射能の比から定量が可能であることがわかった。また、12 MeV 陽子(電流値 0.5 μA)で 30 分間照射を行なった結果、熱や放射線による分解はなく、十分に安定であることがわかった。

光量子放射化分析では電流値 120 μA (試料照射線量 ~ 10⁶ R/min) で 6 時間照射の場合においても損傷は全く認められなかった。分析結果の例として Pepper bush の 4 圃の分析結果をその平均値および公定値とともに表 2 に示した。本法では 11 元素の非破壊同時定量が可能であり、公定値とも良好一致が得られた。Pepper bush は Mn, Zn, Rb および Sr が他の植物試料にくらべて高濃度に存在し、Ba や Co が検出されるなど著しい特徴を示した。

本研究で調製したポリアクリルアミドゲルをマトリックスとする多元素合成標準試料は以上のように比較標準試料として多くの特徴を有しており、中性子放射化分析や蛍光 X 線分析などの多元素同時定量にも応用可能性があり、今後の利用が期待される。

表 2. Photon activation analysis of NIES No.1 Pepperbush.

Element (ppm)	This work				Average	Certified value
As	2.5	2.2	1.9	2.2	2.2 ± 0.2	2.3 ± 0.3
Ba	-	-	150	180	170 ± 20	165 ± 10
Ca	14400	14500	14700	14100	14400 ± 300	13800 ± 700
Mg	3830	3750	3530	3640	3690 ± 130	4080 ± 200
Mn	1920	1920	2190	2080	2030 ± 130	2030 ± 170
Na	122	124	112	97	114 ± 12	106 ± 13
Ni	(6.7)	(6.5)	9.1	8.2	8.7 ± 0.5	8.7 ± 0.6
Rb	81.0	71.9	68.7	68.5	72.5 ± 5.9	75 ± 4
Sr	36.3	36.0	36.6	35.5	36.1 ± 0.5	36 ± 4
Zn	321	348	335	315	330 ± 15	340 ± 20
Zr	0.8	(0.7)	0.5	1.0	0.8 ± 0.3	

() は最適 SN 比で測定できず参考値として示した。

[緒言]

サイクロトロンを利用する荷電粒子放射化分析法はこれまで軽元素分析や高純度金属中の不純物の定量などに利用されてきているが、天然物のような複雑なマトリックス組成を有する試料の分析への応用はほとんどみられない。本研究では、東北大学のAVFサイクロトロンを利用し、陽子12MeVおよびα16MeVにより、植物・岩石およびフライアッシュなどの放射化を行ない、非破壊多元素分析の可能性を検討した。その際、標準試料は分析試料と類似の組成を有することが望ましく、ポリアクリルアミドゲルおよびシリカゲルをマトリックスとする合成標準試料を調製して用いた。放射化には主に(p,n)および(α,n)反応を利用し、生成残留放射能の非破壊α線測定を行ない、平均断面積法により定量値を得た。

[実験]

分析試料には植物標準試料であるNIES. Pepperbush, NBS Pine Needles, 岩石標準試料JB-1, 環境試料としてフライアッシュ・重油煤塵を選んだ。

標準試料には、生物試料分析用としてポリアクリルアミドゲルをマトリックスとする多元素合成標準試料, 地球化学的試料分析用としてテトラエチルシリケートの酸加水分解反応を利用するシリカゲル標準試料を調製した。

試料および標準はアルミニウム箔に包装し(直径13mmのディスク状に成型し)照射試料とした。

各試料はアルミニウム製ディスクの中心に固定し、ビームダクトに取り付けた。試料表面は空冷し、裏面から水冷しながら照射した。陽子放射化では加速エネルギーを12MeVとし、熱に強い試料は4~6μAで20分間、植物試料は0.5μAで30分間照射した。α放射化では加速エネルギー20MeV(試料入射エネルギーで16.6MeV)でフライアッシュなどを3μA 25分間照射した。

測定にはPGT Ge(Li)SSD (eff 16.9%, FWHM 1.92 MeV) とTN4000 PHAを使用した。陽子放射化で定量に利用できる核種について右表に示した。

放射化で生成する放射能Aは標的核の数n, 入射粒子数I, 反応の励起関数σとから、

$$A = n I \int_0^R \sigma dx$$

寸ずきのぶん・寸ずもとかずよし・こばやくにける

Nuclear data for proton activation analysis

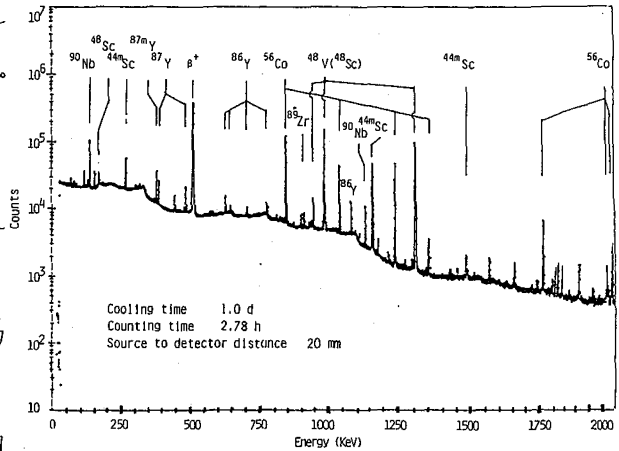
Element	Reaction	Half-life	γ-ray used (keV)
S	$^{34}\text{S}(p,n)^{34m}\text{Cl}$	32.0 m	145
Ca	$^{44}\text{Ca}(p,n)^{44}\text{Sc}$	3.92 h	1156
Ni	$^{61}\text{Ni}(p,n)^{61}\text{Cu}$	3.32 h	284
Ca	$^{44}\text{Ca}(p,n)^{44m}\text{Sc}$	58.56 h	271
Zn	$^{67}\text{Zn}(p,n)^{67}\text{Ga}$	78.3 h	185, 300
Sr	$^{87}\text{Sr}(p,n)^{87m}\text{Y}$	14 h	381
Y	$^{89}\text{Y}(p,n)^{89}\text{Zr}$	78.4 h	910
Zr	$^{90}\text{Zr}(p,n)^{90}\text{Nb}$	14.6 h	141, 1130
Ti	$^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}$	16.0 d	945, 983, 1312
V	$^{51}\text{V}(p,n)^{51}\text{Cr}$	27.8 d	320
Cr	$^{52}\text{Cr}(p,n)^{52}\text{Mn}$	5.7 d	744
Fe	$^{56}\text{Fe}(p,n)^{56}\text{Co}$	77 d	847
Cu	$^{65}\text{Cu}(p,n)^{65}\text{Zn}$	245 d	1115
As	$^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$	120 d	264, 280
Sr	$^{88}\text{Sr}(p,n)^{88}\text{Y}$	108 d	898, 1836
Zr	$^{92}\text{Zr}(p,n)^{92m}\text{Nb}$	10.16 d	934
Pb	$^{206}\text{Pb}(p,n)^{206}\text{Bi}$	6.24 d	803, 881

