

講演発表表

第3日：10月9日（金）

環境放射能(2) 3A01-3A09

同位体交換・分離 3B01-3B04

計測・測定 3B05-3B09

1963年以来我々は東京における降水中のトリウム(^{232}Th)降下量の測定を行なってきた。今回は1979年までの東京における3ヶ月間降下量の経年変化・季節変化、及び東京における降下量と水爆実験による成層圏への ^{232}Th 放出量との関連について報告する。

1) 東京における降下量

図1に1963年から1979年までの3ヶ月間降下量および $^{232}\text{Th}/^{90}\text{Sr}$ 年間降下量比を示した。 ^{232}Th 降下量は、米ソ両国の大気圏核実験停止後1963年から1967年まで一様の減少を示し、1968-1971年では年による変化は少ない。その後1974年、1977年、1978年をのぞく毎年 ^{232}Th 降下量は前年度のそれよりも減少している。また ^{232}Th と ^{90}Sr の年間降下量比は、 ^{232}Th 降下量の減少する期間に増大していることが分る。

1968-1971年の間の降下量に変化が少くないのは、1967-1970年に行なわれた第6, 8, 10, 11回の中国核実験によって成層圏に放出された ^{232}Th が、核実験の翌年より地表面に降下しはじめたことによるものである。

一方第21回(1976年11月17日)核実験については、爆発の翌々年である1978年もほとんど前年度に等しい降下量が保たれ、1979年になると ^{232}Th 降下量が減少している。これは年末の中国核実験に特徴的な傾向であると考えられる。

^{232}Th 降下量の季節変化をみると、一様な減少を示す年においてはその年の前半(1-6月)に年間降下量の約75%が降下する。これに対して年末に行なわれた水爆実験の場合、翌年の降下量は、前半(1-6月)と後半(7-12月)でほぼ等しい。

核実験放射性降下物の時間変化を示すのは、三宅葛城、及びBeckらによって誘導され詳細に検討されている。 ^{232}Th については地表面からの蒸発の重要性がしばしば指摘されているので、蒸発がトリウムの降下に及ぼす影響について(1)で示す簡単なモデルにより検討を行なった。

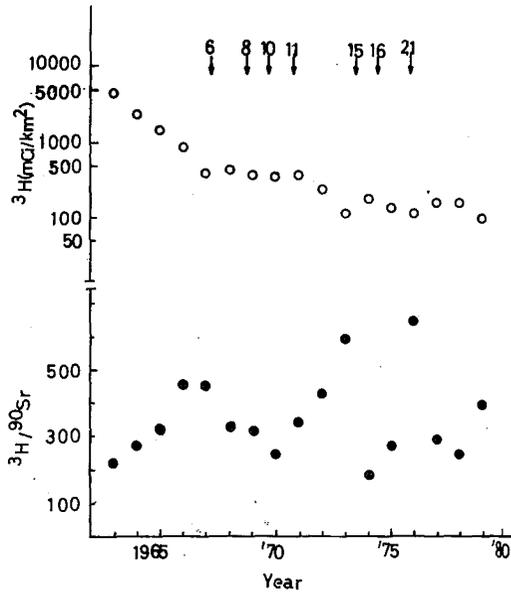
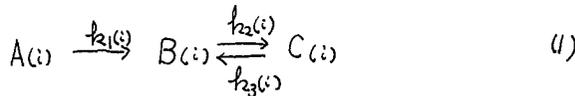


図1 東京における ^{232}Th 降下量及び $^{232}\text{Th}/^{90}\text{Sr}$ 降下量比の経年変化



ここで $A_{(i)}$, $B_{(i)}$, $C_{(i)}$ は核種 i の成層圏, 対流圏, 及び地表面における量である。 $\lambda_{1(i)}$, $\lambda_{2(i)}$, $\lambda_{3(i)}$ は, 核種 i のそれぞれの滞留時間の逆数である。 $t=0$ で $B=C=0$ という仮定で, (1) に関する微分方程式を解くと,

$$B_{(i)} = B_{(i)}^0 + \frac{1}{\lambda_{2(i)} + \lambda_{3(i)} - \lambda_{1(i)}} \left(A_{(i)}^0 (\lambda_{1(i)} - \lambda_{3(i)}) e^{-\lambda_{1(i)} t} - C_{(i)}^0 \lambda_{1(i)} e^{-(\lambda_{2(i)} + \lambda_{3(i)}) t} \right) \quad (2)$$

ここで $B_{(i)}^0$ は対流圏の $t=0$ における量であり他の項と比較して無視できる。 $\lambda_{1(i)}$ についてはこれまでに数多くの報告がなされており $\lambda_{1(HTO)} \sim 0.6$, $\lambda_{1(^{90}\text{Sr})} \sim 0.77$ 程度である。また $\lambda_{2(i)}$ についてもいくつかの値が報告されている。 $t=0$ で $B=0$ という仮定より

$$1 - \frac{\lambda_{3(i)}}{\lambda_{1(i)}} = \frac{C_{(i)}^0}{A_{(i)}^0} \quad (3)$$

$C_{(i)}^0$ は $A_{(i)}^0$ に近い値と考えられ $\lambda_{3(i)} < \lambda_{1(i)}$ である。従って経年変化に及ぼす再蒸発の効果は(2)式より考えてあまり大きくないと考えることができる。($A_{(i)}$, $B_{(i)}$, $C_{(i)}$ については核種 i の崩壊定数を考慮した値で考える必要がある。)

2) 水爆実験による放出量

北半球全体に降下する量と東京に降下する量の割合が一定であると仮定して水爆実験の放出量の推定を行った。三宅らの計算によると1965年には北半球全体の降下量比 $^3\text{H}/^90\text{Sr}$ は東京における降下量比 $^3\text{H}/^90\text{Sr}$ とほぼ等しくなっている。従ってここではかなりの誤差を含むと考えられるが近似的に東京における $^3\text{H}/^90\text{Sr}$ 比が北半球の $^3\text{H}/^90\text{Sr}$ 比を代表していると考え計算を行った。 ^90Sr については $\lambda_{3(i)} = 0$ であると考えられ (2) 式は Beck らが誘導した式と等しくなる。 $\lambda_{2(i)}$ について適当な範囲の値を仮定して (2) 式にそれぞれの核種に対する値を代入し, 比をとって $^3\text{H}/^90\text{Sr}$ の実測値より $A_{(HTO)}^0 / A_{(^{90}\text{Sr})}^0$ を求めた。三宅・葛城らにより求められた ^90Sr の各実験ごとの放出量から $A_{(HTO)}^0$ を求め, Table 1 にその値を示した。

Table 1. 米, および中国大気圏水爆実験による ^3H 放出量の推定値

1961-1962 (米, ♀)	1500 - 2300 Mci
6, 8, 10, 11日 (中国)	163 - 252 Mci
15, 16日 (中国)	26 - 40 Mci

地球化学研究協会
気象研 地球化学

三宅泰雄
○ 葛城幸雄

中国の原爆実験による対流圏降下物の滞留時間については、既に三宅、葛城(1974年)が3回、4回(いずれも数百km級)および13回(数十km級)について報告している。

今回は中国が行った数十kmおよび数百km級の原爆実験によって対流圏に放出された ^{90}Sr の滞留時間を、東京における ^{90}Sr 降下量から次のような方法で推定を行ったので報告する。

東京における月間降下物中の ^{90}Sr 量および $^{87}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比から、次式を用いて中国の原爆実験についてその ^{90}Sr 降下量を求めた。

$$A = \alpha D + (1 - \alpha) C$$

$$\text{すなわち } \alpha = (A - C) / (D - C)$$

ここでAは核爆発後時間後の降下物中の $^{87}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比(観測値)、CおよびDはそれぞれ、それ以前に行われた核実験と、いま対象とする原爆実験による降下物中の時間tにおける $^{87}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比である。 α は対象とする原爆実験による ^{90}Sr 降下量の全降下量に対する割合である。核実験直後の $^{87}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比を1/70と仮定し、 α を求めた。

上記の式から得た α の計算値から、それぞれの原爆実験について ^{90}Sr 月間降下量(S)を求める。

数十km級および数百km級の原爆実験では、それぞれ核実験後3~6ヶ月と6ヶ月~1年位で ^{90}Sr 降下量が検出限界以下に減少する。

^{90}Sr 降下量(S)の減少率から、原爆実験によって放出された ^{90}Sr の滞留時間を求めた。

表1に数十km、表2に数百kmと報道されている原爆実験によって対流圏に放出された ^{90}Sr の滞留時間の計算結果をしめした。

表1で明らかのように、数十km級の原爆実験による対流圏内の滞留時間は20~30日である。又表2にみられるように数百km級の場合には約40~80日であった。

○ 考察

対流圏内の滞留時間を求めるには、次のような問題点がある。

原爆実験で放出された放射性物質は、通常数十度の緯度中で、緯度線によって地球上を循環する。当初は放射性物質の濃度分布が不均一であり、したがって降下量の変動も大きい。

われわれは以上の点を考慮し、 ^{90}Sr 月間降下量が極大をしめした後、指数函数的な減少をしめした場合についてのみ滞留時間を求めた(4, 13, 22, 23, 25回核実験)。

中国の核実験では、数十km、数百kmの場合、打上げられた放射性雲の高さの範囲はそれぞれ4~10kmと6~12kmと推定される。この放射性雲の高さのちがいが滞留時間の差の原因となっていることは、表1および表2によってしめされている。

表1. 数十kgT級の原爆実験による対流圏降下物の滞留時間

核実験の回数	核実験の年・月・日	滞留時間日	核種	文献
第1回	'64. 10. 16	30	^{90}Sr	J. N. Beck, P. K. Kuroda
第2回	'65. 5. 14	16	^{89}Sr	M. Thein, P. K. Kuroda
		35	^{140}Ba	" "
第4回	'66. 10. 27	28	^{90}Sr	本報告
第7回	'67. 12. 24	-	-	-
第12回	'71. 11. 18	-	-	-
第13回	'72. 1. 7	22	^{90}Sr	本報告
		20 ~ 23	"	三宅, 葛城 (1974)
第18回	'76. 1. 23	-	-	-
第22回	'77. 9. 17	30	^{90}Sr	本報告
第23回	'78. 3. 15	30	"	"
第25回	'78. 12. 14	26	"	"

表2. 数百kgT級の原爆実験による対流圏降下物の滞留時間

核実験の回数	核実験の年月日	滞留時間日	核種	文献
第3回	'66. 5. 9	43	^{90}Sr	本報告
		83	"	三宅, 葛城 (1974)
第5回	'66. 12. 28	48	"	本報告
第14回	'72. 3. 18	69	"	本報告
		69	"	三宅, 葛城 (1974)
第19回	'76. 9. 26	56	"	本報告

(名古屋) 佐藤邦彦, 古川路明, (名大RIセ) 小島貞男

1.はじめに 環境中に存在する放射能に関連した問題は近時再び注目を集めて居り、その研究の重要性は増大しているように思われる。当研究室においては1973年以来種々の環境試料中の放射能核種の定量を行なっているが、放射能フォールアウトの測定は1974年から続けて行なっている。 ^7Be など天然放射能を除いた、フォールアウト中の放射能の供給源はいずれも中国の核実験によるものであり、当研究室でも過去何度か核実験の影響を検出した。現在までの大気中放射能の変化を追ってみると、第16回核実験で多量の放射能が成層圏に放出され、以後季節変化を示しながら地上に降り減少したが、第21回核実験によって再び成層圏に多量の放射能が放出された。以後第22回、第23回、第24回と続けて実験が行なわれたが、いずれも小規模で、放射能は対流圏に放出され、速やかに減少した。そして今回の1980年10月17日に行なわれた第25回中国核実験によって76年以来久々に多量の放射能が成層圏に放出され、大気中の人工放射能濃度を著しく高めた。今年81年春にはその放射能のピークが現れ、それは78年春のピークに匹敵するものである。今回の報告はこの第25回中国核実験後の放射能フォールアウトに含まれるγ線放出核種について行なう。

2.実験 試料の採取は名古屋大学理学部A館屋上にて、Staplex社製ハイ・ヴォリュームエア・サンプラーTF1A型を用い、ガラス・ファイバー濾紙(TFAGF#810)を使用して行なった。大気流量は $1.0 \sim 1.4 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で、1~3日間にわたって1500~4000 m^3 の空気を通した。γ線スペクトルの測定には振場製作所製Ge(Li)半導体検出器(50 cm^3)と日立製作所製2048チャンネル波高分析器を用いた。1.46 MeVのγ線に対して測定系全体としての分解能は3.5 keVであり、ピーク検出効率は0.36%であった。計数効率の決定には、 ^{59}Co 、 ^{141}Ce 、 ^{137}Cs 、 ^{54}Mn の標準線源を用い、KClで希釈し標準試料とした。測定は試料採取直後及び7~20日後に行なった。いくつかの試料については数ヶ月後にも行なった。

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

Nuclide	Half-life	E_γ (keV)	Abundance
Be-7	53.3 d	477.6	0.104
Ce-141	32.5 d	145.4	0.48
Ce-144	284 d	133.5	0.111
Ru-103	39.4 d	497.1	0.86
Ru-106	367 d	622.2	0.10
Cs-137	30.2 y	661.6	0.85
Zr-95	64.0 d	724.2	0.44
Nb-95	35.0 d	765.8	1.00
Sb-125	2.71 y	428.0	0.30
Mn-54	312 d	834.8	1.00
Y-88	107 d	898.0	0.91
Ba-140	12.8 d	---	---
La-140	40.3 h	1596.5	0.96

3.結果 検出量のできたγ線放出核種をTable 1に示す。80年10月17日に核実験が行なわれたから最初にその影響が検出できたのは11月1日~2日の試料からであった。以後大気中放射能濃度は次第に大きくなり、各種γ線放出核種が検出された。 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce はほとんどの試料から検出されたが、核種によっては試料から検出できない事もあった。80年春にはFig. 1に示すように放射能濃度のピークが現れた。78年以降の放射能濃度変化から外挿するとこれは第25回による放射能のピークであ

る事が分る。Fig. 2 に示す $^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$ 比による解析は、残留 ^{144}Ce 濃度が非常に小さかったため今回の実験に対しては有効ではなかった。現在他の方法による解析が進行中である。

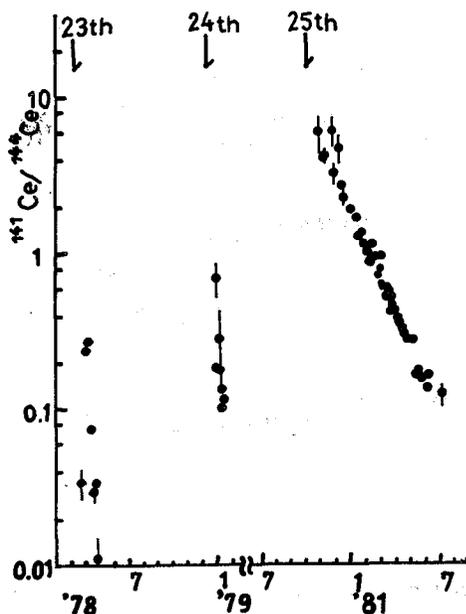
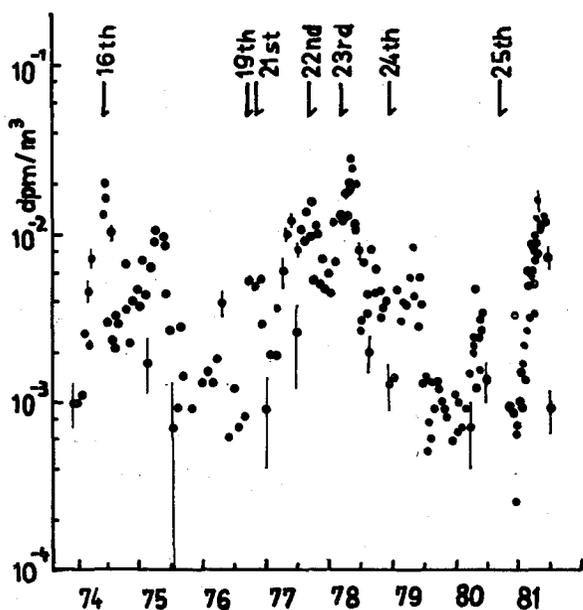
Fig. 1 に大気中 ^{137}Cs 濃度の経時変化が示してある。成層圏中 ^{137}Cs は徐々に降下し減少しているが、大規模な核実験によって時々減少分が補給されている。長期的に見ると一定の幅にはばらばらしているが、周期的変化も見られ、特に78年~80年にかけては放射能濃度の季節変動がよく現われて居り、平均滞留時間約1年で減少しているように見える。

Fig. 2 に $^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$ 比の経時変化が示してある。2つの箱モデルを使い解析すると、グラフから放射能の起源が分る。第23回、第24回の時は成層圏に第21回に由来する ^{144}Ce が残っていたので、以前行なった解析ではこのモデルを使い、平均滞留時間を求め、放射能が対流圏に放出された事を結論できた。今回の第25回では平均滞留時間を求める事ができず、グラフからはフォールアウト中の ^{141}Ce 、 ^{144}Ce が同一起源のものである事が示されるに留まる。

宇宙線生成核種 ^7Be の大気中濃度変化及び $^{137}\text{Cs}/^7\text{Be}$ 比、 $^{144}\text{Ce}/^{137}\text{Cs}$ 比等を用いた解析についても報告する予定である。

Fig.1 The variation of ^{137}Cs concentration in air.

Fig.2 The variation of $^{141}\text{Ce}/^{144}\text{Ce}$ activity ratios.