で表わすことができる。(粒子の飛程Rより厚い試料について成り立つ)

ここで $\bar{\sigma} = \int_0^R \sigma dx / \int_0^R dx$ と平均断面積を定義すれば、 $A = nI\bar{\sigma}R$ が得られる。 $\bar{\sigma}$ はターゲットの性質・組成には依存しないから、試料および標準試料に照射された電荷量と粒子の飛程を求めておけば放射能測定により、定量が可能となる。飛程はあらかじめCHN分析やこれまでの文献値を参考にマトリックス元素組成を求め、計算した。照射電荷量はカレントインテグレーターにより求めた。

〔結果と考察〕

(1) 陽子放射化：フライアッシュの照射後1日目のγ線スペクトルを右図に示す。この時点で、Zr(^{90}Nb)、Ca($^{44\text{m}}\text{Sc}$)、Sr($^{87\text{m}}\text{Y}$)、Fe(^{56}Co)、Y(^{89}Zr)およびTi(^{48}V)などの定量が可能であった。岩石のようなFeおよびTiを多く含む試料の場合、長寿命核種である ^{56}Co や ^{48}V が非常に強く微量成分に基づく光電ピークが隠されるが、植物試料などではこれらの元素の高感度定量が可能であった。 V (^{51}Cr)も容易に定量できる元素のひとつであり、Zr、Fe、Tiなどを含め6~10元素の非破壊同時定量が可能であることが示された。



γ-ray spectrum of coal fly ash bombarded by 12-MeV proton.

(2) α放射化：陽子放射化にくらべ、多量成分からの著しく強い放射能は生成せず、他の非破壊分析ではむずかしいF(^{22}Na)、P($^{32}\text{m}\text{Cl}$)をはじめK(^{44}Sc)、Ca(^{43}Sc)、Ti(^{51}Cr)、Mn(^{56}Co)、Fe(^{57}Ni)、Cu(^{66}Ga)、Zn(^{69}Ge)、Ga(^{72}As)、Sc(^{48}V)、Sr(^{89}Zr)、Y(^{92}Nb)およびNb(^{96}Tc)などの分析が可能であることがわかった。

〔結語〕

荷電粒子放射化分析は照射粒子の選択・照射エネルギーの選択に自由度があり、照射条件の組み合わせにより特徴的な分析法となることが期待される。特に天然物を分析対象とし中重元素および元素について分析することはまだ緒についたばかりであり、試料調整・照射システム・定量法などの改善や妨害核反応の算定など今後多くの検討課題が残されているといえるが、特徴的な多元素分析法として利用できると思われる。また、生成残留核が中性子過剰核であることからEC壊変する核種が多くX線スペクトロメトリの併用により更に多くの元素の非破壊定量が可能になるとと思われる。

(武蔵工大、原研) ○平井昭司、橋やよい、鈴木章悟、堀内則量

1. はじめに

原子炉を利用した中性子放射化分析において、試料の採取・調製と原子炉による中性子照射と波高分析器による測定との三点が精度良い分析の重要な要因となる。このうち試料の採取・調製ならびに波高分析器による測定に関しては、分析を行うとする実験者によって注意深く取り扱うことが容易にできる。しかしながら、原子炉による試料の中性子照射に関しては、原子炉の運転が第三者のオペレータによることから、手のとどかない問題として残ることになる。特に短寿命核種の分析に於いて、中性子線量・照射時間の把握は、分析全体の精度に対して大きなウェイトを持つ。一般には、これらの要因の影響を避けるために分析試料と標準試料とを同一カプセルに入れ、照射を行う比較法が用いられているが、半減期が1分以下の核種に対してはこのような方法を取ることはできない。また数多くの試料を分析するルーチン分析に於いては、標準試料と分析試料と同一数だけ照射することは作業量の低下をひき起こすことになる。それゆえ極短寿命核種の分析、ルーチン分析の精度向上のために、試料照射の際の原子炉出力の変化から照射線量及び照射時間の変化を読みとり、より正確な放射化量を評価する方法を見い出した。

すなわち、当研究所所有の小型原子炉TRIGA-II型原子炉では、試料を気送管で照射すると中性子の漏水率が低下し、正の反応度が加わり、原子炉出力計が約5%の上昇が見られる。又逆に試料を原子炉から取り出す際には約5%の降下が見られる。このような変化の現象に注目して照射線量及び照射時間を測定し、放射化量の評価を行った。

2. 実験システム

原子炉出力計のうち、線型出力を指示するLIN-N検出器(CIC検出器)からの信号をV-Fコンバータ(Voltage to Frequency Converter)を通し、デジタル量に変換し、マイクロコンピュータに入力する。マイクロコンピュータではこの信号の変化を監視し、試料の炉心内への挿入時刻、炉心外への取り出し時刻、照射時間を算出するとともに原子炉の出力変動に伴う照射線量の変動をV-Fコンバータの計数値の積算量として計算・表示する。それゆえ、照射時間の正確な数値が求められると共に、原子炉出力

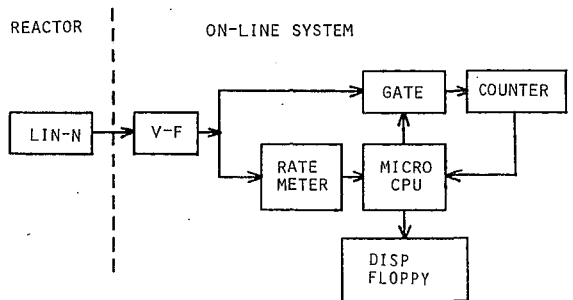


図1 実験システム

ひらいしょうじ、はしやよい、すずきしょうご、ほりうちのりかす

の積算量により照射線量の正確な数値が求められ、照射時間のバラツキや原子炉出力の変動による照射線量のバラツキを補正することが出来る。このシステムの構成を第1図に示す。システムに於いてLIN-N検出器からの出力を100kW-100%と決め、試料を照射する直前に予じめ約95%程度に下げた状態で待機する。試料が挿入されたならば出力上昇する際96%を通過したときにV-Fの値の計数を開始し、試料が抜き取られ、出力が99%に低下したときにV-Fの値の計数を停止する。

3. 実験

LIN-N検出器からの出力信号(%)とV-Fコンバータの計数値の直線性を調べるため、一定出力で100 msec 各10回計測した。その結果、非常に良い直線性が得られた。

照射線量の変動分の補正を調べるため、銅線約10mgを正確に秤量し、気送管で約9~11秒間照射し、NaI(Tl)検出器-波高分析器で放射化量を測定すると共に、V-Fコンバータの計数値から放射化量の補正値を算出した。第1表にコンピュータによって得られた照射時間と銅の放射化量とV-Fコンバータの計数値によって補正した銅の放射化量とを示す。表から明らかのように約10%の出力変動は、放射化量に対し約10%の誤差をもたらしたが補正することにより誤差を数%に下げることができた。次いで、半減期17.5秒の^{77m}Seに着目し、セレンの約10秒間照射を行い同様の補正を行った。この場合も放射化量の誤差は約10%に近い数値を示したが、補正後の放射化量の誤差は、補正前の約半分、銅ほど精度良い結果は得られなかった。これは試料の調製、及び極短寿命核種の測定系における誤差が大きな要因を示していると思われる。

以上、本システムを用いて原子炉出力計の変化を追い、放射化量を求める方法は、放射化量の誤差を数%程度まで減少させ、より正確な分析を行う有効な手段になり得ると思う。

第1表 照射時間と放射化量 *10¹⁰⁰ 照射時間に規格化

CU			Se		
照射時間	放射化量 cps/mg	補正放射化量* cps/mg	照射時間	放射化量 cps/μg	補正放射化量* cps/μg
10"76	21800	20400	10"53	139	132
10"84	21300	19700	10"51	151	144
10"64	21200	20000	9"51	134	141
10"86	21800	20100	9"85	141	143
13"08	25400	19500	11"44	158	138
10"92	22600	20800	10"02	139	139
9"58	19000	19800	11"82	161	136
9"72	19300	19900	9"75	138	142
11"89	23500	19800	11"73	160	136
11"22	22000	19700	10"55	148	140
Average	21800 ± 1900 (8.7%)	20000 ± 400 (2.0%)		147 ± 10 (6.8%)	139 ± 4 (2.8%)

(電電公社茨城研究所) ○米沢洋樹・重松俊男・工藤 冽

1. はじめに 原研原子炉, JRR-4の気送管は, 円筒型のカドミウムフィルタの着
装が可能で, 通常の照射とほぼ等しい大きさの試料のエピサーマル中性子放射化が
できる特徴がある. したがって, この照射孔の使用は, 共鳴積分値 I_0 と熱中性子放射化断面積 σ
の比(I_0/σ)が大きい核種の定量に適している. 特に, 通常の照射で I_0/σ が小さい,
 ^{60}Co , ^{51}Cr が定量の妨害となる場合には効果が

ある(図1, JRR-4気送管の $1/R_{cd}$ vs I_0/σ).

ここではJRR-4でのエピサーマル中性子放射化分析について, テュアルコンパレ-タ法を
検討し, フラックス分布 I_0 の評価を行うと共に, NBS標準試料, Coal Fly Ash (SRM-1633)および各種セラミック中の不純物の定量
を行った. これらの結果について報告する.

2. 原理

照射した目的核種の原子数 N は, 計測された放射能を A とすれば, 次式により求められる.

$$N = A / S D C \varepsilon \alpha \bar{\sigma} \quad (1), \quad \bar{\sigma} = (f\sigma + \varphi I_0) \quad (2)$$

ここで, S : 飽和係数, D : 減衰係数, C : 測定時間中の減衰補正係数, ε : 全ピーク検出効率, α : r 線放出効率である.

したがって, 照射条件, 測定条件が決められると, (1)式は, $N = K \cdot \frac{A}{\bar{\sigma}}$ (3)となり, $\bar{\sigma}$ を
求めることにより, 単に放射能計測のみで N が求まる. (2)式で, f および φ は, それぞれ, 熱中性子束密度,
エピサーマル中性子密度であるが, 両者は, σ および I_0 が正確な2核種を用いることにより正確に
求められる(テュアルコンパレ-タ法). ここでは, ^{197}Au ($\sigma = 98.8\text{b}$, $I_0 = 1560\text{cb}$)と ^{59}Co ($\sigma = 26.5\text{b}$, $I_0 = 13.96$)を用いた.

3. 実験

照射; JRR-4のカドミウムフィルタ付気送管(照射時間, ~10分), JRR-3, HP-3(熱中性子孔, 17時間)およびJRR-2, -3気送管を用いた. 中性子束密度は,
口紙上に蒸発乾固した, Au . $1\mu\text{g}$, Sc . $100\mu\text{g}$ を同時に照射し, 測定した.

測定; Ge(Li) 検出器-4096 PHAを用い, 測定位置等を定め, 幾何学的因子を固定した. その場合の検出効率は,
 $\varepsilon = 1.60 \times 10^{-3} E^{-0.9870}$ (た2型), $\varepsilon = 1.80 \times 10^{-3} E^{-0.9387}$ (横型) (E はMeV)で近似した.