金沢大(理) LLRL 阪上正信, 〇 圓尾好宏, 小村和久

広島-長崎に原爆が投下されてから30数年を経た1976年8月, 高分解能可搬型Ge(Li)検出器を用いたIn-situ γ スペクトロメトリーにより原爆中性子による誘導放射能=Eu-152を被曝レンガ(広島), 庭石(長崎)などについて検出した。(第21回放射化学討論会) その後, 1979年, 純Ge可搬型LEPS(Low Energy Photon Spectrometer)を用いたIn-situ スペクトロメトリーも行うEu-152 検出を試みた。Eu-152 は熱中性子捕獲断面積が5900バースもあり, 半減期13.4年と長いため被曝後長時間を経た試料による原爆中性子束の推定に有力な核種と考えらる。この結果を解析して原爆熱中性子束を評価するため, 大型試料でも照射可能な近畿大学原子炉(UTR)において, 花崗岩ブロックを照射し, シュミレーションを行った。

A. In-situ 測定とその解析

原爆中性子による誘導放射能が残留する試料として広島市大手町(爆心直下南東約100m)にある元安橋の橋柱岩石(花崗岩)およびその付近のコンクリートビルディングについて, LEPS(高純度Ge, 直径32mm ϕ , 厚み10mm, Be窓10mil)によるIn-situ スペクトロメトリーを行った。データはカセットテープに記録し研究室へ持帰り解析した。In-situ スペクトロメトリーによる元安橋橋柱花崗岩中のEu-152 濃度評価は, 次のようにして行った。

微小単位体積中に存在する核種から1分間に Φ のエネルギーEの光子が放出される時の試料からhcm離れた検出器での光子束中は光子通路の吸収を考慮して求め, さらに, 全エネルギーピークの計数率(cpm)は, 検出器の軸上入射光子束に対する絶対検出効率とその角度依存性に基づく補正ファクターとによって決まる。そのため, 計数率(cpm)から Φ /cm²への転換係数Aを, 放出される γ 線のエネルギーの関数として求めておけば実際の計数率(cpm)にこれを乗じて Φ が求め, さらにこれをそのエネルギーの光子放出の分岐比で除すれば, 測定対象物中の注目核種の濃度が得られる。使用したLEPSについて, 核種の分布が2次元平面の場合(深度分布状況をのみで考慮)の転換係数Aを, 図1(b)に, ある範囲に限定される場合のそれを図1(a) ($\theta=40^\circ$)に各々示す。

元安橋橋柱花崗岩のIn-situ LEPSスペクトルを図2に示す。このようにEu-152の122 keVのピークが各箇所で見認められた。このようにして求めた各箇所のEu-152濃度を, 図3に示す。爆心より遠い部分の値が分かって高くなっているが, 橋柱花崗岩東側については, 測定の際の検出器の設置位置の問題があるものの, コンクリートビルディングについても, 途中中性子のサーマライズも影響していると考えられる。

B. 近畿大学原子炉(UTR)による花崗岩ブロックの照射と測定

原爆に被曝している元安橋橋柱岩石とはほぼ同質の花崗岩を照射試料とした。図4に示すように花崗岩ブロック(A, F 6x7.5x5cm 約590g, B~E 6x7.5x10cm 約1180g)を重ねガムテープで固定し高さ約50cmの柱状の照射試料とした。その際, 中性子束濃度評価の参考とするため, 金箔(約90mg), 酸化ユーロピウム粉末(20~30mg)等それぞれ袋に封入したものを装着した。(装着位置図4参照)。この試料をUTR(1W, $\phi \approx 1.5 \times 10^7$ n/cm²sec)の中央ストリー

ガー(9.5×9.5×122cm)に挿入し、計13時間照射した。照射終了後、数十分冷却したのち試料を解体し、金箔、酸化ユーロピウム粉末は、近畿大学のGe(Li)検出器にて測定した。花崗岩試料は、研究室に持帰り鉄 鉛で重遮蔽されたGe(Li)検出器(同軸型、相対効率16%、46.5cmφ×58.5cm)のヘッド上にてそれぞれ2~3日間測定した。

UTR照射花崗中のEu-152濃度は、つぎのように求めた。粘土(天然放射性核種を含む)で花崗岩ブロックのMock upを作成し、これを花崗岩ブロックと同一条件で測定(1461keVに対する絶対検出効率(Abs. Eff.)を求めた。次に、粘土中のPb-214, Bi-214より相対検出効率曲線を求め、先に求めた1461keVのAbs. Eff.でノーマライズして得たAbs. Eff. 曲線より花崗岩中のEu-152, 122keVに対するAbs. Eff.を得た。計数率(cpm)をそのノーマライズ比とAbs. Eff.で除いて濃度を求めた。以上UTR照射花崗岩中の生成Eu-152の濃度は、

A: (0.157±0.006)pCi/g, B: (0.114±0.009)pCi/g, C: (0.080±0.004)pCi/g, D: (0.059±0.015)pCi/g
E: (0.055±0.005)pCi/g, F: (0.029±0.001)pCi/g であった。

いま例えば、0.157pCi/gと評価されたAブロックのUTRでの照射位置Aの中性子密度が、 1.5×10^{17} n/cm²・secとすれば、13時間で全中性子束は、 7.02×10^{14} n/cm²となる。一方、広島現地測定(1979年)の推算量0.91pCi/gを、1945年の被曝直後にもどると、5.37pCi/gとなり、この値をUTR照射実験結果と対応させるとその被曝熱中子束は、 2.4×10^{13} n/cm²と評価される。

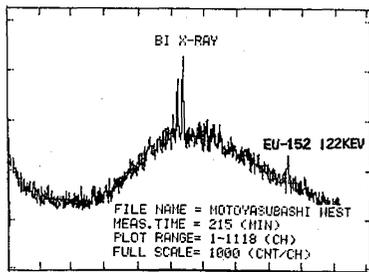


Fig. 2 Spectrum obtained by in-situ spectrometry

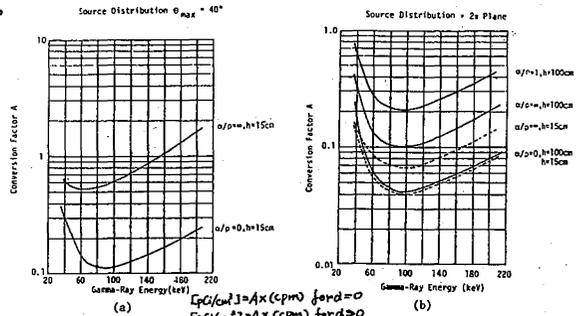


FIG. 4 Dependence of conversion factor "A" on photon energy for various conditions of in-situ spectrometry.

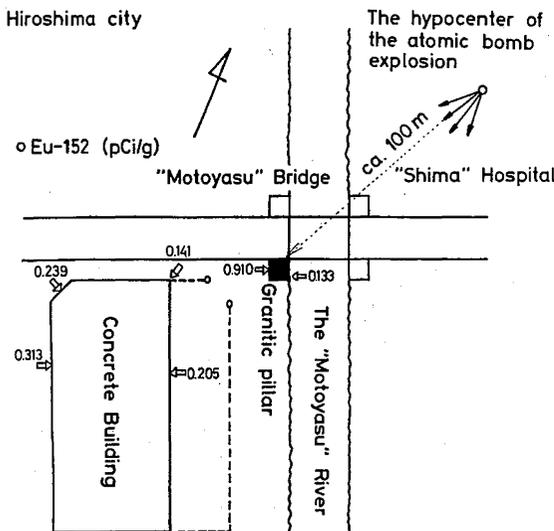
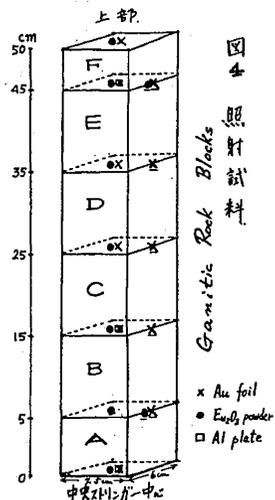


FIG. 3. Evaluated values of residual ¹⁵²Eu in Hiroshima by in-situ spectrometry.



照射試料

Granitic Rock Blocks

x Au foil
● Eu powder
□ Al plate

(九大理) ○百島則幸, 古本五郎, 高島良正

〔序論〕

大気中には種々の起源をもつエアロゾルが存在しており、その粒径分布は広範囲にわたっている。これらのエアロゾル中の放射性核種の粒径分布は、放射化学的に非常に興味のある問題である。また、これらの核種の呼吸器系への侵入と蓄積は、粒径と密接な関係があるため保健物理の面からも重要な問題である。

本研究では、大気中エアロゾルを粒径別に捕集し、放射能測定を行い、粒径と放射能の関係を探した。

〔実験〕

エアロゾルは九州大学理学部屋上（地上約25m）で捕集した。粒径別捕集には、アンダーセン・ハイボリューム・サンプラー（柴田化学）を用いた。この装置は多段多孔型インパクト方式により、粒径を5段階に分けて捕集するようになっている。

分級範囲は次の様になっている。

第1段：7.0μ以上，第2段：3.3～7.0μ，第3段：2.0～3.3μ，

第4段：1.1～2.0μ，バックアップフィルター：1.1μ以下

ろ紙は東洋ろ紙GB-100Rを使用し、流速は566l/minで行った。捕集後、ろ紙はプレス成型しGe(Li)半導体検出器で測定を行った。

〔結果〕

昨年10月より今年の6月まで7回サンプリングを行った。その結果を表1に示す。

通常検出される核種は、 ^7Be 、 ^{137}Cs 等であるが、昨年10月16日に大気圏内で行われた中国核実験に起因する放射性核種が、No.2以後の試料に見られる。放射性核種濃度の時間変化を図1に示す。No.1試料には、今回の核実験によると思われる放射性核種は全く検出されていない。

また、10月17日から10月23日までの全国の機関による放射能調査の結果においても、核実験に伴う影響とみられる放射能値は検出されていない¹⁾。しかし、No.2試料から濃度は低いながらも ^{141}Ce (32日)、 ^{103}Ru (39.6日)等の核種が検出されることより、核分裂生成物は実験後少なくとも9日目以降に地上に降下してきたと思われる。また、時間が経過するに従って大気中濃度は増加する傾向を示すことより、核分裂生成物はかなりの高度まで打ち上げられ、徐々に降下していると思われる。

核種濃度は、粒径が小さくなるに従って増加する傾向を示している（No.1は例外）。核実験が大気高層で行われ、地表成分の混入がない場合、かなり小さな粒径の粒子が

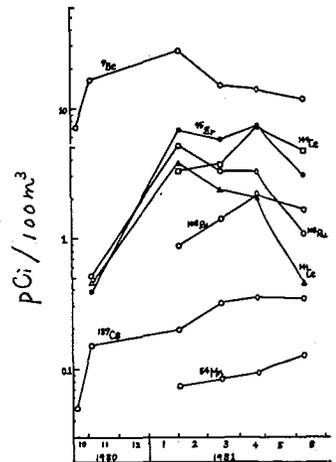


図1 放射性核種濃度の時間変化（No.6試料は除く）

表1 各フィルターに捕集された放射性核種濃度 (pCi/100m³)

Nuclide	particle size (μ)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
		10.17.80- 10.25.80	10.25.80- 11.18.80	1.24.81- 2.9.81	3.5.81- 3.23.81	4.17.81- 4.27.81	5.18.81- 6.2.81	6.4.81- 6.16.81
7Be	7.0<	N.D.	0.28 ± 0.05	0.61 ± 0.10	0.27 ± 0.05	0.50 ± 0.14	0.39 ± 0.05	0.29 ± 0.12
	3.3-7.0	4.98 ± 0.21	0.62 ± 0.08	1.06 ± 0.14	0.62 ± 0.09	0.57 ± 0.12	0.47 ± 0.05	0.47 ± 0.13
	2.0-3.3	N.D.	1.51 ± 0.08	2.95 ± 0.19	1.38 ± 0.11	1.00 ± 0.15	1.24 ± 0.07	1.52 ± 0.22
	1.1-2.0	N.D.	2.63 ± 0.09	4.39 ± 0.20	2.55 ± 0.09	2.59 ± 0.19	2.54 ± 0.10	2.43 ± 0.19
	<1.1	2.09 ± 0.19	11.1 ± 0.16	18.4 ± 0.34	9.27 ± 0.20	9.24 ± 0.28	0.65 ± 0.05*	6.88 ± 0.32
	total	7.07 ± 0.28	16.14 ± 0.22	27.41 ± 0.47	14.09 ± 0.27	13.90 ± 0.41	5.29 ± 0.15*	11.59 ± 0.47
137Cs	7.0<	N.D.	N.D.	N.D.	0.011 ± 0.005	N.D.	N.D.	N.D.
	3.3-7.0	0.025 ± 0.014	N.D.	0.033 ± 0.018	N.D.	N.D.	0.020 ± 0.004	N.D.
	2.0-3.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.041 ± 0.009	0.050 ± 0.01	0.053 ± 0.005	0.072 ± 0.02
	1.1-2.0	N.D.	N.D.	0.061 ± 0.015	0.057 ± 0.007	0.083 ± 0.02	0.088 ± 0.006	0.11 ± 0.02
	<1.1	0.025 ± 0.014	0.015 ± 0.005	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.027 ± 0.004*	0.17 ± 0.02
	total	0.050 ± 0.02	0.015 ± 0.005	0.194 ± 0.03	0.219 ± 0.02	0.353 ± 0.03	0.185 ± 0.01	0.352 ± 0.04
95Zr	7.0<	N.D.	0.035 ± 0.009	0.21 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.13 ± 0.01
	3.3-7.0	N.D.	0.051 ± 0.02	0.76 ± 0.04	0.50 ± 0.03	0.36 ± 0.03	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.03
	2.0-3.3	N.D.	0.055 ± 0.02	1.04 ± 0.05	0.94 ± 0.03	0.95 ± 0.05	0.63 ± 0.02	0.44 ± 0.04
	1.1-2.0	N.D.	0.054 ± 0.01	1.42 ± 0.05	1.28 ± 0.03	1.48 ± 0.06	1.16 ± 0.04	0.76 ± 0.05
	<1.1	N.D.	0.19 ± 0.02	3.45 ± 0.07	2.94 ± 0.05	4.17 ± 0.08	0.21 ± 0.01*	1.62 ± 0.07
	total	—	0.385 ± 0.04	6.88 ± 0.11	5.82 ± 0.08	7.16 ± 0.12	2.30 ± 0.05*	3.14 ± 0.10
54Mn	7.0<	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.006 ± 0.003	N.D.
	3.3-7.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	2.0-3.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020 ± 0.004	N.D.
	1.1-2.0	N.D.	N.D.	0.038 ± 0.011	0.025 ± 0.006	N.D.	0.037 ± 0.004	0.050 ± 0.013
	<1.1	N.D.	N.D.	0.037 ± 0.013	0.061 ± 0.009	0.094 ± 0.016	N.D.*	0.078 ± 0.014
	total	—	—	0.075 ± 0.02	0.086 ± 0.01	0.094 ± 0.016	0.117 ± 0.006*	0.128 ± 0.02
141Ce	7.0<	N.D.	N.D.	0.081 ± 0.01	0.073 ± 0.01	0.073 ± 0.02	0.024 ± 0.007	N.D.
	3.3-7.0	N.D.	0.021 ± 0.007	0.20 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.10 ± 0.03	0.027 ± 0.007	N.D.
	2.0-3.3	N.D.	0.048 ± 0.01	0.35 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.21 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.03
	1.1-2.0	N.D.	0.059 ± 0.008	0.58 ± 0.03	0.50 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.22 ± 0.01	0.14 ± 0.03
	<1.1	N.D.	0.34 ± 0.01	2.54 ± 0.06	1.33 ± 0.03	1.24 ± 0.04	0.040 ± 0.008*	0.34 ± 0.04
	total	—	0.468 ± 0.02	3.751 ± 0.08	2.323 ± 0.05	2.053 ± 0.06	0.431 ± 0.02*	0.59 ± 0.06
144Ce	7.0<	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.21 ± 0.03	N.D.
	3.3-7.0	N.D.	N.D.	0.32 ± 0.08	0.17 ± 0.05	0.37 ± 0.09	0.20 ± 0.03	0.30 ± 0.08
	2.0-3.3	N.D.	N.D.	0.46 ± 0.09	0.61 ± 0.06	0.83 ± 0.11	0.78 ± 0.04	0.56 ± 0.09
	1.1-2.0	N.D.	N.D.	0.64 ± 0.09	0.85 ± 0.05	1.43 ± 0.13	1.43 ± 0.06	1.19 ± 0.10
	<1.1	N.D.	N.D.	1.80 ± 0.13	2.12 ± 0.09	4.65 ± 0.16	0.28 ± 0.03*	2.60 ± 0.13
	total	—	—	3.22 ± 0.20	3.75 ± 0.13	7.28 ± 0.25	2.90 ± 0.09*	4.65 ± 0.20
103Ru	7.0<	N.D.	0.015 ± 0.007	0.12 ± 0.01	0.078 ± 0.008	0.095 ± 0.02	0.049 ± 0.005	N.D.
	3.3-7.0	N.D.	0.056 ± 0.007	0.34 ± 0.02	0.21 ± 0.01	0.13 ± 0.02	0.071 ± 0.006	0.077 ± 0.02
	2.0-3.3	N.D.	0.071 ± 0.008	0.75 ± 0.03	0.49 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.22 ± 0.01	0.21 ± 0.02
	1.1-2.0	N.D.	0.090 ± 0.009	0.94 ± 0.03	0.69 ± 0.02	0.65 ± 0.03	0.45 ± 0.02	0.24 ± 0.02
	<1.1	N.D.	0.28 ± 0.01	2.88 ± 0.05	1.79 ± 0.03	2.01 ± 0.04	0.082 ± 0.007*	0.55 ± 0.03
	total	—	0.512 ± 0.02	5.03 ± 0.07	3.258 ± 0.04	3.245 ± 0.06	0.872 ± 0.03*	1.077 ± 0.05
106Ru	7.0<	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	3.3-7.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	2.0-3.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.18 ± 0.07	N.D.	0.28 ± 0.05	0.15 ± 0.08
	1.1-2.0	N.D.	N.D.	N.D.	0.37 ± 0.06	0.42 ± 0.13	0.56 ± 0.06	0.35 ± 0.11
	<1.1	N.D.	N.D.	0.89 ± 0.15	0.85 ± 0.11	1.76 ± 0.20	0.12 ± 0.03*	1.13 ± 0.17
	total	—	—	0.89 ± 0.15	1.40 ± 0.14	2.18 ± 0.24	0.96 ± 0.08*	1.63 ± 0.22

* バックアップフィルター 破損のため濃度が低くなっている。

生成すると思われる (正確な粒子分布は知られていない)。放射能の濃度分布を見ると, 1.1μ以下: 50~70%, 1.1~20μ: 10~20%, 20~33μ: 10~15%, 3.3~7.0μ: 4~10%, 7.0μ以上: 0~3%となっている。2.0μまでの粒子が放射能のかなりの部分を占めることがわかる。捕集は定期的に行っており, 新しく得られた結果も合わせて報告する予定である。

(九大理)高島良正、遠矢昭人 (九大工)岡井富雄
(九州環境管理協会)白石直典、松岡信明

気体状の放射性核種は、一度大気中に放出されるとそれを捕集することは不可能に近いので、極力天然レベルに近い濃度で検出モニターして、一般環境の空气中濃度を上げないようにすることが必要である。現在の大気中の核爆発起源の核種や原子力施設起源の核種の濃度は低く、人体に影響を及ぼす程のものではないが、将来原子力開発の発展に伴って原子力発電所や核燃料再処理工場が大型化されることを考えると、 ^{85}Kr は十分慎重に考慮すべき核種と考えられる。我々は昨年の本討論会において『大気中の気体状放射性クリプトンの測定法』というテーマで、大気中のクリプトンの捕集、分離、検出に関する実験結果及びこれらの結果を基に考案したKr分離装置について報告した。その後、さらに装置を小型化するための実験を行い、持ち運び可能なコンパクトタイプのKr分離装置を製作して大気中の ^{85}Kr 濃度を測定したので報告する。また、最近フランスで測定された結果と我々の測定データとの比較も行う。

<装置>

装置のブロック図を図1に示す。装置は厚さ3mmのアルミ板で幅45cm、高さ80cm、奥行30cmの本体を作り、これに以下に述べる部品を組み込んだ。

①ダストフィルターには0.3 μ mのグラスファイバーフィルターを用いて、大気中の塵埃を除いた。②積算流量計は品川精機(株)の乾式ガスメーターを用い、大気吸引量を測定して吸引量から大気中の ^{85}Kr 濃度を計算することにした。これは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するためである。③モレキュラシーブトラップはステンレススチールで作成し、モレキュラシーブ $13\times\frac{1}{8}$ インチペレット250gを充填した。大気1000Lを吸引した場合、大気中の水分と二酸化炭素を100%除去できる。④チャコールトラップもステンレススチールで作成し、4~8メッシュの活性炭100gを充填した。Krの捕集効率は94%である。⑤大気吸引用ポンプは真空機工(株)マイティポンプGC-20D型で、大気を毎分17Lの速さで引くことができる。⑥カラムはKrと他の気体(O_2 , Ar , N_2 , CH_4 , CO , Xe 等)を分離するためのもので、外径8mm、長さ200cmの銅パイプを巻いて作った。カラムの充填剤はモレキュラシーブ5A(80~100メッシュ)16gと活性炭(80~100メッシュ)0.4gの混合物が最適であった。⑦熱伝導度検出器(TCD)は柳本製作所製医療用ガス分析計付属のものを使用して、カラムから気体が溶出する様子をレコーダーで読みとれるように

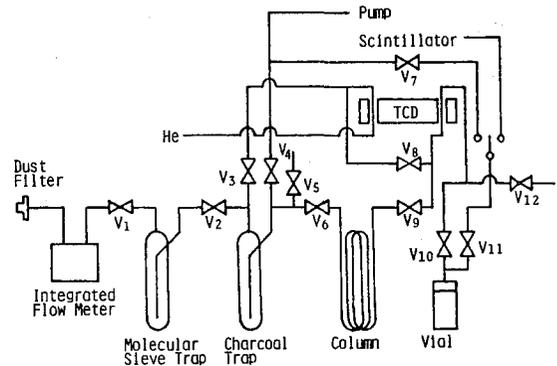


Fig. 1 Flow diagram for separation of krypton

した。⑧カラムで分離したKrはバイアルに導き、シンチレータに溶解する。シンチレータはトルエン1ℓにPP05g, POP0.2gを溶解したものを使用した。⑨バルブはボールバルブ12個を使用した。⑩各部を継ぐ配管は外径6.35mm中の銅パイプを使用し、接続は銀ろう付けを行って、装置の移動によって破損のないようにした。

<結果>

大気中の⁸⁵Kr濃度X(pCi/m³)は次の式で計算した。

$$X = \frac{(I_s - I_B)}{E_R \cdot E_c} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1000}{V}$$

ここで、I_sはサンプルの計数率(CPM), I_Bはバックグラウンドの計数率(CPM), E_RはKrの回収率であり本装置の場合は94%, E_cは液体シンチレーションカウンターでの⁸⁵Krの計数効率であり本測定では96.2%, Vは大気吸引量であり本測定では500ℓを吸引した。

佐賀県鎮西町波戸岬国民宿舎敷地内と九州大学構内で測定した結果を表1に示す。波戸岬国民宿舎は九州電力(株)玄海発電所から約5km離れた場所に位置しているので、⁸⁵Kr濃度が一般環境とどの程度違うかを見るために測定したが、表1からわかるように両者の間に差は見られなかった。表1の誤差は、10分間10回測定した時の統計変動誤差である。我々の測定結果から、現在の大気中の⁸⁵Kr濃度は約21pCi/m³であることがわかった。また、Patti et al²⁾がフランスで測定した結果と我々の測定結果を比較して図2に示したがよく一致しており、我々の簡便なKr分離装置で十分に大気中の⁸⁵Kr濃度の測定ができることがわかった。

Table Concentration of ⁸⁵Kr in the atmosphere

Sampling date	Location	Concentration of ⁸⁵ Kr (pCi/m ³)
Nov. 30, 1980	Hato cape, Saga Pref.	20.8 ± 1.5
Jan. 25, 1981	Hato cape, Saga Pref.	19.6 ± 1.4
Jan. 30, 1981	Hakozaki, Fukuoka	20.3 ± 1.3
Feb. 19, 1981	Hakozaki, Fukuoka	21.3 ± 1.2
Mar. 17, 1981	Hakozaki, Fukuoka	21.8 ± 1.3
Apr. 3, 1981	Hakozaki, Fukuoka	20.5 ± 1.2
Jul. 14, 1981	Hakozaki, Fukuoka	21.9 ± 1.2

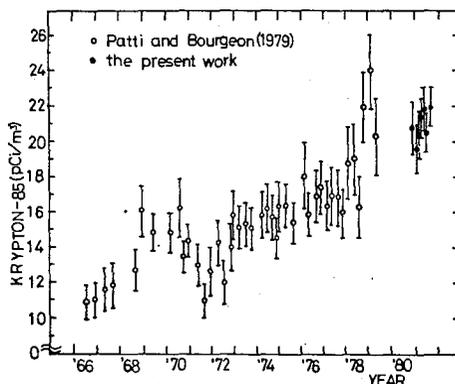


Fig. Evolution of ⁸⁵Kr concentration in the atmosphere

1) 第24回放射化学討論会要旨集
3A12, 262, (1980)

2) F. Patti et al, J. Radioanal. chem., 56 (1980) 221

(財)日本分析センター) ○樋口英雄 深津弘子 中山一成 虻川成司 今沢良章

1. はじめに

環境試料中には ^{60}Co 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs など種々の人工放射性核種の存在が確認されているが、これらは主として核実験によるものと考えられてきた¹⁾。しかしながら、我が国に於ては原子力発電所などの施設の増加が見込まれることから、現在すでに環境中に存在している人工放射性核種の同定とそのレベルの把握ならびに分布状態を知ることは環境放射能を評価する上で重要なことと言える。

本研究は、我が国沿岸海域における環境放射能の実態を把握するため、海藻類、貝類などの定着性海産生物ならびに頭足類(いか)、魚類など回遊性海産生物を分析対象試料とし、安定ならびに放射性コバルトを分析するとともにこれらの関係を調べた。

2. 試料

試料採取地として日本海側の北海道、新潟、福井、太平洋側の宮城、東京湾、東シナ海の長崎、鹿児島、沖縄を選び、これらの地奥から53~55年の3ヶ年にわたり頭足類(いか)、魚類、海藻類、貝類を採取した。なお、いかについては内臓、貝類はむき身、カツオ以外の魚では全体を分析に供した。

3. 分析

採取した海産生物は重量をはかり、大型破砕皿に移し入れ、105℃で約20時間乾燥後、更に500℃で48時間灰化し ^{60}Co および安定コバルトの分析に供した。 ^{60}Co の定量は陰イオン、陽イオン交換樹脂カラムを用いて、 ^{60}Co を放射化学的に純粋にしたのち、銅板上に電着し、2πガスフロー型低バックグラウンドGM計数装置で計数を行なった。一方、安定コバルトは1-ニトロソ-2-ナフトール-キシレンでコバルトを抽出し、分光光度計を用いて吸光度を測定し求めた。

4. 結果ならびに考察

海産生物の ^{60}Co の濃度は種類によって異なっており、いかの内臓は生1kg当り0.1~32 pCi、魚類はカツオ、マグロの内臓を除き検出されなかった。貝類については0.3~6.3 pCiであり、海藻については福井県産以外の試料では検出されなかった。一方、安定コバルトについては生1kg当りいか23~479 μg、魚類4~39 μg、貝類42~470 μg、海藻7~760 μgであった。これらの結果より、いかの内臓、貝類は魚類、海藻類より ^{60}Co を取り込む傾向を示した。いかならびに貝類は北海道から沖縄に至るまで全国的に検出された。図1に過去3ヶ年の研究で得られた各海産生物中、計数誤差の2倍以上の ^{60}Co が検出されたいか(内臓)と魚類について ^{60}Co と安定コバルトの関係を示した。いか(内臓)について相関係数を求めた所、相関係数は0.77となり、 ^{60}Co と安定コバルトは非常によい関係にあることが明らかとなった。その比放射能($^{60}\text{Co pCi} / \text{Co } \mu\text{g}$)は 0.021 ± 0.016 であった。図2に沿岸

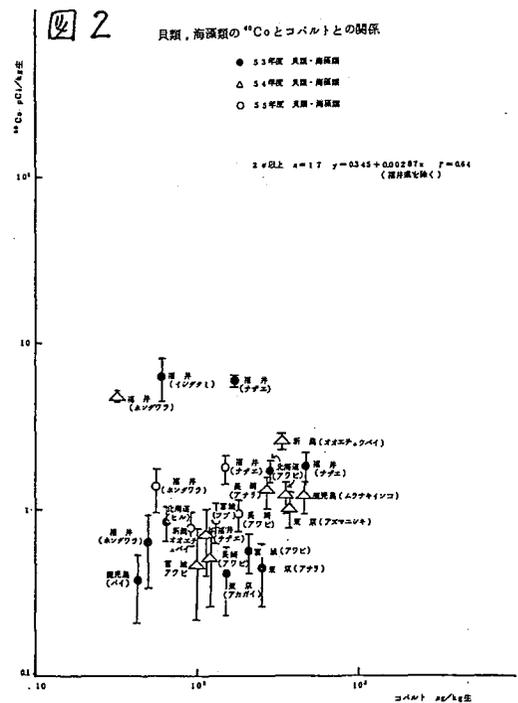
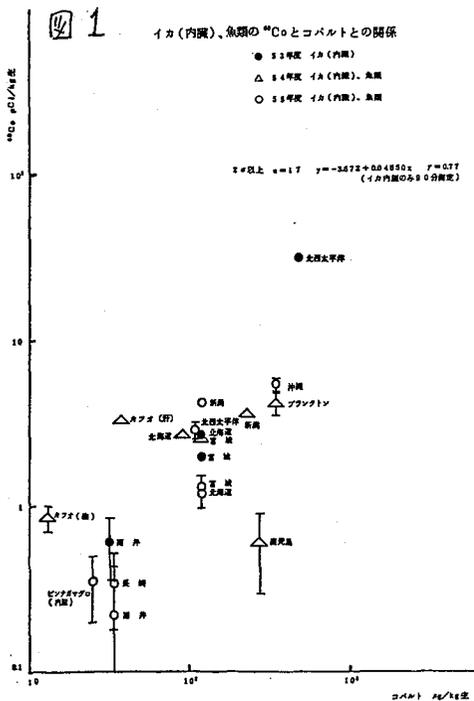
地域を代表すると考えられる貝類、海藻類について⁶⁰Coと安定コバルトの関係を示した。全試料については相関係数が得られなかったが、福井県産を除くと相関係数は0.64となりよい相関係数であることが判明した。福井県産を除いた貝類の比放射能は0.0053±0.0029であり、回遊性のいかにより一桁低い値を示している。貝類などは沿岸に棲息しているため海底土の影響もその要因の一つと考えられる。

本研究で得られた各種海産生物中の⁶⁰Coの起源としては、北海道から沖縄に至る全国各地で採取されたいか、カツオの内臓ならびに貝類に⁶⁰Coが検出されていること、比放射能が比較的一定な値を示すことなどから1960年代、米、ソ両国で行なわれた核実験によるものと推定できる。しかしながら、一部の福井県産海産生物に見られた⁶⁰Coはいかの内臓などから予想される比放射能と異なり安定コバルトより⁶⁰Coを多く取り込んでおり、原子力施設による影響と推察される。

以上のことから、いかおよびカツオなどの回遊性海産生物の調査からは日本周辺海域について、一方、貝類、海藻類などの定着性海産生物からは採取地域についての環境放射能の状況を知ることが出来た。

なお、⁶⁰Coが顕著に検出された海産生物には⁶⁰Coの他に⁷Be, ¹⁵Zn, ^{108m}Ag, ^{110m}Ag, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ceなどの放射性核種も検出できた。今後、これらの核種との関係を明らかにすることが海洋環境放射能を理解する上で重要なことと考える。

文献 1) T. R. Folsom, D. R. Young Nature, 206, 803 (1965)



(立教大原研) 戸村健児

〔概要〕

敦賀原電における一般排水への放射性物質漏洩事故後、直ちに各原子炉施設では、管理区域以外から放出される一般排水についても放射性物質濃度の測定が行われた。これらデータを正当に評価するためには、原子炉施設以外の一般排水施設における放射性物質の種類と量を正確に把握する必要がある。そこで、一般家庭排水用のマンホールに蓄積した泥土を採取し、Ge(Li)スペクトロメトリによる放射性核種の分析を行ったところ、天然放射性核種、 ${}^7\text{Be}$ 以外に核分裂生成核種が多数検出された。これら核分裂生成核種の起源を明らかにするため、異なる核種の存在量の比と Hunter-Ballou 曲線から核分裂が起った日時を推定したところ、 ${}^{137}\text{Cs}$ を除く、どの核種の組合せを用いても、ほぼ同一の結果が得られ、これら核種の起源が1980年10月16日に中国で行われた核実験によることも明らかにされた。

〔測定〕

約3年前に設置し、主として雨水が流入し、ほとんど清掃したことのない家庭マンホールの泥土を1981年4月30日に採取し、電気乾燥器で110~130°Cで乾燥した。粉末化し、ポリエチレン容器(タッパウェア)にほぼ一ぱいに積める。この試料の乾燥重量は193.5gであった。これを有効体積約50 ml, 1332 KeVにおける分解能2KeVのGe(Li)検出器(Canberra Model 7229)の窓に密着させる。High Voltage Power Supply (Canberra Model 3105), Spectroscopy Amplifier (Canberra Model 2010), 4096チャンネル波高分析機(Canberra 8100 MCA)を組合せ、1チャンネル-1KeVに調整し、5月1, 2, 3日にそれぞれ60,000秒づつ計数した。データをテレタイプ(Sharpwriter)とプロッターで読み出し、各ピークのカウンタ数を手計算で求めた。

試料用と同じ大きさのポリエチレン容器にKCl粉末(202.7g)を充填し、試料と同じ条件で2,000秒間計数する。 ${}^{40}\text{K}$ の1460.7 KeVガンマ線の計数率と ${}^{152}\text{Eu}$ 線源を用いて得られた相対計数効率曲線からエネルギー-計数効率曲線を両対数方眼紙にプロットする。この曲線を用い、実際試料の放射性物質濃度(pCi/g)の換算を行った。

〔結果〕

連続3日間、同一試料を繰返し60,000秒づつ計数し、ウラン、トリウム系列以外で検出された核種の種類、乾燥重量当りの濃度(pCi/g)、ならびに計数に基づく誤差(1σ)を表に示す。検出された核種は ${}^7\text{Be}$ 、 ${}^{40}\text{K}$ 以外はすべて核分裂生成核種であり、3回の繰返し分析の結果は再現性もかなり良かった。また、 ${}^{235}\text{U}$ についてはエネルギーの異なる2つのピークについて濃度計算を行った結果も良好一致が見られた。環境放射性物質として重要視される ${}^{59}\text{Mn}$ 、 ${}^{60}\text{Co}$ についても計算を行ったが、ほとんど検出限界に近かった。

本測定で得られた結果は、土壌試料と比較すると放射能濃度はやや高く、これはマンホールの泥土がFall Outを捕捉し、保持する能力が高いためと考えられる。従って、排水の放射能管理にマンホール泥土を使うときは、Fall-Outの寄与を慎重に見積る必要がある。

表 家庭マンホール泥土中の放射性物質の濃度 (pCi/g)

核種・エネルギー(keV)	5月1日	5月2日	5月3日	平均
^{144}Ce (133.5)	2.52 ± 0.09	2.60 ± 0.09	2.43 ± 0.09	2.52 ± 0.09
^{141}Ce (145.4)	0.44 ± 0.02	0.42 ± 0.02	0.42 ± 0.02	0.43 ± 0.02
^7Be (497.6)	4.73 ± 0.17	4.24 ± 0.17	4.46 ± 0.17	4.48 ± 0.17
^{103}Ru (497.0)	0.43 ± 0.02	0.40 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.40 ± 0.02
^{106}Rh (621.9)	0.66 ± 0.13	0.35 ± 0.13	0.70 ± 0.13	0.57 ± 0.13
^{137}Cs (661.6)	2.10 ± 0.04	1.98 ± 0.04	2.02 ± 0.04	2.03 ± 0.04
^{144}Pr (696.5)	2.13 ± 0.84	1.32 ± 0.81	2.48 ± 0.80	1.98 ± 0.84
^{95}Zr (724.2)	1.82 ± 0.06	1.66 ± 0.05	1.67 ± 0.05	1.72 ± 0.05
^{95}Zr (756.7)	1.71 ± 0.05	1.67 ± 0.05	1.62 ± 0.05	1.67 ± 0.05
^{95}Nb (765.8)	3.21 ± 0.04	3.23 ± 0.04	3.11 ± 0.04	3.18 ± 0.04
^{54}Mn (834.8)	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02
^{60}Co (1193.1)	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.00 ± 0.02	0.02 ± 0.02
^{60}Co (1332.4)	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02
^{40}K (1460.7)	5.87 ± 0.62	6.86 ± 0.62	6.51 ± 0.62	6.41 ± 0.62

[発生日時の推定]

前表に示した3つの測定で得られた放射性物質濃度の平均値を基にし、適宜核種を組合せて濃度比とその誤差を計算する。Hunter-Ballou 曲線から、得られた濃度比に対応する核分裂後の経過時間を読み取る。このようにして得られた推定の若干の例を次に示す。

濃度比	核分裂後の時間 (日)	} 平均 213日
$^{144}\text{Ce} / ^{141}\text{Ce}$ 5.86 ± 0.35	192 ± 4	
$^{144}\text{Ce} / ^{103}\text{Ru}$ 6.30 ± 0.39	235 ± 2	
$^{95}\text{Nb} / ^{141}\text{Ce}$ 7.40 ± 0.36	167 ± 3	
$^{95}\text{Nb} / ^{103}\text{Ru}$ 7.95 ± 0.41	212 ± 7	
$^{95}\text{Zr} / ^{141}\text{Ce}$ 0.675 ± 0.04	261 ± 6	
$^{137}\text{Cs} / ^{103}\text{Ru}$ 5.08 ± 0.28	413 ± 4	
$^{137}\text{Cs} / ^{95}\text{Nb}$ 0.638 ± 0.02	570 ± 4	
$^{137}\text{Cs} / ^{144}\text{Ce}$ 0.806 ± 0.04	4.2 ± 0.1 年	

^{137}Cs を含まない組合せでは、5月2日より213日前すなわち、1980年10月1日頃にこれらの核種が核分裂により生成したことが推定され、10月16日に中国で行われた核実験にこれらの核種が由来することはほとんど間違いないと思われる。 ^{137}Cs の組合せでより右の時間となることは、以前の核実験でかなりの量の ^{137}Cs が作られ、残存しているためと思われる。なお、核種の組合せを変えても推定発生日時があまり差のなから、これらの核種が核爆発後ほとんどフラクシオンを起すことなく、マンホール泥土中に存在していることを示唆していると思われる。

- *1 橋井大・工
- *2 東大・医
- *3 金沢大・産研
- *4 日大・歯
- *5 静岡大・教

庄野義之^{*1}, 安齋育郎^{*2}, 飯田克平^{*3},
西川嗣雄^{*4}, 野口邦和^{*4}, 林弘文^{*5}, 山本富士夫^{*1}

今年3月8日に起きた日本原電・敦賀発電所の放射性廃棄物処理旧建屋内にある、フィルタースラッジ貯蔵タンク室における放射性廃液流出事故は、廃液の一部が一般排水路を通して浦底湾へ流出し、約1ヵ月後に福井県衛研の採取したホンダワラの放射能分析からたまたま発見されたものであった。この事故による敦賀発電所周辺海域の放射能汚染の程度は、衛研および日本原電が独自に実施したホンダワラと海底土等の分析値からある程度推定し得る。われわれ日本科学者会議オーガニズ調査団も5月1日・2日に、浦底湾沿岸の海底土やホンダワラ等の海産生物など若干の環境試料の採取を行なった。本研究は、これらの分析結果をもとに、出来る限り確認されている事実に基づきながら、放射能汚染の実態を点検したものである。

試料は50℃で2日間乾燥し、海産生物は試料体積を減らして検出感度を上げるため、さらに電気炉で徐々に温度を上げながら最高450℃で1日間灰化した。試料はポリエチレン袋につめ、90 cm³ Ge(Li)半導体検出器と4096 ch多重波高分析器(相対効率20%, 分解能⁶⁰Co 1332 keVで2.2 keV)によるγ線スペクトロメトリーにより、海底土は10⁴~8.5×10⁴秒、海産生物は6.7×10⁴~11.7×10⁴秒測定して分析を行なった。調査団が分析した放射性核種は¹⁴⁴Ce,

¹⁴¹Ce, ¹⁰³Ru, ⁷Be, ¹³⁷Cs, ⁹⁵Zr, ⁵⁴Mn, ⁶⁰Coおよび⁴⁰Kである。そのうち海底土中の⁵⁴Mnと⁶⁰Coの分析結果を図1に示した。⁶⁰Coおよび⁵⁴Mnは中国等の核爆発実験によっても生成するが、それに由来する量は通常、検出限界を有意に越える程は存在しないので、検出された量の大部分は原子力発電所由来の、それも今回の流出事故によりもたらされたものであると考えられる。海底土のうち最も放射能濃度の高かったのは、当然のことながら汚染源となった一般排水口で採取した泥で、⁶⁰Coが 34.1×10^3 pCi/kg, ⁵⁴Mnが 5.91×10^3 pCi/kgであった。その他、温排水放出口、水試前および地点Bでは⁶⁰Coと⁵⁴Mnがともに検出

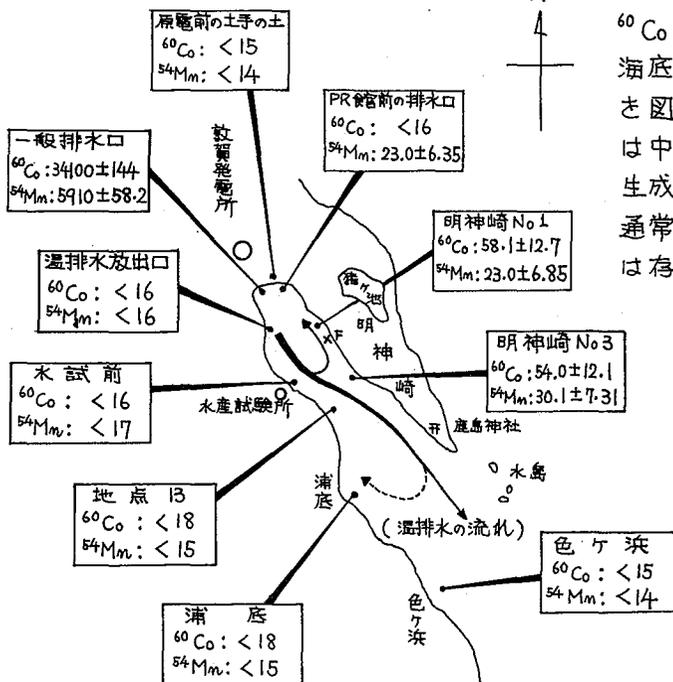


図1 浦底湾沿岸の海底土中の⁶⁰Coおよび⁵⁴Mnの放射能濃度(単位 pCi/kg 乾土)