中性子束密度分布の測定; キャプセルの縦方向に, 等間隔に5点とり, それぞれの位置に Au-Sc モ-タを置き,
中性子束密度を測定した. 3回行った平均値を図2に示す. カドミウムフィルタの形状から予測されるとおり,
熱中性子は縦方向で $(1.8 \sim 2.2) \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$

よねごわ ひろき しげまつ としお くどう きよし

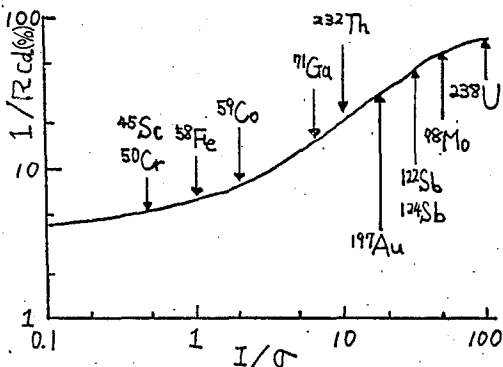


図1. $1/R_{cd}$ vs. I_0/σ

と大きく変動したが、エピサーマル中性子は 1.1×10^{12} n/cm².sec と一定の値を示した。この値を用いてキャプセル内の位置の不確かさからくる最大の誤差を算出したが、 $I_0/\sigma = 1$ のもので約12%、 $I_0 = 100$ で約5%であった。

I_0 , σ 値; 定量元素の σ および I_0 の値は文献値を用いたが、 σ については、JRR-3, HP-3 ($f = \sim 10^{11}$ n/cm².sec, $f/\varphi > 10^4$) で、 I_0 については、JRR-4 カドミウムフィルタ付気送管で、既知量の目的元素を、Au, Sc モータと同時に照射し、評価し、実験誤差の範囲内で妥当と思われる値を用いた。一例を表1に示す。また表1の核データを使用して、既知量の元素を Au-Sc のデュアルコンパレータ法で定量して得られた値と、誤差を表2に示す表から、 I_0/σ の大きい U, Sb, Mo, Ga は5%以内の誤差で一致しているが、 I_0/σ の小さい Cr は11%程度の誤差で定量されている。

4. Coal Fly Ash (SRM-1633) 中の不純物の定量

Coal Fly Ash は P_2O_5 を入れたデシケーター中で一ヶ月放置した後、約0.4 g を精秤し、ポリエチレンシームに封入した。コンパレータの Au-Sc は既知量も口紙上に蒸発乾固したものを、試料を両側ではさむ、サンドイッチ構造にして JRR-4 カドミウムフィルタ付気送管で照射した。照射時間は10分である。照射終了後、50時間、12日および16日間冷却した試料について $(1 \sim 2) \times 10^5$ 秒の測定を行った。表3に定量結果を示す。得られた定量値は、U, Sb, Ga, Fe については、NBS, その他の報告値と10%以内で一致した。しかし、Co については13%, Cr 14.5%, Th については25%の誤差がみられた。

5. セラミック中の不純物

セラミック中に含まれる Co, Cr 等の不純物のため JRR-2, -3 気送管では定量できない U 等も、JRR-4 カドミウム付気送管を用いて、エピサーマル中性子放射化分析を行った。その結果、U 濃度として $0.28 \sim 0.94$ ppm の値が得られた。

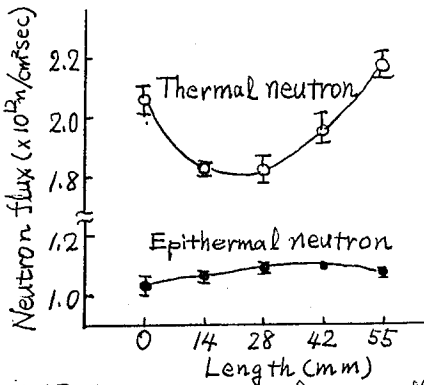


図2. Distribution of neutron flux
表1. Nuclear data

Target	Product	σ (barn)	I_0 (barn)	I_0/σ	Main γ -lines (KeV)
¹⁹⁷ Au	¹⁹⁸ Au	98.8	1560	16.8	412 (95.5)
⁴⁵ Sc	⁴⁶ Sc	26.5	13.9	0.52	1120 (100)
⁵⁰ Cr	⁵¹ Cr	15.9	7.7	0.48	320 (10.2)
⁵⁸ Fe	⁵⁹ Fe	1.15	1.27	1.10	1099 (56.8)
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	37.2	75.5	2.03	1332 (100)
⁷¹ Ga	⁷² Ga	4.71	31.22	6.63	840 (95.6)
⁹⁸ Mo	⁹⁹ Mo	0.13	6.6	50.8	740 (12.6)
¹²¹ Sb	¹²² Sb	6.16	205	33.3	564 (70)
¹²³ Sb	¹²⁴ Sb	4.05	115	28.4	603 (98.3)
²³⁸ U	²³⁹ Np	2.7	275	102	278 (4.5)

表2. Determination

Element	Amount of element (μg)		error (%)
	Taken	Found	
U	2.30	2.29	-0.4
Sb (¹²² Sb)	100	105	+5
Sb (¹²⁴ Sb)	100	104	+4
Mo	100	102	+2
Ga	11.1	10.8	-3
Cr	100	89	-11

表3. Analytical result in Coal Fly Ash

Element	Analytical value (ppm)			
	This work	NBS	Stein ¹⁾	Ondov ²⁾
U	12	11.6	12.2 12.7	12.0
Th	30	(24)	24	24.8
Sb	6.3		6.0	6.9
Ga	39		40.3	
Co	43	38	40.3	41.5
Fe	6.8%		6.2%	
Cr	150	131	129.2	127

1) Anal. Chim. Acta, 87 (1976) 451

2) Talanta, 24 (1977) 433

3) Anal. Chem., 47 (1975) 1102

(京大原子炉) ○小山睦夫, 松下録治, 玉井忠治

1. はじめに

中性子放射化分析法の最大の特徴は、固体をそのまま試料として用いられること、および同一試料で多元素分析ができることである。この表現は当然のことであるが、強調すべき点のないことかも知れないが、種々の原理にもとづく高感度、かつ簡便な分析法が発達して未だ現在、研究目的や研究対象によつては、必ずしも中性子放射化分析を行わねばならず、もっと容易に研究目的が達せられる場合が多くなるはずである。放射化分析の特徴を生かし、フルシーンの分析に安心して供せられるようにするには、いくつかの課題がある。コンピュータによる自動化はもはや今日では常識となっており、これによりデータ処理がより迅速かつ正確になりつつあることは一般に受け入れられつつある。問題は定量の方法である。SRMあるいは標準参照試料は、マトリックスの類似した多元素標準として、分析値のクロスチェックあるいは方法の検定に貢献して来ているが、元素によっては標準値に不確定性の問題および、目的元素がSRM中に検出出来ない場合には、試料のスペクトルが如何に良好であっても定量ができない等の問題がある。