表1 浦底湾沿岸のホンダワラ中の⁶⁰Coおよび⁵⁴Mnの放射能濃度(単位 pCi/kg生)

採取場所	4月15日		4月18日		4月22日		4月27日		5月2日	
	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn								
一般排水口					111000	40000				
温排水放出口	ND, ND	20, ND							71±28	<48
水産試験所前	67, 26	100, 30			220±40	110±30	90	40	55±19	33±14
PR館前の排水口									<28	24±10
明神崎 No1			820	380	440±80	190±50			178±11	44±9
明神崎F地点	450, 140	290, 100			330±50	<110	290	90		
明神崎 No3			960	290					178±19	118±22
浦底	58	28			60±10	<30	11	19	<39	<33
鹿島神社前					<40	<40	20	<10		
色ヶ浜									<70	<56

4月15日上段, 4月18日および4月22日の分析値は衛研, 4月15日下段および4月27日の分析値は日本原電による。

限界以下であり、海底土に関する限り、⁶⁰Coと⁵⁴Mnによる汚染を認めることができなかつたが、これらの地点と一般排水口からほぼ同程度の距離にある明神崎岸では⁶⁰Coが50~60、⁵⁴Mnが20~30 pCi/kg 検出された。その原因は、図1に示した温排水の流れにのって、一般排水口より放出された放射性核種の一部が明神崎沿岸方向に拡散していったためであると考えることができる。

次に、ホンダワラ中の⁶⁰Coと⁵⁴Mnの分析結果を、衛研および日本原電の結果とともに表1に示した。各々の試料は必ずしも同一の場所で採取されたわけではないので、単純に比較することはできないが、全体として採取日の経過に伴って放射能濃度が減少する傾向があるようである。その原因としては、一般排水口のせき止め工事が4月19日に実施され、それ以降、放射性廃液が流出しなくなったことがあげられる。また同一採取日の試料間で放射能濃度を比較すると、海底土の場合と同様に、明神崎岸で採取した試料の汚染が顕著であることに気付く。放射性廃液が温排水の流れにのって明神崎沿岸方向に拡散した様子が、ホンダワラの⁶⁰Coと⁵⁴Mnの分析値からも確認されたわけである。なお、温排水放出口および水試前で採取したホンダワラから⁶⁰Coや⁵⁴Mnが有意に検出されたが、これは同地点における海底土からは認められなかったものである。これは同地点間の温排水の流速がかなり速いため、その流れにのった⁶⁰Coや⁵⁴Mnがほとんど海底に沈降することなく流されたためであると推定される。

なお講演では、その他の放射性核種の分析結果や環境に放出された放射能の量の評価についても報告する。

(静大理) ○中村恭子・長谷川国彦

緒言 過塩素酸溶液系におけるTR(I)-TR(II)の同位体交換反応は、硫酸溶液系に比べて反応速度が著しく遅く行なわれることが既に知られている^{1,2)}。従って、TR(I)とTR(II)の電子交換の機構に硫酸が密接な関連を持つと考えられるが、その詳細についてはあまり明らかにされてはいない。本研究ではそれらのことを解明するために、過塩素酸溶液系において水素イオン濃度およびイオン強度一定、トリウム濃度一定の条件下で、硫酸濃度を変化させて交換反応速度を検討した。また交換化学種として、 $TRSO_4^+$ 、 $TR(SO_4)_2$ 、 $TRSO_4^-$ 、および $TR(OH)_m$ などが予想されているが、実際にはいかなる化学種間の反応かを知らるために、水素イオン濃度およびイオン強度を変化させて交換速度の検討を併せて行った。

実験 TR(II)担体は、金属トリウムを濃硝酸で溶解し、水-過塩素酸で再結晶した。TR(II)担体は酸化第2トリウムを濃過塩素酸で溶解し、アンモニア水で過剰の塩酸を生成して、2N過塩素酸で溶解した。トレーサーには、イソプロピルエーテルを用いて²⁰⁴TR(II)を抽出除去した²⁰⁴TR(I)を用いた³⁾。これらの担体濃度を $5 \times 10^{-3}M$ 、硫酸濃度を0.5Mに一定し、過塩素酸-過塩素酸トリウム溶液を用いてイオン強度 μ を3.0~6.0、水素イオン濃度 $[H^+]$ を2.5~5.5Mとし、 $2.0 \times 10^{-2} ml$ の²⁰⁴TR(II)を加えて試料溶液とした。また硫酸濃度を変化させた系においては上記の場合と同様、トリウム担体濃度を $5 \times 10^{-3}M$ 、 $\mu = 5.0$ 、 $[H^+] = 4.0M$ とし、硫酸を0.1~1.0Mと異なるように加えて全容を10mlにして行った。

反応温度は50°Cで、トリウム酸トリウム現用法によりTR(II)を分離して、G-M計数器で計数した。交換反応速度定数 k の算出は、McKaya式を用い、 $\ln(1-k)$ と反応時間 t とのプロットから最小二乗法で半交換時間 $t_{1/2}$ を求めた。

結果および考察

1. 交換速度定数に対するイオン強度および水素イオン濃度の影響

図1に示すように $\mu = 5.0, 6.0$ においては、速度定数の逆数 k^{-1} と水素イオン濃度との間に比例関係が成立し、 $\mu \leq 4.0$ においては水素イオン濃度に関係なく速度定数が一定になることがわかった。これらのことは、 $\mu \geq 5.0$ においては水素イオン濃度の増加に伴って硫酸の解離が小さくなるため、硫酸基付の配位したトリウム錯体が減少し、速度定数が小さくなると考えられる。また $\mu \leq 4.0$ においては、水素イオン濃度に関係なく硫酸の解離が一定になると推定されるので、速度定数は一定になると考えられる。これらの考察については今後詳細に紫外部の吸収スペクトル等とで追求したいと考えている。

図2では $[H^+] = 2.5M$ における μ と k との関係を示した。直線関係が得られることから、希薄溶液(0.01M以下)に適用されるBrønsted-Bjerrum⁴⁾の式が成立すると思われる。

$$\log k = \log k_0 + 2A \sum_i \sum_j \sqrt{\mu} \quad (1)$$

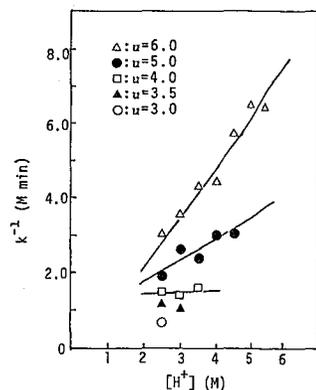


図1 50°C, $[H_2SO_4] = 0.5M$, 濃度イオン強度における交換速度定数に対する酸依存性

ここで、 k_0 は $\mu=0$ における速度定数、 A は Debye-Hückel 定数 ($A=0.51 M^{1/2}$, $25^\circ C$), Z_1, Z_2 は反応時の電荷数である。

図2から、速度定数の比の対数 ($\log k/k_0$) と $\sqrt{\mu}$ との直線の勾配は -0.80 であった。同様にして $[H^+] = 3.0, 3.5 M$ においても直線関係が得られ、それらの勾配は $-0.94, -0.93$ であった。このことは、上記の式における Debye-Hückel 定数が $25^\circ C$ で 0.51 である μ に対して、本実験における反応時の電荷数が $50^\circ C$ であるので、 A が 0.51 よりも多少小さい値をとる μ については推定される。しかしこの直線の勾配がほぼ -1 となることから、反応時の電荷が正負1個であると考えられる。

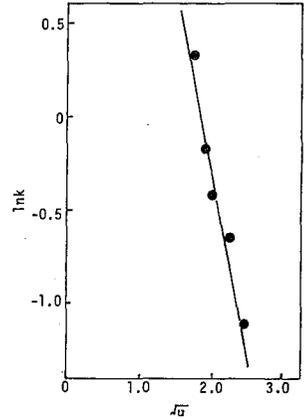


図2 $[H^+] = 2.5 M$ における $\sqrt{\mu}$ と $\ln k/k_0$ の関係

2. 反応速度定数に対する硫酸濃度の影響

図3は、硫酸濃度の2乗と k との間に関係が成立する k と $[H_2SO_4]^2$ とを示している。硫酸濃度ゼロの場合の交換種としては TR^+ , TR^{3+} , $TROH^{2+}$, 硫酸が存在する系においては $TRSO_4^+$, $TRSO_4^-$ を考える k の速度は次のようになる。

$$R = k_1 [TRSO_4^+][TRSO_4^+] + k_2 [TR^+][TROH^{2+}] + k_3 [TR^+][TR^{3+}] \quad (2)$$

$$R = k [TR(I)][TR(II)] \quad (3)$$

表記の $[TR(I)], [TR(II)]$ は2つの酸化状態の全濃度である。また、交換種の生成定数 K_1 が加水分解定数はそれぞれ次のようになる。

$$K_1 = \frac{[TRSO_4^+]}{[TR^{3+}][SO_4^{2-}]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[TRSO_4^-]}{[TR^+][SO_4^{2-}]} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[TROH^{2+}][H^+]}{[TR^{3+}]} \quad (6)$$

(2)~(6) 式を考慮すると k は次のようになる。

$$k = \frac{k_1 K_1 K_2 [SO_4^{2-}]^2 + k_2 K_3 / [H^+] + k_3}{1 + K_1 [SO_4^{2-}] + K_2 [SO_4^{2-}] + K_1 K_2 [SO_4^{2-}]^2} \quad (7)$$

ここで硫酸濃度ゼロの場合、速度定数 $k_0 = k_2 K_3 / [H^+] + k_3$ である。

それぞれ k の速度定数 k_1, k_2, k_3 の大きさを比較すると、 $k_1 \gg k_2 > k_3$ の関係があり、 K_1, K_2 は 0.05 よりも小さい⁵⁾。また硫酸濃度が $1.0 M$ 以下であるので分母の項はほぼ 1 になる。従って、(7) 式は

$$k \cong k_1 K_1 K_2 [SO_4^{2-}]^2 + k_0 \quad (8)$$

になる。以上のことから、硫酸を含む系では加水分解した $TROH^{2+}$ のような交換種を考慮する必要は無く、 $TRSO_4^+$, $TRSO_4^-$ 対しての化学種によって交換反応が起こると考えられる。

文献 1) C.H. Brubaker JR, J.P. Mickel, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 55 (1957).

2) R.J. Prestwood, A.C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., 71, 3137 (1949).

3) K.S. Venkateswarlu, P. Charam Das, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 130 (1963).

4) H.E. Avery, D.J. Shaw, "Advanced physical chemistry calculations" Butterworths London (1971) p88

5) R.W. Dodson, J. Am. Chem. Soc., 75, 1795 (1953).

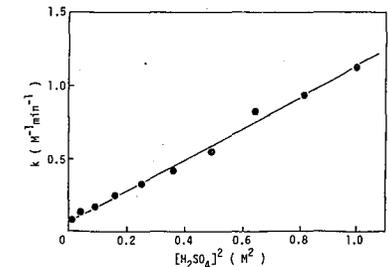
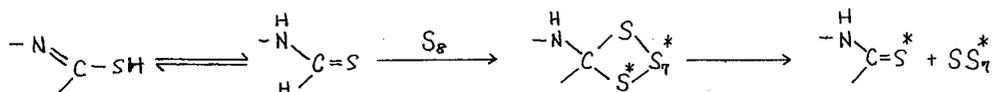


図3 $50^\circ C, \mu=5.0, [H^+] = 4.0 M$ における交換速度定数に対する硫酸濃度の依存性

(北里大・衛生) 〇小川 幸次 瀧 幸
(理 研) 野崎 正

1. 緒言

一般に $-N-C(=S)-$ の構造をもつ有機イオウ化合物 (例、2-thiouracil, 6-mercaptapurine) のイオウ原子は適当な溶媒中で単体イオウと同位体交換することが知られている¹⁾。イオウと化学的に類似の性質をもつセレンについても同様に $-N-C(=Se)-$ の構造をもつセレン化合物のセレン原子は単体セレン-75と同位体交換を行うことを以前報告した。このセレン同位体交換は短寿命放射性核種である ^{75}Se (半減期, 7.1時間) の標識化合物の合成に利用でき、我々は ^{75}Se -2-selenouracil をこの方法で合成した²⁾。イオウの同位体交換は次式のように、単体イオウの8員環構造が開裂し、チオカルボニルの炭素-イオウ間に結合することにより進行するという報告がある³⁾。



単体セレンもイオウと同様に8員環構造をとることが知られており、セレンの同位体交換も上記と同様に進行するものと思われる。今回、我々は2-selenouracilと単体セレン及び単体イオウとの反応、2-thiouracilと単体セレンの反応を行、たので報告する。

2. 実験

2-selenouracilはselenoureaとethyl formylacetateとの縮合により合成した。単体セレンは亜セレン酸ナトリウムを水溶液中でドラジン塩酸塩で還元して調製したものを使用した。単体セレン-75は $^{75}Se-H_2SeO_3$ をドラジンで還元したものを二硫化炭素で抽出し、二硫化炭素溶液として用いた。他の試薬は市販品を常法に従い精製した。

反応はすべて封管中で行ない、反応混合物を十分脱気した後、減圧下で密封し、加熱することにより行、た。溶媒はピリジン-二硫化炭素(1:1)混合溶媒を用いた。

反応後、開封し、溶媒を減圧下で注意深く除去した後、得られた残渣を0.01N-NaOHで溶かし、不溶物(単体セレン及び単体イオウなど)を浮別し、浮液を高速液体クロマトグラフにかけ、2-selenouracil及び2-thiouracilの分離、定量を行、た。浮液の液相クロマトグラムでは、図-1に示した2-selenouracil, 2-thiouracil及びuracil以外の反応生成物は検出されなかった。放射能測定はウエル型NaI(Tl)-シンチレーション検出器で行い、液相クロマトグラフの分離条件はカラム: Shodex HC-125S 2.1X500mm, 溶出液: 1/30M-Na₂HPO₄-KH₂PO₄(pH8.0), 圧力: 8.0atm, 温度: 30°C, 検出: UV(λ=254nm)で行、た。

3. 結果

種々の反応結果を表-1に示す。

2-selenouracilと単体セレン-75を130°Cで反応させた時のクロマトグラフの検出器として、UV及びNaI(Tl)シンチレーション検出器を用いて、反応物の分析を行、た結果、UV検出器による2-selenouracilに対応した位置にのみ放射能のピークが現れた。また2-seleno

-uracil のピーク部分を分取して放射能測定した結果、カラム導入放射能の97%以上が 2-selenouracil に存在していることがわかった。2-selenouracil は 130°C 2時間の反応では分解せず、反応に用いた 2-selenouracil がほぼ定量的にセレン分離後の溶液中に回収されていることがクロマトグラムのピーク面積の測定による定量法を用いて確認された。

2-selenouracil と単体イオウを混合溶媒に溶かし 130°C 1時間反応させたときの液相クロマトグラムは 2-thiouracil の保持時間と一致する時間にピークを示した。またこのピーク部分を分取し、IR, UV 及び TLC などにより分析した結果もまた 2-thiouracil とよく一致を示した。2-selenouracil (5.7 μmol) と単体イオウ (0.63) を 130°C, 1時間の反応条件で行ったとき 2-thiouracil の収率は単体イオウの70%であった。

2-thiouracil と単体イオウ-35をトリジン中 120°C で反応させたとき、³⁵S-2-thiouracil を約30%の収率で得たと報告されている¹⁾。しかし 2-thiouracil と等モルまたはそれ以上のモル数の単体セレンを混合溶媒中で 110~150°C の温度で反応させたが、すべて 2-thiouracil が定量的に回収され、2-selenouracil は検出されなかった。

4. 考察

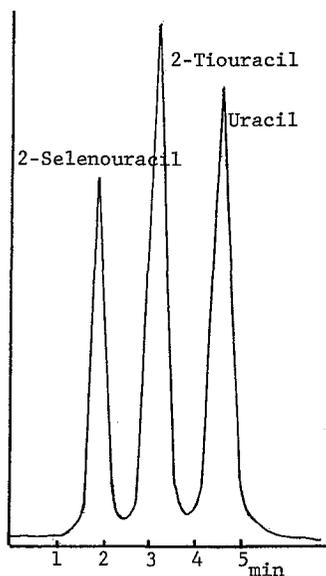
2-selenouracil のセレン原子は単体イオウあるいは単体セレンと交換反応を生ずるが、2-thiouracil のイオウ原子は単体セレンと交換しないことがわかった。2-selenouracil のセレン原子は単体セレンとの交換よりも単体イオウとの交換がすばやく進行し、また、単体イオウは 2-thiouracil のイオウ原子より 2-selenouracil のセレン原子と低い温度で交換が十分に進行することは 2-thiouracil と 2-selenouracil の安定性に関係しているものと思われる。以上の結果は、単体イオウ-35などを用いた標識イオウ化合物の合成にイオウの同位体交換を利用するよりもセレン化合物を利用した交換反応を用いることは有利であることを示しており、C-P. Klages は ³⁵S-標識化合物の合成に類似の方法を用いている。セレン-75や-73による標識化合物の合成にテルル化合物を利用できるならば、セレン同位体交換より有利であろう。

表 - 1

	μmol		μmol	Solvent	°C	hr	%
2-Tiouracil	20	S	2	DMF	150	2	63 ¹⁾
2-Tiouracil	7.8	Se	12.6	CS ₂ -pyridine	150	2	—
2-Tiouracil	7.8	Se	780	CS ₂ -pyridine	150	1.5	—
2-Selenouracil	5.7	Se	0.13	CS ₂ -pyridine	130	2	76
2-Selenouracil	5.7	Se	0.57	CS ₂ -pyridine	130	2	78
2-Selenouracil	5.7	S	5	CS ₂ -pyridine	130	0.4	70
2-selenouracil	5.7	S	0.63	CS ₂ -pyridine	130	1	70

rf).

- 1) J. Morávek, et al, Coll. Czech. Chem. Commun. 34 4013 (1969).
- 2) K. Ogawa, et al, ACS/CSJ Chemical Congress, Division of Nuclear and Technology, 55 (1979), Honolulu.
- 3) C-P. Klages et al, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 725 (1977)



Sodex HC-125S λ=254nm
1/30 M-Na₂HPO₄ - KH₂PO₄ (8.0)

図 - 1

(東大理, 理研*) ○ 巻出義純, 加藤修司, 武内一夫*, 栗原修*, 中根良平*, 富永健.

原子力利用の発展とともに、蓄積されたあるいは環境へ放出されたトリチウムの分離・回収は今後、本格的な対応を迫られる重要な課題であり、また将来の核融合炉の燃料として用いられるトリチウム(および重水素)の分離・精製・廃棄物処理にも、有効な水素同位体分離法の確立が不可欠である。しかしトリチウムが放射性同位体(10000Ci/g)であることや、分離されるトリチウムの全量がmgないしg量、核融合炉においても数kg以下であることと考慮すると、常温常圧に近い穏和な条件で、小型の装置により、高い分離係数で分離できる新しい水素同位体分離法の開発が望まれている。一方、近年注目を浴びているレーザー同位体分離法は、これまでUを除いて放射性同位体の分離に試みられたことがない。ゆえに、理化学研究所においてトリチウム化合物の合成と炭酸ガスレーザーによる照射を試み、世界で初めてトリチウム化合物の同位体選択的分解の実験に成功した。この方法がトリチウムの分離法として極めて有望であることを示した。^{1~3)} 本報では、トリフルオロメタンのH, D, T化合物(CHF₃, CDF₃, CTF₃)を対象として、照射する炭酸ガスレーザーの発振線の波長による各同位体化合物の反応速度の変化を中心に報告する。

【実験】 トリフルオロメタン(CHF₃, b.p. -82°C)は、水酸化ナトリウムとDMSOを加えたトリチウム水あるいは重水に接触させ、50~80°Cで一晩攪拌することにより容易にトリチウム化または重水素化された。CTF₃およびCDF₃が得られた。レーザーを照射する試料は、図1に見られるようなパイプス製照射セルに一気圧導入し、9~11μmにあるTEA CO₂レーザーの各発振線(100ns FWHM, 0.3~0.6J)を、レンズでセル中央部に集光して3000~10000 W/cm²照射した。照射前後のCHF₃とCDF₃は赤外分光光度計でモニターした。照射生成物はラジオガスフロマトグラフにより分離・分析した。熱伝導度検出器のピーク面積よりCHF₃(およびCDF₃)を定量し、プロポーションカウンターによりCTF₃の定量を行った。同様の分離分析操作を行なった未照射試料と比較することにより、各同位体化合物の転化率を求めた。

【結果と考察】 トリフルオロメタンは、赤外多光子吸収解離によりCF₂:ラジカルとフッ化水素(HF, DF, TF)に分解し、前者は再結合してC₂F₄として検出されたが、後者は、ガラス器壁と反応して気相から除去された検出されなかった。CTF₃/CHF₃の混合物を、CTF₃の吸収が予想された10.6 μm帯の各発振線で照射した時のCTF₃(およびCHF₃)の分解反応速度定数d_{T,H}

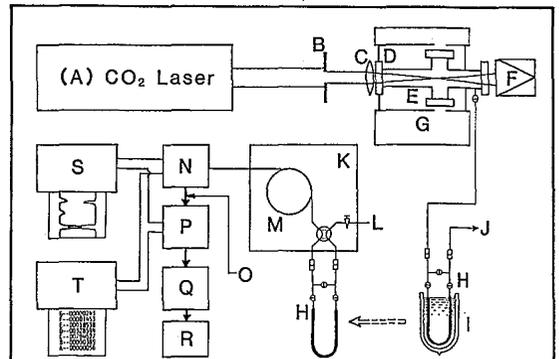


図1. レーザー照射および分離分析装置 概略図.

A: TEA炭酸ガスレーザー(Lumonics 103-2), B: 鏡り, C: BaF₂レンズ, D: KBr窓, E: レーザー照射試料容器, F: パイプター, G: 赤外分光光度計, H: サンプルレール, I: 液体窒素トラップ, J: 真空ライン, K: ガスフロマトグラフ, L: ヘリウムキャリアーガス, M: ポロパックQ分離カラム, N: 熱伝導度検出器, O: フロウポン, P: プロポーションカウンター, Q: 酸化剤, R: トラップ, S: 2ペナルコーター, T: テラミナルテラコト。

$= -\ln(1 - X_{T,H})/n$ (ただし $X_{T,H}$: CTF₃, CHF₃ の転化率, n : パルス数) の表数依存性を図2(a)に示した。CTF₃ は R(14), 1075 cm⁻¹ で最大の分解速度を示した。レーザーの各発振線のパルスエネルギーが異なるので(図2(b)), これを R(14) のパルスエネルギーに規格化した時の CTF₃ の分解反応速度定数 (d_T) を転んで得られるスペクトル(図2(c))は、1075 cm⁻¹ にピークを持ち、低表数側に裾を引く。この広い多光子解離特有のスペクトルとなった。ゆいゆいはこの実験を CTF₃ の基準振動の推定値 (ν_2 : 1064 cm⁻¹) を参考にして行なったが、その後、Herman らが CTF₃ を直接合成し、その IR スペクトルを報告している。⁴⁾ これによれば、CTF₃ の ν_2 の実験値は 1077 cm⁻¹ にあり、ゆいゆいは多光子解離スペクトルのピークは正しく一致している。

CHF₃ の分解速度 (d_H) が高表数側で増加するのは、CHF₃ の強い吸収 (ν_2 , C-F str.) が 1141 cm⁻¹ にあり、その低表数側の裾にあたるためと思われる。なお、トリチウム濃度を約 1000 倍にわたって変えても、 d_T, d_H とともに全く変らず、純粋な CHF₃ のみでも同じ値の d_H を示したことから、非共鳴分子である CHF₃ の分解は、共鳴分子 CTF₃ からのエネルギー移動などによるものではなく、CHF₃ 自体がレーザー光を吸収して分解する並発反応であることが示された。したがって CTF₃ と CHF₃ の分解の選択性 ($= d_T/d_H$) は、R(14), 1075 cm⁻¹ より少し低表数側で最大になるが、反応速度定数 d_T が減少することと、レーザーの出力が弱くなることから、反応速度が大巾に減少する。R(14) でパルスエネルギーを増すと、 d_T, d_H とともに増加するが、選択性はむしろ低下した。試料の圧力を増しても同様の傾向が見られた。パルス幅を 1 μs と長くすると d_T は減少した。パルプアーカスとしてアルゴンを加えると d_T は著しく増加したが d_H はほとんど変らず、したがって反応速度の増加と、選択性の経理的向上が同時に達成された。この試料圧およびアルゴンによる d_T の増加は、吸収の飽和が起きているボトルネック状態の解消によるものであると考えられる。長焦点レンズを用いて照射のスポットサイズを小さくすることにより、アルゴン 100 torr を加えてトリチウム濃度 5 torr の試料で、選択性 500 以上という高い値が得られた。現在さらには、諸条件の改良が進められている。この CTF₃/CHF₃ の混合物に CDF₃ が加えられると、CDF₃ の分解により、CTF₃ の選択的分解が著しく阻害されるが、CHF₃/CDF₃/CTF₃ 混合物は、971 cm⁻¹ (10.6 μm 帯, R(12)) で照射することにより三成分中の CDF₃ のみが選択的に分解され、CHF₃ と CTF₃ は分解されない。したがって、レーザーの表数を順に変えることにより、H/D/T の相互分離が可能となった。

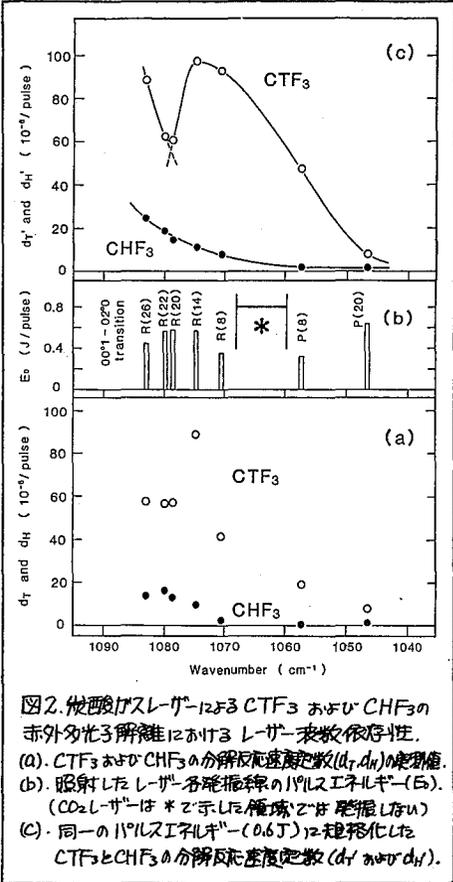


図2. 発酸ガスレーザーによる CTF₃ および CHF₃ の赤外光子解離におけるレーザー表数依存性。
 (a) CTF₃ および CHF₃ の分解反応速度定数 (d_T, d_H) の実験値。
 (b) 照射したレーザー各発振線のパルスエネルギー (E_s)。 (CO₂-レーザーは * を示した領域では発振しない)
 (c) 同一のパルスエネルギー (0.6 J) に規格化した CTF₃ と CHF₃ の分解反応速度定数 (d_T and d_H)。

(1) Y. MAKIDE, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 17, 645 (1980), (2) Y. MAKIDE, et al., Chem. Phys. Lett., in press (1981), (3) Y. MAKIDE, et al., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, in press (1981), (4) I. P. HERMAN & J. B. MARLING, J. Phys. Chem., 85, 443 (1981).

3B04

無担体 $^{119}\text{Sb(V)}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着速度

(理石开) ○安部静子 安部文敏 岡田卓也

1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に吸着させた無担体 ^{119}Sb の吸着状態について、メスbauer-発光分光法により得られた結果を、昨年の放射化学討論会において発表した。ここでは、無担体 ^{119}Sb の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着に関して、pH依存性、吸着速度、吸着の活性化エネルギー等について、得られた結果を報告する。アンチモンなどのように、pH領域において加水分解しやすい元素の速度論的研究は、今までほとんど行われていない。

2. Sn板をサイクロトロンで加速した38 MeVの α 粒子で照射し、 $\text{Sn}(\alpha, xn)^{119m}\text{Te}$ 反応により生成した ^{119m}Te を、Te担体と共に金属Teとして、Snターゲットから分離した。Snターゲット中に存在する不純物Sb(2 ppm)およびターゲット自身のSnの混入をさけるため、 ^{119m}Te の還元沈取を数回くりかえした。 ^{119m}Te ($T_{1/2}$: 4.7d)からEC壊変により生成した ^{119}Sb ($T_{1/2}$: 38.0h)を2~4日おきにミルクキングして用いた。Teを還元沈取して得た ^{119}Sb は、さらに陰イオン交換により精製した。陰イオン交換樹脂についている ^{119}Sb を0.5M LiOHで溶離し、空気をふきこみSbを五価に酸化した。0.5M HClで所定のpHに調節した ^{119}Sb 溶液を、一定温度にし、一定量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加えて8字型に振とうした。一定時間振とう後、一部溶液をとり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を沈過した後一定量の沈液をとり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加える前の放射能と比較した。

3. 種々のpHの溶液40mlから30mgの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に ^{119}Sb を吸着させた結果を図1に示す。 ^{119}Sb はpH4の0.25M LiClから最もよく吸着することがわかる。

つぎに、pH4の溶液から ^{119}Sb が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に吸着する過程を、速度論的にとりあつかった。 ^{119}Sb の初濃度を a 、時間 t の ^{119}Sb の変化量を x とすると、吸着の速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (1)$$

とあらわされる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に吸着した ^{119}Sb が、脱離するかどうか実験的にたしかめた結果、脱離反応は無視できるほどであった。そこで(1)では脱離反応の項は省略した。(1)式の積分式に得られた結果を代入して、 $n=2$ の時に最もよく(1)式がなりたつことがわかった。また

van't Hoffの微分法により n の値を求めた結果同じく $n=2$ と得られた。これより ^{119}Sb

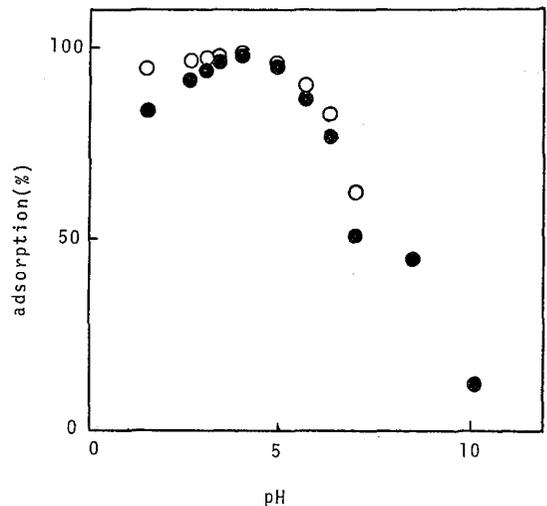


図1. ^{119}Sb の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着のpH依存性
● 50°Cで一時間振とう
○ 50°Cで三時間振とう

は、二次反応で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に吸着することがわかった。吸着温度を 30, 40, 50, 60°C と変えて時間 t と $1/(a-x)$ の関係をプロットしたものを図2に示す。直線の勾配より k は、 1.38×10^{-6} (30°C), 2.05×10^{-6} (40°C), 3.22×10^{-6} (50°C) 5.15×10^{-6} (カウント・分)⁻¹ (60°C) と得られた。

温度 (K) の逆数と k の対数をプロットしたものが図3である。アレニウスの式から吸着の活性化エネルギーは 37 kcal/mol と得られた。これより Sb の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への吸着は化学吸着であることがわかる。^④

pH 領域において、低濃度の Sb(V) は、 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ として存在していると考えられている。また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面は両性的性質を持ち、zero point of charge は pH 6.5 ~ 8.6 と報告されている。本実験を行った pH 4.0 の溶液中では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面は、水溶液から H^+ をとり正に荷電した状態にある。負イオンの $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の近くにくれば、さらにクーロン力で、正に荷電した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に引き寄せられるものと考えられる。得られた吸着の活性化エネルギーがやや小さいのは、吸着にイオン反発が関係していることを示している。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に吸着した Sb(V) は、 Sb-O-Fe の結合をつくっていることは、前回報告したメスバウアー効果の研究により明らかにされた。このように Sb が化学結合をつくっていることから、(1) 式において脱着反応が無視できるほど小さいことが理解される。

本実験で用いた無担体の ¹²⁵Sb 濃度では、pH 1 ~ 10 において、ガラスファイバークラウド紙やガラス器具への Sb の吸着は認められなかった。

^④ 初濃度 a は未知であるが、一連の実験は、一つの stock solution を用いて行われた。

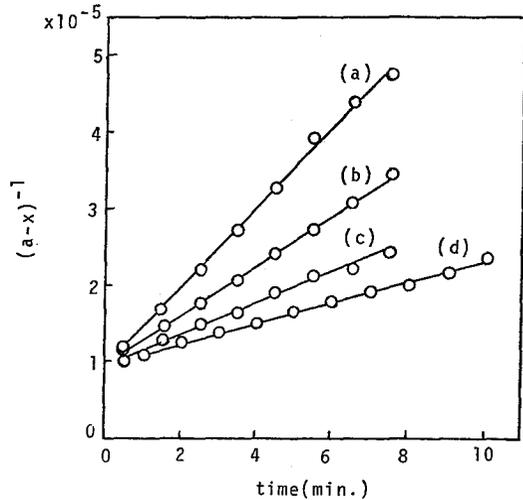


図2. $(a-x)^{-1}$ と吸着時間の関係
(a) 60°C, (b) 50°C, (c) 40°C,
(d) 30°C

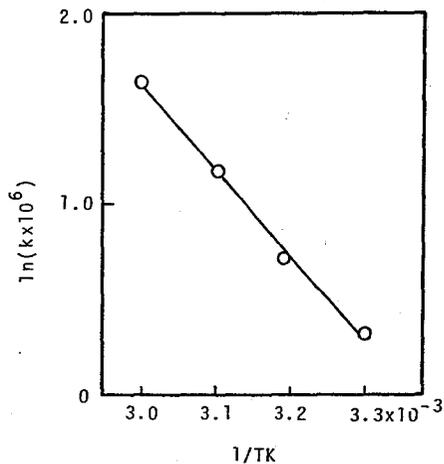


図3. アレニウスプロット

(新潟大理) 橋本哲夫、○高橋邦明、青柳麻実、木村健一、外林 武

1. 造岩鉱物や土壌、砂などの天然物試料からの熱蛍光の測定は、試料の年代や産地に關する知見のみならず、熱履歴や T_m など系列内の放射平衡に關連した情報も秘めている。年代決定法への熱蛍光測定に當ては、 α, β 線の影響を主として考慮する微粒子法と γ 線のみの寄与を考慮する粗粒子法に區別されているが、用いられる白色鉱物に対する α, β 線の熱蛍光感受性に關する基礎研究は必ずしも充分ではない。放射化学的分野では主として鉱物中に含まれる放射性核種の測定などに力点が置かれており、一方熱蛍光測定關係者はこれまで主として物性物理方面からの研究が多く、そのギャップが今日まで埋められていない。しかしながら我々は既に、ホットアトム化学や粒子トラック關係で熱処理過程を取扱って来ており、所謂、物質への放射線作用の熱効果も興味のある課題であった。

熱蛍光自身、放射線の電離、励起作用に基く捕獲(トラップ)電子の脱励起作用であるため、非破壊に近い形で、放射線損傷箇所の回復現象を観察出来る可能性を有している。そこで天然鉱物や海岸砂を用い、天然および人工放射線照射による熱蛍光の基礎的研究のために、連続カラー写真観察による面に關する定性的な情報を温度に關して得ることが出来た。更により定量的な取扱のために、ホトカウンターの光量と温度計からの起電力情報を自作のインターフェースを通してマイクロコンピューターへ導入することに成功し、得られた結果のデータ解析をも行ない得たので報告する。

2. 試料の熱蛍光写真の撮影のための装置は、加熱、测温、撮影装置から成っている。加熱部分は、200 Wの半田ゴテを改造し、ゴテ先部分に刻温のためのクロメル、アルメル熱電対を取り付け、この起電力をX-YレコーダーのX軸に入力させた。撮影は一定時間毎ゆえに、時間測定用に自作したクォーツタイマーからの出力をY軸に入力して、時間に関する温度の關係を得た。撮影装置は、接写拡大用ベローズに取り付けたカメラ(Nikon F3)を用い、自動フィルム移動装置(MD-4)とインターバルメーター(MF-4)を接続して、連続接写撮影が出来るよう組合わせ使用した。

マイクロコンピューターを用いたフォトンカウンティングシステムは図1に示したように熱蛍光の測定と温度の測定を同時に行ない、そのデータを処理し、作図ないしプリントアウトするものである。フォトンカウンターからの出力は、cpsに直され、BCDコードでインターフェースに送られる。熱電対の起電力は、オペアンプで増中(20倍程度)した後、A/Dコンバーター(積分型、12 bit)でデジタル信号に変換され、インターフェースに送ら

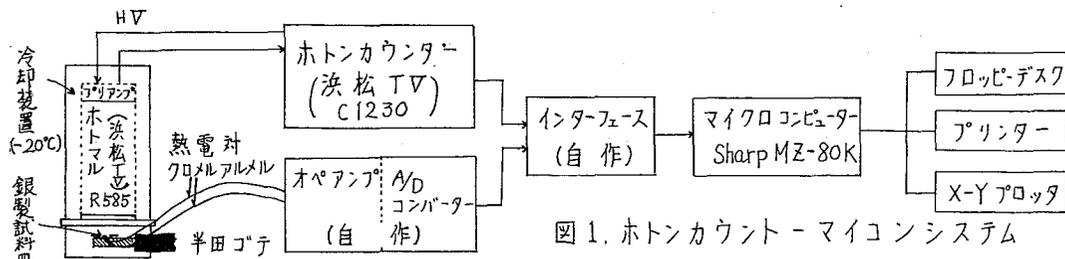


図1. ホトンカウント-マイコンシステム

れる。インターフェースではラッチをかけ1分毎に記憶させた熱蛍光と温度データを、マイコンからの命令によりマイコン側のメモリーに転送させ、これを測定時間(約15分間)中繰返させた。マイコン記憶のデータをフロッピーディスクに移し換え、マイコンにより所定のBASICプログラムによりデータ処理を行ない、熱蛍光グローカーブをX-Yプロッターから得ると共に、希望する温度領域の全カウント数を算出出来るようにした。

3. 岩石薄片試料から得られた熱蛍光の連続変化を白黒写真として写真1に示す。実際のもはカラー写真であり、温度による発色の微妙な変化が見られる。この写真からも、ほぼ200℃前後に強い発光があることが分かる。夕成分の鉱物から成る花崗岩の場合もこれらの鉱物に特有の発色と温度依存性があらわれ面に因する新しい情報を得ることが出来る。

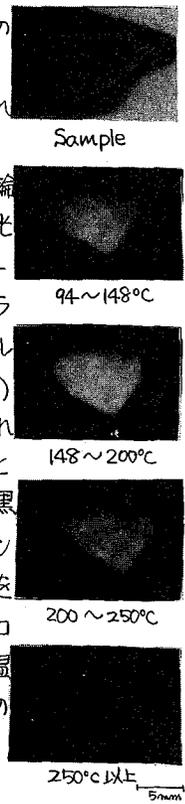


写真1 熱蛍光変化した斜長石(10⁶R, ⁶⁰Co)

熱蛍光量の精密な測定のためには、昇温速度一定下での発光量をもとに論議しなければならない¹⁾ この装置での昇温速度は、一定でないため、発光量に因して補正を施す必要がある。マイコンを用いてのデータ処理のフローチャートを図2に示す。ここでL(N), L_b(N) はそれぞれ試料及びバックグラウンドの光量(cps)であり、T(N)は温度データ(デジタル量)、Nは測定時間(sec)である。試料として海岸砂(10mg)を⁶⁰Coのγ線源で10⁶R照射し、この装置を用いて得られた、補正前のグローカーブを、バックグラウンドカーブと共に図3に示す。400℃以上では、加熱物自身からの黒体放射が始まり、450℃以上の発光量は、バックグラウンドのみならず良いことが分かる。図2のようにデータ処理を行ない、高温側での昇温速度の低下を補正した。真のグローカーブ曲線を図4に示す。図3との比較から補正が高温側で効いていることが分かる。この試料でのグローカーブの総カウントは2.47×10⁷であり、ピークとしての100~250℃では1.15×10⁷、250~380℃は1.13×10⁷であった。