他の選択は、中性子のスペクトルが明らかにされず、核定数あるいは、熱中性子断面積、中速中性子のレゾナンスインテグラルおよび線分岐比を用いて、一つの標準から全ての検出される核種を定量する方法である。この際、線分岐比の誤りは単なる比例定数的補正で修正できるが、熱中性子断面積とレゾナンスインテグラルは、定量の際に中性子スペクトルとのかわり合いを持つため単純な比例定数的補正を行なうことは出来ない。

したがって、中性子スペクトルを決定するための標準となる核種の定数の正確さが要求されるのはもちろんであるが、この方法を用いる以上、試料を照射する原子炉の照射設備で測定ないし検定したデータファイルを用いても update できる様にしておく必要がある。この様な観点から、目下二種類の測定を行なっているのでその一部を報告する。

2. 方法

熱中性子断面積の測定には、KURの黒鉛設備を用いた。この照射設備は最も良くモダレートされた中性子が得られる設備の一つであり、金箔のカドミウム比が10420である。したがって、ここで照射を行えばエプソーム中中性子の放射化の寄与率は、レゾナンスインテグラルと熱中性子断面積の比が最大の ^{238}U においても無視できる。したがって、この設備での照射測定結果を、一次標準をコバルトにして計算したものと熱中性子断面積の基準とした。圧気輸送管での照射は、カドミウム比の測定とともに、文献値の正確さが高い ^{238}U および ^{60}Co より計算によって求めたスペクトルインテグレーションを用いて、目的核の熱中性子断面積あるいはレゾナンスインテグラルの文献値に問題があるかどうかのエッジを行なった。元素標準は、金属あるいは酸化物を硝酸あるいは塩酸等に溶解したものを、エフペンドルフピペッターで10~100 μg 着床乾燥したものである。

こやまむつお, まつしたうくじ, 玉井忠治

3. 結果

現在 ^{121}Sb および ^{123}Sb の合金線あるいは合金箔とスペクトルインテグレーション決定の標準に用いようとしている。ところが文献記載値に問題があることは以前より指摘していた所であるが、今回熱中性子断面積を測定することによりはじめてレゾナンスインテグレーションの評価も行うことができた。表1に従来の数値と今回評価した結果と比較する。

表1 アンモン同位体の放射化法による熱中性子断面積とレゾナンスインテグレーション

同位体	Er	γ 線 分岐比	熱中性子断面積		レゾナンスインテグレーション(E')		カドミウム比 (無限希釈: $\rho_{\infty} = 2$)
			旧	新	旧	新	
^{121}Sb	564.1	0.700	6.16	5.72	180	195	1.633
	692.8	0.390					
	1256.9	0.00763					
^{123}Sb	602.7	0.983	4.04	3.71	120	120	1.725
	645.8	0.0723					
	722.8	0.113					
	1691.0	0.490					

註 γ 線分岐比: Table of Isotopes 7thed (1978) より引用

カドミウム比: スペクトルインテグレーション $\sigma: 0.038$ の中性子場での測定

その他, Cs, La, Ce, Yb, Lu, Sc 等についても報告する。

(理研) 〇荒谷美智 野崎正 (日立武蔵) 常野宏

〔目的〕 近年、集積回路素子の超微細化に伴い、頻発するソフトエラーが問題とされその原因は主に、素子格納磁器中の α 放射体とみられている。一方、今後は宇宙線も無視し得なくなると予測されている。ここでは、素子格納磁器中の α 放射体が、製造過程で用いる原材料の何に由来するかを知るためにおこなった一連の測定について報告する。

素子格納磁器の主原料はアルミナであるが、アルミナと格納磁器とのU, Th含量を比較すると、格納磁器のほうがアルミナより数倍多いことが知られ、すでに昨年報告した。この結果は、磁器の焼結に際してアルミナに混合する成形剤や焼結剤、また、用いる炉材の影響を示唆するものと考えられ、それら各種原材料中の α 放射体含量を調べた。

〔方法〕 α 放射体のうち当面問題となっているUとThに着目し、i) 格納磁器各種原料、ii) 原料混合比のわかった格納磁器、およびiii) 未焼結成形品、さらにiv) 一般的に用いられている耐火炉の炉材二種について、非破壊中性子放射化法で定量をおこなった。各種原料の混合比と測定値から計算した値を、格納磁器の測定値と比較し、また、焼結前後での測定値を比較、検討するとともに、炉材の測定値も考慮しつつ、格納磁器への α 放射体の混入源について考察した。放射化法による定量は次のようにおこなった。5数炉で6~18時間 ($5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)、一試料につき二検体を0.2~0.5g精秤し、ポリエチレン袋で三重に封じ、Cd箔被覆下で照射し、約1週間後 $^{238}\text{U} (\text{n}, \gamma) ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np} (2.35 \text{ d})$ が生成した ^{239}Pu の0.2282 MeV (12%) と0.2776 MeV (14%) の γ 線を、また約1ヶ月後 $^{232}\text{Th} (\text{n}, \gamma) ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa} (27.0 \text{ d})$ が生成した ^{233}U の0.3119 MeV (34%) と0.3002 MeV (6.3%) の γ 線をGe(Li)検出器と

表1 原料からの α 放射体の寄与

	材 料 名	(A) 混合比	対溶剤 混合比	U 含量 (PPM)	
				(B) 放射化分析値	(A) X (B)
格納磁器原料	アルミナ A-141	65 %	67 %	0.2 ± 0.1	0.13
	アルミナ A-15	25 %		0.04 ± 0.01	0.01
	中国 タルク	6 %		0.43 ± 0.02	0.026
				0.54 ± 0.02	0.032
				6.1 ± 0.4	0.24
本山人節粘土	4 %	6.4 ± 0.3	0.26		
加工補助材料	電化ブチラール 溶剤 (混液)		4 %	0.0001 ± 0.0001	
			29 %		
格納磁器				0.58 ± 0.03	0.41~0.43
				0.61 ± 0.01	

あらたにみち・のぞきただし・つねのひろし

4000チャンネル分析器を用いて測定した。

【結果と考察】 結果を表1～表4に示す。表1から i) α 放射体の決定的な混入源は粘土であること、ii) 混入源としてタルクも問題であること、iii) 主成分であるアルミナ自身は当面問題はないこと、iv) 加工補助材料である。いわゆる有機バインダーは、混入源として全く問題はないことが明らかである。表1で用いたタルク・粘土が、とくに α 放射体を多く含むものであることも考えられ、これらについては、表1で用いた以外にそれぞれ数種の試料についても測定し、表2に示した。表2から、一般に木節粘土は α 放射体を同程度に含むものであり、本山木節粘土が極端な例外ということはない、といえる。タルクは、粘土と比較すれば一般に α 放射体含量が1桁少ないが、決定的にきれいなタルクもない現状である。タルクについてはTh含量は少ない傾向が見られる。表1と表3からは、焼結前に比べて焼結後 α 放射体含量が一般に増加しており、原料からではなく、焼結過程における何らかの機構による増加が、示唆される。表4は、一般的に用いられている耐火炉の炉材中 α 放射体含量であるが、格納容器原料に比してはちじるしく多く、炉材からの影響は無視し得ないと考えられる。

表2 タルク・粘土中の α 放射体含量 (PPM)

	U 含量	Th 含量
タルク PS	0.37 ± 0.02	0.069 ± 0.006
	0.38 ± 0.02	
タルク IC	0.25 ± 0.01	0.080 ± 0.007
	0.24 ± 0.01	
豊徳木節粘土	4.8 ± 0.1	14.8 ± 0.3
	5.2 ± 0.1	16.5 ± 0.3
枝下木節粘土	4.0 ± 0.2	17.1 ± 0.3
	3.4 ± 0.2	15.9 ± 0.3
原木節粘土	4.3 ± 0.1	18.3 ± 0.3
	4.7 ± 0.1	17.5 ± 0.3

表3 焼結前と焼結後の α 放射体含量 (PPM)

		焼結前	焼結後
#20	U	0.23 ± 0.01	0.36 ± 0.02
	Th	0.70 ± 0.02	0.79 ± 0.01 0.63 ± 0.01
#40	U	0.21 ± 0.01	0.31 ± 0.01
	Th	0.67 ± 0.02	0.94 ± 0.01 0.81 ± 0.01

表4 耐火炉材中の α 放射体含量 (PPM)

	U 含量	Th 含量
炉材 1	5.0 ± 0.6	49.9 ± 0.1
炉材 2	33.0 ± 0.6	84.7 ± 1.9
	35.6 ± 0.7	81.4 ± 1.8

* 窯業協会耐火用高アルミナ質分析実験用試料

Th 含量 (PPM)	
(C) 放射化分析値	(A) X (C)
0.072 ± 0.004	0.046
0.015 ± 0.003	0.004
0.050 ± 0.007	0.003
0.023 ± 0.006	0.001
26.2 ± 0.6	1.048
29.2 ± 0.6	1.168
3.4 ± 0.1	1.10 ~ 1.22
3.6 ± 0.1	

3C11

中性子スペクトルモニターの試作：Al-Co, Al-Au, Al-Sb 等

(京大原子炉・日本軽金属) ○小山睦夫, 松下録治, 白井恭一

1. はじめに

中性子放射化分析とルシーンの分析に用いかわコンシステントな結果を得るためには、日常からそれほどの準備が必要である。特に今まで経験のない未知試料の場合、試料が少量で可能なかぎりの情報を引き出した場合—この時にこそ放射化分析が威力を発揮するときであるが—元素の標準を適切に選ぶことが成否のポイントとなる。モノスタンダード法は、中性子スペクトルインテックスが明らかの場合には可能な方法であるが、そうでない時には元素によっては数倍の誤差が生じ得る。そこで我々は、照射カプセル内での中性子スペクトルに関する情報と、フラックス値を求められるような標準と目下試作しつづめる。この時、標準として要求されるクライテリアは次のようなものである。

- i): 均一性が良好であること。望むらくは偏差が1%以内であること。
- ii): 保存性に優れていて取扱いが簡単で、絶対量が正確にはかれること。
- iii): 耐放射線性に優れ、照射中に分解や爆発の危険性がなれこと。
- iv): 中性子の自己しゃへいが無視できる濃度であること。
- v): 測定精度を上げる意味で半減期が短かろざらること。
- vi): 一度に大量に作れること。

以上のような条件を満足させ得るものとして、各種金属のアルミニウム合金を製作することにした。

2. 方法

2.1 合金の作製: 合金の作製の概要は次の通りである。金属の状態因から判断して、固溶体を作る濃度領域である。比較的濃度の高い母合金を作っておき、これを純アルミに溶解し、メルトを急冷してからセーパー加工し、セーパー屑を混合洗浄してから箔に成型する。目下作成しつづめるものは、一元素当り析の異なる濃度の合金を2〜3種作り、1標準当り1〜2kgの製品を作る。中性子フルエンスで $10^{11} \sim 10^{15} \text{ n/cm}^2$ 程度の照射を行なうとき、 $10 \sim 200 \text{ mg}$ の合金標準を秤り取り、十分な測定精度が得られる濃度領域である。元素としては、Co, Sb, Auをサーマルおよびエピサーマルディテクターとし、Luを中性子温度ディテクターとして使用できるように考えている。その他の γ ディテクターとしてDyやMnも考えている。

2.2 均一度と絶対濃度の測定: 約 $0.3 \times 40 \times 300 \text{ mm}^3$ の箔十数枚の両端から1ヶ100mg程度の試料をラニダムサンプリングし、長方形に積み重ねポリエチレンフィルムで包んだのち、圧気輸送管ラビットにつめ込む。ラビット中のフラックス勾配は、ラジアル方向に大きいので、各試料が同じような平均フラックスにさらされるための配慮である。絶対濃度は、Co合金の場合にはあらかじめCoの溶液標準でクロスチェックした市販の0.1% Al-Co合金消をいくつか入れて求めた。各試料ごとにピーク面積が 10^4 以上になるまでか

こやまむつお, まつしたけくじ, むかいこういち

ヲリ返シ測定を行ハツテ。
 3. 結果
 コバルトに關しては、1%、0.1%、0.01%の濃度の合金を夫々1Kgずつ製作シテが
 1%、おまが0.1%のものを均一度が良好で一次標準として用いることが出来る。Fig. 1
 は0.1%のものを例として示す。