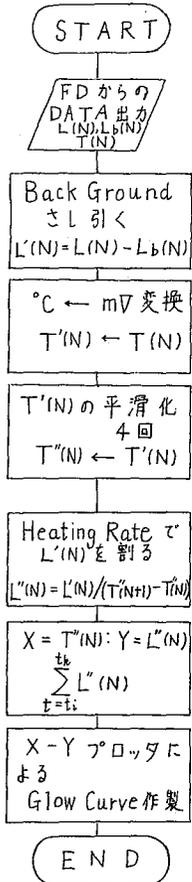


図2. データ処理フローチャート

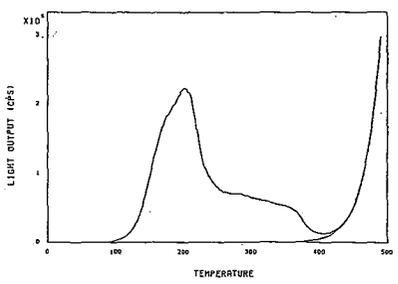


図3 昇温速度補正なしのグローカーブとバックグラウンド

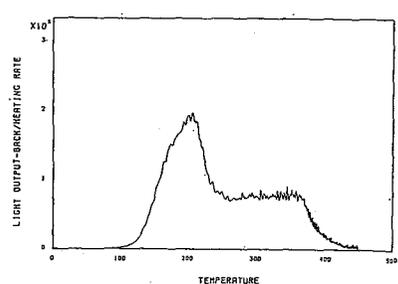


図4. 真のグローカーブ

1) M.S. Tite, J. Waïne; Archaeometry, I 53 (1962)

(新潟大理) 橋本哲夫、○増村修司、草野 恒、外林 武

(1) α線、β線のスペクトル解析に広く用いられているマルチチャンネル波高分析器(MCA)は、多くの情報をもたらしてくれるが、その大量のデータを処理し、より有用な情報を得るには、コンピューターの使用が不可欠である。コンピューターを備えたMCAも市販されているが、価格が高く、またそのプログラムはメーカーにより提供されたもので、ユーザーがプログラムを作ったり改良することは少ない。従来、そのようなコンピューター付のMCAを別とすれば、データ解析は、MCAのデータを記憶した磁気テープや紙テープ、磁気ディスクなどを媒体として、コンピューター室の中・大型コンピューターでなされてきた。ところで、近年のマイコンの進歩はめざましく、大容量のメモリー空間を有するものも低価格で市販されるようになり、スペクトル解析への利用が可能な段階にまできている。その利用形態として、MCAとマイコンをインターフェースを介して接続し、マイコンへのデータ転送を直接行なうことで、それにつづいてデータ解析をそのまま行なうことが考えられる。そこで今回演者らは、MCA(1024ch)とマイコン(シャープ: MZ-80C、メモリー48K)を接続するインターフェースを作製し、MCA-マイコンシステムを得ることを試み、成功したので報告する。また、それを用いたα線スペクトルの解析プログラムを検討してみたので、あわせて報告する。

(2-1) インターフェースの製作にあたり、図-1のようなシステムをデザインした。MCAからの出力は、RS-232C仕様のシリアル信号である。シリアル信号のままマイコンへ直接データを転送することも可能であるが、信号に不明な点があったことや、マシン語プログラムを用いて同期をとる必要があるなど、難しい点が多いため、既にシリアル-パラレルインターフェースを所有していた理由から、パラレル信号に直してマイコンへ入力することとした。シリアル-パラレルインターフェースからの出力はBCDコードで10ケタ分(チャンネル4ケタ、カウント6ケタ)計40 bitである。一方、マイコンが一度に読み込めるデータは8 bitであるので、1組のチャンネルとカウントのデータを読み込むために、MCAからのデータをラッチした後、8 bitずつの入力を5回繰り返す必要がある。さらに、デー

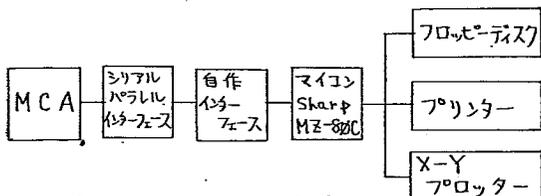


図-1 MCA-マイコンシステム

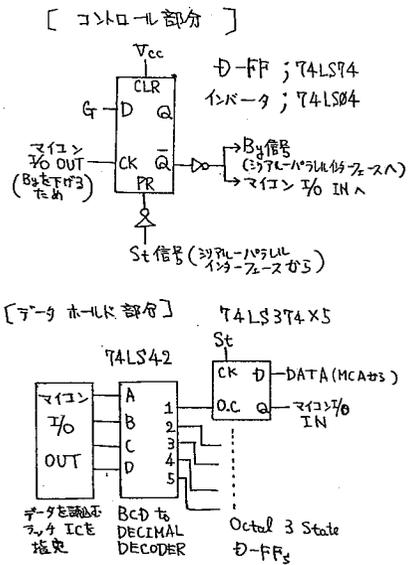


図-2 Byはデータがないようにマイコンから送る信号。StはMCAからデータ転送時に送られる信号。

夕読み込み中に次のデータがこないようにコントロールする信号を出すなど、信号コントロールの必要がある。このデータホールド部分と信号コントロール部分を図-2に示しておいた。このシステムを用いたデータ転送のプログラムは、図-3のようなフローチャートとなっている。このデータ転送プログラムをマシン語で走らせることにより、1024chのデータ転送は約15秒で完了する。これは、シリアル-パラレル変換が律速段階となっているためである。

(2-2) α-スペクトルの解析

γ線にくらべ、α線のスペクトル解析は、線源の状態により自己吸収が大きく影響したり、単一核種からのピークでも、いくつかの近接したエネルギーのピークの複合体となっている場合が多いなど、非常な困難さを含んでいるが、今までいくつかの試みがなされてきた。^{1), 2)} ししながら、これらは中・大型コンピュータでFORTRANにより作成されており、それをそのままマイコンへ適用するのは、記憶容量、処理速度の違いなどから適当とはいえない。そこでそれらを参考にして、α線スペクトルのマイコンでも可能な解析プログラムを試作してみた。

(2-3) プログラムの流れ図は図-4に示したとおりである。問題となるフィッティング関数であるが、これには次のような関数を想定した。(ピークの高エネルギー側と低エネルギー側を別の関数にした)

- ・高エネルギー側: $y = A * \exp\{-2.773[(x-p)/FWHM]^2\}$ (ガウス関数)
 - A; ピークの高さ, P; ピーク中心チャンネル
 - ・低エネルギー側: $y = 2^{1/2} k [e^{zR(x-k)} + e^{zS(x-k)}]^{1/2}$ (但し $z = 2d/(R-S)$)
- これは $y_{x+1} = y_x e^{F(x)}$ において $F(x) = \frac{R+S}{2} + \frac{R-S}{2} \tanh d(x-k)$ としたものである(くわしくは文献1)参照)

プログラムをテストするスペクトルとして ^{210}Po の高さの異なるピーク2つを、チャンネルをずらして合成したものをを用いた。これを解析しフィッティングさせた例が図-5である。この例では、2つのピークの面積比が、1:3.2と解析された。実際は、1:2.7であるので、このプログラムはまだ大きく改良の余地を残している。主に、ピークの低エネルギー側のフィッティングに問題があると考えられる。

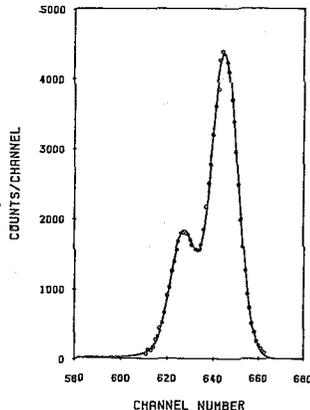


図-5 スプレッド関数による適合
丸印は実際のデータ
実線はフィッティングさせた結果

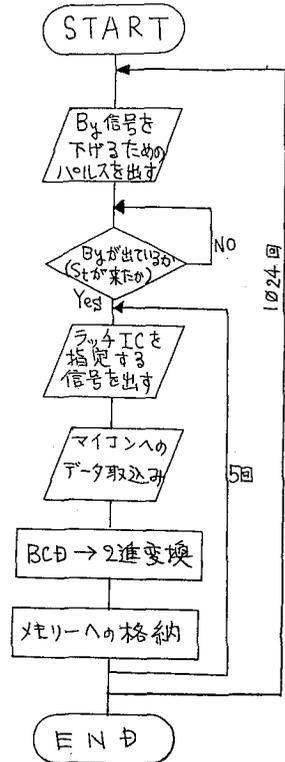


図-3 データ転送のフローチャート

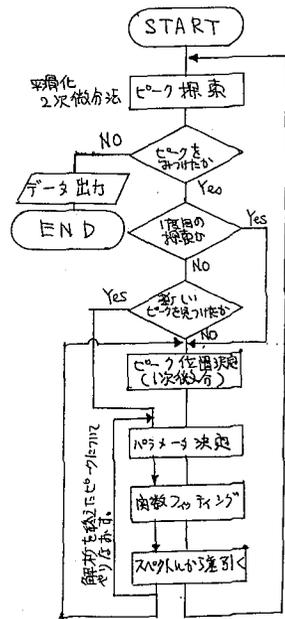


図-4 α-スペクトル解析

1). P. DE REGGE; Nucl. Instrum. Meth., 102, 269 (1972). 2). H. BABA; Nucl. Instrum. Meth., 148, 173 (1978).

(新瀉大理) ○橋本哲夫、半田 隆、青柳義昭、外林 武

1. α 反跳トラックは、1967年にWalkerとHuangにより発見され¹⁾、その年代測定への応用の可能性が示唆されて以来すでに十数年を経て来たが、実際の年代決定への利用は相対法として利用した1例がみられるにすぎず、²⁾ $1/3000$ の感度を有するFission Track法による年代測定法の方が隆盛である。この原因として、 α 反跳トラックが200Å前後の浅いトラックを形成しており、観察が困難であること、白雲母など2~3の鉱物でしか観察出来ていないこと、 α 反跳トラックはU系列以外にTh系列からも生成するためU、Th両方の含量を求める必要があるほか、熱効果によるトラックアニール性質が依然としてわかっていないなどが考えられる。

我々の研究室では、従来より α 反跳トラックの基礎的性質を調べるために、アウチノイド線源を用いて、白雲母上へ生成する反跳トラックとエッチング液への反跳 α 放射性核種の溶出の関係や、³⁾ ^{252}Cf 線源を使用して白雲母表面を照射し、生成したフィッショントラックと α 反跳トラックの比を用いて、 α 反跳トラックの生成効率を求めてきている。⁴⁾ 単一 α 壊変による反跳原子により得られる生成効率を60%としたとき、U系列からは8回の α 壊変で99.9%、Th系列からは6回の α 壊変で99.6%の α 反跳トラック生成効率を与えることになる。このことが事実であり、アニール効果が著しくないならば、 α 反跳トラック年代測定法は有望でありうる。そこで演者らは初心に立ち帰り、天然白雲母上の α 反跳トラック(以下 α -Rec. Tr.と略記)について詳細に調べてみることにし、自発核分裂にもとづくFission Track(以下Fiss. Tr.と略記)との比較を行なってみることにした。

2. 使用した白雲母は、表1に示すように本邦産のものを含め7種類である。産地ごとに白雲母上に α -Rec. Tr.を観察するのに最適なエッチング条件を求める必要があった。今回は(3+1)HF, 25°C, 超音波攪拌の三つの条件を常に一定に保ち、エッチング時間のみを変化させた。超音波の使用により液温が上昇するのを防ぐため、恒温槽を使用し、常に25°Cに保ったエッチングを行なった。 α -Rec. Tr.の観察は全て位相差顕微鏡で、写真撮影により行なった。またFiss. Tr.は、トラック密度が少ないため、直接顕微鏡下で計数した。白雲母中に存在する天然ウランの検出のために、白雲母板を4時間エッチング処理し、自発核分裂によるFiss. Tr.を拡大計数したあと、ポリエチレン袋に封入し、武蔵工大フリーングで5時間(全熱中性子フルエンス $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)照射した。冷却のため6ヶ月以上放置したあと、上記条件で1時間エッチング処理した。中性子誘導核分裂反応により新たに生成したFiss. Tr.を計数することが可能となった。

3. インドMadras産白雲母上に生成している天然 α -Rec. Tr.のエッチング時間による変化を、写真1と図1に示す。エッチング時間の増加とともに小菱形の α -Rec. Tr.は大きくなり、その密度は150分で一定値をとり、更にエッチング時間を増加させると、密度の多い α -Rec. Tr.はお互いに重なり合い判別が困難となる。このようにして得た各種白雲母

1). W. H. Huang, R. M. Walker; Science, 155, 1103(1967). 2). E. G. Garrison et al; Archaeometry, 20, 39 (1978). 3). T. Hashimoto et al; Nucl. Instrum Meth, 178, 437(1980). 4). T. Hashimoto et al; Nuclear Tracks, 4, 263(80).

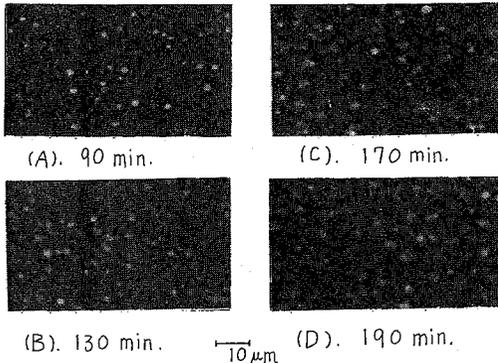


写真1. 天然 α -Rec. Tr.のエッチング時間による変化

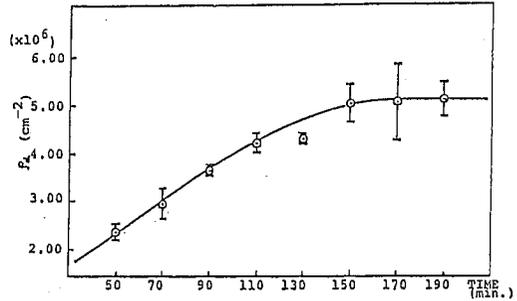


図1. 天然 α -Rec. Tr.の密度(ρ_d)のエッチング時間による変化

の最適エッチング時間(表1参照)を用いて、トラックを計数し、密度に換算した結果を表1にまとめておいた。写真2には、大菱型を有する Fiss. Tr. と α -Rec. Tr.の両方が観察出来るものを示す。

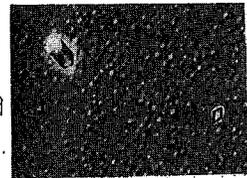


写真2. Fiss. Tr. と α -Rec. Tr.
 10 μ m

これらの結果をまとめたものが表1である。Fiss. Tr.密度(ρ_f)に対する α -Rec. Tr.密度(ρ_α)の比(ρ_α/ρ_f)は、 $1.5 \times 10^4 \sim 5.29 \times 10^3$ となり、各白雲母間でかなりのばらつきがみられる。Fiss. Tr.は α -Rec. Tr.よりも、フェデングに対して安定であることが予想されることより次のような考察から、 α -Rec. Tr.の白雲母中の飛程(R_α)を求めることにした。

$$\rho_f = N_0 \cdot C_U \cdot \lambda_f(U) \cdot T \cdot R_f(U) \cdot \epsilon_f(U) \quad \text{--- (ii)}$$

$$\rho_\alpha = N_0 \cdot T \cdot R_\alpha \cdot \epsilon_\alpha \cdot [C_U \cdot \lambda_\alpha(U) + C_{Th} \cdot \lambda_\alpha(Th)] \quad \text{--- (iii)}$$

両式より、 $\rho_\alpha/\rho_f = (R_\alpha/R_f) \{ [C_U \cdot \lambda_\alpha(U) + C_{Th} \cdot \lambda_\alpha(Th)] / C_U \cdot \lambda_f(U) \}$ --- (iii) となる。

(この式の導入に当って、 $R_\alpha(U) = R_\alpha(Th)$, $\epsilon_\alpha = \epsilon_f$ を仮定した。)

(iii) 式より ρ_α/ρ_f は、 α -Rec. Tr. と Fiss. Tr. のトラック長の比と C_{Th}/C_U 比により支配されていることがわかる。そこで R_f として $21.5 \mu\text{m}$ を採用し、 $C_{Th}/C_U = 4$ を用いて R_α を見積ってみた。その結果を表1の最後の欄に示しておく。 R_α の値は 225 \AA から 638 \AA までにあたり、自然界において、アニール効果により R_α が変化している可能性が示唆される。最長の R_α でも LSS 理論値 (U, Th 系列の平均) の 721 \AA より短くなっており、エッチング可能な α -Rec. Tr. 長さか、実際の飛程より短いためかもしれない。Fiss. Tr. 年代と R_α の短縮化に関する相関関係を調べつつある。

表1. 種々の白雲母上の α -Rec. Tr.とFiss. Tr.の比較

白雲母(産地)	エッチング時間(分)	天然Fiss.Tr.密度(cm^{-2})	天然 α -Rec.Tr.密度(cm^{-2})	α -Rec.Tr./Fiss.Tr.	R_α (\AA)
No.4 BSB (Madras, India)	170	880 ± 30	$(5.05 \pm 0.40) \times 10^6$	$(5.74 \pm 0.49) \times 10^3$	224 ± 48
No.4 DSB (Bihar, India)	190	51 ± 7	$(4.2 \pm 0.3) \times 10^5$	$(8.2 \pm 0.2) \times 10^3$	349 ± 62
No.3 Std.B (Bihar, India)	190	143 ± 12	$(1.26 \pm 0.05) \times 10^6$	$(8.81 \pm 0.82) \times 10^3$	375 ± 75
Na.2 CSSB (India)	210	78 ± 9	$(7.95 \pm 0.65) \times 10^5$	$(1.02 \pm 0.14) \times 10^4$	434 ± 97
No.4 & 5 HS (Brazil)	190	227 ± 15	$(1.20 \pm 0.07) \times 10^6$	$(5.29 \pm 0.47) \times 10^3$	225 ± 44
Korea Mica	210	68 ± 8	$(1.02 \pm 0.05) \times 10^6$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^4$	638 ± 141
Ishikawayama (Japan)	230	43 ± 7	$(4.3 \pm 0.2) \times 10^5$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^4$	425 ± 113

(金沢大理) ○中西 孝・久田友恒・大谷睦美

【はじめに】放射化した固体試料の平面に写真フィルムを密着露出することによって誘導放射能(主として β 放射能)の分布を検出して試料面における諸元素の分布状態などを知らぬ放射化オートラジオグラフィ法である。放射化の方法としては、原子炉での中性子照射が一般的で、照射時間と冷却時間を適切に決定すれば、検出元素をある程度まで選別することができる。また放射化された試料への写真フィルムの露出と併行して β 線スペクトロメトリーを行うことにより、オートラジオグラムに黒化を与えている放射化生成核種のおよその同定ができる。このような放射化オートラジオグラフィ法をいくつかの地球化学的試料に適用して、若干の元素の偏在のようすなどが明らかにされた。

本研究では、複雑な組成・構造の試料に対して放射化オートラジオグラフィ法を適用する際に、フィルムに黒化を与えた核種の同定を各局所に対してより確実に行うことを目的として、オートラジオグラムの黒化度の経時変化を局所的に測定して、各局所で黒化を与えた核種の半減期を求め、さらに半導体検出器による β 線スペクトロメトリーをオートラジオグラムの黒化に対応する試料の各局所に対して適用する方法を検討した。

【実験】本研究で用いた写真フィルムは工業用 X 線フィルム、フジIX-100, IX-150である。このフィルムの現像は、恒温槽中に置いたレンドール液で行った。現像されたフィルムの黒化度の測定には、顕微鏡とこの写真撮影用光度計を用いた。黒化度からフィルムに照射された β 線量を評価するために、Amersham製の ^{137}Cs 線源(1974年12月1日で11.78 μCi)からの β 線を一定の条件下で種々の既知時間照射したフィルム(標準フィルム)を用意し、被検フィルムと同時に現像して ^{137}Cs からの β 線をどれだけ照射したのに相当する黒化度であるかを求めた。

一方、 β 線スペクトロメトリーは、表面障壁型Si半導体検出器(有効層の厚さ2mm)を用いて行い、 ^{137}Cs と ^{207}Bi の薄層線源によりスペクトロメターのエネルギー較正をさせた。放射化した試料面の目的とする局所のみからの β 線を検出するために、直径1mmの孔のあいた鉛板(2mm厚)をコリメータとして使用した。

岩石などの薄片試料の中性子放射化は、立教大原研と武蔵工大原研のTRIGA II型原子炉で行った。写真フィルムは黒色の薄いビニル袋に封入しておき、袋の外から放射化した試料を密着して試料からのルミネッセンス光による感光を防ぎながら露出を行った。