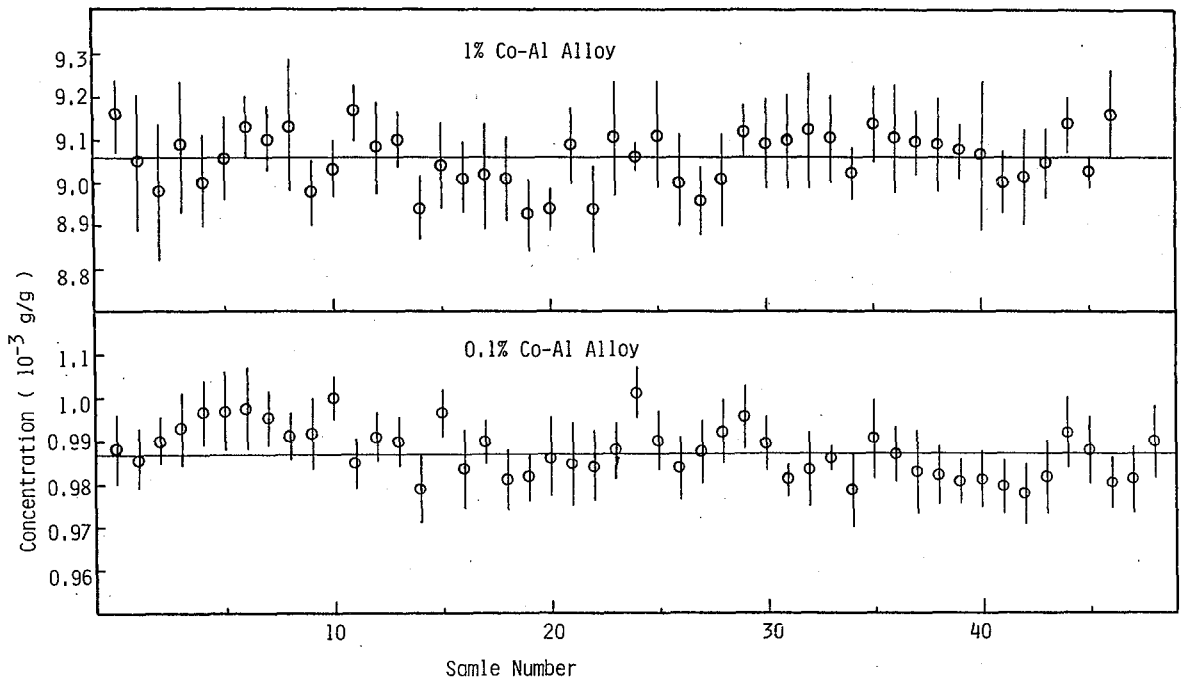


Fig. 1 Homogeneities and Absolute Concentrations of Co-Al Alloys
 Error bars indicate standard deviations of several independent measurements.

3C12

プロトン励起X線分析法による環境試料の分析

名大・工 〇 雨宮 進, 増田俊雄, 宮田哲好, 加藤敏郎

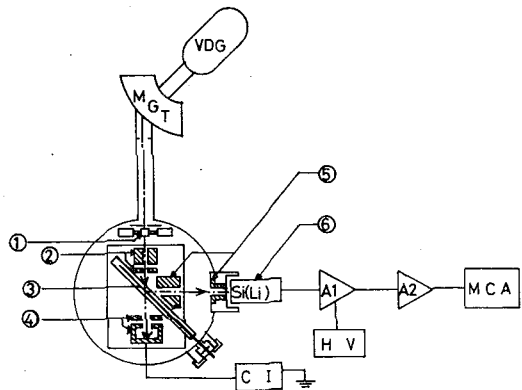
1. ま え が き

プロトン励起X線分析法(PIXE)による元素分析は1970年T.B.Johansson等によって高い感度を有することが実験的に示されて以来, 現在では非常に多くの分析に利用されるに至った。この分析法の最大の特長は分析に必要とする試料の量が極くわずかないことであり, 極く少量の試料でPPM程度の多元素同時定量が非破壊的且つ迅速に行なえる。こうした特長を有するPIXEは環境試料, 特に大気浮遊塵の分析に於いてその時間的・地域的变化等を測定する際には非常に有効な分析手法となる。今回我々は種々環境下での大気及び河川水の分析をPIXEによって行なった。以下, この方法並びに問題点等につき述べる。

2. 実験装置

オ1図に名古屋大学2MVヴァンデ・グラフ加速器に付加されたPIXE分析装置の概略を示す。ヴァンデ・グラフから得られるプロトンビームは分析マグネットにより45°偏向された後PIXE用真空槽中に入射しこの中に置かれた試料を照射する。試料はビームに対して45°の角度で置かれており, 一つの試料枠には8個の試料が取付けられる様になっている。一試料毎真空をやることなく連続して分析出来る様になっている。試料から発せられたX線は6μmのポリエステル膜を透過しビームに対して90°方向の気中に配置されたSi(Li)検出器で検出される。試料-検出器間の距離は約3cm, X線の気中での通過距離は5mm以下である。試料-検出器間には厚さ0.5mm又は1mmのポリエステル製X線アブソーバが挿入出来る様になっている。これにより軽元素からのX線の計数率を下げ重い元素に対する相対検出感度の増加をはかっている。

試料を透過したビームはファラデーカップで捕集され電流積分器により積分される。使用したSi(Li)検出の分解能は5.9 keVに於いて約170 eVである。本装置で測定可能なエネルギー範囲はおおよそ1.4 keV ~ 20 keVであり, K-X線或いはL-X線を測定することによりアルミニウム以上のほとんど全ての元素の分析が可能である。