【結果と考察】 ^{137}Cs 線源からの β 線を照射した標準フィルムについて得られた、 β 線照射密度とフィルムの黒化度の関係の一例を図1に示す。この曲線のようなものは、現像液の温度、現像時間によって変化し、被検フィルムと同時に標準フィルムを必ず現像する必要がある。なお、 ^{60}Co の γ 線500mRの照射は、 ^{137}Cs からの β 粒子 5×10^7 個/cm²を照射したのに相当する黒化度しか与えず、 γ 線の黒化度への寄与は少い。黒化度は $\log \frac{I}{I_0}$ として測定したが、入射光の強さ I_0 を変化させても再現性よく吸光度が測定された。

中性子放射化した標準岩石JG-1の薄片試料について得られた放射化オートラジオグラムの黒化度の変化(露出時間は一定)に対し、図1に示すような検量線によって β 線照射率

(相対的)の経時変化を求めたところ、図2に示す結果が得られた。この場合、150~180時間の冷却では、 ^{24}Na とともに ^{46}Sc 、 ^{59}Fe 、 ^{60}Co などがβ線スペクトルで検出されているが、図2の結果を得た局所では、 ^{24}Na が黒化に大きく寄与していることが、黒化度から求めたβ線照射率の減衰が ^{24}Na の減衰に一致することからわかる。さらに冷却時間が長くなると黒化度の変化は少なくなる。そして、得られる放射化オートラジオグラムは図3に示すようなものとなり、β線スペクトルには ^{46}Sc 、 ^{59}Fe 、 ^{60}Co などが検出される。これらの核種がオートラジオグラムのどの部分の黒化にどのように寄与しているかに興味をもたれるが、特にJG-1においてCo濃度の定量値にバラツキのあることが知られていることから、放射化したJG-1薄片面上の ^{60}Co が含まれるsiteの分布をβ線スペクトロメトリーにより調べた。すなわち、オートラジオグラムの黒化像に対応させながら放射化された薄片の各局所でβ線のエネルギースペクトルを測定した。その結果、非常に局在して放射化オートラジオグラムに強い黒化を与える部分(図3で白く見える部分、β線スペクトルの(B)に対応)に ^{59}Fe とともに ^{60}Co が存在することがわかった。黒化の弱い部分(図3で灰色の部分、β線スペクトルの(A)に対応)からは、 ^{60}Co 、 ^{59}Fe に帰属できるβ線がほとんど検出できなかった。なお、CoとFeが局在する部分にUも濃集していることが、フィッシュボントラック法によりわかった。

このように、放射化オートラジオグラフ法に黒化度の定量的測定とβ線スペクトロメトリーを導入することにより、局所的に存在する放射化生成核種のいくつかのものを同定をより確かにすることができるようになった。

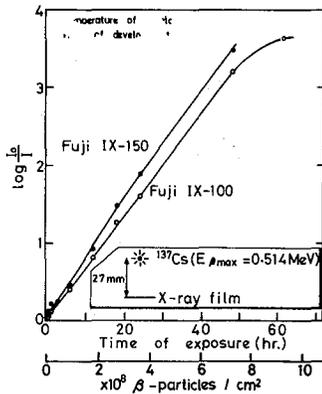


図 1.

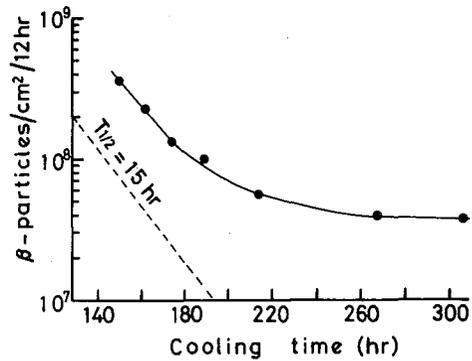
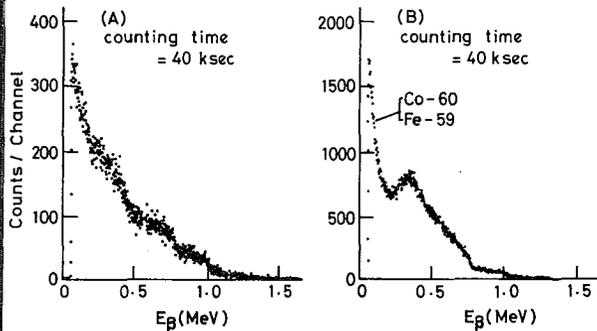


図 2.



図 3.



(金沢大理) ○中西 孝・江倉初美・阪上正信

【はじめに】 α 線が集積回路の誤動作の原因となることが知られてから、電子学部品材料、とくに集積回路素子を格納する磁器の表面からの α 線放射率を低減化する必要性が高まり、素子格納磁器およびその製造原料について低レベルの α 放射体を測定・評価する方法の確立が緊急性をおびた課題となった。現在とりあえず目標とされている、素子格納磁器表面からの α 線放射率は $10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ 以下で、さらには $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ 以下が必要とされている。このような低レベルの α 線放射率を測定する必要性に対しては、 α 線検出の時間と面積を大きくすることのできる α トラック法に実用性が期待できる。この α トラック法には試料への α トラック検出材密着を多数試料について同時に併行させることのできる利点がある。一方、素子格納磁器表面からの α 線の放射体の一つに U が考えられ、微量 U の定量法としてフィッシュントラック法が高感度で信頼性も良く有効と考えられる。

本研究では、集積回路素子格納磁器およびその製造原料について、 α トラック法とフィッシュントラック法により α 放射体を測定・評価することを検討した。

【実験】 1) α トラック法 α トラックの検出材として、Kodak CA 80-15 と CR-39 (ソーラ オプティカル ジャパン社製) を用いた。 α トラックのエッチングは、Kodak CA 80-15 については、 60°C の 3N NaOH で 40 分間行い、CR-39 については、 70°C の 6N NaOH で 30 分間 ~ 6 時間、 30°C の 6N NaOH で 12 ~ 108 時間行った。 α トラックの観察と計数は、倍率 100 ~ 1000 倍の光学顕微鏡で、顕微鏡写真法と顕微鏡の視野をのぞきながら直接読みとる方法で行った。

2) フィッシュントラック法 素子格納磁器製造用の各種原料の粉末をプレス固化したものの および希硝酸で超音波洗浄した焼成磁器の平滑面に、濃硝酸で充分超音波洗浄した上質の白雲母を密着固定して、武蔵工大原研の TRIGA II 型原子炉の照射溝 ($\phi \approx 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) で 5 ~ 59 時間の照射を行った。 U 濃度定量用の比較標準として、 U 濃度既知の黒曜石、JG-1 の粉末をプレス固化したものをを用いた。なお、試料ごとにステンレス板の小片をつけ、誘導放射能 ^{51}Cr の比放射能から中性子束密度の補正をした。白雲母表面のフィッシュントラックのエッチングは室温の 46% HF で 45 分間行い、400 ~ 1000 倍の倍率で顕微鏡写真を撮影し、写真の上でトラックを計数した。

【結果と考察】 1) α トラック法 まず、CA 80-15 と CR-39 を U 入ガラス (U 濃度 14.78%) に一定時間密着して α 線を照射し、 α トラック法による α 線の検出効率を検討した。すなわち、確実に α トラックと判定されるもののみを計数した場合に観測される α トラックの生成率 (α -tracks $\cdot \text{cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$) と、半導体検出器を用いる α 線スワクトロメーターで測定された U 入ガラス表面からの α 線放射率 (α -particles $\cdot \text{cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$) を比較し、表 1 の結果を得た。ブランクの α トラック密度の値も表 1 に示す。 α トラックの検出効率¹⁾がそれほど高くはない原因として、トラックと判定する基準をかぎりきびしくしているためと考えられる。焼成された磁器試料に 1590 ~ 8589.5 時間密着しておいた CA 80-15 で観測された α トラックの生成率 (ブランクを補正) の値を、フィッシュントラック法によって定量した U 濃度との関係で図 1 に示す。 $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{hr}^{-1}$ という表面 α 線放出率の試料に対し、2400 時間

(100日)のαトラック検出材の密着と、5cm²の顕微鏡観察(約95時間を要する)を行い、α線検出効率40%とした場合、正味に観測されるαトラック数は48個にしかならず、ブランクを低減化することが必要である。

2) フィッシュオントラック法

フィッシュオントラック法による素子格納磁器およびその原料中のUの定量結果を表2に示す。用いた白雲母のブランク(表2)から考え、10ppb程度以上のU濃度の定量が可能と考えられる。一部の試料については、他の研究者とのクロスチェックも行い、また、目下²³²Uトレーサーを添加してUを化学分離後、電着線源を作成してαスペクトロメトリーを行う方法によってU濃度を定量することも行っている。なお、表2の中で、**印を付した磁器試料は、低U含量の原料(**印)を使用して製造されたものであるが、その磁器を図2のように切断して、断面についてU濃度の分布を調べたところ(図2)、表面部が何らかの原因でUの汚染を受けていることがわかった。なお、0.1ppmのU濃度の磁器表面でのα線放出率は、²³⁸Uと²³⁴Uだけを考慮した場合、約0.009cm²・hr⁻¹である。

表1. αトラック法によるU入ガラス表面からのα線(0~4.8 MeV)の検出効率

αトラック検出材 (エッチング条件)	αトラック生成率(α-tracks・cm ² ・hr ⁻¹) α線入射率(α-particles・cm ² ・hr ⁻¹)*	ブランクの トラック密度 (cm ⁻²)
Kodak CA 80-15 (60°C, 3N NaOH; 40分)	$\frac{4660}{11900} \approx 0.39^{**}$	130±58
CR-39 (70°C, 6N NaOH; 150分)	$\frac{5830}{11900} \approx 0.49^{**}$	202±48 181±32 66±20***

* α線スペクトロメトリーによる

** 約10%の付帯誤差が見積られる

*** 表面の約10μmを研磨により除去して得られた面での値

図1. 磁器表面でのU濃度とαトラック生成率

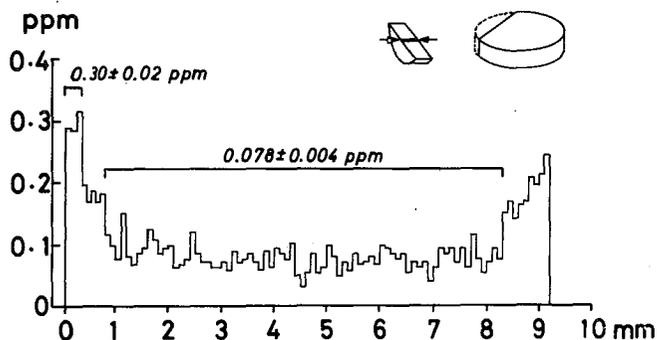
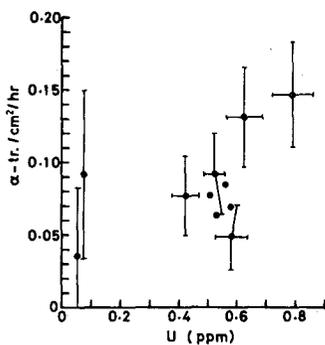


図2. 焼成磁器中のU濃度分布

表2. U濃度の定量結果

Sample	U content (ppm)
Al ₂ O ₃	
(KC19790828-A-1)	1.47 ± 0.11
{ -B-1-1)	1.49 ± 0.12
{ -B-11-1)	0.792 ± 0.072
{ -C-1)	0.788 ± 0.027
{ -C-1)	0.073 ± 0.017
{ -C-1)	0.076 ± 0.005
{ (KC19801024-A)*	0.060 ± 0.004
{ -B)*	0.167 ± 0.009
{ -C)*	0.0073 ± 0.0009
{ (KC19810513-A-1)*	0.040 ± 0.008
{ -A-2)*	0.095 ± 0.017
{ -A-3)*	0.110 ± 0.019
TiO ₂	
(KC19790828-T0)	0.181 ± 0.027
MnO ₂	
(KC19790828-M)	<0.027 ± 0.013
(KC19810513-P-1)*	0.0028 ± 0.0027
Talc	
(KC19790828-T)	0.377 ± 0.045
Lime	
(KC19790828-L)	0.152 ± 0.025
Cr ₂ O ₃	
(KC19810513-P-2)	~1.77
CoO	
(KC19810513-P-3)	~5.75
SiO ₂	
(KC19810513-S-1)*	0.023 ± 0.007
CaCO ₃	
(KC19810513-S-2)*	0.116 ± 0.016
Ceramic specimen	
(KC19790823-T ~ 10)	0.422 ± 0.047
(KC19801212-CD20ARL)**	0.789 ± 0.069
surface	0.30 ± 0.02
inner part	0.078 ± 0.004
(KC19801212-CD20LU)**	
surface	0.35 ± 0.02
inner part	0.057 ± 0.003
(KC19810513-C-1-I)**	
surface	0.25 ± 0.02
inner part	0.070 ± 0.004
(KC19810513-C-1-II)**	
surface	0.36 ± 0.03
inner part	0.079 ± 0.005
Blank muscovite	<0.0055
	0.0014 ± 0.0003
	0.0047 ± 0.0022

ポスター発表

第2日: 10月8日(木)

ポスター発表

第2日：10月8日(木)

2P01-2P04

1. はしがき

アクチノイドとその周辺元素の核種は核種図表から見ると特異な一群を形成している。このことは常識的になってきているようでありながら従来十分認識されていない部分もあり、この点、それを明らかにしておく必要がある。

Seaborg が示した図によると、中性子数を横軸、陽子数を縦軸の原子核の不安定性の海の中でふつうの安定核種が半島のように長く延び、その突端から先方に超重元素の島がある。殻模型による double magic number の位置 ($Z=114, N=184$ あるいは 196) および ($Z=164, N=318$) がその2つの候補である。

Seaborg だけでなく他の研究者も超重元素の手前、半島突端の辺り——すなわちアクチノイド近辺については何も言及していない。しかしこの部分はわれわれがいわば現代の“Nuclear Age”を生きている関係上きわめて重要なものであり、核種図表をどう見るか、また核種図表をどう使うかということに関連して考え方を洗い直すことは意義のないことではなからう。

2. 核種図表の作製

“Table of Isotopes” (ed. Lederer & Shirley) 1978年版を用い、半減期1秒以上のすでに知られている核種を採用し、核種図表を作製したところ図1のようになった。半減期1秒という限界は若干便宜的なものであるが、あとで示すようにこのレベルを7に1ケタあるいは2ケタ移動しても大勢に変化はなく、1秒というレベル設定は適当であることがわかる。図中で黒いネ形は天然存在の安定核種、斜線をひいたのが半減期 10^9 年以上の天然放射性核種、白いネ形はそれ以下の放射性核種である。

図に示すようにアクチノイドと周辺核種は本島部分から離れ、島のように浮上っている。

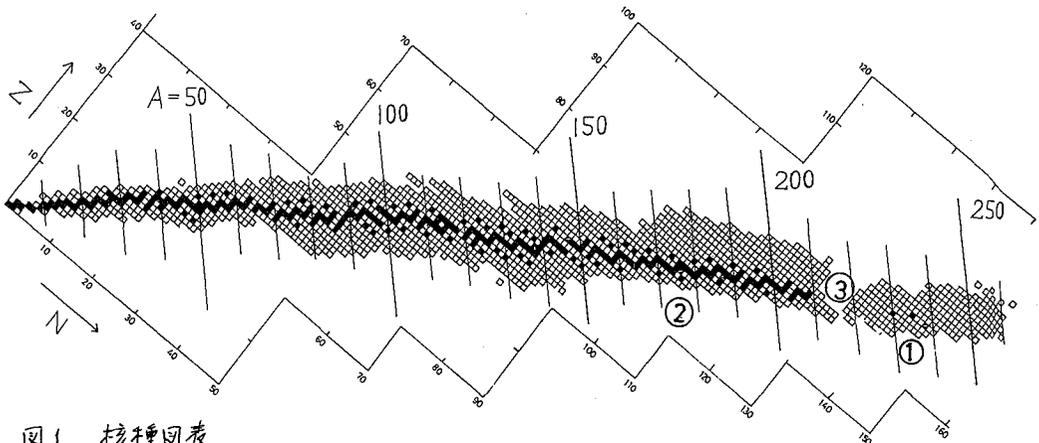


図1. 核種図表

- 1. アクチノイド砂州
- 2. 本島
- 3. α 不安定性湾

先程述べたレベル設定を変えれば島の大きさは変る。短半減期RIまで含めればアクチノイドを中心とする島は本島に接続する。比喩的に言えばこれはアクチノイド砂州 (Actinoid Sand Bar) とでも言うべきものであり、設定レベルの変動によって本島とつながったり離れたりする。

3. 考察

以上のようにアクチノイド砂州ができる原因は $Z=82$, $N=126$ の double magic を過ぎたあとの原子核の不安定性、とくに α -instability の増加によるところが大きい。さらに β -stability line 上で安定性の増す領域では α -instability との競合が問題となる。また A がずると大きくなると $N=152$ の中性子 magic number の存在にもかかわらず、自発核分裂の確率が増大し半減期は短くなる。このようにして図1のアクチノイド砂州が形成されている。

本島と砂州との切断を裏付けるためにつぎのような計算が可能である。Wapstra の α decay energy の systematic な図表から各核種についての α 壊変の半減期は量子力学的考察からつぎのようになる。

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{\omega \exp(-\chi)}$$

$$\chi = 2(2m)^{1/2} \frac{2Ze^2}{E^{1/2}} [\arccos y^{1/2} - y^{1/2}(1-y)^{1/2}]$$

$$y = Ea/2Ze^2$$

ここで ω は α 粒子が障壁に存在する頻度、 m は α 質量、 E は α 壊変エネルギー、 a は核の有効半径である。

β 壊変と EC 壊変に対しては山田らの gross theory から半減期の計算ができ、図表が与えられている。

以上を合わせて $Z=83 \sim 90$ の領域の各核種について計算をおこなった。実測値と比較したのが図2である。

図が示すように $N=126+2$ で極小ができる。また左の極大は $N=126-1$ であり、126 の magic number のものではない。右側には β 安定線上の極大が見える。計算値と実測値はほぼ一致している。

図2は丁度湾の断面図のようになっており、図1の③に対応している。左のピークは順次 Z の増大とともに低くなる様子が見られる。右のピークは逆に順次高くなる傾向がある。

同様の計算を β 安定線上の核種についておこなうこともできるが、結果は $Z=84 \sim 85$ での切断を示す。

図1のような核種図表は長寿命アクチノイドの消滅処理や、核分裂性物質の増殖の考察のさいに有効に用いられるものと思われる。

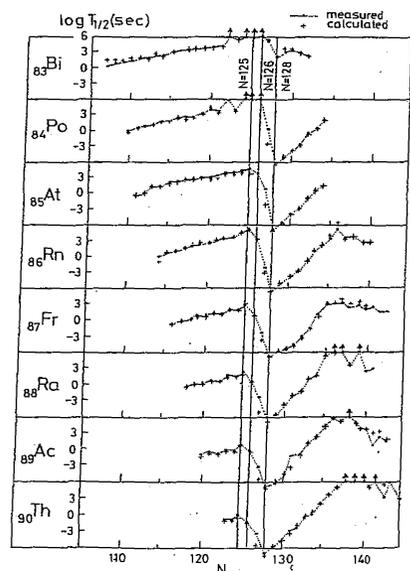


図2. $Z=83 \sim 90$ 領域の各核種の半減期

(京大原子炉) 松下録治 ○小山睦夫

1. はじめに

近年多元素同時定量法として高感度の種々のスペクトロスコープが登場しつつある。機器化、コンピュータ化も進み、ハードウェアが年々にはいり、それなりの知識と若干の経験と積みあげ、どこでも何時でも必要に応じて分析データの生産は簡単に行えるようになりつつある。つまり高感度、多元素同時定量性という中性子放射化分析の特徴の大部分が他の方法にも具わって来たのみか、環境生物等の研究分野では他の方法の方が、定量に値する元素種のカバレッジも広くなっている。それでは、全ての極面でコンピュータを失っているかと言えば、必ずしもそうではない。放射化後は器具試薬等からの汚染は定量の大きな障害にはならないことは、他の方法にはない長所として残っている。試料の溶解分解の必要性が生じる固形試料の場合には特にそうである。多元素同時定量性については、中性子スペクトルを簡単に明らかに出来る方法があれば、未知試料をいかなる原子炉の照射場で照射しても、検出される全ての元素の定量が可能となる絶対法が有利となる。そのためのモニターとして、熱中性子断面積とレゾナンスインテグラルの大巾に異なる元素群および中性子温度に敏感な核種を加えて、アルミニウム合金線および箔を製作しつつある。