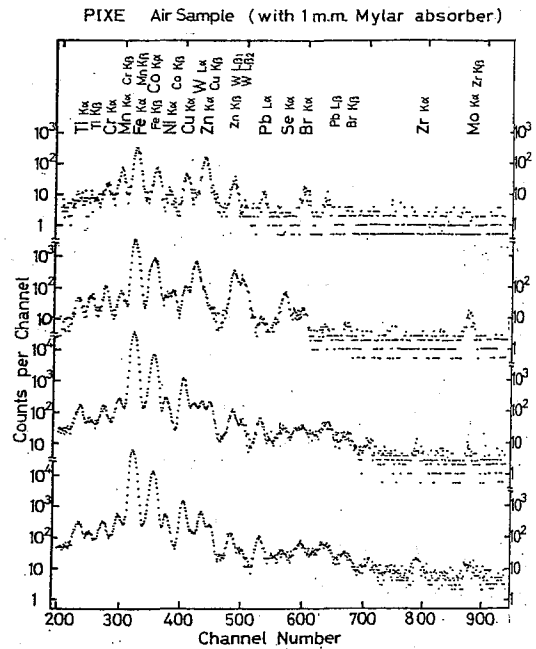
オ1図

あめみや すすむ, ますだ としお, みやた てつよし, かとう としお

3. 分析及び結果

3.1 大気浮遊塵の分析

ニークルポアフィルター(直径25mmφポアサイズ2μm, 厚さ10μm)をフィルターホルダーに装着しエアポンプで毎分約15ℓで1時間、約1m³の空気の吸引を行ないフィルター上に浮遊塵の捕集を行なった。捕集後のフィルターはそのまま試料舟上に装着し分析試料となり2MeVのプロトンビームにより照射されPIXE分析を行なう。サズ図は浮遊塵のPIXE分析スペクトルの例である。これは作業室内の空気を1時間毎四回連続して捕集したもので下段から上段へと時間は経過して行き、最上段は作業終了後のものである。作業内容の変化に伴なり得られたスペクトルも顕著な変化を示している。PIXEでは1m³前後の大気の捕集でもその中に含まれる多くの元素の分析が可能であり、短時間の時間的変動の測定等に威力を発揮するものと思われる。15元素前後の同時分析が可能である。



サズ図

3.2 河川水の分析

河川水中の微量元素分析をPIXEにおつて行なった。試料採取は愛知県下尾張、三河両国境を流れる境川にて行なった。上流から河口までの13ヶ所に200mlづつの試料をポリエチレン容器に採取した。採取試料は冷却後2分し、一方には内部標準元素を添加した後時々から0.1mlづつをとりポリカーボネイトバッキング上に滴下し蒸発乾固し分析試料とした。今回の測定では濃縮等の前処理は何等行なわず試料調整を行なった。分析時間は1試料当たり30分前後で15前後の元素の同時定量が可能であった。

4. まとめ

PIXEによる大気浮遊塵及び河川水の分析では試料調整が容易であり迅速に多元素(15前後)の同時分析が可能である。大気の場合1m³前後の吸引で多くの元素の分析が可能である為時間的変化の測定に好都合である。PIXE分析は中性子放射化分析と比較して分析可能な元素数、検出限界等の点で多少劣るが鉛をはじめとして放射化分析では分析出来ない元素についても分析可能であり環境試料の分析に於いても有用な分析方法である。

3C13

高エネルギープロトンによるPIXE

(東北大学サイクロトロムセンター) 山寺亮 石井慶造 世良耕一郎
(東北大理) 富木慶太郎 朱鉄吉 森田右 鈴木信男

1 重荷電粒子による原子の内殻電離断面積は非常に大きく、その値は数1000 barn に達する。このことを利用した微量元素分析 (PIXE法) が多くの研究者によって開発され、実際の分析にも応用されている。しかし、その検出限界等については、Johansson 等²⁾による低エネルギー衝撃による研究以外に体系的な報告はない。彼等によれば、Z番号20~30の元素の分析には1~2 MeV の proton 衝撃が最も感度が高いとされてきた。

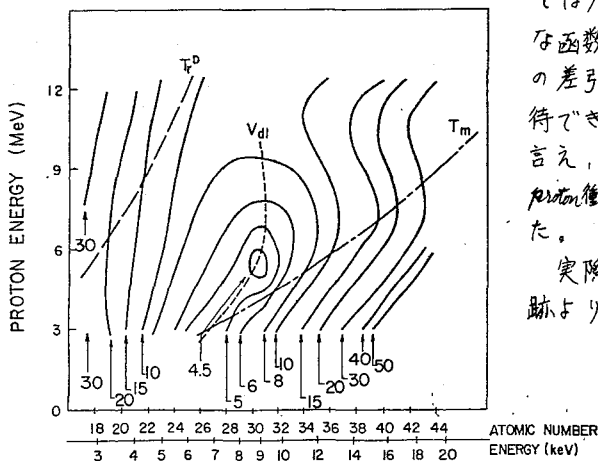
我々は、proton エネルギーをさらに高めた領域で S/N 比を測定し、その結果5~6 MeV の proton 衝撃が最も高い感度を得られることがわかった。

2 実験は東北大学サイクロトロム・ラジオアイソトープセンターのAVFサイクロトロムで加速した proton を第3ターゲット室の irradiation chamber に導入して行なった。ビーム輸送系は、照射中に不必要な放射線を生じさせないよう各種の工夫がなされ、target 以外からのX線やγ線は無視できるほど小さい。測定器は、Si(Li)検出器を用いた。検出限界は、目的元素からの特性X線による計数値が、バックグラウンド計数値の平方根の3倍を与える元素の量で定義した。バックグラウンド計数はBe, C, Al及びマイラターゲットを照射して得た実測連続X線スペクトルから求めた。一方、特性X線による計数は、断面積(σ)に吸収、検出効率等種々の補正を加え、計算から求めた。

3. 図はAlバックギンを使用した時のK α -X線による検出限界の一例である。図はZ番号30 proton エネルギー5 MeV 付近で最も良い検出限界を示しており、Z番号30付近の元素分析には5~6 MeV の proton がよいことを示している。さらにエネルギーを7~8 MeV に上げると、一部の元素については検出限界は悪くなるものの、中広い元素に対して検出限界が均一化し、多元素分析に好都合となる。さらに好ましいことには、このエネルギー領域

ではバックグラウンドスペクトルがより単調な函数になり、バックグラウンドスペクトルの差引が容易となって、分析精度の向上も期待できる。L α -X線についても同様なことが言え、Z番号76の元素について、6 MeV の proton 衝撃が最も検出限界が良いことがわかった。

実際の応用例として、岩手県宮古市千徳遺跡より出土した鑄鉄試料を3 MeV 及び6 MeV の proton で衝撃した、その結果Z番号28以上の元素の分析には3 MeV より6 MeV の proton 衝撃が優れていることが実証された。



やまでらあきら・いしりけいぞう・せらこういちろう・とみきけいたろう
しゅてつよし・もりたすすむ・すずきのふお