2. 合金箔の作製

標準としては、つぎのような諸性質を持っていることが望ましい。

- i) 均一性が良好であること。
- ii) 保存性に優れ、取扱いが簡単で絶対量が正確に秤れること。
- iii) 中性子の自己遮蔽が無視できるマトリックスであること。
- iv) 耐放射線性、耐熱性にすぐれ、一度に大量作製できること。
- v) 測定精度を上げる意味で半減期が短かすぎないこと。

以上の条件を考慮して表1の様な合金を製作した。作製法は、比較的濃度の高い母合金を作り、これを純アルミに溶解し、メルトを急冷したのちセーパー加工し、セーパー屑を混合洗浄したのち圧延して線または箔にする。

表1. 合金濃度と反応特性

元素	核種	濃度	熱中性子断面積	共鳴積分 (R.I.)	中性子温度 敏感度
Co	⁶⁰ Co	1, 0.1, 0.01 %	37.5 barn	75 barn	敏感
Au	¹⁹⁷ Au	0.03, 0.01 %	98.8 "	1550 "	"
Sb	¹²¹ Sb	0.16 %	6.2 "	180 "	"
	¹²³ Sb		4.0 "	120 "	"
W	¹⁸⁶ W	0.1 %	38.4 "	420 "	"
Dy	¹⁶⁴ Dy	0.1 %	2600 "	800 "	"
In	¹¹³ In	1.0, 0.02 %	7.8 "	158 "	"
	¹¹⁵ In		161 "	2600 "	"
Lu	¹⁷⁶ Lu	0.05, 0.005 %	2050 "	2400 "	敏感

3. 分析結果

アルミニウム合金箔は、 $50 \times 300 \times 0.2 \text{ mm}^3$ で夫々 20 枚程度、重量では 1~2 kg 作製している。均一性の検討のためには、箔の両端から 5~10 mm 平方の試料をランダムに切り取り角柱状に積み重ねてラビットにつめた。Lu, Au, In は pm-2 で 50 分照射を数回くり返してフラックス勾配と消去する配慮を加えた。測定は一試料数回くりかえした。図 1 のエラーバーは、くり返し測定の標準偏差である。全ての合金について標準偏差は 0.8% 以内になっており、実用に供して充分の正確さが得られると考へる。オートラジオグラフィでミクロの均一性のチェックの結果も発表する。

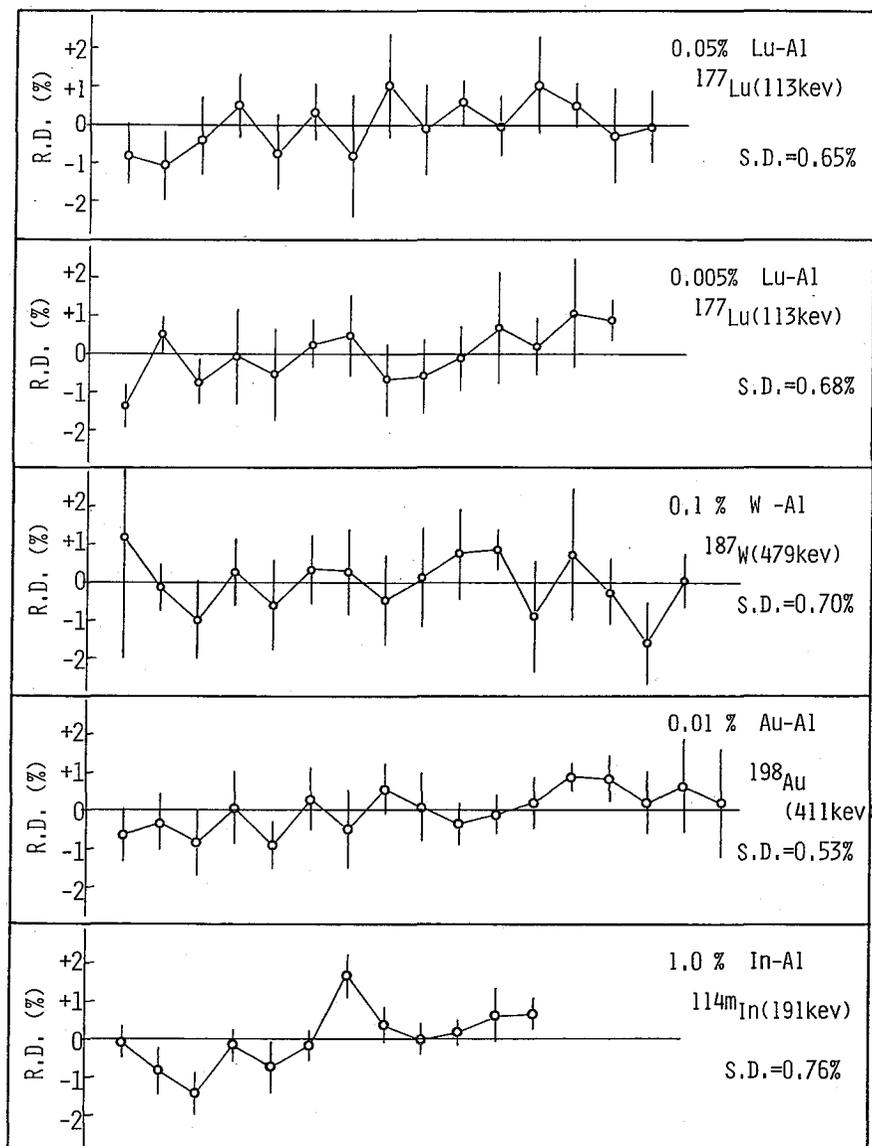


Fig. 1. Homogeneity check of aluminum alloys.

R.D.: relative deviations from mean values.

(京大原子炉・京大農*) ○白川正広、高田実弥、片山幸士*、小山睦夫

1. はじめに

マリロの立場、たとえば、生物地球化学的な立場から見れば、地表において植物は元素の循環過程に何かしらの役割を担っているであろうし、実用的立場からすれば、生物探査のように有用鉱物資源の発見にも役立つことになる。さらに、生物学の立場からは、植物種と無機イオンの集積について系統立った研究があり得よう。一方、植物生理学のおよび分子レベルのマリロの観点からは、無機イオンの吸収、生体内における輸送、機能、構造や役割についての多方面の研究がある。最近、高城らによるイネ科植物の鉄イオン吸収に関係するムギネ酸の発見は、この方面での一つの大きな成果であった。我々は、当面は、土壌、水等の環境要因とそこに生育している植物種の無機イオンの関係を描きだすため、各論的データの集積を行ない、最終的には、無機元素マップや、進化の系統樹との関係の様なものを描ければと考えている。しかし、他面では、このようなマリロの関係を注意深く解析すれば、マリロの立場からの研究に示唆する所のもの数多く見つかる可能性もあると思っている。

2. サンプルング

地点：滋賀県朽木村小川の古成層より成る山林、同県大津市桐生町の花崗岩、ペグマタイトより成る山林、大阪府泉南郡熊取町の大阪層群粘土層より成る山林および当実験所敷地内の4ヶ所を定常のサンプルング地点として、主として樹木の葉を対象として、季節変化、土壌・水との関係等を数十種の植物について調べてきた。これらに鹿児島県始良郡のミラス台地、桜島の溶岩地帯、沖縄県本島北部の琉球大学演習林、および、石灰岩地帯、石垣島の古銅輝石安山岩地帯、花崗岩地帯で大規模のサンプルングを行なった。また、青森県、宮城県、高知県、鳥取県の一部でも小規模のサンプルングを行なった。いずれの地点でも、マツ、スギ、サクラ、ツバキのように、本州以南で生育している植物は、相互比較の基準とするために極力採取に努めた。土壌は、可能な場合には、A、B、Cの各層のサンプルングを行なったが、表面土壌に止まった場合が多い。土壌からしみ出る水のある場合には、その水、近くの小川、本流等の水を採取し、テフロンビーカーで沸点以下の温度で蒸発乾固した。採取した植物葉は、できる限り早い機会にイオン交換水をしみこませたガーゼで表面の付着物を拭い、純水をふりかけて風乾し、最後に60°Cで24時間乾燥し保存した。

分析：中性子放射化分析は、目的によっては、万能でも最適な方法でもない。しかし、灰化しないで、そのままの状態での元素を同一試料を分析できることが特徴の一つで、それ故に、他の方法を行なう前に一度は試みておく価値がある。全ての放射化分析は、Co、Sb、Uの3標準で中性子スペクトルを求める絶対法で行なった。この方法では、系統誤差は、用いる核データの不正確さの故に生じるが、分析データのコンシステンシーは保たれ、偶発誤差のチェックは簡単に行なえるため、この種の研究には適している。一試料平均、25元素、全体では、45元素が定量できている。

データ：現在までに数万個にのぼるデータが集められている。データの管理は、人間の手にはおえないので、格納、検索、整理等は、全て、コンピュータ化した。

3. 結果

この種の調査結果の解析は、多元的に行なう必要がある。詳しい解析結果は、発表時に述べることにし、ここでは、全体像の把握のため、地域に関係なく植物種のみ注目して、最も高濃度を示した植物種を表1に示す。この表中、Al, Mn, Co, Zn, Br, Cd, 希土類の集積植物は、たまたま或る特定の地域で最高値を示すばかりでなく、土壌、水等の環境要因が変っている地域の中でもいつも最高値を示す場合が多い。図1~5には、主な元素について、特定の植物種に限って分布の幅とパターンを示した。

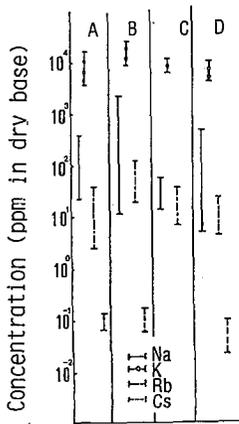


Fig. 1 Alkali metal ions.

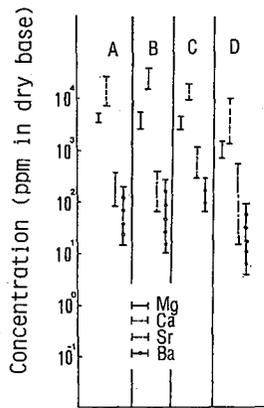


Fig. 2 Alkaline earth metal ions.

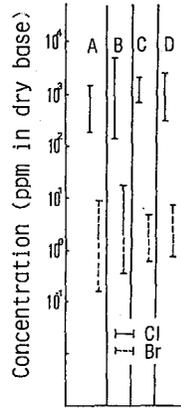


Fig. 3 Halogen ions

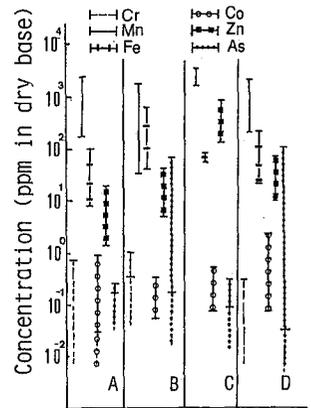


Fig. 4 d-Transition metal ions.

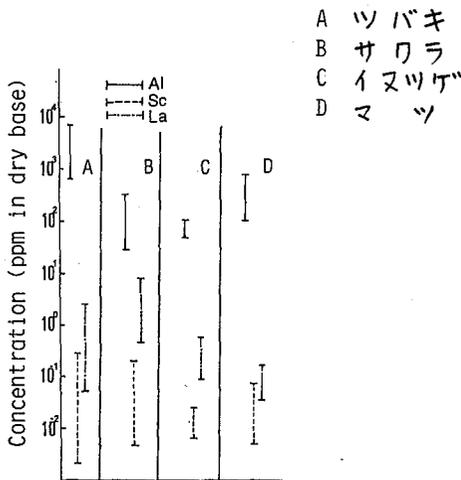


Fig. 5 Al, Sc and La.

- A ツバキ
- B サクラ
- C イヌツゲ
- D マツ

Table 1. Species showing maximum concentrations of versatile elements.

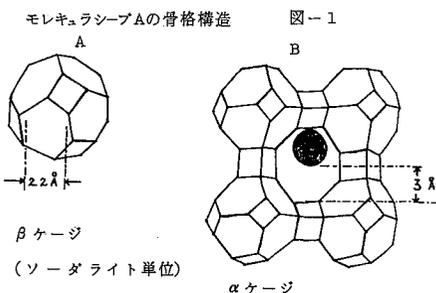
Element	ppm	Species	Family
Al	1.0(%)	ヒサカキ	(ツバキ科)
Sc	0.3	ヒサカキ	(ツバキ科)
V	1.5	サクラ	(バラ科)
Cr	3.7	マシヤブシ	(カバノキ科)
Mn	2.5(%)	コシアブラ	(ウコギ科)
Fe	820.	ヒメヤシヤブシ	(カバノキ科)
Co	9.2	リョウブ	(リョウブ科)
Cu	34.	ヤブムラサキ	(クマヅラ科)
Zn	850.	イヌツゲ	(モチノキ科)
Br	180.	メタセコイヤ	(スギ科)
Rb	167.	ゼンマイ	(ゼンマイ科)
Cd	9.0	イヌツゲ	(モチノキ科)
Ba	880.	ウラジロ	(ウラジロ科)
R, E. (La)	160.	ウラジロ	(ウラジロ科)

高野武美, 伊藤泰男 (東大原セ), 児島弘直 (山梨大工),
松岡伸吾, 田村孝章 (東大工)

原子炉内で核分裂で生じる放射性希ガスのうち、半減期の長いKr-85($T_{1/2}=10.8$ 年)は、再処理場で分離、捕集した後数十年にわたって安定に貯蔵されねばならない。我々はKrをゼオライトに包蔵させる方法、金属中にイオンバタリングで埋め込む方法等を研究しているが、いずれもKr量を重量測定法で評価するのは困難な事情がある。そこで放射化分析の非破壊性に着目した。ここではゼオライトに包蔵されたKrについての結果を報告する。

ゼオライトはアルミノケイ酸塩の一種であり、

$$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ | & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}- \\ | & | \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$$
 の網目状構造をとって図1-Aのソダライト単位をつくっている。この内部は最大内径6.6Åの空孔でβケージとよばれている。ソダライト単位がさらに結合してより大きい空孔(αケージ)をつくるがその入口は図1-Bの8員環面であり、入口径は8員環面付近にある1価イオンの大きさによって決まる。



ここで用いたモレキュラシープ3A(MS-3A)はこのイオンが K^+ であり、入口径は3Åである。高温高压でMS-3Aと接触させると、Kr(3.6Å径)はケージに押し込められ、常温では容易に離脱しないことが知られている。これを包蔵という。

ゼオライトは吸湿が激しくしかも吸着水の有無がKrの離脱挙動に影響することがわかってきた。そこで放射化分析によって次の点を検討した。

- (1) Na, Kを内部標準と考え、放射化分析によるその定量から(吸着水の量を差し引いた)ゼオライトの絶対量を知ること。
- (2) Krの放射化分析から、Krの包蔵量を決定すること。
- (3) 種々の処理を加えたKr包蔵ゼオライト試料について(1),(2)の測定を行ない離脱挙動を調べる。

(1) Naを内部標準としたゼオライトの定量

よく乾燥したMS-3Aをグローブボックス内で精密に秤量し、Na含有量を放射化分析によって決定する。放射化分析はJRR-2気送管($\phi_{\text{管}} \sim 5.4 \times 10^4$)で3分間照射し、約3時間後にγ線スペクトル分析した。ここで用いたMS-3Aについては、 $3.93 \pm 0.07 \text{ wt\%}$ のNa含有量であること、同一LOTについてはこの値のバラツキは小さいことがわかった。

(2) Krの定量

$^{84}\text{K}(\alpha, \beta)$ 反応でできる $^{85\text{m}}\text{Kr}(T_{1/2}=4.4\text{h})$ からの149.5 keVのγ線を測ることによって定量した。Krの標準試料は、定容・定圧でガスの溜めに量りとったKrガスを液体窒素温度で活性炭に吸着させて石英管に密封したものを用いた。

Kr包蔵ゼオライトは300°C、1000気圧で圧入してつくった。この試料を熱中性子放射化したあとのγ線スペクトルを図2に示す。Na, Krの放射化による定量からKr包蔵量は $140 \pm 3 \text{ mg/g MS-3A}$ と求められた。これは圧入れ直後に重量測定で求めた値 (67 mg/g MS-3A) よりやや少ないが、放射化を行なうまでの貯蔵期間の間に一部離脱していたものと考えられる。

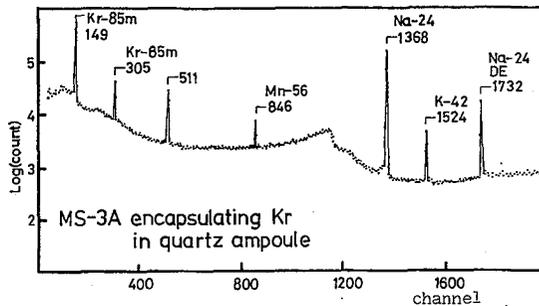


図-2

(3) Krの離脱挙動の研究例

Krの離脱の難易は貯蔵環境に大きく依存する。吸着水の影響を調べるため乾燥状態を保った試料と吸湿させた試料について検討した。Kr包蔵ゼオライトを真空中で200°Cまで昇温して脱水したあと2つに分け、一方はそのまま石英管に封入し(乾燥ゼオライト)、他方は空気中に放置した(吸湿ゼオライト)あと封入した。封入後0~14日おいて放射化分析したが、この経過日数の間に離脱したKrはアンフル開封前後の計数差から知ることができる。

表1の(6)欄が示してある。半減期補正に用いた $T_{1/2}$ が2桁の精度しかないこと、開封の技術的問題(これは今後解決される)があつて精度は十分でないが、吸湿ゼオライトではKrは既に離脱しており(表-B(4)欄)封入後の離脱も大きい(表-B(6)欄)ことがわかる。

上記実験に用いた吸湿ゼオライトを再度乾燥させて同じ検討を行なった結果を表2に示す。Kr包蔵量は4.4~4.8%と少ないが、Krの離脱は少ない。

以上から吸着水の有無が離脱に大きく影響するサイト、としないサイトの2つ以上あることが明らかである。このようなサイトと離脱の機構についての推論を含めて報告する予定。

表-1 比較的Kr包蔵量の大きいMS-3AからのKrの離脱挙動

A. 乾燥ゼオライト

試料番号	(1) 経過日数	(2) アンフル開封前のKrの計数 (count/400S)	(3) Na計数 (count/400S)	(4) Kr包蔵量 (3/g MS-3A)	(5) アンフル開封後のKrの計数 (count/400S) 2	(6) Kr離脱率 (%) 3
1	0	150585	78084	0.1362	152228	-1.1
2	5	217399	109592	0.1401	216446	0.4
3	9	214950	107601	0.1410	229185	-6.6
4	14	228029	114365	0.1408	237136	-4.0

B. 吸湿ゼオライト

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1'	0	93330	79719	0.0827	77869	16.5
2'	5	83777	102455	0.0578	74561	11.0
3'	8	125696	125720	0.0706	97901	22.1
4'	13	71535	106451	0.0475	61609	13.9

- Na及びKr標準試料からの換算係数とMS-3A1gあたりのNa含有量から算出したもの。相対誤差2.9%
- 測定時刻の違いを半減期により補正してある。
- $(1)-(5)/(2) \times 100$

表-2 包蔵量の小さいMS-3AからのKrの離脱挙動

試料番号	前処理	(1) アンフル開封前のKrの計数 (count/400S)	(2) Naの計数 (count/400S)	(3) Kr全量 (g/g MS-3A)	(4) アンフル開封後のKrの計数 (count/400S) 2	(5) Kr離脱率 (%) 3
1	真空中200°Cまで加熱して脱水	55757	78712	0.0485	54812	1.7
2	1. 空気中に放置して吸湿させた後0.02 Torrで脱水して封入	51290	79312	0.0443	51737	-0.9
3	2. と同じ値し10 Torrで排気して封入	49317	72697	0.0464	48235	2.2

- Na及びKr標準試料からの換算係数とMS-3A1gあたりのNa含有量から算出したもの。相対誤差±3.0%
- $(1)-(4)/(1) \times 100$

